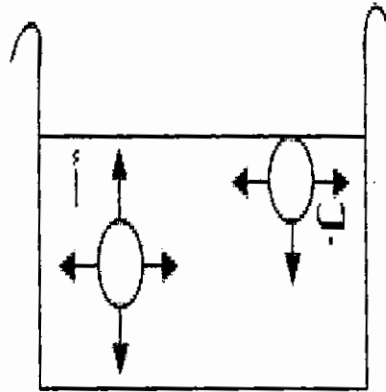


الفصل السادس الظواهر السطحية

مقدمة

- تتعرض الجزيئات في الطبقات الداخلية من المادة لجذب متساو وسطيا في جميع الاتجاهات تسببه الجزيئات المحيطة. أما جزيئات الطبقة السطحية، كما هو موضح في الشكل (6-1)، فتخضع لجذب غير متساو من قبل الطبقات الداخلي للمادة والوسط المتاخم للطبقة السطحية. فمثلا ترى على السطح الفاصل بين السائل والهواء أن جزيئات السائل الموجودة في الطبقة السطحية تخضع إلى جذب من قبل الجزيئات المجاورة والعائدة للطبقات الداخلية للسائل أكبر من جذب جزيئات الغاز لها. ولهذا فإن خواص الطبقات السطحية للمادة تختلف دائما بعض الشيء عن خواص الأجزاء الداخلية للمادة.



الشكل (6-1): جزيئان يتعرضان لقوي مختلفة (ظاهرة التوتر السطحي)

- وتؤثر الخواص السطحية على الخواص الأخرى للمادة، إذ يظهر هذا التأثير ضعيفا عندما يكون سطح المواد غير كبير نسبيا. ولكن كلما ازداد السطح من جراء ارتفاع درجة تشتت المواد (درجة التفتت) أو ازدياد مساميتها اشتد تأثير الخواص السطحية حيث يصبح كبيرا عندما تتمتع هذه المواد بسطح كبير.

التوتر السطحي

- تؤدي الخصائص المذكورة والعائدة إلى ظروف وجود جزيئات الطبقة السطحية إلى أن زيادة السطح تتطلب إنجاز شغل ما. لقد أطلق على مقدار هذا الشغل

المنسوب إلى 1 سم² من السطح اسم التوتر السطحي. ونرمز للتوتر السطحي بالرمز γ ، ويعبر عنه بالداين/سم أو بالأرج/سم².

- ومن المعروف أنه إذا وضعت كمية ما من سائل في وسط سائل آخر لايمتزج معه وله نفس الوزن النوعي (لتجنب التأثير المشوه لقوة الثقل) فإن السائل يأخذ شكل الكرة وذلك تحت تأثيره قوي التوتر السطحي، التي تسبب دوما نقصان السطح. وكلما قلت كمية السائل المأخوذة اشتد هذا الأثر ذلك لأنه عندما تصغر أبعاد الكرة يتناقص حجمها، وبالتالي كتلتها، بدرجة أكبر منها في السطح (يتناسب حجم الكرة مع الدرجة الثالثة لنصف القطر في حين يتناسب السطح مع الدرجة الثانية فقط). وتأخذ نقاط السائل الصغيرة جدا شكلا كرويا حتى في وسط الغاز (نقاط المطر أو الضباب مثلا).

- تعدّ خاصية التوتر السطحي من أهم الظواهر السطحية، والتي لها تطبيقات متعددة. فجميع السوائل تقاوم تمدد سطوحها، فالقطرة الصغيرة من سائل تميل إلى التشكل بالشكل الكروي؛ لأن نسبة مساحة السطح إلى الحجم في الكرة أقل منها في أي شكل هندسي آخر.

- وفي بعض الحالات تكون مقاومة التمدد كبيرة، لدرجة أن أشياء كثيفة لا تستطيع اختراق السائل، ولكنها تطفو على سطحه. فمن الممكن أن تطفو إبرة صلب نظيفة على سطح الماء النقي، إذا وضعت بعناية على السطح.
- ويمكن تفسير مقاومة سطح السائل للتمدد بأنها ناتجة عن أن الجزيئات الموجودة عند السطح تتعرض لقوى غير متماثلة بين الجزيئات، بخلاف الجزيئات الموجودة في الداخل.

- وعلى هذا الأساس يمكن التعبير عن التوتر السطحي كقوة على وحدة الطول أو كالطاقة على وحدة السطح.
- والتوتر السطحي لايمثل الطاقة الكلية للسطح وإنما يساوي الشغل المفيد الأعظم الذي يصرف على تشكيل وحدة السطح، أي أنه الجهد الأيسوباري النوعي (على 1 سم²) للسطح.

- إن التوتر السطحي ليس واحدا لمختلف السوائل، وذلك لأنه يتعلق بحجمها الجزيئي وقطبية الجزيئات وقدرتها على تشكيل رابطة إيدروجينية فيما بينها.

- وينبغي لفت النظر إلى أن التوتر السطحي للماء أكبر من التوتر السطحي للسوائل العادية الأخرى، في حين أنه أقل من التوتر السطحي للأملاح والفلزات المصهورة (أنظر مثلا: التوتر السطحي للزئبق).

- وهناك طرق مختلفة لقياس التوتر السطحي، وهي: الطريقة المعتمدة على تعيين ارتفاع السائل في أنبوب شعري، والطريقة المعتمدة على تعيين وزن قطرات السائل عند انصبابها البطيء من طرف أنبوب شعري رأسي *stalagmometer* ، والطريقة المعتمدة على تعيين الضغط الأعظم لفقاعات الغاز أثناء مرورها عبر السائل، وغيرها من الطرق الأخرى.

- وعلى سطوح الفصل سواء بين الأجسام الصلبة والغاز أو بين الأجسام الصلبة والسائل تكون بلا شك حالة الجزيئات أو الذرات أو الأيونات كحالاتها على السطح الفاصل بين السائل والبخار إلا أنه لم تكتشف بعد طرق لقياس التوتر السطحي مباشرة أو لقياس الطاقة الكلية لسطح الأجسام الصلبة.

- وفي بعض الحالات يمكن تقدير هذه القيم تقريبا استنادا إلى المعطيات غير المباشرة (حسب تغير كل من نقطة الانصهار أو الذوبانية أو ضغط البخار المشبع أو غيرها). وهذه الطرق ليست دقيقة جدا كما أن نتائجها لا تتفق جيدا مع بعضها البعض.

- عند ارتفاع درجة الحرارة تتمدد المادة وتضعف قوى التجاذب المتبادل بين الجزيئات الواقعة داخل المادة وعلى الطبقة السطحية. وعلى هذا ينخفض التوتر السطحي كلما ارتفعت درجة الحرارة. وفي الدرجات الأعلى من درجة الغليان العادية للسائل لا يقاس التوتر السطحي عند الضغط الجوي العادي وإنما يقاس عند ضغط البخار المشبع.

- وإذا مثلنا نتائج القياسات بأن نضع التوتر السطحي كدالة لدرجة الحرارة، فإن هذه العلاقة تظهر خطية لمعظم المواد حتى الدرجة الحرجة تقريبا التي يصبح عندها التوتر السطحي مساويا للصفر، نظرا لزوال الاختلاف بين السائل والبخار.

- واستنادا إلى قضية انخفاض التوتر السطحي انخفاضا خطيا بارتفاع درجة الحرارة، أثبت منديلييف (عام 1860) وجود درجة حرارة يصبح عندها التوتر السطحي مساويا للصفر. ففوق هذه الدرجة لا تستطيع المادة التواجد في الحالة السائلة.

- ولقد أطلق منديلييف على هذه الدرجة اسم درجة الغليان المطلق، وسميت فيما بعد بالدرجة الحرجة.

التوتر السطحي لسائل

- يعرف التوتر السطحي لسائل بأنه: "تلك القوى بالداين، التي تؤثر بزاوية عمودية على خط طولها [سم من سطح السائل]".

- ويعدّ التوتر السطحي مقياسًا لتلك القوى الواقعة على سطح السائل والمتجهة نحو داخل السائل؛ وهي تلك القوى التي يلزم التغلب عليها لكي يتمدد سطح السائل.

- وحدات التوتر السطحي هي Dyne/Cm (داين/ سم) في حالة تعريف التوتر السطحي بأنه القوة، أو هي (erg/Cm^2) (إرج / سم²) في حالة تعريف التوتر السطحي بأنه الشغل.

- يقل التوتر السطحي لسائل بزيادة درجة الحرارة، حيث إن قوى التجاذب الداخلية للجزيئات تقل؛ مما يؤدي إلى زيادة تحرر الجزيئات.

- يمكن تفسير ذلك، بأنه عند رفع درجة حرارة سائل ما، فإن الطاقة الحركية لجزيئات السائل تزداد؛ مما يجعلها قادرة على أن تتغلب على قوى التجاذب الواقعة بينها، حيث تبدأ في الابتعاد بعضها عن بعض، مما يؤدي إلى تمدد السائل.

- تعتمد القوى المؤثرة على جزيئات سطح السائل، والتي تجذب هذه الجزيئات إلى الداخل، على عدد جزيئات السائل في وحدة الحجم.

- ونظرًا لتمدد السائل بالحرارة، يقل عدد الجزيئات التي تشغل وحدة الحجم. وبذلك تقل قوى الجذب الناتجة من هذه الجزيئات، ويقل معها التوتر السطحي للسائل بارتفاع درجة الحرارة.

قوى التماسك والتلاصق، وعلاقتها بحدوث البلل

- عند وضع سائل على سطح صلب، فإنه توجد قوتان تؤثران على سلوك هذا السائل، وهما: قوى التماسك وقوى التلاصق.

قوى التماسك

- تعرف قوى التماسك بأنها: "تلك القوى التي تربط جزيئات السائل بعضها ببعض".

- وهي تعتمد على قوى التجاذب المتبادلة بين جزيئات المادة الواحدة.

- قوى التماسك هي المسؤولة عن المظهر المتماسك للمادة، بمعنى: إلى أى مدى تكون المادة متماسكة.

قوى التلاصق

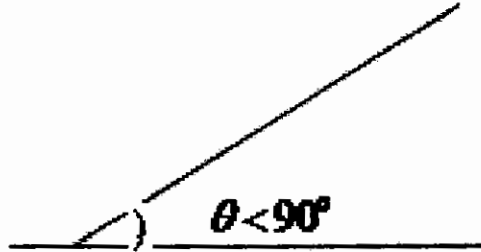
تعرف قوى التلاصق بأنها: "تلك القوى التي تربط جزيئات السائل بسطح الجسم الصلب".

- وهي تعتمد على التجاذب بين جزيئات مادة وجزيئات مادة أخرى.
- قوى التلاصق هي المسؤولة عن مدى التلاصق بين المادتين.

ظاهرة البلل

- فعندما تكون قوى التلاصق أكبر من قوى التماسك، فإن السائل ينتشر على سطح الصلب، كما هو موضح بالشكل (6-2) ، وتكون زاوية التماس (θ) بين السائل وسطح الصلب أقل من 90° درجة.

- والسوائل التي تعطى هذه الظاهرة تنتشر على السطح الداخلى لأنبوبة زجاجية شعرية، ويتبلل سطح الصلب.

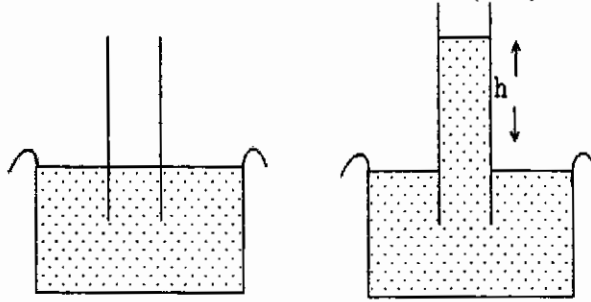


الشكل (6-2): زاوية التماس (θ) أقل من 90° (يحدث البلل).

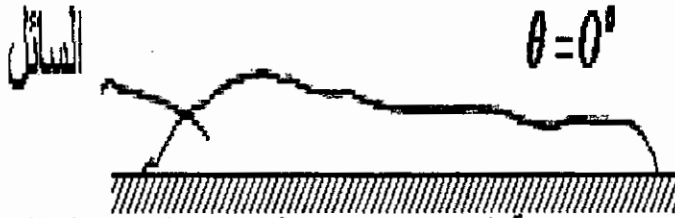
- فإذا غمست أنبوبة شعرية مفتوحة الطرفين فى السائل، حيث إن قوى الالتصاق أكبر من قوى التماسك، نلاحظ ارتفاع مستوى السائل داخل الأنبوبة الشعرية عنه خارجها (حيث h تمثل مقدار ارتفاع السائل داخل الأنبوبة الشعرية)، كما هو موضح بالشكل (6-3).

- تقل زاوية التماس بزيادة قوى التلاصق بين جزيئات السائل وسطح الصلب، أو بانخفاض قوى التماسك بين جزيئات السائل مع بعضها.

- فإذا كانت زاوية التماس (θ) بين السائل والسطح الصلب تساوى الصفر، فإنه يحدث البلل الكامل، وينتشر السائل انتشارًا تامًا على السطح الصلب، كما هو موضح في الشكل (6-4).

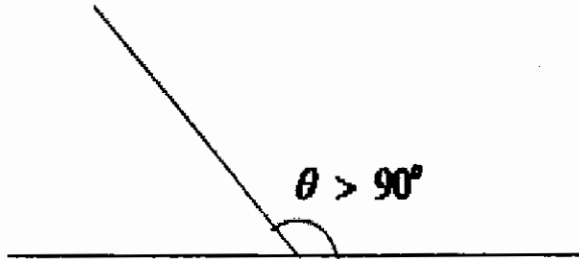


الشكل (6-3): ارتفاع السائل داخل الأنبوية الشعرية تحت تأثير قوى التوتر السطحي (حيث تكون قوى التلاصق أكبر من قوى التماسك).



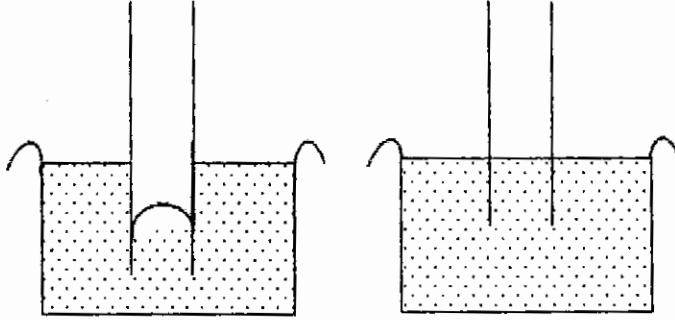
الشكل (6-4): زاوية التماس (θ) = صفر وحدث (حدوث بلل كامل).

- أما إذا كانت قوى التماسك أكبر من قوى التلاصق، فإن السائل لا ينتشر على سطح الصلب، كما هو موضح بالشكل (6-5)، وتكون زاوية التماس بين السائل وسطح الصلب أكبر من (90) درجة.



الشكل (6-5): زاوية التماس (θ) أكبر من (90) درجة (لا يحدث بلل).

- ويكون مستوى مثل هذا السائل في الأنبوبة الشعرية منخفضاً عن مستواه خارج الأنبوبة الشعرية، كما هو موضح بالشكل التالي، حيث (h) تمثل مقدار انخفاض ارتفاع السائل داخل الأنبوبة الشعرية. وفي هذه الحالة، فإن السوائل لا تبلل سطح الصلب (الشكل 6-6).



الشكل (6-6): رسم تخطيطي يوضح انخفاض السائل داخل الأنبوبة الشعرية تحت تأثير قوى التوتر السطحي؛ حيث لا يحدث بلل (قوى التماسك أكبر من قوى التلاصق).

التوتر السطحي في الحياة اليومية

- تقدم ظاهرة الشد السطحي تفسيراً لكثير من الظواهر الشائعة في حياتنا. فعلى سبيل المثال تأخذ قطرات السوائل أشكال شبه كروية بسبب ظاهرة الشد السطحي، وذلك لأن الكرة هي الشكل الهندسي ذو مساحة السطح الأقل.

- كما أن تباين مدى قوة قوى تماسك جزيئات السائل وقوى الالتصاق بالمادة المحيطة بالسائل يفسر لنا لماذا قد تبلل سائل معين بعض المواد في حين أنه لا تبلل مواد أخرى.

- فعلى سبيل المثال فإن الماء لا ينتشر على الأسطح النايلونية أو الأسطح المغطاة بالشمع وذلك لأن قوى تماسك جزيئات الماء مع بعضها البعض أكبر من قوى التلاصق الماء بالسطح المشمع، وبالتالي تتجمع قطرات الماء فوق ذلك السطح على شكل قطرات يمكن أن تسقط بسهولة دون أن تبلل السطح. وقد تم استغلال هذه الملاحظات في صناعة معاطف المطر والمظلات.

- وتقدم ظاهرة التوتر السطحي تفسيراً لإمكانية عمل فقاعات الصابون بينما لا يمكن القيام بعمل فقاعات باستخدام الماء النقي وحده، وذلك لأن الماء النقي لديه قوى توتر سطحي كبيرة، ولكن بإضافة منشطات السطوح (كالصابون) إليه تقل تلك القوى بأكثر من عشر أضعاف، وبذلك يصبح من الممكن عمل فقاعات ذات سطوح كبيرة بكتلة قليلة من السائل.

- كما أن إضافة الصابون إلى الماء تجعله منظفاً ممتازاً عبر تقليل توتره السطحي، وبالتالي تجعله قادراً على تبليل والإحاطة بالأوساخ لتسهيل إزالتها. ويمكنك التحقق من ذلك باستخدام بعض الصابون حتى تتمكن من مزج الماء بالزيت مثلاً. حيث يعمل الصابون في هذه الحالة على تقليل التوتر السطحي مما يتيح إمكانية عمل قطرات ضئيلة الحجم من الزيت داخل مقدار من الماء أو العكس. بينما لو لم يكن الصابون موجوداً لما امتزج السائلان، وذلك لأن قوى التوتر السطحي لدى كل من السائلين أكبر من قوى تماسك أحدهما مع الآخر.

- كل هذه الأمور تظهر الأهمية البالغة لظاهرة الشد أو التوتر السطحي.

- ومن الملاحظات الأخرى التي تفسرها ظاهرة التوتر السطحي هو تكوين بعض السوائل لسطح محدب أو سطح مقعر عند وضعها في وعاء أنبوبي. وذلك يعود لتباين قوة التوتر السطحي وقوة التصاق جزيئات السائل بالوعاء المحيط.

- وكما ذكرنا، تربط بين جزيئات المادة المتجانسة قوى تسمى قوى الجذب الجزيئية (قوى التماسك) تعمل على تماسك جزيئات هذه المادة بعضها ببعض، إن قيمة هذه القوى في السوائل تكون أقل مما عليه في الأجسام الصلبة. وهذا ما يفسر تغير شكل السائل بتغير الإناء الموجود فيه.

- وبالإضافة إلى تلك القوى يوجد قوى تؤثر بين جزيئات السائل وجزيئات الأوساط الأخرى التي تلامسها سواء أكانت حالة تلك الأوساط صلبة أو سائلة أو غازية تدعى هذه القوى ب (قوى التلاصق).

ثرموديناميكا الظواهر السطحية في الجمل الوحيدة المكون

- عند إيجاد العلاقات الثرموديناميكية المختلفة لم تأخذ بعين الاعتبار الخصائص، التي تنجم عن الظواهر السطحية. وهذا أمر مسموح به بالنسبة إلى المواد ذات البنية المتراسة، في حين ينبغي إدخال تعديلات موافقة بالنسبة إلى المواد التي تتمتع بسطح أكبر.

- يرمز التوتر السطحي γ إلى الشغل الأعظم اللازم لتشكيل وحدة السطح (1 سم² عادة) ، وهو يساوي تغير طاقة جيبس في هذه العملية. فعند تشكيل سطح مساحته Δs يكون لدينا:

$$\Delta G = \gamma \Delta s \quad (1-6)$$

- وهنا تعبر γ عن عامل الشدة في حين يرمز مقدار السطح إلى عامل الامتداد.

- وطالما أن التوتر السطحي ينخفض بارتفاع درجة الحرارة ($d\sigma/dT < 0$) لذا، فإن تشكيل سطح جديد يرافقه ازدياد في الأنتروبيا. ويصحب تشكيل السطح امتصاص حرارة من الوسط المحيط، كما ينجم عنه تبريد للجلمة إذا لم تعوض من الخارج الكمية الضرورية من الحرارة.

- وتبلغ قيمة ΔH في حالة النواتج العالية التشتت عدة كيلو سعر للمول الواحد، وكثيرا ما يساء تقديرها.

- ونرى مثلا أن حرارة تشكل بروميد الفضة في الحالة البلورية الضخمة أكبر منها في الحالة العالية التشتت بمقدار 3.4 كيلو سعر/مول. وقد تؤثر هذه الحالة تأثيرا شديدا على وضع التوازن في جميع العمليات التي تشترك فيها هذه المادة كما تؤثر أيضا على خواصه الأخرى.

- إن شرط السير التلقائي للعمليات، التي تجري عند درجة حرارة وضغط ثابتين هو $dG < 0$. إذن نجد من أجل العمليات المدروسة أن $ds < 0$ ، أي أنه عند ثبات القيمة γ لن تجري تلقائيا سوى العمليات، التي يرافقها انخفاض السطح s . أما شرط التوازن عندئذ، فهو القيمة الأدنى لـ s أي $\gamma > d^2s$ و $ds = 0$.

تأثير التوتر السطحي للأجسام الصلبة على العديد من خواصها

- إن قوى التجاذب المتبادل بين الجسيمات في البلورات ليست واحدة في كل الاتجاهات. وعلى هذا فإن التوتر السطحي لمختلف وجوه البلورة يمكن أن يكون $\Sigma(\gamma_s)$ غير متساو. وينتج من ذلك أن الجهد الايسوباري لسطح البلورة كله أكثر الأشكال ثباتا (مبدأ جيبس-كوري).

- وبما أن الجهد الايسوباري للمادة يزداد عندما يكبر سطحها، لذا فإنه عند ارتفاع درجة تشتت (درجة تفتت) المادة أو ازدياد مساميتها تزداد قدرتها على الانفصال من الطور الذي توجد فيه، في أي عملية، أي يزداد كل من ضغط البخار المشبع، والذوبانية، والفاعلية الكيميائية، وما شابه ذلك.

تأثير تغير قيمة السطح على التوازنات الكيميائية

- إن ارتفاع الجهد الايسوباري الذي يسببه ازدياد سطح المواد قد يؤثر تأثيرا قويا على وضع التوازن في التفاعلات الكيميائية.

- ولكن هذه التأثيرات لاتظهر بدرجة قوية إلا عندما يكون السطح كبيرا جدا وخاصة عند المواد العالية التشتت أو الموجودة في حالة غير متبلورة.

- تجدر الإشارة إلى أن استخدام المادة في الحالة العالية التشتت (أو الحالة غير المتبلورة) يعتبر طريقة لرفع فاعليتها الكيميائية (التغلب على خمولها الكيميائي)، وخاصة من أجل المواد المقامة للصحف.

- وتطبق هذه الطريقة عمليا منذ زمن بعيد في عدد من العمليات، ولنتذكر مثلا استخدام غبار الزنك في التخليق العضوي، واستخدام مستحلبات هاليدات الفضة في عملية التصوير حيث تعين درجة تشتتها الحساسية الضوئية للمادة. وهناك ظواهر أخرى كظاهرة الاشتعال الذاتي للسناج تتعلق بدرجة التشتت العالية.

- وهكذا، فإن الازدياد الكبير للسطح - وهو تغير كمي - يكسب المادة خواص جديدة. ولم تكتشف أهمية هذه التأثيرات على العمليات الأخرى إلا في الآونة الأخيرة.

- يتطلب تشكيل السطح صرف شغل معين. ولهذا فإن تحضير المواد ذات السطح الكبير يتم في أغلب الأحيان من الحالة المفرطة الإشباع كثيرا من المحاليل أو الأبخرة المفرطة الإشباع أو من سائل مفرط البرودة أو بنتيجة استخدام كثافة كبيرة من التيار أثناء التحليل بالكهرباء، أي في ظروف بعيدة عن التوازن. وهذا يلعب دورا كبيرا أثناء تحضير الجمل الغروية.

- وعلاوة على ذلك فإن لهذا الأثر أهمية كبيرة عند تحضير المواد الحفازة الفعالة. وغالبا ما يلجأ إلى الاستقرار الاصطناعي بغية المحافظة على المواد في حالات ذات سطح كبير جدا.

ضغط البخار المشبع فوق القطرات الصغيرة جدا

- لنرمز بـ P_1 و P_2 إلى ضغطي البخار المشبع فوق قطرتين من السائل نصف قطر كل منهما على التوالي r_1 و r_2 . ونفرض للتبسيط أن قوانين الغازات المثالية تنطبق على هذين البخارين (وإلا لكان من الواجب استعمال الزوالية بدلا من الضغط).

- يمكن البرهان على أن هذه المقادير مرتبطة بالعلاقة التالية:

$$\ln p_2 = 2 \gamma M (1 - 1/r_1) R_1 R_2 d_1 RT P_1 \quad (2-6)$$

حيث M الوزن الجزيئي و d_1 كثافة السائل.

- وهكذا عندما يكون $r_1 < r_2$ ، فإن $p_1 < p_2$ وذلك لأن جميع المقادير الموجودة في الطرف الأيمن من العلاقة هي بحد ذاتها موجبة.

- إذا أخذنا عوضا عن القطرة الأولى سطحا مستويا، أي $r_1 = \infty$ ، فإننا نحصل بعد الرمز ، $P_{con} = P_2$ ، $P_{pI} = P_1$ إلى ضغطي البخار فوق السطح المحدب والسطح المستوي على ما يلي:

$$\ln \frac{P_{con}}{P_{pI}} = 2 \gamma M \quad (3-6)$$

$$D_1 R T r$$

تسمى هذه المساواة بعلاقة ف. طومسون (كلفين).

- إذن فضغط البخار المشبع فوق سطح مستو أقل دوما من ضغط البخار المشبع فوق سطح محدب، وبالتالي فإن الحالة ذات السطح المستوي هي الحالة الأكثر ثباتا. هذا وإن القطرات الصغيرة، باعتبارها ذات ضغط بخار أكبر، ستتحول تلقائيا وتدرجيا إلى قطرات أضخم (وإلى السطح المستوي للسائل).
- إن ضغط البخار فوق سائل ذي سطح مقعر ($r < 0$) أقل من ضغط البخار فوق سائل ذي سطح مستو. ويعبر كميًا عن تأثير انحناء السطح بعلاقة مشابهة تماما للعلاقة (2-6).

تأثير درجة التشتت على الذوبانية

- إن تعزيز القدرة على فصل مادة من طور معين عند ازدياد درجة التشتت يؤدي بالطبع إلى ارتفاع الذوبانية. ولهذا تتمتع البلورات الصغيرة بذوبانية أكبر من ذوبانية البلورات الضخمة. وعندما توجد البلورات المختلفة الأبعاد في تماس (في تفاعل) مع المحلول المشبع، فإن البلورات الضخمة ستتمو تلقائيا على حساب ذوبان البلورات الصغيرة.

- وهذا يظهر مثلا في ظاهرة تقادم (نضوج) الرواسب المعروفة والتي تحدث عندما التماس مع المحلول.
- فعلى سبيل المثال: نجد أن حاصل ذوبان أكسيد الألومنيوم (وهو في حالة مترسبة) يساوي عند الدرجة 18°م المقدار 6×10^{-13} في حين ينخفض بعد التقادم حتى 1.5×10^{-15} .

- ومع هذا فإن تغير الذوبانية لا يتم بشكل ملموس إلا عند الرواسب العالية التشتت.
- وإذا فرضنا أن التوتر السطحي لا يتعلق بأبعاد البلورات أمكن التعبير كميًا عن هذا التأثير بمعادلة مشابهة للمعادلة التي تربط ضغط البخار المشبع بانحناء السطح:

$$\ln C_1 = 2 \gamma s^{-1} d_{cryst} R T r_1 C \quad (4-6)$$

- حيث C_1 ذوبانية البلورات الصغيرة و C ذوبانية البلورات الضخمة و γ_s-1 التوتر السطحي على الحد الفاصل بين البلورة والمحلول و d_{cryst} كثافة البلورات و r_1 نصف قطر البلورة الصغيرة.

- وبالنظر إلى عدم تجانس الأقسام المختلفة، فإن هذه العلاقة تكون صالحة فقط من أجل الحسابات التقريبية، كما أن نتائج الأعمال المتعلقة بذلك تختلف فيما بينها إلى حد كبير.

الحالات شبه المستقرة (metastable state) ونشوء أطوار جديدة

- إن التغييرات، التي تطرأ على ضغط البخار المشبع والذوبانية وغيرها من الخواص والتي تتجم عن ازدياد السطح لا تكون ملموسة إلا عندما تكون أبعاد الجسيمات صغيرة جدا.

- فمن أجل قطرات الماء ذات نصف القطر 10^{-6} سم تقل درجة الغليان عند الضغط العادي عن درجة غليان السائل ذي السطح المستوي بمقدار 0.174° م.

- وقد يبدو أن هذه الآثار لا تستحق أي اهتمام، إلا أنها في الواقع تلعب دورا كبيرا في عمليات تشكيل أطوار جديدة خاصة وأنها هي التي تسبب الظواهر المختلفة لفرط الإشباع.

- إن حالات البخار المفرط الإشباع والسائل المفرط التسخين أو البرودة والمحلول المفرط الإشباع هي حالات شبه مستقرة. وترتبط إمكانية تواجد هذه الحالات بالصعوبات التي يواجهها نشوء مولدات الطور الجديد، ذلك لأن القياس الصغير جدا (في اللحظة الأولى) للأجزاء الظاهرة من الطور الجديد يرفع الكمونات الايسوثرمية للمادة ويجعل هذه الأجزاء أقل ثباتا. وترتبط بذلك أيضا إلى حد ما مسألة الحفاظ على الأطوار البلورية شبه المستقرة والحالة الزجاجية.

- لندرس على سبيل المثال: حالة بخار مفرط الإشباع، عندما لا يحتوي هذا البخار على أية جسيمات تستطيع القيام بدور مراكز التكتاث فإنه يمكن إيصال البخار إلى درجة فرط إشباع عالية بدون أن يحدث التكتاث وهذا يتحقق نظرا لأنه لو ظهرت قطرة صغيرة جدا من السائل في هذه الحالة، لتمتعت بضغط بخار مشبع أكبر من ضغط البخار المشبع فوق السطح المستوي.

- وعندما تكون درجة فرط إشباع البخار ضئيلة فإنه لن يكون مشبعا بالنسبة إلى هذه القطرة، ولن تنمو هذه الأخيرة فيه وإنما ستبخر. وعندما توجد في البخار جسيمات من الغبار، فإن هذه الجسيمات تقوم بدور مراكز التكتاث، وسيكتاث

البخار على سطوحها عند أقل درجة لفرط الإشباع. وتختلف هذه الدرجة حسب أبعاد وشكل ونوع هذه الجسيمات (يمكن أن تقوم الأيونات أيضا بدور مراكز التكاثف).

- وعندما لا توجد مراكز جاهزة لظهور طور جديد، فإن درجة فرط الإشباع قد تبلغ فيما كبيرة جدا. ففي الغيوم مثلا، يستطيع الماء البقاء في حالة سائلة حتى درجة حرارة أقل من الصفر بـ 20-40° م.

- وبصورة مماثلة، يتعسر غليان السائل عندما لا توجد فيه جسيمات تقوم بدور مراكز لتشكيل فقاعات البخار، فالسائل في هذه الحالات يمكن أن يتجاوز بسهولة حد التسخين. وتتكون فقاعات صغيرة جدا تلقائيا عندما يسخن السائل أكثر من اللازم. ويعود ذلك إلى أن ضغط البخار المشبع فوق السطح المحدب للفقاعات أقل منه فوق السطح المستوي.

- تؤثر هذه العوامل تأثيرا ممتلا على نشوء المحاليل المفرطة الإشباع والسوائل المفرطة البرودة. فإضافة (مولدات) الطور الجديد أو إدخال جسيمات أخرى تقوم بدور المراكز في عملية نشوء هذا الطور تسبب دوما انتقالا تلقائيا إلى الطور الثابت (تسكّر) العصير والمربي). ويتعين التشكل التلقائي لمراكز التبلور (ومراكز ظهور طور جديد بوجه عام) باحتمال ظهور تجمعات موافقة من الجزيئات أو الأيونات كما يرتبط بظواهر التراوح (fluctuation).

- وعندما يتشكل طور بلوري من المحلول تظهر مولداته غالبا في أول الأمر على شكل جسيمات غير متبلورة تنتقل بسرعة معينة إلى الحالة البلورية. وبما أن نمو السطح يؤثر على التوازنات الكيميائية أيضا لذا فإن ظواهر فرط الإشباع لا تظهر أثناء الانتقالات الطورية فحسب بل وتظهر في التفاعلات الكيميائية أيضا.

- إن العلاقات المدروسة أعلاه تلعب دورا في كثير من العمليات الهامة صناعيا نذكر منها عمليتي تسقية وتطبيع الفولاذ والفلزات الأخرى وظاهرة تجاوز الفلطية (overvoltage) على الالكترودات أثناء التحليل بالكهرباء، وعمليات تحميص أفلام التصوير وعمليات تماسك الأسمنت وغيرها. وتؤثر هذه العلاقات بنوع خاص على حركية العمليات، التي يتشكل فيها طور جديد، كما وتلعب دورا محسوسا في الحالات العكسية (أي أثناء اختفاء هذا الطور).

- إن اختلاف درجة فرط الإشباع يمكن أن يؤثر على اتجاه العملية وعلى نوع النواتج النهائية.

- وطالما أن الشكل البلوري الأكثر ثباتا يتمتع دائما بأصغر ذوبانية ممكنة فإنه عند ارتفاع تركيز المحلول تتحقق قبل كل شيء حالة الإشباع (ثم حالة فرط الإشباع) بالنسبة إلى هذا الشكل بالذات. وفي حال استمرار ارتفاع التركيز يمكن أن يبلغ المحلول حالة الإشباع (وفرط الإشباع) بالنسبة إلى الأشكال الأكثر فاعلية أيضا. ففي هذه الظروف يكون من الأسهل تشكل بلورات تحوي عيوباً مختلفة في بنيتها أو يصبح بالإمكان ظهور شكل من الأشكال شبه المستقرة أو قد تبدأ بالظهور مولدات طور جديد (أو أطوار جديدة).

- وفي الحالة الأخيرة عندما تظهر المادة في شكلين بلوريين، فإن الكمية الغالبة من هذا الشكل أو ذلك في الناتج النهائي تتعين بنسبة سرعتي العمليتين ولا تتعين بالثبات الترموديناميكي لهذين الشكلين.

الخواص السطحية للمحاليل

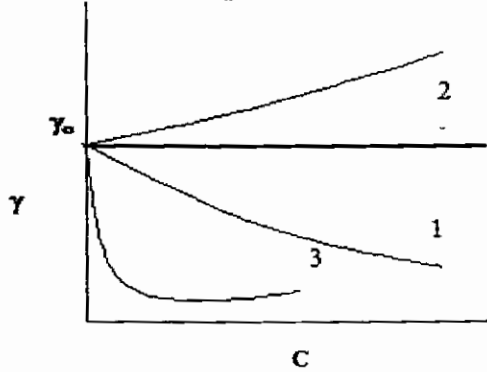
- تختلف الخواص السطحية للمحاليل عن الخواص السطحية للسوائل النقية في أن تركيب الطبقة السطحية مختلف إلى حد ما عن تركيب الطبقات الداخلية للمحلول.

- وقد يرتبط التوتر السطحي للمحلول ارتباطاً شديداً بتركيب الطبقة السطحية. فالعملية التي تجري تلقائياً هنا هي العملية التي تزداد بموجبها في الطبقة السطحية كمية ذلك المكون من مكونات المحلول الذي تؤدي إضافته إلى انخفاض التوتر السطحي وبالتالي انخفاض المكون الأيسوباري للجملة. وتقاوم هذه العملية عملية الانتشار الناجمة عن الحركة الحرارية للجزيئات والتي تساعد على تساوي التركيز في جميع أجزاء المحلول. ويتحقق التوازن بنتيجة هاتين العمليتين المتعاكستين.

- وعند التوازن، يزداد الاختلاف بين تركيب الطبقة السطحية وتركيب المحلول ككل كلما اختلف تأثير المكونات على التوتر السطحي. فالمكون الذي يخفض التوتر السطحي للمحلول هو في أغلب الأحيان ذلك المكون الذي يتمتع في الحالة النقية بتوتر سطحي أقل.

- وإلى جانب الحالة العادية المذكورة حول علاقة التوتر السطحي بالتركيب تعرف حالات أخرى تؤدي فيها التعقيدات المختلفة في بنية المحلول) تشكل مركبات من المكونات أو غير ذلك) إلى حدوث انحرافات مختلفة تمثل بالمنحنيات على الشكل (6-7).

- فإضافة المكون ذي التوتر السطحي الأكبر إلى المادة لن تسبب حدوث تغيرات كبيرة في التوتر حتى ولو كان تركيزه كبيرا. إلا أن إضافة المركبات، التي تتمتع في الحالة النقية بتوتر سطحي أقل تؤدي إلى حدوث انخفاض شديد في التوتر السطحي حتى ولو كانت تراكيزه صغيرة. ويعود ذلك إلى أن تركيز المادة، التي تخفض التوتر السطحي يزداد في الطبقة السطحية بالمقارنة مع تركيزها في حجم المحلول. هذا وتطلق تسمية الامتزاز (adsorption) على ظاهرة الاختلاف بين كمية المكون في الطبقة السطحية وكميته في الطبقات الداخلية.



الشكل (6-7): منحنيات التركيز C مع التوتر السطحي □ للمحاليل المائية

- وهناك نوعان من الأمتزاز، وهما: الأمتزاز الموجب والأمتزاز السالب. ففي الحالة الأولى تكون كمية المادة المذابة في الطبقة السطحية أعلى منها في الطبقات الداخلية للمحلول، بينما يكون الأمر عكس ذلك في حالة الأمتزاز السالب. ويطلق على المواد، التي تخفض كثيرا التوتر السطحي للمذيب اسم المواد الفعالة سطحيا (surface active). وتقاس الفاعلية السطحية عادة بالحد $(d\gamma/dc)T$. وعند ارتفاع درجة الحرارة تشد الحركة الحرارية للجزيئات وبالتالي ينخفض الأمتزاز.

- يعبر كميًا عن عملية الأمتزاز في الطبقة السطحية للمحلول بمعادلة جيبس التي استخرجها بطريقة ثرموديناميكية. فإذا رمزنا بالرمز c ، إلى تركيز المادة المذابة في المحلول وبالرمز G إلى كميتها الفائضة في الطبقة السطحية أمكن كتابة هذه المعادلة بالشكل التالي:

$$G = - c (d\gamma/dc) T RT \quad (5-6)$$

- حيث يمثل الحد $(d\gamma/dc)T$ تغير التوتر السطحي للمحلول بتغير التركيز c .

- وتماشيا مع ما ذكر أعلاه، تدل هذه المعادلة على أنه إذا انخفضت σ بارتفاع التركيز، أي $dy/dc < 0$ ، فإن $G > 0$. ويكون عندئذ تركيز المادة المذابة في الطبقة السطحية أقل منه في المحلول نفسه (امتزاز سالب).

- ولقد وضع "أ. جوخوفيتسكي" أسس النظرية الإحصائية للتوتر السطحي في المحاليل، يؤثر التوتر السطحي للسوائل سواء النقية منها أو المحاليل تأثيرا قويا على حجم القطرات لدى خروجها من فتحة ما ويؤثر أيضا على حجم فقاعات الغاز التي تمر عبر المحلول.

- ولهذا السبب يلعب التوتر السطحي دورا ملموسا أثناء غسل الغاز بالسائل أو عند إشباع الغاز بأبخرة السائل وفي غيرها من العمليات. وبالإضافة إلى ذلك يلعب التوتر السطحي للسائل وفي غيرها من العمليات. وبالإضافة إلى ذلك يلعب التوتر السطحي للسائل دورا هاما في العمليات التي تعتمد على الخواص الرغوية الخاصة، كما هو الحال مثلا في عمليات التعويم (flotation).

- إن عملية تشكل الرغوة مرتبطة بازدياد السطح، الأمر الذي يتطلب صرف شغل. ويسهل تحقيق هذه العملية كلما قل التوتر السطحي للسائل. فإضافة المواد الفعالة سطحيا يجب أن ترفع بوجه عام قدرة السائل على تشكيل الرغوة.
- والحقيقة، أنه هناك عوامل أخرى تساعد على تشكل رغوة ثابتة هي ارتفاع لزوجة السائل وانخفاض تطايريته والمتانة الميكانيكية للرغوة. ويتعلق العامل الأخير بظاهرة التوجيه السطحي للجزيئات.

- تتعرض الجزيئات الموجودة في الطبقة السطحية للسائل لتأثير غير متساو من جانب طبقات السائل الداخلية ومن قبل الطور المجاور. وقد يؤدي التوجيه القانوني للجزيئات اللامتماثلة إلى انخفاض التوتر السطحي.

- فمثلا، عندما تحتوي الجزيئات على مجموعات كربوكسيلية أو إيدروكسيلية شديدة القطبية ومرتبطة بشق إيدروكربوني كبير لاقطبي (الكحولات والأحماض الدهنية ذات الجزيئات الضخمة) فإنها تحاول أن تتوضع بانتظام على الحد الفاصل بين المذيب والوسط اللاقطبي (الهواء أو غاز آخر أو مذيب لاقطبي) وذلك في محاليل هذه المواد في مذيب قطبي كالماء مثلا. وعندئذ تكون نهاياتها القطبية متجهة نحو المذيب القطبي بينما تتجه النهايات اللاقطبية نحو الهواء. وتعرقل الحركة الحرارية للجزيئات توضع هذه الأخيرة بصورة منتظمة كليا.

- ولكن عندما يزداد تركيز الجزيئات في الطبقة السطحية صغرا كافيا، فإنه بإمكان هذه الجزيئات عندئذ أن تشكل على السطح طبقة أحادية الجزيء مؤلفة من جزيئات متجهة اتجاها صحيحا. ومن الطبيعي أن يضعف التوجيه كلما ارتفعت درجة الحرارة.

- يؤثر التوجيه السطحي تأثيرا ملموسا على العديد من خواص السطح، وخاصة أنه يرفع المتانة الميكانيكية للرغوة. وتطبق الظاهرة الأخيرة بشكل واسع في عمليات التعويم.

- يطلق اسم التعويم على طريقة تركيز وتجزئة الخامات بمعالجتها وهي في حالة مفتتة بالماء الذي تضاف إليه كمية قليلة من مواد خاصة. وتستند عملية التركيز إلى أن جسيمات الخامات (كبريتيدات الفلزات مثلا) هي جسيمات ايدروفوبية (hydrophobic) بينما تعتبر جسيمات الخصور (السليكات والكربونات) جسيمات ايدروفيلية (hydrophilic) تتبلل جيدا بالماء فتغوص فيه، في حين تتبلل جسيمات الخامات بشكل رديء. فإذا زيدنا الماء بتيار من الهواء، أو بطريقة أخرى، فإن جسيمات المادة الخام تعلق على سطح فقاعات الرغوة حيث تحملها إلى مروق خاص. وتستخدم في هذه العمليات على نطاق واسع إضافات مختلفة تؤثر على القدرة على تشكيل الرغوة، أو أنها تمتاز من قبل الجسيمات وتغير من قدرتها على التبلل.

- تحدث نفس الظواهر على السطح المتكون بين سائلين لا يمتزجان مع بعضهما أو يتمتعان بذوبانية متبادلة محدودة. ويكون عادة التوتر السطحي على السطح الفاصل بين سائلين أقل بكثير من التوتر السطحي على السطح الفاصل بين السائل والغاز. وهنا أيضا توجد قوى تحاول خفض الجهد الايسوباري إما عن طريق تصغير السطح أو خفض التوتر السطحي. وهذا يحدث بنتيجة امتزاز المكونات الموافقة في الطبقة السطحية. ويحصل ذلك أيضا في جملة مؤلفة من مكونين وعند إذابة مادة ثالثة فيها.

- ولهذه الظواهر جميعها أهمية كبرى في حالة التشتت الدقيق لسائل في آخر، خاصة في الجمل الغروية، وذلك بالنظر إلى ازدياد السطح ازديادا كبيرا.

الامتزاز على سطح الأجسام الصلبة

- تستطيع الأجسام الصلبة دوما أن تمتص على سطحها (تمتز) بهذه الدرجة أو تلك جزيئات أو ذرات أو أيونات من الوسط المحيط بها.

- ولقد كان "ت. لوفيتس" (1785 م) أول من اكتشف ودرس ظاهرة امتصاص الفحم للمواد المذابة من المحاليل. ويستخدم مبدئيا العديد من المحاكمات الواردة في البنود السابقة، وذلك من أجل فهم الظواهر، التي تحدث على السطح الفاصل بين الجسم الصلب والغاز، أو بين الجسم الصلب والسائل.

- فامتزاز الغاز أو المادة المذابة على سطح الجسم الصلب (الماز) هو عملية تجرى تلقائيا عندما يخفض الامتزاز الجهد الايسوباري للسطح. وبتعبير آخر، تمتز على سطح الماز المواد، التي تخفض توتره السطحي بالنسبة إلى الوسط المحيط.

- واستنادا إلى المعطيات التجريبية، يلاحظ في العديد من الجمل أن أفضلية الامتزاز على السطح الفاصل بين طورين تعود إلى تلك المواد، التي تحتل من حيث القطبية مكانا وسطا بين المواد المكونة لهذين الطورين. فالكحول مثلا يمتز جيدا على السطح الفاصل بين الماء والهواء، ولكن امتزازه ضعيف على سطح يفصل بين فلز وماء. وعلى العكس، تمتز أيونات الأملاح على الفلزات ولكنها لا تمتز على السطح الفاصل بين الماء والهواء.

- ومن الواضح أنه في حالة تساوي الظروف الأخرى بالنسبة إلى الجسم الماز والغاز الممتز، تزداد كمية المادة الممتزة كلما ازداد سطح الامتزاز. وعلى هذا، فإنه للحصول على أثر امتزازي كبير يجب أن يكون سطح الماز أكبر ما يمكن. فالمزازات الجيدة هي فقط المواد التي تملك سطحا كبيرا جدا. وهذا ما تتصف به المواد ذات البنية المسامية أو الأسفنجية والمواد الموجودة في حالة تفتيت دقيق (عالية التشتت).

- تحتل أنواع مختلفة من الفحم تحضر خصيصا لعملية الامتزاز، مثل: فحم الخشب، والفحم الدموي والفحم العظمي، المكان الأول بين المواد المازة المستخدمة عمليا. فهي تتمتع بمسامية عالية جدا وبالتالي فإن سطح المسامات فيها كبير جدا. إذ نرى مثلا أن السطح الداخلي للمسامات في جرام واحد من فحم جيد الامتزاز (الفحم المنشط) يبلغ 400 - 900 م².

- وبالإضافة إلى وجوب توفر مسامية عالية في المادة تلعب طبيعة المسامية، أي النسبة بين كمية المسامات ذات المقاطع المختلفة، دورا ملموسا في عملية الامتزاز. - ولقد وضع "م. ذوبينين" ومساعدوه طرقا لدراسة البنية الدقيقة لمسامات المواد المازة، كما وضخوا الدور الكبير الذي تلعبه هذه البنية في القدرة على الامتزاز في ظروف مختلفة.

- وإلى جانب أنواع الفحم المنشط تستخدم بعض المواد الأخرى؛ والتي غالبا ما تكون مسامية أو عالية التشفت كمواد مازة ولأغراض مختلفة أخرى، مثال ذلك: جل حامض السليسيك (السليكا جل) والألومينا والكاولين وبعض السليكات الألومنيومية.

ايسوثرم الامتزاز - التكاثف الشعري

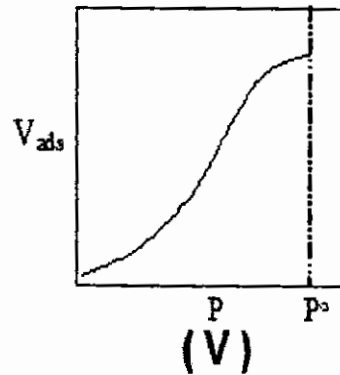
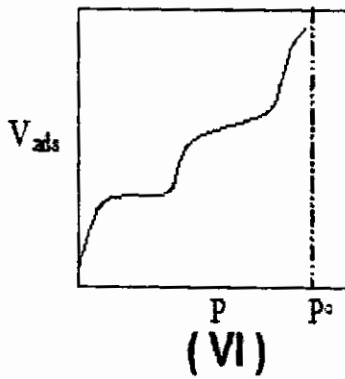
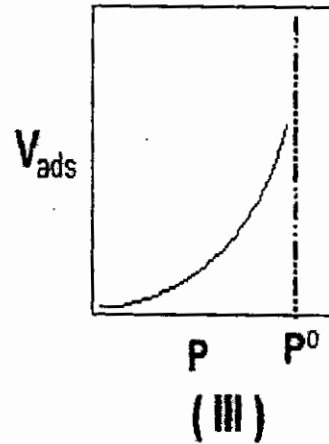
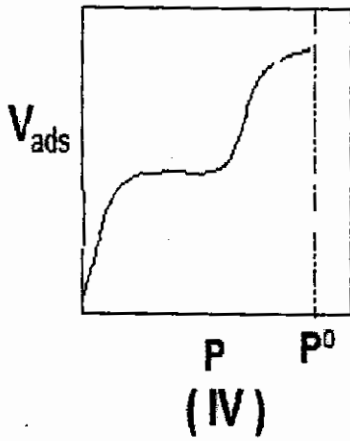
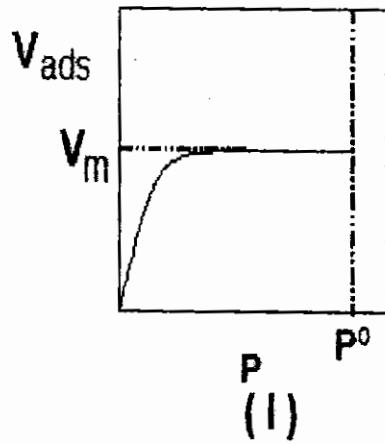
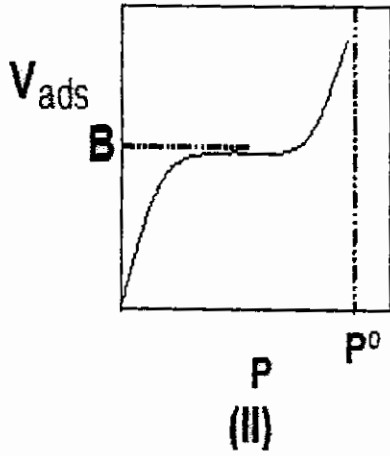
- تتعلق كمية الغاز أو المادة المذابة، التي تمتزها كمية معينة من الماز، بنوع الغاز أو المحلول وبظروف سير العملية وخاصة ضغط الغاز أو تركيز المادة المذابة ودرجة الحرارة. ويمكن تمثيل تأثير ضغط أو تركيز الغاز على الكمية الممتزة منه عند تساوي الظروف الأخرى بمنحنيات الشكل (8-6)، وتسمى هذه المنحنيات بايسوثرمات الامتزاز. وأكثرها نموذجية المنحنى العلوي على الشكل (8-6).

- تزداد كمية الغاز الممتزة، كقاعدة عامة، بارتفاع ضغطه. ولكن هذا التأثير ليس واحدا في جميع نقاط ايسوثرم الامتزاز. فهو يظهر بوضوح في مجال الضغوط المنخفضة (القسم I من الأيسوثرم) حيث تتناسب كمية الغاز الممتزة تناسباً طردياً مع ضغطه.

- وعندما يرتفع الضغط بعد ذلك تزداد كمية الغاز الممتزة أيضا ولكن بدرجة أقل منها في المرحلة الأولى (القسم II من الأيسوثرم) ثم يؤول المنحنى الممثل لهذه العلاقة إلى خط مستقيم مواز لمحور السينات (القسم III). وهذا يوافق الإشباع التدريجي لسطح الماز. وعندما يحصل الإشباع لن تؤثر عمليا الزيادة اللاحقة في الضغط أو التركيز على كمية الغاز الممتز.

- وفي الأنابيب الشعرية الضيقة، يكون سطح السائل، الذي يبيل جيدا جدران هذه الأنابيب، مقعرا دائما. ويكون ضغط البخار المشبع في هذه الحالة أقل من ضغط البخار المشبع فوق سطح المستوى. وبنتيجة ذلك فإن البخار الذي لم يبلغ بعد ضغط الإشباع بالنسبة إلى السطح المستوى يمكن أن يكون مشبعا، وحتى مفرط الإشباع، بالنسبة إلى الطور السائل الموجود في الأنابيب الشعرية الضيقة، حيث يتكاثف فيها ويملاها تدريجيا.

- وتسمى هذه العملية بالتكاثف الشعري. وعند الاقتراب من ضغط البخار المشبع P_{sat} ينحني بشدة ايسوثرم الامتزاز ثم يرتفع إلى الأعلى كما هو واضح على الشكل 132. ويتعلق وضع المنحنى بطبيعة مسامات المادة المازة.



الشكل (6-8): ايسوثرمات الامتزاز

- وتوجد في العديد من المواد الطبيعية والاصطناعية (التربة والأحجار الجيرية الرخوة والفحم وغيرها) جملة من الثقوب الشعرية والمسامات كبيرة جدا حيث يمكن أن تتكاثف فيها أبخرة الماء أو السوائل الأخرى التي لاتعتبر مشبعة بالنسبة إلى السطح المستوي .

- تستخدم للتعبير تحليليا عن ايسوثرم الامتزاز معادلات مختلفة أكثر انتشارا بوجه خاص معادلة فريندليخ التجريبية $a = k p^{1/n}$ حيث a كمية الغاز الممتزة، p ضغط الغاز عند بلوغ التوازن، k و n بارامتران تجريبيان ثابتان من أجل الماز والغاز عند درجة حرارة معينة.

- لاتعكس هذه المعادلة تلك الخصائص، التي أشرنا إليها أعلاه بالنسبة إلى مجالي الضغوط المنخفضة والعالية، ولكنها تتفق جيدا مع المعطيات التجريبية عند مجال واسع من الضغوط المتوسطة.

- تطبق هذه المعادلة عادة في الإحداثيات اللوغاريتمية نظرا لأنها بعد إجراء اللوغاريتم تأخذ الشكل التالي:

$$\log 10 a - \log 10 k + 1 \log 10 P n \quad (7-6)$$

أي أنها معادلة مستقيم في رسم بياني .
- يمكن بالاستناد إلى النظرية الجزيئية الحركية إيجاد معادلة أخرى لايسوثرم الامتزاز (معادلة لانجميور):

$$a = k b p / (1 + b p) \quad (8-6)$$

حيث k و b مقداران ثابتان يخصان هذا الأيسوثرم .
- تعكس هذه المعادلة جيدا خاصيتي الأيسوثرم المذكورتين أعلاه وذلك في مجالي الضغوط المنخفضة والعالية (ولكنها لاتعبر دائما بشكل جيد عن العلاقة في مجال الضغوط المتوسطة).

- والحقيقة، أنه عندما تكون قيمة p صغيرة جدا يصبح الحد $b p$ أصغر بكثير من الواحد ويمكن عندئذ إهماله في المقام دون أن يؤثر ذلك بشدة على دقة المعادلة، التي تأخذ في هذه الحالة الشكل $k b p = a$ ويعبر هذا الشكل عن تناسب طردي بين كمية الغاز الممتز وضغطه.

- وهذا ما يظهر في الحقيقة، كما أشرنا أعلاه، في مجال الضغوط الصغيرة جدا. على العكس، يصبح الحد $b p$ في مجال الضغوط العالية أكبر بكثير من الواحد حيث يمكن عندئذ إهمال الرقم 1 في المقام. وبالنتيجة تأخذ المعادلة الشكل التالي:

$$a = k$$

الذي يدل على أن كمية الغاز الممتز لا تتغير أثناء تغير الضغط. وهذا يوافق، بالفعل، أيسوثرم الامتزاز عندما يرتفع الضغط لدرجة كافية.
- ونرى في نفس الوقت أن الثابت K يرمز إلى تلك الكمية العظمى من الغاز التي تمتزها كمية معلومة من الماز عند ارتفاع الضغط لدرجة كافية.

الامتزاز من المحاليل

- إن أيسوثرمات امتزاز المواد المذابة من المحلول تشبه من حيث الشكل أيسوثرمات امتزاز الغاز، وتطبق عليها المعادلة (6-7) أيضا عندما يستبدل فيها ضغط الغاز p بتركيز المادة المذابة c في المحلول. إلا أن الامتزاز من المحاليل أعقد بكثير من الامتزاز الغازي. ويعود سبب ذلك على الأقل إلى أن امتزاز المادة المذابة على سطح الماز قد يرافقه امتزاز المذيب نفسه. ولهذا تكثر هنا الانحرافات المختلفة عن الشكل العادي للإيسوثرم.

علاقة الامتزاز بدرجة الحرارة ونوع الغاز

- إن علاقة الامتزاز الغازي بدرجة الحرارة ليست معقدة نسبيا. فبارتفاع درجة الحرارة تنخفض، كقاعدة عامة، كمية الغاز الممتز عند ضغط ثابت، في حين تزداد عند انخفاض درجة الحرارة.

- ومن هنا يمكن أن نستنتج استنادا إلى مبدأ انزياح التوازنات أن الامتزاز يرافقه انطلاق حرارة. وهذا ما تؤكد تماما المعطيات التجريبية المباشرة.

- أما العلاقة بين درجة الحرارة والامتزاز من المحاليل، فتختلف عن العلاقة السابقة. إذ غالبا ما يؤدي ارتفاع درجة الحرارة إلى اشتداد امتزاز المادة المذابة، كما أن العلاقة الحرارية هنا ليست كبيرة جدا عادة.

- وبخصوص علاقة الامتزاز بنوع الغاز يمكن أن نشير إلى قاعدة تقريبية تسري على مجال الامتزاز عندما تكون تراكيز الغاز عالية نسبيا. وتنص هذه القاعدة على أن الغازات، التي تتكاثف بسهولة متحولة إلى سائل، والتي تتمتع في الحالة المميعة بدرجة غليان أعلى، هي التي تمتز أكثر من غيرها عند تساوي الظروف الأخرى.

- وهناك علاقة قانونية شبيهة بهذه القاعدة تخص الامتزاز من المحاليل. وبمقارنة محاليل مواد مختلفة ذات تركيز واحد يمكن القول بأن المواد، التي تتمتع بذوبانية أقل في مذيب معين تمتز عادة أكثر من غيرها من المحلول.

طبيعة الظواهر الامتزازية.. التبادل الأيوني

- كان من نتيجة دراسة طبيعة العمليات الامتزازية تم التوصل إلى استنتاج مفاده أن التأثيرات المتبادلة الفيزيائية والكيميائية بين الماز والمادة الممتزة تلعب دورا في مختلف حالات الامتزاز.

- وهذا يظهر بشكل واضح أثناء امتزاز الغازات. عند امتصاص الدفعات الأولى من الغاز يظهر غالبا أثر القوى الكيميائية على السطح النقي للماز. فامتصاص الدفعات الأولى من الأوكسجين مثلا من قبل الفحم والعديد من الفلزات يرافقه تشكل مركبات له من أكثر ذرات سطح الماز فاعلية.

- ولفهم هذه العملية فهما صحيحا ينبغي الأخذ بعين الاعتبار أن ذرات الطبقة السطحية للماز لا توجد أبدا في ظروف متساوية. فسطح الجسم الصلب، وخاصة سطح الماز الجيد، ليس سطحا أملس، وإنما يحتوي على عدد كبير من الفجوات والنتوءات الدقيقة جدا.

- وتختلف درجة إشباع القوى التكافؤية للذرات الواقعة في مناطق مختلفة على لاسطح، وبالتالي فإن قدرتها على التفاعل مع ذرات وجزيئات الغاز المحيط ليست واحدة. هذا وأن أكثر أقسام السطح فاعلية هي التي تمتاز بنشاط جزيئات الغاز أو البخار علما بأن نوع الغاز وخواصه الكيميائية تلعب الدور الأول هنا، أي أن الامتزاز في هذه الحالة امتزاز نوعي.

- ويرافق الامتزاز عندئذ انطلاق كمية كبيرة من الحرارة تفوق كثيرا حرارة التكاثر وتوافق الآثار الحرارية للعمليات الكيميائية. ويسمى مثل هذا الامتزاز بالامتزاز الكيميائي.

- يمكن أن تتغير كثيرا خواص الغاز الممتص نفسه في عمليات كهذه. وحتى عندما لايشكل الغاز مركبات كيميائية ثابتة مع ذرات الماز فإن الجزيئات الممتزة يمكن أن تتشوه إلى حد ما وتتغير خواصها الكيميائية بعض الشيء، وذلك تحت تأثير أجزاء السطح الأكثر فاعلية. وتلعب مثل هذه الآثار، على ما يبدو، دورا محسوسا في كثير من الحالات، التي ترد أثناء الحفز الغازي اللامتجانس، ولقد تم التأكد من ذلك مباشرة عن طريق التجربة في العديد من التفاعلات.

- تدل الدراسة الميكانيكية الكمية لعملية تفاعل جزيء الغاز مع سطح البلورة على أن مثل هذا التفاعل قد يختلف سواء من حيث طبيعة الرابطة المتكونة ومثانتها أو من حيث تغير خواص الجزيء في الحالة الممتزة وذلك تبعا لنوع كل من الجزيء والشبكة البلورية.

- ومن الممكن أن تشترك في تشكيل الرابطة الكترونات أو تقوب (فراغات) من الشبكة البلورية. وتتشكل الرابطة ليس فقط على حساب التكافؤات الحرة الموجودة عند الذرات السطحية، وإنما تتكون أيضا على حساب التكافؤات، التي تظهر أثناء تفاعل الذرات السطحية مع جزيء الغاز.

- وفي الحالة الامتزازية الكيميائية يستطيع الجزيء أن يظهر من جديد في حالة مشبعة تكافؤيا أو أن يتحول إلى شق أو إلى شكل شقي أيوني. وفي كثير من الحالات قد تتغير حالة الجزيء وطبيعة الرابطة بينه وبين سطح البلورة وطاقة هذه الرابطة من خلال فترة وجوده في الحالات الامتزازية الكيميائية.

- فبالنسبة إلى المواد المازة شبه الموصلة يمكن أن يؤثر إدخال شرائب مانحة أو متقلبة للكترونات على طبيعة العمليات الامتزازية الكيميائية إذ يسبب تغيرا في نسبة المستويات الطاقية الخاصة بالكترونات البلورة. وتقوم بمثل هذا التأثير أيضا العيوب البنوية المختلفة الموجودة على السطح.

- تتضاءل شدة هذه التأثيرات أثناء امتصاص الدفعات التلاية من الغاز تحت ضغوط أعلى. وتكون السيطرة عندئذ للعوامل الفيزيائية. ففي الحالة الأخيرة يحدث امتزاز جزيئات الغاز نظرا لأن الذات السطحية أو أيونات المادة المازة تخلق في الطبقة السطحية مجال قوة يتم فيه تكاثف جزيئات الغاز المحيط بشكل أسهر بكثير منه في حال غياب هذا المجال.

- يتوقف الامتزاز الفيزيائي على المركبات الثلاثة للتجاذب بين الجزيئات وهي: التأثير المتبادل المشنت والتأثير المتبادل الموجه والتأثير المتبادل الحي.

- يلعب التأثيران المتبادلان الموجه والحثي دورا أساسيا في عملية الامتزاز الفيزيائي على سطح البلورات الأيونية ، بينما نرى أثناء الامتزاز على الفحم والمواد الأخرى المشابهة أن عملية الامتزاز تتعين بالتأثير المتبادل المشنت.

- وإذا أخذنا بعين الاعتبار أن شدة العلمية هنا أقل وعكوسيتها كاملة وأن الأثر الحراري أقل أيضا، أمكن التأكيد على أن الامتزاز في هذا المجال من الضغوط هو عملية فيزيائية صرفة.

- ففي هذه الحالة بالذات يتعين التباين في قدرة مختلف الغازات على الامتزاز باختلاف قدرتها على التكاثف، أما التأثيرات الأخرى المرتبطة بالخصائص الذاتية للغازات فتظهر عادة بشكل ضعيف.

- يمكن أن يحدث أثناء الامتزاز من المحاليل امتزاز الأيونات الموجودة في المحلول وذلك إلى جانب امتصاص الجزيئات المتعادلة. وتتجم عن ذلك بعض الظواهر الخاصة. فنرى مثلا أن المادة الصبغية القاعدية (من حيث خواصها الكيميائية) التي يكون فيها الأيون الملون مشحونا بشحنة موجبة تمتاز في الغالب على المازات السالبة كهربائيا (ذات الطابع الحمضي)، وبالعكس. وتسمى مثل هذه العمليات بالامتزاز القطبي، ويرافقها عادة تبادل بالأيونات (التبادل الأيوني) بين الماز والمحلل وتسمى هذه الظاهرة بالامتزاز التبادلي.

- وهكذا فإن أزرق الميثيلين (methylene blue) المادة الصبغية القاعدية (من حيث الخواص الكيميائية) يمتز على جل مشحون بشحنة سالبة وخاصة على حامض السليكون، ولكن ينتقل عندئذ إلى حامض السليسيك أيون المادة الصبغية المشحون بشحنة موجبة في حين يبقى الأيون السالب (أيون الكلور) في المحلول. ويتم تكافؤ شحنتي هذين الأيونين بحيث ينتقل من حامض السليسيك إلى المحلول أيون الصوديوم الذي يوجد دائما بكمية قليلة في جل حامض السليسيك وذلك أثناء تحضير هذا الأخير بالطرق العادية.

- وفي بعض الحالات تشترك في عمليات تبادل الأيونات ليس فقط طبقات الماز السطحية وإنما الأيونات الموجودة في طبقاته الداخلية أيضا. وهناك مثلا بعض الزيوليتات، التي تستبدل بسهولة نسبيا وبشكل عكوس أيونات الصوديوم الموجودة فيها بأيونات الكالسيوم في الأملاح الكالسيومية المذابة في الماء المحيط.

- وتطبق عمليا هذه الظاهرة في عمليات إزالة عسرة الماء (water softening) بواسطة مايسمى بـ "البرموتيت" (permutit)، وهو نوع من الألومينو سليكات يحضر اصطناعيا.

- وعلى أية حال، فإن هذه العمليات، التي لاتمس الطبقات السطحية فحسب بل والطبقات الداخلية للماز أيضا، لاتعتبر عمليات امتزازية.

- ازدادت في السنوات الأخيرة تشكيلة المواد المستخدمة في التبادل الأيوني (تسمى الآن بالأيونيتات). وتستطيع بعض الأيونيتات، التي تسمى بالكاثيونيتات (كأنواع الفحم المسلفنة والراتينجات المرافقة ذات التبادل الأيوني) استبدال الكاثيونات الموجودة في المحلول بأيونات الأيدروجين.

- أما الأيونيتات الأخرى والمسماة بالأنيونيتات (كنواتج تكاثف فنيولين ثنائي أمين مع الفورمالدهيد) مختلف الأنيونات بأيونات الأيدروكسيل. ويساعد استخدام هذين النوعين من الأيونيتات بصورة متوالية على نزع المعادن (demineralizing)

من الماء نزعا كاملا تقريبا دون اللجوء بغسلها بمحلول حامض، في حين تتجدد الأيونيات بمحاليل مادة قلوية أو بمحاليل الصودا.

- هذا وتستخدم الأيونيات أيضا في التحليل الكروماتوغرافي بغية فصل الأيونات القريبة من بعضها البعض.

التحليل الكروماتوغرافي

- أثبت "م. تسفيت" (1903م) أن العديد من المواد الصلبة المتباينة كثيرا في طبيعتها الكيميائية تظهر قدرة على الامتصاص الانتقائي والمتتابع من محاليل مختلف المواد المذابة، الأمر الذي يسمح بواسطتها تجزئة النواتج الطبيعية المعقدة، كالكلوروفيل وغيره، إلى أجزائها المركبة.

- ولقد أطلق على هذه الطريقة اسم التحليل الكروماتوغرافي الامتزازي نظرا لأنه عند تجزئة المواد الملونة عن طريق إمرار محاليلها خلال أنبوب يحوي الماز تتكون في هذا الأنبوب مناطق مختلفة الألوان.

- ولكن هذه الطريقة تستخدم تحت نفس التسمية من أجل فصل النواتج غير الملونة أيضا. وفي الوقت الحاضر تم وضع أساليب وطرق جديدة للتحليل الكروماتوغرافي.

- تستخدم كمادة مازة (مواد ماصة) هنا أكسيد اللومنيوم الفعال والسليكا جل وأنواع الفحم الفعال، كما بدأ في الأونة الأخيرة استخدام تشكيلة متنوعة من الأيونيات الطبيعية (الزيوليتات) والاصطناعية (الراتينجات ذات التبادل الأيوني).

- وبالإضافة إلى ذلك فقد بدأ على نطاق أوسع في عمليات معينة استخدام الماصات السائلة (الكروماتوغرافيا التوزعية) التي تدخل في حامل صلب موافق (كأن تدخل في الراتينجات ذات التبادل الأيوني عن طريق انتفاخ هذه الراتينجات في ماص سائل) وتضاف أحيانا إلى تركيب الماصات مواد تشكل مركبات مع بعض مكونات الجملة الخاضعة للتجزئة. ويعتبر هذا في أكثر الأحيان وسيلة فعالة لرفع قدرة الماصات على لتجزئة.

- وإلى جانب فصل وتجزئة مكونات الجمل السائلة (المحاليل)، يطبق التحليل الكروماتوغرافي بنجاح من أجل تجزئة وفصل مكونات الخلائط الغازية أيضا. ولقد أدى كل ذلك إلى اتساع كبير جدا في مجالات تطبيق الكروماتوغرافيا. وأصبحت الطرق الكروماتوغرافية لا تستخدم للأغراض التحليلية (كان هذا هو المجال الرئيسي لتطبيقها فترة طويلة) فحسب بل وفي المجالات التطبيقية أيضا

كفصل الأجزاء المركبة الهامة جداً من الخلائط المعقدة، وتنقية المواد الهامة تنقية دقيقة من الشوائب غير المرغوب فيها والموجودة في هذه المواد بكميات قليلة.

- إن الشيء المميز عند جميع طرق الكروماتوغرافيا المختلفة هو أن الخليط المدروس يمرر من خلال أنبوب (أو أنابيب) يحوي الماز (الماص) على شكل مادة صلبة حبيبية.

- هناك تشابه كبير في بعض النواحي بين هذه الطريقة وطرق تجزئة الخلائط المذكورة آنفا والتي تتم عن طريق تكرير التقطير والاستخلاص. وكما هو الأمر في تلك الحالات، فإن هذه الطريقة تعتمد من حيث الجوهر على تغير الفرق في كمية المكون في الطورين المتفاعلين- أي التغير من الكمية الصغرى (عند حدوث التوازن الأولى بين هذين الطورين) إلى الكمية الكبيرة (عند خروج الطورين من الجهاز). ويتحقق ذلك بفضل الشكل المناظر، الذي تجري بموجبه العملية حيث يتم في الدفعة الواحدة وعند تغير الظروف تدريجياً (أي تركيز المكون في هذه الحالة) انزياح التوازن وإعادة توزيع المكون.

- ومع هذا، فإن الطرق المذكورة تختلف فيما بينها اختلافا ملموسا. ففي الوقت الذي تجري فيه عادة طريقتا تكرير التقطير والاستخلاص على شكل طريقتين مستمرتين تنقل فيهما وجها لوجه تيارات المواد التفاعلية نرى أن الماص في الطريقة الكروماتوغرافية لا ينتقل في الأنبوب، أي أنه عوضاً عن مبدأ التيارات المتعكسة يستخدم هنا مبدأ الترشيح من خلال طبقة الماص الساكنة. ولهذا فإن هذه العملية تتطلب تجديد الماص بصورة دورية أي أنها ليست مستمرة وإنما هي عملية دورية.

- وعلى هذا الأساس ممكن الآن أن نطلق اسم الطريقة الكروماتوغرافية (الكروماتوغرافيا) على طريقة التجزئة، التي تتوزع فيها المكونات المراد فصلها بين طورين أحدهما عبارة عن الطبقة الثابتة من الماص الصلب، الذي يتمتع بسطح كبير، والآخر هو تيار المحلول السائل، أو الخليط الغازي، الذي يظهر وكأنه يترشح من خلال الطبقة الثابتة (وعلى أية حال تجري في الوقت الحاضر محاولات لوضع طرق مستمرة).

- يمكن تقسيم الطرق الكروماتوغرافية المختلفة إلى الأنواع الأربعة التالية، وذلك حسب الحالات التجمعية للماص والخليط المراد تجزئته:

- 1- الكروماتوغرافيا السائلة الامتزازية جسم صلب سائل
- 2- الكروماتوغرافيا الغازية الامتزازية جسم صلب خليط غازي

- 3- الكروماتوغرافيا السائلة التوزعية ماص سائل على سائل حامل صلب
4- الكروماتوغرافيا الغازية السائلة ماص سائل على خليط غازي حامل صلب

- تختلف عمليات التحليل الكروماتوغرافي اختلافا جوهريا في كيفية تحقيقها. وسندرس هذه العمليات عند تطبيقها في حالات الكروماتوغرافيا السائلة الامتزازية فقط (ولكن العمليات المذكورة قد تنطبق بهذا الشكل أو ذلك على أنواع أخرى من الكروماتوغرافيا).

- هناك ثلاث طرق رئيسية لعملية الكروماتوغرافيا السائلة الامتزازية هي: طريقة الإظهار، وطريقة الإزاحة، والطريقة الجبهية (تستعمل تسميات أخرى أيضا). وسندرس هذه الطرق في مثال بسيط وذلك عندما يتألف الخليط المراد تجزئته من مكونين فقط A و B حيث تمتاز المادة B بصورة أقوى من المادة A.

- تتلخص طريقة الإظهار (طريقة الغسل) في إدخال كمية صغيرة من الخليط السائل المراد تحليله إلى القسم العلوي من الأنبوب الذي يحوي الماز. وبعد ذلك يمرر خلال الأنبوب سائل (المظهر E) يمتاز بصورة أضعف من مكوني الخليط A و B فإنه يسحب منها تدريجيا هذين المكونين وعلى الأغلب المكون الأضعف قدرة على الامتزاز A. وبالنتيجة يتم توزيع المكونين A و B في مناطق مختلفة من الماز. وعند متابعة الغسل بواسطة المظهر تنتقل هذه المناطق إلى القسم السفلي من الأنبوب. وفي النهاية يسحب المكونان A و B من الأنبوب بواسطة سائل الغسل حيث بخرجان على دفعات يفصل بينها المظهر النقي.

- تختلف طريقة الإزاحة (الإظهار بالإزاحة) عن الطريقة السابقة في أن سائل الغسل المستعمل فيها هو مادة (المزيج D) تمتاز بدرجة أعظم من المكونين A و B علما بأن المكون A ينزاح بدرجة أكبر.

- ويتم خلال فترة من الزمن توزيع المكونين المبيين على الشكل 135 ب. وفي هذه الحالة توجد إلى جانب المناطق، التي تحوي كلا من المكونين A و B على حدة، منطقة متوسطة تحتوي على المكونين علما بأن الكمية النسبية للمكون A تتناقص من منطقة المكون A إلى منطقة المكون B. وعند الخروج من الأنبوب يمكن أن نحصل على قسم ما من كل مكون في حالة نقية، أما القسم الآخر، فيبقى في الخليط.

- تعتمد الطريقة الجبهية على أمرار الخليط الأصلي خلال الأنبوب. وبالنظر إلى أن امتزاز المكون A أقل من غيره، فإنه يتحقق في الأنبوب خلال فترة من الزمن

توزع المكونات. وعند متابعة إمرار الخليط يخرج من الأنبوب المكون A بحالة نقية ويستمر خروجه على هذا الشكل إلى أن يبدأ (تسلل) المكون B .

- وتسمح هذه الطريقة بالحصول في حالة نقية على كمية من المكون A الضعيف الامتزاز. لذا، تطبق أيضا في الأغراض التحضيرية بغية فصل بعض المواد الهامة (كالعناصر الأرضية النادرة والبروتينات وغيرها) بكميات قليلة.

- إن طبيعة التأثير المتبادل الذي تقوم عليه شالعمليات الكروماتوغرافية ليست واحدة في مختلف العمليات. وبهذا الصدد يمكن أن نستخلص من بين العمليات المختلفة الأنواع الأساسية الأربعة التالية:

1- الطريقة الكروماتوغرافية الامتزازية. تمت دراستها في الأمثلة المذكورة أعلاه. وتستخدم فيها كمادة مازة ماصات صلبة، مثل: الفحم الفعال والسليكا جل وأكسيد الألومنيوم الفعال.

2- الطريقة الكروماتوغرافية التوزعية تعتمد على استخدام ماص سائل (على حامل صلب) وعلى توزع المادة المراد فصلها بشكل مناسب بين الخليط الأصلي والماص السائل.

3- الطريقة لأكروماتوغرافية ذات التبادل الأيوني تستند إلى علمية التبادل الأيوني باستخدام مواد عضوية ولا عضوية طبيعية أو اصطناعية كمبادلات أيونية. وتقوم عملية التجزئة على التباين في ثوابت تبادل المكونات المراد فصلها.

4- الطريقة الكروماتوغرافية الترسيبية تتلخص في أن الماصات (على حامل) فيها عبارة عن مواد تشكل مع بعض مكونات الخليط الأصلي رواسب صعبة الذوبان. وتعتمد التجزئة هنا في أغلب الأحيان على لافرق في ذوبانية المركبات الناتجة.

- تطبق الطريقة الكروماتوغرافية على نطاق واسع في السنوات الأخيرة من أجل تجزئة كميات قليلة من الخلائط المعقدة إلى مكونات، ومن أجل فصل الأجزاء المركبة الضرورية من المحاليل المخففة جدا، وفي أغراض أخرى.

- ونذكر على وجه الخصوص أن النتائج القيمة للتحليل الكروماتوغرافي تظهر عند تجزئة الخلائط العضوية المعقدة (كالبروتينات وبيدروكربونات الأجزاء البترولية) وتجزئة الأيونات المتقاربة من حيث الخواص (كالفلزات الأرضية النادرة).

التطبيق العملي للامتزاز

- يطبق الامتزاز في مختلف المجالات. فقد أشرنا سابقا إلى أن عملية امتزاز المواد المتفاعلة بواسطة مادة حفازة صلبة تلعب الدور الرئيسي في الحفز اللامتجانس الذي يجري سواء في المحاليل أو في وسط غازي. وتستخدم المازات الصلبة بشكل واسع أيضا في مختلف عمليات تنقية الغازات أو المحاليل من الشوائب والأوساخ غير المرغوب فيها. ويدخل ضمن هذا المجال، بنوع خاص، استخدام الفحم المنشط في الأتعة ويدخل ضمن هذا المجال، بنوع خاص، استخدام الفحم المنشط في الأتعة الواقية من الغازات حيث تحقق ذلك بنتيجة أعمال "ن. زيلنسكي" وتم بفضلها إنقاذ حياة مئات الألوف من البشر.

- وينطبق ذلك أيضا على العديد من عمليات تنقية وتجفيف الغازات المختلفة في الظروف الصناعية وعمليات تصفية (clarification) وتنصيف (decolorization) المحاليل في صناعة كل من السكر والجلوكوز والمنتجات البترولية وبعض المستحضرات الصيدلانية وغيرها.

- تستخدم عملية الامتزاز أحيانا من أجل استخلاص ناتج هام ما يوجد على شكل شائبة في الغاز أو المحاليل كما هو الحال في عمليات استعادة (recuperation) المذيبات الطيارة إذ يمرر الهواء، الذي يحوي أبخرة المذيب الهام (كالبنزول والأسيتون وغيرها) خلال طبقة الفحم المنشط أو السليكا جل الذي يمتز هذه الأبخرة. وبالإمكان فصل المذيبات في حالة نقيه عن طريق تسخين الماز فيما بعد أو نفخه ببخار الماء.

- تلعب الظواهر الامتزازية دورا كبيرا في عمليات الصباغة أيضا. فعند صباغة الصوف يتم عادة أول الأمر امتزاز الصبغة ثم يتبعه تفاعل كيميائي في الطبقة الامتزازية.

- قد تتغير خواص الكثير من المواد الذرورية، وخاصة مواد البناء المناظرة، تغيرا ملموسا عندما تمتاز على سطحها مواد أخرى. وتعتمد على هذه الظاهرة مثلا عملية تصميد الأسمنت للماء (hydrophobization) عند معالجته بمحاليل أملاح الأحماض العضوية العالية الجزيئات وغيرها. وتمتاز التربة مواد مذابة مختلفة من المياه الطبيعية.

- ولقد وجد "ب. ريبندر" أن العمليات الامتزازية قد تؤدي إلى انخفاض مقانة بعض المواد (كالفلزات والصخور) مما يسمح بزيادة شدة عمليات معالجتها الميكانيكية. وبالنظر إلى أن أبعاد الجسيمات في الجمل الغروية صغيرة جدا فإن

هذه الجمل تتمتع بسطح فصل كبير لدرجة أن العمليات الامتزازية تجري فيها بصورة شديدة جدا.

الطبقات الرقيقة السطحية على الأجسام الصلبة

- يشتمل امتزاز الغازات على سطح الأجسام الصلبة على ظواهر الامتزاز الفيزيائي الصرف المشابه لعلميات التكاثف الفيزيائي للبخر وعلى ظواهر الامتزاز الكيميائي.

- سندرس الآن بايجاز الظاهرة، التي يمكن اعتبارها كنتيجة لتطور هذه العمليات الأخيرة.

- من المعروف منذ زمن بعيد أن بعض الفلزات كالألومنيوم والمغنسيوم والرصاص يتأكسد سطحها من جراء تفاعلها مع أكسجين الهواء في الظروف الجوية وتنتج طبقة رقيقة من الأكسيد، الذي يعزل بتراسه القوي طبقات الفلز الداخلية عن تماسها مع الهواء، وبذلك يحمي الفلز من الأكسدة اللاحقة.

- إن تشكل الطبقة الأكسيدية على السطح صفة عامة تتصف بها جميع الفلزات تقريبا بما فيها النحاس والنيكل والكروم وغيرها التي كان يعتقد لفترة طويلة أنها تصمد أمام هذه التأثيرات.

- ولكن تجدر الإشارة إلي أن ثخن الطبقات الرقيقة المتشكلة على هذه الفلزات أقل بعدة مرات من ثخن الطبقات التي ثبت وجودها سابقا. فهذه الطبقات عبارة عن طبقات أكثر رقة لتغير الشكل الخارجي لسطح الفلز ولا تشاهد بالعين المجردة. وهي تدل على أن ثخن الطبقة يزداد كثيرا بارتفاع درجة الحرارة.

- ولقد دلت دراسة عمليات تشكل هذه الطبقات على فلزات مختلفة على أن ثخن هذه الطبقات يتراوح تبعا للظروف الموجودة فيها من 10-15 °A إلى 200-400 °A. وابتداء من الثخن 200-400 °A تغير الطبقات للشكل الخارجي للفلز وتصبح عليه، عند ازدياد الثخن فيما بعد، اللون الخاص بالأكسيد نفسه.

- ومن الواضح أن هذه الطبقات لا تتألف من طبقة واحدة من جزيئات الأكسيد. وإنما تحتوي على طبقات مختلفة وأحيانا طبقات كثيرة منه. وتجدر الإشارة إلى أن خواص المواد في هذه الطبقة الرقيقة السطحية قد تختلف بهذه الدرجة أو تلك عن خواصها في الحالة الحرة.

- كان يفترض في أول الأمر أن نمو الطبقة الرقيقة يحدث دائما من جراء انتشار ذرات الأكسجين في عمق الفلز إلا أن الدراسة المعمقة لألية هذه العملية أثبتت

عدم صحة هذه الفرضية. فقد تبين أن نمو الطبقة الرقيقة في عدد من الجمل يتوقف على انتشار ذرات الفلز (أو أيونات الفلز بتعبير أصح) نحو السطح الخارجي للطبقة الرقيقة المتكونة.

- لا يتم تشكل الطبقات الرقيقة الأكسيدية تحت تأثير أكسجين الهواء فحسب بل ويحدث أيضا أثناء التأثير بمختلف المواد المؤكسدة في المحاليل وعن طريق الأكسدة بالتيار الكهربائي (الأكسدة الأنودية (anodic oxidation)).

- إن الطبقات الرقيقة، التي تتكون على سطح الفلزات ليست فقط طبقات أكسيدية. إذ نرى مثلا أنه عند تأثير الهالوجينات (الغازية أو المذابة في المذيبات العضوية) على الفضة يتغذى سطحها بطبقة رقيقة من هاليد الفضة المناظر، كما يتغذى الرصاص تحت تأثير حامض الكبريتيك بطبقة رقيقة من كبريتات الرصاص، التي لا تقبل الذوبان، وتحمي الفلز من التأثيرات اللاحقة. وأحيانا يحفظ الفلز عن طريق تغطية سطحه بطبقات رقيقة فوسفاتية وغيرها.

- وفي الختام سنتوقف عند ظاهرة هامة أخرى ألا وهي التأثير الذي يحدثه الجسم الصلب على طبقات السائل المجاورة له. كان يعتقد في السابق أن هذا التأثير يقتصر فقط على الطبقة الوحيدة الجزيء المجاورة للسطح. ولكن أبحاث ب. درياجين دحضت هذه الفكرة وبينت أن التأثير في الخواص يظهر في طبقات من السائل يبلغ ثخنها عشرات ومئات الجزيئات. ولقد اكتشف أثناء دراسة خواص هذه الطبقات أن طبقات السائل المجاورة إلى سطح الجسم الصلب تستطيع تغيير الخواص لى مسافة من السطح تبلغ 10^{-6} سم وحتى 10^{-5} سم.

- وتؤكد المعطيات التجريبية، التي تم الحصول عليها في ظروف مختلفة، أن طبقات السائل المجاورة إلى سطح الجسم الصلب قد تتمتع بخواص تختلف عن الخواص في الطبقات الأخرى، وبالتالي فقد تتمتع ببناء مختلف. وهذا يظهر بشكل أو بآخر في سوائل مختلفة. وسندرس من حالة الماء فقط نظرا لأن هذه الظاهرة مدروسة تجريبيا فيه بشكل جيد.

- إن العمليات المدروسة أنفا والمتعلقة بتفاعل جزيئات الماء مع الأيونات والذرات في الأيدرات البلورية تدل على أن هذه الجزيئات تستطيع بصورة مماثلة التفاعل مع الأيونات أو الذرات الموجودة في الطبقة السطحية من البلورة أو الزجاج. وقد يؤدي التفاعل إلى تشكيل رابطة مانحة- متقبلة متينة إلى حد ما ورابطة أيديروجينية أو رابطة أيونية ثنائية القطب علما بأنه من الممكن أن تحدث هنا إلى جانب الحالات العادية أشكال انتقالية للتفاعل وذلك عندما يصبح تقسيم المركبات حسب

طبيعة الرابطة شرطيا. إن مثل هذا التفاعل يربطه جزيء الماء مع سطح البلورة يؤدي إلى توجيه هذا الجزيء بالنسبة إلى السطح حيث يساعد بذلك على نشوء توضع منتظم للجزيئات بالنسبة إلى السطح.

- وبالإضافة لذلك، يستطيع التفاعل المذكور أن يحدث استقطابا إضافية في جزيئات الماء، الأمر الذي يرفع من قدرة هذه الجزيئات على ربط جزيئات الماء الأخرى الواقعة بعيدا عن السطح، حيث تزداد قطبية هذه الجزيئات ولكن بدرجة أقل. وهذا بدوره يقوي ارتباطها مع جزيئات الماء التالية ولكن بدرجة أقل أيضا.

- وبالنظر إلى انحراف اتجاه الروابط في الجزيئات المستقطبة إضافيا أثناء توضعها المنتظم تحت التأثير الموجه لسطح البلورة فإن أفضل البنى من حيث الطاقة هي تلك التي تختلف عن البنى الخاصة بالماء العادي والجليد العادي. وتدل على ذلك الكثافة الأعلى لبنية طبقات الماء المدروسة.

- تتمتع خصائص البناء الداخلي لطبقات الماء الرقيقة المجاورة إلى السطح الصلب وكذلك خواص الماء الموجود في الأنابيب الشعرية لادقيقة بأهمية كبيرة من أجل فهم خواص العديد من الجمل البيولوجية والمعادن الرقائنية والصخور الطبقيّة والمفتتة والجمل الغروية وغيرها.

- وهكذا، فقد لا يؤدي انخفاض درجة الحرارة حتى الدرجة صفر مئوية (وأقل من ذلك بقليل) إلى تحول ماء الطبقات الرقيقة إلى جليد عادي. ويعود السبب في ذلك من ناحية أولى إلى أن تفوق ثبات بنية الجليد على ثبات بنية الطبقة الرقيقة لا يتحقق في ظروف تأثير السطح عند الدرجة صفر مئوية، وإنما عند درجات حرارة أكثر انخفاضا.

- من ناحية ثانية فإن مثل هذا التغير في البنية يتطلب قطع الروابط الموجودة. هذا ولايجوز أثناء دراسة عمليات مماثلة لهذه العمليات أن نهمل طبيعتها الاسترخائية والهبوط الشديد لسرعة الاسترخاء (relaxation) كلما انخفضت درجة الحرارة.

- يزداد تعقيد هذه الصورة إضافيا في العمليات الطبيعية نظرا لأنه يشترك فيها عوضا عن الماء النقي H_2O ماء طبيعي يحوي مواد مذابة مختلفة من بينها الأملاح والألكتروليتات الأخرى.

أسئلة عامة متنوعة

- عرف التوتر السطحي؟
- ناقش مفهوم التوتر السطحي لسائل؟
- عرف قوى التماسك والتلاصق، ثم وضع علاقتهما بحدوث الببل؟
- تكلم عن مظاهر التوتر السطحي في الحياة اليومية؟
- أشرح ما المقصود ب "ثرموديناميكا الظواهر السطحية"؟
- ناقش تأثير التوتر السطحي للأجسام الصلبة؟
- وضع تأثير تغير قيمة السطح على التوازنات الكيميائية؟
- ناقش تأثير درجة التشنت على الذوبانية؟
- تكلم الحالات شبه المستقرة ونشوء أطوار جديدة؟
- أكتب ، باختصار، عن الخواص السطحية للمحاليل؟
- أشرح ما المقصود ب "الامتزاز على سطح الأجسام الصلبة" ؟
- اشرح ايسوثرم الامتزاز - التكاثف الشعري؟
- تكلم عن الامتزاز من المحاليل؟
- وضع علاقة الامتزاز بدرجة الحرارة ونوع الغاز؟
- ناقش طبيعة الظواهر الامتزازية.. والتبادل الأيوني؟
- تكلم التحليل الكروماتوغرافي؟
- أشرح التطبيق العملي للامتزاز؟