

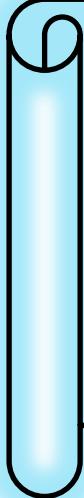
كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الرابعة



١



المادة : سطوح و حفر

المحاضرة : الخامسة/ نظري/

{{{ A to Z مكتبة }}}}

مكتبة A to Z Facebook Group

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

٨

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



مقرر السطوح والحفظ
السنة الرابعة- المحاضرة الخامسة
د: مروة رباح

جامعة طرابلس
كلية العلوم
قسم الكيمياء

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

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

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

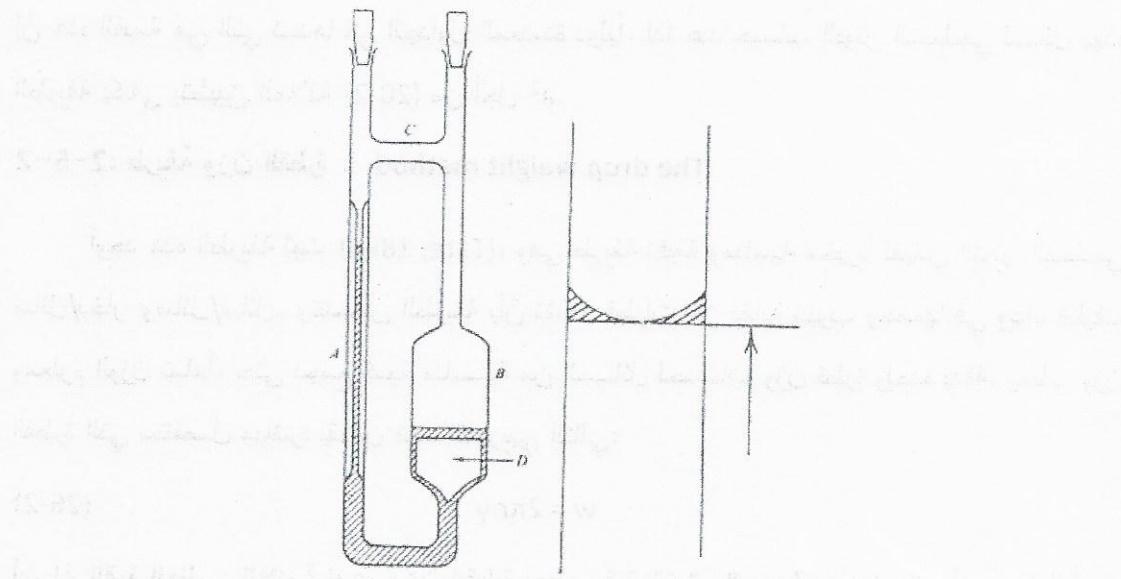
$$\gamma = r_t gh(\Delta\rho)/2\cos\theta \quad (24-2)$$

ولكي تكون الطريقة دقيقة يجب أن تكون $\theta = 0$ ، أي أن السائل يبلل مادة الأنابيب الشعرية 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:

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

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

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



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

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

الحل: نطبق العلاقة (25-2) التالية:

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

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

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

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

أما في الجملة الدولية فيكون:

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

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

لاحظ أن الجملة الدولية للتوتر السطحي تكون أكبر 10^3 مرة من الوحدات السعثية.

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

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

يكون وبالتالي:

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

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

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

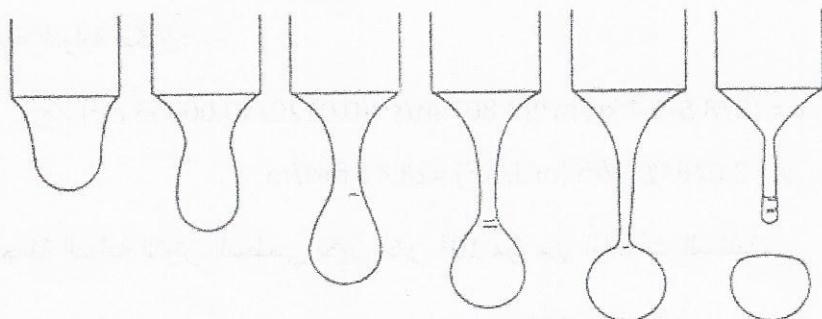
أُوجد هذه الطريقة تيت (Tate, 1864)، وهي طريقة دقيقة ومناسبة مخبرياً لقياس التوتر السطحي سائل/بخار وسائل/سائل. وتتلخص الطريقة بأنَّ نشكل قطرات من نهاية أنبوب وجمعها في وعاء نظيف ومعلوم الوزن تماماً، حتى نجمع كمية مناسبة من السائل لحساب وزن قطرة واحدة بدقة. يعطى وزن القطرة التي ستفصل مباشرة بقانون تيت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

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

أي إنَّ القوة العظمى اللازمة لدعم وزن القطرة يعطى بقوة التوتر السطحي مضروباً بمحيط الرأس. وكما هو واضح من علاقة تيت فإنَّ وزن قطرة السائل يتناسب مع قطر الأنابيب الذي تتشكل منه. هناك عدة اعتبارات توضح أنَّ العلاقة (2-26) غير صحيحة تماماً، وأكثُرها دلالة هو أنَّ 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 أنَّ نظرية انفصال القطرة غير كاملة، فقد تم التعديل التجاري لهذه الطريقة من قبل هاركينز وبراون (Harkins & Brown, 1919)، إذ عينا أوزان قطرات من الماء والبُنْزَن والتي تسقط من رؤوس مختلفة الأقطار، كما عينا التوترات السطحية لهذه السوائل بطريقة الارتفاع الشعري، وقارنا بين النتائج وأوجدا عامل التصحيح f الذي يوافق مختلف حجوم قطرات 7 وأنصاف قطرات الرأس. إنَّ عامل التصحيح يتناسب مع $V^{1/3}/r$ ، وتقول العلاقة (2-26) بإدخال عامل التصحيح f إلى الشكل الآتي:

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



الشكل (2-7) يبيّن تشكل قطرة الجزيء من رأس.

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

الجدول (4-2) 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: يعيّن 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:

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

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 قطرات الرأس ذاته.

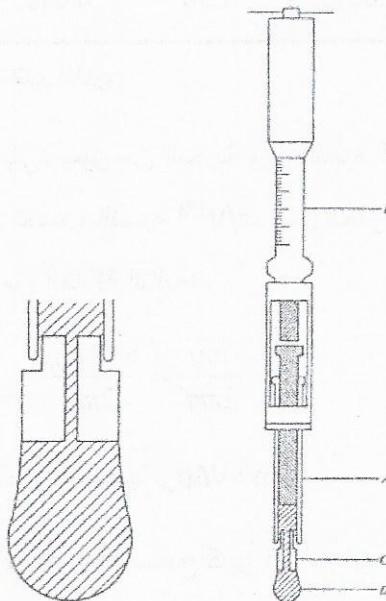
يُبيّن الشكل (8-2) جهازاً مبسطاً للتعيين الدقيق لحجم القطرة. يوضع السائل في حفنة دقيقة (A) سعتها $\sim 500\text{mm}^3$ ويعمل كباسها (plunger) بواسطة نهاية ميكرومترية (B). يجبر السائل على الخروج من الرأس (C)، $2\sim 3\text{ mm}$ ، والذي يصنع عادةً من المستانلس ستيل أو الزجاج، ويكون الرأس دائري ومعرف بنصف القطر تماماً، تحاط القطرة (D) بالبخار (الهواء) أو سائل 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 مبلل للرأس فيؤخذ نصف قطر الرأس الداخلي.
- 3- يجب أن يكون تشكل القطرة بطيئاً جداً وخاصة في اللحظات التي تسبق الانفصال.
- 4- عندما يكون السائل متطايرًا فيجب استخدام جملة مغلقة نوعاً ما.

تعطي هذه الطريقة نتائج متكررة دقيقة من أجل التوتر السطحي والتوتر البيني للجمل نقية المكونات والمزيج السائلة والمحاليل الممدة لسطوح المواد الفعالة سطحياً، لهذا أصبحت شائعة جداً بالرغم من أنها غير مطلقة، وتبلغ دقتها 0.1%.

مثال محلول: عين 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 kg/m^3 وأن السائل يبلل الرأس باستخدام عامل التصحيح المناسب احسب التوتر السطحي لهذا السائل.



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

الحل: نطبق العلاقة (28-2) التالية:

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

$$m = 8 \times 10^{-4} / 20 = 4 \times 10^{-5} \text{ kg}$$

حيث يكون وزن القطرة الواحدة هو:

وبما أن السائل يبلل الرأس فيؤخذ نصف قطره الخارجي للرأس: $r = 3 \times 10^{-4} \text{ m}$ ، ولحساب f نحسب النسبة $2/V^{1/3}$ ، 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 (4-2) 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 (2-28) نحصل على المطلوب:

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

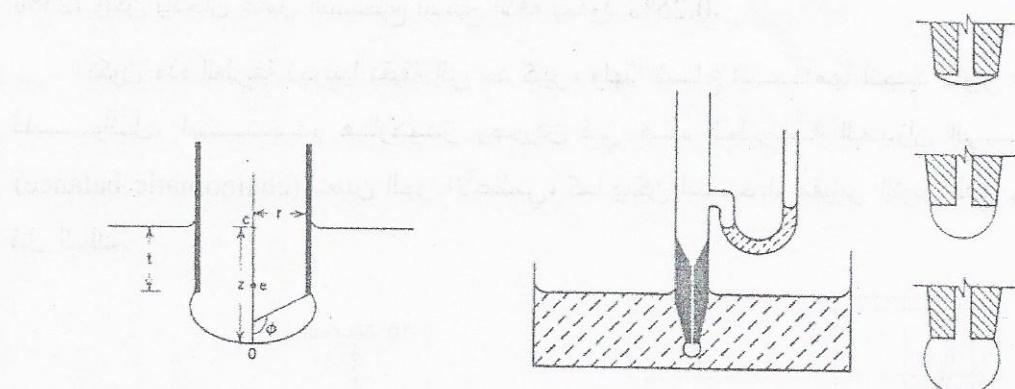
$$\gamma = 0.22603 \text{ kg/s}^2 (= \text{N/m}) = 226.03 \text{ mN/m} (= \text{dyne/cm})$$

3-5-3: طريقة ضغط الفقاعة الأعظمي:

يتم في هذه

The maximum bubble pressure method:

الطريقة، كما يوضح الشكل (9-2)، نفخ فقاعات غاز خامل بطيء في المسائل المراد تعين توتره السطحي في أنبوب مغموس تحت سطح السائل. يمكن تمثيل شكل الفقاعة خلال نموها من أجل الأنابيب الصغيرة كما يلي: يكون شكل الفقاعة دوماً مقطعاً 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 Δp يكون أعظمياً. تعطى قيمة Δp من علاقة لابلاس، $\Delta p = \gamma/r$ ، حيث تمثل r نصف قطر الأنبوب. إذا كان المسائل يبلل مادة الأنبوب فإن الفقاعة تتشكل من الجدار الداخلي للأنبوب وتؤخذ r مساوية لنصف قطر الأنبوب الداخلي.



الشكل (9-2) الفقاعة وكأنها دورة.

الشكل (10-2) طريقة ضغط الفقاعة الأعظمي

تعين تجريبياً ضغط الفقاعة الأعظمي في الأنبوب عندما تصبح الفقاعة غير قادرة على النمو فتتلاشى. 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 المعاون

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

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

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

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

حيث $h = z + a^2/b$, حيث $z = R_1 = R_2$ عند المبدأ (0) و b هي المسافة OC وبالتالي تصبح العلاقة (29-2) بالشكل التالي:

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

ويساوي Δp_{\max} إلى مجموع الضغط الهيدروستاتيكي وفرق الضغط عبر السطح البيني.

4-5-2: 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 (11-2)، يكون الوزن الكلي المقاس هو:

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

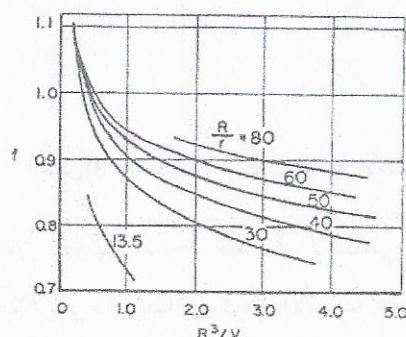
وجد هاركينز وجوردن (Harkins and Jordan, 1930) أن العلاقة (31-2) غير صحيحة،

فوضعاً عامل تصحيح F تجريبياً يعتمد على نسبتين كما يلي:

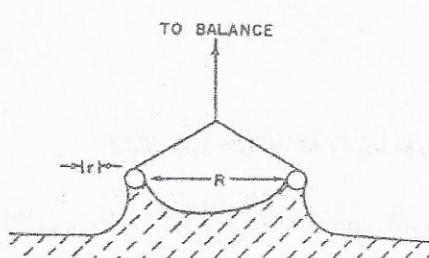
$$F = (\gamma'/\gamma) = f(R^3/V, R/r) \quad (32-2)$$

حيث تمثل γ' التوتر السطحي المثالي المحسوب من العلاقة (31-2) و V حجم الهلال. ويبين الشكل (12-2) عامل التصحيح بدالة V/R^3 , 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، ولها شاع استخدمها لتحديد التوتر السطحي للسائل. استخدم هاركينز وجوردن في هذه الطريقة الميزان السلسلي (chainomatic balance) لتعيين الجر الأعظمي، كما يمكن استخدام مقياس التوتر الذي يعتمد على فتل السلك.



الشكل (12-2) يبين منحنيات عامل التصحيح.

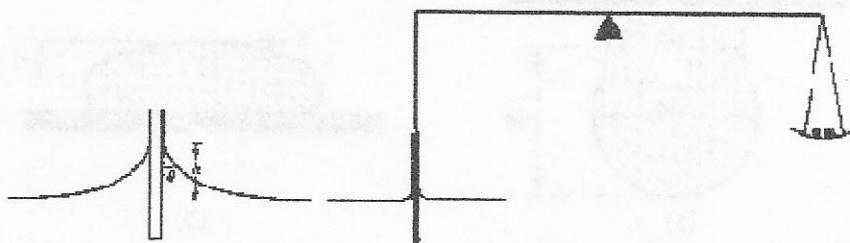


الشكل (11-2) يبين طريقة الحلقة.

عند استخدام هذه الطريقة يجب أن تكون الحلقة موزونة بدقة وهي جافة، وغالباً ما تصنع الحلقة من معدن البلاتين أو من خليطة بلاتين/أيريديوم 20% وتحرق قبل الاستخدام لإزالة أيه عوالق بها وخاصة الدهون، كما يجب أن تكون أفقية تماماً، فالانحراف عن الأفقيه بمقدار درجة واحدة يؤدي إلى خطأ قدره 0.5% وانحراف قدره 2.1° يؤدي إلى خطأ يصل إلى 1.6%， ويجب أن تكون زاوية التلامس معروفة.

5-5-2: طريقة صفيحة ويلهلمي : Wilhelmy slide method

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



الشكل (13-2) يُبيّن طريقة الصفيحة.

تعلق صفيحة رقيقة من الزجاج أو الميكا أو البلاتين في أحد طرفي ميزان (كهربائي حساس جداً) وتُغمى جزئياً في السائل المراد تعين توتره السطحي، ويمكن استخدامها مثل طرق الانفصال بعد غمس الصفيحة في السائل يُخفض المسائل حتى تفصل الصفيحة من السطح، ويعين الجر الأعظمي W_t في الميزان، ويُحدد التوتر السطحي بفرض أن زاوية التلامس صفرً 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 يؤخذ 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 Δw ، وتطبق العلاقة التالية:

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

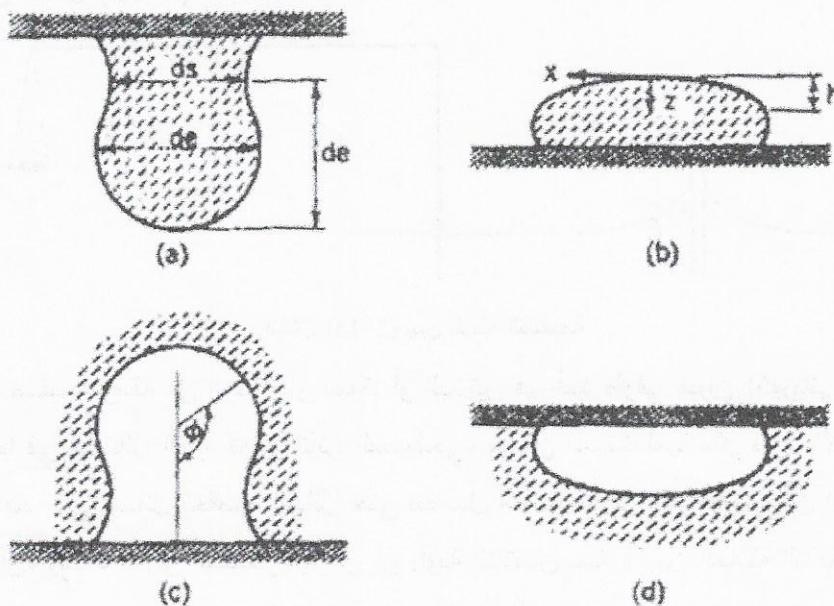
يمكن تحديد زاوية التلامس من التجربة ذاتها، ولكن يفضل أن تكون $0^\circ = \theta$. تعطي هذه الطريقة قيمة دقة وبدقة 0.1%， لذا لا داعي لإجراء أي تصحيح وهي طريقة مطلقة.

تُعدّ الطريقة بغمى الصفيحة المعلقة جزئياً ويُحدد وزن الهلال من فرق الوزن بين الصفيحة المغموسة وهي جافة. تستخدم هذه الطريقة أيضاً لدراسة الامتاز السطحي أو الطبقات الوحيدة غير الذوابة وهنا يُعين تغير التوتر السطحي، ولا يكون من المناسب فصل الصفيحة عن المسائل وعوضاً عن ذلك تُعين القوة الضرورية اللازمة لإبقاء الصفيحة مغموسة عند عمق ثابت عند تغير التوتر السطحي، وهنا أيضاً يجب أن تكون زاوية التلامس معروفة.

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

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

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



الشكل (14-2) يبين أشكال قطرات والفقاعات المعلقة وغير العنقية.

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

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

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

تكون حالة قطرة والفقاعة غير العنقية متاظرة، كما في الشكل (14-2)، إلا أن استخدام قطرة غير العنقية تكون أكثر شيوعاً لتعيين التوتر السطحي. استطاع سمولدرز وديفيز (Smolders & Duyvis, 1961) من تعين التوتر السطحي في هذه الحالة من تعريف β 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 التعين في هذه الحالة، إلا أن جداول باشفورث وآدم تعطي x_e/b كتابع لـ β ، وحيث إن x_e تمثل نصف القطر الاستوائي لل قطرة، لاحظ الشكل (14-2)،

عندئذ تكتب العلاقة (35-2) بالشكل التالي:

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

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

ϕ	x/b	z/b	ϕ	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 (6-2) قيم التوتر السطحي سائل / بخار وسائل / سائل

γ (mN/m)	T (°C)	السائل	γ (mN/m)	T (°C)	السائل
28.88	20	C_6H_6	72.88	20	H_2O
27.56	30		72.14	25	
26.67	25	CH_3Cl	71.40	30	
22.85	20	C_9H_{20}	28.52	20	$C_6H_5CH_3$
22.39	20	$EtOH$	26.43	25	CCl_4
21.55	30		22.50	20	CH_3OH
20.14	25	$Ether$	21.62	20	C_8H_{18}
13.71	110K	CH_4	20.14	20	C_7H_{16}
9.41	75K	N_2	31.90	20	Br_2
198	130	Na	2.01	20K	H_2
226	720	Ba	486.5	20	Hg
878.5	1100	Ag	485.5	25	
543.8	332	Sn	484.5	30	
16.48	77K	O_2	1880	1535	Fe
415	20	H_2O/Hg	35.0	20	C_6H_6/H_2O
389	20	$EtOH/Hg$	45.0	20	CCl_4/H_2O
378	20	C_7H_{16}/Hg	50.2	20	C_7H_{16}/H_2O
357	20	C_6H_6/Hg	1.8	20	$BuOH/H_2O$

وبما أن x_e يمكن تحديدها بدقة فإن المشكلة تؤول إلى تعين β ، ويتم ذلك بمقارنة شكل القطرة مع مجموعة من الأشكال من أجل قيم مختلفة لـ β كما تنتج من الجداول، وبعد معرفة $f(\beta)$ يمكن حساب γ من تطبيق العلاقة (36-2). تبلغ دقة هذه الطريقة 0.1% . يُبيّن الجدول (6-2) قيم γ سائل/بخار وسائل/سائل لبعض المواد والجمل. يلاحظ من هذا الجدول أن قيم التوتر السطحي للسوائل الندية بالنسبة لأ婢تها وعند الدرجة العادية، تكون في المجال $10-80mN/m$ ، وأن الماء أعلىها قيمة بينما السوائل العضوية تكون أخفضها. كما يلاحظ أن التوتر البيني Br_2 يكون وسط بين قيم التوترات السطحية للمكونات الندية، كما يلاحظ أيضاً أن قيم γ للمعادن السائلة تكون عالية.

هناك طرائق أخرى لتحديد التوتر السطحي ذكر منها الطرائق الحركية والتي تشمل الطرائق التدفافية والأمواج الشعرية وغيرها.

6-2: الكميات الترموديناميكية السطحية: Surface thermodynamic quantities

وجدنا أن التوتر السطحي يُعرف بدلالة الطاقة الحرية، من أجل جملة وحيدة المكون، بالعلاقة التالية:

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

وبالتالي فإن التوتر السطحي ما هو إلا الطاقة الحرية من أجل واحدة المساحة عند ضغط ثابت ودرجة حرارة ثابتة، أي G_s ، وبما أن العملية عكوسية فإن 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 $-S_p = (\partial G / \partial T)_p$ وبالتالي فإن $-S_p = -S_s - (\partial G_s / \partial T)_p$ ، وبالعودة إلى العلاقة (37-2) نجد أن:

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

وحيث إن $G = H - TS$ 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 (37-2) و (39-2) نحصل على:

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

توضح هذه العلاقة بجلاء أن الطاقة السطحية النوعية E_s تكون أكبر من الطاقة الحرية السطحية النوعية γ لأن $d\gamma / dT$ سالب، وذلك كما يتضح من الجدولين (6-2) و (7-2) اللذين يبيّنان أن التوتر السطحي يتراقص بارتفاع درجة الحرارة. وبين الجدول (7-2) أيضاً قيم الطاقة الداخلية السطحية النوعية E_s لبعض المواد النقية.

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

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

يتناقض التوتر السطحي لمعظم السوائل النقيّة بصورة خطية تقريباً مع درجة الحرارة، وقد وضع كوكينهaim اعتماداً على أعمال فاندر فالس العلاقة التالية:

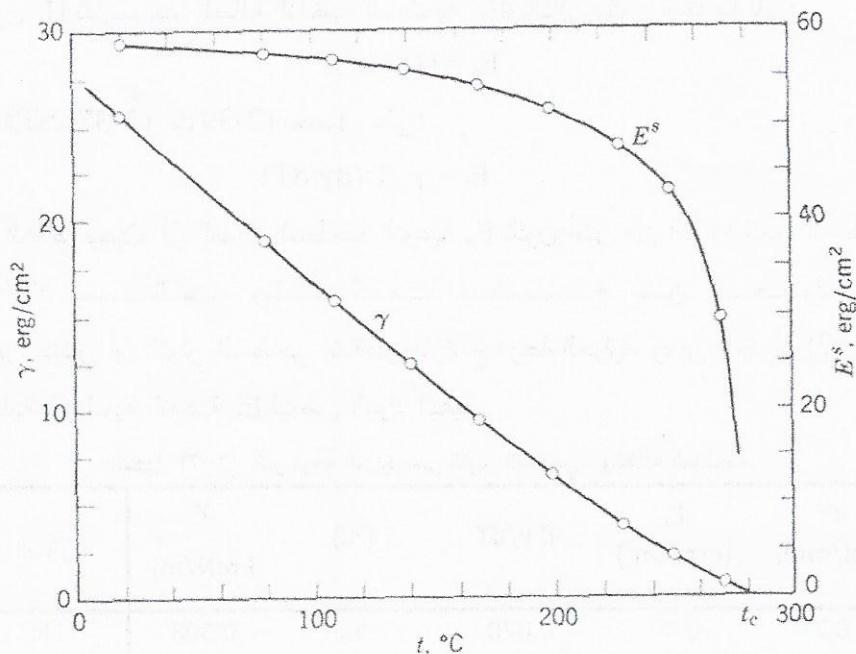
$$\gamma = \gamma^o (1 - T/T_c)^n \quad (43-2)$$

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

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

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

والي توضح نقطة هامة جداً وهي أن التوتر السطحي والطاقة السطحية النوعية تصبح متساوية عند الدرجة 0 K. حقيقة تكون E_s متسقطة عن درجة الحرارة من أجل السوائل التي لا تكون قريبة من درجة حرارتها الحرجية، وكما يوضح الشكل (2-15)، إلا أن E_s حقيقة تتحفظ بسرعة بالقرب من الدرجة الحرجية للسائل لأنها يجب أن تصبح صفراء عند الدرجة الحرجية.



الشكل (15-2) يُبيّن تغييرات σ و E_s مع درجة الحرارة لرباعي كلوريد الكربون.

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

هی:

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

وبما أنّ حوالي ربع مساحة الجزئية الكروية تتعرض للسطح البيني فإنّه يكون:

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

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

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

وينبئ الجدول (2-7) قيم E^s بواحدة cal/mol

مثال: احسب الطاقة الداخلية السطحية المولية لسائل الحديد عند الدرجة 1535°C علماً أن $7.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 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 $f = 1$:

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

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

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

طرق قياس لطور السطحي:

- 1- طريقة الارتفاع في الأنبوب المفتوح
- 2- طريقة وزن القطرة
- 3- طريقة حنفية المقاعنة الأعجمي
- 4- طريقة بحارة
- 5- طريقة صفرحة دليلي