كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : كيمياء غروية

المحاضرة : الرابعة /نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

الطاقة السطحية والظواهر السطحية

مقدمة : إن الطبقة السطحية الفاصلة بين الطورين هي طبقة رقيقة جداً تفصل بين طورين متماسين . وتختلف خواص المادة في الطبقة السطحية عن خواص المادة في كل من الطورين المتماسين أ، و الشيء الأساسي في منهجنا هو دراسة الطبقات السطحية بنيةً و تركيباً وتفسير خواص الطبقة السطحية على ضوء القوى السطحية والطاقة السطحية .

- سبب اختلاف في خواص الطبقة السطحية عزوه إلى أنه في الطبقة السطحية الفاصلة بين الطورين توجد طاقة حرة إضافية عزوها إلى أن جزيئات الطبقة السطحية تتلقى ضغط إضافي يسمى الضغط الجزيئي وسببه عدم توازن قوى الترابط الجزيئية .

يعرف الضغط الداخلي الجزيئي) : هو الطاقة الحرة الإضافية المؤثرة في واحدة السطوح للسطح الفاصل بين الطورين والناجمة عن عدم توازنه قوى التجاذب الجزيئي .

* تدعى محصلة القوى المؤثرة على الجزيئات المتشكلة لـ $1Cm^2$ من سطح السائل - الضغط الجزيئي أو الضغط الداخلي

ملاحظة : تتساوى قوى كل سائل إلى الآخر ولكنها تبقى في كل الأحوال كبيرة جداً . فالضغط الداخلي للماء يساوي 15000 atm وللبنزين 4000atm .

والحدود الفاصلة بينه الأطوار في واقع الأمر ، طبقة سطحية ذات سماكة تبلغ حدود 10Å .

الأسس الترموديناميكية للظواهر السطحية :

س: عبّر كمياً عن العبارة التالية : التوتر السطحي يساوي تغير الناتج الترموديناميكي عند تغير مساحة السطح الفاصل بمقدار الواحدة عند ثبات الكميات الموافقة .

تكتب عادة الطاقة الداخلية لجملة عيانية (كبيرة بحيث ترى بالعين المجردة) يحصل فيها تغير في عدد مولات مكوناتها (نتيجة تفاعل كيميائي أو تغير طوري أو ما شابه ذلك)

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i$$

μ_i : الكمون الكيميائي للمكون i .
dn_i : تغير عدد مولاته .
dV : تغير الحجم .
dS : تغير الإنتروبية .
P : الضغط .
T : الدرجة الحرارة .

اذا كانت الجملة مستقلة يكون سطحها كبيراً. ومن ثم يمكنه إهمال الطاقة الداخلية للطبقة السطحية فيضاف الحد المعبر عنه ذلك $\sigma d\delta$، حيث σ التوتر السطحي و $d\delta$ تغير مساحة السطح أما إذا كانت الجملة ذات شحنة فإن تغير شحنتها يغير طاقتها الداخلية، لذلك يضاف الحد المعبر عن ذلك φdq حيث φ الكمون الكهربائي للجملة، و dq تغير شحنتها

ويكتب كمية الحالة عبارة تغير الطاقة الداخلية في الحالة العامة

$$du = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i + \sigma d\delta + \varphi dq \qquad (1)$$

بثبات انتروبية الجملة S وحجمها V، وعدد مولاتها n_i، وشحنتها q وبالتالي تصبح عبارة الطاقة الداخلية.

$$du = \sigma d\delta \qquad (2)$$

$$\sigma = \left(\frac{\partial u}{\partial \delta}\right)_{q,n,V,S}$$

وكما نعلم $\boxed{F = U - TS}$ ←

$$dF = du - TdS - SdT$$

بتعويض المعادلة (1) في هذه المعادلة

$$dF = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i + \sigma d\delta + \varphi dq - TdS - SdT$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum \mu_i dn_i + \sigma d\delta + \varphi dq \quad (\star)$$

تابع هيلمولتز

$$\boxed{H = U + P.V}$$: لدستنتاج تابع إنثالبي

$$dH = du + PdV + VdP$$

بتعويض du في هذه المعادلة

$$dH = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i + \sigma d\delta + \varphi dq + VdP + PdV$$

$$dH = TdS + \sum \mu_i dn_i + \sigma d\delta + \varphi dq + VdP \quad (\star\star)$$

استنتاج تابع جيبس G:

$$\boxed{G = H - TS}$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

بتعويض dH في هذه المعادلة

$$dG = TdS + \sum \mu_i dn_i + \sigma d\delta + \varphi dq + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i + \sigma d\delta + \varphi dq \quad (\star\star\star)$$

من المعادلة ⊛ عند ثبات q, n_i, V, T نجد

$$dF = -SdT - PdV + \sum \mu_i dn_i + \sigma d\delta + \varphi dq \quad (\circledast)$$

$$dF = \sigma d\delta$$

$$\sigma = \left(\frac{dF}{d\delta}\right)_{T,V,n_i,q} \quad (I)$$

من المعادلة ⊛⊛

$$dH = TdS + \sum \mu_i dn_i + \sigma d\delta + \varphi dq + VdP$$

وبثبات المتغيرات السابقة نجد المعادلة السابقة: P, q, n_i, S

$$dH = \sigma d\delta$$

$$\sigma = \left(\frac{dH}{d\delta}\right)_{P,S,n_i,q} \quad (II)$$

ومن المعادلة ⊛⊛⊛

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i n_i + \sigma d\delta + \varphi dq$$

بثبات q, n_i, P, T

$$dG = \sigma d\delta$$

$$\sigma = \left(\frac{dG}{d\delta}\right)_{T,P,n_i,q} \quad (III)$$

نلاحظ من العلاقات I و II و III أن التوتر السطحي يساوي تغير التابع الثرموديناميكي عند تغير مساحة السطح الفاصل بمقدار الواحدة عند ثبات المتحولات السابقة

ملاحظة: المعادلة (I) لكثرة استخداماً للتعبير عن التوتر السطحي فالتوتر السطحي يمثل تابع طاقة جيبس (III) أو يمثل تابع طاقة هيلمهولتز (I) فإن الضغط والحرارة يتغيران في المخبر وتغير الحجم لا يؤثر لأننا نتعامل مع جسم متكاثف (سائلة) تغير الحجم صغير جداً.

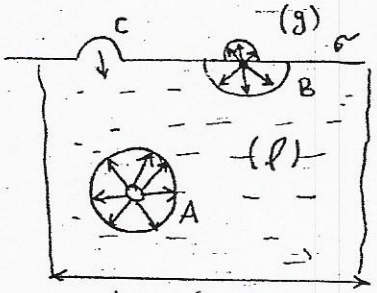
التوتر السطحي كطاقة وكقوة:

التوتر السطحي من وجهة نظر الطاقة هو: الطاقة الحرة السطحية لواحدة السطوح

* في أعماق السائل حالة A يكون الجزيء السائل محاط من الجهات كافة بجزيئات مماثلة، لذلك تتطلب لإفصال الجزيئات بعضها بعضاً.

* الجزيئات على السطح حالة B تتبادل التأثير مع جزيئات السائل من جهة وجزيئات الغاز من جهة ثانية، بما أن الفعل المتبادل مع جزيئات السائل أكبر كثيراً

من الفعل المتبادل مع جزيئات الطور المائي ، فتكون محصلة قوى التجاذب الجزيئية المؤثرة في الجزيء في الحالة B ذات قيمة وملتجهة إلى أعماق السائل ، أي الجزيئات السطحية غير مستقرة ، وهي تحمل طاقة حرة سطحية.



محيط تشكل فائض الطاقة السطحية
A- جزيء في حجم السائل

- يتعين لتشكيل سطح جديد في نقل الجزيئات من الأعماق إلى السطح ويتطلب هذا التغلب على محصلة القوى الملتجهة إلى داخل السائل . فيكون العمل اللازم لحصول هذا التغير مساوي لتغير الطاقة الحرة للمحلول.

$$W_r = \Delta F$$

لذلك يمكن تعريف التوتر السطحي كطاقة حرة إضافية في واحدة السطوح أو كعمل لازم لتشكيل واحدة السطوح في شروط الثابتية الدرجة.

ملاحظة مهمة: يسعى السائل دائماً لجعل مساحة سطحه أصغرية وذلك كي تقدو طاقته السطحية أصغرية وفقاً للمعادلة $F_s = \sigma . S$ وهذا متوافق مع مبادئ الترمودينامك.

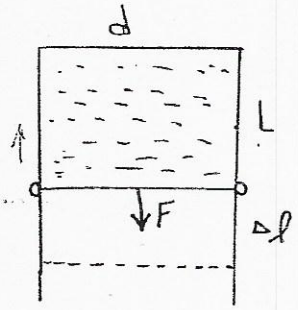
* - اذا اشتمل على سطح السائل تحدب C ، كما هو مبين بالشكل لسبب ما ، فإنه لا يلبث أن ينخفض لأن يؤدي إلى تصغير السطح ، ومن ثم تصغير الطاقة الحرة السطحية وفقاً للمعادلة $F_s = \sigma . S$

التوتر السطحي كقوة:

* - يؤدي عدم توازن القوى المتبادل على الحدود الفاصلة بين الطورين إلى سحب جزيئات السائل من السطح إلى الداخل . مما يؤدي إلى تقلص السطح أي نشوء قوى عاسية مماسية للسطح.

- تعريف التوتر السطحي كقوة: هو قوة عاسية للسطح تؤثر في واحدة أطوال الخط المحيط بسطح السائل وتعمل على تقليصه

تجربة هامة: لتوضيح كيفية أن التوتر السطحي يعرف كطاقة وكقوة:



نأخذ إطار معدني له ضلع قابل للحركة في محلول مائي للصابون وإخراجه منتشكل عنشاء ، يسعى التقلص لتصغير سطحه . وفي ثم طاقته الحرة السطحية فيجذب الضلع القابل للحركة.

نطبق قوة F أكبر بقليل من القوة المقلصة للعنشاء لذلك فإن طول العنشاء يزداد Δl فنحسب العمل المنجز:

العمل = القوة × الانتقال

$$= F . \Delta l$$

هذا العمل يساوي تغير الطاقة السطحية الحرة أي $2\sigma \Delta l . d$

$2\Delta l . d$ هو تغير لمساحة العنشاء ذي الوجهين و d عرض العنشاء.

الطاقة السطحية $F = \sigma \cdot \delta$

$2\sigma \cdot \delta l \cdot d = F \cdot \delta l$

$$\sigma = \frac{F}{2d}$$

أي أن التوتر السطحي = القوة المؤثرة في واحدة الأطوال الخط المحيط بسطح السائل والعامل على تقليصه.

ملاحظة: واحدة قياس التوتر السطحي: التوتر السطحي لما طاقة مختزنة لواحدة السطوح أو قوة مؤثرة في واحدة الأطوال.

$$\frac{J}{m^2} = \frac{N.m}{m^2} = \frac{N}{m}$$ على قوة / طول

ملاحظة: يختفي التوتر السطحي عند الدرجة الحرجة، عندما يبعد الطوران السائل والغازي منطبقين من حيث الخواص

علل: تتميز الغازات المميعة بقيم توتر سطحي صغيرة؟

لأن التوتر السطحي يختفي عند الدرجة الحرجة أي عندما يبعد الطوران السائل والغازي منطبقين من حيث الخواص.

علل: التوتر السطحي للزئبق أكبر من التوتر السطحي للماء الذي هو أكبر من توتر زيت عباد الشمس؟

التوتر السطحي للزئبق كبير بسبب الرابطة المعدنية بين الجزيئات تكون قوية، والتوتر السطحي للماء يكون أكبر بسبب قطبية الماء وتشكل روابط هدروجينية، أما التوتر السطحي للزيت فيكون أقل لأن الزيت غير قطبي وقوى التجاذب بينه جزيئات ضعيفة.

علل: التوتر السطحي ينقص بارتفاع درجات الحرارة؟

بسبب ضعف الفعل المتبادل بين الجزيئات عند درجات حرارة عالية.

علل يوجد قيمة متوسطة للتوتر السطحي للجسم الحي وليس قيمة محددة مطلقة؟

وذلك لأن سطح الجسم غير متجانس وأن حركية الجزيئات في الأجسام الحية صعبة لذلك علينا أن نميز بين نقطة وأخرى على سطح الجسم.

* الظواهر السطحية الناجمة عن النقص التلقائي للسطح، وتناقص التوتر السطحي:

تحدث الظواهر السطحية الناجمة عن النقص التلقائي للسطح على الحدود الفاصلة بين الطور الصلب ووسط التشتت.

وتعطى علاقة الطاقة السطحية $F = \sigma \cdot \delta$

بمفاضلة العلاقة السابقة: $dF = \sigma d\delta + \delta d\sigma$

أو $\Delta F = \sigma \Delta\delta + \delta \Delta\sigma$

يتضح من المعادلتين السابقتين أن تابع الطاقة الحرة السطحية يتناقص بتناقص مساحة السطح الفاصل بين الطورين (ΔS) وتناقص التوتر السطحي ($\Delta\sigma$)

- بناءً عليه تقسم الظواهر السطحية في الجمل المشتتة إلى مجموعتين ترتبط الأولى بتناقص مساحة السطح الفاصل (ΔS) والثانية ترتبط بتناقص التوتر السطحي ($\Delta\sigma$)

ينتج عن هذا التناقص عن العمليات التلقائية $\Delta F < 0$ في الجمل المشتتة

الظواهر السطحية التي تؤدي إلى تناقص $\Delta\sigma$ $\Delta\sigma < 0$	الظواهر التي تؤدي إلى تناقص ΔS مساحات السطح الفاصل
1- الالتصاق.	1- التخثر
2- الامتزاز.	2- الانتشار
3- رفع درجة الحرارة T.	3- تشكل سطح كروي
4- تشكل طبقة ثنائية كهربائية.	4- تصغير دون تغيير
	5- تغير ثوابت التفاعلات.

الظواهر السطحية كنتيجة للتقلص التلقائي للسطح.

كما شاهدنا في الفقرة السابقة أن التناقص التلقائي للسطح يتم من أجل تناقص الطاقة السطحية F_s للجملة الغروية. ويتم ذلك من خلال عدة طرق مختلفة تم ذكرها سابقاً

* علل تسعى الدقائق الغروية لاتخاذ شكل كروي؟

لأن الكرة تتميز عندما تأخذ شكلاً كروياً بتقدم مساحة سطحها الخارجية بالمقارنة مع أي شكل آخر.

* إذا كان التوتر السطحي للسائل كبيراً كما هو الحال بالزئبق، يتغلب عامل تأثير حقل الجاذبية الأرضية وتكون قطرات الزئبق حتى المتوسطة منها ذات شكل كروي.

* قطرات الطور المشتت في المستحلبات تأخذ شكلاً كروياً وخصوصاً إذا كانت ناعمة.

* إذا كانت الكثافة الحجمية للطور المشتت ووسط التشتت متساويتين، فإن القطرات تبقى معلقة وذات شكل كروي حتى لو كانت كبيرة. ونلاحظ ذلك عند إضافة الأيثيلين إلى ماء دافئ فتأخذ قطرة متطاولة.

* يؤدي تخثر الدقائق الصغيرة متشكلة دقائق أكبر، إلى تناقص مساحة السطح الفاصل لكن تتم هذه العملية تلقائياً. يتم التخثر دقائق الطور المشتت إذا كان هذا الطور سائلاً

- ج - إذا كان هذا الطور سائلاً، يمكنه أن تلتحم قطيراته مشكلة قطرات أكبر وتدعى هذه العملية التحاماً.

- تلاحظ ظاهرة تدعى التقطير دون تسخين، ومفادها أنه عند وجود قطرات صغيرة وكبيرة معلقة في الغاز تتبخر القطيرات الصغيرة، وتتكاثف على الكبيرة (وهذه هي آلية هطول الأمطار).

الظواهر السطحية نتيجة تناقص التوتر السطحي:

تنشأ الظواهر السطحية التي ندرسها من ميل المجلات لإنقاص جداءها التوتر السطحي من خلال عمليات تتم على الحدود الفاصلة بينها. لأطوار هذه العمليات نذكر: ١- عمليات ميكانيكية ٢- عمليات كهربائية ٣- عمليات حرارية ٤- عمليات كيميائية فيزيائية. الطرائق التي هذه العمليات تفسر ظواهر سطحية ليس شيء مشترك هو ميلها جميعاً لإنقاص طاقة السطحية

- اشرح كيف تتغير التوابع المتعلقة ديناميكية عند تشكل طبقة سطحية جديدة؟

حيث ع الطاقة الداخلية لتشكل واحدة السطوح

لكن لدينا $\frac{d\sigma}{dT} = -\eta = \frac{-q}{T}$ بتعويض المعادلة السابقة

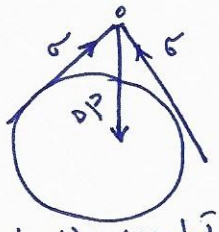
$$ع = \sigma - T\frac{d\sigma}{dT}$$

$$\boxed{ع = \sigma + q}$$

أي أن الطاقة الداخلية لتشكل واحدة السطوح تساوي مجموع التوتر السطحي وحرارة تشكل واحدة السطوح في شروط انعكاسية ثابتة.

خيرات السطوح المنحنية:

- كلما كانت الجبلة المشتتة أكثر نعومة، كانت أكثر "التحناء" للسطح وبالتالي سوف يظهر ضغط، إضافي ΔP متجه إلى داخل الدقيقة نتيجة ناجم عن سعي قوى التوتر السطحي لتقليص مساحة سطح الدقيقة، ومن ثم تقليص حجمها.



تولد الضغط الإضافي

- وإذا تضمنا فقاعة غازية في طور سائل، فإن الضغط داخل الفقاعة المتشكلة يكون أكبر من الضغط خارجها. وإذا رمزنا للضغط داخل الفقاعة بـ (P_α)، وخارجها (P_β)، فإنه عند طول التوازن يكون الفرق الضغط داخل الفقاعة وخارجها بالقيمة $P_\alpha - P_\beta$ مساوياً الضغط الإضافي الناجم عن قوى التوتر السطحي ΔP، وعاكساً له بالاتجاه، لأن محصلة الضغوط المؤثرة من الداخل إلى الخارج يجب أن تساوي بالقيمة محصلة الضغوط المؤثرة من الخارج إلى الداخل $(P_\beta + \Delta P)$

$$\Delta P = P_\alpha - P_\beta$$

تعريف:

يدعى الضغط الإضافي ΔP الناجم عن سعي قوى التوتر السطحي لتقليص السطح ضغطاً داخلياً إضافياً.

كل: استنتج معادلة لابلاس وعلاقتها بدرجة التشتت. (أو علاقة الضغط الشعري في السطوح الكروية)

لدراسة هذه الظاهرة كمياً (رياضياً): نأخذ تغير تابع هيلمهولتز لتشكل سطح جديد.

$$dF = -SdT + PdV + \sigma d\delta + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq_i$$

إذا غيرت مساحة سطح الفقاعة بمقدار $d\delta$، يتغير حجمها بمقدار dV. فإذا تمت العملية عند درجة حرارة ثابتة، ودون تغير في عدد المولات $(dn_i = 0)$، أو سكنت الدقيقة وبشكل انعكاسي $(dF = 0)$.

$$-\Delta P.dV + \sigma\, d\delta = 0 \Rightarrow$$

$$\Delta P.dV = \sigma\, d\delta \Rightarrow \Delta P = \sigma \frac{d\delta}{dV}$$

بما أن حجم الكرة : $V = \frac{4}{3}\pi r^3 \Leftarrow dV = 4\pi r^2 dr$

ومساحة الكرة : $\delta = 4\pi r^2 \Leftarrow d\delta = 8\pi r\, dr$

وبالتعويض :

$$\Delta P = \sigma \frac{d\delta}{dV} = \sigma \frac{8\pi r\, dr}{4\pi r^2 dr} = \frac{2\sigma}{r}$$

في الحالة العامة : $\frac{d\delta}{dV} = \mp 2/r$

تسمى العلاقة $\boxed{\Delta P = \mp \frac{2\sigma}{r}}$ قانون لابلاس . ويبين $\frac{d\delta}{dV}$ انحناء السطح

⊕ حالة سطح محدب

⊖ حالة سطح مقعر

نضرب البسط والمقام بـ (2) ومن معادلة لابلاس

$$\Delta P = \mp 2\, \frac{2\sigma}{2r} = \mp \frac{4\sigma}{a}$$

$$\boxed{\Delta P = \mp 4\sigma D}$$

بما أن $D = \frac{1}{a}$ درجة التشتت

نلاحظ من معادلة لابلاس أن الضغط الداخلي الإضافي يزداد بزيادة التوتر السطحي ودرجة التشتت ويكون في الجهة المقعرة الضغط الداخلي كبير أ .

* وتستخدم علاقة لابلاس في حالة الرقائق غير المنتظمة فكرة الانحناء المتوسط وتكتب بالشكل

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} \right)$$

أي سطوح بيضوية

r_a ، r_b : نصف قطري انحناء القطعين الناظمين الرئيسيين للدقيقة

* دراسة الظاهرة السابقة بدلالة تابع جيبس :

استنتج تغير تابع جيبس من أجل مول من المادة أو تغير الكمون الكيميائي عندما تتحول أي قطرات نصف قطرها r ، أو درجة تشتت D ، والناجمة عن انحناء السطوح .

$$G = H - TS$$

نأخذ تغير تابع جيبس لتشكل سطح جديد :

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i + \sigma\, d\delta + \varphi dq_i$$

عند ما يكون

$$\Leftarrow \begin{cases} dT = 0 \\ d\delta = 0 \\ dn_i = 0 \\ dq = 0 \end{cases}$$

من أجل مول من المادة نكتب

$$dG_m = V_m dp$$

تشير m إلى الكميات المنسوبة لمول واحد من المادة .

وبمكاملة هذه العلاقة بين حالة المادة ذات السطح المستوي وحالتها عندما تشكل قطرات نصف قطرها r نجد :

حالة سطح محدب

$$\int_{G_{m,s}}^{G_{m,r}} dG_m = V_m \int_{P_s}^{P_r} dP$$

حالة سطح مستوي

$$\Delta G_m = V_m \Delta P$$

$$\Delta P = \mp \frac{2\sigma}{r}$$ من أين جاء هذا؟

$$\boxed{\Delta G_m = \mp V_m \cdot \frac{2\sigma}{r}}$$

حيث يشير إلى تأثير جيبس الهوائي بتغير الجهود الكيميائي

عند تحول إلى قطيرات ذات نصف قطر r أو درجة تشتت D، والناجم عن انحناء السطح.

$$\Delta G_m = \Delta \mu = \mp 4\sigma V_m \frac{a}{} = \mp 4\sigma V_m D$$

أو

$$\boxed{\Delta \mu = \mp 2\sigma V_m \frac{}{r}}$$

أو

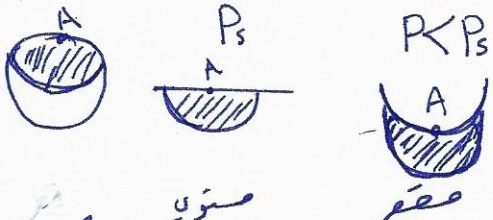
ملاحظات: كلما صغرت القطرة زادت توترها السطحي وزاد ضغطها الداخلي وبازدياد الضغط الداخلي يزداد ميل القطرة لتصغير السطح، وبالتالي الحجم وزاد على أساس ذلك ميل القطرة لاتخاذ شكل كروي.

ملاحظة: كلما زادت تفوعلة المادة زادت درجة التشتت، وزاد تأثير جيبس، وزاد ميل المادة للتحول (سهل التبخر، والانحلال، والتفاعل الكيميائي ...) أي لها فعالية تلقائية تميل لانقاص

تأثير جيبس

* وضح بالرسم كيف يؤثر انحناء السطح في ضغط البخار المشبع للطور المنحني؟

$P > P_s$ P_s $P < P_s$



محدب مستوي مقعر

الجزيء A الواقع على سطح ما يصل مع الطور المتماس إلى التوازن يتأثر بالقوى المتبادلة مع الجزيئات المجاورة له في الطور المتجانس ويكون حقل تأثير القوى الجزيئية

P- في حالة سطح مستوي على شكل نصف كرة.

ب- في حالة سطح محدب يكون الحقل أصغر من ذلك.

ج- في حالة سطح مقعر يكون الحقل أكبر من ذلك.

لذلك يتم انتقال جزيء السائل إلى الطور البخاري بسهولة أكثر في حالة السطح المحدب عنه حالتي السطح المستوي والمقعر. ومنه ثم فإن ضغط البخار المشبع يكون في حالة سطح محدب أكبر ثم ضغط بخار مشبع في حالة سطح مستوي ثم في حالة سطح مقعر.

س: استنتج معادلة كلفن مع كتابة دلالة الرموز بدقة

لدينا تابع جيبس المولي لمادة نقية عندما يكون هناك توازن بين السائل والبخار

تابع جيبس المولي = الكمون الكيميائي

$\mu = G_m$

$$\mu_l = \mu_g = \mu_g^\circ(T) + RT \ln P \quad (1)$$

$$\mu_{l,s} = \mu_{g,s} = \mu_g^\circ(T) + RT \ln P_s \quad (2)$$

حيث: μ_l: كمون كيميائي للطور السائل ذو السطح المقعر، μ_g الكمون الكيميائي للطور البخاري ذو السطح المقعر

$\mu_{l,s}$: كمون كيميائي للطور السائل ذو السطح المستوي، $\mu_{g,s}$ الكمون الكيميائي للطور البخاري ذو السطح المستوي

نطرح (1) من (2) طرف من طرف نجد

$$\Delta G_m = \Delta\mu_l = \Delta\mu_g = RT \ln\left(\frac{P}{P_s}\right)$$

$$\ln\left(\frac{P}{P_s}\right) = \frac{\Delta G_m}{RT}$$

$\Delta G_m = \frac{2\sigma V_m}{r}$ نعوض

$$\ln\left(\frac{P}{P_s}\right) = \frac{\mp 2\sigma V_m}{RrT}$$

علاقة ضغط البخار المشبع فوق السطح المحدب (أو المقعر) إلى ضغطه فوق السطح المستوي

معادلة كلفن

P: ضغط البخار المشبع فوق السطح المنحني.

P_s: ضغط البخار المشبع فوق السطح المستوي.

V_m: الحجم المولي للسائل.

(+ الإشارة الموجب) تنسب للسطح المحدب.

(− الإشارة السالب) تنسب للسطح المقعر.

r: نصف قطر انحناء السطح.

ملاحظة: إن الكمون الكيميائي في القطرة، أكبر من الكمون الكيميائي في الطور ذي السطح المستوي وهذا أكبر من الكمون الكيميائي في الطور ذي السطح المقعر. ويزداد الكمون في القطرة مع تناقص نصف قطرها (تناقص حجمها) أما في الحالات التي يبلل السائل فيها فيتناقص نصف قطرها

* إن ضغط البخار المشبع فوق السطوح المحدبة (القطرات والدقائق الصلبة)، أكبر منه فوق السطوح المستوية، وهذا أكبر من ضغط البخار المشبع فوق السطح المقعر ويزداد ضغط البخار المشبع فوق القطرة، أو الدقيقة بتناقص نصف قطرها، ويتناقص ضغط البخار فوق السطح المقعر بتناقص نصف القطر المقعر.

س: ما هو سبب ظاهرة التأخر في التكاثف عند تبريد الهواء؟ دورة ٢٠٠٩-٢٠١٠

يظهر التأخر في التكاثف عند تبريد الهواء حتى يبرد و يصبح بالنسبة للسطح المستوي $P = P_s$ نقطة التكاثف لا يبدأ كما هو متوقع، بل الذي يمكنه أن يتشكل في البداية هو قطيرات ناعمة وهذه ضغط البخار المشبع بالنسبة لها أكبر منه P_s ($P > P_s$ كما هو موضح في معادلة كالفن)

$$\ln\left(\frac{P}{P_s}\right) = \frac{\pm 2\sigma V_m}{RrT}$$

لذلك لا تتشكل، ويتطلب الأمر زيادة ضغط البخار حتى المقدار الموافق لضغط البخار المشبع فوق السطح ذي تقعر أكبر أو المساوي لتقعر القطيرة الناعمة

ملاحظة: تؤثر عملية التبريد الشديد في حركية العمليات المرتبطة بالسطح، حيث تتغير سرعة العمليات الكيميائية - الفيزيائية على الحدود الفاصلة بين الأطوار. فمثلاً إذا تمت عمليات الأكسدة على سطوح عناصر النحاس أو الحديد المعلق في الهواء، بسرعة لدرجة حصول انجماد، كما أنه برادة الحديد ذات درجة تشتت العالية جداً، يمكنه أن تشتعل ذاتياً.

لذلك سرعة العمليات الحاصلة على سطوح الجبل المشتعلة غير وجوب حيناً أحياناً، حتى مطلوبة في أوقات أخرى.

وهكذا التبريد يؤثر تأثيراً بالغاً في مجموعة كاملة من الخواص: كيميائية (اكسدة، ارجاع احتراق وغيرها). وفيزيائية (تبخر، تكاثف، انحلال). وضوئية وبيولوجية وميكانيكية.

س دورة ٢٠٠٨/٢٠٠٩

علل سبب الانحلالية المفرطة للمواد المأخوذة بدرجات تشتت عالية. إذا كانت الدقائق الصلبة ناعمة جداً، يكون تحولها الكيميائي كبيراً، مما يسهل انحلالها وانضارها، خلافاً للأجسام الصلبة غير الناعمة جداً.

وهو يفسر أيضاً الانحلالية المفرطة في الماء لكبريتات الباريوم المأخوذة على شكل دقائق ناعمة جداً، ومن ثم سميتها العالية، وكذلك انخفاض درجة انضارها بشكل كبير عند تنعيم المادة حتى الضيائيات الغروية. وإن الحمون العالي للدقائق يجعل فعاليتها الكيميائية كبيرة وخير مثال هو: انحلال الذهب الغروي في محلول الماء، وتفاعل الكبريت الغروي مع ترات الصفة.

س: فسر ظاهرة حدوث المطر الصناعي؟

اذا كان ضغط البخار في الغيوم غير كاف لتشكل قطرات ناعمة، يمكنه أن يكون كافيا لتشكل حبوب ذي سطح مستو، لذلك ترش في الغيوم بلورات من يوديد الصفيح (تعتبر سطوحا مستوية عمليا). وتتكاثف عليها طبقات مستوية من الماء، وتتشكل بعدها قطرات كبيرة دون المرور بمرحلة القطرات الصغيرة.

س: فسر ظاهر التكاثف الشعري في الأجسام المسامية أو تشكل قطرات الندى على المسامات في أوراق الشجر والزبرة.

تتمتع جزيئات الماء عن البخار، في مسامات المواد الأكثر تبللا للماء، فتشكل سطوحا مقعرة، وفي الضغط البخار المشبع فوقها صغير، لذلك يحل تكاثف للبخار بسهولة عليها حتى في حال عدم حصوله في الهواء، فتتشكل قطرات الندى على المسامات في أوراق الشجر والزبرة.

س: علل ظاهر التقطير دون تسخين.

إن المادة تسعى للانتقال من حالة التموت الأعلى إلى حالة التموت الأدنى تلقائيا، وهذا يعلل ظاهرة التقطير دون تسخين في الغيوم، حيث توجد قطرات ناعمة، وقطرات خشنة، وبما أن التموت الكيميائي في السائل الطاكون للقطرات الناعمة أكبر من الخشنة فإن السائل يتبخر من الناعمة إلى الخشنة، فتبخر القطرة الناعمة، وتكاثف البخار على القطرة الخشنة التي تتضخم نتيجة لذلك، وتسقط على شكل مطر.

الالتصاق وأشكاله:

وهو عبارة عن تأثيرات متبادلة بين الجزيئات والتي تتم بينه لأطوار المتكاثفة

ويعرف الالتصاق أيضا كظاهرة سطحية: هو ظاهرة سطحية تلقائية تؤدي إلى إنقاص الطاقة السطحية. ويكون الالتصاق الأفضل للكتل ذات الصفات الطرية، اللزجة اللدنة مثل العجينة، والقطران.

أشكال الالتصاق: صلب بصلب أو سائل بصلب أو سائل بسائل

وحتى يتم الالتصاق سائليه الواحد بالآخر يجب أن لا يمتزجان، أو ألفتهما متصولة

سائل بصلب: الدهان والورنيش بالسطوح الصلبة. أو الماء أو البزينة أو لا يسيئون بالسطوح الصلبة

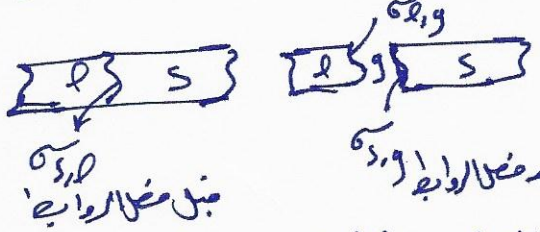
صلب بصلب: هنا يتطلب أن تكون أسطح الصلبين في حالة سائلة ويتصلب بعد الالتصاق مثل التصاق مصاهير المعادن، الكريمات، الصماغ، الصموغ، أما إذا كانت الجسمان في الحالة الصلبة أصلا تكون الالتصاق ضعيف بسبب ضعف التماس بينهما، كما في حالة الغبار والساحق والصلبة

بإستعمال الترمودينامية للالتصاق

تعريف عمل الإلتصاق التوازني : هو العمل اللازم لفصل جسمين متلاصقين مساحة سطح التماس بينهما تساوي واحدة المساحة في شروط انعكاسية وثابتة الدرجة والضغط . (أو الحجم)

تتحول العمل المقدم لفصل روابط الإلتصاق في شروط انعكاسية إلى طاقة حرة سطحية لذلك يمكنه أن نكتب

$$W_a = \Delta G$$



W_a : عمل الإلتصاق التوازني .

ΔG : تغير تابع جيبس عند فصل روابط الإلتصاق . بعد فصل الروابط $\sigma_{l,g} + \sigma_{s,g}$ قبل فصل الروابط $\sigma_{s,l}$

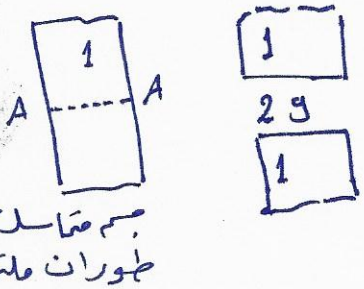
عند فصل روابط الإلتصاق لواحدة السطوح بين السائل والصلب ، يختفي السطح الفاصل بين طورين ، ويظهر سطح فاصل بين كل من الطورين والهواء ويمثل تغير تابع جيبس الموافق لعمل الإلتصاق

$$W_a = \sigma_{l,g} + \sigma_{s,g} - \sigma_{s,l}$$

تسمى هذه المعادلة معادلة دوبريه

تعريف عمل التماسك التوازني :

هو العمل اللازم لشطر جسم متجانس مساحة مقطعه تساوي واحدة المساحة إلى جزأين في شروط انعكاسية ، وثبات درجة الحرارة والضغط .



جسم متماسك وليس طورات ملتصقات

يتضح من هذا الشكل أنه بعد فصل روابط التماسك للجسم (1) وفقاً للخط AA يتشكل سطحان متماسان مع الوسط الغازي ومن ثم فعمل التماسك التوازني يساوي ضعفي التوتر السطحي بين الجسم (1) والغاز

$$W_c = 2\,\sigma_{1,2}$$

فإذا كان الجسم الذي يدرس عمل تماسكه سائلاً يصبح العلاقة بالشكل

$$W_c = 2\,\sigma_{l,g}$$

التصاق السائل والتبلل :

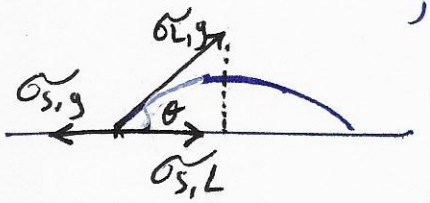
عمل التصاق سائل بالصلب هو علاقة دوبريه $W_a = \sigma_{L,g} + \sigma_{S,g} - \sigma_{S,L}$

نلاحظ أنه مطلوب لحساب سهلة القياس هي $\sigma_{L,g}$ ، وكميتين صعبتي القياس هما $\sigma_{S,L}$ و $\sigma_{S,g}$

لذلك يمكننا تحديد W_a بسهولة نسبياً بتحديد زاوية التبلل (زاوية التماس) .

* يحدد وضع قطرة السائل على السطح الصلب في عملية التبلل قيم التوتر السطحي على الحدود الفاصلة بين السائل والغاز $\sigma_{L,g}$ ، وبين الصلب والسائل $\sigma_{S,L}$ ، وبين الصلب والغاز $\sigma_{S,g}$

وتتوازن القطرة تحت تأثير هذه التوترات السطحية الثلاث كما في الشكل



$\sigma_{S,g}$: سعى تأثيرها إلى تقليص مساحة السطح الفاصل بين الصلب والغاز

$\sigma_{S,L}$: سعى تأثيرها إلى تقليص مساحة السطح الفاصل بين الصلب والسائل

لذا يظهر تأثيرها باتجاهين متعاكسين .

$\sigma_{L,g}$: التوتر السطحي لسائل غاز حيث يؤثر بحيث يصنع زاوية ما مع سطح التماس، تسمى زاوية التماس θ

من هذه الرسمة (الشكل) بالإسقاط على المحور $\sigma_{L,g}$ نجد أن

$$\cos\theta = \frac{\text{المجاور}}{\text{الوتر}}$$

$$\text{المجاور} = \text{الوتر} \times \cos\theta$$

$$\sigma_{S,L} = \sigma_{L,g} \cdot \cos\theta$$

وبالتالي نستطيع أن نكتب شرط توازن الجملة

$$\sigma_{S,g} = \sigma_{S,L} + \sigma_{L,g}\cos\theta$$

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{S,g} - \sigma_{S,L}}{\sigma_{L,g}}$$

ومع معادلة يونغ

لنعوض معادلة دوبريه نجد :

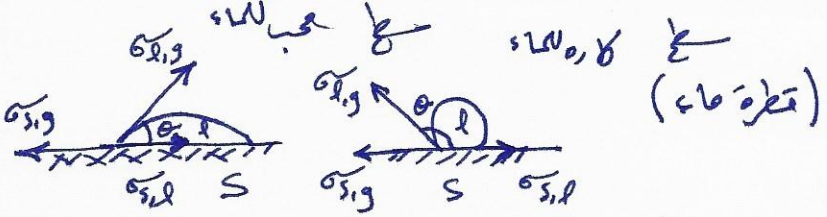
$$W_a = \sigma_{L,g} + \sigma_{S,g} - \sigma_{L,S}$$

$$W_a = \sigma_{L,g} + \sigma_{S,L} + \sigma_{L,g}\cos\theta - \sigma_{S,L}$$

$$W_a = \sigma_{L,g} + \sigma_{L,g}\cos\theta = \sigma_{L,g}(1+\cos\theta)$$

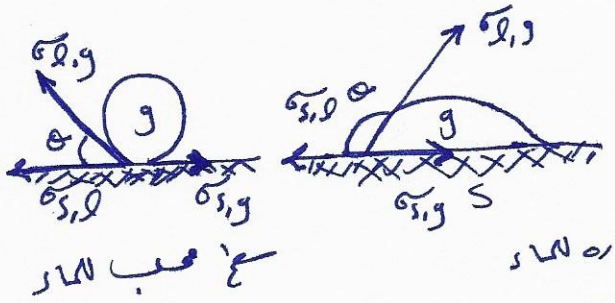
$$W_a = \sigma_{L,g}(1+\cos\theta)$$

وبالتالي يمكننا تحديد عمل الالتصاق لها من خلال تحديد كل من θ زاوية التبلل و $\sigma_{L,g}$ التوتر السطحي للسائل.



تعريف زاوية التبلل θ.

هي الزاوية بين المماس لسطح السائل في نقطة من الحد الخارجي لسطح التماس وسطح الصلب مأخوذ من جهة السطور السائل.



ملاحظات: من الشكل السابق

كلما كانت زاوية التبلل θ أصغر ما يمكن كانت قوى التماس بين السائل والصلب أكبر وتحدد مساحة سطح التماس، قابلية السائل لتبليل سطح الصلب حيث كلما كانت مساحة سطح التماس أكبر كان السائل مبللاً بشكل أكبر

ملاحظات: يترافق عادة الالتصاق مع التبلل، حيث يؤدي الالتصاق إلى ارتباط الصلب بالسائل الكائن على تماس معه والتبلل يحصل نتيجة لهذا الارتباط.

أمام الطوح سيعاً لزاوية تبلل:

1- في حالة θ محصورة بين (0°) و (90°) يدعى السطح محب للحل ليوفيلي، في حالة الماء يسمى السطح محب للماء هيدروفيلي.

2- في حالة θ أكبر من (90°) يدعى السطح كاره للحل ليوفوبي. في حال الماء يسمى السطح كاره للماء هيدروفوبي.

في حالة مادة عضوية (زيت) يسمى الطوح في الحالة الأولى محبة للزيت أو لوفيلك، وفي الحالة الثانية أولوفوبيك.

من العلاقة

$$W_c = 2\sigma_{L,g}$$

ودعيناً أيضاً

$$W_a = \sigma_{L,g}(1+\cos\theta)$$

$$W_a = \frac{W_c}{2}(1+\cos\theta)$$

1- عندما تكون الزاوية $\theta > 90$ يحصل تبلل $\Leftarrow \cos\theta < 0$ ومنه $W_a < \frac{W_c}{2}$

2- عندما تكون الزاوية $0 < \theta < 90$ يحصل تبلل $\Leftarrow 0 < \cos\theta < 1$

3- وفي حالة انسياب متوازن: $\theta = 0 \Leftarrow \cos\theta = 1 \Leftarrow W_a = W_c$ انسياب متوازن

حالة تبلل $\frac{W_c}{2} < W_a < W_c$

عامل الانسياب : هو حاصل طرح عمل التماسك من عمل الالتصاق

$$F = W_a - W_c$$

١- في حالة الانسياب المتوازن $F=0$ $\Leftarrow$ $W_a = W_c$

٢- في حالة الانسياب غير المتوازنة $F>0$ $\Leftarrow$ $W_a > W_c$

٣- في حالة عدم الانسياب $F<0$ $\Leftarrow$ $W_a < W_c$

ماذا نستنتج من العلاقة السابقة :

إن عمل الالتصاق W_a يساعد على انسياب القطرة وبالتالي التبلل أما عمل التماسك W_c يعرقل الانسياب ويعرقل بالتالي التبلل . وكلما كان الفرق بينهما كبيراً كان الانسياب أشد والتبلل أكبر .

* في حال وضع قطرة من سائل ما على سطح ألفت عالية لهذا السائل (يتزين على سطوح مختلفة) ماذا يحدث (أو على ماذا يحدث) ؟

ينساب هذا السائل على السطح وتتشكل طبقة رقيقة من السائل وفي هذه الحالة تتشكل زاوية تبلل توازنية وتكون $F>0$ ويعود هذا إلى كون القوى المتبادل المتلامسين غير متوازي (بسبب الروابط الكيميائية ونشوء طبقة ثنائية كهربائية في منطقة التماس والقوى الحرية وغير ذلك) .

* عندما يكون السطح كارهاً للسائل لا تبلغ زاوية التبلل 180° . بسبب بقاء القوى المتبادل بينهما و $F>0$ وتكون زاوية التبلل بالماء كبيرة في حالات السطوح الكارهة كالشمع ، والبارافين ، والبلاستيك الغروي وتكون في الشروط العادية $120-130^\circ$

العوامل المؤثرة على زاوية التبلل لسطح صلب بسائل :

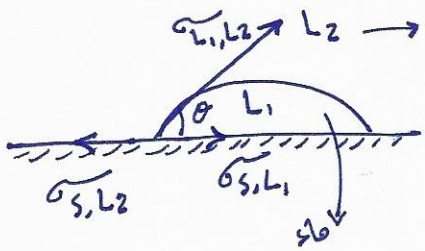
طبيعة السوائل - الوساخ ، تغير درجة الحرارة - زيادة ألفت السطح للماء (انقاص زاوية التبلل) أو انقاص ألفت السطح للماء (تكبير زاوية التبلل) .

- علل الجسوم الهدروجينية تنساب على معظم السطوح ؟

لأن الجسوم الهدروجينية ذات تماسك ضعيف أي (صمغية القوى السكرية) ، وكما نعلم أنه كلما كان عمل التماسك ضعيف (صغير) ، كان الانسياب أسهل ومن ثم لا يمكنه تحديد زاوية تبلل توازنية للجسوم الهدروجينية .

اشرح أين يوجد التبلل الالتصاقي مع رسم توضيحي لهذه الظاهرة مع توضيح كيف تصبح علاقة يونغ ؟

تحدد زاوية التبلل لعملية التبلل الالتصاقي . وذلك بوضع قطرة من سائل قطبي على السطح المراد معرفة التبلل له ، فيتكون لنا حد فاصل بين الصلب وسائل آخر غير قطبي (مثل هيدروجيني مثلاً) ويحسب الزاوية θ من جهة السائل القطبي .



(يلعب هنا الحمض الهيدروجيني دوراً مماثلاً لدور الهواء في حالة التبلل العادي) .

نستطيع أن نكتب معادلة يونغ :

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{S,g} - \gamma_{S,L}}{\gamma_{L,g}}$$

هذه علاقة يونغ

γ_{S,L_1} : التوتر السطحي بين الصلب والسائل القطبي

γ_{S,L_2} : التوتر السطحي بين الصلب والسائل غير قطبي

γ_{L_1,L_2} : " " " " السائلين قطبي وغير قطبي

وهنا نكتب

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{S,L_2} - \gamma_{S,L_1}}{\gamma_{L_1,L_2}}$$

يلعب التبلل الالتصاقي دوراً أساسياً في عمليات تحميل الصباغ في الطباعة .

س: اشرح كيف يترافق التبلل والالتصاق بتناقص الإنتالبية ؟

لأن ارتباط السائل بسطح الصلب يتقص عدد درجات حرية السائل وأن التبلل والالتصاق تتمان تلقائياً عند درجة حرارة وضغط ثابتين . لذلك يتعين أن يرافقهما تناقص تابع جيبس

$$\Delta H = \Delta G - T\Delta S$$

يترافق التبلل والالتصاق بتناقص الإنتالبية أي أن حرارة التبلل سالبة والعملية ناشرة للحرارة عند ضغط ودرجة حرارة ثابتين .

هناك حرارتان للتبلل :

① حرارة التبلل التكاملية : هي كمية الحرارة المنتشرة عند وضع كمية ما (χ) من السائل على واحدة سطوح الصلب

علل * تزداد كمية الحرارة بزيادة (χ) ، غير أن كمية الحرارة المنتشرة عند إضافة كل دفعة ، تكون أصغر من سابقتها ، بحيث تتعدم الحرارة المنتشرة من أجل الدفعات الموافقة لبلوغ سماكة السائل المدى الأعظم لتأثير القوى السطحية .

② حرارة التبلل التفاضلية : هي كمية الحرارة المنتشرة عند وضع كمية لامتناهية في الصغر من السائل على سطح الصلب الذي وضع مسبقاً على واحدة سطوح كمية ما (χ) من السائل ومحسوبة عند أجل مول واحد من السائل .

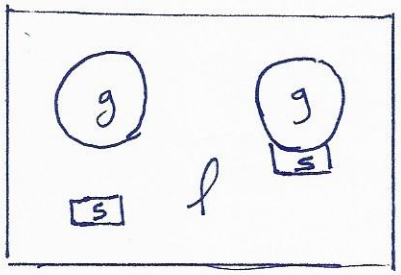
علل * تتعدم حرارة التبلل التفاضلية على كمية السائل (χ) الموجود مسبقاً على السطح ، حيث تكون أعظمية عندما تكون (χ) صغيرة جداً ، لأن القوى السطحية تكون أشد ، وعند زيادة (χ) تتقص بسبب ابتعاد طبقات السائل الجديدة عن السطح ، وذلك حتى تتعدم .

ملاحظات: السوائل التي تتميز بتوتر سطحي صغير، هذا يعني أن قوى الفصل المتبادل بين الجزيئات ضعيفة وعمل التماسك ضعيف مني تكون ذات تبلل سهل

التطويف: هي عملية فصل الفلزات الخفيفة عن التربة بناءً على التباين (الاختلاف) في تبلل الفلزات والتربة.

وأهم أشكال التطويف هو التطويف الرغوي، حيث الفصل الأساسي في التطويف، يكمن في تبلل المدقائق والتصاقها بالفقاعات.

* التصاق الماء بالسطح المحب للماء أعظمياً. ملاحظ انسياب على السطح، وزاوية تبلل حادة.
* التصاق الطور الغازي (الهواء) بالسطح المحب للماء أصغرياً، ويأخذ الطور الغازي شكل فقاعة.
* التصاق الماء بالسطح الكاره للماء أصغرياً. حيث تتكور قطرة الماء.
* التصاق الطور الغازي بالسطح الكاره للماء أعظمياً. $\theta > 90°$



لندرس الفصل المتبادل بين دقيقة صلبة وفقاعة غازية في وسط مائي.

أو استتبع عمل الالتصاق التوازني للدقيقة الصلبة بالفقاعة.

قبل عملية الفصل، الدقيقة الصلبة تتماس مع الفقاعة

وبعد تمام عملية فصلهما يختفي سطح فاصل صلب-غاز ويظهر سطحا فاصلان صلب سائل وسائل-غاز أي

$$W_a = \sigma_{s,L} + \sigma_{L,g} - \sigma_{s,g}$$

لكن حسب يونغ $\sigma_{s,g} - \sigma_{s,L} = \sigma_{L,g}\cos\theta$

$$\sigma_{s,L} - \sigma_{s,g} = -\sigma_{L,g}\cos\theta$$

$$W_a = \sigma_{L,g} - \sigma_{L,g}\cos\theta$$

$$\boxed{W_a = \sigma_{L,g}(1-\cos\theta)}$$

هي علاقة التصاق صلب بغاز على العلاقة السابقة التصاق صلب سائل.

الشرط الأساسي لهذه العملية هو أنه لا بد الحصول الالتصاق أن تتذوب الدقيقة على الفقاعة ولحصول هذا لا بد من أن يكون سطح الدقيقة كاره للماء أي لا يتبلل.

ملاحظات: ما هو دور المواد الفعالة سطحياً والكائنات: ترتبط هذه المواد بسطوح الدقائق المراد فصلها مكونة تغير من ألفتها للماء، فتستخدم حمض الزيت (مادة فعالة سطحياً) لتطويف كبريتيات الباريوم، تستخدم الكاشفات عند تطويف الفاس.
يساعد المواد الفعالة سطحياً أيضاً في تشكيل الرغوة اللازمة للتطويف

الترشيب: إذا كانت عملية الترشيب متعلقة بعملية بملء الثقوب بالسائل، وبأنه عند الاستخلاص، يتم استخراج أحد السائلين بالسائل الآخر (الحل) من المحاليل. وتعتمد عملية الترشيب على كمية المواد الحام والسائل المستخدم كمحلل.