كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثالثة**

المادة : غرويات وجزيئات ضخمة

المحاضرة : الاولى/نظري/ د.مروة

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

المحاضرة الأولى	الغرويات والجزيئات الضخمة (قسم الغرويات)	السنة الثالثة
قســـم الكيمياء الفصل الدراسي الأول 2026 – 2025	الفصل الأول **المفاهيم العامة والأساسية في الغرويات**	د. مروة رباح

تعاريف هامة:

- **الكيمياء الغروية:** هو العلم الذي يدرس خواص الجمل المشتتة والظواهر السطحية.

هو العلم الذي يدرس العمليات والظواهر التي تحصل على الحدود الفاصلة بين الأطوار والطبقات السطحية.

- **الحالة الغروية:** هي حالة تشتت، أي تقسيم شديد للمادة.
- **الظواهر السطحية:** هي عمليات تحصل على حدود فاصلة بين الأطوار سببها أفعال متبادلة بين أطوار متجانسة (قريبة من بعضها البعض).

◈ **لماذا ندرس الظواهر السطحية في الجمل الغروية؟**

© لأن المادة في الحالة الغروية تكون في حالة تقسيم شديد (منعمة) وينشأ عن عمليات التنعيم هذه سطوح فاصلة كبيرة.

◈ **أين توجد المواد ذات السطح النوعي الكبير؟**

© في الأغشية، الخيوط، المسامات، المساحيق وهي تشكل مع الوسط الذي تتوزع فيه جملاً مشتتة.

- **الجملة الغروية:** هي جملة مشتتة تتميز بدرجة تشتت عالية جداً. (الغيوم، الضباب، المنتجات الصناعية، الجلد، الورق ... الخ جملاً مشتتة.)

خواص الجمل المشتتة:

ممّا ذكرنا سابقاً أنّ الكيمياء الغروية تدرس الجمل المشتتة وفيها تكون المادة في حالة تقسيم شديد، ممّا يدل على أنها تتميز بصفتين رئيسيتين هما:

1) عدم التجانس
2) التشتت

- **عدم التجانس يشير إلى:** تعدد الأطوار ووجود سطوح فاصلة بين الأطوار أي وجود طبقات سطحية فاصلة بين الأطوار، وهو يحدد الخواص المميزة للحالة الغروية.
- **التشتت:** أي مقدار التنعيم للمادة، أي عندما تنعم يمكن لدقائقها أو جسيماتها أن تأخذ أشكالاً متعددة، مثلاً: كروية، أسطوانية، متعددة السطوح، ونعلم أنّه كلما زاد التنعيم زاد السطح الفاصل بين الطور المشتت (مادة منعمة) ووسط التشتت (محل ما).
- **وسط التشتت:** هو الوسط الذي تتوزع فيه دقائق الطور المشتتة الناعمة.
- **السطح النوعي** (S_{sp}): هو مساحة السطح الفاصل الموافقة لـ 1 kg من الطور المشتت.

<u>خواص الجمل الغروية:</u>

1) تبديد الضوء المار منها.

2) تنتشر جسيمات المادة المنحلة فيها ببطء شديد

3) تمتاز بضغط حلول صغير جداً

تعني أن جسيمات المادة المنحلة كبيرة نسبياً

4) يمكن تنقيتها بالمحلول حيث جسيماتها لا تمر عبر الأغشية النصف نفوذة (التي تمرر الشوائب، المواد العادية صغيرة الكتلة الجزيئية).

5) تمتاز الجمل الغروية خلافاً للمحاليل الحقيقية بعدم استقرارها، فموادها المنحلة تتكتل بسهولة عند إضافة كميات صغيرة من أملاح لا تتفاعل معها كيميائياً ويكون تكتلها أسرع كلما كان تركيزها أكبر.

6) تمتاز الجمل الغروية بظاهرة الرحلان الكهربائي، وهو انتقال الجسيمات الغروية في الحقل الكهربائي إلى أحد القطبين ممّا يشير إلى أنها تحمل شحنة كهربائية.

يمكن أن تكون الجمل الغروية بعدة حالات: صلبة (الفولاذ)، سائلة (حليب، نفط)، غازية (ضباب، دخان)

ويمكن للمادة نفسها أن تعطي جملاً حقيقية أو جملاً غروية وفقاً للشروط المطبقة، ومن الأمثلة على ذلك:

- صمغ الصنوبر إذا حل في الكحول أعطى محلولاً حقيقياً وإذا حل في الماء أعطى جملة غروية.
- وكلوريد الصوديوم إذا حُل في الماء أعطى محلولاً حقيقياً وإذا حُل في البنزن شكل جملة غروية، لذلك نتحدث عن الحالة الغروية وليس عن المواد الغروية.

- **الحالة الغروية:** هي حالة تقسيم (تشتت) (تقسيم شديد) للمادة حيث تتألف جسيماتها من جزيئات تامة ليست جزيئات منفصلة وإنما تجمعات مؤلفة من عدد محدود من الجزيئات (لا تقل عن عدة عشرات).

لذلك تعتبر هذه الجزيئات طور مستقل وجزيئات الوسط الحاوي لها تعتبر طور آخر.
لذلك فالجملة الغروية غير متجانسة ثنائية الأطوار (أو متعددة الأطوار) خلافاً للمحاليل الحقيقية. وهي تختلف في خواصها كالكثافة – اللزوجة – قرينة الانكسار من نقطة لأخرى، وتفصل أجزائها عن بعضها البعض سطوح حقيقية فاصلة.
والشرط الأساسي لتشكل جمل غير متجانسة هو عدم انحلالية (أو ضعف انحلالية) الأطوار ببعضها البعض.

نستنتج ممّا سبق:

أنّ الكيمياء الغروية تدرس خواص الجمل المشتتة والحوادث الفيزيائية التي تحصل فيها، وخصوصاً ما اتصل منها بالسطوح الفاصلة بين الأطوار كالتكتل، والتبلل والامتزاز، والرحلان الكهربائي.
لذلك تُعرف **الكيمياء الغروية** بأنّها الكيمياء الفيزيائية التي تدرس خواص الجمل المشتتة والظواهر السطحية.

ملاحظة:
البولميرات، البروتينات، السللوز، الكاوتشوك، يمكن أبعاد هذه الجزيئات أن تزيد عن أبعاد الجمل الغروية، والسؤال هو هل تعتبر محاليل هذه المواد جملاً غروية؟

إنّ الجمل الغروية يمكن تنقيتها بالمحلول ولا تمر عبر الأغشية نصف النفوذة، وبطيئة الانتشار، ولكن الأبحاث بينت أنّ البولميرات في كثير من المحاليل الممددة مؤلفة من جزيئات منفصلة، لذلك فهي جمل متجانسة ولا يجوز أن تنسب للغرويات النموذجية التي تعتبر جملاً غير محبة للمحل (ليوفوبيه)، بل تنسب للجمل المحبة للمحل (ليوفيليه).

إذا كانت الدقائق قياسات متطابقة فإنّ السطح النوعي يساوي جداء مساحة الدقيقة S_1 في عدد الدقائق المشكلة لـ 1 kg من الطور المشتت n

$$S_{sp} = S_1 n \qquad (1)$$

أ) إذا كانت الدقيقة مكعبية الشكل طول ضلعها a فإنّ كتلتها هي = الكتلة الحجمية × الحجم.

أي: $a^3 \cdot \rho$

- ρ: الكتلة الحجمية
- a^3: حجم الدقيقة

عدد الدقائق في 1 kg من المادة هو $n = \frac{1}{a^3 \cdot \rho}$

لكن مساحة الدقيقة الواحدة: $S_1 = 6a^2$ لأن للمكعب ستة أوجه، ومساحة كل وجه a^2

نعوض في المعادلة (1):

$$S_{sp} = 6a^2 \cdot \frac{1}{a^3 \cdot \rho}$$

$$\boxed{S_{sp} = \frac{6}{a \cdot \rho}}$$

ب) إذا كانت الدقيقة كروية الشكل، ونصف قطرها r، فإنّ عدد الدقائق في 1 kg من المادة يساوي:

$$n = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \rho}$$

- حجم الكرة: $\frac{4}{3}\pi r^3$
- مساحة الكرة: $S_1 = 4\pi r^2$

نعوض في (1):

$$S_{sp} = 4\pi r^2 \cdot \frac{1}{\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \rho} = \frac{3}{r \cdot \rho}$$

لكن $2r$ هو القطر ونرمز له بالرمز a

$$\boxed{S_{sp} = \frac{6}{a \cdot \rho}}$$

نجد ممّا سبق أنّ السطح النوعي لمادة الطور المشتت يتناسب عكساً مع أبعاد الدقيقة.

- **مثال:**

في حالة كانت دقائق الطور المشتت مؤلف من دقائق كروية قطرها 1 cm وكتلتها الحجمية $2\ \mathrm{g.cm^{-3}}$ فإنّ سطحها النوعي:

$$S_{sp} = \frac{6}{a \cdot \rho} = \frac{6}{1 \times 2} = 3\,\frac{1}{\mathrm{cm} \cdot \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm}^3}} = 3\ \mathrm{cm^2 \cdot g^{-1}}$$

لنحول إلى الجملة الدولية:

$$\mathrm{cm^2} \xrightarrow{\div 10000} \mathrm{m^2}\ ,\ \mathrm{g} \xrightarrow{\div 1000} \mathrm{kg} \Rightarrow S_{sp} = 0.3\ \mathrm{m^2 \cdot kg^{-1}}$$

إذا كانت الدقائق ناعمة جداً قطرها 10^{-5} cm

$$S_{sp} = \frac{6}{a \cdot \rho} = \frac{6}{10^{-5} \times 2} = 3 \times 10^5\ \mathrm{cm^2 \cdot g^{-1}} = 3 \times 10^4\ \mathrm{m^2 \cdot kg^{-1}}$$

أي أن السطح النوعي يغدو هائلاً.

الجمل الغروية كما ذكرنا تتميز بعدم التجانس والذي يعبر عنه من خلال التوتر السطحي، وبتعبير آخر مدة الانتقال من طور إلى طور آخر أو الفارق بين الأطوار المتناخمة، فكلما كان عدم التجانس أكثر وضوحاً كانت الأطوار المتناخمة أكثر اختلافاً من حيث طبيعتها، كان التوتر السطحي أكبر وغياب عدم التجانس يعني غياب التوتر السطحي، ويعطى جداء التوتر السطحي σ بمساحة السطح الفاصل S بين الطاقة السطحية:

$$F_s = \sigma \cdot S$$

والسطح الفاصل هو متغير سعوي، حيث تتميز الجمل الغروية بطاقة سطحية لا يمكن إهمالها.

<u>وسوف ندرس في الكيمياء الغروية:</u>

1) دراسة تحول الطاقة السطحية إلى أشكال أخرى من الطاقة وذلك عن طريق دراسة الظواهر السطحية.

2) دراسة الجمل المشتتة من حيث خواصها وحالتها وطرق تحضيرها.

<u>تصنيف الجمل المشتتة:</u>

وهي جمل غروية مؤلفة من طورين، الأول يدعى وسط التشتت، وهو طور مستمر، والثاني يدعى طور مشتت (ناعم) وهو موزع بالأول.

تصنف الجمل الغروية تبعاً للحالة التجميعية:

حيث يمكن أن يكون كل من الطور المشتت ووسط التشتت صلب أو سائل أو غازي وعليه يوجد تسع أنواع من الجمل المشتقة.

حيث تمثل الجملة المشتقة للاختصار بكسر يعبر بسطه عن الحالة التجميعية للطور المشتت ومقامه عن الحالة التجميعية لوسط التشتت، فالرمز مثلاً s/ℓ يدل على أن الجملة مؤلفة من طور مشتت صلب ووسط التشتت سائل (صلب في سائل).

1) وسط التشتت صلب:

- s/s: وسط تشتت صلب، والطور المشتت صلب (فلزات، سبائك، فولاذ، حديد، بيتون، مطاط مدعم، اسمنت)
- ℓ/s: وسط تشتت صلب، والطور المشتت سائل (جمل شعرية: السائل في الأنابيب الشعرية وفي التربة وفي الخشب).
- g/s: وسط التشتت صلب ولطور المشتت غاز (أجسام شعرية: بلاستيك غروي، خبز، قطعة (كاتو))

2) وسط التشتت سائل:

- s/ℓ: صلب في سائل، معلقات ومحاليل غروية، المعلقات الصناعية، الأصبغة، المعاجين.
- ℓ/ℓ: سائل في سائل، مستحلبات، النفط، الحليب، اللاكر، المبيدات الحشرية المستحلبة.
- g/ℓ: غاز في سائل، المستحلبات الغازية، رغوة الصابون، كولا.

3) وسط التشتت غاز:

- s/g: صلب في غاز، المعلقات الهوائية كالغبار، الدخان.
- ℓ/g: سائل في غاز: المعلقات الهوائية، كالضباب، غيوم.
- g/g: غاز في غاز، لا تشكل جمل غروية (حيث تشكل جمل متجانسة) في الشروط العادية بالنسب كافة غير أنه عند ضغوط عالية جداً، يمكن للمزائج الغازية أن تكتسب صفات الجمل المشتتة غير المتجانسة وذلك بسبب تقلب الكثافة أو التراكيز.

<u>ملاحظة:</u>

يمكن أن تضم المحاليل الغروية محاليل المواد ذات القدرة على الترابط فيما بينها، وبعض محاليل البولميرات، وهذه الجمل لها تقريباً نفس خواص الجمل المشتتة أو الغروية، ويشير وجودها إلى عدم وجود حد فاصل واضح بين المحاليل الحقيقية والجمل غير المتجانسة (المشتتة) وأن الانتقال

بين درجة التشتت الجزيئية (محاليل حقيقية) ودرجة التشتت المميزة (المحاليل الغروية) يحصل بالتدرج.

<u>تصنيف الجمل حسب خواصها الحركية:</u>

1) جمل مشتتة حرة: وفيها يتحرك الطور المشتت بسهولة في وسط التشتت.

2) جمل مشتتة مقيدة: وفيها لا يتحرك الطور المشتت أبداً في وسط التشتت. (وسط تشتتها صلب) وتكون مترابطة مع بعضها العض.

الجمل المشتتة الحرة وتقسم وفقاً لدرجة التشتت إلى:

1) جمل فوق ميكرو غير متجانسة تتراوح قياسات دقائقها بين $(10 - 10^3 \text{Å}) = (10^{-7} - 10^{-5}\ \text{cm})$

2) جمل ميكرو غير متجانسة تتراوح قياسات دقائقها بين $(10^3 - 10^5\ \text{Å}) = (10^{-5} - 10^{-3}\ \text{cm})$

3) جمل ضعيفة التشتت: قياسات دقائقها أكبر من $(10^{-3}\ \text{cm})$ أي أكبر من $10^5\ \text{Å}$

الجمل فوق ميكرو غير متجانسة: صغيرة جداً لدرجة أن المادة التي تتكون الدقائق لها كائنة كلياً في الحالة الغروية، أي معظم ذراتها أو جزيئاتها واقعة على السطح الفاصل بين طورين، تدعى هذه الجمل غالباً محاليل غروية.

أمثلة عن الجمل فوق ميكرو غير متجانسة (الغروية):

- محاليل غروية صلبة s/s
- محاليل غروية غازية ذات وسط تشتت غازي
- محاليل غروية سائلة ذات وسط تشتت سائل تقسم حسب طبيعة وسط التشتت (محاليل غروية مائية – محاليل غروية عضوية).

أمثلة عن الجمل الميكرو غير متجانسة (غير متجانسة مجهرياً):

- المعلقات s/ℓ
- المستحلبات ℓ/ℓ
- الرغوة g/ℓ
- المساحيق s/g

أمثلة عن الجمل ضعيفة التشتت:

تضم (s/g) مثل الطحين، رمل، قطرات المطر.

الجمل المشتتة المقيدة لأجسام المساحيق تقسم إلى:

1) مجهرية المسامات: مساماتها ذات أقطار أصغر من $a < 20\ \text{Å}$

2) متوسطة المسامات: مساماتها ذات أقطار تتراوح بين $20\ \text{Å} < a < 2000\ \text{Å}$

3) عيانية المسامات: مساماتها ذات أقطار أكبر من $2000\ \text{Å} < a$

الجملة الغروية والجملة ميكرو غير المتجانسة والجمل ضعيفة التشتت لهما صفات مشتركة من حيث عدم التجانس والتشتت، لكن تختلف عن بعضها البعض بصفات عديدة.

فمثلاً الجمل الغروية تتميز بدرجة تشتت كبيرة، وهي ذات قدرة على تبديد الضوء، وتتميز بحركتها البروانية، ويكون ترسبها تحت تأثير قوى الجاذبية بطيئاً جداً، خلافاً للجمل الميكرو غير متجانسة $(10^3 - 10^5)$.

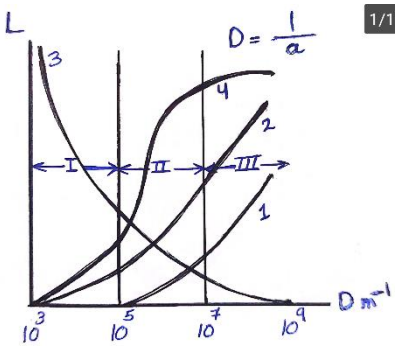
<u>الحركة البروانية العشوائية:</u>

هي قدرة الجسيمات على الانتقال تلقائياً من مكان لآخر تحت تأثير الصدمات التي تتلقاها من جزيئات الوسط الخاضعة للحركة الحرارية.

- **درجة التشتت:** هي مقدار يعتبر عنه بنعومة الدقائق.

a: قياس الدقيقة (قطرها في حال الجسيمات الكروية)

- I: مجال تشتت ضعيف
- II: ميكرو غير متجانسة
- III: جمل غروية



علاقة خواص الجمل المشتتة L بدرجة التشتت D

1) تبدد الضوء وخواص الجزيئية الحركية

2) السطح النوعي

3) سرعة الترسب

4) الخواص الكيميائية الفيزيائية

تصنيف الطور المشتت وفقاً لشكله:

هناك ثلاث أشكال للطور المشتت:

1) أطوار مشتتة ثلاثية القياسات (دقائق، قطرات، فقاعات) فراغية ثلاثية الأبعاد

2) ثنائية القياسات (خيوط، ألياف، أنابيب شعرية، مسامات) بعدين طول وعرض.

3) أحادية المسامات (أغشية، أفلام) بعد واحد.

والأكثر انتشاراً هو الطور المشتت ثلاثي القياسات، دقائق، قطرات، فقاعات.

ملاحظة:

إنّ التقسيم لا يغير عدد الجسيمات وسطوحها فحسب ولكنه يغير خواصها أيضاً.

- **مثال:**

طُحن حوار ورششناها بالماء نحصل على جملة مشتتة ضعيفة تدعى معلقاً والجسيمات أكبر من 10^{-4} cm ونظراً لكبرها سوف تترسب تحت تأثير ثقلها، فهي جملة غير مستقرة لعدم اشتراكها في الحركة البروانية.

وإذا طحنا الحوار في طاحونة خاصة (طاحونة غروية) يوجد مواد فعالة سطحياً تساعد على التنعيم وتعرقل تكتل الجسيمات ورششناها في الماء نحصل على جمل مستقرة حركياً، حيث تبقى معلقة في الماء لفترة أطول من الزمن وأبعادها تكون بحدود 10^{-5} cm، واستقرارها عائد لصغر جسيماتها التي تؤدي إلى اشتراكها في الحركة الحرارية (البروانية) وانتشارها في الوسط الموجود فيه.

تصنيف الجمل المشتتة وفق شدة القوى الفاعلة في السطوح الفاصلة بين الأطوار:

وهي تضم:

1) جمل مشتتة محبة للمحل (ليوفيليه): يكون التأثير المتبادل بين طوريها قوياً بسبب توافق قطبية الطورين: محاليل صوابين، محاليل بولميرات في محلات جيدة.

2) جمل مشتتة كارهة للمحل (ليوفوبيه): يكون التأثير المتبادل بين طوريها ضعيف بسبب اختلاف قطبية الطورين، مثل معلقات، مستحلبات، رغوة.

السطح النوعي لطور مشتت ثنائي القياس: شكل أسطوانة متساوية الأقطار.

$$S_{sp} = \frac{S}{m} = \frac{2\pi \frac{a}{2} L}{\pi \left(\frac{a}{2}\right)^2 L \cdot \rho} = \frac{4}{a \cdot \rho} \ \mathrm{m^2 \cdot kg^{-1}}$$

- حجم الأسطوانة = مساحة القاعدة × الارتفاع $= L \times \pi r^2$
- مساحة الأسطوانة = $2\pi r$ × الارتفاع $= 2\pi \cdot a/2 \cdot L$
- S: مساحة السطح الخارجي للطور المشتت
- ρ: الكتلة الحجمية للطور الثابت
- L: طول الأسطوانة
- m: كتلة الطور المشتت
- a: قطر الأسطوانة
- $\frac{a}{2}$: نصف قطر الأسطوانة.

السطح النوعي لطور مشتت وحيد القياس:

$$S_{sp} = \frac{S}{m} = \frac{L \cdot \ell}{L \cdot \ell \cdot a \cdot \rho} = \frac{1}{a \cdot \rho} \ \mathrm{m^2 \cdot kg^{-1}}$$

<u>تذكر:</u> لاستنتاج الواحدة:

$$\frac{1}{a \cdot \rho} = \frac{1}{\mathrm{m} \cdot \frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m^3}}} = \frac{1}{\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m^2}}} = \frac{\mathrm{m^2}}{\mathrm{kg}} = \mathrm{m^2 \cdot kg^{-1}}$$

- **أمثلة:**

احسب السطح النوعي للطور المشتت في الحالات الثلاثة الموافقة لطور وحيد القياس وثنائي القياس وثلاثي القياس، إذا علمت أن قطر الدقيقة للأسطوانة وسماكة الغشاء هي $1\ \mu$ (أي 1 ميكرو) والكتلة الحجمية للطور المشتت تساوي $2 \times 10^3\ \mathrm{kg.m^{-3}}$ واحسب درجة التشتت في حالة دقائق ثلاثية الأبعاد (القياسات).

الحل:

في حالة جملة وحيدة القياس (الغشاء)

$$S_{sp} = \frac{S}{m} = \frac{L \cdot \ell}{L \cdot \ell \cdot a \cdot \rho} = \frac{1}{a \cdot \rho} = \frac{1}{1 \times 10^{-6} \times 2 \times 10^3} = 500\ \mathrm{m^2.kg^{-1}}$$

في حالة جملة ثنائية القياس (أسطوانة):

$$S_{sp} = \frac{S}{m} = \frac{2\pi\left(\frac{a}{2}\right)\cdot L}{\pi\left(\frac{a}{2}\right)^2 \cdot L \cdot \rho} = \frac{4}{a \cdot \rho} = \frac{4}{1 \times 10^{-6} \times 2 \times 10^3} = 2000\ \mathrm{m^2.kg^{-1}}$$

في حالة جملة ثلاثية الأبعاد:

$$S_{sp} = S_{1n} = 6a^2 \times \frac{1}{a^3 \cdot \rho} = \frac{6}{a \cdot \rho} = \frac{6}{1 \times 10^{-6} \times 2 \times 10^3} = 3000\ \mathrm{m^2.kg^{-1}}$$

$$D = \frac{1}{a} = \frac{1}{1 \times 10^{-6}} = 10^6\ \mathrm{m^{-1}}$$

حيث n عدد الدقائق في 1kg من المادة.

- **<u>الطاقة السطحية والظواهر السطحية:</u>**

إنّ الطبقة السطحية الفاصلة بين الأطوار هي طبقة رقيقة جداً تفصل بين طورين متماسين، وتختلف خواص المادة في الطبقة السطحية عن خواص المادة في كل من الطورين المتماسين، بسبب اختلاف القوى الجزيئية حيث يؤدي إلى اختلاف درجة الغليان، الانصهار، الفعالية الكيميائية، الكثافة... إلخ، عنها في الطور الحجمي، والشيء الأساسي في منهجنا هو دراسة الطبقة السطحية بنيةً وتركيباً وتفسير خواص الطبقة السطحية على ضوء القوى السطحية والطاقة السطحية.

حيث سبب الاختلاف في خواص الطبقة السطحية مرّده إلى أنّه في الطبقة السطحية الفاصلة بين الأطوار توجد طاقة حرة إضافية مردها إلى أنّ جزيئات الطبقة السطحية تتلقى ضغطاً إضافيّاً يسمى الضغط الجزيئي وسببه عدم توازن قوى الترابط الجزيئية.

يُعرف الضغط الداخلي (الجزيئي):

- هو الطاقة الحرة الإضافية المؤثرة في واحدة السطوح للسطح الفاصل بين الأطوار والناجمة عن عدم توازن قوى التجاذب الجزيئي.

أو:

- تدعى محصلة القوى المؤثرة على الجزيئات المشكلة لـ $1\ cm^2$ من سطح السائل – الضغط الجزيئي أو الضغط الداخلي.

ملاحظة:

تتفاوت في كل سائل إلى آخر ولكنها تبقى في كل الأحوال كبيرة جداً، فالضغط الداخلي للماء يساوي 15000 atm وللبنزين 4000 atm، والحدود الفاصلة بين الأطوار في واقع الأمر، طبقة سطحية ذات سماكة بحدود 10 Å.

<u>الأسس الترموديناميكية للظواهر السطحية:</u>

- عبّر كميّاً عن العبارة التالية: التوتر السطحي يساوي تغير التابع الترموديناميكي عند تغيّر مساحة السطح الفاصل بمقدار الواحدة عند ثبات الكمية الموافقة.

تكتب علاقة الطاقة الداخلية لجملة عيانية (كبيرة بحيث ترى بالعين المجردة) يحصل فيها تغيّر في عدد مولات مكوناتها (نتيجة لتفاعل كيميائي أو تغيّر طوري أو ما شابه ذلك)

$$du = T \cdot dS - P \cdot dV + \sum \mu_i \, dn_i$$

- μ_i: الكمون الكيميائي للكمون i
- dn_i: تغير عدد مولاته.
- dV: تغير الحجم
- dS: تغير الانتروبية
- P: الضغط
- T: درجة الحرارة

إذا كانت الجملة مشتتة يكون سطحها كبيراً، ومن ثم لا يمكن إهمال الطاقة الداخلية للطبقة السطحية، فيضاف الحد المعبر عن ذلك $\sigma \cdot d\delta$ حيث σ التوتر السطحي و $d\delta$ تغير مساحة السطح.

أما إذا كانت الجملة ذات شحنة، فإنّ تغيّر شحنتها يغيّر طاقتها الداخلية، لذلك يضاف الحد المعبر عن ذلك $\varphi \cdot dq$ حيث φ الكمون الكهربائي للجملة و dq تغير شحنتها.

وتكتب بهذه الحالة عبارة تغير الطاقة الداخلية في الحالة العامة:

$$du = T \cdot ds - P \cdot dV + \sum \mu_i \cdot dn_i + \sigma \cdot d\delta + \varphi \cdot dq \qquad (1)$$

بثبات انتروبية الجملة S وحجمها V وعدد مولاتها n_i وشحنتها q بالتالي تصبح عبارة الطاقة الداخلية:

$$du = \sigma \cdot d\delta \qquad (2)$$

$$\sigma = \left(\frac{du}{dS}\right)_{q,n_1,V_1,S}$$

وكما نعلم $F = u - T \cdot S$

$$\Rightarrow dF = du - T \cdot dS - S \cdot dT$$

بتعويض المعادلة (1) في هذه المعادلة:

$$dF = T \cdot dS - P \cdot dV + \sum \mu_i \cdot dn_o + \sigma \cdot d\delta + \varphi \cdot dq - T \cdot dS - S \cdot dT$$

$$dF = -S \cdot dT - P \cdot dV + \sum \mu_i \cdot dn_i + \sigma \cdot dS + \varphi \cdot dq \qquad (*)$$

لاستنتاج تابع الانتالبية:

$$\boxed{H = u + P \cdot V}$$

$$dH = du + P \cdot dV + V \cdot dP$$

نعوض قيمة du في هذه المعادلة

$$dH = T \cdot dS - P \cdot dV + \sum \mu_i \cdot dn_i + \sigma \cdot d\delta + \varphi \cdot dq + V \cdot dP + P\, dV$$

$$dH = T \cdot dS + \sum \mu_i \cdot dn_i + \sigma \cdot d\delta + \varphi \cdot dq + V \cdot dP \qquad (**)$$

استنتاج تابع جيبس G:

$$\boxed{G = H - T \cdot S}$$

$$dG = dH - T \cdot dS - S \cdot dT$$

نعوض قيمة dH في هذه المعادلة

$$dG = T \cdot dS + \sum \mu_i \cdot dn_i + \sigma \cdot d\delta + \varphi \cdot dq + V \cdot dp - T \cdot dS - S \cdot dT$$

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dp + \sum \mu_i \cdot dn_i + \sigma \cdot d\delta + \varphi \cdot dq \qquad (***)$$

من المعادلة $(*)$ عند ثبات قيمة q, n_i, V, T

$$dF = -S \cdot dT - P \cdot dV + \sum \mu_i \cdot dn_i + \sigma \cdot d\delta + \varphi \cdot dq \qquad (*)$$

$$dF = \sigma \cdot d\delta$$

$$\sigma = \left(\frac{dF}{d\delta}\right)_{T,V,n_i,q} \qquad (I)$$

من المعادلة $(**)$

$$dH = T \cdot dS + \sum \mu_i \cdot dn_i + \sigma \cdot d\delta + \varphi \cdot dq + V \cdot dP$$

وبثبات المتغيرات P, q, n_i, S تصبح المعادلة السابقة:

$$dH = \sigma \cdot d\delta$$

$$\sigma = \left(\frac{dH}{d\delta}\right)_{P,S,n_i,q} \qquad (II)$$

ومن المعادلة $(***)$

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP + \sum \mu_i \cdot n_i + \sigma \cdot d\delta + \varphi \cdot dq$$

بثبات q, n_i, P, T:

$$dG = \sigma \cdot d\delta$$

$$\sigma = \left(\frac{dG}{d\delta}\right)_{T,P,n_i,q} \qquad (III)$$

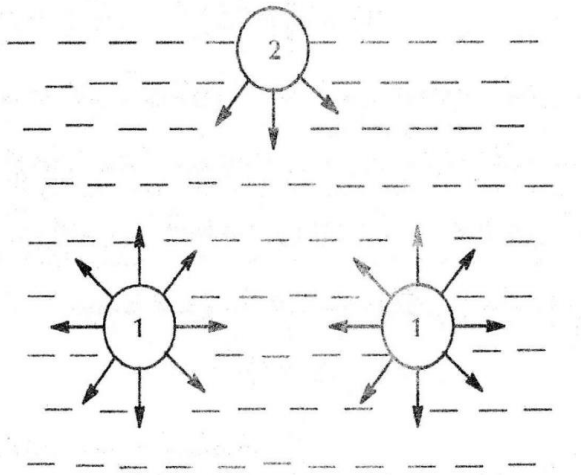
نلاحظ من العلاقات $(I), (II), (III)$ أنّ التوتر السطحي يساوي تغيّر التابع الترموديناميكي عند تغيّر مساحة السطح الفاصل بمقدار الواحدة عند ثبات الكميات السابقة.

ملاحظة:

المعادلة الأكثر استخداماً للتعبير عن التوتر السطحي هي التوتر السطحي بمشتق تابع طاق جيبس (III) أو بمشتق تابع طاقة هيهولز (I) لأن الضغط والحراة متيسران في المخبر وتغير الحجم لا يرثر لأنّنا نتعامل مع جمل متكاثفة (سائلة) تغير الحجم صغير مهمل.

- **<u>التوتر السطحي كطاقة:</u>**

التوتر السطحي من وجهة نظر الطاقة: هو الطاقة الحرة السطحية لواحدة السطوح.



القوى الجزيئية في الحجم وفي الطبقة السطحية.

- يكون الجزيء السائل في أعماق السائل حالة **1** محاط من الجهات كافة بجزيئات مماثلة، لذلك تفني الأفعال المتبادلة بعضها بعضاً.
- الجزيئات على السطح حالة **2** تتبادل التأثير مع جزيئات السائل من جهة وجزيئات الغاز من جهة ثانية، بما أنّ الفعل المتبادل مع جزيئات السائل أكبر كثيراً من الفعل المتبادل مع جزيئات الطور الغازي، فتكون محصلة قوى التجاذب الجزيئية المؤثرة في الجزيء في الحالة **2** ذات قيمة ومتجهة إلى أعماق السائل، أي الجزيئات السطحية غير مشبعة، وهي تحمل طاقة حرة سطحية.

يتعيّن لتشكل سطح جديد في نقل الجزيئات من الأعماق إلى السطح ويتطلب هذا التغلب على محصلة القوى المتجهة إلى داخل السائل، فيكون العمل اللازم لحصول هذا التغير مساوي لتغيّر الطاقة الحرة لهلمهولتز.

$$W_r = \Delta F$$

لذلك يمكن **تعريف** التوتر السطحي كطاقة حرة إضافية في واحدة السطوح أو كعمل لازم لتشكيل واحدة السطوح في شروط انعكاسية ثابتة الدرجة.

ملاحظة مهمة:

يسعى السائل دائماً لجعل مساحة سطحه أصغرية وذلك كي تغدو طاقته السطحية أصغرية وفقاً للمعادلة $F_s = \sigma \cdot \delta$ وهذا متوافق مع مبادئ الترموديناميك.

إذا تشكل على سطح السائل تحدّب C لسبب ما، فإنه لا يلبث أن يختفي لأن يؤدي إلى تغير السطح، ومن ثم تصغير الطاقة الحرة السطحية وفقاً للمعادلة $F_s = \sigma \cdot \delta$.

- **<u>التوتر السطحي كقوة:</u>**

يؤدي عدم توازن الفعل المتبادل على الحدود الفاصلة بين الأطوار إلى سحب جزيئية السائل من السطح إلى الداخل، ممّا يؤدي إلى تقلص السطح أي نشوء قوى مماسية مقلصة للسطح.
تعريف التوتر السطحي كقوة: هو قوة مماسية للسطح تؤثر في واحدة أطوال الخط المحيط بسطح السائل وتعمل على تقليصه.

<u>تجربة هامة:</u>

لنوضح كيفية أنّ التوتر السطحي يُعرّف كطاقة وقوة:
نغمر إطار معدني له ضلع قابل للحركة في محلول مائي للصابون وإخراجه فيتشكل غشاء يسعى للتقلص لتصغير سطحه، ومن ثم طاقته الحرة السطحية فينجذب الضلع القابل للحركة.
نطبق قوة F أكبر بقليل من القوة المقلصة للغشاء لذلك فإنّ طول الغشاء يزداد ΔL فنحسب العمل المنجز:

العمل = القوة × الانتقال

$$W = F \cdot \Delta L$$

هذا العمل يساوي تغير الطاقة السطحية الحرة أي $2\sigma \cdot \Delta L \cdot d$

$2\sigma \cdot \Delta L \cdot d$ هو تغير المساحة للغشاء ذي الوجهين و d عرض الغشاء.

الطاقة السطحية: $F = \sigma \cdot \delta$

$$2\sigma \cdot \Delta L \cdot d = F \cdot \Delta L$$

$$\Rightarrow \boxed{\sigma = \frac{F}{2d}}$$

أي أن التوتر السطحي= القوة المؤثرة في واحدة الأطوال الخط المحيط بسطح السائل والعاملة على تقليصه.

ملاحظة:

واحدة قياس التوتر السطحي: التوتر السطحي إما طاقة منسوبة لواحدة السطوح أو قوة مؤثرة في واحدة الأطوال

$$\frac{\mathrm{N}}{\mathrm{m}^2} = \frac{\mathrm{N.m}}{\mathrm{m}^2} = \frac{\mathrm{N}}{\mathrm{m}}$$

ملاحظة:

يختفي التوتر السطحي عند الدرجة الحرجة، عندما يغدو الطوران السائل والغازي متطابقين من حيث الخواص.

- **علل:** تتميز الغازات المميعة بقيم توتر سطحي صغيرة.

© لأنّ التوتر السطحي يختفي عند الدرجة الحرجة، أي عندما يغدو الطوران السائل والغازي متطابقين من حيث الخواص.

- **علل:** التوتر السطحي للزئبق أكبر من التوتر السطحي للماء الذي هو أكبر من توتر زيت عباد الشمس؟

© التوتر السطحي للزئبق كبير بسبب الرابطة المعدنية بين الجزيئات تكون قوية، والتوتر السطحي للماء يكون أكبر بسبب قطبية الماء وتشكل روابط هيدروجينية، أما التوتر السطحي للزيت فيكون أقلن لأن الزيت عير قطبي وقوى التجاذب بين جزيئاته ضعيفة.

- **علل:** التوتر السطحي ينقص بارتفاع درجة الحرارة.

© بسبب ضعف الفعل المتبادل بين الجزيئات عند درجات حرارة عالية.

- **علل:** يوجد قيمة متوسطة للتوتر السطحي للجسم الصلب وليس قيمة محددة مطلقة.

© ذلك لأن سطح الصلب غير متجانس وأن حركة الجزيئات في الأجسام الصلبة صعبة لذلك علينا أن نميّز بين نقطة وأخرى على السطح الصلب.

- **<u>الظواهر السطحية الناتجة عن التقلص التلقائي للسطح، وتناقص التوتر السطحي:</u>**

تحدث الظواهر السطحية الناتجة عن التقلص التلقائي للسطح على الحدود الفاصلة بين الطور المشتت ووسط التشتت.

وتعطى علاقة الطاقة السطحية: $F = \sigma \cdot \delta$

بمفاضلة العلاقة السابقة: $dF = \sigma \cdot d\delta + \delta \cdot d\sigma$

أو: $\Delta F = \sigma \cdot \Delta\delta + \delta \cdot \Delta\sigma$

يتضح من المعادلتين السابقتين أنّ تابع الطاقة الحرة السطحية يتناقص بتناقص مساحة السطح الفاصل بين الطورين $(\Delta\delta)$ وتناقص التوتر السطحي $(\Delta\sigma)$.

بناءً عليه تقسم الظواهر السطحية في الجمل المشتتة إلى مجموعتين ترتبط الأولى بتناقص مساحة السطح الفاصل $(\Delta\delta)$ والثانية ترتبط بتناقص التوتر السطحي $(\Delta\sigma)$

ينتج هذا التناقص عن العمليات التلقائية $\Delta F < 0$ في الجملة المشتتة:

الظواهر السطحية التي تؤدي إلى تناقص $\Delta\sigma$ $\Delta\sigma < 0$	الظواهر التي تؤدي إلى تناقص مساحة السطح الفاصل $\Delta\delta < 0$
1) الالتصاق	**1)** التخثر
2) الاهتزاز	**2)** الاندماج
3) رفع درجة الحرارة T	**3)** تشكل سطح كروي
4) تشكل طبقة ثنائية كهربائية	**4)** تقطير دون تسخين
	5) تغير قياسات الفقاعة

- **<u>الظواهر السطحية كنتيجة للتقلص التلقائي للسطح:</u>**

كما شاهدنا في الفقرة السابقة أنّ التناقص التلقائي للسطح يتم من أجل تناقص الطاقة السطحية ΔF للجملة الغروية ويتم ذلك من خلال عدة طرق مختلفة تم ذكرها سابقاً.

- **علل:** تسعى الدقائق الغروية لاتخاذ شكل كروي.

© لأنّ الدقيقة عندما تأخذ شكلاً كروياً تغدو مساحة سطحها أصغرية بالمقارنة مع أي شكل آخر.

إذا كان التوتر السطحي للسائل كبيراً كما هو الحال بالزئبق، يتغلب على تأثير حقل الجاذبية الأرضية وتكون قطرات الزئبق حتى المتوسطة منها ذات شكل كروي.

قطرات الطور المشتت في المستحلبات تأخذ شكلاً كروياً وخصوصاً إذا كانت ناعمة.

- إذا كانت الكتلة الحجمية للطور المشتت ووسط التشتت متساويتين فإنّ القطرات تبقى معلقة وذات شكل كروي حتى لو كانت كبيرة، ونلاحظ ذلك عند إضافة الآيلين إلى ماء دافئ قطرة فقطرة.

يؤدي تخثر الدقائق الصغيرة مشكلة دقائق أكبر إلى تناقص مساحة السطح الفاصل لذلك تتم هذه العملية تلقائياً يتم التخثر لدقائق الطور المشتت إذا كان هذا الطور سائلاً.

- إذا كان هذا الطور سائلاً، يمكن أن تلتحم قطيرات مشكّلة قطرات أكبر وتدعى هذه العملية التحاماً.

تلاحظ ظاهرة تدعى التقطير دون تسخين، ومفادها أنّه عند وجود قطيرات صغيرة وكبيرة معلقة في الغاز تتبخر القطيرات الصغيرة وتتكاثف على الكبيرة (وهذ هي آلية هطول الأمطار).

- **<u>الظواهر السطحية نتيجة تناقص التوتر السطحي.</u>**

تنشأ الظواهر السطحية التي ندرسها من ميل الجملة لإنقاصها التلقائي لتوترها السطحي من خلال عمليات تتم على الحدود الفاصلة بين الأطوار من هذه العمليات نذكر:

1) عمليات ميكانيكية
2) عمليات كهربائية
3) عمليات حرارية
4) عمليات كيميائية – فيزيائية

المهم أنّ في هذه العمليات تعطي ظواهر سطحية فيها شيء مشترك هو ميلها جميعاً لإنقاص فائض الطاقة السطحية.

- **اشرح كيف تتغير التوابع الترموديناميكية عند تشكل طبقة سطحية جديدة.**

$$dF_\delta = -S_\delta \cdot dT - P \cdot dV + \sigma \cdot d\delta$$

في حال ثبات $\delta = \text{const}, dV = \text{const}$

$$dF_\delta = -S_\delta \cdot dT \Rightarrow -S_\delta = \frac{dF_\delta}{dT}$$

- S_δ: تغير الانتروبية الموافقة لتشكل السطح.
- dF_δ: تغير تابع هيلمهولتز موافق لتشكل سطح جديد.

نقسم الطرفين على السطح فنجد أن:

$$\frac{{}^{dF_\delta}/_{dT}}{\delta} = -\frac{\delta_\delta}{\delta}$$

لكن $\sigma = \frac{F_\delta}{\delta}$ تغير الطاقة الحرة الموافق لتشكل واحدة السطوح.

$\eta = \frac{S_\delta}{\delta}$ الانتروبية تشكل واحدة السطوح

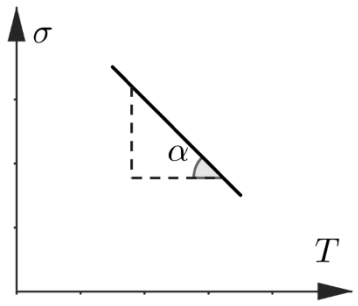
$$\frac{d\sigma}{dT} = -\eta \qquad (1)$$

كمية حرارة تشكل واحدة السطوح $Q_\delta = S_\delta \cdot T$

$$S_\delta = \frac{Q_\delta}{T} \qquad (2)$$

لنناقش العلاقتين (2) , (1) بتفصل أكثر:

من العلاقة (1) نجد أن $\frac{d\sigma}{dT} = \text{const}_1 < 0$ والتجارب العملية بينت بأنّ التوتر السطحي يتناقص خطيّاً بارتفاع درجة الحرارة، وذلك لأنّ رفع درجة الحرارة يحدث إضعاف للفعل المتبادل بين جزيئات السائل الخاضعة للحركة الحرارية وبالتالي إضعاف قيمة σ.



ويظهر ذلك بيانياً: يسمى ميل الخط البياني التالي بالمعامل الحراري للتوتر السطحي

$$\frac{d\sigma}{dT} < 0$$

وهو سالب دوماً.

نلاحظ من العلاقة (1) أنّ $S_\delta = \text{const}_2 > 0$

ومن العلاقة (2) نلاحظ أنّ:

$$S_\delta = \frac{Q_\delta}{T} \Rightarrow Q_\delta = S_\delta \cdot T > 0$$

بالتالي حرارة تشكل الطبقة السطحية في شروط انعكاسية ثابتة الدرجة، كمية موجبة وتزداد بارتفاع درجة الحرارة، لأنّ عملية تشكل السطح تكون ماصة للحرارة، أي أنه إذا تم تشكل سطح فإنّ ذلك يرافقه امتصاص حرارة من المحيط الخارجي.

ويعلّل هذا الكلام منطقياً كما يلي:

عند تشكل سطح جديد أي نقل الجزيئات من الطور الحجمي إلى الطبقة السطحية فإنّه ينقص عدد درجات الحرية وتنقص بالتالي طاقتها الحركية ودرجة حرارتها ولكي تحافظ الجملة على درجة حرارة ثابتة، يجب أن تمتص من المحيط الخارجي كمية من الحرارة.

وجاء كل من جيبس وهيلمهولتز لحساب كمية هذه الحرارة الممتصة لتشكل واحدة السطوح الطاقة الكلية لتشكيل طبقة سطحية عند T ثابتة.

$$u_\delta = F_\delta + T \cdot S_\delta = F_\delta - T\left(\frac{dF_\delta}{dT}\right)_V$$

$$\frac{u_\delta}{\delta} = \frac{F_\delta}{\delta} - T \cdot \frac{{dF_\delta}/{dT}}{\delta} \Rightarrow \varepsilon = \sigma - T \cdot \frac{dF_\delta}{\delta \cdot dT} \Rightarrow \boxed{\varepsilon = \sigma - T \cdot \frac{d\sigma}{dT}}$$

حيث ε الطاقة الداخلية لتشكل واحدة السطوح

لكن لدينا $\frac{d\sigma}{dt} = -\eta = -\frac{q}{T}$ نعوض في المعادلة السابقة:

$$\varepsilon = \sigma - T \cdot \frac{d\sigma}{dT} \Rightarrow \boxed{\varepsilon = \sigma + q}$$

أي أن الطاقة الداخلية لتشكل واحدة السطوح تساوي مجموع التوتر السطحي وحرارة تشكل واحدة السطوح في شروط انعكاسية ثابتة.

انتهت المحاضرة الأولى

د. مروة رباح