



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : غرويات وجزيئات ضخمة

المحاضرة : الثانية/نظري/ د. مروة

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

٩

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

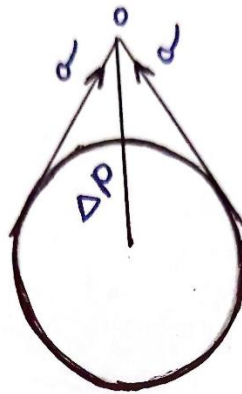
المحاضرة الثانية	الغرويات والجزئيات الضخمة ( قسم الغرويات )	السنة الثالثة
قسم الكيمياء الفصل الدراسي الأول 2025 - 2026	الفصل الثاني <b>الظواهر السطحية للسوائل</b>	د. مروة رياح

### - مميزات السطوح المنحنية:

كلما كانت الجذلة المشتتة أكثر نعومة، كانت أكثر انحناءً للسطح وبالتالي سوف يظهر ضغط إضافي  $\Delta P$  متجه إلى داخل الدققة عمودياً على سطحها وناجم عن سعي قوى التوتر السطحي لتقليل مساحة الدققة، ومن ثم تقليل حجمها.

فإذا نفخنا فقاعة غازية في طور سائل، فإنّ الضغط داخل الفقاعة المتشكلة يكون أكبر من الضغط خارجها فإذا رمزنا للضغط داخل الفقاعة بـ  $P_\alpha$  وخارجها بـ  $P_\beta$  فإنه عند طول التوازن يكون فرق الضغط داخل الفقاعة وخارجها  $P_\alpha - P_\beta$  مساوياً بالقيمة للضغط الإضافي الناجم عن قوى التوتر السطحي  $\Delta P$  ومعاكساً له بالاتجاه، لأنّ محصلة الضغط المؤثرة من الداخل إلى الخارج يجب أن تساوي بالقيمة محصلة الضغوط المؤثرة من الخارج إلى الداخل  $(P_\beta + \Delta P)$

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



تولد الضغط الإضافي

## تعريف:

يدعى الضغط الإضافي  $\Delta P$ : الناجم عن سعي قوى التوتر السطحي لتقليص السطح ضغطاً داخلياً إضافياً.

♦ استنتج معادلة لابلاس وعلاقتها بدرجة التشثت (أو علاقة الضغط الشعري في السطوح الكروية).

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

$$dF = -S \cdot dT - P \cdot dV + \sigma \cdot d\delta + \sum \mu_i \cdot dn_i + Q \cdot dq_i$$

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

$$-\Delta P \cdot dV + \sigma \cdot d\delta = 0 \Rightarrow \Delta P \cdot dV = \sigma \cdot d\delta \Rightarrow \Delta P = \sigma \cdot \frac{d\delta}{dV}$$

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

وسطح الكرة  $d\delta = 8\pi r dr \Leftarrow \delta = 4\pi r^2$

ومن ثم:

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

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

تسمى العلاقة  $\Delta P = \pm \frac{2\sigma}{r}$  قانون لابلاس ويسمى انحناء السطح (+: حالة سطح محدب، -: حالة سطح مقعر).

ومن معادلة لابلاس، نضرب البسط والمقام بـ 2:  $\Delta P = \pm 2 \cdot \frac{2\sigma}{2r} = \pm \frac{4\sigma}{a}$  لكن  $D = \frac{1}{a}$  درجة التشثت

$$\Rightarrow \Delta P = \pm 4\sigma \cdot D$$

نلاحظ من معادلة لابلاس أنّ الضغط الداخلي الإضافي يزداد بزيادة التوتر السطحي ودرجة

التشثت ويكون في الجمل الغروية الضغط الداخلي كبيراً.

وتستخدم علاقة لابلاس في حالة الدقائق غير المنتظمة فكرة الانحناء المتوسط وتكتب بالشكل:

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

أي سطوح بيضوية.

$r_b, r_a$ : نصف قطري انحناء المقطعين النازميين الرئيسيين للدقيقة.

دراسة الظاهرة السابقة بدلالة تابع جيبس:

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

◆ استنتج تغير تابع جيبس من أجل مول من المادة أو تغير الكمون الكيميائي عند تحولها إلى

قطيرات نصف قطرها  $r$ ، أو درجة تشتت  $D$ ، الناجمة عن انحناء السطوح.

نأخذ تغير تابع جيبس لتشكل سطح جديد.

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP + \sum \mu_i \cdot dn_i + \sigma \cdot d\delta + Q \cdot dq_i$$

$$dG_m = V_m \cdot dP \quad \Leftrightarrow \quad \begin{cases} dT = 0 \\ d\delta = 0 \\ dn_i = 0 \\ dq = 0 \end{cases} \quad \text{عندما يكون}$$

تشير  $m$  إلى الكميات منسوبة لمول واحد من المادة.

وبمكاملة هذه العلاقة بين حالة المادة ذات السطح المستوي وحالتها على شكل قطرات نصف قطرها

$r$  نجد:

$$\int_{G_{m,s}}^{G_{m,r}} dG_m = V_m \int_{P_\alpha}^{P_\beta} dP$$

حالة سطح محدب  
حالة مستوي

$$\Delta P = \pm \frac{2\sigma}{r} \quad \text{لكن}$$

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

حيث يشير إلى تابع جيبس المولي (من أجل مول) بتغير الكمون الكيميائي

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

عند تحولها إلى قطيرات ذات نصف قطر  $r$  أو درجة تشتت  $D$  والناجم عن انحناء سطوحها

$$\Delta\mu = \pm \frac{2\sigma \cdot V_m}{r}$$

أو:

$$\Delta G_m = \Delta\mu = \pm \frac{4(\sigma \cdot V_m)}{a}$$

أو:

$$\Delta G_m = \Delta \mu = \pm 4\sigma \cdot V_m \cdot D$$

**ملاحظة:**

كلما صغرت القطرة زاد توترها السطحي وزاد ضغطها الداخلي، وبازدياد الضغط الداخلي يزداد ميل القطرة لتقليص السطح وبالتالي الحجم زاد على أساس ذلك ميل القطرة لاتخاذ شكل كروي.

**ملاحظة:**

كلما زادت نعومة المادة زادت درجة التشنت، وزاد تابع جيبس، وزاد ميل المادة للتحويل (يسهل التبخر والانحلال والتفاعل الكيميائي...) أي لأنها عملية تلقائية تميل للإنقاص تابع جيبس.

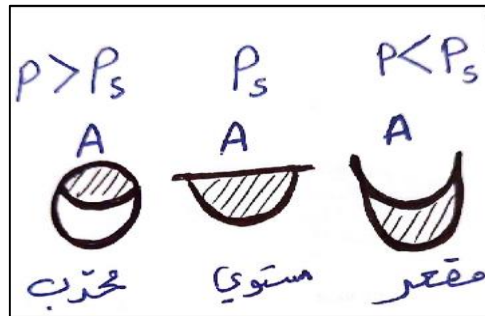
♦ **وضح بالرسم كيف يؤثر انحناء السطح في ضغط البخار المشبع للطور المنحني؟**

الجزء A الواقع على سطح فاصل مع الغاز يتبادل التأثير مع الجزيئات المجاورة في الطور المتكاثف ويكون حقل تأثير القوى الجزيئية

(1) في حالة سطح مستوي على شكل نصف كرة

(2) في حالة سطح محدب يكون الحقل أصغر من ذلك.

(3) في حالة سطح مقعر يكون الحقل أكبر من ذلك.



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

♦ **استنتج معادلة كلفن مع كتابة دلالة الرموز.**

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

$$\mu_l = \mu_g = \mu_g(T) + R \cdot T \cdot \ln P \quad (1)$$

$$\mu_{\ell,s} = \mu_{g,s} = \mu_g(T) + R \cdot T \cdot \ln P_s \quad (2)$$

حيث:

- $\mu_{\ell}$ : كمون كيميائي للطور السائل ذو السطح المنحني.
- $\mu_g$ : الكمون الكيميائي للطور الغازي ذو السطح المنحني.
- $\mu_{\ell,s}$ : كمون كيميائي للطور السائل ذو السطح المستوي.
- $\mu_{g,s}$ : الكمون الكيميائي للطور الغازي ذو السطح المستوي.

نطرح (1) من (2) طرف من طرف فنجد

$$\Delta G_m = \Delta \mu_{\ell} = \Delta \mu_g = R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{P}{P_s} \right)$$

$$\ln \left( \frac{P}{P_s} \right) = \frac{\Delta G_m}{R \cdot T}$$

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

$$\ln \left( \frac{P}{P_s} \right) = \frac{\pm 2\sigma \cdot V_m}{R \cdot r \cdot T}$$

معادلة كلفن

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

-  $P$ : ضغط البخار المشبع فوق السطح المنحني

-  $P_s$ : ضغط البخار المشبع فوق السطح المستوي

-  $V_m$ : الحجم المولي للسائل

- (+): إشارة الموجب تتناسب للسطح المحدب

- (-): إشارة السالب تتناسب للسطح المقعر

-  $r$ : نصف قطر انحناء السطح

**ملاحظة:**

إنّ الكمون الكيميائي في القطرة أكبر من الكمون الكيميائي في الطور ذي السطح المستوي وهذا أكبر من الكمون الكيميائي في الطور ذي السطح المقعر، ويزداد الكمون في القطرة مع تناقص نصف قطرها (تتناقص حجمها) أما في المسامات التي يملأها السائل فيتناقص نصف قطرها.

إنّ ضغط البخار المشبع فوق السطوح المحدبة (القطرات والدقائق الصلبة) أكبر منه فوق السطوح المستوية، وهذا أكبر من ضغط البخار المشبع فوق السطح المقعر ويزداد ضغط البخار المشبع

فوق القطرة، أو الدقيقة، بتناقص نصف قطرها ويتناقص ضغط البخار فوق السطح المقعر بتناقص نصف القطر التقعر.

❖ ما هو سبب ظاهرة التأخر عن التكاثف عند تبريد الهواء؟

© يظهر التأخر عن التكاثف عند تبريد الهواء حتى يغدو مشبعاً بالنسبة للسطح المستوي  $P = P_s$  لكن التكاثف لا يبدأ كما هو متوقع، لأنّ الذي يمكن أن يتشكل في البداية هو قطرة ناعمة، وهذه ضغط البخار المشبع بالنسبة لها أكبر من  $P_s$  ( $P > P_s$ ) كما هو موضح في معادلة كالفن).

$$\ln\left(\frac{P}{P_s}\right) = \frac{\pm 2\sigma \cdot V_m}{R \cdot r \cdot T}$$

لذلك لا تتشكل ويتطلب الأمر زيادة ضغط البخار حتى القيمة الموافقة لضغط البخار المشبع فوق السطح ذي نصف قطر  $r$  المساوي لنصف قطر القطرة الناعمة.

#### ملاحظة:

تؤثر عملية التنعيم الشديد في حركية العمليات المرتبطة بالسطح حيث تتغير سرعة العمليات الكيميائية – الفيزيائية على الحدود الفاصلة بين الأطوار.

فمثلاً إذ تتم عمليات الأكسدة على سطوح غبار السكر أو الطحين المعلق في الهواء بسرعة لدرجة حصول انفجار كما أنّه برادة الحديد ذات درجة التشتت العالية جداً يمكن أن تشتعل ذاتياً. لذلك سرعة العمليات الحاصلة على سطوح الجمل المشتتة غير مرغوب فيها أحياناً، فهي مطلوبة في أوقات أخرى.

وهكذا التنعيم يؤثر تأثيراً بالغاً في مجموعة كاملة من الخواص: كيميائية (أكسدة، إرجاع، احتراق وغيرها) وفيزيائية (تبخر، تكاثف، انحلال) وضوئية وبنوية ميكانيكية.

❖ علل: سبب الانحلالية المفرطة للمواد المأخوذة بدرجة تشتت عالية.

© إذا كانت الدقائق الصلبة ناعمة جداً يكون كمونها الكيميائي كبيراً ممّا يسهل انحلالها وانصهارها خلافاً للأجسام الصلبة غير الناعمة جداً.

وهو يفسر أيضاً الانحلالية المفرطة في الماء لكبريتات الباريوم المأخوذة على شكل دقائق ناعمة جداً، ومن ثم سميتها العالية، وكذلك انخفاض درجة انصهارها بشكل كبير عند تنعيم المادة

حتى القياسات الغروية، وإنّ الكمون العالي للدقائق يجعل فعاليتها الكيميائية كبيرة، وخير مثال هو: انحلال الذهب الغروي في حمض كلور الماء، وتفاعل الكبريت الغروي مع نترات الفضة.

#### ❖ فسر ظاهرة حدوث المطر الصناعي.

© إذا كان ضغط البخار في الغيوم غير كاف لتشكل قطرات ناعمة، يمكن أن يكون كافية لتشكل طور ذي سطح مستوي، لذلك ترش في الغيوم بلورات من يوديد الفضة (تعتبر سطوحها مستوية عملياً)، وتتكاثر عليها طبقات مستوية من الماء، وتتشكل بعدها قطرات كبيرة دون المرور بمرحلة القطرات الصغيرة.

#### ❖ فسر ظاهرة التكاثف الشعري في الأجسام المسامية أو تشكل قطرات الندى على المسامات في أوراق الشجر والتربة.

© تتميز جزيئات الماء من البخار في مسامات المواد الألوفا للماء، مشكلة سطوحاً مقعرة، وهي الضغط البخار المشبع فوقها صغير، لذلك يحصل تكاثف للبخار بسهولة عليها حتى في حال عدم حصوله في الهواء، فنتشكل قطرات الندى على المسامات في أوراق الشجر والتربة.

#### ❖ علل: ظاهرة التقطير دون تسخين.

© إنّ المادة تسعى للانتقال من حالة الكمون الأعلى إلى حالة الكمون الأدنى تلقائياً، وهذا يعلل ظاهرة التقطير دون تسخين في الغيوم، حيث توجد قطرات ناعمة، وقطرات خشنة، وبما أنّ الكمون الكيميائي في السائل المكون للقطرات الناعمة أكبر من الخشنة فإنّ السائل ينتقل من الناعمة إلى الخشنة، بتبخر القطرة الناعمة وتكاثف البخار على القطرة الخشنة التي تتضخم نتيجة لذلك وتسقط على شكل مطر.



## الالتصاق وأشكاله:

هو عبارة عن تأثيرات متبادلة بين الجزيئات والتي تتم بين الأطوار المتكاثفة ويعرف الالتصاق أيضاً كظاهرة سطحية: هو ظاهرة سطحية تلقائية تؤدي إلى إنقاص الطاقة السطحية، ويكون الالتصاق الأفضل للكتل ذات الصفات المرنة، اللزجة اللدنة مثل العجينة والقطران.

**أشكال الالتصاق:** صلب بصلب أو سائل بصلب أو سائل بسائل.

وحتى يتم التصاق سائلين الواحد بالآخر يجب الا يمتزجان، أو ألفتهما مقبولة.

- سائل بصلب: الدهان والورنيش بالسطوح الصلبة، أو الماء أو البنزين أو الأسيتون بالسطوح الصلبة.

- صلب بصلب: هنا يتطلب أن يكون أحد الصلبين في حالة سائلة ويتصلب بعد الالتصاق مثل التصاق مصاهير المعادن، الكريمات، المعاجين، الصمغ، أما إذا كان الجسمان في الحالة الصلبة أصلاً يكون الالتصاق ضعيف بسبب ضعف التماس بينهما، كما في حالة الغبار والمساحيق والطحين.

## الأسس الترموديناميكية للالتصاق:

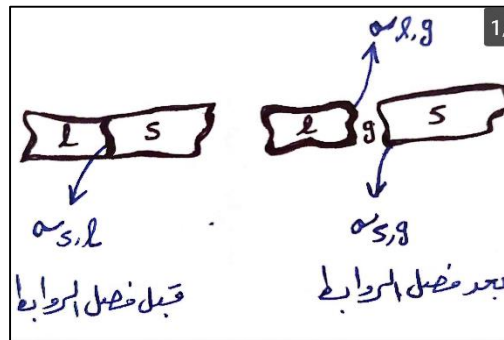
### تعريف عمل الالتصاق التوازني:

هو العمل اللازم لفصل جسمين متلاصقين، مساحة سطح التماس بينهما تساوي واحدة المساحة في شروط انعكاسية وثابتة الدرجة والضغط (أو الحجم).  
يتحول العمل المقدم لفصل روابط الالتصاق في شروط انعكاسية إلى طاقة حرة سطحية، لذلك يمكن أن نكتب:

$$W_a = \Delta G$$

$W_a$ : عمل الالتصاق التوازني

$\Delta G$ : تغير تابع جيبس عند فصل روابط الالتصاق



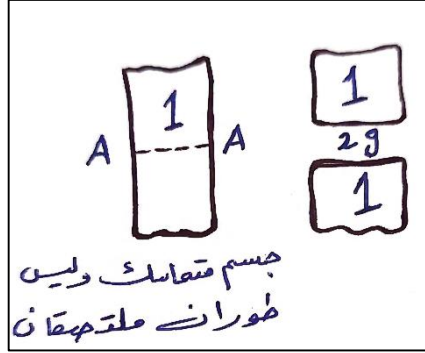
عند فصل روابط الالتصاق لواحدة السطوح بين السائل والصلب، يختفي السطح الفاصل بين طورين، ويظهر سطح فاصل بين كل من الطورين والهواء، ويصبح تغير تابع جيبس الموافق لعمل الالتصاق

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

تسمى هذه المعادلة معادلة دوبريه.

**تعريف عمل التماسك التوازني:**

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



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

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

إذا كان الجسم الذي يدرس عمل تماسكه سائلاً تصبح العلاقة بالشكل:  $W_c = 2\sigma_{\ell,g}$

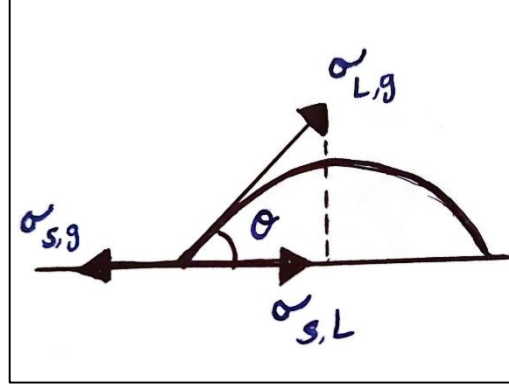
**التصاق السائل والتبلل:**

عمل التصاق سطح السائل بالصلب من علاقة دوبريه

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

نلاحظ أنه معطى بكمية سهلة القياس هي  $\sigma_{\ell,g}$  ، وكميتين صعبتي القياس هما  $\sigma_{s,g}$  ،  $\sigma_{s,\ell}$  ولكن يمكن تحديد  $W_a$  بسهولة نسبياً بتحديد زاوية التبلل (زاوية التماس).

يحدّد وضع قطرة السائل على السطح الصلب في عملية التبلل قيم التوتر السطحي على الحدود الفاصلة بين السائل والغاز  $\sigma_{\ell,g}$  وبين الصلب والسائل  $\sigma_{s,\ell}$  وبين الصلب والغاز  $\sigma_{s,g}$  وتتوازن القطرة تحت تأثير هذه التوترات السطحية الثلاث كما في الشكل.



- $\sigma_{s,g}$ : يسعى تأثيرها إلى تقليص مساحة السطح الفاصل بين الصلب والغاز
- $\sigma_{s,\ell}$ : يسعى تأثيرها إلى تقليص مساحة السطح الفاصل بين الصلب والسائل، لذا يظهر تأثيرها باتجاهين متعاكسين.
- $\sigma_{\ell,g}$ : التوتر السطحي لسائل غاز حيث يؤثر بحيث يصنع زاوية ما مع سطح التماس، تسمى زاوية التماس  $\theta$  ومن هذه الرسمة (الشكل) بالإسقاط على المحور  $\sigma_{\ell,g}$  نجد أن:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{s,\ell}}{\sigma_{\ell,g}} \Rightarrow \sigma_{s,\ell} = \sigma_{\ell,g} \cdot \cos \theta$$

وبالتالي نستطيع أن نكتب شرط توازن الجملة

$$\sigma_{s,g} = \sigma_{s,\ell} + \sigma_{\ell,g} \cdot \cos \theta \Rightarrow \boxed{\cos \theta = \frac{\sigma_{s,g} - \sigma_{s,\ell}}{\sigma_{\ell,g}}}$$

وهي معادلة يونغ.

لكن من معادلة دوبريه نجد:

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

$$W_a = \sigma_{\ell,g} + \sigma_{s,\ell} + \sigma_{\ell,g} \cdot \cos \theta - \sigma_{s,\ell}$$

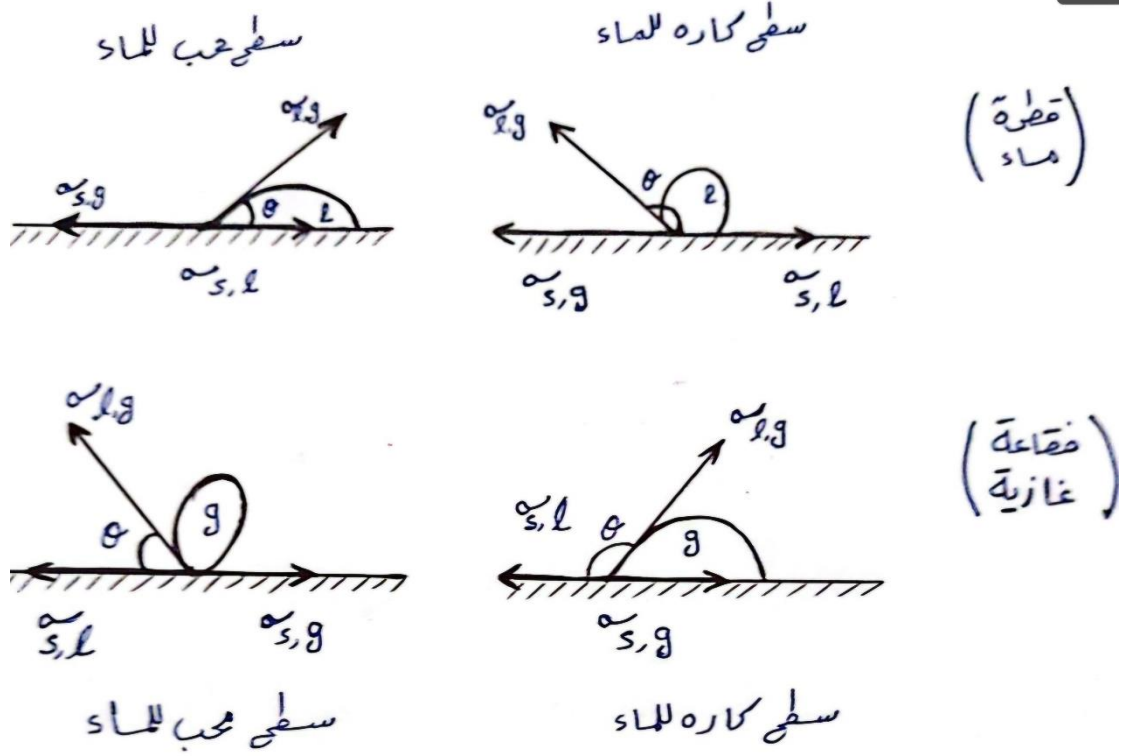
$$W_a = \sigma_{\ell,g} + \sigma_{\ell,g} \cdot \cos \theta = \sigma_{\ell,g}(1 + \cos \theta)$$

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

والآن يمكننا تحديد عمل الالتصاق  $W_a$  من خلال تحديد كل من  $\theta$  زاوية التبلل و  $\sigma_{\ell,g}$  والتوتر السطحي للسائل.

### تعريف زاوية التبلل $\theta$ :

هي الزاوية بين المماس لسطح السائل في نقطة من الحد الخارجي لسطح التماس و سطح الصلب مأخوذ من جهة الطور السائل.



### ملاحظة:

من الشكل السابق، كلما كانت زاوية التبلل  $\theta$  أصغر كانت سطح التماس بين السائل والصلب أكبر وتحدد مساحة سطح التماس قابلية السائل لتبليل سطح الصلب، حيث كلما كانت مساحة سطح التماس أكبر كان السائل مبللاً بشكل أكبر.

### ملاحظة:

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

### أقسام السطوح تبعاً لزاوية تبللها:

(1) في حالة  $\theta$  محصورة بين  $0^\circ$  و  $90^\circ$  يدعى السطح محب للمحل ليوفيلي، في حالة الماء يسمى السطح محب للماء هيدروفيلي.

(2) في حالة  $\theta$  أكبر من  $90^\circ$  يدعى السطح كاره للمحل ليوفوبي، في حال الماء يسمى السطح كاره للماء هيدروفوبي.

في حالة مادة عضوية (زيت) يسمى السطح في الحالة الأولى محبة للزيت أولوفيلك، وفي الحالة الثانية أولوفوبيك.

$$W_c = 2\sigma_{\ell,g} \quad \text{من العلاقة:}$$

$$W_a = \sigma_{\ell,g}(1 + \cos \theta) \quad \text{ووجدنا أيضاً:}$$

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

(1) عندما تكون الزاوية  $\theta > 90^\circ$  لا يحصل تبلل  $\Leftrightarrow \cos \theta < 0$  ومنه  $W_a < \frac{W_c}{2}$

(2) عندما تكون الزاوية  $0 < \theta < 90^\circ$  يحصل تبلل  $\Leftrightarrow 0 < \cos \theta < 1$  ومنه  $\frac{W_c}{2} < W_a < W_c$

(3) وفي حالة انسياب متوازن:  $\theta = 0 \Leftrightarrow \cos \theta = 1 \Leftrightarrow$  انسياب متوازن  $W_a = W_c$

### عامل الانسياب:

هو حاصل طرح عمل التماسك من عمل الالتصاق

$$F = W_a - W_c$$

(1) في حالة الانسياب المتوازن  $W_a = W_c \Leftrightarrow F = 0$

(2) في حالة الانسياب غير المتوازن  $W_a > W_c \Leftrightarrow F > 0$

(3) في حالة عدم الانسياب  $W_a < W_c \Leftrightarrow F < 0$

ماذا نستنتج من العلاقة السابقة؟

إنَّ عمل الالتصاق  $W_a$  يساعد على انسياب القطرة، وبالتالي التبلل أما عمل التماسك  $W_c$  يعرقل الانسياب ويعرقل بالتالي التبلل، وكلما كان الفرق بينهما  $F$  كبيراً كان الانسياب أشدَّ والتبلل أكبر.  $\diamond$  في حال وضع قطرة من سائل على سطح له ألفة عالية لهذا السائل (بنزين على سطوح مختلفة)

ماذا يحدث؟ (أو علل ماذا يحدث).

ينساب هذا السائل على السطح وتتشكل طبقة رقيقة من السائل، وفي هذه الحالة لا تتشكل زاوية تبلل توازنية، ويكون  $F > 0$  ويعود هذا إلى كون الفعل المتبادل التلاصقي غير توازني (بسبب الروابط الكيميائية ونشوء طبقة ثنائية كهربائية في منطقة التماس والمفاعيل الشعرية وغير ذلك). مهما كان السطح كارهاً للسائل لا تبلغ زاوية التبلل  $180^\circ$  بسبب بقاء الفعل المتبادل بينهما أكبر من زاوية التبلل بالماء نجدها في حالة السطوح الكارهة كالشمع، والبارفاين والبلاستيك الغروي وتكون في الشروط العادية  $120 - 130^\circ$ .

### العوامل المؤثرة على زاوية التبلل لسطح صلب بسائل:

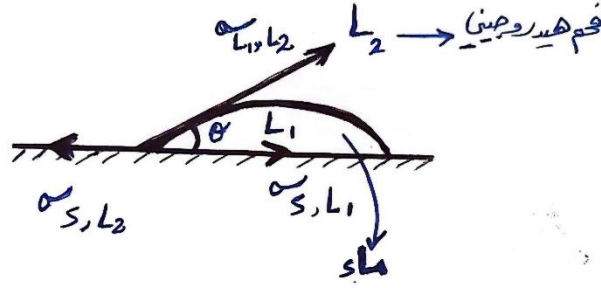
- من العوامل المؤثرة على زاوية التبلل لسطح صلب بسائل هي:
- السوائل
  - الأوساخ
  - تغير درجة الحرارة
  - زيادة ألفة السطح للماء (إنقاص زاوية التبلل) أو إنقاص ألفة السطح للماء (تكبير زاوية التبلل).
- ♦ **علل:** الفحوم الهيدروجينية تتساب على معظم السطوح.

© لأنّ الفحوم الهيدروجينية ذات تماسك ضعيف، أي (صغيرة التوتر السطحي)، وكما نعلم، أنّه كلما كان عمل التماسك ضعيف (صغير)، كان الانسياب أسهل، ومن ثم لا يمكن تحديد زاوية تبلل توازنية للفحوم الهيدروجينية.

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

© نحدد زاوية التبلل لعملية التبلل الانتقائي وذلك بوضع قطرة من سائل قطبي (ماء مثلاً) على سطح الفاصل بين الصلب وسائل آخر غير قطبي (فحم هيدروجيني مثلاً) وتحسب الزاوية  $\theta$  من جهة السائل القطبي.

(يلعب هنا الفحم الهيدروجيني دوراً مماثلاً لدور الغاز في حالة التبلل العادي).



نستطيع أن نكتب معادلة يونغ:

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

وهنا نكتب:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{s,\ell_2} - \sigma_{s,\ell_1}}{\sigma_{\ell_1,\ell_2}}$$

- $\sigma_{s,\ell_1}$ : التوتر السطحي بين الصلب والسائل القطبي
- $\sigma_{s,\ell_2}$ : التوتر السطحي بين الصلب والسائل غير قطبي.
- $\sigma_{\ell_1,\ell_2}$ : التوتر السطحي بين السائلين قطبي وغير قطبي.

يلعب التبلل الانتقائي دور أساسي في عمليات تحميل الصباغ في الطباعة.

◆ اشرح كيف يترافق التبلل والالتصاق بتناقص الانتالبية.

© لأن ارتباط السائل بسطح الصلب ينقص عدد درجات حرية السائل وأنّ التبلل والالتصاق تتمان

تلقائياً عند درجة حرارة وضغط ثابتين، لذلك يتعين أن يرافقهما تناقص تابع جيبيس.

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

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

هناك حاررتين للتبلل:

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

◆ **علل:** تزداد كمية الحرارة بزيادة  $x$  غير أنّ كمية الحرارة المنتشرة عند إضافة كل دفعة، تكون أصغر من سابقتها.

© حيث تنعدم الحرارة المنتشرة من أجل الدفعات الموافقة لبلوغ سماكة السائل المدى الأعظم لتأثير القوى السطحية.

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

◆ **علل:** تعتمد حرارة التبلل التفاضلية على كمية السائل  $x$  الموجود مسبقاً على السطح، حيث تكون أعظمية عندما تكون  $x$  صغيرة جداً.

© لأنّ القوى السطحية تكون أشدّ، وعند زيادة  $x$  تنقص بسبب ابتعاد طبقات السائل الجديدة عن السطح، وذلك حتى تنعدم.

#### ملاحظة:

السوائل التي تتميز بتوتر سطحي صغير، هذا يعني أنّ قوى الفعل المتبادل بين الجزيئات ضعيفة، وعمل التماسك ضعيف، فهي تكون ذات تبلل سهل.

#### التطويف:

هي عملية لصف الفلزات المفيدة عن التربة بناءً على التباين (الاختلاف) في تبلل الفلزات والتربة. وأهم أشكال التطويف هو التطويف الرغوي، حيث الفعل الأساسي في التطويف يكمن في تبلل الدقائق والتصاقها بالفقاعات.

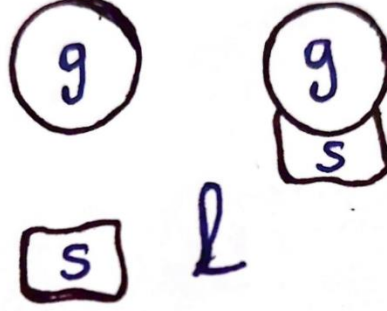
- التصاق الماء بالسطوح المحبة للماء أعظمية، نلاحظ انسياب على السطح وزاوية تبلل حادة.
- التصاق الطور الغازي (الهواء) بالسطح المحب للماء أصغرياً، ويأخذ الطور الغازي شكل فقاعة.

- التصاق الماء بالسطوح الكارهة للماء أصغرياً حيث تتكور قطرة الماء.

- التصاق الطور الغازي بالسطح الكاره للماء أعظمية  $\theta > 90^\circ$ .



لندرس الفعل المتبادل بين دقيقة صلبة وفقاعة غازية في وسط مائي. أو: استنتج عمل الالتصاق التوازني للدقيقة الصلبة بالفقاعة.



قبل عملية الفصل، الدقيقة الصلبة متماسة مع الفقاعة ومن ثم عند فصلهما يختفي سطح فاصل صلب - غاز ويظهر سطحان فاصلان صلب - سائل و سائل - غاز أي:

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

لكن حسب يونغ:

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

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

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

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

هي علاقة التصاق صلب بغاز عكس العلاقة السابقة التصاق صلب بسائل. الشرط الأساسي لهذه العملية هو أنه لا بد لحصول الالتصاق أن تثبت الدقيقة على الفقاعة ولحصول هذا لابد أن يكون سطح الدقيقة كاره للماء أي لا يتبلل.

#### ملاحظة:

دور المواد الفعالة سطحياً والكسائنات: ترتبط هذه المواد بسطوح الدقائق المواد فصلها لكي تغير من ألفتها للماء، تستخدم حمض الزيت (مادة فعالة سطحياً) لتطويف كبريتات الباريوم، تستخدم الكسبتات عند تطويف النحاس، وتساعد المواد الفعالة سطحياً أيضاً في تشكيل الرغوة اللازمة للتطويف.

### التشريب:

إذا كانت عملية التشريب متعلقة بملء الثقوب بالسائل، فإنه عند الاستخلاص يتم استخراج أحد السائلين بالسائل الآخر (المحل) من المسامات، وتعتمد عليه بالتشريب على كل من المواد الخام والسائل المستخدم كمحل.

انتهت المحاضرة الثانية

د. مروة رياح