

الباب الرابع

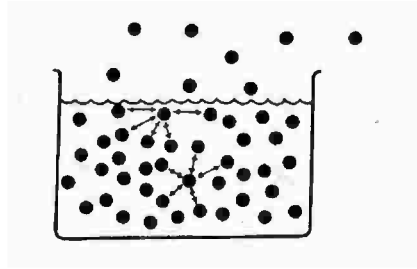
الامتزاز في المحاليل

الباب الرابع

"الامتزاز في المحاليل"

مقدمة :

عندما يكون سائل كالماء في إناء بدرجة حرارة الغرفة كما في الشكل التالي فإن جزيئة السائل الواقعة ضمن هيكل السائل والبعيدة عن سطحه وعن جدران الإناء تكون عادة محاطة بجزيئات السائل من جميع الجهات، وهي تتجذب نحو الجزيئات المحيطة بها بصورة متساوية كما يلي :



قوي الفعل البيني لجزيئة سطح قياسيا بجزيئة داخل السائل

ف نجد أن الجزيئة الواقعة على سطح السائل المتعرض للهواء تتجذب من قبل جزيئات السائل المحيطة بها من الجانبين والأسفل أكثر مما تتجذب نحو جزيئات بخار السائل الواقعة فوقها . والمعلوم أن جزيئات بخار السائل الواقعة فوق سطح السائل تكون في المعدل أقل من جزيئات السائل المحيطة بها من الجانبين والأسفل .

وعلى هذا الأساس تكون محصلة جذب جزيئات السائل لجزيئة السائل الواقعة على السطح أكبر من محصلة جذب جزيئات البخار للجزيئة . ونتيجة لاختلاف محصلتي الجذب هذه فإن سطح السائل يميل إلى الانسحاب نحو الداخل

وإلى التقلص إلى أصغر مساحة ممكنة وهذا يفسر كون قطرات السائل وفقااعات الغاز بأشكال كروية، حيث تكون المساحة السطحية على أصغرها .

الشـد السطحي : Surface Tension :

إذا أريد تمديد وتوسيع مساحة السطح فإنه لابد من بذل شغل لغرض إخراج جزيئات السائل من داخل هيكل السائل إلى السطح وما يترتب على ذلك من مقاومة قوة الجذب الداخلية والشغل اللازم لزيادة مساحة السطح بمقدار وحدة المساحة يسمى بطاقة السطح **Surface Tension** أو الطاقة الحرة للسطح **Surface Free Energy** .

كما إن ميل سطح سائل للتقلص إلى أصغر مساحة ممكنة توضيح للطاقة الحرة للسطح، إذ أن هذه العملية التلقائية التي تتم عند ضغط ثابت ودرجة حرارة معينة تكون عادة مصحوبة بنقص في الطاقة الحرة .

ونجد أن سطح أي سائل يكون في حالة شد وتوتر بسبب ميل السطح نحو التقلص والانكماش إلى أصغر مساحة ممكنة . فإذا حدث قطع على امتداد أي بعد على السطح فإنه يستلزم تسليط قوة من أجل مسك الأجزاء المنفصلة معاً، وتتناسب هذه القوة مع طول القطع .

وتسمى هذه القوة بالنسبة لوحدة الطول بالشـد السطحي **Surface Tension** ويعبر عن الشد السطحي بالرمز γ ويعرف بأنه القوة المؤثرة على امتداد سطح سائل بزاوية قائمة لأي بعد . وللشد السطحي نفس وحدات طاقة السطح ويعبر عنه بالجول على المتر المربع .

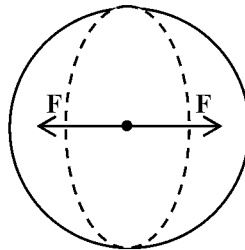
ونظراً للميل التلقائي لسطح سائل على التقلص فإنه يسلك كما لو كان غشاءً مطاطياً قابلاً للتمدد والتقلص . وهذا التشبيه يجب أن يستعمل بحذر لوجود

الفرق الواضح بين سطح سائل والغشاء المطاطي . فالشد في غشاء يزداد عادة بزيادة مساحته السطحية، بينما يكون الشد السطحي مقداراً ثابتاً .

إضافة إلى هذا فإن تناقص المساحة السطحية لسائل ينجم كما ذكر سابقاً من انجذاب جزيئات السطح نحو الداخل، في حين يبقى عدد الجزيئات عند تقلص غشاء مطاطي مقداراً ثابتاً، وإن التقلص يتم على حساب المسافات التي تفصل بين الجزيئات ، إذ تصغر هذه المسافات مع عملية التقلص .

ويترتب على وجود الشد السطحي عند سطح سائل موضوع في إناء أو أنبوب أن يكون الضغط المسلط على الجهة المقعرة **Concave Side** أكبر من الضغط عند الجهة المحدبة **Convex Side** للسطح ولا تتكون فقاعات إلا إذا تجاوز الضغط على المؤثر في الجهة المقعرة حداً معيناً .

وتبين أن قوة الشد السطحي عند سطح السائل هي التي تقرر الاتزان عند السطح . فلو تصورنا فقاعة غاز كروية الشكل داخل السائل وبافتراض أن الفقاعة قد قطعت بواسطة مستوى خيالي إلى نصفين كما في الشكل التالي :



القوى داخل الفقاعة الكروية الشكل

فإذا كان ΔP يمثل زيادة الضغط داخل الفقاعة الكروية فسيكون هناك ميل لانفصال النصفين عن بعضهما وابتعادهما عن بعض بقوة F التي تساوي حاصل ضرب زيادة الضغط ΔP في مساحة الدائرة πr^2 باعتبار r نصف قطر الكرة، حيث :

$$F = (\Delta P) (\pi r^2) \quad \dots (1)$$

وتتوازن هذه القوة بواسطة الشد السطحي γ المؤثر على امتداد محيط الدائرة $2\pi r$ والذي يعمل على جمع نصف الكرة معاً، حيث يكون :

$$F = (\gamma) (2\pi r) \quad \dots (2)$$

وتتساوى القوتان عند السطح عند بلوغ الاتزان، بحيث أن :

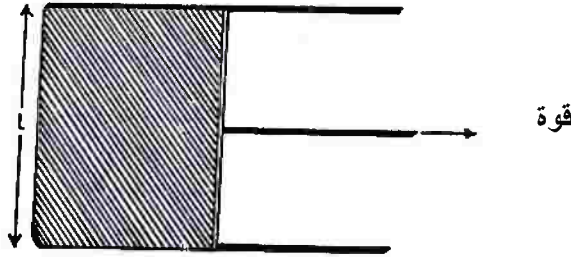
$$\Delta P = 2\gamma / r \quad \dots (3)$$

وهذه العلاقة تعبر عن زيادة الضغط داخل الفقاعة الكروية والمؤثرة في الجهة المقعرة، ويلاحظ أن فرق الضغط يتناسب عكسياً مع نصف قطر الفقاعة، حيث أن فرق الضغط يكون كبيراً جداً داخل الفقاعات الصغيرة . وتعلل هذه الحقيقة ظاهرة التسخين الخارق **Super Heating** والاضربات الشديدة **Eumping** التي تحدث داخل السائل المسخن إلى درجة الغليان .

حيث تتكون فقاعات صغيرة جداً تقرب من حجوم الجزيئات، ويكون الضغط اللازم لتكوين مثل هذه الفقاعات كبيراً جداً مما يؤدي إلى حدوث الضربات والحركات العنيفة داخل السائل . كما وترتفع حرارة السائل فوق درجة الغليان العادية كي يزداد الضغط البخاري للسائل إلى الحد الذي يساعد على تكوين الفقاعات الصغيرة جداً .

وعندما تنمو الفقاعات في الحجم يحدث تمدد فجائي للبخار تتجم عنه الضربات والصدمات . وإذا وجدت سطوح خشنة داخل السائل فإنها تساعد على نمو الفقاعات قبل اجتياز السائل لدرجة غليانه العادية ، ويقل تبعاً لذلك فرق الضغط داخل الفقاعات وتقل بالتالي الضربات العنيفة داخل السائل .

يمكن استخلاص تعريف للشد السطحي بالاستعانة بالشكل التالي الذي يمثل إطاراً من سلك معدني مرتب بشكل مكبس، ويستخدم المكبس لغرض تمديد غشاء من الصابون .



سلك مكبس وهو يدعم غشاء صابونيا

حيث إن القوة اللازمة لتمديد الغشاء أو طبقة السائل المحصورة داخل الإطار تتناسب مع طول المكبس ℓ . وبالنظر لوجود سطحين للغشاء فإن الطول الكلي يكون 2ℓ ، وتكون القوة f اللازمة للتمديد :

$$f = \gamma (2\ell) \quad \dots (4)$$

ويسمى ثابت التناسب γ بالشد السطحي **Surface Tension** . وينظر إلى γ بأنه القوة المؤثرة على سطح له وحدة الطول . والشغل اللازم لتحريك المكبس لغرض تمديد الغشاء مسافة dx هو $f dx$ ، أي $2\ell \gamma dx$ ويكون التغير في مساحة الغشاء $2\ell dx$ ، وعلى هذا فإن الشد السطحي

$$\gamma = \frac{2\ell \gamma dx}{2\ell dx} = \frac{\text{الشغل}}{\text{التغير في مساحة الغشاء}}$$

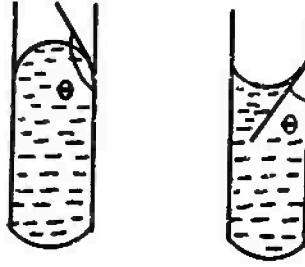
ويمكن من هذه العلاقة تعريف الشد السطحي بدلالة الطاقة لوحدة مساحة السطح .

الخاصية الشعرية : Capillarity :-

وجد أن جزيئات سائل موضوع في أنبوب شعري تميل إلى الانجذاب نحو جدران الأنبوب، سيما بالنسبة للجزيئات القريبة من الجدران كما هو الحال بالنسبة

للماء الموضوع في أنبوب شعري . أي أن جزيئات السائل الواقعة على سطح الأنبوب والقريبة من الجدران تتجذب نحو الجدران أكثر من انجذابها نحو جزيئات السائل المحيطة بها من الجانب والأسفل .

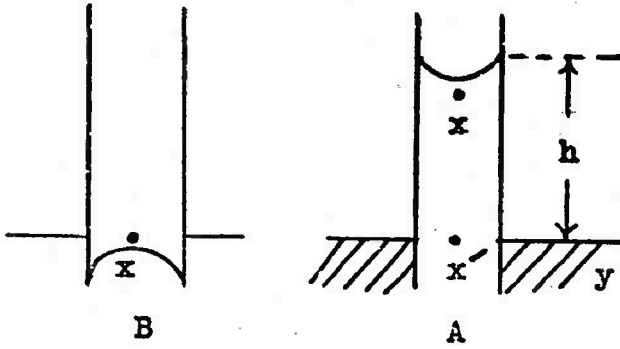
ولما كان سطح السائل يميل إلى التقصص بفعل الشد السطحي فإنه يترتب على هذا اقتصار هذا التقصص على جزيئات السطح البعيدة عن جدران الأنبوب الشعري . ونتيجة لانجذاب جزيئات سطح السائل نحو الداخل ولانجذاب جزيئات السطح القريبة من الجدران نحو جدران الأنبوب فإن سطح السائل يأخذ شكل انحناء ويتقعر سطح السائل نحو الخارج، حيث يلامس السطح بخار السائل .



وعندما ينعدم ميل جزيئات السائل كما في حالة الزئبق نحو جدران الأنبوب الشعري فإن سطح السائل يتحدب نحو الأعلى حيث يلامس السائل بخاره . وعلى هذا فإن نوع انحناء سطح السائل يتوقف على طبيعة السائل وعلى مدى ميل جزيئات السطح نحو جدران الأنبوب الذي يحتوي على السائل . وعند وجود ميل لجزيئات السائل نحو جدران الإناء فيقال للسائل عندئذ بأنه يبيل (Wet) الجدار ويكون تقعر السطح نحو البخار والهواء الملامس للسطح .

ويشير انعدام ميل جزيئات السائل نحو جدران الإناء إلى عدم قدرة السائل لتبليل الجدران ويكون سطح السائل عندئذ محدباً كما في الشكل السابق، وتدور الزاوية المحصورة بين السائل وسطح الصلب في هذه الحالة أكبر من 90° في حين أن الزاوية في الحالة السابقة حيث يبيل السائل جدران الإناء أقل من 90° .

وإذا وضع سائل في أنبوب شعري فإن سطح السطح يكون منحنياً، ويكون نصف قطر الانحناء صغيراً . وعلى هذا ينشأ فرق في الضغط (ΔP) على جانبي الانحناء . بتصور أن الأنبوب الشعري مغمور في سائل من النوع الذي يبلل جدران الأنبوب كالماء . عند ذلك نجد أن سطح الماء في الأنبوب الشعري مقعراً نحو الأعلى حيث يلامس السطح بخار الماء كما في الشكل التالي :



حيث يكون الضغط عند نقطة x الواقعة تحت السطح مباشرة (الشكل A) أقل مما في فضاء بخار الماء الواقع فوق التقرع مباشرة وذلك بمقدار $2\gamma / a$ حيث a نصف قطر الانحناء و γ الشد السطحي للسائل . أما عند نقطة y حيث يكون السطح أفقياً ويكون نصف قطر الانحناء كبيراً فسيكون هناك فرق صغير في الضغط عند جانبي السائل الموضوع في الإناء .

ولما كان الضغط في فضاء البخار فوق x يجب أن يكون مشابهاً للضغط فوق y ينتج إذن أن الضغط تحت سطح السائل عند y لابد أن يكون أكبر من الضغط عند x بمقدار $2\gamma / a$. ونتيجة لكون الضغط عند y أكبر مما عند x فإن السائل يندفع نحو الأعلى في الأنبوب الشعري .

ويحدث اتزان عندما يصبح سطح السائل في الأنبوب الشعري على ارتفاع h فوق سطح السائل في الإناء . ويكون الضغط عند x' مشابهاً للضغط عند y

بسبب عمود السائل فوق x' . والضغط الهيدروستاتيكي لعمود السائل h هو hgd باعتبار g عجلة الجاذبية الأرضية و d كثافة السائل . وهذا الضغط الهيدروستاتيكي يكافئ فرق الضغط بين x و y والبالغ $2\gamma / a$ ، أي أن :

$$hgd = 2\gamma / a \quad \dots (5)$$

$$\gamma = \frac{1}{2} hgd a \quad \dots (6) \text{ وأن}$$

ويرتبط نصف قطر (a) انحناء سطح السائل بنصف قطر (r) الأنبوب الشعري بالعلاقة :

$$a/r = \cos \theta \quad \dots (7)$$

حيث θ زاوية التماس **Contact Angle** المشار إليه سابقاً فإذا كان سطح السائل في أنبوب شعري زجاجي على شكل نصف كرة، تصبح زاوية التماس بين السائل والزجاج صفراً تقريباً، ولذا فإن $\cos \theta = 1$ ، وبذا تكون المعادلة (5) كالآتي :

$$\gamma = \frac{1}{2} hgd r \quad \dots (8)$$

وتتطبق هذه المعادلة على ارتفاع الماء وبعض السوائل الأخرى في الأنابيب الشعرية .

والسوائل التي لا تبلل جدران الأنبوب الشعري الزجاجي فإن سطحها يكون محدباً نحو الأعلى، ويكون الضغط في السائل تحت التحذب مباشرة أكبر مما فوق التحذب . ويميل مستوى مثل هذه السوائل إلى النزول إلى أقل من مستوى السائل المحيط به (الحالة B في الشكل السابق) .

والمعادلة (8) تبقى قابلة للتطبيق على سلوك مثل هذه السوائل في الأنابيب الشعرية . ويعبر h عندئذ عن مقدار انخفاض مستوى السائل في الأنبوب الشعري عن مستوى السائل المحيط به في الإناء .

ويلعب الشد السطحي دوراً بارزاً ومهماً في صعود ونزول السوائل في الأنابيب الشعرية، وظواهر الصعود والنزول المرتبطة بالشد السطحي

تصنف في باب الخاصية الشعرية **Capillarity** أو الفعل الشعري **Capillary Action** .

وتستخدم عملية صعود سائل في أنبوب شعري لقياس الشد السطحي للسائل . يقاس ارتفاع عمود السائل (h) في الأنبوب الشعري المغمور في السائل إلى عمق معين . فإذا عرف نصف قطر الأنبوب الشعري (r) وعرفت كثافة السائل (d) فإن بالإمكان عندئذ إيجاد الشد السطحي للسائل باستخدام العلاقة (8) .

ولغرض تفادي تقدير r واستعماله في المعادلة (8) فإنه تجري مقارنة ارتفاع سائل في أنبوب شعري بارتفاع سائل آخر قياس كالماء أو البنزين الذي يكون شده السطحي معلوماً فإذا كان ارتفاع السائل المراد إيجاد شده السطحي γ هو h وكثافته بدرجة حرارة معينة هي d فإن :

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{hd}{h_0d_0} \quad \dots (9)$$

حيث d_0 كثافة السائل القياسي عند نفس درجة الحرارة والذي يبلغ شده السطحي γ_0 وارتفاعه في نفس الأنبوب الشعري هو h_0 .

وتستخدم كتلة (m) قطرة من سائل متساقط من نهاية أنبوبة عمودية على هيئة قطارة في تقدير الشد السطحي للسائل . إذ أن الكتلة m تتناسب مع الشد السطحي γ للسائل وتسمى هذه بطريقة وزن القطرة **Drop Weight Method** . وتقارن كتلة قطرة لسائل m_1 المراد إيجاد شده السطحي γ_1 بكتلة قطرة من سائل قياس m_2 الذي يعرف شده السطحي γ_2 عند نفس الظروف، حيث :

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{m_1}{m_2} \quad \dots (10)$$

فإذا كان أحد السائلين قياساً كالماء أو البنزين فإن بالإمكان الاستعانة بشده السطحي وبكتلة قطرة منه في إيجاد الشد السطحي لسائل آخر، وذلك من معرفة

كتلة قطرة من هذا السائل . وهناك طريقة أخرى لقياس الشد السطحي تعتمد على الضغط اللازم لإحداث فقاعة عند نهاية أنبوب له نصف قطر معلوم ومغمور في السائل المراد قياس شده السطحي .

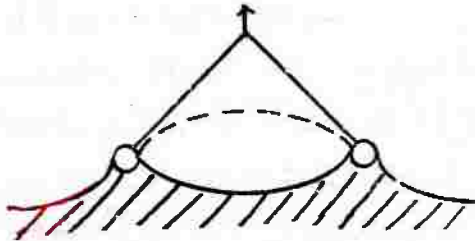
إن يزداد ضغط الهواء على قمة أنبوب له نصف قطر كبير نسبياً ومغمور في السائل المراد إيجاد شده السطحي γ^0 إلى عمق x حتى تتكون فقاعة عند نهاية الأنبوب المغمورة في السائل . وعندما يصبح نصف قطر الفقاعة المتكونة بقدر نصف قطر الأنبوب (r) فإن ضغط الهواء داخل الفقاعة يبلغ أقصاه (P_{max}) وإن الفقاعة تتعرض عندئذ إلى الانفجار، فيكون :

$$P_{max} = xgd + 2 \gamma / r \quad \dots (11)$$

والمقدار xgd في هذه المعادلة يعبر عن الضغط الهيدروستاتيكي لعمود السائل الذي يبلغ ارتفاعه x ، أما المقدار $2 \gamma / r$ فإنه يعبر عن زيادة الضغط في الجهة المقعرة من الفقاعة .

وتستخدم طريقة دونوي (du Nouy) لإيجاد الشد السطحي لسائل كما في الشكل التالي ويستخدم في هذه الطريقة سلك حلقي من البلاتين يبلغ قطره حوالي ستة سنتيمترات، ويركب بشكل أفقي على أحد ذراعي ميزان . تغمر الحلقة البلاتينية في السائل المراد قياس شده السطحي γ .

الي الميزان



وتضاف أُنقال في الكفة الثانية للميزان أو تستخدم قوة ميكانيكية عند الكفة الثانية .

حتى تفقد حلقة البلاتين تماسها مع سطح السائل . ولما كان انفصال حلقة البلاتين من سطح السائل يجب أن يتم بالنسبة للمحيطين الداخلي والخارجي للحلقة، لذا فإن القوة F اللازمة لتحقيق ذلك معطاة بالعلاقة:

$$F = 2 \times \pi b \gamma$$

حيث $2 \pi b$ يمثل محيط الحلقة التي يبلغ نصف قطرها b فإذا قيست القوة F أصبح بالإمكان إيجاد الشد السطحي γ .

شد السطح البيني : Interface Tension :-

تسمى القوة ، المكافئة للشد السطحي، الموجود عند السطح الفاصل بين سائلين، لا يمتزجان أو يكون امتزاجهما جزئياً بين شد السطح البيني **Interfacial Tension** . فالشد γ_{AB} عند تماس السائلين A و B اللذين يبلغ شدهما السطحي γ_A و γ_B على التوالي معطي بالعلاقة :

$$\gamma_{AB} = \gamma_B - \gamma_A$$

ولما كان الشد السطحي، وكذلك الشد ما بين الوجوه مقداراً موجباً فإن شد السطح البيني لابد أن يكون أصغر من أكبر الشدين γ_A و γ_B . وينتج هذا بسبب كون التجاذب عند سطح التقاء السائلين، أي التجاذب بين جزيئات السائل A مع جزيئات السائل B ، سبباً في تقليل قوة انجذاب جزيئات كل سائل نحو جزيئات السائل نفسه .

ويقل شد السطح البيني كلما قل التجاذب بين جزيئات السائلين عند سطح الالتقاء ببعضهما . ويمكن استخدام طريقة الصعود في الأنبوب الشعري وطريقة وزن القطرة لقياس شد السطح البيني . والطريقة الثانية أكثر استعمالاً، وفيها يجري تقدير معدل وزن، أو معدل حجم، قطرة أحد السائلين عند تكوينها في السائل الآخر .

وفي هذه الطريقة تملأ ماصة بالسائل الأكثر كثافة، وتغمر نهاية الماصة بعد ذلك في السائل الآخر ثم يسمح بعد ذلك بإسقاط بضعة قطرات من سائل

الماصة في السائل الآخر الموضوع داخل إناء . ويحسب معدل حجم القطرة من معرفة حجم السائل المتساقط من الماصة وعدد القطرات المتكونة .

ثم يحسب معدل وزن القطرة من معرفة كثافة السائلين d_1 و d_2 ومعدل حجم القطرة v من العلاقة $v (d_1 - d_2)$. وتستخدم بعد ذلك المعادلة (10) لحساب شد السطح البيني γ_{AB} كما في :

$$\frac{\gamma_{AB}}{\gamma_o} = \frac{v (d_1 - d_2)}{m_o} \quad \dots (12)$$

حيث m_o معدل كتلة قطرة من سائل قياس يعرف شدة السطح γ_o بدقة .

تأثير درجة الحرارة على الشد السطحي :

يقل الشد السطحي لسائل عمومًا مع تزايد درجة حرارته . وهناك علاقة بين دالة السطح المولالية **Molar Surface Energy** ودرجة الحرارة وهي مبنية على فكرة الحالات المتناظرة . فإذا كان v يمثل الحجم النوعي لسائل (أي مقلوب كثافته) و m وزنه الجزيئي فإن Mv يمثل الحجم المولاري **Molar Volume** .

فإذا اعتبر السائل كرويًا فإن مساحة الكرة تتناسب مع المقدار Mv ، وحاصل ضرب المساحة السطحية المولالية هذه بالشد السطحي γ للسائل يعبر عن طاقة السطح المولالية للسائل $(Mv)^{2/3} \gamma$. واستنادًا إلى Eotvos فإن هذه الكمية تتغير خطيًا مع درجة الحرارة t وفق المعادلة :

$$\gamma (Mv)^{2/3} = a - kt \quad \dots (13)$$

حيث a و k ثابتين و t درجة الحرارة المثوية . وتقدر قيمة a على ضوء حقيقة مفادها أنه عند درجة الحرارة t_c عندما يختفي السطح الفاصل بين سائل وبخاره المشبع يصبح الشد السطحي مساويًا للصفر ، وتصبح العلاقة الأخيرة في هذه الدرجة الحرارية كما في :

$$0 = a - kt_c$$

وأن : $a = kt_c$... (14)

وبذلك تتحول المعادلة (13) إلى الشكل التالي :

$$\gamma (Mv)^{2/3} = k (t_c - t) \quad \dots (15)$$

وقد درس العالمان Ramsay و Shields معادلة Eotvos (المعادلة 15

و 13) وقاما بتعديلها إلى الشكل التالي :

$$\gamma (Mv)^{2/3} = k (t_c - 6 - t) \quad \dots (16)$$

وتتطوي هذه المعادلة على أن الشد السطحي لسائل يبلغ الصفر عند درجة حرارة t التي تقل عن درجته الحرجة t_c بست درجات . وتفسر هذه النتيجة ظاهرة اختفاء الانحناء الحادث في سطوح بعض السوائل وذلك في درجات الحرارة التي تقل ببضعة درجات عن الدرجة الحرارة الحرجة للسائل .

وإذا رسمت قيم المقدار $\gamma (Mv)^{2/3}$ مقابل t ينتج خط مستقيم يبلغ ميله k ، لذا فإن k هو معامل درجة الحرارة لطاقة السطح المولارية . وتبلغ قيمة الثابت k حوالي 2.12 بالنسبة للسوائل التي لا تميل إلى التجمع Association . وتقل القيمة عن 2.12 بالنسبة للسوائل المتجمعة كالسوائل التي تحتوي على مجاميع هيدروكسيلية، كما وأن k تتغير في هذه الأحوال مع تغير درجة الحرارة .

وتوصل فاندرفالز Van der waals إلى المعادلة التالية: $\gamma = \gamma^0 (1 - T / T_c)^n$ والدرجات الحرارية العادية والحرارة المستخدمة في هذه المعادلة تكون على المقياس المطلق . حيث تبلغ قيمة n حوالي (11 / 9) بالنسبة للسوائل العضوية، وتكون القيمة في حدود الواحد الصحيح بالنسبة للفلزات . كما استخدم العالم سوجن Sugden العلاقة التالية :

$$P_a = M\gamma^{1/4} / \Delta d \quad \dots (18)$$

علي اعتبار أن Δd الفرق بين كثافة سائل وكثافة بخاره و γ الشد السطحي للسائل، ويسمى P_a بالباراكور (Parachor) وهو بمثابة الحجم المولاري بعد تصحيحه بالنسبة لعوامل الانضغاط الناجمة عن القوى بين الجزيئات .

الضغط البخاري للقطيرات ومعادلة كلفن :

The Vapour Pressure of Droplets and Kelvin Equation :-

عند تحول dn مول من سائل إلى سطح مستوى إلى قطيرة droplet نصف قطرها الأولى r . فإذا كان الضغط البخاري العادي للسائل هو P_0 والضغط البخاري للقطيرة P ، فإن تغير الطاقة لهذه العملية يعطي بالعلاقة :

$$dG = (dn) RT \ln P / P_0 \quad \dots (19)$$

ويمكن حساب تغير الطاقة الحرة dG من تغير طاقة سطح القطيرة الناجم عن زيادة المساحة السطحية بسبب إضافة dn مول أو Mdn / d حجم . وإن إضافة مثل هذا الحجم من السائل تسبب غلافًا كرويًا تبلغ مساحته $4 \pi r^2$ وحجمه $4 \pi r^2 dr$ ، ولذا فإن :

$$\frac{Mdn}{d} = 4 \pi r^2 dr \quad \dots (20)$$

$$dr = \frac{M}{4 \pi r^2 d} dn \quad \dots (21)$$

وتكون مقدار الزيادة في طاقة السطح γ مرة بقدر الزيادة في المساحة السطحية الناجمة عن ازدياد نصف قطر القطرة بمقدار dr ، أي أن :

$$dG = \gamma dA \quad \dots (22)$$

$$= \gamma [4 \pi (r + dr)^2 - 4 \pi r^2] \quad \dots (23)$$

$$= 8 \pi \gamma r dr \quad \dots (24)$$

وبالتعويض عن dr من المعادلة (21) فإننا نحصل على :

$$dG = 8 \pi \gamma r \frac{M}{4 \pi r^2 d} dn \quad \dots (25)$$

$$dG = \frac{2 \gamma M}{dr RT} dn \quad \dots (26)$$

وبمقارنة المعادلتين (١٩) و (٢٦) ينتج أن :

$$Dn RT \ln \frac{P}{P_0} = \frac{2 \gamma M}{dr RT} dn \quad \dots (27)$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2\gamma M}{drRT} \quad \text{أو أن : (28) ...}$$

وتسمى هذه العلاقة بمعادلة كلفن **Kelvin Equation** . وتربط هذه العلاقة الضغط البخاري **P** لقطيرة أو لمقدار صغير من سائل له سطح منحنى بالضغط البخاري للسائل نفسه . إن وجود **r** في مقام معادلة كلفن بين اعتماد الضغط البخاري للقطيرة على حجم القطيرة ولما كان $v = 1/d$ وباعتبار $Mv = V$ الحجم المولي، تصبح معادلة كلفن بالشكل التالي :

$$RT \ln (P / P_0) = 2 \gamma V / r \quad \text{... (29)}$$

ولقد وجد أنه بالنسبة للماء، يكون المقدار P / P^0 مساوياً 1.001 إذا كان نصف قطر القطيرة 10^{-4} سنتمتر وتصبح قيمة $1.001 P / P^0$ عندما يقل نصف قطر القطيرة إلى 10^{-5} سنتمتر، وأن P / P^0 يصل إلى 1.114 عندما يصغر نصف قطر القطيرة إلى حد 10^{-6} سنتمتر .

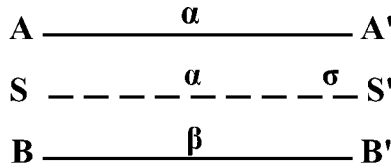
وقد تحققت الزيادة في الضغط البخاري للقطيرة نسبة إلى الضغط البخاري للسائل عملياً بالنسبة لسوائل كثيرة كالماء وثنائي بيوتيل الفثالات والزئبق وبعض السوائل الأخرى عندما يكون نصف قطر القطيرة في حدود 10^{-6} سنتمتر . وتفسر هذه النتيجة قدرة الأبخرة على التشبع الخارق **Supersaturation** .

كما إن تكوين طور السائل يتم بعدة مراحل ابتداءً بتكوين عناقيد **Clusters** تنمو بدورها وتتجمع إلى قطيرات **Droplets** والتي تنمو بعد ذلك إلى الحجم الذي يمكن مشاهدته بالعين المجردة . وتحدث هذه المراحل عند وجود التراب أو الغبار أو السطوح الغريبة وبعبسه فإن العملية تحتاج إلى طاقة تنشيط كبيرة .

صياغة جيبس لثيرموديناميك الامتزاز :

Gibbs Formulation of Thermodynamics of Adsorption :-

بتصور طورين α و β لسائل يلتقيان ببعضهما من خلال المنطقة المحصورة بين المتوازيين AA' و BB' بافتراض أن عدد مولات مكون مثل i في طور α هو n_i^α وفي طور β هو n_i^β . أما في منطقة التقاء الطورين، فإن تركيز المكون i سيتغير من التركيز الخاص بطور α عند AA' إلى التركيز المتعلق بطور β عند BB' .



والواقع أن سمك طبقة الالتقاء بين الطورين لا يتعدى عشرة أقطار جزيئية بسبب محدودية تأثير القوى العاملة بين الجزيئات . بفرض أن السطح SS' الموازي لكل من AA' و BB' يفصل بين الطورين α و β ، ويرمز لهذا الطور الفاصل بـ σ ولتكن مساحته A .

ولنفرض أن تغيراً عكوساً **Reversible** وطيفياً قد حدث في طاقة المنظومة مقداره dE يمكن كتابته :

$$dE = dE^\alpha + dE^\beta + dE^\sigma \quad \dots (30)$$

حيث عبر عن تغير الطاقة في المنظومة بدلالة التغيرات الطيفية التي تحدث في الأطوار α ، β و σ والتي تقدر بـ dE^α ، dE^β و dE^σ على التوالي ويمكن كتابته (بالاستعانة بالمعلومات الثيرموديناميكية) ما يلي :

$$dE = TdS^\alpha + \sum m_i dn_i^\alpha - P^\alpha dV^\alpha + TdS^\beta + \sum m_i dn_i^\beta - P^\beta dV^\beta + TdS^\sigma + \sum m_i dn_i^\sigma + \gamma dA \quad \dots (31)$$

على اعتبار أن :

$$dE^a = TdS^a + \sum m_i dn_i^a - P^a dV^a \quad \dots (32)$$

$$dE^b = TdS^b + \sum m_i dn_i^b - P^b dV^b \quad \dots (33)$$

$$dE^\sigma = TdS^\sigma + \sum m_i dn_i^\sigma + \gamma dA \quad \dots (34)$$

حيث dS تغير الانتروبي و m_i الجهد الكيميائي (Chemical Potential) للمكون i ، γ الشد السطحي و dA تغير المساحة السطحية . فإذا افترضنا أن الطاقة والانتروبي تزدادان من صفر إلى قيمة معينة، وذلك عند ثبوت درجة الحرارة T والمساحة A وعدد مولات المكون i ، فإن المعادلة (34) تتحول إلى :

$$E^\sigma = TS^\sigma + \sum m_i n_i^\sigma + \gamma A \quad \dots (35)$$

وبتفاضل هذه المعادلة نحصل على :

$$dE^\sigma = TdS^\sigma + S^\sigma dT + \sum m_i dn_i^\sigma + \sum n_i^\sigma dm_i + \gamma dA + Ad\gamma \quad \dots (36)$$

وبمقارنة المعادلتين (34) و (36) نحصل على :

$$0 = S^\sigma dT + \sum n_i^\sigma dm_i + Ad\gamma \quad \dots (37)$$

$$\Gamma^\sigma = \frac{n_i^\sigma}{A} \quad \dots (38) \quad \text{ولذا اعتبر أن :}$$

حيث Γ^σ كمية امتزاز المكون i على السطح الفاصل σ بدلالة عدد مولات المكون i على وحدة السطح . تصبح المعادلة (37) كما في :

$$d\gamma = -S^\sigma dT - \sum \Gamma_i^\sigma dm_i \quad \dots (39)$$

وإذا كانت المنظومة مؤلفة من مكونين (1) و (2) ، تصبح المعادلة (39) عند ثبوت درجة الحرارة بالشكل الآتي :

$$d\gamma = -\Gamma_1^\sigma dm_1 - \Gamma_2^\sigma dm_2 \quad \dots (40)$$

والواقع أن Γ_1^σ و Γ_2^σ قد جرى تعريفهما نسبة إلى سطح فاصل σ ، ويمكن جعل السطح الفاصل بشكل يجعل Γ_1^σ صفرًا، وعندئذ يكون :

$$\Gamma_2^1 = -(\delta \gamma / \delta m_2)_T \quad \dots (41)$$

تسمى هذه بايزوثيرم جيبس النسبي (Relative Gibbs Isotherm) ويمكن لمحلل المثالي كتابة :

$$m_2 = m_2^0 + RT \ln a \quad \dots (42)$$

حيث a الفعالية ، m^0 الجهد الكيميائي القياس m الجهد الكيميائي عند فعالية المحلول المساوية a . ولذا تصبح المعادلة (41) بالنسبة لمحلل مثالي كما في :

$$\Gamma_2^1 = - \frac{a}{RT} \left(\frac{d\gamma}{da} \right) \quad \dots (43)$$

وعندما يكون المحلول مخففاً وعند تركيز C ، تصبح المعادلة :

$$\Gamma_2^1 = - \frac{C}{RT} \left(\frac{d\gamma}{dC} \right) \quad \dots (44)$$

لاحظ العالم جيبس Gibbs أن تركيز مادة مذابة في سائل يمكن أن يكون على سطح السائل أكثر مما في داخل السائل . والعلاقة الترموديناميكية التي تصف هذا السلوك معبر عنها بالمعادلتين (43) أو (44) التي تسمى بمعادلة جيبس (Gibbs Equation) .

و Γ_2 في المعادلة (43) أو (44) يعبر عن زيادة فعالية تركيز المذاب في وحدة الساحة من سطح السائل قياساً بداخل المحلول . ويعبر المقدار ($d\gamma / dC$) عن سرعة تزايد الشد السطحي للمحلل مع تزايد تركيز المادة المذابة . واستناداً إلى المعادلة (44) ، فإن المادة المذابة التي تقلل الشد السطحي للسائل، أي عندما يكون المقدار ($d\gamma / dC$) سالباً، فإن تركيز المادة المذابة يصبح أكبر في سطح السائل قياساً بداخل السائل .

إذ أن قيمة Γ تصبح عندئذ موجبة . وعموماً، فإن المادة التي تقلل الشد السطحي لسائل تميل إلى التجمع على سطح السائل أكثر من توزعها داخل السائل نفسه . وإذا وجدت مادة مذابة في مزيج سائلي لا يمتزجان أو يكون امتزاجهما

جزئياً، فإن المادة تتركز في السطح البيني الذي يفصل بين السائلين أكثر من توزعه داخل أي من السائلين .

ويحدث ذلك إذا كانت المادة المذابة تقلل الشد السطحي البيئي **Interfacial Tension** لمزيج السائلين . ونستنتج من هذا أن امتزاز مادة على سطح سائل يتم فقط إذا كانت المادة تقلل من الشد السطحي للسائل، كما وأن امتزاز المادة على سطح بيئي في مزيج سائلين لا يمتزجان ببعضهما يتم إذا كانت المادة تقلل الشد السطحي البيئي لمزيج السائلين .

أما إذا كانت المادة المذابة تزيد من الشد السطحي لسائل، أو كانت تزيد من الشد السطحي البيني لمزيج سائلين لا يمتزجان فإن تركيزه يكون أقل عند السطح أو عند السطح البيني قياساً بتركيزه داخل المحلول، وإن قيمة Γ تكون عندئذ سالبة . وتسمى هذه الظاهرة بالامتزاز السالب **Negative Adsorption** .

وتصنف المواد المذابة من حيث خاصيتها الشعرية إلى صنفين :

الأولى : المواد الفعالة شعرياً (**Capillary Active**)

الثانية : والمواد غير الفعالة شعرياً (**Capillary Nonactive**)

وهذا التصنيف مبني على فعل المواد في الشد السطحي . فالمواد الفعالة شعرياً تشتمل على المواد التي تقلل الشد السطحي ، فالالكترولونات غير العضوية ، وأملاح الحوامض العضوية والقواعد ذات الأوزان الجزيئية القليلة وبعض المواد غير الالكتروليتية غير المتطايرة كالسكر والجلسرين ليست فعالة شعرياً بالنسبة للماء .

أما المواد المذابة كالأحماض العضوية والكحولات والاسترات والايثيرات والامينات والكتيونات تقلل الشد السطحي للماء وهي تعتبر من المواد الفعالة شعرياً . ويعتبر الصابون والمنظفات من مواد الصنف الأول ولها القدرة على خفض الشد السطحي للماء، ولذا فإنها تتجمع على السطوح البينية، مثل سطوح دقائق الأوساخ فيسهل بذلك فصل هذه الدقائق في عملية الفصل .

تركيب وطبيعة أغشية السطح :

بافتراض أن مقداراً قليلاً من حامض الستيريك $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ (Stearic Acid) قد أضيف إلى كمية من الماء الموضوع في إناء . تنتشر جزيئات الحامض على سطح الماء، وإذا كان مقدار الحامض المضاف كافياً لتغطية سطح الماء بصورة كاملة، فإن سطح الماء يصبح مغطي بغشاء رقيق من حامض الستيريك .

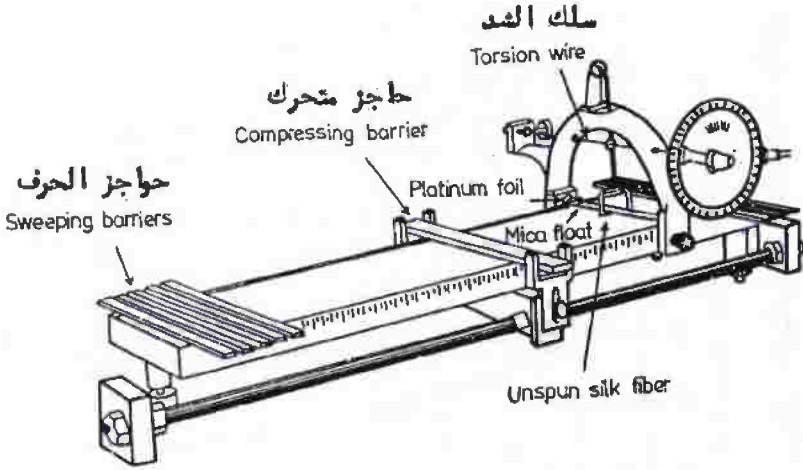
وترتبط مجموعة الحامض بجزيئات الماء الواقعة على السطح بسبب التجاذب الكهربائي بين المجموعة وجزيئة الماء . أما السلسلة الهيدروكاربونية في جزيئة حامض الستيريك فإنها تتجه نحو الخارج وتبقى معلقة في الهواء المحيط بسطح الماء . وهكذا تنظم جزيئات حامض الستيريك فوق سطح الماء، بحيث تكون النهايات الهيدروكاربونية متجهة نحو الخارج بعيدة عن سطح الماء بينما ترتبط المجاميع الحامضية بجزيئات الماء الواقعة أو القريبة من السطح .

وتسمى مثل هذه الطبقة من جزيئات حامض الستيريك المرتبة على سطح الماء بغشاء السطح أو رق السطح **Surface Film** وتمتاز الأحماض العضوية التي تشتمل على سلاسل هيدروكاربونية طويلة بقابلية تكوين أغشية السطح غير القابلة للذوبان في الماء والواقع أن السلسلة الهيدروكاربونية للحامض تعيق ذوبان الحامض في الماء .

أما الأحماض العضوية التي تشتمل على سلاسل هيدروكاربونية قصيرة فإنها عادة تذوب في الماء، ولذا فإنها لا تمتلك القدرة على تكوين أغشية السطح غير القابلة للذوبان في الماء . وعموماً فإن المواد التي يقع عليها الاختيار لتكوين أغشية السطح لابد أن تكون تلك التي تمتلك فعالية السطح **Surface Activity** .

ويمكن الاستفادة من ظاهرة تكوين أغشية السطح في التعرف على الأبعاد الجزيئية للمواد المختلفة التي تمتاز بفاعلية السطح .

ولقد استخدم لنجامير (Lengmuir) ميزان السطح Surface Balance لدراسة أغشية السطوح . ولا يزال هذا الميزان بعد تطويره مستعملاً لدراسة هذه الظواهر، والشكل التالي يبين أهم تقاطيع ميزان السطح المطور .



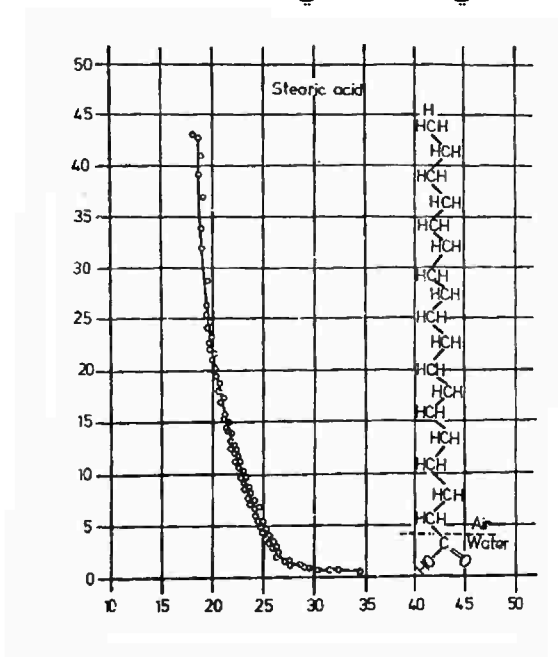
ويشتمل الميزان على حوض يملأ عادة بسائل كالماء . ولا بد أن يكون بحالة تامة النقاوة، ثم تنتشر على سطحه كمية معلومة من حامض الستيريك . يحضر الحامض المضاف على مساحة معينة من السطح تتحدد بحاجز ثابت **Fixed Barrier** وحاجز قابل للحركة **Movabable Barrier** يرتكزان على حافتين من حافات الحوض .

وتوجد إلى جوار الحاجز الثابت قطعة من المايكا وهي تطفو فوق سطح الماء، وتتصل قطعة المايكا بسلك يتصل بمقياس للشد في السلك . ويزداد الشد في السلك وبالتالي في المقياس المرتبط به كلما ازداد الضغط على قطعة المايكا .

ويحرك الحاجز القابل للحركة تدريجياً باتجاه الحاجز الثابت، وتساعد هذه الحركة على رصد جزئيات حامض الستيريك المرتبطة بجزئيات الماء الواقعة على السطح، وتندفع جزئيات حامض الستيريك مع تزايد مقدار الرصد باتجاه الحاجز

الثابت وتسلب بذلك ضغطاً على قطعة المايكا وينعكس تأثير هذا الضغط في قيمة الشد في الجهاز المرتبط من خلال السلك بقطعة المايكا .

وهكذا فإن حركة جزيئات حامض الستيريك على سطح الماء تشتمل على حركة غشاء السطح، وزيادة رص جزيئات الحامض في هذا الغشاء . ترسم القوة أو الضغط التي يسجلها جهاز الشد مقابل مساحة السطح للجزيئة الواحدة في حامض الستيريك كما في الشكل التالي .



ضغط الغشاء مقابل المساحة والتوجه الجزيئي لحامض الستريك

وتحسب مساحة الجزيئة الواحدة من حامض الستيريك من حاصل قسمة مساحة غشاء السطح على عدد جزيئات حامض الستيريك الموجودة في الغشاء . وتقدر مساحة غشاء السطح بالاستعانة بالتدرجات الموجودة على حافات الحوض، أي الأبعاد المحصورة بين الحاجز الثابت والحاجز القابل للحركة . أما عدد جزيئات حامض الستيريك فيتم تقديره أما من وزن أو من حجم الحامض وكثافته في درجة حرارة القياسات .

ويلاحظ في الشكل تناقصاً طفيفاً في القوة التي يسجلها جهاز الشد مقابل التغير المحسوس في مساحة السطح للجزئية الواحدة . والعملية هذه تشتمل على زيادة رص الجزئيات لغرض تكوين غشاء متراس على سطح الماء . تبدأ القوة المسجلة على جهاز الشد بعد ذلك بالتزايد، وأن بداية الصعود على المنحني تشير إلى اكتمال تكوين غشاء السطح على الماء الموجود في الحوض .

أما التناقص القليل التالي نتيجة لزيادة القوة بمقدار كبير محسوس فإنه يعكس انضغاط الغشاء نفسه . والغشاء يحتمل قوة معينة ينهار في حالة اجتيازها، ويلاحظ هذا في الجزء الأعلى من المنحني في الشكل السابق ويمكن التثبيت من صحة هذه التفسيرات للتغيرات الملحوظة في منحني الشكل السابق .

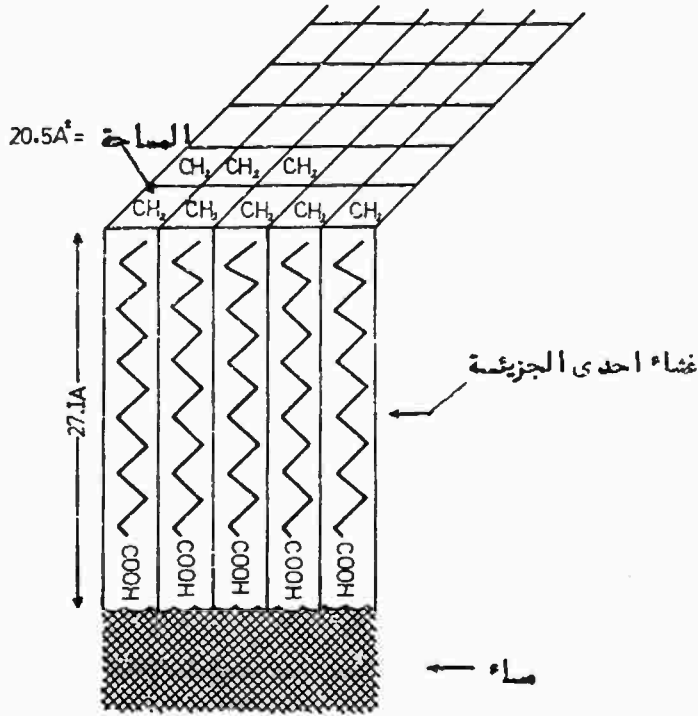
حيث وجد إن النقطة الأولى في التزايد المحسوس للقوة المسجلة على جهاز الشد تناظر على المحور الأفقي إلى تكوين طبقة جزئية متكاملة من حامض الستيريك فوق سطح الماء . وقد وجد عملياً أن المساحة المناظرة لجزئية حامض الستيريك عند اكتمال تكوين الطبقة الجزئية على سطح الماء تساوي 20.5 انجستروم مربع، وهذه القيمة تتفق تماماً مع المساحة المقدرة بالطرق الأخرى لمقطع جزئية حامض الستيريك .

ويفترض أن يشتمل غشاء السطح على جزئيات حامض الستيريك وهي مرتبة كما في الشكل التالي .

فإذا افترض أن الحجم الذي يشغله عدد أفوجادرو من جزئيات حامض الستيريك مكافئاً لحجم مول من سائل حامض الستيريك، فإن :

$$\text{حجم } N \text{ من جزئيات حامض الستيريك} = \frac{M}{d} = \frac{284}{0.85} = 330 \text{ سم}^3$$

باعتبار M الوزن الجزيئي الجرامي (284) لحامض الستيريك و d



غشاء سطح احادي الجزيئة من حامض الستريك علي الماء

كثافة الحامض 0.85 جم / سم³ في درجة الحرارة العادية . وهكذا فإن حجم جزيئة واحدة من حامض الستريك :

$$\frac{M}{d} \cdot \frac{1}{N} = 550 \text{ A}^2$$

وتحتوي السلسلة الهيدروكربونية في جزيئة حامض الستريك على 17 ذرة كربون وإذا افترض أن قطر كل ذرة في السلسلة في حدود 1.25 انجستروم ، فإن طول السلسلة الهيدروكربونية في حدود :

$$(17) (1.25) = 21 \text{ A}$$

وعلى فرض أن مجموعة الحامض (COOH -) تكون غير ظاهرة وتتخمر في الماء، فإن مساحة المقطع العرضي لجزيئة حامض الستريك تكون :

$$550 / 21 = 26 \text{ A}^2$$

والقيمة الحسابية هذه المبنية على الوزن الجزيئي الجرامي والكثافة والأبعاد الذرية تتفق إلى حد كبير مع القيمة 20.5 المستخرجة عملياً بطريقة ميزان السطح .

ضغط الغشاء والقوانين الغازية :

قد ينخفض الشد السطحي لسائل نتيجة ذوبان مادة معينة فيه، والمادة المذابة تتركز عندئذ على السطح أو السطح البيني أكثر مما في المحلول، وذلك تحقيقاً لما تنتبأ به معادلة جيبس . ويعني هذا إمتزاز المادة على السطح البيني أو سطح السائل . وقد يكون مقدار الامتزاز كافياً لتكوين غشاء على سطح السائل بسمك جزيئة على امتداد مساحة السطح .

إن مثل هذه الطبقة الأحادية الجزيئية على سطح السائل أو عند السطح بين سائلين تسلط ضغطاً π يسمى بضغط الغشاء **Film Pressure** تقدر كميته بالعلاقة :

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad \dots (45)$$

حيث γ_0 الشد السطحي للسائل النقي و γ الشد السطحي للمحلول ، أي للسائل بعد إذابة مادة معينة فيه . ويكون هذا الضغط ذا بعدين **Two-Dimensional** أي أن تأثيره يقتصر على بعدين، وهما بعدى السطح ، بعكس الضغط العادي الذي تسلطه جزيئات غاز الذي يمتد تأثيره إلى ثلاثة أبعاد في الفضاء .

وتكون وحدة ضغط الغشاء π بدلالة النيوتن على المتر، بينما تكون وحدة الضغط لغاز هي النيوتن على المتر المربع . وقد لوحظ عند شرح ميزان لجمامير كان هذا الضغط يؤثر على قطعة المايكا العائمة على سطح الماء ، وإن هذا الضغط كان يقاس بدلالة القوة المسجلة على جهاز معين مرتبط بالميزان .

ويمكن إهمال التفاعلات التي قد تحدث بين دقائق المادة المذابة بالنسبة للمحاليل المخففة وبصورة خاصة عندما تكون المادة المذابة غير الألكتروليزية . وقد وجد أن مقدار التغير في الشد السطحي لمثل هذه المحاليل يرتبط خطياً مع تركيز C المحلول كما يلي :

$$\gamma_0 - \gamma = bC \quad \dots (46)$$

وبربط العلاقتين (45) و (46) يتضح أن :

$$\pi = bC \quad \dots (47)$$

ويمكن كتابة معادلة جيبس (44) كما يلي :

$$- (d\gamma / dC) = \Gamma RT / C \quad \dots (48)$$

وقد أهملت في هذه المعادلة الرموز التي توضع عادة على المقدار Γ وذلك لغرض التبسيط . وبمقارنة المعادلتين (47) و (48) فإن :

$$- (d\gamma / dC) = b \quad \dots (49)$$

$$b = \Gamma RT / C \quad \text{بحيث أن :}$$

$$\dots (50)$$

أو أنه بعد التعويض في المعادلة (47) يكون :

$$\pi = \Gamma RT \quad \dots (51)$$

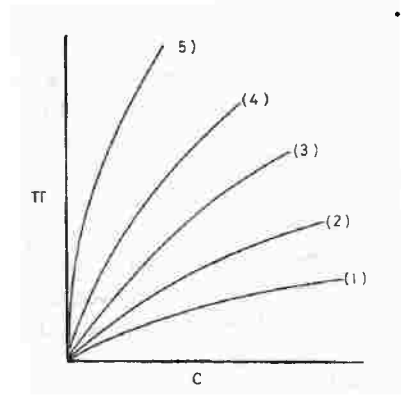
وإذا اعتبر Γ هو حاصل قسمة عدد مولات المادة المذابة في وحدة السطح، وعندما تكون كمية المذاب مولاً واحداً فإن $\Gamma = 1 / A$ حيث A مساحة السطح أي أن :

$$\pi A = RT \quad \dots (52)$$

وهذه المعادلة شبيهة بقانون الغازات $PV = RT$ بالنسبة لمول واحد من غاز مثالي .

ونستنتج من المعادلة السابقة أن غشاء السطح المتكون على سطح سائل في المحاليل المخففة يخضع لمعادلة الحالة **State Equation** المعبرة عن غاز مثالي على بعدين **Two-Dimensional Ideal Gas** ويبين الشكل

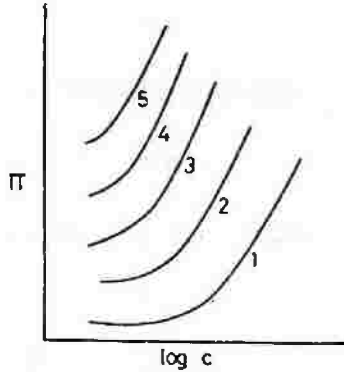
التالي تزايد ضغط الغشاء بالنسبة لسلسلة من محاليل الكحولات المائية مع تزايد تركيز C للكحولات .



علاقة ضغط الغشاء بالتركيز بالنسبة لكحولات ذائبة بالماء

- ١- الكحول البيوثيلي ٢- الكحول الأميلي ٣- الكحول الهكسيلي
٤- الكحول الهبتيلي ٥- الكحول الأوكتيلي

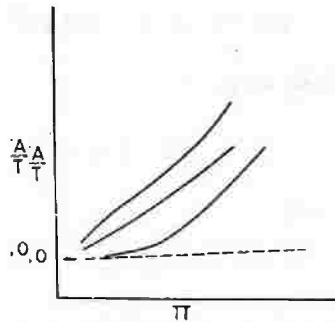
والشكل التالي يبين علاقة ضغط الغشاء بـ $\log c$ لنفس الكحولات .



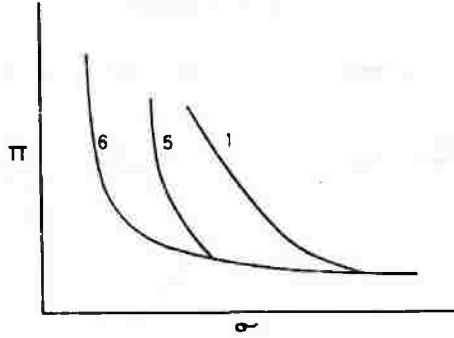
أما الشكل التالي فإنه يبين تغير ضغط الغشاء مع المقدار $\pi A / RT$. ويمكن كتابة المعادلة (52) بالنسبة لجزيئة واحدة كما يلي :

$$\pi \sigma = kT$$

... (53)



حيث σ تشير هنا إلى المساحة التي تشغلها الجزيئة الواحدة في غشاء السطح أما A فكانت تشير إلى المساحة التي تنتج من مول واحد من الجزيئات في غشاء السطح . ويبين الشكل التالي علاقة الضغط π بـ σ .



ويمكن كتابة المعادلة (52) بالنسبة لـ n من المولات كما في :

$$\pi A = nRT \quad \dots (54)$$

ولما كان $n = W / M$ ، حيث W وزن المادة المذابة و M وزنها الجزيئي فإنه يفاد من هذه المعادلة، وكذلك المعادلة (53) في تقدير الوزن الجزيئي للبروتينات، حيث تنشر كمية صغيرة ومعلومة من البروتين على سطح سائل، بحيث يكون البروتين غشاء غير قابل للذوبان على سطح السائل .

فإذا كان وزن البروتين قليلاً، بحيث يصبح اعتبار المحلول مخففاً، وبذلك تتحقق ظروف الغاز المثالي على بعدين، ويصح عندها تطبيق المعادلة (54) واعتبار A مساحة غشاء السطح و W وزن البروتين ، ويقاس ضغط الغشاء π باستخدام ميزان السطح، وقد ساعدت هذه النظرية على إيجاد الوزن الجزيئي لزال البيض والبالغ 40.000 ، وهذا الرقم يتفق مع الوزن الجزيئي للألبومين المستخرج الطرق الأخرى .

ويلاحظ في الشكل السابق أن قيمة $\pi A / RT$ تقترب من الواحد الصحيح في الضغوط المنخفضة القريبة من الصفر، بينما تزداد قيم

المقدار $\pi A / RT$ مع تزايد الضغط π مما يدل على الحيود عن السلوك المثالي .
حيث إن سلوك غشاء السطح كغاز مثالي ذي بعدين يكون فقط في القيم المنخفضة للضغط π حتى تقترب القيمة من الصفر .

ويحدد السلوك الغازي لغشاء السطح عن المثالية بتزايد ضغط السطح π .
والأشكال المبينة في الشكل السابق نتيجة رسم علاقة π مع σ شبيهة بسلوك الغازات في الضغوط العالية والدرجات الحرارية التي تزيد على الدرجة الحرجة .
وهذا الشبه يتيح صياغة العلاقة التالية بالنسبة للسلوك غير المثالي :
$$\pi (A - A^0) = qET \quad \dots (55)$$

باعتبار A^0 له مفهوم المساحة المستتناة للمول الواحد وأن q مقياس لقوى التجاذب . ويمكن كتابة هذه المعادلة كما في :

$$\pi A / RT = (A^0 / RT) \pi + q \quad \dots (56)$$

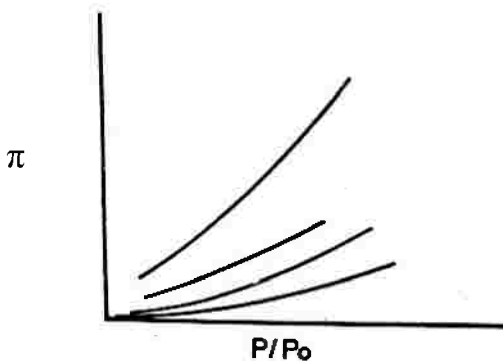
وهناك صيغ أخرى لمعادلة الغاز غير المثالي على بعدين :

$$\pi (A - A^0) = RT \quad \dots (57)$$

والمعادلة التالية الشبيهة بمعادلة فاندرفال :

$$(\pi + a / A^2) (A - A^0) = RT \quad \dots (58)$$

وقد يحدث الامتزاز على سطح سائل من الحالة البخارية بدلاً من المحلول . ويبين الشكل التالي تزايد قيم π ، أو انخفاض الشد السطحي، عند تعويض الماء في أبخرة الهيدروكربونات .

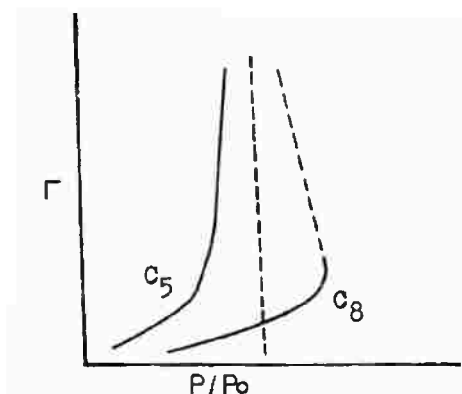


وبفرض أن P^0 ضغط البخار المشبع للهيدروكربون السائل و P ضغط البخار المناظر للشد السطحي γ . ويمكن على هذا الأساس التعبير عن معادلة كيبز بدلالة العلاقة :

$$- d \gamma = d \pi = \Gamma RT d \ln P \quad \dots (59)$$

$$\Gamma = (1 / RT) d \pi / d \ln p \quad \dots (60) \quad \text{وأن :}$$

والشكل التالي يبين ازدياد ضغط السطح وانخفاض الشد السطحي للماء في 15° مئوية بسبب امتزاز هيدروكربونات مختلفة على سطحه ويمكن كذلك رسم المعلومات بدلالة علاقة Γ مقابل P/P_0 كما في الشكل التالي :



أيزوثيرم الامتزاز للبنتان والاوكتان في ١٥° مئوية

الامتزاز الكروموتوجرافي :

قام العالم سويت Tswett بإمرار محلول الكلوروفيل المستخلص من الأوراق النباتية الخضراء خلال عمود يحتوي على مادة مناسبة، ثم قام بعد ذلك بغسل مادة العمود المذيب المستعمل لاستخلاص الكلوروفيل فوجد أن المادة الصبغية في الكلوروفيل تبدأ بالنزول من أعلى العمود نحو أسفله .

كما وجد أن الحزمة الملونة تتحلل إلى سلسلة من الحزم وتتحرك الحزم هذه نحو أسفل العمود بسرعة مختلفة . والصبغة

الكلوروفيلية تشتمل على عدة مكونات ، وأن كل مكون من هذه المكونات بسبب حزمة خاصة به، ويمكن استخلاصها بصورة نقية ، وذلك بطريقة قطع العمود إلى عدة مقاطع واستخلاص الحزمة من المقطع المناسب لمادة العمود .

ولقد استعملت هذه الطريقة بعد ذلك لفصل المواد التي يصعب فصلها عن بعضها بالطرق الأخرى والمواد التي توضع في العمود بهذه الطريقة كثيرة منها الألومينا والمغنيسيا **Magnesia** ومسحوق الزجاج والفحم **Charcoal** وبعض المواد الأخرى . وقد نجحت هذه الطريقة في التحليل لفصل عناصر التربة النادرة عن بعضها البعض والحصول عليها بدرجة عالية من النقاوة .

وطريقة الفصل اشتملت على تحضير محلول من سترات الأمونيوم برقم هيدروجيني معين . ويحتوي المحلول على عدد من عناصر التربة النادرة . يجري سكب المحلول على عمود يشتمل على مادة راتنجية عضوية فيتم امتزاز عناصر التربة النادرة على مواقع مختلفة من المادة الراتنجية .

ويجري بعد ذلك إزالة العناصر الممتزة على العمود بصورة تدريجية من خلال غسل مادة العمود بمحلول سترات الأمونيوم . كما إن عمليات الاتزان وسرع الامتزاز والتفاعل بعد ذلك مع سترات الأمونيوم ستختلف بالنسبة للعناصر المختلفة، بحيث تتباين سرع حركة هذه العناصر نحو أسفل العمود .

ويمكن استخدام ورقة الترشيح لدعم طور مائي عند السماح لمذيب عضوي بالجريان خلال العمود، وأن السرعة التي يتم بها حمل المادة المذابة ستعتمد جزئياً على معامل التوزيع بين الطورين غير القابلين للامتزاج .

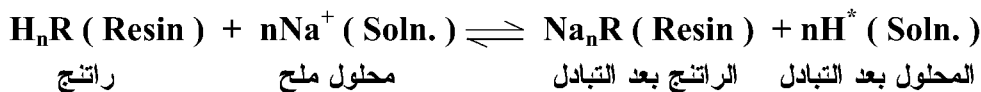
راتنجات التبادل الأيوني : Ion Exchange Resins :-

عرف منذ القدم بأن التراب وبعض المواد المعدنية كالزئوليت Zeolites لها القدرة على تبادل بعض كاتيوناتها مع كاتيونات موجودة في المحاليل . والراتنجات المخلقة Synthetic Resins هي بوليمرات عضوية وتشتمل على مجاميع حامضية مثل $-COOH$ ، $-SO_2H$ و $-OH$ لها القدرة على التبادل الكاتيوني Cationic Exchange .

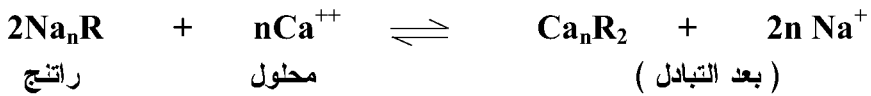
وإذا احتوى البوليمر على مجموعة قاعدية مثل $-NR_2$ ، فيصبح عندئذ بمقدوره تبادل أنيوناته مع أيونات موجودة في المحلول . وراتنج التبادل الكاتيوني Cation Exchange Resin يحتوي على عدد من أيونات الهيدروجين القابلة للتبادل مع الكاتيونات، وترتبط أيونات الهيدروجين بالمادة الراتنجية عن طريق الامتزاز .

وعند وضع المادة الراتنجية في محلول ملح، فإن بعض أيونات الهيدروجين للراتنج ستدخل المحلول، وبالمقابل فإن كميات مكافئة كهربائياً من حيث كمية الشحنات من كاتيونات الملح في المحلول سيتم امتزازها من قبل المادة الراتنجية . وعملية التبادل الأيوني تعتبر كيميائياً عكسية Reversible .

ويعبر في المعادلة التالية عن تبادل أيونات الهيدروجين لراتنج مع أيونات الصوديوم في محلول ملح كما في :



وتجري عملية التبادل حتى يتحقق الاتزان بين الراتنج والمحلول، كما ويمكن للراتنج الذي يحتوي على أيونات صوديوم التبادل مع أيونات أخرى مثل أيونات الكالسيوم :



ويكون عدد أيونات الكالسيوم التي تعاني الامتزاز على الراتنج بقدر نصف عدد أيونات الصوديوم المزاحة من الراتنج وبحيث يتحقق التعادل الكهربائي في النظام .

وتعتمد قابلية أية مادة راتنجية على امتزاز كاتيونات مختلفة على شحنة وحجم الكاتيونات الموجودة في المحلول المائي . ويزداد الامتزاز مع زيادة شحنة الأيون، ويقل مع زيادة حجم الأيون .

ولقد استخدمت طريقة التبادل الأيوني لفصل سلسلة الفلزات الارضية النادرة التي يصعب فصلها بالطريقة الأخرى .

وطريقة التبادل الأيوني شبيهة إلى حد كبير بطريقة الفصل الكروموتوغرافي، والفرق الأساسي بين الطريقتين يكمن في إمكان وصف عمليات الامتزاز **Adsorption** والابتزاز **Desorption** بدلالة الاتزان الكيميائي . والمحلول الذي يشتمل على مزيج الأملاح الفلزية يسكب عادة في عمود مملوء بدقائق راتنج التبادل الأيوني .

" الأسئلة "

- ١- بين بالشرح مع الاستعانة بالرسم قوي الفعل البيني لجزيئة سطح قياساً بجزيئه داخل السائل ؟
- ٢- وضح مفهوم الشد السطحي ثم بين قوة الشد السطحي عند سطح السائل مبيناً القوي داخل الفقاعة الكروية الشكل ثم استنتج القوي عند السطح عند بلوغ الاتزان ؟
- ٣- بين ما يحدث عند وجود اطار من سلك معدني مرتب بشكل مكبس ، ويستخدم المكبس بهدف تحديد غشاء من الصابون ، ثم استنتج ثابت الشد السطحي ؟
- ٤- اشرح شرحاً وافياً الخاصية الشعرية ، مع الاستعانة بالرسم ، ومتي يحدث البلل ، ثم بين كيف يكون سطح السائل داخل الأنبوبة الشعرية منحنيّاً الي أعلى أو الي أسفل ؟
- ٥- وضح مع الشرح والرسم كيف نصل الي المعادلة التالية : $\gamma = \frac{1}{2} h g d r$
- ٦- " يغلب الشد السطحي دوراً بارزاً ومهماً في صعود ونزول السوائل في الانابيب الشعرية " اشرح هذه العبارة مبيناً كيف يمكن ايجاد الشد السطحي لسائل مجهول بمعلومية سائل آخر ؟
- ٧- " يقل شد السطح البيني كلما قل التجاذب بين جزيئات السائلين عند سطح الالتقاء ببعضها " اشرح هذه العبارة شرحاً وافياً .
- ٨- يقل الشد السطحي لسائل عموماً مع تزايد درجة حرارته . وهناك علاقة بين دالة السطح المولالية ودرجة الحرارة ، وهي مبنية علي فكرة الحالات المتناظرة " وضح ذلك مستعيناً بالمعادلات .
- ٩- تكلم بالتفصيل عن الضغط البخاري للقطيرات ومعادلة كلن ؟
- ١٠- مستعينا بالمعادلات الرياضية وضح صياغة جيبس للتيرموديناميك الامتزاج مع استنتاج ايزوثيرم جيبس النسبي ومعادلة جيبس .

- ١١- تكلم عن تركيب وطبيعة أغشية السطح ، ثم اشرح ميزان السطح الذي يستخدم لدراسة أغشية السطوح .
- ١٢- أكتب مذكرات علمية وافية عن كل مما يأتي :
- أ- ضغط الغشاء والقوانين الغازية .
- ب- الامتزاز الكروموتوجرافي .
- ج- راتنجات التبادل الأيوني .