



الجامعة الفيزيائية

السنة : الشانية.

القسم: الكيمياء التحليلية والهداية.

الاختصاص: كيمياء فيزيائية.



منشورات جامعة دمشق
كلية الصيدلة

الكيمياء الفيزيائية

الجزء النظري

الدكتور ورئيس Hemisphere
أستاذ في قسم الكيمياء التحليلية والفالذالية
مدرسة في قسم الكيمياء التحليلية والفالذالية
الدكتورة ميسن سلامي

جامعة دمشق



الفهرس

الصفحة	الموضوع
	مقدمة
١١	١- مدخل إلى الكيمياء الفيزيائية
١١	٢- تعريف وتاريخ
١٣	٣- مخطط تطور الإنسان والعلم
١٤	٤- أهمية تدريس الكيمياء الفيزيائية لطلاب الصيدلة
١٥	٥- أقسام الكيمياء الفيزيائية
١٦	٦- مستويات وصف المادة
	الفصل الأول: المادة والطاقة
٢١	١-١- قيم وتعريف
٢٣	٢-١- الجزيئات المادية
٢٦	٣-١- البنية القدرية للمادة
٢٨	٤-١- وصف وتصنيف الأمواج الكهرومغناطيسية
٣٥	٥-١- ثانية موجة جسم
٣٨	٦-١- تفاعل الأمواج الكهرومغناطيسية مع المادة

الفصل الثاني: حالات المادة وتحولاتها

٤٤	١-١- خواص حالات المادة
٤٥	٢- دور درجة الحرارة وقوى التماسك
٤٦	٣- الروابط بين الجزيئات
٥١	٤- الحالة الغازية، تقييم الغازات
٥٤	٥- الحالة السائلة، العمل الخلوي
٥٦	٦- السوائل البلورية
٦٠	٧- الحالة الصلبة
٧٠	٨- استخدام أشعة -x في دراسة البنية البلورية

الفصل الثالث: الترموديناميك الكيميائي

٨١	مقدمة
٨٦	١-١- حرارة التفاعل
٨٦	١-١-٣- مفاهيم أساسية
٩١	٢-١-٣- المبدأ صفر في الترموديناميك
٩٢	٣-١-٣- المبدأ الأول في الترموديناميك
٩٦	٤-١-٣- تحديد حرارات التفاعل

١٠٠	٢-٣- التوازنات الكيميائية
١٠٠	٣-١- المبدأ الثاني في الترموديناميك
١١٤	٣-٢- دراسة التوازنات الكيميائية
١٢٣	الفصل الرابع: الحركة الكيميائية
١٢٤	٤-١- سرعات ورتب التفاعلات
١٣٨	٤-٢- تفاعلات الرتبة صفر، الرتبة صفر الظاهرية، أمثلة
١٤١	٤-٣- تفاعلات الرتبة الأولى، أمثلة
١٤٧	٤-٤- تفاعلات الرتبة الثانية، أمثلة
١٥٠	٤-٥- تعين الرتبة
١٥٢	٤-٦- التفاعلات المعقدة
١٦٣	٤-٧- دراسة الحالة تقريرياً أو بشكل تقريري
١٦٦	٤-٨- سرعة تعين المرحلة
١٦٨	٤-٩- مقارنة بين تفاعلات الرتبة صفر، واحد واثنين
١٧٢	٤-١٠- ترموديناميك VS ضبط الحركة
١٧٤	٤-١١- تأثير الحرارة والعوامل الأخرى في سرعات التفاعل
٢٠٩	٤-١٢- تحبيب وليفات العوامل الدوائية
٢٢٩	٤-١٣- الحركيات في الحالة الصلبة

٢٣١	١٤-٤- تحليل دراسة الشبات المسرعة، أمثلة
٢٤١	الفصل الخامس: طرق القياس الفيزيائية
٢٤١	١-٥- قياس الكثافة
٢٤٨	٢-٥- قياس درجة الانصهار
٢٥٢	٣-٥- قياس درجة التجمد
٢٥٣	٤-٥- قياس درجة غليان السوائل
٢٥٥	٥-٥- مقياس الانكسار
٢٦٤	٦-٥- مقياس الاستقطاب
٢٧٦	٧-٥- مقياس المزوجة
٢٨٣	٨-٥- قياس التوتر السطحي للسوائل
٢٨٩	٩-٥- التحليل الطيفي
٢٩٦	١٠-٥- التطبيقات العملية لاطياف الامتصاص في مجال U.V والمرئي
	الفصل السادس: الجمل اللامتحانسة
٣٠٩	١-٦- الفرويدات، الجمل الفرويدية
٣١٢	١-١-٦- الفرويدات غير القلوب أو النفور
٣٢٥	٢-١-٦- الفرويدات القلوب أو الجاذبة
٣٤٨	٣-١-٦- محاليل المخلويات الفرويدية ذات البنية البارافينية

٣٥١	- ٢-٦- الهمات والعلقات
٣٥١	١-٢-٦- الهمات
٣٥٧	٢-٢-٦- العللقات
٣٦٦	٣-٦- العوامل المؤثرة في التوتر السطحي والمستحلبات
٣٦٦	١-٣-٦- العوامل المؤثرة في التوتر السطحي
٣٦٨	٢-٣-٦- المستحلبات
٣٦٨	٣-٣-٦- الزيد
٣٧٣	٤-٣-٦- الحالات المروائية
٣٧٧	الملاحق
٣٨٢	المراجع
٣٨٥	المصطلحات



المقدمة

١ - مدخل إلى الكيمياء الفيزيائية

يقسم علم الكيمياء إلى ثلاثة أقسام: الكيمياء الفيزيائية أو الكيمياء العامة، الكيمياء العضوية والقسم الثالث الكيمياء المعدنية، وإن كل أنواع الكيمياء التخصصية الأخرى تنتج بالضرورة عن أحد هذه الأقسام الثلاثة الرئيسية.

تُقسم الكيمياء الفيزيائية أو الكيمياء العامة بدراسة بنية المادة والمظاهر العامة للمادة والتفاعلات الكيميائية المترافقية مع ملاحظة أن الكيمياء الفيزيائية تختلف عن الكيمياء العامة تكون الأولى تُقسم أكثر بالمظاهر البنوية المجهريّة بينما تُقسم الثانية بالقوانين العامة القابلة للتحقق على القياس المرئي دون الاهتمام بالبنية الدقيقة للمادة .

٢ - تعريف وتاريخ

نشأت الكيمياء الفيزيائية على يد العالم Lomanossov في عام 1752 الذي عرّفها على أنها العلم الذي يعلم ما يجري في الأجسام المترتبة عند حدوث التفاعلات الكيميائية وذلك بالاستناد إلى موضوعات الفيزياء وتجاربها.

درس فريدريك ويلهلم أوزوالد في بداية الثمانينيات من القرن التاسع عشر فائدة الديناميكا الحرارية، وقاعدة توازن الأطوار، وقام بتدريسها لطلابه، وأصدر أول مجلة في هذا المجال "المجلة الألمانية للكيمياء الفيزيائية".

نمّت الكيمياء الفيزيائية ووضحت وازدهرت في القرن العشرين، مع أنها كعلم مستقل تضرّب جذورها في القرن التاسع عشر. وهناك حالياً مجالان يتميّزان للقرن العشرين، هما كيمياء الكم والحركة الكيميائية. وقد حققا بحثاً مغيرة في حالة

الأنظمة البسيطة، وتبقى الحركية والترموديناميك هما المجالان اللذان يمتلكان قوة هائلة في التنبؤ والتفسير ذلك في حالة الأنظمة المترنة.

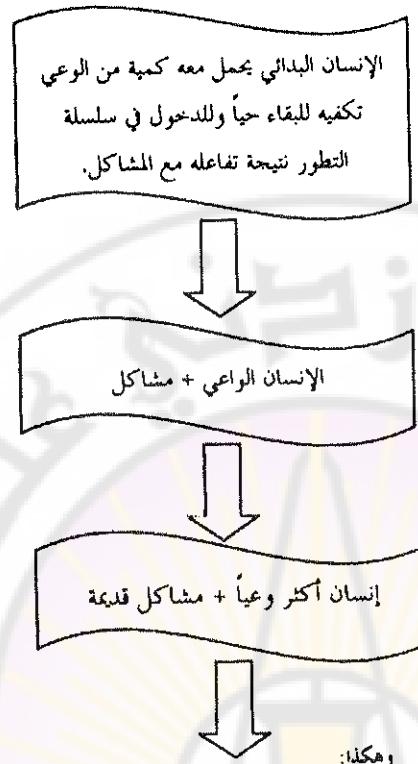
إن من أوائل الباحثين في المجالات الجديدة للكيمياء هما أو تزاجر (جائزه نوبل 1968) وإيليا بريجو جين (جائزه نوبل 1977)، إذ قاما بتطوير ترموديناميك عدم الاتزان للأنظمة بعيدة عن الاتزان، وتبأتأت أبحاثهما بالتفاعلات المتذبذبة وبالأنظمة ذاتية الترتيب، ومن المفيد أن نذكر هنا أن جوهر الحياة يكمن في درجة الترتيب العالية في أثناء سريان المادة والطاقة.

لقد أدخل ريتشارد فاينمان تقنية السانوتكنولوجيا – مصطلح يشير إلى نوع التقنية وليس إلى حجم المنتج (تكنولوجيا الآلات متناهية الصغر) وذلك في العام 1959 وتابع في نفس الموضوع تلميذه إريك دركسيلر (كتابه *Engine of Creation*)، ويتلخص هذا الموضوع في علم التحكم في الذرات وتشكيل المواد بدءاً من الذرة مع إمكانية تخليق مواد لم تقم الطبيعة بتصنيعها، مما يفتح آفاقاً جديدة تتضمن عزل الذرات والجزيئات وكل ما ينبع عن ذلك.

طرح العالم الألماني شرودنجر كلمة "verschränkung" باللغة الألمانية وتعني باللغة الانكليزية "entanglement" وترجمت إلى العربية بكلمة "التعلق" أو الارتباط المترافق أو *superposition*، وتشير هذه الكلمة إلى تشابك صفات جسم ما بصفات جسم آخر وهي مصطلح يستخدم اليوم لوصف الطريقة التي يمكن جسيمات المادة أو الطاقة أن ترتبط من خلالها بشكل تبادلي بغض النظر عن المسافة بين بعضها البعض، وإن هذه العملية تحكمها قوانين تحت بمحيرية "على مستوى الذرات" ولا تخضع لقوانين المرئية، مما يدخلها ضمن مجال "ميكانيك الكم" في التطبيقات العملية لمحاولة نقل ذرات المواد، أي محاولة نقل المادة باستخدام الطاقة الكهرومغناطيسية بدلاً من استخدام وسائل النقل العادية.

٣- مخطط تطور الإنسان والعلم

يعتقد العلماء أن الإنسان منذ ولادته يحمل معه كمية من الفطرة والوعي تكفيه للتكييف من أجل البقاء حياً ومن أجل الدخول في سلسلة التطور البيولوجي، وإن كمية ونوعية هذا الوعي تختلف من فرد إلى آخر كما أنها تختلف من جيل لآخر، وهذا الاختلاف مرتبط بتفاعل الأفراد والأجيال مع عوامل داخلية وعوامل خارجية تدعوها مشاكل، وهذه المشاكل كفيلة بفتح زناد التعلم المباشر، مثل تعلم العقل على حل المسائل، والتعلم غير المباشر مثل تدريب النفس على احتياز الحن وتتدريب المناعة على مقاومة الأمراض. يوضح المخطط التالي تصور عن آلية تفاعل الإنسان مع محطيه (المشاكل المحاطة به)، مع افتراض أن هذا التفاعل سوف يؤدي بالمحصلة العامة إلى ازديادوعي الإنسان، إضافة إلى تزايد في المعرف، وفي الحلول يتتفق مع تزايد الانتروبي في هذا الكون.



وهكذا:

يستمر التطور المفتوح ويزداد وعي الإنسان وتزداد مشاكله وتزداد حلوله وتزداد ΔS أيضًا
مخطط (١) وجهة نظر في علاقة الإنسان بالعلم

٤ - أهمية تدريس الكيمياء الفيزيائية لطلاب الصيدلة

إن الإنسان لم ير بعينيه المجردين الذرات ولا الجزيئات، كما لم يتسع له أن يلاحظ مباشرة سبورة التفاعل الكيميائي داخل المادة، إلا أن الكيميائيين استطاعوا أن يصفوا بدقة هذه التفاعلات، وأن يحددوها منشأ الخواص الفيزيائية والخواص الكيميائية للمادة، وأن يعرفوا لماذا تحدث العديد من التفاعلات وفي أي شروط يتم ذلك، مما مكّنهم من وضع قوانين بدءاً من حالات معروفة سمحت لهم بإجراء توقعات صالحة الحالات غير معروفة.

تنبع علوم الكيمياء (علوم المواد) عن تقاطع مستويين الأول مرئي والثاني لامرئي، يمكن أن ندعوه بمحيري، غالباً ما تكون الظواهر المرئية (تفاعل الأجسام مع بعضها، حرارة التفاعل، اللزوجة،... الخ) سهلة الفهم والتفسير، أما على صعيد المستوى المحيري (حركة الإلكترونات، اهتزاز الذرات، تصادم الجزيئات،... الخ)، فإن أغلب الظواهر شديدة التعقيد ولا تخضع للقوانين الرياضية، إنما يمكن أحياناً تفسيرها وفهمها عن طريق استخدام القوانين والدراسات والمقارنات الاحصائية (ميكانيك الكم).

ما تقدم ندرك أهمية تدريس طلاب كلية الصيدلة جوهر الكيمياء، ليتسنى لهم سهولة فهم الظواهر المرئية وتفسير بعض الظواهر غير المرئية كلما أمكن ذلك.

٥- أقسام الكيمياء الفيزيائية

تتضمن الكيمياء الفيزيائية جزئين كبارين:

أولاً : تركيب المادة و خواصها

نبحث فيه عن معرفة مما تتكون المادة وكيف تكون، أي نبحث عن تشريح المادة بالمقارنة مع تشريح جسم الإنسان، وذلك بدءاً من بنية الذرات وصولاً إلى تركيب الجزيئات ثم إلى حالات المادة المختلفة.

ثانياً : ظواهر التفاعل الكيميائي وقوانينه

نختتم فيه بمعرفة ”كيف تعمل المادة“ أي فيزيولوجيا المادة بالمقارنة مع العضوية الحية، إذ نبني وجهتي نظر الأولى حرکية تتعلق بالسرعة والثانية ترموديناميكية تنتج عن تبادل الطاقة مع الوسط.

٦- مستويات وصف المادة

سوف نقوم بوصف المادة وفق مستويين اثنين :

الأول: المستوى العياني (الحسي) : يمثل ما نلاحظه فعلاً أو ما يمكن قياسه، إن ما نلاحظه أو ما نقيسه ينطبق على المجموع أو على عدد هائل جداً من الذرات أو الشوارد أو الجزيئات، فمثلاً يحوي واحد غرام من الألمنيوم 20 ألف ملليار ذرة ...! لذلك نقول أن الظواهر التي نلاحظها هي عبارة عن تأثيرات وسطية أو إحصائية لعدة عوامل تحدد لنا على المستوى العياني حالة المادة (مثلاً الضغط، درجة الحرارة،...)، وإن العوامل السابقة هي بحد ذاتها متغيرة بشكل مستمر.

الثاني: المستوى المجهري : يمثل مستوى الجزيئات الحقيقة (ذرات، شوارد، جزيئات،... الخ) (مجهري) بالطبع ليس المقصود أنه يمكن ملاحظته بالمجهر، ولكن التفاعلات تحدث على المستوى تحت المجهري ولا يمكن على هذا المستوى أن نحصل على المعلومات عما يجري ضمن التفاعلات إلا باستخدام الطرق غير المباشرة، أي بدلاءً من ظواهر يمكن ملاحظتها وتفسيرها بشكل ملائم (باستخدام السبكتروسโคبي مثلاً)، وفي هذا المستوى يتميز الحقيقي بالخاصية غير المستمرة.

بالمقارنة بين المستوى العياني الملحوظ والمجهري الجزيئي الحقيقي المحسوس

نلاحظ ما يلي :

١- وجود تقاطع بين المستويين ذلك لأن الظواهر الملحوظة والتي تشكل الحقيقة الفيزيائية الوحيدة، إنما تعكس بمجموع نتائج السلوك الفردي للجزيئات.

٢- وجود اختلاف كبير بين المستويين حيث تحدث الخواص والظواهر على السلم الجزيئي بالصدفة وتختضع لقوانين الاحتمالات، في حين أنه على عكس ذلك فإن نفس الخواص والظواهر تخضع على السلم العياني أو الملحوظ إلى حتمية

صارمة (نفس الأسباب تعطي دائمًا نفس النتائج كما أنه بالإمكان توقع تطور التفاعل).

بنية و خواص المادة		وصف التفاعل الكيميائي			
ذرات (عناصر)	شبكات (نوع كيميائي)	العلاقات الوزنية	حركية (زمن)	ترموديناميك (طاقة)	
المستوى المجهري الجزيئي المحسوس	بنية الذرات	الرابط الكيميائي بنية الجزيئات والبلورات	الكتل الذرية	آلية التفاعلات الجزئية	ترموديناميك حركي
المستوى العياني الملحوظ	سبكترو سكوب طاقة التبريد	الخواص الفيزائية والكيميائية للمادة	الكتل الجزئية	الرتبة الحركية	ترموديناميك تقليدي توازنات كيميائية

خطط (2) الأقسام الرئيسية للكيماء الفيزيائية



الفصل الأول

المادة والطاقة



١- المادة والطاقة

سوف نقوم في هذا الفصل بإعطاء تعاريف للمادة ثم للطاقة، بعدها سوف نتناول البنية القدروية للمادة، وكذلك بنية الأمواج الكهرومغناطيسية، موضعين مفهوم ثنائية موجة جسيم، ثم ننتقل في نهاية هذا الفصل لتوضيح تداخل أو تفاعل المادة مع الأمواج الكهرومغناطيسية.

١-١- قيم وتعريف

١-١-١- الكتلة

تعرف الكتلة بالمقدار $\frac{f}{y}$ حيث تمثل y التسارع الذي يتلقاه الجسم عندما يطبق عليه القوة f .

لذا فإن مقدار الكتلة بحسب مبدأ النسبية يكون غير ثابت ويغير مع تغير سرعة تحرك الجسم.

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

$\left\{ \begin{array}{l} \text{الكتلة في حالة الراحة} \\ \text{عندما تكون} \\ V = 0 \end{array} \right\}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{سرعة الضوء في الفراغ} \\ 2,9979.10^8 \text{ m/s} \end{array} \right\}$

ملاحظة

١- إن m لا تختلف عن m_0 طالما v صغيرة نسبياً.

- واحدة الكتلة uma تمثل مختصر لواحدة الكتلة الذرية، وهي تعادل تقريرًا الغرام، وهي تعتبر وحدة خارج نظام الوحدات العادية تناسب مع المقياس الذري، ويمكن أن نعرفها بمقاييس الجزيئات على أنها $1/12$ من كتلة ذرة الكربون 12 أي $N/1$ ، إذاً تكون كتلة ذرة الكربون 12 هي بالضبط 12 uma ، عندها تصبح ذرة الهيدروجين مساوية لـ $1,007825$ uma .

- بتقسيم المعادلة (1) على $m_0 C^2$ نحصل على المعادلة:

$$\frac{m}{m_0} = 1 + \frac{T}{m_0 C^2}$$

2-1-1. كمية الحركة

كمية الحركة أو النبض هي جداء الكتلة بالقيمة الشعاعية للسرعة لذا فهي نسبة مثل الكتلة:

$$\overrightarrow{mv} = \frac{\overrightarrow{m_0 v}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

3-1-1. الشحنة الكهربائية

تكون الشحنة الكهربائية q مكممة quantifiée ، وتكون القيمة المطلقة للكم quantum (أقل كمية يمكن أن توجد) معايرة لشحنة الكترون (e^-) أو بروتون (e^+) وهي تساوي $1.602..10^{-19}$ coulomb

4-1-1. الطاقة

توجد الطاقة E بأشكال مختلفة قابلة للتتحول فيما بينها:

$$1 \text{ joule} = 6,24181 \times 10^{-10} \text{ eV} = 6,70095 \times 10^{-10} \text{ uJ} = 1,11265 \times 10^{-10} \text{ gramme}$$

- الطاقة الميكانيكية أو العمل: وهي جداء القوة في المسافة التي تتحرك فيها نقطة تأثير القوة.

$$E = m_0 c^2 \quad (2)$$

الطاقة الحركية الانتقالية T: توافق الطاقة الزائدة التي تملكتها الجزيئة بفعل حركتها الانتقالية:

$$mc^2 = m_0 c^2 + T \quad (3)$$

$$t = m_0 c^2 \left[\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right]$$

- الطاقة الحرارية: تفاصي الحرارة المطلقة θ بالدرجة كالألفن وهي تعبر عن تمثيل خاص للطاقة الحركية الوسطى T للجزيئات.

$$T = nK\theta$$

- الطاقة الكهربائية: (qu)

هي الطاقة المكتسبة من قبل شحنة q عندما يتجاوز فرق الكمون U، وهي تعادل جداء qu، إن القيمة 1 eV توافق جداء الشحنة الأساسية بفرق كمون مقداره واحد فولت.

2-2- الجزيئات المادية

هناك العديد من الجزيئات المادية المكتشفة غير أن التي قمنا في هذا الفصل هي الجزيئات الواردة في الجدول (1-1)

الجزيئات المادية	الكتلة في حالة الراحة		الشحنة يعبر عنها e^-
	Uma	MeV	
Nucleons يدو أن هذه الأسماء لا توحدها بشكل مسيقى وإنما تولد أنها التحولات.	Electron e^- أو β^-	0,00054860	-1
	Proton p أو H	1,00727663	+1
	Neutron n	1,00866541	0
	Neutrino ν	0,0... ϵ	0
	Positron e^+ أو β^+	0,00054860	+1
Hellion ∞ أو $^{2\infty}\text{He}$		4,00150	02

جدول (1-1) الجزيئات الأساسية

- يفيد الالكترون e^- في فهم آليات تبادل الطاقة بين المادة والأشعة.

- أما البوزيتون e^+ يفيد في تطبيقات الطب النووي.

الالكترون (او النيفاتون)

مدار حول الذرة يحمل شحنة أساسية سالبة ويشكل الأشعة المهبطية لأنبوب التفريغ وأشعة β^- للأجسام المشعة (النشطة إشعاعياً).

تكون القيمة النسبية الضعيفة لكتلة الالكترون في حالة الراحة m_0 قريبة من

$$1/2000 \text{ uma}$$

ومن جهة أخرى تكون القيمة النسبية المرتفعة للطاقة الحركية T للالكترونات ب مجال اهتمام في الطب، كما تكون الالكترونات ذات سرعة v غير مهملة نسبيا إلى سرعة الضوء c. ونتيجة لذلك فإن الالكترونات تكون ذات كتلة m مختلفة بشكل

واضح عن m_0 وباستخدام المعادلة (3) وبافتراض أن $M_0C^2 = 0.511\text{Mev}$ نحصل على القيم التالية لـ m والتي تسمح لنا بحساب السرعة v باستخدام العلاقة (1)

$v = 0.416 c$	$m = 1.1 m_0$	$T = 0.0511 \text{ MeV}$
$v = 0.866 c$	$m = 2 m_0$	$T = 0.0511 \text{ MeV}$
$v = 0.942 c$	$m = 3 m_0$	$T = 1.022 \text{ MeV}$
$v = 0.996 c$	$m = 11 m_0$	$T = 5.11 \text{ MeV}$
$v = 0.99995 c$	$m = 101 m_0$	$T = 51.1 \text{ MeV}$

e^+ البوزيتون

مضاد للجزيئه له نفس كتلة الالكترون السالب ولكنه ذو شحنة وعزم مغناطيسي معاكس للإلكترون. يتظاهر البوزيتون إما بمفرده (يخرج من بعض النوى المشعة على شكل إشعاعات β^+). أو بمحاصبة إلكترون سالب في ظاهرة تشكل الزوج أو الثنائي (تحديد مادية الفوتونات ذات الطاقة العالية ضمن الحقل الكهربائي الكثيف الذي يسود بجوار النواة).

يعتبر البوزيتون جزيئه ثابتة غير أن مستقبلها محدد داخل المادة التي تكون غيبة بالالكترونات (نيغانون Négaton) لأن التفاعل positon – négaton يؤدي إلى التلاشي المادي أو إلى إلغاء الجزيئين.*

* هذا الإلغاء يحصل في نهاية مسار البوزيتون يصاحبه ظهور فوتونين بقيمه 511 Kev يبعثان بزاوية قدرها $C^{\circ} 180$ الواحد عن الآخر ظاهرة تبدي فائدة كبيرة في تعين النظائر المشعة المبعثة β^+ ، وبالعكس فإن تشكيل الزوج (e^+, e^-) يصاحبه اختفاء 1.022 MeV من الطاقة الكهرومغناطيسية.

البروتون: إن البروتون هو نواة الهيدروجين، يمكن الحصول عليه بتشريد الهيدروجين. يعتبر البروتون جزيء particule ثابت ذات شحنة e^+ ، وتكون كتلته قريبة من $uma = 1.007$ ، أي أنها أكبر بـ 1836 مرة من كتلة الالكترون.

وبسبب كتلة البروتون المرتفعة نسبياً، فإنه لا يوجد تنااسب بين طاقته الحركية التي تهمنا وكتلته: وفي الواقع فإن قيمة $m_0 c^2$ هنا تساوي Mev 9.38 وبتطبيق المعادلة (3) نجد أن النسبة m/m_0 يبقى دائماً أقل من 1.01 حتى قيمة T تساوي 93.8 Mev.

النترون: تكون كتلته في حالة الراحة قريبة من $uma = 1.009$ ، وأكبر قليلاً من كتلة البروتون. وتكون الشحنة الكهربائية للنترون معتدلة، مما يسهل انتشاره داخل النوى ويشكل في الواقع قاذف مفضل في التفاعلات النووية، ولكن ذلك يجعل نسريعه في الحقول الكهربائية مستحيلاً. يكون النترون غير ثابت خارج النوى ويفتك عفويأً بفترة 12 دقيقة وفق التفاعل



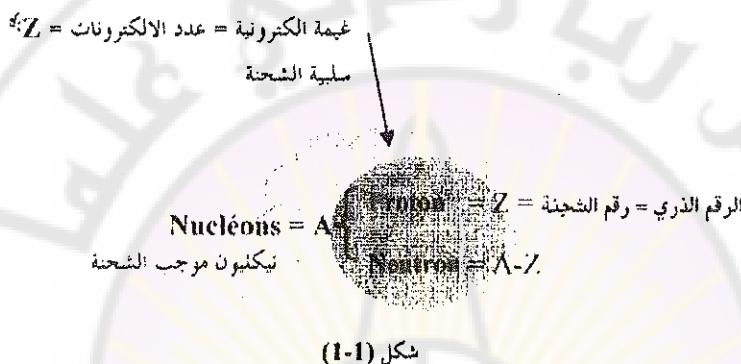
تكون الكتلة في حالة الراحة (جدول 1) أكثر قليلاً من مجموع كتل الجزيئات الناتجة (بروتون - الکترون - نترینو) وهذه الزيادة توافق Mev 0.78 والتي توجد على شكل طاقة حركية موزعة عملياً بين الالكترون e^- والنترینو ν .

3- البنية القذرؤية للمادة

إن الكتلة التي يمثل وجودها في حالة الراحة إحدى خواص المادة، ليست موزعة بشكل متجانس داخل الذرات، ولا يوضح ذلك قام العالم رذفورد بقذف فيلم معدني رقيق بأشعة X (ذرات هليوم محرومة من الكتروناتها)، وقد أثبت بذلك وجود فراغ

كبير وأن معظم الكتلة متتمرّكز داخل منطقة مميزة تدعى النواة الذرية، والتي يكون قطرها أصغر بـ 10000 مرة من قطر الكرة.

تكون الالكترونات المشحونة سلبياً موزعة في الفراغ حول النواة، في حين تكون الشحنات الموجبة مجتمعة داخل النواة، ونتيجة لذلك يكون المقل الكهربائي أكثر كثافة بجوار النواة



يمكن أن نعرّف عن عدد الالكترونات في غرام من المادة بالعلاقة $Z/N/A$ ، وهو عدد متقارب جداً تقريباً في كل الأوساط، وهو من رتبة 3.10^{23} الكترون في الغرام الواحد. يزداد هذا الرقم قليلاً في الأوساط الغنية بالهيدروجين ($Z/A = 1$) $3.34.10^{23}$ في الماء و $3.48.10^{23}$ في الدهون.

- إن امتصاص وإصدار الطاقة بواسطة البنية الالكترونية للذرة يحدث بأربعة آليات لتبادل الطاقة تختص الذرات:

التشرد ، التهجيج أو التحرير (المرتبطان بامتصاص الطاقة)
الفلورة fluorescence ، تأثير أو جر Auger (المرتبطان بإصدار الطاقة).

٤-٤- وصف وتصنيف الأمواج الكهرومغناطيسية

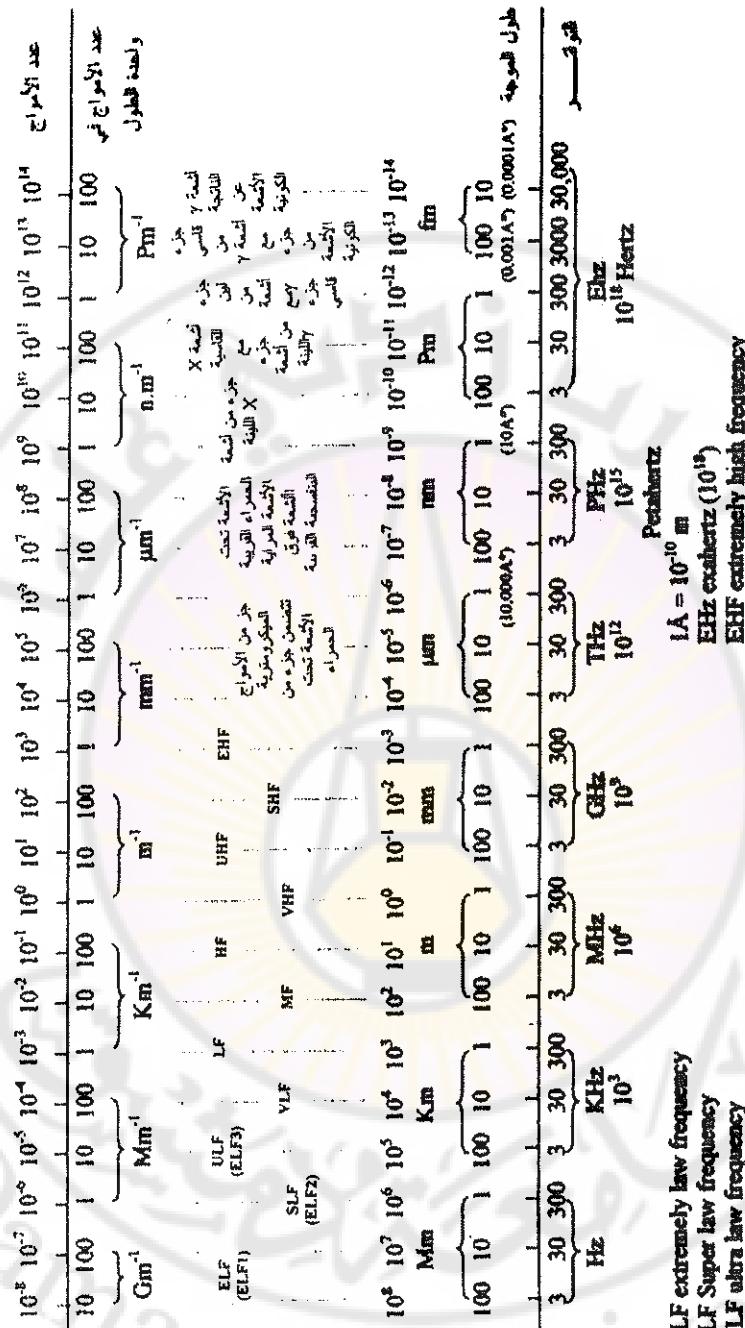
يمكن توليد الطاقة الكهرومغناطيسية عن طريق تغير في حالة حركة شحنة كهربائية وإن تغير حالة الحركة هذا يصاحبه إصدار أو امتصاص للطاقة الكهرومغناطيسية.

تعتبر الأمواج الكهرومغناطيسية طريقة نقل عفوية تلقائية للطاقة في الفراغ أو في الفضاء وتشمل المجال بدءاً من:

أشعة ذات أطوال الأمواج الكونية ————— مروراً بالمرئي
الراديو، أشعة ذات أطوال أمواج أكبر من الراديو

$$c = \lambda v = \nu/\lambda ; v = c/\lambda = ck ; \lambda = c/v = 1/k ; k = v/c = 1/\lambda$$

$$c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m/s}$$

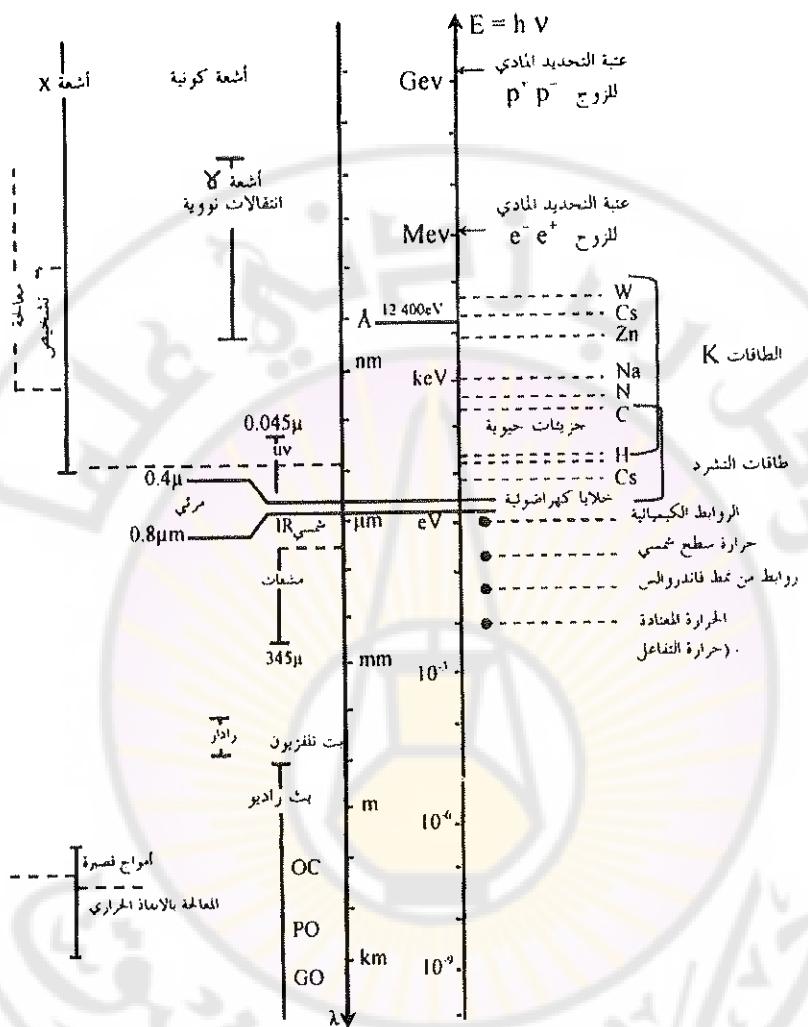


الشكل (١-٢)

مخطط طيف الأمواج الكهرومغناطيسية بوضوح: الموجات، طول الموجة، عدد الأمواج في واحدة الطول.

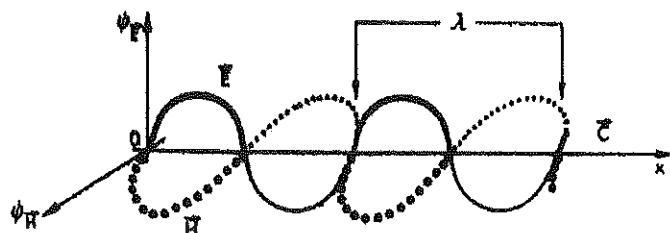
ELF extremely low frequency
SLF Super low frequency
ULF ultra low frequency

١A = 10^{-10} mm
EHZ exahertz (10^{18})
EHF extremely high frequency



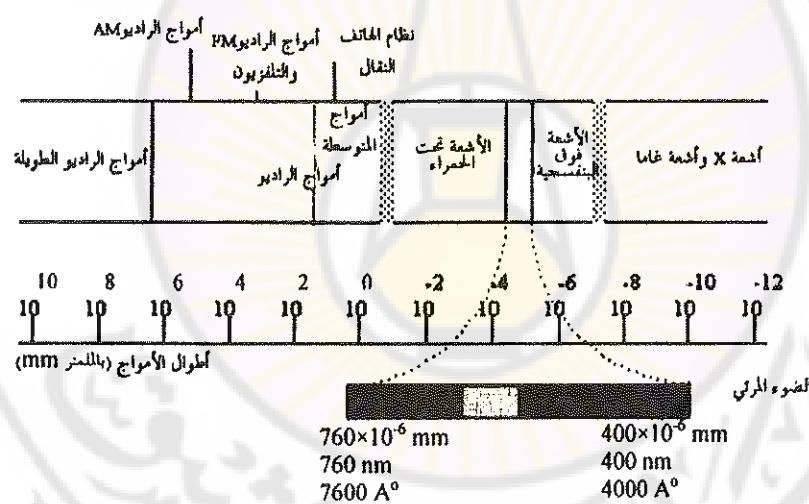
شكل (1-3)

مخطط للأشعة الكهرومغناطيسية يوضح العلاقة بين طول الموجة والطاقة والكتلة وبعض القيم الفيزيائية.



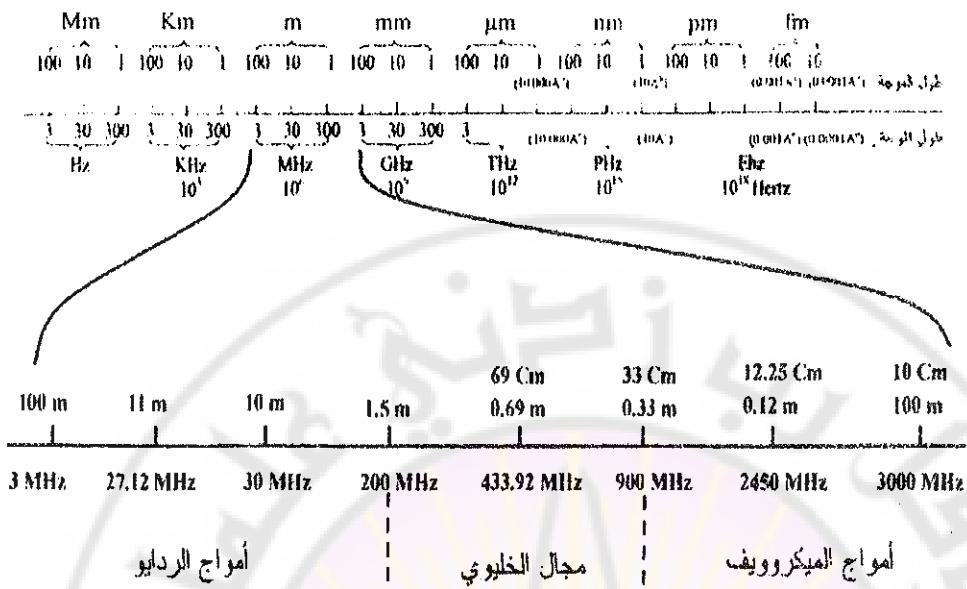
شكل (1-4)

شكل موجي للأشعة الكهرومغناطيسية. المخلوق الكهربائية \vec{E} والمغناطيسية \vec{H} هما في طور واحد ومتزامنان فيما بينها وينتشران باتجاه عمودي على الحقول السابعين.



شكل (1-5)

جزء من طيف الأمواج الكهرومغناطيسية يظهر فيه موقع الضوء المرئي

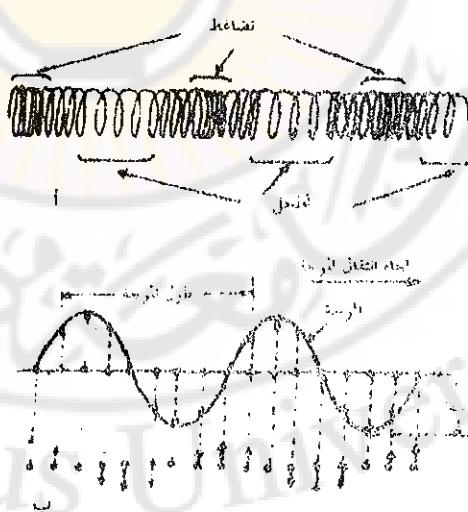


شكل (1-6)

جزء من مخطط الأمواج الكهرومغناطيسية يظهر في مجالات أمواج الميكرويف والخلوي والراديو

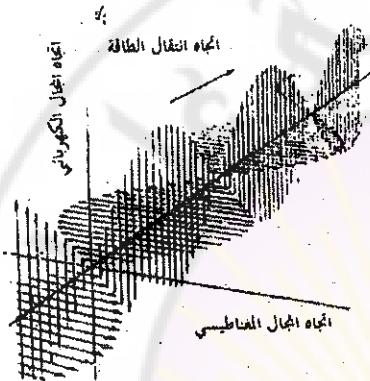
يتوجه الصوت إلى وسط مادي لانتقاله وهو ذو طابع موجي أيضاً:

- الموجات الميكانيكية
- أ- غرذج لوجة طولية في تابض حذري موضع الانضباط والتخلخل لللقاء.
- ب- ابضاح اهتزاز مستعرض لمسيمات الوسط عند انتقال موجة مسرعه له، جسيمات الوسط في وضع الاستقرار.
- المسيمات المزاحة
- السهم المنقط يمثل مقدار الازاحة عن وضع الاستقرار أما السهم المستقيم فرملي التماهي المترافق.



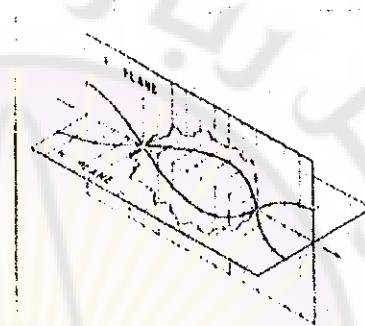
الشكل (1-7)

يمكن تشبيه الأمواج الكهرومغناطيسية باهتزاز مضاعف ذو حقلين، حقل مغناطيسي \bar{H} وحقل كهربائي \bar{E} ، متزامدان وفي طور واحد ويتحرّكان في الفراغ بالسرعة C وفق اتجاه متعمد مع المستوى الذي يحدّنهما، وتُعتبر هذه الحركة ذات طابع دوري تبعاً للزمن وللمسافة.



الشكل (1-9)

الموجة الكهرومغناطيسية وقوامها الحالان الكهربائي والمغناطيسي المتزامدان وكلاهما عمودي على اتجاه الانتقال الموجة.



الشكل (1-8)

التغير الفراغي للبنية الكهرومغناطيسية الحقل الكهربائي E والحقل المغناطيسي H

إن هذا الانتقال والتحرك الظاهر الدورى، بدلالة الزمن t والمسافة المقاسة x باتجاه انتشار الأشعة يتحقق المعادلة التالية:

$$\psi = \psi \sin 2\pi \left(\frac{t}{\tau} - \frac{x}{\lambda} \right)$$

حيث تمثل: ψ الحقل الكهربائي أو الحقل المغناطيسي، τ فترة الاهتزاز، أي الزمن الذي تعود لتصبح عنده ψ مماثلة لنفسها في نقطة ما (x ثابتة).

λ طول موجة الاهتزاز، أي اصغر مسافة تفصل بين نقطتين توجدان في نفس الحالة الاهتزازية ψ في لحظة ما (ثابتة).

$$c = \lambda v \quad c = \frac{\lambda}{\tau} \text{ سرعة الانتشار} \quad \frac{1}{\tau} = n \text{ التواتر}$$

يعطي التمثيل الموجي السابق الذكر فكرة تامة عن عدد من الظواهر التي يلعب فيها انتشار الطاقة الدور الرئيسي:

انعكاس، انكسار، تداخل، انرااج. وهي ظواهر رئيسية في المجال المرئي، غير أن هذا التمثيل غير كافٍ لتفسير ما يحدث عند تبادل الطاقة بين الأشعة والمادة: امتصاص أو اصدار للأشعة.

ونلاحظ في الواقع أن الأشعة الكهرومغناطيسية ذات التواتر المحدد $v = \frac{c}{\lambda}$ لا يمكن لها أن تأخذ أو أن تعطي الطاقة التي تحملها إلا بكميات غير مستمرة (منفصلة)، وهذه الكميات عبارة عن تكرار لكمية أساسية E أو "الكم" quantum محققة المعادلة التالية:

$$E = hv \quad h = 4.1356 \cdot 10^{-15} \text{ e.v.s}$$

وبتشبيه الكم h بالجسيم corpuscle فقد أدخل آينشتاين مفهوم الفوتون الذي لا يوجد أبداً في حالة الراحة، ويمكن اعتباره كحبة من الطاقة دون حامل مادي وتشبيهه بغيره من الطاقة الحرارية hv

ويتبع هذا المفهوم أن للفوتون كتلة m ذات منشأ ديناميكي حصرًا:

$$mc^2 = hv \quad m = \frac{h}{\lambda c} \quad \text{أو} \quad \lambda = \frac{h}{mc^2}$$

إن ما تقدم يمكن أن يفيد في تفسير واقعة أن الضوء يمكن حرفه باستخدام حقول الجاذبية الكثيفة، ويمكن أن نكتب العلاقة السابقة $E = h\nu$ على الشكل $E = \frac{hc}{\lambda}$ ويعوّض الثوابت بقيمها العددية ينبع لدينا (علاقة Duane et Hunt)

$$E(\text{ev}) = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})}$$

إن المظاهرين الموجي والجسيمي للأشعة الكهرومغناطيسية غير قابلين للانفصال أو للتفرق.

وإن المظاهر الجسيمي أي الكمي quantique هو الأكثر أهمية للظواهر التي تدخل في التطبيقات الطبية لأشعة -x ولأشعة لا.

١-٥. ثانية موجة - جسيم

تتألف المادة من ذرات يرتبط بعضها مع بعض لتعطي الجزيئات، التي تجتمع بدورها لتعطينا هذا التنوع الهائل من المواد، ولابد لفهم هذا التنوع الهائل من المواد من التنازل عن بعض طرقنا المعتادة في التفكير، ويجب أن نلحدا إلى قوانين الميكانيك الكوانتي أي الكمومي لكي نفهم ونسير أغوار المادة.

إن الخاصية الثانية : اهتزاز - جسيم ليست حالة خاصة محصورة فقط في الطاقة الكهرومغناطيسية. لقد أمكن في مجال الأمواج الصوتية إضافة للاهتزازات المرنة التي تسمح بوصف ظاهرة انتشار الصوت أن ندخل مفهوم، الطاقة المكممة المتحركة أو الممتدة، ويدعى الـ phonon.

وكذلك فقد أمكن إعطاء تمثيل موجي لكل جزئية مادية متحركة مثل الالكترون، البروتون، ... الخ. وهذا التمثيل الموجي قادر على التظاهر في أثناء الانتقال والحركة، ويستند ذلك على المبدأ التالي:

يمكن لكل جزئية ذات كتلة m وسرعة v أن يوافق موجة يكون طولها λ وتحدد بالعلاقة:

$$\lambda = \frac{h}{mc}$$

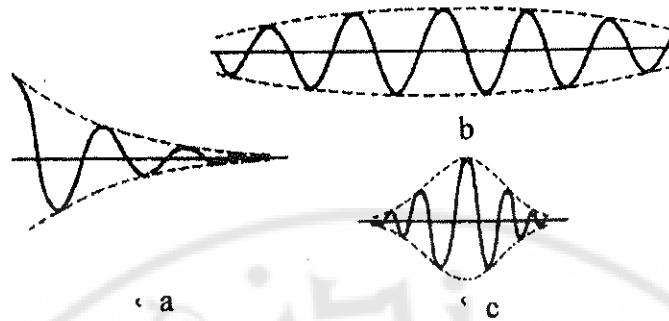
وبالاستناد إلى معادلة شرودنجر :

$$\frac{\delta^2 \psi}{\delta x^2} - \frac{a\pi^2}{\lambda^2} \psi = 0$$

يمكن إثبات أن ψ تمثل احتمالية تواجد الجزيئة في النقطة x وفي اللحظة t وإن الموجة المرافقه سواء كانت تختص فوتون أو أي جزئية مادية أخرى فإنه يجب أن تأخذ بالحسبان الطبيعة غير المستمرة للإصدار (للبث)، ولا يمكن لها، أي لهذه الموجة، إلا أن تكون مؤلفة (مكونة) من قطار من الأمواج الجيبية \sinusoid التي تتغير سعتها وفق تابع آخر يمكن أن يكون أسيّاً (شكل 1-10a)،

أو أن يكون على شكل تابع غوس Gauss (شكل 1-10b,c) ويكون التمثيل السابق متغيراً بحسب طول الموجة،

على سبيل المثال: تأخذ أمواج الراديو التي تكون ذات فترة بث طويلة (فتره إصدار كبيرة) مظهر شبه مستمر (شكل 1-10b)، في حين أن أشعة x التي تكون فيها فترة البث بالفعل قصيرة جداً فإنها تبدو كما لو أنها متفرقة أو متوضعة في الفضاء (شكل 1-10c).



شكل (1-10)

قطار الأمواج المرتبط بامتداد الالعاج عن جسم أو فوتون

شرح الشكل

قطار الأمواج المصاحب للبت الجسيمي أو الفوتوني

a) الموجة المصاحبة معدلة أسيّا exponential

b) و c) الموجة المصاحبة معدلة بروان Gauss

b) فرقة البت كبيرة نسبة للدورية أو للفترة، وإن الظاهرة تتحقق تقريباً منعطف جيبي.

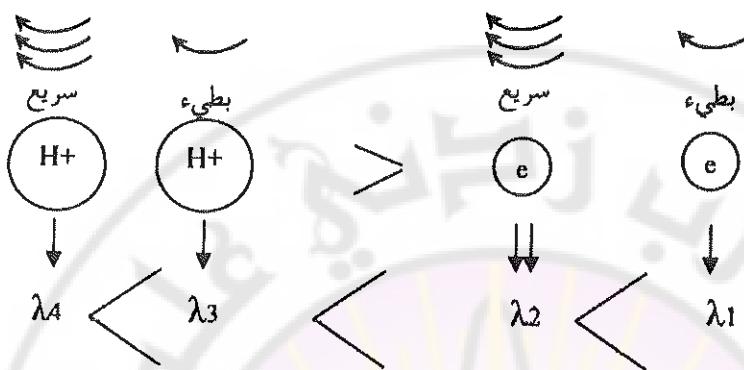
c) فرقة البت قصيرة جداً (مختصرة جداً) وترجم الظاهرة بجزم من الأمواج يكون موضعها محدداً جداً في الفراغ، ويمكن أن تشبهها أكثر بالجسيمات.

إن طول الموجة المرافق يكون أقصر كلما كانت الجزيئية أثقل وأسرع، وإن الالكترونات التي تكون طاقتها الحركية 1eV يكون طول موجتها $\lambda = 1.2\text{nm}$ ، أما بالنسبة للالكترونات التي طاقتها الحركية 100eV فإن طول موجتها يكون

$$(11-1) \quad \lambda = 0.12\text{nm}$$

إن هذه القيم λ قابلة للتحقيق تجريبياً وقد أمكن إيضاح ظاهرة الانعراج، وذلك باستخدام الشبكة الطبيعية المشكّلة من المستويات الشبكية للبنية البلورية، أما

بالنسبة للجزيئات الأكبر ذات الطاقة الأكبر فإن التجربة تصبح مستحيلة وذلك بسبب غياب أو بشكل أصح عدم وجود بنية مادية ذات نعومة كافية.



شكل (1-11)

اختلاف طول الموجة باختلاف الكثافة والسرعة.

يظهر الالكترون خواص موجية و خواص الجسيم حسب التجربة المجرأة،

مثال: كرات البلياردو تسلك سلوك الجسيمات وليس سلوك الأمواج في حين أن البحر يتألف من أمواج وليس من جسيمات.

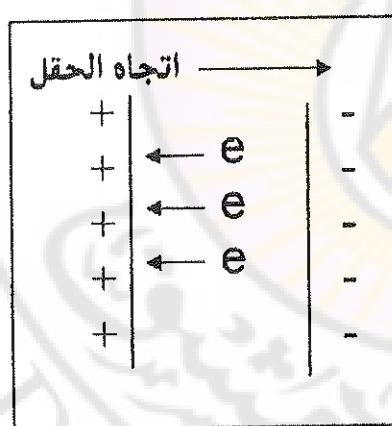
6-1. تفاعل الأمواج الكهرومغناطيسية مع المادة

تبعاً لنظرية الكم الأساسية، تكون الطاقة الإشعاعية المتصنة بواسطة الأنواع الكيميائية ذات قيم محددة منفصلة، تتبع للقدرات أو الطاقات الانتقالية الفردية التي يمكن أن تحدث في الذرة أو الجزيئة. وإن طول موجة الأشعة الكهرومغناطيسية المكتملة، تحدد لنا المعلومات الذرية أو الجزيئية التي سوف تلتقاها أو تحصل عليها من الطيف.

يصاحب الأمواج الكهرومغناطيسية كلها، كما هو معلوم حقلان، حقل كهربائي \bar{E} وحقل مغناطيسي \bar{H} متزامدان، ويتغير اتجاه وقدّر كل منها مع الزمن والمسافة، وسوف نتناول تفاعل كل منها مع المادة.

١-٦-١. الحقل الكهربائي والالكترونات

نظراً لكون الالكترونات ذات شحنة سالبة فهي تنجدب إلى الشحن الموجبة وتتنافر مع الشحن السالبة، إذا كان لدينا صفيحتان إحداهما ذات شحنة موجبة، والأخرى ذات شحنات سالبة، وإذا طبقنا حقولاً كهربائياً بين الصفيحتين اتجاهه كما في الشكل، اتجاه الحقل من الموجب إلى السالب، فإن الالكترونات الموضوعة في هذا الحقل سوف تتحرك تحت تأثيره باتجاه الشحنات الموجبة، وإذا تبدلت فجأة شحنات الصفيحتين أي أصبحت



الموجبة سالبة والفالبية موجبة فسوف تعكس الالكترونات حرکتها، وإذا استمر الحقل في تغيير اتجاهه فسوف تتذبذب الالكترونات للأمام وللخلف بيت الصفيحتين وهي مستمدة طاقتها الحركية من الحقل الكهربائي.

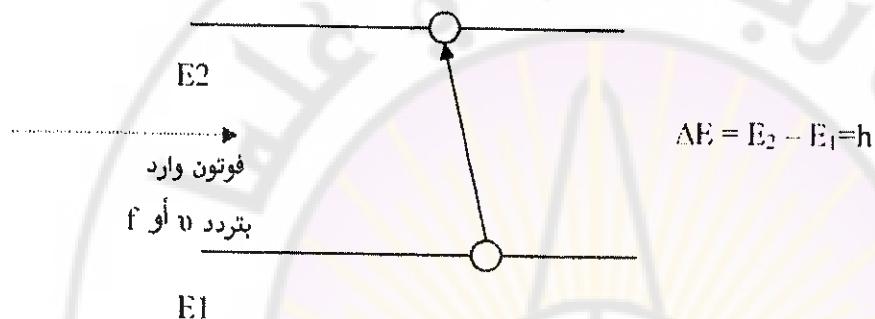
شكل (١-١٢)

ومنابع ما يحدث نتيجة التقاء الحقل الكهربائي للأشعة الكهرومغناطيسية، مع الالكترونات في الذرة أو الجزيء، يلاحظ أن الإشعاع الكهرومغناطيسي يتخلص بوساطة الحقل الكهربائي F عن طاقته للالكترونات. ونظراً لأن طاقات الالكترونات

في الذرة أو الجزيء مكملة، فهي لا تستطيع اكتساب أي مقدار من الطاقة بل ينبغي أن يكون مقدار الطاقة مساوياً تماماً الفرق بين مستوى الطاقة (كما في الشكل 1-13).

فإذا كان الفرق ΔE فإن تردد الإشعاع ينبغي أن يحقق وفق معادلة بلانك

$$\Delta E = hf$$



شكل (1-13)

6-2-2- الحقل المغناطيسي والالكترونات

لعل الطريقة الأسهل في تفاعل الإشعاع الكهرومغناطيسي مع الالكترونات هي أن يعطي الحقل المغناطيسي طاقته للالكترونات ولكن ثمة طريقة ثانية يمكن فيها للحقل المغناطيسي B أن يعطي طاقة أيضاً للالكترونات فالحقل الكهربائي يسعى لجعل الالكترون يتذبذب للأعلى وللأسفل متزامناً مع ذبذبة الحقل F ، أما الحقل المغناطيسي فيعمل بأسلوب مختلف بعض الشيء، إذ يسعى لجعل الشحنة الكهربائية تطوف في مسار دائري وهو أمر ليس بالسهولة التي يؤدي بها الحقل الكهربائي مهمته، لذلك يمكن في أكثر الحالات تعامل تأثير الحقل المغناطيسي.

الفصل الثاني

حالات المادة وتحولاتها



حالات المادة وتحولاتها

يوجد الماء في الحالات الفيزيائية الثلاث المختلفة:

* الجليد * بخار الماء * السائل

ومن السهل ملاحظة التحولات من حالة إلى أخرى. ففي درجة الصفر المئوي يذوب الجليد (ينصهر) وفي درجة حرارة مئوية مئوية (تحت الضغط الجوي النظامي) يبدأ الماء السائل بالغليان ويصبح بخاراً (التبيخ). وبالنرير يحدث العكس: يبدأ بخار الماء بالتكاثف عند الدرجة مئوية مئوية متحولاً إلى سائل (يتجمد) عند الدرجة صفر مئوية، مع ملاحظة أن الجليد يتبخّر ببطء (التصعید) وأن بخار الماء يمكن أن يتحوّل مباشرة إلى جليد مثلاً (تشكل الصقيع).

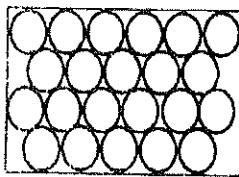
بشكل عام يمكن لكل الأجسام أن توجد بالحالات الثلاث ، ولكن إذا كانت درجات حرارة الانصهار والغليان بعيدة جداً عن درجة الحرارة العادية فإننا لا نشاهد في الأحوال العادية الحالات الثلاث للمادة. فالمعادن تكون ذات درجات انصهار عالية، لذلك تجدها بدرجة الحرارة العادية صلبة (ما عدا الزئبق)، إلا أنها توجد بالحالة السائلة وحتى أيضاً بالحالة الغازية. كذلك ثبائي الهيدروجين وثبائي الأكسجين عبارة عن غازات لا تتميّز إلا بدرجات الحرارة المنخفضة جداً، لذلك لا نعرفها إلا كغازات، إلا أنها يمكن أن توجد بشكل سائل وكذلك بشكل صلب.

قد يحدث أحياناً أن مادة صلبة (أو سائلة) لا يمكن لها أن تبلغ أو أن تصعد إلى درجة انصهارها (أو غليانها) دون أن تتفكك أو تخرب. مثلاً: السكر مادة صيغتها العامة $C_{12}H_{22}O_{11}$ غير معروفة بشكل غازي ، أي درجة غليانها أعلى من درجة تخربها بتأثير الحرارة (تشكل الكاراميلا).

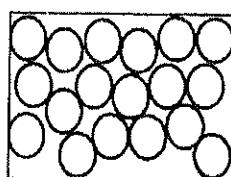
١-٢. خواص حالات المادة

سوف نستعرض في الجدول التالي الخواص العامة لكل حالة من حالات المادة بلي هذا الاستعراض مخطط يمثل الحالات المختلفة للمادة.

خواص الحالات الثلاث		
في الحالة الصلبة	في الحالة السائلة	في الحالة الغازية
تكون الجزيئات ذات حرية أقل، وتتراجع حركة الجزيئات لتصبح محصورة باهتزازات بسيطة حول مواضع التوازن ولا تغير مواضع النسبية للجزيئات. هي حالة مكثفة، يمكن أن تكون مرتبة (حالة بلورية) أو غير مرتبة (حالة عديمة الشكل)	تكون الجزيئات متباينة بعضها مع بعض وحركتها محدودة جداً، إلا أنها تحافظ على بعض الحركة الجزيئية، كما أن مواضعها النسبية تتعدل بشكل مستمر. هي حالة <u>مكثفة وغير مرتبة</u> (فوضى).	تكون الجزيئات متباينة بعضها عن بعض بشكل كبير إضافة إلى أن ضغطها يكون ضعيفاً جداً، وتتحرك بشكل مستمر وبعكس ذلك تقطع مسافات كبيرة جداً نسبة إلى أبعادها وذلك قبل أن تدخل في تصادم بعضها مع بعض. هي حالة <u>غير مكثفة وغير مرتبة</u> (فوضى كاملة).
للصلب حجم وشكل خاص به.	للسائل حجم خاص به ولكن ليس له شكل خاص.	ليس للغاز حجم خاص عملياً. وهو يشغل كل الفراغ المقدم له.



حالة مرتبة



حالات غير مرتبة

شكل (2-1)

مخطط يمثل حالات المادة

تم تمثيل الحالات بناء على خاصتين: درجة تكثيف المادة (الحالة الغازية فقدها هي غير مكثفة)، درجة الترتيب أو عدم الترتيب (الحالة البلورية فقط هي المرتبة بشكل كامل). يمكن أن نعتبر الجسم الصلب عدم الشكل (مثلاً الزجاج) مثل سائل شديد اللزوجة جداً. يلاحظ في المخططات أعلاه أنها افترضنا الجزيئات مثل الكرات. كيما يجب أن ننوه إلى أن المسافات بين جزيئات الغاز في الضغط الجوي الطبيعي هي عادة أكبر بكثير نسبة إلى حجم الجزيئات. شكل (2-1)

2-2- دور درجة الحرارة وقوى التماسك

يحدث التحول غاز → سائل → صلب بتقارب الجزيئات الذي يتزايد حتى لا تستطيع الجزيئات التحرك بعد ذلك. في خلال التحول المعاكس فإن الجزيئات تبتعد وتدريجياً وخاصة عند المرور من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية والتي توافق تزايداً كبيراً جداً في المسافات فيما بينها.

إن ارتفاع درجة الحرارة يزيد من الطاقة الحركية للجزيئات التي تكون أدنى لـ خاضعة أو تحت تأثير "الاهتزازات الحرارية" (ما عدا حالة الصفر المطلق °C-273).

يمكن أن نفهم إذن التطور التدريجي باتجاه الحالات غير المرتبة وذلك عند ارتفاع درجات الحرارة.

غير أن ضياع الطاقة الحركية لجزئيات الغاز خلال عملية التبريد لا يفسر الظهور المفاجئ عند درجة حرارة معينة للحالة السائلة المكتفة ثم للبنية الصلبة المرتبة.

إذاً يجب أن يتواجد عامل مضاد لتأثير درجة الحرارة ومضاد لعدم النظام وهنا تظهر قوى التجاذب بين الجزيئات والتي تكون مسؤولة عن تماسك السوائل والأجسام الصلبة. وإن درجات حرارة الانصهار والغليان هي التي تملك عندها الجزيئات الطاقة الحركية اللازمة والضرورية للإنفلات من تأثير قوى التماسك. (مثلاً: المروب من سطح السائل لكي تشكل غاز). وبالتالي: فإنه كلما كانت هذه القوى كبيرة كلما كانت الطاقة الحركية اللازمة لتحرير الجزيئات أكبر أو معنى آخر كلما كانت درجات حرارة الانصهار والغليان أكبر.

2-3- الروابط بين الجزيئات

1-3-2- قوى فاندر فالس Van der Waals

وهي قوى ذات طبيعة كهربائية ساكنة حيث تكون الجزيئات ثنائية القطب أو أنها تصبح كذلك مما يجعلها تتفاعل بعضها مع بعض (تجاذباً وتدافعاً). وتم التمييز بين ثلاثة أنواع منها:

أولاً: التجاذب ثنائي القطب - ثنائي القطب قوة كهروموم **Kessom** .1912

مثال: البوتان $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ butane

$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$ والاسيتون

لما نفس الكثافة الجزيئية ($M=58$) لكن يلاحظ في الجدول (1-2) أن لاما درجات انصهار وغليان مختلفة كثيراً:

درجة الغليان	درجة الانصهار	المادة
+65 C°	-95 C°	الأسيتون
-0.5 C°	-138 C°	البوتان

جدول (1-2) درجات غليان وانصهار الأسيتون والبوتان

ويعزى الفارق إلى كون البوتان جزيئة غير قطبية (لأن اختلاف الكهرسلبية لـ C و H قليل جداً)، في حين أن الأسيتون جزيئة قطبية وإن الفارق الكبير في الكهرسلبية بين C و O يعطي للرابط $C=O$ عزم ثانوي قطب مرتفع (2,3D).

ثانياً: التجاذب ثانوي قطب دائم مع ثانوي قطب محرض فروة ديهاي

Debye

(1936) جائزة نوبل 1920

: 1884 - 1966

تخلق الجزيئية القطبية حقل كهربائي. إذا مرت بجانبه جزيئة لا قطبية سوف تصبح مستقطبة بالتحريض بحسب درجة قابليتها على التحرير مثل:

مركب هيدرات الآراغون (Ar,nH_2O)

يفسر هذا التجاذب سهولة بلورة مزيج أكثر من بلورة الأجسام النقية.

ثالثاً: التجاذب الثنائي قطب لحظي مع ثنائي قطب محض قوة لوندون
London 1930. قوى العشر.

تظهر التجربة أن المغارات النادرة أو غاز ثنائي الهيدروجين عند درجة حرارة منخفضة تصبح سائلة ثم صلبة. إذا يوجد بين جزيئها قوى تماسك لا يمكن تفسيرها بالنمطين السابقين لفهم هذه القوى: نفترض أولاً حالة ذرة ذرة الهيدروجين البسيطة مع الكثيروها الوحيد، الذي يشكل مع النواة في كل لحظة ثنائي قطب إلا أن قيمه ووجهته متغيرة بشكل مستمر وبما أن احتمال تواجد الالكترون هو واحد في كل الاتجاهات لذلك فإن الذرة في المحصلة لا تملك عزم كهربائي دائم. ويمكن أن نناقش نفس الأمر بالنسبة بجزيء الهيدروجين H_2 اللاقطبية، وإن غياب عزم ثنائي القطب يتبع عن محصلة عدم التردد مع الزمن، إلا أنه في لحظة ما هناك ثنائى قطب ليس معذوماً وفي هذه الحالة فإن الاستقطاب اللحظي للذرة يعرض أخرى مما يخلق علاقة تراوح بين سرعة الالكترونات يتبع عنه تناقض في طاقة الجملة المتشكلة من هاتين النرتين.

الكلية	لوندون	دييوي	كم سوم	الكتلة M	عزم ثنائي القطب MD	المركب
8.50	8.50	0	0	40	0	Ar
21.10	16.80	1.00	3.30	36.5	1.03	HCl
23.08	21.90	0.50	0.68	81	0.78	HBr
25.96	25.83	0.11	0.02	128	0.38	HI

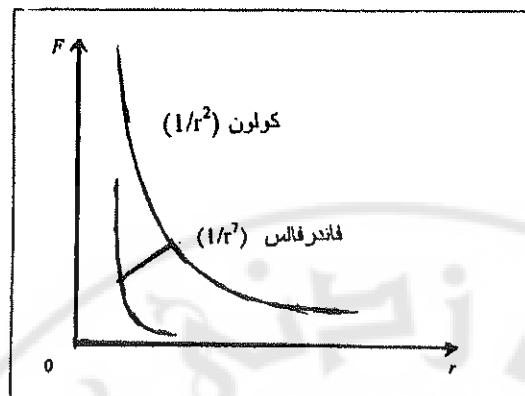
جدول (2-2) قوى ثانوية لغاز الأراجون وبعض المجموعات مثل HI , HBr , HCl

جدول مأخوذ من المصدر التالي:

J.A.A. Ketelaar, Liaisons et propriété chimique, Dunod 1960

نلاحظ من الجدول (2-2):

- يدي غاز الأراغون غير القطب قوة لوندون فقط.
- بالنسبة للحموض الهيدروجينية الثلاثة: تكون تغيرات قوة كهروم وقوة ديساي بنفس جهة العزم ثانوي القطب للحمض.
- نلاحظ: أن قوة لوندون هي دائماً الأكثر قيمة من بين القوى الأخرى، وهي بطبيعتها مستقلة عن عزم ثانوي القطب، غير أنها يمكن أن نلاحظ علاقتها مع الكتلة الجزيئية. وفي الواقع فإن تغيرها يتتناسب بشكل غير مباشر مع الكتلة الجزيئية وهي تابع لحجم (أو لقطر) الذرات الذي يزداد في نفس الوقت مع كتلة الذرة في نفس العمود في جدول التصنيف الدوري. في ذرة ذات قطر كبير، يوجد الكترونات كثيرة بعيدة عن النواة وضعيفة الصلة وبذلك يمكن تشويه الغيمة الإلكترونية بسهولة أكبر أو يعني آخر تكون هذه الذرة أكثر قابلية للاستقطاب (ذرة طرية mouse atoms).
- تعتبر القوى الثلاثة السابقة أضعف من قوى كولون (التي تتدخل في الرابط الشاردي) وتتناسب القوى الناتجة عنها عكساً مع r^2 (مثل المسافة بين الثنائيات).
- تنتهي هذه القوى بسرعة إلى الصفر وذلك عندما ترداد قيمة r^2 كما هو موضح في الشكل (2-2).



الشكل (2-2) علالة فالنروفالس وفوري كولون بالمسالات المعاصرة بين ثالثيات الأقطاب

2-3-2- الروابط الهيدروجينية

إذا كانت الجزيئات القطبية تحوي هيدروجين مرتبطة بعنصر شديد الكهروسلبية ($\text{N}, \text{O}, \text{F}$) فإن القطبية العالية للرابط مع الحجم الصغير للذرة H يحرضان على تشكيل تداخلات قوية بين الجزيئات تدعوها الروابط الهيدروجينية، تؤدي هذه الروابط إلى خلق بنى هندسية خاصة على درجة كبيرة من الأهمية تؤثر على الخواص الفيزيائية للمادة ولا سيما درجات الغليان والانصهار جدول (2-3).

	H_2O	H_2S	HF	HCl
/ درجة الانصهار C	0	- 85.5	- 83.1	-114.8
/ درجة الغليان C	100	- 60.7	19.54	-84.9

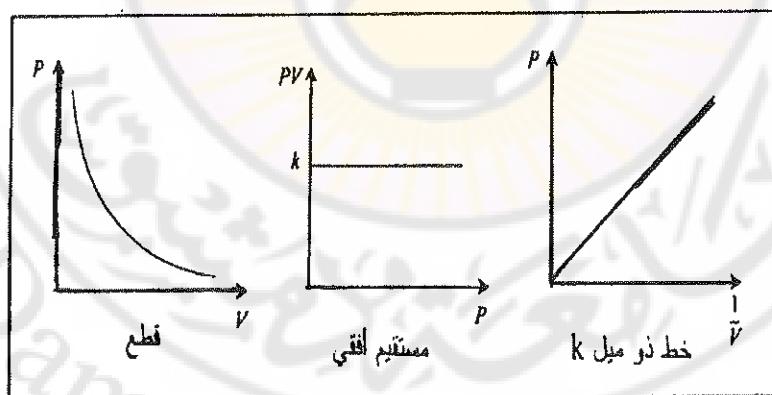
جدول (2-3)

مقارنة درجات الغليان والانصهار

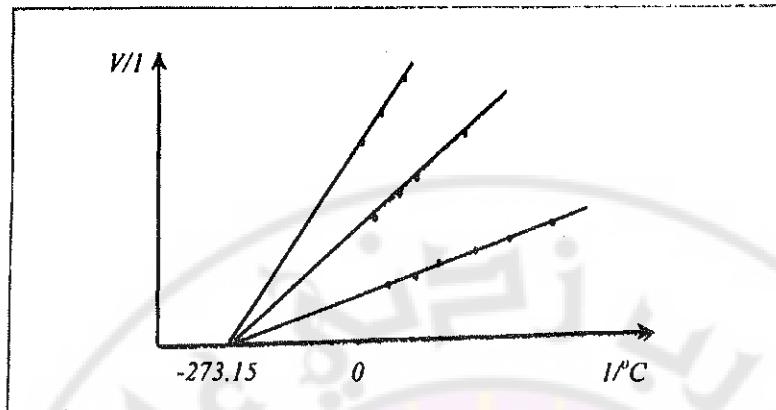
2-4. الحالة الغازية

سوف نكتفي هنا بذكر قوانين الغازات العامة مع رسم توضيحي لها ثم سوف نتناول باختصار موضوع تمثيل الغازات.

الحالة الغازية		
قانون آفوغادرو Avogadro 1811 يوجد تناوب بين حجم الغاز V وعدد المولات n	Charles 1787 $V = at + b$	قانون بويل - ماريوت Boyle - Mariotte 1676 $P \cdot V = K$



شكل (2-4) تمثيل للقوانين الثلاثة



شكل (2-3) قليل للقانون بويل - ماريوت

تبدي الغازات الحقيقة الخلافاً عن قانون بويل - ماريوت وذلك تحت الضغوط العالية نسبياً، أما في الواقع فإن جزيئات الغاز تتوارد في حجم أقل من الحجم العادي وذلك في الضغوط المرتفعة مما لا يترك مجالاً عندها لإهمال حجم الجزيئات نفسها، لذلك عندما يزداد الضغط كثيراً، أي عندما تنتهي P إلى اللاماهية فإن الحجم V ينتهي إلى الصفر. ومن ملاحظة التمثيل البياني لقانون شارك ندرك أنه لا يمكن عملياً الوصول إلى درجات حرارة منخفضة جداً لأن حالة المادة سوف تتبدل من الغازية إلى السائلة أو الصلبة بسبب تقارب الجزيئات وأن الغاز النام يبقى غازاً أي في الحالة الغازية مهمما كانت درجة الحرارة.

تبسيع الغازات:

عندما يبرد الغاز يفقد قسم من طاقته الحركية كما تتناقص سرعة الجزيئات، إذا طبقنا ضغط على هذه الجزيئات فإنها سوف تتقرب بفضل تداعيات قوى فاندر فالس وسوف تنتقل إلى الحالة السائلة، لذلك فإنه يوجد حرارة حرجة وضغط حرج يوافق كل غاز.

مثال: تكون الحرارة الحرجة للماء هي 647 كالفن (374°C) وضغطه المخرج 218 ضغط جوي في حين تكون أرقام غاز الهليوم الموافقة 5.2 كالفن و 2.26 ضغط جوي تقييد الحرارة الحرجة كمقاييس لقوى التجاذب بين الجزيئات إذ أنه عند درجة حرارة أعلى من الدرجة الحرجة تبقى الطاقة الحركية للجزيئات كبيرة. لذا فإن الضغط الإضافي لن يكفي لإجبار الجزيئات على التواجد أو التقارب، أي لن تكفي قوى التجاذب لكي تتقرب الجزيئات من بعضها. تنتهي القيم الحرجة الكبيرة للماء عن القوى ثنائية القطب للجزيئات وبشكل خاص عن وجود الروابط الميدروجينية. وعلى العكس لا ينجذب الهليوم إلا بقوى لوندون ونتيجة لذلك فإن هذا العنصر يبرد إلى درجة 5.2°K قبل تمييعه وفوق هذه الدرجة يبقى الهليوم بشكل غاز مهما كان الضغط.

طرق التمييع:

إحدى أكثر الطرق شيوعاً هي تبريد الغاز باستخدام مزيع مبرد.

الايروزول **Aerosols**:

كما مر ذكره سابقاً يمكن تمييع الغازات بزيادة الضغط وذلك عندما نعمل بدرجة حرارة أقل من الدرجة الحرجة، وعندما ينخفض الضغط تبتعد الجزيئات عن بعضها ويعود السائل إلى شكله الغازي. تستخدم هذه الآلة العكوسية كمبدأ لتحضير الحالات الدوائية.

يحل الدواء في هذه الأشكال الصيدلانية أو يعلق في الغاز الدافع أو المسير Propellant الذي من أهم مواصفاته أنه يكون سائلاً داخل العبوة وتحت الضغط الموجود بداخل العبوة غير أنه يصبح على شكل غاز في الضغط الجوي العادي.

غالباً ما يستخدم مزيج من الفحوم الهيدروجينية المفلورة: fluorinated hydrocarbons.

أو غازات أخرى مثل الأزوت وثاني أكسيد الكربون، ويمكن عن طريق مزج الغازات الدافعة أن نحصل على مزيج يكون سائلاً عند ضغط من 1 إلى 6 ضغط جوي (ضغط العبوات) ويكون في نفس الوقت غازاً عند الضغط الجوي العادي. يستخدم البخاخ في المطهرات الخ.

إن مادة ايتيل كلورايد التي تبرد الجلد بشكل كبير عند التعرض لها إذ تحمد الجلد مؤدية إلى تخدير موضعي وتستخدم في الجراحات الصغيرة.

2-5-الحالة السائلة

تنتج الحالة السائلة عن القوى بين الجزيئات حيث تكون الجزيئات متقاربة غير أن حركتها تمنعها من الاتصال مع بعضها مما يعطي للسوائل خواص السيلان، كما أن السائل يأخذ شكل الوعاء الذي يحتويه وينتشر في السوائل الأخرى بحسب قابليته للامتصاص. يفترض نموذج الحجم الحر أن جزيئات السائل تملك حجماً أصغر (بالمقارنة مع الحالة الغازية) حيث يشكل الفراغ بين الجزيئات نسبة 3% من الحجم الكلي للسائل. تشغل الحاليل دائماً حجماً محدوداً مهماً كانت كمية الفراغ المقام لها كما أن حجم الحاليل يتجدد دوماً مع الحيط الخارجي سطح خاص مستقل. وسوف نتطرق هنا بحالة الحاليل فقط solutions وبضغطها الخلوي لأهمية هذا الموضوع وعلاقته بالمستحضرات الصيدلانية.

العمل الخلوي: (ظاهرة العمل الخلوي)

يعرف بأنه العمل المقدم من جملة عندما تمر من تركيز إلى تركيز آخر مختلف عنه. مثال: إذا وجد محلول مادة تركيزه C₁ يتماس مع محلول لنفس المادة تركيزه C₂

وكان الفاصل بينهما غشاء نصف نفوذ فإن الجزيئات تسعى للنفوذ والانتقال من المحلول الأعلى تركيزاً نحو المحلول الأخفاض حتى يتم تساوي التركيز في المحلولين. وهذه الظاهرة هي العمل الخلوي. ومن المفيد أن نذكر [أن العمل الخلوي يظهر بين الحاليل عندما يفصل فيما بينها غشاء نصف نفوذ].

قياس الضغط الخلوي: تكون الحاليل متعادلة التوتير Isotonic عندما تملك الضغط الخلوي نفسه. ويكون المحلول عالي التوتر Hypertonic بالنسبة إلى محلول آخر أضعف منه بالتركيز ومتناخفض التوتر Hypotonic بالنسبة إلى من هو أعلى تركيزاً منه.

يلعب المحلول والضغط الخلوي دوراً هاماً جداً ورئيساً في الحياة لأن الأغشية الخلوية تلعب في بعض الأحيان دور أغشية نصف نفوذة مما يسمح بحدوث المبادلات الخلوية في التغذية من داخل الخلية الحية وإليها. المعروف أنه عند غطس خلية حية داخل محلول ضغطه الخلوي أضعف من ضغطها فانها تتبع وتتنفس بسبب دخول الماء من خارجها إلى داخلها وقد يؤدي ذلك في بعض الأحيان إلى تمزقها وانفجارها، كما تحدث لها الحالة المعاكسة، أي حالة انكماس البلاسمة الخلوية إذا وضعت هذه الخلية داخل محلول ضغطه الخلوي أعلى من ضغطها وذلك بسبب نتح السوائل خارج الخلية نحو الخارج.

تقود الملاحظة السابقة إلى ضرورة كون المحضرات الصيدلانية المعدة لتوضع بتماس الأنسجة الخلوية معادلة بتوترها الخلوي إلى توتر سوائل هذه الأنسجة كما أن السوائل الصيدلانية المعدة للحقن يجب أن تعادل بتوترها، كما هو معلوم، توتر محلول من كلوريد الصوديوم تركيز 0.9%.

إن قياس الضغط الخلوي عملية دقيقة وصعبة. تتطلب احتياطات خاصة حتى تكون نتائجها دقيقة بشكل كاف.

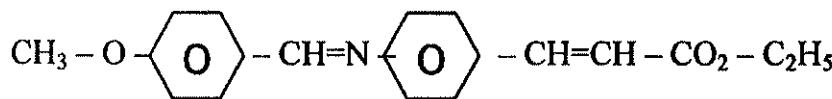
إن المخابر العلمية تستخدم طريقة تعتمد على أعمال الباحثين Farser، Morse، وهي تتطلب مهارة خاصة وأغشية نصف نفوذة من نوعية معينة، أما مخابر الكيمياء الحيوية فتحدد الضغط الخلوي بطريقة تستند إلى استخدام الكريات الحمر الدموية حيث تحدد نسبة الرسابة hematocrit عند وضع هذه الكريات مع كل نسبة جديدة من المحلول المدروس وذلك داخل أنابيب شعرية خاصة ومدرجة بتدريج مناسب.

أما المصانع الصيدلانية فتعتمد طريقة يتم فيها تحديد الضغط الخلوي استناداً إلى حساب درجة انخفاض نقطة الجمامد السوائل بحسب نسبة احتواها على المواد المنحلة الموجودة فيها والتي تؤثر تأثيراً مباشراً على قيمة الضغط الخلوي ولقد تبين إن انخفاض درجة الجمامد الدم هي 0.56°C - في حين أن هذه الدرجة تصل بالنسبة إلى البول حتى 2.3°C - وذلك بسبب غناه بالأملاح المنحلة. وإن دستور الأدوية الدانمركي ودستور الأدوية الدولي يقدمان للصيدلي كمية كلوريد الصوديوم الواجب إضافتها إلى حجم المحاليل الدوائية المحضره حتى تصبح هذه المحاليل معادلة الترتر.

٦- السوائل البلورية

تبدي بعض السوائل حالات وسط بين السائل والصلب لذلك سميت بالسوائل البلورية Crystalline liquids تكون هذه المركبات عادة عبارة عن جزيئات خطيرة غير متناظرة.

مثال:

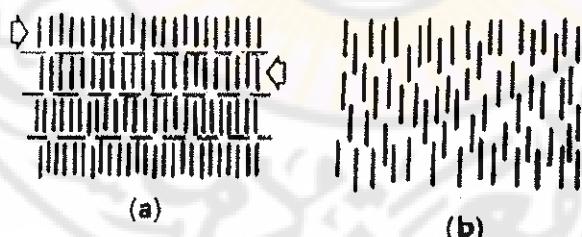


في حين أن البلورات الصلبة تكون جزيئها متوضعة ضمن شبكة متناوبة ثلاثة الأبعاد، وتوجد السوائل البلورية وفق مظاهرتين:

الأول: بلورات smectic تكون الجزيئات فيها متوضعة بشكل متواز ذات تواتر محدد ووفق اتجاه معين شكل (2-5-a)

الثاني: بلورات nematic تكون الجزيئات فيها متوازية غير أنها ليست ذات تواتر معين كما أن الجزيئات غير متحركة (2-5-b).

ت تكون المادة الحية أساساً من السوائل البلورية وإن الجزيئات الخطية المتوازية هي الأكثر استعداداً لاعطاء السوائل البلورية. ففي حالة صهر الأجسام الصلبة البلورية تحافظ الجزيئات على التوازي حيث يلاحظ عدة أطوار smectic أو يمكن العبور مباشرة إلى الطور nematic الأقل انتظاماً وإذا استمر التسخين أكثر نحصل على السائل.



شكل (2-5) بلورات (a) smectic (b) nematic وبلورات

مثال: بارا ازو كسي انيزول p-azoxyanisol يكون صلباً بدرجة حرارة أقل من °C 118 وبشكل بلورات nematic بين درجتي حرارة °C 135 - 118 وسائل في درجة حرارة أعلى من °C 135 ويمكن الكشف عن تشكيل هذه الاطوار بالملاحظة الضوئية (المجهر الاستقطابي) polarizing microscope.

تكون عادة مواصفات الجزيئات التي تشكل أطواراً سائلة بلورية كما يلي:

١ - مواد عضوية

٢ - متطاولة مستطيلة الشكل

٣ - صلبة

٤ - ذات ثانوي قطب قوي مع وظائف سهلة الاستقطاب

ويمكن للسوائل البلورية أن تنتج أيضاً عن:

١ - تسخين الأجسام الصلبة (سوائل بلورية حرارية Thermotropic)

٢ - أو من تأثير بعض المخلات في الأجسام الصلبة (سوائل بلورية المخلالية Lyotropic)

خواص ومعنى السوائل البلورية:

- تملك السوائل البلورية بسبب طبيعتها الوسط بين السائل والبلورات بعض خواص السوائل وفي نفس الوقت بعض خواص البلورات ، تكون السوائل البلورية متحركة مثل السوائل كما أنها في الوقت ذاته تملك خاصية الانكسار المزدوج (الثاني) وهي الخاصية المرتبطة عادة بالبلورات ، إذ يمر

الضوء في الانكسار المزدوج غير المادة وينقسم إلى مكونين بسرعات مختلفة وبالتالي يقرآن انكسار مختلف.

- يستخدم النمط smectic كوسط حل بعض المواد غير المحلولة في الماء، وكما يبدو فإن هذا النمط من السوائل البلورية يوجد بتوافر كبير في المستحلبات ويمكن أن يكون مسؤولاً عن زيادة الثبات الفيزيائي وذلك بسبب لزوجته العالية.

- تنتشر حالة السوائل البلورية بشكل واسع في الطبيعة، توجد في الأعصاب بأشكال لبيدية ، نسيج الدماغ، الأوعية الدموية. يمكن أن يعزى التصلب العصيدي لغياب الليبيد في حالة السائل البلوري في جدران الأوعية الدموية.

- يمكن للمكونات الثلاث للصفراء (الكوليسترول، أملاح الحموض الصفراوية، الماء) أن تكون وفق التاسب الصحيح سائل بلوري وسط من نمط smectic، ويمكن لهذا السائل أن يتدخل في تشكيل الحصاة الصفراوية.

- أخيراً إن بنية السوائل البلورية وتركيبها يدعوا للاعتقاد بأنها تشبه بنية أغشية الخلايا لهذا يمكن للسوائل البلورية أن تخدم كتمادج مفيدة في الفيزياء الحيوية من حيث بنية الأغشية الخلوية ووظيفتها.

- لمزيد من الإيضاح حول السوائل البلورية يمكن الرجوع إلى

G.H.Brown Am.Sci 60, 64, 1972.

2-7. الحالة الصلبة

تتوارد الحالة الصلبة بشكل أساسى على هيئة بلورات حيث تكون الجزيئات أو الذرات أو الشوارد متوضعة فراغياً بشكل منتظم مشكلة شبكة بلورية أما الاستثناء فهو أن نرى أجساماً صلبة غير بلورية أو عديمة الشكل حيث تتشكل عادة بالتكلاف السريع والعشوائي للغاز أو بالتصلب السريع للسائل كما لو أن الجزيئات لم تملك الوقت الكافي لتنتظم في شبكة وبالتالي حافظت الجزيئات على توزعها العشوائي البدئي كما هو الحال في الرجاج والبلاستيك في معظم الحالات. سوف تقصر دراستنا على الحالة البلورية ليس فقط لأنها الأكثر توافراً والأسهل دراسة بسبب التوضع المنتظم للجزيئات في الفراغ وإنما أيضاً لأنها تسمح لنا بالوصول إلى البنية الهندسية للجزيئة نفسها (أطوال الروابط والتزويايا) وإن الطريقة الأكثر استخداماً في الدراسة هي طريقة انعراج اشعة - x أو ما يدعى بعلم radiocrystallography.

توجد البلورات الصلبة في الطبيعة مثل الجليد، كلور الصوديوم، المانitol مرتبة في وحدات وفق نماذج أو شبكات فراغية محددة.

وإن الوحدات التي تشكل البلورة يمكن أن تكون ذرات ، جزيئات، أو شوارد ترتبط معاً بعضها، إما بقوى التجاذب الكهربائي الساكن للشحنات المتعاكسة مثل كلور الصوديوم.

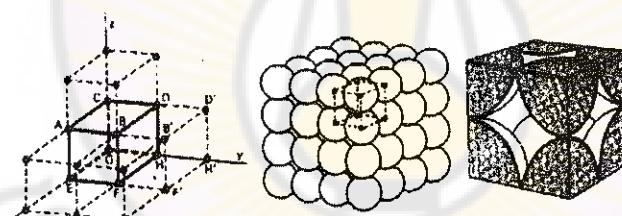
أو أنها ترتبط بواسطة قوى فاندر فالس وقوى الروابط الهيدروجينية كما في المركبات العضوية (ذات درجات انصهار منخفضة).

وتكون البلورات الشاردية والذرية ذات درجة انصهار عالية، بينما تكون البلورات الجزيئية طرية وذات درجة انصهار منخفضة.

أما البلورات المعدنية فتتكون من شوارد مشحونة إيجابياً ضمن حقل من الإلكترونات الحرة المتحركة يمكن أن تدعوها بالغاز الإلكتروني.

1-7-2- البلورة التامة Le cristal parfait

يظهر لنا التركيب المجهرى للبلورة التكرر الدورى، إذ تتشكل بتكرار وحدة تدعى **maille** وفق الأبعاد الفرعية الثلاثة، سوف ندعوها أسوة بالنسج الخالية. وإن أبسط الخلايا هي الخلية المكعبية حيث يكون الشكل التكرر مكون من ثمان جزيئات (أو شوارد أو ذرات) متوضعة في رؤوس المكعب - كل جزئية سوف تدعوها **Noeud** عقدة - إن انتزاع المكعب شكل (6-2) بمقدار طول ضلعه في الفراغ سوف يولد أشكالاً مماثلة له، إذاً يمكن بهذا التكرار أن تملأ الفراغ بالتوتر من المترافق مثل هذه المكعبات.



شكل (6-2) بدل الخلية الأساسية **maille**

تعدد أشكال البلورات شكل (7-2) حيث نلاحظ وجود سبعة أشكال أساسية للبلورات يمكن أن يشتق من كل من هذه الأشكال عدة أشكال أخرى تتبع باختلاف الروابط.

النظم البلورية	SYSTEMES CRYSTALLINS						
الشبكات المشتركة أو شبكات براغة	RESEAUX DERIVES (réseau de BRAVAIS)						
	cubique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	quadrique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	orthorhombique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	monoclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$	rhomboédrique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	triclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
الشبكات	simple centré	simple centré	simple centré	simple à deux faces centrées	الدبور	البيودومورف	هرم
المشتقة							
أو							
شبكات							
براغة	à faces centrées الثوري الصوريوم	العولمة	à deux faces centrées السامور		السامور	جزيء	الدبور

شكل (2-7) أشكال البلورات و أشكال شبكات براغة

إن جموع العقد السابقة يشكل ما يدعى **réseau cristallin** الشبكة البلورية، ويمكن لهذه العقد أن تجتمع في مستويات ندعوها المستويات الشبكية. لذا فإن جزيئه واحدة يمكن أن تنتهي إلى عدة مخلalias حيث يمكن لكل عقدة أن تكون مشتركة مع ثمان جزيئات في المكعب، إلا أن كل عقدة لا تحوي في الوقت نفسه إلا ما يعادل جزيئه واحدة فقط. شكل (2-8)

نسمى جموع عقدتين صفا شبكيًا أما جموع صفين شبكيين فيشكل مستوى شبكيًا، وتشكل الشبكة البلورية من جموعة المستويات الشبكية.
(2-9) و (2-10)

تالي المستويات الشبكية مع المحاور الثلاث يحدد ثابتة على كل محور هي قرائن ماير، شكل (2-11)

مكانته في المجموعة	نسبة الانتماء	عدد الخلايا	المنتمية للجزء
داخلي	1	1	
على السطح	2	1/2	
على الضلع	4	1/4	
في القمة	8	1/8	

شكل (2-8) طرق توضع العقد في الخلية

2-7-2- المجموعات والشبكات البلورية

إن الخلايا البلورية ليست بالبساطة المذكورة سابقاً أي ليست كلها مكعبات (متوازي المستطيلات) يوجد سبعة نماذج فقط من متوازي المستطيلات مقابل 14 شبكة بلورية ندعوها شبكات برافايس Bravais.

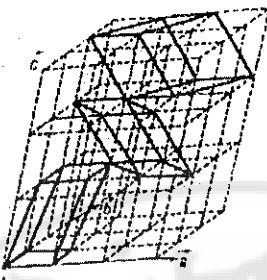
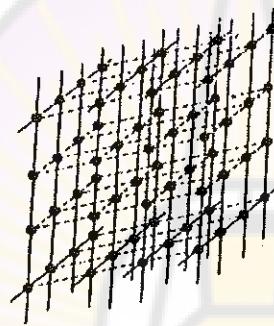
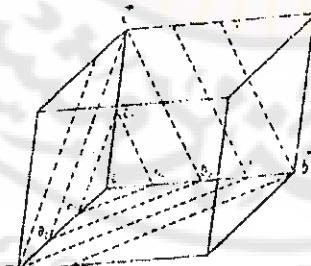


Fig 1

شكل (9-2) الشبكة البلورية والخلايا البلورية



شكل (10-2) الصرف والمستويات الشبكية



شكل (2-11) فران ماير

يمكن الآن أن نطرح السؤال التالي
لماذا تتشكل شبكة دون الأخرى ٩٩٩

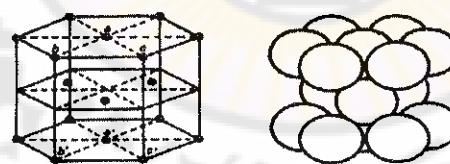
الجواب

إن هندسة الجزيئات يتم تحديدها بشكل أساسى وفق عوامل الكترونية (توزيع الكثافة الإلكترونية فراغياً). كما أن البلورات تخضع للمبدأ العام للتعبئة في الفراغ أي تكون متراصة ما أمكن ذلك.

ما ينتهي عنه ثبات أعظمى لأن قوى الالتصاق تعطى لهذا الشكل عملاً أعظمياً.

أ- حالة تماثل الجزيئات:

في حالة المعادن والغازات النادرة (بالحالة الصلبة) تتكون البلورات من جزيئات من نمط واحد وإن تعبئة كرات متماثلة ضمن حيز تسمح بشغل 74% من هذا الحيز (تاركة فيما بينها 26% من الفراغ). وهناك شبكتان تحققان هذه التعبئة: الشبكة المكعبة من وجوه لها مراكز والشبكة المشتقة من السداسية والتي تدعى السداسية المضغوطة (شكل 12-2).



شكل (12-2) البني السداسية المضغوطة

وفي كلا الشبكين تكون الذرة محاطة بـ 12 ذرة مجاورة وبمسافات متساوية وهناك معادن كثيرة تحقق هذه البنية (النيكل، الفضة، النحاس، الالمونيوم،....). كما نشاهد أيضاً في الشبكة المكعبية المركزية (المركزية الجسم) تبعية كثيفة إلا أنها أقل من سابقتها (تشغل فقط 68% من الفراغ) حيث تحاط كل ذرة بثمان ذرات مجاورة (المعادن القلوية، الباريوم، الكالسيوم، الحديد،....).

بـ- حالة عدم قيائل الجزيئات:

تعطي البلورات الشاردية مثلاً على هذا النمط من البلورات وسوف نكتفي بالبلورات الشاردية ثنائية الشاردة مثل CsCl ، NaCl ، CsF_2 . تعتمد الشبكة على التنااسب العددي الذي توجد فيه الشوارد (عدد الشارجات لعدد الشاربات) وعلى تناسب أقطارهم، وإن قيمة هذا التنااسب لا تعطي مباشرة نمط الشبكة إلا أنها تحدد عدد الشوارد المجاورة مباشرة والمعاكسة بالإضافة والمحيطة بالشاردة (قرينة الارتباط indice de coordination) وكيفية توضع الشوارد المجاورة والمحيطة. جدول (4-2) و شكل (13-2).

				الجزيء
				التناسب $\frac{2}{2}$ شارجية شاربية
				قرينة الارتباط Indice de coordination
0.155	0.225	0.414	0.732	
3	4	6	8	
مثلي متساوي السطوح	رباعي السطوح	ثماني السطوح	مكعب	توضع الذرات المجاورة Disposition des voisins

جدول (2-4)

يوضح قيم هامش التناوب للأقطار الشاردية المتوافقة مع أربعة توضيعات خاصة للشاربات المحيطة بشارجية وإن العبة المتخضضة لهذا التناوب (0.732 للمكعب، 0.414 للثمانين، ...) تتوافق مع حالة شراجية مركزية محاطة بشاربات هي على تماس معها وفيما بينها في نفس الوقت، أما من أجل قيم أكبر من هذه القيم المذكورة في الجدول فإن الشوارد تتحرك بحرية أكبر

الترتيب	عدد الارتباطات	النسبة $\frac{r_c}{r_s}$ أو فرنية الانضغاط
linéaire	2	$0 < \frac{r_c}{r_s} < 0.155$
triangulaire	3	$0.155 < \frac{r_c}{r_s} < 0.225$
tétrédrique	4	$0.225 < \frac{r_c}{r_s} < 0.414$
octaédrique	6	$0.414 < \frac{r_c}{r_s} < 0.732$
cubique	8	$0.732 < \frac{r_c}{r_s} < 1$

شكل (2-13) بنية المركبات الشاردية

3-7-2- أهم ميزات البلورات

تميز البلورات بعدة صفات بعضها نوعي وبعضها الآخر مشترك مع الحالات

الأخرى للمادة وسوف نذكر هنا أهم الصفات التي تساعد على دراسة البلورات:

أولاً: تنصهر البلورة بدرجة حرارة ثابتة ومحددة تتعلق بالبلورة ذاتها.

ثانياً: تغير سرعة الضوء تبعاً لاتجاهه ضمن البلورة وبالتالي فإن قرينة انكسار البلورة تتناسب بشكل عكسي مع سرعة الضوء ∇ حسب العلاقة $n=cv$ (c سرعة الضوء في الفراغ). إذا تعلق سرعة الضوء وانكساره بالاتجاه الذي يقام فيه هذا الضوء.

ثالثاً: يمكن أن يختلف شكل البلورة حسب شروط التبلور ولكن الزوايا الحاصلة ما بين سطوح التبلور تبقى ثابتة.

رابعاً: تتمتع البلورات بصفة تفاوت خواصها anisotropy

إذا أخذنا وسطاً متجانساً فإن بعض خواصه كسرعة الضوء والتعدد الخطى والنقلية الحرارية والنقلية الكهربائية هي خواص تحدد ضمن اتجاه معين وتمثل بوساطة شعاع، إذا فهي خواص شعاعية. أما بعض الخواص الأخرى كحجم الكتلة مثلاً فلها تحدد بغض النظر عن الاتجاه إذا فهي خواص غير شعاعية. يعد الوسط متماثلاً إذا كانت خواصه الشعاعية كافة مستقلة عن الاتجاه وإلا فهو متفاوت الخواص، وهذا فإن صفة التماثل في وسط ما تفترض بأن هذا الوسط متجانس homogeneous ولكن هذا لا يعني بالضرورة أن الوسط المتجانس يكون متماثلاً.

وبناء على هذه التعريف فإن بلورات الشكل المكعب تكون متماثلة ضوئياً حيث أنها تملك ثلاثة محاور متناظرة تشكل فيما بينها ثلاثة زوايا قائمة، أما الأشكال البلورية الأخرى فهي متفاوتة الخواص ضوئياً.

خامساً: تتمتع البلورات بصفة التناظر البلوري cristalline symmetry

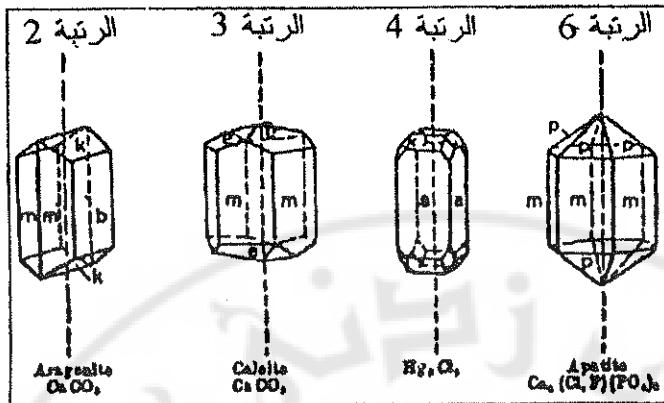
والذي يختلف عن التناظر الهندسي geometric symmetry بأنه يأخذ بعين الاعتبار اتجاه السطوح فقط. وتوضيحاً لذلك نذكر المثال التالي:

إذا كان دوران البلورة حول محورها بمقدار $360/2 = 180^\circ$ يجعل سطوحها بأوضاع مشابهة لوضعها قبل الدوران نقول أن البلورة متناظرة حول محور ثالث، وإذا كان هذا المحور ثالثياً فإننا نحصل على النتيجة نفسها وذلك بعد دوران البلورة بمقدار $360/3 - 120^\circ$ ، شكل (2-14).

تتمتع البلورات عموماً بسطح تناظري أو أكثر أو مركز تنازلي كما يمكن أن لا تحتوي أي عنصر من عناصر التناظر ..

ويمكن أن نعرف عناصر التناظر البلوري كما يلي:

- السطح التنازلي: هو السطح الذي يقسم البلورة إلى قسمين متباينين.
- محور تناظر البلورة: هو الخط الذي يعطي الشكل الأصلي نفسه للبلورة عند دورانها حوله.
- مركز تناظر البلورة: هو النقطة التي إذا مر بها أي خط قسم سطح البلورة بمسافات متساوية في جميع الاتجاهات.



شكل (10-3) التناظر البلوري

ويمكن أن يتم التناظر حول محور وفق عدة مراتب حيث يكون ثنائياً أو ثلاثياً كما أسلفنا ويمكن أن يكون رباعياً أو سداسياً ولكنه لا يمكن أن يكون خماسياً لأسباب فراغية، إذ لا يمكن أن تشتراك عدة مخمسات برأس واحد وتشكل زاوية 180 درجة.

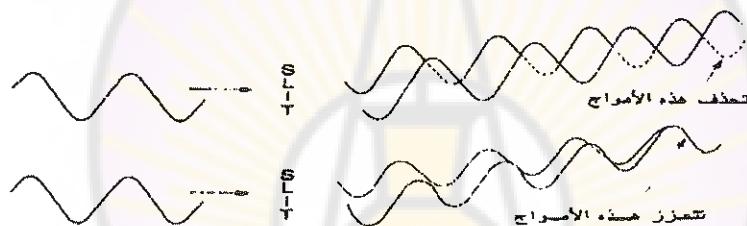
8-2- استخدام أشعة -x في دراسة البنية البلورية وتطبيقاتها

تم اختيار أشعة -x لعدة أسباب أهمها اثنان:

- إن الأمواج القصيرة لأشعة -x هي من رتبة حجوم الذرات نفسها ومن رتبة المسافات التي تفصل بين هذه الذرات الموجودة ضمن المادة في الحالة المكثفة (البلورية).
- إن طاقة الفوتون في أشعة -x تقارن بطاقة روابط الطبقات الإلكترونية الأكثر قرباً من النواة، في حين أن طاقة الفوتونات الضوئية تقارن بطاقة الإلكترونات الخارجية.

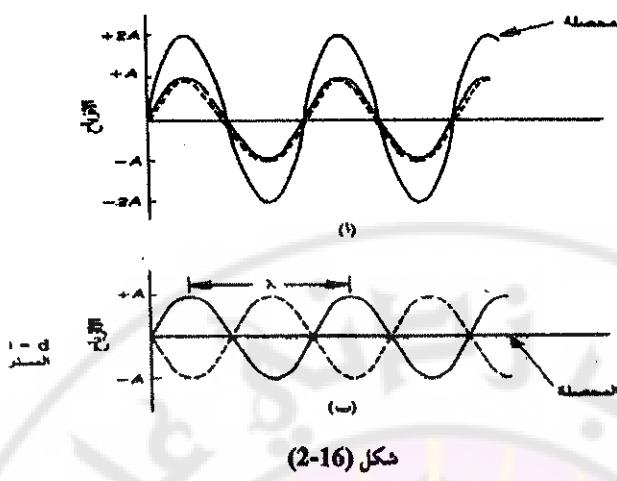
١-٨-٢- انعراج أشعة -x

تتعرج الأمواج السينية عندما تلاقي حاجزاً فيه فتحة أو أكثر تكون أبعادها من رتبة طول موجة الضوء، كما هو الحال في طبقات الذرات في البلورة والتي تفصل بينها مسافات من رتبة الانغستروم ($10 - 20 \text{ \AA}$)، أي يمكن لطبقات الذرات في البلورة أن تلعب دور شبكة انعراج لأشعة -x وإن سبب مقدرة الذرات على الانعراج يكمن في عدد الالكترونات التي تحويها الذرات ! إذ يتفاعل الحقل الكهربائي لأشعة -x (كما رأينا سابقاً) مع غمامه الالكترونات حول الذرة وتكون حصيلة هذه الملايين من التفاعلات حدوث طراز انعراج، وحيث أن الجزيئات الكبيرة تحوي عدداً أكبر من الالكترونات لذا فهي تملك طراز انعراج أقوى.



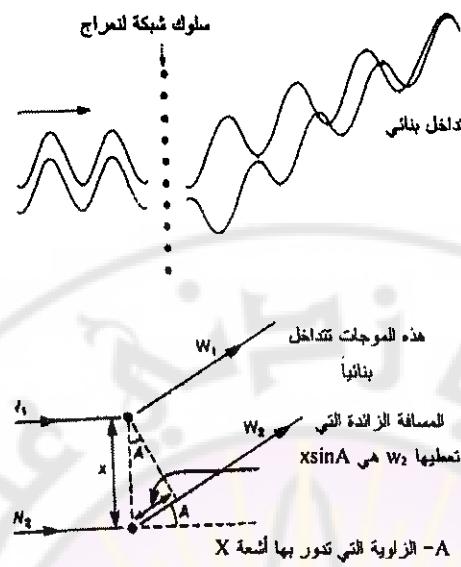
شكل (2-15)

بعد مرور الموجات عبر شق ضيق تلمة مواضع تعزز فيها الموجات ومواضع تخفف فيها، والحصيلة حدوث طراز انعراج.



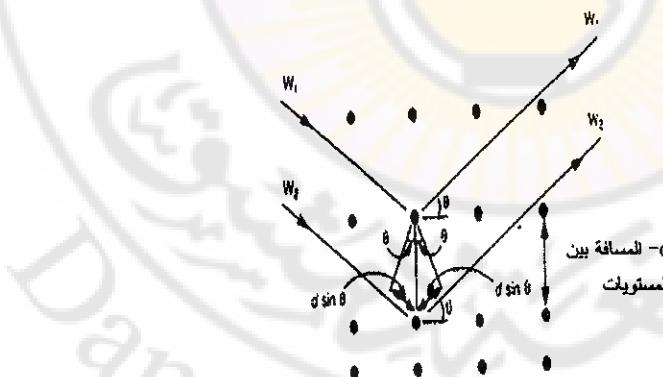
طريقتان لترافق موجتين واحدة مع الأخرى. (أ) ترافق الموجتان المتساويتان بالمطال، A، اللتان هما الطور نفسه، بشكل بناء تماماً. (ب) ترافق الموجتان المتساويتان بالمطال، A، لكنها مختلفتا الطور، بشكل اثلافي تماماً ويكون المطال الخاصل صفرأ.

عندما يمر الضوء خلال صف من الشقوق (شبكة انزاج) فإنه يمكن قياس الانزاج على لوحة حساسة (فيلم) أو قياس شدة الضوء الكترونياً (بشكل 30-1). وكما في موجات الماء، تعزز أمواج الضوء المنعرجة بعضها بعضاً، شريطة أن تكون فروق المسافات التي تقطعها تساوي عدداً كاملاً من أطوال الموجة. أما إذا اختلفت الأمواج في مساراتها بمقدار يزيد أو ينقص عن عدد كامل من أطوال الموجة فإنها تلغى الواحدة الأخرى. كما هو موضح في الأشكال (15-2) و (16-2) و (17-2).



شكل (2-17)

يعمل المخطط الأدنى منظراً موسعاً للمخطط الأعلى. في التداخل البناء، يشترط أن تكون المسافة الإضافية التي قطعتها الموجة W_2 عدداً كاملاً من أطوال الموجة، أي $n\lambda = x \sin A$



شكل (2-18)

المسافة الإضافية التي قطعتها الموجة W_2

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \text{ شرط التداخل البناء:}$$

تبعد أشعة -x في المخططين وهي تلاقي الذرات في طبقة بلورة. فإذا اتفقت الأمواج فستعزز بعضها بعضاً وتعطي على لوحة التصوير بقعة عالية الشدة، ويحدث هذا التأثير عندما تساوي فروق مسارات الأمواج عدداً كاملاً من طول الموجة λ .

ولتكن هذا العدد الكامل هو n . فيصبح شرط التداخل البناء هو: $n\lambda = \text{فرق المسار}$

ومن الشكل 3.30 نرى أن

$$X \sin A = \text{فرق المسار في البلورة، إذن:}$$

$$\lambda X \sin A = n$$

إلا أن البلورات تحوي العديد من مستويات الذرات التي تتقاطع في الأبعاد الثلاثة، ونحن انتصرنا في علاجنا للانعراج حتى الآن على بعد واحد. أما في تجربة انعراج حقيقية فلا بد من تحقق معادلات أخرى قبل ظهور بقعة على لوحة التصوير.

2-8-2- معادلة برااغ Bragg's equation

في عام 1912 نشر لورنس برااغ نظرية بديلة لانعراج أشعة -x وقد حصل مع والده ويليام برااغ على جائزة نوبل لأعمالهما المشتركة في تعين بين البلورات باستعمال أشعة -x. وقد اقترح برااغ الآbin أن سبب تشكيل طراز الانعراج هو انعكاس أشعة -x من مختلف مستويات الذرات في البلورة. يتبيّن من الشكل (4.30) أن فرق المسافة التي تقطعها الأشعة المنعكسة عن مستويين مختلفين هو:

$$n\lambda = 2ds \sin \theta \quad \text{معادلة برااغ}$$

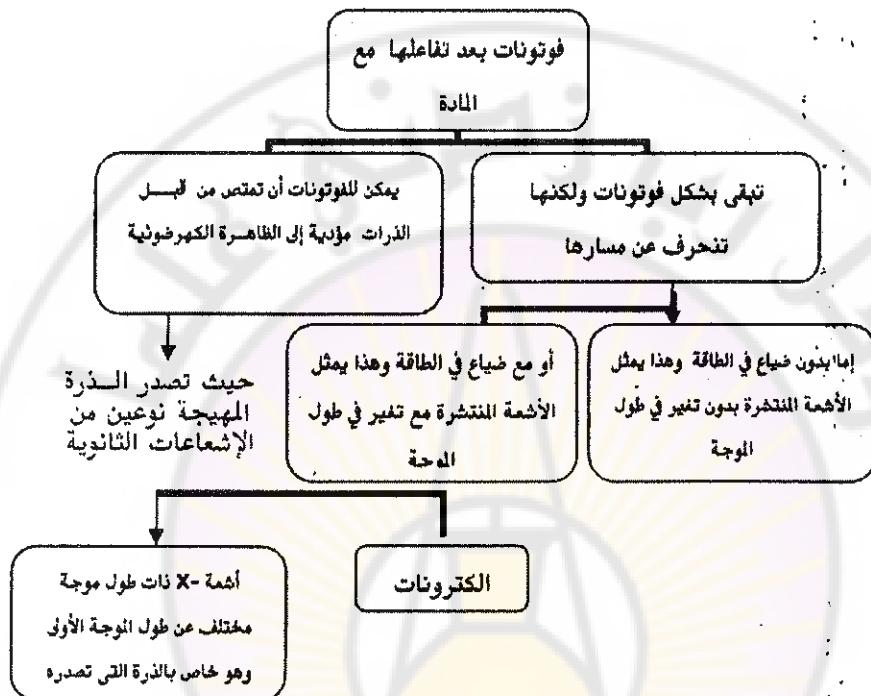
فإذا كانت $n=1$ نقول لدينا انعكاس من المرتبة الأولى، وإذا كانت تساوي $n=2$ يكون لدينا انعكاس من المرتبة الثانية

بعد كل ما قدم من دراسات لبنيّة المادة والأشعة الكهرومغناطيسية وللتفاعل العام بين المادة والأشعة الكهرومغناطيسية، ننتقل إلى التفاعل الأساسي بين المادة وأشعة -x وسوف نبدأ:

أولاً: بتجربة العالم فون لو Law (1912) الذي توصل إلى النتيجة التالية:

بما أن البلورات عبارة عن ذرات متوضعة بشكل منتظم ، فإنه عند إسقاط موجة من أشعة -x على بلورة فإن كل ذرة من هذه البلورة سوف تصبح مركزاً لموجة منتشرة، فإذا تدخلت هذه الأمواج الأساسية وكان طولها أصغر من المسافة الفاصلة بين الذرات فإنه يمكن ملاحظة ظاهرة الانتعاش. إلا أن الحصول على البلورات ليس دائماً بالأمر السهل لنا حل محل طريقة ”لو“ طريقة المسحوق التي كان ديباي وشيريروي من أوائل مستعمليها (1916).

3-8-2. مخطط مبسط للتفاعل بين المادة وأشعة -X

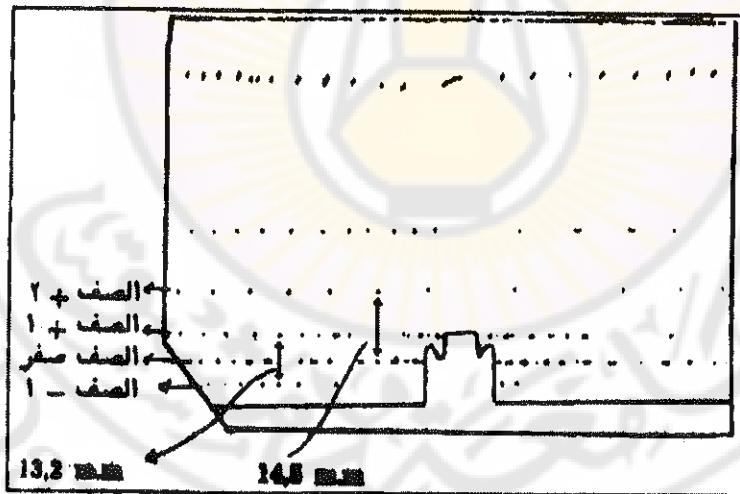


4-8-2. الخطوات الرئيسية لدراسة البلورات

تعد دراسة البلورات علمًا قائماً مستقلاً بحد ذاته، نكتفي هنا بذكر الخطوات الرئيسية الواجب اتباعها عند دراسة بلورة ما.

1. يتم أولاً عزل بلورة وحيدة صغيرة الحجم وذلك بالاستعانة بعدسة تكبير مناسبة. أما أبعاد البلورة المختارة فيجب أن لا يتجاوز عدد أجزاء من المليمتر.

٢. تلصق البلورة المعزولة على حامل زجاجي مناسب، وتعرض إلى حزمة من أشعة -X التي تسقط بعد اجتيازها للبلورة على فيلم حساس. يستحسن التنبية بأن العملية السابقة تتم ضمن جهاز مهياً لهذا الغرض، يسحب الفيلم بعد ذلك ويظهره للحصول على الصورة الأولى للبلورة.
٣. انطلاقاً من هذه الصورة، يعدل وضع البلورة بحيث تمر الحزمة المركزية للأشعة بأحد محاور البلورة، ويتم التعديل بدوران البلورة مع حاملها حسول الحزمة المركزية بزاوية قدرها α تحدد عند دراسة الصورة الأولى.
٤. يتم حساب أحد أبعاد الخلية الأساسية اعتماداً على الصورة الثانية وذلك بقياس البعد بين نقطتين متتاليتين، وباستخدام جدول خاص نحصل على أحد أبعاد الخلية. شكل (19-2).



شكل (19-2) يوضح كيفية حساب أحد أبعاد الخلية البلورية



Damascus University

الفصل الثالث

الترموديناميك الكيميائي



3- الترموديناميك الكيميائي

مقدمة:

إذا كانت الحركة الكيميائية تعطينا بعض عناصر الإجابة عن السؤال كيف تحدث التفاعلات الكيميائية فإن علم الترموديناميك يحاول الإجابة عن عدة أسئلة أهمها لماذا تحدث التفاعلات وهل يمكن توقع حدوث تفاعل ما عفوياً، وإذا حدث فإنه إلى أية حالة توازن يؤدي.

ما هو مجال الترموديناميك؟

في كل تحولات المادة الفيزيائية (انصهار، غليان، ...) أو الكيميائية (تفاعل)، هناك مستويان للحقيقة يمكن وضعهما كما يلي:

١. حقيقة غير ملحوظة بشكل مباشر والتي تمثل الذرات والجزيئات وتدخلاتها وسلوكيتها والتغيرات الطارئة على ترتيبها. مستوى مجهرى.

٢. حقيقة ملحوظة والتي تمثل خواص المادة والمعالم الفيزيائية التي تميز حالة المادة ضغط ، حجم ، حرارة ، ناقليمة كهربائية . مستوى عياني.

إن علم الترموديناميك يهتم فقط بالحقيقة الثانية لذا فهو علم "ظواهر" phénoménologique (ما يظهر phénomène) وهو مستقل عن كل الفرضيات التي تتعلق ببنية المادة وقد أسس أساساً في بداية القرن التاسع عشر أي قبل البدء بالاهتمام بدراسة بنية المادة.

وبناء على ما تقدم تكون مهمة علم الترموديناميك هي توقع تطور الجملة ضمن شروط محددة ، هل يمكن لها أن تتطور؟ وما هو التطور الممكن؟ وإلى أي نتيجة سوف نصل؟

يستند علم الترموديناميك على فكرتين:

الطاقة والانتروبي مع التأكيد على انه ضمن الكون تكون الأولى مصانة أي محفوظة والثانية لا يمكن إلا أن تكون في تزايد، ويعتبر هذان التأكيدان من المبادئ التي لا يمكن اثباتها الا عن طريق توافق ودقة الاستنتاجات التي يمكن ان نستخلصها بنتيجة تبني هذه المبادئ. لقد أشيد الترموديناميك على هذين المبدأين وهما لا يخضعان إلا للمنطق الرياضي لذلك يمكن اعتبار الترموديناميك علمًا ذا طبيعة تحريرية، عناصره الأساسية تابع رياضية مع العلاقات التي تربط هذه التوابع.

وعلى الرغم من ذلك فهو علم يطبق في مجالات كثيرة: الكيمياء، الهندسة الكيميائية، التعدين، الجيولوجيا، البيولوجيا، ... وإن نفس القوانين الترموديناميكية تطبق في مفاعل صناعي بداخله خلبيطة مصهورة، أو خلية حية.

لا يحتاج الترموديناميك التقليدي إلى فرضيات تتعلق ببنية المادة، غير أنه ليس منفصلاً عن بنية المادة بجهرى أي على مستوى الجسيمات، وهو يفسر سلوك الجمل (مثلاً إمكانية أو عدم إمكانية حدوث تفاعل عفوياً مع توقع نتيجته) وفقاً لمتغيرات الطاقة والانتروبي، ويجب أن لا يغيب عن البال أن هذه المتغيرات هي في الحصلة خواص مرتبطة بالذرارات وبالجزيئات وبتغير ترتيبها ضمن المادة، لذلك يأتي هذا العلم ليحقق توافقاً عاماً مع الكيمياء.

يعتبر الترموديناميك الاحصائي فرعاً حديثاً من الترموديناميك يأخذ على عاته تقرير احصائي للحمل المدرورة.

الخاصة المميزة للترموديناميك الكيميائي:

- إنه يهتم بالحالة البدئية والحالة النهائية للحملة التي تتطور كما يهتم بمحصلة هذا التطور.

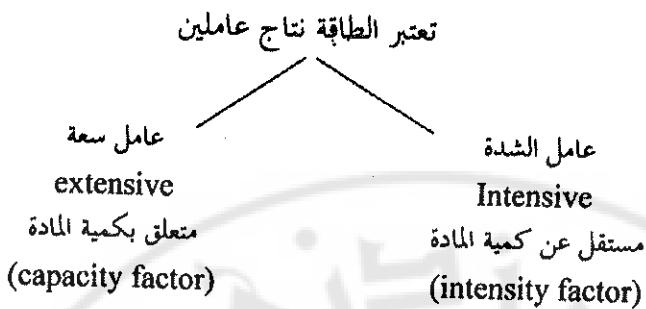
يمكن أن يأخذ طريق التحول أهميته إلا أن الترموديناميك لا يسعى للبحث في آليات التحولات لذا فإن هذا العلم مختلف جذرياً عن علم الحركة هذا العلم الذي يهتم بإعداد شريط التحولات في حين أن الترموديناميك يهتم بأخذ صورتين "قبل" و "بعد" التحول.

• يحتل الزمن مركز الحركة في حين أنه "غائب" لا يظهر في الترموديناميك بالرغم من أنها تتحدث عن حالة بدئية وحالة نهائية أي أنها نصف الواحدة نسبة إلى الأخرى، كما لو أن الزمن لا يجري.

أهمية الترموديناميك:

• يهتم الترموديناميك بالعلاقة الكمية بين الحرارة والأشكال الأخرى للطاقة والتي تشمل الطاقات الميكانيكية، الكيميائية، الكهربائية، الإشعاعية.

• نقول عن جسم أنه يملك طاقة حركية وذلك بسبب حركته أو حركة أجزائه مثل الجزيئات، الذرات، الالكترونات، وأنه يملك طاقة كامنة بسبب امتلاكه موضع معين أو بسبب توضع أجزائه بعضها نسبة إلى بعض. ومن المستحيل معرفة الطاقة الكامنة في جملة. ويكتفى أن نسجل التغيرات التي تحدث في الطاقة وذلك عندما تحدث تحولات في جملة ما. ويمكن حالياً التعبير عن العمل والحرارة بنفس الوحدات إما $4.1840 \times 10^7 \text{ ergs}$ أو 4.1840 joules .



يمكن أن نمثل مختلف أنماط الطاقة كناتج عن خاصية الشدة وهو مستقل عن كمية المادة و مختلف عن خاصية التعدد والاتساع التي تتناسب مع كتلة الجملة (كمية المادة).

مثال: العمل الميكانيكي المقدم من غاز الى وسطه المحيط يعطى بالعلاقة: Pdv ,
أما العمل المنجز من قبل الجزيئات في سطح السائل مقاومة التوتر السطحي هو:

$$.8dA$$

والجدول (3-1) يعطي بعض أشكال الطاقة مع عواملها ومصاحبة كذلك بوحداتها.

عوامل الشدة والسعه للطاقة:

الوحدة المستعملة عادة	السعه عامل الكمية خاصة السعة	التكثيف الشدة أو عامل الكمون خاصة الشدة خاصة التكثيف	شكل الطاقة
حريرات	غير الانتروبي حريرة / درجة cal/deg	الحرارة بالدرجة	التسخين (الحراري)
ergs الارغه	غير الحجم سم ³	الضغط دينه / سم ²	التمدد
ergs الارغه	غير البقعة سم ²	التوتر السطحي دينه / سم	السطح
جول	كمية الكهرباء coulomb بالكولومب	القوة المحركة الكهربائية أو فرق الكمون (فولط)	الكهربائية
حريرات	عدد المولات	فرق الكمون الكيميائي حريرة / مول cal/mol	الكيميائية

يتبغ عن الفكرتين السابقتين ما يلي:

• يرتكز الترموديناميك على أربعة مبادئ أو حقائق تجريبية، غير أنها لم تثبت أبداً بطرق مباشرة.

• يعبر عادة عن النتائج المختلفة على شكل معادلات رياضية، يمكن على كل حال استنتاجها من هذه المبادئ الأربع و تكون النتائج عادة متطابقة مع الملاحظة.

- النتيجة إن قوانين الترموديناميك الناتجة عن هذه المعادلات قبلت واعتبرت صالحة للحمل الحاوي على عدد كبير من الجزيئات.

3- حرارة التفاعل

ندعو التأثير الحراري المصاحب للتفاعلات بحرارة التفاعل ، تقدم التفاعلات الكيميائية الحرارة الضرورية للحمل الحيوية ، للمفاعلات ، للتتدفئة ... الخ وبجانب هذه التفاعلات الناشرة للحرارة (المسخنة للجو المحيط) exothermic يوجد التفاعلات المعاكسة الماخصة للحرارة والمسؤولة عن تبريد الجو المحيط تدعى بالتفاعلات الماخصة للحرارة endothermic .

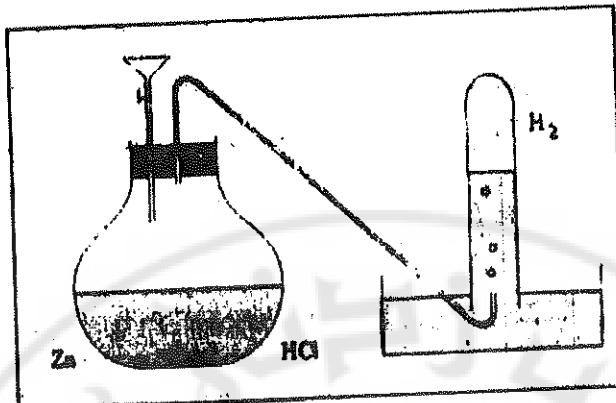
تدعى دراسة حرارات التفاعل بالكيمياء الحرارية أما الترموديناميك فهو عبارة عن دراسة قواعد توزيع الطاقة وانتقالها من جسم إلى آخر وهو يستند إلى أربعة مبادئ. سوف ندرس منها في هذا الفصل المبدأ صفر ثم المبدأ الأول أما المبدأان ، الثاني والثالث فسوف يدرسان في فصل التوازنات الكيميائية.

3-1- مفاهيم أساسية

سوف نتطرق فيما يلي إلى المفاهيم الأساسية في الترموديناميك مثل: الجملة، الحالات، معادلات الحالات وطرق الترموديناميك.

أ- الجملة system

تكون الجملة من المادة المدروسة التي تميزها عما يحيطها بما يدعى الوسط الخارجي. شكل (3-1).



شكل (1-3) الجملة والوسط الخارجي

مثال: عند تحضير الهيدروجين كما في الشكل (1-3) تكون الجملة من الأجسام الصلبة زنك Zn والسائلة HCl والغازية H₂ أما كل ما تبقى فهو الوسط الخارجي. يمكن وصف الجملة إما بعلاقتها مع الوسط الخارجي أو بحسب مظاهرها (مت珩انسة، غير مت珩انسة) كما هو موضح في الجدول (1-3).

أمثلة	الصفات	الجملة
الجملة الموضوعة في وعاء (ديوار Dewar)	لا تتبادل حرارة مع الوسط الخارجي	معزولة ترموديناميكياً
الجملة الموجودة في وعاء صلب محكم الإغلاق	لا تتبادل عمل مع الوسط الخارجي	معزولة ميكانيكياً
النطلاق البترول الخام غير المستخرج	لا تتبادل مادة مع الوسط الخارجي	المغلقة
الحرك الانفعاري ؛ الخلية	تتبادل المادة مع الوسط الخارجي	المفتوحة
مزيع غازي ؛ ماء طبيعي	تحوي طوراً واحداً فقط $\phi = 1$	مت珩انسة
المعادن بشكل عام ؛ المستحلبات	تحوي طورين أو أكثر $2 \geq \phi \geq 0$	غير مت珩انسة

جدول (1-3) أمثلة لبعض الجمل مع صفاتها

غالباً ما تبع التجارب في المخبر إلى الجملة المغلقة كما في المثال السابق في تحضير الميدروجين، بينما في الصناعة يكون المصنع مفتوحاً بشكل دائم على الوسط الخارجي حيث يقدم الوسط الخارجي المادة الأولية بشكل دائم في حين تطرح الجملة المنتجات المصنعة إلى الوسط الخارجي. تكون المحاكمة في الكيمياء التقليدية بشكل عام وفق الجمل المغلقة ، بينما في الهندسة الكيميائية تكون المحاكمة وفق الجمل المفتوحة.

بـ- الحالة، توابع الحالة، معادلة الحالة

يسم وصف الجملة في حالة ما بمقادير فизيائية ندعوها توابع

الحالة

أو متغيرات الحالة وتقسم المتغيرات أو المقادير إلى نوعين:

أولاً: مقادير كمية (سعوية) extensive properties

تعتمد على كمية المادة الموجودة ، يمكن إضافتها أو طرحها مثل الكتلة m ،
الحجم V ، كمية الحرارة Q ، الطاقة E .

ثالثاً: مقادير تكثيفية (شدية) intensive properties

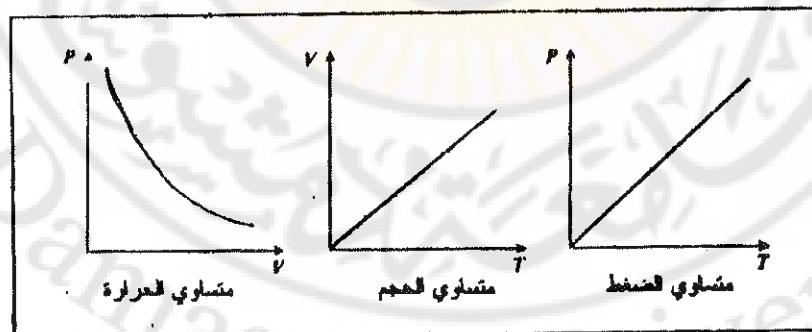
لا تعتمد على الكمية وهي مستقلة عنها ولا يمكن إضافتها ، مثل الضغط P ،
درجة الحرارة T ، الكثافة d ، الكتلة الحجمية ρ ، قرينة الانكسار n .

تكون الجملة في حالة توازن عندما تحافظ توابع الحالة على مقادير ثابتة مع الزمن وفي كل نقطة من نقاط الجملة. نقول عن حالة توازن أنها ثابتة إذا عادت إلى حالاتها البدئية بعد تحريرها المفتعل بتغيير أحد توابعها. تكون حالة التوازن قلقة إذا كان ثباتها نسبياً ، وفي الواقع فإنه يوجد على الأقل حالة واحدة ذات ثبات كبير

* مقدار تكون فيه درجات من التكثف ولكن مستحيلقياسه بعدد أو غيره بمساحة.

جداً، أما إذا أدى أي انزياح عن حالة التوازن إلى تدميره ف تكون حالة التوازن عندما غير ثابتة، يتم أحياناً تحديد المتغير المدروس، فمثلاً التوازن الحراري يعني ثبات درجة الحرارة. وتكون حالة التوازن المرجع الشاهد عند دراسة الجمل الترموديناميكية لأنها يمكن توصيفها بقيم كمية. يمكننا أن نورد مثال ميكانيكي بسيط لشرح فكرة الثبات كما هو موضح في الشكل. تكون توابع الحالة عادة متعلقة ببعضها بمعادلات ندعوها معادلات الحالة، تأخذ الجمل التي سوف ندرسها بعين الاعتبار كلّاً من الضغط، درجة الحرارة ، والحجم وإن معادلات الحالة الموافقة هي من خط: $f(P, V, T) = 0$ تمثل معادلة سطح في الفراغ بأبعاد الثلاثة P, V, T وقد يكون من الأسهل أن نعالج المعادلة السابقة وفق بعدين فقط. فإذا حافظنا على أحد المتغيرات ثابتاً فإن معادلة الحالة تقود إلى خط بياني يكون متساوي درجة الحرارة ، متساوي الحجم ، متساوي الضغط حسب ما يلي: شكل (2-3).

$f(PV) = T$	متساوي درجة الحرارة	Isotherme
$f(PT) = V$	متساوي الحجم	Isochore
$f(VT) = P$	متساوي الضغط	Isobare

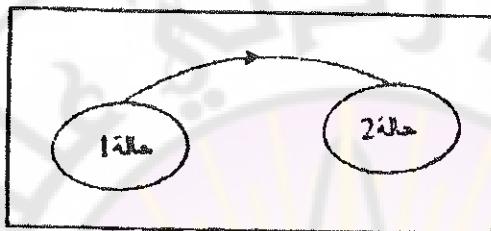


شكل (3-2) معيقات الغاز النام

ـ تحول الجملة

يمكن تمثيل عملية الانتقال من حالة توازن أولى إلى حالة ثانية أو نهائية،

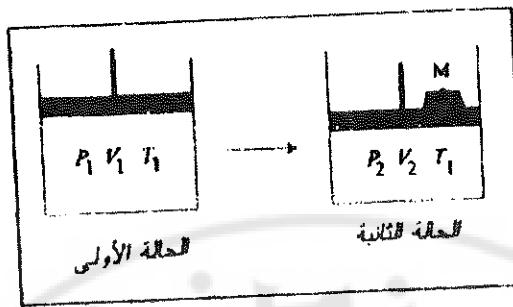
شكل (3-3).



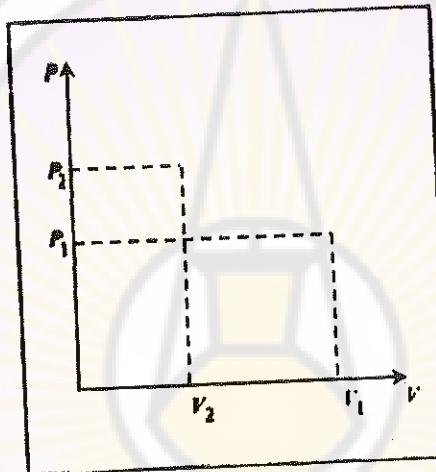
شكل (3-3) التحول من حالة أولى إلى حالة ثانية

ولا يمكن بشكل عام معرفة الحالات الوسطية بين الحالتين لذلك لا يمكن تمثيل المتغيرات إلا لحالات التوازن سواء البدئية أو النهائية.

مثال: ضغط غاز بدرجة حرارة ثابتة ضمن جسم المضبحة شكل (5-4) إذا كان لدينا غاز في الحالة البدئية ($P_1 \ V_1 \ T_1$) يتقل إلى الحالة النهائية ($P_2 \ V_2 \ T_1$) تحت تأثير ثقل خارجي (مثلاً كتلة توضع على المكبس) فإنه من غير الممكن معرفة طريق التحول وإن قيم P و T ليست واحدة في كل الجملة. فمثلاً تردد T_1 قليلاً بسبب تسارع الجزيئات ثم تعود لقيمتها بإعطاء حرارة للوسط الخارجي. وإذا قمنا برسم مخطط الضغط بدلالة الحجم شكل (3-4) فإن حل ما يمكن تمثيله هو النقطتين E_1 و E_2 اللتين تعودان إلى الحالتين البدئية والنهائية.



شكل (3-4) مثال لتحول الغاز ضمن جسم المضخة



شكل (3-5) محاط الضغط بدلالة الحجم، الحالات البدائية والنهائية

2-2-3- المبدأ صفر في الترموديناميك

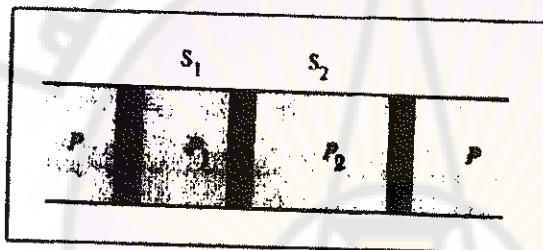
إذا كانت جملتان في حالة توازن ترموديناميكي مع جملة ثالثة فإنهما في حالة توازن فيما بينهما.

مثال: إذا كان لدينا ثلاثة مكابس بحالة انزلاق حر ضمن جسم مضخة شكل (3-6) تفصل بين الجملة S_1 ذات الضغط P_1 والجملة S_2 ذات الضغط P_2 وإذا كانت المجموعة بمحملها مفتوحة على الوسط الخارجي ، يكون لدينا في حالة التوازن:

$$P_1 = P$$

$$P_2 = P$$

$$P_1 = P_2 \quad \text{ومنه}$$

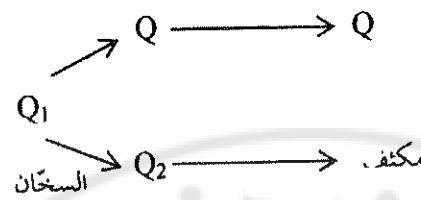


شكل (3-6) توازن ميكانيكي

3-1-3- المبدأ الأول في الترموديناميك

أولاً: تبادل الحرارة والعمل

يتحول العمل إلى حرارة دون ضياع (تجربة جول) وعلى العكس من ذلك فقد أظهرت تجربة Hirn (كما سترى لاحقاً في المبدأ الثاني للترموديناميك) على الآلة البخارية بأنه يمكن تحويل جزء من الحرارة إلى عمل



هناك توازن وتعادل بين كمية الحرارة Q والعمل W وكذلك يوجد تحول متبادل بين شكلين للطاقة: العمل وكمية الحرارة ويمكن التعبير عن الحرارة بالكيلو حريرة أو بواحدة العمل، الجول $1\text{ cal} = 4,185 \text{ J}$. إذا تبادلت جملة حرارة وعمل مع الوسط الخارجي وعادت إلى حالتها البدئية نقول بأنها قامت بدورة كاملة يمكن تمثيلها بما يلي:

$$W + Q = 0$$

وإذا قامت حلال الدورة بعدة تبادلات فيمكن تمثيلها بما يلي:

$$\sum (W_i + Q_i) = 0$$

نستنتج أن تغير الطاقة بجملة ضمن حلقة مغلقة يكون معدوماً. وبشكل أكثر شمولية إذا تخيلنا انتقال جملة من الحالة البدئية A إلى الحالة النهائية B بطريقين مختلفين أي بتبادل قيم مختلفة من الحرارة والعمل مع الوسط الخارجي فيكون:

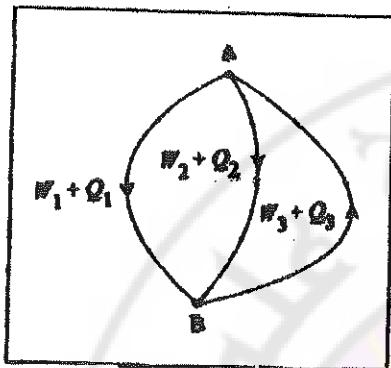
$$W_1 + Q_1 \quad \text{الطريق الأول}$$

$$W_2 + Q_2 \quad \text{الطريق الثاني}$$

ولنفترض أننا أعدنا الجملة بعدها إلى حالتها البدئية (A) بتبادل حرارة وعمل مع الوسط الخارجي $W_3 + Q_3$ فيكون لدينا حلال كل دورة كاملة:

$$\sum (W_i + Q_i) = 0$$

$$W_1 + Q_1 + W_3 + Q_3 = W_2 + Q_2 + W_3 + Q_3 = 0 \quad \text{أي} \quad 0$$



شكل (7-5)
 $W_i + Q_i = \text{const}$

$$W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2 \quad \text{نستنتج أن}$$

يعبر حاصل الجمع الثابت $W + Q$ عن تغير الطاقة الداخلية للجملة عند انتقالها من الحالة البدئية إلى الحالة النهائية ، أي أن $\Delta U - W + Q$ وهذه هي الصيغة الرياضية للمبدأ الأول في термодинамиك: ثابت

$$W_i + Q_i = \text{const}$$

$$Q_i =$$

نستنتج أنه عندما تمر جملة من حالة بدية إلى حالة نهائية فإن مجموع العمل والحرارة المتبادلين مستقل عن الطريق المسلوك أي أن تغير الطاقة الداخلية لا يعتمد على الطريق المسلوك أو بعبير آخر تكون طاقة جملة معزولة ثابتة.

ثانياً: مفهوم الانتالبي Enthalpy

ندعو المجموع $U + PV$ الذي يمثل توابع الحالة بالانتالبي ونرمز له بالرمز H :

$$H = U + PV$$

وبحسب التعريف فإن تغير الانتالبي بين الحالة البدئية والنهائية مستقل أيضاً عن الطريق المسلوك. يعبر عن الانتالبي بالجoule وسوف نرى لاحقاً أن حرارات التفاعل تقام أساساً بتغيرات الانتالبي.

أ- التفاعل تحت حجم ثابت

إذا كانت Q_V الحرارة في حالة الحجم الثابت ودون إنجاز عمل مفید فإن الجملة لا تستطيع تقديم أو تلقي عمل لذلك بحسب المبدأ الأول في الترموديناميك يمكن كتابة:

$$U_2 - U_1 = Q_V$$

$$Q_V = \Delta U$$

أو

حرارة التفاعل تحت حجم ثابت تعادل تغيرات الطاقة الداخلية للجملة.

ب- التفاعل تحت ضغط ثابت

إذا تحولت الجملة من الحجم V_1 إلى الحجم V_2 تحت ضغط P (حرارة المتبادل) فإن الطاقة الداخلية U تغير عن تابع حالة يمكن حساب تغيرها $U_2 - U_1$ في عملية متوازنة ميكانيكياً وتم دون إنجاز عمل مفید من العلاقة:

$$U_2 - U_1 = W + Q_P = \int_{V_1}^{V_2} -PdV + Q_P$$

$$U_2 - U_1 = PV_1 - PV_2 + Q_P$$

$$Q_P = (V_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

$$Q_P = H_2 - H_1$$

إن حرارة التفاعل تحت ضغط ثابت تعادل تغيرات الانتالبي للجملة . $Q_P = \Delta H$

نستنتج مما سبق أن حرارة التفاعل عند ضغط ثابت هي عامل متغير يتبع للحالة ولا يعتمد إلا على الحالة البدئية والحالة النهائية. ويفضل استبدال التغيير عن حرارة التفاعل بـ "انتالبي التفاعل" لأن أغلب التفاعلات تجري تحت ضغط ثابت.

٤-١-٣- تعين حرارات التفاعل

يدخل تعين حرارات التفاعل ضمن مجال الكيمياء الحرارية التجريبية ، لذلك سوف نعرض هنا بشكل موجز بعض الطرق المستخدمة في تعين حرارات التفاعل.

أولاً: الطرق المباشرة

تقاس حرارات التفاعل بشكل مباشر ، إما بطريقة الامزجة أو بطريقة التفاعلات في الوسط المغلق.

- طريقة الامزجة (الخلاط) Method of mixtures تستعمل هذه الطريقة خاصة للتفاعلات السريعة نسبياً والتي تجري في الوسط السائل ، ويستخدم لهذا الغرض مقياس حراري من غط برتلر Berthelot. حيث يمكن مثلاً قياس حرارة تعديل حمض بأساس في وسط مائي وبشكل مباشر.

- طريقة التفاعلات في وسط مغلق (القنبلة الحرارية calorimeter bomb) تتشابه هذه الطريقة مع طريقة الامزجة من حيث أنها تقيس حرارة احتراق الأجسام بشكل مباشر ولكنها تختلف عنها بأنها لا تقيس فقط حرارة الأجسام السائلة وإنما تشمل أيضاً الأجسام الصلبة والغازية. تم القياسات السابقة ضمن القنبلة الحرارية حيث توضع المادة المراد قياس حرارتها احتراقتها ويتم تحريض التفاعل إما عن طريق التيار الكهربائي أو بالشرارة الكهربائية.

ثانياً: الطرق غير المباشرة

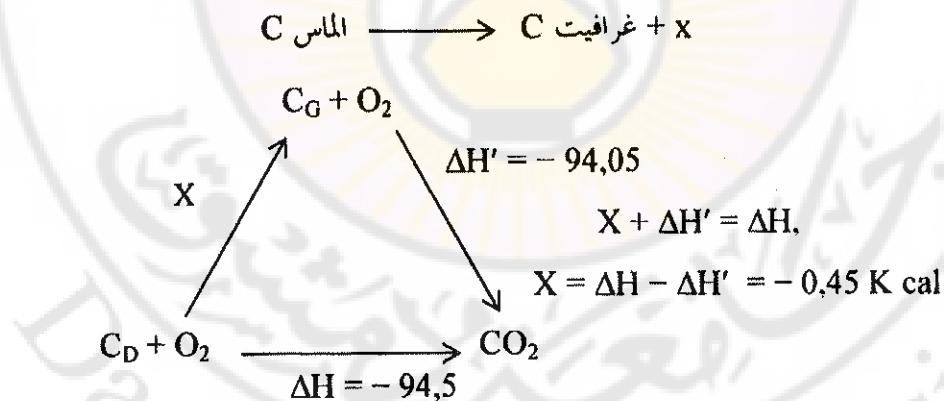
إذا كانت الطرق المباشرة تطبق بنجاح في مجال الكيمياء المعدنية فإنه من الصعب تطبيقها في مجال الكيمياء العضوية حيث أن أغلب التفاعلات العضوية بطيئة ومصاحبة بتفاعلات ثانوية من الصعب السيطرة عليها وبالتالي يصعب إلخضاعها

لقياسات حرارية كيميائية دقيقة و مباشرة، ماعدا تفاعلات الاحتراق والسي تشكل استثناء حيث يمكن قياسها مباشرة. لذلك يأتي قانون الحالة البدئية والحالة النهائية (قانون هيس Hess law) ليقدم الوسيلة المناسبة لحساب حرارات التفاعل وذلك بدءاً من معطيات حرارية منسوبة إلى تفاعلات أخرى سبق أن ثبت دراستها.

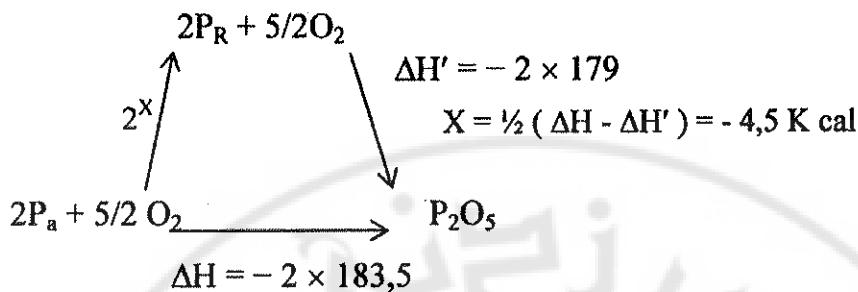
لزيادة من الإيضاح نذكر عدة أمثلة ، في كل مثال بمجموعتان من التحولات تنطلقان من الحالة البدئية نفسها و تنتهيان إلى الحالة النهائية نفسها. ضمن كل مجموعة هناك تفاعل أو تحول المطلوب تحديد حرارته X ، و تفاعلات أو تحولات أخرى تكون حراراتها محددة إما بالقياس المباشر أو بالمقارنة مع تحولات أخرى مشابهة.

أمثلة:

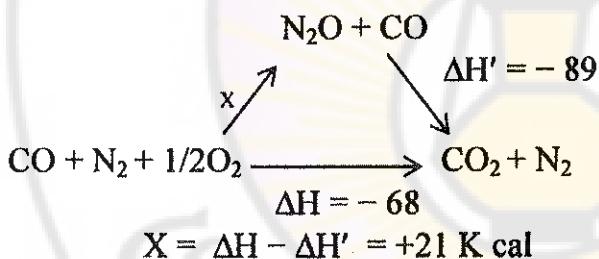
- التحولات متعددة الشكل allotropic transformations: حيث يتم تحول عنصر ما إلى عنصر آخر وذلك بطرق مختلفة ، يتحول الألماس diamond إلى غرافيت graphite بطريقين مختلفين حسب المخطط التالي:



أما الفوسفور الأبيض فيتحول إلى فوسفور أحمر حسب المخطط التالي:



- حرارات التشكك formation heats: لتعيين حرارة تشكك أوكسيد الآزوبي، بدءاً من أوكسيد الكربون والأزوت والأوكسجين ، يعين بشكل مباشر حرارة ارجاع أوكسيد الآزوبي بواسطة أوكسيد الكربون وكذلك حرارة تشكك ثاني أوكسيد الكربون وذلك حسب المخطط التالي:



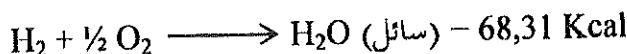
نستنتج أن تشكك أوكسيد الآزوبي ماص للحرارة.

ثالثاً: دراسة طاقة الروابط والتركيب البنوي للمواد بطريقة كيميائية

يقدم القياس الدقيق لحرارة الاحتراق فائدة كبيرة للكيمياء العضوية حيث يسمح باستخدام طرق كيميائية حرارية لتعيين طاقة الرابط. تعطى حرارة احتراق كربون الألماں C_D بالعلاقة:



وحرارة تكون الماء بالشكل السائل بالعلاقة :



تكون الجزيئات العضوية في هذا النوع من التفاعلات بالحالة الغازية ، وتوخذ حرارة تشكل المركب بدءاً من الذرات في الحالة الغازية على أن يفترض أيضاً بأنها في الجلة وحيدة الجزيئية وأن الدراسة تتم في درجة الحرارة العادية $25^\circ C$. تعرف طاقة الرابط ضمن هذه الشروط على أنها الطاقة اللازمة لخلق الرابط بدءاً من عناصر وحيدة الذرة وفي الحالة الغازية، تعادل مثلاً حرارة تشكل الميثان CH_4 أربعة أضعاف طاقة الرابط $H - C$. قبل الشروع في حساب طاقة الرابط سوف نورد بعض المعادلات التي تفيد في ذلك.

- تعطى حرارة تنصيد كربون الألماس C_D بالعلاقة:

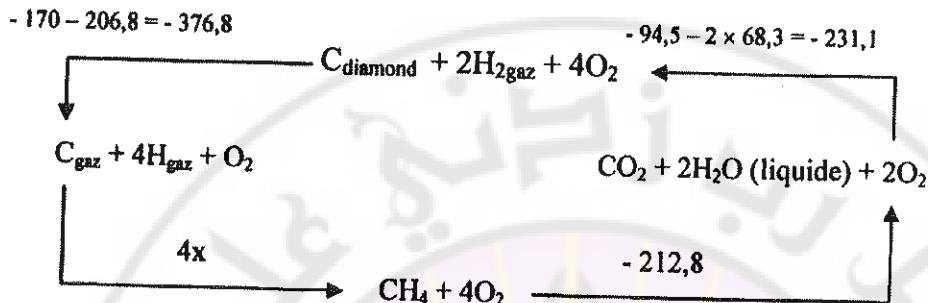


- تعين حرارة تشكل الغاز وحيد الذرة بدءاً من الجزيئات عن طريق دراسة طيف هذه العناصر. سوف تذكر في المعادلات التالية حرارة تشكل الغازات N, O, H بدءاً من الجزيئات الموافقة كما هو مبين فيما يلي:



نوضح في المثال التالي أن معرفة حرارة احتراق الألكان *alcan* (فحوم هيدروجينية مشبعة خطية) تسمح بتحديد الطاقة x التابعة للرابط $H - C$. في حالة

الميثان CH_4 الذي لا يحوي إلا للرباط H – C فإن حرارة احتراقه تعادل 212,8 كيلو حريرة. ومن أجل حساب طاقة الرابط H – C سوف نعتمد على المخطط التالي:



يمثل هذا المخطط طريقين للتحول ، فإذا ما طبق مبدأ الحالة البدئية والخالة

النهائية نجد:

$$4x - 212,8 = - 376,8 - 231,1$$

$$x = - 99 \text{ Kcal}$$

ومنه

2-3- التوازنات الكيميائية

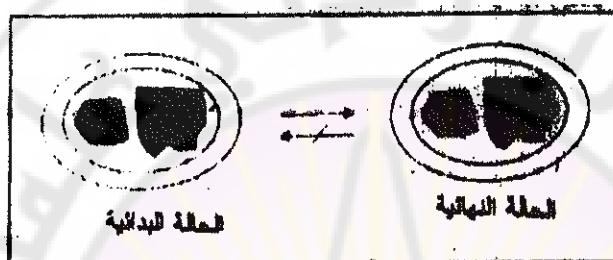
إن المدف من هذا الفصل هو إعطاء تفسير لتطور الجمل الكيميائية من حالة توازن إلى حالة أخرى بتطبيق القانون الثاني في الترموديناميك.

3-2-1- المبدأ الثاني في الترموديناميك

أولاً: التطور العفوبي لجملة

لنأخذ التجارب التالية كأمثلة عن الجمل المعزولة.

- لنضع في حامل معزول حرارياً الجسم الأول ذي درجة الحرارة T_1 والجسم الثاني ذي درجة الحرارة T_2 . في حالة التوازن يأخذ الجسمان نفس درجة الحرارة وتقع بين T_1 و T_2 شكل (3-8). إن الرجوع إلى الحالة البدئية ليس ممكناً من حيث المبدأ غير أنه لم يحصل مطلقاً ضمن جملة معزولة.

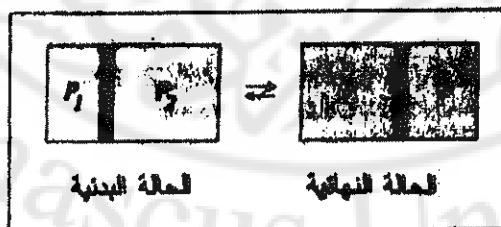


شكل (3-8) توازن حراري

- ضمن جسم مضخة ذات حجرتين مفصوليتين بمكبس متتحرك يدخل الغاز الأول

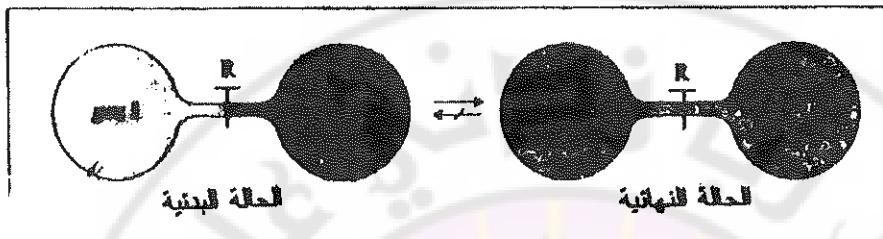
في الحجرة الأولى بضغط P_1 وفي الحجرة الثانية يدخل الغاز الثاني بضغط P_2 ، إن المكبس سوف يتتحرك بشكل يصبح معه الغازان بالضغط P نفسه ونصل عندها إلى التوازن الميكانيكي. إن عودة المكبس إلى ما كان عليه من تلقاء نفسه لم يحدث أبداً

شكل (3-9).



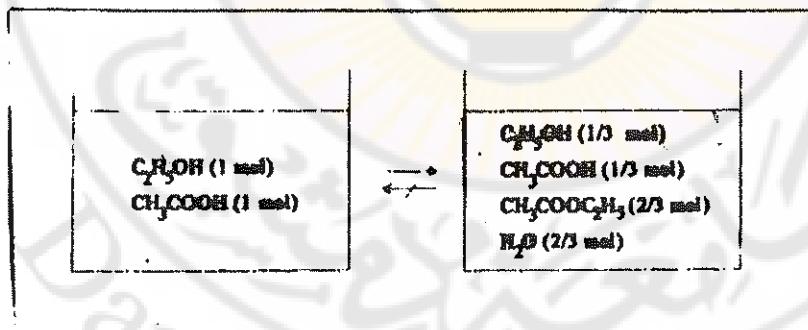
شكل (3-9) التوازن الكيميائي

- لنضع غازين 1 و 2 في بالونين متصلين بعضهما فإن أحدهما سيتدخل مع الآخر لحظة فتح الصنبور الفاصل بينهما وسنصل إلى حالة توازن بالتركيز. نذكر بأن الانفصال العفوي لهذين الغازين لم يلاحظ مطلقاً في جملة معزولة شكل (10-3).



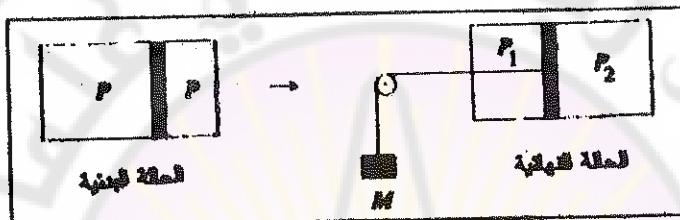
شكل (10-3) توازن الغاز كيرو

- إذا أخذنا الجملة الكيميائية: 1 مول من الايتانول مع 1 مول من حمض الخل بدرجة حرارة 25°C تحت ضغط واحد ضغط جوي فإن المجموع سوف يتتطور عفويأ باتجاه الحالة النهائية والحاوية على الايتانول وحمض الخل وماء واستر ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) (2/3, 2/3, 1/3, 1/3 مول بالترتيب) وهذا ما يدعى بالتوازن الكيميائي.



شكل (11-3) التوازن الكيميائي

من الواضح أنه يمكن أن نعيد كل الجمل السابقة إلى حالاتها البدئية ولكن يجب تدخل الوسط الخارجي وعندما لن تبقى جملًا معزولة. فيمكن لنا في المثال السابق تبريد الجسم إلى درجة حرارته البدئية وتسعين الآخر أيضًا إلى درجة حرارته البدئية، كذلك يمكن ازياح المكبس الذين يفصل الغازين في حالة التوازن الميكانيكي مثلاً باستخدام كتلة M شكل (12-3) من أجل الوصول إلى الحالة البدئية السابقة شكل (3-9).



شكل (5-5) تدخل الوسط الخارجي

لكن عودة كل هذه الجمل إلى حالاتها البدئية سوف تؤدي إلى تطور غير عكوس في الوسط الخارجي، يلاحظ في المثال السابق أن الكتلة تتحرك نحو الأسفل لكي تسحب المكبس ولا يمكن لها أن تعود عفويًا من تلقاء نفسها إلى وضعها البدئي الذي كانت عليه.

لذلك إذا أخذنا المجموع: جملة + وسط خارجي (القصد به هنا الكون) ندرك فوراً عدم إمكانية عودته إلى حالته البدئية.

الكون بالتعريف معزول لعدم وجود وسط خارجي له ، لذلك تقود التطورات في الكون إلى حالات توازن غير قابلة للرجوع. فمثلاً يمكن لنا أن نحمل جزءاً من الكون إلى حالته البدئية ولكن بالمقابل فإن جزءاً آخرًا من الكون سوف يتطور بشكل غير قابل للرجوع.

ما نقدم يمكن أن نشق المبدأ الثاني في الترموديناميك: عندما تتطور جملة معزولة لا يمكن لها العودة إلى حالاتها البدئية. يلاحظ أن المبدأ الثاني يتعلق باتجاه التحولات في حين أن المبدأ الأول يتعلق بحفظ الطاقة.

ثانياً: الانتروبي Entropy

بما أن الكون يتتطور دائماً في نفس الاتجاه لذلك يجب أن نبحث عن تابع الحالة يصف قابلية عدم الرجوع هذه ، ولا يمكن لهذا التابع أن يستعيد قيمته البدئية بعد تطوره ضمن جملة معزولة ، وهذا الحال يعكس الطاقة الداخلية أو الانتالبي ، ندعوه هذا التابع بالانتروبي.

أ- مفهوم الانتروبي

يدعى التابع S بالانتروبي وهو متغير مستقل عن الطريق المسلوك ويمثل تابع الحالة ويعبر عنه بالجول كالفن - 1 (J-K) مثل درجة الحرارة ، وهو يعتبر مقداراً كمياً (سعرياً) يتناسب مع كمية المادة. يمكن التعبير عن القانون الثاني للترموديناميك بالشكل التالي: تزداد انتروبي جملة معزولة خلال تطور غير عكوس (غير قابل للرجوع) في حين أنها تبقى ثابتة خلال التحول العكوس.

بناء على ما تقدم من تعريف ، فإن تابع الانتروبي S هو الذي يحدد لنا تطور الجملة. ولما أن الكون يعبر جملة معزولة فإن انتروبيته تزداد بشكل مستمر خلال التحولات غير العكوسية التي تجري فيه، وتبقى ثابتة في التحولات العكوسية.

لتدرس المثال التالي لغاز مثالي ذي تحول متساوي الدرجة (ايزوترمي):

$$W_{rev} < W_{irrev}$$

حيث يكون لدينا

$$dw_{rev} < dw_{irrev}$$

و بما أن $dW + dQ = 0$ (قانون جول)

$-dQ_{rev} < dQ_{irrev}$ نستنتج

$$dQ_{irrev} < dQ_{rev}$$

$\frac{dQ_{irrev}}{T} < \frac{dQ_{rev}}{T}$ وبالتالي ينبع

تطبيق العلاقة السابقة على كل الجمل التي تبادل حرارة Q_{irrev} مع الوسط الخارجي.

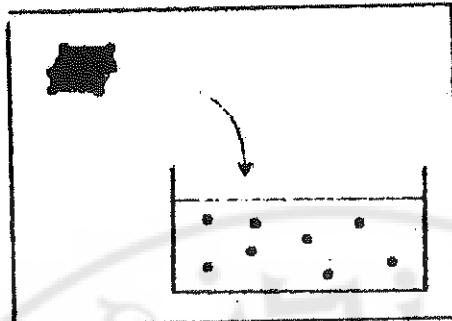
بـ- الانثروبي المطلقة

تزداد قيمة الانثروبي في الكون بشكل دائم ومن المتمع أن نبحث عن معناها الفيزيائي. إذا أردنا أن نفسر التحولات الطبيعية فإننا نلحظ أن المادة تتطور عفويًا باتجاه الحالات الأقل ترتيباً.

أمثلة:

- إن الانتشار والتدالع العفوبي لغازين معاً يعني أنها تملك معلومات أقل عن كلا الغازين.

- ينحل الملح أو السكر في الماء بشكل عفوبي متحولاً من الحالة البلورية المنتظمة (حيث تكون الذرات أو الشوارد متوضعة في أماكنها المعروفة) إلى التوزع العشوائي للجزيئات ضمن محل، شكل (3-13).



شكل (3-13) الحل المفري

- تمثل الأجسام الغازية بشكل طبيعي لشغل حجم أكبر من حجمها البدني ولكن كلما كان الحجم أكبر كلما كانت المعلومات المتوفرة لدينا عن الجزيئات أقل.

السؤال المطروح كيف يمكن أن نحدد الفرضي كمياً.

لقد لاحظنا أن الحالة العيانية (مقاييسنا) هي ناتج عدد كبير من الحالات المجهبة (المقياس الذري) فمثلاً تنتج الحرارة من الطاقة الحرارية للجزيئات ، والضغط من قوى التصادم على الجدران، ... الخ لذلك كلما كانت المعلومات التي تملكها عن هذه الحالات المجهبة أقل كلما كانت الفرضي أكبر.

مثال: لنأخذ 3 نردادات طاولة ونرميهما فتكون الحالة العيانية هي المجموع الكلي للنقاط الناتجة عن النردادات الثلاثة وعادة يمكن الوصول إلى العدد بطرق مختلفة ويتمثل كل نرد الحالة المجهبة (المقياس الذري).

فيتمكن الوصول إلى الحالة العيانية بخمس نقاط انتلاقاً من ست حالات مجهرية ممكنة: $1,1,1 - 1,1,3 - 1,3,1 - 2,1,2 - 2,2,1 - 3,1,1$ ويمكن الوصول إلى

الحالة العيانية باربع نقاط انطلاقاً من ثلاث حالات مجههرية ممكنة: - 1,1,2 - 1,2,1 .2,1,1

أما الحالة العيانية بثلاث نقاط فهي استثناء لا يمكن الوصول إليها إلا بحالات مجههرية واحدة فقط 1,1,1 . والجدول (3-2) يلخص ما سبق:

الحالات المجههرية			الحالات العيانية		
العدد	النرد الأول	النرد الثاني	النرد الثالث		
٠	٠	٠	٠		
٠	٠	٠	٠		
٠	٠	٠	٠		
٦	٠	٠	٠	٥ نقاط	
٠	٠	٠	٠		
٠	٠	٠	٠		
٣	٠	٠	٠	٤ نقاط	
٠	٠	٠	٠		
١	٠	٠	٠	٣ نقاط	
٠	٠	٠	٠		

يلاحظ مما سبق أن احتمال الحصول على خمس نقاط أكبر بست مرات من احتمال الحصول على ثلاثة نقاط.

يعبر عن الانتروبي من خلال عدد الحالات المجههرية بالعلاقة:

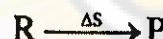
$$S = k \ln w$$

حيث K : ثابتة بولتزمان = $\frac{R}{N_A}$; w : عدد الحالات المجهريّة (عدد طرق التوزع المختلفة الموافقة لحالة عيّانية).

يمكن القبول كما في الأمثلة السابقة بوجود حالة عيّانية واحدة للجزيئات تنتج استثناءً من حالة مجهريّة واحدة ، وهي حالة الصفر المطلق (OK) والتي تكون فيها كل جزيئات البلورة متواضعة في أوضاع واحدة. تكون عندها $w = 1$ وبحسب العلاقة السابقة تُعدّ الانتروبي $S = 0$ عند OK. وهذا يشكل المبدأ الثالث في الترموديناميك: تُعدّ انتروبي الأجسام النقيّة البلوريّة كاملة التبلور في درجة الصفر المطلق.

جـــ انتروبي التفاعل كيميائي

تعتبر الانتروبي مثل الانتالبي نابع حالة تختلف أثناء التفاعل الكيميائي بين الحالة البدئية ، حالة الكواشف R ، والحالة النهائيّة ، حالة النواتج P ، يدعى تغيير الانتروبي السابق انتروبي التفاعل ΔS :



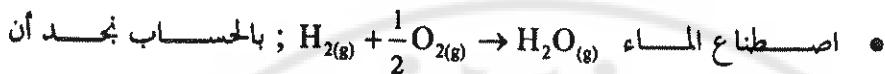
- إن ΔS شخص كميات المواد الداخلة في التفاعل الكيميائي ، وهي تعبر عن الفرق في انتروبيات المواد الداخلة والمواد الناتجة عن التفاعل.

أمثلة:

- لنفرض أننا نريد تعين انتروبي التفاعل:

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 40,1 \text{ J K}^{-1} \text{ C}_{(s)} + 2 \text{ S}_{(s)} \rightarrow \text{CS}_2$$

اعتبر الكربون بحالة غرافيت ثابت بدرجة حرارة 298K. نلاحظ ازدياد الانتروبي خلال التفاعل وهو متوقع حيث تنتقل من الحالة الصلبة المنتظمة إلى الحالة السائلة الأقل انتظاماً ويمكن للتفاعل السابق أن يحدث تلقائياً في وسط معزول.



$$\Delta S^{\circ}_{298} = -44,5 JK^{-1}$$

يتراافق هذا التفاعل بالانخفاض الانتروبي ، لذلك لا يمكن للتفاعل السابق أن يحدث في وسط معزول ولا بد من تدخل الوسط الخارجي لإنعام التفاعل.

ثالثاً: الانتالبي الحرجة

لقد شاهدنا أن تطور جملة معزولة يشمل تغير في انتروبيتها S مثل: $\Delta S \geq 0$
في حال $\Delta S = 0$ يكون التحول عكوساً ، سوف نحاول تعليم شرط تطور جملة غير معزولة التي تمثل الحالة الأكثر انتشاراً كما سنحاول استخلاص النتائج من ذلك.

تطور جملة غير معزولة

لبحث عن خواص تطور جملة تبادل حرارة Q عند درجة حرارة T وضغط P مع الوسط الخارجي. سوف نطبق مترابحة كلاوزيوس Clausius inequality $dQ \leq dS \frac{dH}{T}$ (تطبيق حالة التساوي من أجل Q_{rev} كما شاهدنا سابقاً). بما أن dH هي كمية الحرارة المتبادلة عند درجة حرارة T وضغط P محددين فهي تمثل التغير في الانتالبي للجملة بشرط عدم وجود عمل مفيد وبالتالي يمكن اشتقاق خواص التطور من مترابحة كلاوزيوس والتي تكتب بدلالة متغيرات الجملة: $dS \leq \frac{dH}{T}$

$$dH - TdS \leq 0$$

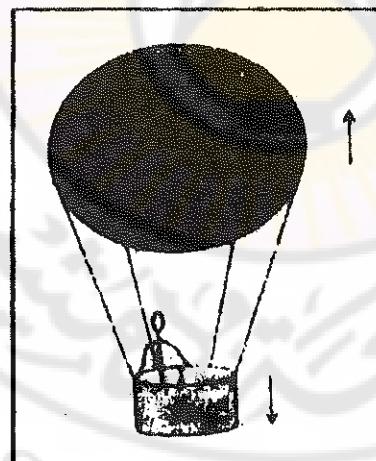
مثل المعادلة السابقة شرط تطور الجملة المزعولة. ولكن ما هو المعنى الفيزيائي لذلك؟

إذا أهلنا حالة التساوي في المعادلة السابقة والتي تمثل الحالة الخاصة للتحول العكوس فلأننا نلاحظ أن التطور ممكن عندما:

$$dH < 0 \quad \text{الجملة تنشر حرارة ; } dS > 0 \quad \text{تردد الفوضى في الجملة.}$$

يمكن تمثيل التأثير المزدوج لتطور الجملة بصعود بالون شكل (4-14). حيث يتم الصعود بزيادة حجم البالون S أو بإنقاص وزن السلة H أو باستخدام العمليتين معاً. ولتسهيل عرض ما تقدم نفرض العلاقة:

$$G = H - TS$$



شكل (3-14)

الحادي توابع الحالة حيث G أيضاً تابع حالة للجملة ندعوها بالانتالي الحرارة وفي درجة حرارة معينة يمكن لدينا:

$$dG = dH - TdS$$

ويمقارنة هذه العلاقة مع العلاقة $dH - TdS \leq 0$ ؛ يمكن بكل بساطة كتابة خاصية تطور الجملة بالشكل:

وذلك عند T و P ثابتين وعدم وجود عمل مفید، وهذا يؤدي إلى نتيجة هامة للنبدأ الثاني في الترموديناميك:

"إن شرط تطور الجملة (عند T و P ثابتين وعدم وجود عمل مفید) هو تناقض انتاليتها الحرارة" وفي الحالة الخاصة للتفاعل العكوس المتوازن تبقى الانتالي الحرارة ثابتة.

تطبيق على التفاعلات الكيميائية

سوف نلحدا إلى نفس المحاكمات السابقة واعتبار توابع الحالة H و S مع العلم أن التفاعل الكيميائي هو تطور جملة بين الحالة البدئية (الكوافش R) والحالة النهائية (P) مع اعتبار درجة الحرارة والضغط ثابتين.

إن التفاعل $P \rightarrow R$ يوافقه تغير في الانتالي الحرارة:

$$\Delta G = G_p - G_R$$

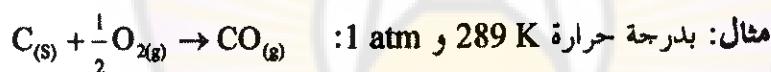
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{وإن}$$

وبفضل الترموديناميك يمكن توقع حدوث التفاعل ($\Delta G < 0$) أو عدم حدوثه ($\Delta G > 0$).

ويمكن تفسير تغير الانتالبي الحرية G على ضوء ما يلي ، لاحظنا أن ΔH (تغير الانتالبي) يقيس الفرق في طاقات الرابط ضمن P و R وإن ΔH ينقص عندما تتشكل روابط أكثر قوة أي أن الجملة تمثل لتشكيل مركبات أشد ارتباطاً ما لم يترافق هذا بتناقض معاد في الانتروبي ، كذلك فإن ΔS تشير إلى درجة الفوضى ضمن الجملة وكلما ازدادت ΔS فإن ΔG تتناقض. تمثل الجملة للتطور باتجاه فوضى أكبر كما هو الحال في تشكل الغاز بدءاً من الحالة المكتفة للمادة أو تشكل السوائل بدءاً من الأجسام الصلبة أي بتعبير آخر زيادة عدد المولات في الطور (حصول الغليان أو الانصهار إذا كان $\Delta H \geq T\Delta S$) ، ويمكن في درجة حرارة وضغط محددين أن تمييز ما يلي:

- التفاعلات الممكنة الحدوث دائمًا: هي التفاعلات الناشرة للحرارة والتي تزيد الفوضى في الجملة:

$$\Delta S^\circ > 0 ; \Delta H^\circ < 0$$



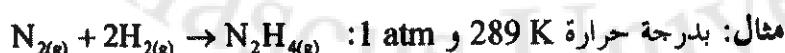
$$\Delta H^\circ = -111 \text{ KJ}$$

$$\Delta S^\circ = 89 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = -137 \text{ KJ}$$

- التفاعلات الممنوعة دائمًا (غير ممكنة الحدوث): هي التفاعلات الملاصقة للحرارة والتي تنقص الفوضى في الجملة وهي تمثل التفاعلات المعاكسة للسابقة:

$$\Delta S^\circ < 0 ; \Delta H^\circ > 0$$



$$\Delta H^\circ = 95,4 \text{ KJ}$$

$$\Delta S = -215 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = 159 \text{ KJ}$$

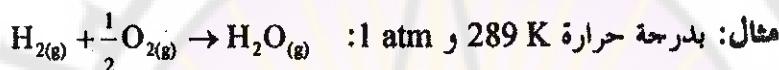
فالتفاعل غير قابل للحدوث في هذه الشروط.

- التفاعلات التي يعتمد احتمال حدوثها على التنافس بين متغيرات الانتالي

ومتغيرات الانتروبي:

- تفاعلات ناشرة للحرارة ومحضنة للفوضى:

$$\Delta S^\circ < 0 ; \Delta H^\circ < 0$$



$$\Delta H^\circ = -242 \text{ KJ}$$

$$\Delta S^\circ = -44,5 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = -229 \text{ KJ}$$

- تفاعلات ماضة للحرارة ومزيدة للفوضى وهي تفاعلات معاكسة للسابقة:

$$\Delta S^\circ > 0 ; \Delta H^\circ > 0$$



$$\Delta H^\circ = 74,4 \text{ KJ}$$

$$\Delta S^\circ = 50,6 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = 50,3 \text{ KJ}$$

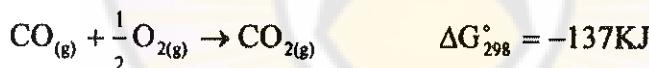
يدعى تابع الانتالي الحرة أحياناً بالكمون термодинамيكى وكلما كانت ΔG

ضعيفة (أكتر سلبية) كلما كان حدوث التفاعل أكثر احتمالاً. معنی خاص إذا كان هناك تنافس بين تفاعلين فإن التفاعل ذي ΔG الأصغر يكون مفضلاً على الآخر.

نستعمل أحياناً ΔG - والتي تدعوها بالألفة الكيميائية (يجب الانتباه إلى عدم خلطها بالألفة الإلكترونية للعناصر). إن التفاعل ذو الألفة الكيميائية الكبيرة يكون ذو ميل أكبر للحدوث.

يجب الانتباه إلى أننا في لغة الترموديناميك نتحدث عن احتمال ، أو ميل لأنه لا يمكن توقع السرعة التي سوف يجري بها التفاعل ، كذلك فإن وجود طاقة كافية كبيرة لا يسرع بالضرورة إعادة ترتيبها، وكون ΔG سالبة يشير فقط إلى أن الحالة البدئية أقل ثباتاً بكثير من الحالة النهائية وأن التفاعل ممكن الحدوث. غير أن التفاعل يمكن أن يحدث ببطء شديد حتى يتطلب إلينا أنه لا يحدث أو أن يكون بمقداره إقلاع باستخدام حفاز مثلاً. يوضح المثال التالي حالة قلقة في الكيمياء تستوجب التدخل لتحريرك (تحريض بدء التفاعل) تطور الجملة القلقة باتجاه الحالة الثابتة:

بدرجة حرارة K 289 و atm 1 يتوجب على أحادي أكسيد الكربون التفاعل مع ثاني الأوكسجين لأن $0 < \Delta G^\circ$ ، حسب التفاعل التالي:



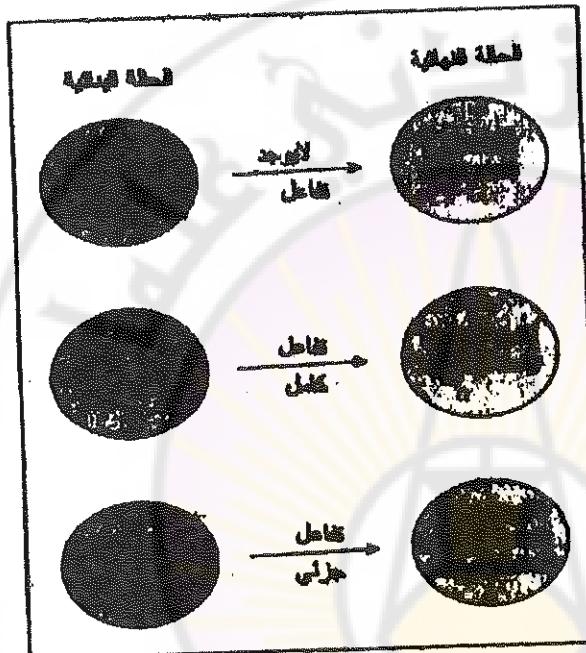
غير أنه بغياب اللهب أو الحفاز فإن هذا التفاعل لن يحدث ، ويقتصر CO متواجداً مع O₂ في الهواء بحالة قلقة. أدى الغاز السابق CO والسام إلى حوادث مميتة كثيرة وذلك نتيجة استخدامه في الغاز المترلي.

2-2-3 دراسة التوازنات الكيميائية

أولاً: مفاهيم أساسية

تكون الجملة المعرولة في حالة توازن كيميائي عندما يكون تركيزها في كافة النقاط غير متغير مع الزمن.

نحصل على التوازن انطلاقاً من حالة بدئية عندما نضع مواد كيميائية معاً، تعتمد الحالة النهائية أو حالة التوازن على الألفة بين التفاعلات القابلة للمحدث في شروط التجربة. واللاحظ أنه يوجد ثلاثة احتمالات: شكل (3-15)



شكل (3-15)

الأمثلة التالية المنشورة للتوازنات الكيميائية

الأول: عدم حصول تفاعل عملياً إذ تبقى الحالة البدئية دون تغيير.

مثال: ثاني أزوت أحادي $(N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3)$ بدرجة حرارة $25^\circ C$ وواحد ضغط جوي.

الثاني: حدوث تفاعل كامل تتفاعل المواد مع بعضها حتى استهلاك واحد من المكونات أو أكثر.

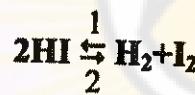
مثال: ثاني أوكسجين $(O_2 + 1mol H_2 \rightarrow 2H_2O)$ بدرجة حرارة $25^\circ C$ مع واحد ضغط جوي بوجود شرارة كهربائية يتشكل فوراً 1 مول من الماء ونصف مول من ثاني الأوكسجين مودياً إلى حالة توازن للحملة.

الثالث: التفاعل الجزئي أو غير النام ، حيث يتوقف تطور الجملة مع تواجد المواد المتفاعلة والناتجة عن تفاعلهما معاً ونحصل على تركيب غير متغير أي نصل إلى

حالة التوازن. مثال: ثانوي آزوت (1mol) + ثانوي هيدروجين (3mol) بدرجة حرارة 350°C و 10 ضغط جوي. يتشكل الأمونياك ونلاحظ في الحالة النهائية ثانوي آزوت (0,2 mol) ثانوي هيدروجين (0,6mol) أمونياك (1,6 mol).

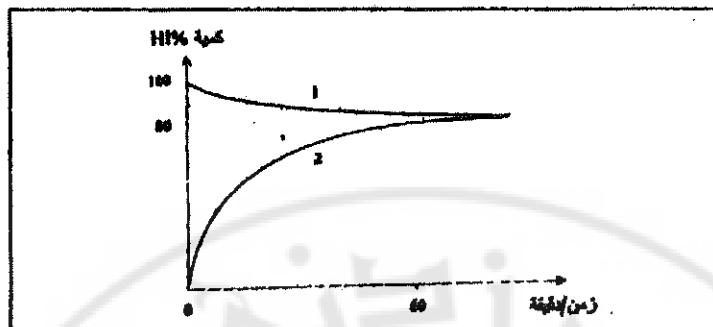
لهم بشكل عام بدراسة التوازنات الكيميائية لتفاعلات غير التامة ، وفي الواقع فإن الصناعة تتم بتحسين مردود هذا النمط من التفاعلات وسوف نورد فيما يلي تجربة مبعة للكيميائي الألماني Max Bodenstein والتي أجرأها عام (1897) والتي تعتبر من أقدم الدراسات الحركية.

تجري التجربة على النحو التالي: تملأ في لحظة بدء التفاعل عدة أنابيب بالشروط نفسها بغاز يوديد الهيدروجين ثم تلحم وتوضع في حم (بدرجة حرارة 445°C). تخرج الأنابيب بعد ذلك تباعاً الواحد تلو الآخر بفواصل زمنية منتظمة وتتم متابعة التفاعل عن طريق معايرة HI المتبقى أو اليود المتحرر أو بقياس حجم الهيدروجين المنطلق وبما أن التفاعل الأساسي عكوس فيمكن استخدامه في دراسة تصنيع يوديد الهيدروجين.



يوضح الشكل البياني (16-3) حالة التوازن لتفاعل السابق حيث نحصل على التوازن عندما يتفكك 20 % من HI (الخط 1) أو عندما يتشكل 80 % من HI (الخط 2) ويكون التفاعل بحالة توازن وفق النسب السابقة.

يتوقف التفاعلان السابقان المتعاكسان في حالة التوازن ظاهرياً غير أنه يمكن لهما أن يستمرا ، فإذا أدخلنا معدناً ماصاً للهيدروجين فإن تفكك HI يصبح كاملاً (الاتجاه 1) أما إذا استهلكنا الحمض HI فإن تفاعل التصنيع يستمر بشكل كامل (الاتجاه 2).



شكل (16-3) حالة توازن تفاعل تركيز HI وتركيزه

نستنتج أن التوازن الكيميائي هو توازن ديناميكي وإنما أن التفاعل الكيميائي ناتج عن التصادم بين الجزيئات فإنه كلما انخفض عدد الجزيئات في واحدة الحجمون انخفضت سرعة التفاعل.

غير في التوازنات الكيميائية مذكورة:

نموذج التوازنات المتجانسة التي تشكل طوراً واحداً ونموذج التوازنات غير المتجانسة التي تشكل أكثر من طور التي تكون دراستها أكثر حساسية بسبب تطور التفاعلات على السطوح الفاصلة التي تتغير حسب الأحجام وشروط التجربة. لكن في الواقع يمكن تطبيق قوانين التوازنات المتجانسة على التوازنات غير المتجانسة في حالة كون الجملة صلب / غاز وسائل / غاز حيث تطبق فقط على الطور الغازي وفي حالة الجملة سائل / صلب تطبق على الطور السائل أما في حالة كون الجملة المكونة من طورين سائلين (1) و (2) غير مترادفين يتوزع بينهما مادة منحلة S فإننا نطبق قانون التوزيع بين الطورين (في الطور الثاني) $S \rightleftharpoons$ (في الطور الأول)

تظهر التجربة أن نسبة تركيز المادة المنحلة في الطورين ثابتة وتتبع لعامل التوزع.

المتغير الكيميائي:

ليكن لدينا التفاعل ذو المكونات الأربع التالية A, B, C و D:



إن كميات الكاشفين A و B المتفاعلين و dn_A و dn_B متناسبان بالترتيب مع المعاملين a و b ويمكن قول الشيء نفسه بالنسبة للناجحين C و D أي أن كميات الكاشفين C و dn_C و dn_D المتشكلتين متناسبان أيضاً بالترتيب مع c و d.

ومن ثم يمكن كتابة:

$$-\frac{dn_A}{a} = -\frac{dn_B}{b} = \frac{dn_C}{c} = \frac{dn_D}{d} = dx$$

حيث وضعت إشارة الناقص بسبب تناقص n_A و n_B خلال التفاعل. ندخل بذلك القيمة x التي لا تعتمد على معاملات المعادلة. وعندما يكون $d = 1$ فإن التفاعل يجري مرة واحدة. وإن عدد المولات المتفاعلة والمتشكلة يساوي الأمثال في معادلة التفاعل. إن x تقيس لنا تقدم التفاعل بعزل عن المكونات. تدعى القيمة x بالمتغير الكيميائي أو درجة تقدم التفاعل.

تعتمد قيم الحالة لجملة كيميائية على x ويمكن أن نعبر عن تأثير x على الأنالي ، الانتروبي ، الأنالي الحرية ، ... الخ.

ثانياً: عوامل التوازن

متنازح حالة التوازن بالتساوي في الكمونات термодинамическая G (الأنالي الحرية) لمكوناتها في طرق تفاعل التوازن:

$$G_C + G_D = G_A + G_B$$

يحصل خلل في التوازن إذا تغيرت إحدى القيم السابقة مما يدفع الجملة للتطور لتعيد حالة التساوي في طرف المعادلة ، من الناحية العملية تعكس أهمية انتزاع التوازن على مردود التصنيع وكذلك على استبعاد التفاعلات غير المرغوب فيها ... الخ.

لإزاحة تفاعل عن توازنه نتدخل في توابع الحالة التي تؤثر على قيمة G .

بشكل عام إن إزاحة تفاعل عن توازنه يتطلب التدخل في توابع الحالة التي تؤثر على قيمة G ، وهي درجة الحرارة T والضغط الكلي P ، والضغوط الجزئية P_i أو التراكيز $[X]$ وتدعى التوابع الثلاثة السابقة بعوامل التوازن.

- مبدأ لو شاتوليه (Le Chatelier 1888)

إذا غيرنا أحد عوامل التوازن ، فإن التوازن يتزاح بشكل يعكس هذا التغير. سوف نستعرض باختصار تطبيق هذا المبدأ على عوامل التوازن المختلفة:

أولاً: درجة الحرارة

إذا زدنا درجة حرارة الجملة فإن التوازن سوف يتزاح بالاتجاه الما� للحرارة "endothermic" أما إذا انقصنا درجة الحرارة فإنه سوف يتزاح بالاتجاه الناشر للحرارة "exothermic" إذا كانت ΔH انتالجي التفاعل المباشر في الجملة المتوازنة فإن $-\Delta H$ هي حتماً انتالجي التفاعل المعاكس.



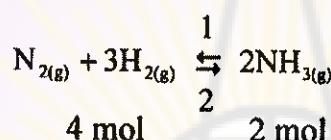
* التفاعل الما� للحرارة : لا ينلى حرارة بل إن حرارة الجملة (الطاقة الحرارية للجزيئات) تُنصل وتنهلك في قطع الروابط . ويتم تحويلها إلى طاقة رابط وإن الجملة تبرد في الجملة الماچة للحرارة .

إن التفاعل 1 ناشر للحرارة والتسخين يحرض التفاعل 2 الماصل للحرارة الذي يحرث H_2S أي التفاعل 2 ماصل للحرارة ويتم تحريضه بزيادة درجة الحرارة T . أما التفاعل 1 فيتم تحريضه بتحفيض درجة الحرارة T .

ثانياً: تأثير الضغط الكلي P

إذا ازداد الضغط الكلي لجملة فإن التوازن يتتطور باتجاه إنقصاص عدد المولات الغازية، وإذا انخفض الضغط الكلي فإن ذلك يؤدي إلى تحريض التفاعل الذي يزيد عدد المولات الغازية.

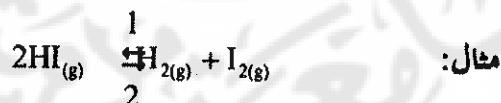
مثال: تصنيع الأمونياك:



إن الضغط العالي يحرض التفاعل 1 وهذا ما يتم فعلاً في الصناعة حيث يصنع الأمونياك بضغط عالٍ.

ثالثاً: تأثير التركيز (تأثير الضغوط المجزئية)

يتراوح التوازن باتجاه المركب المتشكل إذا خفض تركيزه (أو ضغطه الجزيئي) أو باتجاه احتفاء المركبات التي تزيد تركيزها.



للحظ أنه بامتصاص ثاني الهيدروجين فإننا نزيل التفاعل باتجاه اليمين (التفاعل 1).

الفصل الرابع

الحركة



٤- الحركة Kinetics

تعتبر سرعة حدوث العمليات شيئاً هاماً وأساسياً يخص كل إنسان يتعامل مع الدواء بدءاً من المُصنَّع ووصولاً إلى المريض.

إذ على المُصنَّع أن يثبت بوضوح أن الدواء أو الجرعة الدوائية التي يتحتها ثابتة بشكل كافٍ لتخزن فترة لا بأس بها دون أن تتبدل إلى مادة غير فعالة أو مادة سامة وعلى الصيدلي أن يكون على علم بحدى ثبات الأدوية التي يتداولة. وأخيراً على الطبيب والمريض أن يطمئنا إلى أن الدواء الموصوف سوف يصل إلى مكان تأثيره بتركيز كافٍ ليحدث التأثير الفعال المطلوب.

هناك عدد من المبادئ المتعلقة بسرعة حدوث هذه السلسلة من العمليات:

١- الثبات وعدم التنافس: إذ تؤدي سرعة حدوث العملية إلى فقد فعالية الدواء من خلال تفككه أو من خلال تحوله إلى شكل آخر أقل فعالية.

٢- الانحلال: النقطة الحامة هنا سرعة تحول الشكل الصلب للجرعة المأخوذة إلى شكل محلول جزيئي للدواء.

٣- عمليات الامتصاص، التوزع، الطرح والتي ترتبط بسرعة امتصاص الدواء في الجسم وبالسرعة التي يتم بها توزع الدواء في الجسم وكذلك بالسرعة التي يتم بها نزع الدواء من التوزع وتتضمن العمليات السابقة لعدة عوامل منها الاستقلاب، التخزين داخل أعضاء الجسم أو في النسيج الدهني، طرق الإطراح.

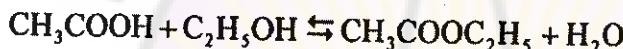
٤- مفعول الدواء على المستوى الجزيئي باستخدام نموذج مهياً لهذا الغرض.

في هذا الفصل سوف نستبعد عدداً من العوامل التي تتدخل في صيغة وثبات ووصف الدواء، وسوف نناقش بعض العوامل التي تعتبر هامة وهما علاقة بسرعة وآليات التفاعلات كالمحارة، التركيز، الحفازات..

٤-١-٤ سرعات ورتب التفاعلات

سرعة التفاعل:

تعطى سرعة التفاعل بالعلاقة $\pm \frac{dc}{dt}$ إذ توضح العلاقة السابقة تزايد + أو تناقص - تركيز C خلال فاصل زمني dt في تشكل محلات الايتيل وذلك بدءاً من الكحول الأيتيلي وحمض الخل



تحدد سرعة تقدم التفاعل بقياس تركيز حمض الخل، أو الابتانول ومع تقدم التفاعل يتناقص تركيز كل منهما بمقدار مكافحة تعطى سرعة تقدم التفاعل بالعلاقة

$$R_r = -\frac{d(\text{CH}_3\text{COOH})}{dt} = -\frac{d(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{dt} \quad (1)$$

يمكن أيضاً تعين سرعة التفاعل المعاكس وذلك بقياس تركيز خلال الايتيل أو تركيز الماء، وتعطى هذه العلاقة بالشكل التالي

$$R_r = -\frac{d(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)}{dt} = -\frac{d(\text{H}_2\text{O})}{dt} \quad (2)$$

وبعد لقانون فعل الكتلة فإن سرعة التفاعل الكيميائي تتناسب مع التركيز الجزيئي للمواد المتفاعلة مرفوعاً كلاً منها إلى قوة تعادل عدد الجزيئات الداخلة في التفاعل الأساسي.



نواتج

تكون سرعة هذا التفاعل:

$$\text{Rate} = -\frac{1}{a} \cdot \frac{d(A)}{dt}$$
$$= -\frac{1}{a} \cdot \frac{d(B)}{dt} = \dots = K(A)^a (B)^b \dots \quad (4)$$

حيث أن K ثابتة السرعة، وتعطى سرعة تناقص كل مكون من مكونات التفاعل بعدد الجزيئات المكافقة لكل نوع داخل في التفاعلات

4-2-1-4- رتبة التفاعل

يبدو واضحًا من قانون فعل الكتلة أننا يجب أن نحصل على خط مستقيم عندما تؤخذ سرعة التفاعل بدلالة تركيز المواد المتفاعلة مع رفع هذه التراكيز إلى القوى المناسبة.

تكون عندها الرتبة الإجمالية لتفاعل عبارة عن جموع القوى المرفوعة لتركيز المواد التي تدخل (أو تساهم) في خطية التفاعل (تفاعل خططي). وتكون الرتبة الجزيئية (مع مراعاة كل مادة متفاعلة) هي عبارة عن القوة التي يرفع لها تركيز كل مكون من مكونات التفاعل (المواد الدائحة في التفاعل).

ففي تفاعل حمض الخل والإيثانول تعطى سرعة التفاعل بالمعادلة

$$-\frac{d(\text{CH}_3\text{COOH})}{dt} = \frac{d(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{dt}$$
$$= K(\text{CH}_3\text{COOH})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \quad (5)$$

نلاحظ أن التفاعل السابق من الرتبة الأولى نسبة لحمض الخل ومن الرتبة الأولى كذلك نسبة للايتانول، ويصبح التفاعل بشكل إجمالي من الرتبة الثانية.

لنفرض أننا استخدمنا في التفاعل السابق حمض الخل كوسط محل (أي بتراكيز كبيرة) مع كميات قليلة نسبياً من الايتانول، فإن تركيز الايتانول سوف يتناقص مع تقدم التفاعل في حين أن تركيز حمض الخل الموجود أصلاً بكميات كبيرة سوف يكون عملياً غير متغير وفي هذه الحالة تكون مساهمة حمض الخل في علاقة السرعة متساوية وذلك ثبات تركيزه وتعطى عندها سرعة التفاعل بالعلاقة ثابتة

$$-\frac{d(C_2H_5OH)}{dt} = K^1(C_2H_5OH) \quad (6)$$

$$\text{حيث } K^1 = K(CH_3COOH)$$

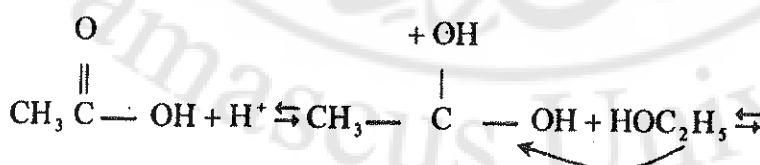
يكون التفاعل عندها من الرتبة شبه الأولى.

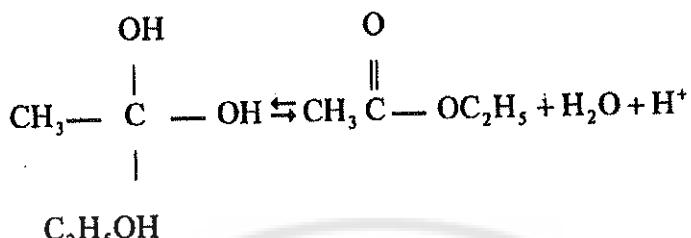
بشكل عام عندما يكون تركيز إحدى المواد المتفاعلة كبيراً جداً فإنه يمكن اعتبار تركيز هذه المادة ثابتاً عندها يأخذ التفاعل شبه رتبة إجمالية.

3-1-4- الجزيئية Molecularity

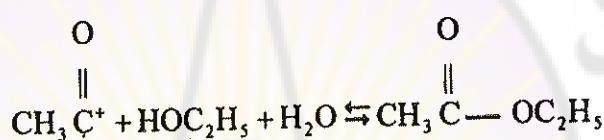
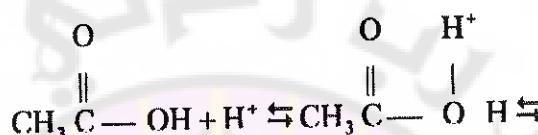
يمكن للتفاعلات التي تقبل الرتبة أن تحدث وفق مراحل متعددة، وبطرق مختلفة، هناك طريقتان مثلاً لاسترة الايتانول بحمض الخل وفق المخطط التالي

الطريق الأول





الطريق الثاني



يلاحظ أن كل مرحلة تكون عكوسية وأن كل مرحلة تمثل تفاعل منفصل، غالباً ما تخدم نواتج مرحلة ما تفاعل تالي وتحصل أخيراً على مواد غير فعالة نسبياً (غير متفاعلة معاً) والتي تشكل مجموعها نواتج بحمل التفاعل.

عند مناقشة آلية تفاعل ما يمكن التعبير عن كل مرحلة بمعادلات يكتب منها عدد الجزيئات الدخيلة في هذه المرحلة وتعتبر كل مرحلة بعد ذالها تفاعلاً أساسياً، وكما شاهدنا سابقاً فإن التفاعل المعقد هو عبارة عن سلسلة من التفاعلات الأساسية.

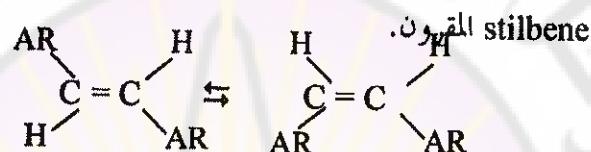
لذلك وما تقدم بحد أن رتبة تفاعل أساسى تعطى عدد الجزيئات المتفاعلة في المرحلة ومن المتعارف عليه أن تعتبر هذه الرتبة جزيئية التفاعل الأساسى.

ومن جهة أخرى إذا كانت بعض التفاعلات تجري على عدة مراحل فإن الجزيئية لا يمكن أن تستخدم للإشارة إلى قانون السرعة الملحوظة إذ لا يمكن لمراحل

أولى أن تشتمل على جزيئتين في حين أن المرحلة الثانية تشتمل على جزيئة واحدة. ينبع عن ما تقدم أن الرتبة والجزيئية تتطابقان فقط في التفاعلات الأساسية، وهذا التطابق لا يحصل دائمًا إذ يحدث في بعض حالات تفاعلات الغازات أن تكون الرتبة والجزيئية مختلفتين حتى في مراحل التفاعل الأساسية.

أ- التفاعلات أحادية الجزيئية Monomolecular

تفاعل تماكب isomerization أو تحول مركب stilbene المفروق إلى



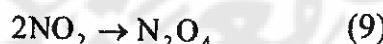
يكتب التفاعل السابق على الشكل

$$A \xrightarrow{\text{Products}} \text{Products} \quad (7)$$

وتكون سرعة هذا التفاعل

$$-\frac{dA}{dt} = KA \dots\dots\dots\dots\dots \quad (8)$$

ب- التفاعلات ثنائية الجزيئية: يوجد نمطان لهذه التفاعلات فاما أن تكون الجزيئتان متماثلتين أو مختلفتين كما في الأمثلة التالية

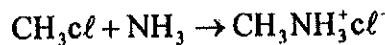


$$\text{Products} \rightarrow \text{Products}$$

وتكون سرعة التفاعل

$$-\frac{dA}{dt} = KA^2 \quad (10)$$

ولذا كان لدينا من جهة أخرى:



يمكتب التفاعل السابق كما يلي:

$$(11) \quad \text{A} + \text{B} \rightarrow \text{Products}$$

وتكون سرعة التفاعل

$$-\frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} = K_{AB} \quad (12)$$

[حيث تمثل A و B كلاً من CH_3Cl و NH_3 على التوالي].

تبقي التفاعلات الثلاثية أو الأكثر من الثلاثية نادرة الحدوث ذلك لأن هذا النمط من التفاعلات يتطلب لقاء متزامن في نفس المكان لثلاث جزيئات أو أكثر. وإن هذا التفاعل، حتى ولو حدث في حال حدوثه فسوف يكون نتيجة لقاءات ثنائية متعاقبة ...!

4-1-4- ثابتة السرعة النوعية Specific Rate Constant

إن ثابتة السرعة K التي تظهر في قانون السرعة ترتبط بشكل أساسى بالتفاعل الأساسي ذو المرحلة الواحدة elementary وتدعى ثابتة السرعة النوعية لهذا التفاعل، وإن أي تغير في شروط التفاعل (حرارة، محل، تغيير بسيط في مواد التفاعل، ...) سوف يقود إلى قيمة مختلفة لهذه الثابتة.

أما من الناحية التجريبية فإن التغير في ثابتة السرعة النوعية يتوافق مع ميل الخط البياني [الناتج من معادلة السرعة]

تكون تغيرات ثابتة السرعة النوعية ذات دلالة فيزيائية كبيرة الأهمية. إذ أنها تعكس تغيرات على المستوى الجزيئي وينتزع ذلك بالطبع عن التغير في شروط التفاعل (سوف نناقش هذا الموضوع في فقرة لاحقة).

إن ثوابت السرعة التي يمكن اشتقاها من تفاعل ما يشتمل على عدد من المراحل ذات الجزيئية المتعددة هي توابع لثوابت السرعة النوعية لكل مرحلة وإن أي تغير في طبيعة المرحلة سواء كان هذا التغير ناتج عن شروط التفاعل أو عن تغير في خواص الجزيئات الدائمة في التفاعل سوف يقود إلى تغير في ثابتة السرعة الإجمالية للتفاعل.

4-5- وحدات ثوابت السرعة الأساسية

Units of the basic rate constants

للحصول على وحدات ثوابت السرعة التي تظهر في قوانين السرعة من الرتبة صفر، واحد، اثنين، سوف نكتب معادلات السرعة بطريقة تظهر الوحدات:

$$K = -\frac{dA}{dt} = \frac{\text{moles/liter}}{\text{second}} \quad \text{تفاعل الرتبة صفر}$$

$$K = \frac{\text{moles}}{\text{liter.second}} = \text{moles.liter}^{-1}.\text{second}^{-1}$$

جزيئية. لتر⁻¹. ثانية⁻¹

$$K = -\frac{dA}{dt} \frac{1}{A} = \frac{\text{moles/liter}}{\text{second.moles/liter}} = \frac{1}{\text{second}} = \text{second}^{-1} \quad \text{تفاعل الرتبة الأولى}$$

$$= \frac{\text{moles/liter}}{\text{second.moles/liter}} = \frac{1}{\text{second}} = \text{second}^{-1}$$

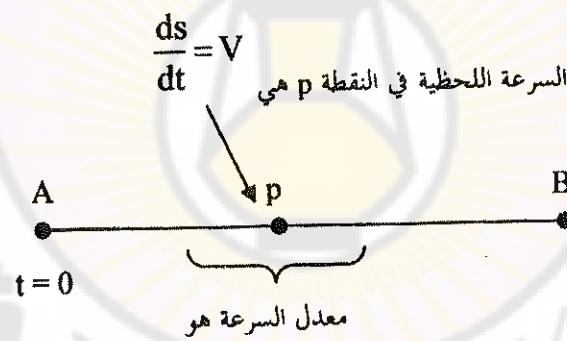
$$K = -\frac{dA}{dt} \frac{1}{A^2} = \frac{\text{moles/liter}}{\text{second.moles}^2/\text{liter}^2} = \frac{1}{\text{second}^2} = \text{second}^{-2} \quad \text{تفاعل الرتبة الثانية}$$

$$= \frac{\text{moles/liter}}{\text{second}(\text{moles/liter})^2} = \frac{\text{liter}}{\text{moles.second}} = \text{liter.second}^{-1}.\text{moles}^{-1}$$

ومن الواضح أنه يمكن استبدال الوحدات moles/liter بأي واحدة أخرى، مثل الضغط الجوي. وذلك للحصول على وحدات ثابتة السرعة.

٤-١-٦- المعالجة الرياضية للسرعات

عندما نمثل قوانين السرعة بلغة الحسابات والأرقام فإن الأمر قد يخاطط على الطلاب وقد يجعلون صعوبة في فهمه لذلك سوف نحاول عرض الموضوع بشكل عملي وذلك بغية فهم تجرب وثبات الدواء. غير أنه قبل البدء بالتحدث عن تفاعلات الرتبة صفر، واحد،ثنين سوف نأخذ المثال التالي:



$$\frac{\Delta S}{\Delta t} = V_{\text{average}}$$

تبيّن بياني للسرعة الوسطية والمحظية لسيارة تسلق بين مدینین A و B

لنفرض سيارة تطلق في الزمن $t=0$ من المدينة A باتجاه المدينة B، ولنفرض أن المسافة بين المدينتين 160 كيلومتر، ولنفرض أن السائق يستغرق 4 ساعات لقطع المسافة، فإن معدل السرعة يكون 40 km/sa ، وبشكل عام ومن أجل أي مسافة ΔS ضمن فاصل زمني Δt يكون معدل السرعة هو:

$$\frac{\Delta S}{\Delta t} = V \quad (13)$$

[إذا كانت سرعة السيارة منتظمة 40 km/sa فإن المعادلة (13) سوف تسمح لنا بحساب المسافة في أي لحظة]

عندما تكون السرعة ثابتة فإن المسألة تعالج بنفس الطريقة الجبرية، غير أن سرعة السيارة بشكل عام غير متتجانسة وعليها العودة إلى الحساب لمعرفة السرعة في لحظة ما.

يمكن الحصول على التغير اللحظي للمسافة مع الزمن وذلك بأخذ حدود التغير ΔS عندما تقترب Δt من الصفر ويمكن أن تكتب

$$\frac{dS}{dt} = V \quad (14)$$

ولكي نفهم معنى تفاعلات الرتبة صفر والرتبة الأولى دعونا نستعرض الحالتين التاليتين:

- ١ - إذا اعتبرنا أن S تمثل المسافة الواجب قطعها، فإن المسافة المقطوعة في أي وقت والمعبر عنها بالمعادلة (14) تصبح كما يلي:

$$-\frac{dS}{dt} = V \quad (15)$$

تفيد إشارة الناقص في توضيع أن المسافة المتبقية تتناقص كلما استمرت السيارة بالاتجاه نحو هدفها B. كما أن إشارة الناقص تعطينا حرية تعريف السرعة إما بالمسافة

المخطأة أو بالمسافة المقطوعة. وإن هذه الطريقة بالتعبير تستخدم بالتواري للدلالة على الحالات التي نواجهها في حركة التفاعلات حيث يتناقص تركيز المواد المتفاعلة مع الزمن.

وللحصول على المسافة المتبقية في أي لحظة يمكن متكاملة المعادلة (15) مع تحديد حدود $S=SO$ عند $t=0$ و $S=S$ عند الزمن t نحصل عنها على

$$-\int_{S_0}^S ds = V \int_0^t dt$$

$$S - S_0 = -vt$$

وبعد التكامل

$$S = S_0 - vt \quad (16)$$

ومن ملاحظة المعادلة (16) نجد أن مخطط S بدلالة t يعطي خطأً مستقيماً مع ميل سالب $-V$ - ويقطع مع محور S في S_0 . فإذا كانت المسافة الكلية الواجب قطعها هي 160 كيلومتر وكانت السيارة تسير بسرعة ثابتة V مقدارها 40 كم/سا فإن المسافة المتبقية بعد الحصول عليها فوراً بعد التبديل في المعادلة (16)

$$S = 160 - (40 \times 3) = 40 \text{ Km}$$

يدعى الزمن $\frac{1}{2} t$ اللازم للسيارة لقطع نصف المسافة $S_0/2$ بنصف الفترة ويمكن الحصول عليه باستبدال $S \rightarrow S_0/2$ في المعادلة (16) فينتج:

$$\frac{S_0}{2} - S_0 = -Vt$$

$$t = \frac{\frac{1}{2}S_0}{V}$$

ونصف الفترة للمثال السابق هي:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{80}{40} = 2 \text{ hr}$$

إن المثال السابق عن السيارة التي تسير بسرعة ثابتة خلال اليوم يشابه الشروط الموجودة في تفاعل الرتبة صفر.

٢- في الحالة الثانية:

لنفرض أن السيارة تقطع المسافة بين المدينتين A و B بسرعة لحظية غير ثابتة ومتناسبة مع المسافة S المتبقية في أي لحظة، ولإعطاء المسألة صفة أكثر واقعية لنفرض أنه مع الاقراب من المدينة تزداد كثافة حركة السير مما يعيق ويطيئ من حركة السيارة، لذا فإنه كلما تقدمت السيارة باتجاه المدينة B كلما تناقصت سرعتها أي يعني آخر أن السرعة تتناقص كلما تناقصت المسافة المتبقية للوصول إلى B وذلك وفق

العلاقة

$$-\frac{dS}{dt} = KS \quad (18)$$

$$-\frac{dS/dt}{S} = K \quad (19)$$

يلاحظ من العلاقة (18) أن السرعة بعد ذاكها ليست ثابتة وإن العلاقة (19) توضح أن السرعة في واحدة المسافة تبقى ثابتة وتتساوي K. وباستبعاد المتغيرات وبالتالي ضمن حدود S=S_0 في الزمن t=0 و S=S في الزمن t=t نجد أن:

$$-\int_{S_0}^S \frac{dS}{S} = K \int_0^t dt$$

$$\begin{aligned}
 (-\ln S) - (-\ln S_0) &= Kt \\
 \ln S &= \ln S_0 - Kt \\
 \log S &= \log S_0 - \frac{Kt}{2.303} \quad (20)
 \end{aligned}$$

يُنبع من العلاقة (20) خط مستقيم وذلك برسم $\log S$ بدلاً t يكون ميله $-K/2.303$. ونقطة تقاطعه مع المحور S هي $\log S_0$ وكما يبدو من المعادلة (19) فإن ثابتة السرعة هي زمن سرعة تناقص S في واحدة المسافة. وهي لا تعادل السرعة كما هو الحال في الحالة السابقة.

$$\frac{Km/hr}{Km} = \frac{1}{hr} = hr^{-1}$$

إذا كانت المسافة المتبقية بعد الساعة الأولى هي 142 كيلومتر فإنه يمكن حساب ثابتة السرعة K من المعادلة (20) بكتابتها على الشكل التالي:

(21)

$$\begin{aligned}
 K &= \frac{2.303}{t} \log \frac{S_0}{S} \\
 K &= \frac{2.303}{1} \log \frac{160}{142} \\
 K &= 0.119 hr^{-1}
 \end{aligned}$$

يمكن لنا استخدام الثابتة K في المعادلة (20) وذلك لحساب المسافة S المتبقية بعد فترة محددة من الزمن فمثلاً بعد 3 ساعات تكون المسافة المتبقية هي S :

$$\begin{aligned}
 \log S &= \log(160) - \frac{0.119 \times 3}{2.303} \\
 S &= 112 Km
 \end{aligned}$$

أي أنه يتم تغطية 48 كيلومتر فقط خلال الساعات الثلاث الأولى ويكون معدل السرعة عندها:

$$\frac{48}{3} = 16 \text{ Km/hr}$$

وباستخدام المعادلة (20) نجد أن الحالة تختلف عن الحالة الأولى وأن المسافة إلى نصف المسافة المتبقية بعد ساعتين ليست نصف المسافة المتبقية بعد ساعة ذلك لأن السرعة تتناقص بشكل لوغاريمي.

وللحصول على متوسط الفترة يحسب الزمن اللازم لإنفصال المسافة إلى نصف المسافة الأصلية. مثال: إذا كانت المسافة 160 كم فإنه للوصول إلى 80 كم يمكن كتابة العلاقة (21) بالشكل التالي:

$$\begin{aligned} t_{\frac{1}{2}} &= \frac{2.303}{K} \log \frac{S_0}{\frac{1}{2} S_0} \\ t_{\frac{1}{2}} &= \frac{2.303}{K} \log 2 \\ t_{\frac{1}{2}} &= \frac{0.693}{K} \end{aligned} \quad \text{يتبع (22)}$$

ويكون نصف الزمن بالنسبة للمثال السابق:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{0.119} = 5.8 \approx 6 \text{ hr}$$

من الملاحظ إذاً أن السيارة تحتاج إلى ما يقارب ست ساعات لقطع نصف المسافة أي 80 كم، يكون خلالها معدل السرعة في الساعة الأولى $= [1/(160-142)]$ [18 Km/hr] ويكون معدل السرعة خلال الساعات الثلاث الأولى $= [3/(160-112)]$ [16 Km/hr] أما معدل السرعة خلال الساعات الست الأولى فيكون $\frac{80}{6} \approx 13 \text{ Km/hr}$ من الملاحظ إذاً أن السرعة أكبر في بداية الرحلة وتتناقص مع تقدم السيارة واقترابها من الوصول إلى غايتها.

إن الحالة السابقة للسيارة تمثل تفاعلات الرتبة الأولى، وإن السرعة اللحظية لها تتناسب مع التركيز المتبقى في أي لحظة.

تدعى المعادلة التي تعبّر عن هذه الحقيقة بقانون النمو العضوي، فمثلاً في أي تكاثر جرثومي لمستعمرات تكون سرعة التضاعف (أو التكاثر) متناسبة مع عدد الجراثيم الموجودة في أي لحظة.

إن مقارنة بين فترات نصف العمر لتفاعلات الرتبة صفر والرتبة الأولى سوف تقدم لنا فوائد أكبر لهذين النمطين من السرعة. يكون نصف العمر في الحالة الأولى 2 ساعة، أي أن السيارة تقطع في ساعتين نصف المسافة الكلية $\frac{160}{2} = 80\text{Km}$ وتقطع في نصف هذا الزمن أي في ساعة واحدة $\frac{80}{2} = 40\text{Km}$. في حين أنها تقطع في ضعف هذا الزمن أي في 4 ساعات كامل الرحلة أي 160Km. إن هذه الخطية لا توجد أساساً في تفاعلات الرتبة الأولى والتي تكون فيها سرعة السيارة في أي لحظة تابع للمسافة المتبقية والتي لم تقطعها بعد، يكون نصف العمر في الحالة الثانية 6 ساعات وفي نصف هذا الزمن أي بعد 3 ساعات من الانطلاق تكون سرعة السيارة أكبر من سرعتها بعد 6 ساعات وتكون قد قطعت 48 كيلومتر خلال الساعات الثلاث الأولى إضافة إلى 40 كيلو متر خلال الساعات الثلاث التالية.

إن السؤال المطروح ما هو الزمن اللازم لكي تصل السيارة في الحالة الثانية إلى غايتها أي إلى المدينة B.

بحلaf الحالة الأولى فإن السيارة لن تصل في ضعف الزمن اللازم لقطع المسافة أي في 12 ساعة ذلك لأن السرعة تتناقص بشكل ثابت، وإن السيارة سوف تقطع في الساعات الست التالية نصف المسافة المتبقية أي $\frac{40}{2} = 20\text{Km}$ وهكذا يستمر الأمر

والنتيجة: أن السيارة سوف تصل نظرياً إلى المدينة B فقط بعد مدة زمنية لا مائية غير محددة، وبمعنى آخر نظرياً لن تصل السيارة أبداً إلى المدينة B.

وبتبع المعادلة (22) فإن نصف الفترة لا تبع للمسافة الأساسية الواجب احتيازها، وتعتبر السيارة كجسم يقطع نصف المسافة البدئية 160Km ليذهب إلى نصف المسافة النهائية 20Km وهكذا من أجل إتمام الرحلة! مثل "الكرة النطاطة" والتي تقطع في كل مرة نصف ارتفاع المرة السابقة فهي تطرح علينا نفس المشكلة أو نفس السؤال متى سوف تتوقف عن "النط".

ما سبق يحدد أن رتبة التفاعل يشار إليها بحمله من التحارب العملية مع اشتقاء لمعادلة السرعة وتكون الرتبة تبعاً لذلك إما خاضعة أو غير خاضعة لجزئية التفاعل المدروساً.

2-4- تفاعلات الرتبة صفر

وجد الباحثان¹ Garrett و Carper أن فقدان اللون في مركب عديد الكبريت (تناقص الامتصاص الضوئي بطول موجة 500 نانومتر) يتبع إلى رتبة الصفر، وللتعمير عن سرعة تغيير الامتصاص مع الزمن نكتب العلاقة التالية:

$$-\frac{dA}{dt} = K_0 \quad (23)$$

تفيد إشارة الناقص في توضيع أن الامتصاص Absorbance يتناقص أي أن اللون يبيه وإن سرعة هتان اللون ثابتة وغير متعلقة بتركيز اللون المستخدم وتكامل العلاقة السابقة بين الامتصاص البدئي A_0 الذي يوافق اللون الأصلي للمحلول المحضر في الزمن $t=0$ مع الامتصاص A_t بعد t ساعة.

$$\int_{A_0}^{A_t} dA = -K_0 \int_0^t dt$$

$$A_t - A_0 = -K_0 t$$

$$A_t = A_0 - Kt \quad (24)$$

يكتب عادة التركيز البدئي الموافق لـ A_0 على شكل a والتركيز المتبقى في الزمن t على شكل c.

إذا عبرنا عن العلاقة الخطية برسم C على المحور العمودي مقابل t على المحور الأفقي فإن K_0 توافق إلى ميل الخط. وفي الشكل (6-14) نلاحظ الخط الذي يمثل الرتبة صفر كما يمكن مقارنته مع الخطوط التي تمثل الرتبة الأولى والثانية.

لقد حصل Carper و Garrette على قيمة لـ K تعادل 0.00082 وذلك لتناقص الامتصاص في الساعة بدرجة حرارة 60°C. مما يعني أن اللون يهت بسرعة ثابتة وبعزل عن التركيز.

إن نصف الفترة أو العمر النصفي كما يدعى عادة هو الزمن اللازم لاختفاء نصف المادة أي أنه الزمن الذي تتناقص فيه a لتصبح متساوية لـ $\frac{1}{2}a$ وفي مثالنا السابق فإن $A_0 = 0.470$ تصبح $\frac{1}{2}A_0 = 0.235$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\frac{1}{2}A_0}{K_0} = \frac{0.235}{8.2 \times 10^{-4}} = 2.9 \times 10^2 \text{ hr}$$

المعلمات حر كية الرتبة صفر الظاهرية:

تعتبر المعلمات نمطاً آخرًا من حالة التفاعلات ذات الرتبة صفر إذ أن تركيز محلول يعتمد على درجة انحلال الدواء، لذلك فإن تفكك جزء من الدواء وتغوله من شكله المعلق إلى شكله الم محل سوف يؤدي إلى بقاء تركيز الدواء ثابتاً في محلول. وإن

هذا التركيز يبقى في حالة توازن ضمن شروط معينة (عمل معين، درجة حرارة) ومن الجدير بالذكر الإشارة إلى أن كمية الدواء تبقى ثابتة في المحلول بالرغم من تفككه وتخرقه مع الزمن وذلك لأن الدواء الصلب المعلق في المحلول يعمل عمل الخزان أو المستودع المسؤول عن هذا الثبات.

إن معادلة أي محلول لا يحوي على خزان الأدوية المعاوض هي من الرتبة الأولى ويعبر عنها بالمعادلة

$$-\frac{d[A]}{dt} = K[A]$$

تمثل $[A]$ تركيز الدواء غير المتفكك في الزمن t أما K فتمثل ثابتة السرعة من الرتبة الأولى، وعندما نجعل تركيز $[A]$ ثابتاً كما هو الحال في المعلق يمكن لنا أن نكتب

$$K[A] = K_0 \quad (25)$$

ويصبح قانون السرعة للرتبة الأولى مساوياً إلى:

$$-\frac{d[A]}{dt} = K_0 \quad (26)$$

من الواضح أن المعادلة (26) تمثل معادلة ذات رتبة صفر. وهي معادلة من الرتبة صفر ظاهرياً، ذلك لأن معلق الأدوية يشكل خزانًا يزود محلول بتركيز ثابت من الدواء، وعندما تحول كافة الجزيئات المعلقة في المحلول إلى جزيئات منحللة عندما تحول الجملة إلى تفاعل من الرتبة الأولى.

المثال الأول:

وصفة لتحضير أسيرين سائل يحتوي على $325\text{mg}/5\text{ml}$ أو $6.5\text{g}/100\text{ml}$. علماً أن الخلال الأسيرين بدرجة حرارة 25°C يعادل $0.33\text{g}/100\text{ml}$ ، الشكل

الصيدلاني عبارة عن معلق متجلانس ذي $pH=6$ ذو ثابتة سرعة تفاعل من الرتبة الأولى (تخترب الأسريرين) تعادل $4.5 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$

احسب ثابتة سرعة التفاعل من الرتبة صفر، حدد عمر السائل (المعلق) الموصوف مع افتراض أنه سوف يتبقى 90% من التركيز البديهي (أو يخترب 10%) وذلك بدرجة حرارة 25°C.

الجواب: [تركيز الأسريرين في المحلول]

من المعادلة (25) نكتب

$$K_0 = (4.5 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}) \times (0.33 \text{ g}/100 \text{ ml})$$

$$K_0 = 1.5 \times 10^{-6}$$

$$* t_{90} = \frac{0.10[A]_0}{K_0} = \frac{(0.10)(6.5 \text{ g}/100 \text{ ml})}{1.5 \times 10^{-6} \text{ g}/100 \text{ ml sec}^{-1}}$$

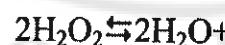
$$= 4.3 \times 10^5 \text{ sec} = 5.0 \text{ days} \quad \text{أيام}$$

* تم الحصول على المعادلة t_{90} بعد استبدال $A \rightarrow 0.9[A]_0$ في معادلة الرتبة

$$A = [A_0] - K_0 t \quad \text{صفر}$$

3-4- تفاعلات الرتبة الأولى

لاحظ Harned في عام 1918 أن سرعة تفكك الماء الأكسجيني المحفز — M من KI تتناسب في أي لحظة مع تركيز الماء الأوكسجيني المتبقى في وسط التفاعل.



ويبين الجدول (1-4) المعلومات المتعلقة بهذا التفاعل، كما يلاحظ من معادلة التفاعل ظهور جزيئتين من الماء الأكسجيني وأن التفاعل من الرتبة الأولى وأن معادلة السرعة تكتب على الشكل:

$$-\frac{dc}{dt} = KC \quad (27)$$

حيث أن C مثل تركيز الماء الأكسجيني المتبقى غير المتفكك في الزمن t وتمثل K ثابتة سرعة من الرتبة الأولى ويعكمالة المعادلة (27) بين C_0 في الزمن $t=0$ والتركيز

$$\int_{C_0}^C \frac{dc}{C} = -K \int_0^t dt \quad C \text{ في زمن لاحق } t \text{ يتبع}$$

$$\ln C - \ln C_0 = K(t - 0)$$

$$\ln C = \ln C_0 - Kt \quad (28)$$

الزمن بالدقائق	$a-x$	$K(\text{min}^{-1})$
0	57.90	-
5	50.40	0.0278
10	43.90	0.0277
25	29.10	0.0275
45	16.70	0.0276
65	9.60	0.0276
∞	0	-

جدول (1-4) تفكك الماء الأكسجيني بدرجة 25°C في محلول مالي بحري 0.02 مول من KI

H.S.Hamed,J.Am.Chem.SOC.40,1462,1918

وبالتحويل إلى اللوغاريتم العشري

$$\log C = \log C_0 - Kt/2.303 \quad (29)$$

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{C_0}{C} \quad (30)$$

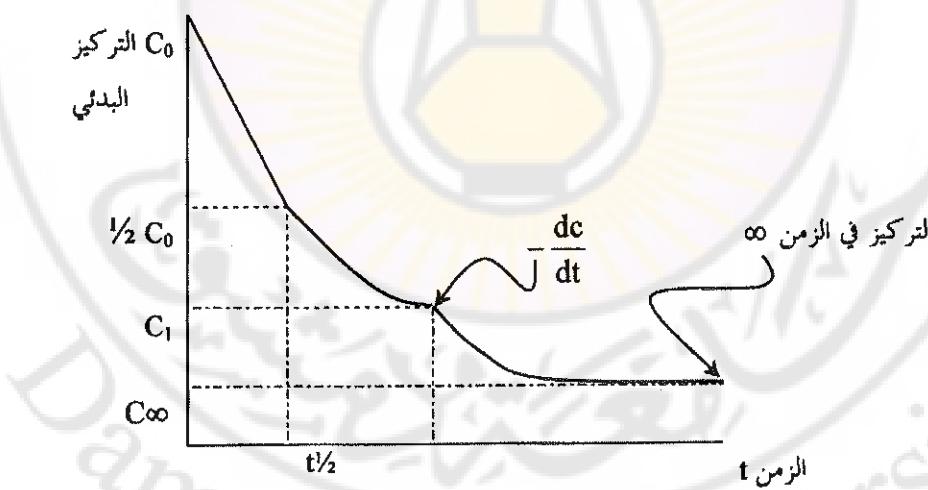
إذا أردنا التعبير عن المعادلات (28) و (29) بشكل أسي (قوة)

نكتب:

$$C = C_0 e^{-Kt} \quad (31)$$

$$C = C_0 e^{10-Kt/2.303} \quad (32)$$

إن المعادلات (31) و(32) تعبر عن حقيقة تفاعلات الرتبة الأولى إذ يتناقص التركيز بشكل أسي مع الزمن، كما هو ملاحظ في الشكل (4-2). حيث يبدأ التركيز بـ C_0 ويتناقص مع الزمن كما أن هذا التناقص يتباطئ تدريجياً مع الزمن ويقترب من قيمة نهائية C_∞ في زمن لاهائي.



[شكل (4-2) ت Decay الماء مع الزمن بدلاالة C_0 و C_∞ و $\frac{1}{2} C_0$ وإن وسرعة تناقص التركيز مع الزمن $-dc/dt$ - أي تركيز مثل C_1 يمكن الحصول عليها من الخلط البصري.]

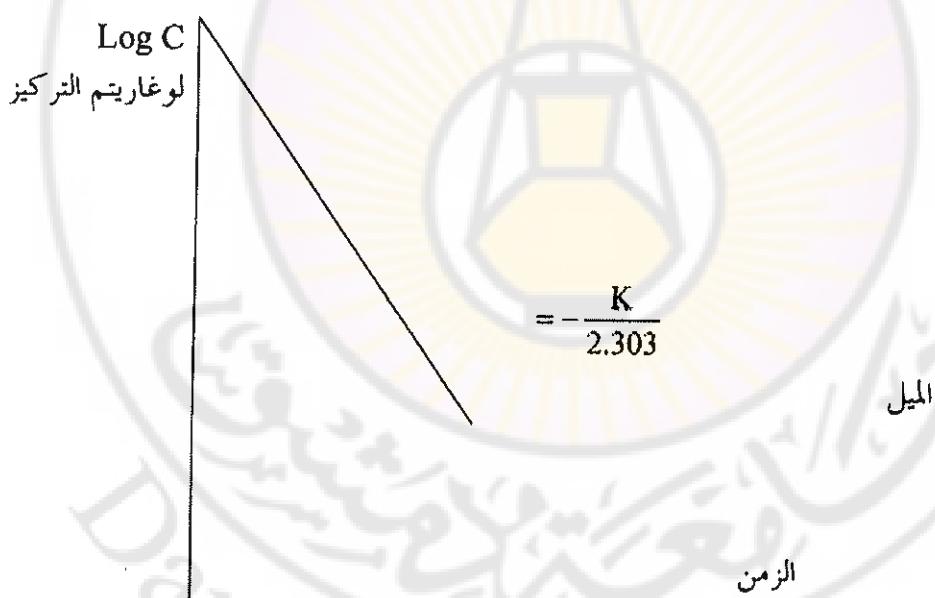
غالباً ما تكتب المعادلة (30) بالشكل التالي

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x} \quad (33)$$

حيث يحل الرمز a مكان C_0 وتمثل x الناقص الماصل خلال الزمن t وتكون

$$C = (a-x)$$

يمكن تمثيل ثابت السرعة النوعية الموجودة في الجدول 1-14 والتي تم حساحتها باستخدام المعادلة (33) بخط بياني بأخذ لوغاريتم التركيز على محور العينات مقابل الزمن على محور السينات كما في الشكل (4-3). إن العلاقة الخطية رقم (29) توضح أن ميل الخط هو $K/2.303$ - ومنها حصلنا على ثابتة السرعة



شكل (4-3) خط مستقيم $\log C$ اتجاه الزمن لتفاعل من الوبية الأولى.

إذا حصلنا على خط مستقيم فإن ذلك يشير إلى أن التفاعل من الرتبة الأولى
 (وسوف نناقش اختبار رتبة التفاعل لاحقاً)

بعد تحديد ثابتة السرعة فإنه يمكن لنا الحصول على تركيز مكونات التفاعل في أي لحظة كما سنرى في الأمثلة التالية:

مثال 2:

يمكن متابعة تفكك الماء الأكسجيني وذلك عن طريق قياس حجم الأكسجين المتحرر في ستالة خاصة لقياس حجم الغاز، لنفرض أن تركيز الماء الأكسجيني المتبقى بعد 65 دقيقة معبر عنه بحجم الغاز بـ المليلتر كان 9.60 وذلك انطلاقاً من تركيز بدئي يعادل إلى 57.90

المطلوب:

$$K = \frac{2.303}{65} \log \frac{57.90}{9.60} = 0.0277 \text{ min}^{-1} \quad \text{--- (أ)}$$

$$0.0277 = \frac{2.303}{25} \log \frac{57.90}{C} \quad \text{--- (ب)}$$

$$C = 29.01$$

مثال 3:

يجوي محلول دوائي 500 وحدة / مل عند التحضير، تم تحليله بعد 40 يوم فوجد أنه يحتوي على 300 وحدة / مل فإذا افترضنا أن التحرب هو من الرتبة الأولى ففي أي وقت سوف يتighb نصف التركيز الأساسي

$$(a) \quad K = \frac{2.303}{40} \log \frac{500}{300} = 0.0128 \text{ d}^{-1} \quad \text{يوم --- (أ)}$$

$$(b) \quad t = \frac{2.303}{0.0128} \log \frac{500}{250} = 54.3 \quad \text{days} \quad \text{أيام}$$

وهو يقابل العمر النصفي $t_{1/2}$.

العمر النصفي:

تدعى الفترة اللازمة لدواء ليتفكك إلى نصف تركيزه البدئي بالعمر النصفي وهي كما ورد في المثال الثاني تمثل تفاعل من الرتبة الثانية يحسب بالمعادلة

$$t_{1/2} = \frac{2.303}{K} \log \frac{500}{250} = \frac{2.303}{K} \log 2$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{K} \quad (34)$$

إن المعادلة (34) متطابقة تماماً مع المعادلة (22) التي تمثل الزمن اللازم للسيارة لكي تقطع نصف المسافة. نلاحظ في المثال 2 أن 250 وحدة/مل من الدواء تفكك في الأيام الأولى 54.3 وذلك بغض النظر عن كمية الدواء التي سوف تفكك، أما في الأيام الـ 54.3 التالية فسوف يتفكك نصف الكمية المتبقية أي 125 وحدة/مل. وفي العمر النصفي الثالث سوف يتفكك 62.5 وحدة/مل وهكذا ... يستمر التفكك على هذا النسق.

على الطالب أن يدرك الآن لماذا استخدمنا مفهوم العمر النصفي بدلاً من الزمن اللازم لتفكك كامل الدواء. إذ أنه باستثناء تفاعل الرتبة صفر فإن التفاعل يستغرق زمناً لا يهائياً لتفكك بالكامل، كما هو موضح بالشكل (4-2)، إضافة إلى أن الزمن اللازم لكتامل التفكك غير معروف كما أنه ليس ذا معنى. لذلك فإن العمر النصفي أو أي فترة عمر جزئية (محددة) تكون أكثر مرونة (إرضاء) للتعبير عن سرعات التفاعل.

قد ييدي نفس الدواء رب تفكك مختلفة وذلك تحت شروط مختلفة، فمثلاً يتخرب الماء الأكسجيني بوجود شوارد اليد بتفاعل من الرتبة الأولى، غير أنها وجدنا أن المحاليل المركزة من الماء الأكسجيني والمشببة بعدة عوامل يمكن أن تصبح من الرتبة صفر، وعندها يصبح تفاعل التفكك مستقل عن التركيز، أي أن التفاعل يمكن أن يحدث بكل بساطة نتيجة الاحتكاك بمدران الوعاء أو بتأثير بعض العوامل المحيطة الأخرى.

4-4. تفاعلات الرتبة الثانية

يعبر عادة عن سرعات التفاعلات ثنائية الجزيئية بمعادلة الرتبة الثانية



عندما تعتمد سرعة التفاعل على التركيز من A و B مع رفع كل منها إلى القوة الأولى فقط، تكون عندها سرعة تفكك A معادلة لسرعة تفكك B وكلاهما يتتناسب مع جداء المواد المتفاعلة.

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = K[A][B] \quad (35)$$

وإذا كان a و b يمثلان التركيز البدئي لـ A و B وكان x تركيز كل نوع متفاعل في الزمن t فيمكن عندها أن نكتب قانون السرعة

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)(b-x) \quad (36)$$

مثل سرعة التفاعل، في حين أن $(a - x)$ و $(b - x)$ تمثل تراكيز كل من A و B في الزمن t. وعندما يكون في الحالة الخاصة تركيز كل من A و B متساو

$b =$ تصبح المعادلة

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x)^2 \quad (37)$$

مكاملة المعادلة (37) باستخدام الشروط $x = 0$ عندما $t = 0$ و $x = x_0$ عندما $t = t_0$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} = K \int_0^{t_0} dt$$

$$\left(\frac{1}{a-x}\right) - \left(\frac{1}{a-0}\right) = Kt_0$$

$$\frac{x}{a(a-x)} = Kt_0 \quad (38)$$

$$K = \frac{1}{at_0} \left(\frac{x}{a-x}\right) \quad (39)$$

وعندما لا تكون A و B متساويتان كما هو الحال في المعادلة العامة فإن

مكاملة المعادلة (36) تؤدي إلى:

$$\frac{2.303}{a-b} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = Kt \quad (40)$$

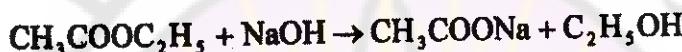
$$K = \frac{2.303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (41)$$

يتضح من المعادلة (38) أنه برسم $x/a(a-x)$ بدلاً من t سوف نحصل على خط مستقيم إذا كان التفاعل من الرتبة الثانية، ميل الخط هو K، وعندما لا تكون التراكيز البدئية a و b متساوية فإن الخط المرسوم $\log b(a-x)/a(b-x)$ بدلاً من

سوف يكون مستقيماً ميله $K/2.303 = b - a$ ومنه يمكن الحصول على قيمة K . يتضح من المعادلات (39) أو (41) أن وحدات الثابتة K لتفاعل من الرتبة الثابتة هي $1/(mole/liter)^2 \times 1/sec$ أي يمكن أن تكتب بشكل $liter/mole \cdot sec$ أو بشكل $liter \cdot mole^{-1} \cdot sec^{-1}$

الحال 4:

فحص walker⁽³⁾ تفاعل تصبغ الأتيل استيارات بدرجة حرارة 25°C



علماً أن التركيز البدئي لكل من الأتيل استيارات، هيدروكسيد الصوديوم هو 0.01000M وأن تغير التركيز x للصوديوم خلال 20 دقيقة كان 0.00566 mole/liter في حين أن

$$(a - x) = 0.01000 - 0.00566 = 0.00434$$

احسب: آ - ثابتة السرعة

ب - العمر النصفي لتفاعل.

آ - باستخدام المعادلة (39) نجد:

$$K = \frac{1}{0.01 \times 20} \frac{0.00566}{0.00434} \\ = 6.52 \text{ liter} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

ب - العمر النصفي لتفاعل من الرتبة الثانية:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{aK}$$

يمكن حسابه عندما يكون التركيز البدئي للمواد المتفاعلة متساوياً كما في المثال

الحالى:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{0.01 \times 6.52} = 15.3 \text{ min}$$

٥-٤. تعيين الرتبة

يمكن تعين رتبة التفاعل بعدة طرق

١ - طريقة الإضافة: يمكن إضافة المعلومات المتجمعة في الدراسة الحركية عن طريق مكاملة المعادلات التي تصف مختلف الرتب وعندما نجد المعادلة التي تبقى معها K ثابتة خلال حدود التجربة فإن التفاعل يعتبر من هذه الرتبة.

٢ - الطريقة البيانية: يمكن وضع المعلومات على شكل بياني كما في الشكل (14-3) كما يمكن أن تستخدم للتأكد من الرتبة. إذا نتج خط مستقيم عندما نمثل التركيز بدالة الزمن t فإن التفاعل يكون من الرتبة صفر. يكون التفاعل من الرتبة الأولى إذا كان $\log(a-x)$ بدالة t على شكل خط مستقيم ويكون التفاعل من الرتبة الثانية إذا كان $(x-a)^{-1}$ بدالة t يعطي خطًا مستقيماً أيضاً (في حالة كون التركيز البدئي متساوية) أما إذا كان خط $x^2/a - 1/t$ يعطي خطًا مستقيماً مع كون كل المواد المتفاعلة بنفس التركيز البدئي فإن التفاعل يكون من الرتبة الثالثة.

٣ - طريقة نصف العمر: يكون نصف العمر في تفاعلات الرتبة صفر متناسباً مع التركيز البدئي a كما يلاحظ في الجدول (2-4) أما العمر النصفي لتفاعل الرتبة الأولى فهو مستقل عن التركيز البدئي a في حين أن العمر النصفي

$t_{1/2}$ لتفاعل الرتبة الثانية حيث $a = b$ يكون متناسقاً مع $\frac{1}{a}$ في تفاعلات

الرتبة الثالثة وعندما يكون $a = b = c$ فإن العمر النصفى يتناسب مع $\frac{1}{a^2}$.

إن العلاقة بين النتائج السابقة توضح بشكل عام أن العمر النصفى لتفاعل يكون

فيه تركيز كل المواد المتفاعلة متساوياً هو:

$$t_{1/2} = \frac{1}{a^{n-i}} \quad (42)$$

حيث تمثل n رتبة التفاعل

الرتبة	تكامل معادلة السرعة	معادلة نصف العمر
0	$x = Kt$	$t_{1/2} = \frac{a}{2K}$
1	$\log \frac{a}{(a-x)} = \frac{K}{2.303} t$	$t_{1/2} = \frac{0.693}{K}$
2	$\frac{x}{a(a-x)} = Kt$	$t_{1/2} = \frac{1}{aK}$
3	$\frac{2ax - x^2}{a^2(a-x)^2} = 2Kt$	$t_{1/2} = \frac{2}{3} \frac{1}{a^2 K}$

جدول (4-2) معادلات السرعة ولنصف العمر

وإذا كان لدينا تفاعلاًان بتركيز بدئية مختلفة a_1 و a_2 فإن العمر النصفى

لما (1) و (2) $t_{1/2}$ يرتبطان بالعلاقة

$$\frac{t_{1/2}(1)}{t_{1/2}(2)} = \frac{(a_2)^{n-1}}{(a_1)^{n-1}} = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{n-1} \quad (43)$$

وبشكل لوغاريثمي يصبح:

$$\log \frac{t_{\frac{1}{2}}(1)}{t_{\frac{1}{2}}(2)} = (n - 1) \log \frac{a_2}{a_1} \quad (44)$$

وأخيراً

$$n = \log \frac{\{t_{\frac{1}{2}}(1) / t_{\frac{1}{2}}(2)\}}{\log(a_2 / a_1)} + 1 \quad (45)$$

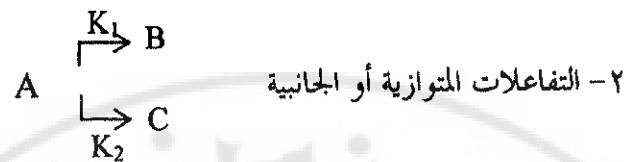
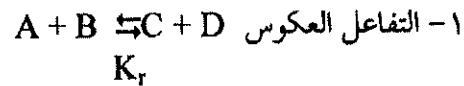
يمكن الحصول على العمر النصفي بشكل بياني برسم a بدالة b وذلك بتركيزين بدفين مختلفين وقراءة الزمن عند a_1 و a_2 عند $t_{\frac{1}{2}}(1)$ و $t_{\frac{1}{2}}(2)$ عنها تستخدم قيم نصف العمر مع التراكيز البدئية في المعادلة (45) حيث نحصل منها على الرتبة n مباشرة.

وخلال استخدام تراكيز بدئية مختلفة يمكن أحد ترکيزين خلال معايرة واحدة وذلك بأحد a_1 و a_2 وكذلك العمر النصفي $t_{\frac{1}{2}}(1)$ و $t_{\frac{1}{2}}(2)$. إذا كان التفاعل من الرتبة الأولى كان $t_{\frac{1}{2}}(2) = t_{\frac{1}{2}}(1)$ لذا يكون العمر النصفي مستقلاً عن الترکيز في تفاعلات الرتبة الأولى. عندما $a_1 / a_2 = 1$ تكون $\log(t_{\frac{1}{2}}(1) / t_{\frac{1}{2}}(2)) = \log 1 = 0$

ويمكن لنا من المعادلة (45) ملاحظة أن $n = 0 + 1 = 1$

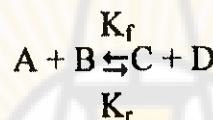
6-4. التفاعلات المعقدة

إن العديد من التفاعلات لا يمكن التعبير عنها برتبة بسيطة مثل الرتبة صفر أو الأولى أو الثانية أو الثالثة إذ أنها تشتمل على أكثر من مرحلة أو أكثر من تفاعل أساسى لذا تعرف بالتفاعلات المعقدة وهي تشمل التفاعلات العكوسية والمتوازية والمتتابعة:



٤-٦-٤ - التفاعلات العكوسية

إن أبسط التفاعلات العكوسية هي تلك التي يكون فيها التفاعل بالاتجاه الأول أو العكوس من الرتبة الأولى:



يبدو للوهلة الأولى أن العلاقة تمثل توازن بين A و B غير متغير مع الزمن إلا أن هذه المعادلة تعبر عن حركة التفاعل وتصف الاقتراب من التوازن إذ أن الحالة تمثل تناقص A لتشكل B وبعض من المركب B يعود ليتشكل معيّناً A ووفقاً للمعطيات السابقة فإن سرعة تناقص A تعطى بالسرعة التي تناقصها A بالاتجاه الأول منقوصاً منها سرعة ترايد A في المرحلة المعاكسة

$$-\frac{dA}{dt} = K_f A - K_r B \quad (46)$$

يمكن مكاملة قانون السرعة بـ:

$$A_0 - A = B \quad (47)$$

وبإضافة المعادلة (47) إلى المعادلة (46) وبعد التكامل تعطى

$$\ln \frac{K_f A_0}{(K_f + K_r)A - K_r A_0} = (K_f + K_r)t \quad (48)$$

ويمكن تبسيط المعادلة (48) بإدخال شرط التوازن

$$K_f A_{eq} = K_r B_{eq} \quad (49)$$

$$A_0 - A_{eq} = B_{eq} \quad (50)$$

يمكن استخدام المعادلات (49) (50) لحل التركيز في حالة التوازن باستخدام التركيز البدئي.

$$A_{eq} = \frac{K_f}{K_f + K_r} = A_0 \quad (51)$$

وباستخدام المعادلة (51) في المعادلة (48) يسمح بالحصول على قانون بسيط للسرعة يعطي:

$$\ln \frac{A_0 - A_{eq}}{A - A_{eq}} = (K_f + K_r)t \quad (52)$$

أو

$$\log \frac{A_0 - A_{eq}}{A - A_{eq}} = \frac{(K_f + K_r)}{2.303} t \quad (53)$$

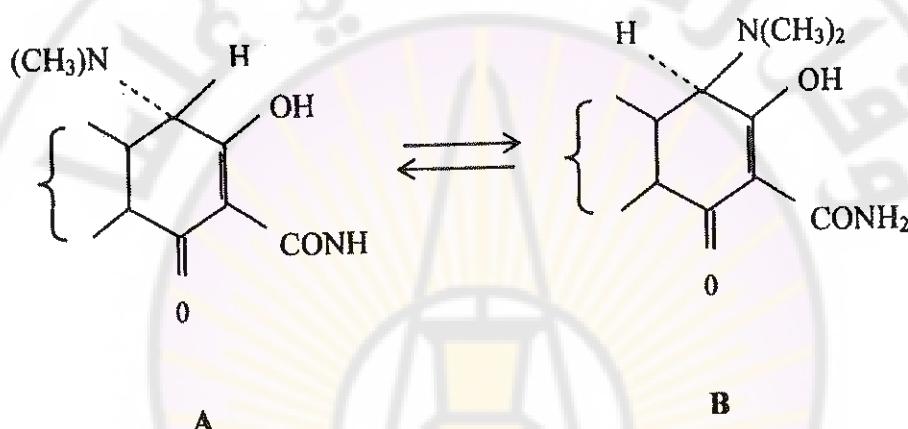
تنفيذ المعادلة (53) أنه يمكن متابعة تقدم A نحو التوازن في مجال تراكيز أوسع حتى في محاولة للحصول على ثابتة السرعة من الرتبة الأولى K_f وذلك في المراحل المبكرة من التفاعل أي عندما $0 \leq B$. توافق المعادلة خط مستقيم يمر من الصفر وذو

ميل يعطى بالعلاقة $\frac{K_f + K_r}{2.303}$ وتعطى ثابتة التوازن للتفاعل بالعلاقة

$$K = \frac{K_f}{K_r} = \frac{B_{eq}}{A_{eq}} \quad (54)$$

يمكن تقييم كل من ثبات الاتجاه الأول أو العكوس فور تعين ميل الخط وثابتة التوازن.

إن التراسكلين وبعض مشتقاته تبدى تزامر (ثماكب) عكوس في مجال من pH يتراوح بين 2 و 6 يبدى هذا التزامر epimerization فوق تزامر Isomerization وإذا أخذنا بعين الاعتبار فقط الجزء المتغير من التراسكلين فإنه يمكن تمثيل التغيير بالمعادلة التالية:



إن الشكل الطبيعي للتراسكلين يكون فيه مجموعة $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ تحت مستوى الورقة والـ H فوق مستوى الورقة. وتحت شروط حمضية فإن المركب الطبيعي وهو الشكل A سوف يتحول بشكل عكوس (أي قابل للرجوع) إلى فوق النظير epi-isomer الشكل B.

لقد تبع⁴ McCormick ورفاقه عملية فوق التزامر epimerization لـ iso-7-chlorotetracycline و فوق مشتقه وقد لاحظوا أن كل نظير يؤدي إلى نفس توزع النظائر (شكل 4-4). وفي محل من الـ Dimethylformamide يحتوي

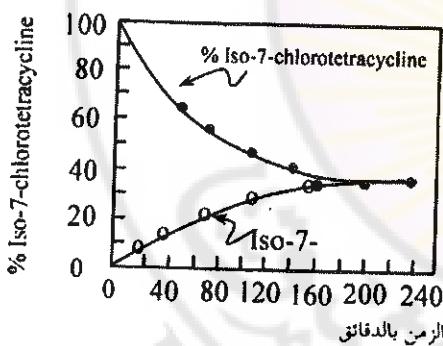
على 1M من NaH_2PO_4 مائية وبدرجة حرارة 25°C في حالة التوازن يكون التوزع
بشكل $\frac{\% \text{Iso-7-chlorotetracycline}}{\% \text{Iso-7-chloro-4-epi-teracycline}} = \frac{32}{68} = 0.47$

$$K = \frac{B_{eq}}{A_{eq}} = \frac{68}{32} = 2.1$$

إن المعلومات المستخدمة للوصول إلى الشكل (4-5) عندما ترسم بدلالة
المعادلة (53) فإنها تعطي الخط البياني المرسوم في الشكل (4-5) ميل هذا الخط هو
وهي 0.010 min^{-1} . ونجد من المعادلة (53) يكون الميل S هو

$$S = \frac{K_f + K_r}{2.30} \cdot 0.010 \text{ min}^{-1}$$

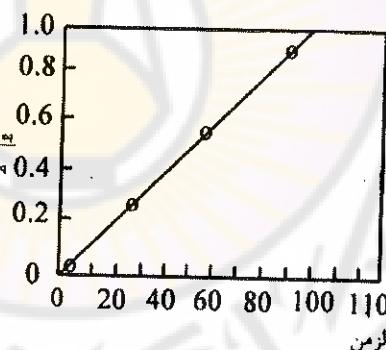
$$K = \frac{B_{eq}}{A_{eq}} = \frac{K_f}{K_r} = 2.1 \quad \text{ومن المعادلة (54)} : (54)$$



الشكل (4-4)

الأقرباب من التوازن في طرق الظهور

Iso-7-chloro-epitetracycline (○-○-○)
Iso-7-chlorotetracycline (●-●-●)



الشكل (4-5)

فرق التراكم المكوس

لـ Iso-7-chlorotetracycline في دي ميبل
لـ Iso-7-chloro-4-epitetracycline على 1M NaH_2PO_4 بدرجة حرارة
 25°C

وباستبعاد قيمة K_f من العلاقة المعادلة السابقة مقابل قيمة K_r نجد

$$\frac{2.1K_r + K_r}{2.30} = 0.010 \text{ min}^{-1}$$

$$K_r = \frac{(0.010)(2.30)}{2.1+1} = 0.007 \text{ min}^{-1}$$

ومن هذه القيمة نجد أن K_r تساوي

$$K_r = 2.30S - K_f = (2.30)(0.010) - 0.007$$

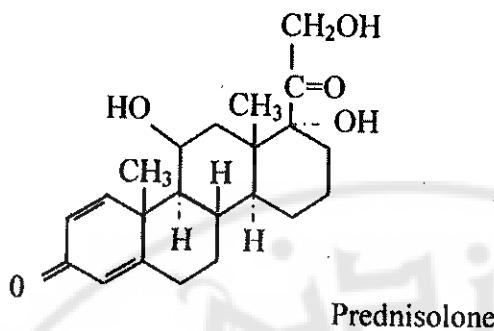
$$K_f = 0.016 \text{ min}^{-1}$$

4-6-4- التفاعلات الموازية أو الجانبيّة

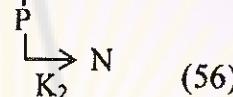
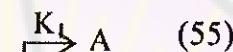
وهي تفاعلات مشتركة في النظم الدوائية وخاصة عندما تشمل مواد عضوية وسوف ندرس لاحقاً بشكل خاص التحفيز الحمضي القلوي والذي ينضوي تحت قائمته هذا النمط من التفاعلات.

سوف نستخدم هنا التحفيز القلوي لتجرب البردنسولون Predinsolone للدلالة على نمط التفاعلات الموازية.

لقد فحص كل من Meister و Guttman تجرب ستيرونيد البردنسولون في محلول مائي يحتوي هيدروكسيد الصوديوم كحفاز وحررت التجربة بدرجة حرارة 35°C وتم متابعة سرعة احتفاء السلسلة الجانبيّة دي هيدرو كسي استيون بتقنية تحليلية مناسبة وقد وجد أن تجرب البردنسولون يشتمل على تفاعلات موازية من الرتبة شبه الأولى مع ظهور نواتج ستيرونيدية حامضة ومتعدلة.



ويمكن تمثيل آلية التفاعل كما يلي



حيث تمثل N, A, P بالترتيب تراكيز كل من البرودنيزولون والمشتق الحمضي والمشتق المعتدل وتكون معادلة السرعة كما يلي:

$$-\frac{dP}{dt} = K_1 P + K_2 P = KP \quad (57)$$

حيث يكون $K = K_1 + K_2$ ونكماله المعادلة السابقة ذات الرتبة الأولى

$$\ln(P_0/P) = Kb \quad (58)$$

$$P = P_0 e^{-Kt} \quad (59)$$

يمكن التعبير عن سرعة تشكيل المنتج الحمضي بالعلاقة

$$\frac{dA}{dt} = K_1 P = K_1 P_0 e^{-Kt} \quad (60)$$

$$A = A_0 + \frac{K_1}{K} P_0 (1 - e^{-Kt}) \quad (61)$$

حيث تمثل A تركيز المتبقي للحمضي في الزمن t و A_0 , P_0 التراكيز البدئية للناتج الحمضي للبرودنيزولون. يكون تركيز A_0 في البداية صفر لأنه لم يتكون بعد المشتق الحمضي الناتج عن تخرّب الرودنيزولون لذا نجد:

$$A = \frac{K_1}{K} P_0 (1 - e^{-Kt}) \quad (62)$$

و الشيء نفسه بالنسبة للمشتقة المعتمدة:

$$N = \frac{K_2}{K} P_0 (1 - e^{-Kt}) \quad (63)$$

تظهر المعادلات (62) و (63) أن منحنى التخرّب القلوي للبرودنيزولون إذا رسم تركيز A أو N بدلالة $(1 - e^{-Kt})$ سوف يؤدي إلى خط مستقيم وعندما يكون $t = 0$ فإن الخط يمر بالمركز وعندما تكون $t = \infty$ فإن التابع يساوي الواحدة. إن قيمة K التي تمثل ثابتة السرعة من الرتبة الأولى أمكن الحصول عليها برسم $\log[Prednisolone]$ بدلالة الزمن t وفي تراكيز مختلفة من هيدروكسيل الصوديوم. من الممكن التتحقق من صلاحية المعادلة (62) باستخدام قيم K التي حصلنا عليها من أجل كل تركيز لشاردة الهيدروكسيل. ويرسم المواد الحمضية المتشكلة بدلالة $(1 - e^{-Kt})$ فإننا نحصل على خط مستقيم يمر بالمركز كما هو متوقع من المعادلة (62). يمكن عندها حساب قيمة K_1 وثابتة سرعة تشكيل المنتج الحامضي وذلك من ميل الخط.

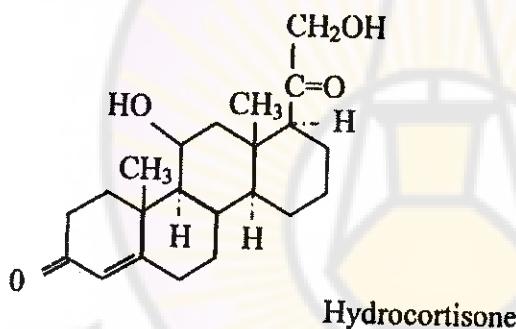
$$K_1 = K/P_0 \quad (64)$$

ويمكن الحصول على قيمة K_2 ثابتة سرعة تشكيل المنتج المعتمد بطرح قيمة K_1 من K وتم وضع الناتج من قبل Guttman و Neister في الجدول (3-4)

NaOH	K (hr ⁻¹)	K ₁ (hr ⁻¹)	K ₂ (hr ⁻¹)
0.01 N	0.108	0.90	0.018
0.02 N	0.171	0.137	0.034
0.03 N	0.233	0.181	0.053
0.04 N	0.258	0.200	0.058
0.05 N	0.293	0.230	0.063

جدول (4-3) ناتجة سرعة التخرب القلوي للـ Prednisolone في الماء بدرجة حرارة 35°C

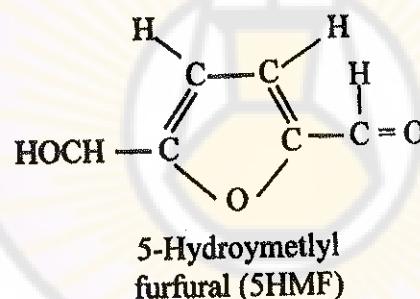
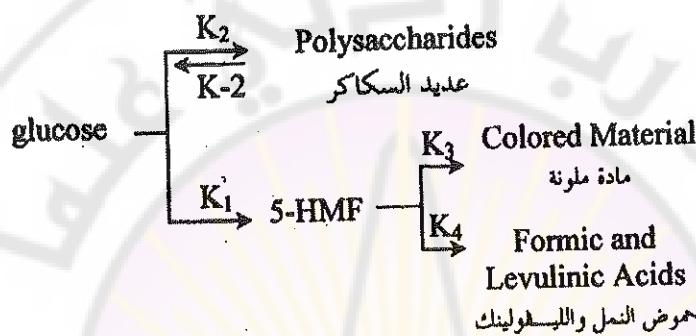
لقد درس كل من Gupta و Allen ثبات الهيدروكورتيزون في أوساط مائية وزيتية وفي مراهم ذات أساس مائي - زيتني وفي مستحلبات وبوجود عوامل أخرى وبدرجات حرارة مختلفة وبدرجات حموضة مختلفة.



إن الهيدروكورتيزون غير ثابت في درجة حرارة الغرفة وفي الوسط المائي القلوي. ويبدو أن الكحول والغليسرين يؤمنان ثباته. إن تخربه في الماء والبروبيلين غليكول هو من الرتبة الأولى الكاذبة. أما في الأوساط الحمضية والقلوية الشديدة وفي درجات الحرارة المرتفعة فإن تخرب الهيدروكورتيزون يكون ذا طبيعة معقدة ويتبع طريقاً موازياً.

٤-٦-٣- التفاعلات المتسلسلة أو المتتابعة

وهي مشتركة مع سلسلة التفاعلات المشعة حيث يتفاكم العنصر المشع الألب بالآلية من الرتبة الأولى ليعطي العنصر المشع الألب وهكذا يستمر التفاكم وفق سلسلة. وسوف نأخذ مثلاً بسيطاً عن تفاكم الغلوکوز في محلول حامضي بالمخطط التالي:



يلدو المخطط السابق أنه يشمل كل أنماط التفاعلات المقيدة العكوسية الموازية والمتتابعة. عند التراكيز الضئيلة من الغلوکوز وبوجود الحفاز الحامضي يمكننا إهمال تركيز عديد السكاكر المتشكل إضافة لعدم تحديد طبيعة أحد مشتقات التحرب المتشكل وهو 5-HMF لذلك يمكن لتل دمج كل التواتج السابقة معاً وذلك ببساطة

للدراسة وتسمية بجمل هذه النواتج بـ C عندما يمكن أن نكتب الآلية البسيطة بشكل سلسلة من التفاعلات:



حيث تمثل A الغلوكوز و B تمثل 5-HMF و C المشتقات النهائية لتحطم الغلوكوز. وتعطي سرعة تحطم الغلوكوز بالعلاقة:

$$-\frac{dA}{dt} = K_1 B \quad (65)$$

وتكون سرعة تغير تركيز 5-HMF عبارة عن:

$$\frac{dB}{dt} = K_1 A - K_2 B \quad (66)$$

وسرعة تغير تركيز المشتقات النهائية لتحطم الغلوكوز عبارة عن:

$$\frac{dC}{dt} = K_2 B \quad (67)$$

ويمكملة المعادلات السابقة نحصل على:

$$A = A_0 e^{-K_1 t} \quad (68)$$

$$B = \frac{A_0 K_1}{K_2 - K_1} (e^{-K_1 t} - e^{-K_2 t}) \quad (69)$$

$$C = A_0 \left[1 + \frac{1}{K_1 - K_2} (K_2 e^{-K_1 t} - K_1 e^{-K_2 t}) \right] \quad (70)$$

وبطبيق المعادلات 68 و 69 و 70 يمكن حساب ثوابت النسبة K_1 و K_2 وتركيز المشتقات النهائية لتحطم الغلوكوز C. لقد وجد أن الغلوكوز يتحطم بتفاعل من الرتبة الأولى وعندما يبدأ الغلوكوز بالتحطم فإن تركيز 5-HMF يبدأ بالازدياد

وبسرعة في بدء التفاعل ثم بسرعة أبطأ كلما تقدم التفاعل أما تحطم HMF-5 فإنه يزداد ببطء في البداية مع امتداد ذلك لفترة طويلة ثم يزداد بعدها بسرعة كبيرة وهذه المنتجات الأخيرة هي المسئولة عن إزالة لون محاليل الغلوكوز التي تحدث نتيجة تعقيم هذه المحاليل بدرجات حرارة عالية.

إن الدراسات الحركية مثل الدراسة السابقة لها فوائد وتطبيقات عملية في الصيدلية. إذ عندما نفهم آلية تحطم المحاليل الحلقانية بشكل أفضل فإن الصيدلي المصنع يمكن له أن يحضر متاحاً ثابتاً مع عمر نصفي طويل. وهكذا يمكن إذا تخزين محاليل التغذية السكرية والمحاليل المشابهة بغية الاستخدام في حالات الإسعاف.

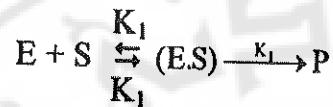
لقد درس Mauger وزملاؤه تجرب الهيدروكورتيزون نصف سوكستينات Hydrocortisone hemisuccinate بدرجة حرارة 70°C ضمن مجال ضيق من pH ووجدوا أن التفاعل يمكن أن يكون مثلاً آخر لنمط التفاعلات المتسلسلة من الرتبة الأولى عند $\text{pH} = 6.9$ كانت ثابتة السرعة $K_1 = 0.023 \text{ hr}^{-1}$ $K_2 = 0.050 \text{ hr}^{-1}$

4-7- دراسة الحالة تقريرياً أو بشكل تقريري

The Steady – State Approximation

هناك عدد من الطرق الحركية لا يمكن مكاملة قوانين سرعتها بالضبط لهذا وفي مثل هذه الحالات من المفيد أن نفترض تفاعل متسلسل ثم نشق منه قانون السرعة الممكن تطبيقه على المراحل المتتابعة المفترضة. وإذا كانت الفرضية متوافقة وبشكل معقول وتعكس المراحل المتضمنة في التفاعل فإن الحركة الملاحظة في التفاعل تشبه كثيراً الخطوط المعطى من اشتراق قانون السرعة.

غالباً ما تستخدم دراسة الحالة بشكل تقريري لإنفاص الخلل في استنتاج شكل قانون السرعة. وسوف نشير إلى هذا التقرير عن طريق استدلال معادلة ميكائيلس متنون Michaelis-Menter. افترض "ميكائيلس ومنت" أن تفاعل الركيزة S مع الإنزيم (الحميرة) E ليعطي المنتج P يتبع التفاعل المتسلسل التالي:



وبناءً على هذا تكون سرعة تشكيل المنتج:

$$\frac{dP}{dt} = K_3(E.S) \quad (71)$$

على اعتبار أننا لا نملك وسيلة سهلة لقياس تركيز المعقّد حميرة - ركيزة (Enzyme-Substrate) لهذا من الضروري التعبير عن هذا التركيز بصورة سهلة قابلة للقياس كمياً. عادة في الدراسة الخمائرية أو الأنزيمية نقىس S و P و E_0 الذي يمثل التركيز الكلي للأنزيم إذ سرعة تشكيل (E.S) تكون:

$$\frac{d(E.S)}{dt} = K_1(E)(S) - K_2(E.S) - K_3(E.S) \quad (72)$$

أو

$$\frac{d(E.S)}{dt} = K_1(E)(S) - (K_2 + K_3)(E.S) \quad (73)$$

وإذا كان تركيز E.S ثابتاً خلال معظم التفاعل وكان دائماً أقل بكثير من تركيز S و P يمكن أن تكتب:

$$\frac{d(E.S)}{dt} = 0 \quad (74)$$

يتبّع عن المعادلات (74) و (73):

$$(E.S)_{ss} = \frac{K_1(E)(S)}{K_2 + K_3} \quad (75)$$

حيث استخدام الرمز SS للدلالة على التركيز نسبة إلى القيمة في الحالة المدروسة (Steady-State) إن التركيز الكلي للأنزيم E_0 هو عبارة عن مجموع تركيز الأنزيم الحر E والمرتبط E.S

$$E_0 = E + (E.S)_{ss} \quad (76)$$

وباستبعاد E من المعادلات (75) (76) نحصل على

$$(E.S)_{ss} = \frac{K_1 S E_0}{(K_2 + K_3) + K_1 S} \quad (77)$$

$$(E.S)_{ss} = \frac{S E_0}{K_m + S} \quad \text{أو (78)}$$

حيث

$$K_m = \frac{K_2 + K_3}{K_1} \quad (79)$$

وهكذا وتحت شرط الحالة المدروسة تعطى سرعة تشكيل المنتج بالعلاقة:

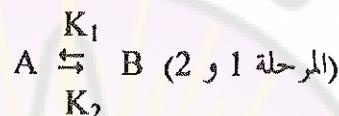
$$\frac{dP}{dt} = \frac{K_3 S E_0}{K_m + S} \quad (80)$$

والتي تعرف بمعادلة ميكائيلس متن. وتشير ثابتة ميكائيلس متن K_m إلى ميل المعدن. الأنزيم - ركيزة للتفتكك إلى ركائزه البدائية أو إلى المنتج P ويتعلق هذا الأمر بميل المعدن للتشكل.

4-8. سرعة تعيين المرحلة (أو الخطوة) Rate-determining Step

في تفاعل متسلسل والذي تكون فيه إحدى خطوات التفاعل أكثر بطاً من باقي خطوات التفاعل التي تؤدي إلى المنتج النهائي فإن السرعة التي يتشكل بها المنتج النهائي تعتمد على سرعات كل المراحل السابقة للمرحلة البطيئة غير أنها لا تعتمد أبداً على أي من المراحل اللاحقة.

لنعتبر آلية التفاعل التالي



غير أنه بالنسبة لمراقب خارجي فإنه يلاحظ فقط التالي



وإذا كانت تراكيز المواد B و D صغيرة فيمكن أن نطبق دراسة الحالة تقريرياً وذلك لتقدير التراكيز الأخرى في الحالة التقريرية والتي تعطى بالعلاقات:

$$B_{ss} = \frac{K_1 A}{K_2 + K_3 C}$$

$$D_{ss} = \frac{K_1 K_3 A C}{K_4 (K_2 + K_3 C)}$$

ولتحديد سرعة تشكل المركب يمكن أن نكتب

$$\frac{dP}{dt} = K_4 D_{ss}$$

$$\frac{dP}{dt} = \frac{K_1 K_3 A C}{(K_2 + K_3 C)} \quad \text{أو (81)}$$

وإذا كانت ضمن آلية التفاعل المرحلة 3 هي الأبطأ وفق آلية التفاعل فإنه يمكن لنا القول بأن $K_2 >> K_3 C$ عندها يمكن تبسيط المعادلة (81) إلى المعادلة (82) والتعبير عنها بتفاعل من الرتبة الثانية:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{K_1 K_3 A C}{K_2} = K_0 A C \quad (82)$$

ومن جهة أخرى إذا كانت المرحلة الثانية (التفاعل العكسي) هي المرحلة الأبطأ فإن $K_2 >> K_3 C$ وتصبح المعادلة (81) من الرتبة الأولى

$$\frac{dP}{dt} = \frac{K_1 K_3 A C}{K_3 C} = K_1 A \quad (83)$$

نلاحظ مما سبق أن التفاعلات قد تبدي سلوكاً من الرتبة الأولى أو الثانية ويقى موضوع تفصيل آلية هذه التفاعلات صعباً نوعاً ما.

٩-٤- مقارنة بين تفاعلات الرتب صفر، واحد،اثنين

قدمنا سابقاً علاقات تناسب حركية تفاعلات الرتب صفر، واحد واثنين وسوف نحاول الآن توضيح معنى سرعات التفاعلات.

إذا افترضنا حالة يبقى معها بعد زمن محمد نفس التركيز بالنسبة لتفاعلات من الرتب صفر، واحد، واثنين، ولتكن قد تخرب 75% من التركيز البدئي لل المادة وذلك بعد مرور سنة على التفاعلات أي تبقى 25% منها فقط دون تخرب. فإن سرعات التفاعل تعطى عندها بالترتيب التالي:

أولاً: من أجل التفاعل ذي الرتبة صفر تعطى السرعة بدلالة ثابتة السرعة

بالعلاقة

$$A - A_0 = -Kt$$

$$K = \frac{A_0 - A}{t} = \frac{100 - 25}{1} = 75\% \text{ year}$$

ويكون العمر النصفى لهذا التفاعل ($A = A_{0/2}$) هو:

$$t_{1/2} = \frac{A_0}{2K} = \frac{100}{2(75)} = 0.667 \text{ year}$$

ثانياً: من أجل التفاعل ذي الرتبة الأولى تعطى السرعة بدلالة ثابتة السرعة

بالعلاقة:

$$2.3 \log \frac{A}{A_0} = -Kt$$

$$K = \frac{2.3}{t} \log \frac{A_0}{A} = \frac{2.3}{1} \log \frac{100}{25} \quad \text{أو}$$

$$K = 1.38\% \text{ year}$$

ويكون العمر النصفى لهذا التفاعل

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{K} = \frac{0.693}{1.38} = 0.50 \text{ year}$$

ثالثاً: من أجل التفاعل ذي الرتبة الثانية تعطى السرعة بدلالة ثابتة السرعة

بالعلاقة:

$$\frac{1}{A} - \frac{1}{A_0} = Kt$$

$$K = \frac{1}{t} = \frac{A_0 - A}{A_0 A} = \frac{1}{t} \frac{100 - 25}{(100)(25)} = 0.03\% \text{ year}$$

ويكون العمر النصفى لهذا التفاعل

$$t_{1/2} = \frac{1}{A_0 K} = \frac{1}{(100)(0.03)} = 0.33 \text{ year}$$

ويمقارنة الأعمار النصفية المحسوبة لكل رتبة بحمد أن تفاعل الرتبة الثانية أسرع من تفاعل الرتبة الأولى وهو بدوره أسرع من تفاعل الرتبة صفر.

يمكن للسرعات النسبية أن تعطى تفسيرًا جزئياً للتفاعلات الأساسية، وإذا افترضنا أن التركيز مستقبل عن طبيعة التفاعل في التفاعلات ذات الرتبة صفر فإن تفسير ذلك يتطلب آليات أخرى غير التصادم البسيط بين الجزيئات الذي يولد الطاقة اللازمة لتفاعل من الرتبة صفر، وبناء على ما تقدم فإن أي انحراف أو ابتعاد عن خطية حرکية الرتبة صفر يمكن أن يفسر وفق آليات التصادم. لذلك فإن السرعات الأكبر لتفاعلات الرتبة الأولى أو الثانية تفترض أن التصادمات الجزيئية يمكن لها على يسدها أن تنشط الجزيئات المتفاعلة بفعالية أكبر من آليات أخرى لا تسمح بهذا النوع من التصادمات الجزيئية وذلك مثل التفاعل الأساسي ذي الرتبة صفر والذي يكون ذو آلية غير فعالة (ذو تصادم غير فعال).

يلاحظ في المثال السابق أن تفاعل الرتبة الثانية الذي تفاعل فيه جزيئتان معاً لتنتج جزيئة واحدة يكون أكثر سرعة من تفاعل الرتبة الأولى حيث تؤدي جزيئة واحدة من المادة المتفاعلة إلى جزيئة واحدة تنتج عن التفاعل، وإذا افترضنا أن كل تصادم بين الجزيئات سوف يؤدي في الواقع إلى منتج فإن تفاعل الرتبة الثانية يجب أن يكون ذات سرعة مضاعفة عن الرتبة الأولى وهذا غير صحيح كما نرى في المثال السابق، لأن العمر النصفى في تفاعل الرتبة الأولى ليس ضعف العمر النصفى لتفاعل

الرتبة الثانية، ويمكن أن يعزى الفارق إلى أنه ليس كل تصادم بين الجزيئات سوف يقود بالضرورة إلى تفاعل

لنطرح الآن السؤال التالي: ماهي كمية المادة المتبقية في نهاية العام الثاني.

للحصول على جواب لهذا السؤال علينا إعادة ترتيب معادلات قوانين السرعة

كما يلي:

أولاً: من أجل تفاعل الرتبة الثانية نجد:

$$A = \frac{A_0}{A_0 e^{Kt} + 1} = \frac{100}{(100)(0.03)(2) + 1} = 14.29\%$$

ثانياً: من أجل تفاعل الرتبة الأولى نجد:

$$A = A_0 e^{-Kt/2.3} = (100)e^{-(1.38)(2)/2.3} = 6.33\%$$

ثالثاً: من أجل تفاعل الرتبة صفر نجد:

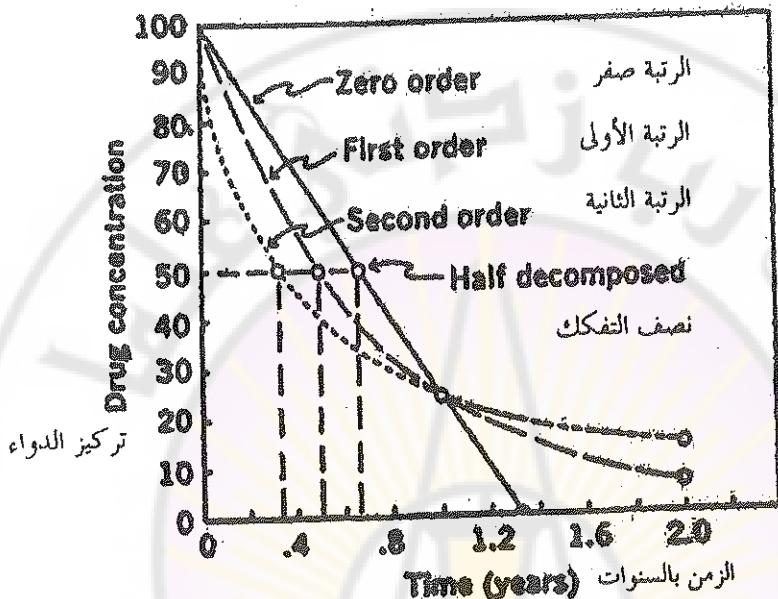
$$A = A_0 - Kt = 100 - (75)(2) = -50\%$$

تدل إشارة الناقص على أن كل المادة قد تخربت وذلك قبل إنقضاء العام الثاني وأن الزمن اللازم لتفاعل كامل المادة (أي $A = 0$) يكون

$$t = \frac{A_0}{K} - \frac{100}{75} \text{ year}$$

نجد مما سبق أنه خلال السنة الأولى من التفاعلات، كان تفاعل الرتبة الثانية أسرع من تفاعل الرتبة الأولى الذي بدوره كان أسرع من تفاعل صفر، غير أنه بعد انقضاء ستين على التفاعل نجد أن التراكيز المتبقية من المادة البدئية في تفاعل الرتبة الثانية أكبر من التراكيز المتبقية في تفاعل الرتبة الأولى في حين أن كل المادة الأولية استهلكت في تفاعل الرتبة صفر وذلك قبل انقضاء العامين، يمكن لنا القول إذاً أنه في

السنة الثانية للتفاعل كان التفاعل ذو الرتبة صفر أسرع من التفاعل ذو الرتبة الأولى الذي بدوره كان أسرع من التفاعل ذو الرتبة الثانية ويجدر تمثيل بيان لسلوك وتصرف كل تفاعل خلال الستين في المخطط رقم (6-4)



شكل (6-4) مقارنة بين درجات التفاعلات (-) صفر، (—) الأولى، (....) الثانية.

يمكن أن يفسر التفاكك في السرعات النسبية لهذه التفاعلات كمحصلة لانتشار المادة المتفاعلة.

من المعروف أن تفاعل الرتبة صفر لا يعتمد على التركيز لهذا فإن سرعته لن تتأثر بتناقص تركيز المادة المتفاعلة فحافظت هذا التفاعل في السنة الثانية على سرعته نفسها في السنة الأولى غير أن سرعة تفاعلات كل من الرتبة الأولى والثانية سوف تباطأ مع الزمن ويمكن تفسير هذا التباطؤ على أنه ناتج عن تناقص القسم المحرض من

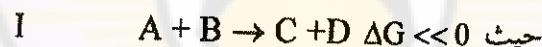
الجزيئات كلما تقدم التفاعل مع ترافق ذلك بانتشار المادة المتفاعلة ذات الطاقة العالية مما يؤدي لتكون كمية أقل من المنتج خلال فاصل زمني محدد.

يمكن باتباع المنطق نفسه تفسير تناقص سرعة تفاعل الرتبة الثانية إلا أنه في هذه الحالة يجب أن تتفاعل جزيئتان وفق ترتيب معين لكي تعطيا المنتج. لذا يكون تفاعل الرتبة الثانية أكثر بطاً من تفاعل الرتبة الأولى إضافة إلى أنه مع جزيئات متفاعلة قليلة فإن احتمال التقاء أو تفاعل جزيئتين ذوات طاقة كافية لتشكيل المنتج النهائي سوف يتناقص بشكل كبير.

١٠-٤- ترموديناميك VS ضبط الحركة

Thermodynamic VS. Kinetic Control

للحظ عند دراسة الترموديناميك أن الفرق بين القدرات الحرية للمواد المتفاعلة والقدرات الحرية للنواتج هو الذي يحدد إمكانية حدوث أو عدم حدوث التفاعلات، وباختصار يلاحظ ثلاثة أنماط رئيسية من التفاعلات



إذا كان التفاعل في النوع الأول I ذا فرق كبير في الطاقة الحرية السالبة فإن قابلية حدوث التفاعل تكون كبيرة، أما في النوع الثالث حيث الفرق في الطاقة الحرية الموجبة يكون كبيراً جداً فإنه من غير المحتمل حدوث هذا التفاعل في حين أنه في الحالة الثانية II المتوسطة بين الحالتين يقترب فرق الطاقة الحرية من الصفر ويلاحظ عندها في

هذه الحالة حصول التوازن وإن كافة العناصر أو المواد المساهمة في هذا التوازن يمكن فصلها والحصول عليها.

ليس بالضرورة أن تكون الحقيقة المرتبطة بأن التفاعل ذا الفرق الكبير في الطاقة، الحرة السالبة سوف يحدث دائماً أو يمكن ملاحظته دائماً فعلى سبيل المثال إن مزج من الهيدروجين والأكسجين في درجة حرارة الغرفة سوف لن يتفاعل تلقائياً ليشكل الماء السائل حتى ولو كان فرق الطاقة الحرية كبيراً و سالباً.



كذلك فإن الفورم الدهيد غير ثابت إذ يتفكك إلى فحم وماء غير أنه لا يوجد ما يؤكد حدوث هذا التفاعل



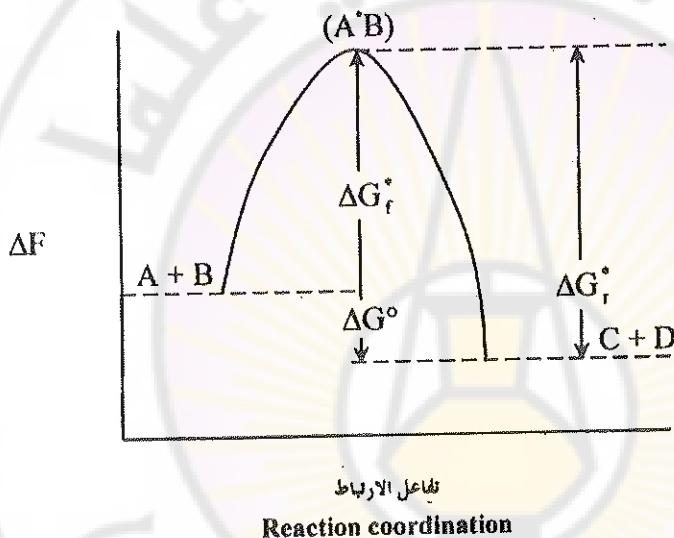
لا تدعو الملاحظات السابقة إلى الاعتقاد أو إلى تفسير أن نظرية الترموديناميك خطأ. ويبدو أن علينا أن نفهم شروط وظروف التفاعل وإن الترموديناميك يقدم لنا تقدیرات للكمیات النسبیة للمواد المتفاعلة ونواتجها باستخدام العلاقة

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (84)$$

لم ندرس بعد الخواص التي تحكم بالسرعة التي تقوم بها المواد المتفاعلة بتشكيل النواتج، وقبل الخوض في هذه الخواص فإنه من الواضح وجود طاقة إضافية للتفاعل لكي ينجذب تحوله للحالة الترموديناميكية المرغوبة سوف نفترض اتفاقاً أن كل الطاقة المقدمة للتفاعل موجودة في المخطط (7-4) في هذا المخطط تقارب المواد المتفاعلة A و B بعضها من بعض على طول ممر سوف نميزه وندعوه تفاعل الارتباط Reaction و B بعضها من بعض على طول ممر سوف نميزه وندعوه تفاعل الارتباط coordinate يمكن نـ A و B أن تتحدا في نقطة على هذا المسار (أو الممر) لتشكلـ

مقدماً منشطاً (A^*B) والذي يمكن بدوره إما أن ينتحر (متفكراً) إلى مكوناته الأولية أو أن يستمر في مساره ليشكل النواتج $C + D$ يمكن كتابة ونشر الآليات الموجودة في المخطط على شكل المعادلات термодинамическая التالية:

$$\begin{aligned} A + B &= (A^*B) \\ (A^*B) &= C + D \\ \hline A + B &= C + D \end{aligned}$$



شكل (4-7) طاقة التبادل الحر الموجودة في تفاعل A و B لتشكيل C و D

حيث

$$\begin{aligned} \Delta G_f^\circ &= \Delta G^\circ(A^*B) - (\Delta G_A^\circ + \Delta G_B^\circ) \\ -\Delta G_f^\circ &= (\Delta G_C^\circ + \Delta G_D^\circ) - \Delta G^\circ(A^*B) \\ \hline \Delta G^\circ &= \Delta G_f^\circ - \Delta G_f^\circ = (\Delta G_C^\circ + \Delta G_D^\circ) - (\Delta G_A^\circ + \Delta G_B^\circ) \end{aligned}$$

يمكن اعتبار الارتباط بين المواد المتفاعلة A و B لتشكيل المعقد المنشط بثابة عملية اكتساب طاقة يعبر عن فرق طاقة الارتباط الحرجة THE FREE ENERGY

ΔG° و هي ذات إشارة DIFFERENCE FOR THE COMBINATION

موجبة دائماً، وإذا اقتربت ΔG° من الصفر فإن الارتباط لتشكيل المعقد المنشط يبقى مسموماً من وجهة النظر термодинамическая إلا أنه سوف يتواجد لدينا فقط كمية قليلة من المعقد المنشط. أما إذا كانت ΔG° شديدة الإيجابية فإن المعقد، المنشط سوف لن يتشكل فوراً مهما كان فرق الطاقة الحرجة (ΔG°) سالباً بين الناتج النهائي $(C + D)$ ومواد التفاعل $(A + B)$ وعلينا أن نسجل أن الحفازات تغير من طبيعة المعقد المنشط لذا فإنه بوجود الحفاز من المتحمل تخفيف قيمة ΔG° في اللحظة الأخيرة وذلك للوصول إلى المنتجات أو إلى منتج التفاعل، إذاً بالمعنى الكيفي تقود الاعتبارات الترموديناميكية للقول بوجود مفهوم لطاقة التشغيل مرتبط بالآليات السرعة ذلك يعني أن التفاعلات ذات طاقة حرجة معينة يجب أن تقدم طاقة حرجة تميز الحالة الانتقالية للتفاعل وذلك قبل أن تتشكل نواتج التفاعل وإذا كان ما تقدم صحيحاً بالنسبة للاعتبارات الترموديناميكية فإنه لا يوجد أي مؤشر يزودنا بالطريقة التي تُقدم فيها المواد المتفاعلة طاقة الحالة الانتقالية ذلك لأن الترموديناميك التقليدي كانت أولى اهتماماته وصف الحالات في وضعية الراحة مثل حالة التوازن.

على كل حال فإن الجملة المترادفة تشكل حالة ديناميكية تكون فيها ثابتة السرعة النوعية صفة تميز هذه الحالة الديناميكية تماماً كما تميز ثابتة التوازن حالة الراحة.

تشير ثابتة السرعة النوعية إلى الآليات الجزيئية، وإذا أخذنا بعين الاعتبار الخواص المرتبطة مع الحركة الجزيئية فإنها تسمح لنا بحساب ثابتة السرعة النوعية للتفاعل.

إن التوافق بين القيمة الحسابية والقيمة الملاحظة لثابتة السرعة النوعية لتفاعل يمكن اعتباره كمؤشر على أن آلية التشغيل الجزيئي والمعطاة بالنموذج المستخدم يمكن استخدامها في حساب الثابتة.

لكن الواقع العملي يظهر أن عدداً قليلاً فقط من التفاعلات بين جزيئات بسيطة أو ذرات أمكن حساب ثوابتها سرعاًها النسبية اعتماداً على النموذج السابق.

أما رياضياً فإن الصعوبات تجعل عملية حساب الثوابت شاقة جداً وإن التوافق الناتج مع التفاعلات البسيطة المدرستة يميل إلى دعم النموذج السابق، لذلك يمكن استخدام هذا النموذج في مناقشة المفهوم الكمي.

11-4- تأثير الحرارة والعوامل الأخرى في سرعات التفاعل

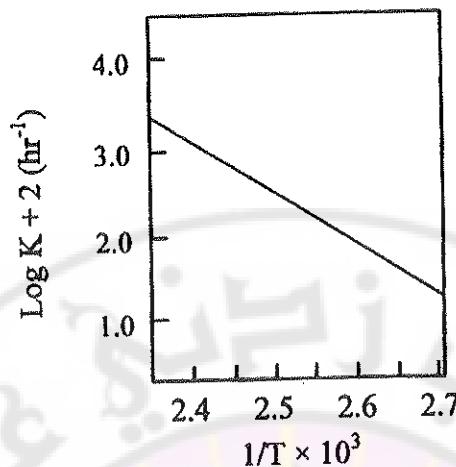
11-4-1- الحرارة

هناك عوامل أخرى غير التركيز تؤثر في سرعة التفاعل من بينها الحرارة، الحالات، الخفارات، والضوء. ترداد سرعة العديد من التفاعلات بمعدل مرتين إلى ثلاث مرات مع كل ارتفاع بدرجة الحرارة بمقدار 10 عشر درجات مئوية. ويعطى تأثير درجة الحرارة في التفاعل بمعادلة أرينوس

$$K = Ae^{-E_a/RT} \quad (85)$$

$$\log K = \log A - \frac{E_a}{2.303 RT} \quad (86)$$

حيث تمثل K سرعة التفاعل النوعية وتعرف A بثابتة عامل التواتر. أما E_a فهي طاقة التنشيط و R ثابتة الغاز $1.987 \text{ calories/deg.mole}$ و T درجة الحرارة المطلقة. سوف نناقش الثوابت A و E_a لاحقاً في هذا الفصل إذ يمكن تقديرهما عن طريق حساب K بدرجات حرارة مختلفة ورسم $\log K$ بدلالة $1/T$ كما هو موضح في المعادلة (86) ويكون ميل الخط الناتج هو $-E_a/2.303$. ونقطة التقاطع على المحوร العمودي تمثل $\log A$ والتي يمكن منها الحصول على A و E_a .



شكل (4-8) خط $\log K + 2$ بدلاً من $1/T$ للتغير الحراري للفلوكوز

وإن المعلومات الناتجة عن دراسة تفكك محليل الفلوكوز بدرجة حرارة بين 100°C و 140°C بوجود حمض كلور الماء $\text{N} 0.35 \text{ م}$ وضعها في الجدول (4-8)

(ملاحظة 2 $\log K + 2$ أضيفت على المحور العمودي في الشكل (4-8) اتفاقاً وذلك لاستبعاد القيم السالبة على طول المحور فمثلاً $2.0 \times 10^{-10} \dots K = 1.0 \times 10^{-10} \dots$ $\log 2.0 \times 10^{-2} \dots \log 1.0 + \log 10^{-2}$... الخ يصبح التعبير логаритми ...)

أو $-2 - 2 = -1.7$, $0.0 - 2 = -0.3 \dots$ الخ يمكن إلغاء إشارة السالب بإضافة العدد 2 إلى كل قيمة لذا يمكن كتابة $\log K + 2$ بدلاً من $\log K$ من الملاحظ أنه بالنظر إلى درجة الحرارة المطلقة والممثلة على المحور الأفقي أنها تتناقص من اليسار إلى اليمين. وإنه من المفيد في بعض الأحيان رسم $\log t^{1/2}$ بدلاً من $\log K$ في المحور العمودي. يرتبط العمر النصفى لتفاعل من الرتبة الأولى بالثابتة K بالعلاقة (34) $t^{1/2} = 0.693/K$ وبالشكل اللوغاريتمي

$$\log K = \log 0.693 - \log t^{1/2} \quad (87)$$

وبتعويض المعادلة (87) في المعادلة (86) نجد

$$\log \frac{t_{1/2}}{t} = \log 0.693 - \log A + \frac{E_a}{2.303R} \frac{1}{T}$$

$$\log \frac{t_{1/2}}{t} = \frac{E_a}{2.303R} \frac{1}{T} + \text{constant} \quad \text{أو}$$

ونحصل على $E_a/2.303R$ من ميل الخط الناتج من رسم $\log t_{1/2}$ بدلالة $1/T$

لقد رسم Busse، Haringe، Higuchi نتائج الخلمه القلوية للبروكائين كما هو موضح في الشكل (9-4) ويمكن الحصول على E_a بكتابة المعادلة (86) بالدرجة T_2 كما يلي:

$$\log K_2 = \log A - \frac{E_a}{2.303R} \cdot \frac{1}{T_2}$$

$$\log K_1 = \log A - \frac{E_a}{2.303R} \frac{1}{T_1} \quad \text{ولدرجة أخرى } T_1 \text{ كما يلي}$$

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a}{2.303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \quad \text{وبطريق العلاقتين نجد}$$

مثال 5: ثابتة سرعة التخرّب لـ 5-hydroxy methylfurfural حرارة 120°C (393°K) هي 1.173 hr^{-1} أو 10^{-4} sec^{-1} و $K_2 = 3.258$ بدرجة حرارة 140°C (413°K) هي 4.860 hr^{-1} . ما هي طاقة التشتيط E_a بالكليو/مول وعامل التواتر A بالثانية $^{-1}$ من أجل تحطّم 5-HMF ضمن هذا المجال من درجة الحرارة

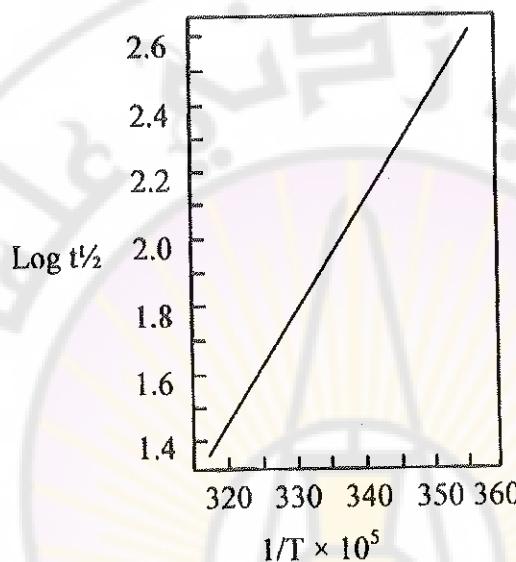
$$\log \frac{4.860}{1.173} = \frac{E_a}{2.303 \times 1.987} \left(\frac{413 - 393}{413 \times 393} \right)$$

$$E_a = 23 \text{ Kcal/mole}$$

و عند درجة حرارة 120°C وباستخدام المعادلة (86) نحصل على

$$\log(3.258 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}) = \log A - \frac{23.000 \text{ cal}}{2.303 \times 1.987} \frac{1}{393}$$

$$A = 2 \times 10^9 \text{ sec}^{-1}$$



شكل (4-9) يعطى $\log t_{1/2}$ بدلالة $1/T$ للعملية الكلورية للبروكائين (T.Higuchi et al)

أ- التصادم التقليدي: نظرية سرعات التفاعل

Classical Collision Theory of Reaction Rates

إن معادلة أريتوس معادلة تجريبية تعطي تأثير الحرارة في ثابتة السرعة الملاحظة وقد لوحظت علاقات من هذا النمط تخص التفاعلات أحادية الجزيئية وثنائية الجزيئية وكذلك لوحظت غالباً للتفاعلات المعقده التي تشمل خطوات أحادية وثنائية الجزيئية ومن الصعب أن نعرو أي معنى لدرجات الحرارة في التفاعلات المعقده إذ على ما يبدو أن علاقة درجة الحرارة بالتفاعلات الأحادية والثنائية الجزيئية تعكس معلومات وبيانات

فيزيائية أساسية يجب أن تحددها بعين الاعتبار لكي يحدث التفاعل. إن الطريقة التي تؤثر بها درجات الحرارة على الحركة الجزيئية يمكن فهمها بافتراض أن جزيئات المادة تحرك في نفس الاتجاه و بنفس السرعة وإذا ازاحت جزيئه عن مسارها فإنها سوف تصطدم بجزيء آخر تتحرك الجزيئتان باتجاه مختلف وبسرعات مختلفة وعندها سوف تحدث سلسلة من التصادمات بين كل الجزيئات م導ية إلى حركة عشوائية وفي هذه الحالة فإن فقط جزءاً من هذه الجزيئات يملك سرعة متساوية لسرعة الجملة البدئية. والتنتجة أنه من أجل عدد محدد من الجزيئات وبدرجة حرارة محددة وضمن طاقة كافية محددة فإن توزع سرعات الجزيئات سوف يتراوح بين الصفر والسرعة التي وصلت إليها. لهذا فإن الطاقة الحركية تتناسب مع مربع السرعة وإن توزع سرعات الجزيئات يتناسب مع توزع الطاقات الجزيئية وإن الجزء من الجزيئات الذي يملك طاقة حركية يمكن التعبير عنه بقانون توزع بولتزمان.

$$f_i = \frac{N_i}{N_T} = e^{-E_i/RT} \quad (88)$$

ومن قانون توزع بولتزمان نجد أن من العدد الكلي للجزيئات N_T لمواد التفاعل أن N_i يملك طاقة حركية تعطى بـ E_i وأن نظرية التصادم لسرعات التفاعل تفترض أن التصادم يحدث بين الجزيئات وفق نظام من أجل أن يحدث التفاعل، وبعدها لن يتبع التفاعل حدوثه إلا إذا كانت الجزيئات ذات طاقة معينة. وهذه الفرضية فإن سرعة التفاعل يمكن اعتبارها متناسبة مع عدد جزيئات (المولات) المتفاعلة والتي تملك طاقة كافية للتتفاعل أي:

$$\text{Rate} = PZNi \quad (89)$$

تقسم ثابتة التفاعل في هذا التفاعل إلى مفهومين: عدد التصادمات Z والذي يمثل بالنسبة لجزيئتين عدد التصادمات الحاصلة في الثانية وفي cm^3 ، والعامل

الميكانيكي أو الاحتمالي P والذي يأخذ بعين الاعتبار أن ليس كل تصادم بين الجزيئات سوف يقود أو يؤدي إلى تفاعل. وهكذا فإن P تعطي احتمال أن يؤدي تصادم الجزيئات إلى منتج أو ناتج.

وبتبديل من أجل Ni في المعادلة (89) نجد

$$\text{Rate} = (Pze^{-E_{\text{eff}}})N_T \quad (90)$$

والتي عند مقارنتها بقانون السرعة العام:

$$(91) \quad (\text{ تركيز الماء المتفاعلة}) \text{Rate} = K \quad \text{السرعة}$$

تؤدي إلى النتيجة التالية:

$$K = (Pz)e^{-E_i/RT} \quad (92)$$

إن نظرية حالة التصادم تفسر عامل أرينس A. بمفهوم توافر الصدمة بين الجزيئات

$$A = PZ \quad (93)$$

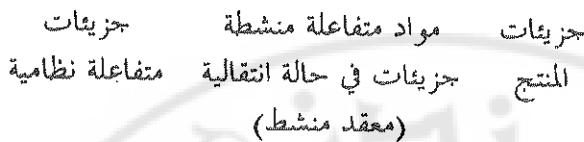
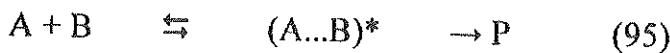
تفسر طاقة تشيشيط أرينس بأنها الطاقة الحرارية الدنيا الازمة لجزيئة لتدخل في التفاعل

$$E_a = E_i \quad (94)$$

ب- نظرية الحالة الانتقالية Transition State Theory

تأتي نظرية الحالة الانتقالية أو نظرية السرعة المطلقة بالتناوب مع نظرية التصادم حيث تعتبر أن التوازن موجود بين جزيئات الماء المتفاعلة والمعقد المنشط لهذه الجزيئات. إن تفكك هذا المعقد المنشط يعطي المنتج. ومن أجل آلية تفاعل أساسى ثانوي الجزيئة يمكن

أن نكتب:



وقد استخدمنا النجمة للإشارة إلى المعقد المنشط $(A...B)^*$ وتعطى سرعة تشكيل المنتج حسب هذه النظرية بالعلاقة

$$\text{Rate} = v (A....B)^* \quad (96)$$

حيث v تمثل التواتر الذي يتشكل به المعقد المنشط هنا يسمح بتشكيل توازن بين المواد المتفاعلة والمعقد المنشط

$$K^* = \frac{(A...B)^*}{(A)(B)} \quad (97)$$

ويمكن إعادة ترتيب هذا المصطلح ليصبح:

$$(A....B)^* = K^*(A)(B) \quad (98)$$

$$\text{أو } \text{Rate} = v (K^*) (A)(B) \quad (99)$$

قانون السرعة العام لتفاعل ثانوي الجزيئية:

$$\text{Rate} = K (A)(B) \quad (100)$$

منه ينتج:

$$K = v K^* \quad (101)$$

نتيجة اعتبارات термодинамيكية يمكن أن نكتب:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (102)$$

$$K = e^{-\Delta G^\circ / RT} \quad (103)$$

بحسب قوانين الترموديناميك يمكن أن نكتب قانون الطاقة الحرية.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (104)$$

وباستبدال K العادية بـ K^* وباستخدام التبديل المشابه للقيم الترموديناميكية

يُنتج:

$$K^* = v e^{-\Delta G^*/RT} \quad (105)$$

$$K^* = (v e^{-\Delta S^*/R}) e^{-\Delta H^*/RT} \quad (106)$$

حيث ΔG^* و ΔS^* و ΔH^* تمثل بالترتيب الفوارق بين القدرة الحرية العيارية، الانتروبي، والانتالبي في الحالة الانتقالية وفي الحالة العادية للمواد المتفاعلة. يرتبط في هذه النظرية معامل A أريموس بطاقة التشغيل للحالة الانتقالية بالعلاقة

$$K^* = v e^{-\Delta S^* \%} \quad (107)$$

ترتبط طاقة التشغيل E_a بانتالبي التشغيل للحالة الانتقالية بالعلاقة:

$$E_a = \Delta H^* = \Delta E^* + P\Delta V^* \quad (108)$$

تعبر $0 = \Delta V^*$ وذلك لتوسيع عملية

$$E_a = \Delta E^* \quad (109)$$

تعطى من حيث المبدأ نظرية الحالة الانتقالية تأثير درجة الحرارة في سرعات التفاعل بالعلاقة العامة التالية:

$$K^* = (v e^{\Delta S^\circ / R}) e^{-\Delta E^\circ / RT} \quad (110)$$

حيث يتغير تواتر تفكك معقد الحالة الانتقالية v بحسب طبيعة المواد المتفاعلة، وقد وجد "Eyring" أنه يمكن اعتبار v عاملًا جيدًا للتفاعلات تعتمد فقط على درجة الحرارة ويمكن كتابتها بالعلاقة التالية:

$$v = \left(\frac{RT}{Nh} \right) \quad (111)$$

حيث R ثابتة الغاز الجزيئية و T درجة الحرارة المطلقة، N عدد أقوغادرو، h ثابتة بلانك وإن المعامل (RT/Nh) يملك قيمة تتراوح بين $(\frac{1}{\text{sec}})^{-1}$ إلى 10^{13} sec^{-1} إلى 10^{12} بدرجات الحرارة العادية $(T \approx 10^{10} \times 2 \text{ K})$ وفي العديد من التفاعلات الغازية أحادية الجزيئية حيث يكون ΔS° مساوياً للصفر، تصبح $1 = e^{\Delta S^{\circ}/R}$ وتأخذ ثابتة السرعة عادة القيمة حوالي $10^{13} e^{-E_a/RT}$ أو

$$K \cong \frac{RT}{Nh} e^{-\Delta H^{\circ}/RT} \cong 10^{13} e^{-E_a/RT} \quad (112)$$

وعندما تنحرف السرعة عن هذه القيمة يمكن اعتبار ذلك ناتجاً عن العامل $e^{\Delta S^{\circ}/R}$ وعندما يشكل المعقد المنشط ترتيباً خاصاً للجزيئات أكثر احتمالاً مما هو عليه في المواد الأولية المتفاعلة فإن ΔS° تكون موجبة وبالتالي فإن سرعة التفاعل سوف تكون أكبر من السرعة الطبيعية وبالعكس عندما ينبع المعقد المنشط بعد ترتيب خاص للجزيئات المتفاعلة فإن هذا يجعل تركيب المعقد أقل احتمالاً وتكون ΔS° سالبة وسوف يكون التفاعل أبطأ من المتوقع بحسب المعادلة (112). يبدو أن نظرية التصادم ونظرية الحالة الانتقالية مرتبطةان بالمعادلات المقارنة التالية (93)، (107)، و (111) بحيث يمكننا الاستنتاج

$$PZ = \frac{RT}{Nh} e^{\Delta S^{\circ}/TR} \quad (113)$$

في العلاقة السابقة نلاحظ أن عدد التصدمات Z يماثل القيمة RT/Nh وأن

عامل الاحتمال P يتواافق مع مفهوم الانتروري $e^{\Delta S^\circ/R}$

مثال 6: في دراسة تجرب البرو-كائين بالتحفيز بالتحمال الحمضي (الاماهة الحمضية): حصل Marcus و Baron على سرعة تفاعل من الرتبة الأولى K من ميل الخط المرسوم $\log C$ بدلالة T . وحصل على طاقة التنشيط E_a عن ميل ارينوس $\log E_a = 1/T$ حيث كانت القيم $38 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1} = K$ بدرجة حرارة 16.8 K بدلالة $1/T$ وعامل التواتر A باستخدام المعادلات (106) و (107) وعامل الاحتمال P إنه من الضروري الحصول على RT/Nh بدرجة حرارة 97.30°C أو حوالي 371°K

$$v = \frac{RT}{Nh} = \frac{8.31 \times 10^7 \text{ erg / mole deg} \times 371 \text{ deg}}{6.62 \times 10^{-27} \text{ erg sec / molecule}} \\ \times 6.02 \times 10^{23} \text{ molecules / mole} \\ = 7.74 \times 10^{12} \text{ sec}^{-1}$$

من المعادلة (106) يكون $\Delta H^\circ \approx E_a$

$$38.5 \times 10^{-6} = 7.74 \times 10^{12} e^{\Delta S^\circ / 1.987}$$

$$e^{-16.800/(1.987 \times 371)}$$

$$\Delta S^\circ = -33.9 \text{ Cal / mole deg}$$

ومن المعادلة (107)

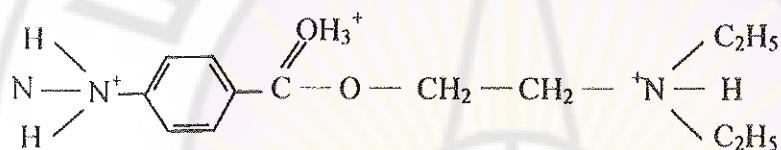
$$A = 7.74 \times 10^{12} e^{-33.9/1.987} = 3.02 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$$

أخيراً ومن المناقشة المصاحبة للمعادلة (113) نكتب

$$P = e^{-33.9/1.987} = 3.9 \times 10^{-8}$$

هناك جداول تعطي قيم $\text{e}^{-\text{X}}$ موجودة في كتب الكيمياء والفيزياء كما يمكن للآلات الحاسبة المناسبة أن تعطي هذه القيم مباشرة. قارن Marcus و Baron حركيات تخفيف الملهمة الخامضة لكل من البروكاناميد، البروكائين، البروكائين، وقد وجدوا أن عوامل التواتر للبروكاناميد والبروكائين أقل بكثير من القيم المتوقعة للمركبات من هذا النمط.

يتم نزع بروتونين البروكاناميد والبروكائين في الحالات الحمضية، مثل تأخذ المواد السابقة بروتونين وتحلله (تنمية) بوجود حمض ويتضمن التفاعل الشوارد المشحونة إيجابياً وخاصة جزئية ثانية بروتون البروكائين وشاردة الهيدرونيوم



ثانية هيدروجين (بروتون) بروكائين لدى تعرضه لهاجمة شاردة الهيدرونيوم الثنائي الأماهة الخامضة.

وبالنسبة للمؤلفين فإن (بروتونين) الهيدروجينين الموجودين في جزئية البروكائين يمارسان تأثيراً دافعاً كبيراً على شوارد الهيدرونيوم الهاجمة وإن هذا الدفع يؤدي إلى الحصول على عامل تواتر ضعيف، وتكون ΔS^* سالبة على غير العادة ويمكن أن يكون ذلك عائدًا لما يلي: عندما يربط البروتون الثالث نفسه بالعقد يتتحول إلى شاردة ذات شحنة كبيرة جداً. تحول الجزيئة المنشطة وتنقص من الحركة العشوائية للمحل كما أنها تنقص انترولي التنشيط وهذا التأثير يؤدي إلى خفض عامل التواتر.

2-11-4- تأثير المخل

إن تأثير المخل في سرعة تخرُب الأدوية ذو أهمية كبيرة بالنسبة للصيادي ولا يمكن ت忽يم هذه التأثيرات لتعقيدتها ويدو أن تفاعل اللاكتهرينات مرتبط بالضغط الداخلية النسبية أو بعوامل الانحلالية للمادة المنحلة وللم محل كما سوف ندرس تأثير القوة الشاردية وثابتة العزل الكهربائية للوسط في سرعة التفاعل بشكل منفصل.

تكون عادة الحاليل غير مثالية ويجب تصحیح المعادلة (97) بإضافة معاملات الفعالية للتفاعل ثنائية الجزيئية



وتكتب ثابتة التوازن термодинамکی عفهوم الفعالية على شكل

$$K^* = \frac{a^*}{a_A a_B} = \frac{C^*}{C_A C_B} \frac{\gamma^*}{\gamma_A \gamma_B} \quad (114)$$

حيث a^* مثل فعالية الأنواع في الحالة الانتقالية بينما مثل a_A و a_B فعالية المواد المتفاعلة في حالتها الأساسية. وبناء على ما سبق يمكن كتابة التعبيرات التالية المشابهة للمعادلات (96) (99):

$$\text{Rate} = \frac{RT}{Nh} C^* = \frac{RT}{Nh} K^* C_A C_B \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^*} \quad (115)$$

$$K = \frac{\text{السرعة}}{C_A C_B} = \frac{RT}{Nh} K^* \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^*}$$

$$K = K_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^*} \quad (116)$$

حيث $K_0 = RTK^*/Nh$ ثابتة السرعة في أي محلول شديد التمدد، نعرف من معلوماتنا في الفصول السابقة أن معاملات الفعالية يمكن أن مثل سلوك المادة المنحلة في

المحلول المعتبر مثل المادة المنحلة في محلول شديد التمدد، وعندما يكون المحلول مثالياً فإن معاملات الفعالية تصبح تساوي الواحدة ويكون $K = K_0$ في المعادلة (116) وهذا الشرط يتحقق في المعادلة (99)

إن معاملة الفعالية γ_2 لمادة منحلية غير كهربائية وليس شديدة القطبية ومنحلية في محلول شديد التمدد يعطى بالعلاقة

$$\log \gamma_2 = \frac{V_2}{2.303 RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (117)$$

حيث V_2 الحجم الجزيئي للمادة Solute المنحلة ، δ_1 و δ_2 هي بالترتيب عوامل الانحلالية للمحل وللمادة المنحلة وبكتابة المعادلة (116) بالشكل الوضاري:

$$\log K = \log K_0 + \log \gamma_A + \log \gamma_B - \log \gamma^* \quad (118)$$

وباستبدال معامل الفعالية من العلاقة (117) نجد:

$$\begin{aligned} \log K &= \log K_0 + \frac{V_A}{2.303 RT} (\delta_1 - \delta_A)^2 \\ &+ \frac{V_B}{2.303 RT} (\delta_1 - \delta_B)^2 \\ &- \frac{V^*}{2.303 RT} (\delta_1 - \delta^*)^2 \end{aligned} \quad (119)$$

حيث δ^* ، V^* ، V_A ، V_B ، δ_A ، δ_B هي بالترتيب الحجوم الجزيئية والعوامل الانحلالية للمواد المتفاعلة A و B والمعقد المنشط * (A....B) والكمية δ_1 هي معامل انحلال محل وهذا يدل أن ثابتة السرعة تعتمد على الحسوم الجزيئية والعوامل الانحلالية. لذا فإن القيم الثلاث التربيعية التالية $(\delta_A - \delta_1)^2$ ، $(\delta_B - \delta_1)^2$ ،

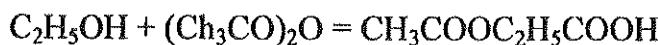
(δ^* - δ_1) تمثل الفرق بين عوامل الانحلال أو الضغط الداخلي للم محل وللمواد المتفاعلة وبين المخل والمعقد المنشط ويمكن التعبير عنها بالرموز التالية $\Delta\delta^*$, $\Delta\delta_B$, $\Delta\delta_A$ إن الحجوم الجزيئية لا تتغير بشكل ملحوظ لذا فإن الثابتة تبقى معتمدة بشكل أولى على الفرق بين ($\Delta\delta_A + \Delta\delta_B$) و $\Delta\delta^*$ ويوضح هذا من كتابة المعادلة (119) بالشكل التالي

$$\log K = \log K_0 + \frac{V}{2.303 RT} (\Delta\delta_A + \Delta\delta_B - \Delta\delta^*)$$

ويوضح أن خواص المعقد المنشط تتشابه مع خواص النواتج لذا يمكن اعتبار $\Delta\delta^*$ كقيمة تربيعية تعبر عن فرق الضغط الداخلي بين المخل والنواتج. تشير هذه المعادلة إلى أنه إذا كان الضغط الداخلي "القطبية" لنواتج التفاعل مشابه للضغط الداخلي "القطبية" للم محل فإن $\Delta\delta^* \approx 0$ وتكون الضغوط الداخلية للمواد المتفاعلة مختلفة عن الضغوط الداخلية للم محل لذا يكون $\Delta\delta_A$ و $\Delta\delta_B$ أكبر من الصفر ($\Delta\delta_A, \Delta\delta_B > 0$) وعندما ستكون السرعة كبيرة في هذا المخل نسبة إلى السرعة في محلول مثالي وبالعكس إذا كانت المواد المتفاعلة مشابهة في "القطبية" مع المخل أي أن $\Delta\delta_A$ و $\Delta\delta_B$ تساوي تقريباً الصفر ($\Delta\delta_A \approx 0$ and $\Delta\delta_B \approx 0$) فإن نواتج التفاعل لا تشبه المخل مثل $\Delta\delta^* < 0$ عندما يكون المقدار $\Delta\delta^* = \Delta\delta_A + \Delta\delta_B$ ذات قيمة سالبة كبيرة وتكون السرعة في هذا المخل صغيرة. يمكن القول نتيجة للتحليل السابق أن الحالات القطبية، مثلاً الحالات ذات الضغوط الداخلية العالية تميل لتسريع التفاعلات التي تشكل نواتج تفاعل ذات ضغوط داخلية أكثر ارتفاعاً من المواد المتفاعلة المشكلة لها.

ومن جهة أخرى إذا كانت نواتج التفاعل أقل قطبية من المواد المتفاعلة فإنه يمكن تسريعها باستخدام محلات ضعيفة القطبية. أو قليلة الضغط الداخلي أو أنه يمكن

إبطاءها بمحلات ذات ضغط داخلي كبير وللدلالة على المبدأ السابق الذكر نأخذ التفاعل بين الكحول الایتلي وبلاماء حمض الخل



إن المعدن المنشط محلات الايتيل هو أقل قطبية من المواد المتفاعلة ووفقاً لما سبق فإن التفاعل يكون أفضل في محل ذي عوامل الانحلالية منخفضة، إن ثابتة السرعة في محلات مختلفة موجودة في الجدول (4-4) مع العوامل الانحلالية للمحلات. إن التفاعل يتبايناً مع تزايد قطبية محلات كما هو متوقع.

الخل	عامل الانحلالية S	K عند درجة الحرارة	
		50°C	25°C
Hexane	7.3	0.0119	0.0024
Carbon tetra chloride	8.6	0.0113	0.0024
Chlorobenzene	9.5	0.0053	0.0024
Benzen	9.2	0.0046	0.0024
Chloroform	9.3	0.0040	0.0024
Nitrobenzene	10.0	0.0024	0.0024

جدول (4-4) تأثير محلات في ثابتة السرعة.

4-11-3- تأثير القوة الشاردية

تملك المواد المتفاعلة A و B في التفاعل الشاردي شحنات Z_A و Z_B ويمثل المعدن المنشط * (A....B) شحنة من (Z_A+Z_B) ويمكن تمثيل التفاعل المحتوى على شوارد بالشكل التالي



يعطى معامل الفعالية لاشارة في محلول مائي ممدد (0.01M) بدرجة حرارة

Debye-Hückel معادلة 25°C

$$\log \gamma_i = 0.51 Z_i^2 \sqrt{\mu} \quad (120)$$

حيث γ تمثل القوة الشاردية. ويمكن أن نكتب عندها:

$$\begin{aligned} & \log \gamma_A + \log \gamma_B - \log \gamma^* \\ &= -0.51 Z_A^2 \sqrt{\mu} - 0.51 Z_B^2 \sqrt{\mu} + 0.51 (Z_A + Z_B)^2 \sqrt{\mu} \\ &= -0.51 \sqrt{\mu} [Z_A^2 + Z_B^2 - (Z_A^2 + 2Z_A Z_B + Z_B^2)] \\ &= 0.51 \times 2Z_A Z_B \sqrt{\mu} = 1.02 Z_A Z_B \sqrt{\mu} \quad (121) \end{aligned}$$

وبالاستبدال في المعادلة (118) وبدرجة حرارة 25°C نجد:

$$\log K = \log K_0 + 1.02 Z_A Z_B \sqrt{\mu} \quad (122)$$

حيث K_0 تمثل ثابتة السرعة في محلول شديد التمعديد تكون فيه $\mu = 0$.

ويتضح عن المعادلة (122) أن مخطط $\log K$ بدلالة $\sqrt{\mu}$ سوف يعطي خط مستقيم ذو ميل $Z_A Z_B$. إذا كان أحد المواد المتفاعلة جزئية معتدلة. $= 0$ عندها فإن ثابتة السرعة كما نرى من المعادلة (122) تصبح مستقلة عن القوة الشاردية في الحالات المحددة وقد حصلنا على نتائج متوافقة بين المعادلة (122) والتجارب العملية.

إذا كانت الجزيئات المتفاعلة غير مشحونة في محلول ذو قوة شاردية معقولة فإنه يمكن التعبير عن السرعة بـ:

$$\log K = \log K_0 + b\mu \quad (123)$$

حيث θ ثابتة يمكن الحصول عليها تجريبياً. لقد درس Carstensen التأثيرات المختلفة للقوة الشاردية للمحاليل الصيدلانية.

4-11-4- تأثير ثابتة العزل الكهربائي

يعتبر تأثير العزل الكهربائي في سرعة التفاعل الشاردي في المحلول الممدد أي ذي القوة الشاردية صغيراً أمراً ضرورياً في التحضيرات الدوائية الجديدة وإحدى المعادلات التي يمكن بواسطتها تعين هذه الثابتة هي:

$$\ln K = \ln K_{\infty} - \frac{N_{Z_A Z_B} e^2}{R T r^*} \frac{1}{\epsilon} \quad (124)$$

حيث K_{∞} ثابتة السرعة في وسط ذي ثابتة عزل كهربائي ضعيفة جداً، N عدد أخذ غادرو، Z_A و Z_B شحنات الشاردين e وحدة الشحنة الكهربائية، r^* المسافة بين الشوارد في المعدن المنشط ϵ ثابتة العزل الكهربائي للوسط وهي تعادل تقريباً ثابتة العزل الكهربائي للم محل في المحاليل الممدة. يمكن الحصول على المصطلح \ln برسم K بدالة ϵ واستقراء من أجل $0 / \epsilon = \infty$. كذلك من أجل $0 / \epsilon = 0$.

سوف يعطي مثل هذا المخطط وتبعاً للمعادلة (124) خطأً مستقيماً مع ميل موجب من أجل الشوارد المتفاعلة والمعاكسة في الشحنة في حين أنه يعطي ميل سالباً في حالة الشوارد المتماثلة في الشحنة.

ومن أجل التفاعل بين الشوارد المعاكسة الشحنة فإن إزدياداً في ثابتة العزل الكهربائي للم محل ينبع عن تناقص في ثابتة السرعة. ومن جهة أخرى فإنه من أجل الشوارد المتماثلة الشحنة يحدث تزايد في ثابتة العزل الكهربائي ينبع عن تزايد في سرعة التفاعل.

عندما يحدث تفاعل بين جزيئية ثنائية القطب والشاردة A تكون المعادلة

$$\ln K = \ln K_{\epsilon=\infty} + \frac{N_{ZA}^2 e^2}{2RT} \left(\frac{1}{r_A} - \frac{1}{r^*} \right) \frac{1}{\epsilon} \quad (125)$$

حيث Z_A شحنة الشاردة و r_A قطر الشاردة و r^* قطر المعدن المشط، تنبئ المعادلة (125) أن خطأً مستقيماً سوف ينتج عندما ترسم $\ln K$ بدلالة $1/\epsilon$ وبالتالي تستنتج ثابتة العزل الكهربائي. بما أن r^* قطر الشاردة المرتبطة بالجزيئية المعتدلة في الحالة الانتقالية سوف يكون أكبر من r_A قطر الشاردة فإن الجزء الثاني في الجانب الأيمن من المعادلة سوف يكون دائماً موجباً ونتيجة لذلك سيكون ميل الخط موجباً. إذاً سوف يزداد $\ln K$ مع تزايد قيم $1/\epsilon$ ، فمثلاً سرعة تفاعل بين شاردة وجزيئية معتدلة سوف تزداد مع تناقص ثابتة العزل الكهربائي للوسط. على كل الأحوال فإن هذه العلاقة لا يوحدها إذا تم استخدام محلات مختلفة أو إذا كانت الحالات غير ممددة إذ عندها تصبح القوة الشاردية ذات معنى.

ينتتج توجه جزيئات محلل حول جزيئات المادة المنحلة في محلول من حقيقة أنها لم تدخل في المعادلة المقترحة سابقاً. وعندما يتكون مزيج محلل من الماء وسائل ذي ثابتة عزل كهربائي ضعيفة فإن جزيئات الماء سوف تتوجه إلى الشوارد في محلول وسوف تكون ثابتة العزل الكهربائي بجوار الشاردة أكبر منها في باقي كتلة محلول. لذا عندما نرسم $\ln K$ بدلالة ثابتة العزل الكهربائي المتباينة لمزيج محلل فإن الانحراف عن الخط المستقيم الناتج من المعادلات (124)(125) أمراً متوقعاً في أغلب الحالات.

قد جرت دراسات عديدة تربط بين ثابتة العزل الكهربائي للمحلل وسرعة التفاعلات وسوف نورد بعض الدراسات المشتملة على مركبات صيدلانية. درس Amis و Hdmes تأثير ثابتة العزل في الانقلاب الحمضي للسكاروز. لقد وجدوا أنه عندما تم انفصال ثابتة العزل الكهربائي بإضافة الديوكسان إلى محلول المائي أن سرعة

التفاعل ازدادت انسجاماً مع نظرية تفاعلات شاردة ثنائية قطب كما هو معبر عنها في المعادلة (125).

وبغاية تحديد تأثير ثابتة العزل الكهربائي في سرعة تخرُب الغلوكونز في محلول حمضي قام كل من Heimlich و Martin بإجراء الدراسة في مزيج من الماء والديوكسان، ورتبت النتائج في الجدول (4-5) وهي متوقعة بين شاردة موجبة وجزيئة ثنائية القطب. وكما يلاحظ في الجدول فإن ثابتة العزل الكهربائي ذات أهمية خاصة في تثبيت محليل الغلوكونز، وإن استبدال الماء بمحل آخر ذو ثابتة عزل كهربائي أخفض سوف يؤدي إلى خفض سرعة تخرُب الغلوكونز بشكل ملحوظ.

Dioxane وزنها	ثابتة العزل الكهربائي للمحل	ثابتة السرعة بدرجة حرارة 100°C	النسبة المئوية للديوكسان $K \times 10^5 \text{ hr}^{-1}$
0	55	4.58	
9.98	48	4.95	
29.74	35	6.34	
49.32	22	10.30	

جدول (4-5) تخرُب M 0.0278 من محلول غلوكونز بدرجة pH 1.27 وبدرجة حرارة 100°C في مزيج ماء - ديوكسان.

درس كل من Taraszka و Marcus حرَكية تخرُب مضاد الالتهاب كلورام فينيكول Chloramphenical بتحفيز شاردة الهيدروجين في وسط ماء/بروبيلين غليوكول. إن التناقض في ثابتة العزل الكهربائي ناتج عن تزايد في سرعة التفاعل وقد وجد أن ذلك يتفق مع تفاعل شاردة ثنائية قطب.

إن ما توصل إليه الباحثون بخصوص ثابتة العزل الكهربائي ذو أهمية صيدلانية، إذ غالباً ما يستبدل الماء بمحالات أخرى بقصد الحفاظة على ثبات الأدوية من الخلامة "hydrolysis". إن تفحص النتائج هنا يطرح كيف يمكن استخدام مزيج محلات

ذات ثابتة عزل كهربائي أخفض يمكن لها أن تزيد أكثر في إنفاس سرعة التخرب. من جهة أخرى وكما تم شرحه في دراسة Marcus و Taraszka إن تزايداً بسيطاً في سرعة التخرب ناتجاً عن استخدام محلات لامائية يمكن أن يهمل أو يستبعد عن طريق زيادة المخلالية الدواء في محل ذاتي ثابتة العزل الكهربائي الأخفض. لذا هناك ضرورة وحاجة للدراسات حركية مع الحذر في تفسير النتائج قبل أن يضع أحدنا الشروط المثالية لثبت المحتسبات الدوائية.

4-11-5. التحفيف: Catalysis

تأثير غالباً سرعة التفاعل كما لا حظنا سابقاً بوجود المحفاز. فمثلاً تحدث حلمهة السكاروز بوجود الماء بدرجة حرارة الغرفة مع تناقص في الطاقة الحرارية. ويتباطأ التفاعل حتى يصبح مهملأً. عندما يزداد تركيز شوارد الهيدروجين عن طريق إضافة الحمض تزداد السرعة ويعرف المحفاز بأنه المادة التي تؤثر في سرعة التفاعل دون أن تخرب هي نفسها كيميائياً وعندما يتناقص التحفيف يدعى المحفاز بالمحفاز السالب ويمكن أن ندعوه بالبلطف Inhibitor.

لذا يبقى المحفاز في نهاية التفاعل دون أن يتخرب ولا يغير من ΔG° للتفاعل.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

لا يغير التفاعل من وضع التوازن في التفاعلات العكوسية. إلا أنه يسرع الوصول إلى هذا التوازن وتبقى ثابتة التوازن والتواتج نفسها

$$K = K_{\text{forward}} / K_{\text{reverse}}$$

للعلم للأمام

يشكل المحفاز مع المادة المتفاعلة مقدماً يفكك لاحقاً معطياً من جديد المحفاز مع تواتج التفاعل وهذا الشكل ينقص المحفاز طاقة التنشيط بتغير آلية التفاعل وتبعاً لذلك

تزداد سرعة التفاعل ويمكن للحفاز أن يعمل بالتناوب إما بتمويل جذور حرة مثل CH_3^+ التي تخوض سلسلة من التفاعلات ذات مراحل متعددة تشمل ذرات وجذور حرة تعمل كوسطاء وتبدا السلسلة عادة بخطوة وتنتهي كذلك بخطوة. يعمل التحفيز السالب أو المنشط كسلسلة مثبتة مثل هذه التفاعلات. ويمكن للفعل التحفيزي الفعل التحفيزي يمكن أن يكون متجانساً أو غير متجانس. ويكون متجانساً إذا كان الحفاز والمواد المتفاعلة تشكل طوراً واحداً أو وسطاً متجانساً ويعتبر التحفيز الحمضي - القلوي في الوسط السائل من أكثر الأنواع أهمية.

يحدث التحفيز في الوسط غير المتجانس على السطوح ويدعى أحياناً التحفيز بالاتصال حيث تدمص adsorbed المواد المتفاعلة في نقاط مختلفة أو مراكز مختلفة من سطح الحفاز، يفترض أن الادمصاص يضعف الروابط في جزيئات المواد المتفاعلة كما ينخفض طاقة التنشيط مما يسمح للتفاعل بعيداً عن السطح.

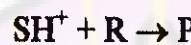
يحدث أحياناً انسجام انسام الحفازات. فمثلاً يسمى أول أكسيد الكربون الفعل التحفيزي للنحاس في تفاعل هدرجة الاليتين. بوجود مواد أخرى تعرف باسم Cupric ions "المحضر" تزيد من فعالية الحفاز فمثلاً شوارد النحاس Promoters "تحضر" الفعل التحفيزي لشوارد الحديد Farris ions في تفاعل تجرب فوق أكسيد الهيدروجين (الماء الأكسجين) وإن آلية عمل المحضر غير معروفة إلا أنه يعتقد أنه يغير من خواص السطح.

أ- التحفيز الحمضي - القلوي النوعي

إن محليل العديد من الأدوية يتسرع تخرها بإضافة الحمض أو الأساس وإذا كانت محليل الأدوية موقاة فإن التجرب قد لا يصاحبها تغيراً ملمساً في تركيز الحمض أو الأساس لذا يمكن اعتبار أن التفاعل قد تم تحفيزه بشوارد الهيدروجين أو شوارد

الميدروكسيل. وعندما يحوي قانون السرعة لتفاعل تفكك منسارع في صيغته حداً يشمل تركيز شوارد الميدروجين أو تركيز شوارد الميدروكسيل نقول أن التفاعل بخاضع لتحفيز حمض - قلوي نوعي.

وكمثال عن التحفيز الحمضي - القلوي النوعي إن حلمة الاسترات تعتمد على درجة إلى pH. يمكن في الحالات الحامضة أن نعتبر أن الحلمة تشمل توازن أولي أو بدئي بين الاسترات وشاردة الميدروجين متبعاً بتحديد سرعة التفاعل مع الماء. R:



يظهر مخطط التفاعل السابق أن الناتج P من تفاعل التحال لن يعيد الارتباط ليشكل الاستر.

ومن أجل التفاعل العام تعطى سرعة تشكيل الناتج بالعلاقة

$$\frac{dP}{dt} = K(SH^+)(R) \quad (126)$$

يمكن التعبير عن تركيز الحمض المشتق SH^+ بكميات قابلة للقياس لأنه يمكن كتابة ما قبل التوازن بالعلاقة.

$$K = \frac{(SH^+)}{(S)(H^+)} \quad (127)$$

$$(SH^+) = K(S)(H^+) \quad (128)$$

ويتبع ذلك

$$\frac{dP}{dt} = kK(S)(H^+)(R) \quad (129)$$

و بما أن الماء، R ، متواجد بكثرة كبيرة فإن المعادلة (129) يمكن اختصارها إلى قانون السرعة الظاهر التالي:

$$\frac{dP}{dt} = K_1(S)(H^+) \quad (130)$$

$$k_1 = kK(R) \quad (131)$$

إن ظهور تركيز شاردة الهيدروجين في المعادلة (130) يشير إلى أن الآلية في هذا التفاعل هي تحفيز نوعي بشاردة الهيدروجين.

وبدراسة حلمهة الاستر بالتحفيز الحمضي وفي تراكيز مختلفة من شوارد الهيدروجين وذلك عن طريق حلمهة الاستر في محليل موقاة ذات pH (K_{obs} : الثابتة الملاحظة) مختلفة يمكن أن نحصل على مخطط pH - سرعة التفاعل، وفي درجة pH محددة لوحظ تفاعل من الرتبة الأولى ظاهرياً

$$\frac{dP}{dt} = k_{obs}(S) \quad (132)$$

$$k_{obs} = k_1(H^+) \quad (133)$$

وبأخذ لوغاريتم المعادلة (133):

$$\log k_{obs} = \log (H^+) + \log k_1 \quad (134)$$

أو ما يكافيء

$$\log k_{obs} = -[-\log(H^+)] + \log k_1 \quad (135)$$

نصل أخيراً إلى المعادلة

$$\log k_{obs} = -pH + \log k_1 \quad (136)$$

ويرسم $\log k_{\text{obs}}$ بدلالة pH للمحلول الذي يجري فيه التفاعل نحصل على خط ميله يساوي -1 .

لتأخذ الآن تغريب استر S بالتحفيز الأساسي النوعي، يمكن أن نكتب التفاعل العام التالي



وتعطى سرعة تشكيل المنتج P بالعلاقة:

$$\frac{dP}{dt} = K_2(S)(\text{OH}^-) \quad (137)$$

يلاحظ أيضاً في شروط موقعة تفاعل من الرتبة الأولى ظاهرياً

$$\frac{dP}{dt} = K_{\text{obs}}(S) \quad (138)$$

الذي يصبح (139)

$$K_{\text{obs}} = K_2(\text{OH}^-) \quad (139)$$

ما أن (140).

$$K_{\text{obs}} = \frac{K_2 K_w}{H^+} \quad (141)$$

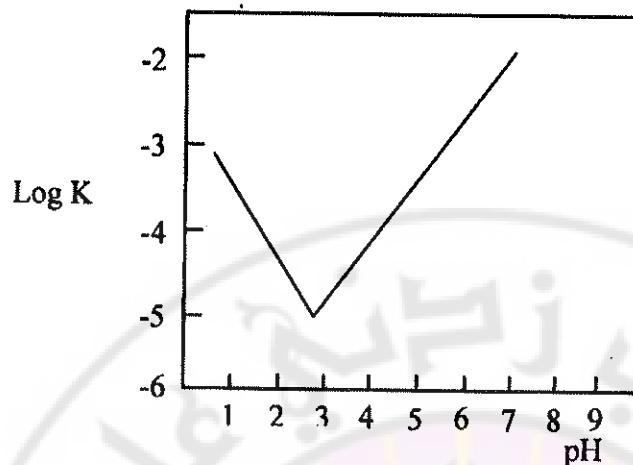
بأخذ لوغاريم المعادلة (141):

$$\log K_{\text{obs}} = -\log(H^+) + \log K_2 K_w \quad (142)$$

نجد أن

$$\log K_{\text{obs}} = -\log \text{pH} + \log K_2 K_w \quad (143)$$

إن رسم \log_{obs} بدلالة pH في هذه الحالة يجب أن يكون مستقيماً مع ميل يعادل $+1$.



شكل (4-10)

methyl-DL-O-Phenyl-2-Piperidylacetate pH - خلط السرعة

بالتحفيز الحمضي - الأساسي النوعي

يidi الشكل 10-14 مخطط السرعة pH - خلمهة ميتيل DL-0-فنيل - 2- بريدل استيات بالتحفيز الحمضي القلوي النوعي ويلاحظ أن تزايد pH من 1 إلى 3 يؤدي إلى تناقص خطى في السرعة كما هو متوقع في المعادلة (136) ومن أحل التحفيز النوعي بشاردة الهيدروجين إثناء الأزيداد المستمر للـ $\text{pH} = 3$ إلى $\text{pH} = 7$ فإنه ينتج تزايد خطى في السرعة كما هو متوقع في المعادلة (143) ومن أحل التحفيز النوعي لشاردة الهيدروكسيل وبالقرب من $\text{pH} = 3$ يلاحظ نهاية صغرى لا يمكن أن نعزوها إلى مشاركة شاردة الهيدروجين أو شاردة الهيدروكسيل في التفاعل. وهذه النهاية الصغرى تدل على التأثير التحفيزي للمحل ذلك لأن الماء غير المتشرد يمكن اعتباره مثل الأنواع أو المواد المتفاعلة. ويسبب استقلال pH عن هذا التفاعل يعطي قانون السرعة بالعلاقة

$$\frac{dP}{dt} = k_0(S) \quad (144)$$

$$k_{obs} = k_0 \quad (145)$$

يمتد في بعض الأحيان مجال ثابت من الـ pH مشيراً إلى أن تحفيز المخل هو المؤثر الأول في هذا المجال. يمكن أن يحدث تحفيز المخل بالتزامن مع التحفيز الحمضي أو القلوي وخاصة في قيم من الـ pH تقع بين مجالات الـ pH حيث يكون تأثير المخل أو الشوارد النوعية ملحوظاً. كما أن كل طريق تحفيزي يؤدي إلى تزايد في نفس المنتج فإن قانون السرعة لهذه المنطقة الوسيطة من الـ pH يمكن أن يكتب بالعلاقة

$$\frac{dP}{dt} = [K_0 + K_1(H^+)](S) \quad (146)$$

$$\frac{dP}{dt} = [K_0 + K_2(OH^-)](S) \quad (147)$$

سوف نلخص فيما يلي مدى اعتماد تفاعلات التحفيز الحمضي القلوي النوعي على درجة الـ pH بشكل قانون سرعة عام:

$$\frac{dP}{dt} = [K_0 + K_1(H^+) + K_2(OH^-)]S \quad (148)$$

من أجل

$$K_{obs} = K_0 + K_1(H^+) + K_2(OH^-) \quad (149)$$

عند pH منخفضة يصبح الحد (H^+) k_1 أكبر من K_0 أو (OH^-) K_2 بسبب التراكيز العالية من شوارد الهيدروجين ويلاحظ التحفيز الشاردي الهيدروجيني النوعي. وبالتالي فإنه عند pH مرتفعة يكون تركيز (OH^-) مرتفعاً ويكون الحد (OH^-) K_2 أكبر من الحدين K_0 و (H^+) K_1 . ويلاحظ تحفيز بشوارد الهيدروكسيل عندما تكون التراكيز H^+ و (OH^-) منخفضة وإذا كانت النواتج (H^+) K_1 و (OH^-) K_2 صغيرة

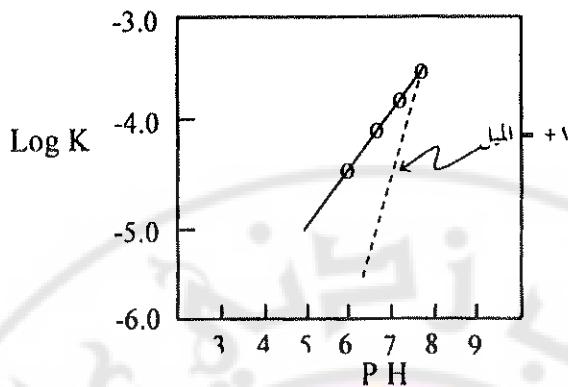
بالقيمة فإن K_0 فقط تكون هامة وتحول التفاعل إلى تحفيز بال محلل. وإذا كانت pH وسط التفاعل خفيفة الحمضية فإن K_0 و (H^+) تكون ذات قيمة هامة بينما تحمل $.K_2(OH^-)$.

يعلم كلا من تحفيز المحلل وتحفيز شاردة الهيدروجين النوعي في نفس الوقت، ويمكن الحصول على نتيجة مشابهة عندما تكون pH الوسط خفيفة القلوية.

بـ- التحفيز الحمضي - القلوبي العام

تستخدم الوقاءات في معظم النظم الصيدلانية للمحافظة على المحلول عند pH محددة غالباً بالإضافة إلى تأثير pH في سرعة التفاعل فإن أحد مكونات الوقاء أو أكثر يتدخل في التحفيز عندها تقول التفاعل يخضع لتحفيز حامضي عام أو قلوبي عام حيث تكون المركبات المحفزة حامضة أو قلوية.

إن المخطط pH - سرعة لتفاعل تحفيز عام حمض - قلوبي يبني اثراً عن سلوكه المتوقع اعتماداً على المعادلات (136) و (143) وعلى سبيل المثال عند حلمهة مضاد حيوي Strepozotocin فإن السرعة في وقاء الفوسفات تزيد عن السرعة المتوقعة في التحفيز القلوبي النوعي. ويعزى هذا التأثير إلى التحفيز القلوبي العام بشوارد الفوسفات. لهذا فإن الجزء (الفرع) القلوبي من مخطط pH - السرعة لهذا التفاعل هو عبارة عن خط ميله مختلف (11-4)



شكل (4-11) عخطط سرعة - pH لتفاعل قابل للتحفيز القلوي العام

هناك عوامل أخرى تؤدي إلى انحراف ظاهري في مخطط سرعة - pH وذلك مثل القوة الشاردية أو التغير في pK_a الركازة. يمكن التحقق من التحفيز القلوي العام أو الحمضي العام عن طريق تعين سرعات تخرّب الدواء ضمن سلسلة من القياسات تكون كلها ذات pH واحدة أي نفس الـ pH (أي أن نسبة الملح إلى الحمض ثابتة) ولكنها حضرت بزيادة تركيز مكونات البقاء.

استخدم Higuchi و Windhever وقاء الاسيدات (الخلات) وقد وجد أن التiamine لم يتتأثر عند $pH = 3.90$ عندما كان البقاء مشكلاً بشكل أساسي من حمض الخل. وعند قيم للـ pH مرتفعة فإن السرعة تزايدت بتناسب مباشر مع تركيز الخلات. وفي هذه الحالة فإن شاردة الخلات هي حفاز قلوي عام. وأشار Webbetal إلى تخرّب الغلوکوز بالتحفيز العام بفعل حمض الخل، حالات الصوديوم، حمض النمل، ثباتات الصوديوم،

يمكن كتابة معادلة سرعة تخرّب الغلوکوز في الماء بوجود حمض الخل HAC

AC^- وأساسه المشتق

$$-\frac{dC}{dt} = K_0[G] + K_H[H^+][G] \\ + K_A[HAC][G] + K_{OH^-}[OH^-][G] + K_B[AC^-][G] \quad (150)$$

حيث $[G]$ تركيز الغلوكوز، K_0 سرعة التفاعل النوعي في الماء لوحده، أما الثوابت الأخرى لـ K فهي عبارة عن معاملات التحفيز مثل سرعة التحفيز لكل نوع. إن ثابتة السرعة من الرتبة الأولى تكتب كما يلي:

$$K = \frac{dG/dt}{G} = K_0 + K_H[H^+] + K_A[HAC] + K_{OH^-}[OH^-] + K_B[AC^-] \quad (151)$$

وبشكل عام

$$K = K_0 + \sum K_i C_i \quad (152)$$

حيث C_i تركيز الأنواع التحفيزية و K_i معاملات التحفيز الموافقة، وفي تفاعل يحدث فيه فقط تأثيرات الحمض - القلوي مثل تلك التي تعمل فيها فقط $[H^+]$ كحفازات فإن المعادلة تصبح:

$$K = K_0 + K_H[H^+] + K_{OH^-}[OH^-] \quad (153)$$

مثال 7:

خربت عينة من الغلوكوز بدرجة حرارة $140^\circ C$ في محلول يحتوي على 0.030 M. HCl. وجدت ثابتة السرعة k تساوي 0.0080 hr^{-1} فإذا كانت ثابتة السرعة التلقائية K_0 تساوي 0.0010 احسب معامل التحفيز K_H علماً أن التحفيز العائد لشوارد الهيدروكسيل في هذا محلول الحمضي مهملاً إن المعلومات الممكن استبدالها في المعادلة (153) هي:

$$0.0080 = 0.0010 + K_H(0.030)$$

$$K_H = \frac{0.0080 - 0.0010}{0.030} = 0.233 \text{ hr}^{-1}$$

أظهر برونسنستد Brönsted في العام 1928 أنه يوجد علاقة بين القوة التحفيزية المقاسة بمعاملات التحفيز وبين القوة العامة للحموض والأسas المقاسة بثوابt التفكك (التشرد) للحمض بالعلاقة:

$$K_A = a K_A^\alpha \quad (154)$$

والمعادلة الموافقة للتحفيز بالأساس الضعيف هي:

$$K_B = a K_A^{-\beta} \quad (155)$$

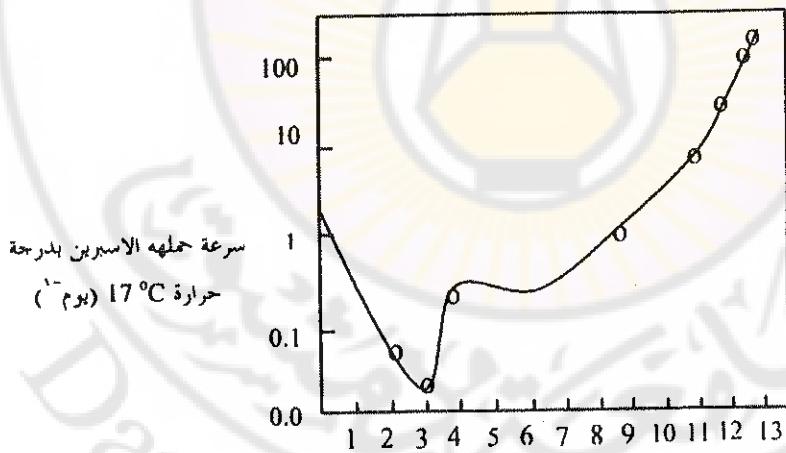
مثل K_A ثابتة التشرد للحمض الضعيف وتمثل a , b , a و β ثوابt من أحـلـ تـنـاعـلـ مـعـدـدـ فـيـ عـلـمـ مـعـيـنـ وـبـرـجـةـ حـرـارـةـ مـخـدـدـةـ. منـ العـلـاقـةـ السـابـقـةـ يـمـكـنـ توـقـعـ تـأـثـيرـ تحـفـيـزـ Bronsted – Lowryـ الحـمـضـيـ أوـ الـقـلـوـيـ فـيـ السـرـعـةـ التـوـعـيـةـ لـتـفـاعـلـ reaction rateـ، إـذـاـ كـانـتـ ثـابـتـةـ التـشـرـدـ لـلـكـهـرـلـيـتـ الـضـعـيفـ مـعـرـوفـةـ.

إنـ العـلـاقـتـينـ (154)ـ وـ (155)ـ صـحـيـحـاتـ لأنـ كـلاـ مـنـ القـوـةـ التـحـفـيـزـيـةـ وـثـابـتـةـ التـشـرـدـ لـلـكـهـرـلـيـاتـ الـضـعـيفـةـ تـعـمـدـ عـلـىـ قـابـلـيـةـ الـحـمـضـ الـضـعـيفـةـ لـإـعـطـاءـ بـرـوتـونـ أوـ قـابـلـيـةـ الـأـسـاسـ الـضـعـيفـ لـيـأخذـ بـرـوتـونـ.

لا يوجد تأثير تحفيزي للأملاح على ثابتة السرعة بشكل مباشر من خلال القوة الشاردية كما عبرت عن ذلك المعادلة (122) إلا أن الأملاح تؤثر بشكل ثانوي بالفعل التحفيزي لبعض الكهرليات الضعيفة وذلك من خلال تأثير قوتها الشاردية إذ تغير من ثابتة التشرد التقليدية K_A في المعادلة (154) (155).

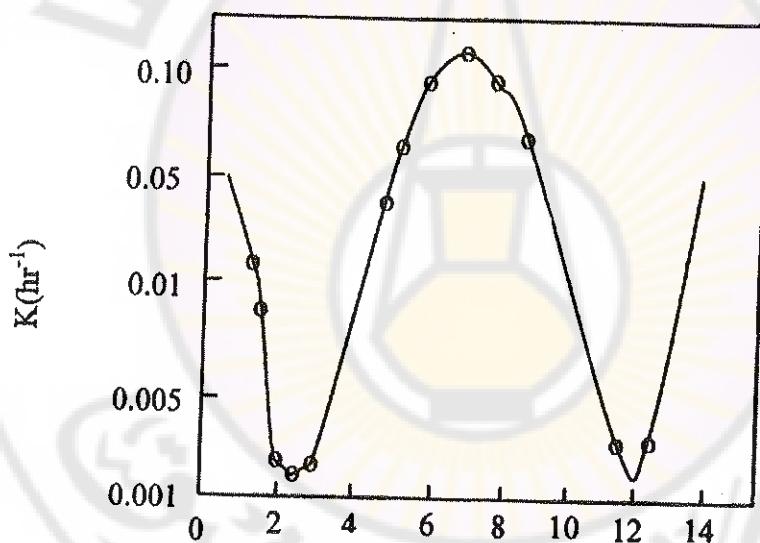
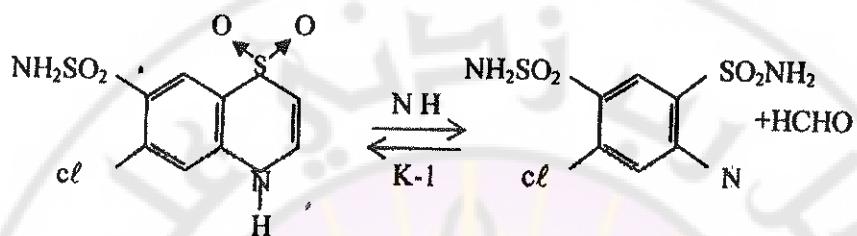
إن هذه التأثيرات المعروفة بالتأثيرات الأولية والثانوية للأملاح دخلت ضمن دراسة حركية بحمل التفاعل تحت شرط من القوة الشاردية الثابتة أو بالحصول على سلسلة من قيم K عند تناقص القوة الشاردية، ثم استقراء النتائج عندما تكون $0 = \mu$.

يبيّ الشكل (12-4) مخطط السرعة pH - للمهة حمض الخل الصفصافي في مجال من --- pH يتراوح بين 0 و 4 من الواضح وجود تحفيز حمضي قلوي نوعي وكذلك وجود تحالف مستقل عن --- pH . عندما تصل قيمة --- pH إلى 4 وما فوق نلاحظ وجود منطقة ثانية مستقلة عن --- pH تمتد بمقدار 3 وحدات من --- pH وهي منطقة تغيرات --- pH فيها ثابتة (قليلة التغير) ويعزى Garrett هذا السلوك إلى التحفيز بين الجزيئات بواسطة شاربة الكاربوكسيل لحمض الخل الصفصافي أكثر مما تعزى للتحفيز الحمضي القلوي العام.



شكل (12-4) مخطط السرعة - pH - للمهة حمض الخل الصفصافي بدرجة 17°C

لقد درس حلقة hydrochlorothiazide من قبل Mollica et al في مجال pH من 1 إلى 3 ووُجد أن التفاعل عكوس والجزء المتفاعل عند التوازن هو X_e يقارب 0.4 ويعطي مخطط pH منحنى معقد (شكل 13-4) يشير إلى عدة مراحل ويشمل التفاعل على مراحل متعددة أو وسيطة.



شكل (13-4) مخطط pH حلقة هيدروكلوروثيازيد

6-11-4- تأثير الضوء

لم يصنف الضوء كمحفز وتعتبر تأثيراته في التفاعلات الكيميائية موضوعاً مستقلاً وتشبه الطاقة الضوئية هنا بالحرارة إذ تومن التشغيل الضروري لحدوث التفاعل. إن

الأشعاعات ذات التواتر المعين والطاقة الكافية يجب أن تختص لكي تحرض الجزيئات وتعرف واحدة الإشعاع بالفوتون وتعادل واحد أكوانسوم. لاتعتمد التفاعلات الكيموضوئية على درجة الحرارة لتنشيط الجزيئات لهذا فإن سرعة التنشيط في مثل هذه التفاعلات مستقلة عن درجة الحرارة. بعد أن تختص الجزيئية الكوانسوم من الطاقة الاشعاعية يمكن أن تتحدد مع جزيئات أخرى لترفع من طاقتها الحركية وتزداد عندها درجة حرارة الجملة ويمكن غالباً متابعة بدء الفعل الكيموضوئي عن طريق متابعة التفاعلات الحرارية.

تستدعي دراسة التفاعلات الكيموضوئية اهتماماً دقيقاً من أجل ضبط طول الموجة وشدة الضوء وعدد الفوتونات الممتصة من قبل المادة. إن التفاعلات المسبوبة بتفاعلات منشطة كيموضوئياً تكون عادة معقدة وتم على عدة مراحل. إن سرعات وأليات المراحل يمكن استنتاجها عبر دراسة مختلف العوامل الداخلية فيها غير أننا في هذا الفصل سوف ندرس تأثير الضوء في المواد الصيدلانية دون الدخول في تفصيل العوامل الأخرى.

أمثلة عن التفاعلات الكيموضوئية الهامة في الصيدلة وعلم الحياة مثل تشغيع الارغوستيروول وآلية التصنيع الضوئي. عندما يشع الارغوستيروول بالضوء ضمن مجال فوق البنفسجي يتشكل فيتامين D، في التصنيع الضوئي يتحدد ثاني أكسيد الكربون والماء بوجود محسن ضوئي ليتشكل الكلوروفيل. تختص الكلوروفيل الضوء المرئي ويتحول عندها بالتفاعل الكيموضوئي إلى كربوهيدرات وأكسجين.

اشتملت بعض الدراسات على تأثير الضوء في العوامل الدوائية. عرض Wilson و Demerre الحاليل من بلورات فيتامين B₁₂ إلى أشعة الشمس، الضوء الاصطناعي، الأشعة فوق البنفسجية ومن ثم حدد ضياع الفيتامين نتيجة كل ساعة تعرض.

كان ضوء الشمس ذو شدة حوالي 8000 foot – candles ادى إلى تجربة حوالي 34% خالل ساعتين.

درست الكيمياء الضوئية للريوفلافين من قبل Radda و Penzer ومن قبل Oster ورفاقه، كما درست الأكسدة الضوئية للترايسكلين وعلاقتها بالحساسية الضوئية في الوسط الحي من قبل Wiebe and Moore كما درس التجربة الضوئية للكلوربرومازين هيدرو كلورايد. ذكر Blythe أن الشركات الدوائية تختبر الأقراص الملونة والسوائل بقدرها على إضعاف فعل الضوء (جعل اللون يهت). يستخدم ضوء الشمس كفحص مسح سريع لاختبار ثبات الألوان غير أنه في أفضل الأحوال يعتبر فحص نصف كمي.

12-4- تجربة وثبات العوامل الدوائية

Decomposition and stabilization of medicinal agents

وضعت المؤسسات والشركات في السنوات الأخيرة برامج لدراسة تجربة الأدوية بطرق مختلفة، لن نستعرض هنا التفاصيل وعلى المهتمين بالموضوع الرجوع إلى النشرات العلمية المتعلقة بذلك.

تحتاج معظم التجربات الدوائية إما بالحلمية Hydrolysis أو بالأكسدة Oxidation سنورد لاحقاً بعض الأمثلة عن هذين النوعين من التجربات. غالباً ما تحتوي الأدوية أكثر من مجموعة وظيفية، أي أنها قد تتعرض في الوقت ذاته لأكثر من عملية تجربة حلمية وأكسدة في الدواء نفسه.

كما أن هناك تفاعلات أخرى تؤثر على ثبات الأدوية مثل التزامر Photolysis و فوق التزامر Epimerization والتحال الضوئي Isomerization

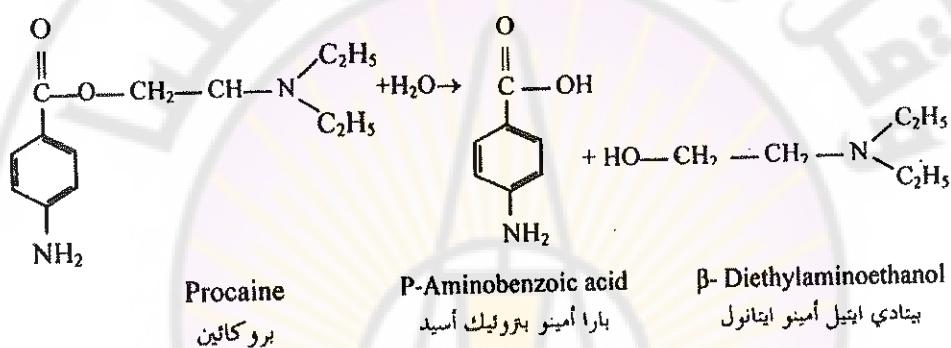
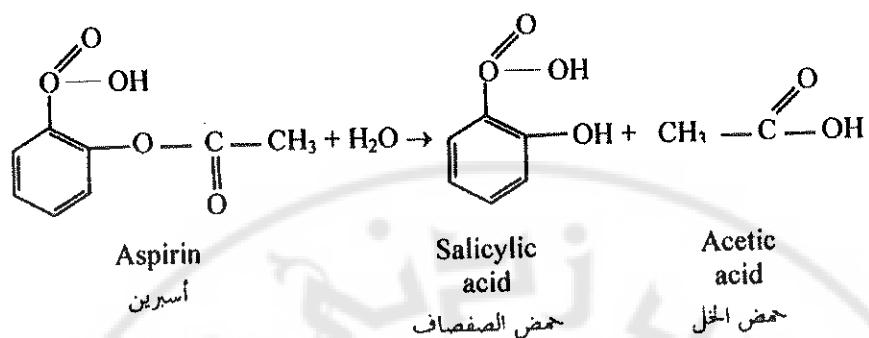
يمكنها أن تؤثر أيضاً على ثبات الأدوية في السوائل وفي الأشكال الصلبة وفي الأشكال نصف الصلبة.

لقد درس al Mollica et al التأثيرات المختلفة في المعايرات والعوامل البيئية المحيطية التي تؤثر في الثبات الكيميائي والفيزيائي للأدوية.

12-4-1. حلمة HYDRALYSIS

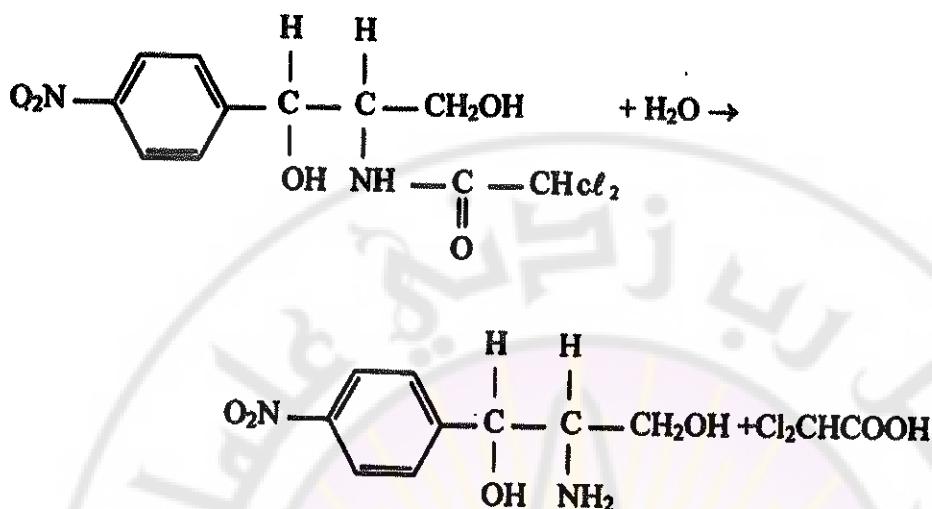
يعرف تفاعل مع الاسترات مثل استيات البوتيل أو مع الاميدات مثل بروكائين أميد على أنه تفاعل حلمة، فإن تفاعل الماء مع شوارد الأملاح للحموض والأسنس الضعيفة تدعى أيضاً حلمة. تكون عملية الحلمة الجزيئية أكثر بطاً من عملية حلمة النمط الشاردي (التحمال البروتوني Protolysis). وسنهم ضمن دراستنا هذه بال النوع الأول البطيء.

لقد وجد Edwards أن حلمة الأسريرن هي تفاعل من الرتبة الأولى يمكن تحفيزه بشوارد الهيدروجين أو الهيدروكسيل، وأن الأسريرن قابل عملياً للحلمة عند pH أكبر من 10. لقد درس Garrett تفاعلات الأسريرن في المحلول بشيء من التفصيل. يتعرض البروكائين تبعاً لـ Higuchi et al بالحلمة بشكل أساسي ويبدأ التخرب بتحطم الأشكال غير المشحونة أو أحادية الشحنة، كما يحفز التفاعل بشوارد الهيدروكسيل. استنتج Higushi and Dusse، بالاعتماد على هذه الدراسة، أنه يجب تعقيم محليل البروكائين بالأوتوكلاف بدرجة حرارة 120°C ولفترة قصيرة بدلاً من التسخين لفترة طويلة بدرجة 100°C .



درس al Kondritzer et تأثير الحمهة الخامضة والقلوية للأثرورين ووجد أن تفاعل التحفيز المسيطر يشتمل على شوارد الهيدروجين في pH أحفض من 3.0. تتراوح pH الثبات الأعظمي بين 4.1 بدرجة حرارة 0°C و 3.2 بدرجة حرارة 100°C.

درس al Higuchi et al تأثير الكلورامفينيكول عن طريق حلمة الأميد المرتبطة وذلك وفقاً لتفاعل:



إن سرعة تغرب الكلورامفينيكول مستقلة عن pH بين 2 و 7 إلا أنها بالرغم من ذلك تتحفظ بالحموض والقلويات العامة، حمض الخل غير المتشرد وقاء السيترات، شاردة HPO_4^{2-} .

درس Hou and Poole حرکة وآلية تغرب الأمبسلين في محلول بدرجة حرارة 35°C وبقوة شاردية تعادل 0.5 وجرت الدراسة ضمن مجال pH من 0.8 إلى 10.0. وقد وجد أن تغرب الأمبسلين يتبع إلى الريته الأولى، كما أنه يتأثر بالحفاز الحمضي القلوي العام، كما أظهر مخطط السرعة/ pH في محليل البقاء ثباتاً أعظمياً عند $\text{pH} = 4.85$. أما في المحلول الذي لا تحتوي وقاء فكان الثبات عند $\text{pH} = 5.85$.

12-2-2- الأكسدة Oxidation

تشتمل الأكسدة على نزع إلكترونات من الجزيئة في حين يشتمل الارجاع على إضافة إلكترونات إلى الجزيئة. تعتبر الأكسدة في الكيمياء العضوية في الغالب مرادفة لفقدان الهيدروجين (dehydrogenation)، عندما يحتوى التفاعل على

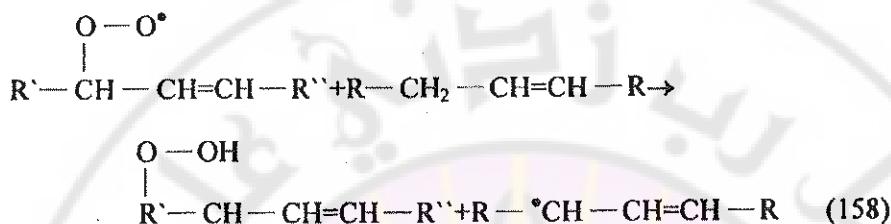
أكسجين جزيئي ويحدث التفاعل من تلقاء ذاته ضمن الشروط العادلة يدعى أكسدة ذاتية. تشتمل الأكسدة غالباً على جذور حرة وتترافق بسلسلة تفاعلات يمكن أن ينبع منها في الطور الغازي انفجار. يكون الجذر الحر إما جزيئة أو ذرة تحوي إلكترون أو أكثر غير مقترب مثل $R-OH$ ، أو كسجين جزيئي O_2 ، إذ تميل هذه الجذور للتقاط الإلكترونات من المواد الأخرى مؤدية إلى أكسدتها. تتم أكسدة الالدهيدات السائلة مثل البنزالدهيد بآلية تشكيل الجذر الحر وتأثر هذه العملية بالحرارة وال الضوء، وتناسب سرعة الأكسدة فيأغلب التفاعلات مع تركيز الجزيئات الموكسدة ولا تعتمد على تركيز الأكسجين، غالباً ما تحفز التفاعلات بوجود كميات زهيدة من المعادن الثقيلة وفوق الأكسيد العضوية.

تم أكسدة الدهون والزيوت غير المشبعة بوجود الأكسجين الجوي والضوء وكثيّرات زهيدة من الماء وذلك تبعاً لتفاعل سلسلة الجذر الحر.

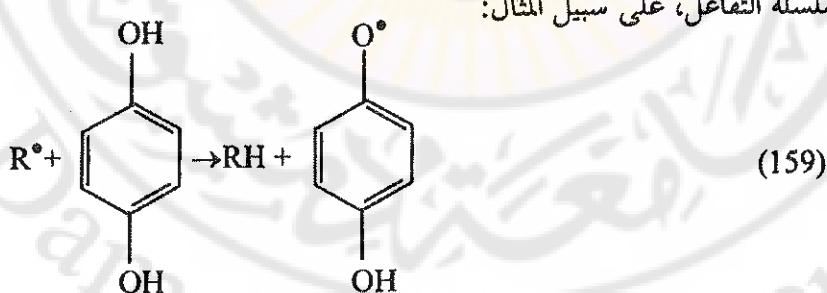
إن فسوق الروكسيد Hydroperoxide المتشكل في التفاعل (158) يمكن أن يتفكر أكثر، ويستمر التفاعل حتى تتحرّب الجذور الحرة المنشكّلة في التفاعلات (156) (157) بالملبيات أو بتفاعلات جانبية تقطع السلسلة. تشيع الدهون والزيوت غالباً بإضافة جذور الهيدروكسيل للروابط.

تعمل المبطّنات أو مضادّات الأكسدة عن طريق تأمين إلكترونات وذرات هيدروجين سهلة ولائمة بحيث أنها تكون مقبولة من الجذور الحرة وهذه الآلية توقف سلسلة التفاعل.

تشمل المثبّطات مركبات الـ OH و NH مثل بيروغالول، أمونيا، أمينات مختلفة.



تقيد المركبات الفينولية عديدة الهيدروكسيل بمجموعات الهيدروكسيل في الموضعين أورتوأوبارا (وليس في الموضع ميتا) كمضادات أكسدة. إن الشكل ميتا غير فعال لأنه لا يستطيع أن يشكل صيغة الكينونيد، كما في الشكل (159) إن ذرات الهيدروجين الفعالة لمضاد الأكسدة مثل الهيدروكينون جاهزة لاعطاء الجذور الحرة R في التفاعل (156) أو جذور فوق الأكسيد في التفاعل (157). يتحول المثبط إلى نصف كينون والذي يحافظ على ثباته عن طريق الطنين Resonance وهكذا لا تنتشر سلسلة التفاعل، على سبيل المثال:

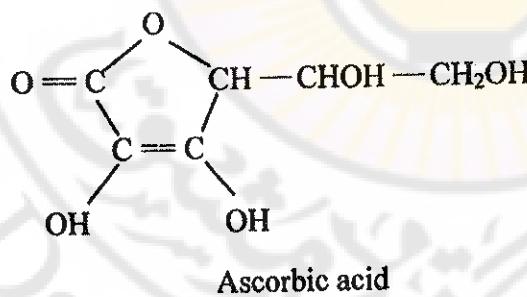


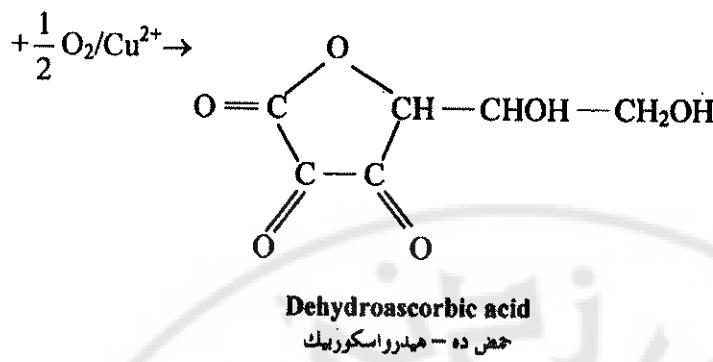
وعلى أي حال، يمكن أن تمثل المعادلة (159) طريراً مبسطاً إذ يمكن للتبديل أن يشتمل على مراحل متعددة مع تشكيل معقدات وسيطة كالي اقترحها Boozer et

al. يتناسب فعل التشحيط للهيدروكينونات مع فرق كمـون الأكسدة والإرجاع لمضادات التأكسد وبالتالي مع سهولة تحرر الإلكترون أو ذرة الهيدروجين. يسمح دستور الأدوية U.S بـإضافة مثبت مناسب مثل Tocopherol إلى Petrolatum لتشحيط الأكسدة والزنج.

لقد بدا واضحاً أن إضافة كميات قليلة من الهيدروكينون تزيد سرعة نمو الفطريات المفترضة عن طريق حماية فيتامين A من الأكسدة، والهيدروكينون بكميات صغيرة جداً (بكميات قليلة جداً لكي لا تحدث سمية) يمكنها أن تحفظ فيتامين A في الحليب وفي زيت كبد بعض الحيوانات.

بدأت أهمية دراسة حرکة الأكسدة الذاتية لحمض الاسكوربيك منذ حوالي ٥٠ سنة، سنستعرض هنا بعض الصعاب التي بدت أثناء دراسة تفاعلات الجنور الحررة. كذلك لقد درست حرکيات تفكك حمض الاسكوربيك أكثر من أي دواء آخر، وقد بدأنا بفهم آلية الأكسدة الذاتية ويمكن أن نمثل بجمل التفاعل كما يلي:





أجرى Barron et al إحدى أولى الدراسات للأكسدة الذاتية لحمض الاسكوربيك إلى حمض ده هيدرواسكوربيك في العام 1936. لقد قاس هؤلاء الباحثون الأكسجين المستهلك في التفاعل. لقد وجدوا أنه عندما تتحذق الاحتياطات الشديدة لتخليص المحلول من آثار النحاس فإن حمض الاسكوربيك لن يتأكسد بالأكسجين الجوي بسرعة قابلة للقياس ما عدا في الحالات القلوية. لوحظ أن شاردة النحاس توكسد حمض الاسكوربيك سريعاً إلى حمض ده - هيدرواسكوربيك. ووُجد أن CO_2 و KCN تقطع سلسلة التفاعل عن طريق تشكيل تعقدات ثابتة مع النحاس.

اقتصر Dekker and Dickinson على معدلات التخرب التالية:

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{A}]}{dt} = K \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}^+]^2} \quad (160)$$

وتصبح بشكلها المشتق:

$$K = \frac{2.303[\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]t} \log \frac{[\text{H}_2\text{A}]_0}{[\text{H}_2\text{A}]} \quad (161)$$

حيث $[\text{H}_2\text{A}]_0$ التركيز البدئي و $[\text{H}_2\text{A}]$ تركيز حمض الاسكوربيك في الزمن t

توافق النتائج العملية النتائج المحسوبة من المعادلة (161) ومن المفترض أن يشتمل التفاعل البدئي على أكسدة بطيئة لشاردة الاسكوربات بشاردة النحاس لتحول إلى نصف كينون semiquinone والتي تأكسد فوراً بالأكسجين متحولة إلى حمض دهنيدرواسكوربيك. على أي حال كلما تقدم التفاعل وجد أن السرعة النوعية K للتفاعل تزداد تدريجياً.

لاحظ Dekker & Dickinson أن التفاعل يتبايناً نتيجة زيادة التركيز البدئي من حمض الاسكوربيك، ويمكن أن يعزى السبب إلى استهلاك حمض الاسكوربيك للأكسجين الحر. وعندما ندخل فقاعات الأكسجين ضمن محلول باستمرار فإن السرعة النوعية للتخترب سوف لن تتناقص مع تزايد تركيز حمض الاسكوربيك.

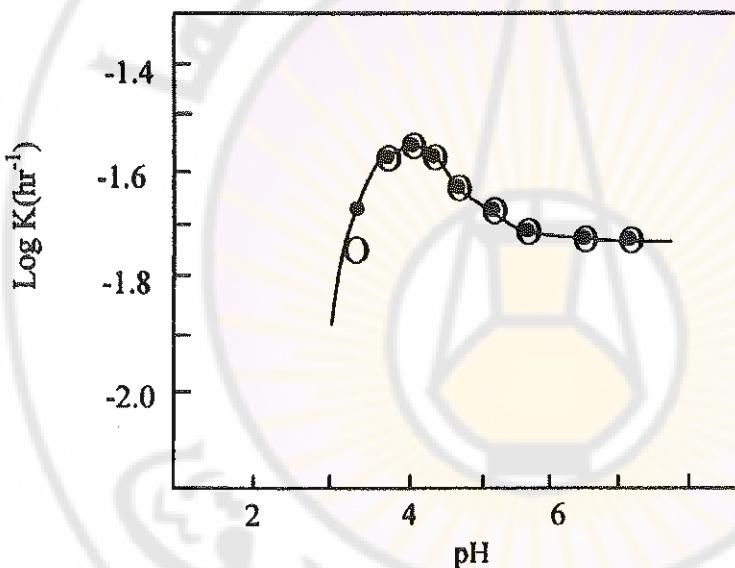
لاحظ Gero & Gallic كذلك أن K تبقى ثابتة بشكل أساسى فقط عندما غمر فقاعات الهواء ضمن محلول مما يؤمن انحلال الأكسجين وتواجده في محلول بحالة مشبعة تقريرياً.

لقد أوضح Weissberger et al. أن الأكسدة الذاتية لحمض الاسكوربيك تشمل على شاربتيين L-ascorbic acid إحداهما أحادية الشحنة السالبة والثانية ثنائية التكافؤ في الضغط الجوي العادي بسرعة أكبر بـ 10^5 مرة منها مع الشاردة أحادية التكافؤ وذلك بدرجات الحرارة العادية وبمحبب التحفيز المعدني. وقد وجد عند إضافة شوارد النحاس إلى مزيج التفاعل أنه قد تم تحفيز الشوارد أحادية الشحنة فقط. يعتبر النحاس حفاز فعال جداً إذ يزيد سرعة التفاعل للشاردة أحادية التكافؤ $10^{-4} \times 2$ أي بمعدل 10.000 مرة.

لقد أوضح Nord أن سرعة الأكسدة الذاتية لحمض الاسكوربيك بالتحفيز بالنحاس هي تابع لتركيز شارببة الاسكوربات أحادية التكافؤ في المحلول، وكذلك لشاردة النحاسي ولشاردة النحاس وشاردة الهيدروجين.

تلحظ دراسات أخرى تأثير عوامل أخرى في الأكسدة الذاتية لحمض الاسكوربيك بوجود شوارد معدنية.

لاحظ Blauy & Hajratwala تأثير حمض الاسكوربيك بالأكسدة اللاهوائية تبعاً لمخطط لوغاريتم ثابتة السرعة pH ، كما في الشكل (4-14).



الشكل (4-14) مخطط pH لخرب حمض الاسكوربيك بالأكسدة

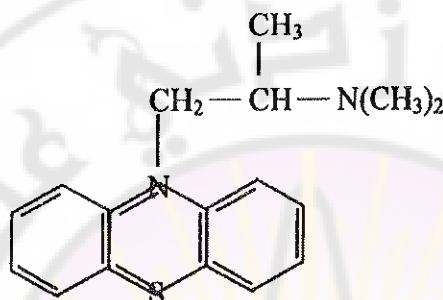
- ثابتة السرعة المحسوبة من العلاقة

- ثابتة السرعة المستنيرة عندما يكون تركيز الورقة صفر حيث ينطوي فقط تأثير شوارد الهيدروجين أو الهيدروكسيل أو الاثنين معًا

حيث تم استبعاد تأثير أنواع أو مكونات الوقاء وهكذا يبقى فقط التحفيز العائد لشوارد الهيدروجين أو الهيدروكسيل. يلاحظ تشكيل حمض ده - هيدرواسكوربيك

كمتج لتحطم حمض الاسكوربيك. وقد وجد أنه يتحطم لاحقاً لحمض Ketoguloic ويشكل بعد ذلك حمض Oxalic, Threonic.

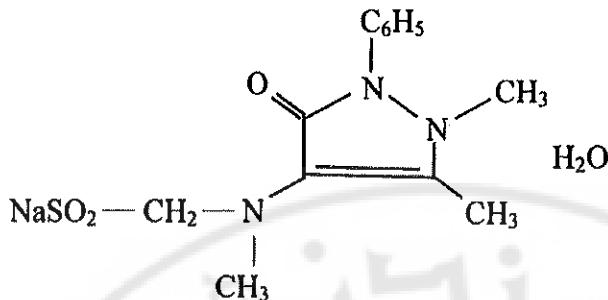
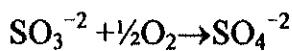
لقد درس Underberg التخرب الحراري لبرومتيازين Promethazine وهو مضاد هيستامين وذلك بوجود الأكسجين.



Promethazine

تم التتحقق بواسط التفريقي اللوني ذي الطبيعة الرقيقة من وجود تسعة نواتج تخرب. لقد درس تأثير pH وشوارد المعدن ومضادات الأكسدة، كما تم اقتراح آلية للتخرب بالأكسدة.

لقد درس Dubash & Moore التخرب بالأكسدة hydrolytic والحلمية لمركب dipyrone وهو مسكن ألم وخافض حرارة ومضاد روماتيزم، وكان مركز الأكسدة بمجموعة السلفيت



ملح مونوهيدرات صوديوم سلفونات Dipyrone

لقد وصف Schroeter آلية الجذور الحرّة للتخرّب. تحدث بشكل عام الأكسدة الذاتية في المحلول القلوية أكثر من المحلول الحامضة. وقد وجد أن Dipyrone يindi تخرّب ضعيف بالأكسدة في قيم الـ pH أعلى من 7.8. ولوحظ أن تحطم محاليل Dipyrone معقدة قليلاً.

تسرع الأكسدة الذاتية للمحاليل المائية لـ Polysorbate 20 بالضوء، الحرارة، التحفيز بالنحاس. وتعطي الحلمة المرافقة لتفاعل الأكسدة حمض الغار Lauric acid

12-3-3. الوقاية من الحلمة (الاماهة)

يمكن حماية الأدوية من الحلمة بضبط pH المحلول على قيمة تجريبية يكون معها المركب ذا أقل ثابتة سرعة. وإذا كان التفاعل يخضع للتحفيز الحمضي القلوبي العام فيجب انتقاء الوقاء المستخدم لضبط الـ pH بدقة. يجب أن يوفر الوقاء الـ pH المثالية للثابتة العظمى والفعالية العلاجية العظمى للدواء.

في معظم الأحيان، تعتمد الفعالية العلاجية للأدوية ضعيفة القلوية كالقلويات، pilocarpine, alkaloid على التركيز من الأساس الحر أكثر من الملح المشرد في المحلول. وباستخدام معايرة الرقا (مثال 2) نجد أن البيولوكاربين يوجد بشكل أساسى بنسبة 99% عند pH = 9 وبنسبة 78% عند pH = 7.4 فقط وبنسبة 0.1% عند pH = 4.

على أي حال يمكن لدواء ذي استخدام عيني أن يكون ذات خريش كبير للعين إذا وصف كأساس حر، إضافة إلى ذلك تخترب عادة هذه الأدوية بسرعة بالحلمة في وسط قلوي. وتبعاً لـ Hind & Goyan فإنّه من الأكثر قبولاً أن تؤدي الجملة في pH منخفضة بوقاء يخفف الحلمة ويمكّن استطاعة وقاية ضعيفة تسمح بالارتفاع التدريجي للـ pH وتحرر الأساس عندما يكون الدواء مازال موجوداً في العين. وقد وجد Hind & Goyan أن حمض البير متّاز بهذه الغاية (جدول 5-10) يعطي pH قيمتها 5 مع وقاية ذي استطاعة ضعيفة.

كان Barac & Roseman من أوائل من حاولوا العمل على ثبات الأدوية بطريقة التعقيد. لقد درسوا التخترب بالأكسدة للايسي نيفرين epinephrine والبليروين بواسطة التعقيد مع بروتينات البلاسم. بينما درس آخرون تأثير التعقيد على سرعة التفاعل واستخدمو طرقاً حرّكة ليثبتوا تشكّل المعقّدات.

لقد اثبتت Higuchi & Lachman تثبيط الحلمة محلول مائي من البترو-كائين عن طريق إضافة الكافيين ليتشكل معقداً بترو-كائين - كافيين. ويمكن أن يعزى التأثير فقط إلى البنية الفراغية steric إذ أن وجود الكافيين ينقص من هجوم الأنواع المحفزة على جزيئه البترو-كائين. بالتناوب فإن الكافيين يمكن أن يعمل على انقسام تدخل شاردة ثانوي قطب بين شوارد الهيدروجين أو الهيدروكسيل وجزيئات الدواء مما يؤدي

إلى ثباته، ومهما كانت آلية التثبيط، فقد وجد أن سرعة الحلمة هي تابع فقط للبتروكائين الحر غير المعقّد في المحلول.

يمكن تمثيل معادلة سرعة تحطم البتروكائين كما يلي:

$$K = K_f F_f + K_C F_C \quad (162)$$

حيث K ثابتة السرعة العامة لتحرم البتروكائين بوجود الكافيين، وتمثل F_f و F_C بالترتيب أجزاء البتروكائين الحرة والمعقدة الموجودة في المحلول. وتمثل K_f و K_C بالترتيب أيضاً معاملات السرعة النوعية. وقد وجد بالتجربة أن K_C يمكن إهمالها وتصبح المعادلة:

$$K = K_f F_f \quad (163)$$

تشير المعادلة الأخيرة إلى أن التجرب تابع فقط للبتروكائين المتبقى حرّاً في المحلول. غير أنه يمكن زيادة العمر النصفي للدواء وذلك بزيادة الكافيين، مما ينقص كمية البتروكائين المعرضة لفعل التحفيز. وقد لخصت النتائج في الجدول (6-4) حيث عرنا عن K في المعادلة (163) بالعمر النصفي.

لقد ثبت كل من al Lachman و Higuchi البروكائين procain والتراوكائين tetracaine ممعقد مع الكافيين.

العمر النصفي بالدقائق	جزء البتروكائين الحر F_f	النسبة المئوية للكافيين
0	1.00	69
0.25	0.72	95
0.5	0.56	125
1.0	0.37	180
1.5	0.29	230
2.0	0.23	320
2.5	0.19	370

جدول (6-4) تثبيت البروكائين بممعقد مع الكافيين

هناك طريقة أخرى لزيادة ثبات الأدوية هي طريقة إلغاء الانحلال مما يؤدي إلى إنفاص تركيز الدواء في المحلول، وتكون سرعة التفاعل R_s في المحلول المشبع عبارة عن:

$$R_s = KC_s \quad (164)$$

حيث تمثل K ثابتة سرعة من الرتبة الأولى للتخرّب في المحلول المتاجس، وتمثل C_s الانحلالية أو تركيز الإشباع للدواء في الحامل نفسه. بما أن KC_s ثابت فإنه من الواضح ووفقاً للمعادلة (164) أن السرعة ستكون من الرتبة صفر الكاذبة، يمكن إلغاء انحلالية الدواء، وتبعاً لذلك يمكن أن تتفصّل نسبة التفكّك باستخدام المضافات وتغيير pH أو بتشكيل مشتقات غير منحلة، وستناقّش هذه الطرق فيما يلي.

أولاً: لقد درس Swintcsky et al سرعة تخرّب البنسلين في محليل بروكائين - بنسلين والتي تعزى إلى هذا الجزء من المحلول، وقد وجد أن التخرّب من الرتبة صفر تقريباً، وهذا يتوافق مع المعادلة (164). لقد انقص هؤلاء الباحثون الانحلالية باستخدام مضافات مثل ليمونات، [كستروز، سوربيتول، غلوغونات .gluconates

ثانياً: أرسخ Garret التداخل في الاعتماد على الانحلالية والسرعات في إشباع محليل الاسيل ساليسيلات acylsalicylates. كذلك يمكن لبعض الساليسيلات أن تبني سرعات أكبر في الحلمهة في المحلول عن بعض الساليسيلات الأخرى، فإذا كانت انحلالية الأولى تنقص بإنفاص pH فإنما يمكن أن تبني سرعة حلمهة hydrolysis كلية أقل من الساليسيلات الثانية ذات الانحلالية الكبيرة.

ثالثاً: لقد تم تحضير العديد من الأدوية على شكل استرات صعبة الانحلال أو مشتقات أخرى وذلك بغية إنفاص الميل للحلمهة solvolysis.

يمكن الوقاية المساعدة من التفكك بالحلبة وذلك بتزويق الماء، ويمكن تخزين الأدوية في الحالة الجافة أو تعليقها بشكل بودرة غير منحلة في وسط مناسب. ويمكن أن تتحرب الأدوية حتى في الحالة الجافة.

لقد درس Leeson & Mattocks تتحرب الأسيرين في الحالة الصلبة. وقد وجد أن ذلك يعتمد على كل من درجة الحرارة والرطوبة . ومن العسير اتزاع الرطوبة انتزاعاً كاملاً من الوسط، وعندما تتصدأ الحالة الصلبة فسوف يبدأ التتحرب.

لقد أوضح Jun et al Whitworth أن الأسيرين يتفكك في التعامل ذات الأساس من البولي أيتيلين غليكول، وأن حمض الليمون وحمض الطرطير يؤخران عملية التتحرب.

لقد وجد Asker & Whitworth أن الأسيرين ثابت صيدلانياً في سوائل السيليكون غير الفعال لوسط معلق ولم يحدث تتحرب بعد التخزين بدرجة حرارة 4 مئوية و 26 درجة مئوية لمدة 8 أسابيع.

4-12-4. الحماية من الأكسدة Protection against oxidation

لقد درس Scheindlin تداعيات الفيتامينات الم الحلقة في الماء بما في ذلك تفاعلات الأكسدة والإرجاع، يمكن تأخير أكسدة الدسم والزيوت عن طريقة المدرجة أو باستبدال هواء الوعاء بغاز خامل أو بإضافة مضادات الأكسدة.

يفيد التوكوفيرول tocopherols الموجود بشكل طبيعي في الزيوت النباتية كمضاد أكسدة فعال، على أي حال فإنه يولد عند إضافته إلى الدسم الحيواني طعمًا ورائحة غير محببة.

كذلك يستخدم مركب 2,6-ditertiary buty p-cresol المعروف أيضاً باسم butylated hydroxyl toluene بشكل كبير في الأغذية ومواد التجميل والأدوية كواقي من الرنخ وكذلك كواقي من نقص قوة الفيتامين.

هناك مضادات أكسدة أخرى تشمل butylated hydroxy assisole, tetra-hydroxy dimethyl biphenyl, propyl gallate nordilydor - guoiaretic acid (NDGA)

أجرى Schimmel & Slotsky مراجعة لضيادات الأكسدة.

يمكن للأدوية التي تتأكسد بسهولة مثل حمض الاسكوربيك أو الايبي نفرین (ادره نالين) تثبيتها باستبعاد الأكسجين وباستخدام محليل موافة ضمن الـ pH المناسب، وباستخدام محليل خالية من المعادن بإضافة مثبطة وباستبعاد الضوء وتخزين المنتج بدرجة حرارة منخفضة وموازنة جملة الأكسدة والارجاع بفرق كمون محدد.

أجرى Krishnumurthy & Giri دراسة مقارنة لاستخدام المثبتات للوقاية من الأكسدة الذاتية لحمض الاسكوربيك. وقد وجد أن المركبات التي تحتوي وظيفة أمينيه أو أكثر أو وظيفة حمضية أو أكثر تعتبر مثبتات فعالة وبعض هذه المواد المقترحة هي: سيستين، ثيورازين، ساركوزين، بيريدين، كيتولين، حمض النيكوتينيك.

لقد ثبت Dolder معاليل حمض الاسكوربيك باستبعاد الأكسجين والمعادن الثقيلة وبإضافة السيتامين التيوبوريا thiourea أو اليوواستيك اسید thioacetic acid وقد وجد أن المعاليل تكون أكثر ثباتاً عندما تؤقى بدرجة $pH = 6$ ومادون.

لقد درس باحثون آخرون ثبات حمض الاسكوربيك في الصبغ السائلة والحاوية على فيتامينات أخرى. وقد وجد Bartilucci & Fass أن ثبات مزيج سائل من سينامو-كوبالامين (فيتامين B12) وحمض الاسكوربيك قد تحسن قليلاً بإضافة عامل

معقد مثل EDTA وباستخدام ناقل vehicle مكون من أجزاء متساوية من البروبيلين غليكول والغليسرين.

لقد أورد Baudelin & Tuschhoff أن محليل حمض الاسكوربيك تحفظ بشكل أفضل في pH أقل من 4. وقد وجد أن تواجد السكاروز، السوربيتول، الغليسرين، بروبيلين غليكول يؤدي إلى ثبات حمض الاسكوربيك في محليل. كما يعتبر إضافة فيتامين B عاملًا مزيدًا في ثبات حمض الاسكوربيك. لاحظ Hutchine أن فيتامين سيانوكوبالامين (B_{12}) أكثر ثباتاً نسبياً في محليل الحمض وبوجود حمض الاسكوربيك، في حين يكون هيدروكسى كوبالامين (B_{12}) ومشتقاته غير سيانية مشاهدة قليلة الثبات. يمكن أن يعزى ذلك إلى معقد كوبالت - سيانيد الموجود في فيتامين (B_{12}) والذي يثبت الحلقة كما هو موضع في الصيغة.

لقد وجد al Gerber et al أن حمض الاسكوربيك، فيتامين (B_{12}), وفيروغلوكونات Ferous gluconate والتي تكون عادة غير متواقة مع بعضها، يمكن أن توضع في وصفة أو "تحضير فموية" عن طريق الفم وذلك باستخدام محلول السوربيتول 70% كنافل مع ضبط pH المحلول حوالي 4.0 وقد عزى المؤلفون فعل التثبيت للسوربيتول إلى إنماض القابلية للماء في الجملة أو للمعقد التشكيل بين البولي أول والفيتامينات. وقد اقترح Bartilucci et al بأن نواتج تجرب حمض الاسكوربيك وبشكل خاص ذه هيدرواسكوربيك اسيد مشحولة في تجرب السيانوكوبالامين في محليل المائية، ولتثبيت محليل حمض الاسكوربيك، علينا أن نحرص على ستعادة الهواء والشوارد المعدنية وضبط محليل الوقاء على الـ pH المطلوب مع حماية المنتج من الضوء. يمكن أن تزيد العوامل الفعالة على السطح، مثل يولي سوربات، من سرعة أكسدة حمض الاسكوربيك حتى وإن كانت بتراكيز ضعيفة. ويحدث ذلك على الأعلى بسبب الادمصاص على جزئية العامل الفعال على السطح مما يزيد الحساسية

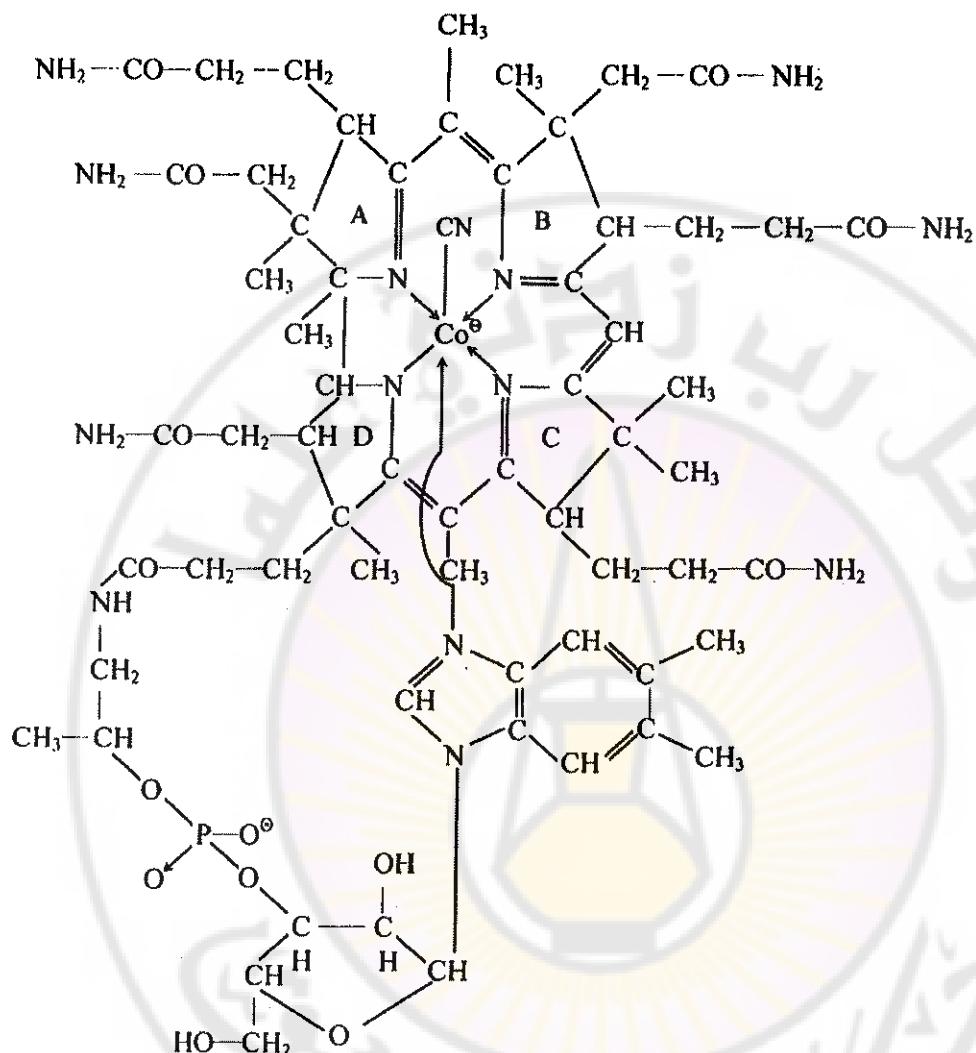
للاكسدة وبتركيز أعلى من التركيز الحرج للميسيلات cmc، فإن الميسيلات الفعالة على السطح يمكن أن تحمي حمض الاسكوربيك من التعرض للأكسدة وهكذا فإن النتائج لا تبدو مقنعة.

رائع Ong & Kostenbauder تأثير الميسيلات في سرعة التفاعل، يمكن للميسيلات أن تعمل كركائز أو مواضع التفاعل لأنواع المتفاعلة وتزيد من سرعة التعرض. وعلى أي حال فإنه عندما يستبعد أحد المتفاعلات من الميسيلات ومتفاعل آخر يحتوي بالميسيلات فإن السرعة يمكن أن تتناقص بشكل واضح.

لقد وجد Ong & Kostennauder أن البنسلين G بتركيز 500.000 units/ml والذي يميل للانحدار الذاتي (الانحدار مع نفسه) في وسط الميسيلات يكون مرتين ونصف أكثر ثباتاً من محليل البنسلين غير الماوية على ميسيلات ذات التركيز فقط 8000 units/ml وبدرجة pH ثابتة وقوه شاردية ثابتة أيضاً.

استخدم al Kuramoto et al الطرائق الحر كية لفحص آلية نقصان اللون (color fading) في المستحضرات الصيدلانية. وقد بدا أن نقصان اللون (هتان اللون) هو تفاعل أكسدة وارجاع يعتمد على شدة الضوء وعلى وجود السكاكر مثل ديكستروز، لاكتوز، سكاروز، وقد تم إثبات البهتان الناتج عن الدكستروز عن طريق إضافة NDGA.

وفي دراسة هامة لتحديد السرعات الموقته للأدمساص وللتعرض الخمائي وغير الخمائي للمضادات الحيوية B-lactam وعلى سبيل التجربة تعطي الطريقة تقييمات أساسية لسرعات الأدمساص للأدوية غير الثابتة التي تتعرض سواءً بآلية خمائية أو غير خمائية في الأنوب المضمي.



فيتامين B_{12} يكون الكوبالت المركزي على شكل نواة على يمين الـ **benziminazole** ويكون بدوره على شكل حلقة على يمين الريبيوز (ribose) وترتبط حلقة الريبيوز عبر وظيفة الفوسفات بالبريبانول أمين وبقية من حمض البروبيونيك. وترتبط سلسلة حمض البروبيونيك بالحلقة D التي تشكل جزءاً من النواة المركبة، ترتبط بقايا البروبيوناميد وأستياميد بالحلقات A, B, C, D.

النواة المركبة ضمن مستوى الصفحة وتكون بجموعات الاستاميد فوق الصفحة وفي وجهة السيناميد نفسها، أما بجموعات البروبيوناميد وحلقة البرامينازول فهي تحت مستوى الصفحة. نجد ست روابط مضاعفة ضمن النواة المركبة، ويفترض أنها تؤمن ثبات العينة عن طريق الطين RESONANCE الوزن الجزيئي لهذا المركب المعقد الأحمر هو 1355.42. يتغير لون البلورات المميّة ويصبح غامقاً بدرجة حرارة 210–220 درجة مئوية. غير أن المركب لا ينصهر حتى بدرجة 300 درجة مئوية. وقد درس Dorothy C. Hodgkin et al. البنية السابقة باستخدام أشعة X.

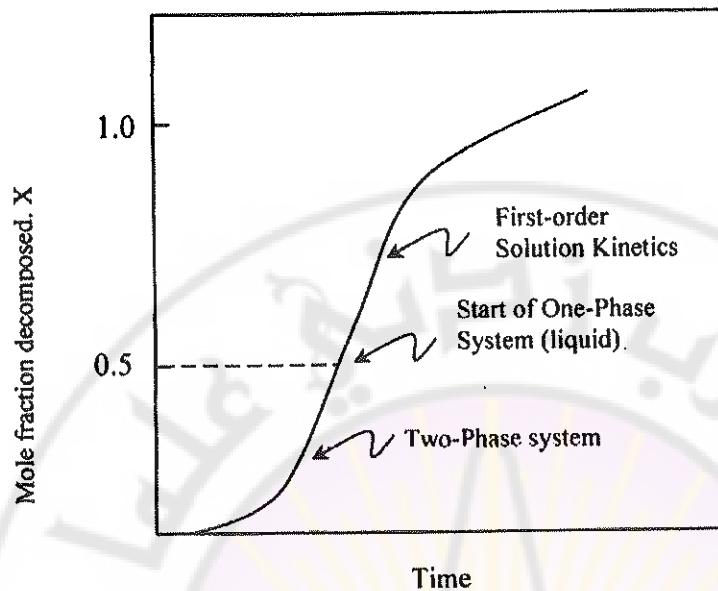
4-13- المركبات في الحالة الصلبة

يعتبر تغريب الأدوية في الحالة الصلبة موضوعاً هاماً، غير أنه لم يدرس بشكل كافٍ في الصيدلة. وقد تعرض كل من Garrett و Lachman و Carstensen لهذا الموضوع، وستناقشه هنا باختصار.

4-13-1- الأجسام الصلبة الندية

درس تغريب الأجسام الصلبة الندية وقد وضعت نظريات متعددة لتفسير شكل المنحنى البياني عندما نرسم تغريب المادة بدلالة الزمن.

لقد وصف Carstesen & Musa تغريب مشتقات حمض البروتينيك الصلبة مثل حمض أمينوبوريك والذي يتحطم إلى انيلين سائل وغاز ثاني أكسيد الكربون ويرسم الخط البياني لنواتج التغريب بدلالة الزمن لحصل على خط بياني على شكل S كما في الشكل 15-14. يصبح التغريب بعد بدء تشكيل السائل من الرتبة الأولى في محلول. إن مثل هذا المستحضر الصيدلاني ذا المكون الوحيد يمكن أن يتغريب بكل الرتبتين، الرتبة صفر والرتبة الأولى، كما يلاحظ في الشكل (15-4). وغالباً من العسير متابعة التفاعل للتميز بين الرتبة صفر والرتبة الأولى.



شكل (4-15) تغرب بلوره صلبة لنقية مثل بروufenات البوتاسيوم وبشمل ذلك على نوعان لتفاعل غازية

2-13-4- معايرة الأشكال الصلبة

تعتبر معايرة تجرب الأدوية ودراستها في الحالة الصلبة أصعب فهماً من دراسة ما يحدث في الحالة النقية لمركب واحد. يمكن لتفاعل التجرب أن يكون من الرتبة صفر أو الرتبة الأولى، غير أنه من العسير التمييز بين الرتبتين في هذه الحالة، كما هو الحال في المادة الواحدة والنقية.

لاحظ Tardif أن حمض الاسكوربيك يتفكك في المضغوطات وفقاً لتفاعل الرتبة الأولى الكاذبة. يكون احتمال التفاعل في الأقراص وفي الأشكال المتصلة الأخرى من نمط صلب - صلب هو الغالب.

لقد درس Carstensen et al إمكانية فحص عدم التوافق بين الدواء والسواغات الموجودة في مزيج ما وفي الحالة الصلبة. كما تم تغليف الأدوية بسواغات مختلفة بوجود وبغياب 5% من الرطوبة، وتم وضعها في زجاجات محكمة الإغلاق مع تخزينها لمدة أسبوعين بدرجة حرارة 55 درجة مئوية.

سجلت الملاحظات العينية وفحضت العينات لتحرى التداخل الكيميائي باستخدام التفريق اللوني ذو الطبقة الرقيقة. كما جرت دراسات عديدة لقياس التداخل بين الأدوية والمواد المضافة، وكذلك لدراسة تغير لون الأقراص وتأثير الضوء في ذلك.

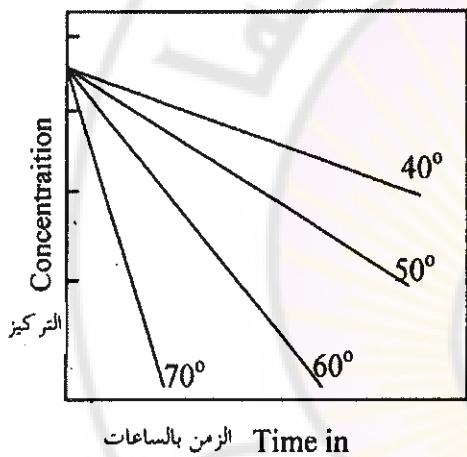
٤-١٤- تحليل دراسة الثبات المسرعة

قيمت شركات الصناعة الدوائية ثبات المستحضرات الصيدلانية عن طريق مراقبتها لسنوات، غير أن مثل هذه الطريقة تحتاج إلى وقت طويل كما أنها غير اقتصادية.

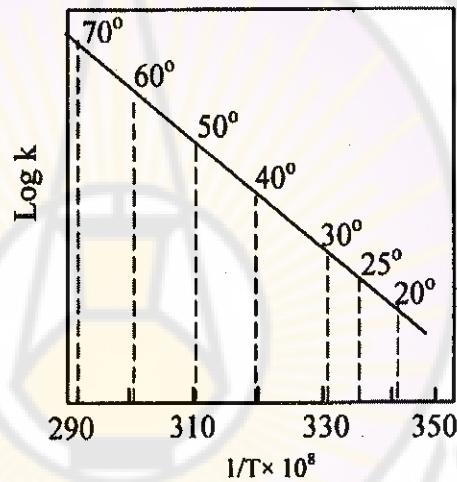
اتبعت معظم الشركات طريقة الدراسات المسرعة وذلك باستخدام درجات الحرارة الغالية، إلا أن النقد الأساسي الذي وجه إليها كونها غير مستندة إلى مبادئ أساسية في الحركة، فعلى سبيل المثال، تستخدم بعض الشركات قاعدة أن تخزين السوائل بدرجة حرارة 37 درجة مئوية يسرع من تخرّها مرتين، في حين يؤكد صناعيون آخرون أن التسريع يكون أكبر بـ 20 مرة وليس بمرتين. لذا يؤكد Levy أنه لا يمكن الركون إلى مثل هذه المعاملات الحرارية التقديرية لدراسة ثبات المستحضرات السائلة، علينا دراسة كل مركب وتحليل العوامل المؤثرة في تخريبه بحرص بالغ فيما إذا كنا نريد الحصول على نتائج دقيقة.

تستند طريقة الفحص المسرعة للمنتجات الصيدلانية على مبادئ الحركة الكيميائية التي أشار إليها Garrett & Carper وطبقاً لهذه التقنية فإنه يمكن الحصول

على قيم K لتخرب دواء في محلول بدرجات حرارة مرتفعة و مختلفة بوضع بعض توابع التركيز بدلاة الزمن كما يبدو في الشكل (16-4). وكما ناقشنا في بداية هذا الفصل، يمكن عندها رسم لوغاریتمات لسرعات التخرب النوعية بدلاة درجات الحرارة المطلقة الموافقة، كما هو موضح في الشكل (17-4)، يتم بعد ذلك استقراء الخط الناتج في درجة حرارة الغرفة. وتستخدم K_{25} للحصول على قياس لثباتية الدواء ضمن الشروط العادبة.



الشكل (16-4) تسريع تخرب الدواء في محلول مائي بدرجات حرارة مرتفعة



الشكل (17-4) مخطط اريوس للتنبؤ عن ثبات الأدوية بدرجة حرارة الغرفة

مثال 8:

لنفرض أن التركيز البديئي للدواء يتخرّب تبعًا لحركة من الرتبة الأولى هو 94 units/ml . وأن سرعة التخرب النوعية K الناتجة من مخطط اريوس هي $2.09 \times 10^{-5} \text{ hr}^{-1}$ بدرجة حرارة الغرفة 25 درجة مئوية. لنفرض أن النتائج التجريبية

أوضحت أنه عندما ينخفض التركيز لأقل من 45 units/ml فإن الدواء يصبح ليس بالقورة الكافية ويجب سحبه من الأسواق. ما هو تاريخ انتهاء الفعالية الواجب تدوينه على هذا المنتج؟

$$t = \frac{2.303}{K} \log \frac{C_0}{C}$$

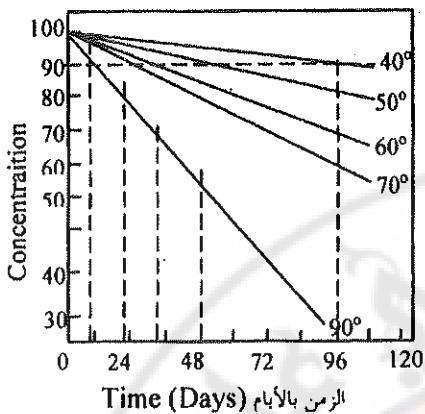
$$t = \frac{2.303}{2.09 \times 10^{-5}} \log \frac{94}{45} = 3.5 \times 10^4 \text{ hr} = 4 \text{ years}$$

اقتراح عدد من الباحثين (Amir Jahed) طريقة مشابهة يرسم فيها فتره العمر الجزيئي بدلاًلة الحرارة الموقفة. ونحصل على الزمن /بالأيام/ اللازم لتخريب الدواء إلى أجزاء من قوته الأساسية وذلك بدرجة حرارة الغرفة.

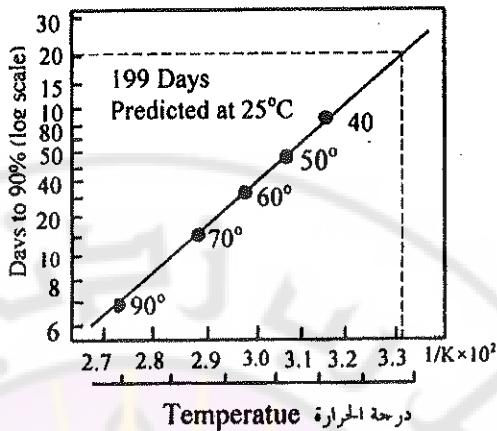
لقد أشرنا إلى هذا التقرير في الأشكال (18-4) و (4-19) حيث نلاحظ في الشكل (18-4) النسبة المئوية للدواء المتبقى مرسومة بدلاًلة الزمن بالأيام والزمن اللازم لقوة الدواء تهبط إلى 90% من قيمتها الأساسية ويدعى t_{90} ويقرأ من الخط البياني.

في الشكل (19-4) يرسم لوغاريتم الزمن لـ 90% من الدواء بدلاًلة $T/1/T$ ويعطى الزمن عند درجة الحرارة 25 درجة مئوية عمر المركب بالأيام. تتبع بيانات التخريب المشار إليها في الشكل (4-8) بقيمة t_{90} بعد 199 يوم. يمكن التبرؤ بهذه الطريقة عن مدى عمر صلاحية الدواء وتاريخ انتهاء الفعالية.

وقد استبعد Baker & Niazi وضع حدود أو مجال لهذه الطريقة. ومن خلال الطرق السابقة، يمكن حساب كمية الدواء الزائدة الواجب إضافتها أثناء التحضير للمحافظة في النهاية على تركيز 100% من الكمية المشار إليها على اللصاقة خلال فترة صلاحية الدواء وإضافتها أثناء التحضير أو التصنيع.



الشكل (4-18) الزمن بالأيام لانخفاض طاقة الدواء إلى 90% من قيمتها الأساسية وبعد هذا الزمن بـ 90% ويرسم بعد ذلك في الشكل (4-19) بدلالة \log scale



الشكل (4-19)

قام Rogers في العام 1963 بإدخال دراسة الحركة غير المتساوية الحرارة nonisothermal Kinetic من أجل اقتراب أفضل في تقييم ثبات المركبات.

إذ يمكن الحصول على طاقة التنشيط وسرعات التفاعل وتوقعات الثبات بتجربة واحدة وذلك ببرمجه تغير درجة الحرارة بسرعات محددة مسبقاً، وترتبط درجة الحرارة والزمن بعلاقة مناسبة كما يلي:

$$1/T = 1/T_0 + at \quad (165)$$

حيث T_0 درجة الحرارة البدئية و a ثابتة سرعة التسخين الموافقة أو المقابلة. يمكن في آية لحظة خلال التفاعل كتابة علاقة ارينوس من أجل الزمن صفر والزمن t على الشكل التالي:

$$\ln K_E = \ln K_0 - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (166)$$

وبتعويض العلاقة (165) في (166) تحصل على:

$$\ln K_1 = \ln K_0 - \frac{E_a}{R} (at) \quad (167)$$

لذا فإن درجة الحرارة تابع للزمن t تقيس الثابتة K ويمكن الحصول عليها مباشرة ضمن مجال من درجات الحرارة. وقد أدخل في الطريقة المدروسة عدة متغيرات. من الممكن الآن أن نغير سرعة التسخين خلال التفاعل أو المشاركة بين سرعة التسخين المبرمج مع دراسات التعادل واستخراج أو استباط طاقة التنشيط ورتبة التفاعل وتوقعات الثبات لأزمنة مختلفة وبدرجات حرارة مختلفة.

بالرغم من عدم اشتمال الطرق الحركية على تفاصيل دراسات آلية التحرب عند التنبؤ بالثبات إلا أنها تتطلب تطبيق المبادئ العلمية مما يسمح بتوسيع الدراسة لتشمل الدراسات بدرجة حرارة الغرفة. إضافة إلى أن الطرق القديمة ذات نتائج غير مرضية دائمًا فإن التقنية الحديثة يجب أن تخضع إلى فترة تجريبية ودراسة نقدية، لذلك نجد أنه عليناأخذ بعض الاحتياطات قبل استخدام الفحص المسرع (الطرق السرعة). لا يمكن بشكل عام تطبيق نتائج دراسة تحرب مركب ما في وسط ما على دراسة تحرب مستحضر سائل آخر.

لقد بين Garrett أنه بإمكاننا إذا عرفنا طاقة التنشيط لمركب استخدام القيمة نفسها حتى ولو تغير التركيز تغيراً طفيفاً أو أدخلنا تعديلات بسيطة على الصيغة.

يمكننا استخدام طاقة التنشيط المعروفة والدراسة الأحادية المسرعة وبدرجات حرارة مرتفعة بغية التنبؤ بشبات المركب بدرجات الحرارة العادية.

إن طرق الاختبار المستندة إلى قانون أرينوس صالحة في حال كون التحرب عبارة عن ظاهرة حرارية مع طاقة تنشيط حوالي 10-30 Kcal/mol.

إذا كانت سرعة التفاعل تحدد بالانتشار أو بالتفاعلات الكيمووضوئية أو إذا كان التخرب يعزى إلى التجميد أو إلى التلوث بالجراثيم أو إلى الاهتزازات الشديدة أثناء النقل أو إلى شيء آخر من هذا القبيل فإن الدراسة بدرجات الحرارة المرتفعة ستكون ذات فائدة قليلة في التنبؤ بعمر المنتج.

لا يمكن استخدام درجات الحرارة للمنتجات الحاوية على عوامل معلقة مثل الميبل سللووز الذي يتاخر بدرجات الحرارة المرتفعة، البروتين الذي تغير الحرارة من طبيعته (مسخ)، المراهم والتحاميل التي تنصهر في شروط حرارية مبالغ بها.

يشمل تخرب المستحلبات على تجمع وتلاصق الكريات، وتكون بعض المستحلبات أكثر ثباتاً في درجات الحرارة العالية حيث تزداد الحركة البروأينية. لقد درس كل من Lachman & DeLuca 96% فحص ثبات المستحلبات والمعلقات وتأثير التغليف والتعبئة على ثبات الأشكال. يستخدم الطرق الإحصائية لتقدير الأخطاء في ثوابت السرعة وخاصة عندما تعتمد التجارب على الطرق الحيوية والتي تم عادة بطريقة المربعات الأخيرة التي ناقشها Garrett و Westlake . على الفاحص أن يكون حذراً لأن رتبة التفاعل قد تتغير خلال فترة الدراسة. ومكناً فإن تخرب من الرتبة صفر يمكن أن يصبح بالتتابع من الرتبة الأولى أو الرتبة الثانية أو أي رتبة جزئية وكذلك فإن طاقة التشغيل يمكن أن تتغير إذا حدث التخرب بآليات متعددة. يحدث التحفيز الذاتي autocatalysis في درجات حرارة محددة بتسارع التفكك بواسطة نواتج التفاعل وفي درجات حرارة معينة يحدث التحفيز الذاتي autocatalysis مثل تسارع تفكك عن طريق النواتج المشكلة في التفاعل وهذا ما يجعل التنبؤ عن الثبات بدرجة حرارة الغرفة نتيجة دراسة مسبقة بدرجات الحرارة العالية أمراً غير عملي.

النتيجة: على الفاحص أن يميز أثناء الدراسات المسرعة بين الحركة التقليدية والدراسات الحركية ذات النمط الحديث، كما عليه أن يميز بين الحالات التي يمكن

الحصول منها على توقعات عامة والحالات التي تعطي نتائج دقيقة عن ثبات المتنج وفي حال عدم إمكانية تطبيق الطرائق المسرعة فإنه يجب أن توسع من استخدام فحوص التقادم وذلك ضمن شروط متنوعة قدر الإمكان للوصول إلى المعلومات المطلوبة.





جامعة دمشق
Damascus University

الفصل الخامس

طرق القياسات الفيزيائية



Damascus University

5- طرق القياسات الفيزيائية

تملك كل مادة مجموعة من الخواص تعتبر صفات مميزة لها وهي التي تعطيها هوية محددة ووحيدة، وتعتبر كسمات شخصية للمادة. تقسم خواص المادة إلى قسمين: خواص فيزيائية وكميائية.

الخواص الفيزيائية هي الصفات الملزمة للمادة ويمكن تحديدها دون أن يتغير تركيب المادة أي ترتبط هذه الخواص مع الوجود الفيزيائي للمادة مثل اللون، الطعم، الرائحة، حالة المادة (سائلة، صلبة، غازية)، الكثافة، نقطة الانصهار، نقطة الغليان.

أما الخواص الكيميائية: فهي تلك التي تصف قدرة المادة على تشكيل مواد جديدة، إما بتفاعلها مع مواد أخرى وإما بتفككها.

1-5- قياس الكثافة Measurment of density

الكثافة density هي إحدى الخواص الهامة المميزة للمادة ونستخدمها عادة في حياتنا اليومية فنقول أن الرصاص ثقيل والألمنيوم خفيف والمقصود هو كثافة هذين المعدنيين.

تعرف الكثافة على أنها حاصل قسمة كتلة الجسم على الحجم الذي تشغله هذه الكتلة ولكن بشروط محددة من الضغط ودرجة الحرارة، أي أنها كتلة واحدة للمحروم من المادة.

$$(1) \text{ الكثافة} = \frac{\text{الكتلة}}{\text{الحجم}} \text{ أو } d = \frac{m}{v}$$

وعليه فحسب الجملة السعفية يعبر عن الكثافة بالغرام الكتلي على cm^3 وغالباً ما يستعارض عن الغرام الكتلي بالغرام الوزني لأن الفرق بينهما ثابت ولأن وزن جسم يتناسب مع كتلته حسب العلاقة.

$$p = m \cdot g \quad (2)$$

وبناء على ذلك يعبر عن الكثافة للأجسام الصلبة بوحدة g/cm^3 وعن كثافة السوائل بوحدة g/ml وإنما أن $1\text{cm}^3 = 1\text{ml}$ فإن كثافة السوائل g/cm^3 أيضاً وكتافة الغازات g/l .

وبحسب وحدات القياس الدولية: يعبر عن الكثافة بالكتلة الحجمية والوحدة فيها $\frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$ وهكذا فالفرق بين الوحدتين هي العامل 1000.

$$d' = \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} \rightarrow d' = 1000 d \quad (3)$$

وهكذا فإن الكتلة الحجمية هي الـ جسم يزن كغ واحد ويشغل حجماً قدره m^3 وهي على سبيل المثال تعادل 1000 بالنسبة للماء المقطر بالدرجة ${}^\circ\text{C} +4$. أما كثافته فهي 1g/ml ، وهذا العدد الصحيح يتبع عن تعريف المل: الذي هو عبارة عن حجم غرام واحد من الماء المقطر عند درجة الحرارة التي تكون عندها كثافة الماء عظمى وهي الدرجة ${}^\circ\text{C} +4$. أما كثافته عند أي درجة أخرى فتوخذ بالنسبة إلى كثافته العظمى.

وفي التطبيقات العملية فإن دسائير الأدوية تتجنب استخدام وحدات القياس الدولية غير المألوفة ويستعاض عنها باستخدام الكثافة النوعية أو النسبية وهي عبارة عن نسبة كتلة حجم معين من أي مادة m' وكتلة الحجم نفسه من مادة أخرى عيارية m عند الشروط نفسها أي

$$d = \frac{m'}{m} \quad (4)$$

وهذه المادة العيارية هي الماء بالنسبة للسوائل والأجسام الصلبة والهواء بالنسبة للغازات.

١-١-٥- تحديد كثافة السوائل

لأنحد الكثافة المطلقة لسوائل ما لا بد من أن يجري القياس بالدرجة ${}^{\circ}C + 4$ وهي الدرجة الموافقة لكتافة الماء العظمى وبما أن سهولة القياس تختتم علينا العمل بدرجات حرارة مختلفة عن هذه الدرجة أي درجة حرارة المخبر (${}^{\circ}C - 25$) كان لا بد من إدخال تصحيح على كل قياس يجري بدرجة حرارة مختلفة عن ${}^{\circ}C + 4$ وخاصة عندما يراد معرفة كثافة السوائل بدقة كبيرة كتابة أساسية لتحديد خواصه الأخرى وهذا التصحيح يعبر عنه بـ d_4^t أي النسبة ما بين كتلة حجم معين من السوائل عند الدرجة t أي (m^t m¹) مع كتلة نفس الحجم من الماء في الدرجة ${}^{\circ}C + 4$ (W_4) ويكون لدينا بحسب ذلك.

$$d_4^t = \frac{m^t}{W_4} \quad (5)$$

وإذا لم يتتوخ عند تحديد الكثافة دقة كبيرة يُكتفى بتحديدها بدرجة حرارة المخبر

$$d_t^t = \frac{m^t}{W^t} \quad (6)$$

وهذه الكثافة تعرف بالكتافة الظاهرية ومنها يمكن حساب الكثافة المطلقة بادخالنا على العلاقة السابقة قيمة كثافة المادة بالدرجة t والمغير عنها بـ

$$d = \frac{W^t}{W_4} D$$

وبالتالي نحصل على العلاقة

$$d_4^t = \frac{m^t}{W^t} D = \frac{m^t}{W^t} \times \frac{W^t}{W_4} = \frac{m^t}{W_4} \quad (7)$$

ولكن حتى الآن فالتحديد تقريري ولا يعبر عن الدقة الكاملة والتي لابد للوصول إليها من إدخال تصحيح على القياسات الوزنية لجحوم المواد والماء حيث أن العلاقة السابقة لا تؤخذ بعين الاعتبار دافعه أرخيميس في الماء على القياسات الوزنية التي تتم عادة بالهواء الجوي وليس بالفراغ وهكذا تصبح العلاقة:

$$d'_4 = \frac{m}{m'} d + \left(1 - \frac{m}{m'}\right) \lambda$$

حيث m وزن السائل أو الصلب بالدرجة $20^{\circ}C$ والضغط 760 مم زئبقي m' وزن الماء ذي الكثافة D بالدرجة $20^{\circ}C$ والضغط 760 مم زئبقي λ كثافة الهواء بالنسبة للماء وتعادل 0.0012

وبفك هذه العلاقة:

$$d'_4 = \frac{m}{m'} d + \left(\lambda - \frac{\lambda m}{m'}\right)$$

وبنهاية الأقواس

$$d'_4 = \frac{m}{m'} d + \lambda - \frac{\lambda m}{m'}$$

وبوضع العامل $\frac{m}{m'}$ خارج قوس بعد

$$d'_4 = \frac{m}{m'} (d - \lambda) + \lambda$$

وإذا أن كثافة الماء بالدرجة $20^{\circ}C$ تعادل 0.99823 بعد

$$d'^{20}_4 = \frac{m}{m'} 0.99703 + 0.0012$$

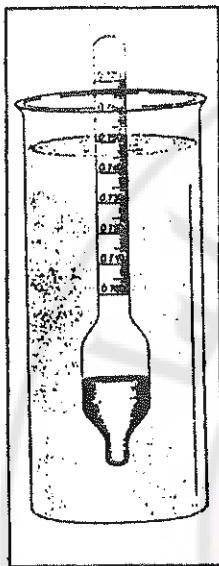
وبناء على هذه العلاقة نلاحظ أن تأثير الماء المزاح أثناء عمليات وزن أمر يمكن اهماله عندما لا نتوخى دقة كبيرة خلال تحديد الكثافات.

٥-٢-١- طائق قياس كثافة السوائل

١ - طريقة ميزان ويستفال: وضعها العالم ويستفال و تستند على قانون أرخيميس. ولاحتاج نتائج القياس بهذه الطريقة إلى علاقات رياضية وتحسب مباشرة من معرفة الأوزان المستخدمة. يسمح هذا الميزان بقياس كثافة السوائل شديدة اللزوجة مثل الغليسرين وغيره ويقيس الكثافة بدقة تصل حتى $0.001 \pm 0.001 \text{ g/ml}$.

٢ - المكثاف: تقاد الكثافة النسبية للسوائل على الغالب باستخدام مقاييس الكثافة الغاطسة أو الطافية أو ما يسمى بالمكثاف وهو عبارة عن أنبوب زجاجي يوضع في جزءه السفلي قطع صغيرة من أجل أن يبقى عموديا أثناء القياس ويحتوي جزءه العلوي الضيق على سلم للتدرجات ، عندما يوضع المكثاف في سائل ما فإنه يغطس داخله إلى عمق يعتمد على كثافة هذا السائل. يغير المكثاف مسبقا بالنسبة إلى سائل ما. ونعين الكثافة النسبية مباشرة عن طريق قراءة العدد على سلم التدرجات في الجهاز عند سطح السائل. وما يجب ذكره أن تدريج هذه المقاييس عربى بحث يتم بغضض هذه المقاييس في سوائل معلومة الكثافة وبدرجات حرارة معينة. وبناء على ذلك إذا استعملت هذه المقاييس في درجات حرارة تختلف عن الدرجات التي أجري فيها الترقيم كان لابد من إجراء تصحيح على الدرجة المقروة وهو يعادل بالنسبة إلى معظم السوائل العضوية ٠.٠٠١.

وبذلك تنقص كثافة السوائل بنسبة 0.001، عند ارتفاع الحرارة درجة مئوية واحدة.



وبعض مقاييس الكثافة الغاطسة لها استعمال خاص ومدرجة تدريجات خاصة كمقاييس كثافة اللبن ومقاييس كثافة البول وكذلك مقاييس الدرجة الغولية التي لها تدرج خاص أيضاً وتعطي الدرجة الغولية الحقيقة للأميرة المغولة كما أن الدرجة منها تمثل حسب النظام الدولي بالدرجة الغولية المئوية أو ما يدعى بالدرجة المئوية لغي لو ساك Lussac، حيث تعد الدرجة الغولية للغول الصرف معادلة الدرجة 100 و درجة الماء المقطر الغولية وذلك في درجة ${}^{\circ}\text{C}$ 15 وهذه الطرق تتطلب كميات كبيرة من السائل و دقتها أقل من دقة طريقة دورق الكثافة.

شكل (5-1) المكان

٣ - طريقة دورق الكثافة: يمكن الحصول على الكثافة المطلقة للسائل بهذه الطريقة وكذلك الكثافة النسبية للسائل بالنسبة للماء المقطر. وفي حال استعمال دورق الكثافة لا بد من غطس الدورق حاوياً "السائل المفحوص داخل مشبة الحرارة و بعد ثبات الحرارة على الدرجة المطلوبة يملأ المقياس بدقة إلى خط العيار ويوزن.

يجب أن تجري القياسات الوزنية على ميزان بدقة 0.0001 g . وينبغي استخدام المنظم الحراري للعمل في درجات الحرارة المطلوبة وكذلك يجب غلي السوائل و طرد الهواء منها ثم تركها تبرد بعيدة عنه قبل قياس كثافتها بأي من الطرق السابقة لأن كثافة السوائل العضوية قد تتغير كثيراً بسبب الهواء المنحل.

إن تحديد كثافة السوائل يشكل علامة من علامات نقاوتها كما أنه من الممكن
بما تحديد نسبة الشوائب المنحلة الموجودة في السوائل المفحوصة.

3-1-5. كثافة الأجسام الصلبة

إن قياس كثافة الأجسام الصلبة يتطلب وقتاً أكثر من الوقت اللازم لقياس
كثافة الأجسام السائلة ولكن باحتياطات أقل. كما أن نتائج القياس في هذه الحالة أقل
دقة منها في الحال السابقة.

ويستند مبدأ قياس كثافة الأجسام الصلبة على غطس وزن معين، من الجسم
الصلب داخل سائل معين وبقسمة وزن الجسم الصلب على وزن السائل المزاح به
نحصل على كثافة الجسم الصلب المفحوص.

إن السائل المستعمل يجب أن تقل كثافته عن كثافة الجسم الصلب كما ويجب
أن لا يملأ وأن لا يتفاعل معه بالإضافة إلى كونه يبلله تماماً.

تستعمل في هذا القياس دوارق الكثافة حيث يحدد في البدء وزن الدورق وهو
فارغ P ثم وهو ممتلي بالسائل المستعمل P_{liq} . وبعد إفراغه وتجفيفه تماماً يدخل به
الجسم الصلب منعماً (كمية تتراوح بين $g - 0.5$) ويوزن من جديد P_{sol} . . بعد
ذلك يملأ مجدداً بالسائل حتى خطه العياري ويوزن من جديد P_{tot} وهكذا نرى:

$$P_{sol} - p : \text{وزن الجسم الصلب}$$

$$P_{liq} - p : \text{وزن السائل كاملاً}$$

$$P_{tot} - P_{sol} : \text{وزن الماء الذي أضيف}$$

و بالتالي:

$$(P_{liq} - P) - (P_{tot} - P_{sol})$$
 وزن حجم السائل المزاح

و بمعرفة كثافة السائل المستخدم d_{liq} و كثافة الماء D بدرجة حرارة القياس يكون لدينا وزن الماء المزاح بالجسم الصلب معدلاً

$$\frac{[(P_{liq} - P) - (P_{tot} - P_{sol})]}{d_{liq}}$$

و تصبح كثافة الصلب معدلاً لـ:

$$d = \frac{[(P_{sol} - P) d_{liq}]}{[(P_{liq} - P) - (P_{tot} - P_{sol})]}$$

فإذا كان الماء هو السائل المستعمل كان لدينا:

$$d_{liq} = D$$

و تصبح العلاقة:

$$d = \frac{(P_{sol} - P)}{(P_{liq} - P) - (P_{tot} - P_{sol})}$$

يمكن أن تحدد بطريقة مشابهة لما ذكر كثافة السوائل القابلة للتصلب كالبارافين، وشع العسل وذلك بتصهرها حتى تطرد منها الفقاعات الغازية ثم يسكبها قطرة فقطرة فوق السائل المستعمل فتتصلب ويسهل قياس كثافتها.

٢-٥- قياس درجة الانصهار melting point

تعرف درجة الانصهار بأنها درجة الحرارة التي تنتقل فيها مادة ما من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة. خاصية انصهار المادة الصلبة في درجة حرارة محددة تماماً هي خاصية نوعية مميزة لهذه المادة. حيث تنصهر المادة النقيمة في درجة حرارة ثابتة ومحددة

تماماً عند الضغط الجوي النظامي. على شرط أن ترفع درجة الحرارة مهدوءة وأن لا يكون الجسم المفحوص قابلاً للتلحرث بحرارة القياس. كما أنها تعتبر مؤشراً مهماً على نقاوحاً حيث أن وجود شوائب من مادة غريبة يؤدي إلى تغير درجة انصهار المادة المعنية. تعتمد نقطة انصهار المادة بشكل رئيسي على قوى التجاذب بين جزيئاتها وعلى طبيعة شبكتها البلورية وهناك ثلاثة أنواع للمواد:

١- مواد ذات درجات محددة تماماً، تنصهر معظم الأجسام الصلبة العالية النقاوحة بنفس الدرجة من الحرارة (بتقريب درجة واحدة) على شرط أن ترفع درجة الحرارة مهدوءة.

٢- مواد تنصهر بمحال حراري: فالمركبات الندية تجاريًّا والمواد التي لا يحدث انصهارها فجأة تعطي بمحال انصهاره قد يمتد من -١٣ درجات مثال ذلك مركب الفينوباريتال الذي ينصهر بين الدرجتين ١٧٤-١٧٧°C.

كما أن المواد البلورية الندية قد تنصهر في مجال واسع من درجات الحرارة ويمكن أن يعزى السبب في هذه الحالة إلى ظاهرة تعدد الأشكال poly morphisme أو تحول شكل غير ثابت للمادة إلى شكل آخر ثابت.

٣- مواد تمر بأطوار مختلفة: حيث أن هناك أجساماً كالبارافين والدهون تمت درجة انصهارها إلى الحالة السائلة عدة درجات فتمر أولاً بحالة عجيبة تحدد عندها درجة الانصهار الدنيا ثم تنتقل حالة الانصهار الكاملة واللحالة السائلة وعندما تدعى الدرجة بدرجة الانصهار العليا.

إن تأثير اختلاف الضغط الجوي ضمن عدة ضغوط جوية ضئيل ويمكن إهماله بحيث أن هذه الدرجة لا تتغير بأكثر من ٠.٠٠٧٥C مع كل ضغط جوي، أي أنه

يلزم أن نرفع الضغط بما يعادل 133 ضغطاً جوياً حتى نحصل على انخفاض بدرجة الانصهار يعادل درجة مئوية واحدة.

غير أن ارتفاع الضغط حتى 1000 ضغط جوي وما فوق يمكن أن يغير درجة حرارة انصهار المادة بشكل ملحوظ.

توضع درجات الانصهار النظامية للكثير من المركبات العضوية دوائية كانت أم كيميائية عادة ضمن جداول تساعد في التتحقق من ذاتية المواد المختلفة عند تحديد درجة انصهارها.

طريق تعين درجات الانصهار

لابد قبل البدء بالعمل من اختبار سلوك المادة لمعرفة مدى ارتفاع درجة انصهارها وفيما إذا كانت تتفكك أثناء التسخين، كذلك معرفة خواصها المتحجرة.

كما يجب أن تكون المادة بشكل مسحوق ناعم ويجب أن تمحفف تماماً لأن الرطوبة المتصلة تؤثر على درجة الانصهار.

أولاً: الطريقة المباشرة: عندما تكون المادة المدروسة كبيرة نسبياً (g 20 - 10) تحدد درجة الانصهار داخل أنبوب تجربة توضع داخله المادة ويفطس في حمام حراري مناسب (مائي أو زيت)، ويفطس داخل بلورات المادة مستودع الزئبق لميزان حرارة وترفع درجة الحرارة تدريجياً إلى أن تنصهر المادة ويسجل عندها درجة انصهارها ، إن هذه الطريقة تسمح عند استعمال موازين حرارة مناسبة بتحديد درجات الانصهار بدقة تصل إلى ± 0.1 أو حتى ± 0.01 من الدرجة.

ثانياً: طريقة الأنابيب الشعري: وهي سهلة وشائعة الاستعمال أكثر حيث تدخل المادة المفحوصة المخففة والمسحوقة ناعماً داخل أنبوب شعري جاف طوله 3cm وقطره الداخلي قریب من 1 mm ذو جدران رقيقة ومغلق من هايته السفلی.

يجعل ارتفاع المادة بما يقارب 3mm، يثبت بعدها الأنابيب على ميزان الحرارة بشكل تكون معه المادة على مستوى متصرف مستودع الرائق، ثم يغطس الميزان حاملاً الأنابيب الشعري داخل حمام مناسب مائي أو زبتي ترفع حرارته تدريجياً إلى أن يقترب من درجة الانصهار المتوقعة بعشر درجات وعندها ينظم التسخين بسلوء وبشكل ترتفع منه درجة الحرارة بمعدل 2°C بالدقيقة الواحدة. ويتابع ذلك إلى أن تقلب المادة إلى سائل منصهر. تسجل عندها درجة الحرارة. دقة طريقة الأنابيب الشعري تتراوح ما بين $1-1.5^{\circ}\text{C}$.

ثالثاً: تعين درجة الانصهار على السطح المسخن. من الممكن أيضاً أن تحدد درجات الانصهار باستعمال صفيحة معدنية مسخنة ترفع حرارتها كهربائياً أو على الغاز وهي تتمكن بكل سهولة من رؤية بلورات المادة بدقة تامة وبالتالي تحولها إلى قطرات سائلة ومن نماذج هذه الصفائح نذكر صفائح كوفلر kofler كما يستخدم للغاية نفسها الجهر الانصهاري الذي يسمح بالتسخين الكهربائي مع المراقبة المستمرة للمادة من خلال جملة عدسية تشبه الجهر.

يستخدم دستور الأدوية الفرنسي الثامن طريقة تعتمد على ملاحظة الانصهار الفجائي للمادة المفحوصة على صفيحة مسخنة من الشبه مثبت عليها ميزان حرارة مناسب وتلقى عدة بلورات من المادة الجافة على الصفيحة بين فترة وأخرى أثناء تسخين الصفيحة المتزايد إلى أن تنصهر بلورات المادة بمجرد ملامستها للصفيحة المعدنية تسجل هذه الحرارة وتدعى الحرارة الصاعدة. بعد ذلك يوقف التسخين ويتابع القاء بلورات المادة حتى يتوقف انصهار البلورات عند ملامسة الصفيحة تسجل عندها

درجة الحرارة وتدعى بالحرارة النازلة ، وتوخذ درجة انصهار المادة على أنها الدرجة الوسطى للحرارة الصاعدة والنازلة.

من مجالات استخدام نقطة الانصهار للتاكيد من هوية ونقاوة المادة هو تعين درجة انصهار مزيج من مادتين حيث أن درجة انصهار مزيج ثانوي هي غالباً أقل من نقطة انصهار مكوناته. فإذا كان لدينا مواد عيارية على درجة كبيرة من النقاوة نستطيع بمجملها بنسبة معينة مع المواد المفحوصة ولكن بجهولة النقاوة من التاكيد عند ثبات درجة الانصهار للمزيج أن المواد المفحوصة نقية وبدل الخفاض هذه الدرجة على وجود شوائب.

٣-٥- قياس درجة التجمد

تستخدم نقطة تجمد السوائل أو ما يدعى بنقطة التصلب لتحديد ماهية السوائل ودرجة نقاوتها وأهميتها تعادل أهمية درجة الانصهار بالنسبة للأجسام الصلبة.

تحدد درجة التجمد داخل وعاء مناسب يحتوي السائل المفحوص مغطساً به ميزان حرارة مدرج بتدرجيات موافقة وبشكل يكون فيه خزانه الرئيسي كاملاً الانغماس في السائل ويثبت ميزان الحرارة داخل سداداة الوعاء الفلينية. يغطس الجهاز بكامله داخل حمام مبرد (ماء مبرد، جليد، مزيج جليد وخلون...) حرارته أقل بـ ٥°C تقريباً من نقطة التجمد المتوقعة. في بدء العملية يتحاشى التحرير تمامًا وعندما تصبح درجة الحرارة أخفض بدرجة أو درجتين من درجة التجمد المتوقعة ، يحرك بشكل جيد مع دفعه وحث أعضاء الوعاء الداخلية لتنشيط التجمد فيتصلب السائل وترتفع درجة الحرارة وتعين درجة التجمد بأنأخذ درجة الحرارة الأكثر ارتفاعاً والتي بقيت ثابتة خلال زمن معين. من الممكن للسوائل أن تنخفض حرارتها إلى درجات أقل من درجات تجمدها دون أن يؤدي ذلك إلى تصلبها ويعود تأثير التجمد هذا إلى

حوادث فوق الانصهار والتي يمكن تلافيها بالتحريك أو بإضافة بلورات من الطور الصلب، وهذا تجري غالباً عملية تحديد ثانية لدرجة التجمد نستخدم فيها بعض نوى التبلور والتي حصل عليها خلال عملية التجمد الأولى.

كما وتؤدي حوادث فوق الانصهار أيضاً إلى انخفاض درجة حرارة التجمد عن درجة حرارة الانصهار حيث يجب أن تتساوايا نظرياً.

4-5- قياس درجة غليان السوائل (bp) (boiling point)

ترتبط درجة غليان السائل مع ضغط بخاره وهذا الأعير يزداد عند ارتفاع درجة الحرارة. وعندما يصبح ضغط بخار السائل مساوياً للضغط الجوي الخارجي فإن السائل سوف يغلي. تبقى درجة غليان السائل الثابتة طالما بقي الضغط الخارجي دون تغير. وتعرف نقطة غليان السائل على أنها درجة الحرارة التي يصبح عنها ضغط بخار السائل مساوياً للضغط الجوي الخارجي فوق هذا السائل، لهذا من الضروري أن نشير دائماً إلى قيمة الضغط الجوي الذي جرى عندها تعين درجة الغليان وعندما لا نذكر قيمة الضغط فالمقصود هو درجة الغليان النظامية أو القياسية أي الدرجة المحددة عند الضغط القياسي (760) ملم زئبقي.

إن درجة الغليان هي خاصية فيزيائية مفيدة وهي تستخدم غالباً من أجل تحديد ذاتية المركب ومعرفة مدى نقاوته. توجد جداول لدرجات الغليان مقاسة عند الضغط الجوي القياسي و إلا فيشار إلى قيمة الضغط. فمثلاً: نقرأ في دليل الثوابت الفيزيائية والكميائية أن درجة غليان الأنثي يبرين مكتوبة على الشكل 319^{741} المركب يغلي عند الدرجة 319 تحت ضغط 741.

تحدد درجات الغليان عادة باستعمال بالون تقطير ذي سعة قريبة من 100cm^3 مزود بعمود تقطير مجزأ أو مبرد عادي وعندما تكون كمية السائل قليلة من 1-5 ml

يمكن استخدام الجهاز التالي: يوضع حوالي 3ml من السائل المدروس داخل أنبوب تجربة نظيف وجاف، فيغلق بسدادة مطاطية فيها فتحان وشق جانبي ، يدخل ميزان الحرارة في الفتحة ذات الشق وفي الفتحة الأخرى أنبوب زجاجي قائم الزاوية وموصول مع أنبوب مطاطي من أجل التصريف. يسخن الماء تدريجياً ويراقب تغير الحرارة التي يجب أن تبقى ثابتة عند نقطة غليان السائل. تسجل درجة الحرارة الملاحظة.

إذا غطسنا ميزان حرارة داخل سائل يغلي وجدنا أن نقطة الغليان المشاهدة أكبر قليلاً من الدرجة الحقيقية وذلك بسبب تشكيل فقاعات من البخار تحت سطح السائل محدثة ضغطاً مختلفاً عن الضغط الجوي. بالإضافة إلى ظاهرة فوق التسخين المؤدية إلى تأخر الغليان لتجنب المشكلة الأولى ينصح أثناء تعين درجات الغليان بغطس ميزان الحرارة أقصى ما يمكن داخل بخار السائل المفحوص قريباً من سطح السائل ، فيعطي عندما مستودع الزئبق طبقة رقيقة من السائل تكون بتماس بخاره. كما ويكون في هذا الحال عمود الزئبق محمياً من حوادث التسخين بالإشعاع والآتية من التبع الحروري. أما ظاهرة فوق التسخين فيمكن تلافيها باستعمال حجارة من الخفاف والالئي الزجاجية تساعد على تنظيم الغليان وبقائه متواصلاً. كذلك من الضروري استخدام حمام مناسب (مائي أو زبقي) وذلك منعاً لحدوث فرط في التسخين.

وعند تسجيل درجة الغليان الملاحظة يجري التصحيح المناسب بتحويلها إلى درجة الغليان النظامية حيث أن نقطة الغليان يجب أن تحدد بالنسبة لضغط جوي واحد أي 760ml زبقي. ونضطر في كثير من الأحيان إلى تحديدها عند ضغط غير قياسي. وكل اختلاف في الضغط الجوي يؤدي إلى اختلاف في درجة غليان السوائل وبالتالي يجب إجراء تصحيح على القياسات المخراة بضغط جوية مختلفة ويمكن حساب التصحيح اللازم باستخدام إحدى العلاقات التاليتين:

$$\Delta T_1 = 3/80 (760 - B)$$

$$\Delta T_2 = 3/80 (B - 760)$$

حيث يضاف ΔT_1 إلى درجة الغليان الملاحظة عند ضغط B أصغر من الضغط القياسي. ويطرح المقدار ΔT_2 من درجة الغليان الملاحظة إذا بُرِيَ القياس عند ضغط أكبر من الضغط القياسي.

توجد جداول تعطي التصحيح الواجب الأخذ به لكل درجة غليان وذلك مع اختلاف الضغط الجوي.

يدخل بعد ذلك تصحيحاً آخر يعود للخطأ الناتج عن وجود جزء من عمود الزئبق خارج منطقة البخار وذلك من العلاقة

$$\Delta t = +0.00016 (t - t_a) N$$

t درجة الغليان الملاحظة بالدرجات المئوية.

t_a درجة الحرارة خارج البالون بالقرب من عمود الزئبق بالدرجات المئوية.

N عدد درجات عمود الزئبق خارج البالون.

5-5- مقياس الانكسار REFLECTOMETRY

أن تحديد قرينة الانكسار هي طريقة شائعة الاستعمال في التحاليل الصيدلانية في تحديد ذاتية المواد و درجة نقاوتها وفي تحديد هوية مزيج من المواد أي محتوى المزيج و تراكيز محتوياته كذلك لمعرفة التركيب الجزيئي.

وهي ثابتة فيزيائية نوعية وتعد صفة من صفات المادة مثلها مثل درجة الغليان والانصهار والكتافة. وهي ثابتة بالنسبة للغازات والسوائل والمواد الصلبة عند قياسها

بدرجة حرارة وطول موجة محددين ، وعند تحديدها بالنسبة للغازات يجب الأخذ بعين الاعتبار ثابتة الضغط.

المبدأ الفيزيائي لقرينة الانكسار:

يختلف الضوء الفراغ بسرعة 300000 km/sec وهي أكبر من سرعته في أي وسط آخر نتيجة لتفاعله مع الذرات والجزيئات.

النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ وسرعته في وسط ما تسمى قرينة انكسار هذا الوسط n

$$n = \frac{C_{\text{vak}}}{C_{\text{med}}}$$

n قرينة انكسار الوسط

C_{vak} سرعة الضوء في الفراغ

C_{med} سرعة الضوء في وسط ما

وللحال قرينة انكسار هي 1. ولأن سرعة الضوء لا تكون أبداً أكبر من سرعته في الخلاء فإن قرينة الانكسار لكل المواد أكبر من الواحد.

١-٥-٥- قرينة الانكسار النسبية

تقاس قرينة الانكسار بالنسبة للهواء وليس للفراغ وذلك لأسباب عملية وتسمى في هذه الحالة قرينة الانكسار النسبية.

$$n_{\text{rel}} = \frac{C_0}{C_{\text{med}}}$$

٥) سرعة الضوء في الهواء

C_{med} سرعة الضوء في الوسط

وتعتبر قرينة الانكسار الهواء النسبية = 1 وقرينة انكسار الماء هي تقريباً ثابتة في. جميع أطوال الأمواج ضمن المجال المرئي وتساوي إلى 1.0003 مع أنها متعلقة بطول الموجة، وتستخدم قرينة الانكسار النسبية بشكل عام لذلك يتم حذف كلمة relativ

5-5-2- الانكسار الضوئي

عند سقوط شعاع ضوئي على سطح فاصل بين وسطين (يملكان قرائن الانكسار مختلفة) هنالك احتمالان:

١) الضوء الساقط ينعكس على السطح الفاصل نطبق هنا قانون الانعكاس.

زاوية الورود = زاوية الانعكاس. حيث أن زاوية الورود هي الزاوية التي يشكلها الشعاع الوارد مع الناظم وزاوية الانعكاس هي الزاوية التي يشكلها الشعاع المنعكس مع الناظم.

٢) الضوء الساقط يعبر الحد الفاصل إلى الوسط الآخر ولكنه يغير سرعته وبالتالي يغير اتجاهه وتسمى هذه الحالة الانكسار، فعندما ينתרق الضوء وسطاً ذي كثافة ضوئية أعلى (له قرينة انكسار أكبر) ينحرف باتجاه أقرب إلى الناظم وتكون زاوية الورود أكبر من زاوية الانكسار وفي الحالة المعاكسة أي إذا اخترق الضوء وسطاً ذا كثافة ضوئية أقل ينكسر الضوء بعيداً عن الناظم وتكون زاوية الورود أصغر من زاوية الانكسار . وفي أغلب الحالات نصادف كلتا الحالتين ، جزء من الضوء ينعكس وجزء منه ينكسر وفي حالة انكسار الضوء نطبق قانون سنيل:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{\text{جيب زاوية الورود}}{\text{جيب زاوية الانكسار}}$$

n_2 قرينة انكسار الوسط الثاني الذي يدخل إليه الضوء.

n_1 قرينة انكسار الوسط الأول الذي يدخل منه الضوء.

فإذا كان الوسط الأول هو الهواء تصبح العلاقة:

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \quad \text{لادة ما}$$

تغير قرينة الانكسار لسائل ما مع تغير الحرارة ومع تغير طول موجة الضوء المستعمل وكذلك مع عدد الجزيئات التي يحتازها الضوء.

هذا يجب الإشارة إلى الشروط الخارجية التي تحدد عندها قرينة الانكسار ويشير الرمز n_{20}^D إلى قرينة الانكسار المقاسة بدرجة حرارة $20^\circ C$ وباستخدام شعاع الصوديوم بطول موجة $589 n.m$ كمنبع للضوء. وهنالك حداول تعطى قيمة الانكسار لأغلب المواد وخاصة السائلة ضمن هذه الشروط. ولكن تأثير درجة الحرارة على تحديد قرينة الانكسار أقل من تأثيره على قياس الكثافة ولأغلب المواد فإن قرائن الانكسار تنقص مع زيادة درجة الحرارة وأن قيمة الترتفع $\frac{\Delta n}{\Delta t}$ غير ثابتة ومتغيرة وبالتالي من الضروري قياسها بدرجة حرارة ثابتة.

ينجري عادة قياس قرينة الانكسار بدرجة حرارة $20^\circ C$ ماعدا قياس قرينة انكسار الدسم فتجري بالدرجة $40^\circ C$.

5-3-5- الانكسار النوعي والانكسار الجزيئي أو المولي

لقد جرت محاولات عديدة لإيجاد مقدار يرتبط مع قرينة الانكسار ولكن لا يتعلق بالعوامل الخارجية ويإمكانه أن يعكس البنية الداخلية للمادة.

ولقد اقترحت عدة علاقات لهذا الغرض نذكر منها علاقة سورانز - لورانز Loranz - Loranz

حيث أثبتنا بداعاً من النظرية الكهروطيسية للضوء أن المقدار:

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 3} \cdot \frac{M}{d}$$

Molar refraction

M كتلة المادة المولية g/mol

d كثافة المادة g/cm³

يقي ثابتاً في درجات الحرارة المختلفة.

ويسمى الانكسار النسوب إلى واحدة الكتلة من المادة بالانكسار النوعي:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

ولقد حددت قيم الانكسار الجزيئي لعدد كبير جداً من المركبات العضوية واللاعضوية وتبين من خلال هذه الدراسة بأن الذرات والجذور تشارك كل منها بقيمة معينة وثابتة لهذا الانكسار، وعليه فمن الممكن تعين قيمة الانكسار الجزيئي لمركب يجمع قيم الانكسار العائد لكل ذرة داخلة في تركيبه وأن مثل هذه الحسابات تكون على درجة كبيرة من الدقة ما لم يكن هناك تأثير متبادل ما بين ذرات الجذور في الجزيء مؤدياً إلى تغير في الانكسار سلبياً كان أم إيجابياً. ويعطي التحقيق التجريبي في مثل هذه الحالات الجواب الأكيد المصحح للأجوبة السابقة. كما يوخذ بعين الاعتبار بعض الخصائص البنوية الأخرى أي نموذج الروابط الكيميائية بين الذرات (روابط مضاعفة - حلقات) ولقد تبين أن وجود بعض أنواع الأربطة يؤدي إلى تخريض قدرة كسر النور وبالتالي زيادة قيمة الانكسار الجزيئي مثل ذلك وجود أربطة مضاعفة

متناوبة أو وجود رابط مضاعف متصل مباشرة بالنواة، كما تبين أن الأوكسجين المشكّل بجموعة فحمائي يكسر الضوء أكثر من الأوكسجين في الرابطة الغوليّة أو الإيتريّة. كذلك فإن النواة العطرية ليس لها أي تأثير خاص على الانكسار النوعي، والجدول التالي يعطي فكرة عن قيم الانكسار الذري لبعض الذرات باستخدام شعاعة الصوديوم وبحرارة 20°C .

ومن هذه النقطة تظهر لنا جلية أهمية قياس الانكسار في تحديد التركيب الجزيئي. تستخدم قيم قرائن الانكسار أيضًا من أجل تحديد تراكيز المحاليل وبعض المقادير الترموديناميكية الأخرى. ويستخدم في هذا المجال الانكسار النوعي حيث يمكن أن يكتب من أجل محلول الثنائي

$$R_{\text{sol}} = r_1 n_1 + r_2 n_2$$

$r_2 - r_1 - R_{\text{sol}}$ الانكسارات النوعية للمحلول ولمكونيه

النسبة الوزنية في محلول $n_2 - n_1$

4-5-5- قياس قرينة الانكسار

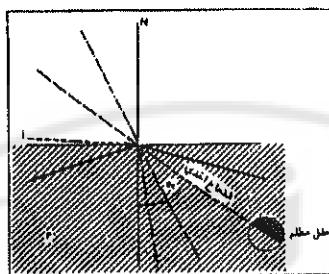
يرتكز المبدأ العام لقياس قرينة الانكسار على تعين زاوية الانكسار الكلّي (زاوية الحد للانكسار الكلّي) بالنسبة لزجاج المنشور.

فالشعاع الذي يجتاز الوسط الأول m بزوايا ورود مختلفة α تتزايد بدءً من النظام وحتى الورود المقابل للسطح (يساوي تقريبًا 90°). فسوف نجد أن زوابيا الانكسار تزداد حسب الشكل:

نحصل في حالة الورود المقابل للسطح على زاوية الانكسار الكلّي.

وأي زاوية انكسار أكبر ستعطي حلاً مظلماً.

ويمكن ملاحظة ذلك من خلال تبع المسار العكسي للزاوية الأكبر من الزاوية الحدية.



الشكل (5-3) زاوية الانكسار الحدي

إن الضوء الذي يتحرك على المسار العكسي لن يكون قادرًا على الدخول إلى الوسط m وإنما يعود من نفس الوسط ((وهذا لا ينطبق على قانون الانكسار الذي ينص على دخول ضوء من وسط إلى وسط آخر)) ويتعبر الضوء قد انعكس على الحد الفاصل باتجاه المنشور وينطبق على هذه الحالة قانون الانعكاس.

أي زاوية الورود تساوي زاوية الانعكاس ، تدعى هذه الزاوية بزاوية الحد للانكسار الكلي وقيمتها تتعلق بقرينة انكسار الوسطين ومن قانون سنيل يمكن حسابها

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_2}{n_1}$$

وإذا $\alpha = 90^\circ \rightarrow \sin 90^\circ = 1$

$$\sin \beta = \frac{n_1}{n_2}$$

٥-٥-٥. مقاييس الانكسار

١- مقاييس الانكسار ABBE

يستخدم هذا المقاييس لتحديد قرائن انكسار السوائل ضمن المجال 1.3-1.7 وبدقة تساوي $10^{-4} \times 2 \pm$ ويرتكز مبدأ عمله على تعين زاوية الانكسار الحدي. ومن ميزاته إمكانية استخدام الضوء الأبيض كمصدر للضوء وليس الضوء وحيد اللون حيث أضيف إلى هذا الجهاز مجموعة مواشير وغایتها حذف معظم الأمواج الضوئية ماعدا موجة الضوء الأصفر للصوديوم (D) وبذلك نتمكن من استخدام الضوء الأبيض العادي مباشرة لإنارة الجهاز. كذلك فإن قطرتين من السائل تكفي لإجراء القياس.

يتتألف هذا المقاييس من ثلاثة أجزاء:

- ١- مرآة: توجه على المنبع الضوئي
- ٢- موشوران كبيران: لهما قرائن انكسار مرتفعه. يستخدم الموشور السفلي للإنارة ولثبت التموج المفحوص بينما يكسر الموشور العلوي الضوء. يمكن تدوير الموشور حتى زاوية محددة بواسطة لولب خاص.
- ٣- منظار للرؤيه: ويزود الجهاز عادة بجزء خاص من أجل تنظيم درجة الحرارة بفارق $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$.

مباشر من التدريجية التي ترى من خلال المنظار وتعاليم التدريجيات في بعض الأحيان النماذج لتعطى النسبة المئوية للمادة المدروسة مباشرة تبلغ دقة هذا النوع من الأجهزة ± 0.0002

٤ - مقياس الانكسار بوليفرتش PULFRICH

يستخدم لتحديد قرائين انكسار السوائل والمواد الصلبة وتعادل كمية السائل المفحوص في هذه الأجهزة 1cm^3 بعد هذا المقياس أعقد من مقياس ABBE ويطلب مصدراً خاصاً للضوء، وقد عويرت تدريجاته باستخدام جداول خاصة. يجهز مقياس الانكسار بثلاث مواشير للفحص يمكن اختيار المناسب منها لقياس قرنية انكسار المادة المدروسة ولا بد من تثبيت درجة الحرارة خلال الفحص $20^\circ \pm 0.1^\circ$. كما تسمح هذه الأجهزة بقياس قرائين الانكسار بتقرير 0.00005 في مجال يتراوح مابين $1.33 - 1.75$.

٥ - مقياس الانكسار الغاطس

يتكون المقياس من موشور أول يغطس في محلول المدروسة ويضاء بشعاع ضوئي منزلي يصدر عن مرآة المصباح. تسقط الأشعة بعد انكسارها على موشور ثانٍ من أجل تعديل التبعثر على المنظار. يمكن قراءة التدرجات على السلم المدرج المقسم إلى 100 تدرج. يستخدم هذا الجهاز خاصة لمراقبة تراكيز المحاليل الصيدلانية لذلك لا بد أن تغير تدريجاته بدقة بالنسبة إلى محاليل مواد معينة ، كما أن الجداول المرفقة بمثل هذه الأجهزة تحول بكل سهولة قيم درجات سلم المقياس إلى قرائين انكسار بالنسبة إلى الشعاع D.

C	2.42
H	1.19
O(OH)	1.52
O(ether)	1.64
O(C=O)	2.21
cl	5.96
Br	8.87
I	13.90
-C=C-	1.68
-C≡C-	2.40

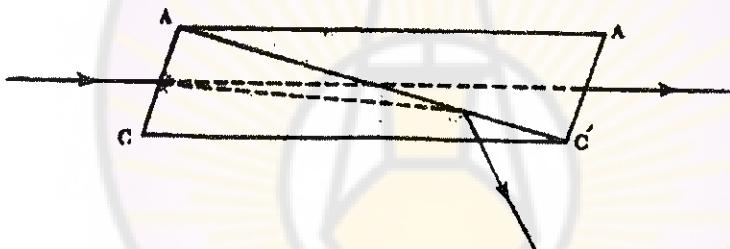
جدول (5-1) الانكسار النوري بالدرجة 20°C باستخدام شعاعية الصوديوم D

6-5- مقياس الاستقطاب POLAREMETRY

مقياس الاستقطاب هو طريقة تعتمد على قياس الفعالية الضوئية للمركبات ويسمى المركب فعالاً ضوئياً عندما يكون قادرًا على تدوير مستوى اهتزاز الضوء المستقطب أو ما يسمى مستوى الاستقطاب أي عندما يكون قادرًا على حرف الضوء المستقطب. الضوء كما هو معروف عبارة عن أمواج كهرطيسية عرضية ويتالف من مركبين كهربائية ومغناطيسية. وتحدث اهتزازات الموجات الضوئية في حالة الشعاع الضوئي العادي في جميع المستويات العمودية على اتجاه انتشار الضوء في الفراغ.

عندما يهتزز شعاع ضوئي عادة الأجسام المبلورة الشفافة يعني كسرًا مضاعفًا ينقسم حالاته إلى شعاعين متوجهين بمستويين متعامدين أحدهما على الآخر. ويعود

ابتعاد هذين الشعاعين بعضهما عن بعض لاختلاف سرعة كل منهما واختلاف عالمة انكسار الوسط لهما. ويمكن الحصول على نفس المادة بعدة وسائل من أبسطها استعمال موشور نيكول المؤلف من بلورة متوازنة المستويات من الكالسيت ((فحصات الكالسيوم)) النقي مقطوعة بحسب قطرها المنصف إلى قسمين متساوين يلصقان معاً ببساطة كندا ، فإذا سقط شعاع ضوئي وحيد اللون على هذا الموشور يتعرض إلى انكسار مضاعف ويعطي شعاعين أحدهما وهو الأكثر إنتشاراً يتعرض إلى انعكاس كلي وهو شعاع عادي والثاني يتبع سيره ولا يتعرض للإنعكاس لعدم اختلاف عالمة الانكسار للكالسيت وببساطة كندا كثيراً . وهذا الشعاع هو شعاع مستقطب وهو شعاع يهتر في مستوى واحد فقط من جميع المستويات الواقع على خط انتشاره ويسمى هذا المستوى مستوى الاستقطاب .



شكل (5-3)

وإذا استقبل هذا الشعاع المستقطب على نيكول آخر فإن شدة الضوء النافذ I تتعلق باتجاه هذا الموشور بالنسبة للموشور الأول .

المواد الفعالة ضوئياً

تقسم جميع المواد بالنسبة إلى تأثيرها بالضوء المستقطب إلى مواد فعالة ضوئياً ((تستطيع أن تحرف الضوء المستقطب)) ومواد غير فعالة (لا تحرف الضوء المستقطب)

ويعد السبب في الفعالية الضوئية لهذه المواد إلى عدم التناظر الجزيئي في تشكيل وتوضع الذرات في الجزيئات (سكاكر ، أغلب المواد....) أو إلى عدم التناظر في الشبكة البلورية (كما في الكوارتز ، حيث يكون فعال بشكله البلوري فقط ولكن عند الانحلال أو الانصهار يصبح غير فعال) وتملك معظم المواد العضوية مركزاً أو أكثر من مراكز عدم التناظر (فحم غير متناظر) وهو الفحم المرتبط بأربع متباينات مختلفة ويدعى هذا الفحم بفحم غير متناظر (مركز عدم تناظر)

تتوارد الجزيئات التي تملك مستوى أو مركز عدم تناظر في شكلين فراغيين ويكون أحدهما عبارة عن خيال في المرأة للأخر وها غير قابلين للانطباق ويكون هذان الشكلان فعالين ضوئياً ويسمايان (متماكبات)

وتوصف المركبات الحاوية على مركز عدم تناظر بالـ Chirale (باللغة اللاتينية وتعني يدوية) وذلك لتشبيههما باليد اليمنى واليد اليسرى حيث تعد كل واحدة منها صورة للأخرى في المرأة وها غير قابلتين للانطباق.

يوجد عدة أنظمة لتسمية هذه المتماكبات فهي إما L, D أو R,S dextrorotatory & levorotatory ولا علاقة لهذه التسميات بجهة الدوران ويسماى مزيج هذين الشكلين راسيمات Racemat أو مزيج مترازم.

ولا يختلف هذين المتماكبات بخواصهما الفيزيائية أو الكيميائية إلا بالتأثيرين التاليين:

- a) بتفاعلها مع مركبات أخرى فعالة ضوئياً.
- b) بحرف النور المستقطب حيث يحرفانه بنفس الراوية ولكن باتجاهين متعاكسيين.

أما فيزيولوجياً فلهم تأثيرات دوائية مختلفة: فمثلاً بروبرانولول وهو حاصر بيتا (نحافض ضغط) إذا وجد بالشكل L

أما بالشكل D فليس له أي تأثير نوعي. كذلك يختلفان باستقلالهما وارتباطهما مع المستقبلات، وبزيادة مراكز عدم التناول يزداد عدد التماكيات حيث يعطى هذا العدد بالعلاقة n^2 حيث n عدد مراكز عدم التناول

يعبر عن جهة الدوران إما بـ (+) يحرف الضوء نحو اليمين أو بـ (-) ويحرف الضوء المستقطب نحو اليسار

من المواد الفعالة ضوئياً نذكر: البروتينات ، الحموض النروية ، الحموض الأمينية ، المورفين

ومن الحموض نذكر: حمض اللبن، حمض الطرطير، حمض اللوز.. ومركبات أخرى.

قياس الفعالية الضوئية:

تقاس الفعالية الضوئية للمواد بواسطة مقياس الاستقطاب الذي يحدد القدرة التدويرية ويتالف من موشوري نيكول يدعى الأول منهما بالموشور المقطب وهو ثابت ويتحول الضوء العادي الساقط عليه إلى ضوء مستقطب والثاني الموشور المخلل: عبارة عن موشور يستطع الدوران بزاوية التي يكون مستوى الاستقطاب قد دارها. وما بينهما يوضع الأنوب الحاوي على محلول المادة المفحوصة.

عندما يكون الموشور المقطب عمودياً على الموشور المخلل لا يمكن لأي نور أن يمر ، ولا يرى الفاحص إلا ظلاماً كاملاً وعندما يوضع الموشوران ، المخلل والمقطب متوازيين فيما بينهما ((تطابق المستويين الذين يمران الإهتزاز خلاهما)) فإن الضوء.

الذي استقطب بفعل الموشور الأول يمر بسهولة خلال الموشور الثاني لأن شدة الضوء النافذ تتعلق باتجاه هذا الموشور بالنسبة للموشور الأول وتعطى بالعلاقة:

$$I = I_0 \cos^2 \alpha$$

حيث α الزاوية بين الموشورين

I شدة الضوء النافذ

I_0 شدة الضوء الوارد

ففي حال التعامد أي الزاوية $\alpha = 90^\circ$ فإن $\cos^2 90^\circ = 0$

وتكون شدة الضوء النافذ معادلة للصفر ولا يرى محلل أي شعاع نافذ ويقال بوجود انطفاء ((ويمكن اعتبارها نقطة الصفر)). في هذه الحالات إذا وجدت مادة فعالة ضوئياً داخل أنبوب الجهاز ينحرف النور المستقطب بزاوية معينة ولا يبقى المستويان متعمدين ويعود الضوء فيمر ويصل إلى عين الفاحص فيه و يمكن قياس الزاوية التي انحرفتها الضوء المستقطب بواسطة تدوير محلل حتى الحصول على الانطفاء الكامل مجدداً. إن الزاوية التي يجب أن يدار بها النيكلول محلل لكي تحصل من جديد على الانطفاء الكامل تساوي الزاوية التي انحرفت عنها الضوء المستقطب نتيجة عبوره محلول المادة الفعالة ضوئياً وتسمى زاوية دوران مستوى الاستقطاب ومنها يمكن حساب القدرة التدويرية. تفاصيل هذه الزاوية بالدرجات. وإذا أدار الفاحص النيكلول محلل مع دوران عقارب الساعة تعطي المادة الرمز (+) وتعد ميسنة، وإذا أدير بعكس عقارب الساعة (-) اعتبرت ميسرة.

ملاحظة: في بعض الأجهزة التي تعتمد على العين في رؤية الإضاءة والانطفاء يلحأ إلى تقسيم ساحة الرؤية إلى قسمين يجب أن يتواضعوا بوضع تكون فيه الإضاءة فيما متساوية وبحيث أنها أثناء القياس (كما في العملي)

يوجد حالياً في المحابير جهاز استقطاب أوتوماتيكي تقادس فيه الإضاءة أو الانطفاء بواسطة خلية ضوئية ويدور المنشور المخلل أوتوماتيكياً ويقرأ الزاوية من على جهاز القياس.

تحدد زاوية الدوران بالدرجات على محلول المادة المفحوصة ، وتتأثر بعده عوامل:

١. طول موجة الضوء المستقطب المستخدم: ولأسباب عملية نستخدم غالباً شعاعاً من الصوديوم D مع طول موجة 589.3 nm وعلى سبيل المثال تتغير قيمة α بالنسبة للكاربوzoz تبعاً لطول موجة الضوء المستخدم على النحو التالي:

$\lambda(n.m)$	400	450	500	589
$[\alpha]$	139.9	122	99.8	66.8

٢. درجة الحرارة: يختار عادة درجة الحرارة $20^{\circ}C$ وهي أسهل نسبياً في التعامل والثبات

٣. المادة المخللة: إن تبديل المخلل لا يغير فقط من قيمة زاوية الدوران وإنما في حالات استثنائية يمكن أن يغير من جهة الدوران.

٤. عدد الجزيئات الموجودة في طريق الضوء: لذلك فهو يتعلق بطول المسافة التي يجتازها الضوء في حالة المواد السائلة والصلبة وبطول المسافة وتركيز الضوء في حالة الحاليل.

وبناءً على ذلك عرفت القدرة التدويرية لجسم من الأجسام $[\alpha]^{20}$ بأما قياس الزاوية بالدرجات التي يحرف بها النور المستقطب عندما يجتاز دسم واحد من محلوله

تركيز غ/سم³ ويرمز d_{20}^D إلى أن القياس الذي أجري بدرجة حرارة 20°C وباستعمال شعاع الصوديوم D بطول موجة 589nm وعندما يجرى القياس مع تراكيز أخرى يمكن حساب $[\alpha]_{20}^D$ من الزاوية α على الشكل التالي:

$$[\alpha]_{20}^D = \frac{100}{L \cdot C} \alpha$$

α زاوية الدوران بالدرجات

C تركيز المادة 100g/cm³ من المحلول.

L طول الأنوب بالدسم

ملاحظة: إن قيمة $[\alpha]$ تساوي الزاوية (زاوية الدوران) إذا أجري القياس تحت الشروط السابقة الذكر ولكن الوحدة ليست درجة (°) وإنما \times مل غ. دسم

وهي غير معترف عليها لذلك نستخدم $[\alpha]$ بدون واحدة.

وعند تحديد القدرة التدويرية للسوائل النقية تستبدل الكثافة النسبية للسوائل بالنسبة للماء بالدرجة "C" d_{20}^D بالتركيز وتصبح القدرة التدويرية

$$[\alpha]_{20}^D = \frac{\alpha \cdot 100}{L \cdot d_{20}^D}$$

وإذا أن القدرة التدويرية تختلف باختلاف طول موجة الضوء المستعمل فيجدها تحدد اعتمادياً إما بشعاع الصوديوم D (5890-5896 أنسبروم) وإنما بإستخدام شعاع الرئيق الخضراء (5460 أنسبروم). عندما تكون مراقبة المادة صعبة نسبياً يلحاً دستور الأدوية إلى تحديد القدرات التدويرية لها بأطوال أمواج مختلفة،

وعلى سبيل المثال يذكر دستور الأدوية الفرنسي الثامن ثلات قدرات تدويرية للزرزرين وذلك باستخدام أطوال أمواج ثلاط هي:

$$[\alpha]_{5971}^{20} = -124$$

$$[\alpha]_{-4047}^{20} = -141$$

$$[\alpha]_0^{20} = -118$$

إن القدرة التدويرية لمادة ما هي صفة هامة من صفاتها وهي طريقة هامة في التحاليل الصيدلانية حيث أن أغلب المواد الدوائية هي مواد فعالة ضوئياً وقياس القدرة التدويرية يفيد في:

١. تحديد هوية مادة ((تحديد ذاتية)) .

٢. تحديد نقاوة المادة: تستخدم خاصة لهذا الغرض عند دراسة الشوائب الفعالة ضوئياً لأن قيم زاوية الدوران تصبح متساوية بمجموع قيم زوايا مركبات محلول.

٣. تحديد تركيز المواد الفعالة ضوئياً.

أ) يمكن حسابها من القانون السابق إذا كانت القدرة التدويرية النوعية معلومة

$$C = \frac{\alpha \cdot 100}{[\alpha]_{20}^{D}} \cdot L$$

ب) في حال القدرة التدويرية غير معلومة: هي سلسلة عيارية وخطوط بيانية تعطي القدرات التدويرية المختلفة لمادة ما بالنسبة إلى تركيزها المختلفة في محل معين وتستخدم هذه السلسلة لمعرفة تركيز محلول المجهول بمجرد قراءة قدرته التدويرية.

٤. مراقبة النقاوة الضوئية للمواد الفعالة ضوئياً على الشكل التالي:

في أغلب المواد الدوائية المخاوية على مركز عدم تناظر يكون أحد المتماكلات هو الفعال والأخر غير فعال أوله تأثير آخر غير مرغوب به لذلك من المهم معرفة مدى نقاوة المحاكم الفعال ونسبة الآخر فيه. حيث أن القدرة التدويرية هي الصفة الفيزيائية الوحيدة المختلفة للمتماكلين وتحسب النقاوة الضوئية للمتماكلات من القانون التالي:

$$P_{(+)} = \frac{\alpha_{\text{exp}}}{\alpha_{(+)}}$$

$P_{(+)}$ النقاوة الضوئية للمحاكم الميمن

α_{exp} القدرة التدويرية المقاسة

$\alpha_{(+)}$ القدرة التدويرية النظرية في حالة نقاوة 100%

عند النقاوة الكاملة للمركب تكون $P=1$

بالإضافة إلى ذلك فهو يساعد كثيراً على توضيع بنية الجزيئات الفراغية (أي وجود مركز أو أكثر من مراكز عدم التناظر في بنية الجزيء) وإن حذف أو تغيير مركز من مراكز عدم التناظر هذه يؤدي إلى تغيرات في إشارة القدرة التدويرية وفي قيمتها.

إن ما يدعى بالقدرة التدويرية الجزيئية هو القدرة التدويرية الناتجة عن جزيء للمادة.

تستخدم طريقة مقياس الاستقطاب في الصناعات الغذائية إلى جانب قرينة الانكسار من أجل تحليل الزيوت والدهون وتحديد ذاتية الزيوت وفي أغلب الأحوال في صناعة السكر من أجل تحديد مستوى المواد السكرية ولأجل هذا يوجد مقياس استقطاب خاص بالسكاكر (لوران) وله تدرجات خاصة تدعى بالدرجات السكرية

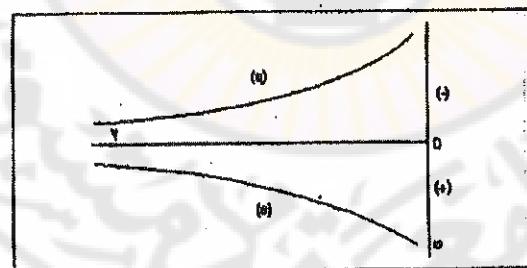
بحيث أن 10 درجة سكرية تعادل 21 درجة و 40 دقيقة من الدرجات العادية وعليه درجة سكرية واحدة = 0.21667 درجة عادية وهو يستخدم لقياس السكريات بدلاًلة حرفها للتور المستقطب.

وبالإضافة إلى القدرة التدويرية هناك طرق أخرى لقياس الفعالية الضوئية للمتماكيات. فهناك مثلاً ما يسمى (تفريق الدوران الضوئي أو بعثرة الدوران الضوئي) Optical rotations dispersion (ORD) وكذلك ثانوي اللون الدائري Circular dichroismus (CD)

وكل هذه الطرق تعطي قيم متساوية للمتماكيات ولكن بإشارات أو اتجاهات معاكسة.

(ORD) يصف العلاقة بين زاوية الدوران α وطول موجة الضوء المستعمل وكمصدر للضوء يمكن استخدام مصباح xenon أو مصدر لضوء وحيد اللون وذلك للحصول على أطوال الأمواج المرغوبة في مجال UV.

بالنسبة للمواد الحاوية على مركز عدم تناظر نلاحظ نقصاناً بقيمة α مع زيادة طول الموجة ويمكن رسم منحنى ((بعثرة الدوران الضوئي النموذجي)) بالشكل التالي.



شكل (5-4) منحنى ORD للمتماكيين الفعالين ضوئياً حيث

a) منحنى الماكب الميمن

b) منحنى الماكب الميسر

وهكذا بتحليل متامبات مختلفة بأطوال أمواج مختلفة نحصل على فروق واضحة بينهما. وهكذا يمكن التفريق مثلاً بين سيتروئيدين يملكان وظيفة كيتون في موقع مختلف.

Ama (Circular Dichroismus (CD)

فإذا مر شعاع مستقطب خطياً (له طول موجة محدد بحيث تستطيع المادة المدروسة امتصاصه) ضمن محلول مادة فعالة ضوئياً نلاحظ أن الضوء الخارج لم يعد خطياً وإنما مستقطب بشكل دائري وهكذا نستطيع القول أن الضوء المقاس أصبح مولفاً من جزأين متساوين من الضوء أحدهما مستقطب بشكل دائري نحو اليمين والآخر نحو اليسار وتمرر هذا الضوء ضمن محلول المادة تختص المجموعات المولدة لللون ((أي السروابط المصنعة في الجزيء)) حسب تركيب محلول إما الجزء المستقطب نحو اليمين أو الجزء المستقطب نحو اليسار بشكل أقوى أي أن الامتصاص A للضوئين المستقطبين المختلفين الاتجاه يكون مختلف وهناك فرق في قيمتي الامتصاص:

$$\Delta A = A_L - A_R$$

تسمى هذه القيمة بامتصاص CD

CIRCULAR DICHROISTICAL ABSORBTION

وبحسب كير A_L أو A_R نحصل على قيمة ΔA إما سالبة أو موجبة.
والمحلول 1mol ومحفظ اسم يصبح عامل الامتصاص الجزيئي للـ CD ϵ أو ما يسمى بـ CD-الجزيئي على الشكل التالي:

$$\Delta \epsilon = \epsilon_L - \epsilon_R$$

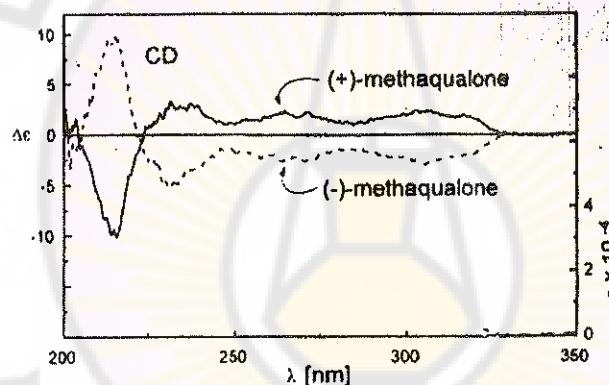
وهناك علاقة بين ΔA و $\Delta \epsilon$ على الشكل التالي

$$\Delta\varepsilon = \frac{\Delta A}{C \cdot L}$$

L طول المحفد بالسم

C التركيز بالمول

يمثل منحنى الـ CD العلاقة بين طول الموجة و $\Delta\varepsilon$ والمتماكبين يظهرون أن منحنيات متعاكسة هي صورة لبعضهما فإذا امتص الضوء اليساري بشكل أكبر كانت القيمة إيجابية حسب العلاقة السابقة:



شكل (5-5) منحنى الـ CD في حالة معاكسي مركب ميتاكلون

أما في المزيج الراسيمي فيكون $A_L = A_R$

وبالتالي $\Delta A = 0$ أي ليس هناك استقطاب دائري.

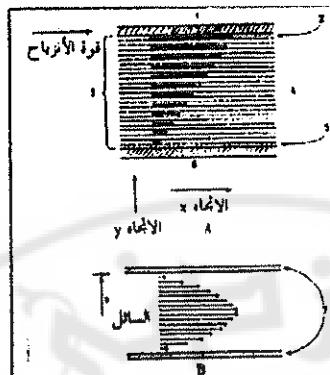
تتعلق قيمة الـ CD أيضاً بدرجة الحرارة وطبيعة محل وبقياس هاتين الظاهرتين ORD و CD يستطيع المرء الحصول على معلومات عن البنية الجزيئية والتركيب

الفراغي للجزيء وتحديد المتماکبات الفراغية أي تساعد في تحديد تركيب المواد الفعالة ضوئياً.

7-5- مقياس الزوجة Viscosimetric

عندما تتحرك أي مادة على سطح ما، فإن هذه الحركة سيعيقها الاختكاك وإذا كانت هذه المادة سائلاً، فإن الاختكاك سيسبب تأثيراً يدعى الزوجة. وتعرف الزوجة سائل ما بالمقاومة التي تعيش رحيل جزء من كتلته بالنسبة إلى جزء آخر منها وتعطي بالقوة اللازمة مقدرة بالдинية / سم² اللازمة لتحريك طبقة سائل مساحتها 1 سم² بسرعة تساوي 1 سم / ثا بالنسبة لطبقة تفصلها عن الطبقة الأولى مسافة تساوي 1 سم.

إن نيوتن اعتبر حركة سائل ما مشاهدة لحركة انزلاق نتمكن من خالما أن نتصور بأن السائل ينقسم إلى عدة طبقات وهذه الطبقات تتحرك بشكل متوازي وبنفس الاتجاه ولكن بسرعات مختلفة ، ويمكن أن تعتبر أن حركة السائل كأنها انزلاق لمختلف طبقاته بعضها على البعض والطبقة الأبعد عن سطح التماس (الاختكاك) تملك السرعة الأكبر بينما تملك الطبقة الأقرب أو الملتصقة بسطح التماس السرعة الأبطأ وتحرك باقي الطبقات بسرعات متدرجة تتوسط هاتين السرعتين. وإذا كان السائل يجري داخل أنبوب اسطواني فإن الاختكاك يظهر في جوار حدران الأنابيب، وتكون السرعة أعظمية في هذه الحالة على طول محور الأنابيب وأصغرية قرب الجدار ويصبح تدرج السرعة أهليجياً وليس خطياً شكل (6-5)



الشكل (5-6)

- 1- الصفيحة المترددة،
 - 2- طبقة السائل التي تتحرك بسرعة V ،
 - 3- طبقات السائل،
 - 4- طول الأسهم يعكس سرعة تحرك الطبقات،
 - 5- طبقة ثابتة تقريباً،
 - 6- الصفيحة الثابتة،
 - 7- جدران الاسطوانة
- A: السائل يجري بين صفيحتين متوازيتين.
B: السائل يجري داخل اسطوانةنصف قطرها R

وعامل النزوجة يقيس الاحتكاك الداخلي الناتج عن مقاومة الارتجاع والسائلان وتنتتج قوى الاحتكاك إما عن الفعل المتبادل ما بين هذه الطبقات التي تنزلق بعضها عن بعض وإما إلى القوى ما بين جزيئات السائل نفسه. مع ملاحظة أن هذه القوى في سائل ساكن لا يظهر لها أي أثر وتبدو متعادلة ولا تظهر إلا عند بدء تحريكه أو تغيير شكله لسبب من الأسباب.

إن نيوتن هو أول من اكتشف قوى العمل اللازم للتغلب على الاحتكاك الداخلي في سائل ما أثناء الحركة تختلف عن قوى الاحتكاك الخارجي لجزيئات السائل مع أعضاء الوعاء ولقد صاغ نيوتن ذلك في الفرضية التالية:

((إن قوة الاحتكاك ما بين سطوح المستويات المتوازية في سائل ما متناسبة مع سطح التماس ومع اختلاف السرعة بالنسبة إلى وحدة المسافة ما بين هذه المستويات))

$$F = A \frac{dv}{ds} \eta \quad (1)$$

حيث A سطح التماس η (أيتها) ثابت النسب أو معامل لزوجة أو اللزوجة وهو يعتمد على طبيعة السائل وعلى القوى ما بين الجزيئات. إن السوائل التي تتحقق هذه العلاقة تدعى بالسوائل النيوتونية ويمكن أن نوضح بالشكل التالي:

عند تحديد لزوجة سائل ما بقياس الزمن لسيلان حجم معين منه دانخل أنبوب شعري وذلك تحت ضغط معين وحرارة معينة ، نجد أن سرعة تحرك السائل V تتناسب طرداً مع الضغط P المطبق عليه

$$V = \frac{k}{\eta} P \quad (2)$$

حيث K هي ثابتة تعتمد على مقياس اللزوجة المستخدم ، فإذا رسمنا خط بيان مثل لسرعة السيلان بالنسبة إلى اختلاف الضغط نحصل على خط مستقيم عند انطباق علاقة نيوتن السابقة على السائل المدروس ونكون حينها بصدق حالة سوائل نيوتونية مؤلفة جزيئاً من كرات منتظمة، وعلى العكس من ذلك عندما تكون جزيئات السائل غير كروية فلنحصل على منحنٍ ونكون بصدق سوائل غير نيوتونية. ونحسب وحدات القياس الدولية أن وحدة اللزوجة المطلقة هي الباوازي وهي تمثل لزوجة

سائل يجب أن تطبق عليه قوة قدرها نيوتن على المتر المربع وذلك للحصول على اختلاف بالسرعة قدره M/π ما بين سطحين يبعدان عن بعضهما مترًا واحداً.

بينما وحدة اللزوجة المطلقة بالوحدات السعفية هي البوارز وتتمثل لزوجة سائل يجب أن تطبق عليه قوة قدرها $Dynes/cm^2$. وذلك للحصول على اختلاف بالسرعة قدره Sem/π ما بين سطحين يبعدان عن بعضهما سـم واحد يستخدم عادة جزء المدعى سانتي بواز.

أما واحدة اللزوجة المطلقة الحركية بالوحدات السعفية هي الستوكس وتعبر عن اللزوجة المطلقة الحركية لسائل قوته اللزوجية المطلقة بواز واحد وكتلة النوعية تعادل G/cm^2 ويعنى آخر أن اللزوجة المطلقة الحركية يمكن الحصول عليها بقسمة القوة اللزوجية المطلقة للسائل المدروس على كثافته. جزء الستوكس المستعمل هو السانتي ستوكس. تبلغ لزوجة الماء في الدرجة $20^\circ C$ حوالي 0.1 بواز. لزوجة زيت الزيتون 0.98 بواز والغليسرين 15 بواز.

ويجدر الإشارة إلى أن لزوجة الحاليل ((محاليل المركبات كبيرة الوزن الجزيئي)) تتعلق بتراكيز هذه الحاليل. فهي تزداد عند ارتفاع الترکیز. تتعلق لزوجة السوائل إلى حد كبير بدرجة الحرارة. فعند ارتفاع الأخيرة تتناقص اللزوجة وتتغير اللزوجة عادة بمقدار 2% عند ارتفاع الحرارة بمقدار $1^\circ C$.

يلجأ لتحديد لزوجة سائل إلى مقاييس اللزوجة ، وقد صممت منها أجهزة مختلفة تعرف على أسمطتها:

١ - طريقة الأنابيب الشعري: يستعمل لقياس لزوجة السوائل النيوتونية ويقوم مبدأ هذه الطريقة على تحديد سرعة انسياپ السائل المدروس داخل أنابيب شعري.

إن حجم السائل المار في وحدة الزمن $\frac{V}{t}$ يتتناسب طرداً مع القوة الدافعة (الضغط \times نصف قطر الأنابيب) وعكساً مع لزوجة السائل وطول الأنابيب.

$$\frac{V}{t} = \frac{p \cdot \pi \cdot r^4}{8 \cdot \eta \cdot L} \quad (3)$$

$$\eta = \frac{p \cdot \pi \cdot r^4 \cdot t}{8V \cdot L} \quad (4)$$

إن الضغط p الذي ينساب به سائل ما داخل أنبوب شعري يتعلق بكثافة هذا السائل وبتسارع الثقالة الأرضية وبالمسافة التي يقطعها السائل

$$p = \Delta h \cdot d \cdot g \quad (5)$$

حيث g تسارع الجاذبية الأرضية ، d كثافة السائل ، Δh متوسط ارتفاع السائل.

وبتبديل قيمة الضغط بالعلاقة (4) نحصل على

$$\eta = \frac{\Delta h \cdot g \cdot \pi \cdot r^4}{8V \cdot L} \frac{d}{d \cdot t} \quad (6)$$

والتحديد العملي للزوجة بهذه الطريقة يتم باستخدام مقياس لزوجة Ostwald حيث يقاس الزمن اللازم لمرور حجم معين من السائل داخل أنبوب شعري، واحتياز المسافة بين اشارتين محددين على المقياس.

ينظر الجهاز أولاً بشكل جيد بالزيج السلفوكرولي ثم يغسل بعدها جيداً بالماء المقطر ، ويجفف بتيار هوائي. بعدها يدخل حجم معين مقاس من السائل (10-30 cm³) داخل حبابة الجهاز الكبيرة ، ثم يوضع الجهاز عمودياً داخل مثبتة حرارة دقيقة ، وبعد ثبات الحرارة يمتص السائل باستعمال أنبوب مطاطي مناسب مثبت على النهاية العلوية إلى أن يصل مستوى إلى خط العيار العلوي فوق الحبابة الصغيرة. يترك السائل

ينساب مع تحديد الزمن اللازم لقطع المسافة بين خطى العيار العلوي والسفلي تكرر العملية الأخيرة عدة مرات إلى أن نحصل على الزمن نفس 5-4 مرات متتالية ومن الزمن اللازم يمكن حساب لزوجة السائل المدروس. وعند القياس بهذه الطريقة فإن حجم السائل المار بين العلامتين العلوية والسفلى مقاس ، وكذلك فإن طول الأنبوب وارتفاع السائل هي عوامل معروفة، وتترك العوامل الثابتة في العلاقة رقم (6) ككتابه تتعلق بالجهاز وتصبح العلاقة:

$$\eta = k \cdot d \cdot t \quad (7)$$

t زمن الانسياط ، d كثافة السائل ، k ثابتة الجهاز

ويمكن الحصول على k إما من المصنعين أو تمحسب باستعمال سوائل عيارية شاهدة ترفق بالجهاز.

إن تحديد الزوجة المطلقة أمر صعب لذلك يلجأ عادة إلى تحديد الزوجة النسبية وذلك بقياس لزوجة السائل المفحوص بالنسبة إلى سائل آخر معلوم الزوجة والكثافة. فإذا حدد زمن انسياط السائل الأول وكان t_1 وزمن انسياط السائل الثاني وكان t_2 فإن ثبات الأنبوب المستخدم (أي ثوابت القياس) يسمح لنا بكتابه

$$\eta_1 = kd_1 t_1$$

$$\eta_2 = kd_2 t_2$$

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2} \quad \text{ومنه (8)}$$

وهي لزوجة الأول بالنسبة للزوجة الثاني أي الزوجة النسبية.

أما إذا استخدمنا الماء كسائل عياري تكون في هذه الحالة d_2 معاذلة للواحد وإذا تم القياس بالدرجة 20°C تكون لزوجة الماء معاذلة لـ اسني بوازو. تصبح اللزوجة النسبية معاذلة لـ

$$\eta_1 = \frac{d_1 t_1}{t_2} 0.01 \quad (9)$$

ومن الممكن استخدام سوائل عيارية أخرى كرابع كلور الفحم والسبتون. أما سينات هذا الجهاز فتكمم في أن الأجهزة ذات الأنابيب الشعرية لا يمكن استعمالها لقياس لزوجة المحاليل الغرويدية دون إدخال تصحيح مناسب بسبب حدوث اختلاف قد يكون كبيراً بين السيلان ما بين محلول الغرويد والمحلل نفسه. كذلك فإن هذه الأجهزة قد تدخل خطأ حينما تحدد لها لزوجة سوائل غير نيوتونية لأن قوى الإنزلاق لا تتم في مثل هذه السوائل بتجانس.

٢ - طريقة السقوط الحر للكرة

تعتمد على تحديد سرعة سقوط جسم صلب كروي داخل السائل المفحوص ونعطي سرعة السقوط بعلاقة ستوكس

$$V = \frac{2r^2(d_1 - d_2)g}{9\eta} \quad (10)$$

حيث V سرعة السقوط / r نصف قطر الجسم الكروي / d_1 كثافة الجسم الكروي / d_2 كثافة السائل η لزوجة السائل / g تسارع الثقالة الأرضية ومن هذه العلاقة نحسب لزوجة السائل.

$$\eta = \frac{2gr^2(d_1 - d_2)}{9V} \quad (11)$$

وعليه يكفي قياس سرعة سقوط الكرة لتحديد لزوجة السائل المفحوص ، وما يحد الإشارة إليه إدخال تصحيح مناسب على هذه العلاقة وذلك لحذف تأثير جدران الوعاء الداخلية وقعره على سرعة السقوط.

عندما نستخدم دوماً نفس الكرات ونفس الأنابيب يمكن حساب الزوجة بكل سهولة بالعلاقة المبسطة التالية:

$$\eta = k (d_1 - d_2) t \quad (12)$$

حيث k ثابتة الجهاز التجريبي ، t هو زمن السقوط بالثانية ما بين نقطتين محددين ، k تحدد تجريبياً لكل جهاز.

٢- الطريقة الثالثة: تعتمد على فحص تصرف السائل المفحوص موضوعاً داخل أسطوانتين متعركتين داخل بعضهما أولاهما ثابتة والثانية متحركة.

٥-٨- قياس التوتر السطحي للسوائل Surface Tension

يعتبر التوتر السطحي الخاصة الأهم للسطح الفاصل بين السائل والغاز. ولكي نفهم معنى هذه الخاصية سنلجأ لدراسة حالة جزيئات الطبقة السطحية في سائل يتلامس مع الهواء أو بخاره المشبع. توجد هذه الجزيئات في شروط مميزة بالمقارنة مع كتلة السائل الأخرى.

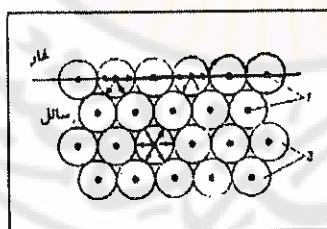
تشاء هذه الشروط المميزة بسبب أن جزيئات الطبقة السطحية، وخلافاً للجزيئات الأخرى الموجودة في أعماق السائل تخضع لقوى تجاذب غير متكافئة من قبل السائل والغاز. إن كل جزيئة واقعة داخل حجم السائل تخضع لقوى تجاذب من قبل جارتها المتوضعة على مسافة منها تساوي نصف قطر كرة تأثير القوى الجزيئية. وهذه القوى يوازن بعضها بعضاً. لذلك تكون مجملتها متساوية للصفر إن الحال مختلف بالنسبة لجزيئات الطبقة السطحية، وذلك لأن جزءاً من كرة التأثير يقع في

الطرور الغازي ونظرًا لأن كثافة الغاز أقل من كثافة السائل ، فإن محصلة جمجمة قوى التجاذب تتجه نحو داخل السائل وتكون عمودية على السطح.

يترتب إذاً أن جزيئات الطبقة السطحية للسائل توجد باستمرار تحت تأثير قوى تسعى لسحب هذه الجزيئات نحو الداخل أي نحو السائل. وهذا يؤدي بدوره لأن يسعى سطح السائل دائمًا لأن يتقلص. يفسر على هذا الأساس الشكل الكروي لل قطرة. فلزيادة مساحة السطح السائل لابد وأن نبذل عملاً خارجياً ننقل به الجزيئات من داخل السائل إلى سطحه معاكسين بذلك قوى الشد نحو الداخل ، يتحول العمل المتصروف في عملية زيادة مساحة سطح السائل إلى طاقة كامنة تخزنها جزيئات الطبقة السطحية على شكل طاقة سطحية تسمى هذه الطاقة عندما تنسب إلى واحدة المساحات باسم التوتر السطحي .

أو بتعريف آخر يمكن أن يعتبر السائل وكان سطحه محاط بغشاء مرن ومشدود وخاضع لضغط تخيلي يدعى التوتر السطحي وعلى هذا الأساس :

يعرف التوتر السطحي بأنه القوة مقدرة بالدينية واللازم تطبيقها على طول 1cm من محيط سطح سائل من أجل معادلة هذا التوتر. و يتضح من هذا التعريف أن التوتر السطحي يعبر عنه بوحدات الجملة السعوية بالدينية / سم



شكل (5-7) مخطط تأثير القوى الجزيئية داخل السائل وعلى سطحه

١- جزيئات ٢- كوة قوى التأثير

يعتمد التوتر السطحي للسوائل النقية على كل من طبيعة السائل ودرجة الحرارة والسطح الذي يحد السائل. فعلى سبيل المثال يبلغ التوتر السطحي عند الدرجة 20°C لبعض السوائل كما يلي:

الماء 72.8 - البترين 28.9 - الزئبق 471.6

ويؤدي ارتفاع درجة الحرارة إلى تناقص التوتر السطحي للسوائل وفق علاقة خطية ويصبح مساوياً للصفر عند درجة الحرارة الحرجية.

والتوتر السطحي للمحاليل يعتمد على طبيعة المذيب وعلى طبيعة وتركيز المادة المذابة فهو يتغير بشدة عند إذابة المواد المختلفة في السوائل.

طرق قياس التوتر السطحي

يمدد التوتر السطحي بنوعين من الطرق حركية وساكنة ففي الطرق الساكنة يتم تحديد توتر سطح ثابت لا يتغير أثناء القياس ويبقى دائماً بحالة توازن مع الطور السائل. أما بالطرق الحركية فيقاس توتر سطح بحالة تمدد أو تقلص مع كون توازنه مع الطور السائل متغيراً بصورة مستمرة أثناء القياس.

وتجدر الإشارة إلى أنه في حالة السوائل النقية لا يوجد كبير فرق ما بين توترها السطحي الساكن والحركي. أما في حالة محاليل العوامل الفاعلة في السطوح وخاصة ذوات الوزن الذري العالي فإننا نجد فرقاً واضحاً ما بين التوترين وبالتالي يجب أن نختار الطريقة المناسبة لكل حالة.

نستخدم طرائق عديدة لقياس التوتر السطحي نذكر منها أيضاً فيما يلي الطرائق التالية:

١ - طريقة المقياس الشعري

وهي الطريقة المثلثية لتحديد توتر السوائل النقية السطحية ، ويرتكر مبدأها على قياس ارتفاع السوائل داخل أنبوب شعري مناسب وفي شروط محددة.

إذا غمسنا أنبوباً زجاجياً رفيعاً في سائل ما، فإن مستوى هذا السائل سوف يرتفع فوق سويته في الوعاءخارجي إذا كان يليل جدران الأنبوب وسوف يشكل داخل الأنبوب الشعري سطحياً فاصلاً منحنياً نتيجة ت-curvature نحو الأعلى.

إن العلاقة ما بين ارتفاع السائل في الأنابيب الشعري والتوتر السطحي تعطى بالعلاقة التالية:

$$(1) \quad Q = \frac{1}{2} \rho g h^2 d \quad (\text{التوتر السطحي، سيفما})$$

ارتفاع السائل - d كثافة السائل - ρ تسارع الثقالة الأرضية - g نصف قطر الأنابيب الشعري

إن استعمال الأنابيب الشعري يجب أن يكون مسبقاً بتنظيفه بشكل جيداً جداً مما يسمح بالإلال وعدم حدوث انبعاثات.

٢ - طريقة عد قطرات

لهذه الطريقة أهمية تطلب اهتمام الصيدلي لأنها يمكن استخدامها لمعايرة القطرات، يستخدم في هذه الطريقة لقياس التوتر السطحي جهاز الاستقطار ، وهذا الجهاز عبارة عن أنبوب زجاجي في وسطه انتفاخ محدد بإشارتين علوية وسفلى ويتحول الجزء السفلي من الأنابيب إلى أنبوب شعري وينتهي بنهاية مسطحة ومصقوله جيداً من أجل الحصول على قطرات متساوية.

يتلخص مبدأ هذه الطريقة في كون القطرة التي تتشكل عند نهاية الأنابيب الشعري المسطحة تكون عالقة بتأثير التوتر السطحي ولكن عندما يصبح وزنها مساوياً لتلك القوة تنفصل عن نهاية الأنابيب . يكون انفصال القطرة صعباً في حالة السوائل التي يكون توترها السطحي كبيراً . ويكون حجم قطرها أكبر من السوائل ذات التوتر السطحي الصغير.

يُنتَج أن عدد القطرات n التي تتساب من حجم قدره V يكون من أجل السائل ذي التوتر السطحي الأكبر أقل منه من أجل السائل ذي التوتر السطحي الأصغر وهكذا فإن عدد القطرات يتناصف عكساً مع حجم قطرة الواحدة وعكساً مع التوتر السطحي.

يملاً جهاز الاستقطار بالسائل المدروس وبمحض عدد القطرات n التي تنفصل عن الحجم V . يملاً بعد ذلك بالماء المقطر وبمحض عدد قطراته n_0 من أجل الجسم نفسه. إن وزن قطرة يساوي في لحظة انفصلاها قوة التوتر السطحي. إذا كان الحجم V يعطي n قطرة من السائل الذي كثافته d فيكون وزن قطرة

$$p = \frac{Vdg}{n}$$

حيث g شدة التسارع الأرضي

كما أن وزن وأبعاد هذه القطرة يعتمد على قطر الأنابيب وعلى التوتر السطحي فإذا كانت نهاية الأنابيب مسطحة تماماً يكون وزن قطرة يعادل $-2\pi Qr$ حيث $2\pi r$ محيط الأنابيب الذي تنفصل عنه القطرة. يمكن أن نكتب من أجل السائل المدروس:

$$\frac{Vdg}{n} = 2\pi r Q \quad (3)$$

ومن أجل الماء:

$$\frac{V_{\text{dog}}}{n_0} = 2\pi r Q_0 \quad (4)$$

وبقسمة العاقيين نحصل على

$$\frac{Q}{Q_0} = \frac{d_0 n_0}{dn}$$

تؤخذ قيم d_0 , O_0 , n_0 من الجداول

وبذلك وبكل سهولة نتوصل إلى تحديد قيمة التوتر السطحي لسائل ما بالنسبة إلى سائل آخر معلوم التوتر ، كأن يقاس التوتر السطحي لسائل ما بالنسبة للتوتر السطحي للغول أو الماء.

تجدر الإشارة إلى أن تعين قيمة Q بدقة بواسطة طريقة الاستقطار يتطلب إدخال عامل للتصحيح على شكل تابع F يتعلّق بنصف قطر القطرة r وحجمها V فتصبح العلاقة (3) على الشكل التالي:

$$p = \frac{vdg}{n} - 2\pi r o f(r^3 - v^{-1})$$

تعطى قيم التابع على شكل جداول أو منحنيات بيانية خاصة.

غالباً ما تصرف الأدوية السائلة بشكل قطرات معدودة بواسطة قطارة طيبة تعطي 20 قطرة لكل غ من الماء المقطر في الدرجة 20°C. فإذا كان للسائل المقاس توتراً سطحياً أقل من توتر الماء السطحي يكون وزن قطرة منه أصغر من وزن قطرة الماء وعليه يكون عدد قطراته بالغرام الواحد أكبر (كما في حالة الصبغات والمغولات والخلاصات السائلة الحاوية على سaponin)

إن هذا يعتبر سبب من أسباب خطأ القياس في تناول الأدوية بضاف إليها
أسباب أخرى أهمها في هذا المجال أن يتم القياس دون أن تكون القسطارة
عمودية.

إن دستور الأدوية الفرنسي الثامن يؤكد على أن 20 قطرة من الماء المقطر
مقاسة بالقسطارة الطبية محمولة عمودياً ويجب أن تزن ما بين g 0.95-10.050 كما
ويعطي الدستور نفسه عدد قطرات السوائل الدوائية المعادلة لـ 1g منها لتسهيل
الحسابات والقياس وخاصة عند حساب كميات الدواء العظمى الواجب إعطاؤها.

٣- طريقة القطرة المعلقة:

وهي طريقة ساكنة تفيد خاصة في معرفة التوتر السطحي لسائل مع الزمن،
وتعتمد علىأخذ صورة فوتografية ل قطرة من السائل معلقة بنهاية مخص مناسب
مثبت عمودياً، إن تكبير هذه الصورة يسمح بأخذ القياسات اللازمة لحساب التوتر
السطحي وفق علاقة تربط بينه وبين هذه الأبعاد.

٤- التحليل الطيفي الضوئي Spectrophotometric

التحليل الضوئي هو واحد من أكثر طرق التحليل أهمية ، وهو يستخدم على
نطاق واسع في الكيمياء الحيوية.

يرجع السبب في ذلك إلى سهولة وسرعة ودقة القياسات التي تنفذ على
الأجهزة الحديثة. تكتسب هذه الطريقة أهمية خاصة بسبب دقتها العالمية ولأنها تسمح
بتتحديد كميات ضئيلة جداً من المواد البيولوجية الخاضعة للتحليل.

طرق التحليل الضوئي متعددة وترتكز على امتصاص الضوء أو إصداره

مقياس الامتصاص الضوئي

يمتد طيف الإشعاعات الكهرومغناطيسية من الأمواج فوق القصيرة (الإشعاعات الكونية) إلى أمواج الراديو. ويمثل الضوء المرئي جزءاً يسيراً من هذا الطيف. تراوح أطوال أمواج شعاعاته ما بين 7000 أنغستروم (الأشعة الحمراء) و 4000 أنغستروم (الأشعة البنفسجية)

أشعة X	مجال UV البعيد	مجال UV. المركب	الضوء المرئي	مجال IR القريب	مجال IR البعيد
10^{10} طول الموجة	100		1000 nm	10	100μ
$10\ 000 \text{ m}^{-1}$ العدد الموجي	1000	100		10	1
$1000 \text{ Kcal/mol} (4.184 \text{ KJ/mol})$ الطاقة	500	50		5	0,5

شكل (5-8) المجالات الرئيسية للطيف الكهرومغناطيسي:

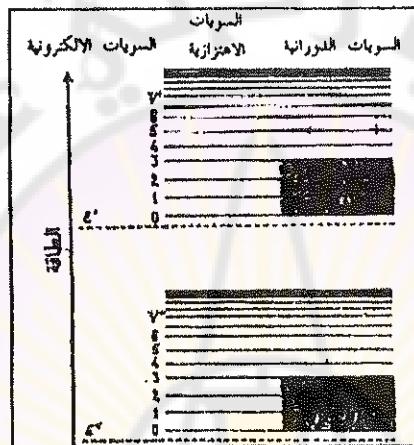
وتحصر أمواج فوق البنفسجية ما بين 2000 و 4000 أنغستروم أما طيف الأشعة تحت الحمراء من 7000 أنغستروم حتى 5 mm.

- للتعبير عن أطوال الشعاعات المرئية وفوق البنفسجية يستعمل الأنغستروم ويرمز له A° وهو يعادل 10^{-7} ml . ويستعمل الملي ميكرون ويرمز له μ وهو يعادل 10^{-6} ml .

- أما وحدة قياس أطوال أمواج الأشعة تحت الحمراء فهي الميكرون m ويعادل 10^{-3} mm .

- يستعمل حديثاً النانومتر بدلاً من الملي ميكرون ويرمز له $n.m$ ويعادل 10^{-9} m .

تحتوي الجزيئية على مجموعة من حالات الطاقة تسمى سويات الطاقة ، وتقسم إلى سويات إلكترونية واهتزازية دورانية . ويمثل الشكل مخطط سويات الطاقة يلاحظ عليه أن الفرق بين سويات الطاقة الإلكترونية أكبر بكثير مما هو عليه بين السويات الإهتزازية وإن أكثر السويات قرباً من بعضها هي السويات الدورانية ، وتسمى أخفض سوية للطاقة باسم الحالة الأساسية وتكون الحالات الأخرى مهيجة.



شكل (5.9) سويات الطاقة في جزيئه لذرة النزرة.

إن القدرة الكلية أو الكاملة لجزيء ما E_{tot} يمكن اعتبارها كمجموع القدرات التالية:

- a) قدرة كهربائية E_e : تتعلق بوضع الإلكترونات على مختلف المستويات القدرية حول نواة الجزيء
- b) قدرة اهتزازية: تعود للنواة E_v
- c) قدرة دورانية E_r للجزيء حول محوره

ومنه ينتج:

$$E_{\text{tot}} = E_e + E_v + E_r$$

٤-٩-٥- الإمتصاص في مجال الطيف المرئي وفوق البنفسجية

إذا خضع جزيء سائل ما أو محلول يملك خواص ضوئية إلى تأثير حزمة ضوئية (شعاع ضوئي مستمر) في مجال الطيف المرئي ($400-800 \text{ nm}$) أو فوق البنفسجية (400 nm تحت) فإنه يمتص الضوء بمختلف أطوال الأمواج السابقة ويمر من الحالة القدرية E_1 إلى الحالة القدرية E_2 الأكبر من الأولى ويتعلق هذا الإمتصاص بالطاقة الناتجة عن انتقال الإلكترونات الناتج عن هذا الإمتصاص وذلك حسب علاقة (بوهر - أينشتاين)

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \bar{v}$$

حيث h ثابت بلانك وتعادل $6.624 \times 10^{-34} \text{ جول/نano}\text{متر}$ فهو عدد الأمواج الصادرة عن المببع الضوئي بالثانية ووحدته هي الفرنيل وهو يعادل $10^{12} \text{ موجة}/\text{نano}\text{متر}$.

وعند قياس إمتصاص المحاليل للضوء وحيد اللون يقارن بامتصاص المخل النقي لهذا الضوء ويقاس الإمتصاص بالعلاقة:

$$E = \log \frac{I_0}{I}$$

٤-٤-٣- قانون لامبر

عندما تجتاز حزمة ضوئية شدتها I سمكاً معيناً من وسط متجانس فإن جزءاً من هذه الحزمة يمتص من قبل هذا الوسط ويكون هذا الإمتصاص متناسباً طرداً مع عدد الجزيئات الموجودة بوحدة السماكة وهكذا فإن شدة الضوء سوف تتناقص ،

ويتناسب مقدار تناقصها مع سماكة المحلول ((طول مسار الضوء)) وهذا يعني أن شدة الحرارة الضوئية I تتناقص دوماً بنفس المقدار dI عندما يختفي نفس السماكة dl وعليه يكون وتكامل هذه القيمة

$$\int_0^l \frac{dI}{I} = - \int_0^l dk$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = -k'l$$

$$\ln \frac{I_0}{I} = k'l \quad \text{أو}$$

حيث I_0 شدة الحرارة الضوئية الساقطة I شدة الضوء النافذ بعد اختراقه للسمك l ، k' عامل امتصاص.

فإذا استعملنا اللوغاريتم العشري بدلاً من اللوغاريتم الطبيعي نجد:

$$2.303 \log \frac{I}{I_0} = -k'l$$

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon l \quad \text{أو}$$

حيث ϵ هي عامل الانطفاء وتساوي إلى $\frac{k'}{2.303}$

5-4-3-قانون بير

إن عوامل امتصاص وانطفاء السوائل الندية والأجسام الصلبة هي عوامل مميزة لهذه المواد وذلك لسمك معين وطول موجة معينة. وهذا الأمر مختلف بالنسبة لحالات المواد في محلات مختلفة فإذا كان محل لا يمتص الضوء ولا يتفاعل مع الجسم المنحل به يقبل بأن امتصاص هذا المحلول للضوء يتعلق بعدد جزيئات الجسم المنحل الموجودة

بسمك معين أو بعبارة أخرى مع تركيز المحلول وإن إدخال التركيز يعني الاعتبار
يقودنا إلى

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon C$$

حيث C هو تركيز المادة في محلول ϵ هو عامل الانطفاء

٤-٤-٤-٥- قانون لامبير - بير

إن قانون لامبير - بير هو في الحقيقة جمع لقانوني لامبير وبير

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$$

I_0 الشعاع الأصلية الواردة

| الشعاع النافذة

تسمى الثابتة النسبية ϵ عامل الانطفاء الجزيئي وهو الانطفاء الناتج عن امتصاص محلول بتركيز جزئي غرامي / الليتر (مول/لتر) وهو يتعلق بطول موجة الضوء المستعمل ونوع محلول وكذلك بدرجة الحرارة التي أجري فيها القياس. والقيمة الكبيرة لهذا العامل تدل على امتصاص أكبر للضوء.

ويستخدم غالباً عامل الانطفاء النوعي $E\%$ بدلاً من عامل الانطفاء الجزيئي وهو الانطفاء الناتج عن امتصاص محلول ذو تركيز (أي 1% أي 100g/ml) وسماكة طبقة 1cm. وهذه القيمة دائماً تقريبية لأن ثابتة خاصة بالجهاز تتدخل فيها.

تدعى النسبة $\frac{I_0}{I} \log \frac{I_0}{I}$ كذلك بالكثافة الضوئية D.O. optic deusity. أما النسبة $\frac{1}{I_0} T$ فهي T أي النفاذ (transmission) أي النسبة المئوية للضوء النفاذ بالنسبة للشعاع الأصلي الوارد.

$$\text{وهكذا نرى أن } T = -\log \frac{I_0}{I}$$

إن قانون لامبر قابل دوماً للتطبيق ولكن قانون بير لا يمكن تطبيقه إلا على محاليل تراكيزها أقل من 10^{-2} جزيء غرامي /ل نتيجة لتعدد الضوء أو للتغيرات البنوية ((التماثر، التجمع، التغيرات الكيميائية)) في حالة التراكيز الكبيرة.

ولانطباق قانون لامبر - بير بصورة عامة يجب توفر ما يلي:

١. أن يكون التفاعل ثابت ولا يتغير مع الزمن وأن لا تحدث تفاعلات ثانوية بين مكونات المحاليل في حال تعدد هذه المكونات.

٢. أن تكون الشعاعية الضوئية وحيدة اللون.

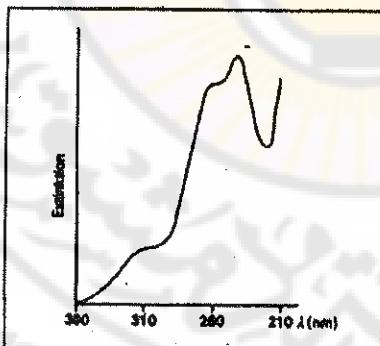
٣. أن لا يحدث عكك في محلول أو اتساخ بالأنبوب

٤. أن لا تحول الطاقة الضوئية إلى ظواهر أخرى كالإنتشار والتألق. والشرط الرئيسي لامتصاص الضوء هو وجود مجموعة مولدة لللون في الجزيء وهذه المجموعات هي بالدرجة الأولى روابط مضاعفة $\text{CH}=\text{CH}$ - ووجود هذه الروابط مضاعفة بعضها إلى جانب بعض يؤدي إلى انزياح الامتصاص من أطوال الأمواج المنخفضة باتجاه أطوال الأمواج العالية.

5-10- التطبيقات العملية لأطيف الامتصاص في مجال U.V والمرئي

الانتقال الإلكتروني بتبادل قدروي كبير لأن فروق القدرة بين المستويات الإلكترونية كبيرة نسبياً ويولد هذا الامتصاص بالإضافة إلى الانتقال الإلكتروني تغيراً في حركات الدوران والاهتزاز. وبالتالي فإن أطيف الامتصاص المرئي وما فوق البنفسجية ذات نوعية ضعيفة وتعطي انطباعاً عاماً وخاصاً بالنواة الأساسية.

ويمكن للجزيء الواحد أن يمتص الضوء في عدة أطوال أمواج مع امتصاصاً أعظم في طول موجة يسمى طول موجة الامتصاص الأعظمي λ_{max} لذلك فإن طيف الامتصاص الكامل للجزيء في مجال U.V أو المرئي يعطي معلومات قيمة عن المركب المدروس وهو صفة من صفات الجزيء وتعلق مباشرة بتركيبه وتوضعه الفراغي والحصول على أطيف الامتصاص هذه يشكل وسيلة من وسائل التعرف على المادة والتحقق من ذاتيتها والتأكد من نقاوتها. ولأن الطيف يتعلق بالتركيب الكيميائي للمادة فإن طيف الامتصاص للبنيات المختلفة تكون مختلفة وبناءً على ذلك فإنها يمكن من معرفة البنية الكيميائية المختلفة وهذه يمكن تسميتها ((بصمات الأصابع))



الشكل (5-10) طيف امتصاص محلول ديازوبيسيد في أطوال أمواج مختلفة.

إن طيف الامتصاص الكامل في مجال ٢٠٠-٧٠٠ ملرواد صيدلانية فعالة مختلفة بتجدها في دساتير الأدوية. كذلك يمكن دراسة العلاقة بين الامتصاص الضوئي والتركيز وبشكل عملي يمكن مقارنة امتصاص محلول مجهول التركيز مع امتصاص محلول معلوم التركيز وهذا يمكن من دراسة كمية تحاليل العديد من المواد وأن علاقة لا مثيل - بير غير قابلة للتطبيق دائمًا فإن هذا يعني أن عامل الانطفاء ε يتعلّق في عدة حالات بالتركيز ودرجة الحرارة والزمن ونوع محلول pH... الخ. ويمكن تحديد ε من العلاقة التالية:

$$\epsilon = \frac{D.o}{l.c}$$

وهو مقدار ثابت ومميز للمركب المدروس إذا ثبت طول الموجة والتركيز المستخدمين. ويساعد هذا العامل في دراسة التفاعلات اللونية والمقارنة بينها بحيث نختار التفاعل اللوني الذي يعطي أعلى عامل انطفاء للمادة ويوفّر حساسية عالية في القياس وبالتالي العمل على تركيز أقل.

مسألة: إذا كان لدينا محلول ذو تركيز ٥ ppm وزنه الجزيئي ٢٠٠ غرام، احسب عامل الانطفاء النوعي والجزيئي، بفرض أن الكثافة الضوئية ٠.٣ وسمك المخدّد .١ cm

الحل:

وهو عامل الانطفاء النوعي ...

$$D.o = \epsilon.l.c \rightarrow \epsilon = \frac{0.3}{0.0005} = 600 \text{ (100g/ml)}$$

$$\frac{5}{200} = 0.025 \text{ mol/l} = 0.000025 \text{ mol/l}$$

عامل الانطفاء الجزيئي ..

$$\epsilon = \frac{0.3}{0.000025} = 12000$$

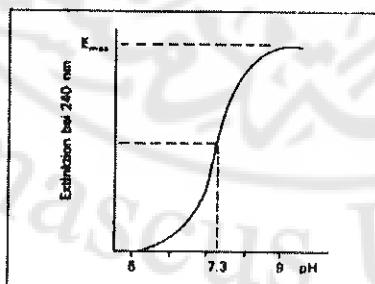
ويتعلق طيف امتصاص المواد ضعيفة الحموضة أو القلوية (الحموضة الضعيفة أو الأسس الضعيفة) بدرجة pH وذلك لأن العناصر المتشردة تبدي امتصاصاً مختلفاً عن العناصر غير المتشردة وهذا يساعد على تحديد تقريري لقيم ثوابت التشرد K_a والـ pK_a ويربط الـ pH مع pK_a علاقة على الشكل التالي:

$$pK_a = pH + \log [HA] / [A^-]$$

وهكذا نرى أنه عندما تكون فعالية الحمض غير المتشرد مساوية لفعالية الأسس المرافق تكون

$$pH = pK_a \quad \text{وبالتالي} \quad [A^-] = [HA]$$

مثال: إن مركب الفينو باربيتال كملح صودي $[A^-]$ يعطي امتصاصاً أعظمياً بطول موجة 240 nm. والحمض الحر $[HA]$ على العكس لا يبني امتصاصاً في مجال 230–290 nm. وبالتالي إذا ثمت معايرة محلول الحمض الحر في الماء هيدروكسيد الصوديوم وتم قياس قيمة الـ pH والامتصاص بنفس الوقت نحصل على الخط البياني كما في الشكل (5-11)



شكل (5-11) طيف الامتصاص لمعيار الفينوباربيتال.

وإذا أمكن تطبيق قانون لامبير - بير نلاحظ أن نصف قيمة الامتصاص الأعظمي تقابل قيمة تقريبية لـ pka وتساوي 7.3 ولقياس الامتصاص في مجال المرئي وفوق البنفسجي نستعمل مقاييس الطيف الضوئي التي تكون من المكونات التالية:

- منبع للضوء: مصابيح سلك التنفستين أو مصباح الهالوجين في مجال المرئي ومصابيح الهيدروجين أو مصابيح الزئبق في مجال ٢٠٧.

- ناخب للضوء أحادي اللون يسمح بانتساب طول الموجة التي تعطي الامتصاص الأعظمي وتستخدم مستفردات لون تغطي مجالاً واسعاً من أطوال الأمواج في المرئي وفوق البنفسجي.

- محاذد

- مستقبل للإشارة ومسجل آلي لتسجيل الإشارة الصادرة عن المستقبل وتنتمي طرق القياس للامتصاص في المجال المرئي وفوق البنفسجي حسب ثلاثة أوجه مختلفة:

- بتغيير تركيز المادة المعروضة للتحليل.

- بتغيير سمك الطبقة التي يجتازها الضوء.

- بتغيير شدة الضوء.

وتطبق هذه الطرق على الوجه التالي:

أ) طرق المقارنة العيانية لدروبوسك

ب) مقياس اللون Color meter

ت) مقياس الضوء photometer

ث) مقياس الطيف الضوئي spectrophotometer

1-10-5- الامتصاص في مجال تحت الأحمر

إن امتصاص الشعاعات تحت الحمراء ذات الأطوال المترادفة ما بين 25 إلى 300 ميكرون (تحت الحمراء البعيدة) يحدث فقط اختلافات بالقدرة الدورانية مما يعطي أطياف دوران نقية تتالف من مجموعة من العصابات الدقيقة وعلى العكس من ذلك أن امتصاص الشعاعات تحت الحمراء ذات أطوال الأطوال المترادفة ما بين 25-2.5 ميكرون (تحت الحمراء القريبة) تحمل كمية من القدرة كافية لزيادة دوران الجزيء واهتزازه بآن واحد ويتم اهتزاز الجزيئات بطرائق مختلفة (الشكل 5-12) تشمل استطالة الروابط بين الذرات ((الاهتزازات التكافؤية)) وانكماش أو انقراس هذه الروابط وفتلها ((الاهتزازات التشوهدية)). وتؤدي إلى تغير الزوايا التكافؤية بين الروابط مع بقاء أطوالها ثابتة.



الشكل (5-12) أشكال اهتزازات جزيء للأليل الذرات

أ) اهتزازات تكافؤية (انكمash الروابط أو استطالتها)

ب) اهتزازات تشوهدية (انقراس الروابط وفتلها)

ولأنه وكما ذكر إن الطاقة اللازمة لتهيج سويات الطاقة الإهتزازية تكفي كذلك لتهيج الدوران في الجزيء، ولذلك فإن طيف ما تحت الأحمر يحتوي بالإضافة إلى الخطوط العائدة إلى الإهتزاز الموافقة على خطوط الدوران. غير أن حساسية الأجهزة المستعملة لا تكفي للتفرق بين الأعداد الكبيرة من الخطوط في طيف ما تحت

الأحمر بلزريء معقد مما يجعل الطيف يشتمل عادة على إشارات تمثل بجموعات من الخطوط تعرف بعصابات الامتصاص. ولقراءة طيف ما تحت الأحمر للجزيئات المعقدة تستخدم عادة خاصية أن كلاً من الزمرة الذرية OH و NH_2 و NO_2 ... الخ. والروابط المضاعفة $\text{C}=\text{C}$ و $\text{C}\equiv\text{C}$ تختص في طول الموجة نفسه، وتعرف التواترات الموافقة بالتوترات المميزة وبين الجدول (5-2) بعضًا من هذه القيم:

التوترات المميزة / سم ⁻¹	الرابطة الكيميائية
1110–1000	$\text{C}-\text{F}$ (وحيد الفلور)
730–650	$\text{C}-\text{I}$ (وحيد الكلور)
1690–1620	$\text{C}=\text{N}$
2300–2100	$\text{C}\equiv\text{N}$
1560–1500	$\text{N}=\text{N}$
3600–3200	$\text{N}-\text{H}$
1500–600	$\text{C}-\text{C}$
1700–1620	$\text{C}=\text{C}$ (الأليفانات)
1650–1430	$\text{C}=\text{C}$ (عطريّة)
2300–2100	$\text{C}\equiv\text{C}$
1400–1075	$\text{C}-\text{O}$ (الأغوال)
1900–1600	$\text{C}=\text{O}$
3000–2850	$\text{C}-\text{H}$ (الكان)
3100–3000	$\text{C}-\text{H}$ (ألكين)
3100–3000	$\text{C}-\text{H}$ (عطريّ)
3700–3200	$\text{O}-\text{H}$

الجدول (5-2) بعض التواترات المميزة في طيف، تحت الأحمر (مراجع رقم 13)

يعد دراسة طيف الامتصاص في مجال تحت الأحمر إحدى أكثر طائق التحليل الآلي انتشاراً فهي تستخدم في الحالات التالية:

١) في تحديد هوية مركب مصنوع جديد وذلك بمقارنة طيفه مع طيف مركب معروف ((توجد عادة جداول بأطيف ما تحت الأحمر لمواد معروفة في النشرات العلمية الأصلية))

٢) في دراسة بنية المركبات العضوية بتحديد احتواها على الزمر الوظيفية المختلفة بالاستعانة بقيم التواترات المميزة لهذا الزمر.

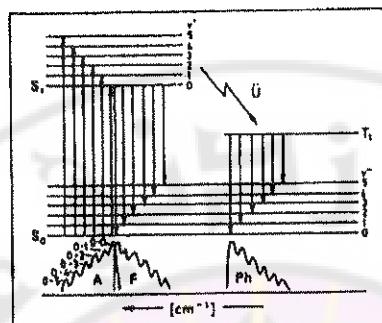
٣) في دراسة التأثيرات المتبادلة في الجزيء وما بين الجزيئات لإثبات وجود الروابط الهيدروجينية ... الخ.

٥-١٠-٢- مقياس الإصدار الضوئي

تصدر السوائل والأجسام الصلبة ضوءاً مؤلفاً من شعاعات تتغير أمواجهها بشكل منتظم دون انقطاع ما بين حدود معينة وإن لون الضوء الصادر هذا يتعلّق بدرجّة الحرارة. أما الأكثـرة والغازات تصـدر على عـكس ما ذـكر إشعاعاً ملوناً من شعاعات متفرقة تتـغير أطـوال أـمـواـجـها بشـكـلـ مـنـقـطـعـ من شـعـاعـةـ إـلـىـ آخـرـىـ.

أما المبدأ العام لهذا الإصدار فهو: عندما تنشط ذرة ما بقدرة حرارية (مشعة أو كهربائية أو بقدرة ضوئية) تطلق بعض الإلكترونيات من جذب النواة وتأخذ مكاناً جديداً على مدار أبعد من مدارها الأول وهذا الانتقال تزيد قدرة الذرة ، وهذه القدرة المكتسبة تصادر بعد عودة الإلكترون إلى مداره الأول بشكل قدرة مشعة أو ضوء ويكون تأثير الشعاعية الصادرة متعلقاً بكمية القدرة الضائعة. ولأن بعد امتصاص الضوء هناك إشعاع ضائع فإن كثافة الضوء الصادرة ليست دائماً متناسبة مع كثافة الضوء المتصدمة. وقيمة القدرة الضائعة متغيرة وتعتبر مميزة لكل ذرة على حدة. وهكذا نرى

أن العملية المعاكسة لامتصاص الضوء هو إصداره ويوضح الشكل -13- أن الحالة المهيجة في طيف الامتصاص هي الحالة الأساسية في حالة التأثير



الشكل (5-13) طيف الامتصاص وطيف التأثير:

ولتحليل الضوء الصادر لابد من فهم مبدأ تحليل الضوء، عندما تقع العين على مجموعة شعاعات ضوئية محصورة في حدود الضوء المرئي ((من الأحمر إلى البنفسجي)) فإنها ترى انتظاماً لونياً عاماً لمجموعة هذه الشعاعات (ضوء أبيض) ويمكن أن تسرى مكونات هذا اللون العام وتفريقها وتميزها باستعمال موشور مناسب حيث يتفرق الضوء ((إن لم يكن وحيد اللون)) إلى شعاعاته المكونة له.

وباسقاط حزمة ضوء أبيض على وجه الموشور تترافق إلى مكوناتها التي إذا استقبلت على لوحة مناسبة أعطت طيفاً مستمراً تلاحظ فيه كل ألوان شعاعات الطيف المرئي من الأحمر إلى البنفسجي.

في حين أنه إذا سقط الضوء الصادر عن ذرة ما على موشور حدثت نفس الظاهرة وأمكن معرفة نوع وعدد الشعاعات الموجودة في الضوء المفحص.

يعزى طيف الإصدار إلى الذرات ولا يتعلق بطبيعة الجزيئات وذلك عند استعمال حرارة شديدة الإرتفاع تؤدي بشدتها إلى تحرّب أو تشرد الذرات في

الجزيئات وبالتالي تغير في الشعاعات الصادرة ومن هنا يتبيّن ضرورة إجراء فحص طيف الإصدار بشروط حرارية أو ضوئية محددة تماماً.

إذا استقبل الضوء الصادر عن المادة بعد اجتيازه للمشورة المبدد على عينيه أو على غرفة تصوير كانا بقصد منظار الطيف العادي أو المسجل.

أما إذا استقبل الضوء على خلايا كهربائية في شروط معينة كانا بقصد مقاييس الضوء اللهم إذا كان المنبع الناشط هو منبع حروري أو مقاييس التألق إذا كان المنبع منبع ضوئي.

مقاييس الضوء اللهم يعتمد على أنه إذا عرضت ذرة معدنية لطاقة حرارية فالماء ثم من حالتها الطبيعية إلى الحالة المهيجة حيث تقوم الذرات المسخنة باكتساب جزء من الطاقة التي يحملها اللهب ، ثم تعود الذرة إلى حالتها الطبيعية الأساسية مع إطلاق الطاقة التي اكتسبتها على شكل إصدار ضوئي ذو طبيعة كهربائية ، وتناسب شدة الإصدار الضوئي مع عدد الذرات الموجودة في الوسط ويستعمل هذا الجهاز اللهب الناتج عن احتراق الغاز والماء كمصدر للطاقة.

يستعمل هذا الجهاز لمعاييرة شوارد Mg , Ca , K , Na وبخاصة في الكيمياء الحيوية حيث يستعمل بشكل واسع لمعاييرة هذه الشوارد في السوائل الحيوية كالمصل. كما يستعمل في معايرة المياه والتربة والصخور ولأن لكل ذرة إصدار خاص بها فإنه يمكن الاستفادة من هذا الإصدار للتحليل الكيفي ومراقبة الشوائب الموجودة في المادة.

10-3-أما في مقاييس التألق

فإنه إذا حضرنا جزيئة ما بأشعة ضوئية (بفوتونات) ذات طاقة معينة E ، فإن الجزيئ المذكورة ستمر من الحالة الثابتة إلى الحالة المهيجة ، ثم تعود لحالتها الأصلية الثابتة مع إطلاق طاقة E أصغر من E (يحدث فقدان للطاقة أثناء العملية) وتكون هذه

الطاقة المحررة E على شكل إصدار ضوئي ذي طول موجة أكبر من طول موجة الشعاع المحرض الذي حرض الجزيئة ثم يقاس الضوء الذي تصدره المادة ، وقوة الإصدار متناسبة مع تركيز المادة. وخاصية التألق هي في عودة الجزيئة من الحالة المهيجة إلى الحالة الثابتة. ويتوقف التألق متى توقف الضوء المحرض.

وطريقة قياس التألق طريقة مفيدة جداً في التحاليل الصيدلانية بالرغم من عدم تألق كل المواد الدوائية فهي طريقة دقيقة جداً وحساسة في المعايرة وهي أكثر حساسية من مقاييس الطيف الضوئي كذلك فهي ذات انتقائية عالية النسبة لتحديد هوية الماد المتألق. ولكن لصعوبة تطبيق هذه الطريقة تستخدم في حال تعذر استعمال الطرق المعتمدة على الطيف.



الفصل السادس

الجمل الامتحانية



الجمل الامتحانسة

SYSTEMES HETEROGENES

6-1- الفرويدات Sysremes Colloidaux

6-1-1- الجمل الغرويدية Systemes Colloidaux

تتألف كل جملة غير متجانسة من طورين Phase

1 - الطور المجزئ Dispersante: وهو ما يدعى بالحمل أو الطور

الخارجي الذي تتوزع فيه دقائق الطور الثاني للحملة غير المتجانسة.

2 - الطور المجزأ Dispersée: وهو الطور الداخلي أو الدقائق التي تتوزع

سابحة في الطور الأول أو الطور المجزئ.

إن أبعاد دقائق الطور المجزأ تلعب دوراً كبيراً في تحديد ماهية الجملة غير المتجانسة ونوعها، ففي حالة الحاليل الحقيقية تتألف دقائق الطور المتوزع أو المجزأ من الجزيئات Molecules والشوارد Ions والتي أبعادها تقل كما هو معلوم عن ميللي ميكرون في حين أن المعلقات Suspensions تكون فيها أبعاد هذه الدقائق المجزأة من رتبة ميكرون وأكبر ولهذا هي قليلة الثبات وميلة إلى الانفصال عن طورها المجزأ. وما بين الحاليل الحقيقة والمعلقات تقع الجمل الغرويدية التي تتراوح أبعاد دقائق طورها المجزأ بين 1 ميللي ميكرون و 1 ميكرون.

إن أول من عرف الغرويدات هو الكيميائي الانكليزي توماس غراهام Thomas Graham على أنها مواد قليلة الانحلال ترك محليلها عند تبخيرها بقية متبلورة، كما لاحظ غراهام بأن الجمل الغرويدية لا تستطيع النفاذ عبر بعض Cristalin

الأغشية مثل أغشية الرق Parchmin والسلوفان Cellophane في حين أن الجملة الحقيقة تمر عبر هذه الأغشية بسهولة ويسر وما ذلك إلا لصغر مسام هذه الأغشية التي دعيت فيما بعد بالأغشية نصفية التفود: Membranes Semi-Permeables لأنها تسمح بمرور الشوارد والجزئيات ولا تسمح بمرور الدقائق الغرويدية والتي قطراتها أكبر من 1 ميلي ميكرون.

تدعى دقائق الطور المخزأ للغرويدات بالفتنيات أو المذيلات Micelles، كما يدعى السائل الذي تسبح فيه هذه المذيلات والذي يمثل الطور المخزيء أو الخارجي بالسائل بين الفتنيات Liquide Intermicellaire.

كما يجب أن لا يغرب عن البال بأن الطور المخزأ نفسه قد يلعب أيضاً دوراً كبيراً هاماً في تحديد ماهية الجملة الغرويدية، ويعنى أن جملة ما يمكن أن تكون جملة متاحانسة في محل ما وجملة غرويدية في محل آخر والأمثلة على ذلك كثيرة فنقار منها إمكانية الحصول على محلول حقيقي للصابون في الغول وعلى محلول غرويدي له داخلاً الماء.

إن مؤسس الكيمياء الغرويدية بحق هو العالم زيموندي Zsigmondi الذي استطاع باكتشافه لفroc المجهر Ultramicroscope وبالتعاون مع الباحث سيدنتوف Siedentof عام 1903 من القول إن محلول الذهب الغرويدي يتالف من مذيلات دقائق تتراوح قطراتها بين 2-50 ميلي ميكرون متحركة بسبب قدرتها الكهرومغناطيسية بالحركة البراونية وكان نتيجة لذلك أن تأكّدت أهمية قطر الطور المخزيء في تحديد ماهية الغرويدية وتفریقها عن غيرها من الجمل غير المتاحانسة.

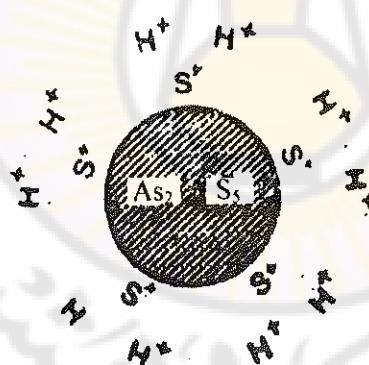
ونشير إلى أن ما أتى به غراهام في تعريفه للغرويدات من أنها تترك عند تبخرها بقية عديمة الشكل لم يعد له اليوم أية أهمية في تمييز الغرويدات عن غيرها ذلك بعد أن

تمكن الباحث Schereer وتعاونه من التأكيد بأن الجمل الغرويدية على الرغم من مظهرها على الشكل تبدى لدى دراستها بطريقة انتشار الأشعة السينية Diffraction Des Rayons بنية بلورية حقيقة.

تتسع المذيلات الغرويدية بصورة عامة من تجمع الجزيئات وتكتلها بعضها مع بعض، ففي حالة الجزيئات الكبار تكون المذيلة مولفة من جزئية واحدة فقط بينما في حالة الجزيئات الصغار تتألف من تجمع عدة جزيئات وتقاربها مع بعضها بعضًا.

قسمت المذيلات الغرويدية قديماً بحسب جذبها وإحاطتها بعدد من الجزيئات أو الشوارد الأخرى بالامتناز على سطحها إلى قسمين:

أ- الغرويدات الحاذبة Lyophiles: وهي التي تكون محاطة على سطحها سواء بشوارد الخل أو بشوارد أخرى مما يعطيها في النهاية شحنة كهربائية موجبة أو سالبة.



الشكل (1-6) فبرة غرويدية جذب

بـ-الغرويدات غير الجاذبة Lyophobes: أو النفور وهي الغرويدات التي لا تجذب على سطحها أية جزيئات أو شوارد أخرى.

ولقد استعاض حديثاً عن هذا التقسيم تقسيم آخر قريب له ولكنه أكثر شمولاً لاستناده على خاصية أساسية هي خاصة القلب أو العكس. وبحسب هذا التصنيف نجد:

أـ- الغرويدات القلوب Reversibles: وهي الغرويدات التي يمكن إعادة حالتها الغرويدية بعد ترسيبها أو تخفيفها ويعاينها في التصنيف القسم الغرويدات غير الجاذبة.

بـ-الغرويدات غير القلوب Irreversibles: التي لا يمكن إعادة حالتها الغرويدية بعد ترسيبها أو تخفيفها ويعاينها في التصنيف القسم الغرويدات غير الجاذبة.

وسوف نستعرض كل نوع من هذه الأنواع بدراسة تفصيلية مع تخصيص بحث منفصل للغرويدات ذات البنية البارافينية.

١-١-٦- الغرويدات غير القلوب أو النفور

Les Sols Irreversibles ou Lyophobes

١-١-٦- صفاتها العامة

من المعروف بأن خصائص المحاليل وما تتمتع به من صفات تعود بصورة عامة إلى نسبة تركيزها بالمواد المتحلة بها، وبما أن المذيلات الغرويدية ذات حجم أكبر بكثير من حجم الشوارد والجزيئات نجد بأن تركيز المحاليل الغرويدية بمذيلاتها في وحدة الحجم هو قليل نسبياً وهذا الانخفاض بالتركيز هو ما يفسر الضعف في صفات هذه

الجمل مثل قدرتها على رفع درجة الغليان أو خفض درجة التجمد وضعف ضغطها الخلوي، وما سبق يلاحظ تماماً عند قيامنا بتحديد انخفاض درجة الجمامد والضغط الخلوي لحاليل الذهب وكبريت الزرنيخ الغرويدية.

إن الحاليل الغرويدية تمتاز بسهولة المراسع العادي نظراً لكبر مسام هذه المراسع حيث تصل قطراتها إلى "5" ميكرون. في حين أن هذه الجمل يمكن احتزارها باستخدام الأغشية نصفية التفود والتي قطرات مسامها في حدود 1 ميلي ميكرون وما دون وعلى هذه الخاصية تقوم تنقية الغرويدات عن الشوارد والكهرليات والجزيئات الموجودة بتعارضها وذلك بالتحال Dialyse وبالتحال الكهربائي Electrodialyse وبغوص الترشيح Ultrafiltration.

إن حادثة تندال Tyndall تبين بوضوح بأن للغرويدات بنية غير متجانسة فعند اختيار حزمة ضوئية ساقطة بزاوية معينة محلولاً غرويداً يبدو مسار هذه الحزمة داخل محلول الغرويدي واضحاً بسبب انتشار الضوء مذيلات هذا محلول تماماً كما يرى مسار شعاع ضوئي في غرفة مظلمة بسبب انتشار الضوء على دقائق الغبار الموجودة في جو هذه الغرفة. ولقد تمكن العالم Rayleigh من أن يبين بأن حادثة تندال لا يمكن أن تلاحظ بالعين المجردة إلا إذا كان الوزن الجزيئي للدقائق التي تنشر الضوء أكبر من 10000 أو بعبارة أخرى عندما يتجاوز قطر هذه الدقائق نصف ميكرون وفي هذه الحالة أن الانبعاكاً الضوئي يمنع مرور الأشعة الضوئية داخل محلول وبالتالي تحجب حدوث حادثة تندال.

لأنه يمكن رؤية المذيلات الغرويدية بالمجهر العادي الذي لا تتجاوز القوة الفاصلة فيه طول موجة الأشعة المرئية والفحص بالمجاهير العادي يتم بوضع المحضر في حالة معاكسة لمجرى الشعاع الضوئي الذي ينير هذا المحضر، أما في الفحص بفوق المجهر فإننا ننظر للمحضر مضاء إضاءة جانبية حيث يتالف هذا المجهر من منع ضوئي شديد،

تجمع شعاعاته بعدسة مجمعة وتمر عبر حظار ثم توجه شطر المخلول الغرويدي المفحوص فتحصل حادثة تندال ويتشير الضوء على المذيلات الغرويدية فنستطيع رؤيتها إذا نظرنا بصورة متعمدة على مسرى الشعاع الأصلي بشكل نقاط مضيئة متحركة بالحركة البراونية موجودة على قعر مظلل.

ويستعمل اليوم تحسيناً لفوق المجهر ما يدعى ب فوق المجهر الغاطس الذي يعطي شدة ضوئية أكبر من فوق المجهر العادي وبالتالي تكون الرؤية به أكثر وضوحاً.

دون أدنى شك إن الأفضل من فوق المجهر بنوعيه العادي والغاطس هو المجهر الإلكتروني الذي يعطي الصورة الحقيقة للمذيلات الغرويدية.

يلعب دور المنبع الضوئي في المجهر الإلكتروني حزمة من الالكترونيات مزودة بسرعة مناسبة، ويسبب صغر أطوال أمواج الأشعة الإلكترونية والتي هي من رتبة الانغستروم A^0 أمكن الحصول على تلك القوة الفاصلة الكبيرة لهذا المجهر والتي تصل إلى 10 انغستروم وهي أكبر بكثير وكثير جداً مما يحصل عليه بالماهر العادي وبما يفوق المجهر، وهذه الحزمة الإلكترونية توجه شطر المحضر المطلوب فحصه بفضل حقول كهربائية تقدمها لنا وشائع مناسبة تلعب دور العدسات في المماهر العادية، وسبيلاً الالكترونيات هذه بعد احتيازها للمحضر تستقبل إما على لوحة متألقة من كبريت التوتين أو على لوحة تصوير حساسة فتحصل على صورة للمحضر المفحوص. وبما أن الالكترونيات يمكن لها أن تتشتت أو تختنق من الهواء لذلك كان لابد من العمل بفراغ شديد على طول مسار هذه الحزمة الإلكترونية. كما أن الجسم المعروض للفحص يكون دوماً بحالة صلبة محمولاً على دعامات يمرون السبيلاً الالكترونية.

لقد زودنا المجهر الإلكتروني بمعلومات ثمينة جداً عن أقطار المذيلات الغرويدية وحجومها والتي تبين بأنها تتراوح بين 10-100 ميلي ميكرون.

إن درجة تجزئ طور أو توزعه داخل طور آخر تحدد بعدد المذيلات المتوزعة، سطحها، وبقطرها الوسط وذلك في حجم معين من الطور المحرأ.

فإذا استخدمنا إحدى الوسائل سابقة الذكر في تحديد عدد المذيلات الغرويدية في وحدة الحجم "مل" من محلول الغرويدي أمكننا بعد ذلك تحدي عدد المذيلات العام N في لتر من هذا محلول الغرويدي.

وإذا تمكننا من تحديد الوزن الكلي w للمذيلات في اللتر وعرفنا كثافتها d فإن الحجم الذي تشغله المذيلات يعطى بالعلاقة:

$$v = \frac{w}{d}$$

فإذا مثلنا حجم المذيلة الواحدة بـ v يكون معنا:

$$v = Nv = \frac{w}{d}$$

ومنه:

$$v = \frac{w}{dN}$$

وبافتراض المذيلات كرات منتظمة المحيط حساب قطرها والسطح العام الذي تشغله في وحدة الحجم أمراً ممكناً أيضاً.

إن ما سبق ذكره يعطي نتائج حسابية دقيقة وجيدة في حالة الغرويدات غير القلوب وبخاصة منها الغرويدات اللاعضوية مثل مذيلات المحاليل الغرويدية للفضة والذهب والكريت والتي تتألف مذيلاتها من كرات منتظمة المحيط ومنفردة غير متكتلة وهو ما يعرف اصطلاحاً بالغرويدات متحانسة التجزئ أو التوزع أو Monodisérse

وعلى العكس من حالة الغرويدات مختلفة التوزع أو التجزئ Hétérodisprse والتي تكون مذيلاتها غير منتظمة أو متكتلة بغير تجانس بعضها على بعض.

6-1-1-2- حولتها الكهربائية وثباتها:

يعود ثبات الجمل الغرويدية غير القلوب في معظم الأحيان إلى امتزازها لشوارد معينة على سطح مذيلاتها مما يعطي هذه المذيلات شحنة كهربائية متماثلة مودية إلى تنافر المذيلات الدائم وبالتالي لعدم ترسبيها وثباتها. فمثلاً إذا أضفنا إلى محلول من نترات الفضة كمية معادلة له تماماً من خلول يودور البوتاسيوم حصلنا على رسابة من يودور الفضة، أما إذا أضفنا محلول يودور البوتاسيوم بكمية زائدة فإن شوارد اليودور الزائدة على التفاعل تفتر من قبل مذيلات يودور الفضة فتكتسب هذه شحنة سلبية وعلى العكس من ذلك أن كان هناك زيادة في محلول الفضي امتزرت المذيلات شوارد الفضة واكتسبت شحنة إيجابية. وما في محلول الفضي امتزرت المذيلات شوارد اليودور أو شوارد الفضة ضروري حتماً للحصول على محلول يودور الفضة الغرويدي.

ولقد أوضحت الدراسات التي أجراها Verwey على محلول يودور الفضة الغرويدي بأن كل مذيلة من هذا محلول تتالف من مكعب صغير منتظم قطرة الوسط "50" ميلي ميكرون ومؤلف من تجمع 10^6 جزيئاً من يودور الفضة تتوضع على رؤوسه 10^3 شاردة يودور مشحونة سلبياً. فإذا نقينا الوسط الخارجي الموجودة فيه هذه المذيلات من كل الشوارد الغريبة فلا يبقى إلا جزيئات الماء التي تتشرد معطية شوارد H^+ و OH^- فتأتي شوارد H^+ لتنجذب من شوارد اليودور محدثة طبقة كهربائية أخرى محيطة بالمذيلة وتشكل طبقة كهربائية مضاعفة تتركز أولاهما بشكل قوي على المذيلة الأساسية. بينما تبقى الثانية متزرعة حول الأولى.

إن سمك هذه الطبقة المضاعفة الكهربية يتراوح بين 10^{-4} و 10^{-5} سم وهي تقص بنقصان تركيز الطور الجزاً بالشوارد وبخاصة عندما تكون الشوارد المضادة الموجودة في محلول متعددة القوة الاتحادية وإن هذا التعديل الكهربائي ونقصان هذه الطبقة الكهربية يؤدي إلى تناقص قوى التدافع والتنافر بين المذيلات وبالتالي نقصان هذه الجمل وميل أطوارها نحو الانفصال.

إن الجمل الغرويدية غير القلوب تكون قليلة الثبات عموماً ولهذا تتم دراسة حفظها ووسائل ثباتها بالوقت نفسه الذي يتم فيه تحضيرها. ويكون غالباً هذا الثبات بإضافة الشوارد المساعدة التي تتحقق وجود الشحنات الكهربائية حول المذيلات وبالتالي تنافرها وثبات محاليلها.

إن أفضل شروط الثبات تتوافق عندما تعلق الشوارد المساعدة المضاعفة بصورة جيدة بالشبكة البلورية للجزئ الأصلي ((مثلاً زيادة شوارد الفضة أو اليودور في محليل يودور الفضة الغرويدية، وشوارد الكبريت S أو SH⁻ لمحلول الكباريت المعدنية الغرويدية ... وغيرها)) ونذكر هنا بأن نزع هذه الشوارد المساعدة بالتحمال أو بالتحمال الكهربائي أو حتى تعديلها بالشوارد المضادة يؤدي حتماً إلى تحوصل الغرويد.

تعرف عتبة التحوصل Seuil de Flocculation بأنها التركيز الكافي من الشوارد المضادة الذي يستطيع أن يحدث تحوصل الغرويد الكامل. وذلك خلال زمن معين. وأن الدراسات المختلفة التي قامت في هذا المجال بيّنت بأن عتبات التحوصل بالنسبة للمتحلّكيات المختلفة تكون تقريرياً واحدة من أجل غرويد معين. وذلك إذا كان لشواردها القيمة الاتحادية نفسها. وخاصة عندما تكون لهذه المتحلّكيات قوى الاتحادية متعددة.

تنص قاعدة Schulze - Hardy على أن عتبات تحوصب المتحلّكبات المختلفة تتعلّق بالقوّة الاتّحاديّة أكثر من أن تتعلّق بطبيعة الشاردّة كما تتعلّق طبعاً بطبيعة الغرويّد نفسه وتركيزه.

هناك حالاتٌ خاصّة تشدُّ قليلاً عن قاعدة شولز وهاردي منها حالة الشوارد العضوّية وحيدة التكافؤ مثل الملوّنات والقلويّدات لأنّها تميّز كمياً كبيرة من الشوارد المساعدة مما يجعلها تستهلك كمياً من الشوارد المضادة أكبر من الكمية المحسوبة لها بحسب قاعدة عتبات التحوصب.

ومن نافلة القول أن نشير إلى تحوصب الغرويّدات السالبة بالشارجيّات وتحوصب الغرويّدات الموجبة بالشارسيّات.

وإذا قارنا بدقة فعل الشوارد المحوصبة والتي لها القوّة الاتّحاديّة نفسها بحدّيّة فإنّ قوّة هذا الفعل إزداداً بشكل معاكس لدرجّة اماهة هذه الشوارد وبالنسبة للشوارد ذات الاماهة المتساوية يزيد هذا الفعل بازدياد الوزن الجزيئي للشاردّة مما يسمح بكتابه التسلسل التالي:



أما الحالوجينيات فتتبع في هذا المجال تزايداً من الكلور حتى اليود.



وإن وجود مواد غير المتحلّكبات مثل الأغواط والأثيرات والفنولات يزيد عموماً من حساسية المحاليل الغرويّدية على المتحلّكبات وهو فعل يشتند كلّما كانت السلسلة الفحصيّة لهذه المركّبات أكثر طولاً وذلك لأنّها تميّز على سطح المذلات بأقوى مما تميّز

به الشوارد المساعدة مما يؤدي إلى طرح هذه الأخيرة وبالتالي نقصان الشحنات الكهربائية للمذلات فتميل نحو التحوضب.

وخلاصة القول أن ثبات الجمل الغرويدية غير القلوب يعتمد في المرتبة الأولى على التناقضات والتدافعات الحاصلة بين الطبقات الكهربائية للمذلات وكلما كانت هذه القوى أكبر زاد ثبات الجملة أكثر وكلما قلت أو انعدمت كلما مالت الجملة إلى الانفصال والتحوضب وأن كل ما يؤدي إلى تعديل هذه الشحنات أو نزعها ي يؤدي بالضرورة إلى نزع الصفة الغرويدية عن هذه الجمل.

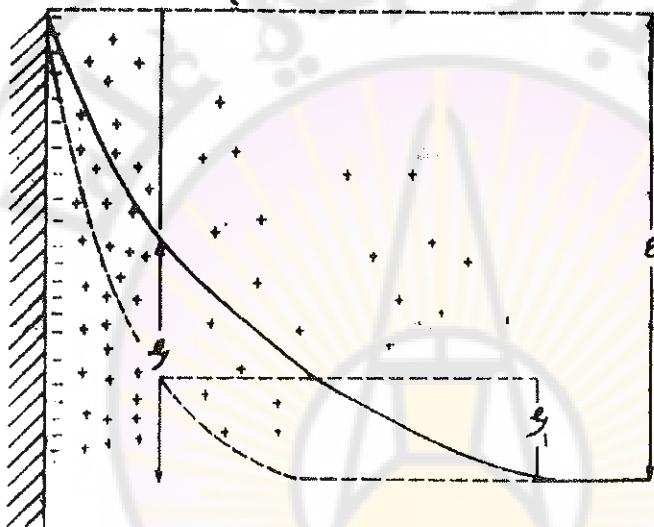
6-1-3- الصفات الكهارحركية للغرويدات غير القلوب

تنبع الخصائص والصفات الكهارحركية *Electrocinétique* للغرويدات غير القلوب من الشحنات الكهربائية التي تمتلكها هذه الجمل وبالتالي إذا عرضت لفعيل حقل كهربائي ترجل مذيلاتها المشحونة بفعله نحو القطب الموجب أو المنسحب، إذا كانت شحنتها سالبة ونحو القطب السالب أو المحيط إذا كانت شحنتها موجبة وتدعى هذه الظاهرة عموماً بالرحلان الكهربائي *Electrophrése* وتميز منه السرير حلان المصعدى والرحلان المهبطي *Anaphorése*

يسمح لنا الرحلان الكهربائي بتحديد إشارة الشحنات الكهربائية للغرويدات وبالتالي قياس قدرتها الكهارحركية أي فرق القدرة أو الكمون بين طبقاتها المضاعفة الكهربائية.

في الحقيقة توزع على السطح الصلب للمذلات الغرويدية الشحنات الكهربائية للشوارد المساعدة بتجانس كبير مما يجعل فرق الطاقة هنا وفي هذه المنطقة بالذات ضئيلاً جداً أما على الطبقات المجاورة فتخفض القدرة تدريجياً كلما قل تركيز الشوارد حتى يصل إلى نقطة داخل الطور المجزأ تendum هـا هذه القدرة تماماً وتأخذ قيمة

الصفر. والكمون الكلي العام للمذيلة الغرويدية إذا يتألف من قسمين أو همما يعود إلى فعالية الشوارد النوعية الممتزة على سطح المذيلة وهو كمون نرنست Potentiel De Nernest والثاني يعود إلى فرق القدرة بين سطح المذيلات والشوارد الموجودة في السائل الذي يحيط بها وإن فرق الكمون هذا هو ما يعرف بالكمون الكهارحركي للمذيلات الغرويدية.



شكل (6-2) شكل توضيحي للطبقات الكهربائية للمذيلات

يختلف الكمون الكهارحركي باختلاف سمك الطبقة المضاعفة الكهربائية للمذيلة ويتأثر أيضاً بتركيز وقوة تكافؤ الشوارد الخبيطة بالمذيلة الموجودة في السائل ما بين المذيلات.

إن العلاقة بين ثبات المحلول الغرويدي وبين شحنته الكهربائية درست منذ مطلع عام 1900 من قبل الباحث Hardy وأتمها في عام 1906 الباحث بورتون Burton.

قامت دراسة هاردي حول البروتين Albumine البيض فوجد أنه إذا سخن هذا البروتين في شروط معينة تختز وتصلب وقد خاصية الانحلال في حين أنه إذا سخن في بيئة قلوية تشكلت جملة غرويدية سلبية الشحنة وإذا تم التسخين في بيئة حامضة حصلنا على جملة إيجابية وعند تعديل هذه الشحنات يمكن حوصلة هذا الغرويد وترسيبه وإن الدرجة من pH التي يتم فيها هذا التحوصل هي نقطة التعادل الكهربائي point isoelectrique والتي يفقد فيها الغرويد جميع شحنته الكهربائية.

أما بورتون فقد قام دراسته على محلول الذهب الغرويدي ولاحظ أنه يستطيع أن يحيث حوصلة هذا محلول الغرويدي بإضافة كميات مناسبة من محلول أملاح الألミニوم وإن زيادة كمية هذا الملح الموصوب تحدث انعكاساً في شحنة الغرويد ويعود وبالتالي إلى حالته الغرويدية من جديد أي تصبيع شحنته الكهربائية إيجابية بعد أن كانت سلبية.

ما نقدم يتبيّن أنه يمكن إعطاء شحنة للمذيلة الغرويدية القلوب بحسب الوسط الموجودة فيه وبالتالي الاستفادة من هذه الشحنة سواء في ثبات هذه الجملة أو في زيادة خصائصها الكهاركية والتي يمكن لنا أن ندرسها بإحدى الطرق التالية:

أولاً- محلول الكهربائي Electro – Endosnose :

وتم به دراسة تحرك الطور السائل بالنسبة إلى الطور الصلب تحت تأثير حقل كهرباوي.

ثانياً- الرحلان الكهربائي Electrophorése :

ويدرس تحرك الطور الصلب بالنسبة إلى الطور السائل بفعل حقل كهربائي.

ثالثاً- كمون الانسياب Potentiel D'écoulement :

وهو قياس فرق الكمون الماصل من تحريك الطور السائل بالنسبة إلى الطور الصلب.

رابعاً - كمون الترسب أو كمون فوق التثليل:

Potentiel De Sedimentation Ou S'ultracentrifugation

ويقيس فرق الكمون الماصل عن رحيل الطور الصلب بالنسبة إلى الطور السائل.

وإن أهم هذه الطرائق من الوجهة الصيدلانية طريقة الرحلان الكهربائي وهي تدرس جملة وتفصيلاً في مباحث الكيمياء الحيوية.

Cinétique De La Fioculation

من كل ما سبق يتبين بأن ثبات الحاليل الغرويدية غير القلوب يعود بالدرجة الأولى إلى الشحنات الكهربائية التي تحملها مذيلاتها، هذه الشحنات التي تمثل حاجزاً لا بد من اجتيازه إذا ما أريد حوصلة الغرويد أو ترسيبة.

ولقد بين الباحث Smoluchy Sky كيفية حصول التحوصب بقوله أن المذيلات الساقحة في الطور الخارجي يحدث خلال تفوتتها فيه وحركتها أن تقارب بعضها إلى بعض تقارباً يكون في بعض الأحيان كافياً لحصول اصطدام مع تلاصق غير عكوس يؤدي إلى تجمعها وحوصلة الغرويد، فإذا فرضنا أنه توجد n مذيلة في وحدة الحجم داخل محلول غرويدي، فحسب ما ذكر سابقاً أن سرعة التحوصب هذه المذيلات أو تجمعها تتناسب مع عامل النفوذ D للمذيلات داخل الوسط المحيط بها ومع العدد n في الملل الواحد من الغرويد، وكذلك لنصف قطر التقارب R أي إلى المسافة بين مراكز مذيلتين يصبح بالنسبة إليها التجاذب دائماً وهذا طبعاً يفرض أن كل تقارب بين مذيلتين حتى المسافة R يؤدي إلى تجمعها والتصاقها وبالتالي إلى طرحهما من العدد

الأصلي n , مع الانتهاء إلى أن هذا الالتصاق يؤدي في الواقع لطرح مذيلة واحدة فقط لأن تجمع مذيلتين يؤدي إلى مذيلة جديدة وبحيث نحصل على واحدة بدءاً من إثنين:

فإذا اعتبرنا أن العدد الكلي للمذيلات هو n نجد:

$$-\frac{dn}{dt} = 4\pi DRn^2$$

وبالتكامل نتوصل إلى:

$$\frac{1}{n} = 4\pi DRT + K$$

ففي الزمن $T=0$ يكون عدد المذيلات هو n_0 وبما أن التحوضب هو تلاقي بين مذيلتين فهو يشابه في طبيعته حركة التفاعلات من الرتبة الثانية ويكون زمن نصف

$$T_{1/2} = \frac{1}{4\pi DRn_0}$$

التفاعل هو:

وهو الزمن اللازم حتى يصبح عدد المذيلات نصف قسمته الأصلية وذلك طبعاً

$$\text{يدل على أن } n = \frac{n_0}{2}$$

ويدعى زمن نصف التفاعل بزمن التحوضب وكما يبدو من العلاقة أن هذا الزمن يتاسب عكساً مع عدد المذيلات الابتدائية.

أما عامل النفوذ D Coefficient de Diffusion فيمكن حسابه من علاقة

أينشتاين Einstein التالية:

$$D = \frac{KT}{6\pi\eta a}$$

حيث a لزوجة الوسط و K نصف قطر المذيلات ويادخال قيمة D في علاقة زمن نصف التفاعل تصبح:

$$T^{\frac{1}{2}} = \frac{3\eta}{4Kt n_0}$$

وعلى سبيل المثال إذا كانت درجة الحرارة $C^{\circ} 25$ ((أي $T=298$)) واللزوجة

1 سنتي بواز يصبح زمن التحوضب:

$$T^{\frac{1}{2}} = \frac{2.10^{11}}{n_0}$$

فإذا كان عدد المذيلات بين $10^{11} - 10^9$ مذيلة بالمل يصبح هذا الزمن ثانية واحدة إلى دقة واحدة.

5-1-1-5- تجهيز المحاليل الغرويدية

تجهز المحاليل الغرويدية حسب نوعين رئيين من الطرق، تعتمد أولاهما على تجزيء الطور الأول تجزيئاً آلياً كبيراً حتى الحصول على دقائق لها أبعاد المذيلات الغرويدية، وتقوم الثانية على استعمال طرق فيزيائية أو كيميائية تحقق تكثيف الشوارد والجزيئات وتجمعها بشكل مذيلات غرويدية.

آ- طرق التجزيء Disperion

في هذا النوع من الطرق تصادف ثلاثة أنواع رئيسة هي:

أولاً: طرق التجزئة الميكانيكية التي تستخدم طواحين غرويدية خاصة. تتحقق الوصول بأبعد الدقائق الناتجة إلى حدود المذيلات الغرويدية، ونظراً لأنعدام الشحنات الكهربائية للمذيلات الحاصلة بهذه الطرق يكون ثبات المحاليل الغرويدية الناتجة عنها ضعيفاً نسبياً.

ثانياً: طرق التجزئة الكهربائية حيث يتم فيها تجزئة الطور المعدني داخل السائل يجعله قطباً من أقطاب قوس كهربائي وهي طريقة أوجدها Bredig فخلال حدوث

الشرارة الكهربائية يتحجّر المعدن دقائق لها أبعاد المذيلات الغرويدية ويتوزع داخل الطور السائل. ولقد أضاف الباحث Svedberg تحسينات على الطريقة الأصلية باستخدامه تياراً متناوياً بدلاً من التيار المستمر بتوتر عال فتحقق تجزئة الطور الصلب دون أن تحدث تحلالاً كهربائياً للسائل المخزأ، وأكثر ما تستخدم هذه الطريقة في الحصول على محليل غرويدية للمعادن القلوية في الأيتار أو البرهان.

ثالثاً: طرق الاهتزازات فوق الصوتية Ultra-Sons حيث تعطي هذه الطرق اهتزازات يتراوح عددها بين 20000 إلى 500000 دورة في الثانية مما يسمح بجعل معلق صلب محلولاً غرويدياً، كما تساعد على تحسين المحلول الغرويدية وزيادة ثباتها، ولقد خصصت حالياً لتهيئة المستحلبات.

بـ- طرق التكثيف: Condensation

لابد في هذه الطرق من البدء بتحضير محلول فوق مشبع من المادة المطلوبة مما يؤدي إلى تشكّل نوى بلوريّة في داخله تكثير وتأخذ أبعاد المذيلات الغرويدية وحاله فوق الاشباع هذه يحصل عليها بطرق عديدة مثل التفاعلات الكيميائية، التبريد، تغير pH ، تغيير الخل أو الطور السائل ... الخ.

إن أبعاد نوى البلورات المتشكلة تعتمد على طريقة تشكّلها وعلى سرعة هذا التشكّل، ولعل الحصول على بلورات صغيرة بقدر الامكاني يشكل ميزة كبيرة بسبب صعوبة ترسبيها وبالتالي ثبات محلول الغرويدي الحاصل ولكن تحقق هذه النقطة لابد لنا من اعتماد طريقة تؤدي إلى تشكيل عدد كبير من البلورات تكثير ببطء شديد مما يجعل أبعادها صغيرة ولا تتجاوز أبعاد المذيلات الغرويدية. ومن النواحي الواجب ملاحظتها عند تحقيق هذا التشكّل البلوري درجة فوق اشباع محلول، الحال الدقائق البلورية، وجود المواد الغريبة التي قد تعيق أو تمنع الحصول على بلورات كبيرة.

وعلى افتراض أن الخلال هذه الدقائق البللورية يكبر كلما ازدادات صغراً لابد إذن لمنع الخلاطها من تواجدها داخل محلول أكثر من فوق مشبع وفي هذه الحالة تصبح السرعة الابتدائية لتشكل هذه النوى البللورية متناسبة طرداً مع درجة إشباع محلول الأم وعكساً مع نسبة الخلاطها وهذا ما يترجمه قانون Von Weimarn التالي:

$$\frac{dn}{dt} = K \frac{C - Cs}{Cs}$$

حيث C هي تركيز محلول، Cs ، هي الخلالية المركب البللوري في لحظة التوازن.

إن $C - Cs$ هي درجة فوق الإشباع.
والنسبة $C - Cs/Cs$ هي درجة فوق الإشباع النوعي.

ومن أجل تحضير محلول غرويدي جيد التجزئ وعالي الثبات لابد أن تكون سرعة تشكيل النويات ودرجة فوق الإشباع عاليتين جداً لتحقيق ذلك تتبع شرطاً تكون معها C أي التركيز كبيراً و Cs إلى الانخلالية صغيرة جداً.

وعلى سبيل المثال نذكر أنه من الصعب الحصول على محلول غرويدي لكبريتات الباريوم داخل الماء وذلك لكبر الانخلالية لهذا المركب في حين أنها تتوصل إلى ذلك بانقصان الانخلالية عند استعمال مزيج الغرويدية.

إن الطرق المستخدمة في التكثيف تعتمد على العمليات التالية:
- خفض الانخلالية النوى المشكّلة كما في إضافة الماء على الحاليل الغولية للراتنجيات.

- الإرجاع: كما في إضافة الفورمول على محاليل كلورور الذهب مما يرسّب الذهب بصورة غرويدية.
- الأكسدة: مثل تحضير الكبريت الغروي بـدءاً من أكسدة كبريت الهيدروجين.
- الاماهة: ومثلها تحضير حلّات أو كسيد الحديد الغرويدية.
- التفاعل المضاعف: مثل تحضير المحاليل الغرويدية للكباريت المعدنية.
- التماثر Polymerisation كما في محاليل البولي ايتيله غليكول الغرويدية

6-1-1-6- فصل الفرويدات وتنقيتها

آ- التحال والتحال الكهربائي: Dialyse Et Electrodialyse

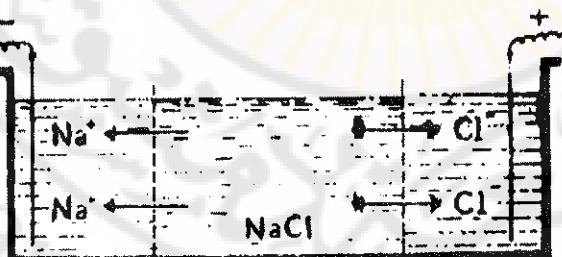
يستخدم التحال بقصد تنقية الفرويدات مما يكون معها من شوارد أو جزيئات منحلة يمكنها أن تلعب دوراً في قلة ثباتها أو تحوصبها وتخرّها.

والتحال كما هو معلوم يتم بوضع المادة الغرويدية داخل وعاء مغلق من نهايتيه بغشاء نصفي النفاذ يسمح بمرور الشوارد والجزيئات ويحجز المذيلات الغرويدية، يغطّس هذا الوعاء داخل وعاء آخر يحتوي عادة على الماء المقطّر فيسبب اختلاف الضغط الخلوي بين داخل الوعاء وخارجه يتم بجعل الحلول Osmose وعبر مسام الغشاء نصفي النفاذ نزوح الشوارد والجزيئات من الداخل إلى الخارج وتغيير محلّي الخارجي مرات عديدة يمكننا أن نتواصل إلى تخلص محلول الغرويدى نهائياً من كل الشوائب الموجودة فيه. كما أن هذا التغيير يؤدي إلى تسريع عملية التحال وذلك بإيجاد فرق في الضغط الخلوي كبير دوماً بين داخل الوعاء والوسط الخارجي.

لقد اكتشف التحال العادي من قبل توماس غراهام في عام 1861 ونظراً لبطء عملياته يسرع باستخدام التحال الكهربائي.

لقد قام العالمان Morce Et Pierce في عام 1903 بتطبيق فرق كمون قدره (500) فولت على محلول من الجеле لاتين Gelatine محدود بغضائين من الرق وذلك لتسريع فصل الشوائب الشاردية التي ترافقه وقام بعدهما الباحثان Tribot Et Chretien باستعمال الطريقة السابقة نفسها لتخلص حلة هيدروكسيد الخديس الغرويدية من شوائب الكلورور المصاحبة لها ثم توالت بعد ذلك الابحاث إلى أن أخذ التحال الكهربائي الصورة التي وصل إليها في يومنا الحاضر.

تتألف الخلة الكهربائية من وعاء له ثلاثة أقسام يفصل فيما بينها أغشية نصفية النفوذ يوضع في القسمين الخارجيين الأقطاب المختلفة مما يولد لنا حجيرة مهبطية وحجيرة مصدبية، كما تتوضع المادة الغرويدية في القسم الأوسط من الخلة. وبسامرار التيار الكهربائي يتم تحت تأثيره نزوح الشوارد حسب شحناها من القسم الأوسط إلى جهة الحجيرات المصدبية والمهبطية مما يؤدي إلى تخلص محلول الغرويدي وبسرعة من جميع هذه الشوارد.



الشكل (3-6) عملية كهربائية

تم بوساطة التحال الكهربائي تنقية الكثير من المواد والسوائل الحيوية ذات الأهمية الكبيرة مثل المصل Serum والكريونيات Globulines وحلالات الانسولين والخماير المختلفة. كما يستخدم مخبريا في عزل السموم من احتشاء المتس溟ين ها وكذلك في استخلاص القلويدات من المساحيق النباتية .. وغير ذلك.

بـ- فوق الترشيح وفوق الترشيع الكهربائي

Ultrafiltration Et Electroultrafiltration

إن مرور السائل ما بين المذيلات عبر الأغشية نصفية النفود يمكن أن يسرع بتطبيق ضغوط مختلفة على جانب هذه الأغشية وتدعى هذه الظاهرة بفوق الترشيع حيث يتم فيها عزل السائل الخارجي مع الشوارد الموجودة فيه علاً قد يكون كاملاً في بعض الأحيان، ويتألف الجهاز المستعمل في هذه العملية من قمع مزود بقرص من الخارج المسامي يسكن عليه قبل العمل محلول من التروسللوز Nitrocellulose في محل عضوي وبعد تبخر هذا محل تبقى رقيقة من التروسللوز تلعب دور الغشاء نصفية النفود. ويطبق فوق القمع ضغط مناسب أو يحدث حدب وخلاء من طرفه الآخر فيمر السائل بين المذيلات بسرعة ونحصل أما على تركيز للحملة الغرويدية أو على فصل كامل لها.

أن فوق الترشيع الكهربائي يجمع بأن واحد فوائد فوق الترشيع مع ميزات التحال الكهربائي وبذلك تجتمع اسرع الطرق في فصل كل ما هو بتناس الغرويدات من متخلكلبات وغير متخلكلبات.

جـ- الابانة الكهربية Electrodécantation

عندما نقوم بعملية التحال الكهربائي دون أن نحرك محتوى القسم الأوسط من الخلة نلاحظ بأن جزءاً من المذيلات الغرويدية يتراكم داخل الطرف السفلي لهذا

القسم والجزء الآخر منها يتراكم في طرفه العلوي وهذه الحركة تحدث اختلافاً في الكثافة داخل المحلول الغرويدي وإن سبب هذا التوضع هو الحقل الكهربائي المطبق حيث تأخذ المذيلات ذات الشحنة المواقفة للقطب الموجب شحنتها لشحنة القطب السالب بالتزوج أيضاً جهة هذا القطب والتراكم على بعض الغشاء القريب منه وبسبب اختلاف الكثافة بين المذيلات والسائل يتوضع بعض هذه المذيلات في القسم العلوي من الحجيرة الوسطى وبعضها في قسمها السفلي.

إن الابانة الكهربائية تستخدم بالوقت نفسه ظواهر التحال الكهربائي مع حادثة الرحلان الكهربائي مما يجعلها طريقة قيمة جداً في دراسة أجزاء الروتينات المختلفة.

د- الأغشية نصفية النفود **Les Membranes Semi – Permeables**

تتوفر في الأسواق التجارية أنماط متعددة للأغشية نصفية النفود ولكن أكثرها استعمالاً في التحال والتحال الكهربائي هي أغشية السلوز والرق والسللووفان.

هذه الأغشية اصطفائية معينة بمعنى أنها تسمح ب penetration الشارجبيات أكثر من نفوذيتها للشارسبيات أو على العكس من ذلك، فإننا استعملنا في حالة التحال الكهربائي للشارسبيات أو على العكس من ذلك، فإننا استعملنا في حالة التحال الكهربائي أغشية ذات اصطفائية شارجبية مثل الرق والسللووفان بحد بأن الشارجبيات تنفذ من الوسط بأسرع مما تنفذ شارسبياته مما يولد فيه حموضة معينة أما الأغشية المعاكسة لما ذكر أي الموجة فإنها تؤدي إلى حصول الحالة المعاكسة تماماً

ومن الممكن تحضير أغشية مذبذبة **Amphotères** أي من مواد يمكن أن تأخذ شحنة كهربائية مختلفة بحسب درجة حموضة الوسط الموجودة فيه ومثالها الجه لاتسين الذي يأخذ شحنة موجبة في الأوساط خفيفة الحموضة وشحنة سالبة في الأوساط القلوية. تحضر أغشية الجه لاتين بخطopus أوراق ترشيح وأثمان رقم (1) N Watmann .

١ في محلول دافع من الجه لاتين نسبته 10% لمدة دقائق تخرج بعدها وتعصر ثم تصلب بخطتها عدة ساعات في محلول من الفورمول بنسبة 4% وتغسل عدة مرات بالماء وتجفف.

وكما رأينا سابقاً يستعمل في عمليات فوق الترشيح أغشية من الكولوديون Collodion تحضر بسكب محلول اثيري للتروروسللوز فوق دعامة القمع الصلبة بعد حفاف المخل العضوي تغسل بالماء وتستعمل. ويتراوح سمك هذه الأغشية بين (50) انغستروما و (3) ميكرونات.

ويلحأ لإعطاء الأغشية نصفية النفوذ المختصرة بالطرق السابقة نوعاً من القوة والمقاومة إضافة مواد مسامية مسحوقة ناعمة مثل مسحوق البورسلان والكاولن Kaolin والغضار إلى تركيبها.

تحديد أقطار مسام الأغشية نصفية النفوذ:

توجد عدة طرق نتمكن بواسطتها من تحديد أقطار مسام هذه الأغشية وذلك بفرض أن هذه المسام لها شكل قبيبات شعرية مصطفة بعضها بجوار بعض على سطح النساء نصفي النفوذ. تقدر أقطار هذه المسام بالمليلي ميكرون ويجب أن تستعمل الطرق التي سنذكرها فيما يلي كل بحسب نوع النساء المدروساً.

طريقة قانون بوازوبي Poiseuille المعتمد في حساب لزوجة السوائل لدى اختيارها لأنابيب الشعرية.

طريقة الضغط الحدي Pression limite والتي تعتمد على قانون جورن Jurin المستخدم في تحديد التوتر السطحي للسوائل النقية لدى ارتفاعها داخل الأنابيب الشعرية.

طريقة تعتمد على استخدام فوق الترشيح للحالات غرويدية معلومة أقطار المذيلات فبحسب مرور هذه المذيلات أو احتجازها يمكن أن تحدد أقطار المسام التي سمحت لها بالتفوذ.

الحالة الفيزيائية للأغشية نصفية التفوذ:

لقد لوحظ خلال التجارب التي أجريت على هذه الأغشية ظواهر شاذة أو غريبة، فمثلاً إذ غشاء تصل أقطار مسامه بين 100-230 ميلي ميكرون يوقف بسهولة المذيلات الدقيقة التي أقطارها بين 300-500 ميلي ميكرون وهذا أمر طبيعي ولكن ما هو غير طبيعي هو أن هذه الأغشية نفسها تستطيع أن توقف مذيلات الذهب الغروي والتي لا تتجاوز قطرها 80 ميلي ميكرون والظاهرة المعاكسة لذلك معروفة أيضاً إذ نجد أن غشاء من السليوز قطره مسامه لا تتجاوز 75 ميلي ميكرون، يسمح بمرور مذيلات من الذهب الغروي قطرها تصل حتى 401 ميللي ميكرون، كما ولاحظ علماء الجراثيم بأن مراشحهم قد تمر في بعض الأحيان جراثيم قطرها أكبر من قطر مسام هذه المراشح.

إن تفسير ما ذكر سابقاً يتم ضمن حدود بقبول حدوث امتراز على سطح الغشاء لمواد من محلول الغرويدي تساعد على تغيير نفوذية هذا الغشاء.

ومن الممكن أن تخلص من هذه الظواهر إما بترشيع مادة على الغشاء تمتز أكثر من الغرويد وذلك قبل البدء بترشيع محلول الغرويدي أو حتى بترشيع الغرويد فترة طويلة قبل البدء بجمع السائل المرتشع مما يؤدي في كلتا الحالتين إلى تشعّب سطح الغشاء ووصوله إلى حالة توازن وبالتالي إلى قيامه بدوره بشكل منتظم وثابت.

إن الحالة الفيزيائية لهذه الأغشية مهمة جداً في حسن سير العمليات المطبقة عليها وأن وجود المواد الغريبة بتماس هذه الأغشية قد يغير تماماً من نفوذها وأقرب

مثال في هذا الصدد هو أن غشاء غير نفوذ لمحاليل الذهب الغرويدية يصبح نفوذاً لها إذا ما عوّل ب محلول من الجه لاتين.

ومن الأمور الهمة أيضاً في حالة الأغشية نذكر شحنة الطبقة السطحية وبما أن حدوث الامتزاز عليها يؤدي إلى اختلاف تركيز الشوارد من سطح الغشاء نحو مركز محلول وبما أن هذا الامتزاز هو امتزاز اصطدامائي فإن الشوارد غير المترتبة تعانى وضعاً مخالفأً لما ذكر أى تركيزاً متزايداً من داخل محلول حق سطح الغشاء، كل ذلك يولد فرقاً في الكمون بين السطح والمركز يلعب دوراً هاماً جداً في حسن عمل هذه الأغشية، وحسب سبك هذه الشحنات وقوتها تستطيع أن تجذب إليها أو تدفع عنها الشوارد والمذيلات المشحونة بشحنات وقوتها موافقة أو $\frac{1}{2}$ إلى $\frac{1}{3}$ بحسب الحالة مما يفسر كثيراً بنفوذية الغشاء، وعلى سبيل المثال فإن إبراد ذات الشحنة الموافقة لشحنة سطح الغشاء تم بسرعة أكثر بكثير مما تم به المذيلات المشحونة بشحنة مخالفة حتى ولو كان قطرها أكبر من قطر مسام الغشاء وذلك لأن التجاذب الكهربائي الحادث في هذه الحالة يساعد على إحداث النفوذية وكأنه أدى إلى تكبير مسام الغشاء نصفياً النفوذ.

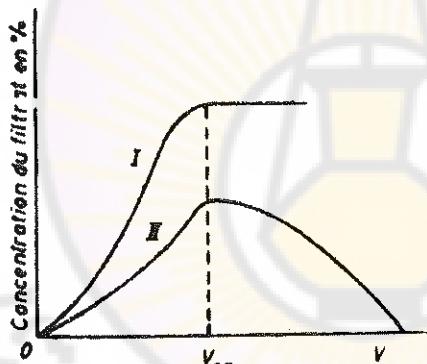
ترشيح الحالات الغرويدية عبر الأشعة نصفية النفوذ

لابد من اعتبار ثلاثة عوامل رئيسة عند ترشيح الحالات الغرويدية عبر الأغشية نصفية التفود، وهذه العوامل هي:

- ١ - التفاعل الممكن بين القسم الفعال من الغشاء والسائل المخزي.
- ٢ - التوازن بين مادة الغشاء ومذيلات الطور المخزاً حيث من الممكن حصول امتزاز لهذه المذيلات على سطح الغشاء مودياً إلى تناقص قطراته وبالتالي تغير حالة قسمه السطحي.

٣- التوازن الداخلي لمكونات المحلول الغرويدي والتي يمكن أن تبدل خلال عملية الترشيح مما يؤثر على سير هذه العملية وقد يغير من سرعتها وفعاليتها وقابليتها بصورة كبيرة.

إن عملية ترشيح المحاليل الغرويدية المولفة من مذيلات متعددة الأقطار تمر بـ مراحلتين يكون أولاهما تركيز الرشاحة بالمذيلات أكبر من تركيز المحلول الأصلي. ويأخذ هذا التركيز بالتراءد إلى أن يصل إلى قمة عظمى يدعى فيها حجم السائل المرشح بالحجم المخرج. وفي المرحلة الثانية والتي تعقب الحجم المخرج يأخذ تركيز المذيلات في الانخفاض إلى أن يصل إلى قيمة دنيا تناسب مع احتجاز غالبية هذه المذيلات بوساطة الفضاء المرشح. كما في الخط (2).



(4-6)

يحدث في بدايتها امتصاص للمذيلات على سطح الفضاء مما يجعل تركيز الرشاحة أقل من تركيز المحلول الأصلي ولكن بعد الوصول إلى الحجم المخرج يصبح تركيز الرشاحة معادلاً لتركيز المحلول الأصلي. كما في الخط (1).

ومن الممكن عند حصول انسداد تدريجي بمسام الغشاء أن تصل إلى درجة يصبح معها السائل حالياً تماماً من المذيلات ونكون قد عزلنا هذه الأخيرة عزلاً تماماً.

إن تطبيق ضغط معين فوق سطح الغشاء يؤدي إلى تسريع الترشيح والوصول إلى الحجم بسرعة أكبر ولكن كل ذلك يخضع إلى طبيعة الغرويد وتركيزه بمذيلاته بالإضافة إلى نوع الغشاء المستعمل.

6-2-2- الغرويدات القلوب أو الجاذبة

Colloides Reversibles Ou Lyophiles

6-2-1- صفتتها العامة

لا يتالف الطور الجزء في الغرويدات القلوب من تجمع جزيئات عادلة الحجم والابعاد، إنما من تجمع جزيئات كبار أو ضخام لمواد عضوية طبيعية أو متماثرات اصطناعية. وإن أهم ما يفرق الغرويدات القلوب هو قلة حساسيتها على المتحركات وهذا يعكس حالة الغرويدات غير القلوب والتي رأينا إمكانية حوصلتها بسهولة بإضافة الشوارد المضادة لحاليلها، وهذا يوضح كيف أن إضافة كميات كبيرة من محلول كلورور الباريوم فوق محلول غرويدي للصمغ لا تؤدي إلى آية ترسب أو تحوصلب لهذا الغرويد.

إن الغرويدات القلوب عديمة اللون غالباً ولا تبدي حادثة تسدال إلا بصورة ضعيفة جداً وبحيث أنه لا يمكن قياس الضوء المنثر عنها إلا بطرق كهراضوئية حساسة.

تحمل مذيلات الغرويدات القلوب شحنة كهربائية، وذلك كمثيلتها مذيلات الغرويدات غير القلوب، مما يمنحها القدرة على التوجّه إذا خضعت لتأثيرات حقل كهربائي، ولكن ظاهرة الرحلان الكهربائي هذه تصادف هنا بصعوبة أكبر بكثير مما

تصادف به في حالة الغرويدات غير القلوب، وإن هذه الشحنة التي تحملها الغرويدات القلوب لا تعود إلى الشوارد الممتدة على سطح مذيلاتها وإنما إلى تشرد المجموعات الوظيفية للجزئيات الضخام المؤلفة لهذه المذيلات مثلمجموعات الهيدروكسيل وغيرها. ولهذا تختلف شحناتها بحسب طبيعة التشرد الذي تعانيه وتبعاً للوسط الموجودة فيه.

إن ثبات الغرويدات القلوب يعود لعاملين أو هما هو شحنة الجزيئات الضخام الكهربائية وثانيهما هو إماهة هذه الجزيئات ولا بد من الانتباه إلى تعديل هذين العاملين أو حذفهما أو الإقلال من تأثيرهما عندما يراد ترسيب هذه الغرويدات أو حوصلتها. فمثلاً إذا أريد حوصلة غرويد قلوب يعمد أولاً لتعديل شحنة مذيلاته وبعدها يضاف محل عضوي يعمل إلى إقلال إماهة هذه المذيلات كما أن تخفيف الغرويدات القلوب يجعلها حساسة جداً على فعل المتحركات.

6-2-2-2- لزوجة الغرويدات القلوب

إن لزوجة الغرويدات القلوب أكبر بكثير من لزوجة الغرويدات غير القلوب وسبب ذلك هو إماهة الجزيئات الضخام وكبير حجمها بالإضافة إلى بنية هذه الجزيئات وطبيعتها.

إن الاختكاك الداخلي ومقاومة الانسياب في الحاليل الغرويدية هو ظاهرة أكثر تعقيداً بكثير مما رأينا في حالة الحاليل العادية وطبعاً ترتبط هنا عمليات الاختكاك ارتباطاً وثيقاً بشكل الجزيئات الضخام السابقة في الطور السائل وحجمها.

ولقد درس آينشتاين Einstein لزوجة هذه الحاليل وبين أنها تعود إلى الاختكاك الداخلي لكريات المذيلات عندما يتلق بعضها على بعض كما تعود إلى انسياب السائل حول هذه المذيلات، كما أنه حسب هذه اللزوجة بالعلاقة التالية:

$$\eta_s = \eta_0(1 + KX)$$

حيث $\eta_s = \eta_0$ هي لزوجة المطلق الغرويدي.

η_0 لزوجة محل النقي التي تسبح فيه المذيلات.

X حجم المذيلات الكلي الموزعة في وحدة الحجم (ضخامة المذيلات).

و K ثابت تتراوح قيمته بين 4.5-2.5.

ولاتكون علاقة آينشتاين المذكورة صحيحة إلا إذا توافرت لها الشروط التالية:

- يجب أن تكون المذيلات الجرأة كروية الشكل ذات أبعاد كبيرة بالنسبة إلى أبعاد جزيئات السائل وأقل بكثير من أبعاد الجهاز المستخدم (مثل قطر الانبوب الشعري المعتمد في حساب اللزوجة).

- يجب أن تكون كرات المذيلات منتظمة الحبيط وقابلة للابتلال جيداً بالطور السائل ولا تترسب بسرعة مع الزمن.

- يجب أن يتم الانسياب داخل الانابيب الشعرية المستخدمة بانتظام ودون أية تيارات في الجريان.

- فإذا افترضنا قيمة $K = 2.5$ نجد:

$$\eta_s = \eta_0 = (1 + 2.5X)$$

$$\frac{\eta_s}{\eta_0} = (1 + 2.5X)$$

ومنه :

$$\frac{\eta_s}{\eta_0} - 1 = \frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$$

إن النسبة η_s/η_0 هي اللزوجة النسبية للمذيلات بالنسبة إلى المخل الذي تسبح فيه. ويرمز لها η_s في حين أن النسبة $\eta_s/\eta_0 - \eta_0/\eta_0$ تدعى باللزوجة النوعية ويرمز لها η_{SP} . فإذا احتوت الجملة الغرويدية على حجم واحد للمذيلات لكل 1000 منها كانت $X = 0.001$ ويكون عندها:

$$\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0} = 0.0025$$

وهذا يعني أنه من أجل حجم 0.001 من المذيلات تزداد لزوجة الطور المخزيء بنسبة 2.5 بالالف وهذا الرقم الذي حصلنا عليه 0.0025 يدعى بعدد اللزوجة ويرمز له بالحرف Z Nombre de Viscosite Z ويعد مميزاً للمذيلات الغرويدية الكروية التي يمثلها.

لقد حققت علاقة آينشتاين على الحالات الغرويدية الممدة للكبريت والصموغ والراتنجيات وتبين بأنه عند زيادة تركيز هذه الحالات تتزايد تركيز الانحرافات عن انطباق هذه العلاقة انتظاماً كلياً. وتبقى فعاليتها لحدود من التركيز لا تتجاوز 20-50 غ/التر.

كما وضعت علاقات تجريبية أخرى لتصحيح أخطاء علاقة آينشتاين والعودة بها إلى الانطباقية الكلية عند ارتفاع تركيز الجمل الغرويدية. وتبدى كل واحدة من هذه العلاقات صحة في المجال والحدود المطبقة فيها.

من المفيد بأن نذكر وجود بنية مسامية للمذيلات الغرويدية الحافة مما يؤدي إلى انفاسها عند امامتها وبالتالي كبر حجم هذه المذيلات ومن ثم تغير الضخامة X مما يؤدي إلى تغير اللزوجة تغيراً كبيراً.

وخلاله لما ذكر نبين أن لزوجة الغرويدات التي لا تعانى مذيلاتها امامه ما وذات الشكل الكروي الجيد ضعيفة نسبياً وتزداد طرداً بازدياد تركيز هذه الحاليل مذيلاتها. وفي حدود التراكيز الضعيفة تكون اللزوجة مستقلة عن أبعاد المذيلات.

كما يوجد عامل آخر يؤثر في لزوجة الغرويدات هو شحنة المذيلات الكهربائية وبحيث أن قوى التناحر بين هذه المذيلات تؤدي إلى زيادة قوى الاحتراك وبالتالي رفع قيمة اللزوجة، وإن كل تغير في قيمة هذه الشحنة يغير معه تغيراً في قيمة اللزوجة. فمثلاً أن لزوجة هلامة النشا تنخفض كثيراً بإضافة المتحلكلات وما سبب ذلك إلا تعديل شحنة المذيلات الكهربائية بهذه الشوارد ونقص قوى الاحتراك بين المذيلات.

إن كل ما ذكر آنفأ على المذيلات كروية الشكل فما هو حال الغرويدات التي تتالف مذيلاتها من مذيلات مسطحة أو عضوية وكيف تكون لزوجة مثل هذه الحاليل الغرويدية.

تدل التجارب المخراة في هذا المجال على أنه في هذه الاحوال نحصل أولاً على رقم لزوجة مرتفع يتراوح بين 0.5-5 وهو أكبر بكثير من الأرقام التي تشاهد في حالة الغرويدات ذات المذيلات الكروية والتي يتراوح فيه رقم اللزوجة بين 0.002-0.02 .

وكمثال على هذه الحاليل الغرويدية نذكر حاليل خامس أوكسيد الفاناديوم، الاستيرات السليوزية، الكاوتشوك، الروتينات والعديد من المتماثرات.

إن الهملامات Gels تتالف من مذيلات متباولة تتحدد فيما بينها بعض الشروط مولفة شبكة تخمس في عيونها السائل الخارجي وهي بذلك تملك لزوجة عالية جداً ولا بد من قياس لزوجتها وهي حارة نسبياً وقبل حدوث هلمتها الكامل.

وقطعاً أن لزوجة مثل هذه المذيلات المتباولة تعود إلى الشكل العام للمذيلة ولأبعادها ثم إلى الشحنات الكهربائية التي تحملها، وهناك حالات أكثر تعقيداً من ذلك

نصادفها في الغرويدات التي تكون مذيلاتها ذات بنية وشكل خطي متشعب يؤثر كثيراً على حركة هذه المذيلات ويرفع وبالتالي لزوجتها بشكل واضح. هذان النوعان من المذيلات لا يشكلان سوائل نيوتونية أي لا تزداد سرعة انسياهاماً من الانانبيب الشعرية طرداً مع ازدياد الضغط المطبق عليها في حين أن المذيلات كروية الشكل يمكن عددها سوائل نيوتونية صحيحة.

RELARCAGE 3-2-1-6- ترسيب الجمل الغرويدية القلوب بال محلكلبات

تستعمل عادة في ترسيب الغرويدات القلوب الم محلكلبات التالية لأنها تعطى أفضل النتائج: كبريتات الأمونيون، كبريتات المغنيزوم، كلورور الصوديوم. وهي تضاف إلى هذه الجمل بكميات كبيرة وأكبر بكثير مما يستعمل عادة مع الغرويدات غير القلوب، ولعل السبب في ذلك هو الحاجة في البدء لمقدار صغير منها لتعديل الشحنات الكهربائية ثم استخدام المقدار الكبير المتبقى في اقلال إماهة مذيلات هذه الجمل وبالتالي تحقيق ترسيبها.

إذا أضفنا محلول من الأغار نفس حجمه من محلول كلورور المغزيوم المشبع تنصص لزوجته ولكنه لا يتحوصل في حين أنها إذا استبدلنا بكلورور المغنيزوم المستعمل كبريتات المغنيزوم والكمية السابقة نفسها حصلنا على ترسب الغرويد وحوصلته مما يسمح على التأكيد بأن شوارد المغنيزوم تقوم بتعديل شحنات الغرويد الكهربائية في حين تعمل شوارد الكبريتات على إنقاذه إماهة مذيلات هذا الغرويد.

إن ما سبق يدل على أن ترسيب الغرويدات القلوب بال محلكلبات يشارك فيه بآن واحد شاربياتها وشارجياتها مع ملاحظة القوة الاتحادية للمعدن، فإذا وجدت العناصر التالية شكل كبريتات فإن فعلها المرسب يتزايد على الصورة التالية،





أما الشارسيات فإذا وجدت على شكل ملح صودي تتسلسل على النحو

التالي:



وطبعاً إن هذا التسلسل يتبع أيضاً نوع الغرويد وطبيعته وإشارته الكهربائية.

إن البروتينات المذبذبة تتعكس شحنتها بحسب ماتكون في بيئة قلوية أم في بيئة حامضة ففي البيئة الحامضة تكون إيجابية الشحنة وينطبق عليها التسلسل آنف الذكر أما في البيئة القلوية الخفيفة وفي pH أكتر قيلاً من نقطة تعادلها الكهربائية.

فالترتيب السابق ينعكس تماماً.

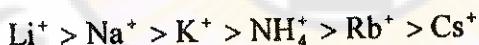
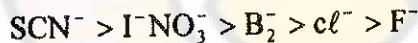
ونشير إلى وجود فعل تعاكسي لبعض الأملاح عندما تمرج بعضها مع بعض وهذا الفعل التعاكسي يؤدي إلى انفاس تأثيرها كثيراً وأقرب مثال يذكر في هذا الصدد هو أن مزيج يودور الصوديوم كل وكبريتات الصوديوم قدرته المرسبة أقل بكثير من قدرة كل من يودور الصوديوم وكبريتات الصوديوم على حدة، كما أن بعض الكهرليات أو المتخلكلبات فعلاً اصطفائياً نحو غرويد معين فهي ترسب هذا الغرويد بشكل جيد ولا ترسب غيره مثل شوارد السلفوسيلانور التي ترسب جملة النشار الغرويدية وعماليل يودور الكالسيوم والسترونسيوم والليتيوم المركزة التي ترسب محليل السللوز.

إن عملية ترسيب الغرويدات القلوب بالمتخلكلبات تمثل طريقة جيدة لفصل مكونات البروتينات الطبيعية بعضها عن بعض، فمثلاً إن المحلول المشبع من كلورور الصوديوم أو كبريتات المغذروم أو المحلول نصف المشبع من كبريتات الأمونيوم يستطيع ترسيب كريونيات Globulines مصل الدم وحده فقط في حين تبقى الالبومينات

منحلة دون أي ترسب. وإذا أريد ترسيب هذه الأخيرة لا بد أن نشبع المحلول بكبريتات الأمونيوم.

إن ترسيب الجبنين Caseine من محليله الغرويدية يبين بأن هذا الترسب يتم بإفلال المخلالية الجبنين وبالتالي حصول التحوضب، فالمعروف بأن الجبنين هو غرويد يتمتع بصفات نفورية كبيرة وفي نقطة تعادله الكهربائي تقل إمامته وتضعف شحنته الكهربائية. فاقلال الإمامة وبالتالي الانحلال في نقطة التعادل الكهربائي يؤدي إلى ترسيب الجبنين من محلوله. وإذا أريد ثبيت محليله لا بد من الانتقال إلى بيئة واضحة الحموضة أو شديدة القلوية لاحداث تشدّد كاف في المجموعات الوظيفية. يخلق شحنات تلعب دورها في هذا الثبات.

إن الفعل المذيب للكهربائيات على الغرويدات القلوب يؤدي في الغالب إلى خلق شحنات كهربائية جديدة فإذا أضفنا على محلول الجبنين في نقطة اعتداله الكهربائي شاردة البوتاسيوم اكتسب شحنة سلبية تتبع الجدول التالي في قوتها،



ولهذا لا بد من الانتباه في مثل هذه الغرويدات إلى نسبة تركيزها بالأملالع عند دراسة شحناتها.

ما سبق ذكره يتبيّن لنا بأن ظاهرة ترسيب الغرويدات القلوب يلزم لاحداثها إضافة تركيز ملحى مرتفع. كما رأينا فعل بعض الأملالع المعتدلة على زيادة المخلالية بعض الغرويدات مثل الروتينات، ولقد قام العالم كوهن COHN بوضع علاقة

تستخدم لبيان فعل الاملاح المعتدلة على انحلالية البروتينات بصورة خاصة هذه العلاقة هي:

$$\log \frac{S}{S_0} = Z_1 \cdot Z_2 \frac{0.5\sqrt{\mu}}{1+b\sqrt{\mu}} - K's\mu$$

حيث: S انحلالية البروتين داخل محلول الملح.

S_0 انحلالية البروتين داخل محلول غير الملح.

Z_1, Z_2 القوى الاتحادية لشوارد البروتين.

μ القوة الشاردية للمحلول.

B ثابت خاص.

$K's$ ثابت الترسب بالمتخلّبات.

وفي التراكيز الكبيرة يصبح القسم الأيمن من العلاقة ثابتاً وتشكل العلاقة الشكل المبسط التالي:

$$\log S = \log S_0 + K - K's\mu$$

أو،

$$\log S = B - K's$$

حيث B ثابت يتغير بتغير الحرارة والـ pH في حين أن $K's$ ثابت الترسب بالمتخلّبات مميز للحملة المدرّسة ومستقل تماماً عن الـ pH وعن درجة الحرارة. ويفيد في تحديد ذاتية البروتينات في محلول ذي قوة شاردية محددة.

٦-١-٢-٤- الفعل الحافظ للغرويدات القلوب

لقد كان الباحث Zsigmondi أول من لاحظ الفعل الحافظ Efet protecteur للغرويدات القلوب ضد تحرصب الغرويدات غير القلوب بالمتخلبات. ويفسر هذا الفعل الحافظ المساعد على ثبات الغرويدات غير القلوب بتأثر مذيلات الغرويد غير القلوب بطبقة من الغرويد القلوب تكتسبها صفات الغرويد القلوب التي أهمها مقاومته لفعل المتخلبات.

ولقد أجريت تجارب في هذا الصدد على محلول غرويدي من الزجاج أضيف إليه محلول من الجه لاتين وتبين بأنه في نقطة التعادل الكهربائي للجه لاتين أي pH 4.7 تتعذر تماماً حركة المذيلات وتفقد شحنتها وبالتالي حركتها في الرحلان الكهربائي.

أما إذا عملنا في درجات من pH أخفض أو أعلى من 4.7 نلاحظ عودة حركة المذيلات الزجاج قد غلفت تماماً بالجه لاتين وأصبح المحلول وكأنه محلول غرويدي جه لاتين.

وإن تغليف الغرويد هذا يتعلق بأن واحد بطبيعة الغرويدات المتزجة وكذلك بقدرة المذيلات الغرويدية غير القلوب على امتصاص مذيلات الغرويد القلوب.

غالبية المحاليل الغرويدية الصيدلانية مثل محلول الكولارغول Collargol أو الفضة الغروية ومحاليل مركيبات البزموت الغرويدية كلها تثبت بإضافة الغرويدات القلوب إليها. ومن المركيبات الغرويدية الحافظة نذكر الجه لاتين، الصموغ، البتينات Polyviny Pectines والتماثرات العالية الاصطناعية مثل البولي فينيل بيروليدون Pyrrolidone.

ولقد أثبتت الابحاث المخراة في المخبر الإلكتروني على مذيلات الذهب المثبتة بالغرويدات القلوب بأن هذا الغرويد يلعب دوراً عازلاً للمذيلات مما يمنع تجمعها

وتحوّلها. كما يمكن بفضل هذا المهمّر رؤية حماية الغرويدات غير القلوب بالغرويدات القلوب سواء بتغليف المذيلات أو بعزلها عن بعضها بعد ضمّها إلى الغرويد القلوب.

ونضيف في الختام إلى أنه من الممكّن حوصلة وترسيب بعض الغرويدات متعاكسة الشحنة الكهربائية عند مزجها معاً كما في مزج محلول النشا مع محلول أوكسيد الحديد الغرويدي ويكون هذا الترسب أكثر كثافة كلما كان التعديل الكهربائي تاماً.

COACERVATION 5-2-1-6

يعني التخثر التشاركي أو ما يدعى بـ Coacervation ترسب الغرويدات القلوب سواء بمزجها مع غرويدات قلوب أخرى معاكسة لها بالشحنة الكهربائية أو بإضافة محل عضوي فوق الغرويد القلوب وفي جميع هذه الحالات ينفصل بعد ترسب الغرويد سائل ذو صفات معينة.

ولقد لاحظ هذه الظاهرة الباحث Bungenberf واقتصر تفسيرها وجود طبقتين مائيتين حول المذيلة الغرويدية الحاذبة، الأولى منها قريبة من مركز المذيلة وهي متجمعة كثيفة والثانية قليلة الكثافة وتنشر مبتعدة عن مركز المذيلة. ففي الطبقة الكثيفة الأولى تتوارد مزدوجات الماء القطبية بشكل مرتب وموحد فإذا اقتربت المذيلات بعضها من بعض كان هذا الاقتراب محدوداً بهذه المزدوجات. وبشكل إذا حصل معه ترسب ما انفصل سائل مائي من الغرويد وبقيت المذيلات مع الطبقة المائية المحيطة بها ولم تنفصل السوائل انفصلاً كاملاً.

إن محاليل الصمغ العربي والجلـه لـatin تقدم مثالاً جيداً على هذه الظاهرة، فالجلـه لـatin يكون مشحوناً بشحنة موجبة في pH أقل من 4.7 في حين أن الصمغ العربي يحمل

شحنة سلبية لا تتغير، فإذا درسنا تغير الزوجة عند مزج محليل هذين الغرويدين بتراكيز مختلفة منها وبدرجات من pH متغيرة وأعلى من 4.7 نحصل على قيم جماعية لهذه الزوجة مما يدل على عدم حدوث تغير يذكر في المزيج. أما إذا عملنا في حدود من pH دون 4.7 يأخذ سخط الزوجة قيمة دنيا وينفصل من المزيج قطرات غنية بالغرويد تعطر الوسط ويمكن أن تحقق الانفصال الكامل بإضافة الغول أو الخلون أو حتى التسخين لدرجة 40°C ، عند تمام الانفصال ينحد سائلين متميزين، الأول غني بالمادة الغرويدية والثاني غني بالسائل الخارجي وفي الطبقة الغرويدية تحتفظ مذيلات كل غرويد هويتها ولكن يصعب تمييز احدهما من الآخر.

يمكن عكس ظاهرة التخثر هذه بإضافة متخلكلبات تعمل على تعديل فعل الشوارد المعاكسة. كما يمكن عد هذه الظاهرة وكأنها حالة وسطى بين الحالة الغرويدية الحقة وحالة الترسب والتحوّل الكامل وذلك بسبب احتواء المذيلات عند تنشرها على نسبة من السائل ما بين المذيلات.

وتحتاج عدة أنواع من التخثر:

أولاً: التخثر البسيط

وفيه يتم التخثر بتزع ماء الغرويد القلوب بفعل جسم كهربائي وبوجود محل عضوي (غول، خلون).

ثانياً: التخثر المعقد ويحصل عليه بتزع ماء الغرويد بطريقة التضاد أو التعاكس الكهربائي بين عدة غرويدين قلوبيين ذوي شحنات كهربائية متعاكسة (الجله لاتين مع الصمغ العربي في pH أقل من نقطة التعادل الكهربى).

ثالثاً: التخثر ذاتي التعقيد

ويمحصل عليه بقلب شحنة جزء من مذيلات الغرويد بوساطة شاردة متعددة القوة الاتحادية ومخالفة بالشحنة لشحنة الغرويد فيحدث بعدها اتحاد بين المذيلات التي غيرت شحنتها وبين المذيلات الباقيه ويختثر الغرويد مثل خثر غرويد الصمغ العربي بفعل نترات التوريوم Thorium .

٦-٢-٦- طرق تحديد الوزن الجزيئي وشكل الجزيئات الضخام

رأينا بأن مذيلات الغرويدات القلوب تتألف من تجمّع الجزيئات الضخام Macromolecules هذه الجزيئات التي لا بد من تحديد وزنها الجزيئي وشكلها إذا أريدت الإحاطة الكاملة بالشروط المثلثي في تحضير محليلها الغرويدية وسنكتفي هنا بذكر طريقتين فقط من الطرق المستخدمة في هذا المجال مع التعرض لمبادئ هذه الطرق بإيجاز.

أ- الطريقة الخلولية Methode Osmotique: وفيها تتم معرفة الوزن الجزيئي للجزيئية الضخامة بعد معرفة الضغط الخلولي للسائل الموجودة فيه وتركيزه بالمذيلات.

ب- طريق فوق التثليل Ultracentrifugatio: وهي الطريق الأكثر دقة في تحديد الوزن الجزيئي للجزيئات الضخام وتستعمل فيها أجهزة تعطي دورانًا سريعاً جداً يضمن ترسب هذه الجزيئات وفصلها بعضها عن بعض وغيسز منها طريقتين الأولى هي طريقة التثليل السريع sedimentation Raqibe تبلغ قوة الدوران فيها 40000 دورة في الدقيقة بل وأكثر من ذلك ويفقس عندها تحرك المذيلات بمدورة الزمن.

أما الطريقة الثانية والتي تدعى بطريقة توازن التثفل فيكون الدوران فيها من رتبة 20000 دورة في الدقيقة وبشكل يحصل معه توازن بين سرعة التثفل ونفوذية المذيلات داخل محلول.

6-3- محاليل التحلبات الغرويدية ذات البنية البارافينية

إن بعض المواد مثل الصوایین Savons والمنظفات الاصطناعية والأملاح الصفراوية وبعض المركبات العضوية ذات السلسلة الفحيمية الطويلة تتوزع عند ادخالها في الماء بشكل غير متجانس وبداءً من تركيز الحرج تتجمع جزيئاتها وتتولف مذيلات ذات وزن جزيئي مرتفع ويصبح لهذا المحاليل صفات تقر ١٦ من صفات المحاليل الغرويدية وإن غالبية هذه المواد لها صفة تحفظ التوتر السطحي للماء لذلك تدعى بالمادة الفاعلة في السطوح Tensio - Actifs.

6-1-3- بنية محاليل المواد الفاعلة في السطوح

عندما تحفظ مادة ولو كانت بتركيز ضعيف التوتر السطحي محلل ما (ماء مثلاً) فإنها تعانى امتيازاً إيجابياً ويكون تركيزها على سطح محلل أعلى من تركيزها في داخله، يعود هذا الامتياز إلى صفات الجزئ نفسه وبسبب احتواه في بنيته من إحدى جهاته على مجموعة واحدة أو أكثر من المجموعات الحبة التي تبدي ألفة Affinite تجاه جزيئات محلل التي أذيبت فيه وتحتوي من الجهة الأخرى علىمجموعات نفورة تتنافر مع جزيئات محلل. والأمثلة على هذه المواد كثيرة، نخلات، شمعات، زيتات الصوديوم أو البوتاسيوم (الصوایین القلوية) المنظفات الاصطناعية المعروفة، أملاح الأمونيوم والبيريدينيوم Pyridinium المتادلة معمجموعات الكيلية Alkyle طويلة السلسلة الفحيمية وغيرها ... ونتيجة لوجود المجموعات الحبة والنفورة في بنية هذه الجزيئات

بعدها توجه في المثلثات المحببة داخل المثلث والجموعات النفورية نحو الخارج وتتركز على سطحها محدثة انخفاض توتره السطحي.

ولقد دلت جميع التجارب التي أجريت على هذه المواد بأن جزيئاتها تميل بسلبية من تركيز حدي معين إلى التجمع والتكتل مشكلة مذيلة متعددة الجزيئات مما يغير في صفات الوسط مثل تغيير التوتر السطحي، والضغط الخلوي والقدرة المرجعية .. الخ وان دراسة تغير هذه الصفات يشكل وسيلة من وسائل معرفة التركيز الحراري أو الحدي الذي يساعدنا في الوصول وبسرعة إلى تشكيل محلول الغرويدي لهذه المواد.

ومن الصفات التي يمكن دراستها بسهولة في هذا الصدد نذكر الناقلية الكهربائية Conductivite والتوتر السطحي، فمثلاً إذا رسمنا على خط بيان تغير الناقلية الكهربائية للمحلول بالنسبة إلى تغير تركيزه نلاحظ على الخط أولًا انخفاضاً بالناقلية وذلك في التراكيز المنخفضة، بعد ذلك تأخذ الناقلية قيمة حدية ثابتة حتى مع تزايد التركيز وفي مرحلة أخيرة ترداد الناقلية طرداً مع ازدياد التركيز وتفسير هذه الظاهرة وضعت نظريات عدة أقرها هو تفسير الباحث Hartley الذي قال إن هذه المواد هي عبارة عن متخلكلبات شديدة التشرد لا يمكن أن تتحمّل إلا بعد أن يبلغ تركيزها حداً معيناً تشكل فيه مذيلات صغيرة تكبر شيئاً فشيئاً بعد ذلك. تتحول أشكال هذه المذيلات إلى أسطوانات تدرج ما يؤدي إلى ثبات الناقلية حتى مع اختلاف التركيز وفي مرحلة أخيرة تعود للمذيلات أشكالها الكروية وتصبح كبيرة وعندما ترداد الناقلية بشكل واضح وبصورة متناسبة مع التركيز.

أما تأثير الحرارة على انحلال هذه المواد فيبدو على الصورة التالية: في التراكيز القليلة والتي هي دون الترکیز الحدی يزداد الانحلال بازدياد درجة الحرارة ولكن مع التراكيز العالية فإن ارتفاع بسيط في درجة الحرارة يؤدي إلى ازدياد الانحلال بنسبة

كبيرة. وتعزى درجة الحرارة التي ينحل فيها المركب اخلالاً كاملاً في المحلول بدرجة Graft ويتحول فيها السائل من عكر إلى رائق تماماً بسبب الانحلال الكامل.

6-3-2- صفة الجذوبية والنفورية

لعل أهم أفراد هذه المواد تلك التي تتالف بمجموعتها النفور من سلسلة فحمية ذات (12) فحماً وأكثر وتتمتع بصفات خاصة للتوتر السطحي بشدة ولا بد هنا من الإشارة إلى أن إدخال أي تعديل على هذه البنية قد يجر معه منع تشكل المذيلات الغرويدية نهائياً.

وجميع هذه المواد قدرة مزبدة كبيرة وقدرة على زيادة ابتلال الأطوار الصلبة بالسائلة. ولقد قام الباحثون بدراسة التوازن القائم بين صفة الجذوبية وصفة النفورية الكائنين في مجموعها ونتجت عن هذه الدراسة طريقة عرفية محددة يتم بها قياس هذا التوازن بين هاتين الصفتين والذي يرمز له بـ H.L.B والمشتق من الاصلاح الانكليزي التالي:

Hydrophilie-Lipophilie Balance

وبحسب هذه الطريقة صنفت خافضات التوتر السطحي هذه وأخذت كل واحدة قيمة محددة من H.L.B وتوجد اليوم طرق تتبع لاختيار المواد للاستعمالات المختلفة بحسب قيم الـ H.L.B.

6-3-3- قدرها المساعدة على الانحلال

إن من ميزات المواد الفاعلة في السطوح أنها تساعد بشدة على انحلال الكثير من المواد في محلات تكون هذه المواد بدورها قليلة الانحلال أو عديمه وقد ساعدت هذه الخاصة على حل المطهرات الفنولية والكرمزول Gresol في الماء باستعمال الصوایین فقط. وإن ذلك يفسر بالمرج المؤقت للجسم غير المنحل داخل المذيلات الغرويدية لهذه

المواد مما يتحقق توزعه داخل المخل أو حتى الحلاله، والشرط الوحيد الواجب اتباعه هو أن تبقى التراكيز ضعيفة نسبياً ولكن أكثر شيئاً بقليل من التركيز لهذه المواد.

6- الهمامات والمعلقات

6-1- الهمامات

تعد الهمامات جملأً غرويدية مؤلفة إما من طور صلب وطور سائل، وإما من طورين سائلين شديدي الزوجة.

ينميز قوام الهمامات بالزوجة والمرونة ويقترب في كثير من الأحيان بصفاته الآلية من القوام الصلب كما أنه يتميز بكون طوريه يتوزعان ويتداخلان معاً بشكل مستمر ومتجانس حتى ليصعب في كثير من الأحيان تمييز بعضهما عن بعض وكأنهما طور واحد، وما ذلك إلا لتوزع الأطوار بشكل شبكة تشغل كامل كثبة الهمامة وتحول، مع انعدام حركة الجزيئات، دون حدوث أية ترسبات.

6-1-1- طرق تشكيل الهمامات

لتحقيق حالة التهلم لابد في البدء أن تخليق في المحلول حالة فوق اشباع يتلوها إيجاد الظروف المواتية التي تسمح للطور الصلب أن يكون شبكته عن طريق اتصال جزيئاته بعضها مع بعض بأربطة متعددة ومختلفة ومن المقبول بأن الجمل التي تكون جزيئاتها خيطية الشكل ميالة وقابلة للتلهلم بشدة وذلك لسهولة تكون الشبكة الهمامية فيها.

ويمكن إحداث التهلم بإحدى الطرق التالية:

أولاً: الاختلاف المخوري

يستخدم في هذه الحالة محلول من المادة مجهر بالحرارة ذو تركيز عالٌ نسبياً، وبتبرد محلول يبدأ قوام الجملة بالتكليف تدريجياً إلى أن تكون الهمامة. مثال ذلك: الحصول على هلامات الأغار agar agar والجه لاتين. وقد لا يتشكل التهلم أحياناً إلا والمحلول حار كما في حالة هلم المحلول الغولي للتتروسللوز .
Nitrocellulose

ثانياً: تغيير الوسط الانحلالي

كثير من المركبات والتي تكون محلولة في سائل ما يمكن لها أن تأخذ حالة التهلم بدلاً من الترسب عندما يضاف إلى محلولها محل آخر، وذلك كما في إضافة أثير البنزول على محلول بتريني من этиيل سللوز Ethylcellulose.

ثالثاً: إضافة المتحلكلبات

إن حساسية الجمل الغرويدية غير القلوب الشديدة على المتحلكلبات يجعل قلماها صعباً ومع ذلك يلاحظ بأن بعض الجمل الغرويدية الكثيفة كحمل ماءات الحديد وماءات الألミニوم وغيرها تتشكل بسهولة هلامات عندما تضاف لها المتحلكلبات بكميات مناسبة.

وعلى العكس من ذلك نجد أن الجمل الغرويدية القلوب كحمل الجه لاتين والهيوليات من المستحيل أن يحصل منها هلم بإضافة الأملاح.

رابعاً: بتفاعل كيميائي

إذا ترافق الترسيب بتشكل شبكة تربط بين الجزيئات المترسبة تكون حالة هلام، ومثال ذلك ترسيب هلام السيليس *Gel de silice* بفعل الحموض على محلول من سيليكات الصوديوم ذي تركيز مناسب.

6-2-1-2- اختلاف الصفات الفيزيائية خلال التهلم

يتراافق التهلم في جملة غرويدية بفعل حروري، وهذا الفعل يكون ضعيفاً في حالة الهمامة الميوع (القابلة للتبييع) وهو ما يفسر سهولة تبييع مثل هذه الهمامات بمجرد أن يطبق عليها فعل ميكانيكي بسيط.

يتراافق التهلم بازدياد كبير في لزوجة الجملة الغرويدية وبازدياد اللزوجة تقل حركة الشوارد داخل كتلة الهمامة مما يتضمن معه حصول الانخفاض في ناقليّة الهمامة الكهربائية، غير أنها تجد بأن هذا الانخفاض صغير دواماً.

يتراافق التهلم أيضاً بازدياد بسيط جداً في الحجم لا يمكن تقديره إلا باستعمال مقياس تمدد *Dilatométre* حساس.

6-2-3- صفات الهمامات الآلية

أولاً: المرونة ومقاومة تغيير الشكل

تزودنا دراسة الصفات الآلية للهمامات بمعلومات ثمينة جداً عن بنيتها، ونحسب مرونة الهمامات بحسب

- همامات مرنة *Elastique*.

- همامات ذات انسياب لدن بلاستيكي *Plastique*.

تكون الهمامات مرنة إذا احتفى التغير الذي أحدثه عليها ضغط ما بمجرد زوال هذا الضغط، وفي هذه الحالة يتناسب التغير طرداً مع الضغط الصغيرة. والمرونة هذه تتغير كثيراً بحسب الهمامة وبحسب الأجسام الداخلة في تركيبها.

وعلى سبيل المثال نذكر بأن شوارد SO_4^{2-} و O_3 تزيد المرونة بينما أن SO_3^{2-} = والسكاروز والأملاح الصفراوية تنقصها. وقد يكون نقصان المرونة عائداً لتحرر بعض الأربطة ما بين سلاسل الذرات المكونة للهمامة.

أما الهمامات ذات الانسياب اللدن فيحدث انسيابها أو سيلانها عند تطبيق ضغط صغير عليها وفي هذه الحالة يكون الانسياب متناسباً مع الضغط المطبق ومثلاً همامنة النشا داخل مزيج الغليسرين وألماء.

إن مرّج الهمامات وتحريك فتياتها المكونة من صفائع رقيقة أو قضبان متراوحة تحرّيكياً بسيطاً يجعلها تتحرك من شكلها الهمامي كما في حالة همامات أكسيد الألومنيوم والفضار وتدعى هذه الظاهرة \rightarrow Thixotropie وعلى العكس مما ذكر نجد أنه في بعض الأحيان من الممكن أن يسرع التهلّم بتطبيقات تحريك آلي مناسب ينشط التماس والالتصاق بين الجزيئات ونجد ذلك ونجد ذلك عند تحريك وتحضير المحاليل الغرويدية للسيسيس في بيئة ماغرلية تحرّيكياً يؤدي إلى قلّتها وهذه الحالة تدعى Rhéopexie.

إن تغيير شكل الهماميات بفعل آلي يؤدي إلى تغير في صفائحها الضوئية فيما نجدها غير كاسرة للنور في حالة الراحة، نجدها عند تعرضها للتغير في الشكل تصبح كاسرة له. وحالات الجه لاتين شديد الحساسية على تغير الشكل تسمح من خلال صورة الانسكار الضوئي ان تقدر شدة القوة المطبقة للحصول على هذه الصورة.

ثانياً انتفاخ الهمامات Cinflement

تميز بعض المواد الهمامية بأنها في حالتها الجافة إذا وضعت بتماس محل من المخلات تختص منه مقداراً كبيراً يؤدي إلى انتفاخها وتغير ظاهر في حجمها وإذا وضعت بعد هذا الانتفاخ في شروط خاصة من الحرارة والـ pH والتركيز الملحي والتحريك الآلي تمر مرحلة الحاليل الغرويدية.

إن حادثة الانتفاخ تسبقها حادثة محل مابين شعريات الهمامة وذلك دون حدوث تغير في الحجم. وعليه يمر الانتفاخ بمراحلتين المرحلة الأولى هي مرحلة تشرب محل دون تغير في الحجم والمرحلة الثانية هي الانتفاخ بحد ذاته والتي تترافق بستغير الحجم.

إن امكانية انتفاخ الهمامات تتعلق بكثير من العوامل أهمها الشحنة الكهربائية وتفاعل الوسط (pH) كما تتغير بحسب المتخلبات الموجودة بتماسها وتركيزها.

وتكون الهمامات على الغالب غير ثابتة مع الزمن وتبدي انكماساً في كل منها يترافق بطرح كمية الماء أو محل وهذه الظاهرة هي عكس ظاهرة الانتفاخ وتدعى أو الانكماس المترافق بفتح وهي حادثة تختلف بحسب طبيعة الغرويد وتكون نسبياً ضعيفة في حالة الهمامات ذات القوام الكثيف.

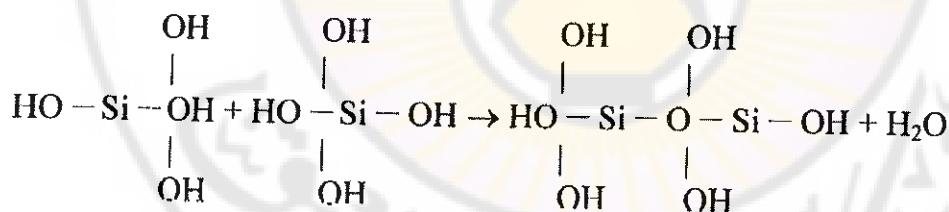
يستخدم دستور الأدوية الفرنسي الثامن Pharmacopée française VIII خاصية انتفاخ بعض الأدوية لتعيين قرينة انتفاخها Indice de gonflement كما في حالة تمييز بنور القطناء الطبية *Paytium officinales* من بذور لعابية أخرى. وتعتمد طريقتها على إدخال 1 غ من المادة مع 25 سم³ من الماء في أنبوب ارتفاعه 10 سم وقطره 20 مم ومدرج بالملمترات من أسفله إلى أعلى. يسد الأنابيب ويرج المزيج

ملدة ساعة بعد ذلك يترك للراحة مدة ست ساعات ما بين الدرجة 15°-20° وبعدها يقرأ الحجم المشغول بالعقار المفحوص ويقارن مع غيره أو مع نتيجة عيارية.

٤-١-٢-٦ بنية الالامات

إن بنية الالامات مختلفة جداً وذلك بسبب تعدد نوعية الأربطة التي يمكن أن يتم بواسطتها الاتصال ما بين جزيئات الالامة (أربطة شاردية، أربطة تشاركية، الخ). وبسبب اختلاف قوى التجاذب بين هذه الجزيئات وإن نوعية الأربطة تساهم في إعطاء الالامة خواصها الفيزيائية من صلابة ومقاومة على تغير الشكل.

ففي حالة الالامات القاسية Rigides كهلام السيليس والذي يتم الحصول عليه كما نعلم بمعالجة محلول كاف التركيز من سيليكات الصوديوم بحمض ما، يتماثر حمض السيليس المتحرر ويتكون رباط او كسحيني ما بين ذرتين من حمض السيليس مع انطلاق ذرة ماء ثم يتبع التماثر في كل الاتجاهات في الفراغ إلى أن تتكون الشبكة:



أما في حالة الالامات المرنة Elastique فيتم الاتصال ما بين الجزيئات في موضعين على الأقل من الجزيئية الابتدائية مما يمنحها في النتيجة بنية خيطية تزيد من مقاومتها ومردقتها وتجعلها لدنة وذلك كما في هلامات الجه لاتين والاغار اغار.

2-2-6 المعلقات Suspensions

المعلقات جمل غير متحانسة ناتجة عن توزع طور صلب أو سائل داخل طور سائل آخر وتشير نسبياً بكر جزيئاتها التي تميل للترسب مع الزمن لانعدام حركتها البراوية.

1-2-2-6 قانون ستوكس وسرعة الترسب

يسمح قانون ستوكس Stokes بدراسة سرعة الجزيئات الصلبة في معلق ما وبيان بأنها تتعلق أساساً بكر الجزيئات الداخلة في تركيب هذه المعلقات أو بتغيير آخر ستوكس بالعلاقة التالية:

$$v = \frac{2 r^2 (D_s - D_L)}{9 \eta}$$

حيث:

v = سرعة سقوط الجزيئات أو ترسبيها مقدرة بالرسم ثا.

r^2 = مربع نصف قطر الجزيئه.

D_s = كثافة الجزيئات الصلبة.

D_L = كثافة الطور السائل.

g = تسارع الثقالة الأرضية.

η = لزوجة الطور السائل.

وهذه العلاقة تبين بوضوح بأن سرعة السقوط تناسب مع مربع نصف قطر الجزيئات والجدول التالي يعطي أمثلة على اختلاف سرعة تربت جزيئات أو كسيد التوتاء محسوبة بالنسبة إلى نصف قطر جزيئاته.

سرعة الترسيب سم/ساعة	نصف قطر الجزيئات بالميكرون
$10^{-4} \times 27.4$	0.010
$10^{-2} \times 27.4$	0.1
6.3	0.5
27.4	1.0

جدول رقم (1-6)

٦-٢-٢-٢- تجهيز الحبيبات الصلبة أو المساحيق الناعمة

من المؤكد أنه لابد للحصول على معلق ثابت بكفاية تكون فيه الحبيبات منفصلة بتجانس بعضها عن بعض ومتوزعة بانتظام داخل الطور السائل من البدء بالحصول على حبيبات صغيرة بقدر الامكان. ولتجزئة الأطوار الصلبة إلى حبيبات دقيقة يتبع نوعين من الطرق:

١ - طرق التجزئة الآلية *Division Mécanique*

٢ - طرق التكثيف والترسيب *Condensation et Précipitation*

ففي طرق التجزئة الآلية يتم تحويل الكتلة الصلبة إلى حبيبات دقيقة آلياً باستعمال طواحين خاصة تعطي حبيبات دقيقة بالدرجة المرغوبة من النعومة وفي طرق التكثيف *Condensation* تساق أبخرة المادة المطلوب تجزئتها إلى غرف باردة

فتكتاف وتساقط بشكل حبيبات دقيقة وذلك كما في استحصلال الكالومل البخاري Calomel a la vapeur والذي يكون قطر حبيباته من رتبة 20-14 ميكروناً.

وبطرق الترسيب يعالج محلول المادة الأم بكاشف مناسب مما يؤدي إلى تشكيل المادة المطلوبة كيميائياً وترسيبها على حالة حبيبات أدق بكثير من الحبيبات التي يحصل عليها بطرق التكتيف. ومثال هذه الطرق الكالومل المرسّب Calomel précipité والذي يحصل عليه بمعالجة محلول من نترات الزئبقي بمحلول حمض كلور الماء ويكون قطر الحبيبات الناتجة من هذا الترسيب ما بين 0.6-0.5 ميكرون. ويجب أن لا يغرس عن بالنا بأن طرق الترسيب هذه تخضع لعوامل كثيرة تؤثر على حصول الترسّب الكامل وعلى دقة الحبيبات الناتجة، ومن هذه العوامل ذكر على سبيل المثال درجة تركيز الماليل المتفاعلة ودرجة إشباعها، وجود نويات للترسب، حرارة المخل المستعمل وطبيعته. الخ.

6-3-2-2-3. طرق قياس الحبيبات

هناك طرق عديدة يمكن استخدامها لتحديد قطر الحبيبات في معلق ما، وسوف نخص بالذكر ما يمكن تطبيقه منها في مخابر المراقبة الصيدلانية. ولابد قبل الخوض في هذه الطرق من التعرف على الاصطلاحات والتعاريف المستخدمة في هذا المجال.

أولاً: الصخامة Grosseur

ويعبر عنها بطول ضلع المكعب الذي يشغل الحجم نفسه الذي تشغله الحبيبة وتمثل هذه الصخامة قطر الحبيبة.

ثانياً: الضخامة الوسطى

وهي ضخامة الحبيبة التي يعادل حجمها الحجم المتوسط لحجم الحبيبات ويحصل على الحجم يوزن معين من المادة وتعين عدد الحبيبات التي يحويها.

ثالثاً: علامة الوزن Indice de poids

وهي النسبة بين مجموع وزن الحبيبات ذات القطر الأصغر من قيمة معينة والوزن العام، وتستخدم هنا المناخل لفصل الجزء من المسحوق الذي يمر خلال عيون منخل معين وينسب إلى الوزن العام.

رابعاً: علامة عدد الحبيبات Indice du nombre se grain

وهي النسبة ما بين عدد الحبيبات التي قطرها أصغر من قيمة معينة وعدد الحبيبات الكامل في وزن معين من المسحوق.

خامساً: علامة السطح Indice de surface

وهي النسبة ما بين سطح الحبيبات التي ضخامتها أقل من حد معين والسطح العام للحبيبات ويعطي للحبيبة سطح مكعب طول ضلعه ضخامة الحبيبة (قطرها).

ومن طرق قياس قطر الحبيبات: ذكر:

سادساً: الطريقة المجهريّة Mithode Micrométrique

تقاس فيها أقطار الحبيبات باستخدام مجهر عادي مزود بعينية حاملة لمقياس مجيري معاير Micromètre ويعين بها دوماً القطر المتوسط للحبيبات وذلك لاختلاف الأقطار المقيسة عادة. ولهذه الطريقة قلة في دقتها عائدّة لبيان أشكال الحبيبات.

Méthode par tamisage

وهي من أسهل الطرق المستعملة وتم باستعمال مناخل Tamis عيارية مصنوعة من مادة مناسبة (خيوط معدنية مثلّ) وهذه المناخل لها عيون أقطارها معلومة تماماً.

ونقطة العمل بهذه المناخل تقوم على إمرار المسحوق من أحد المناخل ثم وزن الجزء من المسحوق الذي احتاز فتحاته، ينقل الجزء الباقي إلى منخل آخر يتدرج بكر عيون فتحاته، وبعد النخل يوزن الجزء الجديد الذي احتاز المنخل الجديد، وتكرر العملية باستخدام منخل أكبر وهكذا..

ويؤخذ على هذه الطريقة دقتها ومع ذلك فهي مرضية تماماً من أجل تحليل المساحيق النباتية، كما تستخدم أيضاً لتحديد درجة نعومة المساحيق المفحوصة. وبحسب هذه الطريقة يقسم دستور الأدوية الفرنسي الشامن المساحيق إلى أربعة أصناف: مساحيق خشنة، مساحيق نصف ناعمة، مساحيق ناعمة، ومساحيق شديدة النعومة.

ثامناً: طرق الفرسيب

تعتمد هذه الطرق كلها على قانون ستوكس والذي يربط ما بين سرعة ترسب الحبيبات وأصناف أقطارها كما رأينا:

$$r = \left[\frac{9}{2} \frac{\eta v}{(D_s - D_L)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

ولا يمكن تطبيق هذا القانون إلا إذا توافرت شروط كثيرة نذكر منها:

- أن تكون الحبيبات كروية، ناعمة السطح وغير مشوهة، وهو شرط صعب التحقيق.
 - أن تكون سرعة السقوط ثابتة (أي أن القياس لا يجوز قبل مضي فترة معينة من الزمن يصبح السقوط فيها منتظاماً).
 - أن لا تتجاوز سرعة السقوط قطر الحبيبات حداً معيناً، وعلى سبيل المثال نذكر بأن قانون ستوكس لا يمكن تطبيقه في الحالات والأوساط المائية إذا تجاوز قطر الحبيبات 0.1 مم.
 - يجب أن يكون الوعاء الذي يجري فيه القياس واسعاً كفاية حتى يهمل تأثير جدرانه على سرعة السقوط.
 - يجب أن لا تكتل الحبيبات في أثناء سقوطها وأن تبقى فرادى مما أمكن.
- والقياس بهذه الطرق يمر بمراحلتين:

المراحلة الأولى: تتضمن تحديد ضخامة الحبيبات العامة حسب قانون ستوكس.

المراحلة الثانية: تتضمن تحديد الجزء من الحبيبات التي تكون ضخامتها أكبر من الضخامة المقيدة أو أقل، ولتحقيق هذا القياس وضعت طرق عديدة نكتفي بذكر مبادئها فقط:

تاسعاً: طريقة الجرف بالماء

وتعتمد على جرف الجزيئات الناعمة عن الأكثـر خشونة بيار ماليـ. وهي طريقة مناسبة للحبيـات ذات الأقطـار المـخصوصـة ما بين 0.01-1.0 مـلمـ.

عائشراً: طريقة اندره سن Andreasen

وفيها تقادس كمية الحبيبات الصلبة والتي تبقى بعد مدة زمنية معينة معلمة في السائل وعلى ارتفاع معين.

- وتم باستخدام مقاييس الكثافة وفيها نعين كمية المادة الصلبة في معلق ما وذلك استناداً إلى كثافة المعلق الكاملة وكثافة كل من الطور الصلب والطور السائل.

- بوساطة ميزان درجة التحجب Balance granulométrique والذي يسجل آلياً الخيط البياني لترسيب المعلقات والذي يمكن أن يحسب منه وبكل سهولة وقت الترب. وحجم الحبيبات ... الخ.

- وأخيراً نذكر طريقة الامتصاص الضوئي Absorption lumineuse التي تعتمد على اختلاف قدرة "امتصاص" الضوء من المعلقات وذلك بنسبة احتواها على الحبيبات. (مقاييس العكر Turbidimétrie).

للحصول على نتائج دقيقة وصحيحة. مما يسمح بالقول إن كل طريقة من هذه الطرق أو كل مجموعة منها تكون مناسبة لقياس معلقات حبيبات ذات قطرات معينة. ولإيضاح هذه النقطة يلخص الجدول التالي الطرق الواجب استخدامها وذلك بحسب ضخامة الحبيبات المقيدة.

الطريقة المستخدمة	ضخامة الحبيبات بالملم
المناصل والجرف بالماء	1 - 100
الجرف والترسب	1 - 0.1
طرق الترسب	0.1 - 0.01
طرق المناصل	0.01 - 0.001

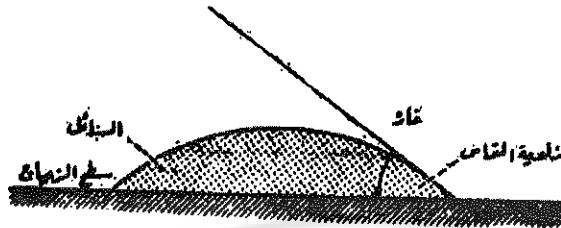
جدول رقم (2-6)

4-2-2-6 الابتلال والانتشار

من المستحيل أن يحصل على معلق متجانس إذا لم يتيح الطور الصلب بالطور السائل بشكل مناسب، كما أن درجة الابتلال هذه عامل هام جداً في ثبات المعلقات.

يعبر عن هذه الخاصية (خاصية الابتلال) بالسهولة التي يمس فيها جزئياً أو كلياً طور غازي أو سائل على سطح طور آخر صلب أو سائل.

فإذا أضيفت قطرة ماء على سطح زجاجي منظف ومغسول بعناية فإنها تبله وتنتقل مشكلة طبقة رقيقة جداً بسماكه الذرات المشكلة لها وبذلك تendum الزاوية الحادثة من التقاء المماس لسطح الماء مع سطح الزجاج ويكون حينها الابتلال كاماً. تدعى هذه الزاوية التماس Angle de Contact وكلما كانت كلما كان الابتلال غير تام.



الشكل (5-6)

أما خاصية الانتشار Etalement لجسم سائل على جسم صلب فيحدث فيها رحيل لغاز أو لسائل فالتماس الأول يختفي ويحل محله تماس جديد (مثلاً التماس الأول كان غازاً - صلباً أو سائلة - صلباً وأصبح سائلاً - صلباً آخر أو سائلاً - غازاً).

يمكن لقطرة من زيت البارافين أن تنتشر على سطح الماء بشكل فيلم رقيق إذا كانت قوة الالتصاق ما بين زيت البارافين والماء أكبر من قوى التجاذب بين ذرات الزيت. وقوى الالتصاق هذه تابعة للتوتر السطحي لكلا السائلين، وكلما كان التوتر السطحي للسائل المبلل ضعيفاً كلما كان الابتلال أجدود، والانتشار أجدود، وبناء عليه يمكننا مضاعفة خاصي الابتلال والانتشار وذلك بإضافة العوامل المؤثرة على التوتر السطحي Agents tensioactif.

6-2-2-5- قدرة الابتلال والعوامل الفاعلة في التوتر السطحي

إن قدرة ابتلال الأجسام الصلبة المراد إدخالها في معلقات صيدلانية، كما في حالة العجائن Onguents والمراهم Pates، شرط أساسي لدمج هذه الأجسام في الطور السائل وبالتالي الحصول على محضرات متحانسة، وإثباتاً لذلك نذكر أنه من الصعب جداً تحضير معلق مائي متجانس للكبريت المصعد Soufre sublime والمانزرا المكلسة Magnésie Calcinée لأنهما غير قابلين للبلل بالماء.

وإن خاصية عدم الابتلال في المساحيق المكلسة حاصلة على الغالب من إحاطة الجزيئات بطبقة من الهواء أو الأوكسجين بالأدمسكار تمنع بعدم استقطابها التصاق ذرات الماء بها، ومثل هذه الأجسام لا تبتل إلا ببطء شديد وبعد تحريك طويلاً ينجم عنه طرد للهواء من شعيريات الجزيئات.

إن خاصية الابتلال يمكن زيادتها بإضافة العوامل الفاعلة بالتوتر السطحي، والتي تميز بكونها أجساماً قطبية تخفض التوتر السطحي للطور المائي مما يؤدي على صغر زاوية التماس وبالتالي ازدياد خاصية الابتلال، ومن هذه العوامل نذكر على سبيل المثال: ن - أوكتيل سلفوسفوكتسيات الصوديوم، مشتقات السوربيتان (التسوين). الأملاح الصفراوية. الصابونين. الخ.

وما يجب ذكره أن خاصية الابتلال هذه تتأثر بشكل سطح الجسم الصلب، فحين احتواه على مسام عديدة أو على أوبار أو أشعار تزداد زاوية التماس مما يؤدي إلى نقصان خاصية الابتلال وهو ما يجب أن يوحذ بعين الاعتبار عند رش معلقات مبيدات الحشرات على أشجار أوراقها وبرية أو ذات أهداب.

6-3- العوامل المؤثرة في التوتر السطحي والمستحلبات

6-3-1- العوامل المؤثرة في التوتر السطحي Agents Tensioactifs

6-3-1-1- تعريف

تعرف العوامل المؤثرة في التوتر السطحي بكونها مواد لها القدرة على خفض هذا التوتر خفظاً ينجم عنه تناقص في الضغط مابين الوجوه *Interfaciales* يؤمن سهولة توزع وامتزاج السوائل غير الممزوج بعضها مع بعض.

من هذه المواد ما هو رافع للتوتر وتدعى الرافعات **Elévateurs** ومنها ما هو خافض له وتدعى بالخافضات **Abaisseurs**.

٦-٣-٢- بنيتها

تحتوي ذرة هذه المواد إجمالاً على نوعين من المجموعات، مجموعة محبة للماء **Hydrophiles** ومجموعة نفوره منه **Hydrophobes** وإن المجموعة النفورة من الماء هي المجموعة الفعالة للعامل ذلك لأنها بهذا النفور تتوضع على سطح الماء وتحقق الخفاض توفره السطحي.

٦-٣-٣- تصنيفها

تصنف هذه العوامل بحسب شحنتها الكهربائية إلى:

١- عوامل متشردة **Ioniques** وهي تعطي شوارد سلبية تتجه إلى القطب الموجب (عوامل شارسية **Anioniques**) مثل الصوابين القلوية، أو إيجابية تتجه إلى القطب السالب (عوامل شارجية **Cationoques**) مثل أملاح الأمونيوم الرباعية.

٢- عوامل غير متشردة **Non-Ioniques**:

أ- عوامل من النمط **RCOOR** حيث كل الجذرین غير قطبي و منها ما هو محب للماء ومنها ما هو نفور مثل السبان **Spans** والتويين **Tweens**.

ب- عوامل طبيعية أو محولة مثل مشتقات السلولوز.

ت- عواما منقعة بشدة مثل الغضار والسيليس.

6-3-2- المستحلبات

تعريف:

هي جمل متاجنasse تتبع من ترع سائلين غير مزوجين معاً بفضل استعمال عامل محلب وتألف من طورين طور متقطع وطور مستمر بحيث تسبح قطرات الطور المتقطع في الطور المستمر.

إن المستحلبات تكون إما من نمط ماء في الزيت حيث يشكل الزيت الطور المستمر وإما نمط زيت في الماء حيث يشكل الماء الطور المستمر.

إن دراسة المستحلبات دراسة وافية وفهم أثمارها وآلية تشكيلها ودور العوامل الخافضة للتوتر السطحي في تكوينها وما إلى ذلك من نواح شديدة الأهمية تدرس دراسة كاملة ومحفظة في علم الصيدلة.

6-3-3- الزبد

1-3-3-6- مقدمة

يعد الزبد من الجمل اللامتحانسة الناتجة من تجزيء وتوزع غاز داخل سائل، ويعود كأنه مؤلف من خلايا مملوءة بالهواء أغشيتها أفلام رقيقة سائلة.

كنا قد رأينا في بحث المستحلبات أنه لابد من استخدام عامل محلب لإحداث الاستحلاب وبحد هنا بالمقابل أيضاً أنه لا بد لإحداث الزبد من استعمال عامل مزبد يتوضع على سطح الفصل ما بين السائل والغاز.

إن درجة التجزؤ في الزبد ضعيفة وأقطار الفقاعات الزبدية كبيرة نسبياً وتتأرجح ما بين 0.1 ملم وعدة ملليمترات. كما أن دوام الزبد وحياته يتعلقان من جهة

بسرعة التحام الفقاعات بعضها مع بعض وتمزق أغشيتها ومن جهة أخرى بدرجة تbxer السائل المشكّل لهذه الأغشية.

ويجب أن لا يغرب عن بالنا في هذا المجال أن كمية زيد تعطى أيضًا لبعض الأجسام الصلبة ذات المسام الكثيرة التي حصل عليها بنفع غازي في أثناء تصلبها مما أكسبها شكلًا اسفنجيًّا مثل زيد الكاوشوك *Mousses de caotchuoc* وزيد *Mousses de silice* وزيد *Mousses de platine* وما السيليس *Mousses de silice* وزيد أو اسفنج البلاتين *(اسفنج البلاتين)*. أن هذا النوع من الأجسام مسامًا كثيرة تكسبها سطحًا كبيرًا نجد أن لها على الفالب قدرة تحفيزية كبيرة في تنشيط التفاعلات (اسفنج البلاتين).

٢-٣-٣-٦ ثبات الزيد

يمحد ثبات الزيد بعمر الفقاعات المتوسط أي الزمن اللازم حتى تختفي الرغوة المشكّلة بارتفاع معين في شروط معينة. يعود هذا الثبات قبل كل شيء لطبيعة الفيلم المشكّل على سطح الفصل ما بين السائل والغاز، وتبيّن التجربة بأن خاصية الأزيداد وخاصة تحفظ التوتر السطحي ليستا متعلقتين بعضهما ببعض، حيث من الممكن الحصول على أزيداد جيد لعامل لا يتحفظ التوتر السطحي.

إن ثبات الزيد يزداد كلما كان الفيلم سائلاً ومتمنعاً بالمرونة الجيدة، مرنة كافية لمقاومة قوى الشدّة والانضغاط الناتجة سواء عند تشكّل الفقاعات أو من تراهمها وتدافعها.

ويتعلق ثبات الزيد أيضًا بسرعة نزوح ذرات العامل المزبد وتوضعها على سطح الفصل ما بين الطورين السائل والغاز، وصفات المزبد الجيد تقرب كثيراً من صفات زميله الحليب الجيد، حتى أننا لنجد هنا أيضًا فائدة كبيرة في استخدام عاملين مزبدتين بآن واحد لزيادة الأزيداد وتشكّل أفلام مضاعفة تزيد من ثبات الزيد وعمر الفقاعات.

6-3-3-3- تحديد القدرة على الأزباد

إن قدرة الأزباد هي بالتعريف النسبة أو التركيز من العامل المزبد القادر على تكوين زبد بارتفاع معين وذلك بعد زمن معين من اللحظ.

إن تحديد هذه القدرة يمكننا من تمييز العوامل المزبدة الطبيعية من المنظفات الصناعية ويتميز كل منها عن غيره. وتصنف طرق التحديد هذه بنوعين: طرق ساكنة Statiques وطرق حركية Dynamiques. وسنوجز فيما يلي مبدأ كل منها:

فالتحديد بالطرق الساكنة يتم بخض المحلول المفحوص داخل وعاء متدرج مغلق وملوء جزئياً مدة معينة من الزمن، وأن حجم الزبد المتكون وارتفاعه بعد هذه المدة يعد بمثابة القدرة المزبدة. وقد يقاس أحياناً ارتفاع عمود الزبد المتكون وذلك بعد فترات انتظار منتظمة من اللحظ.

أما الطرق الحركية فتتم بارسال تيار غازي أو هوائي داخل السائل المعروض للتحليل والموضع داخل وعاء مدرج ذي قطر محدد عن طريق وسيلة أو جملة شعرية، ويقاس ارتفاع عمود الزبد بعد ثبات ارتفاعه ثباتاً يدل على أن مقدار الزبد المتخرج يعادل مقدار الزبد المتشكل.

وأن حجم الزبد في المستوى الثابت يتعلق بحجم الغاز الذي احتاز المحلول خلال زمن معين:

$$\text{حيث } V = \text{حجم الزبد في المستوى الثابت.}$$

$$t = \text{عمر الفقاعات المتوسط بالدقائق.}$$

$$v = \text{الحجم الغازي الذي احتاز المحلول خلال الزمن.}$$

$$T = \text{زمن مرور الحجم الغازي.}$$

ومن هذه العلاقة يحسب بسهولة عمر الزبد المتوسط:

$$t = v \frac{T}{V}$$

ولكي يكون القياس بالطرق الحركية صحيحاً ودقيقاً لا بد من أن تؤخذ بعين

الاعتبار عوامل عدة:

- ثبات طبيعة الغاز المستعمل وضغطه وسرعته.
- ثبات قطر الشفوب الشعرية (استخدام جهاز واحد دائم).
- الحرارة.
- خصائص محلول السائل من لزوجة و pH وجود شوائب أو غير ذلك.
- شكل وطبيعة جدرانوعاء المستخدم لإحداث الزبد بداخله.

هناك في طريقة التحديد هذه اصطلاحان هامان:

Pouvoir moussant en colonne أو لهما يدعى بقدرة الإزباد العمودية

أو اختصاراً P. M. col

Pouvoir moussant limite أو ثانيهما يدعى بقدرة الإزباد الحدية

أو اختصاراً P. M. lim

تعبر قدرة الإزباد العمودية عن أقل تركيز من العامل المزبد الذي يسمح لنا

بالحصول على زبد بارتفاع معين بعد عشرین دقيقة من مرور التيار الغازي.

أما قدرة الإزباد الحدية فتعبر عن أقل تركيز من العامل المزبد الذي يسمح

بالحصول على زبد مقاوم بارتفاع صغير (1 ملم مثلاً).

والجدول التالي يبين لنا قدرة الازباد العمودية وقدرة الازباد الحديثة لبعض العوامل المزبدة المستخدمة في الصيدلة (جدول رقم 3-6)

		المركب
0.040	0.68	Dodécylsulfate de sodium
2.1	0.5	Dodécylate de sodium
0.004	0.011	Dégénine سه جه نين
0.004	0.050	Sapoalbine سابوالبين
0.010	0.25	سه تافولن Cetevlon
0.015	4	(برمور مثلث - سه تيل أمونيوم) الجبنين Caséine

جدول (3-6)

وإن دستور الأدوية الفرنسي الثامن يعرف فرينة الزبد Indice de mousse بكونها درجة تمديد محلول مطبوخ Décoction الدواء الذي يعطي في شروط محددة زبداً بارتفاع 1 ملم مقاوماً لمدة 15 دقيقة. ويتم تحديد هذه الفرينة في سلسلة من الأنابيب بارتفاع 16 سم وقطرها 16 ملم حيث يدخل في كل منها تمديد مختلف من المطبوخ ويختبر حتى الحصول على رغوة بالشروط السابقة، وتقييد هذه الفرينة بالقيام بتحليل سريع للدواء وإعطاء فكرة عن جودته.

كما أن استعمال الرغوة وثباتها مستعمل في مقياس الماء الذي يحدد مدى قساوة المياه Dureté واحتواها على الأملاح الكلسية والقلوية الترايسية وذلك بمعاളجتها بصابون قلوي مع الحمض حتى الحصول على رغوة ثابتة في شروط محددة.

4-3-3-6- تخريب الزبد

غالباً ما يكون الزبد في بعض العمليات الصناعية أو المخبرية مصدر إزعاج للصانع أو للمحلل وذلك كما في بعض الصناعات الغذائية واستحصال مضادات حيوية Antibiotiques والتبيخ بالخلاء .. الخ. وهذا كان لا بد في مثل هذه الأحوال ولتسهيل القيام بمثل هذه العمليات من اللجوء إلى العوامل مضادة للزبد.

ت تكون مضادات الزبد بصورة عامة من مواد قليلة الانحلال في الماء وذات خواص محبة للزيت أقوى بكثير من نظيرتها المزبدة، كما أنها تمييز بكونها عوامل مؤثرة بشدة بالتوتر السطحي.

وتتلخص آلية مضادات الزبد عموماً بقدرها على طرد العامل المزبد من سطح الفصل والحلول محله. ومن هنا يتبين لنا أن لها عامل انتشار Coeffiecient d'étalement موجباً. بالإضافة إلى الآلية المذكورة آنفاً بجد مواد أخرى لها خواص تخريب الزبد إما بتأثيرها أو بانفاصها للشحنات الكهربائية للفقاعات كما في حالة التجلكبات والاغوال الممدة والحموض الدسمة.

4-3-4- الحالات الهوائية Aerosols

1-4-3-6- مقدمة

تعرف الحالات الهوائية بكونها توزعاً بجزيئات دقيقة صلبة أو سائلة داخل طور غازي وتكون هيئة الضباب أو غيوم الدخان و غالباً ما يكون طورها الغازي متمثلاً بالهواء.

إن قطرات جزيئات الحالات الهوائية تتراوح ما بين 0.1- 0.1 ميكرون وترسب الحالة الدوائية سريعاً عندما يتجاوز القطر 0.5 ميكرون.

6-4-3-2- ثبات الحالات الهوائية

إن ثبات الحالات الهوائية محدود بعدد الجزيئات المبعثرة بوحدة المجم Ai يتركز الطور النظري بها، وبقدرة الجزيئات الحركية التي تحدد تجمع الجزيئات وترسبها.

وإن ترسب جزيئات الحالات الهوائية وتجمعها يخضع لعوامل أخرى غير التي يخضع لها ترسب الحالات المائية وذلك بسبب ضعف لزوجة الغازات إذا ما قورنت بلزوجة الماء ولاختلاف المسافة الحرة الوسطية ما بين الذرات الغازية وذرات الماء المعروفة بكثيرها في حالة الذرات الغازية، وهذه الأسباب كان لا بد من إدخال عامل صحيح على علاقة ستوكس المطبقة على ترسب الجزيئات الصلبة أو السائلة في الأوساط السائلة حين تطبيقها على ترسب أمثل هذه الجزيئات في الأوساط الغازية، ويدعى هذا العامل المصحح بعامل Cunningham ويتمثل بالحد:

$$(1 + 0.9 \frac{\lambda}{r})$$

على اعتبار 0.9 الزيادة الواجب إضافتها لتعديل المسافة الحرة الوسطية ما بين ذرات الوسط الغازي. و λ هي هذه المسافة بالذات و r هي نصف قطر الجزيئية المدروسة ويصبح قانون ستوكس مصححاً كما يلي:

$$V = \frac{2}{9} \frac{r^2 (ds + dg) g}{\eta} \left(1 + \frac{0.9\lambda}{r}\right)$$

ونذكر هنا بأن ds هي كثافة الطور المجزأة وبأن dg هي كثافة الطور الغازي.

وما لا شك فيه أن ثبات الحالات المائية الأكبر نسبياً من ثبات الحالات الهوائية يعود لـكبير قوى التدافع الكهربائية ما بين جزيئاتها وأن وجود مثل هذه الشحنات الكهربائية (إن وجدت) على جزيئات الحالات الهوائية يمكن أن يكون سببه إما طريقة

تحضيرها كما في التحضير الحراري وإنما بسبب فعل تشردي ناتج عن تداخلها واحتكاكها بالشوارد الجوية.

٦-٣-٤-٣-٦- تحليل الحالات الهوائية

إن تحليل الحالات الهوائية الكمي صعب نسبياً وذلك لضعف تراكيزها غالباً (عدة ميكروغرامات في لتر منها) مما يحير على اختيار طرق تحليلية دقيقة جداً.

ففي حالة الحالات الهوائية الحاربة أجساماً صلبة مجرأة يتم التحليل بامرار حجم معين من الحالة المفحوصة خلال مرشحة مناسبة تتوقف عليها جزيئات الجسم الصلب بعد ذلك تجمع هذه الجزيئات وتعتبر بطريقة مناسبة.

أما إذا كانت المادة المجرأة سائلاً طيارةً فمن الممكن لمعاييره استخدام

الクロマトغرافي على الطور الغازي Chromatographie en phase gazeuse

٦-٤-٤-٣-٦- تحضير الحالات الهوائية

بما أن صفات الحالات الهوائية تعتمد خاصة على شروط تحضيرها نجد أنه لا مندوحة من ذكر أشكال هذه الطرق.

تحضر الحالات الهوائية حسب، بطريقتين تم أولاهما بالتجزيء Dispersion وثانيهما بالتجمّع Aggrégation.

أولاً: طرق التجزء

تم فيها تجزئة الطور السائل (أو محلول الطور الصلب) بامرار تيار غازي شديد أو بإحداث انفلات غازي. وتستخدم لذلك مجرئات أو بخاخات pulvérisateurs أو nébuliseurs يمرر فيها التيار الغازي فيطرد الطور المائي خلال ثقب شعري مما يؤدي إلى تجزئة شديدة تصل قطر الجزيئات فيها إلى أعين الميكرون. إن معظم

الحالات الهوائية الطبية يحضر بهذه الطريقة فيتووضع السائل الدوائي داخل بجزءة يدوية أو اوتوماتيكية (مثل بخاخ) حاوية العنصر الدوائي الفعال يدخلها المريض إلى جسمه بالاستنشاق عن طريق الفوهات التنفسية.

ثانياً: طرق التجمع أو التكثيف

ويتم هنا تحضير حالة غازية مشبعة بالعنصر المطلوب وذلك سواء بفعل حراري بالاحتراق أو التبخر السريع بعد ذلك يبرد هذا المزيج الغازي فوق المشبع فيتحول إلى غيمة أو حللة هوائية. وإن مثل هذه الطرق ينجح بسهولة إذا كانت جزيئات الطور المجزأ قابلة للابتلاء بسهولة بالطور الجزيئي.

والحالات الهوائية جزيئات صلبة تحضر غالباً وفق هذه الطريقة أي بتتسخين المركبات الصلبة الأصلية إلى درجة حرارة عالية مما يؤدي إلى تبخرها وتجزئها بشكل دقيق داخل الطور الغازي (أو كسيد المعنيزيوم وأوكسيد التوتين).

وفي ختام أبحاث الجمل غير المتجانسة يلخص الجدول رقم (6-4) أنماط جملها:

اسم الجملة	نطتها	أمثلة عليها
حللة هوائية	جزيئات صلبة داخل طور غازي	الدخان
حللة هوائية	جزيئات سائلة داخل طور غازي	ضباب
غرويدات و معلقات	جزيئات صلبة داخل طور سائل	كريست أو ذهب داخل الماء
مستحلبات	جزيئات سائلة داخل طور سائل	الحليب
الزبد	فقاعات هوائية داخل طور سائل	أي زبد
الحلامات	سائل محبوس داخل صلبة	هلام السيليس

الجدول رقم (6-4)

المفهق

- ١ - م

- الانكسارات الذرية (المجموعات الذرية) وفقا لايزنلور Eisenlohr (الخط

الأصفر في طيف ذرة المسوديوم $\lambda = 5893 \text{ Å}$) بوحدة : cm^3/mol

R_D	الذرة	R_D	الذرة
1,525	(OH) في O	1,100	H
2,211	(C = O) في O	0,997	F
1,643	(- O -) في O	5,967	Cl
2,322	أمين اليفاتي أولى N	8,865	Br
2,502	أمين اليفاتي ثانوي N	13,900	I
2,840	أمين اليفاتي ثالثي N	2,418	C
3,212	أمين عطري أولى N	7,69	R - SH في S
3,118	أمين عطري ثالثي N في التريلات	4,618	- CH ₂ - مجموعة
3,776	N في الأميدات	7,30	مجموعة النترو في التريلات العطرية

م-2- اضلاع الروابط والحلقات

R_D	الحلقة	R_D	الحلقة	R_D	الرابطة
- 0,15	سداسية	0,71	ثلاثية	1,733	ثنائية
- 0,55	من C ₈ حتى C ₁₅	0,46	رباعية	2,389	ثلاثية

• - رنفأ لبرغل Vogel

م - 3 - ثوابت العزل الكهربائية لبعض المثبتات قطبية .

ϵ	العنصر	ϵ	العنصر
18.5	EtCOMe	58	Formic acid
17.4	PhCOMe	6.15	Acetic acid
18.3	Cyclohexane	78.4	Water
6.7	MeCOOMe	26.7	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$
6.0	MeCOOBz	32.7	MeOH
12.4	Pyridine	24.5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
2.4	NMe_3	13.1	PhCH_2OH
	PhNH_2	20.3	EtCH_2OH
7.2	Glyme	20.4	$\text{EtCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
7.5	Triglyme	19.9	MeCHOHM_2
7.2	Glyme	16.6	EtCHOHM_2
4.3	PhOMe	12.5	Me_3COH
2.2	1,4-Dioxane	37.7	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
4.3	EtOEt	16.9	$\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
3.9	$(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{O}$	111	HCONH_2
3.1	$(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$	182	HCONHM_2
8.9	CH_2Cl_2	37	HCONMe_2
10.4	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$	191	MeCONHM_2
10.0	CHCl_2CH_3	37.8	MeCONM_2
4.8	CHCl_3	29.6	$\text{CO}(\text{NMe}_2)_2$
5.6	PhCl	32.0	N-Methylpyrrolidone
4.6	PhI	37.5	MeCN
3.4	$\text{CHCl} = \text{CCl}_2$	27.2	EtCN
2.2	CCl_4	25.2	PhCN
2.3	Benzene	35.9	MeNO_2
2.4	PhMe	34.8	PhNO_2
2.0	Cyclohexane	29.6	$\text{O} = \text{P}(\text{NMe}_2)_3$
1.9	$\text{n-C}_6\text{H}_{14}$	46.7	$\text{O} = \text{SMe}_2$
2.6	CS_2	20.7	$(\text{MeCO})_2\text{O}$
		20.7	MeCOMe

٤ - موحدات الأسلوبية لجملة دولية.

رمز المقدمة	المقدمة SI	رمز الكمية	اسم المقدمة
m	متر	l	الطول
kg	كيلوغرام	m	النقطة
s	ثانية	t	الزمن
A	لبيس	I	كمالية القطر
K	كلفن	T	الحرارة الحرارية الحرارية
mol	مول	n	كمية المادة
cd	شمعة	l _v	نقطة الضوء

٥ - مضاعفات وأجزاء للموحدات الدولية.

الرمز	الصيغة	العشر	الرمز	الصيغة	العشر
d	déci	10^{-1}	da	déca	10^1
c	centi	10^{-2}	h	hecto	10^2
m	milli	10^{-3}	k	kilo	10^3
μ	micro	10^{-6}	M	méga	10^6
n	nano	10^{-9}	G	giga	10^9
p	pico	10^{-12}	T	téra	10^{12}
f	fanto	10^{-15}	P	pétta	10^{15}
a	atto	10^{-18}	E	exa	10^{18}

م - 6 - الوحدات المختلفة لبعض المقادير الفيزيائية وما يقابلها في الجملة الدولية.

البسـم	الوحدة	الرمز	الأبعاد	القيمة (بالمقدمة SI)
الطول	متر (SI)	m		10^{-6} m μm 10^{-10} m dnm $5.29 \times 10^{-11} \text{ m}$ $a_0.b$
الحجم	متر مكعب غرام (SI)	m^3 L;L	dm^3	10^{-3} m^3
الكتلة	كيلو غرام (SI)	kg		10^{-3} kg 10^3 kg 10^{-9} kg 10^{27} kg
القوة	نيوتون (SI)	N	kg m s^{-2} g cm s^{-2}	10^{-5} N 9.807 N
الحرارة	كالفن	K	$^\circ\text{C}$	K-273.15
الطاقة	جول (SI)	J	$\text{Kg m}^2 \text{s}^{-2}$ $\text{G cm}^2 \text{s}^{-2}$	10^{-7} J $1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ 4.186 J 101.3 J
الضغط	باسكال (SI)	Pa	N m^{-2}	101 325 Pa 10^5 Pa 133.3 Pa 133.3 Pa
	الجو	Atm		
	بار	bar		
	تور	Torr		
	ميليمتر زندي	Mm Hg		

م - 7 - الوحدات المختلفة لبعض المقادير الفيزيائية في النظام الإنجلزي وما يقابلها في الجملة الدولية.

القيمة (الوحدة SI)	القيمة	الرمز	الاسم	القيمة
2.54 cm		in	انث	الطول
0.3048 m	12 in	ft	قدم	
0.9144 m	3 ft	yd	برد	
1 609 m	1 760 yd	mi	ميل	
159.0 dm ³			برميل (أمريكي)	الحجم
3.785 dm ³		gal (US)	غالون (أمريكي)	
4.546 dm ³		gal (UK)	غالون (إنجليزي)	
64.80 mg		gr	قحفة	الكتلة
28.35 g	437.5 gr	oz	لونس	
0.4536 kg	16 oz	lb	باوند	
907.2 kg	2 000 lb	T	طن	
1 055 J		Btu	الوحدة الحرارية البريطانية	الطاقة
9/5(K-273.15) +32	9/5(°C) +32	°F	درجة الحرارة فهرنهايت	درجة الحرارة

م - 8 - بعض المقادير الفيزيائية المشتقة من الوحدات الأساسية للجملة الدولية.

الوحدة SI	التعريف	النحو
$m s^{-1}$	$u = l/t$	السرعة
$m s^{-2}$	$a = u/t = l/t^2$	التسارع
$kg m^2 s^{-2}$	$K = 1/2 m u^2$ $= 1/2 m l^2/t^2$	طاقة الحركة
$kg m s^{-2}$	$F = m a = ml/t^2$	القوة
$kg m^2 s^{-2}$	$W = F l = m l^2/t^2$	العمل
$mol s^{-1}$	$v = n/t$	سرعة التفاعل

المراجع العربية

- ١ - الشريف محمد نبيل: خيطة ورید، ١٩٨٨ ، الكيمياء "الجزء الأول"
منشورات جامعة دمشق، دمشق، ٣٥٦.
- ٢ - خيطة ورید، قطيش نزیه: ٢٠٠٠ ، الكيمياء الفيزيائية الجزء النظري،
منشورات جامعة حلب.
- ٣ - علایا محمد نصوح: ١٩٩٢ ، الكيمياء الفيزيائية (٣)، منشورات جامعة
حلب، حلب، ٣٩٧.
- ٤ - فلازی هحت، ١٩٩١ ، الكيمياء الغروية، منشورات جامعة حلب، حلب،
٥٩٧.
- ٥ - قطيش نزیه، النجم أحمد، ١٩٩٣ ، الكيمياء الفيزيائية "القسم النظري"
منشورات جامعة حلب، حلب، ٢٧٢.
- ٦ - ماتیوس. ف (Philip, mattheus): ترجمة توفيق ياسين مراجعة حسن
کی وی. ٢٠٠٠ - الكيمياء المتقدمة ١، المركز العربي للتعريب والترجمة
والتأليف والنشر - دمشق

المراجع الأجنبية

1. Arnaud p., 1988, cours de chimie physique, BORDA, Paris.
2. Devore G., 1984, Cours de chimie; chimie general I; étude des structures, LIBRARIE VUIBERT, Paris.
3. Devore G., 1984, Cours de chimie, chimie general II, Thermodynamique et cinétique chimique, LIBRERIE VUIBERT, Paris.
4. Domini K A., steinhilber D., 1996 Instrumentelle Analytik, Gustav Fisher, Jungjohann
5. DUTREIX J., DEGRES A.Bok B., Vinot J.M., 1997, Biophysique des radiation et imagerie médicale, Masso, Paris
6. Hesse M., Meier H., Zeeh B., 1995, Spektroskopische Methoden in der organischen chemie, Georg thieme verlog, stuttgart
7. Isaacs N.S., 1955, Physical Organic chemistry, LONGMAN GROUP UK.
8. Junghacncl J., Jiva TH., 1996 pharmazic, 51, 387–396
9. Martin A., Swarbrick J., Cammarata A., 1983, physical pharmacy, Lea & FEBICER, Philadelphia, PA 19.106, USA
10. Moore W.J., 1990 Grundlagen der physikalischen chemie, Walter de Gruyter, Berlin, new york.
11. Otto M., 1995, Analytische chemie, CCH verlaggesellschaft, weinheim
12. Quahés R. and C., 1995, chimie physique enseignement supérieur, Edition MARKTING, Paris.

13. Stricker H., 1987, Physikalische pharmazie, 3 Edition, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart
14. Waller S.C., Grant D.J., 1977, Physical chemistry for students of pharmacy and biology, third ed. LONGMAN, 607



المصطلحات العلمية

- A -

Absolute	مطلق
Absorbance	امتصاصية
Absorptiometry	قياسية الامتصاص
Absorption	امتصاص
Activity	فعالية
Acceleration	تسريع
Activation	تشييط - تفعيل
Additive	جعى
Adiabatic	كتروم (ادياباتيك)
Aerosols	حالات هوائية
Aggregation	تجميع
Aggregative stability	الاستقرار التجمعي
Agitation	تحريك - حضن
Affinity	الفة
Alcoholometer	مكثاف الغول
Allotropic	متعدد الشكل (تأصلى)
Amorphous	مبني
Amphoteric	مبني
Anaphoresis	الرحلان المصعدى
Anionic	أليونى (شارسى)
Analyzer	محلل
Aqueos	مائي
Aromatic	عطرى
Association	تجمع - ترابط
Asymmetry	غير متناظر
Atom	ذرة
Attractive force	قوة التجاذب

- B -

Balance	ميزان
Beer – Lambert Law	قانون بير - لامبرت

Bimolecular reaction	تفاعل ثائي الجزيئية
Bio – catalyst	وسيل عضوي هي
Biochemistry	الكيمياء الحيوية
Boiling point	درجة (نقطة) الغليان
Bomb calorimetry	قلبة حرارية
Bond	رابط
Boyle's Law	قانون بويل
Brass	الشبه (النحاس الأصفر)
Brownain motion	الحركة البراونية
- C -	
Calomel electrode	مسرى كالوميل
Calorie	حريرة
Capillary pressure	الضغط للشعري
Capillary rise	الارتفاع الشعري
Carbon black	هباب الفحم
Catalysis	التحليل - الوساطة
Catalyst	الحقاز - الوسيط
Cathode	الكتود (المهبط)
Cataphoresis	الرحلان المهبطي
Cation	شرجية (كتيون)
Cellophane	ورق السيلوفان
Centipoise	سانتي بواز (واحدة قياس اللزوجة)
Centrifugation	تنليل
Centrifuge	متللة
Charcool	فحم الخشب
Charge	شحنة
Charles' law	قانون شارل
Chemical adsorption	الامتراز الكهمياني
Chromophores	حملات اللون
Chromatography	الクロماتوغرافيا
Clausius inequality	متراجحة كلوزيوس
Coacervation	التخثر التشاركي
Coagel	هلام متخثر
Coagulate	متخثر - يتخثر (يتكلل)

Coagulation of colloids	تختّر الغرويات
Coagulation threshold	عتبة التختّر
Coalescence	تمازج - الدماج
Coars	خشن
Coefficient of diffusion	معامل الانتشار
Collision	تصادم
Colloid	غروي - غرواني
Colloidal system	جملة غروية
Colloidal protection	الوقاية الغروية
Colophony	القلوفونية (ضمغ الصنوبر)
Compound	مركب
Concentration	تركيز
Concept	مفهوم
Conductimetric titration	المعايير بقياس الناشرية
Conductivity	الناشرية
Constant	ثابت
Constitutive property	خاصة تعتمد على البنية
Contact	تلامس
Continuous phase	طور مستمر
Co- ordinate bond	رابط تساندي
Co- ordination	تساند
Counter ion	شاردة معاكسة
Covalent bond	رابط تكافوري
Cracking of emulsion	نهشيم المستحلب
Creaming of emulsion	تنشد المستحلب
Critical	حدى - حرج
Crystal	بلورة
Crystalline	بلوري
Crystalline liquids	سوائل بلورية
Crystalloid	مادة بلورية
Cryptans	جزيئات خاصة تستخدم كاقناص لحجز الشوارد

- D -

Daniell cell	خلية دانييل
Decomposition	تحلل - تخرّب
Deformation	تشوه - تغيير الشكل
Degree	درجة
Dehydration	نزع الماء (بلهمة)
Demulsification	تخرّب المستحلب
Denaturation	المساخ
Density	كثافة
Desolvation	نزع الاستحلال (جزيئات المذيب)
Detergent action	التأثير المنظف
Detergents	منظفات
Dextrorotatory	يمين الدوران (مين)
Dialysis	الفصل بالأغشية
Dialyser	جهاز الفصل بالأغشية
Diamond	الماس
Dielectric constant	ثابت العزل الكهربائي
Diffraction of light	انعراج الضوء
Diffuse layer	الطبقة الانقشرية
Diffusion	الانتشار
Dilution	تمديد
Dipole	ثنائي القطب
Discontinuos phase	الطور المنقطع
Discontinuity	عدم استمرارية
Despersion	تشتت - بعثرة ، مشتت
Despersion degree	درجة التشتت
Despersion effect	التأثير التبعيري
Despersing medium	وسط التشتت
Despersed phase	الطور المشتت
Disscciation	تفكك
Distribution	توزيع
Donor	معطى - مانح
Drop	قطرة
Droplet	قطيرة

Du Noüy tensiometer

جهاز دي نوي لقياس التوتر السطحي للسوائل

- E -

Elasticity

مرنة

Electric double layer

طبقة كهربائية ثنائية

Electrode potential

كمون المسرى

Electrokinetic potential

الكمون الكهرومكاني

Electrolyt

كموليت

Electrolysis

التحلل الكهربائي

Electromagnetic

كهرومطيسي

Electromotive force

القوة المحركة الكهربائية

Electron - microscope

المجهر الإلكتروني

Electroosmosis

الحلول الكهربائي

Electrophoresis

الرحلان الكهربائي

Electrospattering

الشتت الكهربائي

Electrostatic

كهرباساكن

Element

عنصر

Emission

إصدار

Emulgator

مشكل المستحلب

Emulsification

استحلاب

Emulsifying agent

عامل الاستحلاب

Emulsion

مستحلب

Endothermic

ماسن للحرارة

Energy

طاقة - قدرة

Enthalpy

الانتالبي

Entropy

الانتروبي

Enolic

لينولي

Enzyme

خميرة - إنزيم

Equation of state

معادلة الحالة

Equilibrium

توازن

Exothermic

ناشر للحرارة

Expansion

تمدد

Extensive quantity

مقدار سعوي

Extinction

انطفاء

- F -

Factor	عامل
Figures of diffraction	صور الانتعاج
Film	فيلم - طبقة رقيقة جدا
Filtration	ترشيح
First law of Thermodynamic	القانون الأول في الترموديناميك
First order reaction	تفاعل مرتبة أولى
Flame photometry	مترياسية طيف اللهب
Flocculation	تنتف - تحوص
Flotation	تطويف - تعويم
Fluctuation	تقلب - تراوح
Fluid extract	خلاصة سائلة
Fluidity	سيولة
Fluorescence	تلور - فلورية - تألق
Fluorimetry	مترياسية التلور (التالق)
Force of laminar flow	قدرة الجريان الصفيحي
Foam	رغوة - زبد
Freezing point	درجة التجمد
Frequency	توافر
Frother	مشكل رغوة
Function of state	تابع الحالة
Fusion	انصهار

- G -

Galvanic cell	خلية غلفانية
Gamboge	الصمع النفطي (كمبوغ)
Gel	هلام
Gelation	تهلم
Geochemistry	الكيمياء الجيولوجية
Gradient	ندرج
Group	مجموعة
Gum arabic	الصمغ العربي
Gutta - percha	صمغ جاوة

- H -

Half life period	زمن حياة النصف
Heat capacity	السعة الحرارية

Heat of combustion	حرارة الاحتراق
Heat of formation	حرارة التشكيل
Hess law	قانون هس
Heteroatomic	متغير الذرة
Heterogeneous	غير متجانس
Hetero – parallel	متوازية غير متجانسة
Hindred settling	للترسيب المعاك
Homogeneous	متجلالن
Homo – parallel	متوازية متجلالة
Hybridisation of orbitals	تهجين المدارات
Hydrated salt	ملح معه
Hydration	إمامنة
Hydrolysis	حلمية
Hydrophilic	جنوب للماء (هيدروفيلي)
Hydrophobic	كلار للماء (هيدروفوبي)
Hypertonic	عالي التوتر
Hypotonic	منخفض التوتر

- I -

Ideal gas	غاز مثالي
Immiscible liquids	سوائل غير قابلة للامتزاج
Incidence	ورود
Indicator electrode	مسري كاشف
Inhibitor	مثبط - كابع
Induction effect	التأثير التحربي
Infra red	تحت الأحمر
Interfacial	بينسطحى
Intermolecular	بين الجزيئات
Internal energy	طاقة الداخلية
Intramolecular	داخل الجزيئه
Ion	شاردة
Ionisation	تشرد
Ionogenic	قابل للتبريد
Ionophoros	حاملات الشوارد
Irreversible	غير عكوس

Isobar	متساوي الحجم (ثابت الحجم)
Isochor	متساوي الضغط (ثابت الضغط)
Isolated system	جملة معزولة
Isoterm	متساوي الدرجة
Isomerization	التزامر
Isotonic	متعادل التوتر
Isotope	نظير

- L -

Laminar flow	الجريان الصفيحي
Laplace eq.	معادلة لابلس
Lattice	شبكة
Liquid	سائل
Liquefaction	إسالة - إمامه
Levorotatory	أيسر الدوران (ميسر)
Lotions	غسولات
Lyophilic	محب للمذيب (ليوفيلي)
Lyophobic	نفور من المذيب (ليوفوبى)

- M -

Macro -	سابقة تعني ضخم أو كبير
Macroscopic	عياني
Mail	حجيرة " خلية "
Matter	مادة
Melting point	درجة الانصهار
Membrane	غشاء
Mechanism	آلية
Metabolism	استقلاب
Method	طريقة
Micro -	سابقة تعني صغير أو دقيق
Micelle	ميسلة - مذيلة
Micrometric	مقاييس مجهرى
Microscopic	مجهرى
Molar refraction	الانكسار المولى
Molecular pressure	الضغط الجزيئي
Mole	مول (جزيء عرامي)

جزئية
جزئية

Molecularity
Molecule

- N -

Nephelometry
Neutralisation
Newtonian liquid
Nicol prism
Normal
Nuclear
Nucleophilic

النيفليومترية (مقياس الشفوف)
تعديل - تعادل
سائل نيوتوني
موشور نيكول
نظامي
نووي
محب للنوى

- O -

Octahedron
Ointement
Opalescence
Optical activity
Optical density
Orbital
Order
Orientation effect
Osmosis
Osmotic pressure
Oxydation

ثمانى السطوح المنتظم
مرهم
التلالو
الفعالية الضوئية
الكثافة الضوئية
مدار
مرتبة
تأثير التوجهي
الحلول
الضغط الخلوي
اكسدة

- P -

Paste
Peptization
Perfect gas
Period
Permittivity
Phase
Phase inversion
Phosphorescence
Photoelectric
Photochemistry
Photolysis

عجينة
التهضيم - التشتت المكرر
الغاز الكامل
دور
سماحية (العازل)
طور
الانقلاب الطوري
النسفرا
كمهضوني
الكيمياء الضوئية
التحلل الضوئي

Photosynthesis	التركيب الضوئي
Physical adsorption	الأمتراز الفيزائي
Pigment	صباغ - مادة ملونة
Plasticity	لونة
Poisons	سموم
Polar	قطبي
Polarimeter	مقياس الاستقطاب
Polarization of light	استقطاب الضوء
Polarizer	المقطب
Polarography	البولاروغرافيا
Polyelectrolytes	الكهرليونات المتعددة
Polymer	بوليمير (مركب مضاعف الأصل)
Polymeric flocculation	التدف البوليميري
Polymerization	بلمرة - تماز
Polymorphism	تعدد الأشكال (البلورية)
Polysaccharide	السكاريدات المتعددة
Potential	كمون
Potentiometer	مقياس فرق الكمون
Powder	مسحوق
Power	قوة
Precipitation	ترسيب
Preferential	انتقائي
Preparation	تحضير - تجهيز
Pressure	ضغط
Proteins	بروتينات - زلال
Promoter	معزر المادة الحفازة
Proprety	خاصة ، ميزة
Pycnometer	مقياس الكثافة
Radiochemistry	الكيمياء الإشعاعية
Rate	سرعة
Rays	أشعة
Reactant	مادة متغاثلة

- R -

Reaction	تفاعل
Real gas	غاز حقيقى
Reduction	إرجاع
Refraction of light	انكسار الضوء
Refractive index	قرينة الانكسار
Refractometer	مقياس الانكسار
Relative	نسبة
Repulsive force	قوة التناحر
Resistance	مقاومة
Resonance	رنين
Reversible	عكوس
Reticular	شبكي
Reticular net	الشبكة الشبكالية (المتخصصة)
Rigid	قاسي
Rotation	دوران
Rupture	كسر

- S -

Salt bridge	جسر ملحي
Salting-out	الاستخلاص
Saturation	اشباع
Scattering of light	تبعد الضوء
Schulze – Hardy rule	قاعدة تشولزي – هاردي
Sedimentation	ترسب – رسوب
Semipermeable membrane	غشاء نصف منفذ
Semipolar	نصف قطبي
Settling of suspensions	ترسب المعلقات
Sol	حالة
Solid	صلب
Solidification	تصلب
Solubilization	الانحلال الغروي
Solubility	انحلالية
Solute	مادة منحلة (المذاب)
Solution	محلول
Solvated	مستحل (متذائب)

Solvation	استحلال (تذاب)
Solvent	محل (منياب)
Specific	نوعي
Specific conductivity	النقالية النوعية
Specific gravity	الكثافة النوعية
Specific refraction	الانكسار النوعي
Spectra	طيف
Spectrophotometer	مقياس الطيف الضوئي
Spectroscope	مناظر الطيف
Spontaneous	تلقائي
Stability	استقرار - ثبات
Stabilization	اقرار - تثبيت
Stalagmometer	مقياس قطرات
Standard	قياسى
State	حالة
Static	ساكن
Sterlization	تعقيم
Stoichiometry	علم قياس الاتحاد العنصري
Stokes' law	قانون ستوكس
Structure	بنية - تركيب
Sublimation	تصعد
Substances	مواد - مركبات
Substrate	ركيزة
Supersaturation	فوق الاشباع
Supercooling	فوق المبرد
Superheating	فوق التسخين
Surface energy	طاقة سطحية
Surface tension	توتر سطحي
Surfactant	مادة فعالة سطحية
Suspending agents	عوامل التعليق
Suspension	معلق
Svedberg unit	واحدة سفيبرغ
Swelling	انتفاخ
Syneresis	النضوح
System	جملة

Temperature	درجة الحرارة
Tension	توتر
Tetrahedron	رباعي السطوح
Thermal	حراري
Theory	نظريّة
Thermochemistry	الكيمياء الحرارية
Thermocouple	مذروحة حرارية
Time of half change	زمن نصف التغير
Tincture	صبغة
Titration	معايرة
Transmission	نفرودية - نفاذ
Transmited light	الضوء المختزل
Turbidimeter	متوازن العكر
Tyndal's effect	مفعول تدال
- U -	
Ultracentrifugation	التقطير الفائق
Ultrafiltration	الترشيح الفائق
Ultramicroscope	المجهر الفائق
Ultraviolet	فرق البنفسجي
Unimolecular reaction	تفاعل وحد الجزيئية
Unit	واحدة
Urinometer	مكتاف البول
- V -	
Vaccum	خلاء
Valency	تكلافو
Valence bond	رابط التكافو
Van't Hoff law	قلانون فانلت هوف
Vapour	بخار
Velocity	سرعة
Vibration	اهتزاز
Viscosity	اللزوجة
Visible spectra	الطيف المرئي
Volume	حجم

- W -

Water
Wavelength
Wavenumber
Weak acid
Weston cell
Wetting
Work

ماء
الطول الموجي
العدد الموجي
حمض ضعيف
خلية وستن
تهليل - لهليل
عمل

X - ray

Zero
Zeta (ξ) potential

أشعة X (روتنجن)

صفر
الكمون زيتا

- X -

- Z -



المجنة العلمية: د. منير عطائي

د. وريد خياطة

د. جمعة الزهوري

المدقق المふوي: د. سميرة سلامة

حقوق الطبع والترجمة والنشر محفوظة لمديرية الكتب والمخفظات