

الباب الثاني

السوائل

من المعلوم أن الجزيئات في الحالة الغازية تتحرك بسرعة وبحركة عشوائية في جميع الإتجاهات. في معظم المواد الصلبة، الجزيئات متماسكة مع بعضها في تناسق توزيعي كما في البلورات. ولكن تعتبر الحالة السائلة هي الحالة الوسطية بين الحالة الغازية والحالة الصلبة.

في الحالة السائلة تتحرك الجزيئات ببطء بناءً على قوى التجاذب بينها لتكون قادرة لتتماسك مع بعضها البعض لتؤدي لحجم محدد. والحركة الجزيئية على أية حال. أيضاً سريعة لقوى التجاذب لثبات الجزيئات إلى الأوضاع المحددة في التركيب البلوري. السوائل بالتالي تعيد حجمها لكن ليست شكلها، السوائل أيضاً من المفترض أن تأخذ شكل الإناء الموجودة فيه.

التغير في الضغط تقريباً ليس له تأثير على الحجم السائل ولكن يوجد فراغات بسيطة حرة بين الجزيئات. والزيادة في الحرارة تؤدي بالتبعية لزيادة الحجم لمعظم السوائل وبالتالي تؤدي إلى النقص في كثافة السائل.

ولو أن سائلي أحدهما ينوب في آخر فإنه يحدث إنتشار لكل منهما عند وضعهما معاً. ولو أن أحدهما وضع برفق على سطح الآخر الأشد كثافة فإنه يلاحظ خط واضح بشدة بين السائلي ويمكن ملاحظته. هذا الخط الفاصل بعد مدة تقل رويته حتى ينخفض في النهاية ، وفي آخر الأمر يحدث ما يشبه السائل المتجانس بين السائليين.

وعملية الانتشار بين السوائل تعتبر بطيئة جداً عن الانتشار في الغازات. وبعد ذلك فإن الجزيئات تقترب من بعضها البعض نسبياً وعليه فإن الجزيئات تتحمل عدد ضخم من الصدمات في أية فترة زمنية، وتعرف متوسط المسافة المرتجلة بين الصدمات بالمسافة الحرة، وتكون قصيرة جداً في السوائل مقارنة بها في حالة الغازات.

كل السوائل تكتشف صفة المقاومة للإنسياب والتي تعرف بصفة اللزوجة، وهناك طريقة واحدة لتحديد اللزوجة ، وهي أخذ كمية من سائل يمرر خلال أنبوبة ذات نصف قطر صغير تحت ضغط معين والمقاومة للإنسياب تؤدي إلى صفة التجاذب بين الجزيئات وقياس اللزوجة للسائل يعطى تحديد بسيط لشدة هذا التجاذب بين الجزيئات . وتوجد تجربة سنتناولها بالتفصيل فيما بعد.

1- التبخير :

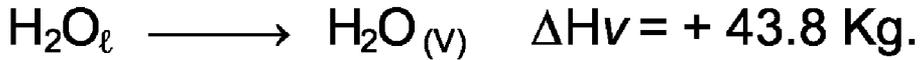
الطاقة الكيناتيكية للجزيئات السائلة تتبع توزيع ماكسويل بوتزمان مشابه لتوزيع الطاقة الحركية بين جزيئات الغاز- شكل(1)- الطاقة الحركية لجزيئات السائل دائماً تتغير مثلما تصطدم الجزيئات مع بعضها البعض. كما أنه في أية لحظة معينة فإن بعض من تلك الجزيئات مجموع الطاقة الكلية لها عالية نسبياً والبعض الآخر تمتلك طاقة أدنى.

وبالتالي فإن الجزيئات التي تمتلك طاقة حركية أعلى يكون عندها المقدرة للتغلب على قوى التجاذب بين جزيئات السائل المحيطة ويكون عندها القدرة للهروب من السائل إلى الوسط الغازي. وعليه فإنه يلزم جزء من الطاقة لعمل شغل مضاد لقوى التجاذب عندما تحدث عملية الهروب.

في الوقت نفسه يحدث فقدان عدد من الجزيئات ذات الطاقة العالية بسبب أن متوسط الطاقة الحركية للجزيئات تظل في السائل ناقصة (في النقصان).

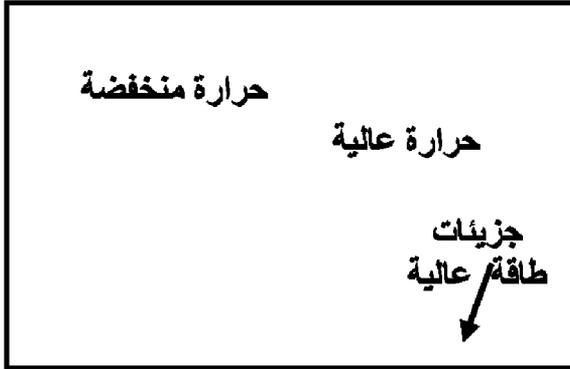
وبالتالي فإن درجة الحرارة تنخفض (وهذا يعنى فى المقام الأول أن الماء يبرد). وعليه عندما يتبخر سائل من محتوى مفتوح، فإن كمية من الحرارة سوف تدخل إلى السائل من المحيط الخارجى وذلك لثبات درجة الحرارة للسائل.

وأن الكمية الكلية للحرارة المطلوبة لتبخير واحد مول من سائل عند درجة حرارة معلومة فإنها تعرف بإنثالبي التبخير لذلك السائل عند 25 م. كما فى المثال التالى :



وهذا يعطينا دلالة واضحة محسوسة عندما نسأل لماذا السباح يحس بالبرودة الشديدة عندما يخرج من الماء مباشرة ؟ وكذلك لحدوث عملية تبخير للسائل من على سطح جسمه. إن معدل التبخير يزداد كلما ازدادت وارتفعت درجة حرارة السائل. ومتوسط الطاقة الحركية للجزيئات تزداد، وعدد الجزيئات بالطاقة العالية الكافية لحدوث عملية هروب إلى السطح البخارى تزداد أيضاً. شكل (1).

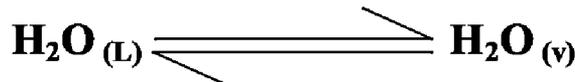
الضغط البخارى :



شكل (1): توزيع الطاقة الحركية بين الجزيئات للسائل

عندما يوضع سائل معين في إناء مغلق ويحدث له عملية تبخير، فإن جزيئات البخار لا تستطيع الهروب من المنطقة المجاورة للسائل. ومع الوقت تقل سرعة جزيئات البخار وعندما تقترب من سطح السائل تنجذب داخله مرة أخرى. ويقال أنه حدث تكثيف. وتصل إلى لحظة يتساوى عندها معدل الهروب (التبخير) مع معدل العودة (التكثيف).

وعليه يمكننا عمل سهمين إنعكاسيين كما يلي في المعادلة التالية:

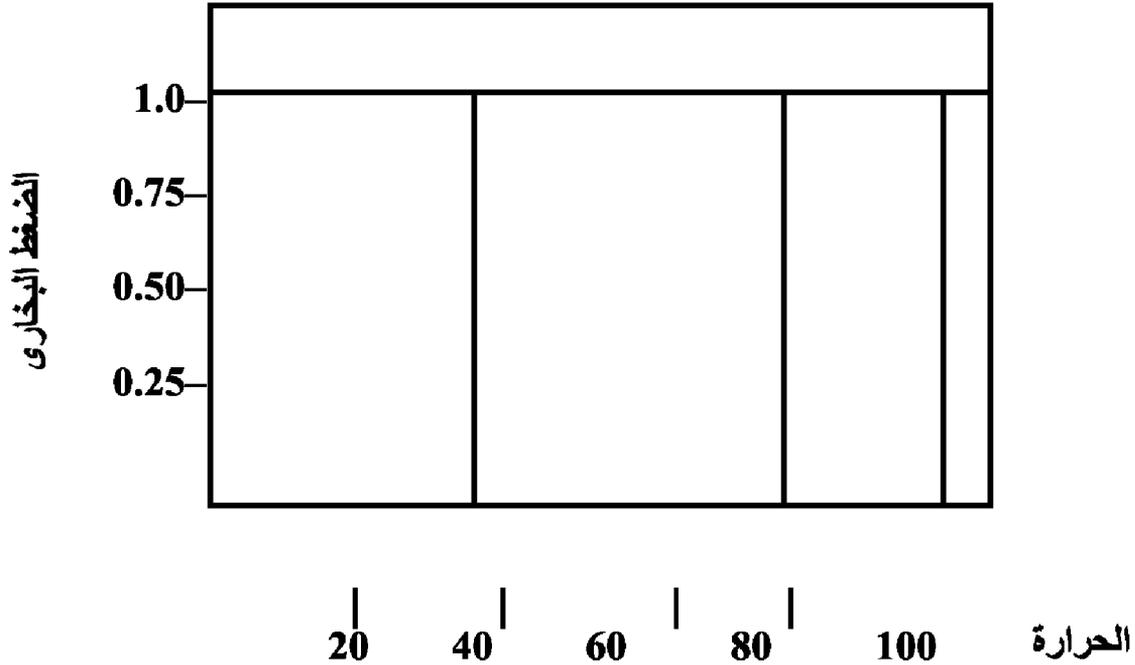


إن معدل عودة البخار إلى السائل مرة أخرى يعتمد على تركيز البخار الموجود فوق سطح السائل، وهذا يعني أن نسبة عملية الإرتطام بالسائل تزداد، ثم تحدث عملية إعادة الأسرة. فكما أن معدل إعادة الجزيئات المتبخرة إلى الحالة السائلة مرة أخرى في بادئ الأمر بطيئة. فكلما كانت عملية التبخير في بادئ الأمر سريعة، وعملية التبخير وعملية التكثيف عند حالة الإتزان متساوية عندما يكون معدل كل منها متساوي وهو ما يسمى بحالة الإتزان.

أثر الحرارة على الضغط البخاري لسائل

الشكل (2) يعطينا منحنيات الضغط البخاري لثنائي إيثايل إيثير، الإيثايل الكحول، الماء. والمنحنيات تعطي زيادة في الضغط البخاري المرتبطة بزيادة الحرارة. المنحنى لكل مادة يمكن أن يمتد لدرجة الحرارة الحرجة لها. وعند درجة الحرارة الحرجة تكون المساواة مع الضغط الحرج ونهاية المنحنيات عند تلك النقطة. والضغط البخاري للسائل يعطي دلالة لشدة قوى التجاذب بين الجزيئات. فالمادة التي

يكون ضغطها البخارى عالٍ تكون قوى التجاذب بين الجزيئات ضعيف. والعكس فالتجاذب بين الجزيئات يعتبر فى الماء أكثر من ثنائى الإيثايل إيثير.



شكل (2) أثر الحرارة على الضغط البخارى لسائل

إنثالى التبخير :

كمية الحرارة التى يجب تزويدها لتبخير مول من سائل عند درجة حرارة معينة تعرف بإنثالى المولارى للتبخير ΔH_v . ووحداتها (ك جول لكل مول). هذه القيمة تعطى دلالة على شدة قوة التجاذب بين الجزيئات. فكلما كانت قوة التجاذب عالية فإن قيمة إنثالى التبخير تكون عالية. وهذه القيمة من إنثالى التبخير تشتمل على طاقة متطلبة للتغلب على قوى التجاذب بين الجزيئات والأخرى على تمدد البخار. فمثلاً الحجم للغاز يعتبر كبير مقارنة بالأحجام الأخرى من نفس نوع المادة وهى فى الحالة السائلة. فمثلاً 1 مل لتر يعطى 1700 مل لتر بخار من الماء عند 100°C. وعندما يعاد البخار مرة أخرى إلى حالته الأولى فإن الطاقة اللازمة للتبخير تفقد. ولا تمتص، هذا التغير الإنثالى يعرف بالمولار إنثالى للتكثيف وبقيمه سالبة كما هو موضح بالجدول (1).

جدول (1) : قيم الإنثالى لبعض السوائل

الإتثالي	نقطة الغليان	التركيب	السائل
9.73	100	H ₂ O	الماء
7.39	80.1	C ₆ H ₆	البنزين
9.2	78.5	C ₂ H ₅ OH	الكحول الإيثيلي
7.18	76.7	CCl ₄	رابع كلوريد الكربون
7.03	61.3	CHCl ₃	كلورفورم
6.22	34.6	(C ₂ H ₅) ₂ O	ثنائي إيثايل إيثير

وعددياً فإن القيمة تتغير وتكون مساوية لقيمة التبخير عند نفس درجة الحرارة. وحرارة التبخير للسائل تقل كلما زادت درجة الحرارة وتساوي صفر عند درجة حرارة حرجة للمادة.

معادلة كاوزيز - كلايرون :

عند مدى من درجات الحرارة الضيقة نسبياً فإن حرارة التبخير يمكن أن تعتبر ثابتة تحت تلك الظروف، الضغط البخاري لسائل (P). ضغط جوى يعتبر له علاقة لدرجة الحرارة عند قياسها. T- كيلفن بواسطة هذه المعادلة.

$$\text{Log } P = - \frac{\Delta H}{2.303RT} + C$$

حيث (C) ثابت، ΔH - حرارة التبخير المولارية، R - ثابت العام للغازات وهي تساوي 8.314 ك جول/ مول. نقاط الضغط البخاري يمكن قياسها من المنحنى السابق. ويمكن باستبدال هذه القيم في المعادلة السابقة.

ولو أردنا أن نقارن الضغط البخاري لسائل معين عند درجتى حرارة مختلفة. فإننا يمكننا اشتقاق المعادلة المستحدثة جيداً على هذا السبيل.

$$\Delta t \quad T_2 \quad \text{Log } P_2 = - \frac{(Hv)_2}{2.303R} \left(\frac{1}{T_2} \right) + C$$

$$\Delta t \quad T_1 \quad \text{Log } P_1 = - \frac{(H_v)_1}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} \right) + C$$

بالطرح للمعادلتين :

$$\text{Log } P_2 - \text{Log } P_1 = - \frac{\Delta H_v}{2.303} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

مثال : درجة غليان الكلوروفورم CHCl_3 هي 334 فهرنهايت، ولضغط البخار 0.824 ضغط جو. فما هي قيمة حرارة التبخير (الإنثاليبي) عند هذه الدرجة 328 فهرنهايت ؟

$$\text{Log } \frac{1.0}{0.824} = \frac{\Delta H}{2.303 \times 8.314} \left(\frac{334 - 328}{328 \times 334} \right)$$

$$\Delta H = 29.4 \text{ KJ} = 7.033 \text{ K. cal / mole}$$

مثال : ما هي درجة غليان الماء عند ضغط 0.695 جو ؟. علماً بأن حرارة التبخير (الإنثاليبي) المسجلة هي 40.7 ك جو / مول.

$$P_1 = 1.000 \text{ atm} \quad , \quad T_1 = 373 \text{ K} \quad , \quad P_2 = 0.695 \text{ atm}$$

$$\Delta H_v = 40.7 \text{ J/K mol}$$

وبالتعويض في المعادلة مباشرة :

$$\text{Log } \frac{1.000 \text{ atr}}{0.695 \text{ atr}} = \frac{40.7 \times 10^4 \text{ J/mol}}{2.303 \times 8.314 \text{ J/mo}} \left(\frac{373 - T_2}{373 \text{ K } T_2} \right)$$

$$0.1580 = 2126 \left(\frac{373 \text{ K} - T_2}{373 \text{ K } T_2} \right)$$

$$1.028 T_2 = 373 \text{ K}$$

$$T_2 = 363 \text{ K}$$

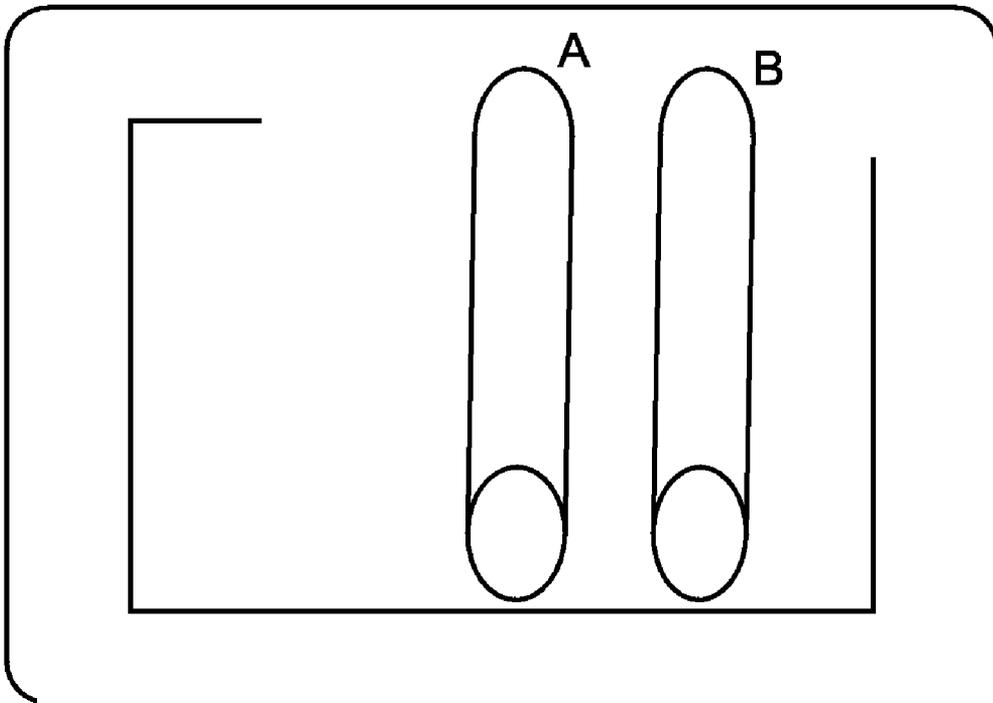
فتكون درجة الغليان للماء عند ضغط 0.695 جو هي :

$$363 - 273 = 90^{\circ}\text{C}$$

طرق قياس الضغط البخارى :

الطريقة الأولى : الباروميترية

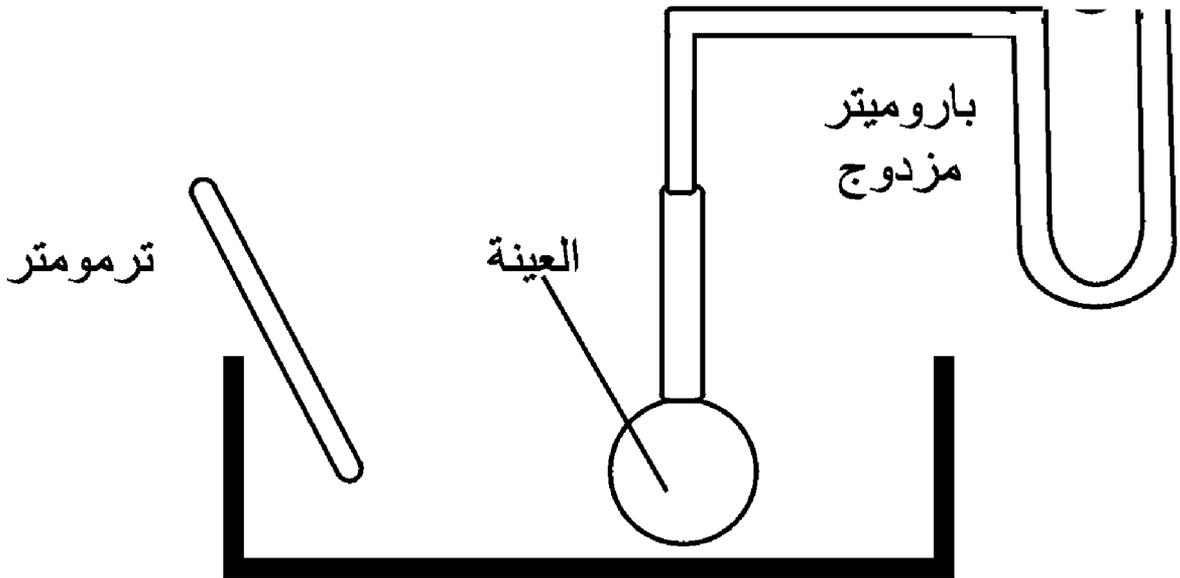
فى هذه الطريقة تستخدم أنبوتين مدرجتين متساويتين فى أنصاف أقطارها وفى طولها. ثم يوضعان فى إناء به زنبق ثم يغطى كلاً من الأنبوتين تحت ناقوس، حتى تكون ظروف التجربة واحدة. يلاحظ من التجربة أن الزنبق يرتفع داخل الأنبوتين على قدر واحد متساو. ندخل فى إحدى الأنبوتين السائل المراد تعيين الضغط له بإحدى الوسائل (استخدام ماصة معينة لمثل تلك الإستخدامات) ثم يترك فيرتفع السائل فوق سطح الزنبق. ثم نضع الناقوس حتى نثبت الظروف الملائمة للتجربة. وبعد مرور الوقت نلاحظ أن الزنبق الموجود فى الأنبوبة ولتكن B قد إنخفض عند درجة معينة وأن السائل الموجود قد تبخر فوق سطح الزنبق وشغل مساحة فى الأنبوبة، تعاد التجربة عدة مرات وأخذ المتوسط ومنها نعين الضغط البخارى للسائل.



شكل (3): تجربة قياس الضغط البخارى المباشرة

الطريقة غير المباشرة :

وفي هذه الطريقة يتم تعيين الضغط البخارى عند درجات حرارة مختلفة ومنها يستخدم حمام مائى ودورق وأنبوبة على حرف (U) مدرجة يوضع فيها زئبق لقياس الضغط البخارى. يوضع الدورق فى حمام مائى ويوضع ترمومتر لقياس درجات الحرارة ومقياس البارومتر المدرج لقياس الضغط البخارى، وتوضع العينة المراد تعيين ضغطها البخارى. ثم نرفع درجة الحرارة إلى الدرجة المطلوبة. يلاحظ من التجربة إنخفاض أحد أذرع الأنبوبة وهو الطرف الملاصق للدورق والطرف الآخر يرتفع بناءً على ضغط بخار العينة. تعاد التجربة عند درجات حرارة مختلفة ومنها بخارى لكل حالة.



شكل (4): تجربة تعيين الضغط البخارى - طريقة غير مباشرة

التوتر السطحي :

إن التوتر السطحي يعتمد على عدة عوامل منها على طبيعة الضغط البخارى للسائل، والإعتماد الأكثر على قوى التجاذب بين جزيئات السائل. فكلما زاد التوتر السطحي للسائل فإن قوى التجاذب الداخلى بين الجزيئات أكبر. وقوى التجاذب بين جزيئات عالية بين الماء بناءً على الرباط الأيدروجينى والتركيب الفراغى للماء. وأيضاً: التوتر السطحي للسائل يقل مع زيادة درجة حرارة السائل. وكما ذكرنا سابقاً

بأن التجاذب على الجزئ داخل السائل متساوى. أما هو على السطح فيعتبر غير متزن. وهو يعتبر صفة ثابتة للسائل يأتي بسبب قوى التجاذب بين الجزيئات. الجزئ الموجود فى المركز للسائل يكون متجاذب من جميع الإتجاهات بصورة متساوية بواسطة الجزيئات المحاطه به. الجزيئات الموجودة على السطح للسائل، على أى حال يحدث تجاذب فقط تحت الجزئ أى من أسفل داخل السائل. وسطح السائل سوف يجذب لداخل الجزيئات، وبالتالي مساحة السطح للسائل تميل للتقليل. هذا السلوك يؤدي إلى الشكل الكروى لنقاط السائل. ويعرف سطح السائل للتوتر السطحى: بأنها قياس لهذه القوى لأسفل على سطح السائل بالقوة التى يجب أن تتغلب للتمدد لمساحة السطح. وسوف نتناول هذا الموضوع بالتفصيل.

الجدول (2): يوضح قيم التوتر السطحى لبعض السوائل عند درجات الحرارة المختلفة

درجة الحرارة	البنزين	رابع كلوريد الكربون	كحول إيثيلى	نتروبنزين	الماء
0	31.6	29.0	24.0	46.4	75.64
25	28.2	26.1	21.8	43.2	71.91
50	25.0	23.1	19.8	40.2	67.91
75	21.9	20.2	0	37.3	63.5

التوتر السطحى هو المسنول عن تكوين الكرات الصغيرة و(قطرات المطر) وإرتفاع الماء فى داخل الأنبوبة وتحرك السائل خلال فتحات المادة مثل عملية بلل الورق والطين وإلى آخره.

قياس التوتر السطحى :

الطريقة الشائعة المستخدمة لقياس التوتر السطحى للسائل هى:

طريقة إرتفاع السوائل فى الأنبوبة الشعرية :

تؤخذ أنبوبة نظيفة شعرية لها نصف قطر مقداره وليكن r . ثم يغمس أحد طرفى الأنبوبة داخل السائل المراد إيجاد التوتر السطحى له - المعلوم الكثافة (d) كما هو مبين فى الشكل (5) - نلاحظ إرتفاع السائل داخل الأنبوبة (بمعنى يبلل) والنتيجة إرتفاعه لمستوى معين بناءً على عملية الإلتصاق الموجودة. حيث فى هذه

الحالة قوى التوتر السطحي الدافعة للسائل داخل الأنبوبة لأعلى يساوى قوة الجاذبية الأرضية الحادثة للسائل.

وتحليل هذه العملية فالشد لأعلى $(F\gamma)$ - قوة التوتر السطحي المؤثرة على طول مجموع المحيط للأنبوبة هي $2\Pi r \gamma \cos \theta$.

والقوة الإستاتيكية الساكنة وهي تساوى حاصل الضغط ومساحة المقطع العرضى للأنبوبة $ghd\Pi r^2$. وعند حالة الإتزان بينهما كما يلى :

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

حيث إن θ - زاوية المماس، g - عجلة الجاذبية الأرضية وهي قيمة ثابتة وإيجاد (γ) - التوتر السطحي:

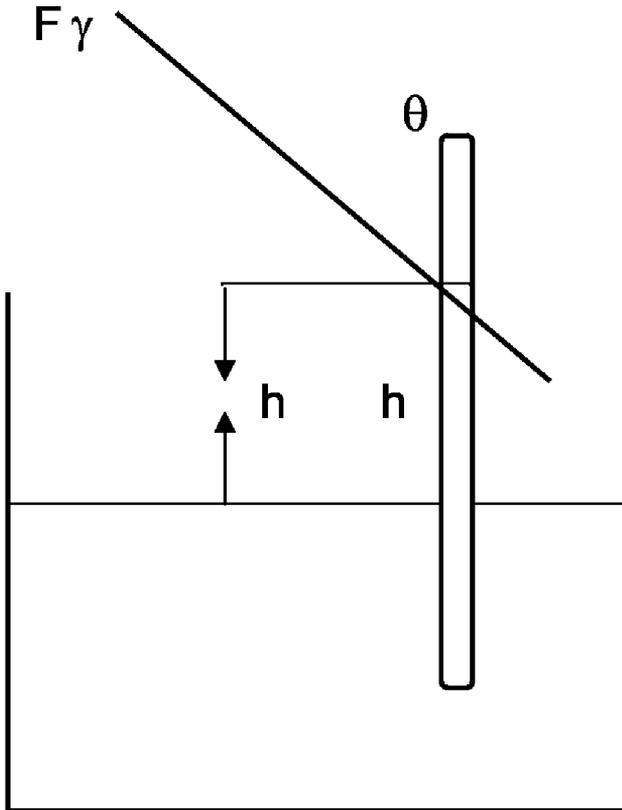
$$\gamma = \frac{ghdr}{2 \cos \theta}$$

وبالنسبة لمعظم السوائل فإن θ تؤول للصفر أو قريبة من الصفر وعليه فإن المعادلة تختزل إلى :

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

اللزوجة :

لكى نفهم اللزوجة. نعتبر سائل معين يمر خلال أنبوية. نجده أسرع عند منتصفها. كما أن عملية التدرج فى سرعة السائل تقل كلما إتجهنا ناحية الخارج وكان هناك تدرج لهذه السرعات بناءً على الأسطح الملاصقة مع بعضها وحتى سطح الأنبوية من الخارج. وحيث إن قيمة الشد وقيمة التجاذب بين السطح ذا السائل تقل ناحية الداخل. فكلما إتجهنا ناحية الداخل يقل قوى التجاذب بين الجزيئات. وهذا التجاذب الحادث يحدث أيضا ما يسمى بالإحتكاك الداخلى للسائل أو



شكل (5) طريقة الأنبوية الشعرية لتعيين التوتر

اللزوجة. والشغل المبذول لثبات سرعة
السيولة:

$$f \propto -A \frac{dv}{dx} \quad \text{or} \quad f = -\eta A \frac{dv}{dx}$$

حيث η - لزوجة السائل، A - مساحة السطح، dv - سرعة السائل، dx - المسافة.

وبالتالى بعمل بعض التعديلات بناءً على المعادلة السابقة لإيجاد η .

$$\eta = \frac{f \times dx}{A \, dV}$$

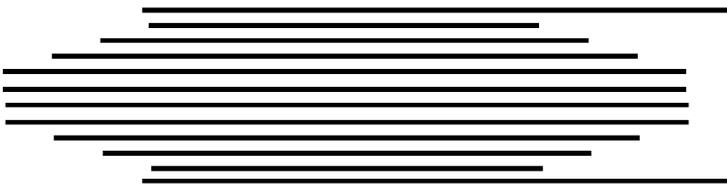
حيث أن dx - المسافة بين الأسطح، f - القوة، dv - السرعة، A - المساحة. وهى تساوى بالوحدات $\text{Kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ حيث $F = \text{Kgm s}^{-2}$ ، $d=m$ والسرعة ms^{-1} ، والمساحة m^2 . وبالتعويض نحصل على الوحدات السابقة.

وتعرف اللزوجة كما ذكرنا سابقاً بأنها القوة اللازمة لثبات سرعة بين سطحين متوازيين:

والعلاقة بين
معامل اللزوجة والحجم
للسائل العابر خلال
الأنبوبة الشعرية ذات
نصف القطر (r)
والطول الأنبوبى (L)
فى زمن (t)

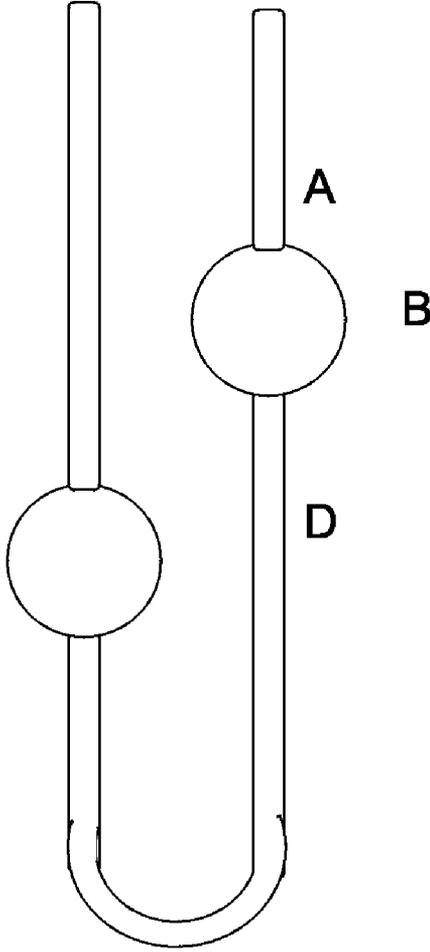
تحت ضغط (P)

$$\eta = \frac{\Pi P t r^4}{8 \nu L} \text{ هو:}$$



شكل (6) رسم توضيحي يبين سرعة سريان
السائل فى الأنبوبة (سرعة الصفائح)

وهذه المعادلة موضوعة بواسطة بواصيل وتعرف بمعادلة بواصيل. وقياس اللزوجة.



أنظر الشكل (7) : والمستخدم في تعيين اللزوجة ويسمى بإسم جهاز فيسكوميتير - أوستفالد وهذا الجهاز يملأ بكمية محددة من سائل معلوم اللزوجة ثم يرفع السائل حتى المنطقة (A) ثم يترك لينساب تدريجياً وعند آخر مرور السائل للنقطة A - وعند D تسجل زمن المرور من حساب الفرق بين A ، D. تعاد هذه المرة عدة مرات ثم تسجل الزمن اللازم لمرور السائل. تحضر السائل المراد تعيينه ونعيد التجربة عدة مرات. ونسجل الزمن في كل حالة.

وباستخدام العلاقة الآتية :

شكل (7) جهاز أوستفالد لقياس اللزوجة النسبية

$$\eta_1 / \eta_2 = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2}$$

$$\eta_2 = \frac{d_2 t_2}{d_1 t_1} / \eta_1$$

ومنها يمكن تحديد معامل اللزوجة للسائل الثاني.