جامعة العربي بن مهيدي-أم البواقي

كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة

قسم علوم المادة

المادة: كيمياء السطوح والتحفيز

السنة الثالثة كيمياء أساسية

الأستاذ: حفصي السعيد

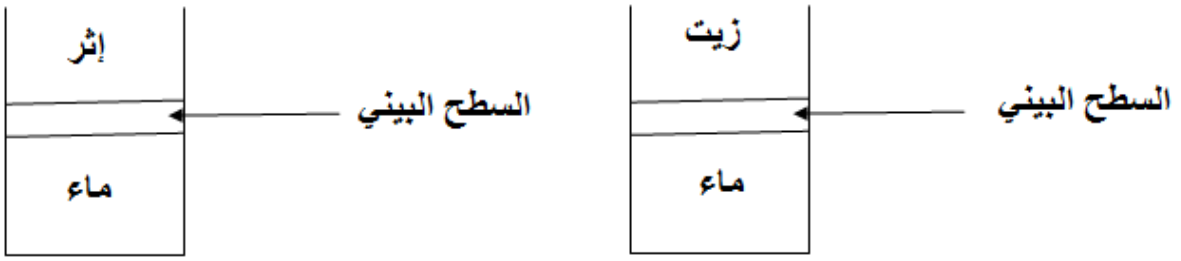
عنوان الدرس: متساوي درجة الحرارة لـ Gibbs

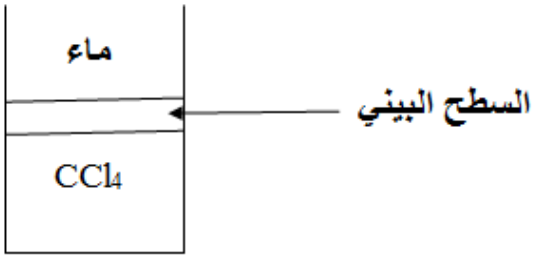
I. مقدمة

تربط معادلة الامتزاز لـ جيبس، كمية المادة الممتزة على شكل طبقة أحادية بتغير السطح البيني بدلالة التركيز.

II. السطحي البيني

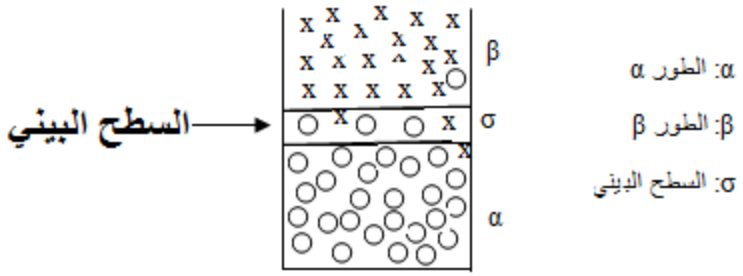
السطحي البيني هو المنطقة الواقعة بين طورين متجاورين، أي السطح الفاصل بينهما، والأمثلة التالية توضح ذلك:





تلعب الظواهر عند السطوح البينية أهمية كبيرة في مجالات عديدة، وبالخصوص في علم المنظفات.

III. الجانب الديناميكي الحراري للظواهر السطحية



طاقة جيبس للجملة : $G = G^{\alpha} + G^{\beta} + G^{\sigma}$

من جهة أخرى لدينا:

$$G = H - TS$$
$$dG = dH - TdS - SdT$$
$$H = U + PV$$
$$dH = dU + PdV + VdP$$
$$dU = \delta W + \delta q$$
$$dH = \delta W + \delta q + PdV + VdP$$
$$\delta q_{rev} = TdS$$
$$\delta W = \delta W_P + \delta W_{TS}$$

δW_P: الشغل الناتج عن فعل الضغط

δW_{TS}: الشغل الناتج عن الظاهرة السطحية

$$\delta W_P = -PdV$$
$$\delta W_{TS} = \gamma dA$$

A: مساحة السطح، dA: التغير في مساحة السطح

$$dG = \delta W + \delta q + PdV + VdP - TdS - SdT$$
$$dG = -PdV + \gamma dA + TdS + PdV + VdP - TdS - SdT$$
$$dG = VdP - SdT + \gamma dA$$
$$G = f(P, T, A)$$
$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,A} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,A} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{P,T} dA$$
$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,A} = V; \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,A} = -S; \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{P,T} = \gamma$$

يتبين من العلاقة $\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{P,T}$، أن الشد السطحي (النشاط السطحي) هو تغيّر الطاقة الحرة للسطح الناتج عن تغير السطح بمقدار dA، عند ضغط ودرجة حرارة معينة.

إن تطور النظام الترموديناميكي مشروط بـ $dG<0$، وبما أن $\gamma > 0$، وبالتالي $dA<0$. وهذا يؤكد على الميول الطبيعي للسطوح للتقلص (الانكماش)، أي أن السطح البيني يجب أن يقلص من مساحته لكي يصبح في حالة اتزان ترموديناميكي (يظهر للوجود). إذا أخذنا بعين الاعتبار توزيع النمط الكيميائي i على مختلف الأطوار الموجودة في النظام المدروس، فإن الطاقة الحرة لـ جيبس تصبح تتعلق بـ A, T, P n_i (i=1, 2,3…).

n_i: عدد مولات النمط الكيميائي i ، بحيث $n_i = n_i^{\alpha} + n_i^{\beta} + n_i^{\sigma}$

$$G = f(P,T,A,(n_1, n_2, n_3...))$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,A,n} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,A,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{P,T,n} dA + \left(\left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{P,T,A,n_2,n_3...} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{P,T,A,n_1,n_3...} dn_2 + ...\right)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,A,n} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,A,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{P,T,n} dA + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,A,n_{j\neq i}} dn_i$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,A,n_{j\neq i}}$$

μ_i : الكمون الكيميائي للنمط i (يملك وحدة طاقة J/mol)

$$n_i = n_i^{\alpha} + n_i^{\beta} + n_i^{\sigma} = C_i^{\alpha} V^{\alpha} + C_i^{\beta} V^{\beta} + \Gamma_i A$$

A: مساحة السطح البيني (الطور σ)

$\Gamma_i = \frac{n_i^{\sigma}}{A}$: التركيز السطحي للنمط الكيميائي i، ذو مساحة السطح A.

$$dG = VdP - SdT + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG = dG^{\alpha} + dG^{\beta} + dG^{\sigma}$$

$$dG^{\sigma} = dG - dG^{\alpha} - dG^{\beta}$$

$$dG^{\sigma} = VdP - SdT + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i - \left[V^{\alpha} dP - S^{\alpha} dT + \sum_i \mu_i dn_i^{\alpha}\right] - \left[V^{\beta} dP - S^{\beta} dT + \sum_i \mu_i dn_i^{\beta}\right]$$

عند ضغط ودرجة حرارة ثابتة، dP=0؛ dT=0:

$$dG^{\sigma} = \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i - \sum_i \mu_i dn_i^{\alpha} - \sum_i \mu_i dn_i^{\beta}$$

$$\sum_i \mu_i dn_i^{\sigma} = \sum_i \mu_i dn_i - \sum_i \mu_i dn_i^{\alpha} - \sum_i \mu_i dn_i^{\beta}$$

$$dG^{\sigma} = \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^{\sigma}$$

$$G^{\sigma} = \gamma A + \sum_i \mu_i n_i^{\sigma}$$

$$dG^{\sigma} = \gamma dA + A d\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^{\sigma} + \sum_i n_i^{\sigma} d\mu_i$$

$$A d\gamma + \sum_i n_i^{\sigma} d\mu_i = 0$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

$$a_i = C_i f_i$$

$$A d\gamma = -\sum_i n_i^{\sigma} d\mu_i$$

$$d\gamma = -\frac{1}{A} \sum_i n_i^{\sigma} d\mu_i = -\sum_i \frac{n_i^{\sigma}}{A} d\mu_i$$

في حالة مركبين:

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2$$

في حالة امتزاز ايجابي، فإنه يوجد الكثير من جزيئات المذاب على السطح البيني، أي $n_2^{\sigma} > n_1^{\sigma}$

1: للمذيب

2: للمذاب

ومنه:

$$d\gamma = -\Gamma_2 d\mu_2$$

$$d\mu_i = RT \frac{da_i}{a_i}$$

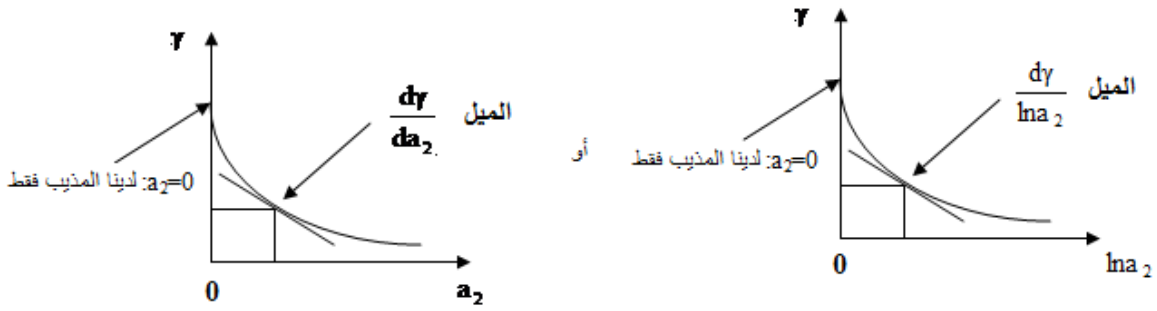
$$\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT}\left(\frac{d\gamma}{da_2}\right) \qquad (1)$$

أو

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT}\left(\frac{d\gamma}{\ln a_2}\right) \quad (2)$$

في حالة المحاليل الممددة، نستعمل التركيز عوض الفعالية ($a_i = C_i$).

يحسب Γ_2 عند تركيز معين من المحلول انطلقا من حساب الميل عند هذا تركيز (الشكل 1).



الشكل 1: طريقة حساب التركيز السطحي.

العلاقة 1 (أو 2) تصلح فقط في حالة المركبات الغير أيونية. أما في حالة المركبات الأيونية : مثال $\left(AB \rightarrow A^+ + B^-\right)$ ، فإن العلاقة 1 (أو 2) تأخذ الشكل التالي:

$$\Gamma_2 = -\frac{a_2}{\nu RT}\left(\frac{d\gamma}{da_2}\right)$$

أو

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{\nu RT}\left(\frac{d\gamma}{d\ln a_2}\right)$$

حيث ν يمثل عدد أنواع الشوارد الناتجة عن تفكك المذاب (ملح مثلا). في حلة مركب غير أيوني $\nu = 1$.

<u>ملاحظة</u>

يمكن الاستغناء عن الرقم 2.

- سمك السطح البيني عند التركيز C:

$$x = \frac{\Gamma}{C}$$

- المساحة التي يشغلها جزيء واحد من المذاب:

$$\sigma = \frac{1}{\Gamma . N_A}$$

N_A: عدد آفوجادرو

IV. المنظفات أو مخفضات التوتر السطحي Détergents

المنظف، عبارة عن مركب يملك القدرة على خفض الوتر (الشد) السطحي، مما يجعله قادر مثلا على إزالة الأوساخ العالقة بالملابس والأواني المنزلية. يتكون جزيء المنظف من جزء كاره للماء (جزء غير قطبي R)، وهو عبارة عن سلسلة كربونية طويلة، من الشكل:

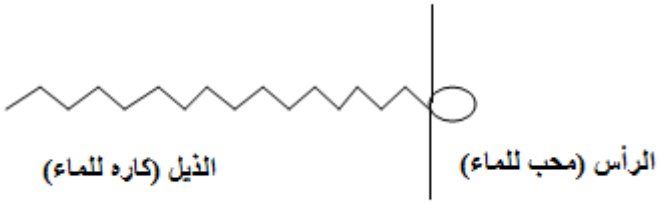
$$R: CH_3(CH_2)_n - \qquad 4 \le n \le 16$$

وجزء محب للماء، وهو عبارة عن جذر ملحي (جزء قطبي). هذا الجزء هو الذي يحدد اسم العائلة التي ينتمي إليها المنظف (الجدول 1).

الجدول 1: تصنيف المنظفات.

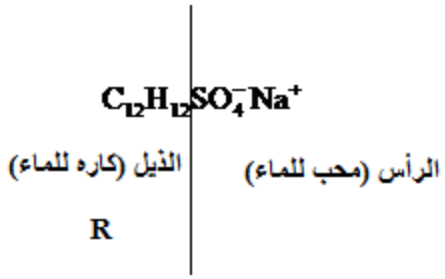
الرأس (محب للماء)	الذيل (كاره للماء)	اسم العائلة
$-COO_2^-Na^+$	R	Carbonates
$-SO_4^-Na^+$	R	Sulfates
$-SO_3^-Na^+$	R	Sulfonates
$-\overset{+}{N}(CH_3)_3\ \overset{-}{Cl}$	R	Sels d'ammonium

ويمكن تمثيل المنظف كالتالي:



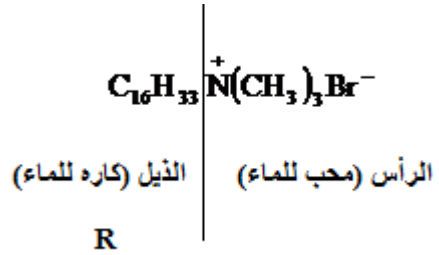
أمثلة عن المنظفات

- Sodium dodecylsulfate (SDS)



يستعمل في تحضير معجون الأسنان و الشمبوان و رغوة الحلاقة وحمام رغوي.

- Cethyltrimethylammonium bromide (CTAB)



مطهر وضد الطفيليات والبكتيريا.

يطلق على المنظفات كذلك، بثنائية الميل Amphiphile. إذا حاولنا أن نحل مركب ثنائي الميل في الماء، فإن جزيئات المنظف سوف تصطف على السطح الفاصل بين الماء والهواء، بحيث تتجه المجموعات القطبية نحو الماء، أما المجموعات الغير قطبية فتتجه نحو الهواء.

تعمل مخفضات التوتر السطحي على تفكيك الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الماء، مما يؤدي إلى تناقص الشد السطحي γ.

V. التركيز المذيلي الحرج (CMC) Concentration micellaire critique

هو تركيز المادة المخفضة التوتر للسطح الذي إذا تجاوزناه، تشكلت مذيلات (مفردها مذيلة) وبشكل تلقائي. والجدول 2 يحوي على قيم CMC عند 20°C لبعض المخفضات.

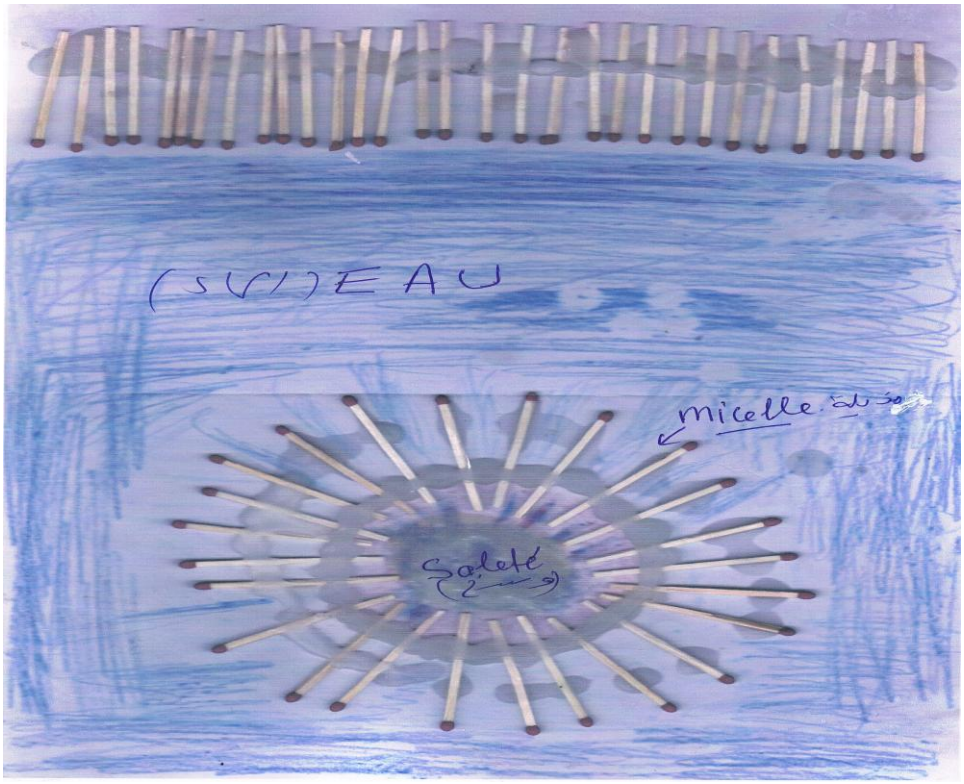
الجدول 2: قيم CMC لبعض المنظفات.

المخفض	CMC (mM)
SDS	7-10
CTAB	1
TTAB	4-5
Tween 80	0,012

ملاحظة

يوجد هناك نوعان من المذيلات:

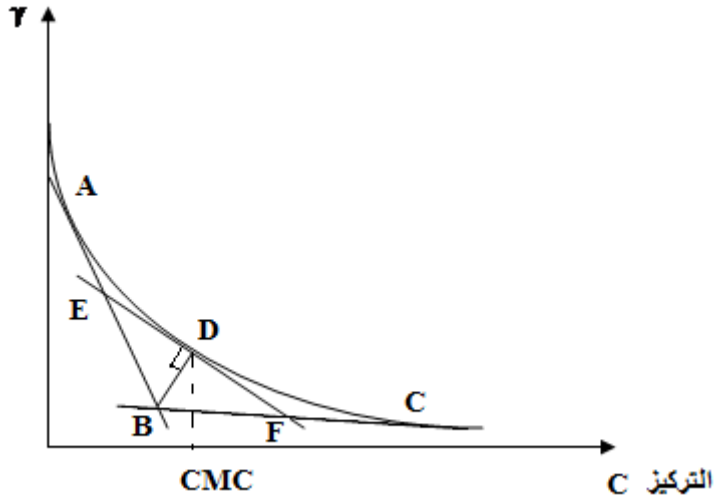
1. في الماء، تتجه الذيول إلى الداخل، بينما تتجه الرؤوس إلى الخارج (الشكل 2).
2. في حالة الشحوم (الزيوت)، فإن الذيول تتجه نحو الخارج، بينما تتجه الرؤوس نحو الداخل (الشكل 2).



الشكل 2: تشكل المذيلات.

VI. تحديد CMC هندسيا

يمكن تحديد التركيز المذيلي الحرج بالطريقة الهندسية، كما هو موضح على الشكل 4.



الشكل 4: تحديد التركيز المذيلي الحرج بالطريقة الهندسية.