

الفصل السادس

الحركية الكيميائية و التحفيز

تدرس الحركية الكيميائية سرعة حدوث التفاعلات الكيميائية وتأثير مختلف العوامل عليها. وتلقي الضوء على آلية حدوث هذه التفاعلات مبينة المراحل المختلفة التي تمر بها المواد المتفاعلة أثناء تحولها إلى نواتج التفاعل. تستعمل عبارة سرعة التفاعل لوصف السرعة التي يحدث بها التفاعل الكيميائي، فمثلاً، تدل التجربة على أن معظم التفاعلات الكيميائية تتوقف عن الحدوث قبل أن تستهلك المواد الأصلية كلية أو واحدة منها على الأقل، وتدل أيضاً على وجود تفاعلات كيميائية سريعة جداً، تنتهي عملياً لحظة بدء التفاعل، وعلى وجود تفاعلات بطيئة جداً تحتاج إلى عدد من السنوات أو القرون كي تنتهي. وهناك تفاعلات كيميائية تقع في المجال بين الحالتين الحديتين المذكورتين. وتستعمل عبارة آلية التفاعل لوصف التفاعلات المرحلية المتتالية التي يحدث وفقها التحول الكلي، ولا يلاحظ في معظم التفاعلات الكيميائية إلا المواد المتفاعلة والمواد الناتجة عن التفاعل، أي لا يلاحظ إلا التفاعل النهائي، بالرغم من أن هذا التفاعل النهائي يمثل بصورة عامة مجموع جميع التحولات الحادثة. ويمكن أن يتألف التحول من عدة تفاعلات متعاقبة يؤلف كل منها مرحلة خاصة في تشكيل النواتج النهائية.

ومن أجل أن نكون قادرين على التحكم بسرعة تفاعل معين لاستخدامه في تحضير بعض المواد المفيدة من الناحية الصناعية بشكل اقتصادي لا بد من دراسة ومعرفة العوامل التي تؤثر على سرعة هذا التفاعل مثل طبيعة المواد المتفاعلة وتركيزها ودرجة الحرارة والحفز الذي يمكن استخدامه، وسوف نقلق الضوء على دور كل واحد منها في هذا الفصل. والجدير بالذكر أن الدراسات

الحركية التي تجرى على سرعة التفاعل تعطي فهما" أعمق وأدق لآلية التفاعل. فكلما تعرف الكيميائيون والمهندسون الكيميائيون على حالة التوازن وسرعة التفاعل وأليته كلما استطاعوا ضبط مسار التفاعل للحصول على المواد الناتجة التي يريدونها، وبالكميات المطلوبة وبالطرق الاقتصادية المناسبة.

٦-١-١ - المفاهيم الأساسية في الحركة الكيميائية

٦-١-١-١ - سرعة التفاعل

سرعة التفاعل الكيميائي هي، بالتعريف عدد المولات الغرامية الناتجة أو المتفاعلة، من مادة ما، في واحدة الحجم خلال واحدة الزمن، لذلك فهي من وجهة النظر الرياضية ليست إلا مشتق تركيز المادة بالنسبة إلى الزمن. إذاً سرعة التفاعل الكيميائي بشكل عام بالنسبة إلى أي من مواد المتفاعلة أو نواتجه، تساوي رياضياً :

$$v_i = \pm \frac{dC_i}{dt} \quad \dots(6-1)$$

أي أن هذه السرعة (v_i) تمثل معدل تغير تركيز المادة (i) خلال فترة زمنية (dt) غير متناهية في الصغر. وبما أن السرعة موجبة دوماً بينما تراكيز المواد الأصلية تتناقص مع مرور زمن حدوث التفاعل وتزداد تراكيز نواتج التفاعل أثناء ذلك، فلقد وضعت الإشارة المزدوجة (\pm) في الطرف الأيمن من العلاقة (6-1): الإشارة (-) من أجل المواد الأصلية و الإشارة (+) من أجل نواتج التفاعل.

مثلاً، نكتب سرعة التفاعل التالي:



بالنسبة لكل مادة من المزيج التفاعلي بالشكل التالي:

$$v_B = -\frac{dC_B}{dt} \quad \text{و} \quad v_A = -\frac{dC_A}{dt} \quad \dots(6-3)$$

$$v_D = + \frac{dC_D}{dt} \quad \text{و} \quad v_c = + \frac{dC_C}{dt}$$

حيث :

v_B و v_A تمثلان سرعتي استهلاك المادتين A و B ، أما v_C و v_D فتمثلان سرعتي تشكل المادتين C و D على التوالي. وبما أن أمثال التفاعل قد لا تكون متساوية، أي:

$$a \neq b \neq c \neq d \quad \dots(6-4)$$

فإن قيمة سرعة التفاعل تختلف باختلاف المادة المدروسة، لهذا السبب اتفق على أن سرعة التفاعل تساوي تغير تركيز أي مادة من مواد التفاعل في وحدة الزمن مقسوماً على أمثالها في التفاعل. وبذلك يمكن أن تكتب سرعة التفاعل السابق، وفقاً لقانون النسب المحددة للتفاعلات الكيميائية المعروف بقانون بروست Proust (1799)، بالشكل التالي:

$$v = -\frac{1}{a} \cdot \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{dC_B}{dt} = +\frac{1}{c} \cdot \frac{dC_C}{dt} = +\frac{1}{d} \cdot \frac{dC_D}{dt} \quad \dots(6-5)$$

بتعويض مجموعة العلاقات (6-3) بقيمها في العلاقة (6-5)، ينتج:

$$v = \frac{v_A}{a} = \frac{v_B}{b} = \frac{v_C}{c} = \frac{v_D}{d} \quad \dots(6-6)$$

إذاً، ترتبط تغيرات تراكيز المواد المشاركة في معادلة التفاعل (6-2) فيما بينها بعلاقات بسيطة تسمح بتقدير التغير الكلي لحالة جملة مادية يحدث فيها تفاعل كيميائي عندما يكون ممكناً تعيين مقدار تغير تركيز واحدة فقط من المواد المتفاعلة أو الناتجة بدلالة الزمن. كما تدل العلاقة (6-6) أن سرعة التفاعل الكيميائي بالنسبة إلى واحدة من المواد المشتركة فيه (مثلاً: v_A) تختلف في الحالة العامة عن سرعته بالنسبة إلى المواد الأخرى الداخلة في معادلة التفاعل، ولا تتساوى هذه السرعات إلا عندما تكون أمثال التفاعل متساوية.

٦-١-٢- مفهوم آلية التفاعل

كثير من التفاعلات الكيميائية التي تتبع قوانين سرعة بسيطة كالتالي كنا بصدد نقاشها، في الواقع، تتم عبر سلسلة من الخطوات. تدعى هذه الخطوات تفاعلات ابتدائية لأنها لا يمكن أن تخضع لمزيد من التحليل لتعطي تفاعلات كيميائية أبسط. يدعى التالي التفاعلات الابتدائية، الذي يؤدي مجمله إلى التفاعل الكلي، آلية التفاعل. إذاً تتضمن آلية التفاعل عدة تفاعلات أساسية تجري تباعاً أو تكون متوافقة، وتحتوي هذه التفاعلات الأساسية، بالإضافة إلى الأجسام البدائية والنهائية، أجسام كيميائية وسيطة (جزيئات، شوارد، ذرات، جذورا"حررة). والآلية هي فرضية تخص الخطوات الابتدائية التي يحصل عبرها التفاعل. وأحياناً يمكن دراسة الخطوات الابتدائية كلاً على حدة. ولكن الدليل على الآلية يكون عادة غير مباشر، وهناك دائماً احتمال وجود آلية مختلفة تتوافق مع جميع الحقائق المتوفرة عن حركية التفاعل وهي في اتفاق أفضل مع الحقائق الأخرى عن المتفاعلات والمركبات المتوسطة المتضمنة في التفاعل. وغالباً ما يكون ممكناً استنباط عدة آليات تتوافق مع قانون السرعة التجريبي. ويمكن التعرف إلى بعض هذه الآليات بالاستناد إلى معطيات لا علاقة لها بالحركية. فمثلاً يمكن استعمال المطيافية الضوئية ومطياف الكتلة لتحري وجود المركبات المتوسطة كما يمكن استعمال المركبات الموسومة نظيرياً لتتبع مسار الذرات في التفاعل.

٦-٢- العوامل المؤثرة على سرعة التفاعل

٦-٢-١- طبيعة المواد المتفاعلة

تعتمد سرعة التفاعلات الكيميائية على الصفات الكيميائية والحالات الفيزيائية للمواد المتفاعلة، فلو كان لدينا على سبيل المثال ثلاث قطع من معادن الصوديوم والزنك والقصدير لها نفس الحجم والشكل ووضعنا كل قطعة في

محلول من حمض كلور الماء له نفس التركيز فإننا نجد أن قطعة الصوديوم تتفاعل بشدة، أما قطعة الزنك فسوف يكون تفاعلها بمعدل أقل. وبالنسبة لقطعة القصدير فإنها سوف تتفاعل ببطء شديد جدا". وتعتبر الحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة مهمة جدا" لتحديد فعاليتها فالفسفور الأبيض والفسفور الأحمر يمثلان شكلين مختلفين من عنصر الفوسفور في الحالة الصلبة، ولكنهما يختلفان في الفعالية عندما يتعرضان للهواء الجوي. فالفسفور الأبيض يتوهج بمجرد تعرضه للأكسجين في الهواء الجوي أما الفوسفور الأحمر فعلى العكس من ذلك حيث يمكن أن يبقى معرضا للهواء لمدة طويلة من الزمن دون أن يتوهج. من ناحية أخرى، نعلم أن تفاعل غاز الأكسجين مع كل من غاز أول أكسيد الآزوت وغاز الهيدروجين في درجة الحرارة $20C^0$ يتم على النحو التالي:



تبين الدراسات التجريبية أن التفاعل الأول يتم بسرعة أكبر بكثير من سرعة التفاعل الثاني رغم أن تناقص كمون جيبس في التفاعل الأول أقل بكثير من كمونه في التفاعل الثاني. وهذا يشير إلى عدم وجود علاقة بين مقدار تغير كمون جيبس في تفاعل كيميائي وسرعة هذا التفاعل. تشترك في كل من التفاعلين السابقين جزيئة واحدة من الأكسجين، لذلك لا يمكن تفسير ما سبق إلا بالتباين في طبيعة المادتين المتفاعلتين (H_2 و NO) مع الأوكسجين. هذا يعني أن جزيئة الغاز (NO) أكثر فعالية من جزيئة الغاز (H_2) عند تفاعلها مع الأكسجين في الشروط نفسها. ذلك يكافئ القول أن جزيئة الهيدروجين الغازي أكثر خمولية كيميائية بالنسبة إلى غاز الأكسجين من خمولية جزيئة غاز أول أكسيد الآزوت بالنسبة إلى غاز الأكسجين. لكن التفاعل الكيميائي هو في المحصلة روابط متحطمة في جزيئات المواد المتفاعلة و روابط جديدة تتشكل في مجرى التفاعل الكيميائي عند ظهور نواتجه ، لذلك كلما كانت الروابط في

جزيئات المواد المتفاعلة قوية كان تحطيمها صعباً وكان تفاعلها بالتالي صعباً أيضاً" ، إذاً: تتعلق سرعة التفاعل الكيميائي بطبيعة المواد المتفاعلة. إن تحطيم الروابط في جزيئات المواد المتفاعلة يتطلب استهلاك مقدار من الطاقة تسمى طاقة التفعيل **Activation energy**، ويتم التفاعل بسهولة كلما كانت طاقة تفعيل موده الأصلية صغيرة. ولما كانت جزيئة الهيدروجين أكثر ثباتاً (خمولية) من جزيئة أكسيد الأزوت عند تفاعلها مع الأكسجين في درجة الحرارة $20C^0$ ، فإن الطاقة اللازمة لتحطيم الرابطة بين ذرتي الهيدروجين أكبر بكثير من الطاقة اللازمة لتحطيم الرابطة بين ذرتي جزيئة أول أكسيد الأزوت . إذاً يمكن تفسير الخمولية الكيميائية للمواد استناداً إلى طاقة تفعيلها.

٦-٢-٢-٦ - تأثير التركيز

تعتمد سرعة التفاعل v في درجة حرارة ثابتة، على تراكيز كل من المواد المتفاعلة والناجمة عن التفاعل، ويمكن أن نعلم أيضاً على الوسائط والمثبطات، ولكن سنهمل هذا في الوقت الحاضر. فمثلاً إذا كان التفاعل (6-2) يسير للانتهاء إلى جهة اليمين، فسرعته تعطى بالعلاقة:

$$v = kC_A^{n_1} C_B^{n_2} \quad \dots(6-7)$$

يشير ثابت التناسب (k) إلى واحد من أهم المقادير الفيزيائية المميزة للتفاعل الكيميائي والمعروف بثابت سرعة التفاعل. تدل القوتان (n_1 و n_2) إلى عددين مناسبين ينبغي رفع تركيز المادتين A و B على الترتيب إليهما كي تتوافق معادلة السرعة (6-7) مع القيم التجريبية لسرعة التفاعل. يعرف العدد (n_1) بمرتبة التفاعل بالنسبة للمادة المتفاعلة (A) والعدد (n_2) بمرتبه بالنسبة إلى المادة (B). يسمى مجموع هذين العددين ($n = n_1 + n_2$) بالمرتبة الكلية للتفاعل أو بمرتبه فقط. تجدر الملاحظة أن n_1 و n_2 ليست الأعداد الستوكيومترية في المعادلة الكيميائية الموزنة، بل ينبغي تعيينها من تجارب السرعة. وليس من

الضروري أن تكون المرتبة عدداً صحيحاً، بل يمكن أن تكون كسرية أو سالبة وذلك إذا تناسبت سرعة التفاعل عكساً مع تركيز واحدة من المواد المتفاعلة. وبغية تسهيل الدراسة اللاحقة، نفرض دوماً أن أمثال التفاعل، أي (a) و (b) في معادلة التفاعل (6-2)، مطابقة لمرتبتي معادلته (n₁ و n₂) بالنسبة للمادتين A و B على التوالي. أي تكتب علاقة السرعة للتفاعل المذكور بالشكل:

$$v = kC_A^a C_B^b \quad \dots(6-8)$$

غالباً ما تكون معادلة السرعة أكثر تعقيداً من المعادلة (6-8) فمثلاً يمكن أن تتأثر سرعة التفاعل بالنواتج، حتى في الحالة التي يمضي فيها التفاعل بشكل أساسي إلى الانتهاء. وقد يكون من الضروري إدخال تركيز الحفاز أو المثبط في معادلة السرعة. كذلك إذا كان ممكناً للتفاعل أن يحدث وفق مسارين، أحدهما مثلاً بحفاز والآخر بدونه، فسوف تكون معادلة السرعة مؤلفة من مجموع حدين، حد لكل مسار. وتضم المعادلة الكاملة لسرعة تفاعل عكوس حدوداً موجبة وأخرى سالبة، وعندما تجعل السرعة مساوية للصفر يتم الحصول على علاقة ثابت التوازن.

٦-٢-٣- تأثير الزمن

تتناقص تراكيز المواد المتفاعلة مع مرور الزمن نتيجة تحول قسم منها إلى نواتج التفاعل. لذلك تتناقص سرعة التفاعل الكيميائي مع مرور الزمن. ومن هنا نستنتج أن التفاعل الكيميائي يأخذ سرعة عظمى لحظة بدايته، وذلك عند شروط محددة طوال فترة حدوثه، ونستنتج من ذلك أن سرعة التفاعل الكيميائي في لحظة ما تختلف عنها في لحظة أخرى.

٦-٢-٤- تأثير درجة الحرارة

لقد وجد تجريبياً أن سرعة التفاعلات الكيميائية تزداد غالباً بازياد درجة الحرارة. غير أن ذلك لا يمنع حدوث بعض التفاعلات التي تتناقص سرعتها مع ازدياد درجة الحرارة، حيث تلاحظ هذه الظاهرة عند إمكانية حدوث التفاعل الكيميائي في اتجاهين متعاكسين حيث تزداد سرعة عودة نواتج التفاعل إلى المواد الأصلية بازياد درجة الحرارة أكثر من ازدياد سرعة تحول المواد المتفاعلة الأصلية إلى نواتج التفاعل، بحيث يبدو التفاعل الكلي وكأن سرعته الإجمالية تتناقص بازياد درجة الحرارة.

وبما أن تغير درجة الحرارة لا يؤثر على كميات المواد المتفاعلة أي على تركيزها، فإن تغير سرعة التفاعل الكيميائي (العام) المعبر عنه بالعلاقة (6-2) ينجم عن تغير قيمة ثابتها (k) فقط. لقد أوجد الباحثون علاقات تجريبية مختلفة تبين تغير سرعة التفاعل بتغير درجة الحرارة، إلا أن أفضل تعبير لتأثير درجة الحرارة على سرعة تفاعل ما هو علاقة آرينوس $Arrehenius$ (١٨٨٩) والتي تسمى باسمه، وهي تعطى بالشكل:

$$k = A.e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \dots(6-9)$$

حيث: k - ثابت سرعة التفاعل ووحداته تتعلق بمرتبة التفاعل.

A - ثابت التواتر وله نفس وحدات ثابت السرعة.

E_a - طاقة التفعيل (التشيط) ووحداتها ($K.cal.mol^{-1}$)

أو ($KJ.mol^{-1}$).

T - درجة الحرارة المطلقة.

R - ثابتة الغازات العامة.

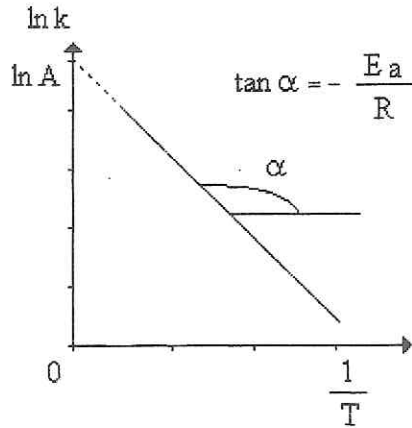
يمكن كتابة العلاقة السابقة (6-9) بالشكل اللوغاريتمي التالي:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \dots(6-10)$$

تمكننا هذه العلاقة من حساب قيمة طاقة التفعيل وذلك بعد معرفة قيمة ثابت السرعة عند درجتين مختلفتين من الحرارة، فإذا كان k_1 و k_2 قيمتي ثابت السرعة عند الدرجتين T_1 و T_2 ينتج:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \dots(6-11)$$

كما يمكن إيجاد قيمة طاقة التفعيل بيانياً وذلك برسم العلاقة (6-10) بين $(\ln k)$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة $\left(\frac{1}{T}\right)$ ، حيث ينتج خط مستقيم ميله يساوي $\left(-\frac{E_a}{R}\right)$ وتقاطعه مع محور $(\ln k)$ عبارة عن $(\ln A)$ ، والشكل التالي يوضح ذلك:



الشكل (6-1) العلاقة بين ثابت السرعة و درجة الحرارة (علاقة آرينوس)

٦-٢-٥- تأثير الحفازات

تطلق تسمية الحفز على ظاهرة تغير سرعة التفاعل الكيميائي أو إثارتها، التي تحدث تحت تأثير بعض المواد المسماة بالحفازات (catalysts). وهذه المواد تشترك في عملية التفاعل وتبقى حتى نهاية التفاعل دون أن يطرأ عليها أي تغيير من الناحية الكيميائية. وغالبا ما يكون مقدار ضئيل جدا فقط

من الحفاز كافيا" لإسراع التفاعل . مثلا" ، يكفي غرام واحد من خميرة الانفرتاز Invertase لحلمهة ٢٠٠ كغ من السكروروز. من ناحية ثانية وكما هو معروف، إن تأثير الحفازات يمكن أن يكون شديدا" جدا" إذ يمكن أن تتغير سرعة التفاعل ملايين المرات أو أكثر سواء أكان ذلك في هذا الاتجاه أو ذاك، وقد تثار تحت تأثير الحفازات التفاعلات التي لا تحدث عمليا" بدونها في شروط محددة.

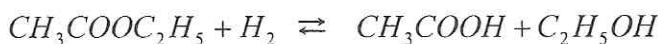
على الرغم من أن الحفاز لا يمثل في معادلة التفاعل الأساسية فإنه يتدخل في إحدى مراحل التفاعل ليخرج في مرحلة لاحقة كما هو، وبذلك فإن الحفاز لا يحمل أية طاقة وعندما يخرج لا يغير بأي شكل الشروط الترموديناميكية للتفاعل وبالتالي فإن فعل الحفاز هو فعل حركي بحت مما ينتج عنه ما يلي:

أ- إذا كانت الحسابات الترموديناميكية تتوقع عدم إمكانية حدوث تفاعل ما فإنه لا جدوى من البحث عن أي حفاز لأن التفاعل لا يمكن له أن يتم.

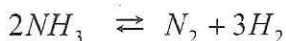
ب- إذا أخذنا الجملة الكيميائية S القابلة ترموديناميكيا" للتحويل إلى S' وإذا كانت سرعة التحويل (سرعة التفاعل) بطيئة جدا" فإن الجملة الكيميائية تبقى في الحالة S وهي حالة قليلة الثبات. مما يبدو معه أن التفاعل لا يحدث و لكن إذا أضيف حفاز مناسب إلى هذه الجملة فأن التفاعل يحدث بشكل تام و سريع نسبيا". نذكر مثلا" لذلك حلمهة السكروروز التي لا تحدث في درجة الحرارة العادية، و بغياب الحفاز ، ولكن إذا أضيف الحفاز المناسب فأن التفاعل يتم.

ج- في حالات التفاعلات العكوسة فإن التوازن يحصل سواء أضيف الحفاز أم لم يضاف، ولكن ضرورة إضافته تأتي للتسريع في الوصول إلى حالة التوازن، وبمعنى آخر لإنقاص الزمن اللازم للوصول إلى هذا التوازن. مثال تفاعل حلمهة استر خلات الايتيل الذي يتأثر بتغير درجة الحرارة حيث تكون سرعة التفاعل بنسبة (1/2000) مرة عندما تتغير درجة الحرارة من (8°C ← 2000°C) وعلى الرغم من أن الحلمهة تصبح كاملة بدرجة حرارة (100°C!) وخلال ثلاثة أيام. إلا أنه يمكن الوصول إلى النتيجة نفسها وخلال بضع ساعات فقط وذلك إذا

أجري التفاعل في وسط حمضي قوي H^+ .



نشير أيضا" إلى أن الحديد يلعب دور الحفاز وذلك في تفاعل تشرّد النشادر واصطناعه:



وعليه فإن الحفاز يؤثر على التفاعلين المتعاكسين بالطريقة نفسها.

لقد اصطلح على اعتبار التحفيز موجب عندما يزيد الحفاز سرعة التفاعل وعلى اعتبارها سالبة عندما ينقص الحفاز سرعة التفاعل. وغالبا" ما يعود سبب التأثير المبطيء عند الحفازات السالبة إلى أنها تخفض فعالية الحفازات الموجبة حيث أنها تسممها.

يضم مفهوم الحفازات عددا" من الظواهر التي تختلف فيما بينها أحيانا اختلافا" شديدا" من حيث شكل (آلية) تأثير الحفازات. ففي التفاعلات السلسلة مثلا" تسهل الحفازات الموجبة ظهور السلاسل، وأما الحفازات السالبة فهي تؤثر على التفاعلات السلسلية عن طريق قطع السلاسل. كما هو الحال بالنسبة إلى نواتج تفكك رابع إيتيل الرصاص أو كربونيل الحديد اللذين يضافان إلى بنزين المحركات للتخفيض من إمكانية حدوث انفجارات سابقة لأوانها في اسطوانة المحرك. وفي بعض التفاعلات الأخرى يستطيع الحفاز أن يشكل مع إحدى المواد المتفاعلة مركبا" وسطيا" تتشكل عن طريقه نواتج التفاعل النهائية بصورة أسهل أي بطاقة تنشيط أقل.

تصنف عمليات الحفز بشكل عام إلى نوعين وهما الحفز المتجانس **homogeneous catalysis** حيث تنتمي إلى هذا النوع من التحفيز، التفاعلات التي يشكل فيها الحفاز مع المواد المتفاعلة والنتيجة عن التفاعل طورا" واحدا" فقط. (مثال: حلمة السكروروز في محلول مائي وبوجود حمض (H^+) كحفاز أو بوجود خميرة الدياستاز **Diastase** أو الأنفرتاز **Invertase** وفي كلتا الحالتين يكون الحفاز المتجانس موجبا" حيث يسرع التفاعل أما عند تصنيع هيدروبروم البروم (HBr) بدءا" من الهيدروجين (H_2) والبروم (Br_2) فإن وجود آثار من

اليود ينقص من سرعة هذا التصنيع ولهذا يعد اليود في هذه الحالة حفازا" (سالبيا). والحفز غير المتجانس **heterogeneous catalysis** وفيها يشكل الحفاز والمواد المتفاعلة أكثر من طور وغالبا" ما يوجد الحفاز بشكل صلب حيث يشكل طورا" مميزا" ضمن وسط التفاعل، والأمثلة على هذا النوع من الحفازات متنوعة، فالماء الأكسجيني يتخرب بالبرودة وبوجود ثاني أكسيد المنغيز (MnO_2) أو بوجود أكسيد النحاس (CuO).

٦-٣- نظرية التصادمات

تتم التحولات الكيميائية إثر التصادمات بين جزيئات المواد المتفاعلة. ولما كانت الجزيئات تتحرك بسرعات كبيرة جدا" وعددها كبير للغاية، فإن عدد التصادمات بين جزيئات المواد المتفاعلة في وحدة الحجم خلال واحدة الزمن كبير جدا" بل لا متناه في الكبر. وإذا قاد كل من هذه التصادمات إلى تحول كيميائي، انتهى كل تفاعل كيميائي خلال جزء من الثانية، وبالتالي يجب أن تكون التفاعلات الكيميائية جميعها سريعة للغاية وبحيث لا يمكن قياس سرعتها. وهذا يعارض الحقائق التجريبية التي تؤكد أن لكل تفاعل كيميائي سرعة محددة قابلة للقياس عند شروط معينة وأن هناك تفاعلات سريعة وتفاعلات بطيئة. ولا يمكن إزالة هذا التعارض إلا بقبول أن التصادم بين جزيئين شرط لابد منه لتفاعلهما لكن حدوثه لا يؤدي بالضرورة إلى حصول التفاعل الكيميائي بينهما. إذاً، يجب على الجزيئات المتحولة كيميائيا" أن تتمتع لحظة تصادمها بخواص ترموديناميكية محددة لا تتمتع بها الجزيئات المتصادمة الأخرى.

ووفقا" لنظريات التحريك الكيميائي، تتحول المواد المتفاعلة إلى نواتج التفاعل عندما تصبح طاقتها لحظة التصادم أكبر من قيمة معينة تسمى طاقة التفعيل (E_a). وهكذا نجد أن التفاعلات السريعة هي تفاعلات طاقة تفعيلها صغيرة والتفاعلات البطيئة هي تفاعلات طاقة تفعيلها كبيرة. ومن الواضح أنه يمكن

بسهولة تفسير تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية بدءاً من نظرية التصادمات المذكورة آنفاً وأيضاً علاقة سرعة التفاعل الكيميائي بتركيز المواد المتفاعلة.

٦-٤-٤ - تعيين مرتبة التفاعل

ذكرنا سابقاً أن الكيمياء الحركية الوصفية تدرس التحول الكلي للمواد المتفاعلة دون الاهتمام بآليته، كما تصف النتيجة الكمية لجميع مراحلها ولجميع التبدلات الطارئة على المواد المتفاعلة أثناء التفاعل. إذاً، تدرس الكيمياء الحركية الوصفية النتيجة النهائية للتفاعل بشكل عام. فالمهمة الأساسية للكيمياء الحركية الوصفية تكمن في وضع المعادلة الرياضية اللازمة والضرورية لحساب سرعة التفاعل، أي المعادلة التي تسمح في أي لحظة كانت، حساب سرعة التفاعل تبعاً للتركيز. من هنا نرى ضرورة تحديد مرتبة التفاعل بالنسبة إلى كل من المواد المتفاعلة كي يصار بعدئذ إلى وضع المعادلة التفاضلية لسرعة التفاعل في شكلها النهائي ومن ثم مكاملتها. لذلك فإن وضع المعادلة الحركية ليس سوى مسألة فيزيائية كيميائية تتطلب معرفة مرتبة التفاعل في حين أن مكاملة المعادلة التفاضلية للسرعة ليست سوى مسألة رياضية بحتة. بغية وضع المعادلة التفاضلية لسرعة التفاعل يجب تعيين العلاقة التجريبية لتركيز واحدة من المواد المتفاعلة بدلالة الزمن أي يجب رسم المخطط البياني في الإحداثيات: تركيز - زمن، ومن ثم يصار إلى حساب مرتبة التفاعل بوحدة من الطرق الثلاث التالية:

٦-٤-١ - الطريقة التفاضلية (طريقة فانت هوف Van't Hoff)

تؤخذ المواد المتفاعلة بتركيز أولية متساوية، ثم تعين سرعة التفاعل في لحظتين مختلفتين:

$$v_2 = -\frac{dC_2}{dt} = k.C_2^n \quad \text{و} \quad v_1 = -\frac{dC_1}{dt} = k.C_1^n$$

حيث C_1 و C_2 تركيز المواد المتفاعلة في اللحظتين t_1 و t_2 على التوالي. إذاً:

$$n = \frac{\ln v_1 - \ln v_2}{\ln C_1 - \ln C_2} \quad \dots(6-12)$$

نتعين سرعة التفاعل من المخطط البياني الممثل لتغيرات تراكيز المواد المتفاعلة مع الزمن.

٦-٤-٢- طريقة زمن نصف التحول

زمن نصف التحول Half-Live Period هو، بالتعريف، الزمن اللازم

كي يتناقص تركيز المادة المتفاعلة إلى نصف قيمته الأصلية.

تختلف علاقة زمن نصف التحول مع التركيز الأولي للمواد المختلفة تبعاً لمرتبة التفاعلات الكيميائية المدروسة. فلنحاول كشف شكل هذه العلاقة في التفاعلات المختلفة. فمثلاً، تكتب معادلة سرعة التفاعلات من المرتبة الأولى على النحو التالي:

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

حيث (a) التركيز الأولي للمادة المتفاعلة أي تركيزها في اللحظة $(t=0)$ أما المقدار (x) فيمثل المقدار المتفكك من المادة الأصلية خلال فترة من الزمن (t) مقدره بالثواني أو الدقائق أو الساعات. فإذا انتبهنا إلى أنه في اللحظة $(t=0)$ كان $(x=0)$ أعطت مكاملة العلاقة الأخيرة ما يلي:

$$k = \frac{2,303}{t} \log\left(\frac{a}{a-x}\right) \quad \dots(6-13)$$

تعطي هذه العلاقة معادلة ثابت سرعة التفاعلات الكيميائية من المرتبة الأولى.

بيد أنه في اللحظة $(t=t_{1/2})$ يكون $(x = \frac{a}{2})$ ، إذاً:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{2,303}{k} \log 2 \quad \dots(6-14)$$

لذلك لا يتعلق زمن نصف التحول بالتركيز الأولي للمادة المتفاعلة في التفاعلات من المرتبة الأولى.

لدراسة التفاعلات من المرتبة ($n > 1$) نفرض أن المواد الأصلية أخذت بتركيز أولية متساوية. في هذه الحالة، تكون معادلة سرعة التفاعل من الشكل:

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

وبالتالي:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)a^{n-1}} \quad \dots(6-15)$$

وبما أن المرتبة (n) ثابتة في التفاعل الواحد، فعند تركيزين أوليين (a') و (a'') يكون:

$$n = \frac{\log(t'_{1/2}) - \log(t''_{1/2})}{\log(a'') - \log(a')} + 1 \quad \dots(6-16)$$

وهكذا، عند تعيين زمن نصف التحول في تركيزين أوليين مختلفين بواسطة المخططات البيانية التجريبية: تركيز - زمن ، وبمساعدة العلاقة السابقة (6-16) يمكن حساب مرتبة التفاعل.

٦-٤-٣ - الطريقة التكاملية (طريقة أوستفالد Ostwald)

تعتمد طريقة أوستفالد على تعيين مرتبة التفاعل بالنسبة إلى كل مادة من المواد المتفاعلة ثم اعتبار مجموع هذه المراتب مرتبة كلية للتفاعل. فمثلاً، إذا تفاعلات المواد (A) و (B) و (D) فيما بينها ، كان:

$$\frac{dx}{dt} = k[A]^a[B]^b[D]^d$$

حيث (a) و (b) و (d) مرتبة التفاعل الحاصل بين المواد الثلاثة لكل من (A) و (B) و (D) على الترتيب. يتم تعيين مرتبة التفاعل (a) بالنسبة للمادة (A) عند تراكيز كبيرة جداً للمادتين (B) و (D) وذلك وفق الطريقتين السابقتين ومن

ثم يتم تعيين المرتبة (b) بالنسبة للمادة (B) عند وجود المادتين (A) و (D) بكميات كبيرة وأخيراً يتم تعيين المرتبة (d) بالنسبة للمادة (D) عند تراكيز كبيرة للغاية للمادتين (A) و (B). وبما أن فرضية تراكيز جميع المواد المتفاعلة، ما عدا واحدة منها فقط، كبيرة جداً، تسمح باعتبار تراكيز هذه المواد ثابتة أثناء التفاعل، فإن هذه الطريقة ذات أهمية كبيرة جداً في التحولات الصناعية التي تجري عادة في محاليل شديدة التمديد.

٦-٥- طرق تحديد تركيب مزيج ما

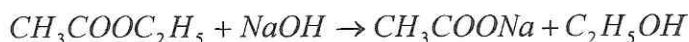
ينبغي عند تحديد مرتبة التفاعل بأي من الطرق السابقة تعيين مقدار تغير تركيز واحدة من المواد المتفاعلة الأصلية أو الناتجة عن التفاعل تبعاً للزمن بدءاً من القياسات التجريبية الدقيقة. يمكن تعيين مقدار تغير تراكيز المواد المتفاعلة مع الزمن بطرق التحليل الكهربائي المعروفة أو بالطرق الفيزيائية والكيميائية المختلفة.

٦-٥-١- الطرق الكيميائية

يعتمد المبدأ الأساسي لهذه الطرق على التحليل الكيميائي لعدة عينات صغيرة تؤخذ في فترات مختلفة أثناء التفاعل. ولكن مهما كانت الطريقة الكيميائية المستخدمة فإنه من الواجب عند دراسة سرعة تفاعل ما مراعاة مايلي:

- عدم تغيير تركيب وسط التفاعل نتيجة لأخذ العينة.
- بما أن تحليل العينة المأخوذة يستغرق وقتاً لا يستهان به في أغلب الأحيان لذلك يجب تجنب استمرار هذا التفاعل في العينة المدروسة وذلك إما بتبريدها (إذا كان التفاعل الأساسي يتم بدرجات الحرارة المرتفعة) أو بإستبعاد أحد الأجسام المتفاعلة (ضمن العينة المدروسة). فمثلاً، عند دراسة الحركية

الكيميائية لحلمة الإيترات المعقدة (مثل حلمة خلات الميتيل) في محلولها المائي، تفصل عينة من المزيج المتفاعل خلال فترات زمنية محددة تماما" وتوضع في حوجة محاطة بماء فوق مبرد لتعاير بعدئذ بواسطة قلوي مناسب بوجود المشعر المناسب. وكذلك التفاعلات التي تتم في وسط سائل، كتفاعل تصين خلات الإيتيل بمحلول الصود.



يعد هذا التفاعل تاما" وبطيئا" في درجة الحرارة العادية، ومع تقدم التفاعل تخف قلوية الوسط وبهذا يمكننا متابعة التفاعل عن طريق تعيين القلوية من خلال دراسة عدة عينات متتالية وبواسطة محلول معلوم العيارية من حمض الحمض. وعند دراسة الحركية الكيميائية للتفاعلات الغازية كما في تفكك غاز النشادر إلى الهيدروجين و الأزوت، يعمل على إدخال غاز النشادر إلى جهاز التفاعل ومن ثم إلى مبرد حيث يتم امتصاص المزيج المتفاعل بعد تبريده في المبرد بواسطة محاليل عيارية للحموض، فيتفاعل غاز النشادر مع الحمض معطيا" ملحا" مناسباً منحلا". تفصل عينة من الحمض وتعاير بدقة فتحدد كمية غاز النشادر المتفاعلة مع الحمض ليصار بعدئذ إلى حساب كمية غاز النشادر المتفككة خلال الزمن الذي بقي الغاز خلاله في جهاز التفاعل.

٦-٥-٢- الطرق الفيزيائية

كثيرا" ما تستخدم الطرق الفيزيائية لتعيين تغيرات تراكيز المواد المتفاعلة مع الزمن و ذلك عندما تعطي هذه الطرق إمكانية التحليل المستمر والمباشر للمزيج دون الحاجة لفصل عينات من المزيج لدراستها.مثلا"، يمكن استخدام جهاز الاستقطاب الضوئي لتعيين تراكيز المواد الفعالة ضوئيا"، حيث يلاحظ حسب قانون الاستقطاب أن القدرة التدويرية النوعية للمادة مرتبطة بطول

موجة الضوء وبتركيز المادة الفعالة ضوئياً". تسمح هذه الطرق أيضاً بقياس تراكيز المواد الشديدة الفعالية والقصيرة العمر مثل الذرات والجذور كما تسمح بتحديد تراكيز المواد ذات التراكمب الكيميائية المتماثلة مثل الإيزوميرات الضوئية.

٦-٦ - التصنيف الحركي للتفاعلات الكيميائية

تصنف التفاعلات الكيميائية الحاصلة في اتجاه واحد (أي غير العكوسة) من الوجة الحركية إما بدلالة جزيئية التفاعل *molecularit of reaction* أو بدلالة مرتبة التفاعل. مثلاً، تتعين جزيئية التفاعل بعدد الجزيئات التي بتفاعلها في آن واحد يتم فعل التحول الكيميائي. وبناء على هذا التعريف تقسم التفاعلات إلى تفاعلات وحيدة الجزيئة وثنائية الجزيئة وثلاثية الجزيئة.

يمكن الحديث عن جزيئية أعلى من ذلك، ولكن في الحقيقة يعتبر اصطدام ثلاثة جزيئات في آن واحد أمراً ضعيف الاحتمال ، كما أن التفاعلات ثلاثية الجزيء نادرة جداً. ولا تعرف عملياً تفاعلات ذات جزيئية أكبر. وعندما يظهر من معادلة التفاعل أن هناك عدداً كبيراً من الجزيئات يشترك في التفاعل ، فإن العملية تمر بطريق أعقد أي من خلال مرحلتين أو أكثر من التفاعلات التي تجري بالتتابع، حيث يتم التفاعل في كل منها عند اصطدام جزيئتين أو ثلاث - وهذه حالة نادرة - ثلاث جزيئات. وبما أن هذه الاصطدامات أكثر احتمالاً بعدة مرات فإن سير التفاعل في هذه الحالة يتم بسرعة أكبر بكثير. وهناك أيضاً أسباب أخرى لتعقد حركية التفاعلات الكيميائية. إلا أنه يمكن في أغلب الأحيان أن نعتبر كل تفاعل معقد مؤلفاً من جملة من التفاعلات البسيطة المتتابعة أو المتوازية أو الموجودة بشكل آخر.

تتنمي إلى التفاعلات وحيدة الجزيئة بعض تفاعلات تفكك الجزيئات وتفاعلات

إعادة الترتيب داخل الجزيئات، كالتفاعل الغازي التالي:



وتعطى سرعة التفاعل البسيط الوحيد الجزيئة بالعلاقة التالية:

$$v = kC \quad \dots(6-17)$$

حيث C عبارة عن تركيز المادة الأصلية.

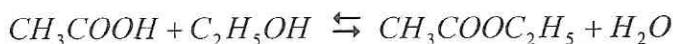
كما تنتمي إلى التفاعلات ثنائية الجزيئة التفاعلات التي يحدث فيها الفعل

الكيميائي نتيجة تصادم جزيئتين من واحد أو من نوعين مختلفين:



وكمثال على هذه التفاعلات نخص بالذكر تفاعلات الأسترة (esterification)

التالي:



وتكتب سرعة التفاعل من أجل التفاعلات البسيطة ثنائية الجزيئة بالشكل:

$$v = kC_1C_2 \quad \dots(6-18)$$

حيث ترمز C_1 و C_2 إلى تركيز المواد الأصلية. وفي الحالة الخاصة عندما

$$C_1 = C_2 \quad \text{نجد:}$$

$$v = kC_1^2 \quad \dots(6-19)$$

إن الوحدات القياسية لثابت السرعة k في التفاعلات ثنائية الجزيئة هي

$$(l^3.m^{-1}.t^{-1}) \quad \text{ويعبر عنه عادة باللترات للجزيء الغرامي في الثانية (أو الدقيقة).}$$

تنسب إلى التفاعلات ثلاثية الجزيئة التفاعلات التي يحتاج التحول الكيميائي فيها

إلى تصادم ثلاث جزيئات من نوع واحد أو من أنواع مختلفة في آن واحد.

وبوجه عام تكون معادلة سرعة التفاعلات البسيطة ثلاثية الجزيئة على النحو

التالي:

$$v = kC_1C_2C_3 \quad \dots(6-20)$$

وكمثال على التفاعل ثلاثي الجزيئة نذكر التفاعل التالي:



نلاحظ مما سبق أن الجزيئية تساوي مرتبة التفاعل ، لكن العكس ليس صحيحاً دائماً ، فالمرتبة هي مقدار تجريبي بحث تأخذ - كما ذكرنا سابقاً- كل القيم (موجبة أو سالبة أو كسرية أو معدومة) بينما نرى أن الجزيئية هي مقدار على علاقة بالآلية ولا تأخذ إلا القيم الصحيحة.

٦-٦-١ - التفاعلات البسيطة المباشرة

٦-٦-١-١ - التفاعلات من المرتبة صفر

تتميز هذه التفاعلات بأن سرعتها لا تتعلق بتغيرات تراكيز واحدة أو أكثر من المواد المتفاعلة . تتعين سرعة التفاعل ذي المرتبة صفر بمعاملات أخرى غير التراكيز مثل كمية الضوء الممتص في التفاعلات الفوتوكيميائية أو كمية الوسيط في التفاعلات الواسطية من المرتبة الأولى بالنسبة للوسيط ومن المرتبة صفر بالنسبة للمادة المتفاعلة.

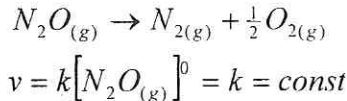
تأخذ معادلة سرعة التفاعل ذي المرتبة صفر الشكل:

$$v = -\frac{dC}{dt} = k \quad \dots(6-21)$$

وبترتيب هذه المعادلة ومكاملتها نحصل على العلاقة:

$$k.t = C_0 - C_t \quad \dots(6-22)$$

حيث C_0 تركيز المادة المتفاعلة في اللحظة ($t = 0$) و C_t تركيزها في اللحظة (t). يكون الكثير من التفاعلات التي تجري على سطوح الأجسام الصلبة من المرتبة صفر، مثال ذلك تفاعل تفكك (N_2O) على الذهب المجزأ بشكل ناعم.



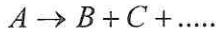
ويجري تفاعل تفكك (N_2O) كأبي تفاعل من المرتبة صفر بسرعة ثابتة مستقلة عن التركيز. ويعني ذلك بأنه إذا تناقص تركيز (N_2O) خلال التجربة بمقدار

($0,001 \text{ mol.lit}^{-1}$) في الدقيقة فإنه يستمر بالتناقص عقب مرور كل دقيقة. وإذا فإن التمثيل البياني لتغير تركيز (N_2O) مع الزمن يعطي مستقيماً" يعبر عن التناقص المنتظم للتركيز .

٦-٦-١-٢- التفاعلات البسيطة من المرتبة الأولى

يكتب المخطط العام للتفاعلات الكيميائية البسيطة من المرتبة الأولى

كما يلي:



إلا أن هذا لا يمنع من اعتبار التفاعلات الثنائية الجزيئية وذات المخطط العام:



كتفاعلات من المرتبة الأولى وذلك عندما يكون تركيز إحدى المادتين المتفاعلتين كبيراً "جداً" بالمقارنة مع تركيز المادة الثانية، أي يجوز إهمال تغيرات تركيز إحدى المادتين المتفاعلتين مع الزمن.

يعبر عن معادلة السرعة لكل من هذين النموذجين بالعلاقة:

$$v = kC_A$$

التي تدل على تناسب سرعة التفاعل طرداً" مع تركيز المادة A ، وبما أن سرعة التفاعل تساوي سرعة تلاشي المادة A فإن معادلة السرعة تصبح على الشكل :

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A$$

أو بالشكل:

$$v = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x) \quad \dots(6-23)$$

حيث أن: ($C_A = a - x$) وفيها (a) تمثل التركيز البدائي للمادة (A) في لحظة بداية التفاعل ، أي في اللحظة ($t = 0$) ، كما تمثل (x) التناقص الكلي لتركيز المادة (A) في اللحظة (t) .

وبترتيب هذه العلاقة ومكاملتها نحصل على العلاقة:

$$\ln\left(\frac{a}{a-x}\right) = kt$$

أو:

$$\ln(a-x) = \ln a - kt \quad \dots(6-24)$$

يمكن باستخدام العلاقة (6-24) والتي تميّز تفاعلات المرتبة الأولى إيجاد قيمة ثابت السرعة للتفاعل (k) حسابيا وذلك من خلال تعويض القيم التجريبية لتركيز المادة A في فواصل زمنية محددة فيها، أو بيانيا بالتمثيل البياني ل $\ln(a-x)$ بدلالة (t) ، الذي يعطي مستقيما ميله ($-k$) و يمكن في هذه الحالة إيجاد القيمة ($\ln a$) من تقاطع الخط البياني الناتج مع المحور $\ln(a-x)$. كما يمكن إيجاد قيمة ثابت سرعة تفاعلات المرتبة الأولى باستخدام زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$. حيث يكون تركيز المادة A في اللحظة ($t = t_{1/2}$) مساويا " $(a-x = \frac{a}{2})$ ".
بالتعويض في العلاقة (6-24) ينتج :

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{t_{1/2}} \quad \dots(6-25)$$

تبين هذه العلاقة أن ثابت سرعة التفاعل من المرتبة الأولى يتناسب عكسياً مع زمن نصف التفاعل . كما أن قيمته لا تتعلق بالتركيز البدائي للمادة المتفاعلة ، ويعد ذلك صفة مميزة لتفاعلات المرتبة الأولى.

٦-٦-١-٣- التفاعلات البسيطة من المرتبة الثانية

يكون التفاعل الكيميائي من المرتبة الثانية إذا تناسبت سرعته مع مربع تركيز واحدة فقط من المواد المتفاعلة أو تناسبت مع جداء تركيزي اثنين من المواد المتفاعلة. يكتب المخطط العام للتفاعلات الكيميائية البسيطة من المرتبة الثانية كما يلي:

نواتج $\rightarrow 2A$

أو: $A + B \rightarrow$ نواتج

فإذا اعتبرنا التركيز البدائية للمواد المتفاعلة (A) و (B) هي (a) و (b) على التوالي، يمكن التمييز بين حالتين :

١- عندما تكون $(a = b)$ تكتب علاقة السرعة كما يلي:

$$v = \frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

بترتيب هذه العلاقة ومكاملتها نحصل على:

$$kt = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = \frac{x}{a(a-x)}$$

وبالتالي يعطى زمن نصف التفاعل بالعلاقة:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k.a} \quad \dots(6-26)$$

أي أن زمن نصف التفاعل يتناسب عكسا مع التركيز البدائي للمادة المتفاعلة.

٢- عندما تكون التراكيز البدائية غير متساوية $(a \neq b)$ فإن سرعة التفاعل تعطى بالعلاقة:

$$v = \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

بفصل متحولات هذه العلاقة ومكاملتها نحصل على العلاقة:

$$\ln\left(\frac{b(a-x)}{a(b-x)}\right) = (a-b)kt$$

ومنها تحسب قيمة ثابتة السرعة بالشكل:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{(a-b)} \ln\left(\frac{b(a-x)}{a(b-x)}\right) \quad \dots(6-27)$$

كما يمكن تحديد زمن نصف التفاعل $(t_{\frac{1}{2}})$ من العلاقة (6-27) وذلك عندما يكون

$(x = \frac{a}{2})$ ، بالشكل التالي:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k(a-b)} \ln\left(\frac{b}{2b-a}\right) \quad \dots(6-28)$$

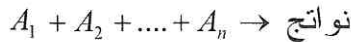
وعندما تكون $(x = \frac{b}{2})$ فإن زمن نصف التفاعل يعطى بالعلاقة:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k(a-b)} \ln \left(\frac{2a-b}{a} \right) \quad \dots(6-29)$$

فإذا كان تركيز المادة (A) أكبر من تركيز المادة (B) أي (b < a) فإن التفاعل يتم بانتهاء المادة (B) ويبقى من المادة (A) المقدار (a-b). وبالعكس إذا كانت (b) أكبر من (a) فإن التفاعل يتم بانتهاء (A) ويبقى من (B) المقدار (b-a) ، وفي كل الأحوال يتم التفاعل في زمن لا متناه نظريا".

٦-٦-١-٤ - التفاعلات من المرتبة (n)

إن هذه التفاعلات قليلة الحدوث، ويمكن تمثيلها بالشكل التالي:



حيث (A₁, A₂, ..., A_n) تمثل المواد المتفاعلة، ولنفرض أن المواد المتفاعلة أخذت بتراكيز أولية متساوية. في هذه الحالة، تكتب معادلة السرعة بالشكل:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n \quad \dots(6-30)$$

بترتيب هذه العلاقة ومكاملتها نحصل على العلاقة:

$$\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} = (n-1)kt \quad \dots(6-31)$$

ومنها نحصل على زمن نصف التفاعل وفق العلاقة التالية:

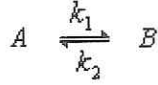
$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)a^{n-1}} \quad \dots(6-32)$$

٦-٦-٢ - التفاعلات العكوسة

تدل التجربة على وجود كثير من التفاعلات الكيميائية التي تتوقف عن الحدوث قبل استهلاك موادها المتفاعلة كلية أو استهلاك واحدة من هذه المواد على الأقل. يحدث ذلك عندما تظهر إمكانية تفاعل النواتج في الاتجاه المعاكس وتشكيل المواد الأصلية مجدداً. تسمى مثل هذه التفاعلات بالتفاعلات العكوسة.

٦-٦-٢-١ - تفاعلات العكوسة من المرتبة الأولى

ليكن لدينا التفاعل العكوس التالي:



بما أن التفاعل يجري في الاتجاهين المباشر والعكسي فإن سرعته الكلية (v) تساوي الفرق الكائن بين سرعتي التفاعل المباشر (v_1) والتفاعل العكسي (v_2)، أي:

$$v = v_1 - v_2$$

أو:

$$v = \frac{dx}{dt} = -\frac{d(a-x)}{dt} = k_1(a-x) - k_2(b+x) \quad \dots(6-33)$$

حيث: k_1 و k_2 ثابتا سرعتي التفاعل المباشر والعكوس على التوالي.
- (a) و (b) عدد المولات البدائية للمادتين (A) و (B)، (x) عدد المولات المتفاعلة من المادة (A) حتى اللحظة (t).
تكتب العلاقة (6-33) بالشكل التالي:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2) \left(\frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} - x \right) = (k_1 + k_2)(D - x) \quad \dots(6-34)$$

حيث أن:

$$\frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} = \text{Const.} = D \quad \dots(6-35)$$

وهو مقدار ثابت لا يتغير مع الزمن.

بإعادة ترتيب العلاقة (6-34) و مكاملتها نحصل على:

$$(k_1 + k_2) = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{D}{D-x} \right) \quad \dots(6-36)$$

على هذا، لإيجاد مجموع ثابتي سرعة التفاعل المباشر والعكوس يجب معرفة قيمة الثابت D . من أجل حساب D نطبق العلاقة (6-33) في لحظة التوازن

حيث تصبح سرعة التفاعل العكوس معدومة، أي $\left(\frac{dx}{dt} = 0\right)$ وتأخذ (x) قيمة عظمى هي (x_{\max}) ، فنحصل على:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{b + x_{\max}}{a - x_{\max}} \quad \dots(6-37)$$

حيث: K - ثابت التوازن للتفاعل العكوس.

من ناحية ثانية لنقسم بسط ومقام العلاقة (6-35) على (k_2) . فينتج بعد الأخذ

$$\frac{k_1}{k_2} = K \quad \text{بعين الاعتبار أن:}$$

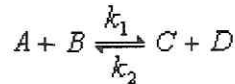
$$\frac{aK - b}{K + 1} = D \quad \dots(6-38)$$

إذاً بعد معرفة قيمة ثابت التوازن K من العلاقة (6-37) تحدد قيمة الثابت D من العلاقة (6-38)، وبالتالي يصبح ممكناً حساب $(k_1 + k_2)$ من العلاقة (6-36) بالطريقة البيانية أو العددية. يمكن أيضاً وبعد معرفة القيمة العددية لمجموع ثابتي السرعة $(k_1 + k_2)$ والقيمة العددية لنسبتهما حساب كل من (k_1) و (k_2) على حده.

٦-٦-٢-٢ - التفاعلات العكوسة من المرتبة الثانية

يكتب المخطط العام للتفاعلات العكوسة من المرتبة الثانية بالشكل

التالي:



وفقاً لتعريف السرعة ولخواص التفاعلات العكوسة، يكون:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 C_A \cdot C_B - k_2 C_C \cdot C_D$$

أو:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)(b-x) - k_2(c+x)(d+x) \quad \dots(6-39)$$

حيث: (a و b و c و d) عدد المولات البدائية للمواد (A و B و C و D) الموجودة في المزيج التفاعلي لحظة بداية التفاعل .

لندرس الحالة الأكثر بساطة لهذه التفاعلات وذلك عندما يكون عدد مولات المادتين (A) و (B) في بداية التفاعل ($t = 0$) واحداً "مساوياً" (a) بينما عدد مولات المواد الناتجة عن التفاعل (C) و (D) مساوياً "الصفر" ، عندئذ:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)^2 - k_2x^2 \quad \dots(6-40)$$

حيث (x) عدد المولات المتفاعلة من كل من المادتين (A) و (B) لتشكيل المقدار نفسه من كل من المادتين (C) و (D) حتى اللحظة . لنكتب العلاقة الأخيرة بالشكل التالي:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 - k_2) \left[x^2 - 2 \left(\frac{k_1}{k_1 - k_2} \right) . xa + \left(\frac{k_1}{k_1 - k_2} \right) . a^2 \right] \quad \dots(3-41)$$

وبما أن الطرف الثاني من هذه العلاقة هو عبارة عن معادلة من الدرجة الثانية نكتب:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 - k_2)(M_1 - x)(M_2 - x) \quad \dots(6-42)$$

حيث: (M_1) و (M_2) هما جذرا المعادلة. ويحسبان من العلاقة:

$$M_{1,2} = a \cdot \left(\frac{K \mp \sqrt{K}}{K - 1} \right) \quad \dots(6-43)$$

حيث: ($K = k_1 / k_2$) - عبارة عن ثابتة توازن التفاعل العكوس المدروس.

بإعادة ترتيب العلاقة (6-42) ومكاملتها ضمن الحدود المدروسة، نحصل على:

$$k_1 - k_2 = \frac{1}{t(M_1 - M_2)} \cdot \ln \frac{M_2(M_1 - x)}{M_1(M_2 - x)} \quad \dots(6-44)$$

نلاحظ من هذه العلاقة أنه إذا عرفت قيمة ثابتة التوازن (K) أصبح بالإمكان إيجاد قيمتي ثابتتي سرعتي التفاعلين المباشر (k_1) والعكوس (k_2) .

من ناحية ثانية تكتب العلاقة (6-40) لحظة التوازن $\left(\frac{dx}{dt} = 0\right)$ ، بالشكل التالي:

$$k_1(a - x_{\max})^2 = k_2 x_{\max}^2$$

ومنها نجد أن:

$$k_2 = \frac{k_1(a - x_{\max})^2}{x_{\max}^2} \quad \dots(6-45)$$

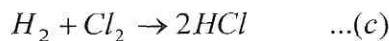
حيث (x_{\max}) عدد المولات الأعظمي من كلا المادتين (A) و (B) المتفاعلتين. بتعويض (k_2) بقيمتها من العلاقة (6-45) في العلاقة (6-40)، ومن ثم إعادة ترتيب العلاقة الناتجة ومكاملتها نحصل على العلاقة التالية:

$$\frac{x_{\max}}{2a(a - x_{\max})} \left[\ln \frac{x_{\max}}{x_{\max} - x} - \ln \frac{\left(\frac{ax_{\max}}{2x_{\max} - a}\right)}{\left(\frac{ax_{\max}}{2x_{\max} - a} - x\right)} \right] = k_1 t \quad \dots(6-46)$$

من هذه العلاقة نستنتج قيمة (k_1) بالطريقة البيانية أو العددية ومن ثم تعويضها في العلاقة (6-45) لحساب قيمة (k_2) .

٦-٦-٣ - التفاعلات المستقلة

لنفرض جملة مادية تحوي جزيئات الهيدروجين والكلور وكلور الهيدروجين إلى جانب عدد صغير جداً من ذرات الهيدروجين والكلور. تحدث في هذه الجملة ثلاثة تفاعلات مستقلة هي:



ويمكن كتابة سلسلة أخرى من معادلات تفاعلات كيميائية، إلا أنها ستكون عبارة عن جمع خطي للمعادلات السابقة. فالمعادلة التالية:



تنتج عن طرح المعادلة (a) من مجموع المعادلتين (b) و (c) ثم تقسيم الناتج على اثنين. وهكذا نقول أن ثلاثة تفاعلات مستقلة تحدث في الجملة المفروضة. ومن الواضح أن المقصود بالتفاعل المستقل هو حصوله دون اعتبار للتفاعلات الأخرى الممكنة.

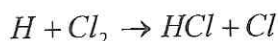
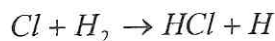
٦-٤-٦ - التفاعلات التسلسلية

تعتبر هذه التفاعلات نمطا "خاصا" من التفاعلات المتتابعة حيث ينتج عن الكثير من التفاعلات الكيميائية تشكل كميات صغيرة من مواد عالية الفعالية تقوم بسلسلة تفاعلات تؤدي إلى تشكل النواتج. وتدعى مثل هذه التفاعلات بالتفاعلات التسلسلية. فمثلا" إن تشكل كلور الهيدروجين بدءا" من عناصره الأولية هو تفاعل بطيء إن حدث في الظلمة وفي الدرجة العادية من الحرارة. أما إذا عرض التفاعل للأشعة فوق البنفسجية أو سخن حتى الدرجة (200°C) فإن التفاعل يحدث بسرعة وفقا" للمراحل التالية:

١- المبادرة: وتتضمن التفكك العكوس لجزيء الكلور إلى الحالة الذرية

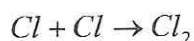
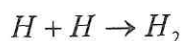
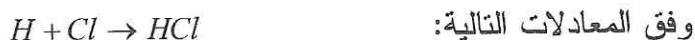


٢- الانتشار: ويتضمن تشكل ذرة الهيدروجين الفعالة



٣- الانتهاء: وفيها يحدث تفاعل بين ذرات الهيدروجين والكلور تؤدي

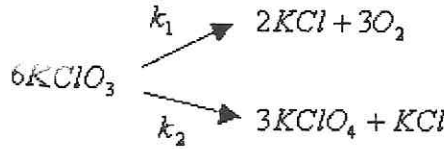
إلى انقطاع آلية التفاعل وذلك لتشكيل جزيئات Cl_2 و H_2 و HCl



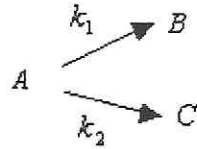
وهكذا نلاحظ بأن الدراسة التجريبية للتفاعلات التسلسلية ليست بالأمر السهل، فقد يفاجأ الكيميائيون و الصيادلة في كثير من الأحيان أثناء محاولتهم تعيين مرتبة تفاعل تسلسلي بانتهاء التفاعل قبل أن ينجز أي قياس.

٦-٦-٥ - التفاعلات المتوازية

كثيراً ما تتفاعل المواد الأولية مباشرة وفي الوقت نفسه في عدة منح تبعاً للشروط التي تتم عندها التفاعلات بين المواد الأولية. تسمى مثل هذه التفاعلات بالتفاعلات المتوازية. نصادف هذه التفاعلات بكثرة في التفاعلات العضوية والتفاعلات النووية وأحياناً كثيرة في التفاعلات اللاعضوية الواسطية. مثلاً، عند نترجة الفينول مثلاً" نحصل على ثلاثة ممتاكبات أورتو- ، ميتا- ، وبارانتروفينول . كما أن كلورات البوتاسيوم تتفكك بالتسخين وفق اتجاهين:



لندرس أبسط الحالات لتفاعلين متوازيين غير متعاكسين من المرتبة الأولى:



ووفقاً لمبدأ استقلالية التفاعلات الكيميائية المختلفة، لا تتعلق سرعتا التفاعلين الأول والثاني إحداهما بالأخرى. إذاً ، تكتب سرعة التفاعل الأول بالشكل:

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1(a-x) \quad \dots(6-47)$$

وسرعة التفاعل الثاني بالشكل:

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2(a-x) \quad \dots(6-48)$$

حيث x_1 و x_2 عدد المولات المتشكلة من المادتين B و C على التوالي حتى اللحظة t ، $(x = x_1 + x_2)$ عبارة عن عدد مولات A المتحولة حتى اللحظة t إلى نواتج التفاعل ، k_1 و k_2 ثابتا سرعتي التفاعلين الأول والثاني .
 أما سرعة تحول المادة A حسب الاتجاهين فسوف تكون مساوية مجموع سرعتين وفق كل اتجاه ، أي أن :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} \quad \dots(6-49)$$

بتعويض العلاقتين (6-47) و(6-48) في العلاقة (6-49) نحصل على:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) + k_2(a - x)$$

أو :

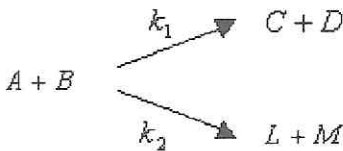
$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a - x) \quad \dots(6-50)$$

بمكاملة هذه العلاقة ، ينتج:

$$(k_1 + k_2)t = \ln\left(\frac{a}{a - x}\right) \quad \dots(6-51)$$

نرى من مقارنة هذه العلاقة بالعلاقة الناتجة لتفاعل المرتبة الأولى (6-24) ، أن ثابت السرعة (k) في القسم اليساري من العلاقة (6-24) يقابل مجموع ثابتي سرعة كلا التفاعلين المتوازيين $(k_1 + k_2)$. وفي حالة ثلاثة تفاعلات متوازية أحادية الجزيء يفترض أن يحتوي الجزء اليساري من هذه المعادلة على مجموع ثلاثة ثوابت .

أما في حالة تفاعلين متوازيين غير متعاكسين من المرتبة الثانية، نكتب المخطط العام لمثل هذه التفاعلات بالشكل التالي :



وكما في التفاعلات المتوازية من المرتبة الأولى نجد في التفاعلات المتوازية من المرتبة الثانية أن عدد المولات الغرامية المتفاعلة من المادة الأصلية يساوي مجموع أعداد المولات الغرامية لنواتج التفاعلين المتوازيين الأول والثاني ($x = x_1 + x_2$). لذلك فسرعة التفاعل المدروس تساوي:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a - x)(b - x) \quad \dots(6-52)$$

حيث a و b تعبران عن التراكيز البدائية للمواد المتفاعلة A و B على التوالي. k_1 و k_2 ثابتا السرعة للتفاعلين الأول والثاني. ووفقا لما سبق، فإن تكامل العلاقة الأخيرة يكتب بالشكل التالي:

$$(k_1 + k_2)t = \frac{1}{(a-b)} \cdot \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad \dots(6-53)$$

تمكننا العلاقتين (6-51) و (6-53) من تعيين مجموع ثابتي السرعة. أما إذا أريد حساب كل ثابت على حده فيجب علينا إيجاد علاقة أخرى تربط بين الثابتين (k_1) و (k_2). كمثال على ذلك يمكن أن نبين إمكانية الحصول على مثل هذه العلاقة بالنسبة للتفاعلات المتوازية غير المتعكسة من المرتبة الأولى من خلال تقسيم العلاقة (6-47) على العلاقة (6-48):

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{k_1}{k_2} \quad \dots(6-54)$$

يعطي تكامل هذه العلاقة:

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2} \quad \dots(6-55)$$

تسمح هذه العلاقة بحساب نسبة ثابتي السرعة (k_1) و (k_2) من خلال تعيين كميتي المادتين B و C اللتين تساويان x_1 و x_2 في لحظة زمنية ما. بعد ذلك يمكننا حساب قيمة كل ثابت على حده من خلال حل مجموعة المعادلتين (6-51) و (6-55).

٦-٦-٦ - التفاعلات الكيميائية الضوئية

تسمى التفاعلات الجارية تحت تأثير الضوء بالتفاعلات الفوتوكيميائية أو بالتفاعلات الكيميائية الضوئية. وبعبارة أدق، فإن التفاعلات الكيميائية الضوئية هي جميع التفاعلات، التي تصل إليها الطاقة اللازمة لإجرائها أو إثارتها وتدخل إلى وسط التفاعل على شكل اهتزازات كهر بائية مغناطيسية كالضوء المرئي والأشعة ما فوق البنفسجية أو نادرا" ما تستخدم الأشعة ما تحت الحمراء. وهذه التفاعلات يمكن أن تتحقق في الغازات أو السوائل أو الأجسام الصلبة. والتفاعلات الكيميائية الضوئية متنوعة جدا" إذ تنتمي إليها تفاعلات التمثيل الضوئي (photosynthesis) للكربوهيدرات والتي تقوم بها النباتات تحت تأثير أشعة الشمس، كما تدخل في عدادها التفاعلات التي تستند إليها عملية التصوير الضوئي. تختلف التفاعلات الكيميائية الضوئية من حيث الطبيعة الكيميائية. ووفقا" لقانون غروتوس Grothuss (١٨١٧) - درابير Draper (١٨٣٩)، يلعب الضوء الذي تمتصه المادة المتفاعلة أثناء التفاعل، دور الجسيمات الفعالة في التفاعلات الفوتوكيميائية. ولا يمكن اعتبار جميع الأشعة الممتصة في التفاعلات الكيميائية، حزمة من الأشعة الفعالة فوتوكيميائيا"، إذ أن بعضها فقط هو الذي يؤدي إلى التفاعل الكيميائي. لذلك لا تستطيع التفاعلات الفوتوكيميائية الجريان دون أن يكون هناك امتصاص Absorption للاهتزازات الكهرومغناطيسية Electromagnetic Vibrations هذا مع العلم أن الامتصاص لا يقود إلى زيادة طاقة الجزيئات الداخلة في التفاعل الفوتوكيميائي وبالتالي إلى تفعيلها فحسب، بل وأيضا" إلى تفكك الجزيئات إلى ذرات وجذور حرة أيضا". لا تتعلق سرعة التفاعلات الفوتوكيميائية، مهما كان نوعها وشكلها بدرجة الحرارة وذلك لأنها تتعين من احتمالية امتصاص جزيئات المادة الأصلية لكوانتات الضوء. كما يعكس امتصاص مادة ما للضوء التأثير المتبادل بين جزيئات هذه المادة و فوتونات الضوء. أما درجة الامتصاص هذه فتتعلق

باحتمالية أنه ما أن تمتص جزيئة المادة الفوتون حتى تستهلك طاقة الفوتون على التحول الكيميائي أو تنشرها على شكل حرارة.

يمكن تقسيم التفاعلات الكيميائية الضوئية إلى مجموعتين:

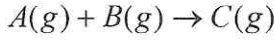
١- التفاعلات التي تستطيع من الناحية الترموديناميكية أن تجري تلقائيا بدون تأثير الضوء، في هذه الحالة يلعب الضوء دور المنشط للتفاعل فقط، إذ يساعد الضوء على زيادة أو خفض طاقة تنشيط التفاعل. وتدعى أحيانا مثل هذه التفاعلات بالتفاعلات الحفزية الضوئية.

٢- التفاعلات التي لا تستطيع ترموديناميكيا أن تحدث تلقائيا، حيث يتطلب حدوثها استهلاك طاقة من الوسط الخارجي. حيث تصرف هذه الطاقة على شكل اهتزازات كهربائية مغناطيسية. ويظهر في هذه التفاعلات أن كميات المواد المتفاعلة تتناسب طرديا مع الطاقة الممتصة وذلك طبقا لقانون التكافؤ الكيميائي الضوئي.

- مسائل محلولة -

المسألة - ١

تبين التجربة أن السرعة البدائية للتفاعل الغازي:



تتغير مع التراكيز ($mol.lit^{-1}$) الأولية للمواد المتفاعلة على النحو التالي:

$[A(g)]$	0,10	0,10	0,20	0,20
$B(g)$	0,10	0,20	0,20	0,40
$v(mol.lit^{-1}.s^{-1})$	0,25	1,00	2,00	8,00

أوجد ما يلي:

١- معادلة سرعة التفاعل،

٢- ثابت سرعة التفاعل،

٣- تغير السرعة البدائية لتشكل الغاز (C) عند تناقص حجم الوعاء الذي يحدث فيه التفاعل حتى النصف دون أن تتغير درجة حرارته.

الحل:

- وفقاً للعلاقة (6-7)، تكتب معادلة سرعة التفاعل المعطى كما يلي:

$$v = k[A(g)]^n [B(g)]^m$$

ومن معطيات المثال، أن التركيز الأولي للغاز (A) ثابت في التجريبتين الأولى والثانية، بينما تركيز الغاز (B) الأولي في التجربة الثانية يساوي ضعف قيمته في التجربة الأولى الأمر الذي أدى إلى أن تكون السرعة في التجربة الثانية أربعة أمثال السرعة في التجربة الأولى. إذاً:

$$0,25 = (0,10)^n \cdot (0,10)^m$$

$$1,00 = (0,10)^n \cdot (0,20)^m$$

وبالاختزال نجد أن $(n_2 = 2)$ ومن التجريبتين الثانية والثالثة نجد بالطريقة ذاتها، أن $(n_1 = 1)$. إذاً، معادلة سرعة التفاعل الغازي المعطى هي التالية:

$$v = k[A(g)][B(g)]^2$$

- ينتج من معادلة سرعة التفاعل المعطى، أن:

$$k = \frac{v}{[A(g)][B(g)]^2}$$



نعوض القيم الناتجة عن كل تجربة فنجد قيمة وحيدة لثابت سرعة التفاعل، هي:

$$k = 250 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{lit}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

- إن تناقص حجم جملة غازية حتى النصف يزيد قيمة تراكيز المواد المشكلة لها حتى الضعف. ولن تتغير قيمة ثابت سرعة التفاعل أثناء ذلك لأن درجة حرارة الجملة لن تتغير، لذلك بالتعويض في معادلة سرعة التفاعل الغازي المعطى نجد أن سرعته سوف تزداد ثمان مرات عند تناقص حجم وعاء التفاعل حتى النصف.

المسألة-٢:

أوجد طاقة تفعيل تفاعل تزداد سرعته ثلاث مرات عن قيمة سرعته في درجة الحرارة $(298K)$ عند ارتفاع درجة حرارته عشر درجات.

الحل:

- زيادة سرعة تفاعل كيميائي عند ارتفاع درجة حرارته تنجم عن زيادة ثابت السرعة ووفقاً لتعريف معادلة سرعة التفاعل ولمعطيات المسألة:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} = 3$$

نعوض في علاقة أرينيوس (11-6):

$$\ln 3 = \frac{E_a}{8,314} * \left(\frac{308 - 298}{298 * 308} \right)$$

$$E_a = 8384,24 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cong 83,8 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

المسألة-٣

ليكن التفاعل $(A \rightarrow B)$ من المرتبة الأولى. فإذا تفاعل (20%) من التركيز الأولي لـ (A) خلال (15) دقيقة. احسب ثابت السرعة.

الحل:

من قانون سرعة تفاعلات المرتبة الأولى نستنتج:

$$k_1 = \left(\frac{2,303}{t} \right) * \log \left(\frac{a}{a-x} \right)$$

ومنه:

$$k_1 = \left(\frac{2,303}{15} \right) * \log \left(\frac{a}{0,8a} \right) = 1,49 \cdot 10^{-2} (\text{min}^{-1})$$

المسألة-٤

يجري التفاعل $(A \rightarrow B)$ في شروط تجريبية محددة وينقص تركيز المادة بمقدار $(0,1 \text{ mol.lit}^{-1})$ كل (10) دقائق. حدد مرتبة هذا التفاعل.

الحل:

بما أن تركيز (A) ينقص بالمقدار نفسه $(0,1 \text{ mol.lit}^{-1})$ كل عشر دقائق ، هذا يعني أن سرعة التفاعل ثابتة وبالتالي كان التفاعل من مرتبة الصفر. في هذه الحالة نجد أن ثابت السرعة (k_0) يساوي:

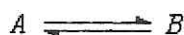
$$k_0 = v = \frac{0,10}{10} = 10^{-2} \text{ mol.lit}^{-1} . \text{min}^{-1}$$

- مسائل غير محلولة -

المسألة-١: في تفاعل من المرتبة الأولى يتفاعل (90%) من المادة الأولية في (10) دقائق، احسب ثابت السرعة.

المسألة-٢: يبلغ ثابت سرعة تفاعل من المرتبة الأولى ($k = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$):
أ) - احسب السرعة الابتدائية لهذا التفاعل، إذا فرضنا أن التركيز الأولي للمادة المتفاعلة ($0,1 \text{ mol.lit}^{-1}$).

ب) ما الزمن اللازم حتى يتفاعل (90%) من المادة الأولية.
المسألة-٣: إذا علمت أن سرعة تفاعل ما في الدرجة (60°C) تكبر بخمس مرات مما هي عليه في الدرجة (40°C)، احسب الطاقة التنشيطية لهذا التفاعل.
المسألة-٤: إذا علمت أن تركيز المادة (A) في التفاعل العكوس والمتجانس التالي:

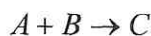


يتغير مع الزمن وفق الجدول التالي:

$t(\text{min})$	0	90	225	360
$[A](\text{mol.lit}^{-1})$	1,00	0,811	0,625	0,507

احسب ثابتي سرعتي التفاعلين المباشر و العكوس.

المسألة-٥: ليكن لدينا التفاعل التالي:



وإذا فرضنا أن التراكيز الأولية لكل من (A) و (B) متساوية، وأن تركيز المادة (A) يتغير مع الزمن وفق الجدول التالي:

$t(\text{min})$	0	13	26	43	65	90	170
$[A](\text{mol.lit}^{-1})$	0,403	0,397	0,392	0,386	0,380	0,375	0,365

- احسب مرتبة هذا التفاعل ؟

- احسب ثابت سرعة التفاعل ؟

الفصل السابع

الجمل اللامتجانسة

قبل البدء بدراسة الجمل المبعثرة (اللامتجانسة) لا بد من استعراض بعض المبادئ الأساسية لانسيابية السوائل، وذلك لتوضيح بعض الطرائق المتبعة في تحضير هذه المستحضرات و مراقبتها .

٧-١ - انسيابية السوائل

٧-١-١ - نماذج الانسياب :

يمكن أن تصنف السوائل حسب نموذج انسيابها في مجموعتين كبيرتين:

- السوائل النيوتونية أو السوائل ذات اللزوجة المثالية .
- السوائل اللانيوتونية أو السوائل ذات الانسياب غير المنتظم .

٧-١-١-١ - السوائل النيوتونية:

لأخذ فكرة عن نماذج انسياب السوائل نورد المثال الآتي :

نفترض حجماً من السائل محصوراً بين مستويين متوازيين (آ ، ب) تفصلهما مسافة قدرها (x) . عند تطبيق قوة مماسية (F) على المستوي (آ) ، يتحرك المستوي بسرعة (V) ساحباً معه كل طبقات السائل الموازية التي تقع تحته . إلا أن كل طبقة من السائل ، بين المستويين (آ ، ب) ، تتحرك متأخرة قليلاً عن الطبقة التي فوقها . بحيث تجتاز الطبقة الأكثر قرباً من المستوي (آ) مسافة أكبر من المسافة التي تجتازها الطبقات التي دونها ، بينما لا تتحرك الطبقة الأكثر قرباً من المستوي (ب) بصورة عملية إذا بقي هذا المستوي ثابتاً . انظر الشكل (7-1) .

عندما تتحرك النقطة (ج) إلى النقطة (هـ) فإن المستقيم (هـ د) يحدد المسافة التي تجتازها طبقات السائل المحصورة بين المستويين (آ، ب) . فالسرعة التي تتحرك بها كل طبقة تنقص بالنسبة لسرعة المستوي (آ) بحيث يكون تناقص السرعة (ΔV) بين المستويين (آ، ب) مساوياً لـ :

$$\Delta V = \frac{V}{X}$$

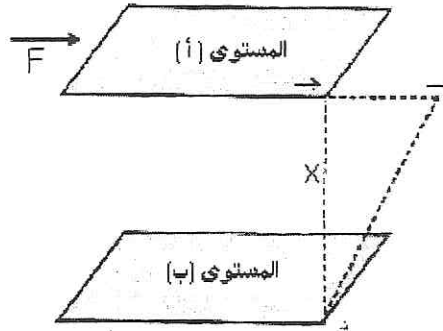
بالنسبة للسوائل ذات اللزوجة المثالية أو السوائل النيوتونية ، فإن تناقص السرعة (ΔV) و الذي يسمى أيضاً سرعة التغير أو سرعة الضغط ، يتناسب طردياً مع القوة المماسية في وحدة السطح (P) ، والتي يشار إليها عادة باسم قوة الضغط . أي أن :

$$P = \eta . \Delta V$$

وهو قانون نيوتن .

و يمثل معامل التناسب (η) اللزوجة حيث :

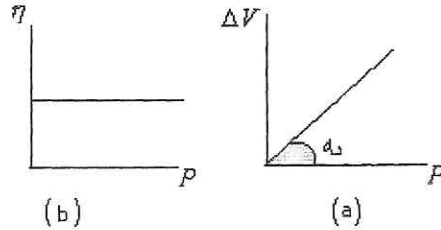
$$\eta = \frac{P}{\Delta V}$$



الشكل (7-1) : يوضح مفهوم انسياب السوائل .

عندما نمثل بيانياً تحولات قوى الضغط (P)، نحصل في حالة السوائل النيوتونية كالشراب البسيط و الغليسيرين و الزيوت المعدنية ، على مستقيم يمر من الصفر . حيث تكون اللزوجة أو معامل التناسب (η) ، مساوية لتمام ظل الزاوية (يه) .

هذا التمثيل البياني - الشكل (a - 7-2) - يسمى منحني انسياب السائل حيث أن السوائل النيوتونية تحافظ على اللزوجة نفسها مهما كانت قوة الضغط التي تخضع لها. أي أنها تتمتع باللزوجة نفسها في حالة السكون وفي حالة الرج مهما كانت شدته لشكل (7-2-b) .

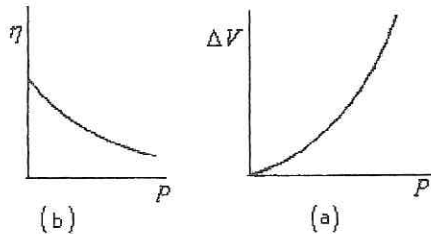


الشكل (7-2): a - منحني انسياب السوائل النيوتونية .

b- السوائل النيوتونية تحافظ على اللزوجة نفسها مهما كانت قوة الضغط التي تخضع لها.

٧-١-١-٢- السوائل اللانيوتونية :

إنَّ منحني الانسياب بالنسبة لمواد عديدة لا يكون خط مستقيم . أي أن العلاقة بين تناقص السرعة أو سرعة التغير (الانسياب) و قوة الضغط (P) لا تكون علاقة خطية . و بعبارة أخرى ، لا تكون لزوجة السائل ثابتة ، و إنما تتعلق أساساً بالشروط التي يخضع لها السائل (حالة السكون، الانسياب ،الرج). في هذه الحالة يتعلق مخطط الانسياب بالخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة ، و بالشكل الفراغي لجزيئاتها ، و باحتمال تشكل الميسيلات ... الخ. انظر الشكل (7-3).



الشكل (7-3): a - منحني انسياب السوائل اللانيوتونية .

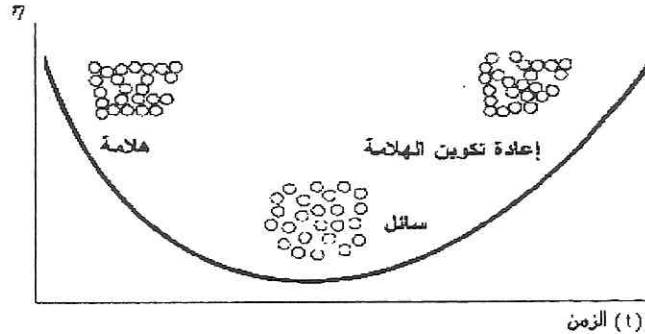
b- لا تكون اللزوجة ثابتة بالنسبة للسوائل اللانيوتونية.

تسمى السوائل التي تعطي منحنيات انسياب غير خطية بالسوائل اللانيوتونية أو السوائل ذات الانسياب غير المنتظم ، مثل مبعثر مائي بتركيز 0.5% من الكربوكسي ميتيل سلولوز الصودي، ومبعثرات مشتقات السلولوز عموماً، والتي تمتاز عن السوائل النيوتونية أن لزوجتها ، تكون عند انسيابها من الأوعية أقل من لزوجتها في حالة السكون .

٧-١-٢- تغيير قوام السائل بالرج (التكسوتروبية) :

تتصف بعض السوائل بخاصة التحول من حالة الهلامية ، عندما تكون ساكنة إلى حالة السيولة بعد الرج هذه الظاهرة التي يمكن تسميتها بتغيير القوام بالرج قلوبية وترتبط بعامل إضافي هو الزمن . على هذا فإن تحرب حالة الهلامية لا يرتبط فقط بشدة الرج المطبق (القوى الضاغطة المطبقة) و إنما أيضاً بالمدة التي يطبق خلالها الرج . بعبارة أخرى ، تتناقص لزوجة السائل الذي يتصف بهذه الخاصة باستمرار مع الزمن بالنسبة لقوة الضغط المطبقة نفسها حتى الوصول إلى حالة التوازن التي توافق حالة تحرب البنية التي يمكن تحقيقها بتطبيق قوة الضغط المستخدمة .

كذلك الحال، فإن عودة السائل إلى حالة الهلامية ولزوجته البدئية بعد توقف القوة الضاغطة المطبقة تتطلب أيضاً بعض الوقت . انظر الشكل (7-4).

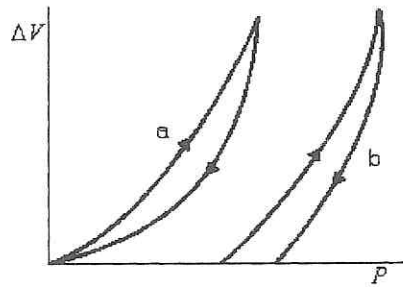


الشكل (7-4) : تغيير قوام السائل بتغيير الزمن.

نتيجة لارتباط هذه الظاهرة مع الزمن ، فإن منحني انسياب المواد التي تتصف بهذه الخاصة يتألف من قسمين: قسم صاعد وقسم هابط . يمثل المنحني الصاعد تحولات سرعة التغير أو سرعة الانسياب بدلالة القوى الضاغطة عندما تطبق على المادة قوى ضاغطة متزايدة . ويمثل المنحني الهابط تحولات سرعة التغير بدلالة القوى الضاغطة عندما تتناقص هذه القوى. كما في الشكل (5-7) .

إنَّ عدم تطابق المنحنيين (الصاعد والهابط) يدل على أن بنية السائل لا تعود إلى وضعها السابق فور الانتقال من حالة رج شديد إلى حالة رج أقل شدة أو إلى حالة السكون .

تسمى الحلقة المحددة بالمنحنيين الصاعد و الهابط لمخطط الانسياب بالحلقة التخلفية . إن تحديد سطح هذه الحلقة يمكن أن يعتبر قياساً لخاصة تغير قوام السائل بالرج .



الشكل (5-7) : a- مادة تتصف بخاصة تغير القوام بالرج دون حد انسياب .

b- مادة تتصف بخاصة تغير القوام بالرج مع وجود حد انسياب .

٧-٢- الأجسام الصلبة غير البلورية

إن الفرق الهام بين السوائل والأجسام الصلبة البلورية هو أن السوائل لا تظهر الترتيب المستمر للجزيئات ، والذي يعتبر مميزاً للبلورات . ولكن تتسبب القوى الجزيئية القوية التي توجد في السوائل في ترابط الجزيئات معاً في صف منظم موضعي . وبعبارة أخرى فإن الجزيئات المجاورة القريبة ترتب نفسها في نمط محدد تقريباً و لكن لا يمتد هذا النمط بعيداً جداً . وكمثال ، فإنه في المياه

السائلة يعتقد بأن حوالي أربع جزيئات (H_2O) ترتب نفسها في شكل رباعي السطوح تقريباً حول كل جزيء (H_2O). ولكن لا تكون الشبكة المتكونة تامة. ويعتقد بعض العلماء بأن بعضاً من جزيئات (H_2O) يكون لها جيران آخر غير هذه الجزيئات الأربعة. ويقترح آخرون بأن الترتيب رباعي السطوح يكون مشوهاً بصفة عشوائية. وعلى أية حال، فإن عدم تمام الترتيب يمنع جزيئات (H_2O) في السائل من أن يكون لها ترتيب المدى الطويل المميز للثلج.

والأجسام الصلبة غير البلورية تماثل السوائل في أنه ينقصها الترتيب الممتد المميز للأجسام الصلبة البلورية. ومن ناحية أخرى فإنها تختلف عن السوائل في أنها ليست مائعة، ربما لأن القوى الجزيئية تكون قوية لدرجة أن الشبكة غير التامة تكون مستمرة.

هناك أنواع كثيرة من الأجسام الصلبة غير البلورية جديرة بالاهتمام مثل اللدائن كالبولي إيثيلين، البولي ستيرين والنايلون. وهي تتكون من جزيئات (هيدروكربونات أو مشتقات هيدروكربونية) متصلة عرضياً معاً بحيث تتشكّل شبكات عشوائية عملاقة.

٧-٣- الحالة الغروية للمادة (أو الغرويات)

٧-٣-١- مقدمة

إن بعض الظواهر المرتبطة بالحالة الغروية للمادة معروفة منذ زمن بعيد جداً. فقد أشار لومونوسوف عام ١٧٥١ في كتاباته حول الكيمياء الفيزيائية إلى "أننا نطلق اسم المتخثر على تحول السائل السهل الحركة إلى سائل غليظ القوام وتحول هذا الأخير إلى جسم صلب حيث يتم ذلك دون تبخر ملحوظ. ونرى مثل ذلك في البيضة المسلوقة وفي اللبن المتخثر".

وفي عام ١٧٩٧ حصل موسين - بوشكين لأول مرة على حلالة فلز الزئبق.

واكتشف ريبس عام ١٨٠٩ الظاهرة التي تسمى الآن بالهجرة الكهربائية (electrophoresis) وذلك عند دراسته لتأثير التيار الكهربائي على الجسيمات المعلقة في الماء .

وفي منتصف القرن الماضي لاحظ غريم عند دراسته لظاهرة الذوبان أن بعض المواد غير الذوابة - بالمعنى العادي لهذه الكلمة - في الماء تستطيع بالرغم من ذلك في ظروف معينة تكوين محاليل متجانسة تماماً من حيث الشكل الخارجي. ولقد وجد أن هذه المحاليل تختلف عن المحاليل العادية اختلافاً ملموساً في العديد من الخواص ، إذ رأى على وجه الخصوص أن المواد المذابة في هذه المحاليل لا تمر عبر أغشية مصنوعة من بعض المواد الطبيعية أو الصناعية كالأغشية المصنوعة من السلوفان و الكولوديون وغيرها في حين يمر بسهولة من خلال هذه الأغشية المذيب والمواد المذابة في المحاليل العادية ، وكان من نتيجة الأبحاث التي أجريت على هذه الظواهر أن تمّ التوصل في أول الأمر إلى استنتاج مفاده أن المواد التي تمر من خلال أغشية مماثلة تتمتع بقدرة على التبلور . في حين أن المواد التي لا تمر من خلال هذه الأغشية لا تستطيع التبلور . ولقد اقترح غريم أن يطلق على المواد الأولى اسم المواد البلورية وعلى المواد الأخيرة اسم الغرويات (colloid) نسبة إلى الغراء (الذي يسمى باليونانية kolla) باعتباره واحداً من الأفراد الرئيسية في هذه المجموعة . وتشكل المواد الأولى أثناء الذوبان محاليل عادية أو كما اتفق على تسميتها بالمحاليل الحقيقية بينما تشكل المواد الأخيرة محاليل غروية .

وفيما بعد أثبت وايمرن أنّ المواد تقسم إلى بلورية وغروية، وذلك تبعاً لظروف تحضيرها أو استخلاصها. فملح الطعام مثلاً (مادة بلورية في الظروف العادية) يشكل في البنزول محلولاً غروبياً ، كما أن الصابون الذي يشكل محلولاً غروبياً في الماء يظهر في الكحول خواص المادة البلورية . ولهذا السبب عندما نتكلم الآن عن الغرويات لا نقصد فئة معينة من المواد وإنما حالة خاصة للمادة يرتبط بها عدد من الخواص المميزة للمادة المعينة .

تعرف الجمل المبعثرة (الجمل المشتتة) بأنها الجمل التي تتوزع فيها مادة واحدة في وسط مادة أخرى على شكل جسيمات دقيقة جداً ، وتتألف مثل هذه الجمل من طورين (أو أكثر) هما الطور المبعثر ، وهو مكون من مجموعة الجسيمات الدقيقة ، ووسط التبعثر وهو عبارة عن المادة المحيطة بهذه الجسيمات. إذاً فجميع الجمل المبعثرة هي جمل لا متجانسة.

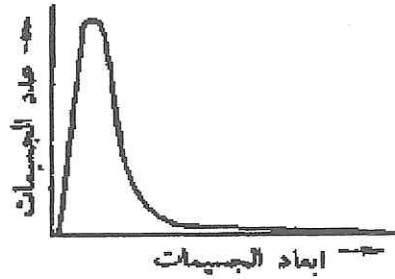
ويرمز تعبير درجة التبعثر إلى درجة تجزئة المادة التي تؤلف الطور المبعثر. وتطلق تسمية الجمل العالية التبعثر على الجمل التي تكون الجسيمات فيها صغيرة جداً أما الجمل ذات التبعثر الخشن فهي الجمل التي تتمتع بدرجة تبعثر غير عالية نسبياً .

إن الجمل الغروية شكل خاص للجمل المبعثرة . و تنتمي إليها الجمل ، التي تتمتع بدرجة تبعثر عالية نسبياً إذ يتراوح بعد الجسيمات فيها من (١٠ إلى ٢٠٠٠ أنغستروم) . وعلى هذا فإن الجمل الغروية يجب أن تقع من حيث درجة تبعثر الجسيمات بين الجمل ذات التبعثر الخشن و الجمل المبعثرة الجزيئية (أي المحاليل الحقيقية التي توجد المادة المذابة فيها على شكل جزيئات أو شوارد) . والجمل الغروية هي جمل لا متجانسة نظراً لأن جسيمات الطور المبعثر تشكل طوراً مستقلاً يتمتع بسطح ما يفصل هذا الطور عن وسط التبعثر . وبالنظر إلى البعد الصغير للجسيمات ، فإن سطحها الكلي كبير جداً ، يبلغ عشرات ومئات بل آلاف الأمتار المربعة لكل غرام من الطور المبعثر. وهذا السطح الكبير جداً هو السبب في تمتع الجمل الغروية ببعض الخصائص المميزة.

وكما هو معروف فإن الطبقة السطحية من المادة تتمتع ببعض الخواص التي تختلف عن الخواص التي تلاحظ في أرجاء المادة الأخرى . فعندما يكون سطح المادة غير كبير نسبياً ، لا يؤثر التباين في خواص طبقاتها السطحية بوجه عام سوى تأثيراً ضعيفاً على الخواص الأخرى . و لكن الظواهر السطحية تلعب دوراً كبيراً في الحالات التي تتمتع فيها المادة بسطح كبير و خاصة في الحالة الغروية .

هذا وإن ما تتصف به الجمل الغروية من نمو شديد في العمليات الامتزازية إنما يعود بوجه خاص إلى كبر سطح هذه الجمل .
تتمتع الجمل ذات التبعر الأكثر خشونة بسطح كبير للجسيمات ، وإن كان أقل منه عند الجمل الغروية . لذا فهي تقترب من الجمل الأخيرة في عدد كبير من الخواص .

وكقاعدة عامة ، لا تتمتع الجسيمات في أية جملة مبعثرة بأبعاد متساوية إذ تصادف دوماً في الجملة جسيمات أكثر ضخامة و أخرى أكثر دقة غير أن أغلبية الجسيمات تتمتع ببعد معين ما أمثل . هذا و يمثل عادةً توزع الجسيمات حسب أبعادها بمنحنيات تشبه بوجه عام منحنيات توزع جزيئات الغاز حسب السرعة كما في الشكل (6-7).



الشكل (6-7): منحنى توزع جسيمات كربونات الكالسيوم حسب أبعادها .
(نتيجة القياسات الميكروسكوبية) .

٧-٣-٢- الأنواع المختلفة للجمل الغروية

إنَّ الجمل الغروية متنوعة جداً ، فهي منتشرة بشكل واسع في الطبيعة وتستخدم في العديد من الصناعات ، فمثلاً ينتمي إلى الجمل الغروية العديد من النواتج الطبيعية كاللبن والدم و بياض البيض وعدد كبير من أنسجة الأجسام الحيوانية والنباتية. كما تنسب أيضاً إلى الجمل المبعثرة الغيوم و الضباب ودخان

البراكين والعديد من المياه الطبيعية . وينتمي إلى الجمل المبعثرة أيضاً أنواع الطين وغيره من الصخور الرسوبية والبركانية.
وفي شتى فروع الصناعة تكوّن الحالة الغروية للمادة مرحلة هامة من مراحل معالجة المادة . وهذا ما يصادف في العمليات الإنتاجية في الصناعات الغذائية وصناعة النسيج والجلود والمطاط و الصابون ... الخ.

يمكن أن تكون الجمل الغروية من حيث الحالة التجمعية إما سائلة (كاللبن) أو صلبة (بعض المعادن) أو غازية (الضباب) . وعلاوة على ذلك فقد توجد الجمل الغروية في حالة خاصة نصف سائلة ونصف صلبة حيث تشكل عندئذ ما يسمى بالهلام أو الجل . وتختلف هذه المنتجات اختلافاً شديداً في تماسكها وخواصها الميكانيكية وذلك تبعاً للتركيب والكمية النسبية لوسط التبعثر .
تطلق على الجمل الغروية السائلة تسمية أخرى هي المحاليل الغروية أو الحلات ، أضف إلى ذلك أن المحاليل التي يلعب فيها الماء دور الوسط المبعثر تسمى بالحلات المائية .
وتقسم الحلات حسب حالة الطور المبعثر إلى معلقات عندما يكون الطور المبعثر صلباً ومستحلبات عندما يكون الطور المبعثر سائلاً .
وسندرس المعلقات والمستحلبات الخ . بالتفصيل في فقرات لاحقة .

٧-٣-٣ - ليوفيلية و ليوفوبية الغرويات

تعرف الليوفيلية بأنها قدرة جسيمات المادة الغروية على ربط جزيئات وسط التبعثر ربطاً قوياً وبكمية كبيرة حيث تشكل عندئذ أغلفة من الجزيئات الذوابة . أما ليوفوبية المادة الغروية فهي الحالة المعاكسة أي عندما لا تستطيع الجسيمات التفاعل بشدة مع هذه الجزيئات . وفي الحالة الخاصة بالمحاليل الغروية المائية يستخدم التعبيران : الهيدروفيلية (الشغف بالماء) و الهيدروفوبية (الكره للماء) بنفس المعنى السابق .

وتختلف المواد الغروية الشديدة الليو فوبية والشديدة الليو فيلية اختلافاً واضحاً في كثير من الخواص الهامة ، لذلك وضع هذا التعريف أساساً لتصنيف الجمل الغروية . بيد أن هذا التقسيم غير متبع في الوقت الحاضر .

٧-٣-٤- ثبات الجمل الغروية

تختلف الجمل الغروية اختلافاً شديداً من حيث الثبات . فالبعض منها يبقى بدون تغيير فترات طويلة من الزمن . والبعض الآخر باعتباره أكثر حساسية تجاه المؤثرات المختلفة يظهر غير ثابت نسبياً . وهناك فئة ثالثة يمكن الحصول عليها بصعوبة نظراً لأن ثباتها ضعيف جداً .

يذكر أن هناك نوعين من العمليات تؤدي إلى تخريب الجمل الغروية :

* -عمليات النوع الأول : ويطلق عليها اسم عمليات الترسيب وتشمل الترسيب و التعويم . وتقوم على أن جسيمات الطور المبعثر تستطيع الانفصال عن طريق الترسيب أو التعويم و ذلك تبعاً للنسبة بين كثافة هذه الجسيمات وكثافة وسط التبعثر .

* -عمليات النوع الثاني : وتنضوي تحت اسم التخثر . وتتلخص هذه الظاهرة في تضخم جسيمات الطور المبعثر من جراء تلاحقها أو اندماجها مع بعضها البعض .

تستطيع هذه العمليات أن تحدث تلقائياً في ظروف معينة وذلك لأنه يرافقها انخفاض في قيمة السطح . غير أن جسيمات الكثير من المواد الغروية تظهر قدرة على التبعثر من جديد وذلك تحت تأثير بعض المواد . (انظر الفقرة ٧-٣-١٢- البيبزة) .

أدخل بيسكوف (عام ١٩٢٢) مفهومي الثبات الحركي والثبات التجمعي للجمال الغروية .

فالثبات الحركي يقوم على إن ظاهرة الترسيب في الجمال الغروية تقاومها الحركة الحرارية لجسيمات الطور المبعثر (انظر الفقرة ٧ -٣- ٥-١- الحركة البراونية) . و بفضل ذلك تبقى الجسيمات الغروية في حالة معلقة حتى ولو كان الفرق بين كثافة وسط التبعثر وجسيمات الطور المبعثر كبيراً .

و يعبر الثبات التجمعي عن قدرة الجملة الغروية على الاحتفاظ بدرجة تبعثرها . وينجم الثبات التجمعي - في حالة التخثر - عن وجود شحنة كهربائية و غلاف تداوبي (مائي في الحالة الخاصة) عند جسيمات الطور المبعثر. ففي الجمال الغروية الثابتة نسبياً تحصل عادةً جسيمات الطور المبعثر من جراء تفاعلها مع جزيئات أو شوارد الوسط المحيط على شحنات كهربائية مختلفة بالقيمة و متساوية بالإشارة عند جميع جسيمات الطور المبعثر في الجملة . وهذا يظهر بسهولة أثناء تأثير مجال كهربائي ثابت على الجملة الغروية ذلك لأن جميع جسيمات الطور المبعثر تنتقل عندئذ إلى أحد المسريين . وهذا لا يعني أن الجملة ككل هي جملة مشحونة . فالجملة بأكملها متعادلة نظراً لأن شحنات الجسيمات تتعادل مع شحنات الشوارد ذات الإشارة المعاكسة والموجودة في الوسط المحيط. هذا ويتضمن الجدول (7-1) إشارات شحنات بعض الغرويات.

شحنات سالبة	شحنات موجبة
- الذهب ، الفضة ، البلاطين .	هيدروكسيدات الألمنيوم والحديد والكروم.
- كبريت النحاس والرصاص و الكاديوم.	حمض التيتان
- الكبريت	أزرق الميتلين
- النشاء ، الصمغ العربي ،....	بنفسجي الميتيل

الجدول (7-1) : الشحنات الكهربائية عند بعض الغرويات .

أما السبب في امتلاك الجسيمات لشحنة من إشارة واحدة ، فيعود في أغلب الأحيان إلى أنها تمتاز غالباً شوارد من نوع واحد .
إن وجود شحنات عند الجسيمات يؤثر تأثيراً قوياً على العديد من خواص الجمل الغروية وخاصة على ثباتها ، فهو يعرقل قضية اندماجها في تجمعات أضخم ويجعل الجملة الغروية أكثر ثباتاً .

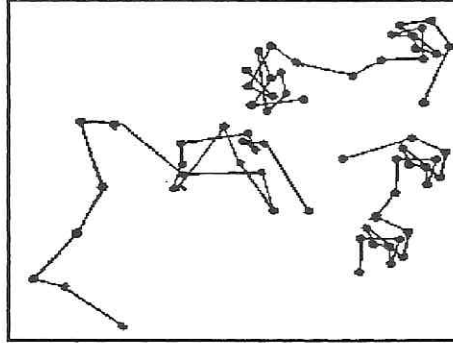
٧-٣-٥- الخواص الحركية للجمل الغروية

٧-٣-٥-١- الحركة البروانية :

لاحظ هذه الحركة لأول مرة عالم النبات روبرت براون في عام ١٨٢٧ . وهي عبارة عن حركة متعرجة غير منتظمة لجسيمات دقيقة للغاية عندما ما تكون معلقة في سائل أو في غاز، ولا يرسب الجسيم إلى قاع إنائه الحاوي، و لكنه يتحرك باستمرار جيئة و ذهاباً ، و كلما كان هذا الجسيم أصغر، كلما كانت تلك الحالة الدائمة من الحركة غير المنتظمة أكثر عنفاً.

وتتجم هذه الحركة الدائمة للجسيمات الغروية بسبب الصدمات العشوائية التي تتلقاها هذه الجسيمات من قبل جزيئات الوسط المحيط التي تتحرك حركة حرارية مستمرة، فإذا كان الجسم كبيراً تعرض من جميع الجهات لعدد كبير جداً من الصدمات حيث تتعادل هذه الصدمات فيما بينها. وعندما يكون الجسم صغيراً فإن عدد الصدمات التي يتلقاها أقل بكثير منها في الحالة السابقة ويصبح عندئذٍ التعادل الكلي لهذه الصدمات ضعيف الاحتمال . ولهذا فإن الجسيم الغروي - باعتباره جسيماً صغيراً جداً - لا يتعرض أبداً إلى صدمات متساوية الشدة والتردد من جميع الجهات، وإنما تكون النبضات الواردة من جهة واحدة في لحظة معينة هي السائدة في تلك اللحظة ويظهر في اللحظة التالية أن الصدمات الأقوى هي الصدمات الواردة من جهة أخرى. وبالنتيجة يتعرض اتجاه حركة الجسيمات إلى تغير مستمر وغير منتظم أيضاً .

وتظهر على الشكل (7-7) الطرق التي تسلكها الجسيمات عند مراقبتها خلال فترات زمنية متساوية .



الشكل(7-7): الحركة البراونية.

٧-٣-٥-٢- الضغط الحلوي (الأسموزي) :

يتناسب الضغط الاسموزي للمحاليل الغروية تناسباً طردياً مع عدد جسيمات المادة الغروية في وحدة الحجم . ولكن بما أن حجم وكتلة الجسيمات الغروية يفوقان بعدد كبير من المرات حجم و كتلة الجزيئات العادية فإنه من الطبيعي أن يفوق عدد جزيئات المادة المذابة في محلول مبعثر جزيئي تركيزه ١% مثلاً بعدد مناظر من المرات عدد جسيمات المادة الغروية الموجودة في حجم مماثل من محلول غروي تركيزه ١% . ولهذا فإن الضغط الاسموزي في المحاليل الغروية أقل بكثير من الضغط الاسموزي في المحاليل الحقيقية . فمثلاً يساوي الضغط الاسموزي لمحلول من السكر تركيزه ١% (الوزن الجزيئي للسكر $M = 342$) عند درجة حرارة الغرفة (0.725 جو) ، في حين نرى أن الجيلاتين الذي يساوي وزنه الجزيئي حوالي (20000) أي أكبر من وزن السكر بستين مرة ، يتمتع في محلول تركيزه ١% بضغط أسموزي قدره (0.01 جو) فقط .

٧-٣-٥-٣- الانتشار في الجمل الغروية :

يعرف الانتشار في المحاليل بأنه عملية طبيعية تؤدي إلى توزيع متساوٍ للمادة المذابة في جميع أرجاء المحلول ، وتسعى المادة المذابة دوماً إلى الانتقال من مكان ذي تركيز أكبر إلى مكان ذي تركيز أقل ، وتتصف بهذه الظاهرة المحاليل الحقيقية والغروية على حد سواء ، إلا أن سرعة الانتشار في المحاليل الغروية أقل بعدة مرات منها في المحاليل الحقيقية .

تتمتع جسيمات المادة الغروية بأبعاد أكبر بكثير من أبعاد جزيئات المادة المذابة في المحلول الحقيقي ، كما أن كتلتها أكبر بكثير أيضاً من كتلة هذه الجزيئات ، ولهذا السبب : فإن سرعة كل من الحركة الحرارية لجسيمات المادة الغروية ، وعملية الانتشار الناجمة عن هذه الحركة أقل بعدة مرات منها في المحاليل الحقيقية، إذ تقل سرعة انتشار الجسيمات كلما ازداد حجمها وقلت بالتالي سرعة حركتها ، وهذا لا ينطبق على المحاليل الغروية فحسب ، بل و ينطبق على المحاليل الحقيقية أيضاً . هذا ويمكن أيضاً أن نكتشف بسهولة علاقة عكسية بين حجم الجزيء وسرعة الانتشار. انظر الجدول (7-2)

مواد بلورية	V	مواد غروية	V
HCl	1,00	الزلال	0,02
NaCl	0,43	الكرميلا	0,01
سكروز	0,14		

الجدول (7-2) : سرعة انتشار (V) جسيمات مختلفة الأبعاد في بعض المحاليل.

(في وحدات شرطية)

تتعيّن سرعة الانتشار بالعلاقة التالية :

$$dm = D \cdot S \cdot \frac{dc}{dx} \cdot dt$$

حيث : dm - كمية المادة التي تمر خلال زمن dt عبر مقطع عرضي S عندما

يساوي فرق التركيز dc ضمن المسافة dx .

أما معامل التناسب D المسمى بمعامل الانتشار ، فيساوي عددياً كمية المادة المنتشرة في وحدة الزمن (١ ثانية) من خلال مقطع عرضي مساحته ١ سم^٢ وعندما يساوي تدرج التركيز الواحد الصحيح، أي عندما يتناقص التركيز بمقدار الواحد الصحيح في كل سنتيمتر من المسافة .
ولقد وجد أن :

$$D = \frac{RT}{N_a} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}$$

حيث: π -النسبة بين طول محيط الجسم وقطره ، وترمز η إلى معامل لزوجة وسط التبعثر ، و r نصف قطر الجسيمات .
تدل هذه العلاقة على أن سرعة الانتشار تزداد كلما ارتفعت درجة الحرارة وتتناقص كلما ازدادت لزوجة الوسط وازداد نصف قطر الجسيمات .
٧-٣-٥-٤- التوازن الترسيبي :

ترسب على القعر تحت تأثير قوة النقل الجسيمات الضخمة المعلقة في السائل وذلك عندما تتمتع بوزن نوعي أكبر من الوزن النوعي للسائل . وتسمى هذه العملية بالترسيب. ترتبط سرعة الترسيب ارتباطاً مباشراً بأبعاد الجسيمات ، فالجسيمات الضخمة ترسب بسرعة أكبر من سرعة ترسب الجسيمات الدقيقة .
والعملية المعاكسة لهذا الترسيب ، هي الانتشار الذي يسعى - على العكس- إلى جعل التركيز متساوياً . ويجري انتشار الجسيمات الدقيقة بسرعة أكبر من سرعة انتشار الجسيمات الضخمة ، وهو يتباطأ كلما ازداد نصف قطر الجسيمات .
ويكون تأثير قوة النقل هو التأثير السائد بالنسبة إلى الجسيمات الأكثر ضخامة وهذه الأخيرة ترسب في نهاية الأمر على قعر الوعاء بسرعة أكبر أو أصغر تبعاً لأبعادها. وتكفي سرعة الانتشار كي تمنع ترسيب الجسيمات الدقيقة جداً على القعر. ولهذا فإن تأثير قوة النقل للجسيمات الدقيقة جداً يظهر فقط في تحقيق حالة التوازن الذي يتصف بانخفاض التركيز تدريجياً من قعر الوعاء حتى الطبقات العليا من المحلول ويسمى هذا التوازن بالتوازن الترسيبي.

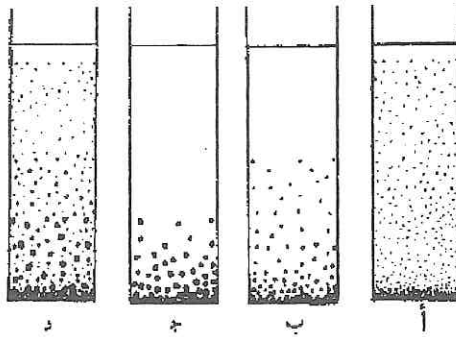
لا تظهر هذه الظاهرة في الجمل الغروية فحسب ، بل وتظهر أيضاً في الجمل المبعثرة الجزيئية .

درس التوازن الترسيبي لأول مرة من قبل بيرين . و يتضمن الجدول (7-3) التوازن الترسيبي في بعض الجمل .

الارتفاع الذي ينخفض فيه التركيز إلى النصف (بالـ سم)	بعد الجسيمات A°	الجملة
5 كم = 500000	2,7	غاز الأكسجين
215	18,6	حلاية من الذهب دقيق التبعثر
2 و 5	8,35	حلاية من الذهب متوسط التبعثر
ميكرون $2 \times 10^{-5} = 0,2$	1850	حلاية من الذهب خشن التبعثر

الجدول (7-3): التوازن الترسيبي في بعض الجمل .

تتألف الجمل الغروية عادةً من جسيمات مختلفة الأبعاد - لذا فهي تسمى أحياناً - جمل متعددة التبعثر ، ففي المعلقات المولفة من جسيمات مختلفة الأبعاد يلاحظ أثناء التوازن الترسيبي أن تركيز الجسيمات الضخمة يتغير مع الارتفاع أشد منه عند الجسيمات الدقيقة ، وبالتالي فإن البعد المتوسط للجسيمات في القسم العلوي من المعلق يكون أثناء التوازن أقل من القسم السفلي وهذا ما يظهر بوضوح على الشكل (7-8) .



الشكل (7-8): التوازن الترسيبي:

أ و ب و ج - توزع جسيمات مختلفة الأبعاد . د - الصورة الإجمالية للتوزع .

من الممكن تعجيل (تسريع) الترسيب وبلوغ التوازن الترسيبي عن طريق استخدام قوة طرد مركزي ضخمة تزداد أثناء دوران جهاز طرد مركزي فائق السرعة و تؤثر على جسيمات المادة الغروية كتأثير قوة الثقل ولكن بشدة أكبر بكثير . ففي أجهزة الطرد المركزي الحديثة يمكن تعجيل بلوغ التوازن مليون مرة تقريباً .

إن ظاهرة تعجيل الترسيب عن طريق التأثير بقوة طرد مركزي معروفة منذ زمن بعيد نسبياً وتطبق في مجالات شتى . فعليها يعتمد مثلاً عمل فرازة الحليب ، التي يتم فيها تحت تأثير قوة طرد مركزي تركيز مستحلب الدهن الموجود في الحليب وتحويله إلى قشدة ، ويجري التركيز هنا بسرعة أكبر بكثير جداً منها أثناء جعل الحليب يستقر طبيعياً .

٧-٣-٦ - بنية الميسيلات الغروية

لقد رأينا أن الشروط اللازمة لثبات المحاليل الغروية اللدوفوبية هي :
البعد الصغير جداً للجسيمات واحتواؤها على شحنات كهربائية متساوية بالإشارة وأخيراً تداوب الجسيمات . فالشرط الأول يحمي الجسيمات من الترسيب و يحميها الشرطان الثاني والثالث من التضخم الناتج عن الاندماج (التخثر) . ويعود منشأ الشحنات على الجسيمات الغروية إلى العمليات الامتزاجية : حيث تظهر الشحنة على الجسيم نظراً لأنه يمتاز غالباً (أو انتقائياً) من المحلول شوارد من هذا النوع أو ذلك تبعاً لطبيعة المادة الغروية و لظروف التجربة . ولتوضيح طبيعة هذا الامتزاز أكثر سوف نستعين قبل كل شيء بنتائج الدراسة التجريبية لبنية المحاليل الغروية .

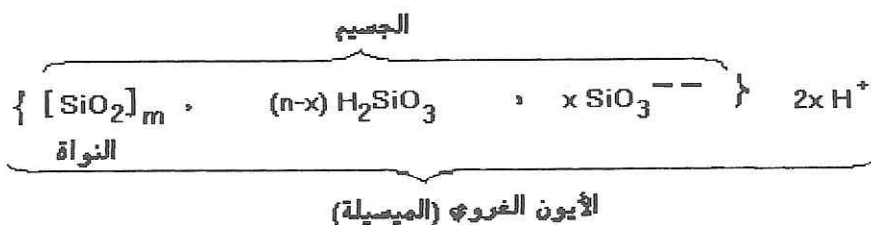
لن ندرس الآن السبب الذي يجعل جسيم المادة الغروية يمتاز غالباً هذا النوع أو ذلك من الشوارد (وتعيين هذا النوع) ، ولكن سنقبل حقيقة تم إثباتها تجريبياً وهي أن جسيمات المادة الغروية تفضل امتزاز شوارد نوع واحد من بين شوارد الكهرليت الموجودة في المحلول ، ولهذا السبب تكتسب الجسيمات شحنة من إشارة معينة . وبما أن هذا المعقد كله ، المؤلف من جسيمات الطور

المبعثر ، و الشوارد الممتزة عليها ، و جزء من الشوارد المعاكسة (أي الشوارد ذات الإشارة المعاكسة) المرتبطة معها ينتقل في المحلول كوحدة متكاملة ، فقد انفق على تسميته - أي المعقد - بالجسيم كما سمي ذلك القسم منه الذي تمتز عليه الشوارد بنواة الجسيم .

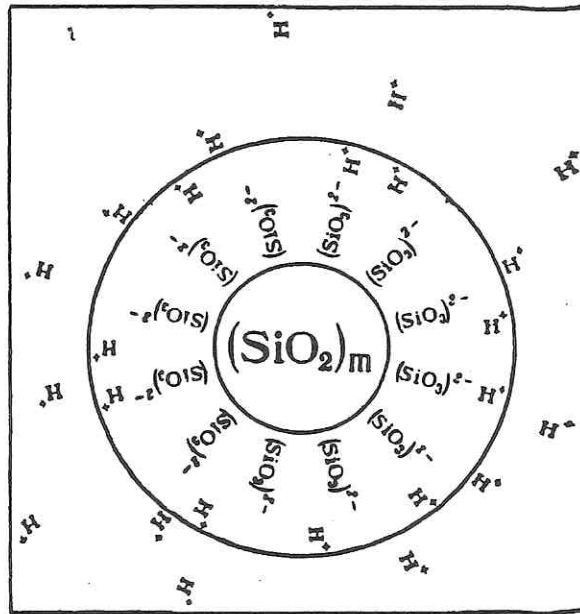
إنَّ الشوارد المعاكسة ، بوجودها في الحجم المحيط من المحلول، تنجذب نحو الجسيم المشحون و تتركز حوله بنسبة معينة . عندئذٍ يجذب الجسيم بشكل أقوى - كما أشرنا أعلاه - ذلك القسم منها الواقع بالقرب من النواة ويحتفظ به عند انتقاله في المحلول . وتسمى الجملة المؤلفة من الجسيم والجزء المتبقى من الشوارد المعاكسة بالميسيلة (micelle) .

لندرس الآن بناء الميسيلة . ولنفرض أنه لدينا محلول غروي لحمض السيليكون . تتألف نواة كل جسيم في هذا المحلول الغروي من عدد كبير جداً من جزيئات أكسيد السيليكون (SiO_2)، سنرمز له بـ m . ويشكل سطح النواة عدد جزيئات من حمض السيليكون H_2SiO_3 ناتجة عن تفاعل أكسيد السيليكون مع الماء المحيط ، ولنفرض أنه يتكون n جزيء حمض السيليكون حيث أن n أقل بعدة مرات من m . إن جميع شرسبات هذا الحمض SiO_3^{--} (x شاردة) تقريباً وجميع جزيئات H_2SiO_3 ($n-x$ جزيء) غير المتفككة و الممتزة من قبل النواة تشكل مع هذه الأخيرة الجسيم بينما يوجد ($2x$) شاردة من الهيدروجين في المحلول المحيط بالجسيم حيث تتركز حوله.

يمكن تمثيل ميسيلة المحلول الغروي المدروس بالصيغة التالية :

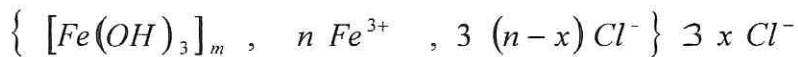


ويمثل الشكل (7-9) بناء الميسيلة الموافق لهذا النموذج حيث تتحدد فيه النواة بالدائرة الصغيرة بينما يقع الجسم ضمن الدائرة الثانية الأكبر. ونرى على الشكل أن الشوارد SiO_3^{2-} و H^+ الموجودة في طبقة الامتزاز تتوضع في الفراغ بانتظام حيث تكون ما يسمى بالطبقة الكهربائية الثنائية . وعلى غرار المثال المذكور أعلاه يمكن إعطاء صيغة ميسيلة المحلول الغروي ثلاثي كبريت الزنيخ في حال امتزازه لشرسبات كبريت الهيدروجين الصيغة التالية :

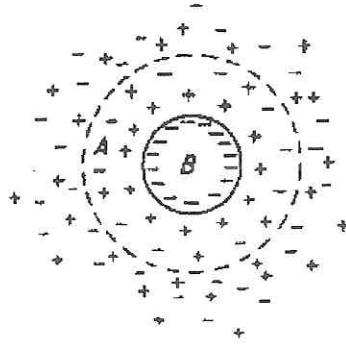


الشكل (7-9) بنية الميسيلة الغروية .

وتكون صيغة ميسيلة المحلول الغروي هيدروكسيد الحديد عندما يمتز الشوارد Fe^{3+} من محلول كلور الحديد على الشكل التالي :

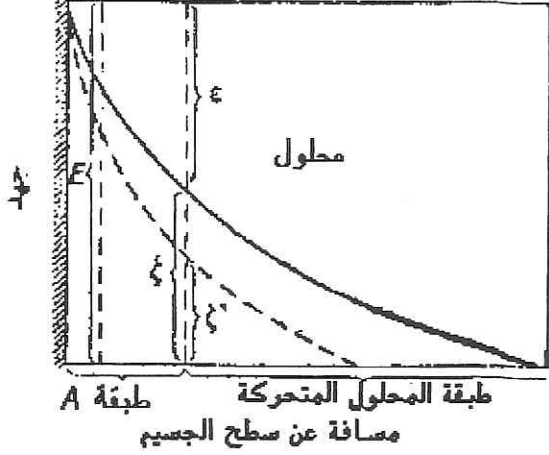


ونشير إلى أن الجسيمات في المحلولين الغرويين الأولين من المحاليل الثلاثة المذكورة أعلاه تملك شحنة سالبة ، في حين أن شحنة الجسيمات في المحلول الثالث هي شحنة موجبة ، تتركز الشوارد المعاكسة حول الجسيم مكونة طبقة انتشارية كما هو مبين على الشكل (7-10)، وعندما ينتقل الجسيم في أرجاء وسط التبعثر أو عندما ينزاح هذا الأخير بالنسبة إلى الجسيم فإن قسماً من الشوارد المعاكسة مع حجم صغير (A) من وسط التبعثر المجاور لهذه الشوارد يبقى مرتبطاً بالجسيم . أما القسم المتبقي من الشوارد المعاكسة فينتقل مع وسط التبعثر .



الشكل (7-10): الطبقة الانتشارية الثنائية .

وبالنتيجة يظهر أثناء هذه التفاعلات فرق جهود بين الجسيم وحجم المحلول و يقاس هذا الفرق بطرق مختلفة ولقد أطلق عليه اسم الجهد الحركي الكهربائي (ويسمى أيضاً بالجهد - زيتا أو الجهد - ζ)، ومن الواضح أن الجهد - زيتا أقل دوماً بدرجة ما من فرق الجهد الكلي E بين سطح الطور B و حجم المحلول ، يسمى E أحياناً " بالجهد الترموديناميكي " ، ويساوي الفرق بينهما $\zeta = E - \epsilon$ هبوط الجهد في تلك الطبقة الرقيقة من المحلول التي يحتفظ بها الطور B أثناء انتقاله في المحلول وتظهر على الشكل (7-11) العلاقات بين هذه القيم .



الشكل (7-11) :العلاقة بين الجهد ζ الكهربائي وفرق الجهود الكلي الحركي .

يعين الجهد - ζ تجريبياً عن طريق دراسة الهجرة الكهربائية - (انظر الفقرة ٧-٣-١٤) - وبطرق أخرى أيضاً . هذا وتعرض في الجدول (7-4) الجهود - زيتا لبعض المحاليل الغروية.

As_2S_3	Au	Ag	$Fe(OH)_3$	Fe	Pb	Bi	المحلل الغروي
٨٩-	٥٨-	٣٢-	٤٤+	٢٨+	١٨+	١٦+	ζ

الجدول (7-4) الجهود - زيتا لبعض المحاليل الغروية (مقدرة بالميلي فوط) .

٧-٣-٧- تخثر المحاليل الغروية الليوفوبية

إنَّ أهمَّ طريقة لتخثر المحاليل الغروية الليوفوبية هي أن تضاف إليها الكهرليات. وقد قادت دراسة ظاهرة تخثر المحاليل الغروية الليوفوبية بواسطة الكهرليات إلى الاستنتاجات التالية :

١- تستطيع جميع الكهرليات المأخوذة بتركيز كافٍ أن تخثر المحاليل الغروية الليوفوبية .

- ٢- إن القسم المختر من الكهليليت هو أحد شوارده و بالتحديد هو تلك الشاردة التي تحمل شحنة معاكسة بالإشارة لشحنة الجسيم الغروي فنرى مثلاً أن الشرجبة هي الشاردة المخثرة أثناء تخثر المحلول الغروي ثلاثي كبريت الزرنيخ الذي تحمل جسيماته شحنة سالبة .
- ٣- إن الشرط اللازم كي يبدأ التخثر المرئي هو أن يتجاوز تركيز الكهليليت قيمة صغرى ما تسمى عتبة التخثر .
- ٤- تتعلق عتبة تخثر المادة الغروية بتكافؤ الشاردة المخثرة .

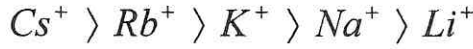
تتضاءل قيمة عتبة التخثر كلما ازدادت شحنة الشاردة المخثرة ، حيث يؤدي الانتقال إلى شوارد ذات تكافؤ أعلى يخفض بشدة عتبة التخثر .

ولقد تبين في بعض الجمل أن نسبة القدرة التخثرية عند شرجبات مختلفة التكافؤ $Me^+ : Me^{2+} : Me^{3+}$ تساوي ١ : ٢٠ : ٣٥٠ . وفي حالات أخرى تظهر هذه النسبة مختلفة بعض الشيء إلا أن القانونية الأساسية تبقى على حالها عادة وهذا ما تؤكد معطيات الجدول (5-7) وتسمى القانونية المذكورة بقاعدة الإشارة لشولتزي و هاردي (أو قاعدة التكافؤ) .

الكهليليت	التركيز	الكهليليت	التركيز
شرجبات أحادية التكافؤ		شرجبات ثنائية التكافؤ	
<i>KCl</i>	49,5	<i>MgCl₂</i>	0,717
<i>KNO₃</i>	50,0	<i>MgSO₄</i>	0,810
<i>NaCl</i>	51,0	<i>CaCl₂</i>	0,649
شرجبات ثلاثية التكافؤ		<i>BaCl₂</i>	0,691
<i>AlCl₃</i>	0,093	<i>Ba(NO₃)₂</i>	0,687
<i>Al(NO₃)₃</i>	0,095	<i>ZnCl₂</i>	0,685

الجدول (5-7) : تراكيز التخثر لبعض الكهليليات (ميلي مول / لتر) المستخدمة من أجل حلاة ثلاثي كبريت الزرنيخ (7,54 ميلي مول من As_2S_3 في 1 لتر)

تزداد القدرة على التخثر لدى الشوارد ذات التكافؤ المتماثل بازدياد نصف قطر الشاردة. فمن أجل الشرجبات وحيد التكافؤ تزداد هذه القدرة من اليمين إلى اليسار وفق السلسلة التالية:



عندما تكون الشرسبة فيها واحدة .

وعند تخثر المحاليل الغروية المشحونة بشحنة موجبة تتوضع الشرسبات

وحيدة التكافؤ في السلسلة التالية وذلك حسب انخفاض قدرتها التخثرية :



وتسمى مثل هذه السلاسل بالسلاسل الليوتروبية .

٧-٣-٨- الببتزة (التهضيم)

تطلق تسمية الببتزة أو التهضيم على عملية تفريق أو انشطار الرواسب المتشكلة نتيجة التخثر إلى الجسيمات الأولية للحصول على المحلول غروي من جديد . ويتم ذلك بإضافة مواد مبيتزة (مهضومات -وسائط بعثرة) فمثلاً تحدث بببتزة راسب هيدروكسيد الحديد عند معالجته بكميات قليلة جداً من محلول كلور الحديد. وتعلل الببتزة في هذه الحالة بأنها عبارة عن امتزاز الشوارد Fe^{3+} التي تثبت الجسيمات من جديد . ويعتمد الفعل المبيتز لمثل هذه الإضافات على تفاعلها المستقل مع المادة المراد بببتزتها .

يساعد ارتفاع حموضة الوسط على بببتزة الجسيمات التي تشحن غالباً بشحنة موجبة أما بببتزة الجسيمات إلى تشحن بشحنة سالبة فتجرى بشكل أسهل في الأوساط القلوية . وفي كل حالة ينبغي أن نختار لكل راسب معين التركيز الأكثر ملاءمة لعامل الببتزة .

٧ - ٣ - ٩ - الهلامات و الجلات

تملك أغلبية المحاليل الليو فيلية وبعض المحاليل الليو فوبية في ظروف معينة القدرة على الجلتنه أي التحول إلى كتل هلامية الشكل تسمى بالهلامات و الجلات . وتعتبر عملية الجلتنه نوعاً من أنواع التخثر، وهي تختلف عن التخثر العادي بأنه لا يتكون فيها راسب من جسيمات المادة الغروية، وإنما تتحول كتلة المادة الغروية كلها مع المذيب إلى حالة خاصة نصف صلبة ونصف سائلة .

يمكن أن تحدث الجلتنه من جراء عوامل مختلفة جداً نذكر منها تأثير الكهليلتات وتغير درجة الحرارة وغيرها . فبعض المواد الغروية كالجيلاتين مثلاً تتهلم عند درجة حرارة منخفضة و تتميع عند درجة حرارة عالية بينما يسلك البعض الآخر سلوكاً معاكساً .

تقسم الهلامات من حيث خواصها إلى هلامات هشة ومرنة . ويطلق اسم الجلات في أغلب الأحيان على الهلامات الهشة مثل جل حمض السليسيك . تتغير بنية الجل وغيرها من الخواص المختلفة عند نزع الماء منه إذ يتحول الجل تدريجياً من حالة كتلة هلامية لينه إلى جسم صلب ذي قساوة عالية ويشبه الحجر .

تتمتع بعض الجلات بقدرة على التميع بشكل عكوس وذلك أثناء تعرضها لمؤثرات ميكانيكية (كالرج والخط والهز وغيرها) ، ويعني ذلك أن هذا الجل يتميع أثناء الرج ويتحول إلى محلول غروي ، وعندما يهدأ هذا الأخير يتحول من جديد إلى جل ، وقد تتكرر هذه التحولات تباعاً عدة مرات، وقد أطلق على هذه الظاهرة اسم التكسوتروبية ، كما ذكرنا سابقاً .

تصادف الهلامات و الجلات ضمن المنتجات الطبيعية والصناعية، ونذكر من بين المنتجات الطبيعية الجلود وبعض المعادن كالعقيق ، ومن بين المنتجات الصناعية الصابون الصلب وغيره ، و ينتمي إلى الهلامات أيضاً العديد من المنتجات الغذائية كاللبن الرائب و الجبن و الخبز والسحلب وغيرها .

٧-٣-١٠- تحضير الجمل الغروية

تحتل الجمل الغروية من حيث درجة التبعثر مكاناً وسطاً بين الجمل الضخمة التبعثر والجمل ذات التبعثر الجزيئي و لهذا يمكن الحصول عليها من أي مادة خشنة و ذلك عن طريق سحقها إلى حد كاف (طرق التبعثر) أو على العكس يمكن أن تحضر من جسيمات دقيقة كالجزيئات أو الشوارد أو الذرات و ذلك عن طريق اتحادهما (تكاثفها) في جسيمات ذات أبعاد مطلوبة (طرق التكاثف).

٧-٣-١٠-١- طرق التبعثر:

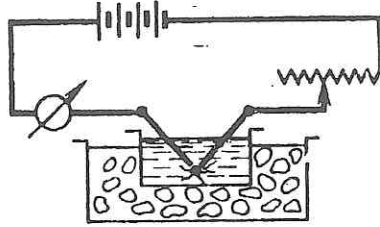
يمكن تحويل المادة الضخمة التبعثر إلى مادة غروية سواء في المختبر أو في الظروف الصناعية ، ويتم ذلك بواسطة السحق الميكانيكي بطرق مناسبة وبحضور المثبتات .

وللحصول على كمية قليلة من مادة غروية يكفي أحياناً أن نسحق في جرن من الفولاذ المادة المراد بعثرتها في سائل التبعثر الذي يضاف إليها المثبت، ولكن عندما يراد تحضير كميات كبيرة من المادة الغروية تستخدم آلات سحق خاصة تدعى بالمطاحن الغروية .

وتعتبر طريقة التبعثر الكهربائي من أهم طرق التبعثر المتبعة من أجل تحضير المحاليل الغروية . وتعتمد هذه الطريقة على إحداث قوس كهربائي بين مسريين مصنوعين على شكل أسلاك من المعدن المعني و مغمورين في الماء انظر الشكل (12-7) . عندئذ تنفقت مادة المسريين في الماء المحيط بهما .

وقد بينت الدراسات أن هذه الطريقة تجمع بين طريقتي البعثرة والتكاثف ، حيث أن لون وطيف القوس يدلان على أن الفلز ينتقل عند هذه الدرجة المرتفعة إلى حالة بخار (أي تتبعثر ذرات المسريين) ، وعندما يدخل هذا البخار في وسط التبعثر (الماء البارد) يتكاثف حالاً مشكلاً المحلول الغروي .

تحضر بهذه الطريقة الحلات المائية للذهب والفضة والبلاتين وغيرها من الفلزات الأخرى .



الشكل (7-12) :مخطط الجهاز المخصص للحصول على المحاليل الغروية لبعض الفلزات بطريقة التبعثر الكهربائي .

٧-٣-١٠-٢- طرق التكاثر :

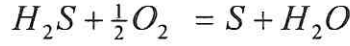
تنسب إلى طرق التكاثر الطرق القائمة على عمليات فيزيائية صرفة مثل عملية التكاثر السريع للبخار وكذلك الطرق المعتمدة على استخدام تفاعلات كيميائية مختلفة .

و كأبسط مثال على نشوء الجمل الغروية نتيجة تكاثر البخار نذكر تشكل الضباب (في الجو) الذي يتألف من قطرات مائية دقيقة جداً تكونت عن طريق تكاثر رطوبة الهواء أثناء تبريده .

وفي طرق التكاثر الكيميائي يحصل على المادة الغروية بواسطة تفاعل كيميائي معين و تنفصل المادة عندئذ في حالة غروية ، تعتمد هذه الطرق في أغلب الأحيان على حدوث تفاعلات معينة في المحاليل تؤدي إلى الحصول على مادة غير ذوابة ، و تتكون المادة في أول الأمر بشكل متبعثر جزيئي ثم تسعى إلى الانفصال من المحلول على شكل راسب ، ومن الضروري اختيار ظروف إجراء العملية (كتركيز المواد المتفاعلة و PH الوسط ودرجة الحرارة والخلط وغيرها) بحيث تتوقف عملية التجمع ، أي اتحاد الجزيئات في جسيمات أضخم ، عند مرحلة معينة و ذلك للحيلولة دون التصاق الجسيمات .

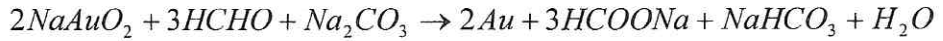
إن التفاعلات المستخدمة في عمليات التكاثر الكيميائي متنوعة جداً من حيث طبيعتها. و أهمها:

١- تفاعلات الأكسدة : يمكن أن يؤدي تفاعل الأكسدة إلى تشكل محاليل غروية ، فمثلاً يمكن الحصول على كبريت غروي بأكسدة كبريت الهيدروجين حسب التفاعل :

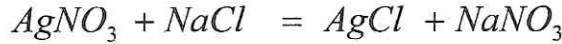


حيث تتكاثر ذرات الكبريت المعتدلة الناتجة عن التفاعل تلقائياً وتشكل ميسيلات الكبريت الغروية .

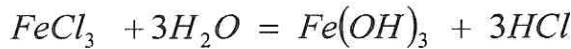
٢- تفاعلات الإرجاع: نذكر كمثال على ذلك تفاعل تحضير حلالة الذهب المائية عن طريق إرجاع ذرات الصوديوم بالفورم ألدهيد :



٣- تفاعلات التبادل المضاعف: تعتمد هذه الطريقة على التفاعل بين مادتين ينتج عنهما مادة جديدة قليلة الانحلال تكون قادرة على البقاء في حالة تبعثر كبير عند وجود مجموعة من الشروط المناسبة . نذكر كمثال على هذه الطريقة التفاعل التالي :



٤- تفاعلات الحلمهة: تستخدم طريقة الحلمهة من أجل الحصول على الحلالات بدءاً من الأملاح حيث تؤدي تفاعلات الحلمهة إلى تشكل مادة قليلة الانحلال . فمثلاً تحضر حلالة هيدروكسيد الحديد من تفاعل حلمهة كلور الحديد وفقاً للمعادلة:



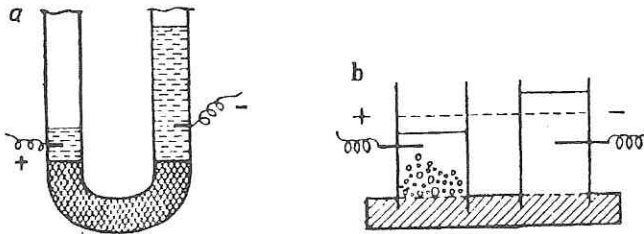
٧-٣-١١- الخواص الكهربائية للجمل الغروية

تتعلق حالة الجمل الغروية إلى حد كبير بتأثير المجال الكهربائي الخارجي ، و ذلك نظراً لوجود شحنة كهربائية عند الجسيمات الغروية . و تأخذ حركة جسيمات المادة الغروية في المجال الكهربائي اتجاهاً غالباً حيث تبدأ بالانتقال نحو ذلك المسرى الذي تختلف شحنته بالإشارة عن شحنة الجسيمات. يطلق على عملية انتقال الجسيمات الغروية المشحونة تحت تأثير الحقل الكهربائي نحو القطب المعاكس لها بالشحنة اسم الرحلان الكهربائي (الهجرة الكهربائية) . في حين يطلق على عملية انتقال وسط التبعثر تحت تأثير الحقل الكهربائي أيضاً نحو القطب الآخر اسم الحلول الكهربائي.

اكتشف العالم ريس عام ١٨٠٨ هاتين الظاهرتين ، حيث أخذ قطعة من الغضار الرطب (1) وغمس فيه أنبوبين زجاجيين مملوءين بالماء (2) و(3) ووضع في الجزء السفلي منهما كمية من الرمل (4) لمنع التعكر. انظر الشكل (7-13).

لقد وجد أنه عند تطبيق فرق في الكمون بين المسريين المغمورين في الأنبوبين الزجاجيين أن جسيمات الغضار قد انتقلت باتجاه المصعد أي أنها مشحونة بشحنة سالبة (الرحلان الكهربائي) ، أما الشوارد المعاكسة والمحاطة بجزيئات الماء القطبية (شوارد مميهة) فقد انتقلت نحو المهبط حيث لاحظ ارتفاع سوية الماء في الأنبوب (الحلول الكهربائي) .

تستخدم الهجرة الكهربائية في الصناعة من أجل نزع الماء وتنقية الطين، و في فصل الماء عن البترول وغيرها .



الشكل (7-13) مخططا تجربتي ريس : (a) - الحلول الكهربائي. (b) - الرحلان الكهربائي.

٧-٣-١٢- طرق تنظيف الجمل الغروية

تتلوث المحاليل الغروية عند تحضيرها بمختلف الشوائب وخاصة بالكهرليات التي تستخدم كمواد مقرة لهذه المحاليل الغروية .ومن أجل الحصول على محاليل غروية ثابتة بدرجة كافية من الضروري إزالة الشوائب منها . وفيما يلي سوف نستعرض بإيجاز الطرق المستخدمة لتنظيف المحاليل الغروية:

• - الديليزة (التحال) :

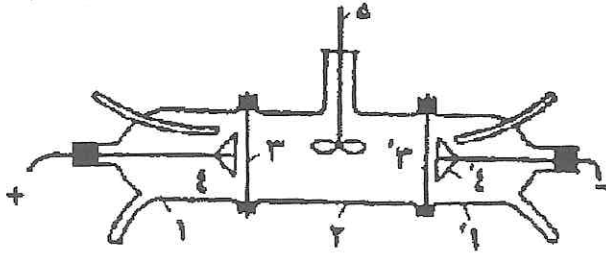
بالرغم من أن الجسيمات الغروية كبيرة جداً بالمقارنة مع الجزيئات العادية إلا أنها مع ذلك تمر بسهولة خلال مسام ورقة الترشيح . ولكن هناك عدد من الأغشية شبه المنفذة المصنوعة من مواد طبيعية أو اصطناعية (كالجيلاتين والسلوفان وغيرها) يسمح بمرور الشوارد أو الجزيئات العادية ولا يسمح بمرور الجسيمات الغروية .

تعرف عملية تخليص المحاليل الغروية من الشوائب التي تكون قادرة على المرور عبر الأغشية نصف المنفذة اسم الديليزة أو الفرز الغشائي.

• الديليزة الكهربية (الفرز الغشائي الكهربائي) :

يمكن تعجيل عملية الديليزة كثيراً تحت تأثير التيار الكهربائي ولقد سميت هذه الطريقة بالديليزة الكهربية و لم تطبق في المختبر فحسب بل وفي الصناعة أيضاً . و يمثل الشكل (7-14) مخطط أحد الأجهزة المستعمل لهذا الغرض (الفرازة الكهربية بالانتشار الغشائي) و هو يتألف من ثلاثة أقسام اثنان منها ١ و ١ جانبيين و الثالث ٢ في الوسط . يفصل الغشاءان ٣ و ٣ القسم المتوسط عن القسمين الجانبيين و هما لا يسمحان بمرور الجسيمات الغروية و لكنهما يسمحان بمرور الماء و شوارد الكهريت . و يمرر الماء النقي باستمرار من خلال القسمين الجانبيين اللذين يحتوي كل منهما على مسرى بلاتيني ٤ و ٤ . عند مرور التيار الكهربائي تتجه الكهرليات الموجودة في المحلول إلى المسرى

المناظر على شكل شوارد ثم يحملها الماء معه . و يخلط المحلول في القسم المتوسط من الجهاز بواسطة الخلاط ٥ ففي مثل هذه الظروف تتعجل كثيراً عملية الديليزة .

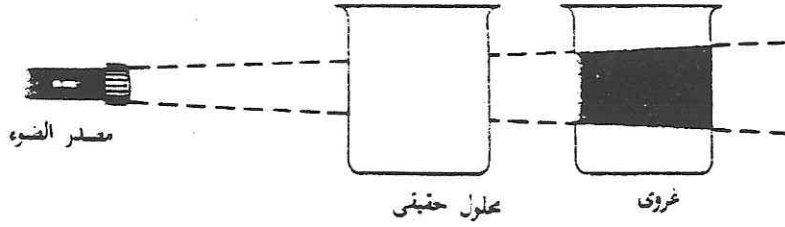


الشكل (7-14) : جهاز الديليزة الكهربائية .

٧-٣-١٣- الخواص الضوئية للجمل الغروية

• ظاهرة تندال :

إنَّ الخاصَّة الهامة التي تميز المحاليل الغرويات عن المحاليل الحقيقية هي ما يعرف بظاهرة تندال. فعندما تمر حزمة من ضوء خلال محلول حقيقي ، فإن مسار الحزمة لا يكون مرئياً من الجانب ، إذ أن الجسيمات المذابة تكون صغيرة جداً بالنسبة لقدرتها على تشتت الضوء ، وبذلك فإن الضوء يواصل سيره عبر المحلول ، أما في الغروي فإن الجسيمات تكون كبيرة لدرجة تكفي لإمكانية تشتت الضوء ، ولذلك فإنه عندما تسلط حزمة من الضوء على غروي فإن المراقب من أحد الجوانب يمكنه رؤية مسار الحزمة . انظر الشكل (7-15) . ويمكن إحداث ظاهرة تندال بسهولة بتسليط ضوء ومضي على محلول مائي لنيوكبريتات الصوديوم ($Na_2S_2O_3$) ، و بإضافة قطرات قليلة من حمض ممدد ، حيث يحدث تفاعل كيميائي يؤدي إلى تكوين عنصر الكبريت ، وتكون الحزمة الضوئية غير مرئية حتى تتجمع جسيمات الكبريت وتصل أبعادها إلى أبعاد غروية .



الشكل (7-15) : ظاهرة تندال .

إذاً تنجم الظاهرة تندال عن تبعثر الضوء بواسطة الجسيمات الغروية. و مثل هذه الظاهرة معروفة لكل من راقب الشعاع الضوئي المار على شكل حزمة رفيعة خلال حجرة مظلمة (في السينما مثلاً) و لا يشاهد الشعاع من الجانب إلا عندما يوجد في طريقه عدد كبير من جسيمات الغبار أو الضباب الدقيقة و المبعثرة للضوء .

الجدير بالذكر أن هناك خواص ضوئية أخرى للمحاليل الغروية ولكن لن نتطرق لها لضيق حجم هذا الكتاب عن ذلك .

٧-٤ - الجمل الميكرو غير المتجانسة

تدرس الكيمياء الغروية ، إضافة إلى الجمل ذات درجة التبعثر الغروي والتي تتحصر أبعاد جسيماتها بين $(10^{-7} - 10^{-5} \text{ Cm})$ ، جملًا أخرى تكون أبعاد الجسيمات فيها كبيرة نسبياً (قطرها حوالي الميكرون) ، لقد اتفق على تسمية هذه الجمل بالجمل الميكرو غير المتجانسة .

يمكن رؤية جسيمات هذه الجمل بالمجاهر العادية، وهي تترسب بسرعة نسبياً. وهذه الجمل - كقاعدة - ليست شفافة ، وتشمل: المستحلبات ، المعلقات ، الرغويات ، المساحيق و الحلات الهوائية... الخ.

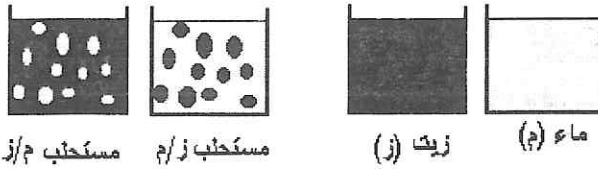
٧-٤-١- المستحلبات

٧-٤-١-١- تعريف المستحلبات:

وهي جملة مبعثرة (غير متجانسة) مكونة من سائلين (طورها المبعثر سائل وسط تبعثرها سائل)، غير قابلين للامتزاج أو أن امتزاجهما محدود يتبعثر أحدهما ضمن الآخر بشكل قطرات صغيرة لا يتجاوز قطرها (0,1) ميكرومتر ، وتكون هذه الجمل قليلة الثبات ويمكن زيادة ثباتها بإضافة مواد مساعدة تسمى عوامل الاستحلاب كالمواد الخافضة للتوتر السطحي مثلاً .

تستطيع عوامل الاستحلاب أن تثبت المستحلب حيث تكوّن على سطح الفصل طبقة متراسة من عامل الاستحلاب تتمتع بمتانة ميكانيكية معينة . وهذه الطبقات تحمي جسيمات المستحلب من الالتحام (أو الاندماج) .
و سندرس كمثال نموذجي على هذه الجمل جملة ما مؤلفة من الماء و سائل عضوي غير قطبي (أو ضعيف القطبية) و سنتفق على تسمية هذا السائل اختصاراً بالزيت .

وسنرمز بـ (ز / م ، O/W) إلى مستحلب الزيت في الماء ، و بـ (م / ز ، W/O) إلى مستحلب الماء في الزيت يكون المستحلب . انظر الشكل (7-16) .



الشكل (7-16): المستحلب من نمط زيت- ماء والمستحلب من نمط ماء -زيت.

٧-٤-١-٢- الثبات الفيزيائي للمستحلبات :

يمكن إيجاز العوامل المؤثرة على ثباتية المستحلب في ما يلي:

أ - التوتر السطحي :

إن خفض التوتر السطحي هو الوسيلة الوحيدة لإنقاص القدرة السطحية الناتجة عن تبعثر طور المستحلب الداخلي و تشكل القطيرات كبيرة الحجم وانفصال الأطوار. لذلك تضاف عوامل استحلاب خافضة للتوتر السطحي لزيادة ثبات المستحلب .

ب - تشكيل طبقة رقيقة في سطح الفصل :

يشكل عامل الاستحلاب طبقة رقيقة تحيط بالقطيرات المبعثرة فيحميها بذلك من التماس مع بعضها واندماجها مما يزيد في ثبات المستحلب . وحتى تكون هذه الطبقة فعالة يجب أن تتمتع ببعض الصلابة و المرونة التي تجعلها تقاوم المؤثرات التي تتعرض لها .

ج - الشحنات الكهربائية :

إن وجود شحنات كهربائية حول القطيرات المبعثرة يؤدي إلى تنافرها ويمنع بالتالي من تلاحقها مما يزيد من ثبات المستحلب وتنتج هذه الشحنات من تشرذم الجزيئات على سطح الأجزاء المبعثرة ، ومن الأجزاء المبعثرة في الوسط المحيط .

د- لزوجة المستحلب :

إن ازدياد لزوجة السائل يعيق حركة الأجزاء المبعثرة ، و يقلل بالتالي من احتمال تلاحقها ، فتزيد بذلك ثباتية المستحلب .

٧-٤-١-٣- عوامل الاستحلاب :

تنتمي عوامل الاستحلاب إلى مجموعة المواد المعروفة بالعوامل الفعالة سطحياً وهي مواد تخفض من قيمة التوتر السطحي للسوائل التي تضاف إليها لأنها تتركز على السطح الفاصل بين الأطوار . ويعزى هذا السلوك لاحتوائها الخواص الهيدروفيلية والخواص الهيدروفوبية ، حيث تتوجه الزمر الهيدروفيلية نحو الماء في حين تتوجه الزمر الهيدروفوبية نحو الزيت فيرتبط الزيت و الماء بواسطة عامل استحلاب ، ولعامل الاستحلاب أهمية كبيرة في تحديد درجة الاستحلاب .

تصنف العوامل الفعالة سطحياً والمستخدمة كعوامل استحلاب بعامة في

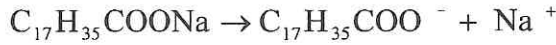
أربع زمر كبيرة هي :

أ-عوامل الاستحلاب (ذات الشحنة السالبة)

إن خاصية السطح الفعال لهذه العوامل تعود إلى فعالية الشحنة السالبة

الموجودة فيها ، وتضم هذه المجموعة الحموض الدسمة الطويلة السلسلة

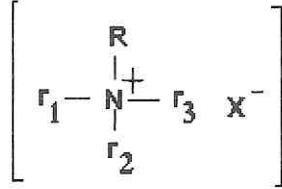
كمشتقات أملاح الأمونيوم و السلفونات مثل استرات الصوديوم :



ب- عوامل الاستحلاب (ذات الشحنة الموجبة)

إن خاصية السطح الفعال لهذه العوامل تعود إلى فعالية الشحنة الموجبة

الموجودة فيها مثل أملاح الأمونيوم الرباعية :



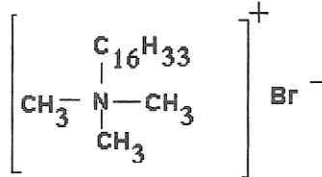
حيث :

R - سلسلة فحمية يتراوح عدد ذرات الكربون فيها بين ١٠ و ١٨ ذرة .

r_1, r_2, r_3 - جذور متشابهة أو مختلفة : $CH_3, C_2H_5, C_6H_5 - CH_2, \dots$ الخ.

X- شاردة بروم أو كلور أو يود.

من أمثلة هذه المركبات نذكر : السيتافلون (بروم ستيل ثلاثي ميتيل أمونيوم).

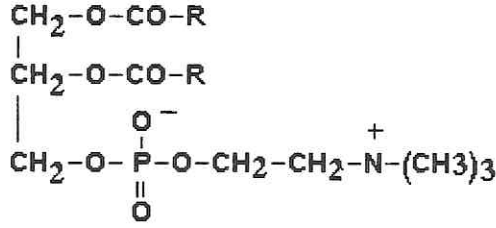


ج- العوامل المذبذبة أو ثنائية الشحنة

تحتوي جزيئات العوامل الفعالة سطحياً المذبذبة مجموعات حمضية

و مجموعات قلوية . لهذا فهي تتصرف كعوامل ذات شحنة سالبة أو كعوامل

ذات شحنة موجبة ، وذلك حسب قيم PH- الوسط الذي توجد فيه. و من هذه العوامل نذكر : الفوسفوليبيدات



حيث :

R- جذر حمض دسم مشبع أو غير مشبع (مؤلف من ١٢ - ١٨ ذرة كربون).
 د-عوامل الاستحلاب غير المتشردة (أو عديمة الشحنة)
 تعتبر عوامل الاستحلاب عديمة الشحنة من أهم المواد الفعالة سطحياً .
 وهي تمتاز بعدم تأثرها عملياً بقيمة PH الوسط ، كما أنها لا تتنافر مع العوامل الأخرى ذات الشحنة الموجبة أو ذات الشحنة السالبة أو المذبذبة. ولا تتشرد في المحلول ، وهي متنوعة وكثيرة منها مشتقات السوربيتول .

٧-٤-١-٤- تحضير المستحلبات :

١- كيفية ترتيب إضافة مكونات المستحلب :

أ- إضافة الطور المبعثر الحاوي على عامل الاستحلاب إلى السائل المبعثر فينحل فيه شيئاً فشيئاً مع التحريك المستمر، وتستخدم هذه الطريقة لتحضير مستحلبات (ماء/زيت) .

ب- يوضع عامل الاستحلاب في الطور الزيتي الذي يضاف إليه الطور المائي مع التحريك، حيث تسمى بطريقة انقلاب الطور. وتخصص لتحضير مستحلبات من نوع (زيت / ماء) .

٢- دور درجة حرارة في تحضير المستحلب :

إن درجة حرارة السائل المبعثر يجب أن تساوي تقريباً درجة حرارة الطور الداخل ، وارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى انخفاض التوتر السطحي

للسوائل وهذا يسهل من عملية الاستحلاب ، ويُعمل عادةً ضمن درجة حرارة محصورة بين (50-70 °C) حسب طبيعة المواد المستخدمة ، ويجب أن تبقى درجة الحرارة ثابتة خلال الزمن اللازم للاستحلاب .

٣- دور التحريك في تحضير المستحلب :

يزداد السطح النوعي للمستحلب كلما ازدادت عملية التحريك ، ولكن يجب الانتباه أثناء التحريك أن لا تدخل كميات كبيرة من الفقاعات الهوائية إلى المستحلب ، لأن الهواء يشكل طور جديد يستهلك كمية من عامل الاستحلاب .

٤- اختيار عامل الاستحلاب المناسب :

إن لانتقاء عامل الاستحلاب أهمية كبيرة في تحضير مستحلب جيد و ثابت، فهو يعطي للمستحلب صفات جيدة مثل النعومة والقوام والرائحة والثبات، وكذلك يجب ألا يتصف بخصائص سمية. كما يجب أن يراعى التركيب الكيميائي للمواد المراد استحلابها وتوافقه مع الطبيعة الكيميائية لعامل الاستحلاب.

٥- تركيز عامل استحلاب :

إن الكمية الضرورية من عامل الاستحلاب تتعلق بمقدار سطح الفصل بين طوري المستحلب ، أي أنها تتعلق بأبعاد القطيرات المبعثرة فكلما كانت صغيرة كلما احتاجت أحاطتها إلى كميات أكبر من عامل الاستحلاب . وعند استعمال كمية غير كافية من عامل الاستحلاب لإحاطة القطيرات المبعثرة ، فإن دوره في منع اندماجها مع بعضها لا يتم على الوجه الأكمل .

٧-٤-١-٥- إضافة المواد الدوائية إلى المستحلبات :

تختلف كيفية إضافة المواد الدوائية إلى المستحلبات بحسب المرحلة التي

تضاف فيها هذه المواد وبحسب نمط المستحلب المراد تحضيره :

١- أثناء تحضير المستحلب :

يمكن حل المواد الدوائية بأحد طوري المستحلب، بحسب درجة انحلالها

قبل البدء بتحضير المستحلب ، (المواد المنحلة بالزيت توضع في الطبقة الزيتية والمنحلة بالماء توضع في الطبقة المائية) .

٢- في حالة المستحلبات المحضرة مسبقاً :

تسبب إضافة المواد الدوائية إلى المستحلبات المحضرة مسبقاً مشاكل يمكن معالجتها بعد أخذ نمط المستحلب وطبيعة عامل الاستحلاب بعين الاعتبار :
أ- حالة مستحلبات من نمط (زيت / ماء) :

من الصعب إضافة المواد الزيتية أو المواد المنحلة في الزيت إلى هذا النمط من المستحلبات، لأن الزيت يشكل فيها الطور الداخلي ، ولكن يمكن أحياناً إضافة هذه المواد إذا كان كمية عامل الاستحلاب زائدة في المستحلب .

ب- حالة مستحلبات من نمط (ماء / زيت) :

إن إضافة المواد الدوائية الزيتية إلى هذا النمط من المستحلبات لا يسبب أية مشكلة نظراً لقابلية امتزاج تلك المواد مع الطور الخارجي للمستحلب. وعلى العكس من ذلك من الصعب إضافة كميات كبيرة من الماء إلى المستحلب (ماء / زيت)، إذا لم تكن كمية عامل الاستحلاب الموجود في المستحلب بالمقدار الكافي الذي يساعد على إدخال تلك الكميات من الماء .

٧-٤-١-٦- حفظ المستحلبات من الفساد :

تتعرض المستحلبات مع مرور الزمن إلى الفساد ، ويظهر ذلك بأشكال متعددة كأنفصال طوري المستحلب ، أو انطلاق غازات أو رائحة ناتجة عن بعض التخمرات . وتتم الحماية كما يلي :

- ١- تعقيم المكونات الداخلة في تركيب المستحلب قبل تحضيره .
- ٢- إضافة مواد حافظة .
- ٣- إضافة مواد مضادة للأكسدة لحماية المواد الدسمة .

تضم المستحلبات سلسلة هامة من المنتجات الغذائية التي تحتوي على الدهون مثل :الزبدة والحليب ...الخ. كما أن العديد من المراهم والكريمات التي تنتجها الصناعات الصيدلانية وصناعة العطور هي عبارة عن مستحلبات .

٧-٤-٢- المعلقات

عبارة عن جمل مبعثرة طورها المبعثر صلب ووسط تبعثرها سائل ، وهي تشبه الحلالات ، و لكن تختلف عنها بكونها أكبر أبعاد جسيماتها.والمعلقات ليست مستقرة ترسيبياً ، فجسيماتها تترسب أو تطفو تبعاً لكثافة وسط التبعثر أو الطور المبعثر. والمعلقات تمتص الضوء وتعكسه في آن واحد وهي ذات مظهر عكر في الضوء المرئي فيها. ولا توجد حركة براونية في المعلقات ، وبالتالي لا تظهر فيها ظواهر الانتشار و الضغط الحلولي .

أما المعلقات الدوائية فيمكن تعريفها بأنها محضرات تكون فيها المادة الفعالة بشكل أجزاء دقيقة مبعثرة بشكل متجانس في السواغ السائل (الطور المستمر) الذي تبدي فيه المادة الفعالة درجة دنيا من الانحلال . والمعلق الدوائي إما أن يكون جاهزاً مباشرة للاستعمال،حيث تكون المادة الفعالة مبعثرة في السواغ بوجود أو بدون وجود مواد مساعدة إضافية ، و إما أن يكون بشكل مسحوق جاف يضاف إليه السواغ السائل عند الاستعمال،ويكون هذا النمط من المستحضرات بعامة عبارة عن مزيج مساحيق يتضمن المادة الفعالة والمواد المساعدة الإضافية كالعوامل المعلقة والمبعثرة والحافظة يضاف إليه قبل الاستعمال مباشرة ، الكمية المحددة من السواغ السائل (الماء المقطر عادة) مما يعطي - بعد الرج للتجانس - المعلق الدوائي الملئم للاستعمال. ويلجأ عادة إلى هذا النمط من المستحضرات في حالة المواد الفعالة غير الثابتة لفترة طويلة في وسط مائي ، كمستحضرات المضادات الحيوية مثلاً.

تختلف المعلقات عن المستحلبات بالنقاط الرئيسية الآتية:

أ-يكون الطور الداخلي في المعلق مؤلفاً من مادة صلبة مبعثرة بشكل أجزاء دقيقة ضمن الطور الخارجي السائل الذي يمكن أن يكون مائياً أو زيتياً .غير أن معظم المعلقات الصيدلانية هي معلقات مائية .

ب- في أغلب الحالات ، يكون الطور الداخلي مجزأً قبل البدء بعملية تحضير المعلق ، مما يوجب معرفة درجة نعومة مسحوق المادة الصلبة المراد بعثرتها .

ج- لا تتغير أبعاد الأجزاء الصلبة المبعثرة في أثناء تخزين المعلق . لأن مثل هذه الأجزاء لا تتعرض لحادثة الاندماج التي تتعرض لها القطيرات المبعثرة في حالة المستحلبات .

٧-٤-٣- الحلالات الهوائية (الضبابيات)

هي جمل مبعثرة وسط التبعر فيها غاز (أو الهواء) أما الطور المبعثر فإما أن يكون جسيمات صلبة أو قطيرات سائلة ، فعندما يكون هذا الأخير سائلاً تسمى الحلالات ضباباً ، وعندما يكون جسيمات صلبة يسمى دخاناً (أو غباراً إذا كانت الجسيمات في الحلالة أكبر مما هي عليه في حالة الدخان). تستخدم الحلالات الهوائية على نطاق واسع في الطب من أجل إدخال المستحضرات الدوائية عبر المجاري التنفسية إلى الرئتين مباشرة ، حيث تمتص هناك بسهولة وتنتقل بسرعة إلى الدم ، وتتكون عموماً من مكونين أساسيين هما مواد المستحضر و الغاز الدافع و يمكن بالاعتماد على نمط العبوة المستخدمة أن تصرف الضبابيات بشكل رذاذ رطب أو رغوة سريعة الزوال أو رغوة ثابتة. وتستخدم الحلالات الهوائية أيضاً على نطاق واسع في الزراعة لمكافحة الآفات الزراعية المختلفة ، وفي الصناعة مثلاً تستخدم الحلالات الهوائية من أجل بخ السطوح بالدهانات و الورنيش . وتسبب الحلالات الهوائية - في كثير من الأحيان - ضرراً كبيراً للبيئة وللإنسان وللمعدّات. فالدخان الذي تنفثه المصانع والمعامل يلوّث الهواء ويخرب النباتات و يسبب الأمراض للكائنات الحية .

٧-٤-٤- الرغويات

هي جمل مبعثرة ذات تركيز عالٍ ، وسط التبعر فيها سائل ، وطورها المبعثر غاز . تملك الفقاعات في الرغويات قياسات كبيرة ، وتكون ذات شكل متعدد الأضلاع و مفصولة عن بعضها بعضاً بطبقة رقيقة جداً من سائل وسط

التبعثر . تستخدم عادة طرق البعثرة للحصول على الرغويات : كالخض العنيف للسائل أو تحريكه و إمرار الغاز عبر السائل... الخ.

وللحصول على رغوة مستقرة ، ينبغي استعمال مقرّات فعالة تسمى بالمزبّدات (أو مشكّلات الرغوة) ، كالبوليميرات والصابون وغيرها من المواد التي تشكل طبقات متينة . فعندما تمتز المواد المشكلة للرغوة ذات السلاسل الطويلة على الحدود الفاصلة ماء - هواء ، تشكل غشاء ذا لزوجة عالية يمنع انسياب السائل . وفي هذه الحالة تتناقص سماكة طبقة السائل بين الفقاعات ببطء ويمكن للرغوة أن تتواجد لفترة زمنية طويلة .

يتعلق ثبات الرغوة بدرجة الحرارة أيضاً ، فهذا الثبات يتناقص عند ارتفاع درجة الحرارة بسبب انخفاض امتزاز المادة المزبّدة على الحدود الفاصلة بين الطورين ، كذلك تتناقص لزوجة السائل .

تستعمل الرغويات والمواد المشكلة في مجالات عديدة جداً ولها أهمية عملية كبيرة . فمثلاً تستعمل الرغويات الحاوية على CO_2 في إطفاء الحريق وخصوصاً في الأماكن المحصورة الحاوي على مواد شديدة الاحتراق .

٧-٤-٥- المساحيق

تنتشر المواد التي تكون على شكل مساحيق على نطاق واسع في الطبيعة. وتستعمل في مجالات عديدة كالزراعة (الأسمدة والمبيدات الحشرية) ، و مواد البناء (الأسمنت ، الكلس والحوار) والمنتجات الغذائية (الطحين و النشاء) والمستحضرات الدوائية و منتجات الزينة و التجميل... الخ .

تتغير أبعاد جسيمات المساحيق ضمن مجال كبير جداً . الجدول (6-7) .

المسحوق	قطر الجسيمات μ	المسحوق	قطر الجسيمات μ
الرمال	300 - 50	نشاء الذرة	25 - 15
الكبريت	250 - 4	طحين القمح	200 - 50
الحوار المطحون	50 - 5	نشاء البطاطا	150 - 100

الجدول(6-7) :أبعاد جسيمات بعض المساحيق .

يتم الحصول على المساحيق بطريقتين : البعثرة و التكتيف .

أ- طريقة التبعثر :

وتعتمد على سحق و تعويم المادة الخام الأولية في طاحونة ما أو في الطاحونة الغروية ، ومن ثم تفصل الجسيمات الناتجة عن بعضها وفقاً لأنصاف أقطارها ، وذلك بهز عينة المسحوق الجاف فوق شبكات (مناخل) من المعدن أو الحرير ذات مسامات صغيرة معروفة الأبعاد ، فتفصل بذلك الجسيمات عن بعضها وفقاً لأنصاف أقطارها وتتحدد بذلك درجة التبعثر (درجة النعومة) .

ب- طريقة التكتيف :

ويتم بموجبها الحصول على المساحيق من تخثر الحلات الغروية أو نتيجة التفاعلات الكيميائية بين الكهربيئات. مثال ذلك الحصول على الحوار وفقاً للتفاعل التالي :

