



كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : سطوح وحفز

المحاضرة : الاولى والثانية /نظري/

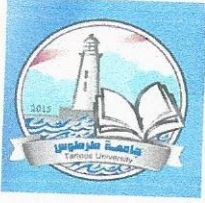
{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة 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 والحفز
السنة الرابعة-المحاضرة الأولى والثانية
د: مروة رباح

جامعة طنطوس
كلية العلوم
قسم الكيمياء

الفصل الأول

بعض المبادئ العامة المتعلقة بالسطوح
SOME GENERAL PRINCIPLES RELATING TO
SURFACES

يُعرف المجال الحدودي بين طورين متماسين بالسطح البيني (interface)، وعندما يكون أحد الطورين غازاً أو بخاراً فيستخدم تعبير السطح. يُعدّ السطح البيني من الوجهة الترموديناميكية إما كمستوى رياضي أو كطور مستقل ذي سماكة محددة، أما من وجهة النظر الجزيئية فإنّ السطح البيني يجب أن تكون سماكته على الأقل مساوية إلى قطر الجزيئة، ويمكن اعتباره في المعالجة الرياضية بدقة أكثر كأنّه مكوّن من سماكة عدة جزيئات. تمتلك المادة في السطح البيني خواص فيزيائية ومميزات طاقة 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 سنتعرض للعلاقات العامة وللخواص التي تكون على الأقل قابلة للتطبيق على أي سطح بيني.

1-1: التوتر السطحي والطاقة الحرة السطحية:

Surface tension and surface free energy (SFE)

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

بأنّ الجزيئات السطحية تُحاط بعدد أقل من الجزيئات المجاورة مقارنة مع جزيئات العمق، وبالتالي فإنّ القوى المتبادلة ما بين الجزيئات السطحية ستكون أقل من القوى المتبادلة ما بين جزيئات عمق السائل. وهكذا فإنّ هناك تغييراً في الطاقة الحرة يرافق التشكل متساوي الدرجة والنعكس لسطح السائل، ويدعى هذا التغير بالطاقة الحرة السطحية أو بصورة أدق بالطاقة الحرة السطحية الزائدة (excess SFE). يستخدم هذا التعبير غالباً للدلالة على الطاقة الحرة السطحية النوعية (من أجل واحدة المساحة) وتكون واحداتها mJ/m^2 . يجب التأكيد هنا على أنّ الطاقة الحرة السطحية هذه ليست الطاقة الحرة الكلية للجزيئات السطحية وإنما الطاقة الحرة الزائدة التي تمتلكها الجزيئات نظراً لكونها في السطح.

مما سبق يمكن الإدراك أنّ 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. يُعرّف التوتر السطحي لسطح مستوٍ بأنه القوة المؤثرة بصورة موازية للسطح على خط طوله واحدة الأطوال وفي أي موضع من السطح، ويكون تعريف التوتر السطحي للسطوح المنحنية مشابهاً للتعريف السابق إلا أنه أكثر تعقيداً. بالرغم من ذلك، فإنّ التوتر السطحي للسطوح المنحنية لا يكون تابعاً للانحناء إلا عندما تكون أنصاف أقطار الانحناءات صغيرة جداً. يرمز للتوتر السطحي بالرمز γ وتكون واحدته mN/m .

تكون واحدات التوتر السطحي والطاقة الحرة السطحية الزائدة النوعية متكافئة الأبعاد (MT^{-2})، ومن أجل السوائل النقية المتوازنة مع بخارها تكون الكميتان متساويتان عددياً، وكلاهما خواص ترموديناميكية شديدة، أما الطاقة الحرة السطحية الزائدة فهي خاصة سَعوية تتعلق بالمساحة السطحية للجملة. يُعرّف التوتر السطحي ترموديناميكياً من أجل السائل النقي بالعلاقة التالية:

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

حيث تمثل A تابع هيلمهولتز (Helmholtz) و a مساحة السطح. يجب التأكيد على أنّ γ تساوي الطاقة الحرة السطحية الزائدة النوعية عددياً عندما لا يحدث امتزاز (Adsorption).

إذا أخذنا جملة مؤلفة من سائلين نقيين لا يمتزجان فإنّ السطح البيني يكون مستوياً، وتكون القوى المؤثرة على الجزيئات السطحية مماثلة للقوى الموجودة في جملة سائل/ بخار ولكن باستبدال البخار بالطور المتكاثف، ويكون التجاذب المتبادل بين الجزيئات غير المتماثلة عبر السطح البيني مهماً. تُعرّف الطاقة الحرة اللازمة لتشكيل سطح بيني جديد بالطاقة الحرة البينية الزائدة، وتكون الطاقة الحرة البينية الزائدة النوعية لسائل نقي متماثلة الأبعاد ومساوية عددياً للتوتر السطحي.

يمكن تطبيق كل ما ذكر على السطوح البينية للسوائل، من حيث المبدأ، على السطوح الصلبة، أي أنّ الطاقة الحرة السطحية الزائدة لصلب نقي 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 للتفريغ أو عندما يكون الصلب

متطابراً، فإنّ الشوارد أو الجزيئات في السطح المتشكل الجديد لا تكون قادرة على أخذ مواضعها التوازنية (لعدم قدرتها على الحركة) ومن ثم فإنّ السطح الجديد المتشكل لا يكون متوازناً.

إنّ واحدة التوتر السطحي، mN/m ، ما هي إلا واحدة الضغط ثنائي البعد، ولهذا فإنّ التوتر السطحي يمكن اعتباره الضغط ثنائي البعد السالب، كما سنرى لاحقاً. يمكن قياس التوتر السطحي للموائيل بسهولة وبصورة مباشرة بينما يكون قياس التوتر السطحي والخواص الترموديناميكية للسطوح الصلبة صعباً.

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

يُعدّ الامتزاز على أنه توزيع للأأنواع الكيميائية بين طور والسطح البيني، وهكذا عندما يكون الصلب في حالة توازن مع غاز فإنّ تركيز الغاز يكون عادةً أكبر في مجال السطح، عندئذٍ يقال بأنّ الغاز قد امتز إيجابياً. تصادف بعض الحالات التي يكون تركيز الأنواع على السطح أقل من التركيز في عمق الطور، الامتزاز السلبى، كما في المحاليل المائية لبعض الكهليليات اللاعضوية. يختلف الامتزاز عن الامتصاص والذي تدخل فيه المادة الممتصة إلى عمق المادة الماصة، ولكن غالباً ما تحدث العمليتان معاً ويشار إليها عادة بالنشف (sorption).

عندما تتألف الجملة من أكثر من مُكوّن فإنّ التوتر السطحي يتغير مع التركيب، ويدلّ على ذلك بعلاقة جبس الامتزازية والتي تُظهر أنّ الامتزاز الموجب يؤدي دوماً إلى انخفاض في قيمة γ . إذا كانت γ_0 قيمة التوتر السطحي عندما لا يكون هناك امتزاز، و γ قيمة التوتر السطحي عندما يحدث الامتزاز، فإنّ الضغط السطحي ويرمز له بالرمز π ، ويُعرّف بالعلاقة التالية:

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

ويمكن اعتباره الضغط ثنائي البعد الذي تبذله الجزيئات الممتزة في مستوى السطح.

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

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

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

kJ/mol تبعاً لحالة النikel، وامتزاز الايتلين على سطح ZnO يحرر طاقة قدرها 100 kJ/mol~. يكون الامتزاز على السطوح البينية سائل/سائل وسائل/بخار فيزيائياً.

2- يمكن أن تُعج (desorbed) الجزيئات الممتزة فيزيائياً بسهولة من السطح وذلك بإنقاص الضغط أو التركيز، فمثلاً عند تمديد محلول مائي للايتانول بالماء فإن التوتر السطحي يأخذ قيمة توازنية عالية بسرعة دلالة على أن الجزيئات الممتزة تمج بسرعة، وكذلك في حالة امتزاز غاز على سطح صلب فإن الجزيئات الممتزة ستترك السطح بسرعة عند إنقاص الضغط. أما الجزيئات الممتزة كيميائياً فإنه لا يمكن إزاحتها من السطح بسهولة وتتطلب درجات عالية من الحرارة وضغوط منخفضة جداً.

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

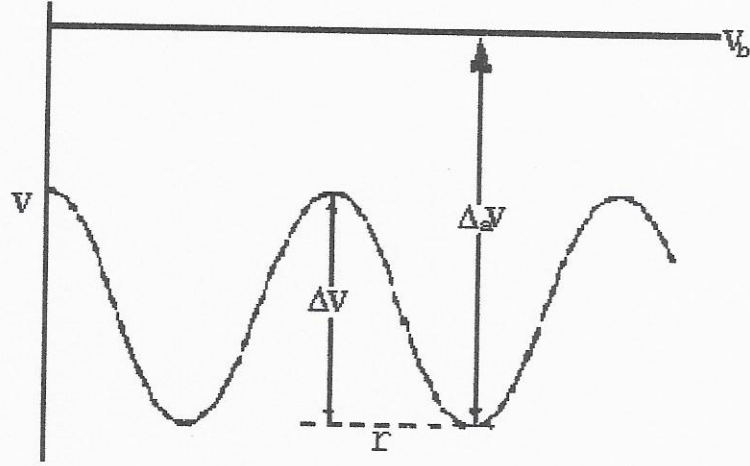
3-1: أنواع السطح: Types of surface

تنشأ حرارة الامتزاز عن المساهمتين التاليتين:

- أ - الحرارة الناتجة عن التأثير المتبادل بين الجزيئات الممتزة والسطح.
 - 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 مهماً وهناك فقط التأثير المتبادل العمودي بين الماز والممتز، فإنه يمكن التفريق بسهولة بين السطوح المتجانسة (homogeneous) وغير المتجانسة (heterogeneous). السطح المتجانس هو السطح المتمثل طاقياً من الوجهة النصف ميكروسكوبية وحرارة الامتزاز مستقلة عن الجزء المغطى من السطح، مثل السطوح السائلة حيث تكون الجزيئات السطحية مائعة. إن غياب الميوعة في الأجسام الصلبة تعطي غالباً سطوحاً غير متجانسة، أي غير متماثلة طاقياً وبالتالي فإن حرارة الامتزاز تتعلق بالجزء المغطى من السطح.

4-1: الغشاوات المتموضعة وغير المتموضعة: Localized & non-localized films

تختلف الطاقة الكامنة للتأثير المتبادل بين الجزيئة الممتزة والسطح وفقاً للنظرية الجزيئية تبعاً لموضعها على السطح وذلك بسبب بنية الماز، كما يُبين الشكل (1-1).



الشكل (1-1) يُبين تغير الطاقة الكامنة مع الموضع على طول السطح. تمثل الطاقة الكامنة للجزيئة الممتزة وهي في عمق الطور، و ΔV_a الفرق بين V_b والطاقة الكامنة الأصغرية عندما تكون الجزيئة على السطح، و ΔV عمق حاجز الكمون.

ستهتز الجزيئة الممتزة حول النهاية الصغرى للحاجز الكموني بفعل طاقتها الحرارية، ويدعى الوضع الوسطي للجزيئة الممتزة أثناء اهتزازها بالمركز الامتزازي (adsorption site). إذا كان ΔV أكبر بكثير من الطاقة الحرارية للجزيئة الممتزة فإنها ستمضي معظم وقتها على السطح في النهاية الصغرى أو حولها ويقال عندئذ بأنها متموضعة. أما إذا كان ΔV أقل أو يقارن مع الطاقة الحرارية للجزيئة فإنها تستطيع التحرك بسهولة على طول السطح من مركز امتزازي إلى آخر، ويقال عندئذ بأنها غير متموضعة أو متنقلة (mobile).

ينتج من ذلك أن خروج (مج) الجزيئة الممتزة عندما تكون الغشاوة غير متموضعة يمكن أن يتم من أي موضع من السطح، بينما في الغشاوة المتموضعة فلا يحدث المج إلا من مركز امتزازي. تستطيع الجزيئة في الغشاوة المتموضعة تغيير موضعها على السطح عندما تمج من مركز امتزازي ثم تمتاز من جديد على مركز آخر. وبما أن الزمن بين امتزاز ومج الجزيئة من مركز معين يكون أقل بكثير من الزمن اللازم للتجربة لذا فإن الغشاوة المتموضعة ستكون متنقلة.

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

نخلص من ذلك إلى أنه من الصعب عملياً التأكيد على أن الجملة هل تكون متموضعة أم غير متموضعة. تكون الجزيئات الممتزة كيميائياً على السطوح الصلبة متموضعة عادةً وذلك لأن ΔV ذات قيمة عالية. عندما يكون الامتزاز قوياً على السطوح البيئية سائل/سائل أو سائل/بخار من المحاليل المائية تكون الغشاوة غير متموضعة.

5-1: اصطلاحات المعالجة الترموديناميكية للسطح:

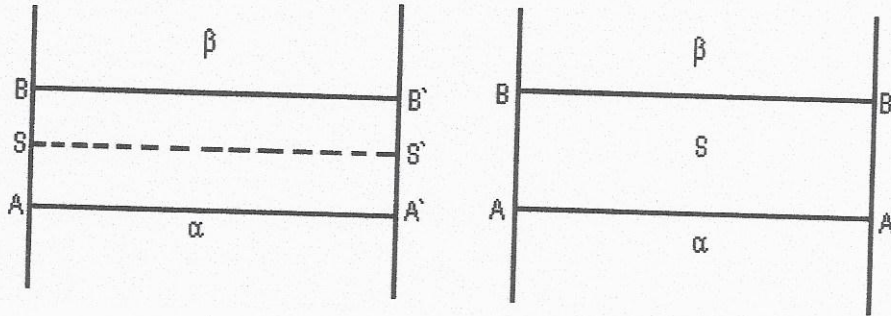
Conventions for the thermodynamic treatment of a surface

عند التعامل مع الجمل الحقيقية هناك مسافة محددة عن السطح البيني وفيها تتغير الخواص بصورة تدريجية من أحد الطورين إلى الآخر. وتبعاً لذلك فإن إحدى الطرق لمعالجة السطح هي اعتباره طور يفصل بين عمقي الطورين وله سماكة وحجم محدّدان، كما فرض كوكينهايم (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 (1-2) نموذج كوكينهايم للطور السطحي، تمثل α و β عمق الأطوار المتجانسة والمفصولة بالطور السطحي المستوي S. يكون الطور α متجانساً حتى المستوي AA' ويكون الطور β متجانساً حتى المستوي 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 الجزيئة، وباستخدام طريقة كوكينهايم تكون المقادير (التوابع) الترموديناميكية السعوية وعدد الجزيئات التي تظهر في العلاقات الترموديناميكية والمتعلقة بالطور السطحي هي كميات كلية وأحياناً يدل عليها بالدليل العلوي s.

تختلف طريقة كوكينهايم عن الطريقة التي استخدمها جيبس (Gibbs, 1928) للتعبير عن

ترموديناميكية السطوح. افترض جيبس أن السطح البيني عبارة عن مستوي

رياضي قاسم ويدعى بـ **سطح جيبس**، كما في الشكل (2-1ب). تكون الأطوار α و β



ب- نموذج جيبس

أ- نموذج كوكينهايم

الشكل (1-2) يبين نمونجي السطح البيني.

متجانسة حتى AA' و BB'، ويتوضع السطح القاسم SS' بصورة موازية بين AA'

و BB' في أي موضع، وتكون سماكة السطح القاسم وحجمه معدومين.

تقاس الكمية الممتزة من المكون i بواسطة الزيادة السطحية

(surface excess) وهي تعرف بأنها كمية المكون i في واحدة السطح في المجال بين AA' و BB'

ناقصاً الكمية التي يجب أن 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 σ .

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

6-1: الكميات الترموديناميكية السطحية: Surface thermodynamic quantities

تتألف الجمل التي ستدرس من عمق الطورين α و β ومن السطح البيني بينهما، وسنفترض أن هناك توازناً بينهما.

1- الطاقة الداخلية (Internal energy): يكون في الجمل المغلقة $dU = dq + dw$ حيث تمثل dq الحرارة التي تأخذها الجملة و dw العمل الذي تتلقاه الجملة. ويكون من أجل الجمل المفتوحة التي تتبادل مادة 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 $dw = -pdV + \gamma da$ ، 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:

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

يُعرّف التوتر السطحي بدءاً من العلاقة السابقة بالعلاقة التالية:

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

تكون الطاقة الداخلية للجملة المؤلفة من α و β والسطح البيني هي مجموع الطاقات الداخلية لكل

الأطوار المكونة للجملة، وهكذا 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 أدلة على الخواص الشدية (T, p, μ) في العلاقتين (7-1)

و(8-1) وذلك لأنه عند التوازن تكون هذه الخواص ذاتها لجميع مكونات الجملة.

2- طاقة هيلمهولتز الحرة (Helmholtz free energy): يمكن من تعريف تابع هيلمهولتز $A = U$

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) ينتج معنا ما يلي:

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

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

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

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 العلاقتين (11-1) و (12-1) كما يلي:

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

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

إنَّ التعريف الأخير هو الأكثر شيوعاً، إلا أنَّ التعريف الأول يُستخدم بشكل خاص من أجل الجمل التي تحوي على طبقة أحادية غير ذوابة.

تؤول العلاقة (15-1) من أجل جملة مؤلفة من مُكوّن واحد إلى $\gamma = (\partial U / \partial a)_{S, V}$ التي مرت معنا سابقاً، وهنا تكون كتلة الجملة ثابتة خلال اتساع السطح. وبناءً عليه فإنَّ γ هو العمل العكوسي متساوي الدرجة المبذول لتوسيع السطح البيني بمقدار واحدة المساحة عند حجم ثابت وتركيب ثابت، أي n_i ثابت.

يمكن تعريف تابع هيلمهولتز أيضاً بالعلاقة التالية:

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

3- طاقة جيبس الحرة: Gibbs free energy

هناك تعريفان شائعاً الاستخدام لطاقة جيبس الحرة للسطح وهي تشابه تعاريف تابع هيلمهولتز،

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:

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

حيث $G = G^\alpha + G^\beta + G^\sigma$

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

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

ينتج 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 الشدية ثابتة ينتج معنا:

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

المشابهة لعمق الطور، أي $G = \sum_i \mu_i n_i$.

4- التوتر السطحي والطاقة الحرة السطحية:

ذكرنا أن γ من أجل السائل النقي هو الطاقة الحرة السطحية النوعية الزائدة، ولكن عندما يكون هناك أكثر من مكون واحد ويحدث الامتزاج فإن هذا لا يكون صحيحاً. يمكن التأكد 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 امتزاج، فإن الطاقة الحرة السطحية النوعية الزائدة (A_σ) لا تساوي γ .

عند استخدام نموذج الطور السطحي فإن V^σ لا يكون معدوماً، ولكن الحد pV^σ يكون صغيراً جداً بالمقارنة مع الحدود الأخرى في العلاقة (13-1) وغالباً يُهمل. تؤول العلاقة (13-1) من أجل واحدة المساحة إلى الشكل الآتي:

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

حيث تمثل A_s الطاقة الحرة السطحية الكلية النوعية و Γ_i^s التركيز السطحي الكلي. ولا يمكن أن تكون

$\sum_i \mu_i \Gamma_i^s$ مساوية للصفر حتى ولو كان السائل نقياً، و A_s لا تساوي γ .

5- الكمونات الكيميائية: Chemical potentials

يتضح لنا من العلاقات السابقة أن هناك عدة تعاريف 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 العلاقتين (19-1) و (20-1)

على ما يلي:

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

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

وينتج من العلاقتين (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 $(\partial A^\sigma / \partial a)_{T,V^\sigma,n_i^\sigma} = \gamma$ و $(\partial a / \partial n_i^\sigma)_{T,V^\sigma,n_j^\sigma,\gamma} = a_i$ المساحة السطحية المولية الجزئية للمكون

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

$$\mu_i^\sigma = \zeta_i - \gamma a \quad (35-1)$$

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

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

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

للمكون i في عمق السائل، ومن ثم يكون: $\zeta_i - \mu_i' = \gamma a$.

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

تُعدّ علاقة جيبس الامتزازية التعبير الترموديناميكي الذي يربط بين التركيز السطحي (الزيادة السطحية) للأنواع مع التوتر السطحي وفعالية أو زوالية عمق المادة الممتزة. 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 تعيين 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 $V^\sigma = 0$ وأن جميع الخواص الترموديناميكية السعوية للسطح تكون زائدة وليست كلية. وجدنا أن تابع هيلمهولتز للسطح البيني بشكله المتكامل وعندما تكون الخواص الشدية (T, p,...) 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:

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

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

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

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

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

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

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 ، وتؤول العلاقة (39-1) إلى الشكل الآتي:

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

تُعدّ هذه العلاقة الشكل العام لعلاقة جيبس الامتزاجية، وتستخدم كثيراً لدراسة الامتزاج.

لنأخذ مثلاً الامتزاج في حالة السطح البيني سائل/بخار لمزيج سائل مؤلف من مُكوّنين، نُكتب

علاقة جيبس الامتزاجية في هذه الحالة بالشكل الآتي:

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

إنّ الحدين Γ_1 و Γ_2 غير معروفين ويجب تحديدها، هناك عدة طرائق لمعرفة قيمها نذكر منها ما يلي:

1- إذا أخذنا نموذج جيبس فإنّ Γ_1 و Γ_2 هي الزيادة السطحية، وفي هذه الحالة يمكن وضع سطح جيبس

(SS) بحيث يكون $\Gamma_1 = 0$ وبالتالي فإنّ الزيادة السطحية للمُكوّن 2 تكتب بالشكل $\Gamma_2^{(1)}$ ويدعى بالامتزاز

النسبي (relative adsorption)، وتؤول العلاقة (41-1) إلى الشكل الآتي:

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

وبما أنّ $\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2$ ، حيث μ_2^0 الكمون الكيميائي القياسي للمكون 2 في المحلول و a_2 فعالية

المحلول، فإنّ $d\mu_2 = RT d \ln a_2$ ، وبالتعويض في العلاقة (42-1) نحصل على العلاقة التالية:

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

ويكون في حالة المحاليل المثالية $d \ln a_2 = dC_2/C_2$ ومن ثمّ تؤول العلاقة السابقة إلى:

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

حيث $d\pi = -d\gamma$.

مثال: يتبع التوتر السطحي لمزائج الايتانول/ماء العلاقة $\gamma = 72 - 0.5C + 0.2C^2$ حيث C تمثل تركيز

الايتانول بوحدة M ، فاحسب الزيادة السطحية للايتانول بوحدة mol/cm^2 من أجل محلول تركيزه $0.5M$

عند الدرجة 25°C .

الحل: تكتب علاقة جيبس الامتزاجية من أجل المحاليل الممددة بالشكل الآتي:

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

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

وبالتعويض في علاقة جيبس الامتزاجية 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 فإنّ Γ_1 و Γ_2 هي التراكيز السطحية الكلية ويرمز لها بالرمز Γ_i^s و

Γ_2^s ، ويمكن عندئذٍ اتباع الطريقة التالية: من علاقة جيبس - دوهيم لسائل مؤلف من مُكوّنين عندما T

و p ثابتة يكون $x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$ ومن ثم يكون $d\mu_1 = -\frac{x_2}{x_1} d\mu_2$ ، حيث x_1 و x_2 تمثل الكسور

المولية الجزئية 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 أنَّ مقدار الجانب الأيمن للعلاقة (46-1) مستقل عن مواضع AA' و BB'، بالرغم من أنَّ 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 أنَّ 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، وهكذا فإنَّ $\Gamma_2^{(1)}$ 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 الممددة للمواد قوية الامتزاز يكون $\frac{x_2}{x_1} \Gamma_1^s$ صغيراً جداً وبالتالي يمكن إهماله،

أي $\Gamma_2^{(1)} \cong \Gamma_2^s$. ولكن عموماً ليس من الممكن إعطاء قيم لكل من Γ_1^s و Γ_2^s دون أن نفترض افتراضات غير ترموديناميكية، وهكذا إذا فرضنا أنَّ الطور السطحي يكون وحيد الطبقة بالنسبة لكلا المكونين فإنَّه 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 الجزئية للمكونين 1 و 2 على التوالي، ويفترض أن تكون ثابتة. إذا عينت a_1 و a_2 وحددت $\Gamma_1^s - \frac{x_2}{x_1} \Gamma_1^s$ تجريبياً فإنَّه يمكن حساب كلٍّ من Γ_1^s و Γ_2^s ، وهنا يجب التأكيد على أنَّ كلٍّ من Γ_1^s و Γ_2^s لا تساوي $\Gamma_1^{(2)}$ و $\Gamma_2^{(1)}$ على التوالي، كما يتضح من العلاقة (47-1).

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

عند دراسة الامتزاز الفيزيائي لابد من الأخذ بشيئين أساسيين وهما:

1- الطريقة التي يعتمد فيها الامتزاز 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.

الامتزاز متساوي الدرجة هو تعبير 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 العلاقتين (49-1) و (50-1) 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 جيبس، لذا فإن Γ^s هي المناسبة أكثر. وعند استخدام الضغط السطحي في الغشاوة غير الذوابة أو الغشاوات أحادية الطبقة الممتازة بقوة فإنه لا يكون هناك فرق كبير بين Γ^s و Γ^o .

تهتم معادلة الحالة السطحية فقط بالحركات والتأثيرات المتبادلة الجانبية. ويهتم الامتزاز متساوي الدرجة بالإضافة إلى ذلك بالتأثيرات المتبادلة العمودية على السطح بين الجزيئات الممتازة والماز أو المراكز الامتزازية. يمكن أن تُحوّل إحداها إلى الأخرى باستخدام علاقة جيبس الامتزازية.

إن الطريقة العامة لبحث طبيعة الغشاوة الممتازة تكون بأخذ منحنى الامتزاز متساوي الدرجة أو معادلة الحالة التي تخص نموذجاً معيناً واختبار العلاقة مع النتائج التجريبية، وغالباً يمكن الحصول على شكل منحنى الامتزاز متساوي الدرجة متطابقاً مع الشكل النظري عند درجة معينة، إلا أن هذا الاختبار لا يكون كافياً لضمان صحة النظرية، وإنما يجب التنبؤ أيضاً بتأثير درجة الحرارة على الامتزاز.