الفصل الثاني

الأنظمة الغروية

Colloidal Systems

تعريف النظام الغروي

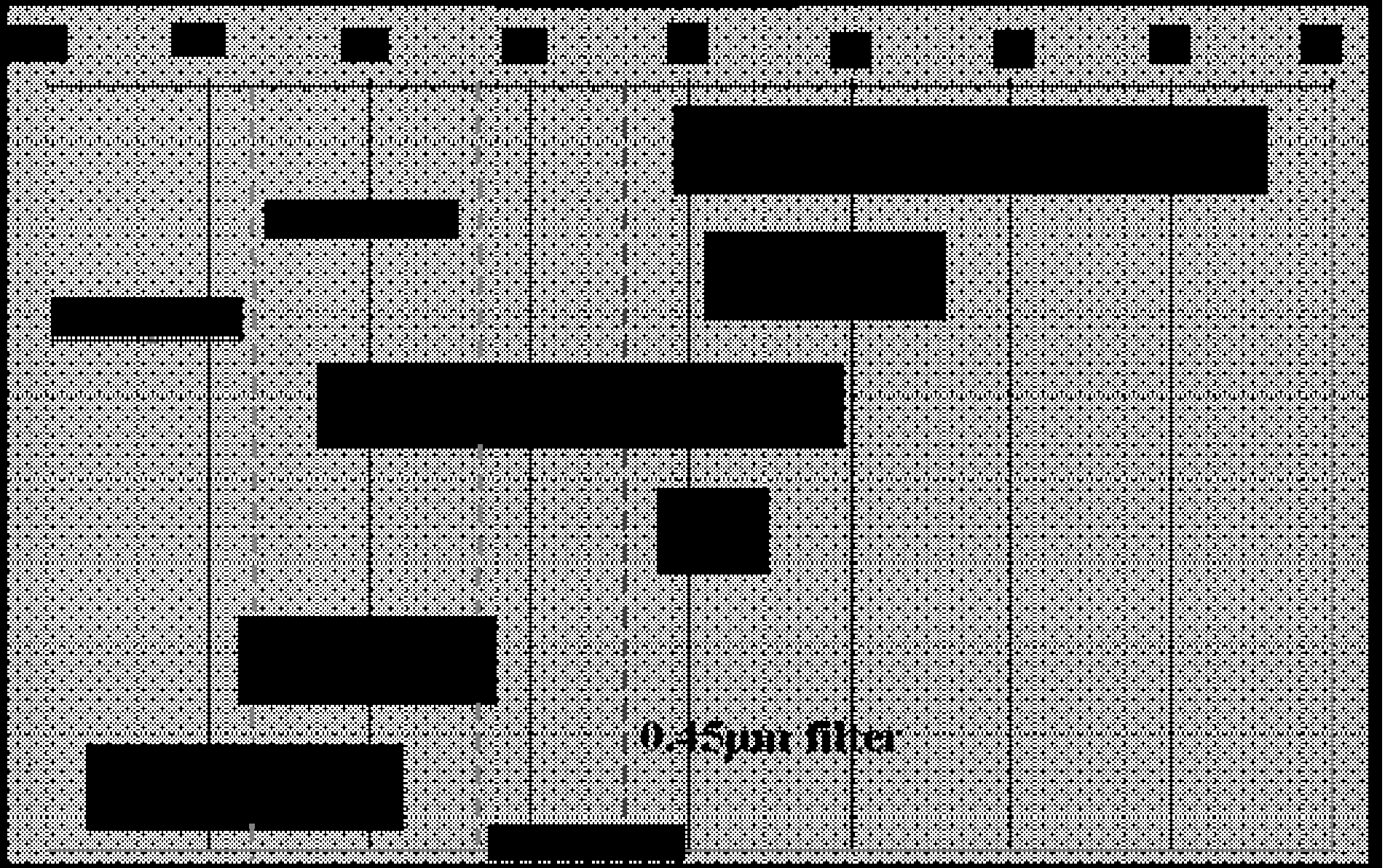
النظام الغروي نظام غير متجانس يتكون من صنف واحد على الأقل في حالة انتشار Dispersion وهو ما يطلق عليه بالحالة المنتشر (Dispersed phase) في وسط مستمر يسمى بوسط الانتشار Dispersion medium.

تقسم ستوالد Ostwald للأنظمة الغروية

جاء تقسيمه مبنيا على حجم الحبيبات المعلقة في الوسط المستمر وبذلك أوضح العلاقة بين المحاليل الحقيقية والمعلقات الخشنة التي ترسب أو تطفو على سطح السائل وفقا للفرق بين الكثافتين. وبهذا التقسيم أظهر استوالد بوضوح المجال الغروي Colloidal Zone الذي عرف مرة على أنه المنطقة ذات الأبعاد المهملة حيث أن قطر الحبيبات الغروية يقع بين ٠.٥ ميكرون وهو الحد الأدنى للرؤية في الميكروسكوب العادي

جدول يوضح العلاقة بين خواص الغرويات وقطر حبيباتها:

النوع	قطر الحبيبة	الخواص
المعلقات الخشنة	> ٠.٥ ميكرون	لا تمر الحبيبات في أوراق الترشيح وليس لها قدرة على الانتشار. ويمكن رؤيتها بالميكروسكوب.
المحاليل الغروية	٠.٥ ميكرون - ١ ملليميكرون	تمر الحبيبات في أوراق الترشيح وفي المرشح الدقيق ويمكن التعرف عليها بواسطة الميكروسكوب الدقيق. لها قدرة ضعيفة على الانتشار.
المحاليل الحقيقية	< ١ ملليميكرون	تمر خلال المرشح الدقيق. لا يمكن التعرف عليها بالميكروسكوب الدقيق. لها قدرة عالية على الانتشار.



رسم تخطيطي يوضح موقع الغرويات بالنسبة للحبيبات المعلقة والجزيئات الذائبة

تقسيم الأنظمة المنتشرة

الصنف المنتشر	وسط الانتشار	الاسم	أمثلة
صلب	سائل	صول	الذهب في الماء –النيكل في البنزين – أكسيد الزرنيخوز في الماء-طمي النيل.
سائل	سائل	مستحلب	الكيروسين في الماء-اللبن.
غاز	سائل	رغوة	البيرة -محلول الصابون.
صلب	صلب	صول صلب	الأحجار الكريمة(العقيق-الياقوت).
سائل	صلب	مستحلب صول	الكوارتز اللبني-اللؤلؤ.
غاز	صلب	رغوة صلبة	الخامات المحتوية على غازات محبوسة.
صلب	غاز	صول غازي صلب	الدخان-الأبخرة البركانية.
سائل	غاز	صول غازي سائل	الضباب-السحاب.

لذلك تعتبر الحالة الغروية أكثر شيوعاً من حالة المحاليل الحقيقية أو المعلقات الخشنة و لذلك كان الاهتمام بدراسة هذه الحالة لتداخلها مع كثير من العلوم الأخرى و اتصالها بكثير من الصناعات فصناعة الألبان و الجبن و الزبد و صناعة الجلد و الأسمنت و الزجاج الملون بجانب المستحلبات الخاصة و بعض العقاقير الخاصة كلها أمثلة لتطبيقات هذه الحالة الغروية.

الصولات الكارهة للماء والصولات المحبة للماء.

صولات كارهه للماء HYDROPBOHIC SOLS	صولات محبة للماء HYDROPHILIC SOLS
١.تتكون الصولات من حبيبات صلبة معلقة في الوسط مثل صولات العناصر (S) و صولات الأكاسيد (Fe_2O_3).	١.تتكون الصولات من حبيبات سائلة معلقة في الوسط مثل صولات البروتينيات و الصابون و السليولوز.
٢.لا يوجد اختلاف بين لزوجة الصول و لزوجة الوسط المستمر.	٢.لزوجة الصول تكون أكبر بكثير من لزوجة الوسط المستمر.
٣.يمكن ترسيبها أو تجميعها بسهولة بواسطة إضافة قليل من محاليل إلكتروليتية.	٣.لا تترسب بسهولة و يحتاج ترسيبها إلى كميات كبيرة من المحاليل الإلكتروليتية.
٤.عملية الترسيب غير عكسية.	٤.عملية الترسيب عكسية.
٥.لا تكون هلاميات مثالية عند ترسيبها.	٥.تكون هلاميات مثالية التي تتكون بالتبريد في حالات الجلاتين أو التسخين في حالة زلال البيض.
٦.يتوقف ثباتها على خلوها من المحاليل الإلكتوليتية.	٦.يتوقف ثباتها على وجود مادة ثالثة كما هو الحال في حالة المستحلبات.

الغرويات الكاسية Protective colloids

أظهرت التجارب أن إضافة كمية ضئيلة من الجلاتين أو الصمغ إلى الصولات الكارهة للماء تزيد من ثباتها و تتحمل إضافة المحاليل الإلكتروليتية بدرجات تركيز كبيرة قبل ترسيبها. و يتضح من ذلك أن وجود الصول المحب للماء يكون طبقة كاسية للصول الكاره للماء بحيث يسلك تقريباً سلوك الصول المحب للماء. و من هذه الخاصية يظهر استعمال الجلاتين لمنع ترسيب الحبر أو صول كلوريد الفضة.

صفات المحاليل الغروية

أ) الفصل الغشائي Dialysis

ب) تأثيرة تندال Tyndal Effect

ج) الميكروسكوب الدقيق Ultramicroscope

د) الحركة البروانية Prownian motion

تحضير المحاليل الغروية

أ) الانتشار البسيط Simple dispersion

ب) الإحلال المزدوج Double decomposition

ج) إختزال بعض الأملاح

د) الأكسدة Oxidation

هـ) التميؤ Hydrolysis

و) طريقة بريدج Bredig's Method

أ) الانتشار البسيط Simple dispersion

تتكون المواد الخام الطبيعية مثل الأصباغ والجلاتين و الأجار – آجار محاليل غروية – عند ذوبانها البطيء في الماء (محبة للماء) و يلاحظ في مثل هذه الحالات أن هذه المواد تنتفخ أولاً لإستعابها كمية كبيرة للماء قبل أن تكون المحلول الغروي. و في حالة المواد غير القابلة للذوبان (الكارهة للماء) فيمكن الحصول على المحلول الغروي لها بواسطة سحقها إلى مسحوق دقيق و بهذه الطريقة يمكن الحصول على صولات

ب) الإحلال المزدوج Double decomposition

عند إضافة المحاليل المخففة للمواد المتفاعلة تتكون المحاليل الغروية فمثلاً يمكن تحضير صولات كبريتيد الزرنيخ أو كلوريد الفضة أو كبريتات الباريوم أو الكبريت بإضافة المحاليل المخففة على التوالي بحيث تكون درجة التركيز ٠.٠٠١ ع أو أقل ويمكن ترشيح كل محلول بفصل الجسيمات المعلقة الكبيرة.

ج) إختزال بعض الأملاح

تعتبر طريقة الاختزال سواء أجريت في وجود الغرويات الكاسية أو بدونها من أهم الطرق المتبعة لتحضير صولات العناصر. فمثلاً : يمكن تحضير صول الذهب إذا أختزل محلول كلوريد الذهب الحمضي بواسطة فوق أكسيد الأيدروجين أو بواسطة الفورمالدهيد كما يتضح من المعادلة التالية:

$$2HAuCl_4 + 3\,H_2O_2 \longrightarrow 2Au + 8HCl + 3O_2$$

د) الأكسدة Oxidation

من الأمثلة الشائعة تأكسد كبريتيد الأيدروجين بواسطة ثاني أكسيد الكبريت طبقاً للمعادلة الآتية :

$$2H_2S + SO_2 \longrightarrow 3S + 2H_2O$$

و المعروف أن التفاعل ليس بهذه الصورة البسيطة و لكن يحتوي على عدد من الأحماض بالكبريتية Thionic Acids كمواد وسطية في التفاعل و هي أساسية في تكوين صول الكبريت.

هـ) التميؤ Hydrolysis

تعتبر هذه الطريقة أكير شيوعاً لتحضير صولات الأكاسيد فمثلاً يمكن تحضير أكاسيد الألومنيوم أو الحديد في حالة غروية بتميؤ خلات الألومنيوم أو خلات الحديديك على الساخن ثم طرد حامض الخليك المتخلف بالغليان.

ويظهر أكسيد الحديديك الغروي بلون أحمر داكن (أقرب إلى لون الشاي) عندٍ تسخين محلول كلوريد الحديديك إلى درجة الغليان طبقاً للمعادلة

$$FeCl_3 + 3H_2O \longrightarrow Fe(OH)3 + 3HCl$$

و) طريقة بريدج Bredig's Method

كان بريدج أول من أستعمل القوس الكهربائي لتحضير صولات الفلزات في الماء. فإذا مر تيار كهربائي في قطبين من الفلز مغمورين في الماء (المضاف إليه قليل من الحامض أو القلوي) فيمكن تحضير صولات الفضة و الذهب والبلاتين و البلاديوم.

الطبقة المزدوجة الكهربائية

في عام ١٨٥٣ كان هلمولتز Helmholtz أول من أدخل فكرة الطبقة المزدوجة الكهربائية و هي تتكون من طبقتين لهما شحنتان متضادتان.

في عام ١٩١٠ أدخل جوي Gouy تعديلاً على هذا التركيب فاقترح أن النقص الكلي للجهد الناشئ عن الطبقة المزدوجة يحدث في الجزء الخارجي من السائل الذي يتكون من طبقة منتشرة من الأيونات.

في عام ١٩٢٤ اقترح Stem أن جزء من الأيونات يبقى ملتصقاً بالسطح و يظل جزء طليقاً قابلاً للحركة.

تتكون الطبقة المزدوجة الكهربائية بإحدى الطرق الآتية:

الإدمصاص المفضل لأحد أيونات المحلول

Preferential Adsorption

تأين بعض جزيئات السطح

Surface Ionization

الادمصاص الاختياري لأيون H^+ أو أيون OH^- من الماء

Selective Adsorption

قاعدة شولز – هاردي Schulz Hardy Rule

الصولات لها حساسية للمواد الإلكتروليتية التي تحدث ترسيبها من المحلول و لمقارنة تأثير هذه المواد على ثبات الصولات الهيدروفوب يجب تقدير درجة تركيز الإلكتروليت الذي يكاد يكفي لظهور التعكير في المحلول الغروي ذو التركيز المعين . و قد توصل كل من شولز و هاردي إلى قواعد عامة لهذه الظاهرة أطلق عليها اسم قاعدة شولز-هاردي و فيما يلي أساس هذه القاعدة :

١. يكون للأيون المضاد في الشحنة الدقيقة الغروية الدور الأول في إحداث عملية الترسيب.

٢. تزداد قوة الترسيب للأيون بزيادة تكافؤه.

الظواهر الحركية الكهربائية :

يتبع وجود شحنة كهربائية على الدقيقة الغروية تحركها في المجال الكهربائي و يمكن تلخيص الظواهر الحركية الكهربائية في الأنواع الموضحة بالجدول الآتي:

الاسم	الظاهرة	سبب حدوثها
الهجرة الكهربائية Electrophoresis	تحرك دقائق الصول بالنسبة للسائل	قوة دافعة كهربائية
الأسموزية الكهربائية Electro osmosis	تحرك السائل بالنسبة لدقائق الصول المثبتة في حاجز مسامي	قوة دافقة كهربائية
جهد الترسيب Sedimentation Potential	حركة الدقائق بالنسبة للدقائق	ظهور قوة دافعة كهربائية
جهد الإنسياب Streaming Potential	حركة السائل بالنسبة لدقائق الصول المثبتة في حاجز مسامي	ظهور قوة دافعة كهربائية

الهلاميات غير العضوية Inorganic Gels

يوجد نوعان من الغرويات الصلبة أو النصف صلبة وهما يقعان تحت الاسم العام الهلاميات **Gels**. ويمكن الحصول على المواد غير العضوية على شكل راسب هلامي تحت ظروف خاصة تدعو إلى الترسيب السريع. ومن الأمثلة المميزة لهذا النوع رواسب الحديد Fe_2O_3 والألومنيوم Al_2O_3.

المستحلبات Emulsions

تتكون المستحلبات من انتشار بعض نقط من سائل في كمية من سائل آخر، فيمكن الحصول على مستحلبات ثابتة إذا أضيفت كمية صغيرة جدا من الزيت إلى كمية كبيرة من الماء. وفي هذه الأنظمة تكون درجة الثبات راجعة إلى الجهد الكهربائي الذي تحمله النقاط الصغيرة. والدليل على ذلك أن هذه المستحلبات تسلك نفس سلوك الصولات الهيدروفب عند إضافة المواد الإلكتروليتية أو عند وضعها في المجال الكهربائي.

والشروط التي يجب توافرها للحصول على مستحلب ثابت هي:

- تكون النقط المكونة للوسط المنتشر صغيرة بحيث تبقى معلقة في الوسط المستمر.
- تغطي كل نقطة بغشاء من مادة لزجة أو بلاستيكية تمنع التصاقها مع غيرها وعلى ذلك فالمادة الثالثة المستحلبة هي أي مادة يمكنها الدخول إلى حاجز الزيت والماء Oil- water interspace لتكوين الغشاء المطلوب.

وعند استعمال الزيت والماء فيمكن الحصول على نوعين من المستحلبات الأول مستحلب الزيت في الماء والثاني مستحلب الماء في الزيت وتطلق كلمة زيت على أي مادة تستعمل مع الماء وأثبتت التجارب أن المادة الثالثة المستحلبة التي تكون مستحلبا ثابتا للزيت في الماء قد لا تصلح في حالة مستحلب الماء في الزيت.

أسئلة على الفصل الثاني

١. فرق في جدول بين المعلقات الخشنة والمحاليل الغروية والمحاليل الحقيقية؟
٢. يختلف اسم النظام الغروي حسب الصنف المنتشر ووسط الانتشار. وضح ذلك؟
٣. قارن بين الصولات الكارهة للماء Hydrophobic sols والمحبة للماء Hydrophilic sols؟
٤. ما هي الغرويات الكاسية Protective Colloids؟
٥. وضح فكرة تأثير تندال للاستدلال على نوعية المحلول هل هو حقيقي أم غروي؟
٦. ما هي الخواص المميزة للمحلول الغروي؟
٧. ما هي الطرق المختلفة لتحضير المحاليل الغروية؟ مع الشرح.