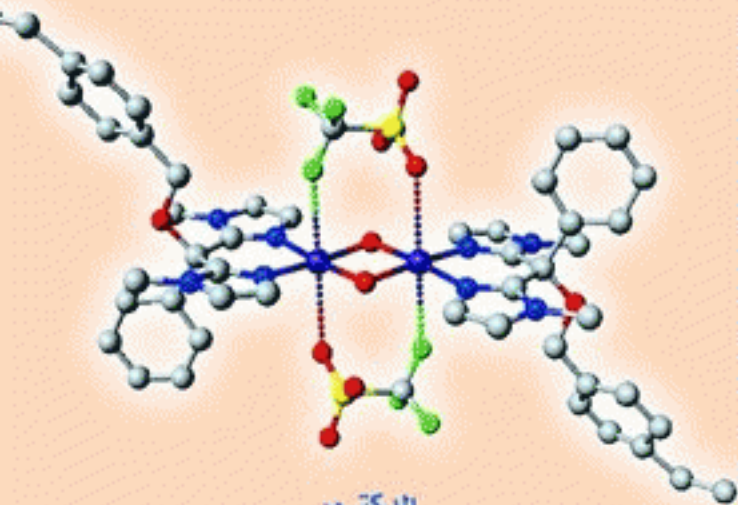


أساسيات كيمياء البوليمرات والغروانيات



الدكتور

محمد فكرى الهادى

MA LIB
مكتبة جامعة القاهرة

الأكاديمية الحديثة
للكتاب الجامعي

المقدمة

يتضمن الكتاب دراسة وافية عن التقنيات الحديثة والمستخدمة لقياس وتقدير أحجام وأشكال الجزيئات الضخمة، واستخدام الضغط الأسموزى لتقدير الكتل المولارية للجزيئات.

وبالكتاب فكرة وافية و متكاملة عن بعض المقاطع المهمة والمشملة على حرارة ثيتا والمحاليل أحادية التشتت وعديدة التشتت ، وكذا عن البولى إليكترولليات، وقد ورد بالكتاب فكرة عن عملية الديلزة كأحد طرق تنقية المحاليل الغروية وأيضاً الديلزة الكهربائية. وبالكتاب مقارنة واضحة بين المتوسط العددي والمتوسط الكتلى للكتل المولارية وكذا تأثير ذوبان وتأثير الوقى الأيونية على الاتزان الأسموزى. ومن طرق تنقية المحاليل الغروية استخدام عملية الطرد المركزى الفوقى، وأيضاً العلاقة بين سرعة الترسيب واستخدامها فى تقدير أشكال الكتل المولارية للجزيئات والاستضاءءة فى هذا المجال من الاتزانات بالترسيب .

وقد تضمن الكتاب طريقة تقدير الشحنات على سطح الدقائق الغروية، ومن هذه التقنيات طريقة هجرة الدقائق المشحونة بالكهربية (إليكتروفوريسيز). ومن التقنيات المستخدمة فى تقدير الكتل المولارية طريقة اللزوجة الذاتية .

وقد أشار الكتاب إلى خاصية فيزيائية هامة للجزيئات الضخمة وهى قدرتها على تشتيت الضوء والاستفادة من العلاقات فى تقدير تصنيف قطر الدقيقة ومن ثم الكتلة المولارية. وذكر الكتاب فكرة عن التركيب الأولى والثانوى للبروتينات وكذا التركيب الحلزونى الحلقى العشوائى للجزيئات وتقدير إنتروبي التركيب .

من ضمن الدراسة التى أولاهها الكتاب أهمية خاصة الروابط

البيتيديّة ودورها في تقدير التراكيب الثانوية للبروتينات. وهناك فكرة عامة عن الغروانيات وطرق تحضيرها وتنقيتها ، وشملت الدراسة فكرة عن تكوين المسيلات والتركيز الحرج بالإشارة إلى الشحنات الموجودة على أسطح الدقائق .

والكتاب في صورته هذه يعتبر مرشداً عملياً عن تركيب الجزيئات الضخمة وخواصها الفيزيائية .

ويشتمل على العديد من العلاقات الرياضية والرسوم التوضيحية وكذا بعض الجداول اللازمة لحل بعض المسائل ، وقد حرصنا على أن يكون الكتاب به العديد من المسائل والأسئلة يتدرب الطالب على كيفية استخدام المعادلات والعلاقات الرياضية .

والكتاب في مجمله يعتبر مرجعاً لطلاب العلوم والهندسة ويستفيد منه أيضاً طلاب الدراسات العليا المهتمين بالدراسة التطبيقية على الجزيئات الضخمة وخاصة البوليمرات العالية المخلفة بجانب المركبات الطبيعية .

والله الموفق وهو الهادي إلى سواء السبيل ، ، ،

المؤلفان

الباب الأول

**المركبات العضوية واللاعضوية
ذات الجزيئية الضخمة**

المقدمة :

سميت البوليمرات أو مركبات الجزيئات الضخمة بهذا الإسم بسبب كبر وزنها الجزيئى، وهذا يميزها عن مركبات الجزيئات الصغيرة، التى نادراً ما يصل وزنها الجزيئى إلى بضع مئات. ولقد إتفق فى الوقت الحاضر على أن تتسب لمركبات الجزيئات الضخمة، المواد التى يتجاوز وزنها الجزيئى 5000 (حتى عدة ملايين).

وتسمى جزيئات هذه المركبات بالجزيئات الضخمة (macromolecules)، أما كيمياء هذه المركبات فتدعى بكيمياء الجزيئات الضخمة أو كيمياء البوليمرات. وينحصر المضمون الأساسى لكيمياء مركبات الجزيئات الضخمة فى دراسة الخصائص الموجودة فى القوانين العامة، وفى مفاهيم وطرق الكيمياء، الناتجة عن وجود عدد كبير من الذرات المرتبطة كيميائياً فى الجزيئ.

المركبات العضوية واللاعضوية ذات الجزيئات الضخمة :

المركبات العضوية ذات الجزيئات الضخمة هى أساس الطبيعة الحية، فالمركبات الهامة الداخلة فى تركيب النباتات، مثل متعدد السكريات، والليجنين، والبروتينات، والمواد البيكتينية، كلها جزيئات ضخمة. كما أن الخواص الميكانيكية الهامة للب الخشب، والقطن، الكتان، ناتجة عن إحتوائها على مقدار كبير من متعدد السكريات ذى جزيئ ضخم هو السيللوز. وهناك متعدد السكريات آخر هو النشا، الذى يشكل القسم الرئيسى من تركيب البطاطس، والقمح، والأرز، والذرة، والشعير وبالإضافة إلى ذلك، يعتبر الفحم النباتى، والفحم الحجرى، نواتج التحول الجيولوجى للأنسجة النباتية، وبشكل رئيسى السيللوز والليجنين، لذلك يمكن أن تتسب هذه المواد إلى مركبات الجزيئات الضخمة أيضاً. ونجد فى الجدول (1) تركيب بعض المواد النباتية الهامة.

جدول رقم (1)

النسبة المئوية لمركبات الجزئيات الضخمة فى بعض المواد النباتية

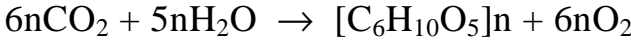
الكمية مقدرة بالنسبة المئوية من الوزن الجاف					المادة
المجموع	الليجنين	جولى سكريدات أخرى	النشا	السييلوز	
97	27	14	—	56	الخشب
96	21	23	—	52	الأشجار الصنوبرية
58	—	51	—	6	الأشجار المورقة
61	8	18	—	35	النباتات البحرية
86	—	4	74	5	الفحم النباتى
85	—	14	71	—	البطاطا
78	—	12	66	—	القمح
83	—	8	75	—	الذرة
					الأرز

إن المادة النباتية الموجودة على الكرة الأرضية كبيرة جداً، لدرجة أن عدد المركبات ذات الجزئيات الضخمة الداخلة فى تركيبها يشكل رقماً هائلاً يفوق العدد الكلى لجميع المركبات العضوية الأخرى .

a- الكربوهيدرات كمركبات ضخمة:

عالم النباتات مصنع ضخم للمركبات ذات الجزئيات الضخمة، حيث يتحقق فيه التخليق البيوكيميائى لبولى السكريدات العالية والليجنين. كما أن الإنزيمات (enzymes) البروتينية تلعب دور الحفازات فى عمليات النباتات المعقدة، المؤدية إلى تخليق مواد ذات جزئيات ضخمة. ويشكل ثانى أكسيد الكربون المادة الأولية فى تخليق الكربوهيدرات (carbohydrates). فهو ينطلق بلا إنقطاع فى الهواء لكونه الناتج النهائى لأكسدة كل المركبات الحاوية على الكربون. أما العملية الطبيعية الوحيدة، التى يتعرض فيها ثانى أكسيد الكربون لتحول عكسى، هى تمثيله من قبل النباتات. لهذا السبب تدعم دورة الكربون، ويحتفظ بتوازنه فى الكرة الأرضية.

أما النتيجة النهائية والهامة فى عملية التمثيل هذه، فهى تكوين بولى السكريدات العالية، ويمكن التعبير عنها بالمعادلة :



ويتطلب تحقيق هذه العملية، صرف كمية كبيرة من الطاقة المأخوذة من الأشعة الشمسية، إذ تتحول الطاقة الضوئية فى النباتات إلى طاقة كيميائية صعبة الإنتشار، حيث إنها تتجمع فى المادة النباتية، أى فى مركبات الجزيئات الضخمة المتشكلة. أما الطاقة الشمسية المخزونة فتستخدم فى نواح مختلفة، مثال ذلك ما يجرى فى عملية هضم المواد الغذائية من قبل الجسم الحى، أثناء حرق المادة النباتية أو نواتج تحولاتها الجيولوجية (الفحم النباتى، الفحم الحجرى). كما تستخدم أيضاً فى عملية التحولات الكيميائية اللاحقة... إلخ. ويتشكل من جديد ثانى أوكسيد الكربون نتيجة إنطلاق الطاقة المخزونة فى النباتات. وبهذا الشكل تقفل دورة الكربون فى الطبيعة.

b- البروتينات كجزيئات ضخمة :

الطاقة الكيميائية هى النوع الرئيسى من أنواع الطاقة التى تأخذها الأجسام الحية، وينحصر الدور الأساسى فى عالم النباتات، فى إختزان هذه الطاقة، والحفاظ على توازن الكربون فى الطبيعة. فالنباتات نفسها مجموعة معقدة من المركبات العضوية، تشكل الكربوهيدرات ذات الجزيئات الضخمة القسم الرئيسى فيها، كما تشكل البروتينات، التى هى مركبات ذات جزيئات ضخمة أيضاً، أساس العالم الحيوانى، حيث تعتبر القسم الرئيسى الهام فى تركيب كل المواد ذات الأصل الحيوانى تقريباً. إذ تتألف العضلات، والأنسجة الرابطة، الدماغ، والدم، والجلد، والشعر، والصوف، والقرون، من البروتينات ذات الجزيئات الضخمة (جدول 2).

جدول رقم (2)

نسبة وجود البروتينات فى بعض المواد ذات المنشأ الحيوانى

المادة	البروتينات	كمية البروتينات مقدرة بالنسبة المئوية بالوزن الحاف للمادة
انسجة الإنسان العضلية	الميوجين، الميوزين، الجلوبيولين	70-80
الدماغ	الألبومين، الجلوبيولين، النيروجلوبولين	31-51
الدم	الألبومين، الجلوبيولين، الليسيتين	40
الجلد	الكولاجين، الأيلاستين، الألبومين	93-98
الصوف	الكيراتين	86-88
الحليب	الكازيين، الألبومين	24

إن وظيفة البروتينات فى الجسم متعددة الجوانب، فإلى جانب المواد البروتينية، الداخلة فى تركيب الأنسجة اللحائية، والإستاديه، مؤمنة بذلك صلابه الهيكل العظمى، والوظائف الدفاعية، وعمل العضلات، يوجد عدد هائل من البروتينات، التى تلعب دور الحفازات. وتسمى بالأنزيمات، والتى تتحقق بواسطتها كل التحولات الكيميائية المعقدة فى الجسم الحى.

ويحدد الدور، الذى تلعبه البروتينات فى العمليات الحياتية أهميتها بالنسبة للبشرية. "الحياة هى طريقة وجود الأجسام البروتينية، وتنحصر طريقة الوجود هذه فى جوهرها فى عمليات التجدد الذاتى الدائمة للأجزاء الكيميائية المكونة لهذه الأجسام".

وتستخدم البشرية فى حاجاتها مواد متنوعة ذات منشأ حيوانى، أهمها المواد الغذائية (كاللحم، والسّمك، والحليب)، والصوف، والحريير الطبيعى، والجلود، حيث تشكل البروتينات العنصر الرئيسى فى تركيبها.

C - الأحماض النووية كمركبات ضخمة :

تلعب الأحماض النووية (nucleic acids) ذات الجزيئات الضخمة، دوراً هاماً فى النشاط الحيوى للأجسام الحيوانية والنباتية، وهى عبارة عن بولى إيثيرات حمض الفوسفوريك وN - الريبوزيدات. كما تشترك هذه الأحماض فى التخليق البيوكيميائى للبروتينات. وتشكل الأحماض النووية منقوصة الأوكسجين (desoxyribonucleic acids) بالإشتراك مع البروتينات، الحامل المادى للوراثة.

وتنتشر مركبات الجزيئات الضخمة المختلطة، وهى البروتينات، التى تحتوى إما على مكون كربوهيدرى أو ليبيدى، أو ترتبط مع الأحماض النووية، ومتعدد السكريات الحاوية إما على مركب بروتينى أو على مركب ليبيدى، أو على الإثنين معاً. وتقوم هذه المركبات المختلفة ذات الجزيئات الضخمة بوظائف هامة جداً فى الجسم، إذ تحدد الفصيلة التى ينتمى إليها جسم الإنسان والحيوان، كما تعين خصائص الميكروبات التى تلعب - كما يبدو - دوراً واضحاً فى ظاهرة المناعة. وتدخل المركبات المختلطة ذات الجزيئات الضخمة فى تركيب أنسجة الجسم العصبية والأنسجة الرابطة وفى السوائل الإفرازية، كما تشترك فى تنظيم العمليات العصبية. وتتنمى أيضاً بعض الأنزيمات والهرمونات المنظمة لنشاط الجسم الحيوى، إلى مركبات الجزيئات الضخمة المختلطة.

فمسألة وجود العالم الحيوانى أو النباتى إذن، هى عملية تشكل وتحول وتفكك الكربوهيدرات والبروتينات ذات الجزيئات الضخمة. فلا توجد فى الطبيعة مواد عضوية تتصف بمثل هذه الأهمية، التى تتصف بها الكربوهيدرات العالية والبروتينات والأحماض النووية. وهناك نوع آخر هام من المركبات العضوية الطبيعية ذات الجزيئات الضخمة، هى الكاوتشوك الطبيعى، إلا أن دوره فى

الحقيقة ينحصر فقط فى الإستعمالات التكنيكية، وفى نفس الوقت لايمكننا أن نتصور التكنيك الحديث بدون المطاط، الذى تم الحصول عليه لسنوات عديدة من الكاوتشوك الطبيعى فقط. ومنذ وقت غير بعيد تم الحصول على أنواع من الكاوتشوك، تقارب صفاتها صفات الكاوتشوك الطبيعى، وقد تتفوق عليه فى بعض الصفات الأخرى. وتلعب مركبات الجزيئات الضخمة فى المعادن نفس الدور الكبير، الذى تلعبه المركبات العضوية ذات الجزيئات الضخمة فى العالم الحى.

d- المركبات اللاعضوية كجزيئات ضخمة :

ويتألف القسم الرئيسى للقشرة الأرضية من أكاسيد السيليكون والألومنيوم وأكاسيد العناصر الأخرى ذات التكافؤ المتعدد، المرتبطة فيما بينها، بشكل جزيئات ضخمة. ومن أكثر هذه الأكاسيد إنتشاراً هو الأوكسيد اللامائى أو انهيدريد السيليكون $[SiO_2]_n$ ، الذى هو بلا شك مركب ذو جزئى ضخمة. ويشكل هذا الأنهيدريد 50% من مجموع كتلة الكرة الأرضية، بينما تصل نسبته إلى 60% فى القسم الخارجى من القشرة الأرضية (الطبقة الجرانيتية). والمعتقد أن الكمية الرئيسية من السيليكون توجد فى القشرة الأرضية بشكل بوليمرات انهيدريد السيليكون النقى، ويشكل سيليكات معقدة ذات جزيئات ضخمة (ويشكل خاص سيليكات الألومنيوم)، إلا أن كمية قليلة منه تشكل سيليكات ذات جزيئات صغيرة.

ويعتبر الكوارتز أحد أشكال انهيدريد السيليكون الأكثر إنتشاراً، حيث يشكل القسم الأساسى من الرمل والصخور، كما أن البلور الصخرى والأميتيست (الكركهان)، يعتبران من انهيدريد السيليكون البوليمرى النقى تقريباً.

ويوجد أوكسيد الألومنيوم $[Al_2O_3]_n$ البولييمرى فى الطبيعة، بشكل معدن الكورندوم والمعادن الثمينة كالياقوت الأحمر والياقوت الأزرق. والمعتقد أن المواد الطينية تتألف من سيليكات الألومنيوم ذات الجزيئات الضخمة المتغيرة التركيب. ويحتمل أن يكون الأسيستوس والميكا، وهما عبارة عن سيليكات معقدة التركيب، ذات بنية جزيئية ضخمة. كما وتعتبر الأشكال المختلفة للكربون العنصرى (الماس، الجرافيت، الكرون اللابلورى) مواد لها صفات الجزيئات الضخمة.

دور المركبات ذات الجزيئات الضخمة فى الطبيعة :

إن الطبيعة الحية، كما ذكرنا آنفاً، عبارة عن أحد أشكال وجود المركبات العضوية ذات الجزيئات الضخمة، كما أن هذه الطبيعة تتطور بالتعاون مع العالم اللاعضوى، المؤلف بشكل رئيسى من مركبات ذات جزيئات ضخمة. لذا يمكن القول أن الماء والهواء منتشران فى الكرة الأرضية بنفس الشكل الواسع الذى تنتشر فيه مركبات الجزيئات الضخمة.

كما تستخدم وتصنع البشرية أيضاً، مواد ذات جزيئات ضخمة، لا تنافسها من حيث الأهمية سوى المعادن المستخدمة كمواد إنشائية، والوقود المستخدم كمنبع للطاقة. والمواد الغذائية (علماً بأن الوقود والمواد الغذائية تتألف، بدرجة كبيرة، من مواد ذات جزيئات ضخمة). كما وأن سبب هذا الانتشار الواسع والأهمية الكبيرة لهذه المركبات ناتج عن خواصها العامة الناجمة عن تعقيد الجزيئات الضخمة وأبعادها الكبيرة.

a- الحركة فى الجزيئات الضخمة :

من المعلوم فى علم الكيمياء أنه كلما إزداد الوزن الجزيئى للمركبات الكيميائية تناقصت قابلية جزيئاتها للحركة. ومن

الضرورى هنا التأكيد على أن ثبات المركبات الضخمة، ليس ناتجاً عن الكمون الثرموديناميكى المنخفض (أى إحتياطى الطاقة الحرة الصغير)، وإنما ناتج عن إنخفاض قابلية الجزيئات الضخمة للحركة، وعن سرعتها البطيئة فى الإنتشار. إن كل التعيرات الفيزيوكيميائية فى الأجسام كالإنصهار، والذوبان، والتبلور، والتبخر، والتحور، لا بد وأن ترتبط بانتقال الجزيئات. وبالتالي تتطلب التحولات الكيميائية، التى لا يمكن أن تحدث بدون إحتكاك مباشر بين جزيئات المواد المتفاعلة، إنتقال ونفوذ أحد المركبات فى كتلة المركب الآخر. فمن البديهي إذن أن تتعرض جزيئات المركبات ذات الجزيئات الصغيرة، التى هى أكثر قابلية على التحرك من الجزيئات الضخمة، للتحولات الكيميائية والفيزيوكيميائية بسهولة أكثر. وتكون الأجسام ذات الجزيئات الضخمة أكثر الأجسام مقاومة للتحولات الكيميائية والفيزيوكيميائية فى الظروف الحرارية للكرة الأرضية. فلو كانت عناصر الطبيعة الحية والجامدة مؤلفة من مركبات ذات جزيئات صغيرة لكان عمرها صغيراً جداً.

ولما كانت المركبات العضوية ذات الجزيئات الضخمة تتعرض للتغيرات بسهولة أكثر من المركبات اللاعضوية. لذا يجرى نمو وتطور الطبيعة الحية بشكل أسرع من نمو وتطور الطبيعة الجامدة. كما أن ثبات الأجسام اللاعضوية ذات الجزيئات الضخمة كبير لدرجة أن التغير الملحوظ فى الطبيعة غير الحية (الجامدة). يتطلب فترات كبيرة من الزمن. تؤلف عصوراً جيولوجية.

b- التنوع فى الجزيئات الضخمة :

ونظراً لعدد الذرات الكبير الموجود فى الجزئ الضخم، قد تحتوى المركبات ذات الجزيئات الضخمة على عدد كبير من الأيزوميرات Isomers حتى فى المركبات البسيطة الأولية (كالهيدروكروونات

المشبكة العالية ذات الجزيئات الضخمة). فمثلاً نجد أن عدد الأيزومرات البنيوية في الهيدروكربون العالى الحاوى على 14 ذرة كربونية يساوى 1858، فى حين يصل هذا الرقم إلى 366319 فى حالة الهيدروكربون الحاوى على 20 ذرة كربونية. علماً بأن هذه الهيدروكربونات لا تعتبر مركبات ذات جزيئات ضخمة. وتزداد إمكانية الأيزومرية (isomerism) البنيوية، فإذا أخذنا بعين الاعتبار أيضاً عدد الأيزومرات الفراغية (stereoisomers)، يصبح من الواضح عندئذ أن تنوع المركبات ذات الجزيئات الضخمة ليس له حدود. ومن هنا ينتج أيضاً، التنوع الكبير لطواهر الطبيعة وخاصة الظواهر الحياتية، ذلك لأن غالبية العمليات الطبيعية إنما هى عمليات تشكل وتغير، وتحول الأجسام ذات الجزيئات الضخمة.

c- ثبات المركبات ذات الجزيئات الضخمة :

ويعتبر ثبات ومقاومة المركبات ذات الجزيئات الضخمة للتحويلات الفيزيوكيميائية، وتعدد أنواعها من الأسباب الرئيسية، التى تحدد دور وإنتشار هذه المركبات فى الطبيعة. وتجرى بلا إنقطاع فى ظروف الكرة الأرضية. التحويلات المتبادلة والمتنوعة بين المركبات ذات الجزيئات الضخمة والمركبات ذات الجزيئات الصغيرة. وتعتبر دورة الكربون فى الطبيعة، مثلاً هاماً على هذه التحويلات المتبادلة. كما أن هذا التناوب فى تكون وإحلال المركبات ذات الجزيئات الضخمة إنما هو من المميزات الخاصة والهامة للتعبير الدقيق عن الحركة الكيميائية للمادة فى الظروف الحرارية للكرة الأرضية. بينما نرى فى درجات الحرارة العالية، كما فى كتلة النجوم الباردة مثلاً، أن التحويلات الغالبة هى التحويلات المتبادلة للذرات والجزيئات البسيطة، أو العمليات التى تكون فيها الذرات الحرة هى الدقائق الأكثر تعقيداً.

إلا أنه لا يجوز القول، بأن هذه التحولات المتتابة هي عمليات متناوبة بدقة كاملة. فمثلاً، يتشكل مركب معين ذو جزيئات صغيرة ثم يتحول إلى مركب معلوم ذي جزيئات ضخمة، وبعدها يتفكك هذا الأخير إلى مركبات جديدة معينة ذات جزيئات صغيرة أيضاً... إلخ. وفى الحقيقة أن كلاً من هذه التحولات ليس إلا مجموعة تحولات متتابة لمركب واحد ذي جزيئات صغيرة، يتحول إلى مركب آخر ذي جزيئات صغيرة أيضاً، ومن مركب ثانٍ إلى ثالث وهكذا إلى أن يحدث فى النهاية تحول مركب ذو جزيئات صغيرة إلى مركب ذي جزيئات ضخمة. أما العملية العكسية فتتألف من تحولات متتابة أيضاً. ومتعددة الأشكال، وتؤدي إلى تفكك المادة المتشكلة ذات جزيئات ضخمة وتحولها أخيراً إلى مركب ذي جزيئات صغيرة. وتؤدي كل هذه التحولات إلى تغير فى خواص المركبات الكيميائية، أى ترافقها تغيرات فى الطاقة إنتقال كتل المواد، وتؤلف بمجموعها العملية العامة لتطور الطبيعة.

d- أسباب بقاء المركبات ذات الجزيئات الضخمة :

إن المركبات ذات الجزيئات الصغيرة تنتقل فى الفراغ بسهولة. وذلك بفضل قابليتها على التحرك، فهى تتصادم وتتفاعل مع بعضها البعض أو مع المركبات ذات الجزيئات الضخمة مؤدية إلى تفكك أو تغير فى شكل هذه المركبات. لذا تعتبر المركبات ذات الجزيئات الصغيرة حوامل (نواقل) الجزيئات الضخمة فى الطبيعة. إن سبب بقاء المركبات ذات الجزيئات الضخمة فى الطبيعة لمدة طويلة وتنوعها هو تعقدها وضعف قابليتها على الحركة.

إن الطرق الملموسة لتكون وتغير، وتفكك المركبات ذات الجزيئات الضخمة، معقدة جداً وذات سمات خاصة بها. ومع ذلك فإننا نصادف فى الطبيعة تطابقاً مدهشاً لعمليات تشكل وتحول البروتين

الذى هو أعقد هذه المركبات إطلاقاً. ويعود الدور الأساسى فى تخليق البروتينات البيوكيميائى إلى الأحماض النووية التى تعين نوعية هذا التخليق. إذ نجد فى بنية الأحماض النووية نفسها الأسس الدقيقة للتخليق الموجه لإستحداث الجزيئات البروتينية. كما تحوى على عوامل نقل صفات الجسم الوراثية. وفى نفس الوقت يساعد الأنزيم البروتينى على تخليق الأحماض النووية. وبولى السكريدات. والمركبات ذات الجزيئات الضخمة الأخرى. كما تشكل مجموعة المواد المعقدة المؤلفة من المركبات البروتينية، والأحماض النووية، والكربوهيدرات، ومنظّمات تحولاتها الكيميائية (الإنزيمات، والهرمونات، والفيتامينات)، أساس الحلقة الحياتية للجسم.

e- أهمية مركبات الجزيئات الضخمة فى الصناعة :

تشكل مركبات الجزيئات الضخمة القسم الرئيسى لعدد كبير من مواد البناء، التى يرتبط إستخدامها بتحقيق هذه الوظائف الميكانيكية أو تلك. إذ يجب أن تتصف هذه المواد بالمتانة العالية، والمرونة، والصلابة. ولا تظاهيها فى هذه الخواص سوى الفلزات فقط. ولا تصنع المواد الطبيعية ذات الجزيئات الضخمة بطرق التكنولوجيا الميكانيكية الصرفة، وبدون إستخدام أى من العمليات التكنولوجية الكيميائية إلا فى عدد قليل من فروع الصناعة: مثل تصنيع الأخشاب. ولكن هناك عدداً كبيراً من الصناعات تتم فيها عمليات التكنولوجيا الكيميائية والميكانيكية معاً عند تصنيع المواد الطبيعية ذات الجزيئات الضخمة. مثلاً، فى صناعة ألياف النسيج القطنية، والصوفية، والكتانية، وفى صناعة الحرير الطبيعى، والفرو، والجلود. إلا أن العمليات الكيميائية التكنولوجية الهامة كصبغة الأنسجة، والألياف، والفرو، ودباغة وتلوين الجلود... إلخ تعتبر ضرورية لإنتاج سلع جاهزة. وعلى العكس، تسود عمليات

المعالجة الكيميائية التكنولوجية فى صناعة الورق، والمطاط العكسى، تسود عمليات المعالجة الكيميائية التكنولوجية فى صناعة الورق، والمطاط العكسى، والمطاط (المستحضر من الكاوتشوك الطبيعى)، وفى صناعة المواد البلاستيكية المستحضرة من البروتينات أو إيثيرات السيللوز، وفى صناعة الأفلام السينمائية، والألياف الإصطناعية.

تقوم بعض فروع الصناعة على تفكيك المواد الطبيعية ذات الجزيئات الضخمة لهدف الحصول على مواد غذائية مفيدة ومواد صناعية ذات جزيئات صغيرة. ومن هذه الفروع التميؤ (إنتاج الكحول الإيثيلى بطريقة تميؤ hydrolysis لب الخشب)، وصناعة النشا، والبيرة، وصناعات أخرى تستخدم فيها عمليات التخمر.

ويزداد كل سنة إنتاج البوليمرات الإصطناعية، أى المركبات ذات الجزيئات الضخمة الناتجة عن مواد صغيرة. كما تنمو بسرعة فروع الصناعة مثل صناعة المواد البلاستيكية، والألياف الإصطناعية، والكاوتشوك الإصطناعى، وصناعة الطلاء، والأصماغ والمواد العازلة للكهرباء، وصناعات أخرى. وتقدم لنا صناعة المواد البلاستيكية فى الوقت الحاضر عدداً كبيراً من المواد البوليمرية الإصطناعية ذات خواص متعددة. وتفوق المقاومة الكيميائية لبعض هذه المواد مقاومة الذهب والبلاتين، كما تحتفظ بخواصها الميكانيكية أثناء التبريد حتى 500°C ، وأثناء التسخين حتى 5000°C . ولا تقل متانة بعضها الآخر عن متانة الفلزات، وتقرب متانتها من متانة الماس وتحضر من البوليمرات الإصطناعية مواد بناء خفيفة جداً ومتينة، كما تحضر منها مواد عازلة جداً للكهرباء وقطع للأجهزة الكيميائية لا مثل لها. وتعطينا الآن صناعة المطاط مواد تتفوق على الكاوتشوك الطبيعى فى بعض المواصفات كعدم نفاذيتها للغازات مثلاً، ومقاومتها لتأثير

البنزين والزيوت، وعدم فقدانها لخواص المرونة فى درجات الحرارة ما بين 80oC و 300oC. كما أن الألياف الإصطناعية الجديدة أكثر متانة من الألياف الطبيعية بعدة مرات، ويمكن أن نحصل من هذه الألياف على أنسجة جميلة لا تتجدد، وعلى فراء إصطناعية رائعة. كما تصلح الأنسجة التكنيكية المصنوعة من هذه الألياف الإصطناعية لترشيح الأحماض والقلويات.

ويمكننا أن ننسب صناعة الزجاج، والفخار، ومواد البناء السيليكاتية إلى فروع الصناعة، التى تستخدم المركبات ذات الجزيئات الضخمة. كما تستخدم مركبات الجزيئات الضخمة فى صناعة الصواريخ.

المفاهيم الأساسية لكيمياء البوليمرات

a- علاقة درجة البلمرة مع الوزن الجزيئي للبوليمر :

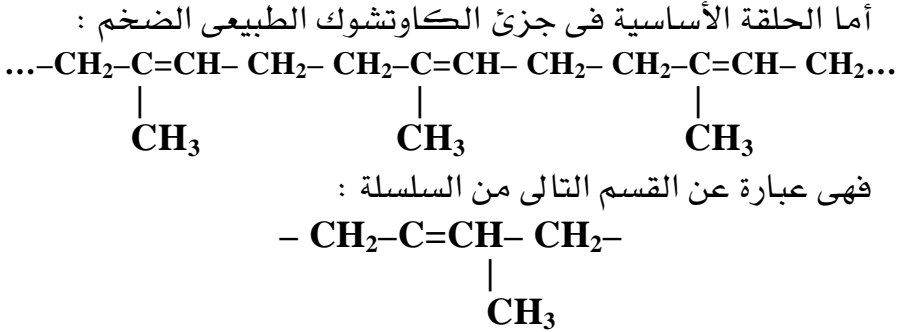
إن جزيئ المركب البوليمرى، أو الجزيئ الضخم (macromolecule) مبنى من مئات وآلاف الذرات المرتبطة مع بعضها بقوة التكافؤات الرئيسية، منها جزيئ السيللوز الضخم $[C_6H_{10}O_5]_n$ والكاوتشوك الطبيعى $[C_5H_8]_n$ ، وبولى كلور الفينيل $[C_2H_3Cl]_n$ وبولى أوكسيد الإيثيلين $[C_2H_4O]_n$... إلخ. ولكن لا يطبق هذا المفهوم على جميع البوليمرات لذا سنضطر عند دراسة المواد ذات الجزيئات الضخمة التى تتصف ببنية أكثر تعقيداً إلى الرجوع لتعريف مفهوم "الجزيئ".

ويرتبط الإنتقال من مركب ذى جزيئ صغير إلى مركب ذى جزيئ ضخم بالتغيرات الكيفية للخواص الناتجة عن التغيرات الكمية فى الوزن الجزيئى. إلا أنه من الخطأ وضع حد فاصل بين المركبات "الكلاسيكية" ذات الجزيئات الصغيرة وبين المركبات ذات الجزيئات الضخمة، على أساس عدد الذرات الداخلة فى تركيب الجزيئ، أو على أساس مقدار الوزن الجزيئى، ذلك لأن هذه التغيرات الكمية قد تظهر فى أنواع مختلفة من المركبات ذات الوزن الجزيئى المتغاير، فمثلاً أن بعض مشتقات السكريات المعقدة (التانين الصينى والتركى) ذات الوزن الجزيئى، هى مركبات كلاسيكية ذات جزيئات صغيرة، الوزن الجزيئى ~1000، هى مركبات كلاسيكية ذات جزيئات صغيرة، فى حين تتمتع البارافينات ذات الوزن الجزيئى 1000 بجميع صفات البوليمرات.

وتتكون غالبية مركبات الجزيئات الضخمة من مجموعات من الذرات المتساوية والمتكررة تدعى بالحلقات الأساسية :



وتدعى هذه المركبات ذات الجزيئات الضخمة بالمركبات البوليمرية العالية، أو البوليمرات العالية (high polymers) أو بشكل أبسط بالبوليمرات (polymers) وذلك لتمييزها عن المونوميرات (monomers)، أى المركبات ذات الجزيئات الصغيرة التى تستخدم فى تخليق مركبات الجزيئات الضخمة.



لذا تكتب الصيغة الإجمالية للكاوتشوك بالشكل التالى $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ مهملين بذلك الحلقات النهائية للجزئ الضخم، التى تختلف عن الحلقات الوسطى من حيث تركيبها الكيميائى. كما يعتبر انهيدريد الجلوكوز الحلقة الأساسية فى السيليلوز، لذا تكتب الصيغة الإجمالية للسيليلوز بالشكل $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_n$ آخذين بعين الاعتبار ما جاء فى المثال السابق. ويذدل الرمز n فى هذه الصيغ على عدد الحلقات الأساسية الداخلة فى تركيب الجزئ الضخم، كما يعبر عن درجة البلمرة (DP) (degree of polymerization) للمركبات ذات الجزيئات الضخمة.

وترتبط درجة البلمرة مع الوزن الجزيئى للبوليمر (M) بالمعادلة:

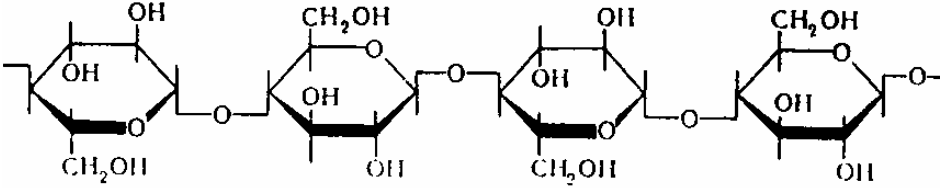
$$\text{DP} = \frac{M}{m}$$

حيث m الوزن الجزيئى للحلقة الأساسية.

ويساوى الوزن الجزيئى للبوليمر حاصل ضرب الوزن الجزيئى للحلقة الأساسية⁰ فى درجة البلمرة:

$$M = m \times \text{DP}$$

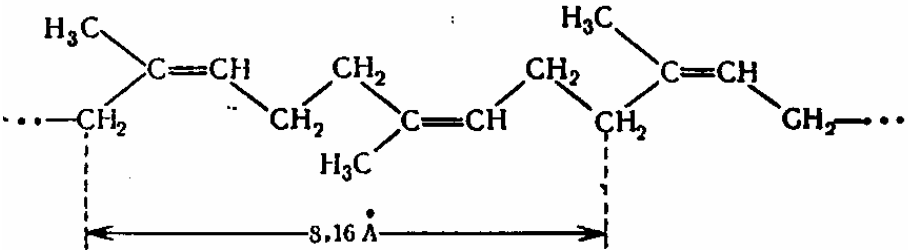
وفى بعض الحالات تختلف الحلقات الأساسية بنييتها الفراغية علماً بأنها قد تحتوى على تركيب كيميائى واحد. فترى مثلاً أن الحلقات البيرانوزية β -D انهيدريد الجليكوز فى جزئ السيللوز الضخم ملتفة حول بعضها البعض بمقدار 80° :



وتتألف الوحدة البنوية البسيطة فى جزئ السيللوز الضخم من حقتين أساسيتين، كما تعين هذه الوحدة دور المطابقة. ويرتبط مفهوم دور المطابقة بالحالة البلورية للبوليمر. فيمكن أن يغير الجزئ الضخم شكله وهو فى حالة منفردة. وتدور حلقاته الأساسية حول بعضها البعض بصور مختلفة. بينما تأخذ حلقات الجزئ الضخم الأساسية وضعاً ثابتاً أثناء تبلور البوليمرات فى أقسام معينة. ولقد تبين أن السلسلة الجزيئية للبوليمر مبنية من أقسام متكررة ذات بنية فراغية واحدة. ويدعى هذا القسم من السلسلة بدور المطابقة.

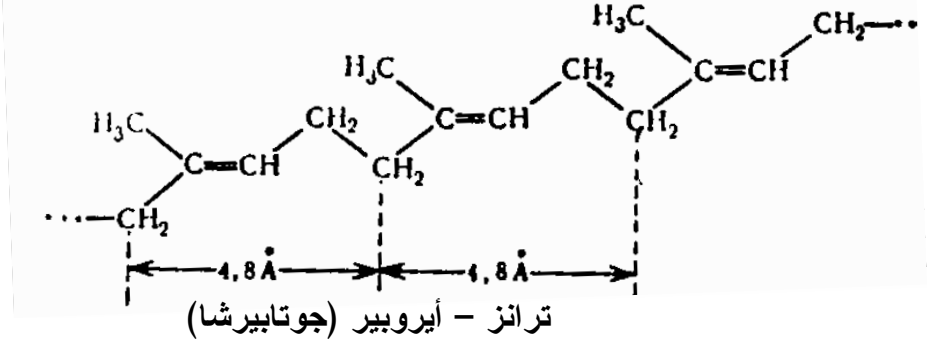
b- الكاوتشوك الطبيعى :

ويتألف الكاوتشوك الطبيعى والجوتا - بيرشا (gutta percha) من حلقات أساسية واحدة تختلف فى وضعها الفراغى، وبالتالي تختلف فى دور المطابقة. ويمتاز الكاوتشوك بالوضع سيس (cis) لذرات الكربون الأول والرابعة من الحلقة الأساسية بالنسبة للرابطة الثنائية:



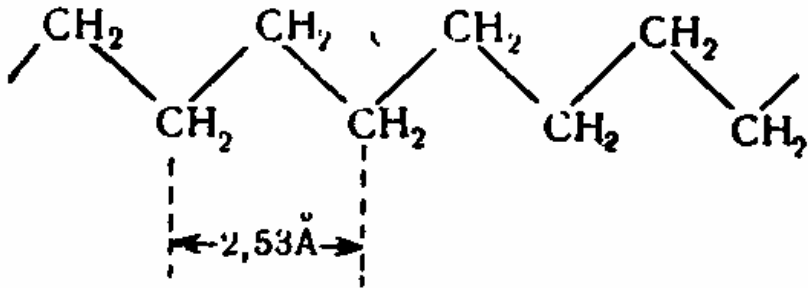
سيس - أيزومير (كاوتشوك)

بينما يمتاز الجوتابيرشا بالوضع ترانس (trans) :



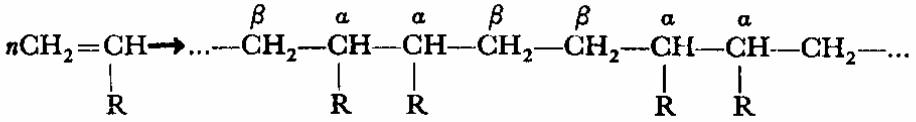
وتعدل قيمة دور المطابقة في الكاوتشوك البلورى 8.16 \AA ،
والجوتابيرشا 4.8 \AA ، ويبدو كما لو أن دور المطابقة يجب أن يزداد
بمقدار الضعف أثناء الإنتقال من الجوتا بيرشا إلى الكاوتشوك. إلا أن
دور المطابقة يتغير من 4.8 \AA إلى 8.16 \AA ، وذلك بسبب تغير الزوايا
التكافئية والمسافات بين الذرات.

ويتألف جزئ بولى الإيثيلين البلورى الضخم من سلسلة مستوية
ومتعرجة من الهيدروكربونات حيث يتجدد دور المطابقة هنا بمقدار
أحد تعرجات هذه السلسلة:

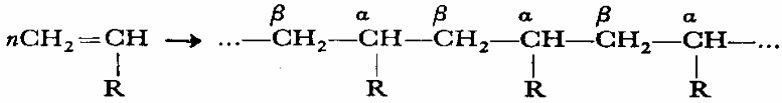


ونرى في البوليمرات مشتقات الإيثيلين فى الوضع α ذات الشكل
($\text{CH}_2=\text{CHR}$)_n إمكانية وضع الشقوق البديلة (substituent-
radical) بأشكال مختلفة فى السلسلة الجزيئية، وتحدد هذه
الأشكال المختلفة، بنظام القسم، كما تتحدد بالوضع الشكلى

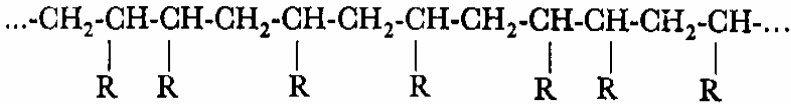
(configuration) للحلقات المونوميرية فى جزئى البوليمر الضخم. وتستطيع جزيئات المونومر الإنضمام حسب الشكل α ، α - ("الرأس إلى الرأس") و β ، β ("والذنب إلى الذنب").



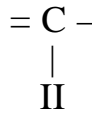
أو حسب الشكل α ، β - ("الرأس إلى الذنب") :



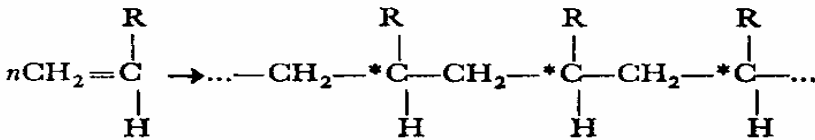
ويمكن أن يحدث إنضمام جزيئات المونومر بشكل غير إختيارى، كأن يتم حسب الشكل α ، α - وحسب الشكل α ، β - معاً :



وعند بلمرة مشتقات الإيثيلين فى الوضع α تصبح ذرات كربون المونومير الثلاثية:



غير متناظرة فى البوليمر:



ذلك لأن كل ذرة كربون ترتبط مع أقسام ذات أطوال مختلفة من السلسلة الجزيئية، إلى جانب إرتباطها مع ذرة الهيدروجين والشق (radical).

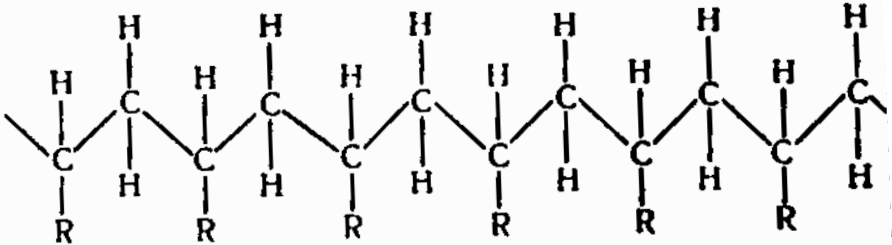
وتظهر نتيجة ذلك، الأيزوميرية الضوئية (optical isomerism) فى الحلقات الأساسية، التى تتفق توضعاتها الشكلية مع الشكلين D - و L - ويتعلق التوضع الفراغى للمجموعات المتبادلة R بتوزع هذه الأشكال فى السلسلة الجزيئية، تدعى البوليمرات التى تتناوب فيها بدون نظام الذرات غير المتناظرة ذات الأشكال D- و L- بالبوليمرات الآتاكتيكية (atactic polymers). ويمكن تمثيل هذا البوليمر فى المستوى بالشكل التالى :

وترتبط الواحدات المونوميرية فى غالبية البوليمرات الآتاكتيكية حسب الشكل α ، β - (الرأس إلى الذنب) ولكن قد يصادف شذوذ عن هذه القاعدة.

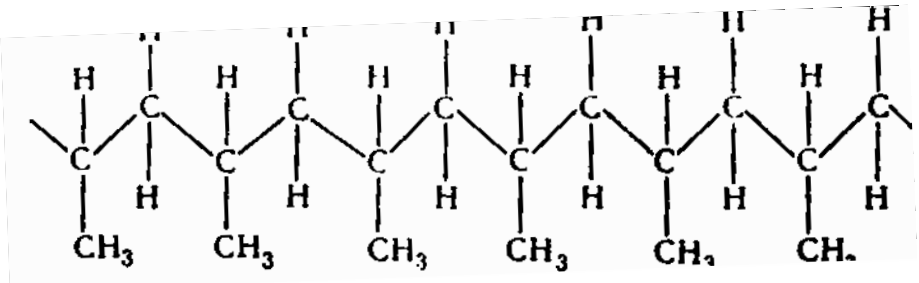
c- البوليمرات الأيزوتاكتيكية :

تدعى البوليمرات، التى تكون فيها ذرات الكربون غير المتناظرة ذات شكل واحد (D- أو L-) بالبوليمرات الأيزوتاكتيكية (isotactic polymers). ويمكن أن تأخذ بنية هذا البوليمر المرسومة

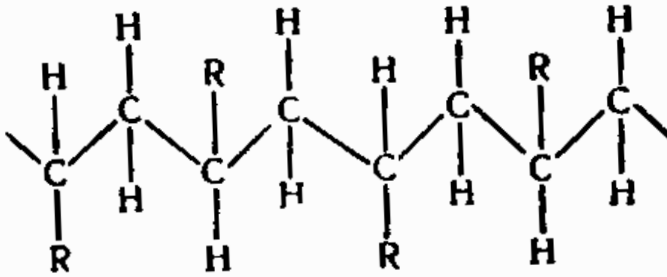
على المستوى الشكلى التالى:



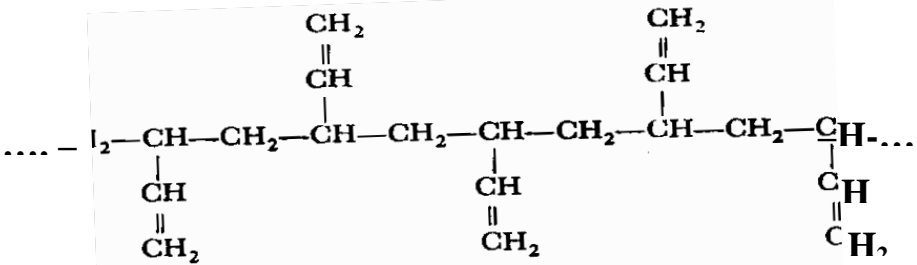
ويعتبر بولى البروبيلن مثلاً لهذه البوليمرات:



وتدعى البوليمرات التى تتناوب بانتظام فى سلسلتها الجزيئية ذات الكريون غير المتناظرة وذات الشكل -D و -L بالبوليمرات السنديوتاكتيكية (syndiotactic polymers). إذ توضع البديلات فى هذه الحالة على كلتا جهتى السلسلة:



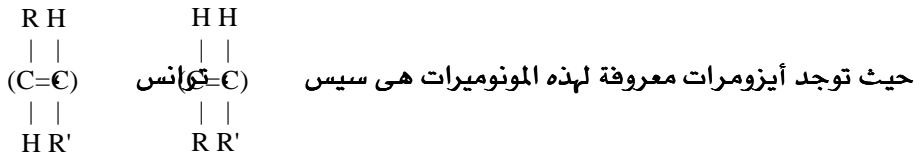
ويعتبر بول البيوتادين - 1 ، 2 مثلاً لهذه البوليمرات :



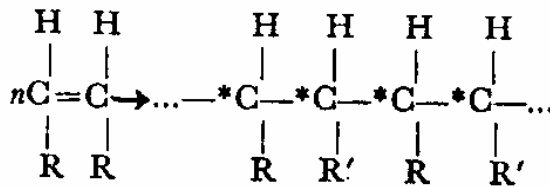
أما فى الحقيقة، فإن البنية الفراغية للبوليمرات الأيزوتاكتيكية والسينديوتاكتيكية أكثر تعقيداً، ذلك لأن جزيئاتها ملفوفة بشكل حلزونى. وتتحد البوليمرات الأيزوتاكتيكية والسينديوتاكتيكية تحت تسمية عامة واحدة، هى البوليمرات المنتظمة فراغياً: (stereoregular polymers) وتكون البوليمرات المنتظمة فراغياً مبنية دائماً وفق الشكل α ، β - الرأس إلى الذنب".

d-بوليمرات المنتظمة فراغياً :

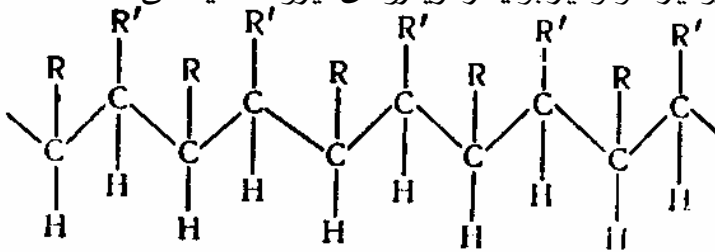
ويمكن الحصول على البوليمرات المنتظمة فراغياً من ثنائى مشتقات الإيثيلين فى الوضع α ، β - ذات الشكل $R-CH=CH-R'$ (البوليمرات ثنائية الأيزوتاكتيكية).



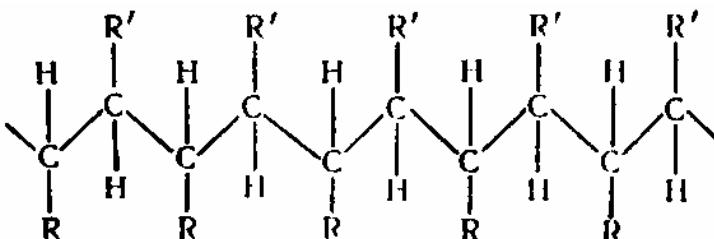
تحتوى على ذرتين كربونيتين ثلاثيتين تصبجان غير متناظرتين فى البوليمر :



ولا تتعلق بنية بوليمرات α, β -ثنائية مشتقات الإيثيلين بدرجة تناوب الحلقات الأساسية ذات الأشكال D - و L - فحسب. بل تتعلق أيضاً بالأيزومرية الهندسية (سيس و ترانس) للمونومير الأسمى. ويتشكل من سيس أيزومير المونومير بوليمر أريترو دى أيزوتاكتيكي:



أما من ترانس أيزومير المونومير فنحصل على بوليمر تريو دى أيزوتاكتيكي ذى البنية التالية:



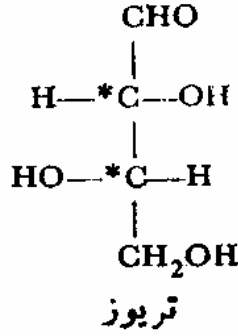
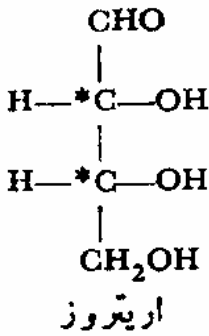
وليست كل المركبات ذات الجزيئات الضخمة مؤلفة من حلقات متناوية ذات تركيب واحد. إذ أن جزيئات بعض المركبات مبنية من عدة حلقات أساسية مختلفة بتركيبها الكيميائي بحيث إن تركيب هذه الحلقات في السلسلة الجزيئية يكون غير منتظم. مثال ذلك:



أو :

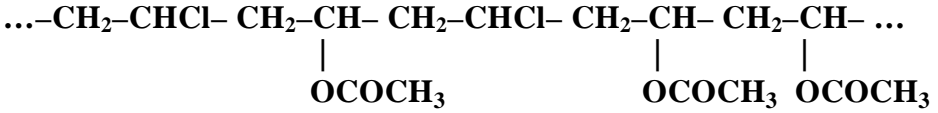


حيث A و B و C حلقات أساسية مختلفة بتركيبها الكيميائي. وتدعى مثل هذه المركبات بالبوليمرات المشتركة (copolymers). إن التعبيرين ناريترو ،. وتريو ،. مشتقان من تسمية السكريات - تيتروز، التي تختلف عن بعضها البعض بوضع المجموعات المتساوية عند ذرات الكربون غير المتناظرة.



e-البوليمرات المشتركة :

وينتمى إلى البوليمرات المشتركة العديد من البروتينات، واللجنين، والحموض النووية، وبولي السكريات المختلطة، وعدد كبير من المركبات الإصطناعية ذات الجزيئات الضخمة. فمثلاً يمكن البوليمر المشترك المؤلف من كلورو الفينيل $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ وفينيل استات $\text{CH}_2=\text{CH}$ بالشكل التالي:



وقد تتناوب الحلقات الأساسية فى بعض البوليمرات المشتركة بشكل منتظم ولكنها تدخل فى تركيب الجزئ الضخم بشكل قوالب (بلوكات blocks) كما نرى من الشكل:



وتدعى مثل هذه البوليمرات المشتركة بالبوليمرات المشتركة القالبية (block-copolymers).

وتستخدم الأوليغوميرات (oligomers) لتخليق البوليمرات المشتركة القالبية وهى عبارة عن مواد تحتل من حيث خواصها ووزنها الجزئى مكاناً وسطاً بين البوليمرات والمونوميرات. ويتراوح الوزن الجزئى لها بين 500 و 5000 إلا أنها كقاعدة عامة، لا تتصف بصفات مركبات الجزئيات الضخمة كما لا يمكن تصنيفها ضمن المركبات ذات الجزئيات الصغيرة.

ولقد تم الحصول فى السنوات الأخيرة على عدد كبير من البوليمرات المشتركة القالبية الإصطناعية مثل البوليمر المشترك القالبى لأوكسد الإيثيلين وإيثيلين - تيرى فثالات :

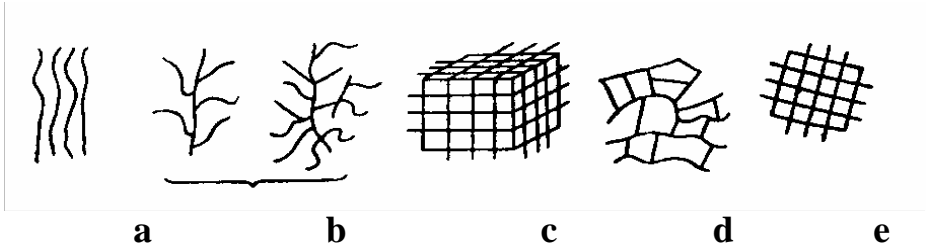


وهناك أيضاً بعض البوليمرات الطبيعية ذات بنية شبيهة ببنية البوليمرات المشتركة القالبية.

f- الشكل الهندسى للبولىمر :

يحتل تعيين الشكل الهندسى للجزئ الضخم أهمية كبيرة إلى جانب تعيين البنية الكيمائية للحلقات الأساسية ونظام تناوبها ووضعها الفراغى وذلك عند دراسة بنية جزئ البولىمر الضخم. وتقسم البولىمرات، حسب شكل جزئياتها الضخمة إلى بولىمرات مستقيمة ومتفرعة وشبكية.

ويمثل الشكل (1) بنية البولىمرات المستقيمة (a) والمتفرعة (b) والشبكية (c، d، h).



شكل (1) أشكال البولىمرات

تتألف الجزئيات الضخمة فى البولىمرات الخطية (linear polymers) (شكل 1a) من سلاسل طويلة ذات درجة عدم تناظر (degree of asymmetry) كبيرة جداً (إذ يعادل القياس العرضى لها، وهى فى حالة مشدودة، القياس العرضى لجزئ المونومير بينما يزيد طولها بمئات وآلاف المرات عن هذا المقدار).

وينتمى إلى البولىمرات الخطية السيلولوز والكاوتشوك الطبيعى وبعض البروتينات (كالكازين والزئبن)، والأميلوز (أحد الأقسام المكونة للنشا)، وعدد كبير من البولىمرات الإصطناعية. وتتألف الجزئيات الضخمة للبولىمرات المتفرعة (branched polymers) (شكل 1b) من سلاسل ذات تفرعات جانبية، بحيث يمكن أن يكون عدد هذه الفروع الجانبية متبايناً، كما تكون النسبة بين

وتتألف البوليمرات الشبكية (شكل 1، c، d، h) من سلاسل جزيئية ضخمة مرتبطة ببعضها البعض بروابط كيميائية عرضية. كما تدعى البوليمرات الشبكية ذات القياس الثلاثى بالبوليمرات الفراغية (space polymers) (شكل 1c) ويعتبر الماس والكوارتز من الأمثلة الكلاسيكية لهذه البوليمرات. كما يحتوى عدد كبير من المركبات اللاعضوية ذات الجزيئات الضخمة على تركيب فراغى. ومن البوليمرات العضوية الطبيعية التى تنتسب إلى طائفة المركبات ذات الجزيئات الضخمة الفراغية هو الصوف. كما يعرف عدد كبير من البوليمرات الإصطناعية الفراغية. وتكون السلاسل الرابطة فى البوليمرات الإصطناعية الفراغية أقصر بعدة مرات من السلاسل الأساسية حيث تظهر وكأنها عبارة عن "جسور" بين السلاسل الطويلة وغالباً ما تدعى مثل هذه البوليمرات "بالبوليمرات البنيوية الفراغية" (space cross-linked polymers). وغالباً ما تكون البوليمرات الفراغية الإصطناعية (شكل 1d) ذات بنية غير منتظمة.

وتدعى البوليمرات الشبكية* التى لها بنية مستوية ذات قياس ثنائى بالبوليمرات الصفائحية. ويعتبر الجرافيت مثلاً على هذه البوليمرات، كما أن لبعض البوليمرات الإصطناعية بنية صفائحية. يمكن أن تكون الجزيئات الضخمة للبوليمرات المستقيمة جاسئة ولينة. ومؤلفة من حلقات أساسية مستقيمة أو مغلقة. ولكن من الناحية المبدئية تستطيع جميع البوليمرات المستقيمة، والمتفرعة أيضاً، أن تتحول إلى حالة التبعر الجزيئى (مثلاً أثناء تخفيف المحاليل بدرجة كبيرة). ويكون هذا ممكناً فقط عند إحتواء البوليمر المذكور على نوعين على الأقل من الروابط ذات الطاقات المختلفة تماماً.

* تلحق أحياناً بالبوليمرات الشبكية البوليمرات المستقيمة التى تتألف جزيئاتها الضخمة من حلقات متكافئة إذ ينظر فى مثل هذه الحالة إلى كل جزئ لهذا البوليمر وكأنه عبارة عن جزيئين مرتبطين بروابط كيميائية عرضية.

فالبوليمرات الخطية والمتفرعة مؤلفة من جزيئات ضخمة ترتبط بقوى بين الجزيئات (intermolecular forces) كما تقل طاقاتها: 10-50 مرة عن طاقة الروابط الكيميائية. لذا يمكنها الذوبان أو الإنصهار أثناء التسخين.

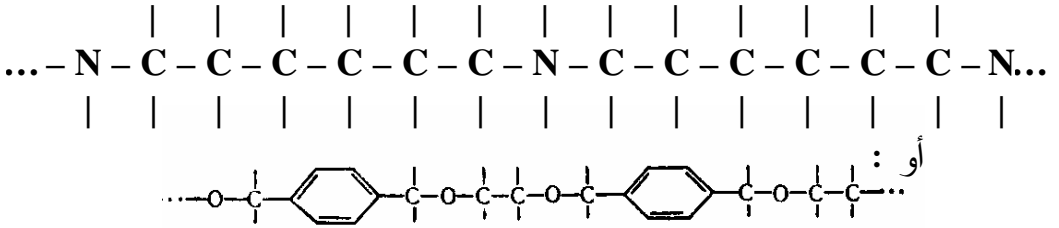
وغالباً ما يكون إختيار المذيبات لمركبات الجزيئات الضخمة صعباً (فمثلاً لم تكتشف حتى الآن مذيبات لبولى رباعى فلور الإيثيلين $[C_2F_4]_n$). ولا تنصهر بعض البوليمرات المستقيمة بدون تفكك غير أن هذا لا يخل بالقوانين العامة لسلوكها.

ترتبط الجزيئات الضخمة فى البوليمرات الشبكية ❖ بروابط كيميائية عرضانية، بحيث أن أية محاولة لتقسّمها إلى جسيمات مستقلة قد تؤدى إلى تحطيم بنيتها. لهذا السبب، لا تستطيع البوليمرات الفراغية الذوبان أو الإنصهار أثناء التسخين. ويصبح عندئذ مفهوم "الجزئ" فى هذه البوليمرات مفهوماً شرطياً. إذ يطلق عادة إسم الجزيئات الضخمة، فى هذه الحالة، على السلاسل المستقيمة الأساسية دون إدخال "الروابط العرضية"، التى تربط السلاسل، فى هذا المفهوم. أن شرطية هذا التعريف، وعدم تطابقه مع مفهوم "الجزئ" المتعارف عليه، من الأمور الواضحة جداً. إذ يجب، على ما يبدو، إدخال بعض المفاهيم الجديدة والتعابير بالنسبة للبوليمرات ذات البنية الفراغية. ولن يكون هذا ممكناً إلا بالإستناد على الدراسة الدقيقة للبنية الكيميائية وبنية البوليمرات الفراغية فقط.

إذن يختلف مفهوم "الجزئ الضخم"، المستعمل بالنسبة للبوليمرات الخطية والمتفرعة، عن مفهوم "الجزئ" الكلاسيكى، والمتعارف عليه، من حيث كون الأول يتألف من مئات وآلاف الذرات المرتبطة مع بعضها بروابط كيميائية، فى حين نرى أن الجزئ، فى مركبات الجزيئات الصغيرة يتألف من عدة ذرات أو من عشرات الذرات فقط. ويصبح مفهوم "الجزئ" عند تطبيقه على البوليمرات الفراغية مفهوماً شرطياً جداً وغير محدد.

الهيدروكربونات المشبعة وغير المشبعة والعطرية ذات الجزيئات الضخمة.

2- المركبات التي تتألف سلسلتها الأساسية من نوعين أو أكثر من العناصر المختلفة، (كأن تتألف مثلاً من الكربون والأكسجين أو الكربون والنتروجين أو الكربون) أو الكبريت أو السيليكون والأكسجين. وتشكل هذه المركبات فصيلة البوليمرات ذات السلاسل اللامتجانسة (heterogeneous-chain polymers).



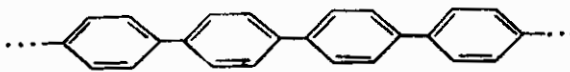
ويمكن أن تدخل البوليمرات العضوية واللاعضوية في هذه الفصيلة:

وتتنمى البروتينات والأحماض النووية وبولى السكريات واللجنين وغيرها من المركبات الطبيعية الهامة ذات الجزيئات الضخمة إلى البوليمرات العضوية. ذات السلاسل اللامتجانسة. كما تنتمى بولى الأميدات وبولى الإيثيرات وبولى الأسترات وبولى الأوريتانات وسولفيدات بولى الكيلن وغيرها من البوليمرات الإصطناعية إلى هذه الفصيلة أيضاً.

3- مركبات الجزيئات الضخمة ذات مجموعة الروابط الإقترانية (conjugated):



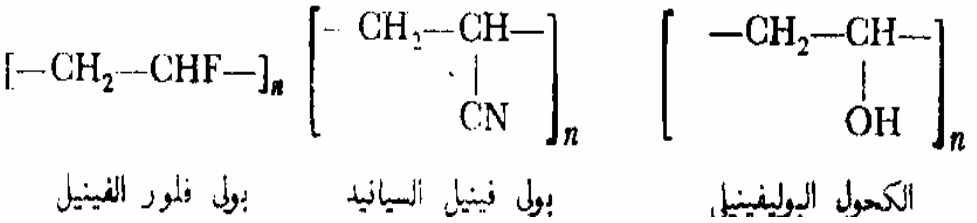
أو :



وتتنمى بعض البولييمرات ذات السلاسل الكربونية وبعض البولييمرات ذات السلاسل اللامتجانسة إلى البولييمرات ذات مجموعة الروابط الإقترافية.

تصنيف مركبات الجزئيات الضخمة الحاوية على سلاسل كربونية :

تصاغ عادة تسمية البولييمرات ذات السلاسل الكربونية من تسمية المونومير الأسمى الداخل كحلقة أساسية فى تركيب جزئ البولييمر الضخم مضافاً إليها المقطع "بولى" (poly). فمثلاً يدعى البولييمر الناتج عن كلوريد الفينيل $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ببولى كلور الفينيل ويدعى البولييمر الناتج عن الإيثيلين $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ببولى الإيثيلين ويدعى بولييمر (كلوروالبرين) $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ببولى كلوروالبرين.. إلخ وتجتمع البولييمرات الناتجة عن مشتقات Cl | الإيثيلين الأحادية. والحاوية على الشق الفينيلى، تحت إسم واحد هو البولييمرات الفينيلية، بحيث تنتمى إلى هذه الفئة كل من البولييمرات التالية:



وتدعى البولييمرات الناتجة عن 1 ، 1 - مشتقات الإيثيلين الثنائية والحاوية على الجذر الفينيليدنى $\text{CH}_2=\text{C}$ بالبولييمرات الفينيليدنية. وتتنمى إليها البولييمرات السابقة:

إن جميع البولييمرات ذات السلاسل الكربونية هى هيدروكربونات ذات جزئيات ضخمة أو مشتقات هذه الهيدروكربونات، لذا يمكن تصنيفها إستناداً إلى تصنيف وتسمية الكيمياء العضوية حسب الفصائل التالية (جدول 3).

جدول رقم (3)

تصنيف مركبات الجزيئات الضخمة ذات السلاسل الكربونية

الصيغة	الإسم
الهيدروكربونات المشبعة ومشتقاتها	
$[-CH_2-CH_2-]_n$	الهيدروكربونات المشبعة: بولي الإيثيلين
$\left[\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ \\ CH_3 \end{array} \right]_n$	بولي البروبيلين
$\left[\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ \\ C_2H_5 \end{array} \right]_n$	بول البوتيلين
$\left[\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_2-C- \\ \\ CH_3 \end{array} \right]_n$	بولي أيزو البوتيلين
$\left[\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	بولي فينيل البنزين (بولي الستيرين)
$[-CH_2-CHCl-]_n$	المشتقات الهالوجينية للهيدروكربونات المشبعة:
$[-CH_2-CCl_2-]_n$	
$[-CF_2-CF_2-]_n$	
$\left[\begin{array}{c} -CH_2-CH \\ \\ OH \end{array} \right]_n$	الكحول اليوليفينيلي
$\left[\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ \\ CH_2OH \end{array} \right]_n$	الكحول البولي أليلي

(3) تابع جدول

الصيغة	الإسم
$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{OR} \end{array} \right]_n$ $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array} \right]_n$	<p>أيثيرات الكحول البوليفينيل بولى فينيل الأسيتات</p>
$\left[\begin{array}{c} \text{---CH---CH---} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{CO} \end{array} \right]_n$	<p>بولى فينيل الكربونات الأسيتات :</p>
$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]_n$	<p>بولى فينيل الفورمال</p>
$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH} \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \right]_n$	<p>بولى فينيل البوتيرال الألدهيدات والكيونات :</p>
$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CHO} \end{array} \right]_n$	<p>بولى الأكرولين</p>
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{---C---} \\ \\ \text{CHO} \end{array} \right]_n$	<p>بولى ميثيل الأكرولين</p>

تابع جدول (3)

الصيغة	الإسم
$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{COCH}_3 \end{array} \right]_n$	<p>بولى فينيل ميثيل الكيتون الأمينات ومركبات النيترو:</p>
$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]_n$	<p>بولى فينيل الأمين</p>
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]_n$	<p>بولى فينيل ميثيل الأمين</p>
$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right]_n$	<p>بولى فينيل الكربازول</p>
$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_2\text{CO} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \right]_n$	<p>بولى فينيل البيروليدون</p>
$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{NO}_2 \end{array} \right]_n$	<p>بولى نيترو الإيثيلين</p>
$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]_n$	<p>الأحماض ومشتقاتها بولى حمض الأكريليك</p>

تابع جدول (3)

الصيغة	الإسم
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]_n$	بولى حمض ميتا الأكريليك
$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \right]_n$	بولى ميثيل أكريلات
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \right]_n$	بولى ميثيل ميتا أكريلات
$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array} \right]_n$	بولى أكريل الأميد
$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CN} \end{array} \right]_n$	بولى أكريل النيتريل (بولى فينيل السيانيد)
$\left[\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CN} \end{array} \right]_n$	بولى فينيليدن السيانيد
الهيدروكربونات غير المشبعة مشتقاتها	
$[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$	بولى البيوتاديين
$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	بولى الأيزوبرن (الكاوتشوك الطبيعى والجوتابيرشا)
$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$	المشتقات الهالوجينية للهيدروكربونات غير المشبعة: بولى كلور البرن

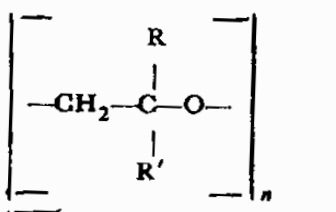
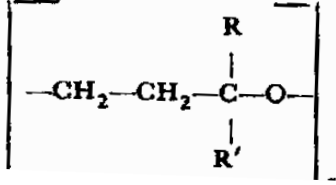
تصنيف مركبات الجزئيات الضخمة ذات السلاسل اللامتجانسة :

تقسم هذه المركبات حسب الذرة اللامتجانسة الداخلة فى تركيب السلسلة الأساسية إلى بوليمرات حاوية على الأوكسجين، وبوليمرات حاوية على النتروجين. وبوليمرات حاوية على الكبريت، وبوليمرات عضوية حاوية على فلزات عنصرية.

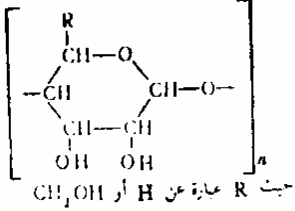
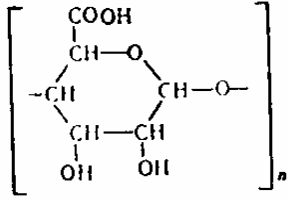
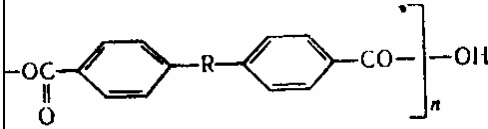
وتقسم هذه المجموعات الكبيرة من البوليمرات إلى مجموعات فرعية حسب ما هو متفق عليه فى تصنيف الكيمياء العضوية (جدول رقم 4).

جدول (4)

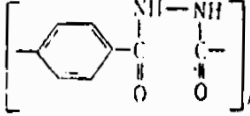
تصنيف مركبات الجزئيات الضخمة ذات السلاسل المتجانسة

الصيغة	الإسم
البوليمرات التى تحتوى على الأوكسجين	
	<p>بولى الأيثيرات (المركبات البولى أوكسيدية):</p> <p>بولى أوكسيد الأيثيلين ومشتقاته</p>
	<p>بولى أوكسيد البروبيلين ومشتقاته</p>

تابع جدول (4)

الصيغة	الإسم
$-CH_2-O-]_n$ $-(CH_2)_x-O-CH_2-O-]_n$  <p>حيث R عبارة عن H أو CH₂OH</p> 	<p>بولى الأستياتلات:</p> <p>بولى الفورمال (بولى أوكسيد الميثيلين) بولى الكيل الأستياتلات</p> <p>بولى السكريدات</p> <p>أحماض البولى الأورونيك</p>
$-[O-R-OOC-R'-CO-]_n-OH$ <p>حيث R' جذر الجليكوكول، R' - جذر حمض ثنائى الأساس عطرى أو غيرمشبع</p>  <p>حيث R جذر ثنائى التكافؤ</p> $-O-(CH_2)_x-O- \text{ أو } (CH_2)_x$	<p>بولى الأسترات</p> <p>الأحماض النووية</p> <p>بولى الأنهيدريدات</p>
$[-NH-CH-CO-]_n$ <p style="text-align: center;">R</p>	<p>بول الببتيدات</p>

تابع جدول (4)

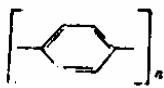
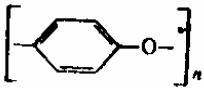
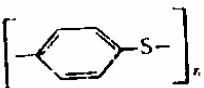
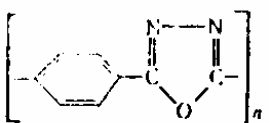
الصيغة	الإسم
$\text{H}-[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_x-\text{CO}-]_n-\text{OH}$ <p>حيث $x > 1$ أو</p> $\text{H}-[-\text{NH}-\text{R}-\text{NHCO}-\text{R}'-\text{CO}-]_n-\text{OH}$ <p>حيث R, R' أو حلقة بنزينية</p>	<p>بولى الأميدات</p>
	<p>بولى الهيدرازيدات</p>
$\left[\begin{array}{c} -\text{C}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_x-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_y-\text{O}- \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \end{array} \right]_n$	<p>بولى الأوريتات</p>
$\left[\begin{array}{c} -\text{C}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_x-\text{NHCNH}-(\text{CH}_2)_y-\text{HN}- \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \end{array} \right]_n$	<p>بوليمرات البولى</p>
<p>البوليمرات التى تحتوى على الكبريت</p>	<p>بولى الأثيرات (بول الكيلن السولفيدات):</p>
$[-(\text{CH}_2)_x-\text{S}-\text{S}-]_n$	<p>بولى الكيلن ثنائىة السولفيدات</p>
$\left[\begin{array}{c} \text{S S} \\ \quad \\ -(\text{CH}_2)_x-\text{S}-\text{S}- \end{array} \right]_n$	<p>بولى الكيلن رباعية السولفيدات</p>
$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -(\text{CH}_2)_x-\text{S}- \\ \\ \text{O} \end{array} \right]_n$	<p>بولى السولفونات:</p>

وتصاغ تسمية البوليمرات ذات السلاسل اللامتجانسة من تسمية فصيلة المركبات مضافاً إليها المقطع بولي (متعدد) مثل بولي الأيثيرات وبولي الأميدات وبولي الأوريتانات.. إلخ.

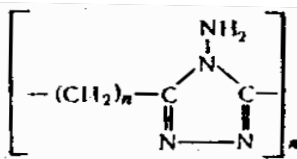
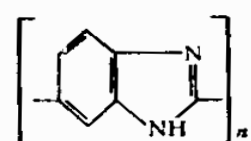

البوليمرات ذات مجموعة الروابط الاقترانية :

تتنمى بعض البوليمرات ذات السلاسل الكربونية والسلاسل اللامتجانسة إلى هذا النوع من البوليمرات. ونورد فى جدول (5) هذه البوليمرات دون تقسيمها إلى المجموعات الكيميائية المناظرة :

جدول (5)

الصيغة	الإسم
$\left[\begin{array}{c} \text{---CH=C---} \\ \\ \text{R} \end{array} \right]_n$ <p>حيث R عبارة عن H أو جذر فينيل أو الكلى</p>	بولى الأسيتيلينات
$\left[\text{---C}\equiv\text{C---R---C}\equiv\text{C---} \right]_n$	البوليينات
$\left[\begin{array}{c} \text{---C=N---} \\ \\ \text{R} \end{array} \right]_n$	بولى النيتريلات
	بولى الفينينات
	بولى أكسيد الفينينات
	بولى سولفيد الفينينات
	بولى أوكساديازولات

تابع جدول (5)

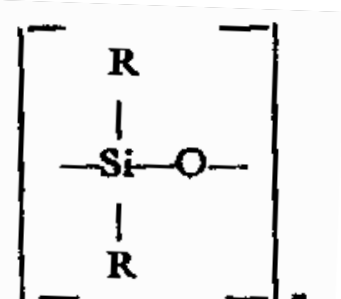
الصيغة	الإسم
	بولى أمينو تريازولات
	بولى بنزيمييد أزولات
	بولى كلور البيريدين

البوليمرات المؤلفة من سلاسل رئيسة لا عضوية:

تقسم هذه البوليمرات إلى بوليمرات عضوية حاوية على فلزات
عنصرية وذات جذور عضوية فى السلسلة الفرعية وإلى بوليمرات لا
عضوية (جدول 6).

جدول (6)

البوليمرات ذات السلاسل اللاعضوية

الصيغة	الإسم
<p>البوليمرات العضوية التى تحتوى الحاوية على فلزات</p>  <p>حيث R = الكيل، فينيل، نيتريل، هالوجين الكيل</p>	بولى السيلوكسانات

تابع جدول (6)

الصيغة	الإسم
$\left[\begin{array}{c} \text{---Al---O---} \\ \\ \text{R} \end{array} \right]_n$	<p>بولى الومينوكسانات</p>
$\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{---Ti---O---} \\ \\ \text{R} \end{array} \right]_n$	<p>بولى تينانوكسانات</p>
<p>البوليمرات اللاعضوية</p>	
$\left[\begin{array}{c} \text{---O---} \\ \\ \text{---P---O---} \\ \\ \text{OMe} \end{array} \right]_n$	<p>بولى الفوسفاتات</p>
$\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{---P=N---} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$	<p>بولى كلورو فوسفور النيتريل</p>
$\left[\begin{array}{c} \text{---O---} \\ \\ \text{---As---O---} \\ \\ \text{OMe} \end{array} \right]_n$	<p>بولى الزرنيخات</p>

الباب الثاني

الخواص الطبيعية للمركبات الضخمة

الخواص العامة لمركبات الجزئيات الضخمة :

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

الوزن الجزيئى للبوليمرات :

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

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

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

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

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

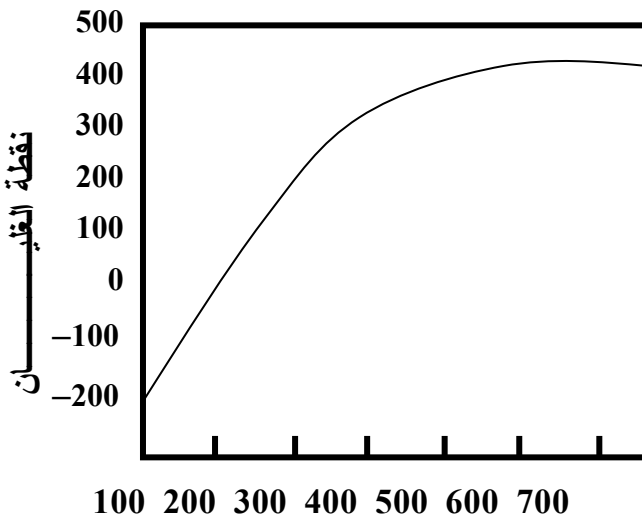
جدول (7)

درجات غليان الهيدروكربونات

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

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

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

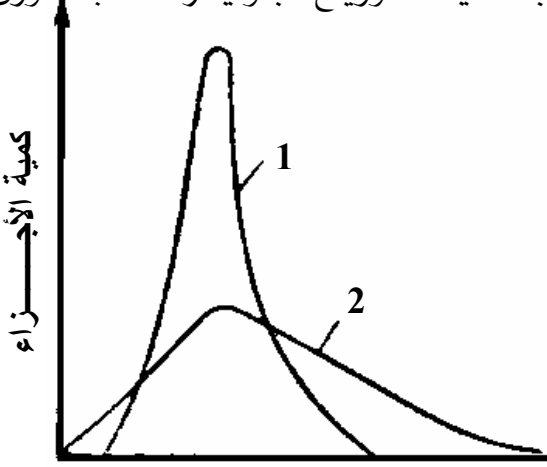


الوزن الجزيئى

شكل (2) علاقة نقطة درجة غليان الهيدروكربونات بالوزن الجزيئى

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

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



الوزن الجزيئى
شكل (3)
منحنيات التوزيع حسب الأوزان الجزيئية

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

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

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

a - الحجم والشكل :

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

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

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

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

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

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

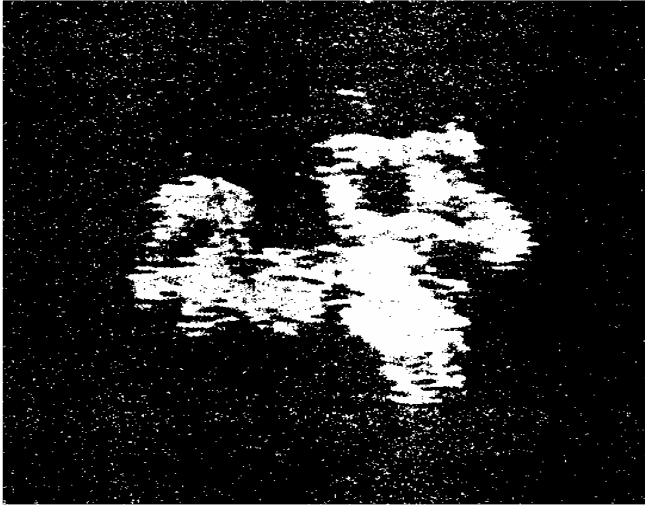
وهناك طريقة غير مباشرة لملاحظة حجم وشكل الجزئيات الضخمة وهى إستخدام الميكروسكوب الإلكترونى يمكن الحصول على درجة إنحلال تصل إلى 500 بيكومتر (5 إنجستروم). وبذلك يمكن توضيح التفاصيل الدقيقة لشكل الجزئيات الضخمة. وهناك تحديدات عنيفة فحالة العينة تكون غير طبيعية بدرجة كبيرة.

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

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

b - الأسموزية والديليزة Osmosis and dialysis.

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



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

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

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

وبطريقة أكثر بساطة نصل إلى :

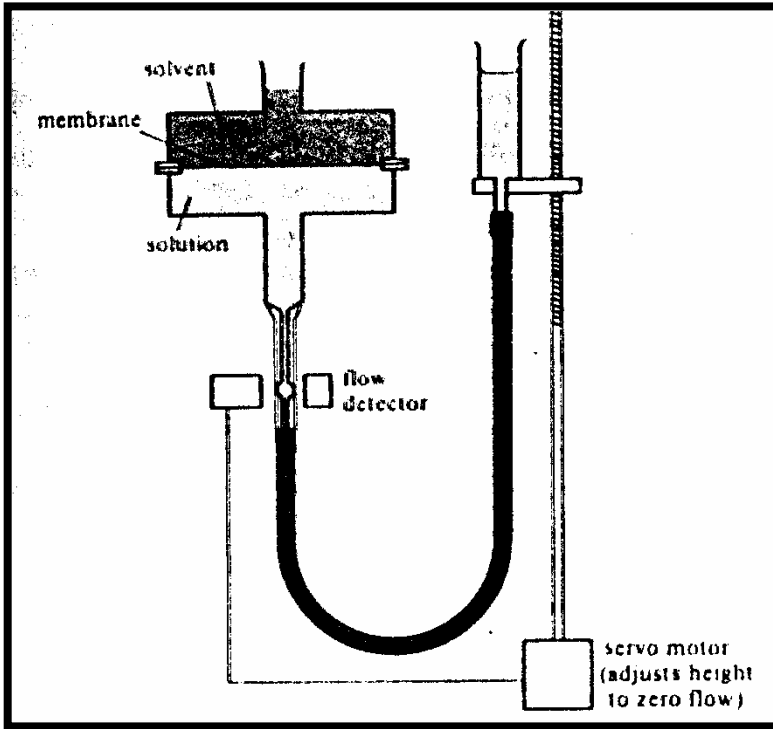
$$\pi = RT [P] \quad (2)$$

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

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

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

تركيز معلوم للجزيئات الضخمة تعطى الأخيرة (R.M.M.) والجهاز المستخدم في تقدير الضغط الأسموزي مبين في الشكل (5).



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

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

الجزيئات الضخمة تعطى محاليل غير مثالية وذلك لكبرها النسبي وهي تحل محل كمية كبيرة من المذيب ولا تذوب بإحلالها محل جزيئات المذيب الإنفرادية.

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

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

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

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

أو :

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

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

مثال

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

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

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

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

الطريقة: باستخدام المعادلة (5) ، يعبر عن الضغط الأسموزى π

$\pi = \rho gh$ والجاذبية، $g = 9.81 \text{ ms}^{-2}$ وتكتب المعادلة على الصورة :

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

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

الجزء المقطوع منه عند $c_p = 0$ هو $RT/\rho g M_m$ ونحصل على R.M.M.

من العلاقة $M_m = M_m / \text{g mol}^{-1}$

الحل: ارسم الجدول التالى :

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

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

وعليه نكتب المعادلة التالية:

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

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

وبذلك تكون M_r هى 53500

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

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

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

التبرير الترموديناميكى لمعدل طاقة الحركة للتمدد وتفسير القيمة

B يمكن دراستها بالعودة إلى التعبير الأساسى للضغط الأسموزى وذلك

بالتعبير بملعومية الجهد الكيميائى. عندما يكون المحلول غير مثالى

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

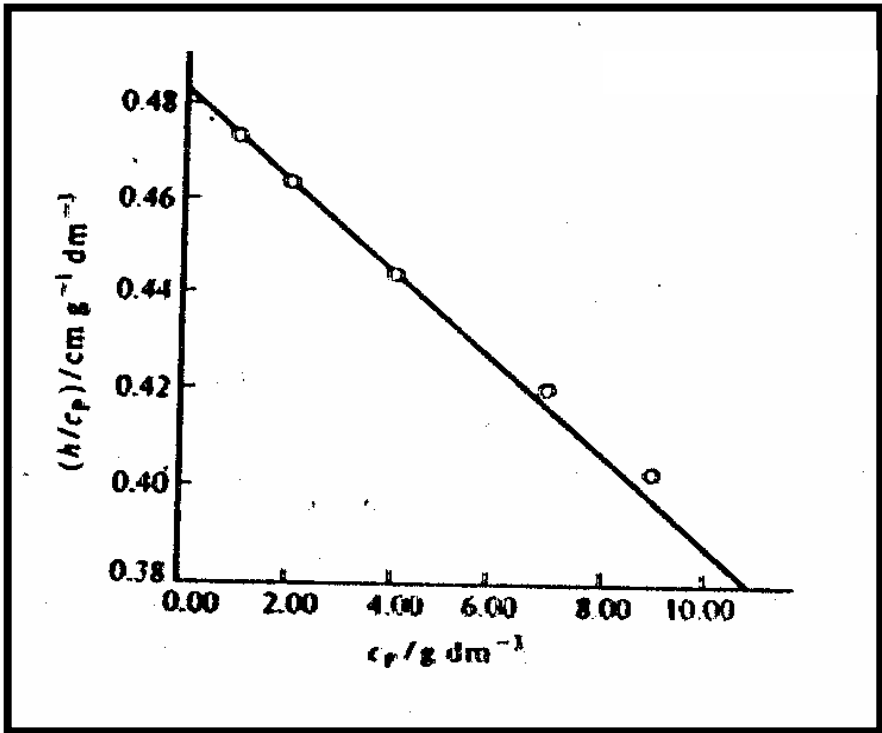
فعالية المذيب. ومنها نصل إلى:

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

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

للإنضغاط يعطى الضغط الأسموزى كما يلى:

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



شكل (6) رسم لتقدير الكتلة المولارية

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



أو خيوط من القواعد (مثل الناليون):



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

وفى سبيل الحصول على هذين التعبيرين يمكن إستخدام هذه العلاقات :

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

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

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

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

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

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

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

وأن وجود الملح يؤدي إلى نوع من معامل معدل الطاقة.

عندما يكون الملح عند هذا التركيز العالى لدرجة أن قيمة $v^2[\text{P}]/4$ تكون أقل كثيراً عن الوحدة. فإن المعادلة الأخيرة (18) لتصبح π

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

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

مثال

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

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

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

الحل

$[P] = (50 \text{ gdm}^{-3}) / (55000 \text{ g mol}^{-1}) = 9.0909 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$
وتعطى المعادلة (16) بالشكل التالى:

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

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

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

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

وعليه فإن :

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

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

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

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

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

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

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

c - تقدير الكتل المولارية من إتران الترُسب :

الترُسب: فى مجال الجاذبية ترسب الدقائق الثقيلة ناحية القاع فى

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

ولكن تعتمد أيضاً على كتل وأشكال الدقائق. وعندما يكون هناك

نظاماً متزاناً فإنه ليس كل الدقائق تكون موجودة فى أرضية الإناء

وذلك لأن تأثير مجال الجاذبية ينافسها تأثيرات التقلب للحركة

الحرارية. الدقائق تكون منتشرة فى مدى من الإرتفاعات تبعاً لتغير

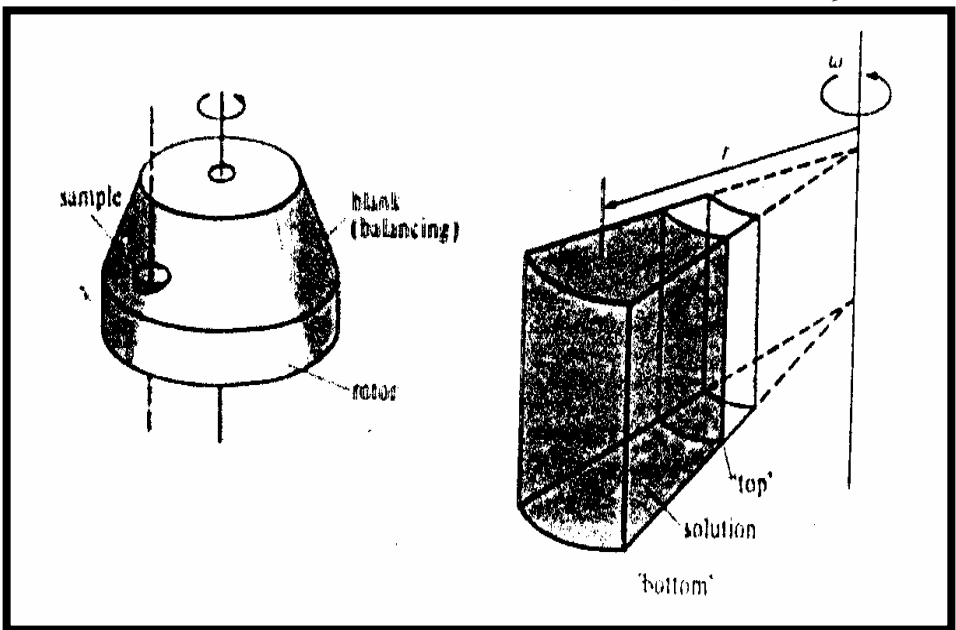
بولتزمان للتوزيع السكانى. ويعتمد إنتشار الإرتفاعات على كتل

الجزيئات. توزيع الإرتفاعات وعليه فإن تحليل التوزيع المتزن تعتبر طريقة

جديدة لتقدير الكتل المولارية.

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

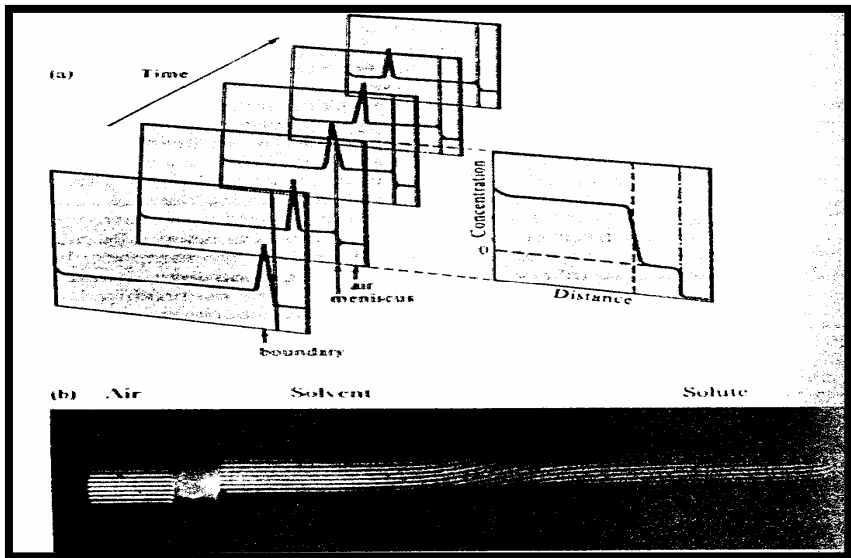
الترسيب عادة هى عملية بطيئة ويمكن زيادة سرعة الترسيب بإحلال المجال الطرد المركزى محل المجال الجاذبية. وهذا يمكن تحقيقه بإستخدام جهاز الطرد المركزى الفوقى والذى هو عبارة عن إسطوانة تدور بسرعة كبيرة حول محورها. لتوضع العينة فى خلية ملاصقة لمحيط الإسطوانة المبين فى شكل (7)



شكل (7) (a) جهاز الطرد المركزى الفوقى (b) تفاصيل تجويف العينة

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

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



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

d- معادلات سرعة الترسب للجزيئات الضخمة :

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

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

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

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

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

مثال

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

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

احسب ثابت الترسيب.

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

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

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

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

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

الحل

ارسم الجدول التالى:

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

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

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

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

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

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

النتائج الدقيقة يمكن الحصول عليها عندما تمتد القراءات إلى تركيز

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

ولدقيقة كروية نصف قطرها a فى مذيب لزوجه η يعطى معامل

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

الكروية الشكل نحصل على المعادلة التالية :

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

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

e- معاملات الاحتكاك والشكل الهندسي للجزئيات :

جدول (8) معاملات الاحتكاك والشكل الهندسي للجزئيات

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

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

For prolate ellipsoid : مجسم القطع الناقص

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

For oblate ellipsoid : مجسم ناقص متطاوول

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

يؤثر شكل الجزيء فى معدل الترسيب.

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

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

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

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

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

جدول (9)

معاملات الانتشار للجزئيات فى المحلول المائى عند 20°C

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

مثال

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

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

الحل

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

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

$$M_r = 67900$$

وعليه فإن :

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

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

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

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

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

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

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

لذا نجد أن :

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

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

القيمة 6 .

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

f- اتزان الترسب sedimentation equilibrium

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

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

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

أو :

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

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

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

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

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

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

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

ترشيح الجيلي Gel filtration:

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

□

-g اللزوجة Viscosity:

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

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

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

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

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

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

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

وعليه فيمكن تقدير اللزوجة الذاتية عملياً باستخدام الحد التالي:

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

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

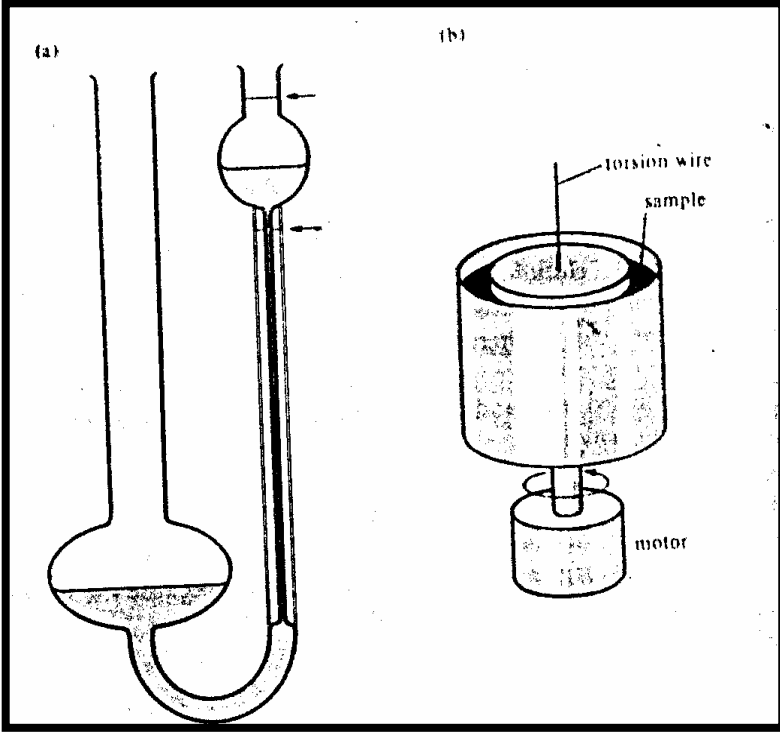
ويمكن أن تقاس اللزوجة بطرق مختلفة وتعتمد الطريقة العامة على جهاز أستوالد فسكومتر التي تتكون من أنبوبة شعرية تتصل مع خزانين الشكل (9a).

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

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

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

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



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

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

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

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

مثال

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

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

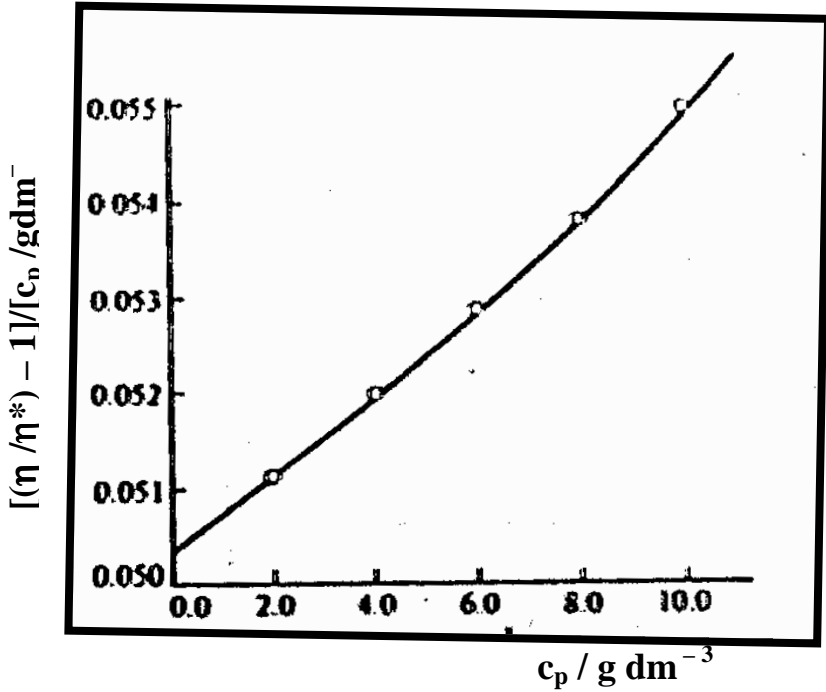
أوجد اللزوجة الذاتية للمحاليل ثم احسب R.M.M. على أساس أن لزوجة المحلول تتبع العلاقة $[\eta] = KM_r^a$ حيث أن $K = 3.80 \times 10^{-5}$ ، $a = 0.63$ ، $\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$.

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

الحل

إرسم الجدول التالى :

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



شكل (10) تقدير اللزوجة الذاتية

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

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

تعطى كالتالي:

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

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

التعليق: هذا هو متوسط R.M.M.

لاحظ أن:

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

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

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

الدالتين.

اللزوجة الذاتية ، R.M.M.

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

θ : theta temperature

θ حرارة

حيث N هي عدد الأحماض الأمينية حيث N استخدام العلاقة :

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

هناك أحد الصعوبات التي نصادفها هي أنه فى بعض الأحيان وجد

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

وفى بعض الأحيان فإن الضغوط القائمة بالإنسياب تكون كبيرة

لدرجة أن الجزئيات الطويلة تتفق مع بعض التأثيرات على الزوجة.

h- التشتت الضوئى Light scattering :

عندما يسقط الضوء على مادة ما فإنها تقود إلكتروناتها إلى الذبذبة

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

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

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

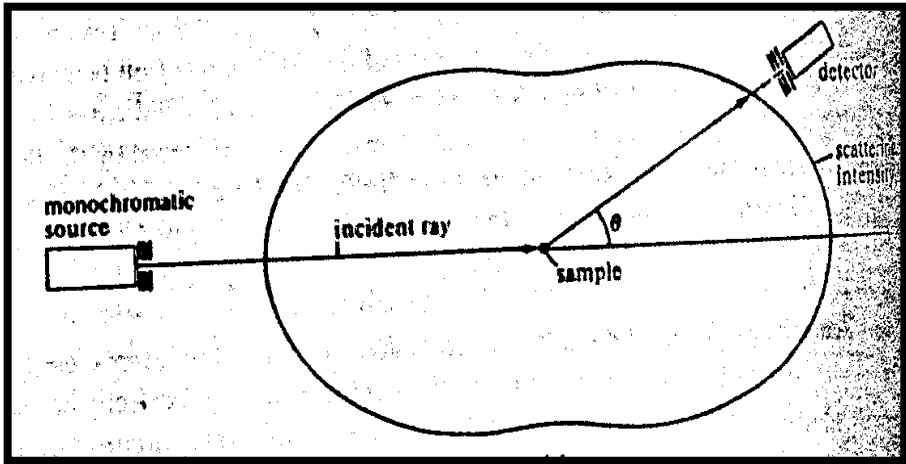
فقط إذا نظرنا بالضبط على طول إتجاه الإنتشار (النمو). وبالمقارنة إذا

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

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

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

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



شكل (11) تشتت رايلي من دقائق تشبه النقطة

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

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

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

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

مثال

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

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

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

النسبة الكتلية هى :

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

النسبة بالعدد هى :

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

أو

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

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

لأن :

$$M_1 = M_2$$

الحل

من المعادلة (11) نجد أن :

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

من المعادلة (28)

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

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

التعليق: لاحظ أن المتوسطين يعطيان نتائج مختلفة كثيراً بنسبة تصل

إلى حوالى 1.2.

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

تكتب على الصورة :

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

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

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

R.M.M. average

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

حيث أنها المتوسط المكعب R.M.M.

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

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

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

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

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

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

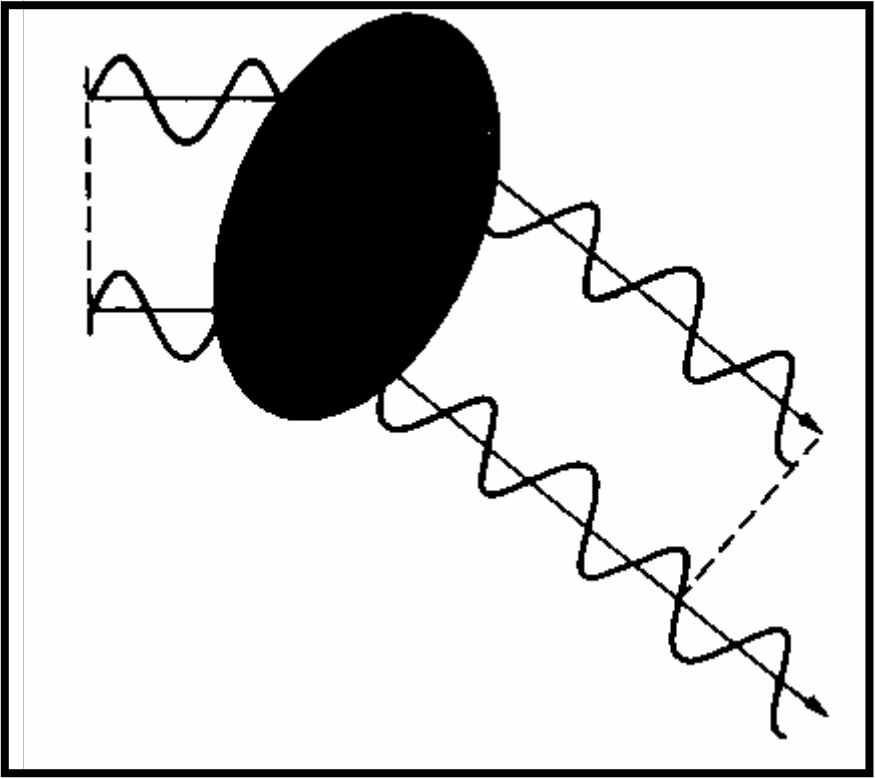
وهذا يؤكد أن $\tau \propto c_p M_r$ وبالتالي تعتمد العكارة على الكتلة المولارية للمذاب وعلى تركيزه.

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

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

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

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

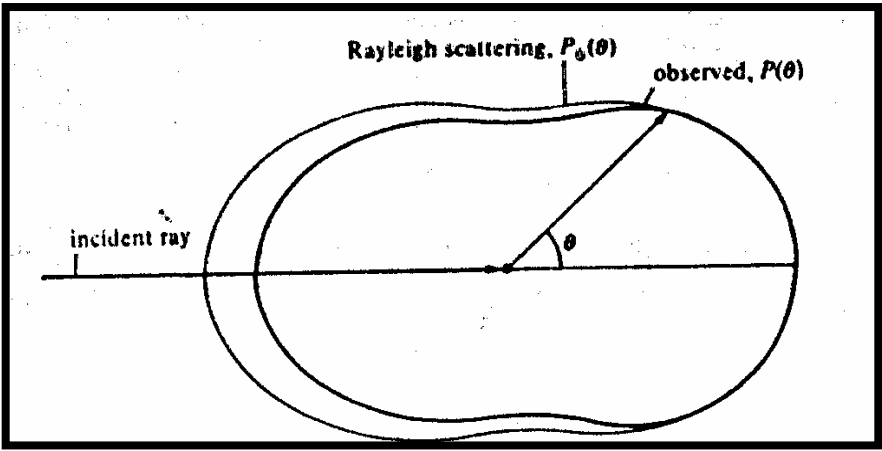


الشكل (12) التداخل بين موجات مشتتة بأجزاء مختلفة من الجزيء العتم

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

مجموع مربعات الانفصالات للذرات هى مربع متوسط نصف قطر

الحركة التدويمية R_g للجزيء. التعبير الصحيح لذلك هو :

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

فى المسألة السابقة يشبه هذا التعريف تعريفاً آخر ويمكن ببساطه

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

نصف قطر الحركة التدويمية هى الجذر التربيعى لمتوسط مربع المسافة

للذرات من مركز الكتلة وعليه:

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

توضح المعادلة الأخيرة أنه بتحليل إنحراف شدة الحيود وذلك من

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

التدويمية للجزيء فى المحلول. وذلك يمكن تفسيره بصورة مقاطع لأبعاد

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

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

التالية:

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

بينما إذا كان طويلاً يأخذ شكل العصا الرفيعة فإن طولهُ L

يرتبط بالقيمة R_g بالعلاقة التالية :

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

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

الجدول (11) نصف قطر الحركة التدويمية لبعض الجزيئات الكبيرة

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

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

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

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

i- الرنين المغناطيسى :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

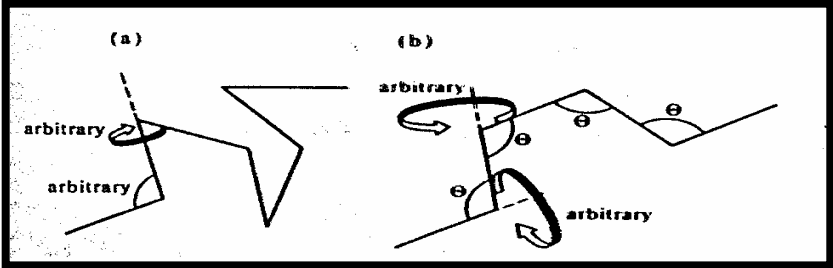
(2) -i- الملفات ، الحلزونات ، الشرائح المنبسطة:

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

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

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

حيث أن N هى عدد الروابط (عدد الخطوات)، ℓ هى طول الرابطة (طول كل خطوة). من الواضح أنه فى المعادلة الأخيرة نجد فى بعض الملفات أن النهايات تتفصل بمسافات كبيرة بينما فى البعض الآخر يكون الإنفصال صغيراً. ويعطى هذا التغير نسبة كل نوع وفى تفسير آخر نأخذ فى الإعتبار كل ملف يتحول تدريجياً من كيفية إلى أخرى وعليه فإن $f(r) dr$ هى الإحتمالية القائلة بأنه عند كل لحظة يتواجد المركب بنهايته التى تقع فى المدة من r و $(r + dr)$



الشكل (14a)، الشكل (14b)

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

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

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

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

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

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

مثال

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

الطريقة: باستخدام المعادلة (34) فى التعبير التالى :

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

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

وذلك لمتوسط قيمة r^n

الحل

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

إستخدم العلاقة التالية :

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

لحساب :

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

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

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

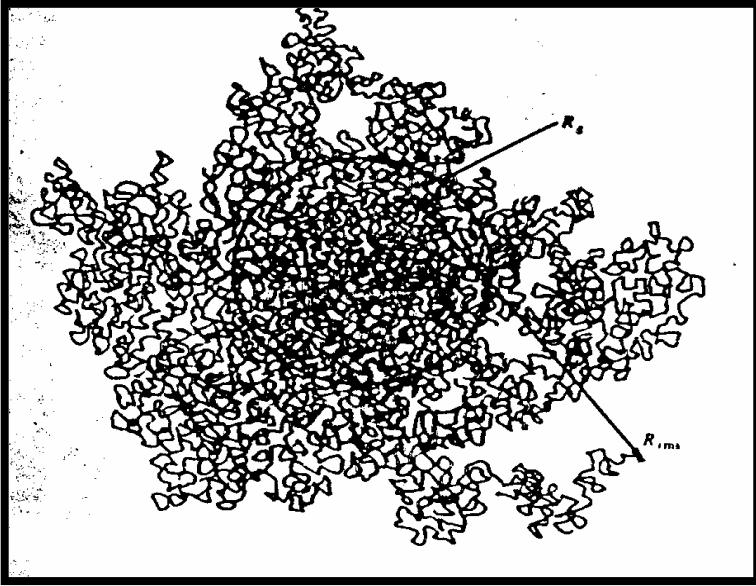
بأخذ (سلسلة البولى إيثيلين) كمثال لها :

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

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

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

هذا الجزئ واضح فى الرسم (15)



الشكل (15) شكل (ملف عشوائى)

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

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

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

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

(3) i- الخصائص الأساسية للتراكيب الثانوية للبروتينات :

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

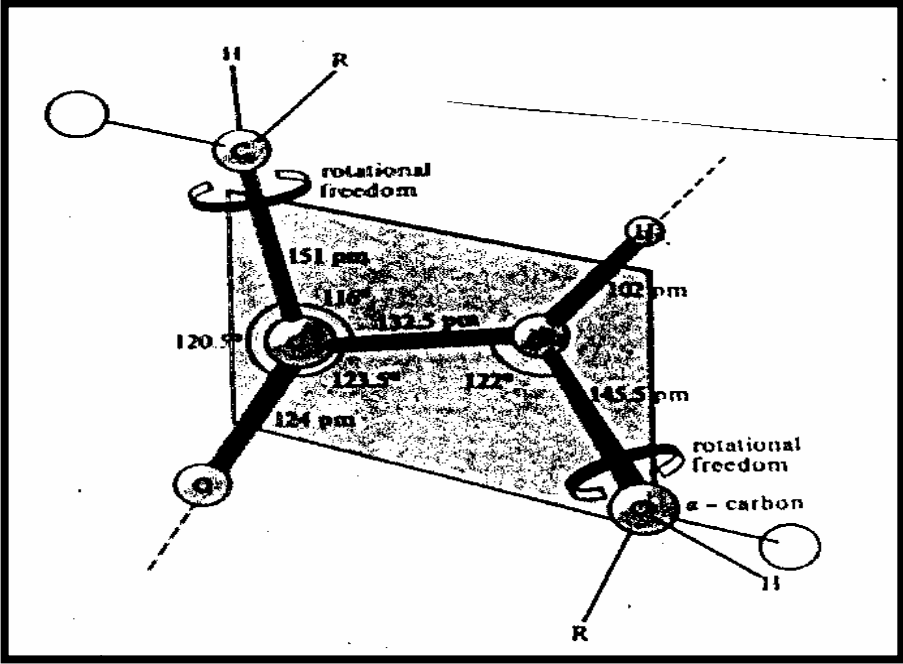
(a) الذرات فى الرابطة الببتيدية تقع فى نفس المستوى (الشكل 16).

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

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

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

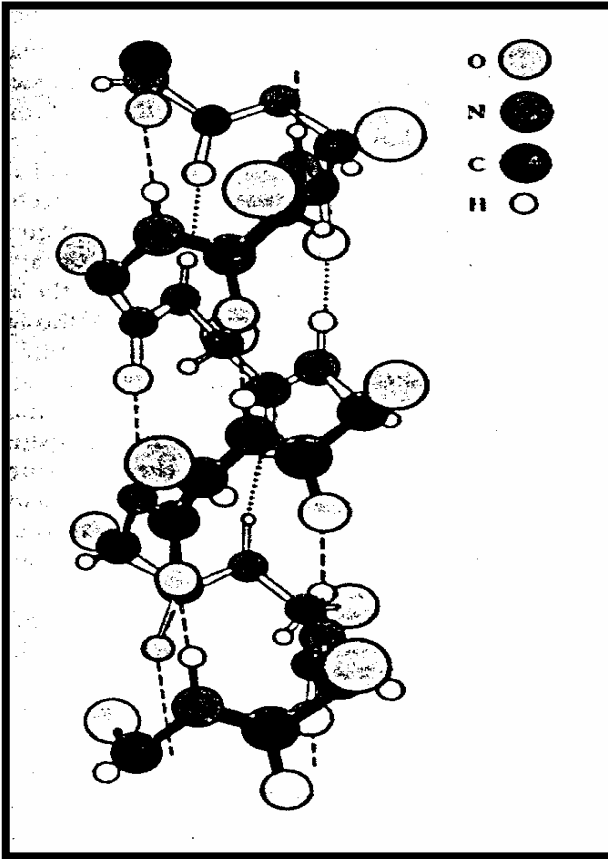
وهى عبارة عن التركيب الثانوى لليضة البروتينية وهى مكون الحريير.....



شكل (16) أبعاد الرابطة الببتيدية

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

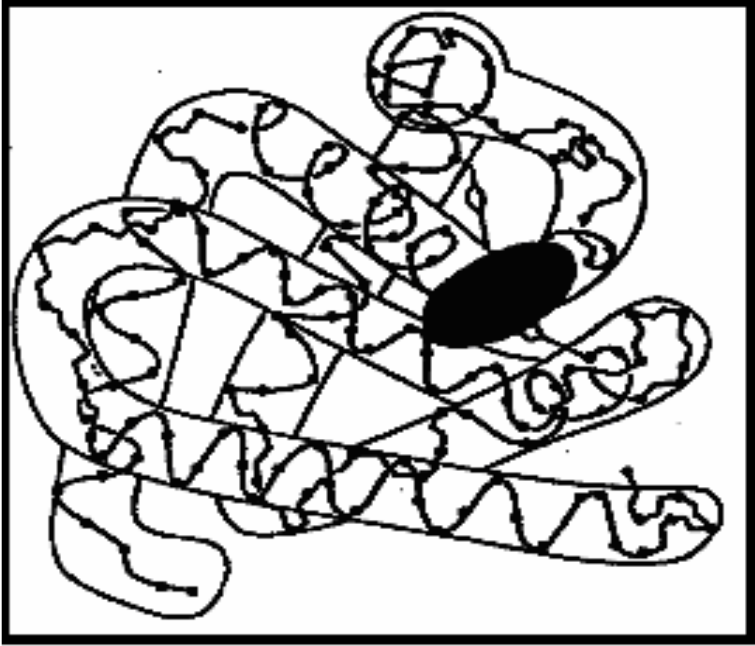
وتتطوى السلاسل البولى ببتيدية اللولبية فى التركيب الثالثى، وذلك إذا تواجدت مؤثرات ربط بين الأجزاء المتبقية من السلسلة والتي تكون من القوة بحيث تتغلب على الروابط الهيدروجينية المسئولة عن التركيب الثانوى وتتضمن الإنطواءات التأثيرية الرابطة ثنائية الكبريت (-S-S-)، والتداخلات الأيونية (التي تعتمد على الرقم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



الشكل (17) أيضا إهليجى (حلزون)

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

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



الشكل (18) تركيب الميوجلوبين

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

(5) التحضير والتقية : Preparation and purification

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

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

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

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

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

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

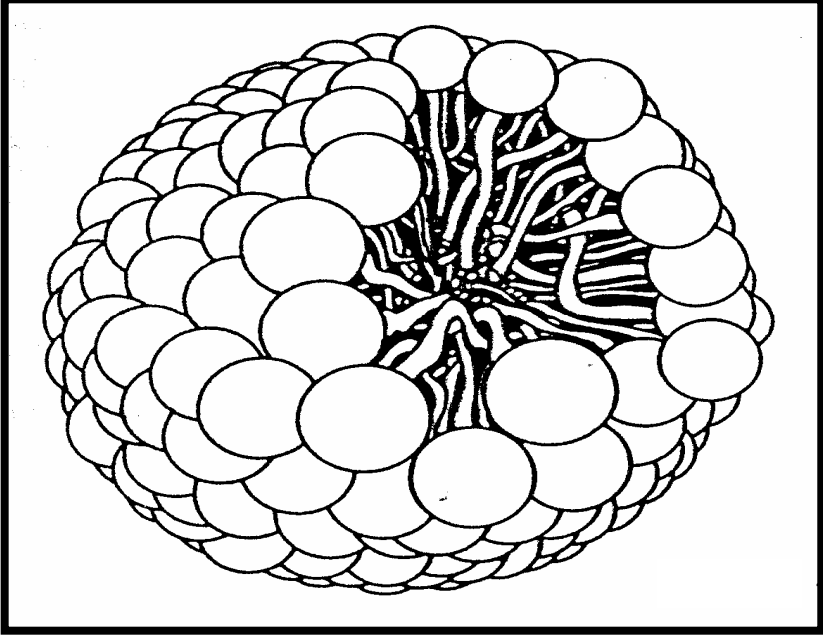
ومنذ الوهلة الأولى حتى الحيثية الحركية تبدو أنها فاشلة وذلك لأن دقائق الغروى تجذب بعضها بعضاً لمسافات كبيرة وعليه توجد قوة بعيدة المدى تميل إلى تجميع هذه الدقائق إلى فقاعة واحدة. والسبب وراء هذه العلاقة هي كما يلي: طاقة التداخل بين ذرتين منفردتين أحدهما فى دقيقة الغروى تختلف مع عملية الفصل بالمعامل $1/R_{ij}^6$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

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

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

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

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



الشكل (18) ميسيلة كروية الشكل

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

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

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

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

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

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

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

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

مثال

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

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

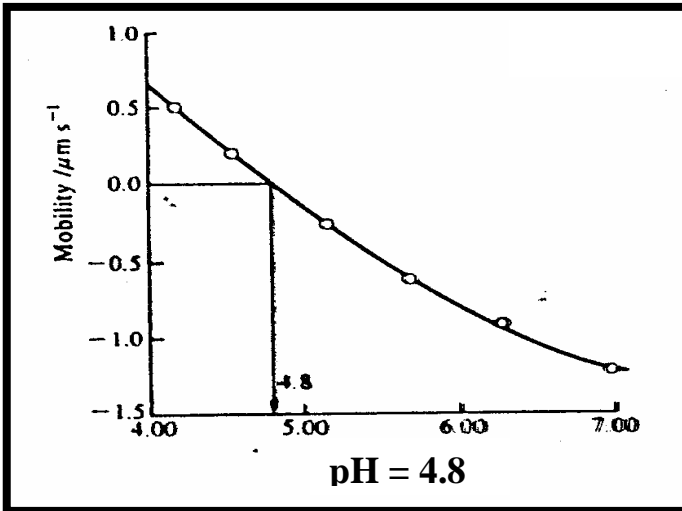
الطريقة: حركة البروتين الإلكتروفورية تكون صفراً عندما لا يكون مشحوناً لذا فإن نقطة تساوى الجهد الكهربى هى الرقم الهيدروجينى الذى عنده لا يتحرك البروتين فى مجال كهربى. إرسم سرعة الحركة مقابل الـ pH. ثم أوجد من الرسم الرقم الهيدروجينى الذى عنده سرعة التحرك تكون صفراً.

الحل

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

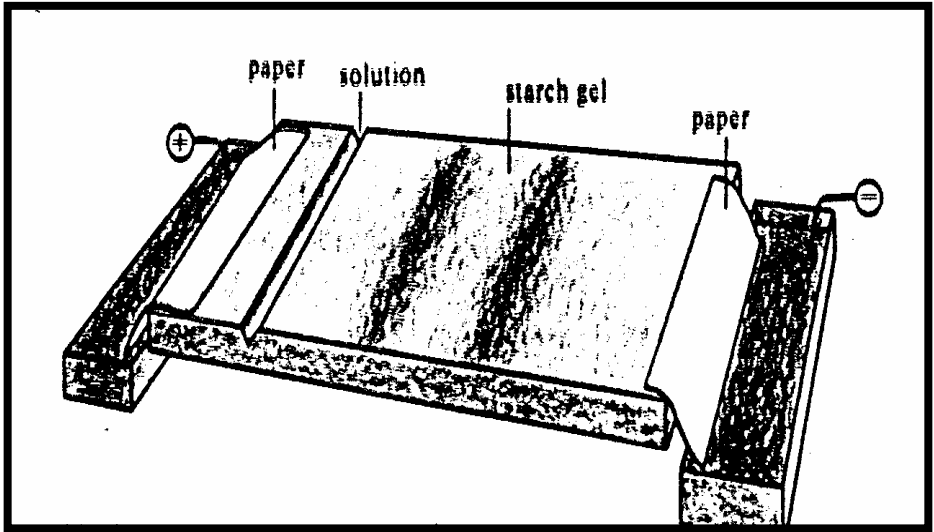
التعليق: فى بعض الأحيان تتعين نقطة تساوى الجهد الكهربى بمد المنحنى على إستقامته وذلك لأنه ربما لا يكون الجزئ الكبير ثابتاً فى مدى كبير من الرقم الهيدروجينى. توضح نقطة الجهد الكهربى أن

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



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

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



الشكل (21) جهاز مبسط للإلكتروفوريسيز

(7) i- المنظفات والشد السطحي :

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

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

بالمعادلة التالية:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

نصل إلى العلاقة :

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

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

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

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

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

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

الخلاصة التالية:

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

بالقسمة على σ نحصل على العلاقة التالية :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

المعادلة تصبح كالتالي:

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

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

(8) مرونة المطاط Elasticity of rubber

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

$$n = N_R - N_L$$

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

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

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

يعبر عن إنتروبي التشاكل للسلسلة ببساطة كالتالى :

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

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

حيث أن الحاصل يكون كبيراً. تقريب ستيرلنج يصل إلى :

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

يمكن أن نستخدم وهذه الصورة هى أكثر دقة من:

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

وتعطى هذه العلاقة التالية :

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

الشكل الأكثر احتمالاً للسلسلة هو الشكل بنهايات تقترب من

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

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

التغير فى الإنتروبي عندما تمتد السلسلة من هذا الشكل الأكثر

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

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

حيث أن : $v = n/N$

التغير فى الأنتروبي لوحدة من السلاسل هى :

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

تذكر أن N هي عدد الحلقات في السلسلة.

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

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

وبالتالي نحصل على :

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

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

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

إذا إستعملنا التعبير الإحصائي للأنثروبي نحصل على :

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

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

الباب الثالث

كيناتيكا البلمرة بالشقوق الحرة

كيناتيكا البلمرة بالشقوق الحرة :

يعتمد فهم الكثير عن الجزئيات الضخمة على الأبحاث الأولية التي قام بها العالم هيلمان ستودنجر وفريق البحث الذي كان معه والذي قام بنشر أكثر من 700 بحث في هذا المجال. وقد أدخل ستودنجر تعريف الجزئيات الضخمة حتى يميز نوع المواد التي يصل فيها الوزن الجزيئي للجزئ إلى أكثر من 10000. يسمى النظام بالجزئيات الضخمة إذا أظهر الصفات النوعية التالية (اللزوجة، تشتت الضوء، الترسيب العالي، الخواص التجمعية، وقد جهز ستودنجر الغروانيات الجزيئية وذلك من الغروانيات المجمعة) كمواد تتصرف كأنها غرويات في المحلول وذلك بأكبر أحجام جزئياتها.

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

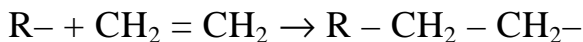
ويمكن التحدث عن مواد مثل البروتينات والأحماض النووية على أنها بوليمرات وذلك لإحتوائها على أعداد كبيرة من وحدات تركيبية متشابهة تتصل ببعضها بنفس الرابطة.

(a) أنواع التفاعلات المتعددة : Types of polyreactions

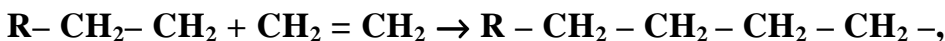
يمكن تحضير البوليمرات العالية من جزئيات صغيرة وذلك بطرق بلمرة مختلفة.

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

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



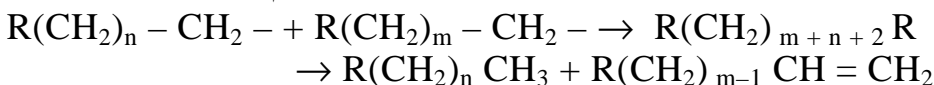
التي تضيف هي الأخرى إلى جزئ آخر من $CH_2 = CH_2$



ويمكن أن تستمر خطوات الإضافة بسرعة كبيرة من خلال وسط

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

وتنتهى السلسلة البوليمرية إما بالإتحاد أو بعدم الإستبدال



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

يسمى بالكوبوليمر وذلك مع إمكانية الحصول على نوعيات مختلفة

من الكوبوليمرات اعتماداً على نسبة A إلى B فى الناتج. والمثال العام

فى الصناعة هو الكوبوليمر من الأستايرين والبيوتادايين بنسبة تصل

إلى 1:3 وذلك فى المطاط الصناعى والمسمى SBR.

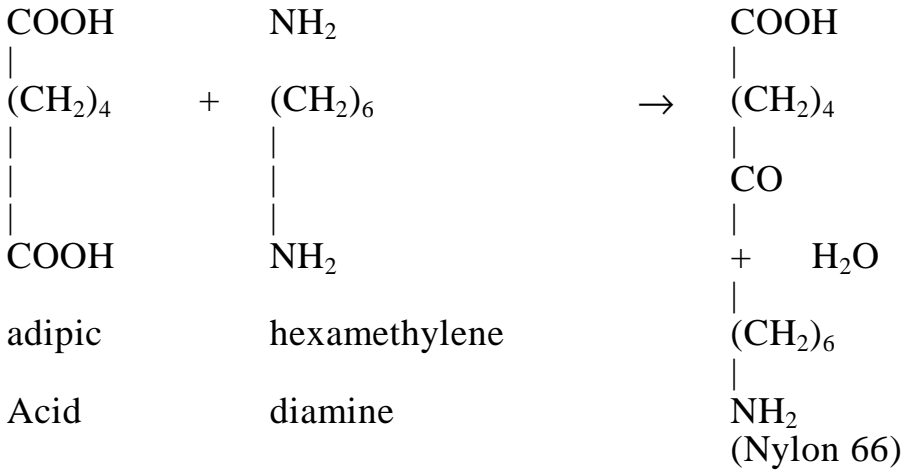
البلمرة بالتكثيف: وهو نوع من التفاعلات تحدث من خلال نزع

جزئيات صغيرة وتكوين رابطة بين: مونومرين. كل واحد فيهم يحتوى

على مجموعتين فعاليتين بحيث إن التفاعل يتكرر باستمرار لتكوين

الجزئ الضخم والمثال على ذلك هو تحضير بولى أميد النايلون 66

وذلك بالعالم كارودر 1934.



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

(b) توزيع الكتل المولارية:

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

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

(c) الخواص التجمعية:

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

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

وللحصول على \bar{M}_N نضيف حواصل كل كتلة مولارية قدرها m_i وعدد الجزئيات N_i التى تمتلك تلك الكتلة ونقسمها على العدد الكلى للجزئيات ثم نضربها فى عدد أفوجادرو.

فى حالة توزيع الكتل المولارية فإن المتوسط العدى يعطى الكتل المنخفضة.

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

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

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

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

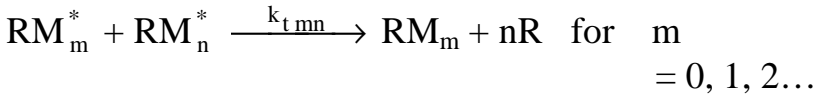
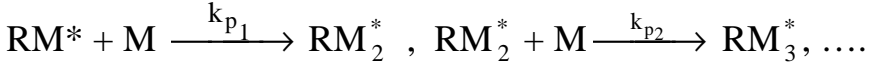
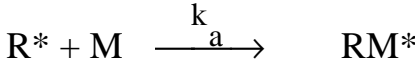
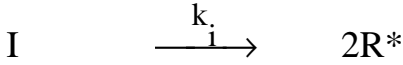
$$\bar{M}_m = \frac{0.1(10000) + 0.9(100000)}{1} = 91000g. mol^{-1}$$

بينما :

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

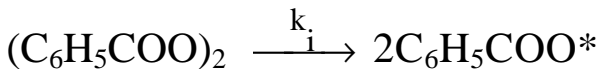
(d) كيناتيكية البلمرة بالشقوق الحرة:

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



$$, \\ = 0, 1, 2, \dots$$

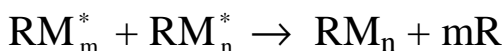
فى خطوة التنشيط يكون ثابت السرعة للتفاعل هو k_i ، وينحل المثبط حرارياً إلى حد ما ليعطى شقوقاً حرة R^* . وبالتالي هو إنحلال بيروكسيد البنزويل:



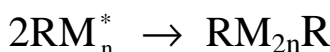


وذلك بثابت سرعة قدره k_a ، تضيف R^* إلى المونومر وفى خطوات النمو تكون ثوابت السرعة هى k_{p1} ، k_{p2} ويضاف المونومر إلى السلسلة النامية. فى خطوات النهاية تضاف السلاسل إلى بعضها لتعطى جزئيات البوليمر. وفى بعض الأحيان تحدث خطوة النهاية أساساً بانتقال ذرة هيدروجين بين R_n^* ، R_m^* (disproportionation)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

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



والتفاعل :



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

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

بالإشارة لثابت سرعة النهاية k_t نحصل على :

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

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

ويكون معدل سرعة إستهلاك المونومر هي r_M وتعطى بالقيمة

التالية:

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

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

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

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

حيث أن :

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

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

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

حيث أن:

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



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

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

لذلك فإننا نحتاج إلى الأخذ فى الإعتبار خطوات الإبداء والإنهاء فى

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

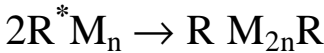
مساهمة خطوة التحفيز إلى $d[R_{tot}^*] / dt$ تساوى $(d[R^*]/dt)_i$

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

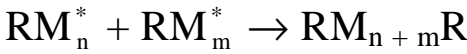
الشقوق R^* تنشط سلاسل البوليمر. بعضها يتحد ثانية مع I فى قفص المذيب التى تحيط بهم والآخر يقتصر على تفاعله مع المذيب. لذا تكتب المعادلة التالية:

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

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



أو بالتفاعل التالى:



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

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

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

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

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

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

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

$$= 2 f k_i [I] - 2k_t [R_{tot}^*]^2 = 0$$

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

بالتعويض فى المعادلة (61) نحصل على:

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

التفاعل أحادى الرتبة بالنسبة للمونومر ونصفى الرتبة بالنسبة للمنشط.

درجة البلمرة :

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

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

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

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

(68)

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

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

حيث إستخدمت المعادلات (65) ، (66) ،

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

$$\langle DP \rangle = \frac{k_p [M]}{[fk_i k_t]^{\frac{1}{2}}}$$

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

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

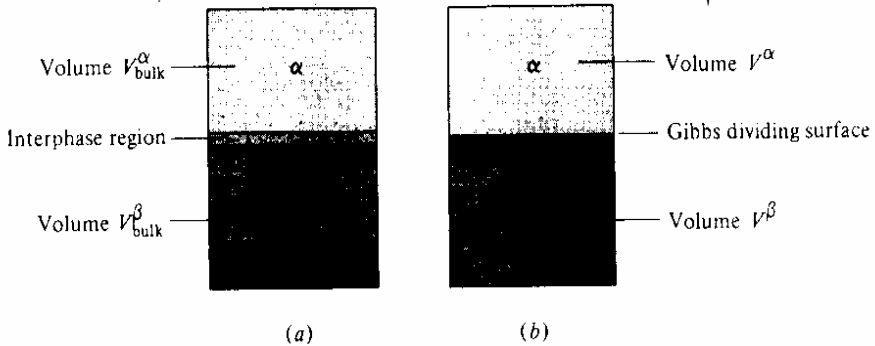
(e) الديناميكا الحرارية للسطوح:

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

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

النظام النموذجى Model system

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



شكل (22)

(a) نظام من صنفين

(b) نظام جبس

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

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

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

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

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

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

حيث أن U^σ هى الطاقة الزائدة للسطح.

وبالتحديد نجد أن الطاقة الكلية يجب أن تساوى الطاقة الذاتية

الكلية U للنظام الحقيقى.

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

يمكن تطبيق نفس الفكرة عن الأنتروبي وعليه:

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

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

حيث أن S هي الأنتروبي الكلى للنظام الحقيقى ، S^α ، S^β ، S^σ هي أنتروبيات لأوساط α ، β ، سطح التقسيم للنموذج ونفس الموضوع يطبق على كمية المكون i ، حيث أن:

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

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

حيث أن c_i^α هو التركيز المولارى للمكون i فى مقدار الوسط α للنظام الحقيقى (وبالتحقيق فى الوسط α للنظام النموذجى) ، n_i^α ، n_i^β هي أعداد المولات للمكون i فى أوساط α ، β للنظام النموذجى ، n_i^σ هي عدد مولات المكون i فى سطح التقسيم ، n_i هي العدد الكلى لمولات i فى النظام الحقيقى (وفى النظام النموذجى) وتسمى الكمية n_i^σ الزيادة السطحية الكمية المكون ، ويمكن أن تكون موجبة أو سالبة أو صفر 1 . وبالتحديد فإن:

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

ومعناها أن كمية الزيادة السطحية n_i^σ هي الفرق بين كمية i فى النظام الحقيقى وكمية المكون i الموجودة فى النظام إذا بقى التجانس فى مقدار الوسطين α ، β حتى الوصول إلى سطح التقسيم.

تعتمد القيمة n_i^σ على وضع سطح التقسيم كما سنوضح فيما بعد .
نفرض أن تركيز المكون (i) c_i فى النظام الحقيقى يختلف باختلاف الأحداثى Z كما هو واضح فى المنحنى $c_i(Z)$ فى الشكل المقابل شكل (23) المنطقة المتوسطة (البيئية) تقع بين Z_1 ، Z_2 ويقع سطح التقسيم عند Z_0 نتخيل النظام (والذى يبدأ عند $Z=0$ ويمتد حتى $Z=b$) أنه يتقطع إلى قطع صغيرة (شرائح) موازية للمستوى البيئى . نفرض أن الشريحة الواحدة تحتوى على dn_i مولات من المكون i وأن سمكها هي dz ، أن مساحة مقطعها هو \bar{h} والحجم هو dv ويساوى $\bar{h} dz$ وبالتالى فإن :

$$c_i = dn_i / dV$$

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

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

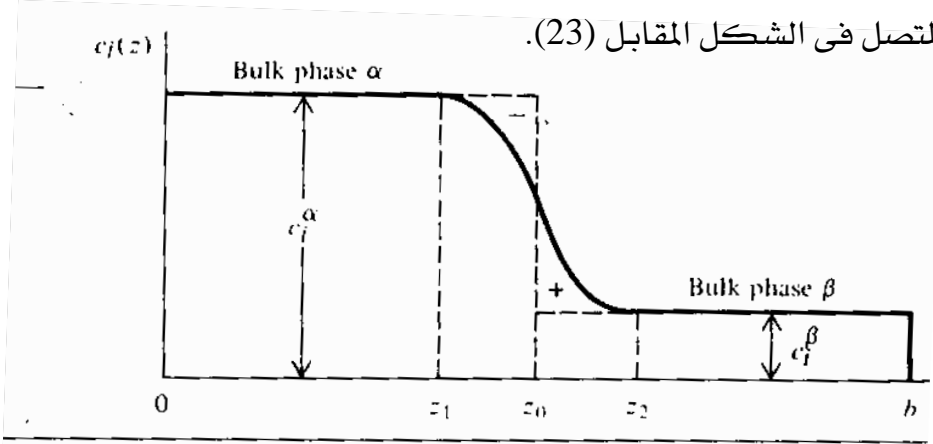
عدد المولات الكلى n_i للمكون i فى النظام نحصل عليه بجمع الكميات المتناهية فى الصغر dn_i لعدد الشرائح اللانهائى الذى تقطع إليه النظام. وهذا المجموع هو فى الحقيقة التكامل المحدود من 0 إلى b للمقدار

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

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

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

المتصل فى الشكل المقابل (23).



شكل (23)

التغير فى تركيز المكون (i) بتغير الإحداثى z

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

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

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

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

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

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

$$dq = TdS \text{ فإن } dq = TdS$$

فى نظام ثنائى الصنف تعطى المعادلة:

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

تعطى القيمة التالية:

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

لذا نجد أن :

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

للنظام مستوى بينى المفتوح يتطلب الأمر كتابة ما يلي:

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

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

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

التقسيم للنظام النموذج. وعند الإتزان فإن:

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

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

النظام.

التعبير (77) يصير عند الإتزان كالتالى:

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

وحيث أننا نستعمل المعادلة:

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

أو:

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

فلنظام مفتوح يتكون من صنفين عند الإتزان نحصل على المعادلة:

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

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

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

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

المعادلة (71) تعطى العلاقة التالية :

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

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

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

تعطى العلاقة التالية:

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

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

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

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

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

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

المعادلة رقم (81) هي معادلة صحيحة لأى حالة فى النظام.

التفاضل الكلى للعلاقة (81) يكون كالتالى :

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

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

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

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

الإفتراضية فى نموذج جيبس للنظام وهى:

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

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

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

والتي تسمى إيزوثيرم الإدمصاص لجبس.

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

التالية:

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

ويعبر إيزوثيرم الإدمصاص لجبس كالآتي

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

كما لوحظ حديثاً فإن $n_i^{\sigma,S}$ (وبالتالي $\Gamma_i^{\sigma,S}$) تعتمد على إختيار سطح

التقسيم وليست كميات مقاسة عملياً وللحصول على كميات لها معنى

فيزيائياً نختار سطح تقسيم معين ونرمز له بالرمز $\Gamma_i^{\sigma,S}$. سطح التقسيم

المختار هو ذلك السطح الذى يجعل n_i^σ (وبالتالي Γ_i^σ) يكون صفراً حيث

المكون (1) هو أحد المكونات للنظام وفى الغالب يكون هو المذيب.

نفرض أن $\Gamma_{i(1)}^\sigma$ هو الإدمصاص النسبى للمكون i بالنسبة للمكون (1).

يلاحظ أن قيمة $\Gamma_i^\sigma = n_i^\sigma / \hbar$ وذلك لسطح التقسيم الذى يجعل $n_i^\sigma = 0$.

نجد أن $\Gamma_{i(1)}$ هو دالة للقيم التالية C_i^α ، C_i^β ، C_1^α ، C_1^β ، n_i ، n_1 ،

\hbar والحجم v . جميع هذه القيم هى خواص مقاسة عملياً للنظام الحقيقى

ولا تعتمد على وضع سطح التقسيم الافتراضى. لذا كانت القيمة $\Gamma_{i(1)}$

تقاس عملياً. ولسطح التقسيم الذى يجعل n_i^σ ، Γ_i^σ صفراً فإن إيزوثيرم

الإدمصاص لجبس (85) يصير كالتالى:

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

كل القيم فى هذه المعادلة يمكن قياسها عملياً.

ومن التطبيقات الهامة لإيزوثيرم الإدمصاص لجبس على الأنظمة

المكونة من صنفين والذى فيه يكون تركيزات المكونات (1) ، (i) فى

الصنف β تكون صغيرة جداً عنها فى الصنف α بمعنى أن : $C_1^\alpha \gg$

C_1^β ، $C_i^\alpha \gg C_i^\beta$. الأمثلة على هذه الأنظمة تتضمن (a) نظام

السائل - البخار التي فيها المذيب (1) والمذاب (i) للصف α تكون غير ذائبة في الصف β . (b) نظام الصلب - السائل والتي فيها المذيب (1) والمذاب والمذاب (i) للسائل غير ذائبين في الصلب (هذه الحالة تكون هامة في الكيمياء الكهربائية). لهذه الأنظمة نجد أن:

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

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

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

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

على الأقل واحد من الصنفين إما أن يكون صلب أو سائل. ممكن

أن نسمى هذا الصنف α . فلهذا الصنف نطبق المعادلة التالية:

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

إعتماد الضغط على $u_2^{0,\alpha}$ يكون ضعيفاً للصف المكثف. ونجد

أن الشد السطحي يقاس في الغالب في وجود الهواء عند ضغط ثابت

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

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

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

$$a_2^\alpha = \gamma_{C,2} C_2^\alpha / C^\circ.$$

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

$$a_2^\alpha = C_2^\alpha / C^\circ.$$

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

وتعتبر المعادلة (89) كالتالى:

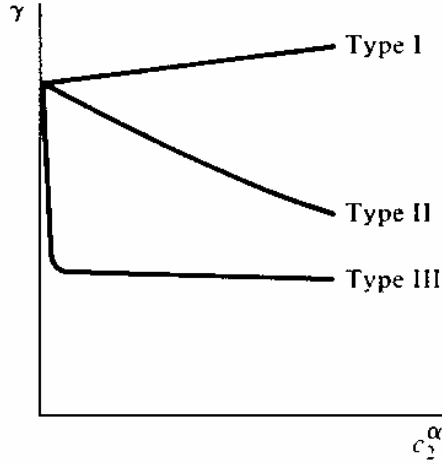
$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln(C_2^\alpha / C^\circ)} \right)_T \text{ binary syst., ideally dil.soln.} \quad (88)$$

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

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

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

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



(شكل 24) منحنيات توضح العلاقة بين الشد السطحي γ وتركيز المحلول المائى للمذاب

الأسئلة

- 1- أذكر التقنيات المستخدمة لتقدير أحجام وأشكال الجزيئات الكبيرة ؟
- 2- تكلم عن قياسات الضغط الأسموزي لتقدير الكتل المولارية للجزيئات الضخمة؟
- 3- إشرح الأسباب التي جعلت محاليل الجزيئات الضخمة غير مثالية وبين حساب حجم الإنحرافات ؟
- 4- أكتب عما يلي: حرارة تيتا - المحاليل أحادية التشتت - المحاليل عديدة التشتت - البولي إلكتروليتات - الديليزة ؟
- 5- قارن بين المتوسط العددي والمتوسط الكتلي للكتل المولارية ؟
- 6- تكلم عن تأثير دونان وإستنتج تعبيرات عن تأثير القوى الأيونية على الإتزان الأسموزي ؟
- 7- إشرح عملية الطرد المركزي الفوقى ووضح العلاقة بين سرعة الترسيب والأشكال والكتل المولارية للجزيئات الضخمة ؟
- 8- فسر كيفية الحصول على الكتل المولارية من حسابات الإتزان بالترسيب ؟
- 9- إشرح أساسيات وتطبيقات الإلكتروليتات وترويض الجبل ؟
- 10- عرف اللزوجة الذاتية، بين كيفية قياسها وإشرح معناها ؟
- 11- ناقش تطبيقات قياسات التشتت الضوئي لتحديد الأشكال والكتل المولارية للجزيئات الضخمة ؟
- 12- إشرح معنى المقاطع التالية: التركيب الأولي والثانوي والثالثي وإزالة الطبيعة للبروتينات ؟
- 13- أوصف التركيب الحلزوني العشوائي للجزيئات، إربط بين الحجم والتركيب للجزيء وإشرح دور الأنتروبي التركيبي ؟
- 14- صف طبيعة الروابط الببتيدية ودورها في تقدير التركيب الثانوي للبروتينات ؟

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

مسائل عامة على الكتاب

1- تحتوى معلق على عدد متساوى من الدقائق بأوزان جزيئية 10000 ، 20000. إحسب كلاً من \bar{M}_N ، \bar{M}_m . يحتوى معلق آخر على دقائق ذات كتل متساوية بأوزان جزيئية 10000 ، 20000. إحسب كلاً من \bar{M}_m ، \bar{M}_N ؟

2- القيم التالية حصلنا عليها للضغوط الأسموزية لمادة النيتروسيلولوز فى الأسيون عند 20°C ؟

C(g.dm ⁻³)	1.16	3.66	8.38	19.0
π (cm H ₂ O)	0.62	2.56	8.00	25.4

احسب القيمة المحدودة للنسبة π/C ومن ثم إحسب \bar{M}_N ؟

3- إشتق العالم هيوجين المعادلة التالية للضغط الأسموزى π لمحلول بوليمر كدالة لتركيز المذاب C_2 :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

إحسب الوزن الجزيئى ؟

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

18- إحسب نسبة المساهمة إلى الضغوط الأسموزية لواحد جرام / 100 cm³ من فيروس بشى ستنت ($M_r \approx 1.07 \times 10^7$). والهيموجلوبين
 $\text{Mr} \approx 66500$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ما هي قيمة Mr ؟

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

26- إحصب نصف القطر التآثيرى لجزئ الهيموجلوبين وذلك بدمج النتائج في المسألة السابقة بمعلومة لزوجة المحلول وهي :

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

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

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

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

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

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

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

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

على أساس المعلومات الواردة فى جدول (10) .

إحسب R.M.M. للبوليمر. ؟

31- إحسب نصف قطر الحركة التدويمية لـ (a) كرة صلبة نصف قطرها a ، (b) قضيب مستقيم طويل نصف قطره a وطول l .
وضح أنه فى حالة الكرة الصلبة يكون الحجم النوعى v_s ،

$$Rg/\text{nm} \approx 0.056902 \left\{ (v_s/\text{Cm}^3 \text{g}^{-1}) \text{Mr} \right\}^{1/2}$$

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

32- على أساس المعلومات الواردة فى المسألة وتعبير Rg للصلب الكروى المشتق فى المسألة (31). صنف الأصناف التالية على

أساس أنها شبيهة بالشكل الكروى أو الشكل القضيبى

	$\frac{\text{Mr}}{}$	$\frac{\text{Vs}/\text{cm}^3 \text{g}^{-1}}{}$	$\frac{\text{Measured Rg}/\text{nm}}{}$
Serum albumin	66×10^3	0.752	2.98
Bushy stunt virus	10.6×10^6	0.741	12.0
DNA	4×10^6	0.556	117.0

33- فى مذيّب الفورماميد وجد أن البولى (γ) - بنزيل - L -

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

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

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \ell}\right)_T = -\left(\frac{\partial t}{\partial T}\right)_\ell ,$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_T = -\left(\frac{\partial \ell}{\partial T}\right)_t$$

36- إستمراراً للتحليل الثرموديناميكى إستنتج المعادلة الحالة للمطاط:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \ell}\right)_T = t - T \left(\frac{\partial t}{\partial T}\right)_\ell$$

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

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

احسب التركيز الزيادة السطحية ؟

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

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

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

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

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

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

هى على التوالى كما يلى:

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

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

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

احسب تركيزات الزيادة السطحية عندما يكون التركيز

للمحلول فى الداخل هو 1 mol dm^{-3}

الملاحق Appendices

Appendix 1

Common prefixes used in the Metric Systems

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

Appendix 2

Physical Constants

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

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

Appendix 3

Activity coefficient γ or f of ions at different ionic strengths

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

Appendix 4

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

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

Appendix 5

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

Other units

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

Appendix 6

Conversion Factors for Electromagnetic Radiation.

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

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

Appendix 7

Summary of Mathematical Concepts used in chemistry.:

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

Logarithms :

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

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

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

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

Use of logarithms in chemistry : A few examples

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

It can be written as:

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

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

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

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

3. Rate laws in chemical kinetics

First order chemical reaction is given by

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

4. Entropy calculations for ideal gases

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

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

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

5. Stirling's approximation

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

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

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

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

Some other Mathematical Relations :

Exponentials :

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

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

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

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

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

Taylor's expansions

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

Differentiation :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

If

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

then

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

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

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

$$dE = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$dA = -SdT - PdV$$

$$dF = -SdT + VdP$$

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

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

Integration :

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

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

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

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

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

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

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

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

Integral calculus in chemistry :

Integral calculus is widely used in chemistry

A few examples are

(i) In thermodynamics :

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

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

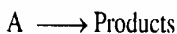
$$= P(v_2 - v_1)$$

$$W = P\Delta V$$

(2) In chemical kinetics :

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

For a first order chemical reactions



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

which on integration gives,

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

The solution of Quadratic Equations

Any quadratic equation can be expressed in the following form

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

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

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

Example: Solve the quadratic equation

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

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

$$x = \frac{-13 \pm \sqrt{(13)^2 - 4 \cdot 3 \cdot (-10)}}{2 \times 3}$$

$$= \frac{-13 \pm 17}{6}$$

The two roots are therefore,

$$x = \frac{-13+17}{6} \quad \text{and} \quad x = \frac{-13-17}{6}$$

$$= 0.67 \quad = -5$$

Appendix 8

Eutectic Mixtures

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

Components	Melting temperatures O_m	Composition of eutectic mixture % by mass	Eutectic temperature O_E
Sn	232	63.0	183
Pb	327	37.0	
Sn	232	91.0	198
Zn	420	9.0	
Bi	271	55.5	124
Pb	327	44.5	
Bi	271	60.0	146
Cd	321	40.0	
Cd	321	84.0	270
Zn	420	17.0	
Sn	232	99.2	227
Cu	1083	0.8	

Appendix 9

Composition of the Atmosphere

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

Table of atomic weights

<i>Element</i>	<i>Symbol</i>	<i>Atomic number</i>	<i>Atomic weight</i>
Actinium	Ac	89	(227)
Aluminium	Al	13	27.0
Americium	Am	95	(243)
Antimony	Sb	51	121.8
Argon	Ar	18	40.0
Arsenic	As	33	74.9
Astatine	At	85	(210)
Barium	Ba	56	137.3
Berkelium	Bk	97	(247)
Beryllium	Be	4	9.0
Bismuth	Bi	83	209.0
Boron	B	5	10.8
Bromine	Br	35	79.9
Cadmium	Cd	48	112.4
Calcium	Ca	20	40.1
Californium	Cf	98	40.1
Carbon	C	6	12.0
Cerium	Ce	58	140.1
Cesium	Cs	55	132.9
Chlorine	Cl	17	35.5
Chromium	Cr	24	52.0
Cobalt	Co	27	58.9
Copper	Cu	29	63.5
Curium	Cm	96	(247)
Dysprosium	Dy	66	162.5
Mercury	Hg	80	200.6
Molybdenum	Mo	42	95.9
Neodymium	Nd	60	144.2
Neon	Ne	10	20.2
Neptunium	Np	93	(237)
Nickel	Ni	28	58.7
Niobium	Nb	41	9.29
Nitrogen	N	7	14.0
Nobelium	No	102	(259)

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

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

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

المراجع

- Physical chemistry of surfaces.** A.W. Adamson; Wiley, New York, **1976**.
- Colloid science.** A.E. Alexander and P. Johnson; Clarendon Press, Oxford, **1949**.
- The dynamical character of a sorption.** J. de Boer; Clarendon Press, Oxford, **1953**.
- The structure and action of proteins.** R.E. Dickerson and I. Geiss; Benjamin, Menlo Park, **1969**.
- Physical biochemistry.** K. E. van Holde; Prentice-Hall, Englewood Cliffs, **1971**.
- Physical biochemistry.** D. Freifelder; W. H. Freeman, San Francisco, **1976**.
- Basic physical chemistry for the life sciences.** V.R. Williams, W.L. Mattice, and H.B. Williams; W.H. Freeman, San Francisco, **1978**.
- Principles and problems in physical chemistry for biochemists (2nd edn),** N.C. Price, and R.A. Dwek; Clarendon Press, Oxford, **1979**.
- Biochemistry.** L. Stryer; W.H. Freeman, San Francisco, **1981**.
- Physical chemistry of macromolecules.** C. Tanford; Wiley, New York, **1961**.
- Principles of polymer chemistry.** P. Flory; Cornell University Press, **1953**.
- The handbook of biochemistry.** H. Sober (ed); Chemical Rubber Co., Cleveland, **1968**.
- Principles of polymer chemistry,** Brivi, rijski – Beer Ulock 2 Moscow (1975).
