



جامعة تكريت
كلية التربية للبنات
قسم الكيمياء

الكيمياء الفيزيائية

ظواهر السطح

لطلبة المرحلة الثانية

المؤسسة العاشرة

الأستاذ المساعد الدكتور

صدام محمد احمد المحمود

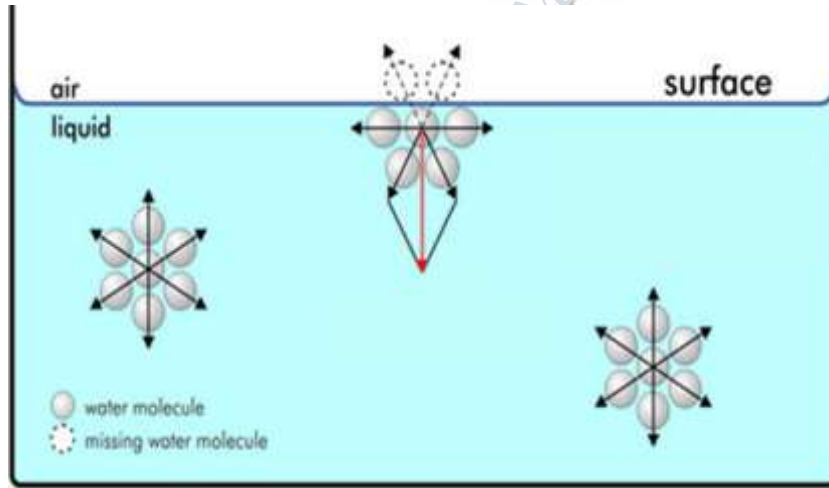
s_almahmoud@tu.edu.iq

ظواهر السطح

Surface phenomena

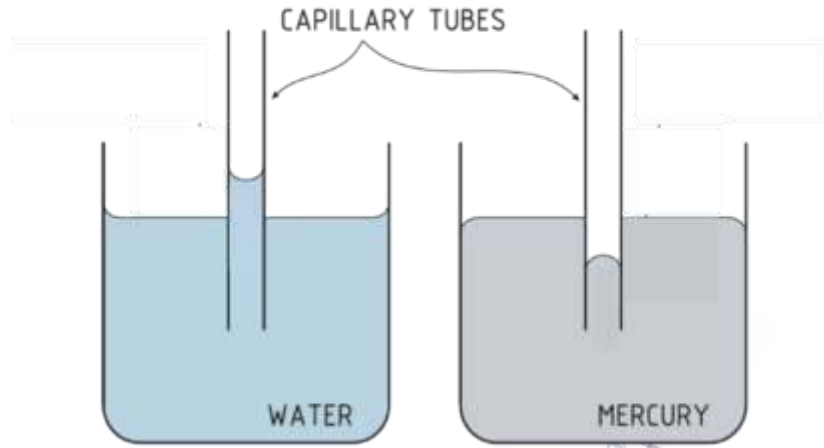
1- الشدّ السطحي: Surface Tension

ان خاصية الشدّ السطحي تأتي من خلال الجذب غير المتجانس على جزيئات السائل الموجودة على السطح، حيث ان القوى غير المتوازنة التي تمارسها جزيئات السائل على جزيئات السطح تؤدي الى جذب جزيئات السطح الى داخل السائل وكما موضّح في الشكل الآتي:

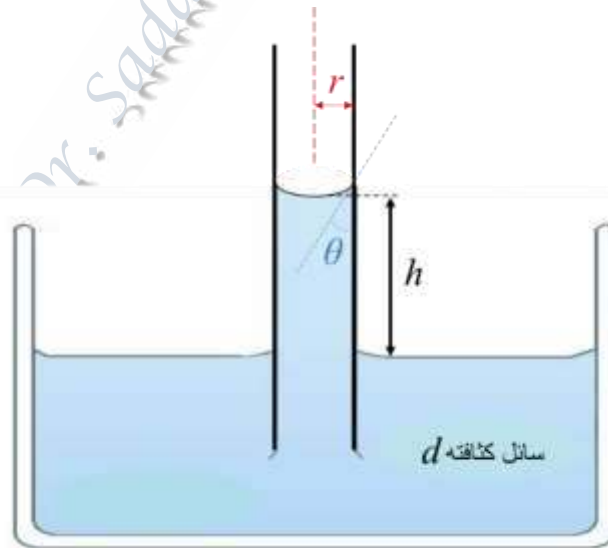


وعلى هذا الاساس يمكن ان نتوقع ان كمية صغيرة من السائل الساقط سيشدّ بعضه بعضاً لتقليل مساحته السطحية وبذلك يكون شكلاً كروياً تقريباً. وتدعى هذه الظاهرة بالشدّ السطحي والذي يعرف على **انه القوة المسؤولة عن المقاومة التي يبديها السائل عند محاولة اختراق سطحه.**

توجد العديد من الطرق المستخدمة لقياس الشدّ السطحي ومنها طريقة وزن القطرة، او استخدام جهاز قياس الشدّ السطحي، او طريقة ضغط الفقاعات، او طريقة ارتفاع السائل في الانابيب الشعرية. وتعد الطريقة الاخيرة من أحسن الطرائق المستخدمة لقياس الشدّ السطحي، حيث تعتمد على حقيقة كون معظم السوائل عندما يغمس فيها انبوب شعري، سوف ترتفع داخل الانبوب الشعري الى ارتفاع اعلى من مستوى سطح السائل خارج الانبوب ويكون سطح السائل مقعراً. ان هذه الحالة تحدث فقط عندما تكون للسائل القابلية على الالتصاق بالانابيب الزجاجية، اما إذا كان السائل لا يلتصق مع الزجاج (كالزئبق) فان سطح السائل سوف ينخفض عن مستوى السائل خارج الانبوب ويكون سطح السائل في هذه الحالة محدباً، وكما موضّح في الشكل التالي:



ومن اجل فهم نظرية طريقة ارتفاع السائل في الانابيب الشعرية نتصور ان انبوبة شعرية متجانسة ذات نصف قطر r غمست في اناء يحتوي على سائل له القابلية على ترطيب جدران الانبوبة. فعندما يقوم السائل بترطيب جدران الانبوبة يزداد السطح الخارجي للسائل، ولأجل تقليل السطح الخارجي للسائل يجب ان يرتفع السائل داخل الانبوبة الشعرية. وهكذا عند ارتفاع السائل داخل الانبوبة الشعرية يقوم السائل بترطيب جدران الانبوبة مرة ثانية فيزداد سطح السائل داخل الانبوبة عندها يبدأ السائل بالارتفاع مرة ثانية، وهكذا تستمر هذه العملية الى ان تصبح قوة الشد السطحي التي تقوم بدفع السائل الى الاعلى مساوية الى القوة الناتجة عن وزن عمود السائل التي تسحبه الى الاسفل.



فاذا رمزنا بالرمز γ (Gamma) لقوة الشد السطحي المقاسة بوحدة الداين لكل سم بالنسبة للسائل داخل الانبوبة، وإذا تصورنا ان القوة تؤثر في زاوية مقدارها θ والتي تدعى بزاوية التماس (Contact angle) بالنسبة للقوة العمودية التي تؤثر الى الاسفل، وبذلك فان القوة الناتجة عن الشد السطحي تساوي:

$$f_1 = 2 \pi r \gamma \cos \theta$$



ان هذه القوة تعادل بواسطة القوة الناتجة عن وزن عمود السائل المرتفع داخل الانبوبة الشعرية والتي تساوي:

$$f_2 = \pi r^2 h d g$$

حيث ان d يمثل كثافة السائل و g التعجيل الارضي مقاسا بوحدة سم/ثا² و h ارتفاع عمود السائل داخل الانبوبة الشعرية.

وعند الاتزان تتساوى قوة الشد السطحي التي تعمل على رفع عمود السائل الى الاعلى مع قوة ثقل عمود السائل والتي تسحبه الى الاسفل:

$$2 \pi r \gamma \cos \theta = \pi r^2 h d g$$

$$\gamma = \frac{r h d g}{2 \cos \theta}$$

وفي معظم السوائل تكون قيمة الزاوية θ مقاربة الى الصفر ($\cos \theta = 1$) وبذلك تصبح المعادلة السابقة بالشكل التالي:

$$\gamma = \frac{1}{2} r h d g$$

ان هذه المعادلة يمكن تطبيقها ايضاً عندما تنعدم قابلية السائل على الالتصاق بالانبوب الشعري ولكن الارتفاع في هذه الحالة يعادل مقدار الانخفاض عن سطح السائل.

بالنسبة للقياسات الدقيقة يجب ان يجري تصحيح بالنسبة للسطح الهلالي والآخر بالنسبة لكثافة الغاز الموجود فوق سطح السائل وبذلك تصبح المعادلة السابقة:

$$\gamma = \frac{1}{2} r (h - r/3) (d_l - d_v) g$$

حيث ان d_l تمثل كثافة السائل و d_v كثافة الغاز فوق السائل.

مثال:

عند غمر انبوب شعري نصف قطره 0.01294 سم في خلات الاثيل عند درجة 20 °م يرتفع سائل خلات الاثيل الى 4.12 سم داخل الانبوب. احسب مقدار الشد السطحي إذا علمت ان كثافة خلات الاثيل عند تلك الدرجة تساوي 0.9005 غم/سم³؟

الحل:

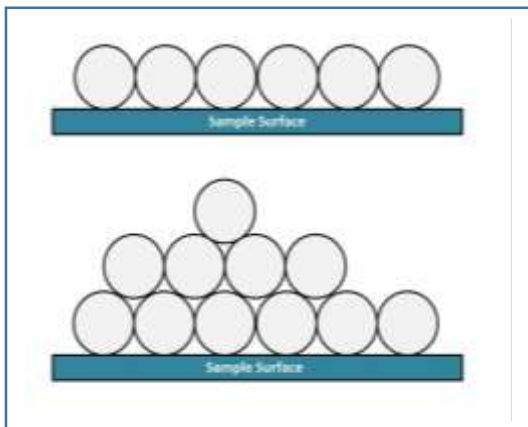
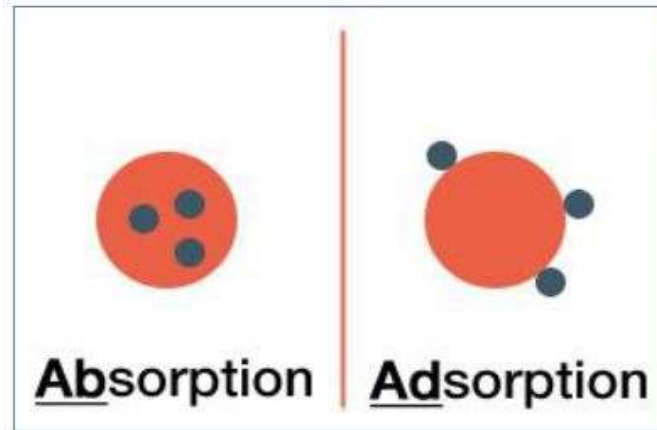
$$\gamma = \frac{1}{2} r h d g$$

$$\gamma = \frac{1}{2} 0.01294 \times 4.12 \times 0.9005 \times 980$$

$$\gamma = 23.52 \text{ dyn/cm}$$

2- الامتزاز: *Adsorption*

كما ذكرنا سابقاً فان القوى الجزيئية عند السطح تكون غير متوازنة في السائل. ان هذه الظاهرة ايضاً موجودة في سطوح المواد الصلبة حيث ان القوى المؤثرة على الجزيئات او الايونات الموجودة على سطح البلورة غير متوازنة ايضاً، وبسبب عدم التوازن نجد ان كل من السائل والصلب يحاول ان يوازن هذا الاختلاف بالقوى عن طريق جذب الغازات الموجودة فوقها الى السطح. ان ظاهرة تجمع المواد على سطح المواد الصلبة او السائلة تدعى بالامتزاز (*Adsorption*)، وتدعى المواد التي تمتز على السطح بالمادة الممتزة (*Adsorbate*) بينما المادة التي تقوم بعملية الامتزاز فتدعى بالمادة المازة (*Adsorbent*). ومن الضروري التمييز بشكل واضح بين الامتزاز والامتصاص، حيث ان عملية الامتصاص لا تبقى المواد الممتزة على السطح ولكنها تتغلغل الى الداخل وتتوزع بين جزيئات السائل او الصلب مكونة محلولاً متجانساً، مثل امتصاص الماء بواسطة قطعة الاسفنج.



وقد يقتصر الامتزاز على تكوين طبقة جزيئية واحدة على السطح الماز فيدعى عندئذ بالامتزاز احادي الجزيئية او احادي الطبقة (**Monolayer adsorption**).

او يشتمل احياناً على تكوين عدة طبقات جزيئية على سطح الامتزاز وتدعى عندئذ بالامتزاز متعدد الجزيئات او متعدد الطبقات (**Multilayer adsorption**).



امتزاز الغازات بواسطة مادة صلبة:

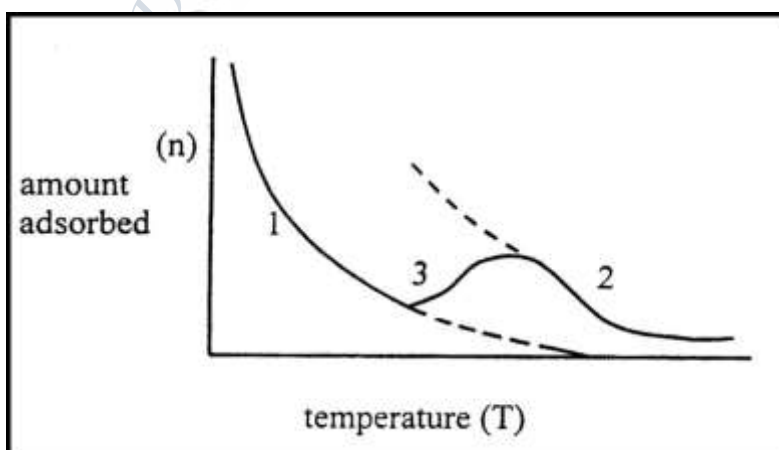
على الرغم من ان جميع المواد الصلبة تقوم بامتزاز الغازات الى حد معين، الا ان الامتزاز لا يتم الا على سطوح ذات مساحات كبيرة مقارنة بوزن المادة الصلبة. فمثلا الفحم النباتي او الحيواني الذي نحصل عليه من الخشب او من العظام بطريقة خاصة، نجده فعلاً جداً في امتزاز الغازات حيث تكون هذه المادة مسامية مما يؤدي الى جعل مساحتها الخارجية كبيرة، ولهذا تستطيع امتزاز كمية كبيرة من الغازات المختلفة. كما يمكن زيادة مقدار الامتزاز للفحم من خلال زيادة كفاءة (تنشيط) المادة المازة وذلك بتسخينه بين درجتي 100 – 350 °م في الفراغ او بوجود عدد من الغازات الخاملة، حيث ان عملية التنشيط هي عبارة عن ازالة الشوائب من الهيدروكربون الموجودة في الفحم مما يؤدي الى زيادة السطح الخارجي المسؤول عن عملية الامتزاز. فعلى سبيل المثال تزداد كفاءة امتزاز الفحم لبخار رابع كلوريد الكربون من 0.011 غم الى 1.48 غم لكل غرام من الفحم عند تنشيطه.

يعتمد الغاز الممتز بواسطة المادة الصلبة على طبيعة كل من المادة المازة والمادة الممتزة والمساحة السطحية ودرجة الحرارة والضغط المسلط. وعند الامتزاز يحدث اتزان بين الغاز الموجود فوق المادة الصلبة والغاز الممتز على سطح المادة الصلبة، اي ان الغاز الممتز بواسطة سطح معلوم من المادة المازة يمكن الحصول عليه بنتائج متطابقة عند اعادة التجربة تحت نفس الظروف من درجة الحرارة والضغط. كما نجد ان هذه الكمية تتأثر بشكل كبير بدرجة الحرارة، حيث ان اي زيادة في درجة الحرارة تؤدي الى نقصان في كمية المادة الممتزة والعكس صحيح. ان هذا السلوك يظهر ان عملية الامتزاز يرافقها تحرر كمية من الطاقة الحرارية والتي تدعى بحرارة الامتزاز.

ويمكن تصنيف الامتزاز الى صنفين اعتماداً على طبيعة القوى التي تعمل على تماسك جزيئات الغاز بسطح المادة المازة. فاذا كانت هذه القوى ذات طبيعة فيزيائية (مثل قوى فاندر فالز) فيدعى بالامتزاز الفيزيائي (*Physical adsorption*)، اما إذا كانت هذه القوى ذات طبيعة كيميائية فيدعى بالامتزاز الكيميائي (*Chemical adsorption*). ويختلف الامتزاز الفيزيائي في بعض خواصه عن الامتزاز الكيميائي، ويمكن الاستعانة بأوجه الاختلاف هذه في تحديد نوع الامتزاز الذي يحدث على السطح عند ظروف معينة، الا انه يجب التأكيد على ان أي منها لا يمكن ان يكون بحد ذاته معياراً قاطعاً لتحديد نوع الامتزاز:

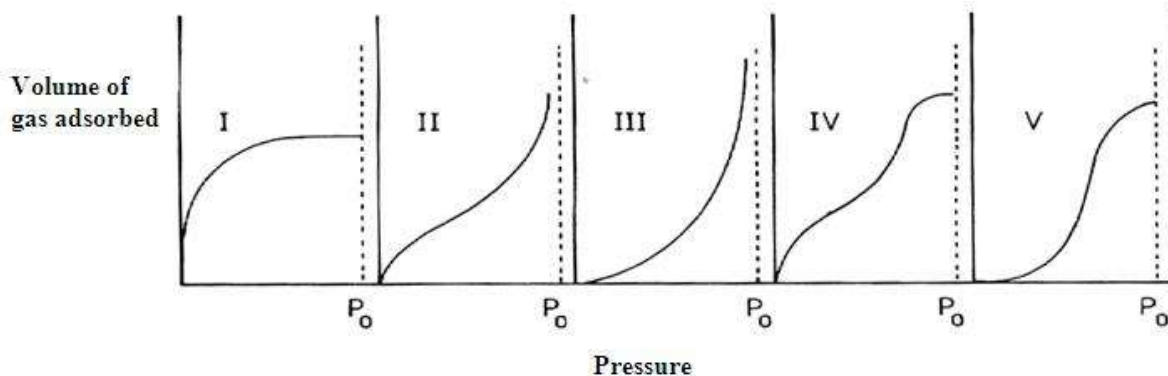
1- تكون حرارة الامتزاز الكيميائي أكبر من حرارة الامتزاز الفيزيائي، فالروابط الكيميائية التي تنشأ في الامتزاز الكيميائي تكون عادة اقوى من قوى التجاذب الفيزيائي (قوى فاندر فالز). اذ تقدر حرارة الامتزاز الفيزيائي بحدود (20-40 KJ/mole) واقل، الا ان حرارة الامتزاز الكيميائي تكون مرتفعة، حيث تكون أكبر من (80 KJ/mole).

- 2- يميل الامتزاز الفيزيائي للحدوث عند الدرجات الحرارية الاعتيادية، ويقل بزيادة درجة الحرارة، اما الامتزاز الكيميائي فيحدث عند درجات حرارة عالية، ويزداد بزيادة درجة الحرارة.
- 3- يمتاز الامتزاز الكيميائي بالانتقائية او الخصوصية، إذ يحدث على سطح معين فقط عند توفر ظروف معينة، وقد لا يحدث الامتزاز عند سطح آخر عند نفس الظروف، او على نفس السطح عند تغيير الظروف من ضغط ودرجة الحرارة. بينما لا يمتاز الامتزاز الفيزيائي بهذه الخاصية.
- 4- يعد الامتزاز الكيميائي الخطوة الاولى في التفاعل الكيميائي لذا فانه يحتاج الى طاقة تنشيط عالية. اما الامتزاز الفيزيائي فانه لا يحتاج الى طاقة تنشيط معينة.
- 5- تتكون في الامتزاز الكيميائي طبقة جزيئية واحدة من المادة الممتزة على السطح الماز وذلك كحد اقصى لكمية الامتزاز. بينما يمكن للامتزاز الفيزيائي ان يتعدى الطبقة الواحدة وذلك عند الظروف المناسبة من ضغط ودرجة الحرارة.
- 6- يكون الامتزاز الفيزيائي عكسي، أي ان الجزيئات الممتزة يمكن ان تترك السطح الماز بالتسخين. بينما يكون الامتزاز الكيميائي غير عكسي، أي ان الطبقة الممتزة كيميائياً يصعب ازالتها بالطرق الاعتيادية ويحتاج الى معالجة كيميائية.
- ومما تجدر الاشارة اليه انه في بعض الحالات يحدث نوع من الامتزاز هو خليط من الامتزاز الكيميائي والفيزيائي او قد يحدث امتزاز فيزيائي في درجات حرارة واطئة ويتحول الى كيميائي عند درجات الحرارة العالية كما في حالة امتزاز الهيدروجين على سطح النيكل. وكما موضح في الشكل التالي:



شكل يبين انتقال الامتزاز من فيزيائي الى كيميائي بزيادة درجة الحرارة
(1) امتزاز فيزيائي، (2) امتزاز كيميائي، (3) المنطقة الانتقالية

ان العلاقة بين كمية المادة الممتزة على السطح وضغط الاتزان او التركيز عند درجة حرارية معينة يدعى بـ ايزوثيرم الامتزاز (Adsorption Isotherm). ويمكن ان نلاحظ بشكل عام خمسة انواع من منحنيات الايزوثيرم عند دراسة امتزاز الغاز بواسطة الطور الصلب وكما موضح بالشكل التالي:



الا ان الايزوثيرم من النوع الاول I هو ما يهنا في هذه الدراسة اذ انه يمكن ان يمثل كلا الامتزازين الفيزيائي والكيميائي، بينما باقي الانواع تحدث في حالة الامتزاز الفيزيائي فقط.

في الايزوثيرم من النوع I تزداد كمية الغاز الممتز من قبل كمية محددة من المادة المازة بشكل سريع جداً بازياد الضغط، ولكنها تقل بشكل كبير عندما يغطي السطح الماز بجزيئات الغاز. من اجل تمثيل كمية المادة الممتزة بالنسبة الى وحدة المساحة او الكتلة للمادة المازة مع الضغط اقترح العالم فريندلج المعادلة التالية:

$$q = K P^{1/n}$$

حيث تمثل q وزن او حجم الغاز الممتز مقسوماً على وحدة المساحة او الوزن للمادة المازة. P الضغط عند الاتزان.

n, K ثوابت عددية تعتمد على طبيعة كل من الممتز والماز ودرجة الحرارة.

وبأخذ اللوغاريتم لكلا الطرفين تصبح المعادلة بالشكل التالي:

$$\log q = \log K + \frac{1}{n} \log P$$

حيث عند رسم $\log q$ مقابل $\log P$ يجب ان نحصل على خط مستقيم ميله يساوي $1/n$.

لقد تم اقتراح معادلة أفضل من معادلة فريندلج وذلك من قبل العالم لانكمير حيث فرض ان الغازات الممتزة لا يمكن ان تكون أكثر من طبقة واحدة احادية الجزيئة، كما انه صور عملية امتزاز الغازات بانها تتكون من عمليتين متعاكستين وهي تكاثف الحالة الغازية على السطح وتبخر الجزيئات من السطح الى الحالة الغازية. فعندما يبدأ الامتزاز فان اي جزيئة تصطدم بالسطح سوف تمتز عليه، وباستمرار عملية الامتزاز يصبح من غير الممكن ان تمتز كل جزيئة تصطدم بالسطح، حيث ان الجزيئة التي تمتز هي الجزيئة التي



تصطدم بسطح فارغ فقط. وهكذا تكون سرعة الامتزاز في البداية عالية ثم تبدأ بالانخفاض مع انخفاض المساحة المتوفرة للامتزاز.

ومن جهة اخرى فان الجزيئات الممتزة على السطح قد تنفصل نتيجة للتهيج الحراري وتعود الى الحالة الغازية، وهكذا فان الانفصال سوف يعتمد على عدد الجزيئات الممتزة على السطح وسوف يزداد بازدياد عدد الجزيئات الممتزة (اي عندما يصبح السطح مشبعاً كلياً). فعندما تتساوى سرعة الامتزاز مع سرعة الانفصال تكون عملية الامتزاز في حالة اتزان. استناداً الى هذه الفرضيات يمكن تمثيل سرعة الامتزاز بالمعادلة التالية:

$$R = K_1 (1 - \theta) P$$

حيث تمثل K_1 ثابت التناسب، θ الجزء المغطى من السطح بجزيئات المادة الممتزة نسبةً الى السطح الكلي للمادة المازة (اي ان $(1 - \theta)$ تمثل الجزء غير المغطى من السطح).

اما سرعة الانفصال فيمكن تمثيلها بالمعادلة التالية:

$$R = K_2 \theta$$

وفي حالة التوازن حيث تتساوى سرعة الامتزاز مع سرعة الانفصال اي ان:

$$K_1 (1 - \theta) P = K_2 \theta$$

$$\theta = \frac{K_1 P}{K_2 + K_1 P}$$

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP}$$

حيث K_1/K_2 تساوي b . والان فان كمية الغاز الممتز بالنسبة الى وحدة المساحة او الكتلة للمادة المازة (y) تتناسب مع الجزء المغطى من السطح:

$$q = K\theta = \frac{KbP}{1 + bP} = \frac{aP}{1 + bP}$$

حيث ان الثابت a يمثل حاصل ضرب K في b . وتدعى هذه المعادلة بمعادلة لانكمير ايزوثيرم. وبقسمة المعادلة على P واعادة ترتيبها نحصل على المعادلة الاتية:

$$\frac{P}{q} = \frac{1}{a} + \left(\frac{b}{a}\right) P$$

وبما ان a و b هي ثوابت فبالإمكان رسم P/q مقابل P ، حيث يجب ان نحصل على خط مستقيم ميله يساوي b/a وتقاطعه يساوي $1/a$.



امتزاز المذاب بواسطة مادة صلبة:

ان سطوح المواد الصلبة بإمكانها ان تمتز المواد المذابة في المحاليل. فمثلاً عندما يبرج محلول حامض الخليك مع الفحم المنشط فان جزءاً من الحامض يزال من المحلول بواسطة الكربون بحيث ينخفض تركيز المذاب في المحلول. وبنفس الطريقة يستخدم الكربون في ازالة الامونيا من محلول هيدروكسيد الامونيوم وكذلك ازالة مادة الفينولفتالين من محلول الحامض او القاعدة.

الامتزاز من المحلول بشكل عام يتبع نفس قواعد امتزاز الغازات على سطح المادة الصلبة. ان مقدار التغير في كمية المذاب الممتز يعتمد على مقدار التغير في تركيز المذاب والذي يخضع عادة الى معادلة فريندلج والتي يمكن ان تكتب في حالة الامتزاز من المحلول بالشكل التالي:

$$q = K C^{1/n}$$

حيث يمثل q كتلة المادة الممتزة لكل وحدة كتلة من المادة المازة.
 C تركيز المذاب عند الاتزان.

يدعى المقدار (q) بسعة الامتزاز وتعرف على انها كمية المادة الممتزة لكل وحدة كتلة من المادة المازة. أي انها تمثل مقدار ما يمكن امتزازه على سطح المادة المازة. وتعتبر أحد المقاييس المهمة التي يمكن من خلالها تحديد كفاءة عملية الامتزاز. وبصورة عامة تكون وحدة سعة الامتزاز هي (ملغم/غم):

$$q = \frac{x}{m} = \frac{\text{amount of adsorbate adsorbed in (mg)}}{\text{amount of adsorbent used in (g)}}$$

حيث يمثل x (ملغم) كمية المادة الممتزة بواسطة m (غم) من المادة المازة.

وبأخذ اللوغاريتم لكلا الطرفين تصبح المعادلة السابقة بالشكل التالي:

$$\log q = \log K + \frac{1}{n} \log C$$

وعند رسم $\log q$ مقابل $\log C$ يجب ان نحصل على خط مستقيم ميله يساوي $1/n$ وتقاطعته $\log K$.



العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز: Factors Affecting on Adsorption

تعتمد عملية الامتزاز على عدة عوامل، أهمها:

1- طبيعة السطح الماز *The Nature of Adsorbent*

بما ان عملية الامتزاز هي ظاهرة من الظواهر السطحية، فإنها تعتمد اساساً على مساحة السطح المعرض للامتزاز، وتكون ذات فعالية كبيرة إذا كانت مساحة السطح الماز كبيرة. يتأثر الامتزاز بطبيعة السطح الماز ونوع المجاميع القطبية على السطح والمساحة السطحية وحجم المسامات وتوزيعها على السطح من حيث طبيعة الانتظام او التجانس وعدمه.

2- طبيعة المادة الممتزة *The Nature of Adsorbate*

يتأثر التداخل بين السطح الماز والجزيئات الممتزة بطبيعة المادة الممتزة من حيث الشكل والحجم والاستقطابية ووجود مجاميع فعالة والوزن الجزيئي والذوبانية.

3- تركيز المادة الممتزة *Adsorbate Concentration*

يؤثر تركيز المادة الممتزة تأثيراً واضحاً على عملية الامتزاز. وبصورة عامة فقد وجد ان عملية الامتزاز تزداد بزيادة تركيز المادة الممتزة. ويكون معدل الزيادة سريعاً في بداية الامر، ثم يحدث بطء تدريجي كلما تغطى السطح بجزيئات المادة حتى تصل الى درجة الثبات. ان زيادة التركيز للمادة الممتزة يؤدي الى زيادة سعة الامتزاز ويعود السبب الى تزايد معدل الانتشار (*Diffusion Rate*) وانتقال الكتلة (*Mass Transfer*) على السطح، وبالتالي سيكون الزمن اللازم للوصول الى حالة الاتزان اطول.

4- درجة الحرارة *Temperature*

تتأثر عملية الامتزاز بدرجة الحرارة. وقد وجد ان كمية المادة الممتزة تقل بزيادة درجة الحرارة. وهذا يتماشى تماماً مع قاعدة ليه شاتليه، حيث تعد عملية الامتزاز بشكل عام عملية باعثة للحرارة (*Exothermic*). ان هذا السلوك يظهر ان عملية الامتزاز تكون مصحوبة بتحرير كمية من الطاقة الحرارية والتي تدعى بحرارة الامتزاز. حيث يعمل رفع درجة الحرارة على زيادة طاقة الجزيئات الممتزة مما يساعد على انفصالها من السطح الماز.



وقد تكون عملية الامتزاز ماصة للحرارة (*Endothermic*)، حيث وجدت بعض الدراسات ان زيادة درجة الحرارة ممكن ان تعمل على التقليل من لزوجة المحلول والذي بدوره يزيد من قابلية الجزيئات على الانتشار خلال المسامات الدقيقة للمادة المازة، ونتيجة لذلك تزداد احتمالية امتزازها على المواقع الفعالة الموجودة على السطح الماز.

5- الدالة الحامضية (pH)

اثبتت العديد من الدراسات ان كفاءة الامتزاز للمركبات المختلفة تتأثر بصورة كبيرة بطبيعة الوسط الذي تمتز فيه. ان تغير حامضية المحلول في عملية الامتزاز يؤثر على طبيعة المجاميع الفعالة الموجودة في تركيب كل من المادة الممتزة والسطح الماز. فمن المعروف انه السطوح المازة تحتوي على مواقع ذات شحنات موجبة وأخرى سالبة، وتغيير الدالة الحامضية للمحلول تؤثر في عملية التنافر والتجاذب مع هذه المواقع كما قد يؤثر في تأين المادة الممتزة، والذي قد ينعكس على زيادة عدد الايونات او الجزيئات الممتزة او نقصانها على السطح الماز.

6- زمن التماس: *Contact time*

زمن التماس او زمن الاتزان هو الزمن اللازم لعملية الامتزاز للوصول الى حالة الاتزان. حيث تزداد كفاءة الامتزاز مع زيادة الفترة الزمنية للتماس ما بين المادة الممتزة مع السطح الماز. حيث يكون الامتزاز في البداية سريعاً بسبب وجود كمية كبيرة من المواقع الفعالة الغير مشغولة على سطح المادة المازة ثم يبدأ بالتباطؤ الى ان نصل الى حالة الاتزان نتيجة لتناقص عدد المواقع الفعالة الحرة.