



كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : سطوح وحفز

المحاضرة : الخامسة / نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية ، تكنولوجيا المعلومات والاتصالات

8

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



جامعة طرطوس  
كلية العلوم  
قسم الكيمياء  
مقرر السطوح والحفز  
السنة الرابعة-المحاضرة الخامسة  
د: مروة رباح

2-5: قياس التوتر السطحي: Measurement of surface tension

2-5-1: طريقة الارتفاع في الأنابيب الشعرية: The capillary rise method

تُعدّ طريقة الارتفاع الشعري عموماً من أكثر الطرائق دقةً، وذلك لأنّ الأسس النظرية لها تمت بشكل صحيح، وأيضاً لأنّ المتغيرات التجريبية يمكن التحكم بها. ويعتمد الأساس النظري لها على العلاقة (2-19)، وبإعادة ترتيبها نحصل على ما يلي:

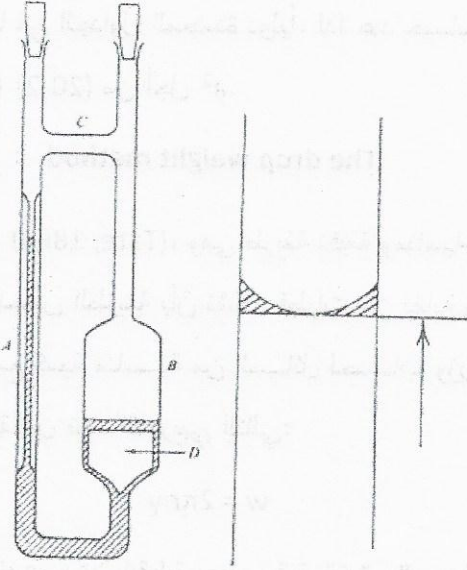
$$\gamma = r_t g h (\Delta \rho) / 2 \cos \theta \quad (24-2)$$

ولكي تكون الطريقة دقيقة يجب أن تكون  $\theta = 0$ ، أي أنّ السائل يبلل مادة الأنبوب الشعري بصورة كاملة، ويحدث هذا عند استخدام أنابيب شعرية ضيقة ( $r \sim 0.1 \text{ nm}$ ) وعندئذ يكون هلال السائل نصف كروي ومن ثم  $\theta = 0$ ، وتؤول العلاقة (24-2) إلى ما يلي:

$$\gamma = r_t g h (\Delta \rho) / 2 = g (\Delta \rho) a^2 / 2 \quad (25-2)$$

وبسبب كون الزجاج شفافاً ويتبلل بمعظم السوائل لذا تستخدم الأنابيب الشعرية الزجاجية، والزجاج يجب أن يكون نظيفاً، كما أنّ نصف قطر الأنبوب الشعري يجب أن يكون متجانساً ومعلوماً بدقة، وأن يكون عمودياً تماماً. ويبيّن الشكل (2-6) نموذجاً مبسطاً للجهاز المستخدم في هذه الطريقة.

يُقاس فرق الارتفاع ( $h$ ) بين قعر الهلال في الأنبوب الشعري (A) وبين السائل المستوي في الأنبوب الواسع (B) باستخدام الكاثيتومتر (Cathetometer) (مقياس الأبعاد الشاقولية المتقاربة)، وهذا يعني أن الضغط الهيدروستاتيكي للسائل فوق قعر الهلال يكون مهملاً. إلا أنه ومن أجل القياسات الدقيقة تستخدم قيمة  $a^2$  من العلاقة (20-2).



الشكل (2-6) يُبين جهازاً مبسطاً لقياس التوتر السطحي بطريقة الارتفاع الشعري.

مثال محلول: عند قياس التوتر السطحي للبنزن عند الدرجة  $20^{\circ}\text{C}$  باستخدام أنبوب شعري نصف قطره  $r_t = 0.055\text{cm}$  وجد أن ارتفاع البنزن داخل الأنبوب الشعري  $h = 1.201\text{cm}$  فإذا علمت أن كثافة البنزن  $0.8785\text{ g/cm}^3$  وكثافة الهواء  $0.0014\text{ g/cm}^3$ ، فاحسب التوتر السطحي للبنزن بالجملة السغئية والجملة الدولية.

الحل: نطبق العلاقة (25-2) التالية:

$$\gamma = r_t g h (\Delta\rho)/2 = g (\Delta\rho) a^2/2$$

$$\gamma = (0.8785 - 0.0014\text{ g/cm}^3)(980.7\text{ cm/s}^2)(1.201 \times 0.055\text{ cm}^2)/2 = 28.41\text{ g/s}^2$$

$$\gamma = 28.41\text{ dyne/cm (erg/cm}^2\text{)}$$

$$(\text{dyne} = \text{g.cm/s}^2 \Rightarrow \text{g/s}^2 = \text{dyne/cm})$$

أما في الجملة الدولية فيكون:

$$\gamma = (878.5 - 1.4\text{ kg/m}^3)(9.807\text{ m/s}^2)(0.01201 \times 0.00055\text{ m}^2)/2$$

$$\gamma = 0.02841\text{ N/m (or J/m}^2\text{)} = 28.41\text{ mN/m}$$

لاحظ أن الجملة الدولية للتوتر السطحي تكون أكبر  $10^3$  مرة من الواحدات السغئية.

للحصول على قيمة أكثر دقة نستخدم العلاقة (20-2) ونكتفي بالحددين الأولين:

$$a^2 = r(h + r/3) = 0.055(1.201 + 0.055/3) = 0.071\text{ cm}^2$$

يكون بالتالي:

$$\gamma = g (\Delta\rho) a^2/2 = (0.8771 \times 980.7 \times 0.0671)/2 = 28.86\text{ dyne/cm or mN/m}$$



إنّ هذه القيمة هي التي نجدتها في الجداول المعتمدة دولياً، لذا عند حساب التوتر السطحي لسائل بهذه الطريقة يكفي بتطبيق العلاقة (20-2) من أجل  $a^2$ .

## 2-5-2: طريقة وزن القطرة : The drop weight method

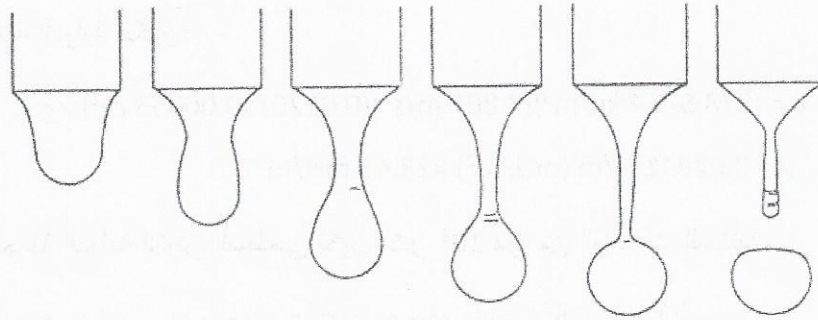
أوجد هذه الطريقة تيت (Tate, 1864)، وهي طريقة دقيقة ومناسبة مخبرياً لقياس التوتر السطحي سائل/بخار وسائل/سائل. وتتلخص الطريقة بأنّ تشكل قطرات من نهاية أنبوب وجمعها في وعاء نظيف ومعلوم الوزن تماماً، حتى نجمع كمية مناسبة من السائل لحساب وزن قطرة واحدة بدقة. يعطى وزن القطرة التي ستفصل مباشرة بقانون تيت التجريبي التالي:

$$w = 2\pi r \gamma \quad (26-2)$$

أي إنّ القوة العظمى اللازمة لدعم وزن القطرة يعطى بقوة التوتر السطحي مضروباً بمحيط الرأس. وكما هو واضح من علاقة تيت فإنّ وزن قطرة السائل يتناسب مع قطر الأنبوب الذي تتشكل منه. هناك عدة اعتبارات توضح أنّ العلاقة (26-2) غير صحيحة تماماً، وأكثرها دلالة هو أنّ كامل القطرة لا تسقط من الرأس، كما هو واضح من الشكل (2-7) الذي يبيّن تشكل القطرة من الرأس، فمن الممكن في بعض الحالات أن يبقى حوالي 40% من القطرة على الرأس.

بما أنّ نظرية انفصال القطرة غير كاملة، فلقد تم التعبير التجريبي لهذه الطريقة من قبل هاركينز وبراون (Harkins & Brown, 1919)، إذ عينا أوزان قطرات من الماء والبنزن والتي تسقط من رؤوس مختلفة الأقطار، كما عينا التوترات السطحية لهذه السوائل بطريقة الارتفاع الشعري، وقارنا بين النتائج وأوجدنا عامل التصحيح  $f$  الذي يوافق مختلف أحجام القطرات  $V$  وأنصاف أقطار الرأس. إنّ عامل التصحيح يتناسب مع  $r/V^{1/3}$ ، وتؤول العلاقة (26-2) بإدخال عامل التصحيح  $f$  إلى الشكل الآتي:

$$w = 2\pi r \gamma f \quad (27-2)$$



الشكل (2-7) يبين تشكل القطرة الجزئي من رأس.

ويُبيّن الجدول (2-4) عوامل التصحيح من أجل طريقة وزن (أو حجم) القطرة التي حصل عليها هاركينز وبراون من مقارنة نتائجها مع طريقة الارتفاع الشعري.

الجدول (2-4) عوامل التصحيح لطريقة وزن القطرة.

$r/V^{1/3}$	$f$	$r/V^{1/3}$	$f$	$r/V^{1/3}$	$f^a$
0.00	(1.0000)	0.75	0.6032	1.225	0.656
0.30	0.7256	0.80	0.6000	1.25	0.652
0.35	0.7011	0.85	0.5992	1.30	0.640
0.40	0.6828	0.90	0.5998	1.35	0.623
0.45	0.6669	0.95	0.6034	1.40	0.603
0.50	0.6515	1.00	0.6098	1.45	0.583
0.55	0.6362	1.05	0.6179	1.50	0.567
0.60	0.6250	1.10	0.6280	1.55	0.551
0.65	0.6171	1.15	0.6407	1.60	0.535
0.70	0.6093	1.20	0.6535		

a : قيم  $f$  في هذا العمود أقل دقة من القيم الأخرى.

يستخدم هذا الجدول كما يلي: يعين من التجربة وزن القطرة الواحدة  $m$ ، ومن ثم يحسب حجم القطرة من معرفة كثافة السائل، ثم تحسب النسبة  $r/V^{1/3}$ ، ومن الجدول تعرف  $f$  الموافقة، وتعطى القيمة الصحيحة للتوتر السطحي للسائل من العلاقة التالية:

$$\gamma = \frac{mg}{2\pi rf} = \frac{V(\Delta\rho)g}{2\pi rf} \quad (28-2)$$

حيث تمثل  $\Delta\rho$  فرق الكثافة بين القطرة ومحيطها و  $m = V\Delta\rho$ .

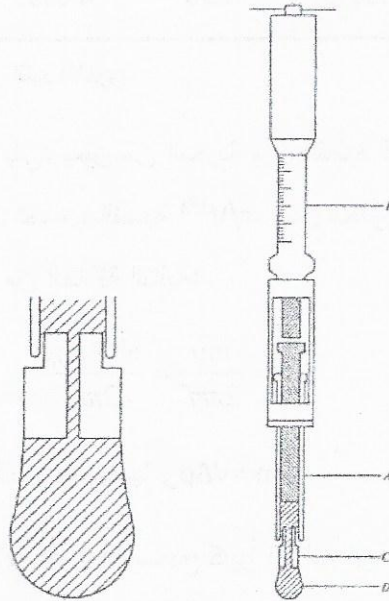
يجب أن نلاحظ أنه بالإضافة لكون التصحيح كبيراً إلا أنه من أجل نصف قطر رأس معين يعتمد أيضاً على طبيعة السائل. ولهذا ليس صحيحاً أن نفترض أنه من أجل وزني قطرتين لسائلين تكون متناسبة مع نسبة توترهما السطحيين وذلك عند استخدام رؤوس لها أنصاف أقطار الرأس ذاته.

يُبين الشكل (2-8) جهازاً مبسطاً للتعين الدقيق لحجم القطرة. يوضع السائل في حقنة دقيقة (A) سعتها  $500\text{mm}^3$  ويعمل كباسها (plunger) بواسطة نهاية ميكرومترية (B). يجبر السائل على الخروج من الرأس (C)،  $r \sim 2-3\text{ mm}$ ، والذي يصنع عادةً من الستانلس ستيل أو الزجاج، ويكون الرأس دائري ومعروف نصف القطر تماماً، تحاط القطرة (D) بالبخار (الهواء) أو بسائل آخر وينظم الجهاز حرارياً.

عند استخدام هذه الطريقة يجب أخذ الاحتياطات التالية:



- 1- يجب أن يكون الرأس ناعماً جداً.
  - 2- إذا كان السائل مبللاً لمادة الرأس المستخدم فيؤخذ نصف قطر الرأس الخارجي في العلاقة (28-2)، أما إذا كان غير مبللٍ للرأس فيؤخذ نصف قطر الرأس الداخلي.
  - 3- يجب أن يكون تشكل القطرة بطيئاً جداً وخاصة في اللحظات التي تسبق الانفصال.
  - 4- عندما يكون السائل متطايراً فيجب استخدام جملة مغلقة نوعاً ما.
- تعطي هذه الطريقة نتائج متكررة دقيقة من أجل التوتر السطحي والتوتر البيئي للجمل نقية المكونات والمزائج السائلة والمحاليل الممددة لسطوح المواد الفعالة سطحياً، لهذا أصبحت شائعة جداً بالرغم من أنها غير مطلقة، وتبلغ دقتها 0.1%.
- مثال محلول: عُيِّن التوتر السطحي لسائل بطريقة وزن القطرة باستخدام رأس قطره الخارجي  $6 \times 10^{-4} \text{ m}$  وقطره الداخلي  $2 \times 10^{-5} \text{ m}$ ، فوجد أن وزن عشرين قطرة يبلغ  $8 \times 10^{-4} \text{ kg}$ ، فإذا علمت أن كثافة السائل تساوي  $950 \text{ kg/m}^3$  وأن السائل يبلل الرأس باستخدام عامل التصحيح المناسب احسب التوتر السطحي لهذا السائل.



الشكل (2-8) يُبين جهازاً مبسطاً لتعيين وزن (حجم) القطرة.

الحل: نطبق العلاقة (28-2) التالية:

$$\gamma = mg / 2\pi r f$$

حيث يكون وزن القطرة الواحدة هو:  $m = 8 \times 10^{-4} / 20 = 4 \times 10^{-5} \text{ kg}$

وبما أن السائل يبلل الرأس فيؤخذ نصف القطر الخارجي للرأس:  $r = 3 \times 10^{-4} \text{ m}$ ، ولحساب  $f$  نحسب

النسبة  $r/V^{1/3}$ ، ويكون حجم القطرة:

$$V = m / \rho = 4 \times 10^{-5} / 950 = 42.105 \times 10^{-9} \text{ m}^3$$

$$r / V^{1/3} = 3 \times 10^{-4} / (42.105 \times 10^{-9})^{1/3} = 0.0862$$

ومن الجدول (2-4) نوجد الفرق بين القيمتين الأوليتين، أي:  $\Delta (r/V^{1/3}) = 0.30$

$$\Delta f = 1.0000 - 0.7256 = 0.2744$$

وبالتالي عندما يكون  $r/V^{1/3} = 0.0862$  فإن هذا يعادل فرقاً في العامل  $f$  قدره:

$$x = 0.2744 \times 0.0862 / 0.3 = 0.0788 \Rightarrow f = 1.0000 - 0.0788 = 0.9212$$

وبالتعويض في العلاقة (2-2) نحصل على المطلوب:

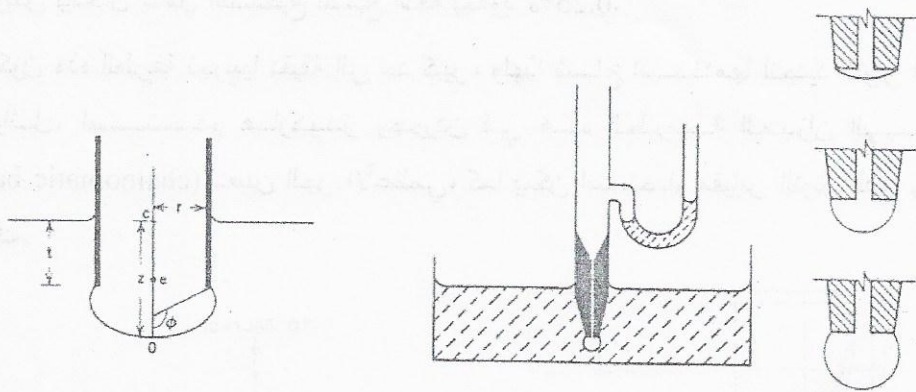
$$\gamma = mg / 2\pi r f = (4 \times 10^{-5} \text{ kg}) (9.807 \text{ m/s}^2) / 2 \times 3.14 (3 \times 10^{-4} \text{ m}) \times 0.9212$$

$$\gamma = 0.22603 \text{ kg/s}^2 (= \text{N/m}) = 226.03 \text{ mN/m} (= \text{dyne/cm})$$

### 2-5-3: طريقة ضغط الفقاعة الأعظمي:

يتم في هذه **The maximum bubble pressure method:**

الطريقة، كما يوضح الشكل (2-9)، نفخ فقاعات غاز حامل بشكل بطيء في السائل المراد تعيين توتره السطحي في أنبوب مغموس تحت سطح السائل. يمكن تمثيل شكل الفقاعة خلال نموها من أجل الأنابيب الصغيرة كما يلي: يكون شكل الفقاعة دوماً مقطوعاً من كرة، يمر نصف قطرها بنهاية صغرى عندما تصبح نصف كروية، وعندئذ يكون نصف قطرها مساوياً إلى نصف قطر الأنبوب المستخدم. وبما أن نصف قطرها عند نهاية صغرى فإن  $\Delta p$  يكون أعظمياً. تعطى قيمة  $\Delta p$  من علاقة لابلاس،  $\Delta p = 2\gamma/r$ ، حيث تمثل  $r$  نصف قطر الأنبوب. إذا كان السائل يبلل مادة الأنبوب فإن الفقاعة تتشكل من الجدار الداخلي للأنبوب وتؤخذ  $r$  مساوية لنصف قطر الأنبوب الداخلي.



الشكل (2-10) الفقاعة وكأنها دورة.

الشكل (2-9) طريقة ضغط الفقاعة الأعظمي

نُعين تجريبياً ضغط الفقاعة الأعظمي في الأنبوب عندما تصبح الفقاعة غير قادرة على النمو فتتكسر وتتلاشى. وحيث إن فوهة الأنبوب عند مسافة اختيارية من سطح السائل وقدرها  $t$  فإن:  $\Delta p_{\max} = P_{\max} - P_t$ ، حيث يكون  $P_{\max}$  الضغط الأعظمي المقاس (في المانومتر مثلاً) وتمثل  $P_t$  الضغط الموافق



لارتفاع الهيدروستاتيكي  $t$ . ولا يبلغ الضغط الأعظمي إلا عندما تكون  $\phi > 90^\circ$ ، كما هو واضح في الشكل (2-10).

إذا عبرنا عن  $\Delta p_{\max}$  بارتفاع العمود الموافق للسائل أي  $\Delta p_{\max} = \rho g h$  فإنه يكون:

$$\Delta p_{\max} = \rho g h \quad (29-2) \quad \Delta = (r\gamma/2 =$$

وهكذا يجب معرفة كثافة السائل، وأيضاً يجب أن يكون معدل الفقاعات فقاعة/ثانية. وكما هي الحال في طريقة الأنبوب الشعري فإنه كما يوضح الشكل (2-10) يكون:

حيث  $b = R_1 = R_2$  عند المبدأ (0)  $z$  هي المسافة OC وبالتالي تصبح العلاقة (29-2) بالشكل التالي:

$$\Delta p_{\max} = 2\gamma/r = (\Delta p)g (z + a^2/b) \quad (30-2)$$

و  $\Delta p_{\max}$  يساوي إلى مجموع الضغط الهيدروستاتيكي وفرق الضغط عبر السطح البيني.

#### 2-5-4: طريقة الحلقة: The ring method

تعود هذه الطريقة إلى دي نوي (du Nouy, 1919)، وتتضمن تحديد القوة اللازمة لفصل حلقة معدنية من سطح سائل. تعطى قوة الانفصال بتقريب أولي بالتوتر السطحي مضروباً بمحيط السطح المنفصل، وهكذا من أجل الحلقة، الشكل (2-11)، يكون الوزن الكلي المقاس هو:

$$W_{\text{tot}} = W_{\text{ring}} + 4\pi R\gamma \quad (31-2)$$

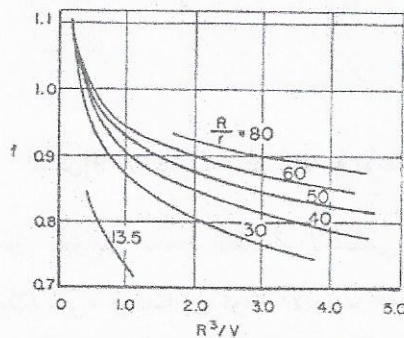
وجد هاركينز وجوردن (Harkins and Jordan, 1930) أن العلاقة (31-2) غير صحيحة،

فوضعا عامل تصحيح  $F$  تجريبي يعتمد على نسبتين كما يلي:

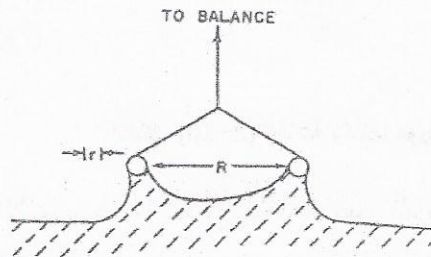
$$F = (\gamma/\gamma') = f(R^3/V, R/r) \quad (32-2)$$

حيث تمثل  $\gamma'$  التوتر السطحي المثالي المحسوب من العلاقة (31-2) و  $V$  حجم الهلال. ويبين الشكل (2-12) عامل التصحيح بدلالة  $R^3/V$ ، وهكذا نلاحظ أن الخطأ بالمقارنة مع العلاقة يكون بحدود 25%، ولكن بإدخال عامل التصحيح تصبح الدقة بحدود 0.25%.

تكون هذه الطريقة تجريبياً دقيقة إلى حد كبير، ولهذا شاع استخدامها لتحديد التوتر السطحي للسوائل. استخدم هاركينز وجوردن في هذه الطريقة الميزان السلسلي (chainomatic balance) لتعيين الجر الأعظمي، كما يمكن استخدام مقياس التوتر الذي يعتمد على قتل السلك.



الشكل (2-12) يبين منحنيات عامل التصحيح.



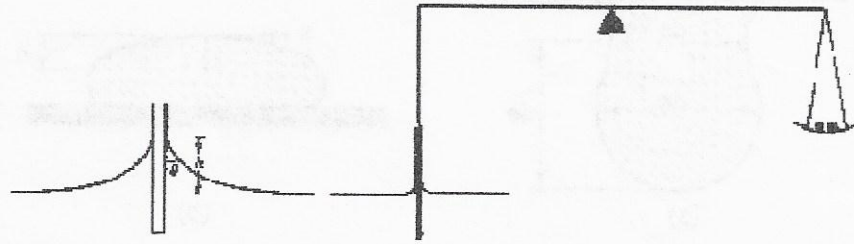
الشكل (2-11) يبين طريقة الحلقة



عند استخدام هذه الطريقة يجب أن تكون الحلقة موزونة بدقة وهي جافة، وغالباً ما تصنع الحلقة من معدن البلاتين أو من خليطة بلاتين/إيريديوم 20% وتحرق قبل الاستخدام لإزالة أية عوالق بها وخاصة الدهون، كما يجب أن تكون أفقية تماماً، فالانحراف عن الأفقية بمقدار درجة واحدة يؤدي إلى خطأ قدره 0.5% وانحراف قدره  $2.1^\circ$  يؤدي إلى خطأ يصل إلى 1.6%، ويجب أن تكون زاوية التماس معدومة.

#### 2-5-5: طريقة صفيحة ويلهلمى: Wilhelmy slide method

تتطلب الطرائق السابقة لتحديد  $\gamma$  بصورة دقيقة إلى إدخال تصحيحات أو استخدام جداول، إلا أن الطريقة التي أوجدها ويلهلمى عام 1863 لا تتطلب أية تصحيحات لتحديد  $\gamma$  وهي بحد ذاتها سهلة وبسيطة. يُبين الشكل (2-13) تمثيلاً بسيطاً لهذه الطريقة.



الشكل (2-13) يبين طريقة الصفيحة.

تُعلق صفيحة رقيقة من الزجاج أو الميكا أو البلاتين في أحد طرفي ميزان (كهربيائي حساس جداً) وتُغمس جزئياً في السائل المراد تعيين توتره السطحي، ويمكن استخدامها مثل طرق الانفصال فبعد غمس الصفيحة في السائل يُخفض السائل حتى تتفصل الصفيحة من السطح، ويُعَيَّن الجبر الأعظمي  $w_t$  في الميزان، ويُحدد التوتر السطحي بفرض أن زاوية التلامس صفرٌ من العلاقة التالية:

$$\Delta w = w_t - w_{plate} = \gamma P \quad (33-2)$$

حيث تمثل  $w_{plate}$  وزن الصفيحة النظيفة والجافة في الهواء و  $P$  محيط الصفيحة الذي يُؤخذ عادة مساوياً إلى ضعف طول الصفيحة.

يتم حديثاً إجراء القياس برفع مستوى السائل إلى أن يلامس بالضبط الصفيحة المدلاة من الميزان، ويُحدد مقدار ازدياد الوزن  $\Delta w$ ، وتُطبق العلاقة التالية:

$$\gamma \cos \theta = \Delta w / P \quad (34-2)$$

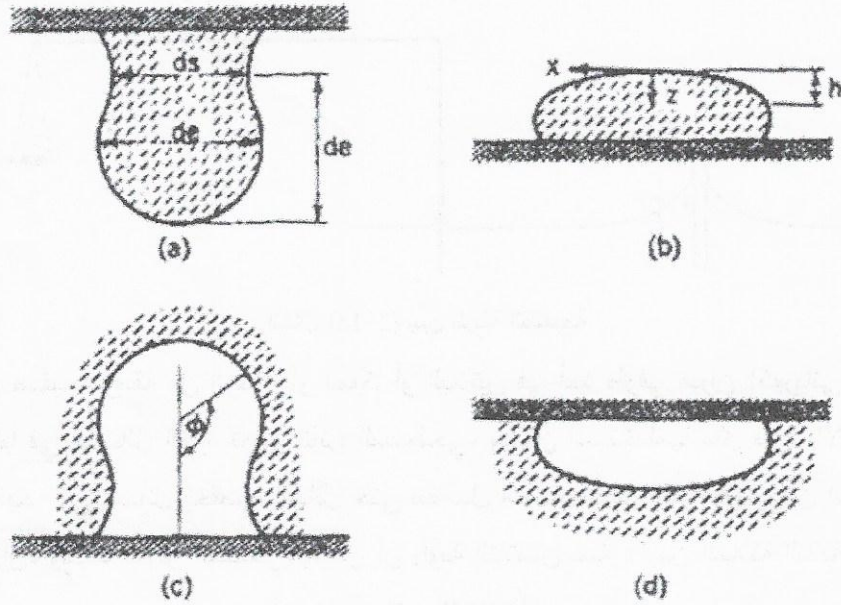
يمكن تحديد زاوية التلامس من التجربة ذاتها، ولكن يفضل أن تكون  $\theta = 0^\circ$ . تعطي هذه الطريقة قيمة دقيقة وبدقة 0.1%، لذا لا داعي لإجراء أي تصحيح وهي طريقة مطلقة.

تُعَدّل الطريقة بغمس الصفيحة المعلقة جزئياً ويُحدد وزن الهلال من فرق الوزن بين الصفيحة المغموسة وهي جافة. تستخدم هذه الطريقة أيضاً لدراسة الامتزاز السطحي أو الطبقات الوحيدة غير الذوابة وهنا يُعَيَّن تغيّر التوتر السطحي، ولا يكون من المناسب فصل الصفيحة عن السائل وعوضاً عن ذلك تُعَيَّن القوة الضرورية اللازمة لإبقاء الصفيحة مغموسة عند عمق ثابت عند تغيّر التوتر السطحي، وهنا أيضاً يجب أن تكون زاوية التلامس معدومة.

#### 2-5-6: طرائق تعتمد على شكل القطرات أو الفقاعات الساكنة:

### تميل القطرات Methods based on the shape of static drops or bubbles:

الصغيرة والفقااعات كما ذكرنا سابقاً لأن تكون كروية. تعتمد القوى السطحية على المساحة والتي تتناقص مع مربع البعد، بينما التشوه الناتج عن التأثيرات الثقالية أو الجاذبية فتعتمد على الحجم والذي يتناقص مع مكعب البعد. عندما تكون التأثيرات الثقالية مُقاربة لتأثيرات التوتر السطحي فإنه يمكن من حيث المبدأ تعيين التوتر السطحي من تحديد شكل القطرة أو الفقاعة، ويُبين الشكل (2-14) الأوضاع المختلفة التي يمكن تطبيق العلاقة (22-2) لحساب  $\gamma$ . تتضمن الطريقة بشكل عام تشكيل قطرة أو فقاعة عند شروط لا تسبب التشوه ومن ثم نعين أبعادها بطريقة ما مثل أخذ صورة فوتوغرافية.



الشكل (2-14) يبين أشكال القطرات والفقااعات المعلقة وغير العنقية.

(a) قطرة معلقة (hanging drop) (b) قطرة غير عنقية (sessile drop)

(c) فقاعة معلقة (hanging bubble) (d) فقاعة غير عنقية (sessil bubble)

وجد أندريس وزملاؤه (Andreas et al) في حالة القطرة المُدلاة أن الكمية التي تتعلق بالشكل والأكثر ملائمة هي  $S = ds/de$ ، كما في الشكل a، وهنا تكون  $\beta$  سالبة، ويمكن في هذه الحالة تطبيق العلاقة (23-2) وإتباع طريقة التكامل العددي باستخدام جداول باشفورت وآدم من أجل  $\beta = -0.45$  والموضحة في الجدول (2-5).

تكون حالة القطرة والفقاعة غير العنقية متناظرة، كما في الشكل (2-14)، إلا أن استخدام القطرة غير العنقية تكون أكثر شيوعاً لتعيين التوتر السطحي. استطاع سمولدرز وديفيز (Smolders & Duyvis, 1961) من تعيين التوتر السطحي في هذه الحالة من تعريف  $\beta$  من العلاقة التالية:



$$\gamma = \frac{(\Delta\rho)gb^2}{\beta} = \frac{(\Delta\rho)gde^2}{\beta(de/b)^2} \quad (35-2)$$

وحيث أن  $b$  صعبة التعيين في هذه الحالة، إلا أن جداول باشفورت وأدم تعطي  $x_e/b$  كتابع لـ  $\beta$ ، وحيث إن  $x_e$  تمثل نصف القطر الاستوائي للقطرة، لاحظ الشكل (2-14)،

عندئذٍ تكتب العلاقة (35-2) بالشكل التالي:

$$\gamma = (\Delta\rho)gx_e^2 / [f(\beta)]^2 ; x_e/b = f(\beta) \quad (36-2)$$

الجدول (2-5) حل العلاقة (23-2) من أجل  $\beta = -0.45$ .

$\phi$	$x/b$	$z/b$	$\phi$	$x/b$	$z/b$
0.099944	0.099834	0.004994	1.512702	1.100530	1.198946
0.199551	0.198673	0.019911	1.565856	1.103644	1.298886
0.298488	0.295547	0.044553	1.614526	1.101667	1.398856
0.396430	0.389530	0.078600	1.658523	1.095060	1.498630
0.493058	0.479762	0.121617	1.697641	1.084311	1.598044
0.588070	0.565464	0.173072	1.731653	1.069933	1.697000
0.681175	0.645954	0.232352	1.760310	1.052460	1.795458
0.772100	0.720657	0.298779	1.783338	1.032445	1.893432
0.860590	0.789108	0.371635	1.800443	1.010466	1.990986
0.946403	0.850958	0.450175	1.811310	0.987123	2.088223
1.029319	0.905969	0.533649	1.815618	0.963039	2.185279
1.109130	0.954013	0.621322	1.813050	0.938868	2.282314
1.185644	0.995064	0.712480	1.803321	0.915293	2.379495
1.258681	1.029190	0.806454	1.786207	0.893023	2.476982
1.328069	1.056542	0.902619	1.761593	0.872791	2.574912
1.393643	1.077347	1.000413	1.729517	0.855344	2.673373
1.455242	1.091895	1.099333	1.690226	0.841424	2.772393

الجدول (2-6) قيم التوتر السطحي سائل / بخار وسائل / سائل

السائل	T (°C)	$\gamma$ (mN/m)	السائل	T (°C)	$\gamma$ (mN/m)
H <sub>2</sub> O	20	72.88	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	20	28.88
	25	72.14		30	27.56
	30	71.40	CH <sub>3</sub> Cl	25	26.67
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	20	28.52	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	20	22.85
CCl <sub>4</sub>	25	26.43	EtOH	20	22.39
CH <sub>3</sub> OH	20	22.50		30	21.55
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	20	21.62	Ether	25	20.14
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	20	20.14	CH <sub>4</sub>	110K	13.71
Br <sub>2</sub>	20	31.90	N <sub>2</sub>	75K	9.41
H <sub>2</sub>	20K	2.01	Na	130	198
Hg	20	486.5	Ba	720	226
	25	485.5	Ag	1100	878.5
	30	484.5	Sn	332	543.8
Fe	1535	1880	O <sub>2</sub>	77K	16.48
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> /H <sub>2</sub> O	20	35.0	H <sub>2</sub> O/Hg	20	415
CCl <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	20	45.0	EtOH/Hg	20	389
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> /H <sub>2</sub> O	20	50.2	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> /Hg	20	378
BuOH/H <sub>2</sub> O	20	1.8	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> /Hg	20	357

وبما أن  $x_e$  يمكن تحديدها بدقة فإن المشكلة تؤول إلى تعيين  $\beta$ ، ويتم ذلك بمقارنة شكل القطرة مع مجموعة من الأشكال من أجل قيم مختلفة لـ  $\beta$  كما تنتج من الجداول، وبعد معرفة  $f(\beta)$  يمكن حساب  $\gamma$  من تطبيق العلاقة (2-36). تبلغ دقة هذه الطريقة 0.1%. يُبين الجدول (2-6) قيم  $\gamma$  سائل/بخار وسائل/سائل لبعض المواد والجمال. يلاحظ من هذا الجدول أن قيم التوتر السطحي للسوائل النقية بالنسبة لأبخرتها وعند الدرجة العادية، تكون في المجال 10-80mN/m، وأن الماء أعلاها قيمة بينما السوائل العضوية تكون أخفضها. كما يلاحظ أن التوتر البيئي هيدروكربون/ماء يكون وسط بين قيم التوترات السطحية للمكونات النقية، كما يلاحظ أيضاً أن قيم  $\gamma$  للمعادن السائلة تكون عالية.

هناك طرائق أخرى لتحديد التوتر السطحي نذكر منها الطرائق الحركية والتي تشمل الطرائق

التدفقية والأمواج الشعرية وغيرها.



## 2-6: الكميات الترموديناميكية السطحية: Surface thermodynamic quantities

وجدنا أنَّ التوتر السطحي يُعرّف بدلالة الطاقة الحرة، من أجل جملة وحيدة المكوّن، بالعلاقة التالية:

$$\gamma = (\partial G / \partial a)_{T,p} = G_s \quad (37-2)$$

وبالتالي فإنَّ التوتر السطحي ما هو إلا الطاقة الحرة من أجل واحدة المساحة عند ضغط ثابت ودرجة حرارة ثابتة، أي  $G_s$ ، وبما أنَّ العملية عكوسية فإنَّ الحرارة المرافقة تعطى وفقاً للمبدأ الثاني بالعلاقة التالية:

$$dq = TdS = TS_s da \quad (38-2)$$

حيث تمثل  $S_s$  الانتروبية السطحية من أجل واحدة المساحة، ولكن  $-S = (\partial G / \partial T)_p$  وبالتالي فإنَّ:

$$(\partial G_s / \partial T)_p = -S_s \quad \text{وبالعودة إلى العلاقة (2-37) نجد أنَّ:}$$

$$d\gamma/dT = -S_s \quad (39-2)$$

وحيث إنَّ  $G = H - TS$  فإنه ينتج مباشرة ما يلي:

$$H_s = G_s + TS_s \quad (40-2)$$

وغالباً ما تكون  $H_s$  تقارب جداً الطاقة الداخلية السطحية  $E_s$  وبالتالي يكون لدينا ما يلي:

$$E_s = G_s + TS_s \quad (41-2)$$

وبالأخذ بالعلاقات (2-37) و (2-39) نحصل على:

$$E_s = \gamma - T (d\gamma/dT) \quad (42-2)$$

توضح هذه العلاقة بجلاء أنَّ الطاقة السطحية النوعية  $E_s$  تكون أكبر من الطاقة الحرة السطحية النوعية  $\gamma$  لأنَّ  $dT/\gamma d$  سالب، وذلك كما يتضح من الجدولين (2-6) و (2-7) اللذين يبينان أنَّ التوتر السطحي يتناقص بارتفاع درجة الحرارة. ويبين الجدول (2-7) أيضاً قيم الطاقة الداخلية السطحية النوعية  $E_s$  لبعض المواد النقية.

الجدول (2-7) تأثير درجة الحرارة على التوتر السطحي ، والطاقة السطحية.

السائل	$\gamma$ (mN/m)	T (°C)	-d $\gamma$ /dT	$E_s$ (erg/cm <sup>2</sup> )	$E_s$ (cal/mol)
He	0.308	2.5K	0.070	0.47	8.7
N <sub>2</sub>	9.71	75K	0.230	26.7	585
EtOH	22.75	20	0.086	46.3	1340
H <sub>2</sub> O	72.88	20	0.138	113	1590
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	28.88	20	0.130	67	2680
n-octane	21.8	20	0.100	51.1	2920
Fe	1880	1535	0.430	2657	20100

يتناقص التوتر السطحي لمعظم السوائل النقية بصورة خطية تقريباً مع درجة الحرارة، وقد وضع كوكينهايم اعتماداً على أعمال فاندرفالس العلاقة التالية:

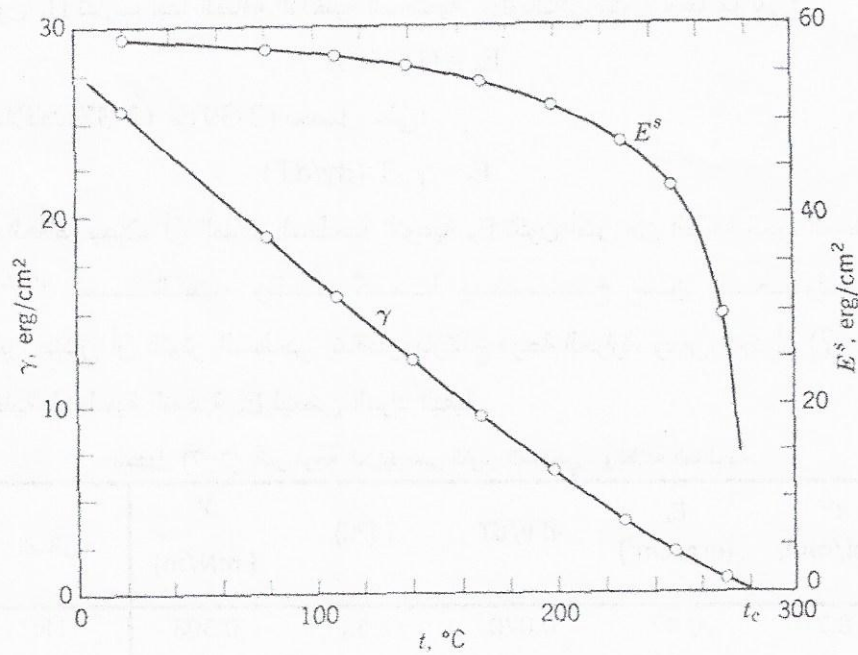
$$\gamma = \gamma^0 (1 - T/T_c)^n \quad (43-2)$$

حيث تمثل  $T_c$  الدرجة الحرجة للسائل و  $n$  ثابت قيمته  $\sim 1.222$  ويكون قريباً من الواحد من أجل المعادن السائلة.

إذا كانت تغيرات الكثافة ومن ثم الحجم المولي مع درجة الحرارة صغيرة فإن  $E_s$  ستكون تقريباً مستقلة عن درجة الحرارة، وبالتالي يمكن كتابة العلاقة (2-43) عندما  $n = 1$  بالشكل الآتي:

$$\gamma = E_s (1 - T/T_c) \quad (44-2)$$

والتي توضح نقطة هامة جداً وهي أن التوتر السطحي والطاقة السطحية النوعية تصبح متساوية عند الدرجة  $0 \text{ K}$ . حقيقة تكون  $E_s$  مستقلة عن درجة الحرارة من أجل السوائل التي لا تكون قريبة من درجة حرارتها الحرجة، وكما يوضح الشكل (2-15)، إلا أن  $E_s$  حقيقة تنخفض بسرعة بالقرب من الدرجة الحرجة للسائل لأنها يجب أن تصبح صفراً عند الدرجة الحرجة.



الشكل (2-15) يُبين تغيرات  $\gamma$  و  $E_s$  مع درجة الحرارة لرباعي كلوريد الكربون.

تكون المساحة من أجل مول من الجزيئات، وعلى اعتبار أن الجزيئة كروية ونصف قطرها  $r$ ،

هي:

$$A = 4\pi L (3M/4\pi L\rho)^{2/3} \quad (45-2)$$

وبما أن حوالي ربع مساحة الجزيئة الكروية تتعرض للسطح البيني فإنه يكون:

$$A_m = f L^{1/3} V_m^{2/3} \quad (46-2)$$



حيث تمثل  $V_m$  الحجم المولي و  $f$  العامل الهندسي المركب والذي تكون قيمته قريبة من الواحد، ومن ثم فإن الطاقة السطحية الكلية المولية تعطى بالعلاقة التالية:

$$E^s = A_m E_s \quad (47-2)$$

ويبين الجدول (2-7) قيم  $E^s$  بوحدة cal/mol.

مثال: احسب الطاقة الداخلية السطحية المولية لسائل الحديد عند الدرجة  $1535^\circ\text{C}$  علماً أن  $V_m = 7.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$  مستعيناً بمعطيات الجدول (2-7).

الحل: نحسب أولاً  $E_s$  من العلاقة (2-42):

$$E_s = \gamma - T(d\gamma/dT) = 1880 - (1808)(-0.43) = 2657 \text{ erg/cm}^2$$

ونحسب المساحة المولية في السطح البيني من العلاقة (2-46) وبافتراض أن  $f = 1$ :

$$A_m = f L^{1/3} V_m^{2/3} = 1(6.0225 \times 10^{23})^{1/3} (7.1)^{2/3} = 3.1 \times 10^8 \text{ cm}^2/\text{mol}$$

$$E^s = A_m E_s = (2657 \text{ erg/cm}^2)(3.1 \times 10^8 \text{ cm}^2/\text{mol}) / (4.13 \times 10^7 \text{ erg/cal})$$

$$E^s = 20100 \text{ cal/mol}$$

طريقة قياس التوتر السطحي :

1- طريقة الارتفاع في الأنابيب الشعرية

2- طريقة وزن القطرة

3- طريقة صنف الفقاعة الأعمى

4- طريقة الحلقة

5- طريقة صفيحة ويلهلم