

## الفصل الرابع

### الامتزاز على الأسطح الحرة للسوائل

- الباراكور
- الحفز غير المتجانس
- حركات التحلات غير المتجانسة
- أولاً: حالة التغطيات السطحية الضئيلة (امتزاز ضعيف)
- ثانياً: حالة التغطيات السطحية المتوسطة (امتزاز متوسط)
- ثالثاً: حالة التغطيات السطحية الكبيرة (امتزاز قوى)
- الامتزاز على الأسطح الحرة للسوائل
- معادلة الامتزاز لجيبس
- تطبيقات معادلة جيبس للامتزاز
- امتزاز غاز (بخار) على سطح السائل وبدون إذابة للغازات
- تكوين أفلام لمواد لا تذوب
- امتزاز على سطح سائل لمادة تذوب فيه
- أسئلة ومسائل عامة

obeykandi.com

## الباراكور Parachor

يمكن الحصول على القيم العددية لبعض الخواص الفيزيائية للمواد النقية بجمع التسهامات من كل ذرة في الجزيء، وكذا التسهامات من الروابط بين الذرات. وبمقارنة القيم المحسوبة للخاصية الفيزيائية بتلك التي قيست عمليا، يمكن حسم نقاط الشك في تركيب الجزيء، ومن الصفات المستخدمة في هذا المجال الحجم الجزيئي. فعند مقارنة الحجم الجزيئية للسوائل عند نقاط غليانها، وجد كوب<sup>3</sup> أن الحجم الجزيئي هو خاصية تجمعية، ويمكن أن يساوى مجموع الحجم الذرية للذرات المكونة للجزيء. وأظهرت دراسة الحجم الجزيئية لمختلف السوائل أن الحجم الذرية هي خاصية تركيبية. واتضح هذه الحقيقة من أن المساهمة للحجم الكلي بواسطة ذرة الأكسجين يكون إما 7.8 أو 12.2 سم<sup>3</sup>، اعتمادا على كون ذرة الأكسجين مرتبطة برابطة أحادية أو ثنائية. ويمكن الحصول على نتائج أكثر دقة إذا قارنا الحجم الجزيئية، ليس عند درجات غليان السوائل، ولكن عند درجات حرارة، يكون الشد السطحي للسوائل متساويا عندها.

ولنأخذ في الاعتبار العلاقة التالية:

$$\therefore \frac{\gamma^{1/4}}{d_L - d_V} = C$$

والتي وجد أنها يمكن أن تنطبق على السوائل غير المتجمعة، وذلك في مدى كبير من درجات الحرارة، وتكون  $\gamma$  هي الشد السطحي، و  $d_L$  ،  $d_V$  هي كثافة السائل وكثافة بخاره، و  $C$  ثابت. وإذا ضرب طرفي المعادلة السابقة في  $M$  نحصل على:

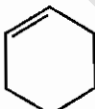
$$\therefore \frac{M\gamma^{1/4}}{d_L - d_V} = MC = P$$

والثابت  $P$  يطلق عليه الباراكور

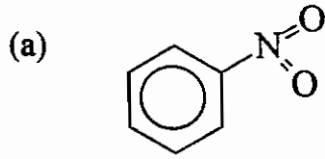
$$\therefore \frac{M}{d} \gamma^{1/4} = P$$

ويمكن تعريف الباراكور بأنه "الحجم الجزيئي للمادة، عندما تصل قيمة الشد السطحي إلى الوحدة". وعليه.. فإن مقارنة الباراكور للمواد المختلفة يساوى مقارنة الحجم المولارية لها عند تساوى التوتر السطحي لها، وبالتالي تساوى الجذب الجزيئى لهذه المواد، وهذا هو السبب فى تسمية هذا المعامل بالباراكور أى الحجم المقارنة. وبمقارنة الباراكورات المقاسة لمجموعة من المواد التى ترتبط بينها علاقة معينة، فإن الباراكورات المكافئة للذرات والروابط والتركيب الجزيئى يمكن معرفتها من النتائج المدونة فى الجدول التالى (1-4).

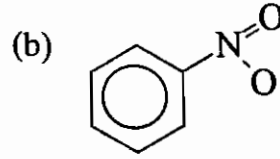
جدول (1-4): قيم الباراكور لبعض العناصر والمركبات والروابط.

| العنصر | القيمة | الرابعة  | القيمة |
|--------|--------|--|--------|
| C      | 4.8    | == (مزوجة)   | 23.2   |
| H      | 17.1   | === ثلاثية   | 46.6   |
| N      | 12.5   |  |        |
| O      | 20.0   |  |        |
| Cl     | 53.8   |  | 6.1    |
| P      | 39.2   |  |        |
| Br     | 68.0   | رابطة نصف قطبية  | -1.6   |
| I      | 90.0   |  |        |
| S      | 48.5   |  |        |

والباراكور للعنصر الواحد يشتمل على قيمته لذلك العنصر، عندما يكون مرتبطا بالعناصر الأخرى بروابط تساهمية أحادية، وتشتمل القيمة على هذه الروابط الأحادية. ويمكن تطبيق الباراكور على بعض المركبات التالية:

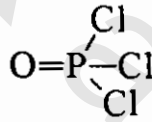
(1) فعند دراسة تركيب النيتروبنزين  $C_6H_5NO_2$ 

المحسوبة P = 288.9



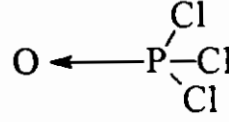
المحسوبة P = 264.1

وقد وجد أن قيمة P عمليا هي 264.5 وهو مايتفق مع المركب (b).

(2) التركيب الكيميائي لأوكسى كلوريد الفوسفور  $POCl_3$ 

(a)

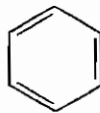
المحسوبة P = 243.8



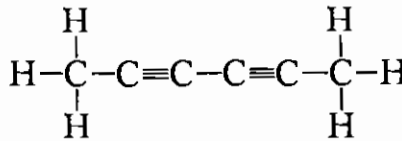
(b)

المحسوبة P = 217.5

وقد وجد عمليا أن P لهذا المركب = 217.6 وهو مايتفق مع المركب b، مما يؤكد التركيب الكيميائي، الذى تكون فيه الرابطة بين الفوسفور والأكسجين هي نصف قطبية.

(3) التركيب الكيميائي للبنزين  $C_6H_6$ 

(a)



(b)

بمقارنة القيم المحسوبة بتلك المقاسة عمليا، أكد أن تركيب البنزين هو (a)

حيث القيم العملية هي 206.3، وهو مايتفق مع التركيب (a).

### الحفز غير المتجانس Heterogeneous Catalysis

كثير من العمليات الكيميائية تحدث في وجود أسطح معينة ولا تسير مطلقاً أو تسير ببطء شديد جداً في حالة عدم وجود تلك الأسطح. ويقال على مثل هذه التفاعلات بأنها تبرز ظاهرة الحفز غير المتجانس وكثيراً، ما يكون السطح له تأثير عميق جداً إلى الحد الذي يجعلنا من الصعب علينا أن نتذكر أن هذا التأثير هو التعجيلي بالتفاعل للوصول إلى حالة الاتزان، ووجود مادة حفازة، سوف توفر تعجيلات مختلفة جداً للوصول التفاعلات المختلفة إلى حالاتها الاتزانية. والاستخدام الكامل لهذا التأثير الهام في التفاعلات الكيميائية يتطلب تفصيلاً للتفاعلات التي تحدث على سطح الحفاز.

والتأثيرات للحفزية السطحية الأكثر إثارة يجب أن تتسبب إلى تفاعلات النوعيات الممتزة امتزازاً كيميائياً. فالفعل الحفزي للامتزاز الفيزيائي هو رفع التركيزات الفعلية للمواد المتفاعلة والعمل كخزان حراري لمدّها بالطاقة الحرارية اللازمة. ومع ذلك فإن هذه العوامل لها أهمية ثانوية في حالة الحفز غير المتجانس. أما الامتزاز الكيميائي، من ناحية أخرى، فقد يؤدي إلى فسم عنيف للربط الكيميائي في جزيئ ممتز. ويشاهد بسهولة أن مثل هذه الجزيئات أو أجزاء منها قد يدخل في تفاعلات بأسلوب مختلف تماماً عن الأسلوب الذي تتفاعل به الجزيئات، في طور - غازي، غير المضطربة. وبالأسلوب الحركي تكون الجزيئات على السطح قادرة على أن تتفاعل من خلال حالة ذات طاقة تنشيط أقل من تفاعلات الجزيئات العادية.

ويتبع ذلك أنه يمكن فهم الحفز غير المتجانس بالتفصيل فقط عندما يتم فهم طبيعة النوعيات الممتزة. ويمكن حالياً إعطاء بعض خواص الحفز غير المتجانس فقط وصفاً جزئياً. ومع ذلك، فإنه في واقع الأمر، يكون أعظم مدخل لتفهم الحالة الممتزة من خلال دراسات التفاعلات التي تتعرض لها جزيئات هذه الحالة.

## حركات التحللات غير المتجانسة

لقد أدت دراسة حركية تفاعلات الطور الواحد إلى تفهم ملحوظ لتفاصيل ميكانيكيات التفاعل. وتؤدي دراسة مشابهة للتفاعلات الحفزية غير المتجانسة إلى إدراك أكثر وضوحاً على أن التأثير الحفزي يتضمن بصفة عامة تفاعلاً على السطح. وسوف يبرز دراسة بعض تفاعلات التحلل البسيطة نسبياً، والتي تكون حفزية غير متجانسة تلك الحقيقة.

وكثيراً ما يمكن تفسير حركية التحلل بفرض أن المعدل يكون متناسباً مع المواد المتفاعلة على السطح. ومتوافقاً مع هذا الفرض يكون من الملائم معالجة الأوضاع الثلاثة التي يمكن إدراكها بواسطة العلاقة بين ضغط الغاز والكمية الممتزة على السطح. وفي واقع الأمر توجد تنوعات أكثر من الحالات الثلاث المذكورة بالنسبة لاعتماد معدل التفاعل على ضغط المواد المتفاعلة ولكن لا يمكن دراسة جميع التعقيدات هنا.

## أولاً: حالة التغطيات السطحية الضئيلة (امتزاز ضعيف)

تكون كمية الغاز الممتزة، طبقاً لمعادلة لانجمير الايسومترية، متناسبة تقريباً مع ضغط الغاز.

ومن المتوقع أن يكون معدل تحلل الغاز، لو أن التحلل في الواقع تفاعل سطح، وبفرض عدم حدوث أي تعقيدات، متناسباً مع ضغط الغاز. لذلك يعطى، المعدل الذي يتفكك به الغاز:  $dn/dt \text{ mol s}^{-1}$

بالعلاقة:

$$-\frac{dn}{dt} = kP$$

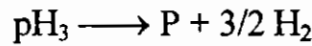
حيث  $k$  ثابت التناسب. وبالنسبة لنظام تحت حجم ثابت فإنه من الممكن التعويض عن الحد  $(dn)$  بالمقدار  $(V/RT)dP$  وبالتالي يصبح قانون معدل التفاعل:

$$-\frac{dP}{dt} = \frac{RT}{V} kP$$

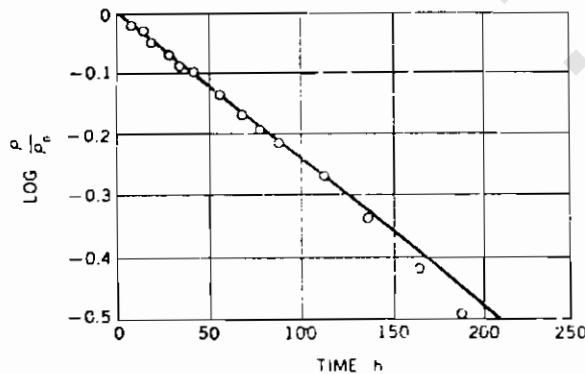
أو

$$\ln \frac{P_0}{P} = \frac{RTk}{V} t$$

حيث يكون ضغط الغاز الابتدائي هو  $P_0$  عند زمن  $t = 0$ .  
ويتفكك غاز الفوسفين على سطح الزجاج حسب المعادلة:



ويتضح من الرسم البياني المبين في الشكل (1-4) أن تفكك غاز الفوسفين يتبع قانون هذا المعدل المذكور، بالتالي يمكن أن نفترض أن التفاعل يسير بواسطة تفكك الجزيئات الممتزة. ويتأتى إثبات أن السطح متضمن في التفاعل بواسطة التعرف على تأثير زيادة المساحة السطحية على التفاعل. فمثلا يشاهد ثابت أكبر لمعدل التفاعل عند إضافة glass wool.



شكل (1-4): تحلل غاز الفوسفين على سطح الزجاج.



ثانياً: حالة التغطيات السطحية المتوسطة (امتزاز متوسط)

وتعبير من نوع ثان لمعدل تفكك غاز أو تحلل غاز والذي سوف نذكره هنا يحدث في حالة الامتزاز المتوسط والذي فيه تكون الكمية الممتزة طبقاً لأيسوثرم لانجمير متناسبة مع التعبير  $P/(a + P)$ ، وعندئذ يتبع التفكك تعبير المعدل التالي:

$$- \frac{dP}{dt} = \frac{RT}{V} \frac{kP}{a + P}$$

حيث  $k$  مقدار ثابت. وفصل المتغيرات يعطى:

$$- a \frac{dP}{dt} - dP = \frac{RTk}{V} dT$$

والتكامل بين النهايتين  $P_0$  عند زمن  $t_0$  و  $P$  عند زمن  $t$  يعطى بالعلاقة:

$$a \ln \frac{P_0}{P} + (P_0 - P) = \frac{RTk}{V} t$$

وأخيراً بالتحويل إلى لوغاريتم للأساس 10، وبإعادة ترتيب المعادلة:

$$\log \frac{P_0}{P} + \frac{P_0}{2.303a} \left( 1 - \frac{P_0}{P} \right) = \frac{RTk}{2.303aV} t$$

والنتائج العملية لتفكك غاز الاستبين على سطح أنتيمون:

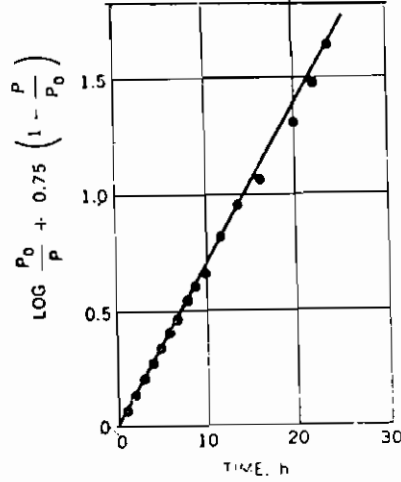


مطابقة لقانون هذا المعدل.

ومن الضروري أن نوضح أنه لبعض قيم  $P/2.303a$ ، يعطى الرسم البياني لمقدار الطرف الأيسر في المعادلة السابقة مقابل  $t$ ، يعطى خط مستقيم وكما هو مبين في الشكل (2-4) أمكن الحصول على مثل هذا الرسم البياني.

ثالثاً: حالة التغطيات السطحية الكبيرة (امتزاز قوى)

وأخيراً، بالنسبة لحالة امتزاز قوى للغاز تكون تغطية السطح أساسياً كاملة، وأن الكمية الممتزة أساسياً لا تعتمد على الضغط.



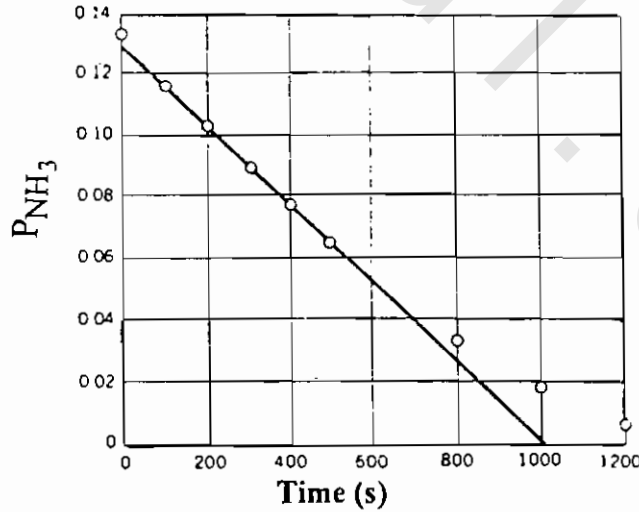
شكل (2-4): تحلل الاستيين على سطح الأنتيمون كدالة للزمن.

وعندئذ، من المتوقع أن يكون معدل التحلل لا يعتمد على P، ويمكن كتابة قانون معدل التحلل على الصورة:

$$-\frac{dP}{dt} = k$$

$$P = -kt + \text{const}$$

والنتائج العملية لتفكك النوشادر على سطح التنجستين موضحة بالرسم البياني المبين في الشكل (3-4)، ومنه يتضح مطابقة التفاعل لتلك العلاقة.



شكل (3-4): تحلل النوشادر على التنجستين عند درجة حرارة 856 درجة مئوية.

ومع ذلك، وحتى تحللات من النوع الذى استخدم فى هذه الأمثلة، ليس من الضروري أن تتبع قوانين المعدل البسيطة التفسير هذه، فقد يمتاز واحد أو أكثر من النواتج على الحفاز. وفى مثل هذه الأحوال فإن النواتج تثبط التفاعل بتنافسها مع المواد المتفاعلة من أجل سطح الحفاز. ويعطى مثلاً لهذا بواسطة تحلل النوشادر على سلك رفيع من البلاتين. ويؤدى استنتاج أيسوثرم لانجماير لامتزاز  $\text{NH}_3$  و  $\text{H}_2$  فى وقت واحد ليعطى علاقتى جزء السطح المغطى كما يلى:

$$\theta_{\text{NH}_3} = \frac{b_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3}}{1 + b_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3} + b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}$$

$$\theta_{\text{H}_2} = \frac{b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{1 + b_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3} + b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}$$

وبدراسات امتزاز الغازين كل على انفراد، يتضح أن درجة امتزاز الهيدروجين أكبر بكثير من درجة امتزاز النوشادر. ولذلك فإن:

$$b_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3} \ll b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}$$

وبالنسبة لضغوط الهيدروجين المدركة، وعلاوة على ذلك، فإن قيمة هذا الحد

$b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}$  ستكون أكبر من الواحد، وبالتالي يكون الجزء المغطى بالنوشادر هو:

$$\theta_{\text{NH}_3} = \frac{b_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3}}{b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}$$

وإذا اعتمد معدل التحلل على كمية النوشادر الموجودة على السطح فإن تعبير

المعدل تحت الحجم الثابت المتوقع هو:

$$-\frac{dP_{\text{NH}_3}}{dt} = k \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}}$$

وفى واقع الأمر ينطبق تعبير المعدل هذا على بيانات التحلل المشاهدة للنوشادر

على سلك البلاتين.

وهذا النوع من التثبيط يمثل سلوك "سم- حفاز" الهام. فامتزاز المادة الناتجة على مادة غريبة يمكن أن تتنافس على سطح المادة الحفازة وبذلك تثبط التفاعل. وتأثير كمية صغيرة من مثل هذا الامتزاز يمكن أن تكون كبيرة وتؤدي إلى إدراك أن تكون بعض المواد الحفازة لها مراكز فعالية قليلة والتي يحدث عندها التفاعلات، أو أن كمية صغيرة من المادة المازة يمكن أن تغير المحتوى الإلكتروني للحفاز ليتلف فعاليته. هذه المناقشة المختصرة عن حركيات التفاعلات الحفزية غير المتجانسة تدل على أن الدراسات المماثلة للدراسات المذكورة أعلاه يمكن أن تؤيد واقع أن مثل هذه التفاعلات تكون تفاعلات سطح، ومع ذلك يصير من الصعب أن تدرس طبيعة تفاعل سطح بواسطة قياسات حركية. وبالنسبة لتفاعل بأى تعقيد لا يمكن أن تستنتج تفاصيل عمليات الامتزاز وتفصيل تفاعل السطح من بيانات حركية فقط.

### الامتزاز على الأسطح الحرة للسوائل

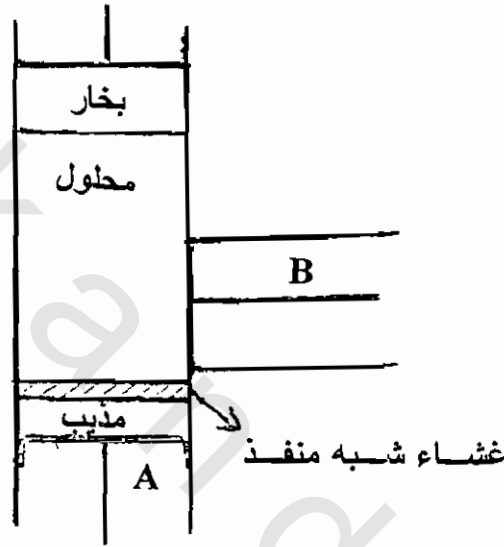
ترجع عملية الامتزاز على الأسطح الحرة للسوائل إلى وجود طاقة غير مترنة على أسطح الجزيئات ناتجة كمية معينة من الطاقة الحرة. وللوصول الطبيعي لتقليل مثل هذه الطاقة الحرة، فإن كل سطح لهذه الجزيئات يحاول أن يمتص مواد لتقليل هذه الطاقة الحرة مع توتر سطحى قليل عليه. وعلى العموم مدى مثل هذا الامتزاز يمكن تفسيره، وتوضيحه بواسطة معادلة الامتزاز لجيبس والتي نتناولها كما يلي:

### معادلة الامتزاز لجيبس Gibb's adsorption equation

أول من اشتق أو تناول العلاقة التي تربط التركيز الفائق للمذاب على الأسطح والتوتر السطحى للمذيب هو "جى ويلارد جيبس" 1878، ثم طومسون فى عام 1888. ويمكن اشتقاق هذه العلاقة بعدة طرق، وعلى العموم سوف نرد أيسر وصف كما يلي: نفترض تم فصل محلول من المذيب الخاص بواسطة أغشية شبه نفاذه، ثم حفظ فى إناء معلق حتى الوصول إلى الاتزان مع ضغط البخارى. كما هو مبين بالشكل (4-4) فلو رمزنا لمساحة السطح و"الحجم" والتوتر السطحى والضغط الأزموذى

للمحلول بالرموز  $(\pi, \gamma, v, S)$ . فلو أجرينا عملية دوره إنعكاسية لنظام عند درجة حرارة ثابتة  $T$  وهذه الدورة تسير في أربع خطوات كما هو موضح فيما يلي:

1- يسحب المكبس (B) للخارج بمسافة معينة، فإن مساحة السطح سوف تزداد بقيمة ولتكن  $dS$ ، مع ثبوت الحجم، أى سيظل ثابت مع هذا التغير فى مساحة السطح إذا حدث تمدد السطح عكس التوتر السطحي ويكون الشغل المبذول مساويا  $(-\gamma dS)$ .



شكل (4-4): يبين أنظمة الأغشية الشبه نفاذة

$$\text{The work done} = -\gamma dS$$

والضغط الأزموزى سيتغير إلى قيمة جديدة.

$$[\pi + (\partial\pi/dS)_\gamma ds]$$

2- وبمساعدة المكبس (A)، فإننا نسمح لزيادة حجم المحلول بقيمة قدرها  $dV$  مع ثبوت مساحة السطح وبذلك يكون الشغل المبذول بواسطة النظام هو:

$$\left[ \gamma + \left( \frac{d\gamma}{dV} \right)_S dV \right]$$

والتوتر السطحي سيتغير إلى قيمة جديدة

3- يدفع المكبس (B) مرة أخرى إلى مكانه الأصلي، وعليه فإن مساحة السطح ستقل بالقيمة  $ds$ . ويكون الشغل المبذول بواسطة النظام هو:

$$\left[ \gamma + \left( \frac{\partial \gamma}{\partial v} \right)_s \right] dS$$

وبفرض أن الضغط الأسموزي يعود إلى قيمته الأولى  $\pi$ .

4- وبمساعدة المكبس (A) فإن النظام سوف يعود مرة أخرى إلى الحالة الابتدائية، ولذا فإن الحجم سينقص بالمقدار  $dv$ . وعليه سيكون الشغل المبذول  $-\pi dV$ .

ولذلك نحصل في النهاية على محصلة صفر للشغل المبذول:

$$-\gamma dS \left[ \pi \left( \frac{\partial \pi}{\partial S} \right)_v dS \right] dV + \left[ \gamma \left( \frac{\partial \gamma}{\partial V} \right)_s dV \right] dS - \pi dV = 0$$

أو

$$\left( \frac{\partial \pi}{\partial S} \right)_v = - \left( \frac{\partial \gamma}{\partial V} \right)_s$$

أي أن التوتر السطحي ( $\gamma$ ) دالة للتركيز، والحجم  $0 \neq \left( \frac{\partial \gamma}{\partial V} \right)$  وأيضا

$\left( \frac{\partial \pi}{\partial S} \right)_v \neq 0$ . هذا الشرط يتضمن أن الضغط الأسموزي  $\pi$  للمحلول لابد أن يكون دالة

لمساحة السطح (S) الذي يتحقق فقط لو تغير تركيز المحلول مع زيادة مساحة السطح، لأن الضغط الأسموزي  $\pi$  دالة للتركيز (أو يعتمد على التركيز)، والمعادلة الأخيرة، تصور أن تركيز السطح للمحلول وتركيز الوسط للمحلول له غير متساويين.

نفترض (n) مول مذابة في حجم V والذي سطحه يحتفظ بكمية ( $\tau_2$ ) مول،

ويكون مجموع السطح الكلي سيحتفظ بكمية قدرها ( $\tau_s$ ) من المذاب، ولهذا يمكن تعيين التركيز الداخلي بالعلاقة الآتية:

$$C = \frac{n - \tau S}{V}$$

أو

$$\left(\frac{\partial C}{\partial V}\right)_S = -\frac{n - \tau_s}{V^2} = -\frac{C}{V}$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial S}\right)_V = -\frac{\tau}{V}$$

والضغط الاسموزى

$$\pi = CRT$$

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial C}\right)_S = RT$$

ومن المعادلة

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial V}\right)_S$$

يمكن كتابتها

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial C}\right)_V \left(\frac{\partial C}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial C}\right)_S \left(\frac{\partial C}{\partial S}\right)_S$$

أو

$$RT \left(-\frac{\tau}{V}\right)_V = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial C}\right)_S \left(-\frac{C}{V}\right)$$

أو

$$\tau = -\frac{C}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial C} = -\frac{1}{RT} \frac{\partial \gamma}{d \ln C}$$

والمعادلة الأخيرة تعرف بمعادلة جيبس للامتزاز وإنه من الواجب عند تطبيق المعادلة الأخيرة أن يظل السطح ثابت.

ولو حدث انخفاض فى التوتر السطحي للمذيب عند إضافة المذاب فإن القيمة  $(\partial \gamma / \partial c)$  تكون سالبة الإشارة ويكون  $(\tau)$  موجبة. ولهذا يحدث امتزاز موجب والعكس، لو حدث زيادة فى التوتر السطحي للمذيب عند إضافة المذاب، سوف يحدث امتزاز سالب أى تحرر Desorption.

### تطبيقات معادلة جيبس للامتزاز

امتزاز غاز (البخار) على سطح السائل وبدون إذابة للغاز

في هذه الحالة، يمكن تطبيق المعادلة التالية في حالة المحاليل المخففة فقط:

$$-\frac{1}{RT} = \frac{\partial \gamma}{d \ln C}$$

ولو أخذنا (a) النشاطية بدلا من التركيز، فإن المعادلة تأخذ الشكل.

$$\tau = -\frac{1}{RT} \frac{\partial \gamma}{d \ln a} = -\frac{P}{RT} \frac{\partial \gamma}{d \ln a}$$

وبالتالي تصبح صالحة لأي محلول.

وحيث أن:  $RT d \ln a = d \mu$ ، حيث  $(\mu)$  الجهد الكيميائي للمذيب والمعادلة

الأخيرة يمكن كتابتها.

$$-d \gamma = \tau d \mu$$

ولو افترضنا أن البخار يسلك مسلك الغاز المثالي مع ضغط جزئي

$d \mu = RT d \ln P$  فإن المعادلة الأخيرة  $-d \gamma = \tau d \mu$  تصبح:

$$\tau = -\frac{1}{RT} \frac{\partial \gamma}{d \ln p} = -\frac{P}{RT} \frac{d \gamma}{d p}$$

إذا وبمعرفة تغير التوتر السطحي ( $\gamma$ ) للسائل (ماء في هذه الحالة) مع الضغط

البخاري P للممتز على السائل، وبالتالي تستخدم معادلة جيبس لإيجاد مثل هذا الامتزاز

على السطح.

### تكوين أفلام لمواد لا تذوب

سائل لمادة B، لا يذوب في سائل آخر A، بمعنى حدوث انتشار للمركب

الأخير ليكون طبقة رقيقة والتي تشكل فيلم على سطح السائل B، مثل أفلام مكونة من

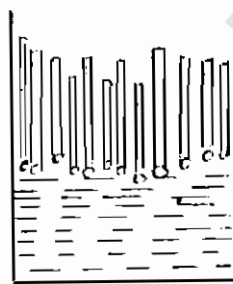
زيت الأحماض الدهنية على الماء والتي يمكن تحضيرها بواسطة حقنة دقيقة.



## امتزاز على سطح سائل لمادة تذوب فيه

مواد لها تأثير على سطح السائل بحيث تقلل التوتر السطحي وليكن الماء هو السائل، فإذابة مادة فيه تجعل التركيز عال على السطح، طبقاً لمعادلة جيبس لأن هذا يرجع إلى التفاعل الحادث بين المواد الحادثة الممتزة في الداخل تصبح أكبر عن التفاعل بين المواد الممتزة والمارة، وهذا ناتج عن أن المواد الممتزة تدفع للخارج إلى السطح.

ولهذا يؤثر التركيز العالي على طبقة السطح، فتقلل التوتر السطحي لأقصى درجة، حيث تجعل الجزيئات تأتي من الداخل إلى السطح حتى الوصول لدرجة نهائية عظمى من التشبع، مثل: جزيئات الأحماض الكربوكسيلية توجه نفسها تجاه سطح الماء باتجاه المجموعات الكربوكسيلية، بينما بقية المجموعات تكون عمودياً على سطح الماء. فعند تركيزات مخففة تعطى وكأنها مسطحة على سطح الماء وما إن يزيد تركيز الأحماض، فأنها تأخذ أشكالاً عمودية على الماء وكأنها خارجة من الماء، حيث أنها تعطى شكل فيلم، كما هو موضح بالشكل (4-5).



شكل (4-5): توجيه جزيئات الكربوكسيل على سطح الماء.

## أسئلة ومسائل عامة

- 1- عرف الباراكور، موضحاً أهميته في التأكد من التركيب الجزيئي للمركبات العضوية وغير العضوية.
- 2- وضح كيف يمكن اشتقاق معادلة "جيبس للامتزاز".
- 3- تكلم عن ظاهرة تكوين أفلام لمواد لاتنوب.
- 4- اكتب معادلة "جيبس" المستخدمة في حالة امتزاز غاز على سطح سائل (بدون إذابة الغاز).
- 5- اشرح تطبيقات معادلة "جيبس للامتزاز".
- 6- اذكر قانون معدل التفاعل (معادلة) في حالة التغطيات السطحية الضئيلة (امتزاز ضعيف).
- 7- اذكر قانون معدل التفاعل (معادلة) في حالة التغطيات السطحية المتوسطة (امتزاز متوسط).
- 8- اذكر قانون معدل التفاعل (معادلة) في حالة التغطيات السطحية الكبيرة (امتزاز قوى).