

## الباب الثاني عشر :

### الكيمياء الغروية

خصائص النظام الغروي

الصول الغروي

تحضير الغرويات

1- الجزيئات المرئية

(أ) طريقة التكتيف

الصول الهيدروفوبي

تنقية الدقائق الغروية

الحركة البراونية

الأوزان الجزيئية للغرويات

توزيع الجزيئات الغروية

طريقة تشتيت الضوء

طريقة اللزوجة

منشطات السطوح

1- الأيونية

2- الكاتيونية

3- مزدوج أيوني

4- غير أيوني

المستحلبات

أولاً : الصنف الاول

ثانياً : الصنف الثاني

التمييز بين نوعي المستحلب

تكوين المستحلبات

ب- ثبات المستحلبات

1- الطبيعة الفيزيائية لغشاء السطح البيئي

2- وجود حاجز كهربائي ، وحاجز التجسيم لالتحام القطيرات

3- لزوجة الطور المستمر 4- التوزيع الحجمي للقطيرات

5- نسبة حجم الطور 6- درجة الحرارة

تحويل المستحلبات

النظريات الخاصة بنوع المستحلب

المستحلبات المجهرية

علاقة التركيب الكيميائي لمنشط السطح بسلوك الاستحلاب

المنظفات ، فعل التنظيف

شرح فعل التنظيف

إزالة الأوساخ من السطح الماز

إزالة الوسخ الصلب

إزالة الوسخ السائل

تحويل الوسخ إلى نظام عالق ومنع إعادة ترسبه

(أ) أحداث حواجز التجسيم والحواجز الكهربائية

(ب) التدوير داخل ميسلات منشط السطح

(ج) الاستحلاب

التنظيف الجاف

تأثير عسرة الماء

تأثير المجموعة الكارهة للماء في منشط السطح

تأثير المجموعة المحبة للماء في منشط السطح

التنظيف الجاف

الأسئلة

## الباب الثاني عشر :

### الكيمياء الغروية

#### خصائص النظام الغروي :

النظام الغروي يحتل موقعاً وسطاً بين المحلول الحقيقي والعائق . والدقائق المنتشرة في نظام غروي تكون اكبر حجماً من دقائق المذاب في المحلول الحقيقي ولكنها ليست من الكبر بكفاية بحيث يتيسر رؤيتها بالعين المجردة أو بالمجهر الاعتيادي .

وانه يصعب عملياً رسم حدود واضحة بين هذه الأنواع الثلاثة من الأنظمة ، ويكون الانتقال من نظام الى اخر متدرجاً في الكثير من الأحيان . وعلى أي حال فان النظام الغروي يمتلك من المميزات والخصائص ما يجعله يستحق ان يوضع في صنف قائم بذاته .

ووجد ان الحد الأعلى لقطر الدقيقة الغروية يقرب من الحد الأدنى لبعـد الرؤية المجهرية البالغ  $2 \times 10^{-5}$  سنتيمتر (  $2 \times 10^{-7}$  متر ) أو 0.2 مايكرون . أما الحد الأدنى لقطر الدقيقة الغروية فانه يصل الى  $5 \times 10^{-7}$  سنتيمتر أو (  $5 \times 10^{-9}$  متر ) أو 5 ميللي مايكرون .

ويلاحظ أن المقدار الأخير (  $5 \times 10^{-9}$  سنتيمتر ) يقرب من قطر بعض الجزيئات الكبيرة التي تمتاز بوزن جزيئي عالي كالنشا والبروتينات والمطاط وبعض المنظفات والبوليمرات . وتظهر محاليل مثل هذه المواد غروية رغم وجود الدقائق المنتشرة في المحلول بحاله جزيئية .

وتمتاز الدقيقة الغروية بمساحة سطحه كبيرة قياساً الى حجمها ، أي ان نسبة المساحة السطحية للدقيقة الى حجمها تكون كبيرة نسبياً ، وان المحلول الحقيقي يكون عادة في طور

متجانس واحد وانه ليس بالإمكان فصل دقائق المذاب عن المذيب في مثل هذا المحلول الى طورين متميزين .

ويمكن في النظام الغروي تمييز طورين منفصلان عن بعضهما بسطوح بينيه كبيرة وواضحة ، اذ أن هناك سطح بيني يفصل الدقيقة الغروية عن الوسط الذي تنتشر فيه وهذا السطح البيني الفاصل يمتاز بقدرة عالية على اهتزاز المواد الأخرى كما وانه يتسم بجهد كهربائي .

أما في حالة العالق ، فإن المساحة السطحية لدقيقة العالق تكون صغيرة قياسا بحجم الدقيقة ، ولذا فإن السطح الفاصل بين دقيقة العالق والوسط الذي تنتشر فيه لا يمتلك قدرة محسوسة على إمتزاز المواد ، كما وانه يتسم بجهد كهربائي صغير قياسا بما يتصف به السطح الفاصل في الحالة الغروية .

ويمكن توضيح مقدار هذا السطح البيني الفاصل من خلال تصور مكعب طول ضلعه سنتمتر واحد ينتشر في وسط مناسب . فالمساحة السطحية لمثل هذا المكعب تبلغ ستة سنتمترات مربعه والتي تمثل السطح البيني للمكعب في الوسط الذي ينتشر فيه .

ولنفرض الآن ان هذه الدقيقة المكعبة الشكل قد تمت تجزئتها الى عدد كبير من المكعبات الصغيرة بحيث يبلغ طول ضلع الدقيقة المكعبه الجديدة  $10^{-6}$  سنتمتر ، وهو يقرب من قطر الدقيقة الغروية .

وتكون المساحة السطحية للمكعبات الناتجة من تجزئة المكعب الأصلي تصل الآن الى  $6 \times 10^6$  سنتمتر مربع ، وهذه المساحة الجديدة اكبر من مساحة المكعب الأصلي بـ  $10^6$  مرة . فالمساحة البينية للدقائق في وسط الانتشار قد ازدادت زيادة هائلة عندما بلغ قطر الدقيقة المنتشرة الى ما يقرب الى من قطر الدقيقة الغروية .

وان هذه الزيادة الكبيرة في المساحة السطحية البينية ترافقها زيادة مطردة في الظواهر السطحية والكهربائية وزيادة في القدرة على امتزاز المواد إن وجدت هذه المواد معها في الوسط الذي تنتشر فيه الدقائق .

**ويتألف النظام الغروي من طورين متميزين وهما :**

1- **الطور المنتشر** : هو الذى يتمثل فى الدقائق الصغيرة الحجم والتي تتمتع بمساحة سطحية كبيرة وتنتشر هذه الدقائق فى أرجاء النظام حيث يوجد الطور الاخر الذى يشتمل عليه النظام .

2- **وسط الانتشار** : وهو الطور الذى تنتشر فيه دقائق الطور المنتشر . وعندما تكون دقائق الطور المنتشر صلبة و طور الانتشار سائلا فأن النظام الغروي الذى يشتمل عليها يسمى الصول . وكلا الطورين فى النظام الغروي يمكن ان يكون صلبا أو سائلا أو غازا .

فالدخان والغبار يمثلان نظامين يشتمل كل منهما على دقائق صلبة منتشرة فى وسط غازى . اما الضباب والسحاب والندى فأنها تمثل على دقائق سائلة منتشرة فى وسط غازى . وهناك الكثير من المواد المعدنية التى تضم دقائق غازيه أو سائلة أو صلبة منتشرة فى الوسط الصلب .

والرغوة تمثل نظاما ذا طورين أحدهما غازى وهو الطور المنتشر والأخر سائل الذى يمثل وسط أو طور الانتشار .

والمستحلب يتكون من طور منتشر سائل فى وسط انتشار سائل أيضا . وتكون دقائق الطور المنتشر فى المستحلب أكبر حجما مما فى الصول . ويبين الجدول التالى نماذج مختلفة من الأنظمة الغروية :

**الصول الغروي :**

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

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

الوصول اللايوفوبى أو " الوصول الكاره للسائل " .

وعندما يكون الماء وسط الانتشار في هذين النظامين فأن الأول يسمى " الوصول الهيدروفيلى " أي " الوصول المحب للماء " ، واما النظام الاخر فإنه يسمى " الهيدروفوبى " أي " الوصول الكاره للماء " .

والوصول الكاره للسائل ( الوصول اللايوفوبى ) ، كما هو واضح من الاسم ، يكون في العادة أقل ثباتا من الوصول المحب للماء ( الوصول اللايوفيلى ) ، وان إضافة قليل من الكتروليت إليه تسبب ترسيب الدقائق الغروية . اما ترسيب الطور المنتشر في وصول محب للسائل ( اللايوفيلى ) فإنه يحتاج الى كمية كبيرة من الالكتروليت .

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

وتعد أنظمة دقائق الكبريت أو الكبريتيد أو الهاليد في الماء أمثلة على الوصول الكاره للسائل ( أو الماء ) . أما الأصباغ والنشا والبروتينات فأنها تعد نماذج جيدة للوصول المحب للسائل .

ويصعب في أحيان كثيرة رسم حدود فاصلة بين الوصول المحب للسائل والوصول الكاره للسائل ، حيث ان الأنظمة الغروية للكثير من الاكاسيد الفلزية تمتلك خواص تتفق جزئيا مع خواص كل من الوصول المحب للسائل والوصول الكاره للسائل .

### تحضير الغرويات :

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

**1- الجزيئات المرئية :**

وهي مواد تتصف بأوزان جزيئية عالية ويكون قطر الجزيئة المرئية بقدر قطر الدقيقة الغروية .

**2- الميسلات :**

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

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

وتمتلك أنظمة الغرويات الداخلية خواص الصول المحب للسائل ( الصول اللايوفيلي ) . ومن جهة أخرى فإن الغرويات الخارجية تنتج من انتشار دقائق صغيرة لها أوزان جزيئية منخفضة في أوساط مناسبة .

ويكون ميل الدقائق المنتشرة في هذه الانظمة نحو وسط الانتشار ضعيفا ، وهي بهذا تمتلك خواص الصول الكاره للسائل ( اللايوفوبى ) . ويتم تحضير الغرويات الداخلية عادة بطرق مختلفة نكر منها طريقتين :

**( أ ) طريقة التكتيف :**

وتلخص هذه الطريقة بأن المواد التي يراد تحضير الصول منها تكون موجودة على هيئة ايونات أو جزيئات في محلول حقيقي ، وانه نتيجة التفاعل الكيميائي الذي يحدث بين هذه المواد تتكون دقائق بأبعاد غروية

وتتطلب هذه الطريقة التحكم بكميات المواد الموجودة في وسط الانتشار وذلك منعا لحدوث الترسيب ، وقد استخدمت تفاعلات كيميائية متنوعة لتحضير مثل هذه الأنظمة الغروية . ويجرى تحضير الصول الفلزي باختزال محاليل أملاحها أو أكاسيدها الذائبة .

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

ويزداد ثبات واستقرار الصول الفلزى المحضر بإضافة مقدار صغير من الصمغ العربى اليه . كما استخدمت عملية الأكسدة لتحضير المنتشرات الغروية ومن الأمثلة على ذلك اكسدة محلول مائى من كبريتيد الهيدروجين بواسطة الأوكسجين أو ثنائى أكسيد الكبريت وذلك من اجل الحصول على صول الكبريت . وكذلك فإنه يمكن تحضير صول السلينيوم بأسلوب مماثل باستخدام محلول سلينييد الهيدروجين .

وأمكن كذلك تحضير صولات الحديد والألومنيوم والكروميوم والقصدير والثوريوم والزركونيوم بطريقة التحلل المائى لأملاح هذه العناصر . والقواعد المشتقة من هذه الفلزات تعاني تحللاً مائياً بسهولة بالغة ، ويمكن التحكم بظروف التحضير الحصول على أكسيد الفلز بحالة غروية .

كما ان إمرار غاز كبريتيد الهيدروجين في محاليل سيانيد الزئبقيك أو الزئبقوز يؤدي الى تكوين كبريتيد الزئبقيك أو الزئبقوز الغروي . كما ويمكن تحضير صول هاليد الفضة من مزج محاليل مخففة لهاليد قلوئى مع ملح الفضة شرط وجود الهاليد أو ملح الفضة بزيادة قليلة .

### (ب) طريقة الانتشار:

ويتم في هذه الطريقة تفتيت كتلة المادة الى دقائق بأبعاد غروية . ويستخدم الماء لهضم الدقائق الناتجة وتحويلها الى الحالة الغروية كما هو الحال عند تحضير الصول المحب للماء من النشا أو الجيلاتين بالاستعانة بالماء ، وقد يستخدم مذيب عضوى لهضم الدقائق السيلوز في مزيج من الايثر والايتانول ، ويسمى الناتج صول الكولوديون .

وتستخدم الطاحونة الغروية لسحق مادة الى دقائق بأبعاد الدقائق الغروية . وقد يمرر قوس كهربائي في أسلاك من البلاتين أو الذهب أو الفضة المغمورة في الماء حيث يساعد



القوس على تبخير مقدار من السلك الفلزي وتحويله الى دقائق منتشرة في الماء لتكوين الصول الغروي .

فالحرارة العالية التى تتولد من القوس الكهربائي تسبب تبخير الفلز ، ومن ثم يتكثف البخار الناتج فينتج بذلك الصول الغروي . وتضاف كمية قليلة من الكتروليت الى الصول لإكسابه الثبات والاستقرار اللازمين .

### الصول الهيدروفوبى :

إذا وضعنا صول كاره للماء ( صول هيدروفوبى ) فى مجال كهربائي فأن الدقائق الغروية للصول تتحرك باتجاه احد القطبين أو بعكس ذلك الاتجاه . ويدل هذا السلوك على ان الدقائق الغروية مشحونة كهربائيا وذلك قياسا بوسط الانتشار الذى توجد فيه الدقائق .

وتسمى ظاهرة حركة وانتقال الدقائق الغروية بتأثير مجال كهربائي "بالترحيل الكهربائي" . ويمكن ملاحظة حركة الدقائق الغروية بتأثير مجال كهربائي باستخدام المجهر الخارق أو المجهر العادي أحيانا إذا كانت الدقائق الغروية تتصف بلون معين يختلف عن لون وسط الانتشار .

وتحمل دقائق الصول الغروي لبعض الأصباغ القاعدية والاكاسيد المائية لبعض الفلزات شحنات كهربائية موجبة . ويعتمد نوع الشحنة الكهربائية للدقائق الغروية فى صول عادة على طريقة تحضيره .

والدقائق الغروية المتنتقلة بتأثير مجال كهربائي تمتلك فى العادة سرعة مقاربة لسرعة الايونات الالكتروليتية ، ولكن حركة وانتقال هذه الدقائق بواسطة المجال الكهربائي لا تسبب توصيلا كهربيا بسبب قلة الدقائق المشحونة فى الصول قياسا بالعدد الكبير من الايونات الموجودة فى محلول الكتروليتى .

ونرى ان الشحنة الكهربائية التى تحملها الدقائق الغروية مهمة لغرض ثبات الصول الغروي وان إزالة هذه تضىف عادة عدم استقرار على الصول كما ان وجود مقدار قليل من الالكتروليت فى صول غروي يزيد من ثبات واستقرار الصول .

فإذا أضيف محلول مخفف من ملح الفضة الى زيادة قليلة من محلول مخفف ليوديد الصوديوم يتكون يوديد الفضة ، وتكون دقائق اليوديد في الصول الناتج مشحونة بشحنة سالبة .

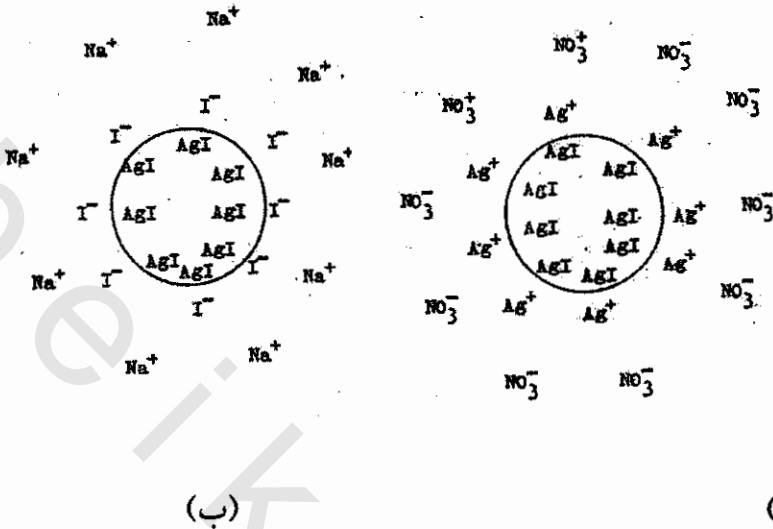
أما إذا أضيف محلول مخفف من يوديد الصوديوم الى زيادة قليلة من محلول نترات الفضة فان دقائق يوديد الفضة المتكونة تكون مشحونة بشحنة موجبة . وإذا كان المحلولان الممزوجان معا أو محلول يوديد الصوديوم ومحلول نترات الفضة ، متكافئين في التركيز فان يوديد الفضة المتكون يكون غير مستقر وسرعان ما يعانى ترسبا كاملا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

ويفسر ثبات الدقائق الغروية في الصول الى امتزاز الايونات الموجودة بزيادة قليلة في الصول على سطح الدقائق . وعلى هذا فأن الدقائق السالبة ليوديد الفضة ناتجة عن امتزاز ايونات اليوديد على سطح دقائق يوديد الفضة ، كما وان سبب الشحنات الكهربائية الموجبة على دقائق يوديد الفضة في وجود زيادة من نترات الفضة ناتج عن امتزاز ايونات الفضة الموجبة على سطح الدقائق الغروية ( يوديد الفضة ) هو من مكونات تلك الدقائق ، أي انه من نوع الايونات التي تدخل في تركيب يوديد الفضة .

وكقاعدة عامة ، فأن المواد الصلبة الأيونية مثل هاليد الفضة أو أكسيد الفضة أو كبريتيد الفضة تفضل امتزاز تلك الايونات التي تشابه ايونات تراكيبها الكيميائية . وعلى هذا فأن هاليد الفضة يميل الى امتزاز ايونات الفضة أو ايونات الهاليد الموجودة بزيادة في الصول . اما أكسيد الفلز فأنه يمتاز إما أيونات الفلز أو ايونات الهيدروكسيد .

ويبين الشكل التالى ثبات صول يوديد الفضة بواسطة ايونات اليوديد أو ايونات الفضة . وتساعد ايونات الصوديوم في حالة دقائق يوديد الفضة السالبة على اكتمال تعادل الصول كهربائيا . أما في حالة دقائق يوديد الفضة الموجهة فأن التعادل الكهربائي للصول يتم بواسطة ايونات النترات .

ويرجع الصول الغروي في الواقع الى التنافر الكهربائي بين الدقائق المنتشرة التي تحمل شحنات متشابهة . كما ان زوال استقرار الصول ينجم عن إبعاد وإزالة الالكتروليت المسبب لتلك الشحنات .



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

وقد أمكن تحضير صول أو أكسيد الحديد المائي بشحنات موجبة أو سالبة . وتتكون الدقائق الموجهة الشحنة في وجود زيادة من أيونات الحديدك ، وأنه يمكن التعبير عن الدقيقة الغروية كيميائياً بالصيغة التالية :  $[Fe_2O_3 \cdot x H_2O] Fe^{3+}$

حيث يشير x إلى عدد جزيئات الماء المرتبطة بجزيئة الأوكسيد . أما صول أو أكسيد الحديد المائي السالب فأننا نحصل عليه في وجود زيادة من أيونات الهيدروكسيد التي تضاف على الدقائق الثبات والاستقرار . وتكتب الصيغة الكيميائية للدقيقة الغروية في هذه الحالة على النحو الآتي :  $[Fe_2O_3 \cdot x H_2O] OH^{-}$

كما أن وجود أيونات الكلوريد في الصول الموجب ، وأيونات الصوديوم في الصول السالب ، يساعد على اتمام التعادل الكهربائي للصول . كما يعزى ثبات دقائق صول كبريتيد الفضة السالبة في وجود زيادة من أيونات الكبريتيد في الصول الى امتزاز هذه الأيونات على سطح دقائق الصول . والصيغة الكيميائية للدقيقة الغروية في هذه الحالة هي :  $[Ag_2S_3]S^{2-}$

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

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

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

### تنقية الدقائق الغروية :

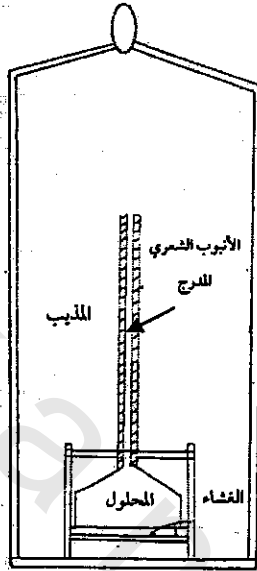
استعملت طريقتان لإزالة المواد الموجودة بحالة محلول حقيقى في الصول الغروي ، وتعتمد الطريقتان على الحجم الكبير للدقائق المنتشرة في الصول . فالعملية المساه بالدليزة تعتمد على حقيقة أساسها ان المواد التى توجد في الصول الغروي على هيئة محلول حقيقى يمكنها أن تمر خلال الحاجز الذى يتمثل بغشاء الانفاذ .

ومن الضروري التأكيد هنا ان فعلل غشاء الانفاذ في إمرار المحلول الحقيقى دون الدقائق الغروية ليست بعملية انتخال أي ان منع مرور الدقائق الغروية الكبيرة من قبل غشاء الانفاذ لا يعنى ان الغشاء يعمل عمل المنخل في منع نفوذ الدقائق الكبيرة لمادة دون الدقائق الصغيرة .

والواقع أن فصل المكونات التى تكون بحالة محلول حقيقى عن الدقائق الغروية المنتشرة يعتمد على تباين السرعة النسبية للدقائق المنتشرة من خلال ثقب الغشاء . فالدقائق الغروية تنتشر ببطء من خلال غشاء الانفاذ بسبب كبر حجمها بينما تمر الجزيئات الصغيرة والايونات الموجودة في الصول كمحلول حقيقى بسرعة اكبر .

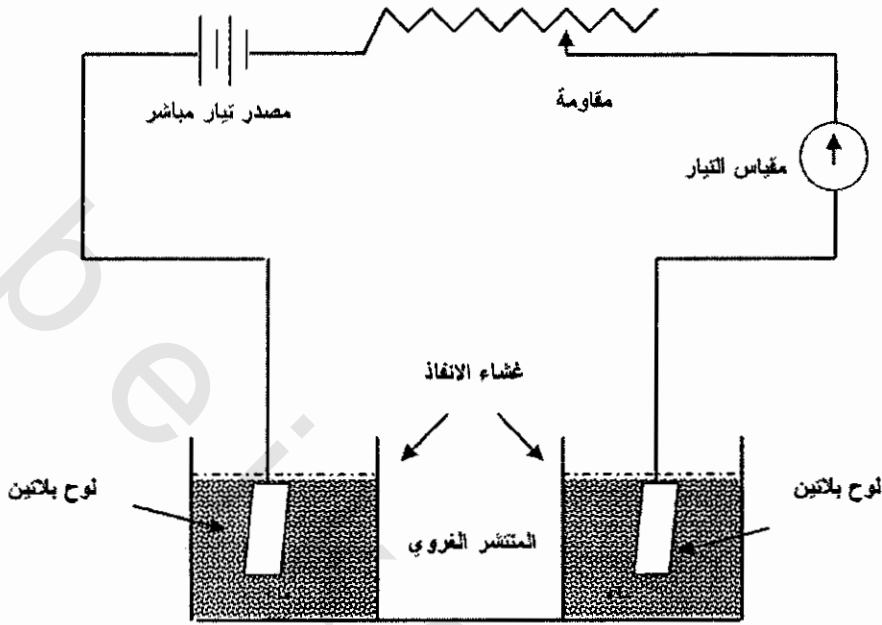
وقد استخدمت لأغراض تنقية الدقائق الغروية أغشية مصنوعة من مواد مختلفة مثل الأغشية السليفونية وأغشية نترات السليوز وأغشية خلات السليوز ، ويربط الغشاء عادة

يأخذى نهايتى أنبوب مفتوح ثم يوضع المنتشر الغروي داخل الأنبوب ومن ثم يغمر الأنبوب من نهايته المحاطة بالغشاء فى إناء يحتوى على ماء . ويتم تغيير ماء الإناء من حين الى آخر عقب تسرب المواد من خلال غشاء الانفاذ إليه كما بالشكل التالى :



تنقية الصول الغروي بعملية الديليزة

وقد تجرى عملية الانفاذ كهربائيا اذ يتم تعجيل عملية إزالة الالكتروليتات من المنتشر الغروي باستخدام مجال كهربائي . يوضع المنتشر الغروي الذى يحتوى على الالكتروليت المراد إزالته من المنتشر بين غشائى انفاذ بينما تملأ المنطقتان المجاورتان للغشائين بالماء النقى كما بالشكل التالى . ويغمر لوح من البلاتين فى كل من منطقتى الماء ثم يربط اللوحان الى مصدر تيار كهربائي مباشر .



### تنقية الصول الغروي بالنفاذ الكهربائي

وعند غلق الدائرة الكهربائية وإمرار التيار الكهربائي في اللوحين المغمورين في الماء تتسرب أيونات من المنطقة الوسطى المحصورة بين غشائي الانفاذ باتجاه منطقتي الماء الموجودتين على الجانبين ، وتبقى الدقائق الغروية في المنطقة الوسطى ، أي أن إمرار التيار الكهربائي في الدائرة بهذه الصورة يؤدي الى تخليص الصول الغروي من الالكتروليتات . وتستخدم طريقة أخرى لتنقية المنتشرات الغروية تعرف بطريقة الترشيح الحارق حيث أن مسامات أجود وأرق أنواع ورق الترشيح تعد كبيرة بحيث لأنها تسمح بمرور الدقائق الغروية الكبيرة من خلالها .

أما المسامات المناسبة لأغراض منع مرور الدقائق الغروية من خلالها فهي تلك المسامات التي تجدها عادة في مادة الكولوديون أو السليلوز . ويمكن الاستعانة بمثل هذه المواد لأغراض ترشيح الصول الغروي وفصل الدقائق الغروية الكبيرة عن بقية وسط الانتشار .

## الحركة البراونية :

استطاع العالم براون رؤية حركة دقائق الحبوب المطحونة ، وكذلك رؤية دقائق صغيرة لمواد أخرى ، وهى منتشرة فى وسط سائل على هيئة عالق وذلك باستخدام مجهر مناسب . وقد وجد ان حركة الدقائق العالقة كانت عشوائية وفى اتجاهات مختلفة . وقد عبر براون عن مشاهدته عندئذ على النحو الآتى : -

" ان حركة الدقائق العالقة فى السائل ليست ناتجة عن تيارات السائل ، وهى ترجع كذلك الى التبخير التدريجى للسائل ولكنها تعود بالتأكيد الى حركة الدقائق نفسها " .

وقد اطلق على هذه الحركات العشوائية وصف " الحركة البراونية " أى أن دقائق الدخان مثلا تتصف بالحركة البراونية . والحركة البراونية برهان بصري ساطع على الحركة العشوائية لجزيئات أي غاز ( أو سائل ) فى أية درجة حرارية فوق الصفر المطلق .

والدقائق المنتشرة فى صول غروي تعانى أيضا حركة بروانية . والدقيقة التى تتحرك بصورة عشوائية سواء كانت الحركة فى عالق أو فى صول غروي تمتلك إزاحات عشوائية ، ويتغير اتجاه الدقيقة بسرعة عند الإزاحة بحيث يتعذر قياس سرعة الدقيقة بدقة .

وقد اظهر العالم أينشتاين وجود علاقة بين الإزاحة البراونية (  $\Delta X$  ) ومعامل الاحتكاك (  $f$  ) للدقيقة المتحركة ، حيث (  $f$  ) هى القوة اللازمة لإكساب الدقيقة سرعة مقدارها متر واحد فى الثانية ، وتكون العلاقة كما فى المعادلة الآتية :

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

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

$\Delta\tau$  : هو الزمن الذى يتخلل اية ازاحتين متتاليتين .

أما R : فهو ثابت الغاز .

و N عدد أفوجادرو .

وإذا كانت الدقيقة الموجودة في العالق أو الصول الغروي كروية الشكل فأن علاقة

معامل احتكاكها (  $f$  ) بنصف القطر (  $r$  ) تكون كما في المعادلة التالية :  $f = 6\pi \eta r$

تسمى هذه العلاقة بمعادلة ستوك والمقدار  $\eta$  يمثل لزوجة المذيب ، وبإدخال هذه

العلاقة في المعادلة الأولى نحصل على

$$\frac{\Delta X}{\Delta \tau} = \frac{RT}{N\pi\eta r}$$

وتستخدم هذه المعادلة لحساب نصف قطر الدقيقة العالقة أو الغروية من قياسات  $\Delta X$

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

### الأوزان الجزئية للغرويات :

يحتوى الصول المحب للسائل في كثير من الأحيان على دقائق منتشرة فى مذيبات مناسبة ،

ويزيد الوزن الجزئى للدقائق أحيانا على ( 10.000 ) ، مثال ذلك البروتينات أو النشا فى الماء ،

والمطاط أو البولى ستايرين فى البنزين وكلوريد البولى فينيل فى الداىوكسان . كما ان الطرق التى

تعتمد قياس الارتفاع فى درجة الغليان أو الانخفاض فى درجة التجمد أو انخفاض الضغط

البخارى ليست مناسبة لايجاد الأوزان الجزئية للدقائق المنتشرة فى صول غروي .

ولنتصور محلولاً جراماً واحداً من مذاب وزنة الجزئى 100 فى 100 جرام من الماء .

إن مثل هذا المقدار أى جرام واحد من المذاب يسبب انخفاضاً فى درجة تجمد الماء قدره

0.186 درجة مئوية .

أما إذا كان الوزن الجزئى لنفس المذاب هو عشرة آلاف فأن مقدار الانخفاض فى درجة

التجمد الذى يسببه نفس المقدار من المذاب يصبح 0.00186 درجة مئوية وهذا المقدار صغير

ويصعب قياسه بالدقة المطلوبة ولاسيما فى القياسات الروتينية .

وعندما يراد إيجاد الوزن الجزئى لمادة غروية يترواح وزنها الجزئى بين عشرة آلاف

ومليون فأن الضغط الازموزى هو القياس المعول عليه فى إيجاد الوزن الجزئى رغم كون

مقدار الدقة حتى بهذه الطريقة غير كاف .



ولغرض الحصول على نتائج ومعلومات تعبر عن الحالة المثالية في النظام الغروي ، وهي الحالة المنشودة لاغراض تقدير الوزن الجزيئي ، فإنه يستلزم اجراء سلسلة من قياسات الوزن الجزيئي تراكيز مختلفة للدقائق المنتشرة في النظام .

وعند استخدام الضغط الازموزي لإيجاد الوزن الجزيئي فإنه لا بد من إجراء قياسات عديدة للضغط الازموزي ( $\pi$ ) في تراكيز مختلفة ( $C$ ) للدقائق المنتشرة في الصول الغروي ومن تم تستكمل القراءات الى التخفيف النهائي ( $C \rightarrow 0$ ) . وباستخدام معادلة فان هوف في التخفيف النهائي :

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

حيث  $M$  الوزن الجزيئي للدقائق الغروية المنتشرة . والمقدار  $\lim (\pi/C)_{C \rightarrow 0}$  يعبر عن القيمة النهائية للمقدار ( $\pi/C$ ) عند التخفيف النهائي حيث يصبح التركيز ( $C$ ) صفرا . وعند رسم قيم ( $\pi/C$ ) مقابل  $C$  تكون العلاقة الناتجة خطية ، وعند استكمال العلاقة الخطية الى القيمة التي يصبح فيها التركيز صفرا ( $C = 0$ ) ، فإن هذه القيمة النهائية تساوي  $RT/M$  يستحصل على المقدار  $M$  .

ويتم غالبا إجراء قياسات الضغط الازموزي للمواد الغروية باستخدام صفيحة رقيقة من السيلوفين كغشاء نصف منفذ ، ويتم ربط الصفيحة بأسفل أنبوب والأنبوب الدقيق الذي يرتفع فيه السائل له قطر داخلي صغير وذلك للتقليل من تخفيف الصول بواسطة المذيب النافذ اليه .

إن المحلول الذي يبلغ تركيزه 1% وزنا والذي يضم دقائق منتشرة وزنها الجزيئي عشرة آلاف يسبب ضغط أزموزي قدره 25.2 مليمتر من الماء ، وان مثل هذا الضغط قابل للقياس بدقة لا بأس بها . وفي بعض محاليل المواد ذات الأوزان الجزيئية العالية كالبروتينات يكون لجميع الدقائق المنتشرة التي تمتلك نفس الوزن الجزيئي .

وتسمى مثل هذه المواد المنتشرة التي تمتلك نفس الوزن الجزيئي بالمتنثرات الاحادية. وهناك مواد كثيرة أخرى كالبوليمرات التي تمتلك أوزان جزيئية عالية الا أنها تسمى بالمتنثرات المتعددة . وتضم مثل هذه المواد دقائق بأوزان جزيئية متباينة ، وان الوزن الجزيئي لهذه المواد هو معدل الأوزان الجزيئية المختلفة .

ولما كان الضغط الازموزي يعتمد على عدد دقائق المذاب ( أو عدد دقائق المنتشرة ) في المحلول وليس على حجوم ( أو أبعاد ) تلك الدقائق فأن الوزن الجزيئي  $M$  يعبر عن المعدل العددي للوزن الجزيئي ويرمز اليه بالرمز  $\bar{M}_n$  ، وهو يمثل الكتلة الكلية للمادة المنتشرة مقسومة على عدد الجزيئات الموجودة في الصول أو المحلول ، أي أن :

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

حيث  $n_i$  عدد دقائق المولات من نوع  $i$  الذى يبلغ وزنه الجزيئى  $M_i$  . ولما كانت الجزيئات الصغيرة والكبيرة تساهم بنفس المقدار في الضغط الازموزي ، لذا فأن وزنا معيننا من الجزيئات الصغيرة يؤثر في  $\bar{M}_n$  أكثر من تأثير وزن مساو من الجزيئات الكبيرة .

كما ان وجود 1% وزنا من مادة وزنها الجزيئى 1000 في مادة وزنها الجزيئى 100.000 يجعل المعدل العددي للوزن الجزيئى  $\bar{M}_n$  مساوياً 50.000 في حين ان وجود 1% وزنا من مادة وزنها الجزيئى مليون مع مادة وزنها الجزيئى 100.000 يرفع المعدل العددي للوزن الجزيئى  $\bar{M}_n$  الى 101.000 .

### توزيع الجزيئات الغروية :

استطاع براون رؤية دقائق الحبوب العالقة في الماء ووجد ان حركاتها كانت عشوائية وفي اتجاهات مختلفة . وقد لوحظت مثل هذه الظاهرة بعدئذ مع الدقائق الصغيرة العالقة لمواد أخرى ، اذ أن الحركة العشوائية هذه لا تعتمد على طبيعة الدقائق ولا على الوسط الذى تنتشر فيه .

وقد أصبح معروفا الآن بأن الحركة العشوائية للدقائق العالقة أو للدقائق الغروية ناجمة عن الاصطدام المستمر للدقائق العالقة مع جزيئات الوسط الذى تنتشر فيه ، فالحركة العشوائية الشديدة للدقائق العالقة أو الغروية هى فى الواقع نتيجة مباشرة لحركة الجزيئات المحيطة بها . فالحركة البراونية تمثل صورة مبكرة لحركة الجزيئات نفسها .

وإنه بنتيجة قوة جاذبية الأرض ، فإن الجزيئات الموجودة فى عمود غازى لا تتوزع بصورة منتظمة ومتجانسة بل وتتجمع جزيئات أكثر فى المستويات المنخفضة قياسا بالمستويات العالية للعمود الغازى .

وتتضح هذه الحقيقة من تناقص الضغط الجوى فى الارتفاعات العالية . ويمكن الحصول على التوزيع العمودى لجزيئات غاز بالاعتماد على معادلة بولتزمان ويبلغ فرق الطاقة الكامنة للجزيئات من جراء اختلال قوة الجذب عند ارتفاعين  $h_1$  و  $h_2$  المقدار :

$$mg (h_2 - h_1)$$

حيث  $m$  كتلة الجزيئة و  $g$  عجلة الجاذبية . ويصبح مقدار الفرق فى الطاقة الكامنة

$$N mg (h_2 - h_1) \quad \text{بالنسبة للمول الواحد :}$$

حيث  $N$  عدد افوجادرو ، وهذا الفرق فى الطاقة الكامنة يكافئ المقدار  $Z$  فى معادلة

بولتزمان . واذا كان عدد الجزيئات ( فى وحدة الحجم ) عند هذين الإرتفاعين هو  $n_1$  و  $n_2$  على التوالى ، فإن :

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

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

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

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

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

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

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

ويمكن الاعتماد على ظاهرة توزيع دقائق عالق أو غروية ومن ثم تركيز تلك الدقائق بفعل الجاذبية في إيجاد الوزن الجزيئي للدقائق . ويستخدم لتحقيق ذلك جهاز " النابذ الخارق " ويتألف هذا الجهاز من آلة قابلة للدوران (A) التي يمكنها الدوران حول المحور BB كما بالشكل التالي بسرعة عالية جدا .

ويوضع محلول العالق أو الصول في الخلية C ، ومن ثم تمرر حزمة ضوء في الخلية ومن ثم تسقط الحزمة بعد اجتيازها للعالق أو الصول على اللوح الفوتوغرافي P . وعندما يدور العالق أو الصول ( الموجود في الخلية C ) بسرعة عالية جدا فإنه تنشأ قوة تقرب من نصف مليون مرة بقدر قوة الجذب الاعتيادي . وتؤثر مثل هذه الجاذبية العالية في الدقائق المنتشرة في العالق أو الصول .

وتؤدي مثل هذه القوة الكبيرة الى انفصال الدقائق من العالق أو الصول ، وتسير نحو الركود الى قعر الخلية . كما وتعود بعض الدقائق الراكدة أو المترسبة الى الحالة العالقة أو الغروية ثانية وذلك بفعل الحركة العالية للخلية ومن جزاء التهيج الحراري للصول أو العالق .

وعند بلوغ حالة الاتزان بين سرعة الدقائق المترسبة وسرعة الدقائق المنطلقة ثانية من الراسب يتحقق توزيع معين للدقائق على مستويات مختلفة في العالق أو الصول بحيث يصح

عندئذ تطبيق معادلة التوزيع الأخيرة على هذه الحالة . وعند استعمالنا للنايذ الخارق في مثل هذه العملية فإنه يصح التعويض عن المقدار  $(h_2 - h_1) g$  في المعادلة الأخيرة بالقوة النايذة المعبر عنها بالعلاقة التالية :

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

حيث  $w$  السرعة الزاوية لدوران العالق أو الصول وهو يساوي عدد دورات دوران النايذ في الثانية الواحدة مضروباً فى المقدار  $(2\pi)$  ، وان  $X_1$  و  $X_2$  هما بعداً مستويى التوزيع عن محور الدوران . وبهذا تتحول المعادلة الأخيرة الى الصيغة التالية :-

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

فإذا كانت كمية الضوء الممتص عند أي مستوى في العالق متناسبة طردياً مع عدد الدقائق ( أو الجزيئات ) الموجودة عند ذلك المستوى فإنه يصبح بالامكان تقدير النسبة  $(n_1/n_2)$  عند المستويين ( العمقين )  $X_1$  و  $X_2$  من إسوداد اللوح الفوتوغرافي  $p$  الذى تسقط عليه حزمة الضوء . ونحصل على المقدار  $w$  من سرعة دوران النايذ الخارق ، وبذلك تتوفر كافة المعلومات اللازمة لايجاد الوزن الجزيئي  $M$  باستخدام المعادلة السابقة .

والوزن الجزيئي المستخرج من المعادلة السابقة يختلف عن الوزن الجزيئي المستحصل بدلالة الضغط الازموزى من حيث ان القياسات الحالية تفيد في ايجاد المعدل الوزنى للوزن الجزيئى  $M_w$  في حين افادت قياسات الضغط الازموزى في الحصول على المعدل العددى للوزن الجزيئى  $M_n$  . والمعدل الوزنى للوزن الجزيئى  $M_w$  . يعرف من العلاقة الآتية :-

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

حيث  $m_i$  كتلة الدقيقة من نوع  $i$  وان مجموع كتل الدقائق من نوع  $i$  تبلغ  $n_i M_i$  ، ويتساوى المقداران  $\bar{M}_w$  و  $\bar{M}_n$  بالنسبة للمنشرات الأحادية بينما يكون  $\bar{M}_w$  أكبر من  $\bar{M}_n$  في حالة المنشرات المتعددة ويكون تأثير الجزيئات الصغيرة على  $\bar{M}_w$  أقل مما على  $M_n$  ولكن للجزيئات الكبيرة تأثير أكبر على  $\bar{M}_w$  مما على  $\bar{M}_n$  .

الدقائق الطويلة تظهر مقاومة أكبر لحركة سائل الوسط من الدقائق الكروية الشكل . وبناء عليه فإن الدقائق الطويلة تظهر تركيزاً أقل من الدقائق الكروية . ويمكن كتابة المعادلة على النحو التالي :-

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

والجزء الأيمن من هذه المعادلة ، بالنسبة لنفس الدقائق المنتشرة ونفس وسط الانتشار يسمى بثابت التركيز ويرمز إليه بالرمز  $S$  . والواقع أن الدقيقة المنتشرة في وسط معين تتعرض الى نفس قوة الاحتكاك تماماً كالدقيقة السائرة نحو الركود ، ولذا فإن العمليتين الانتشار والتركيز تتعرضان الى نفس التأثير من جزاء شكل الدقائق المنتشرة .

ويمكن من دراسات النفوذ والانتشار الحصول على الثابت  $D$  المعروف بثابت النفوذ والذي يعرف بأنه كتلة المادة المنتشرة من خلال وحدة المساحة في وحدة الزمن عند وجود تباين في التركيز بمقدار وحدة واحدة

ونظراً لإعتمادية كل من المقدارين  $S$  و  $D$  على تركيز العالق ( أو الصول ) لذلك فآته يجب استكمال القياسات الخاصة بهما الى التخفيف النهائي . أي يتم رسم علاقة  $1/S$  و  $D$  ، كلاً على انفراد ، مقابل التركيز وذلك لغرض الحصول على  $S_0$  و  $D_0$  والوزن الجزيئي للدقائق المنتشرة يعطى عندئذ من العلاقة :

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

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

### طريقة تشتيت الضوء :

يتغير عدد الجزيئات الموجودة في أي حجم صغير من صول أو عالق مع الزمن بسبب الحركة البراونية والتهيح الحرارى . كما أن معدل عدد الجزيئات في جميع عناصر مكونات الحجم على مدى من الزمن يكاد يكون ثابتا رغم تغير هذا العدد من لحظة الى أخرى . كما وتؤدى تغيرات الكثافة في حجم صغير من الصول أو العالق الى تغيرات معامل الانكسار .

ولذا فإن حزمة الضوء التي تمر من خلال الصول أو العالق تعاني بعض التشتت . وسوف يتغير مقدار هذا التشتت بسبب تغيرات التركيز أو تغيرات الكثافة . حيث ان ظاهرة تشتت الضوء من قبل الصول أو العالق سبب المظهر العكس للكثير من الصولات ، ويدعى كسر الضوء المشتت لكل ستمتر من مسار سائل العكرة . ويرمز اليه بـ  $\tau$  . والتعكر الناتج من جراء تغيرات التركيز هو الفرق بين تعكر محلول وتعكر المذيب النقى

ويتم تقدير قيمة  $\tau$  من قياس مقدار التناقص في شدة الضوء المار خلال الصول أو العالق من تغير شدة الضوء المتفرق بزواية 90 درجة بالنسبة لمسار الحزمة الأصلية . والأسلوب الأخير هو المفضل بسبب كون مقدار التغير في شدة الضوء في الأسلوب الأول صغيرا جدا وغير واف بأغراض القياسات الدقيقة .

وقد استطاع ديباي إيجاد علاقة بين الوزن الجزيئي لمادة غروية ومدى التعكر في الصول الغروي كما في :

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

حيث  $H$  هو ثابت بالنسبة الى نظام غروي مؤلف من مادة منتشرة ووسط الانتشار ولكن قيمته تعتمد على تغيرات معامل الانكسار مع التركيز والطول الموجي للضوء . وبناء

عليه فإن تقدير الوزن الجزيئي بهذه الطريقة يحتاج الى قياس التعكس (  $r$  ) وقياس معامل لانكسار في تراكيز مختلفة ومن ثم استكمال العلاقة (  $C/r$  )  $H$  الى التخفيف النهائي .

وإذا كانت المادة الغروية من المتشترات المتعددة حيث يحتوى الصول على دقائق بأوزان جزيئية مختلفة فإن الوزن الجزيئي الذي يتم الحصول عليه من المعادلة الأخيرة يكون هو المعدل الوزني للوزن الجزيئي  $\bar{M}_w$  .

ويزداد تعكس عالق أو صول الذي له تركيز وزنى معين مع الوزن الجزيئي للدقائق المنتشرة كما هو واضح من المعادلة الأخيرة ، وعلى هذا فإن دقة هذه الطريقة تزداد مع ازدياد الوزن الجزيئي للدقائق المنتشرة . وعندما يزداد الوزن الجزيئي للدقائق على المليون فإن طريقة الضغط الازموزى تصبح غير مناسبة وأقل دقة لإيجاد الوزن الجزيئي بينما تبقى طريقة تشتت الضوء أكثر ملائمة منها لهذا الغرض .

وبازدياد حجم الجزيئات الكبيرة بحيث يصبح مقاربا لأبعاد الطول الموجى للضوء المستعمل تحدث ظاهرة " التداخل " للضوء المشتت من قبل الأجزاء المختلفة للجزيئات الكبيرة ، ويتبع عن هذا التداخل نقصان في كثافة الضوء المشتت وعدم التجانس في توزيعه .

### طريقة اللزوجة :

إن الطرق التى شرحناها فيما سبق لإيجاد الأوزان الجزيئية تستنفد وقتا كبيرا ، وهى فى الواقع طرق معقدة ولا تصلح للقياسات التقليدية ولاسيما عند استعمال تلك الطرق لإيجاد الوزن الجزيئي للبوليمرات الصناعية .

وقد لاحظ العالم شتاودنجر بأن لزوجة محلول مخفف لبوليمر فى مذيب نقى تتغير بانتظام مع الوزن الجزيئي للبوليمر . وكلما ازداد الوزن الجزيئي فى سلسلة متجانسة من البوليمر الخطى زادت اللزوجة بالنسبة الى وزن معين من البوليمر .

كما ان وجود دقائق كبيرة لها أوزان جزيئية كبيرة وسط سائل يولد عدم تجانس ويؤدى الى زيادة المقاومة لانسياب جزيئات السائل ، وتبعاً لذلك تزداد اللزوجة . فإذا كانت



$\eta$  و  $\eta_0$  لزوجتا المذيب والمحلول على التوالي فأن المقدار  $(\eta / \eta_0)$  يسمى اللزوجة النسبية ويرمز اليه بالرمز  $\eta_r$ . أما اللزوجة النوعية  $\eta_{sp}$  التي تمثل الزيادة النسبية في اللزوجة فهي تبلغ كما يلي :

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

والنسبة  $\eta_{sp} / c$  تمثل الزيادة النسبية في اللزوجة بالنسبة الى وحدة التركيز للوصول أو العالق وهي دالة الوزن الجزيئي . ولما كانت هذه النسبة تتغير مع التركيز فإنه يلزم استكمال العلاقة بين قيم  $(\eta_{sp} / c)$  مقابل قيم التركيز  $c$  الى التخفيف النهائي . والقيمة المستحصلة عند التخفيف النهائي تسمى باللزوجة الداخلية ويرمز اليها بـ  $[\eta]$  ، أي ان :

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

والمقدار  $\eta_{sp}$  لا يشتمل على وحدات ، ولذا فأن وحدة  $[\eta]$  هي مقلوب وحدة التركيز . ويعبر عن التركيز في مثل هذه القياسات بالجرامات في ( 100 ) ملتر من المحلول وبهذا تكون وحدة  $[\eta]$  الدسي لتر للجرام . وتكون العلاقة بين اللزوجة الداخلية والوزن الجزيئي  $M$  كما في :

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

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

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

وتعد قياسات اللزوجة طريقة ثانوية لإيجاد الوزن الجزيئي بعكس الطرق الأخرى التي تكون أساسية وتفيد في الحصول على قيمة  $M$  بصورة مباشرة ومن مقادير قابلة للقياس .

أما إذا كانت قيم  $K$  و  $a$  معروفة بالنسبة الى عالق أو غروي فإن قياسات اللزوجة تعتبر عندئذ من انسب الطرق لإيجاد الوزن الجزيئي ولا سيما في مراحل نمو الدقائق العالقة أو الغروية كما في حالة نمو البوليمرات . والوزن الجزيئي الذي يستحصل عندئذ من قياسات اللزوجة سيختلف قليلا عن المعدل الوزني للوزن الجزيئي للدقائق .

### منشطات السطوح :

تعد منشطات السطوح من النواتج الخصبه للصناعات الكيميائية ، والأمثلة عليها كثيرة ومتنوعة نذكر منها زيوت السيارات والعقاقير الكيميائية والأصباغ والمنظفات والصابون . ويمتاز منشط السطح عند وجوده بتركيز صغير في نظام بقدرته العالية على الاهتزاز على السطوح الخارجية أو البينية في ذلك النظام .

وقد أطلق اسم السطح البيني عموما على السطح الذي يفصل أي طورين متماسين معا دون ان يمتزجا ببعضهما البعض . وتستعمل كلمة " السطح " عندما يكون احد الطورين هواء أو غازاً .

ويسمى الشغل الازم لأحداث سطح بيني بالطاقة الحرة لذلك السطح البيني وهو أقل شغل يبذل لتكوين ذلك السطح . وعندما نقوم بتقدير الشد السطحي بين طورين مختلفين فأننا في الواقع نعمل على إيجاد الطاقة الحرة بالنسبة الى وحدة المساحة من السطح البيني .

وهذا يعني ان شد السطح البيني هو أقل شغل ضروري لتكوين السطح البيني أو لتوسيع ذلك السطح البيني بمقدار وحدة المساحة . وعندما نقوم بتقدير الشد السطحي لسائل فأنا نعمل على إيجاد الطاقة الحرة لوحدة المساحة بين سطح السائل والهواء الذى يقع فوقه .

وعندما يراد توسيع سطح بينى فإن أقل شغل ( $w_{min}$ ) يلزمنا لإحداث مثل هذا التوسيع يساوي حاصل ضرب شد السطح البيني ( $\gamma$ ) فى زيادة المساحة البينية ( $A$ ) ، أي أن :

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

ويفهم من هذا أن منشط السطح هو مادة تضاف عادة بتركيز قليل الى نظام ، وانه يعانى اهتزاز على جزء أو جميع السطح البيني الذى يشتمل عليه النظام . ويعمل منشط السطح فى اغلب الأحوال على تقليل الطاقة الحرة للسطح البيني . وقد أصبح معروفًا الآن أن السطح البيني يمتلك مميزات طبيعية وكيميائية وكهربائية ما يجعله يختلف عن الطورين المساهمين فى تكوينه .

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

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

وعند إضافة منشط السطح الى سائل معين فإن وجود المجموعة الكارهة للسائل يحدث تشويها وتمزيقا فى تركيب السائل وبذلك تزداد الطاقة الحرة للنظام وهذا يعنى ان الشغل اللازم لنقل جزيئة منشط السطح الى السطح أو الى السطح البيني يكون أقل من الشغل

اللازم لنقل الجزيئة داخل السائل عند غياب منشط السطح ، و يترتب على هذا تجمع منشط السطح على السطح أو عند السطح البيني .

ونظرا لكون الشغل اللازم لنقل الجزيئات الى السطح أو السطح البيني أقل مما للحالة الطبيعية ، فإن وجود منشط السطح يعمل على تقليل الشغل اللازم لأحداث وحدة المساحة من السطح أي تقليل الطاقة الحرة للسطح ، أو الشد السطحي . ومن جهة أخرى فإن وجود المجموعة المحبة للسائل في منشط السطح يمنع منشط السطح من الانفصال عن وسط الانتشار على هيئة طور قائم بذاته لان ذلك يتطلب أبعاد وطرده المجموعة المحبة للسائل عن السائل .

ونجد ان هذا التركيب المتميز لمنشط السطح لا يسبب فقط تجمع نشط السطح على السطح أو على السطح البيني وتقليل الشد السطحي لسائل الانتشار بل ويؤدي أيضا الى تنظيم وترتيب جزيئات منشط السطح في هذه المواقع بحيث تتجه المجموعة المحبة للسائل نحو الخارج بعيدا عن السائل .

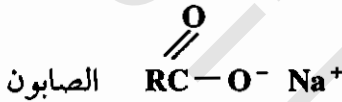
والتركيب الكيميائي لمجموعة منشط السطح والتي تصلح ان تكون محبة للسائل أو كارهة له يعتمد على طبيعة المذيب وظروف استخدام منشط السطح والمذيب وعندما يكون المذيب وسط الانتشار ماء ، وهو سائل له قطبية عالية ، فإن المجموعة الكارهة يمكن ان تكون سلسلة هيدروكربون أو فلوروكربون أو سيكلوكسان بطول مناسب . أما عندما تكون قطبية المذيب أقل مما للماء فإن المجموعة الكارهة يمكن ان تكون سلسلة الفلوروكربون أو السيكلوكسان كما في البولي جلايكول .

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

والمجموعة الكارهة أي الهيدروفوبية للماء تكون عادة بقايا سلسلة هيدروكربون طويلة أو بدرجة أقل سلسلة هيدروكربون مهلجنة أو معوضة بأوكسجين أو سلسلة سيكلوكسان . أما المجموعة المحبة للماء فتكون عادة مجموعة أيونية أو لها قطبية عالية . وبالاستناد على طبيعة المجموعة المحبة للماء يمكن تصنيف منشطات السطوح أو منشطات السطح كما يلي :-

### 1- الأنيونية :

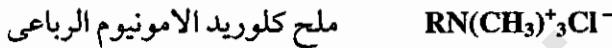
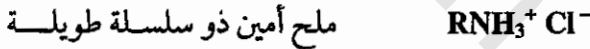
إن جزء منشط السطح الذي يمتاز بفعالية السطح يكون مشحونا بشحنة سالبة مثال ذلك :



سلفونات الكيل البنزين

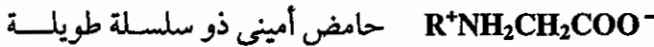
### 2- الكاتيونية :

والجزء ذو النشاط السطحي في منشط السطح يحمل شحنة موجبة :



### 3- مزدوج أيوني :

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



### 4- غير أيوني :

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



أي ان الاختلافات التي تحدث في طبيعة المجاميع الكارهة للماء تكون أقل تأثيراً من الاختلافات التي تحدث في المجاميع المحبة للماء ، والمجاميع الكارهة للماء هي عموماً بقايا سلسلة هيدروكربون طويلة وتكون بتراكيب مختلفة :-

- 1- السلسلة المستقيمة من مجموعة الالكيل الطويلة (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) .
- 2- السلسلة المتشعبة من مجموعة الالكيل الطويلة (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) .
- 3- السلسلة الطويلة (C<sub>8</sub>- C<sub>15</sub>) من بقايا الكيل البنزين .
- 4- بقايا الكيل النفثالين C<sub>3</sub> ومجاميع الكيل الطويلة .
- 5- مشتقات الروزين .
- 6- بوليمرات ( كيثرات ) أوكسيد البرولين ذات الأوزان الجزيئية العالية.
- 7- مجاميع برفلورو الكيل ذات السلاسل الطويلة .
- 8- مجاميع البولي سيكلوكسان .

### المستحلبات :

الاستحلاب هو عملية انتشار سائل بشكل قطيرات صغيرة في سائل آخر ، ويطلق على النظام الناتج عندئذ المستحلب . وتكون القطيرة المنتشرة في المستحلب أكبر حجماً عادة من الدقائق في الطور المنتشر لنظام غروي .

ومن أمثلة المستحلبات الحليب والمايونيز والدهونات بكافة أنواعها والأصبغ ومواد التجميل ومبيدات الرش والمثلجات والأكثر من المواد الأخرى الطبيعية او المصنعة والاستحلاب يعد من أهم خصائص منشطات السطوح .

وعلى ذلك فالمستحلب إذن هو نظام يشتمل على سائلين لا يمتزجان ببعضهما البعض ويكون احد السائلين وهو الطور المنتشر بشكل قطيرات عالقة في السائل الآخر الذي يشتمل بوسط الانتشار . ويتمتع سائل وسط الانتشار بالاستمرارية بعكس الطور المنتشر الذي لا يكون مستمراً وإنما ينفصل عادة الى قطيرات صغيرة الحجم .

ويتمتع المستحلب بثبات كبير يمتد زمن هذا الثبات من دقائق قليلة الى بعض سنوات وتسمى القطيرات المنتشرة لمستحلب أيضا بالطور الداخلي في حين يسمى سائل وسط الانتشار بالطور الخارجي او الطور المستمر .

وعند رج سائلين لا يمتزجان ببعضهما معا مثل البنزين والماء رجاً شديداً ، فانهما ينتشران ببعضهما أول الأمر ولكنه يصعب القول بان احد السائلين يؤلف الطور الداخلي او الخارجي للنظام لأنه سرعان ما يفصل السائلان عن بعضهما عند إيقاف الرج ويعودان الى ما كانا عليه قبل الرج .

وإذا أضيف مادة مناسبة الى السائلين ثم أعيد رج المكونين فانه يلاحظ في هذه المرة انفصال السائلان عن بعضهما ببطء شديد ، بل ان احدهما ينتشر في الآخر على هيئة قطيرات ويبقى هذا النظام ثابتا لفترة من الزمن قبل ان يعودا كما كان قبل الرج .

وتضاف عادة مادة ثالثة الى النظام المكون من سائلين عديمي الامتزاج ببعضهما وذلك لغرض زيادة ثبات واستقرار المستحلب الذي ينتج عند رجها معا ، وتكون هذه المادة المضافة منشط السطح . والمستحلبات تكون على نوعين وهما كما يلي :

#### 1- المستحلبات العيانية . 2- المستحلبات المجهرية .

يتراوح قطر الدقيقة في المستحلبات العيانية من 0.2 الى 50 مايكرومتر ، وتصبح الدقائق قابلة للعيان تحت المجهر إذا بلغت قوة التحليل بالمجهر 0.25 مايكرومتر وهو قطر اصغر بكثير .

أما قطر الدقيقة في المستحلبات المجهرية من 0.01 الى 0.2 مايكرومتر أي من 10 الى 200 سنتيمتر . ويتخذ المستحلب ألوانا مميزة بحسب قطر الدقائق المنتشرة فيه فإذا كان قطر الدقيقة المنتشرة في حدود واحد مايكرومتر فان المستحلب الناتج يكون ايضا حليب .

ويتراوح لون المستحلب بين الأبيض الحليبي والأزرق عندما تتراوح أقطار القطيرات 1 إلى 0.1 مايكرومتر ، وإذا أصبح قطر الدقائق بحدود 0.1 الى 0.05 مايكرومتر فان لون

المستحلب يتغير الى البني وشبه الشفاف بينما يصبح العالق شفافا متى ما قل قطر الدقيقة عن 0.05 مايكرومتر .

أما المستحلبات العيانية فتكون في العادة معتمة . والمستحلبات المجهرية تكون شفافة او شبه شفافة تجاه الضوء المرئي . ونرى ان تكوين مستحلب من سائلين يتطلب وجود مادة ثالثة ، وهذا المكون الثالث يسمى بعامل الاستحلاب . ويقوم منشط السطح المضاف الى مزيج سائلين بهذا الفعل ، فهو يساعد على ثبات النظام المستحلب الناتج .

والواقع انه ليس بالامكان تحضير مستحلب من جمع سائلين نقيين مما حتى وان كانا لا يمتزجان ببعضهما البعض ، فأن وجود عامل الاستحلاب معها أمر ضروري لتكوين المستحلب وتمتعه بالثبات والاستقرار .

وبالاعتماد على طبيعة الطور المنتشر ، فان المستحلبات تصنف الى صنفين :

### أولاً : الصنف الاول :

وهو مستحلب الزيت في الماء ويرمز إليه بـ O/W حيث يشير O الى الزيت و w الى الماء .  
والزيت هنا يعنى أي سائل لا يمتزج مع الماء سواء كان زيتا فعلا أو سائلاً عضويًا أو أي سائل آخر غير الماء .

### ثانياً : الصنف الثاني :

وهو مستحلب الماء في الزيت لهذا ويرمز إليه W/O . فالرمز الموجود في بسط النسبة بالنسبة لهذا الصنف وكذلك الصنف الأول يمثل الطور المنتشر أما الرمز الموجود في مقام النسبة فهو يشير الى سائل طور الانتشار .

ويلاحظ مما سبق ان الطور المنتشر بالنسبة لمستحلبات الصنف الأول هو قطيرات الزيت ، أي قطيرات السائل الآخر الذي لا يمتزج مع الماء ، أما الماء فهو بمثابة طور الانتشار او الطور المستمر . اما بالنسبة لمستحلبات الصنف الثاني فأن قطيرات الماء هي الطور المنتشر بينما يكون السائل بمثابة طور الانتشار أو الطور المستمر .



ويعتمد نوع المستحلب المتكون من قبل الماء والزيت بصورة رئيسية على نوع عامل الاستحلاب المستخدم ، ويعتمد بصورة جزئية على طريقة تحضير المستحلب ونسبة كل من الماء والزيت فيه . وبصورة عامة ، فان مستحلبات الماء في الزيت تنتج باستعمال عوامل الاستحلاب التي تمتاز بقابلية ذوبان اكبر في الماء مما في طور الزيت . وبالمقابل ، تنتج مستحلبات الزيت في الماء باستخدام عوامل الاستحلاب التي تمتاز بقابلية ذوبان اكبر في الزيت مما في الماء .

ومما هو جدير بالذكر ان نوعى المستحلبات أي مستحلبات  $O/W$  و  $W/O$  ليسا في إتران ثيرموديناميكي مع بعضهما البعض ، وان احد النوعى يكون في الغالب أكثر ثباتا من النوع الآخر وذلك بالنسبة الى عامل استحلاب معين وعند نسبة تركيزية ودرجة حرارة معينة . يتضح من هذا السرد ان بالامكان تحويل المستحلب من نوع  $O/W$  مثلا الى نوع اخر  $W/O$  او بالعكس تغيير الظروف من تركيز ودرجة حرارة او تغيير طبيعة عامل الاستحلاب ، ويدعى هذا بتحول المستحلب .

### التمييز بين نوعي المستحلب :

يمكن التمييز بين نوعى المستحلب بعدة طرق نذكر منها -

أولاً : إنه من السهل تخفيف المستحلب بإضافة السائل الذى يؤلف طوره المستمر أي طور الانتشار وليس بإضافة السائل الذى تتكون منه قطيرات الطور المنتشر . ووفقا لهذه القاعدة ، فان المستحلب من نوع  $O/W$  ينتشر في الحال في الماء ، أي إن الماء المضاف الى مثل هذا المستحلب سرعان ما يتجانس مع الماء الموجود في المستحلب بينما لا يتحقق ذلك اذا كان المستحلب من نوع  $W/O$  اذ ان المستحلب من النوع الأخير سرعان ما يتخفف مع طور زيتى .

ثانياً : يمتاز المستحلب من نوع  $O/W$  بتوصيل كهربائى شبيه بما للطور المائى ، أما المستحلب من نوع  $W/O$  فانه لا يوصل التيار الكهربائى بدرجة محسوسة .

ثالثاً: يمكن تلوين المستحلبات من نوع W/O بواسطة اصباغ لهل قابلية الذوبان في الزيت أي السائل غير المائي الموجود في المستحلب ، أما المستحلبات من نوع O/W فإنها تظهر ألوانا باهته عند إضافة الأصباغ إليها . وإذا أبدت مستحلبات O/W استعدادا للتلون فان ذلك يتم بشكل أحسن باستخدام أصباغ لها القدرة على الذوبان في الماء .

رابعاً: إذا كان للطورين في مستحلب معاملات انكسار متباينة ، فان الفحوصات المجهرية تفيد عندئذ في التعرف على طبيعة القطيرات الموجودة في المستحلب .

وتبدو القطيرة تحت المجهر افتح في اللون اذا كان معامل انكسارها أكثر مما للطور المستمر ، في حين تبدو أغمق في اللون اذا كان معامل انكسارها أقل مما للطور المستمر . وهكذا يمكن تمييز كل من الطورين في مستحلب من معرفة معاملي الانكسار لهما .

خامساً: اختبار ورق الترشيح - ان قطيرة المستحلب من نوع O/W تترك بقعة رطبة على ورق الترشيح عند ملامستها إياها في حين لا تترك قطيرة المستحلب من نوع W/O مثل هذا التأثير .

اذا غمرت ورقة الترشيح في محلول 20% من كلوريد الكوبالت ثم جففت الورقة ومن ثم استعملت الورقة الجافة لاجراء الاختبار السابق الذكر فان البقعة الرطبة تبدو بلون قرمزي اذا كان المستحلب من نوع O/W بينما تبقى زرقاء اللون وهي نفس لون الورقة اذا كان المستحلب من نوع W/O .

### تكوين المستحلبات

عند تكوين مستحلب يتهدم عادة احد السائلين غير القادرين على الامتزاج الى دقائق صغيرة تنتشر في السائل الآخر . والمعروف ان الشد السطحي البينى بين سائلين غير قادرين على الامتزاج معا اكبر دائما من الصفر .

ولذا فان انتشار احد السائلين بشكل دقائق صغيرة في السائل الآخر يكون مقترنا بزيادة هائلة في السطح البينى وهو سطوح تماس جميع الدقائق الصغيرة المنتشرة مع السائل ( طور الانتشار ) ويكون الانتشار مصحوبا بزيادة كبيرة في الطاقة الحرة للسطح البينى للنظام .

والمستحلب الذى يتكون بهذه الكيفية يكون عادة غير مستقر من الناحية الثيرموديناميكية وذلك قياسا بالحالة عندما يكون السائلان منفصلين عن بعضهما بأقل مساحة سطحية ، أي قياسا بالحالة قبل تحول احد السائلين الى قطرات منتشرة فى السائل الآخر . وهذا يفسر لنا سبب عدم إمكان تكوين مستحلب من جمع سائلين نقيين معا .

وواضح من هنا ان وظيفة عامل الاستحلاب تكون فى إعطاء الثبات والاستقرار لمدة كافية من الزمن لهذا النظام غير المستقر من حيث الأساس . وهذا ما يقوم به عامل الاستحلاب تماما من خلال امتزازه عند السطح بين السائلين وتكوينه غشاء بينهما موجبا . وهذا الغشاء البينى يؤدي عددا من الوظائف :

أولاً : يقلل شد السطح البينى بين سائلي المستحلب ويقلل كذلك عدم الاستقرار الثيروديناميكي للمستحلب الناتج عن ازدياد المساحة السطحية البيئية بين الطورين .

ثانياً : يقلل سرعة التحام دقائق الطور المنتشر بسبب استحوائه لحواجز ميكانيكية أو كهربائية او حواجز تجسيم حول الدقائق . فالحواجز الكهربائية وحواجز التجسيم تمنع التقارب الكثير للدقائق عن بعضهما البعض . أما الحواجز الميكانيكية فها تزيد من مقاومة الدقائق المنتشرة للرجة الميكانيكية وتمنع الدقائق او القطيرات المتصادمة مع بعضهما البعض من الالتحام والاندماج معا .

وعند تكوين المستحلبات العيانية فان تقليل الشد السطحي البينى يؤدي الى تقليل الشغل الميكانيكي اللازم لهدم الطور الداخلى الى دقائق منتشرة . أما بالنسبة الى المستحلبات المجهرية فان شد السطح البينى يقل ، ولو بصورة مؤقتة ، الى الصفر كى يحدث الاستحلاب بشكل تلقائى .

### (ب) ثبات المستحلبات

تشير كلمة " الثبات " عند تطبيقها على المستحلبات الى مقاومة المستحلب لالتحام قطيراته المنتشرة . ان صعود وهبوط القطيرات بسبب تباين كثافتها عن كثافة الطور المستمر لا يعد عادة شكلا من أشكال عدم الثبات .

أما التزغيب والتخثر للقطيرات المنتشرة وان كانا نمطين من أنماط عدم الثبات إلا أنها أقل حدة وتأثيراً من تلك العمليات كالاتحام أو الهدم . والعوامل التي تتحكم في تزغيب القطيرات المنتشرة في مستحلب هي نفسها التي تؤثر في عملية التزغيب بأي منتشر .

وتعد سرعة التحام قطيرات مستحلب المقياس الكمي الوحيد لثبات المستحلب ، وتقاس مثل هذه السرعة من حساب عدد القطيرات في وحدة الحجم من المستحلب كدالة للزمن باستخدام خلية خاصة يتم فحص المستحلب الموضوع فيها تحت المجهر .

كما ان السرعة التي تلتحم بها قطيرات مستحلب عياني لتكوين قطيرات ثم قطرات وبالتالي الى هدم المستحلب تتوقف على عدة عوامل وهي كما يلي :

- 1- الطبيعة الفيزيائية لغشاء السطح البينى .
- 2- وجود حاجز كهربائى ، وحاجز التجسيم للاتحام القطيرات .
- 3- لزوجة الطور المستمر
- 4- التوزيع الحجمى للقطيرات .
- 5- نسبة حجم الطور بالنسبة لمكوني المستحلب .
- 6- درجة الحرارة .

### 1- الطبيعة الفيزيائية لغشاء السطح البينى :

تكون قطيرات سائل الطور المنتشر في مستحلب بحالة حركة مستمرة ، ولذا تحدث اصطدامات مستمرة بين القطيرات المتحركة . فقد يحدث عند وقوع التصادم بين قطيرتين ان يتمزق غشاء السطح البينى المحيط بكل من القطيرتين مما ينتج عنه التحام القطيرتين واندماجهما معا لتكوين قطيرة اكبر لان هذه العملية تؤدي عادة الى تقليل الطاقة الحرة للنظام . واذا استمرت هذه العملية فان الطور المنتشر ينفصل عن المستحلب وبذلك يتهدم المستحلب كنظام ثابت .

والقوة الميكانيكية لغشاء السطح البينى تعتبر من العوامل المهمة التي تتحكم في ثبات المستحلب ولاسيما المستحلب العياني . ولغرض بلوغ الثبات الأقصى مع غشاء السطح البينى فان جزيئات منشط السطح المكونة للغشاء يجب ان تكون مترابطة ومتراصة ومتراصة بقوة مع

بعضها البعض ، كما ولا بد ان تكون للغشاء مرونة عالية . ان غشاء السطح البيني بين قطيرتين شبيهة بالغشاء بين فقاعتين هوائيتين متماسين في رغوة وذلك من حيث المرونة والمتانة .

تكون أغشية السطح البينية المتكونة من منشطات السطوح النقية غير مترابطة عادة ولذا فإنها لا تمتلك المرونة والمتانة اللازمتين ، وعلى هذا فان عامل الاستحلاب الجيد هو مزيج من منشطين او أكثر . والنموذج الشائع لعامل الاستحلاب هو مزيج منشطين أحدهما قابل للذوبان في الطور الزيتي .

ولقد وجد أن منشط السطح القابل للذوبان في الطور الزيتي والذي يمتلك مجموعة كارهة طويلة وخطية ومجموعة محبة ذاقطية ضعيفة يسبب زيادة التأثيرات المتبادلة بين الجزيئات كما ويزيد من تراص الجزيئات معا وبهذا يكتسب الغشاء البيني قوة ميكانيكية كبيرة . ومن المعروف الآن ان إضافة كمية من كحول اللوريل الى مستحلب كبريتات لوريل الصوديوم تؤدي الى تكوين غشاء بيني أحادي الجزيئة وتكون الجزيئات فيه بحالة تراص تام وهذا ما يزيد من ثبات واستقرار المستحلب .

كما وان إضافة كلوريد الصوديوم الى المستحلب تسبب تقليص الطبقة الكهربائية المزدوجة من حول القطيرة مما ينتج عنه نقصان التنافر الالكتروستاتيكي بين المجاميع المحبة بحيث يسهل تقارب السلاسل الكارهة عن بعضها البعض وبهذا يزداد تراص جزيئات منشط السطح وتزداد بذلك مرونة ومتانة الغشاء البيني .

ومن الأمثلة على مزيج من منشطى سطح احدهما قابل للذوبان في الطور الزيتي والآخر قابل للذوبان في الطور المائي واللذين يستعملان معا كعامل استحلاب هو استر السريتول . واستر السريتول الذي يضم متعدد الأوكسى إيثيلين أي مشتق الأوكسى إيثيلين لإستر السريتول . وبالنظر لزيادة فعالية الاستر الثاني فان المجاميع المحبة فيه تستطيع الامتداد الى عمق اكبر داخل الماء وذلك بالقياس باستر السيتول الذي لا يحتوى على متعدد الاوكسى ايثيلين . ان مثل هذه الفعالية تساعد المجاميع الكارهة في الاستر على الاقتراب عن بعضها

البعض في غشاء السطح البيني ، وبهذا يحدث تأثير متبادل أقوى قياسا بالحالة عندما يكون كل منشط موجودا على انفراد

والأغشية التي تحيط بالقطيرات في المستحلبات العيانية من نوع W/O لابد ان تكون كثيفة وتمتع بالقوة والصلادة وهذه تنطوي على وجود قوى جانبية قوية بين الجزيئات وتوجه جيد ومتكامل للغشاء بالنسبة للسطح البيني . ان هذا النوع من الغشاء ضروري جدا لان قطيرات الماء في هذه المستحلبات وهي من نوع W/O تحمل أما شحنة صغيرة أو تكون عديمة الشحنة وهذا يعنى انعدام الحاجز الكهربائي للاتحام .

وان الذى يقاوم الالتحام هو فقط الحاجز الميكانيكي الناتج عن القوة والمتانة . ان مثل هذه المقاومة الميكانيكية هي التى تحافظ على وجود القطيرات و صمودها أثناء التصادمات مع القطيرات . وان الصلادة العالية لأغشية القطيرات هي سبب دوام وثبات القطيرات المجاورة ، ولعل من دلائل هذه الصلادة الشكل غير المنتظم لقطيرة الماء فى المستحلب على عكس الأشكال الكروية المنتظمة لقطيرات الزيت فى المستحلبات من نوع O/W .

## 2- وجود حاجز كهربائى ، وحاجز التجسيم للاتحام القطيرات :

إن وجود شحنة كهربائية على قطيرة منتشرة هو منشأ الحاجز الكهربائى الذى يعيق اقتراب والتحام القطيرة مع قطيرة أخرى . فالشحنات الكهربائية المتشابهة على قطيرات مستحلب تؤدي الى استحداث حاجز كهربائى يقف حائلا دون التحام واندماج القطيرات المتصادمة مع بعضها البعض .

إن مثل هذا الحاجز الكهربائى له أهمية بالغة فى المستحلبات من نوع O/W ، وان مصدر الشحنات على القطيرات المنتشرة فى هذه المستحلبات هو طبقة منشط السطح المتمزة مع توجه النهايات المحبة نحو الطور المائى .

إن نوع الشحنة على القطيرة يتبع شحنة منشط السطح الأيونى ، فيما إذا كان منشط السطح كاتيونيا ام انيونيا ، أما المستحلبات المستقرة بواسطة منشطات السطوح غير الأيونية

فان شحنة القطيرات المنتشرة تنشأ إما من إمتزاز الايونات الأخرى الموجودة في الطور المائي على القطيرات وأنها تنجم عن التماس الاحتكاكى بين القطيرات والطور المائي . وفي الحالة الأخيرة ، فان الطور الذى يمتلك ثابت عزل أعلى يكون عادة مشحونا بشحنة موجبة . أما في المستحلبات من نوع W/O فإن الشحنة ان وجدت على القطيرات المنتشرة فإنها تكون قليلة ، وتدلل الدراسات على عدم وجود ارتباط بين ثبات المستحلب والشحنة التى تحملها القطيرة .

والواقع ان هناك علاقة عكسية بين جهد زيتا وثبات القطيرات تجاه الالتحام في مستحلبات الماء في البنزين المستقرة بواسطة صابون الاوليئات للفلزات المتعددة التكافؤ ، وان المثبت الفعلي لهذه الأنظمة هو اوليئات الفلز القاعدية غير القابلة للذوبان والناجمة عن التحلل المائي لاوليئات الفلزية الأصلية .

إن الاوليئات الفلزية التى لا تستطيع المساهمة في ثبات مستحلبات الماء في البنزين لا تظهر في نفس الوقت أي تحلل مائي وتمتاز عادة بجهد زيتا عال . وعندما تكون نواتج التحلل المائي غير قادرة على الذوبان في أي من طورى المستحلب فأنها تتراكم عند السطح البينى وتمنع بذلك من تكوين طبقة كهربائية مزدوجة في الطور الزيتي .

إن تراكم مثل هذه النواتج عند السطح البينى يسبب ثبات المستحلب من نوع الماء في الزيت W/O بسبب ميل اوليئات الفلز القاعدية للترطب بالبنزين من جهة والى تكوينها غشاء السطح البينى أو طبقة الذى يمتاز بالقدرة على منع التحام القطيرات المائية بصورة ميكانيكية من جهة أخرى .

فقد يحدث ان يتم إرغام التجمعات التى تتكون في غشاء السطح البينى على تنظيم نفسها وفق نسق معين يتسم بطاقة عالية وذلك من خلال التقرب المتزايد للقطيرات المنتشرة بحيث ينتج عنه نشؤ حاجز التجسيم للالتحام .

فالمجاميع المحبة للماء في منشط السطح الذى يؤلف غشاء السطح البينى في مستحلب من نوع O/W يمكن إرغامها على فقدان الماء عند تقارب القطيرات المنتشرة عن بعضها

البعض وبهذا فإنها تتخذ عندئذ ترتيبات مغايرة لما كانت عليها في الماء وهذا من شأنه أيضا تكوين حاجز التجسيم للالتحام .

وفي المستحلبات من نوع W/O فان امتداد المجاميع الالكيلية لمنشط السطح في غشاء السطح البيني الى الطور الزيتي ينشئ هو الآخر حاجز التجسيم للالتحام .

### 3- لزوجة الطور المستمر :

يقبل معامل النفوذ  $D$  لقطيرات منتشرة في مستحلب بزيادة لزوجة  $\eta$  الطور المستمر

$$D = KT / 6 \pi \eta a \quad \text{بموجب العلاقة :}$$

حيث  $k$  ثابت بولتزمان ،  $T$  درجة الحرارة المطلقة ،  $a$  نصف قطر القطيرة . ويقبل تردد اصطدام القطيرات كما وتقل سرعة التحام القطيرات بنقصان ثابت النفوذ  $D$  . وتزداد لزوجة الطور الخارجي أي سائل الانتشار بازدياد عدد القطيرات العالقة فيه ، وهذا هو احد الأسباب التي تجعل العديد من المستحلبات أكثر ثباتا في الحالة المركزة منها في الحالة المخففة .

ويمكن زيادة لزوجة الطور الخارجي في مستحلب بإضافة بعض المواد إليه ، وتسمى مثل هذه المواد المضافة بعوامل التخخين وهي إما مواد طبيعية أو تحضر صناعيا . والمعروف ان أطوار السائل البلورية مهمة بالنسبة الى ثبات المستحلبات .

### 4- التوزيع الحجمي للقطيرات :

لعل من أهم العوامل المؤثرة على سرعة التحام قطيرات مستحلب هو التوزيع الحجمي للقطيرات . إذ يزداد ثبات المستحلب كلما صغر مدى التوزيع الحجمي للقطيرات . ان مساحة السطح البيني بالنسبة الى وحدة الحجم للقطيرة الكبيرة تكون أقل مما للقطيرة الصغيرة .

والقطيرة الكبيرة في المستحلبات العيانية تكون أكثر ثباتا من ناحية الثيرموديناميكية من القطيرة الصغيرة ، الا انها تنمو عادة على حساب القطيرات الصغيرة ، وان استمرار مثل هذا



النمو ينتج عنه عادة هدم المستحلب وتحطيمه . ان مستحلبا بتوزيع حجمى معين يكون أكثر ثباتا من مستحلب آخر له نفس معدل حجم الدقيقة ولكن بتوزيع حجمى اكبر .

### 5- نسبة حجم الطور :

عندما يزداد حجم الطور المنتشر فى مستحلب عيائى فان غشاء السطح البينى يتعدد باستمرار أكثر فأكثر حتى يحيط بقطيرات المادة المنتشرة ويزداد بذلك عدم الثبات الخاص بالنظام . و بزيادة حجم الطور المنتشر حتى يزيد على حجم الطور المستمر فان نوعية المستحلب فيما اذا كان من نوع  $O/W$  او  $W/O$  يتأبها عدم الاستقرار .

أى أن المستحلب من نوع معين اذا كان من نوع  $O/W$  مثلا يصبح عندئذ أقل استقرارا من النوع الآخر  $W/O$  طالما ان مساحة السطح البينى التى أصبحت تضم الطور المنتشر اكبر من المساحة اللازمة للإحاطة بالطور المستمر . وقد يحدث تحول فى المستحلب بزيادة كمية الطور المنتشر إلا إذا تعذر على عامل الاستحلاب تكوين أكثر من نوع واحد من المستحلبات .

### 6- درجة الحرارة :

تسبب درجة الحرارة تغيرات محسوسة فى شد السطح البينى لطورين موجودين معا فى نظام بالإضافة الى إحداث تغيرات فى طبيعية ولزوجة غشاء السطح البينى . كما ان درجة الحرارة تؤثر أيضا فى قابلية الذوبان النسبى لعامل الاستحلاب فى طورى النظام . وكذلك فى الضغوط البخارية ولزوجة كل من طورى المستحلب .

كما وتسبب زيادة درجة الحرارة التهيج الحرارى للقطيرات المنتشرة . ينتج من هذه الأبعاد المختلفة للتأثيرات الحرارية بأن ثبات المستحلب يعتمد بشكل لا يقبل الشك على درجة الحرارة . ان تغيرات درجة الحرارة قد تؤدى الى تحول المستحلب او إلى هدمه وتحطيمه .

ويتمتع عامل الاستحلاب عادة بأقصى كفاءة وتأثير بالقرب من الدرجة الحرارية التي تكون لعامل الاستحلاب أقل ذوبانية في المذيب حيث يمتلك عامل الاستحلاب في تلك الدرجة الحرارية أكبر نشاط سطحي . ولما كانت ذوبانية عامل الاستحلاب تتغير بتغير درجة الحرارة فإن ثبات المستحلب يتغير هو الآخر تبعاً لذلك .

وعموماً فإن أي شيء من شأنه التأثير على السطح البيني فإنه يؤثر أيضاً على ثبات المستحلب ، فإذا كان التأثير سلبياً قل الثبات وان كان إيجابياً زاد الثبات .

ان ازدياد الضغط البخاري من جراء زيادة درجة الحرارة يزيد من انسياب الجزيئات خلال السطح البيني مما ينتج منه نقصان ثبات المستحلب .

ان سرعة التحام قطرات كروية الشكل في مستحلب بنتيجة تصادم القطرات بالاعتماد على عملية النفوذ وحدها تتناسب مع نصف قطر التصادم للقطرة ، ومعامل  $D$  ومربع تركيز القطرات من خلال العلاقة التالية :

$$- dn / dt = 4 \pi D r n^2$$

حيث  $r$  نصف قطر التصادم وهو المسافة التي تفصل بين مركزي قطرتين متصادمتين و  $n$  عدد القطرات في السنتيمتر المكعب للواحد من المستحلب . ويفترض في هذه العلاقة ان كل اصطدام يكون مؤثراً في تقليل عدد القطرات ، فإذا افترض وجود حاجز طاقة  $E$  للالتحام ، فإن :

$$- dn / dt = 4 \pi D r n^2 e^{-E/KT}$$

وإذا جرى تكامل هذه المعادلة في درجة حرارة ثابتة فإنه يتم الحصول على :

$$- dn / dt = 4 \pi D r \tau e^{-E/KT} + \text{ثابت}$$

وبالاعتماد على قيمة  $D$  من معادلة اينشتاين :  $D = KT / 6 \pi \eta a$

حيث  $a$  معدل نصف قطر القطرة ، وإذا افترض ان الالتحام يتم حيث تلتقي قطرتان معا بحيث يصبح  $r = 2a$  ، فإنه :

$$1/n = 4 \pi (KT / 6 \pi \eta a) 2a \tau e^{-E/KT} + \text{ثابت}$$

$$= ( 4KT / 3\eta) \tau e^{-E/KT} + \text{ثابت}$$

وتحسب  $n$  عادة من عدد القطيرات في وحدة الحجم للمستحلب تحت المجهر . فإذا رسمت علاقة  $t$  مقابل  $1/n$  فإنه يصبح بالإمكان تقدير قيمة  $E$  من ميل المستقيم الناتج الذي يساوى المقدار  $\frac{4KT}{3\eta} e^{-E/KT}$  .

ولابد ان نسجل هنا ان قيمة  $E$  ليست ثابتة دائما إذ ان هذه القيمة تتغير بتغير حجم أو عدد القطيرات في المستحلب . وإذا افترضنا معدل حجم القطيرة هو  $V$  حيث  $V = V/n$  وان  $V$  هو الكسر الحجمي للطور المنتشر ، أي حجم الطور المنتشر لكل سنتيمر مكعب من المستحلب ، فيكون :

$$V = (4/3) (VKT / \eta) \tau e^{-E/KT} + \text{ثابت} .$$

وبتفاضل هذه المعادلة فإنه يتم الحصول على سرعة التهام القطيرات ومن ثم الاستدلال على ثبات المستحلب ، حيث يكون :

$$dV/dT = (4/3) (VKT / \eta) e^{-E/KT} = A e^{-E/KT}$$

المقدار  $A$  في المعادلة الأخيرة هو ثابت بالنسبة الى مستحلب معين ويسمى " عامل التصادم " . ويتركز تأثير منشطات السطوح المستعملة كعوامل استحلاب في قيمة  $E$  التي تمثل حاجز الطاقة لالتحام القطيرات ، والحاجز هنا يمثل الجنايين الكهربائي والميكانيكي معا .

### تحويل المستحلبات :

يمكن لمستحلب من نوع معين مثل W/O التحول الى مستحلب من النوع الآخر O/W أو بالعكس وذلك بتغيير ظروف الاستحلاب المدرجة أدناه :

1- تغيير ترتيب إضافة الأطوار : أن إضافة الماء الى الزيت الذى يحتوى على عامل

الاستحلاب قد يؤدي الى تكوين مستحلب الماء في الزيت W/O بينما تسبب إضافة

الزيت الى الماء الذى يحتوى على نفس عامل الاستحلاب الى تكوين مستحلب

الزيت في الماء O/W .

- 2- بالتحكم في طبيعة عامل الاستحلاب : فإذا جعل عامل الاستحلاب أكثر قدرة على الذوبان في الطور الزيتي ينتج مستحلب الماء في الزيت W/O بينما إذا كان عامل الاستحلاب أكثر ذوبانية في الماء يتكون عندئذ مستحلب الزيت في الماء O/W .
- 3- تغير نسبة حجم الطور : فمثلا تؤدي زيادة نسبة الزيت الى الماء في المستحلب الى جعل المستحلب من نوع الماء في الزيت W/O بينما إذا زادت نسبة الماء الى الزيت يتكون مستحلب الزيت في الماء O/W .
- 4- الطور الذي يذاب فيه عامل الاستحلاب : ذكرنا فيما مضى ان عامل الاستحلاب الجهد يكون مزيجاً من منشطين للسطح . فإذا وضع منشط السطح الأكثر حبا للماء في الطور المائي فإنه يتكون مستحلب الزيت في الماء بينما يؤدي العكس الى تكوين مستحلب الماء في الزيت .
- 5- درجة حرارة النظام : لنفرض ان مستحلباً من نوع الزيت في الماء قد اكتسب ثباتاً باستخدام منشط السطح غير الأيوني من متعدد الأوكسي اثيلين ، وبزيادة درجة حرارة مثل هذا المستحلب يصبح منشط السطح أكثر كارها للماء . ولذا فإن المستحلب يتحول الى نوع الماء في الزيت . وبالمقابل ، فإن هناك مستحلبات مستقرة بواسطة منشطات السطوح الأيونية ، وان تبريد هذه المستحلبات يسبب تحويلها الى مستحلبات من نوع الماء في الزيت .
- 6- محتوى المستحلب من الالكتروليت او المواد المضافة : ان إضافة الكتروليت قوى الى مستحلب من نوع الزيت في الماء O/W المستقر بواسطة منشطات السطوح الأيونية تؤدي الى تحويله الى مستحلب من نوع الماء في الزيت وذلك بتقليل الجهد الكهربائي على القطرات المنتشرة وبزيادة التأثيرات المتبادلة بين ايونات منشط السطح والايونات المقابلة وهذا تصبح أقل حبا للماء .
- كما وان إضافة الكحولات ذات السلاسل الطويلة أو إضافة الأحماض الدهنية تؤدي الى

تحويل المستحلبات من نوع الزيت في الماء الى مستحلبات من نوع الماء في الزيت بسبب جعل مزيج منشطي السطح المستعمل كعامل استحلاب أكثر كرها للماء .

ويجب إزالة ايه شحنة قد توجد على قطيرات الزيت المنتشرة في الماء في مستحلب من نوع الزيت في الماء وذلك عند تحويلها الى مستحلب من نوع الماء في الزيت ولا بد ان يتكون في هذه العملية غشاء متين وصلد في السطح البيئي عند تكوين المستحلب الجديد .

واستنادا الى هذه الميكانيكية فانه يتم معادلة الغشاء المشحون في مستحلب الزيت في الماء بحيث تعمل قطيرات الزيت على التخثر وتكوين الطور المستمر .

وتجرى إحاطة الماء المحصور بين قطيرات الزيت بغشاء بيني ويرتب هذا الغشاء بالشكل الذي يؤدي الى تكوين قطيرات الماء التي لا تلبث ان تكتسب الثبات والاستقرار بواسطة غشاء صلد غير مشحون وبهذا يكون مستحلب الماء في الزيت .

### النظريات الخاصة بنوع المستحلب :

علمنا ان السطح البيئي يشتمل على إمتزاز وتوجه جزيئات منشط السطح عند سطوح التقاء القطيرات المنتشرة مع سائل وسط الانتشار . والمعتقد ان هناك تباين في الشد السطحي البيئي أي ضغط السطح البيئي على جهتي غشاء السطح البيئي .

فالشد السطحي بين النهايات المحبة للماء لجزيئات منشط السطح الممتدة نحو الماء يختلف عن الشد السطحي عند النهايات الكارهة لجزيئات منشط السطح المتصلة بالطور الزيتي .

وهكذا فأن شد السطح البيئي حيث تلتقي المجاميع المحبة للماء يختلف عادة عن الشد السطح البيئي حيث توجد المجاميع الكارهة للماء ، وما ينطبق على شد السطح البيئي ينطبق تماما على ضغط السطح البيئي .

وعند تكوين المستحلب فان هذه المنطقة البيئية تميل عادة الى الانحناء لكي تقلل المساحة السطحية لذلك الجانب الذي يتمتع بشد سطح بيئي أعلى او ضغط سطح بيئي أقل ، وهذا من شأنه تقليل الطاقة الحرة للسطح البيئي .

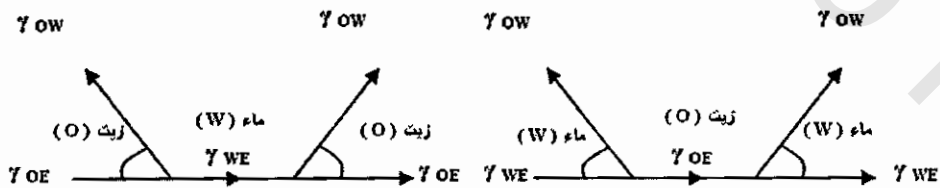
فإذا كان شد السطح عند ملتقى المجاميع الكارهة بالزيت أكبر أو ان ضغط السطح البيني أقل من الشد عند ملتقى المجاميع المحبة مع الماء فان المساحة السطحية للجانب الأول أي ملتقى المجاميع الكارهة مع الزيت تقل ما يجعل غشاء السطح البيني مقعرا تجاه الطور الزيتي وهذا يؤدي الى احتباس الزيت داخل الماء فيتكون بذلك مستحلب الزيت في الماء .

وبالمقابل ، إذا كان شد السطح البيني في المنطقة التي تلتقي عندها المجاميع المحبة مع الماء أكبر أو ضغط السطح البيني اصغر مما في المنطقة التي تلتقي عندها المجاميع الكارهة مع الطور الزيتي فان المنطقة الأولى تقل في المساحة فيصبح الغشاء عندئذ مقعرا نحو الماء وبذا ينحصر الماء داخل الزيت فيتكون مستحلب الماء في الزيت .

إن عامل الاستحلاب الذي يفضل الذوبان في الزيت فإنه ينتج بطبيعة الحال شد سطح بيني أقل أو ضغط سطح بيني أعلي عن السطح البيني من جهة طور الزيت وتسبب في تكوين مستحلب الماء في الزيت .

كما وأن عامل الاستحلاب الذي يفضل الذوبان في الماء ، فإنه ينتج شد سطحي بيني أقل أو ضغط سطح بين أعلي عن السطح البيني من جهة طور الماء ويسبب بذلك في تكوين مستحلب الزيت في الماء

وقد وضع تفسيراً آخر لتكوين نوع معين من المستحلب دون النوع الاخر على أساس الفروق في زوايا التماس عند الحدود الفاصلة لمكونات المستحلب : الزيت : الماء : عامل الاستحلاب كما في الشكل التالي .



عامل الاستحلاب ( E )

$$\gamma_{WE} = \gamma_{OE} + \gamma_{OW} \cos \theta$$

$$\therefore \gamma_{WE} > \gamma_{OE}$$

تكوين مستحلب من نوع W / O

عامل الاستحلاب ( E )

$$\gamma_{OE} = \gamma_{WE} + \gamma_{OW} \cos \theta$$

$$\therefore \gamma_{OE} > \gamma_{WE}$$

تكوين مستحلب من نوع O / W

فإذا كانت زاوية تماس الزيت ، عند ملتقى الزيت بالماء ويعامل الاستحلاب ، أقل من 90 درجة وهى الزاوية المقاسة فى طور الزيت فأن سطح الزيت يصبح مقعرا نحو الماء مكونا بذلك مستحلب الماء فى الزيت .

وبالمقابل ، إذا حدث ان كانت زاوية تماس الماء ، عند ملتقى الزيت بالماء ويعامل الاستحلاب ، أقل من 90 درجة وهى الزاوية المقاسة فى طور الماء فان سطح الماء يصبح مقعرا نحو الطور الزيتى مكونا بذلك مستحلب الزيت فى الماء .

فإذا مثلنا للسطح بين عامل الاستحلاب والطور الزيتى بالرمز OE وللسطح بين الطور الزيتى والماء بـ OW وللسطح بين الماء وعامل الاستحلاب بالرمز WE فانه يلاحظ فى الشكل السابق انه عندما تكون زاوية تماس الزيت اصغر من 90 درجة يكون  $\gamma_{OE} < \gamma_{WE}$  أي يصبح شد السطح بين الطور الزيتى وعامل الاستحلاب اصغر مما بين الماء وعامل الاستحلاب وبهذا يكون عامل الاستحلاب أكثر كرها للماء .

أما إذا كانت زاوية تماس الماء اصغر من 90 درجة فإن  $\gamma_{OE} < \gamma_{WE}$  أي يكون شد السطح بين الماء وعامل الاستحلاب أقل مما بين الطور الزيتى وعامل الاستحلاب وبهذا يكون عامل الاستحلاب أكثر حبا لطور الماء .

وهكذا فان عامل الاستحلاب الأكثر حبا للماء يكون مستحلب الزيت فى الماء إما عامل الاستحلاب الأكثر كرها للماء فانه يسبب تكوين مستحلب الماء فى الزيت .

ونرى ان هذه القاعدة مهمة بصورة خاصة بالنسبة لعوامل الاستحلاب الصلبة التى لا تذوب فى أي من طورى المستحلب بشكل ملحوظ وكذلك بالنسبة لعوامل الاستحلاب التى تعانى الإمتزاز على مواد صلبة غير قادرة على الذوبان فى طورى المستحلب .

فإذا كان عامل الاستحلاب قادرا على الذوبان فى أي من طورى المستحلب فان ذلك يعنى عدم وجود زاوية تماس مع الطور الذى يذوب فيه ، او ان زاوية التماس تصبح غير قادرة للقياس .

ومن الناحية الوصفية . يمكن القول انه إذا كان عامل الاستحلاب قابلا للذوبان في احدى طورى المستحلب فأن زاوية تماسه مع ذلك الطور الذى يذوب فيه بسهولة تحتسب صفرا ، وتكون مثل هذه القيمة لزاوية التماس أقل من قيمة زاوية التماس مع الطور الذى يصعب ذوبان عامل الاستحلاب فيه .

وعلى هذا يعتبر الطور الذى يذوب فيه عامل الاستحلاب فيه عامل الاستحلاب بمثابة الطور الذى المستمر والطور الذى يصعب ذوبان عامل الاستحلاب فيه بمثابة الطور المنتشر . وعلى هذا فأن عوامل الاستحلاب التى تذوب في الطور الزيتي تسبب تكوين مستحلبات الماء في الزيت ، أما عوامل الاستحلاب التى تذوب في الماء فأنها تكون مستحلبات الزيت في الماء .

وقد أمكن هذه الفكرة بالنسبة للمستحلبات التى تحتوى على منشطات السطوح وعلى كبريتات الباريوم  $BaSO_4$  كمواد تساعد على استقرار المستحلبات وثباتها . وعندما كانت زاوية التماس المقاسة في الطور المائى اكبر بقليل من 90 درجة تكون مستحلب الماء في الزيت . وعندما كانت زاوية التماس هذه أقل من 90 درجة بقليل تكون مستحلب الزيت في الماء وعندما تصبح زاوية التماس اكبر بكثير عن 90 درجة فأن دقائق كبريتات الباريوم سرعان ما تنتشر في طور الزيت . واذا كانت الزاوية أقل بكثير من 90 درجة انتشرت دقائق كبريتات الباريوم في طور الماء وحده ، وفي كلتا الحالتين الأخيرتين يتهدد المستحلب بالهدم والتحطيم .

وأثبتت التجارب على التحام قطيرات الزيت والماء عند السطح البيني بين طورى الزيت والماء على ان الطور المنتشر هو ذلك الذى يصنع زاوية التماس الكبرى مع عامل الاستحلاب . ويعتقد ان ثبات قطيرات الماء المنتشرة في وسط سائل يعتمد على قابلية او عدم قابلية الماء الموجود في القطيرات على ترطيب غشاء السطح البيني الممتز عند السطح الذى تلتقى عنده القطيرات بالسائل .

فإذا كان السائل الموجود في القطيرات قادرا على ترطيب غشاء السطح البيني فأن



القطيرات تسير نحو الالتحام مع بعضها البعض ويصبح المستحلب بالتالي غير مستقر .  
وإذا كان سائل القطيرات غير قادر على ترطيب غشاء السطح البينى فإنه يصعب عندئذ على  
القطيرات ان تلتحم مع بعضها البعض طالما يصبح من المتعذر على سائل الطور الخارجي  
ترطيب مساحة التماس البينية للقطيرتين المتصادمتين ولذا يصبح المستحلب مستقرا .

وعلى هذا فأن المستحلب الأكثر ثباتا واستقرارا يكون ذلك الذى لا يستطيع فيه سائل  
القطيرات ترطيب عامل الاستحلاب أو يستطيع ترطيبه بدرجة قليلة وهذا ينطوى على قدرة  
هذا السائل على تكوين زاوية تماس كبيرة مع عامل الاستحلاب .

### المستحلبات المجهرية :

وجد أن بعض العلماء يؤكدون ان المستحلبات المجهرية هي محاليل الميسلات بينما يسير  
اعتقاد مجموعة أخرى من الباحثين الى ان الميسلات تختلف تماما عن المستحلبات المجهرية .  
والاعتقاد الأول يتجه نحو كون المستحلبات المجهرية محاليل ميسلات منتفخة لعامل  
الاستحلاب . ويضم باطن الميسل السائل المنتشر بشكل متناوب .

أما الفريق الآخر من الباحثين فأنهم يرون ان الهجوم الصغيرة نسبيا لا تساعدها على  
امتلاك الخواص المميزة للتجمعات المنتشرة في المستحلبات المجهرية ويعتقدون ان هذه  
المستحلبات تتألف من قطيرات قطر الواحدة منها في حدود 10 - 200 نانو متر من السائل  
المنتشر وتكون هذه القطيرات محاطة بغشاء السطح البينى الذى تزيد فيه جزيئات عامل  
الاستحلاب على جزيئات الطور الزيتي .

ويكون تنظيم جزيئات عامل الاستحلاب بالشكل الذى تكون فيه المجاميع الكارهة  
للماء متجهة نحو الطور الزيتي والمجاميع المحبة للماء متوجهة نحو الطور المائي . وتعد  
المستحلبات المجهرية من نوع W/O محاليل الميسلات وتكون فيها الميسلات مرتبة بصورة  
معكوسة الذبول الكارهة للماء متجهة نحو الزيت الخارجي والرؤوس المحبة للماء  
متجهة نحو الداخل .

ويدخل الماء الى باطن الميسل ويكون بحالة متداوبة او بشكل مستحلب يضم قطيرات صغيرة من الماء المحاط بغشاء السطح البيني ، اما المستحلبات المجهرية من نوع O/W فأنها تعد أيضا محاليل الميسلات هذه تكون عادية الذبول الكارهة للماء نحو الداخل والرؤوس المحبة للماء نحو الطور المائي الخارجي ، ويكون الزيت متداوباً داخل الميسل على شكل قطيرات صغيرة من الزيت محاطة بغشاء السطح البيني .

وفي درجات الحرارة المنخفضة ، فان منشط السطح الذي يحتوى على مشتق متعدد الاوكسى اثيلين يذوب في الماء لتكوين محلول الميسل . ولا بد من تذويب الزيت في داخل الميسلات لغرض تحقيق النظام الذي يتمتع بخصائص المستحلبات المجهرية من نوع الزيت في الماء O/W . وبزيادة درجة الحرارة يزداد مقدار تذويب الزيت وهذا يتطلب إدخال زيت أكثر في الميسلات دون ان يتكون طور جديد .

ويزداد مقدار الزيت القادر على التداوب بسرعة وتصاحب ذلك زيادة كبيرة في الحجم وفي نصف قطر الانحناء للميسل . وبزيادة درجة الحرارة وزيادة تذويب الزيت يصبح محلول الميسل شبيهاً بشظيرة ويتسرب الزيت والماء بين شطري الشظيرة .

وفي درجة حرارة تغير الطور ، بتغير تركيب محلول الميسل بحيث يصبح الماء في لب الميل ويبقى الزيت في الطور الخارجي مكوناً بذلك محلول ميسل له خصائص مستحلب مجهرى من نوع الماء في الزيت W/O .

ولغرض الوقوف على نوع المستحلب المجهرى . فيما اذا كان من نوع W/O أو من نوع O/W ، فإنه يجرى الاعتماد على اتجاه انحناء منطقة السطح البيني من جراء التباين في شد السطح البيني أو التباين في ضغط السطح البيني أو بدلالة الفرق في إنضغاطية حجوم النهايات المحبة والكارهة للماء بنفس الأسلوب الذى ذكرناه للمستحلبات العيانية .

وعندما يكون ميل الجانب المحب للماء لغشاء السطح البيني للتوسع اكبر مما للجانب الكاره للماء فإنه يتكون مستحلب مجهرى من نوع الزيت في الماء O/W . أما إذا كان ميل الجانب الكاره للماء للتمدد أكبر مما للجانب المحب للماء فإنه يتكون مستحلب مجهرى من

نوع الماء في الزيت W/O ويتغير حجم القطيرات في مستحلب مجهرى مع درجة حرارة الاستحلاب ومحتوى المستحلب من الزيت و الاتزان القائم بين المجموعة المحبة للماء والمجموعة الكارهة للماء .

### علاقة التركيب الكيميائى لمنشط السطح بسلوك الاستحلاب :

ان العلاقة التى تربط التركيب الكيميائى لمنشطات السطوح بقوتها الاستحلابية علاقة معقدة بسبب التغيرات التى يمكن ان تحدث في تراكيب كل من طورى المستحلب . وهذا في الواقع مغاير تماما لتلك الظواهر مثل تكوين الرغوة او الترتيب حيث يكون احد طورى النظام وهو طور الهواء ثابتا مما يسهل ايجاد ترابط بين التركيب والفعالية .

وعلى أي حال ، فإن التركيز الذى يستعمل عنده عامل الاستحلاب ليس فقط قوة الاستحلابية ولكنه يحدد أيضا نوع المستحلب O/W أم W/O وعلى هذا فإن الضرورة تقتضى ان يؤخذ بعين الاعتبار تركيب طورى المستحلب لتمييز عامل الاستحلاب وغيرها من العوامل الأخرى . وهناك بعض المؤثرات العامة التى يمكن اعتمادها عند اختيار منشطات السطوح كعوامل استحلاب .

1- يجب ان يظهر منشط السطح الذى يقع عليه الاختيار فعالية سطح جيدة ويتسبب في شد سطح بينى منخفض في النظام المعين الذى يستعمل فيه . وهذا يعنى ان يكون له ميل للهجرة الى السطح البينى بدلا من ان يبقى مذابا داخل احد الطورين .

ولذا يجب ان يتمتع بتوازن جهد في المجاميع المحبة والكارهة للماء بحيث يؤدي الى تغيير وتحويل تركيب كل من الطورين السائلين الى حد معين وان لم يكن بنفس المقدار .

2- عند وجود منشط السطح عند السطح البينى فإنه لابد ان يعمل لوحده أو بمساعدة الجزيئات الممتزة الأخرى هناك على تكوين غشاء السطح البينى الذى يمتاز بالتانة والصلادة من جراء التأثيرات المتبادلة الجانبية التى تحدث بين الجزيئات الموجودة في غشاء السطح البينى .

ويعنى هذا انه في المستحلبات العيانية من نوع O/W فإن المجاميع الكارهة في غشاء السطح البيني يجب ان تمتلك تأثيرات متبادلة جانبية قوية . كما ويجب ان تكون التأثيرات المتبادلة الجانبية للمجاميع المحبة للماء قوية هي الأخرى بالنسبة للمستحلبات العيانية من نوع W/O .

3- يجب ان يتقل الى السطح البيني بالسرعة التي تؤدي الى تقليل شد السطح البيني الى قيمة منخفضة خلال زمن تكوين المستحلب . ولما كان زمن الاتجاه الى السطح البيني بالنسبة الى منشط سطح معين يتغير بحسب وجوده في طور الزيت او في طور الماء قبل عملية الاستحلاب فان سلوك الاستحلاب يعتمد غالبا على الطور الذي وضع فيه منشط السطح قبل الاستحلاب .

4- إن عوامل الاستحلاب التي تفضل الذوبان في الزيت تكون عادة مستحلبا مثل الماء في الزيت W/O .

5- ان مزيجا من منشطي سطح احدهما قابل للذوبان في الزيت والآخر قابل للذوبان في الماء يكون مستحلبات جيدة ولها ثبات أعلى قياسا بعامل الاستحلاب المكون من منشط سطح واحد .

6- كلما كان طور الزيت قطبيا كلما كان عامل الاستحلاب أكثر حبا للماء . وبسبب قطبية طور الزيت يصبح عامل الاستحلاب أكثر كرها للماء .

## المنظفات :

### فعل التنظيف :

يعد فعل التنظيف أوسع مجال لاستعمال وتطبيق منشطات السطوح . ولقد أمكن فهم العوامل التي تتحكم في عملية التنظيف ، ولا تزال هناك بعض الجوانب غير واضحة بل وغامضة في فعل عملية التنظيف . وإن السبب في عدم الإلمام الكافي بجوانب الموضوع يعود

الى تعقد عملية التنظيف وتباين طبيعة الأوساخ المراد إزالتها من السطوح ، إضافة الى تنوع وتباين السطوح البيئية التي تتعامل مع عملية التنظيف .

وتستعمل عبارة " فعل التنظيف " لوصف خواص منشطات السطوح المتعلقة بزيادة قدرة سائل على التنظيف . ويتحقق ذلك عادة من خلال التحكم والإمام الكامل بالآثيرات الى يشتمل عليها مثل الإمتزاز على السطوح وتغيير شد السطح البيئي والتذويب والاستحلاب وتكوين وإزالة شحنات السطح .

### شرح فعل التنظيف :

تتوفر العناصر الثلاثة التالية في أية عملية تنظيف :

أولاً : السطح الماز : يقصد به هنا السطح المراد تنظيفه .

ثانياً : الوسخ : ويقصد به المادة المراد إزالتها من السطح الماز في عملية التنظيف .

ثالثاً : محلول التنظيف : أي السائل الذي يضاف الى السطح الماز لغرض إزالة الأوساخ منه .

وتبين أن الصعوبة التي تواجه وضع ميكانيكية موحدة لعملية التنظيف تعزى الى الأنواع الكثيرة غير المحددة للعنصرين الأول والثاني المذكورين هنا ، أي بسبب تعدد المتغيرات بالنسبة الى عنصري السطح الماز والوسخ .

فالسطح الماز يكون بأنواع وأشكال مختلفة تشمل السطح الناعم الصلد مثل صفيحة الزجاج والسطح الناعم المسامي كالقطن والصوف والحريير . أما الأوساخ فهي الأخرى تكون بأنواع كثيرة منها السائلة والصلبة أو مزيج النوعين معا .

وقد تكون الأوساخ أيونية أو غير قطبية ، وقد تكون على هيئة مسحوق ناعم أو خشن ، وقد تكون الأوساخ فعالة أو عديمة الفعالية تجاه حمام الغسل . ولهذا الأسباب وجدت تفسيرات مختلفة لفعل التنظيف وهي تتباين بحسب طبيعة السطح الماز والأوساخ . إما الحمام ، أو سائل الغسل ، فهو عموماً محلول مواد مختلفة ، وهي تسمى مجتمعة بالمنظف . أو محلول التنظيف . وبالنسبة للتنظيف الجاف فان سائل الغسل هو الماء .

ويشتمل فعل التنظيف على عمليتين :

أولاً :- إزالة الأوساخ من السطح الماز .

ثانياً :- تحويل دقائق الأوساخ المزالة عن السطح الى محلول عالق ومنع إعادة ترسب الدقائق على السطح ثانية .

إن العملية الثانية لا تقل أهمية عن العملية الأولى لأنها تمنع إعادة ترسب الأوساخ على جزء آخر نظيف من السطح الماز .

### إزالة الأوساخ من السطح الماز:

يوجد نوعان من الأوساخ : الوسخ الصلب والوسخ السائل أي الزيتي أو الدهني . ويختلف النوعان في خواصها الفيزيائية والكيميائية ولذا فإن إزالتها تتم عادة وفق ميكانيكيتين مختلفتين . ويحتوي الوسخ السائل على الشحوم الجلدية والأحماض الدهنية والزيوت المعدنية والنباتية والكحولات الدهنية وبعض المكونات السائلة الموجودة في مواد التجميل .

أما الوسخ الصلب فإنه يشتمل على مواد متنوعة كالسحام وهو الكربون المحب والكاره للماء وبروتين الجلد وأكسيد الحديد ودقائق طينية . ويتم التصاق الوسخ صلبا كان أو سائلا بالسطح الماز من خلال قوي فاندرفالز .

والالتصاق بالسطح الماز بدلالة القوي الكهربائية يقل في القوة عند ترطيب السطح الماز والوسخ بواسطة الحمام المائي ، وأن هذا التأثير أكثر أهمية بالنسبة للأوساخ الصلبة مما للأوساخ السائلة . أما الرابطة الهيدروجينية فأنها عموما لا تحدث بين السطح الماز والوسخ الصلب إذا كان الأخير وسخا اعتياديا .

وهذا يعني أن تكوين مثل هذه الرابطة بالنسبة للأوساخ الصلبة يقتصر على حالات خاصة ومحددة . وعندما يكون ارتباط الوسخ الصلب بالسطح الماز من خلال الرابطة الهيدروجينية فإن إزالة الوسخ تترك لطخة على السطح يصعب إزالتها بطريقة التنظيف العادية .

ونظرا لان التصاق الوسخ بالسطح يتم بواسطة قوة فاندرفالز فإن الأوساخ غير القطبية مثل الكربون الكاره للماء والوسخ الزيتي غير القطبي يصعب عموما إزالته قياسا بالأوساخ القطبية مثل المواد الدهنية القطبية ، والطين والكربون المحب للماء . وتكون إزالة الأوساخ غير القطبية من السطوح المازة الكارهة للماء مثل البولي استر والبولي بروسلين أصعب بكثير مما لو كانت السطوح المازة محبة للماء مثل القطن والزجاج .

أما إزالة الأوساخ المحبة للماء فتكون أصعب في حالة السطوح المازة المحبة للماء قياسا بالسطوح الكارهة للماء . والقوي الميكانيكية وحدها التي تستعمل في عملية التنظيف قد تسبب إبقاء الأوساخ على السطح الماز ، وقد تكون مثل هذه القوي مقيدة للأوساخ بالسطح الماز إذا كان الأخير ذات طبيعة ليفية .

### إزالة الوسخ الصلب :

يتم إزالة الوسخ الصلب بواسطة الحمام المائي وفق التفسيرات الآتية :

أولا : ترطيب السطح الماز وترطيب دقائق الأوساخ المتمزة على السطح الماز بواسطة الحمام . حيث يقل التصاق دقائق الوسخ الصلب بالسطح الماز إلى درجة كبيرة نتيجة غمرهما في ماء الحمام . ويرجع نقصان قوة الالتصاق إلى التأثير المتبادل للماء مع كل من السطح الماز ودقائق الوسخ المتمزة عليه .

ويؤدي وجود الماء إلى تكوين طبقات كهربائية مزدوجة عند السطح البيني للسطح الماز مع السائل أي الماء وبين دقائق الوسخ والماء ويؤدي تكوين هذه الطبقات الكهربائية المزدوجة إلى إحداث شحنات كهربائية متشابهة على كل من السطح الماز والدقائق مما ينتج عنه حدوث تنافر كهربائي بينهما .

فإذا تراكبت قوي التنافر هذه مع قوي فاندرفالز القائمة بين الدقائق فأنها تسبب تقليل ملحوظا في مجمل الالتصاق القائم بين دقائق الوسخ والسطح الماز والماء يسبب أيضا ترطيب وانتفاخ السطح الماز لاسيما إذا كان السطح ذا طبيعة ليفية مسببا زيادة البعد بين دقيقة الوسخ والسطح الماز .

وتشير الصيغ PA و SA و AB الى السطوح البينية لدقيقة الوسخ مع الهواء ، وللسطح الماز مع الهواء وللهواء مع الحمام على التوالي . فإذا كان معامل النشر  $S_{B/S}$  و  $S_{B/P}$  موجبا فان انتشار سائل الحمام على دقيقة الوسخ وعلى السطح الماز يحدث بصورة تلقائية ، أما إذا كان معامل النشر سالبا فإنه يلزم استعمال شغل كهربائي من اجل ترطيب السطح بصورة جيدة .

إن إمتزاز منشط السطح من الحمام عند السطح البيني للهواء مع الحمام أو إمتزازه على دقيقة الوسخ أو على السطح الماز مع توجه مجموعته المحبة للماء نحو الحمام يمكن أن يسبب تقليل  $\gamma_{AB}$  و  $\gamma_{PB}$  و  $\gamma_{SB}$  على التوالي وبهذا يزداد ميل دقيقة الوسخ أو السطح الماز نحو الترطيب .

ولما كانت دقيقة الوسخ أو السطح الماز في الغالب كارهة للماء وما يتبع ذلك من كون  $\gamma_{PA}$  و  $\gamma_{SB}$  على التوالي منخفضي القيمة . فأن الشغل الميكانيكي يكون في الغالب ضروريا لترطيب كل من الوسخ والسطح الماز بواسطة سائل الحمام . وهذا يعلل حاجة عملية الغسل في كثير من الأحيان الى شغ من الشغل الميكانيكي .

ثانيا : امتزاز منشط السطح ومكونات الحمام الأخرى مثل الايونات غير العضوية الموجودة في سائل الحمام عند السطوح البينية للسطح الماز مع سائل الحمام ولدقيقة الوسخ مع السائل ، وهذا من شأنه تقليل الشغل اللازم لإزالة دقيقة الوسخ من السطح الماز . إن تغير الطاقة الحرة بالنسبة الى وحدة المساحة المصاحب لهذه العملية هو في الواقع شغل الالتصاق  $W_a$  المعبر عنه بـ :

$$W_a = \gamma_{SB} - \gamma_{PB} - \gamma_{SP}$$

إن امتزاز منشطات السطوح عند هذه السطوح البينية يمكن أن يسبب نقصانا في كل من  $\gamma_{PB}$  و  $\gamma_{SB}$  مع ما يتبع ذلك من نقصان في الشغل اللازم لإزالة الدقيقة من السطح الماز . كما إن الميكانيكية الرئيسية التي يتم بها إزالة وسخ معين من السطح الماز باستعمال وسائل غير ميكانيكية يجتمل أن تشمل على الزيادة في الجهود الكهربائية السالبة عند طبقات ستيرن بالنسبة الى كل من الوسخ والسطح الماز من جراء إمتزاز ايونات من الحمام عليها .



إن منشطات السطوح الايونية الموجودة في سائل الحمام تكون فعالة في زيادة الجهود الكهربائية السالبة عند كل من السطح الماز والوسخ كما وان الايونات غير عضوية ولاسيما المتعددة التكافؤ تكون أكثر فائدة في هذا المجال .

ووجد إن مثل هذه الزيادة في الجهود الكهربائية السالبة لكل من السطح الماز والوسخ تزيد من التنافر المتبادل بينهما ، أي أن حاجز الطاقة لإزالة الوسخ من السطح يقل كما ويزداد حاجز الطاقة بالنسبة لإعادة تجمع الوسخ على السطح الماز .

إن إمتزاز منشطات السطوح غير الأيونية على الوسخ أو على السطح الماز لا يسبب زيادة ملحوظة في الجهد الكهربائي عند طبقة ستيرن ، ولذا فان ميكانيكية إزالة الوسخ من خلال إمتزاز مثل هذه المنشطات يحتمل أن لا تكون رئيسية كما هو الحال مع إمتزاز منشطات السطوح الأيونية .

وعلى هذا فأن منشطات السطوح غير الأيونية تكون عموماً غير فعالة في إزالة الوسخ ، ولكنها بالمقابل تكون فعالة في مجال توليد حاجز التجسيم بالنسبة لمنع إعادة ترسب الوسخ ثانية على السطح الماز .

إن الشغل المختزل للالتصاق بين الوسخ و السطح الماز ينجم عن إمتزاز جزيئات منشط السطح مع توجه مجاميعه المحبة للماء نحو الحمام ، وان تجاذب فاندرفالز المختزل من جراء تيمه المجاميع المحبة للماء في منشط السطح الممتز .

يضاف إلى هذين العاملين التنافر الالكتروستاتيكي المتزايد الناجم عن زيادة الجهود الكهربائية المتشابهة على كل من الوسخ و السطح الماز . إن هذه العوامل الثلاثة تعمل مجتمعة على تسهيل انفصال الوسخ من السطح الماز . والشغل الميكانيكي يكون في الغالب ضرورياً لإزالة الوسخ من السطح الماز .

وتكون إزالة دقائق الوسخ الكبيرة أسهل عادة من إزالة الدقائق الصغيرة عن السطح الماز . وبالنسبة لدقائق الوسخ الصغيرة ، تكون مساحة زاوية التماس الحقيقية  $A_0$  لدقيقة الوسخ مع السطح الماز إلى المساحة السطحية الكلية  $A$  عالية .

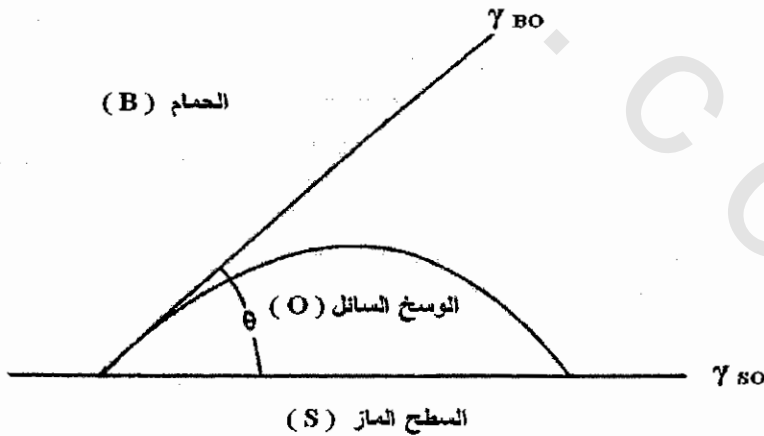
والقوة التي تعمل على إزالة دقيقة الوسخ من السطح الماز تساوى المقدار  $A-A_0$  في حين تكون القوة التي تمسك بدقيقة الوسخ في تماس مع السطح الماز متناسبة مع  $A_0$ ، وعلى هذا تنشأ الحاجة إلى قوة أي نسبة إلى وحدة المساحة اكبر في حالة إزالة دقيقة وسخ صغيرة مما في حالة دقيقة الوسخ الكبيرة .

### إزالة الوسخ السائل :

تستخدم ميكانيكية الدرجة المعاكسة لإزالة وسخ سائل أي وسخ دهني من سطح ماز من جراء ترطيب السطح الماز من قبل سائل الحمام . ويكون الوسخ السائل موجودا عادة على السطح الماز بهيئة غشاء رقيق فيتم دحرجته بفعل سائل الحمام متحولا إلى قطيرات تسهل إزالتها بفعل تيارات سائل الحمام أو باستخدام شغل ميكانيكي .

فإذا كانت زاوية التماس عند ملتقى الحمام  $B$  مع الوسخ الدهني  $O$  والسطح الماز  $S$  هي  $\theta$  كما في الشكل التالي فإن :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SB} - \gamma_{SO}}{\gamma_{BO}}$$



فإذا وجد في الحمام منشط السطح الذي يعاني امتزازا عند السطح البيئي للسطح الماز مع الحمام مع توجه المجاميع المحبة لمنشط السطح نحو الحمام فإن ذلك يؤدي إلى تقليل  $\gamma_{SB}$

وازدیاد قيمة  $\theta$  وهذا مما يسهل إزالة الوسخ السائل مع الحمام فان ذلك يسبب نقصانا في  $\gamma_{SO}$  . وكذلك إذا عانى منشط السطح ذوبانا في الوسخ السائل فأن ذلك من شأنه تقليل  $\gamma_{SO}$  وفي كلتا الحالتين فان إزالة الوسخ تجابه مقاومة ملحوظة . وعندما تبلغ زاوية التماس  $180^\circ$  يصبح باستطاعته سائل الحمام إزاحة الوسخ السائل من السطح الماز بصورة تلقائية . وإذا كانت زاوية التماس أقل من  $180^\circ$  وأكثر من  $90^\circ$  فأن إزاحة الوسخ السائل لا تكون تلقائية ولكن بالا مكان إزالته بتأثير التيارات المائية للحمام .

وعندما تقل زاوية التماس عن  $90^\circ$  جزءا من الوسخ الزيتي يبقى مرتبطا بالسطح الماز حتى بعد تعريض الوسخ إلى فعل تيارات سائل الحمام . وان الشغل الميكانيكي والوسائل الأخرى كالتذويب تصبح عندئذ ضرورية لإزالة بقية الوسخ السائل عن السطح الماز .

### تحويل الوسخ إلى نظام عالق ومنع إعادة ترسبه :

تم تحويل الوسخ إلى نظام عالق في سائل حمام ومنع إعادة ترسب الدقائق ثانية على السطح الماز وفق تفسيرات مختلفة :

### ( أ ) إحداث حواجز التجسيم والحواجز الكهربائية :

إن إحداث حواجز التجسيم والحواجز الكهربائية يعد ميكانيكية مهمة لتحويل الوسخ الصلب في الحمام إلى نظام عالق ومنع إعادة ترسب الدقائق ثانية على السطح الماز . إن إمتزاز أيونات منشط السطح أو أيونات غير عضوية لها شحنات متشابهة وتكون غالبا سالبة من الحمام على دقائق الوسخ يزيد من جهودها الكهربائية عند طبقة ستيرن وهذا من شأنه إحداث تنافرات متبادلة بين دقائق الوسخ و السطح الماز وبين دقائق الوسخ المنفصلة عن بعضها البعض والعالقة في سائل الحمام ، وبهذا فأن هذه الشحنات المتشابهة تعيق إعادة ترسب وتكتل دقائق الوسخ ثانية .

كما إن إمتزاز منشطات السطوح غير الأيونية من نوع متعدد الاوكسى اثيلين والتي تحتوى على سلاسل الاوكسى اثيلين المتعددة المائية المتجهة نحو الحمام يؤدي إلى إعاقه ترسب

وتكتل دقائق الوسخ من جراء اختزال تجاذب فاندر فالز بين هذه الدقائق وكذلك من خلال توليد حاجز التجسيم للتقارب الأكثر لدقائق الوسخ عن بعضها البعض . وحاجز التجسيم كما هو معلوم ينشأ بنتيجة تأثيرين: تأثير الانتروبي والتأثير الميكانيكي .

ووجد أن الاقتراب المتزايد لدقيقتين من دقائق الوسخ مع منشط السطح غير الأيوني من نوع متعدد الاوكسي اثيلين الممتز على سطح كل من الدقيقتين يضع قيودا على حرية وحركة سلسلة متعددة الاوكسي اثيلين الطويلة مما ينتج عنها نقصان الانتروبي وهذا يؤدي بدوره إلى زيادة الطاقة الحرة للنظام .

كما وأن سلاسل متعدد الاوكسي اثيلين الطويلة المرتبطة بجزيئات الماء تؤلف حاجزا ميكانيكيا للاقتراب المتزايد لدقيقتي الوسخ العالقتين في المحلول عن بعضها البعض .

إن الإمتزاز على نفس المنوال لمكونات الحمام الأخرى على دقيقة الوسخ يمكن أن يولد حواجز كهربائية أو حواجز التجسيم بالنسبة للاقتراب المتزايد لدقائق الوسخ عن بعضها البعض ولذا تتم إعاقة عملية إعادة ترسب الدقائق .

تضاف مواد مثل مثيل كاربوكسي سليلوز الصوديوم إلى حمام الغسل . أن إضافة مثل هذه المادة المبلمرة إلى الحمام ينتج عنه إمتزاز المادة على النسيج أو على دقائق الأوساخ ولذا ينشأ حاجز التجسيم أو حاجز كهربائي لاقتراب دقائق الوسخ المتزايد عن بعضها البعض .

### (ب) التذويب داخل ميسلات منشط السطح :

التذويب داخل ميسلات السطح يمكن أن يؤلف ميكانيكية جديدة لإزالة مقادير قليلة من الوسخ الدهني عن السطح الماز . وقد اظهر الباحثون أن إزالة الوسخ الدهني عن السطوح الخشنة ومن سطوح الأنسجة تتم بصورة محسوسة عندما يتجاوز تركيز منشط السطح غير الأيوني تركيز الميسل الحرج .

أما بالنسبة لمنشطات السطوح الأيونية فلا بد أن يكون التركيز عدة مرات بقدر تركيز الميسل الحرج لان تركيز الميسل الحرج بالنسبة لهذه المنشطات تكون عادة منخفضة .

والمعلوم أن الإمتزاز عند السطوح البينية يشتمل على تكوين طبقة جزيئية من منشط السطح في حين ان التذويب داخل الميسل يشتمل على تكوين عدة طبقات . وعلى هذا فأن التذويب يعد عاملا مهما في عملية التنظيف .

ويعتمد مقدار تذويب الوسخ الدهني على التركيب الكيميائي لمنشط السطح وعلى تركيزه في الحمام وكذلك على درجة الحرارة . ويكون مقدار التذويب صغيرا في الميسلات الكروية الشكل وذلك في التراكيز المنخفضة لمنشط السطح في الحمام .

ويمكن استيعاب مقادير كبيرة من الوسخ الدهني في التراكيز العالية لمنشط السطح في الحمام ويكون التذويب عندئذ شبيها بتكوين المستحلبات المجهرية . ولا بد أن يكون تركيز الاستعمال في حالة منشطات السطوح الأيونية أكبر بكثير من تركيز ميسل الحرج ومع ذلك يكون التذويب غير كاف لتعليق جميع الوسخ الدهني .

### (ج) الاستحلاب :

لكي يكون الاستحلاب فعالا لابد أن يكون شد السطح البيني للوسخ الدهني مع الحمام منخفضا بحيث يمكن تحقيق الاستحلاب باستعمال شغل ميكانيكي صغير .

ويكون لمقدار خفض شد السطح البيني للوسخ الدهني مع الحمام أثرا بارزا في عملية الاستحلاب . أن قدرة الحمام على استحلاب الوسخ الدهني قد لاتصل إلى حد منع إعادة ترسب الأوساخ على السطح الماز .

وطبقاً لنتيجة تصادم قطيرات الدهن المستحلبة مع السطح الماز فأن بعض القطيرات يمكن أن تلتصق ثانية بالسطح الماز مع تكوين زاوية تماس متوازنة معه إلا إذا أشتمل الغسل على عملية الدرحة المعاكسة للقطيرات الملتصقة . وعلى هذا فأن الاستحلاب يختلف عن التذويب من حيث أن التذويب يؤدي إلى الإزالة الكاملة للوسخ الدهني عن السطح الماز .

أن مجرد انتشار دقائق الوسخ في الحمام لا يكفي لتحقيق التنظيف الفعال الناجح . والظاهر أنه لا يوجد علاقة مباشرة بين فعل التنظيف وقدرة النشر للحمام . وقد لا تكون

منشطات السطوح التي تتمتع بقدرات نشر عالية منظفات جيدة . أن فعل التنظيف يعتمد على مدى الاتزان بالنسبة للسطح الماز والوسخ وعلى قدرة التذويب ولاسيما للوسخ الدهني .

### التنظيف الجاف :

في هذه الحالة يكون حمام السائل هيدروكاربونا أو هيدروكاربونا مكلورا وليس حماما مائيا ولكن مع ذلك يكون الماء موجودا أيضا في الحمام ولكن بمقدار صغير بحيث لا يؤلف عنصرا أساسيا في تركيب الحمام .

ولما كانت إزالة الوسخ الدهني تتم كليا بواسطة المذيب الهيدروكاربوني فإن الدور الأساسي لمنشط السطح المضاف الى الحمام - وكذلك بالنسبة لمكونات الحمام الأخرى - يقتصر على منع إعادة ترسب دقائق الوسخ الصلبة التي تحررت من السطح الماز عند إذابة الوسخ الدهني بفعل سائل الحمام .

إن شد السطح البيئي العالي لألياف النسيج مع المذيبات المستعملة في التنظيف الجاف يعجل من إعادة ترسب الوسخ ثانية على الألياف . وليس لنوع وتركيز منشط السطح نفس التأثير في عمليات تنظيف المختلفة .

ولذا يصعب وضع قواعد عامة تطبق على جميع الحالات . كما وليس لشحنة الدقائق دور يذكر في ثبات المنتشر لأسباب تعود الى سرعة تناقص جهود الطبقات الكهربائية المزدوجة المتكونة على السطوح في المذيب غير القطبي .

وتبقى في الايونات المقابلة في الطبقات الكهربائية المزدوجة على مقربة من السطوح المازة وذلك بسبب ثابت العزل المنخفض " لسائل الحمام " ولو حظ وجود علاقة بين إمتزاز منشطات السطوح على السطح الماز وعلى دقائق الأوساخ ومنع إعادة ترسب دقائق الوسخ ثانية .

وقد يتم إمتزاز منشطات السطوح بتوجه الرؤوس القطبية نحو السطح الوسخ بينما تتجه السلاسل الكارهة للماء نحو المذيب غير القطبي . إن هذا النوع من الإمتزاز يولد حاجزا التجسيم أمام تجمع وإعادة ترسب دقائق الوسخ العالقة .

ويزداد هذا الإمتزاز بإضافة مقادير صغيرة من الماء الى المذيب غير القطبي ، ويفيد هذا الماء في ترطيب الوسخ وكذلك في ترطيب السطح الماز . ويتم إزالة الوسخ القابل للذوبان في الماء بالتذويب في الماء الحر الموجود داخل ميسلات منشط السطح الموجودة في سائل الحمام . وتتكون ميسلات منشط السطح في المذيبات غير القطبية مع توجه الرؤوس القطبية نحو جوف الميسل ، وهذا من شأنه تجميع الماء في هذا الجوف ، وهو ما نسميه بالماء الحر .

وقد يرتبط بعض هذا الماء الحر في باطن الميسل بقوة مع الرؤوس القطبية لمنشط السطح في حين أن الجزء الأعظم من الماء يبقى حرا وليس مرتبطا بالرؤوس القطبية . وأثبتت الدراسات أن الماء الحر هذا وليس المقيد هو الذي يذيب الوسخ القابل للذوبان في الماء .

ولا يمكن إزالة الوسخ القابل للذوبان في الماء عند انعدام أي مقدار من الماء الحر حتى لو كانت الإزالة جزئية . وتجري إزالة الوسخ القابل للذوبان في الماء من سطوح الألياف بخطوات تشمل الترطيب ثم التميؤ وأخيرا التذويب .

### تأثير عسرة الماء :

إن لوجود كاتيونات متعددة التكافؤ مثل  $Ca^{++}$  و  $Mg^{++}$  في سائل الحمام أثارا ضارة بعملية التنظيف لأسباب كثيرة نذكر منها :-

**أولا :** أن إمتزاز الكاتيونات المتعددة التكافؤ على السطوح المازة وعلى سطوح دقائق أوسخ المشحونة بشحنات سالبة تسب خفضا في جهودها الكهربائية مما يؤدي الى إعاقة إزالة دقائق الوسخ من السطح الماز وكذلك فإنه يسهل ترسيبها .

**ثانيا :** تعمل الكاتيونات المتعددة التكافؤ كروابط بين السطح الماز المشحون بشحنة سالبة والوسخ المشحون والوسخ المشحون بشحنة مشابهة وبذلك فإنها تعمل على إعادة ترسب الوسخ . كما أنها تعمل كروابط بين المجاميع المحبة للماء - المشحونة بشحنة سالبة لمنشط السطح الانيونى و السطح الماز أو الوسخ الحامل لشحنة مشابهة .

وبهذا فأنها تسهل إمتزاز منشط السطح مع توجه مجاميعها المحبة للماء نحو السطح

الماز والوسخ وتوجه مجاميعها الكارهة للماء نحو الحمام ، وينتج عن هذا النمط من الإمتزاز ازدياد في قيمة كل من  $\gamma_{PB}$  و  $\gamma_{SB}$  أي شد السطح البيني للسطح الماز مع الحمام وللوسخ مع الحمام ويزداد بذلك شغل الالتصاق مما تنتج عنه إعاقة عملية الترطيب .

**ثالثا :** إن إمتزاز الكاتيونات المتعددة التكافؤ على دقائق الوسخ الصلب المنتشرة في الحمام يمكن أن يقلل جهودها الكهربائية السالبة ويسبب بالتالي ترغيب الدقائق وإعادة ترسيبها على السطح الماز .

**رابعا :** في التراكيز العالية للكاتيونات المتعددة التكافؤ في الحمام قد ترسب الأملاح الفلزية لمنشطات السطوح الايونية أو للانيونات الأخرى مثل الفوسفات والسيليكات الموجودة في الحمام على السطح الماز وان الراسب الجديد يكون غلafa حول دقائق الوسخ إضافة الى إحداث تأثيرات ثانوية ضارة أخرى .

### **تأثير المجموعة الكارهة للماء في منشط السطح :**

لقد وجد أن مقدار إمتزاز منشط السطح الماز وعلى الوسخ وتوجه المجموعة الكارهة فيه باتجاه السطح الماز لها الأهمية البالغة في إزالة الوسخ وكذلك في منع إعادة ترسب الوسخ ثانية فإنه يتوقع إن تؤدي التغيرات في طول المجموعة الكارهة إلى تغيرات ملحوظة في فعل التنظيف . كما أن الزيادة في طول المجموعة الكارهة لمنشط السطح تسبب زيادة كفاءة الإمتزاز من المحلول المائي وإلى زيادة ميل منشط السطح للإمتزاز من خلال مجموعة الكارهة للماء .

ولكن تشعب المجموعة الكارهة للماء في منشط السطح وكذلك فإن تشعب المجموعة المحبة للماء الواقعة في مركز منشط السطح فأنهما يؤديان إلى تناقص كفاءة الإمتزاز . إن هذه الملاحظات تشير إلى أن المنظفات الجيدة تشتمل على مجموعة كارهة للماء طويلة وخطية .

وتشتمل كذلك على مجموعة محبة للماء تقع إما في طرف الجزيئية أو قريبا منه . ودلت النتائج العملية أن فعل التنظيف يزداد مع ازدياد طول المجموعة الكارهة للماء ومع حركة وانتقال المجموعة المحبة للماء من المركز إلى طرف الجزيئية .



وعلى هذا فإنه بالنسبة للوسط المائي، فإن المركبات التي تضم مجاميع كارهة للماء خطية الشكل تعتبر منظفات أحسن قياسا بايزوميرات نفس المركبات التي تحتوى على سلاسل متشعبة. وقد وجد أن صابون الحامض الدهني الذي يضم على  $C_{16}$  إلى  $C_{18}$  أحسن من الصابون الذي يحتوى على  $C_{12}$  إلى  $C_{14}$ .

كما لوحظت نفس التأثيرات في سلاسل كبريتات الالكيل و سلفونات بنزين الالكيل في الماء . كما وجد أن سلفونات البارال للمركب الأخير أكثر مفعولا من سلفونات الاورثو كما وان الالكيل الاحادى أكثر جودة من الالكيل الثنائي الايزوميرى .

وبالنسبة لمنشطات السطوح المستعملة بكثرة في الغسالات تعد استرات السكروز  $C_{18}$  التي تحتوى على سلاسل طويلة أفضل من غيرها . كما ولوحظ كون الاسترات المشبعة أحسن من غير المشبعة بالنسبة لكفاءة الغسل . فالزيادة في طول السلسلة الكارهة للماء تقابلها زيادة في فعل التنظيف.

إلا انه لوحظ حدوث نقصان قابلية ذوبان منشط السطح في سائل الحمام مع ازدياد طول السلسلة الكارهة للماء إذا كان سائل الحمام مائيا، وقد يترسب منشط السطح بواسطة الكاتيونات المتعددة التكافؤ الموجودة في النظام مما ينتج عنه نقصان ملحوظ في فعل التنظيف. وقد أمكن الحصول على فعل التنظيف الامثل باستعمال منشطات السطوح التى تضم السلاسل الطويلة والتي تكون قابلية ذوبانها في الحمام المائي عند ظروف الاستعمال كافية الى الحد الذي ينعدم فيه الترسيب على السطح الماز في وجود الكاتيونات المتعددة التكافؤ. وبازدياد عسرة ماء الحمام .

فإن فعل التنظيف الامثل يتحقق باستعمال منشطات السطوح التى تتكون من السلاسل القصيرة. وتزداد قابلية ذوبان منشطات السطوح الأيونية ذات السلسلة المستقيمة في الماء مع تغير موقع المجموعة المحبة للماء من طرف الجزئية الى موقع اقرب الى مركز الجزئية. كما وان المجموعة المحبة للماء الواقعة في طرف جزئية منشط السطح تكون أيضا حساسة لتأثير الكاتيونات المتعددة التكافؤ.

### تأثير المجموعة المحبة للماء فى منشط السطح :

يتضح أن لشحنة منشط السطح الأيوني علاقة كبيرة بفعل التنظيف. وبسبب توجه غير المستحب لمنشط السطح الناجم عن التجاذب الالكتروستاتيكي لمجموعته المحبة للماء مع المواقع المخالفة فى الشحنة على السطح الماز وعلى دقائق الوسخ فإن منشطات السطوح الأيونية لا يمكن استعمالها بكفاءة عالية فى إزالة الوسخ عن السطوح المشحونة بشحنات مخالفة .

وعلى هذا فإن منشطات السطوح الكاتيونية تعمل بكفاءة قليلة على السطوح المازة المشحونة بشحنات سالبة ولاسيما إذا كان الأس الهيدروجيني للوسط فى الجانب القاعدي . وينطبق هذا على منشطات السطوح الأيونية عند استعمالها لإزالة الوسخ من السطوح المشحونة بشحنات موجبة عند الرقم الهيدروجيني الحامض .

أما بالنسبة لمنشطات السطوح غير الأيونية والتي تضم سلسلة متعدد الاوكسى اثيلين ، فإن الزيادة فى عدد مجاميع الاوكسى اثيلين فى سلسلة متعدد الاوكسى اثيلين المحبة للماء تسبب نقصانا فى كفاءة إمتزاز منشط السطح على المواد ، وهذا يقابله نقصان ملحوظ فى فعل التنظيف .

ولقد وجد أن فعل تنظيف الصوف عند 30 درجة مئوية باستعمال تركيز مولارى من نونيل الفينول لمتعدد الاوكسى اثيلين فى الماء يقل مع زيادة عدد مجاميع الاوكسى اثيلين من 20 إلى 90 . وتتفق هذه النتيجة مع الدراسات الأخرى التى أظهرت ازدياد فعل التنظيف بازدياد امتزاز منشطات السطوح غير الأيونية على الصوف .

كما وجد أن فعل تنظيف نفس المنشطات على البولي بروبيلين فى الماء بدرجة 90 مئوية يزداد مع ازدياد مجاميع الاوكسى اثيلين الى 12 ثم يقل فعل التنظيف مع تجاوز عدد المجاميع لهذا الرقم . وقد يعزى ذلك إلى ازدياد ذوبان الوسخ الدهني فى ميسلات منشط السطح بنفس الاطراد .

ولإزالة الوسخ الدهني من السطوح الفلزيه باستعمال منشطات السطوح المماثلة فى الوسط القلوي فقد أمكن الحصول على أقصى فعل التنظيف عند نفس المحتوي من مجاميع

الاووكسى اثيلين في منشط السطح. وكان ذلك عند 68% من الاوكسى اثيلين في المنشط ، أي عند محتوى 11 من وحدات الاوكسى اثيلين في نونيل الفينول لمتعدد الاوكسى الاثيلين وذلك عندما تراوحت درجة حرارة الحمام من 40 إلى 80 درجة مئوية .

وبالنسبة إلى منشطات السطوح لالكيلات الفينول من  $C_8$  إلى  $C_{18}$  لسلسلة الاكسيل والتي تحتوي على متعدد الاوكسى اثيلين فان الإزالة القصوي للوسخ من القطن بدرجة 49 مئوية قد تمت عندما احتوي منشط السطح على 63 إلى 68% من متعدد الاوكسى اثيلين .

### التنظيف الجاف :

إن منشطات السطوح التي تستعمل كمنظفات في التنظيف الجاف لابد أن تكون قابلة للذوبان في المذيب المستعمل كسائل الحمام . وتضاف منشطات السطوح كمحاليل لمذيبات مناسبة . كما إن منشطات السطوح المستعملة لهذا الغرض تشتمل على مواد قابلة للذوبان في المذيب مثل سلفونات البنزول وأملاح الصوديوم وأملاح الأمين لسلفونات الاريل الاكسيل وسكسينات الكبريت الصوديوم وإثرات الفوسفات التي تضم متعدد الاوكسى اثيلين ، استرات السوربتان ، الاميدات التي تضم متعدد الاوكسى اثيلين وفينولات الاكسيل لمتعدد الاوكسى اثيلين .

وهناك دراسات قليلة نسبيا حول تأثير التركيب الكيميائي لمنشط السطح على خواص التنظيف الجاف . ويكون تأثير المجموعة المحبة في منشط السطح أكبر مما للمجموعة الكارهة للماء . وتساعد منشطات السطوح في عمليات التنظيف من خلال :

أولاً : الإمتزاز بواسطة المجموعة المحبة للماء على الوسخ وعلى السطح الماز لإزالة الوسخ ومنع إعادة ترسب الوسخ ثانية .

ثانياً : تذويب الوسخ القابل للذوبان في الماء بواسطة الماء المحجوز بين المجاميع المحبة للماء داخل الميسلات .

إن وظيفة المجموعة الكارهة للماء هي في توليد حاجز التجسيم لمنع تجمع دقائق الوسخ الصلبة المنتشرة في الحمام ، وقد أظهرت الدراسات أن السلاسل المستقيمة التي تضم ذرات كربون من  $C_{16}$  إلى  $C_{18}$  تبدو أكثر كفاءة في تحقيق هذا الغرض .

## الأسئلة

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

الضغط الأزموزى ( $\pi$ ) بالجرام على السنتيمتر المكعب	التركيز (2) بالجرام في (100) سنتيمتر مكعب
0.505	0.5
1.03	1.0
1.58	1.5
2.15	2.0

احسب المعدل العددي للوزن الجزيئى من هذه المعلومات .

- 3- يبلغ معامل النفوذ  $D_0$  لنوع معين من الألبومين في 20 مئوية في محلول مائي للمح الألبومين  $7.8 \times 10^{-7}$  سنتيمتر مربع في الثانية . احسب الوزن الجزيئى للسادة علما بأن لزوجة الماء تبلغ 0.010009 يواز وان الحجم النوعى  $\bar{v}$  يقدر بـ 0.57 سنتيمتر مكعب لكل جرام .
- 4- دقيقة من الكوارتز يبلغ قطرها 10 مايكرون تسقط في الماء المقطر مسافة 50 سنتيمتر . فاذا كانت كثافة المادة 2.6 جرام على السنتيمتر المكعب ولزوجته الماء 0.01 بويز بدرجة حرارة الغرفة . احسب الزمن الذى استغرقته في السقوط .
- 5- احسب قيمة ثابت التركيز  $S_0$  لدقائق من التبغ إذا علمت ان الحد الفاصل يتحرك بسرعة 0.454 سنتيمتر في الساعة في نابذ خارق يدور بسرعة 10000 دورة في الدقيقة وان الحد الفاصل بالنسبة لدقائق التبغ يبعد 6.5 سنتيمتر من محور دوران النابذ .

- 6- يبلغ معاملا التركيد  $S_0$  والنسوذ  $D_0$  للهيموجلويين في الماء بدرجة 20 مئوية  $4.40 \times 10^{-13}$  ثانية و  $6.3 \times 10^{-7}$  سنتمتر مربع في الثانية على التوالي ، وإذا كان الحجم النوعي 0.749 سنتمتر مكعب للجرام وكثافة الماء 0.998 جرام للسنتمتر المكعب في نفس الدرجة الحرارية ، احسب الوزن الجزيئي للبروتين ، اذا كان هناك جرام واحد ذرى من الحديد في كل 17000 جرام من البروتين ، فما عدد الجرامات الذرية للحديد في جزيئة الهيموجلويين ؟
- 7- محلول الفضة الغروي يضم دقائق مكعبى الشكل طول ضلع كل مكعب 0.04 مايكرون .  
 أ. ما عدد الدقائق الغروية التى تنتج من 0.01 جرام من الفضة ؟  
 ب. ما المساحة الكلية للمكعب الواحد من دقيقة الفضة التى تزن 0.1 جرام ؟ علما بأن كثافة الفضة 10.5 جرام على السنتمتر المكعب .
- 8- احسب الزمن اللازم لسقوط دقيقة كلوريد الكربون كثافته 1.595 جرام على السنتمتر المكعب ولزوجته 0.00975 يوز في درجة الحرارة العادية . وتبلغ كثافة كلوريد الكالسيوم 2.152 جرام على السنتمتر المكعب .
- 9- محلول يحتوى على 0.0015 جرام من  $Fe_2O_3$  في المللتر ، خفف بنسبة 1 الى 10.000 . وقد امكن حساب عدد الدقائق في المحلول المخفف بالاستعانة بمجهر خارق . فاذا كان مجال المشاهدة يضم 4.1 دقيقة ، وان قطر المجال 0.004 ملليمتر وعمقه 0.04 ملليمتر ، وكانت كثافة الدقائق 5.2 جرام على السنتمتر المكعب بافترض الدقائق كروية الشكل احسب قطر الدقيقة الواحدة .
- 10- يبلغ الوزن الجزيئى لألبومين البيض 40500 . ما هو الضغط الأزموزي فى 25 مئوية لمحلول يحتوى 5 جرام فى اللتر .

- 11- يبلغ ثابت التركيز للجاما كوبلين بدرجة 20 مئوية  $7.1 \times 10^{-13}$  ثانية . كم سينزل حد دقائق البروتين في نصف ساعة اذا كانت سرعة الناخذ 60000 دورة في الدقيقة ، وكان الحد الأول على بعد 6.5 ستمتر من محور الدوران ؟
- 12- أذيب نموذج من متعدد الستايرين في الطولوين وقياس زمن انسيابه في مزلاج بدرجة 25 مئوية وفي تراكيز مختلفة من المحلول وكانت النتائج كما يلي :

التركيز (O) بالغرام في (100) مللتر	زمن الانسياب ( ثانية )
صفر	86
0.1	99.5
0.2	132
0.6	194
0.7	301

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

- 13- يحتوي بلازما الدم للانسان على 40 جرام من الالبومين وزنه الجزيئي 69000 و 20 جرام من الكلوبلين وزنه الجزيئي 16000 في اللتر ، احسب الضغط الأزموزي في درجة 37 مئوية مع إهمال تأثير دونان .

- 14- احسب الوزن الجزيئى لبوليمر متعدد من دراسة تشتت لمحاليل البولى ستايرين فى كيتون مثيل الايثر كانت نتائجه كما يلى :

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

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

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

- 16- ما أوجه التشابه والاختلاف بين المستحلبات العيانية والمستحلبات المجهرية ؟
- 17- ما أهمية شد السطح البينى بالنسبة الى ثبات المستحلبات ؟
- 18- ما هي العوامل التى تتحكم فى تحول المستحلب من نوع الى آخر ؟
- 19- كيف يتم تقدير قوة الاستحلاب ، وكيف يتم اختيار عامل استحلاب بالنسبة الى نظام معين ؟

20- ناقش باختصار سببين من أسباب عدم تكوين مستحلب ثابت من سائلين لا يميلان للامتزاج ببعضهما؟

21- وضح لماذا تكون القيمة القصوى للمقدار  $\emptyset$  مساوية 0.74 فى حالة مستحلب يشتمل على قطيرات كروية الشكل .

22- احسب سرعة  $d(l/n)/d\tau$  لالتحام قطيرات مستحلب الذى اكتسب الثبات والاستقرار بإضافة 2% من الصول الغازي إليه؟

23- تبلغ قيمة HLB بالنسبة الى مزيج من مشطي سطح (8) ، وان المزيج بهذه القوة كعامل استحلاب يعطى مستحلبا جيدا من نوع الماء فى الزيت حيث يكون الانولين ممثلا لطور الزيت . اقترح مزيجين آخرين من منشطات السطوح بحيث يحتوى كل منها على 10% من أحد الكحولات . ولهما نفس قوة الاستحلاب .

24- تصور فقاعتي صابون لهما نفس الجدار وان نصفى قطريهما  $R_1$  و  $R_2$  على التوالي بحيث كان نصف قطر انحناء الجدار هو  $R$  . اذكر الظروف التى يصبح عندها  $R$  صفرا واذكر كذلك متى تصبح قيمة  $R_2=R$  .

25- نظام مستحلب يشتمل على : الزيت - الماء - منشط السطح والذي يمكن ان يكون أما بالشكل  $W/O$  أو  $O/W$  ، علما بان قطر القطيرة فى كل حالة هو واحد مايكرون . احسب الفرق فى شدة السطح بين غشاء السطح والماء وبين الغشاء والزيت إذا كانت الطاقة الحرة لتحول نوع المستحلب تصل الى 200 سعر للسنتيمتر المكعب من المستحلب . بفرض ان  $\emptyset$  هو 0.5 .

26- " وجد أن إضافة منشط السطح البيني للماء مع الهواء وللماء مع الزيت تسبب زيادة ضغط الغشاء  $\pi$  على الشد السطحي الابتدائي المقاس عند هذين السطحين البينيين " . ناقش هذه الملاحظة عندما يكون شد السطح البيني سالبا . وكيف يمكن عمليا تقدير السطح البيني السالب؟



27- احسب  $\Delta G_1$  و  $\Delta G_2$  و  $w_{pr}$  بالنسبة إلى فقاعة في نظام تعويم إذا كان  $w_{st} = 25$  ارك على السنتمتر المربع و  $\gamma_L = 35$  ارك على السنتمتر المربع . احسب أيضا  $\Delta G_{Ia}$  الطاقة الحرة لالتصاق الفقاعة بسطح شبه كروي . افرض أن نصف قطر الفقاعة هو 0.2 سنتمتر .

28- وجد عند إمتزاز أيون الأمونيوم ذات السلسلة الطويلة  $RNH_3^+$  على الكوارتز تكون 0.6 من الطبقة الأحادية الجزئية على السطح ويصبح جهد زيتا صفرا عند تركيز  $10^{-3}$  مولاري ، ويصبح جهد زيتا -60 مللي فولت عند تركيز  $10^{-5}$  مولاري من  $RNH_3^+$  ، احسب كسر الطبقة الأحادية الجزئية المتكونة عند تركيز المتوازن  $10^{-5}$  مولاري من الايون . وافترض نموذج ستيرن للامتزاز .

29- تتناسب زاوية التماس مع المقدار  $\gamma_{sv} - \gamma_{sl}$  ولذا فإن إضافة منشط السطح الذي يعاني امتزازا عند السطح البيني للصلب مع المحلول تؤدي إلى تقليل  $\gamma_{sl}$  مما ينتج عنه ازدياد المقدار . ناقش هذا الموضوع ووضح كيفية تحقيق ذلك عمليا .

30- افترض أن ميل دقائق الوسخ لإعادة الإمتزاز على الألياف يعتمد جزئيا على حالة الشحنة للسطحين البينيين من الصلب والسائل . ناقش باختصار بعض التجارب التي تساعد على فحص هذا الافتراض .

31- منشط سطح معروف بخفضه لشد سطح الماء ومعروف أيضا بامتزازه عند السطح البيني بين الماء والزيت ولكنه لا يعاني امتزازا محسوسا عند السطح البيني للماء مع الألياف . وضح باختصار فيما إذا كان هذا المنظف نافعا في :  
(أ) منع ترطب الألياف بالماء .

(ب) في فعل التنظيف في غسل الألياف .