

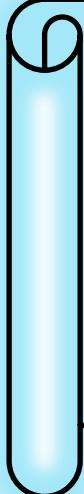
كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الرابعة



٩



المادة : سطوح و حفر

المحاضرة : الاولى والثانية / نظري /

{{{ A to Z مكتبة }}}}

Maktabat A to Z Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

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





مقرر السطوح والحرز
السنة الرابعة-المحاضرة الأولى والثانية

جامعة طرطوس
كلية العلوم
قسم الكيمياء

د: مروة رباح

الفصل الأول

بعض المبادئ العامة المتعلقة بالسطح

SOME GENERAL PRINCIPLES RELATING TO SURFACES

يُعرف المجال الحدودي بين طورين متتماسين **بالسطح البيني** (interface)، وعندما يكون أحد الطورين غازاً أو بخاراً فيستخدم تعبير السطح. يُعد السطح البيني من الوجهة الترموديناميكية إما كمستوى رياضي أو كطوري مستقل ذي سماكة محددة، أما من وجهة النظر الجزيئية فإن السطح البيني يجب أن تكون سماكته على الأقل مساوية إلى قطر الجزيئ، ويمكن اعتباره في المعالجة الرياضية بدقة أكثر كأنه مكون من سماكة عدة جزيئات. تمتلك المادة في السطح البيني خواص فيزيائية ومميزات طافية مغايرة لخواص عمق المادة ذاتها، ولهذا تدرس السطوح البينية في فرع مستقل من الكيمياء يدعى **كيمياء السطوح**.

تعالج مختلف أنواع السطوح البينية كل بشكل مستقل، وذلك بسبب الميزات الفيزيائية المختلفة التي تبديها السطوح السائلة والصلبة، ومن ثم ضرورة استخدام تقانات تجريبية مختلفة في كل منها.

تصنف السطوح البينية كما يلي:

- السطح البيني صلب/غاز (S/G)
- السطح البيني صلب/سائل (S/L)
- السطح البيني سائل/بخار (L/V)
- السطح البيني سائل/سائل (L/L)

وسندرس في الفصول القادمة كل نوع بصورة مستقلة، ولكن هنا سنعرض للعلاقات العامة وللخواص التي تكون على الأقل قابلة للتطبيق على أي سطح بیني.

1- التوتر السطحي والطاقة الحرّة السطحية:

Surface tension and surface free energy (SFE)

إذا أخذنا قطرة من سائل وحيد المكون في حالة توازن مع بخاره ومعزولة عن أيّة قوة خارجية، فإن القطرة تتخذ الشكل الكروي تلقائياً والذي يوافق القيمة الأصغرية للنسبة سطح/حجم، ويجب تطبيق عمل على القطرة لزيادة مساحتها السطحية، ومن ثم فإن الطاقة الحرّة للجزيئات السطحية تكون أعلى من الطاقة الحرّة للجزيئات في عمق السائل. يمكن تفسير ذلك جزئياً

بأن الجزيئات السطحية تُحاط بعدد أقل من الجزيئات المجاورة مقارنة مع جزيئات العمق، وبالتالي فإن القوى المتبادلة ما بين الجزيئات السطحية ستكون أقل من القوى المتبادلة ما بين جزيئات عمق السائل. وهذا فإن هناك تغيراً في الطاقة الحرجة برفاق التشكيل متتساوي الدرجة والعكوس لسطح السائل، ويدعى هذا التغير بالطاقة الحرجة السطحية أو بصورة أدق بالطاقة الحرجة السطحية الزائدة (excess SFE). يستخدم هذا التعبير غالباً للدلالة على الطاقة الحرجة النوعية (من أجل واحدة المساحة) وتكون واحدهاتها mJ/m^2 . يجب التأكيد هنا على أن الطاقة الحرجة السطحية هذه ليست الطاقة الحرجة الكلية للجزيئات السطحية وإنما الطاقة الحرجة الزائدة التي تمتلكها الجزيئات نظراً لكونها في السطح.

مما سبق يمكن الإدراك أن الجزيئات السطحية تخضع لجذب نحو الداخل وعمودي على السطح، وهذا مكافئ لقولنا إن السطح ذاته في حالة توتر جانبي، والذي يؤدي إلى فرضية التوتر السطحي. يُعرف التوتر السطحي لسطح مستوي بأنه القوة المؤثرة بصورة موازية للسطح على خط طوله واحدة الأطوال وفي أي موضع من السطح، ويكون تعريف التوتر السطحي للسطح المنحنية مشابهاً للتعرّيف السابق إلا أنه أكثر تعقيداً. بالرغم من ذلك، فإن التوتر السطحي للسطح المنحنية لا يكون تابعاً للانحناء إلا عندما تكون أنصاف قطر الانحناءات صغيرة جداً. يرمز للتوتر السطحي بالرمز γ وتكون واحته mN/m .

تكون واحات التوتر السطحي والطاقة الحرجة السطحية الزائدة النوعية متكافئة الأبعاد (MT^{-2})، ومن أجل السوائل النقية المتوازنة مع بخارها تكون الكميّتان متتساويتان عديم، وكلاهما خواص ترموديناميكية شديدة، أما الطاقة الحرجة السطحية الزائدة فهي خاصة سَعْوية تتصل بالمساحة السطحية للجملة. يُعرف التوتر السطحي ترموديناميكياً من أجل السائل النقي بالعلاقة التالية:

$$\gamma = (\partial A / \partial a)_{T,V}$$

حيث تمثل A تابع هيلمholtz (Helmholtz) وهو مساحة السطح.
يجب التأكيد على أن γ تساوي الطاقة الحرجة السطحية الزائدة النوعية عديم عندما لا يحدث امتراء (Adsorption).

إذا أخذنا جملة مُؤلفة من سائلين نقين لا يمترجان فإن السطح البيني يكون مستوياً، وتكون القوى المؤثرة على الجزيئات السطحية مماثلة لقوى الموجودة في جملة سائل/بخار ولكن باستبدال البخار بالطهر المتكافئ، ويكون التجاذب المتبادل بين الجزيئات غير المتماثلة عبر السطح البيني مهماً. تُعرف الطاقة الحرجة اللازمة لتشكيل سطح بيني جديد بالطاقة الحرجة البينية الزائدة، وتكون الطاقة الحرجة البينية الزائدة النوعية لسوائل نقى متماثلة الأبعاد ومساوية عديم للتوتر السطحي.

يمكن تطبيق كل ما ذكر على السطوح البينية للسوائل، من حيث المبدأ، على السطوح الصلبة، أي أن الطاقة الحرجة السطحية الزائدة لصلب نقى هو العمل اللازم لتشكيل واحدة المساحة من السطح، وهي مكافئة للتوتر السطحي لسطح متماثل الخواص (isotropic) متوازن، ولكن عملياً يكون الوضع مختلفاً، إذ عندما يتشكل سطح صلب جديد، مثلاً عند تعريض السطح للتفریغ أو عندما يكون الصلب

متظاهراً، فإن الشوارد أو الجزيئات في السطح المتشكل الجديد لا تكون قادرة على أخذ مواضعها التوازنية (عدم قدرتها على الحركة) ومن ثم فإن السطح الجديد المتشكل لا يكون متوازاً.

إن واحدة التوتر السطحي، mN/m ، ما هي إلا واحدة الضغط ثانوي البعض، ولهذا فإن التوتر السطحي يمكن اعتباره الضغط ثانوي البعض السالب، كما سنرى لاحقاً. يمكن قياس التوتر السطحي للسوائل بسهولة وبصورة مباشرة بينما يكون قياس التوتر السطحي والخواص термодинамيكية للسطح الصلبة صعباً.

2-1: الامتاز والضغط السطحي: Adsorption and surface pressure

يُعد الامتاز على أنه توزع لأنواع الكيميائية بين طور السطح البيني، وهكذا عندما يكون الصلب في حالة توازن مع غاز فإن تركيز الغاز يكون عادةً أكبر في مجال السطح، عندئذ يقال بأن الغاز قد امتز إيجابياً. تصادف بعض الحالات التي يكون تركيز الأنواع على السطح أقل من التركيز في عمق الطور، الامتاز السلبي، كما في المحاليل المائية لبعض الكهربائيات اللاعضوية. يختلف الامتاز عن الامتصاص والذي تدخل فيه المادة الممتصة إلى عمق المادة الماصة، ولكن غالباً ما تحدث العمليتان معاً ويشار إليها عادة بالنشف (sorption).

عندما تتتألف الجملة من أكثر من مكون فإن التوتر السطحي يتغير مع التركيب، ويدل على ذلك العلاقة جيبس الامتازية والتي تظهر أن الامتاز الموجب يؤدي دوماً إلى انخفاض في قيمة γ . إذا كانت قيمة التوتر السطحي عندما لا يكون هناك امتاز، γ_0 قيمة التوتر السطحي عندما يحدث الامتاز، فإن الضغط السطحي ويرمز له بالرمز π ، ويعرف بالعلاقة التالية:

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (1-1)$$

ويمكن اعتبار الضغط ثانوي البعض الذي تبذل الجزيئات الممتزة في مستوى السطح.

تعتمد سماكة الطبقات الممتزة كثيراً على طبيعة الجملة، ولكن غالباً يكون الامتاز على المسطوح البينية سائل/بخار وسائل/سائل عبارة عن غشاوة أحادية الجزيئة (monolayer)، وأما في حالة الامتاز في الجمل صلب/بخار فإنها تكون أحادية الجزيئة عندما يكون الضغط في عمق المادة الممتزة منخفضاً بشكل كافٍ، ولكن عندما يكون الضغط عالياً فإنها تكون متعددة الطبقات (adsorbate).

تُحدد طبيعة القوى بين الجزيئات الممتزة والسطح نوع عملية الامتاز. فهكذا عندما تكون القوى من نوع فاندر فالس فإنها تؤدي إلى الامتاز الفيزيائي physical adsorption، وعندما تكون القوى ناشئة عن روابط كيميائية (شاردية أو مشتركة) بين الجزيئات الممتزة والسطح فإنها تؤدي إلى الامتاز الكيميائي chemical adsorption. إن الفروقات الأساسية بين الامتاز الفيزيائي والامتاز الكيميائي هي التالية:

- تكون حرارة الامتاز الفيزيائي صغيرة $0-20 \text{ kJ/mol}$ ، أما في حالة الامتاز الكيميائي فتكون كبيرة وبحدود $400-80 \text{ kJ/mol}$. تمتز كثير من الغازات مثل H_2 و CO وغيرها امتزاً كيميائياً على سطوح المعادن والأكسيد المعدنية، فمثلاً امتاز H_2 على سطح النيكل يحرر طاقة قدرها $120-80$

ـ 100 kJ/mol تبعاً لحالة النيكل، وامتراز الايثلين على سطح ZnO يحرر طاقة قدرها ~100 kJ/mol يكون الامتراز على السطوح البينية سائل/سائل وسائل/بخار فيزيائياً.

ـ 2- يمكن أن تُمج (desorbed) الجزيئات الممتزة فيزيائياً بسهولة من السطح وذلك بإيقاص الضغط أو التركيز، فمثلاً عند تمديد محلول مائي للايتانول بالماء فإن التوتر السطحي يأخذ قيمة توازنية عالية بسرعة دلالة على أن الجزيئات الممتزة تُمج بسرعة، وكذلك في حالة امتراز غاز على سطح صلب فإن الجزيئات الممتزة ستترك السطح بسرعة عند إيقاص الضغط. أما الجزيئات الممتزة كيميائياً فإنه لا يمكن إزالتها من السطح بسهولة وتطلب درجات عالية من الحرارة وضغوط منخفضة جداً.

ـ 3- تكون الجزيئات الممتزة كيميائياً عادة أحادية الطبقة، في حين تكون الجزيئات الممتزة فيزيائياً متعددة الطبقات (multilayer).

1-3: أنواع السطح: Types of surface

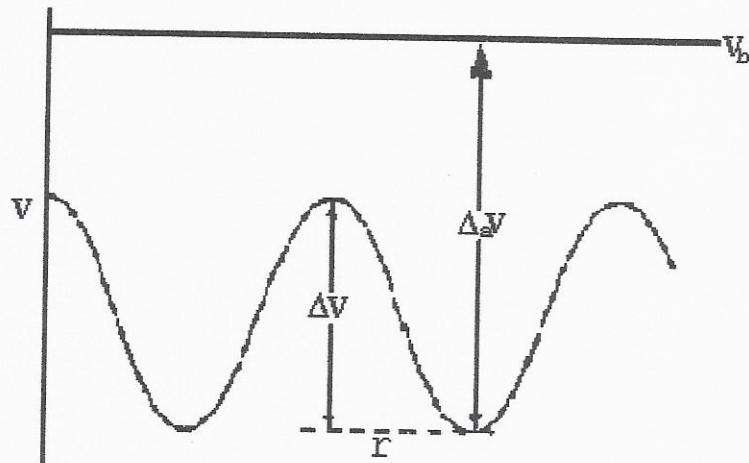
تشأ حرارة الامتراز عن المساهمتين التاليتين:

ـ أ - الحرارة الناتجة عن التأثير المتبادل بين الجزيئات الممتزة والسطح.

ـ ب - الحرارة الناتجة عن التأثير المتبادل الجانبي بين الجزيئات الممتزة ذاتها.

إذا فرضنا أن الطبقة الممتزة مخففة جداً بحيث يكون التأثير المتبادل الجانبي بين الجزيئات الممتزة مهملاً وهناك فقط التأثير المتبادل العمودي بين الماز والمترز، فإنه يمكن التفريغ بسهولة بين السطوح المتجانسة (homogeneous) وغير المتجانسة (heterogeneous). السطح المتجانس هو السطح المتماثل طاقياً من الوجهة النصف ميكروسโคبية وحرارة الامتراز مستقلة عن الجزء المغطى من السطح، مثل السطوح السائلة حيث تكون الجزيئات السطحية مائعة. إن غياب الميوعة في الأجسام الصلبة تعطي غالباً سطوهاً غير متجانسة، أي غير متماثلة طاقياً وبالتالي فإن حرارة الامتراز تتعلق بالجزء المغطى من السطح.

ـ 4- الفشوات المتموضعية وغير المتموضعة: Localized & non-localized films
تختلف الطاقة الكامنة للتأثير المتبادل بين الجزيئات الممتزة والسطح وفقاً للنظرية الجزيئية تبعاً لموضعها على السطح وذلك بسبب بنية الماز، كما يُبيّن الشكل (1-1).



الشكل (1-1) يُبيّن تغيير الطاقة الكامنة مع الموضع على طول السطح.

تمثل V_b الطاقة الكامنة للجزئية الممتنعة وهي في عمق الطور، و ΔV الفرق بين V_b والطاقة الكامنة الأصغيرة عندما تكون الجزيئية على السطح، و ΔV عمق حاجز الكمون.

ستهتر الجزيئات الممتدة حول النهاية الصغرى للحاجز الكموني بفعل طاقتها الحرارية، ويدعى الوضع الوسطي للجزيئات الممتدة أثناء اهتزازها بالمركز الامتزاكي (adsorption site). إذا كان ΔV أكبر بكثير من الطاقة الحرارية للجزيئات الممتدة فإنها ستمضي معظم وقتها على السطح في النهاية الصغرى أو حولها ويقال عندها متموضعه. أما إذا كان ΔV أقل أو يقارن مع الطاقة الحرارية للجزيئات الممتدة فإنها تستطيع التحرك بسهولة على طول السطح من مركز امتنازي إلى آخر، ويقال عندها غير متموضعه أو متنقلة (mobile).

يُنْتَجُ مِنْ ذَلِكَ أَنَّ خُرُوجَ (مج) الْجَزِئَةِ الْمُمْتَزَّةِ عَنِ الدَّوْسَرِيَّةِ يَمْكُرُ أَنْ يَتمَّ مِنْ أَيِّ مَوْضِعٍ مِّنَ السُّطْحِ، بَيْنَمَا فِي الدَّوْسَرِيَّةِ الْمُتَمَوَّضَعَةِ فَلَا يَحْدُثُ الْمَجُ إِلَّا مِنْ مَرْكَزِ اِمْتِزَازِيِّيِّ. تَسْتَطِعُ الْجَزِئَةُ فِي الدَّوْسَرِيَّةِ الْمُتَمَوَّضَعَةِ تَغْيِيرُ مَوْضِعَهَا عَلَى السُّطْحِ عَنِ الدَّوْسَرِيَّةِ الْمُمْتَزَّةِ ثُمَّ تَمْتَزَّ مِنْ جَدِيدٍ عَلَى مَرْكَزٍ آخَرِ . وَبِمَا أَنَّ الزَّمْنَ بَيْنَ اِمْتِزَازِيِّيِّ وَالْمَجِ الْجَزِئَةِ مِنْ مَرْكَزٍ مُعَيْنٍ يَكُونُ أَقْلَى بَكْثَرٍ مِنَ الْزَّمْنِ الْلَّازِمِ لِلتَّحْرِيَّةِ لَذَا فَإِنَّ الدَّوْسَرِيَّةِ الْمُتَمَوَّضَعَةِ سَتَكُونُ مُتَنَقْلَةً.

تكون قيمة ΔV في حالة امتياز الغازات على السطوح الصلبة من مرتبة 2 kJ/mol، وعند جميع درجات الحرارة عدا المنخفضة جداً، فإن الجزيئية الممترضة تكون جزئياً متوضعة. بين هيل (Hill, 1946) أن الانتقال من غشاوة متوضعة إلى غير متوضعة تبدأ عند درجة من الحرارة $\Delta V/k$ - وتستمر حتى $\Delta V/10k$ وبين هاتين القيمتين الحديثتين لا تكون الغشاوة متوضعة أو غير متوضعة.

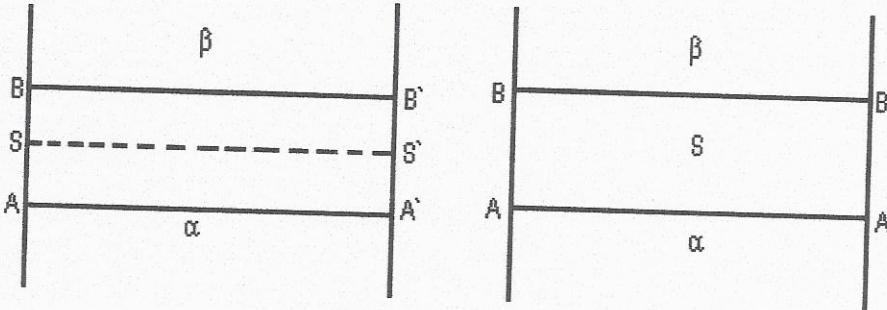
نخلص من ذلك إلى أنه من الصعب عملياً التأكيد على أن الجملة هل تكون متموّضعة أم غير متموّضعة. تكون الجزيئات الممتزرة كيميائياً على السطوح الصلبة متموّضعة عادةً وذلك لأنّ ΔV ذات قيمة عالية. عندما يكون الامتزاز قوياً على السطوح البينية سائل/سائل أو سائل/بخار من المحاليل المائنة تكون الغشاوة غير متموّضعة.

٥-١: اصطلاحات المعالجة الترموديناميكية للسطح:

Conventions for the thermodynamic treatment of a surface

عند التعامل مع الجمل الحقيقة هناك مسافة محددة عن السطح البيني وفيها تغير الخواص بصورة تدريجية من أحد الطورين إلى الآخر. وتبعاً لذلك فإن إحدى الطرق لمعالجة السطح هي اعتباره طور يفصل بين عمقي الطورين ولهم سماكة وحجم محدودان، كما فرض كوكينهaim (Guggenheim, 1967)، وهذا الطور يمكن أن يعالج ترموديناميكياً بطريقة مشابهة لعمق الأطوار فيما عدا الحدود التي تتعلق بالتوتر السطحي والمساحة السطحية البينية والتي تظهر في العلاقات الترموديناميكية. يمثل الشكل (2-1أ) نموذج كوكينهaim للطور السطحي، تمثل α و β عمق الأطوار المتجانسة والمفصولة بالطور السطحي المستوى S . يكون الطور α متجانساً حتى المستوى AA' ويكون الطور β متجانساً حتى المستوى BB' . وجميع التغيرات في الخواص بين α و β تحدث في المجال بين AA' و BB' . للطور السطحي S سماكة اختيارية لا يمكن أن تكون أقل من قطر الجزيئ، وباستخدام طريقة كوكينهaim تكون المقادير (النوابع) الترموديناميكية السعوية وعدد الجزيئات التي تظهر في العلاقات الترموديناميكية المتعلقة بالطور السطحي هي كميات كلية وأحياناً يدل عليها بالدليل العلوي s .

تختلف طريقة كوكينهaim عن الطريقة التي استخدمها جيبس (Gibbs, 1928) للتعبير عن ترموديناميكية السطوح. افترض جيبس أن السطح البيني عبارة عن مستوى رياضي قاسم ويدعى بسطح جيبس، كما في الشكل (2-1ب). تكون الأطوار α و β



الشكل (2-1) بين نموذجي السطح البيني.

متجانسة حتى AA' و BB' ، ويتوسط السطح القاسم SS' بصورة موازية بين AA' و BB' في أي موضع، وتكون سماكة السطح القاسم وحجمه معادلين.

تقاس الكمية الممتازة من المكون i بواسطة الزيادة السطحية (surface excess) وهي تعرف بأنها كمية المكون i في واحدة السطح في المجال بين AA' و BB' (surfaces excess) وذلك لأن تكون في المجال عينه فيما إذا امتد α و β بدون تغيير إلى SS' ، وبكلمة أخرى، الزيادة السطحية ما هي إلا الكمية الإضافية من المكون i بين AA' و BB' نظراً لوجود السطح البيني. وتعرف الخواص الترموديناميكية السعوية للسطح بطريقة مشابهة، ويدل عليها عادة بالدليل العلوي s .

إن اختيار أحد النموذجين للسطح شيء اصطلاحي، فكل نموذج لديه محسن ومساوي، كما سنرى فيما بعد، ولكن في بعض الأحيان يكون النموذج الأول أبسط كونه يستخدم الصورة الفيزيائية الواضحة للسطح.

6-1: الكميات термодинاميكية السطحية: Surface thermodynamic quantities تتألف الجمل التي ستدرس من عمق الطورين α و β ومن السطح البيني بينهما، وسنفترض أن هناك توازناً بينها.

1- الطاقة الداخلية (Internal energy): يكون في الجمل المفقة $dU = dq + dw$ حيث تمثل dq حجم التغير في الطاقة الداخلية، dw حجم العمل المبذول على السطح، dU حجم التغير في الطاقة الداخلية، ويكون من أجل الجمل المفتوحة التي تتبادل الحرارة التي تأخذها الجملة dw والعمل الذي تتلقاه الجملة. ويكون من أجل الجمل المغلقة التي لا تتبادل حرارتها مع وسطها الخارجي ما يلي:

$$dU = dq + dw + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2-1)$$

إذا احتوت الجملة على سطح بيني فإن العمل الذي تتلقاه الجملة (ليس هناك إلا عمل ميكانيكي فقط) يساوي $-pdV + \gamma da = dw$ ، حيث تمثل γ التوتر السطحي و a مساحة السطح البيني. إذا كان السطح البيني في حالة توازن مع عمق الأطوار فإن العلاقة (2-1) تؤول عند الدرجة T إلى الشكل التالي:

$$dU = TdS - pdV + \gamma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3-1)$$

يُعرف التوتر السطحي بدءاً من العلاقة السابقة بالعلاقة التالية:

$$\gamma = (\partial U / \partial a)_{S,V,n} \quad (4-1)$$

تكون الطاقة الداخلية للجملة المكونة من α و β والسطح البيني هي مجموع الطاقات الداخلية لكل الأطوار المكونة للجملة، وهذا يكون لدينا ما يلي:

$$U = U^\alpha + U^\beta + U^\sigma \quad (5-1)$$

$$dU = dU^\alpha + dU^\beta + dU^\sigma \quad (6-1)$$

ويمكن التعبير عن العلاقة الأخيرة بالشكل الكلي التالي:

$$dU = \sum_a TdS^a - \sum_a pdV^a + \gamma da + \sum_a \sum_i \mu_i dn_i^a \quad (7-1)$$

حيث يدل \sum_a المجموع على كل الأطوار الموجودة في الجملة. وتكون الطاقة الداخلية من أجل السطح البيني فقط هي:

$$dU^\sigma = TdS^\sigma - pdV^\sigma + \gamma da + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma \quad (8-1)$$

وهنا يجب التذكير أنه عند الأخذ باصطلاح جيبس للسطح البيني يكون $V^\sigma = 0$ ، كما أنه لا يوضع أللة على الخواص الشديدة (p, T) في العلاقة (7-1) و(8-1) وذلك لأنه عند التوازن تكون هذه الخواص ذاتها لجميع مكونات الجملة.

2- طاقة هيلمھولتز الحرّة (Helmholtz free energy): يمكن من تعريف تابع هيلمھولتز $A = U - TS$

أن نكتب من أجل السطح البيني ما يلي:

$$A^\sigma = U^\sigma - TS^\sigma \quad (9-1)$$

ونحصل باشتقاقها على ما يلي:

$$dA^\sigma = dU^\sigma - TdS^\sigma - S^\sigma dT \quad (10-1)$$

وبالتعويض عن dU^σ من العلاقة (8-1) ينبع معنا ما يلي:

$$dA^\sigma = -S^\sigma dT - pdV^\sigma + \gamma da + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma \quad (11-1)$$

تمثل هذه العلاقة تابع هيلمھولتز للسطح فقط، ولكن من أجل الجملة ككل يكون:

$$dA = -S dT - pdV + \gamma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad (12-1)$$

بمكاملة العلاقة (11-1) مع الإبقاء على الخواص الشدية ثابتة نحصل على ما يلي:

$$A^\sigma = -pV^\sigma + \gamma a + \sum_i \mu_i n_i^\sigma \quad (13-1)$$

يكون تعريف التوتر السطحي من العلاقات (11-1) و(12-1) كما يلي:

$$(14-1) \gamma = (\partial A^\sigma / \partial a)_{T, V^\sigma, n_i}$$

$$\gamma = (\partial A / \partial a)_{T, V, n_i} \quad (15-1)$$

إن التعريف الأخير هو الأكثر شيوعاً، إلا أن التعريف الأول يستخدم بشكل خاص من أجل الجمل التي تحوي على طبقة أحادية غير ذواية.

تؤول العلاقة (15-1) من أجل جملة ملوبة من مكون واحد إلى γ التي مررت معنا سابقاً، وهنا تكون كتلة الجملة ثابتة خلال اتساع السطح. وببناء عليه فإن γ هو العمل العکوسي متساوي الدرجة المبذول لتوسيع السطح البيني بمقدار واحدة المساحة عند حجم ثابت وتركيب ثابت، أي n_i ثابت.

يمكن تعريف تابع هيلمھولتز أيضاً بالعلاقة التالية:

$$A^{\sigma,*} = U^\sigma - TS^\sigma - \gamma a = A^\sigma - \gamma a \quad (16-1)$$

3- طاقة جیبس الحرّة: Gibbs free energy

هناك تعريفان شائعاً الاستخدام لطاقة جیبس الحرّة للسطح وهي تشابه تعريف تابع هيلمھولتز،

وتأخذ الشكلين التاليين:

$$G^\sigma = A^\sigma + pV^\sigma = U^\sigma - TS^\sigma + pV^\sigma \quad (17-1)$$

$$G^\sigma = A^{\sigma,*} + pV^\sigma = A^\sigma - \gamma a + pV^\sigma \quad (18-1)$$

إذا فاضلنا العلاقة (17-1) مع الأخذ بالعلاقة (8-1) نحصل على ما يلي:

$$dG^\sigma = -S^\sigma dT + V^\sigma dp + \gamma da + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma \quad (19-1)$$

ومن أجل الجملة ككل يكون لدينا:

$$dG = -S dT + V dp + \gamma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad (20-1)$$

$$\text{حيث } G = G^\alpha + G^\beta + G^\sigma .$$

يُعرف γ من العلاقة (20-1) بالعلاقة التالية:

$$(21-1) \gamma = (\partial G / \partial a)_{T, p, n_i}$$

يَنْتَجُ من التعريف (18-1) بالمفاضلة ما يلي:

$$dG^\sigma = -S^\sigma dT + V^\sigma dp + \gamma da + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma \quad (22-1)$$

ويكون تابع جيبس الموافق للجملة ككل هو $G = G^\alpha + G^\beta + G^\sigma$ وبالتالي يكون:

$$dG = -S dT + V dp + \gamma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad (23-1)$$

إذا كاملنا العلاقة (22-1) وباعتبار الخواص الشديدة ثابتة ينتج معنا:

$$(24-1) G^\sigma = \sum_i \mu_i n_i^\sigma$$

المتشابهة لعمق الطور، أي $G = \sum_i \mu_i n_i$

٤- التوتر السطحي والطاقة الحرجة السطحية:

ذكرنا أن γ من أجل السائل النقي هو الطاقة الحرجة السطحية النوعية الزائدة، ولكن عندما يكون هناك أكثر من مكون واحد ويحدث الامتزاز فإن هذا لا يكون صحيحاً. يمكن التأكيد من ذلك كما يلي: عند استخدام نموذج جيبس للسطح يكون $V^\sigma = 0$ وتؤول العلاقة (13-1) إلى ما يلي:

$$A^\sigma = \gamma a + \sum_i \mu_i n_i^\sigma \quad (25-1)$$

إذا قسمنا هذه العلاقة على a ينتج لدينا من أجل واحدة المساحة ما يلي:

$$A_\sigma = \gamma + \sum_i \mu_i \Gamma_i^\sigma \quad (26-1)$$

حيث تمثل $\Gamma_i^\sigma = n_i^\sigma / a$ التركيز السطحي الزائد. إذا لم يكن الحد $\sum_i \mu_i \Gamma_i^\sigma = 0$ ، ولا يكون ذلك إلا إذا لم يكن هناك امتزاز، فإن الطاقة الحرجة السطحية الزائدة النوعية (A_σ) لا تساوي γ . عند استخدام نموذج الطور السطحي فإن V^σ لا يكون معروضاً، ولكن الحد pV^σ يكون صغيراً جداً بالمقارنة مع الحدود الأخرى في العلاقة (13-1) وغالباً يهمل. تؤول العلاقة (13-1) من أجل واحدة المساحة إلى الشكل الآتي:

$$A_s = \gamma + \sum_i \mu_i \Gamma_i^\sigma \quad (27-1)$$

حيث تمثل A_s الطاقة الحرجة السطحية الكلية النوعية و Γ_i^σ التركيز السطحي الكلي. ولا يمكن أن تكون $\sum_i \mu_i \Gamma_i^\sigma$ متساوية الصفر حتى ولو كان المسائل نقياً، و A_s لا تساوي γ .

٥- الكمونات الكيميائية: Chemical potentials

يتضح لنا من العلاقات السابقة أن هناك عدة تعريفات ممكنة للكمون الكيميائي في الجمل الحاوية

على السطح، فمن العلاقة (12-1) يكون:

$$\mu_i = (\partial A / \partial n_i)_{T, V, n_j, a} \quad (28-1)$$

ويمكن تعريف الكمون الكيميائي السطحي من العلاقة (11-1) كما يلي:

$$\mu_i^\sigma = (\partial A^\sigma / \partial n_i^\sigma)_{T, V, n_j, a} \quad (29-1)$$

وعندما يكون السطح متوازناً مع عمق الطور يكون: $\mu_i = \mu_i^\sigma$.

يمكن تعريف الكمون الكيميائي من تابع جيبس، حيث نحصل من العلاقات (19-1) و (20-1)

على ما يلي:

$$(30-1) \mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T, p, n_j, a}$$

$$(31-1)_{T,p,n_j,a} \mu_i^\sigma = (\partial G^\sigma / \partial n_i)$$

ويتتج من العلاقات (22-1) و (23-1) ما يلي:

$$(32-1)_{T,p,n_j,\gamma} \mu_i = (\partial G / \partial n_i)$$

$$(33-1)_{T,p,n_j,\gamma} \mu_i^\sigma = (\partial G^\sigma / \partial n_i)$$

يمكن أن تكتب العلاقة (29-1) باستخدام خواص المشتقات الجزئية بالشكل التالي:

$$\mu_i^\sigma = (\partial A^\sigma / \partial n_i^\sigma)_{T,V^\sigma,n_j^\sigma,\gamma} - (\partial A^\sigma / \partial a)_{T,V^\sigma,n_i^\sigma} (\partial a / \partial n_i^\sigma)_{T,V^\sigma,n_j^\sigma,\gamma} \quad (34-1)$$

ولكن $\gamma = \gamma_{T,V^\sigma,n_i^\sigma}$ المساحة السطحية المولية الجزئية للمكون

، ومن ثم يمكن كتابة العلاقة (34-1) بالشكل التالي:

$$\mu_i^\sigma = \gamma_a - \gamma_i \quad (35-1)$$

حيث تمثل γ_i (زيتا) الكمون الكيميائي السطحي وتعرف بالعلاقة التالية:

$$(36-1) \gamma_i = (\partial A^\sigma / \partial n_i^\sigma)_{T,V^\sigma,n_j^\sigma,\gamma}$$

يمكن تلخيص وضع جملة متوازنة بما يلي: $0 = \mu'_i - \mu_i^\sigma$ حيث تمثل μ' الكمون الكيميائي

$$\text{للمكون } i \text{ في عمق السائل، ومن ثم يكون: } \mu'_i = \gamma_a - \gamma_i.$$

7-1: علاقة جيبس الامتزازية: The Gibbs adsorption equation

تُعد علاقة جيبس الامتزازية التعبير термодинамический الذي يربط بين التركيز السطحي (الزيادة السطحية) للأنواع مع التوتر السطحي وفعالية أو زوالية عمق المادة الممتدة. يمكن استخدام علاقة جيبس لتعيين التركيز السطحي عندما يمكن قياس γ مباشرة مثل جمل سائل/سائل وسائل/بخار، ولتعيين تناقص γ (أي الضغط السطحي π) عندما لا يمكن تعين γ مباشرة مثل جمل صلب/غاز.

يمكن استنتاج علاقة جيبس الامتزازية باستخدام كلا نموذجي السطح البيني (الطور السطحي وسطح جيبس)، ويجب التأكيد على أنه عند استخدام سطح جيبس يكون $0 = V^\sigma$ وأن جميع الخواص الترموديناميكية المعمولة للسطح تكون زائدة وليس كلية. وجذنا أن تابع هيلموليتر للسطح البيني بشكله المتكامل وعندما تكون الخواص الشدية (T, p, \dots) ثابتة، تأخذ الشكل الآتي:

$$A^\sigma = -pV^\sigma + \gamma a + \sum_i \mu_i n_i^\sigma \quad (13-1)$$

إذا فاضلنا هذه العلاقة نحصل على ما يلي:

$$dA^\sigma = -pdV^\sigma - V^\sigma dp + \gamma da + ad\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i \quad (37-1)$$

ويمقارنة هذه العلاقة مع العلاقة (11-1) نحصل على الآتي:

$$S^\sigma dT - V^\sigma dp + ad\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0 \quad (38-1)$$

ومن أجل جميع الأغراض العملية أو باستخدام اصطلاح جيبس يكون $0 = V^\sigma dp$ أو مهملًا، وهكذا عند

درجة حرارة ثابتة تؤول العلاقة (38-1) إلى الشكل الآتي:

$$ad\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0$$

وبالتقسيم على a ينتج لدينا ما يلي:

$$d\gamma + \sum_i (n_i^\sigma / a) d\mu_i = 0 \quad (39-1)$$

ولكن $n_i^\sigma / a = \Gamma_i$ ما هو إلا التركيز السطحي أو الزيادة السطحية للمكون i ، وتقول العلاقة (39-1) إلى الشكل الآتي:

$$-d\gamma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (40-1)$$

تُعد هذه العلاقة الشكل العام لعلاقة جيبس الامترازية، وستخدم كثيراً لدراسة الامتراز.

لأخذ مثلاً الامتراز في حالة السطح البيني سائل/بخار لمزيج سائل مؤلف من مكونين، تكتب علاقه جيبس الامترازية في هذه الحالة بالشكل الآتي:

$$-d\gamma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (41-1)$$

إن الحدين Γ_1 و Γ_2 غير معروفيين ويجب تحديدهما، هناك عدة طرائق لمعرفة قيمها نذكر منها ما يلي:
1- إذا أخذنا نموذج جيبس فإن Γ_1 و Γ_2 هي الزيادة السطحية، وفي هذه الحالة يمكن وضع سطح جيبس (SS) بحيث يكون $\Gamma_1 = 0$ وبالتالي فإن الزيادة السطحية للمكون 2 تكتب بالشكل $\Gamma_2^{(1)}$ ويدعى بالامتراز النسبي (relative adsorption)، وتقول العلاقة (41-1) إلى الشكل الآتي:

$$-d\gamma = \Gamma_2^{(1)} d\mu_2 \quad (42-1)$$

وبيما أن $\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2$ ، حيث μ_2^0 الكمون الكيميائي القياسي للمكون 2 في المحلول و a_2 فعالية المحلول، فإن $d\mu_2 = RT d\ln a_2$ ، وبالتعويض في العلاقة (42-1) نحصل على العلاقة التالية:

$$(43-1) \quad \Gamma_2^{(1)} = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d\ln a_2}$$

ويكون في حالة المحاليل المثلالية $d\ln a_2 = dC_2/C_2$ ومن ثم تقول العلاقة السابقة إلى:

$$(44-1) \quad \Gamma_2^{(1)} = -\frac{C_2}{RT} \frac{d\gamma}{dC_2} = \frac{C_2}{RT} \frac{d\pi}{dC_2}$$

$$\text{حيث } d\pi = -d\gamma$$

مثال: يتبع التوتر السطحي لمزيج الأيتانول/ماء العلاقة $\gamma = 72 - 0.5C + 0.2C^2$ حيث تمثل C تركيز الأيتانول بواحدة M ، فاحسب الزيادة السطحية للايتانول بواحدة mol/cm^2 من أجل محلول تركيزه $0.5M$ عند الدرجة 25°C .

الحل: تكتب علاقه جيبس الامترازية من أجل المحاليل الممددة بالشكل الآتي:

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{C}{RT} \frac{dy}{dC}$$

$$dy/dC = -0.5 + 0.4C = -0.5 + 0.4 \times 0.5 = -0.3$$

وبالتعويض في علاقه جيبس الامترازية نحصل على:

$$\Gamma_2^{(1)} = \frac{-0.5(-0.3)}{8.314 \times 10^7 \times 298} = 6.05 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$$

2- إذا أخذنا نموذج الطور السطحي فإن Γ_1 و Γ_2 هي التراكيز السطحية الكلية ويرمز لها بالرموز Γ_1° و Γ_2° ، ويمكن عندها اتباع الطريقة التالية: من علاقه جيبس - دوهيم لسائل مؤلف من مكونين عندما T

و p ثابتة يكون $0 = -\frac{x_2}{x_1} d\mu_1 + x_1 d\mu_2$ ومن ثم يكون $d\mu_1 = -\frac{x_2}{x_1} dx_1 + x_2 dx_2$ تمثل الكسر

المولية الجزيئية للمكون 1 و 2 على التوالي، وتؤول العلاقة (41-1) إلى الشكل الآتي:

$$-d\gamma = [\Gamma_2^s - \frac{x_2}{x_1} \Gamma_1^s] d\mu_2 \quad (45-1)$$

وبالتالي يكون لدينا:

$$\Gamma_2^s - \frac{x_2}{x_1} \Gamma_1^s = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln a_2} \quad (46-1)$$

يمكن بسهولة ملاحظة أن مقدار الجانب الأيمن للعلاقة (46-1) مستقل عن مواضع AA و BB، بالرغم من أن هذا لا يكون صحيحاً من أجل كل من Γ_1^s و Γ_2^s كل بصورة مستقلة. بمقارنة العلاقتين

(46-1) و (43-1) نجد أن التركيز النسبي يساوي:

$$\Gamma_2^{(1)} = \Gamma_2^s - \frac{x_2}{x_1} \Gamma_1^s \quad (47-1)$$

والجانب الأيمن كالجانب الأيسر هو التركيز السطحي الزائد، وهذا فإن $\Gamma_2^{(1)}$ يساوي عدد مولات المكون 2 في واحدة المساحة على السطح ناقصاً عدد المولات المكون 2 في الجزء من مجال العمق الذي يحوي العدد ذاته من مولات المكون 1 أي Γ_1^s .

من أجل المحاليل الممدة للمواد قوية الامتراز يكون $\frac{x_2}{x_1}$ صغيراً جداً وبالتالي يمكن إهماله،

أي $\Gamma_2^{(1)} \approx \Gamma_2^s$. ولكن عموماً ليس من الممكن إعطاء قيم لكل من Γ_1^s و Γ_2^s دون أن نفترض افتراضات غير ترموديناميكية، وهذا إذا فرضنا أن الطور السطحي يكون وحيد الطبقة بالنسبة لكلا المكونين فإنه يكون:

$$\Gamma_1^s a_1 + \Gamma_2^s a_2 = 1 \quad (48-1)$$

حيث تمثل a_1 و a_2 المساحات السطحية المولية الجزيئية للمكونين 1 و 2 على التوالي، ويفترض أن تكون ثابتة. إذا عينت a_1 و a_2 وحدت $\frac{x_2}{x_1}$ تجريبياً فإنه يمكن حساب كل من Γ_1^s و Γ_2^s ، وهنا يجب

التأكد على أن كل من Γ_1^s و Γ_2^s لا تساوي $\Gamma_2^{(1)}$ على التوالي، كما يتضح من العلاقة (47-1).

8-1: ملاحظات عامة على معادلة الحالة السطحية والامتراز متساوي الدرجة:

عند دراسة الامتراز الفيزيائي لابد من الأخذ بشيئين أساسيين وهما:

1- الطريقة التي يعتمد فيها الامتراز على التركيز أو ضغط عمق المادة الممتزة.

2- حالة المادة الممتزة على السطح.

و يتعلق بعضهما ببعض، فكمية المادة الممتزة تعتمد على حالتها على السطح.

الامتراز متساوي الدرجة هو تعبر رياضي يوضح العلاقة بين ضغط العمق أو تركيز الأنواع الممتزة وبين تركيزه السطحي عند درجة حرارة ثابتة. ويكتب بشكل عام كما يلي:

$$P = k f(\Gamma) \quad (49-1)$$

حيث تمثل P الضغط أو التركيز و k ثابت التناسب و Γ التركيز السطحي.

يدعى التعبير الذي يصف سلوك الجزيئات في الغشاوة السطحية بمعادلة الحالة السطحية، وهي تربط بين الضغط السطحي (π) والتركيز السطحي. وهي معادلة ثنائية البعد، ويمكن كتابتها بالشكل الآتي:

$$\pi = \gamma_0 - \gamma = RT f'(\Gamma) \quad (50-1)$$

إن استخدام Γ في العلاقات (49-1) و (50) يطرح السؤال فيما إذا كان التركيز السطحي الزائد أو التركيز السطحي الكلي هو الأكثر ملائمة، وبما أن γ تتعلق مباشرة بالتركيز السطحي الزائد من علاقة جيبيس، لذا فإن Γ^* هي المناسبة أكثر. وعند استخدام الضغط السطحي في الغشاوة غير الذوابة أو الغشاوات أحادية الطبقة الممتدة بقوّة فإنه لا يكون هناك فرق كبير بين Γ^* و Γ .

تهتم معادلة الحالة السطحية فقط بالحركات والتأثيرات المتبادلة الجانبية. ويهتم الامتزاز متساوي الدرجة بالإضافة إلى ذلك بالتأثيرات المتبادلة العمودية على السطح بين الجزيئات الممتدة والمماز أو المراكز الامتزازية. يمكن أن تُحوَّل إدھاماً إلى الأخرى باستخدام علاقـة جيبيـس الـامتـزارـية.

إن الطريقة العامة لبحث طبيعة الغشاوة الممتدة تكون بأخذ منحنـي الـامتـزارـ مـتسـاوـيـ الـدرـجـةـ أوـ معـادـلةـ الـحـالـةـ الـتـيـ تـخـصـ نـمـوذـجاـ مـعـيـناـ وـاـخـتـيـارـ الـعـلـاقـةـ مـعـ النـتـائـجـ الـتجـرـيبـيـةـ، وـغـالـبـاـ يـمـكـنـ الـحـصـولـ عـلـىـ شـكـلـ مـنـحـنـيـ الـامـتـزارـ مـتسـاوـيـ الـدرـجـةـ مـتـطـابـقـاـ مـعـ الشـكـلـ النـظـريـ عـنـ درـجـةـ مـعـيـنةـ، إـلـاـ أـنـ هـذـاـ الـاخـتـيـارـ لـاـ يـكـونـ كـافـيـاـ لـضـمـانـ صـحـةـ النـظـرـيـةـ، وـإـنـماـ يـجـبـ التـبـؤـ أـيـضـاـ بـتأـثـيرـ درـجـةـ الحرـارـةـ عـلـىـ الـامـتـزارـ.