

الفصل الثالث

الحالة السائلة

Liquid State

الفصل الثالث

الحالة السائلة

Liquid State

قوى التجاذب بين الجزيئات

Intermolecular Attractive Forces

تتحكم درجة الحرارة بالطاقة الحركية للجزيئات، ويتحكم الضغط بالمسافة الفاصلة بين الجزيئات، فلكي يسال غاز فإن ما يجب عمله هو **خفض درجة الحرارة وزيادة الضغط**.

أنواع قوى التجاذب بين الجزيئات

Types of Intermolecular Attractive Forces

هناك قوى تجاذب بين جزيئات السائل، وهذه القوى أضعف بكثير من الرابطة التساهمية التي تربط بين الذرات في الجزيء، فمثلاً الطاقة اللازمة لتبخير السائل (إبعاد الجزيئات بعضها عن بعض) أقل بكثير من الطاقة اللازمة لتكسير الروابط في جزيئات السائل.

أنواع القوى التي تؤدي الى تجاذب جزيئات السائل

(۱) قوی ثنائی القطب – ثنائی القطب

٢) الرابطة الهيدروجينية (Hydrogen Bond)

(۳) قوی فان در فالز (قوی لندن)

وهذه القوى تعتبر قوى إلكتروستاتيكية أي أنها ناتجة عن تجاذب بين شحنات سالبة وأخرى موجبة .

قطبية الجزيئات

تمتاز بعض الجزيئات بأن الإلكترونات الرابطة بين ذراتها تنزاح نحو أحد الذرات أكثر مما يجعل هذه الناحية أكثر سالبة والناحية الأخرى أكثر إيجابية فيوصف الجزيء حينئذ بأنه قطبي (Polar Molecule)، كما توصف الرابطة بين الذرتين بأنها قطبية (Polar Bond).

وبالتالي فالجزيئات القطبية هي الجزيئات التي تحمل في أحد طرفيها شحنة جزئية موجبة وفي الطرف الآخر شحنة جزئية سالبة، ووجود هذه الشحنات ناتج عن فرق في السالبية الكهربية بين الذرات المكونة للجزيء. والجدول (١) يبين القيم التقريبية للسالبية الكهربية لعناصر الجدول الدوري.

جدول (١) : القيم التقريبية للسالبية الكهربائية لعناصر الجدول الدوري :

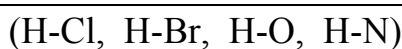
H																	
2.1													B	C	N	O	F
Li	Be												2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
1.0	1.5												Al	Si	P	S	Cl
Na	Mg												1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.9	1.9	1.9	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Ti	Pb	Bi	Po	At	
0.7	0.9	1.0	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9	1.8	1.9	1.9	2.0	2.2	
Fr	Ra	Lu															
0.7	0.9	1.2															

س) كيف تزداد الصفة القطبية؟

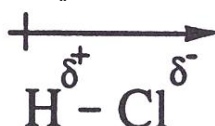
ج) تزداد الصفة القطبية كلما كان الفرق في السالبية الكهربية بين الذرات عالياً.

الرابطة التساهمية القطبية

الرابطة التساهمية القطبية هي رابطة تنشأ بين ذرتين يكون الفرق في السالبية الكهربية بينهما أكثر من (0.3) وأقل من (1.7). وفيها يكون الزوج الإلكتروني الرابط أقرب إلى الذرة التي لها سالبية كهربية أعلى، ومن أمثلتها:



وتمثل قطبية الرابطة بسهم يتجه نحو الذرة الأعلى في السالبية الكهربية كما في الشكل التالي :



تزداد قوى التجاذب بين الجزيئات بازدياد قطبية الجزيئات وبالتالي فالسوائل ذات الجزيئات القطبية لها ضغط بخاري أقل ودرجة غليان أعلى مقارنة بالسوائل غير القطبية التي لها وزن جزيئي مقارب للجزيئات القطبية وستتضح هذه الفروق عند دراسة الضغط البخاري ودرجة الغليان في جزء لاحق من هذا الفصل.

الرابطة التساهمية غير القطبية (النقية)

الرابطة التساهمية غير القطبية هي رابطة تنشأ بين ذرتين متماثلتين أو متقاربتين في السالبية الكهربية كما في الأمثلة التالية :



وفي حالة وجود ذرتين متشابهتين فقط فإن الزوج الإلكتروني الرابط يكون في المنتصف بين الذرتين .

س) كيف تقاس الصفة القطبية؟

ج) تقاس القطبية بالعزم القطبي (Dipole Moment) الذي يرمز له بالرمز (μ) .
حيث :

$$\mu = \delta d$$

العزم القطبي = الشحنة $\times$ طول الرابطة

δ : مقدار الشحنة ووحدتها كولوم (Coulomb) ورمزها (C)

علماً بأن شحنة الأيون = شحنة الإلكترون = 1.6×10^{-19} coulomb

d : المسافة الفاصلة بين الشحنتين (طول الرابطة) ووحدتها متر .

وحدة العزم القطبي هي ديبي (Debye) : حيث :

$$1 \text{ Debye} = 3.34 \times 10^{-30} \text{ coulomb} \cdot \text{meter}$$

جدول (٢) : قيم العزم القطبي لبعض الجزيئات بوحدة ديبي (Debye)

الجزء	العزم القطبي	HF	HCl	HBr	HI	H ₂ O	NH ₃
	1.19	1.03	0.78	0.38	1.85	1.49	

مثال (١)

احسب العزم القطبي للجزيء (H-F) علماً بأن طول الرابطة ($d = 92 \text{ pm}$) و : ($1e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$, $1D = 3.34 \times 10^{-30} \text{ C. m}$, $1 \text{ m} = 1 \times 10^{12} \text{ pm}$)

الحل

نوجد أولاً طول الرابطة (Bond Length) بوحدة المتر كما يلي :

$$\text{Bond Length} = \frac{92 \text{ pm}}{1 \times 10^{12} \text{ pm/m}} = 9.2 \times 10^{-11} \text{ m}$$

نوجد العزم القطبي كما يلي :

$$\mu = \delta d$$

$$\mu = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C} \times 9.2 \times 10^{-11} \text{ m}$$

$$\mu = 1.47 \times 10^{-29} \text{ C. m}$$

نوجد العزم القطبي بوحدة الديباي كما يلي :

$$1D = 3.34 \times 10^{-30} \text{ C. m}$$

$$\mu D = 1.47 \times 10^{-29} \text{ C. m}$$

$$\Rightarrow \mu = \frac{1.47 \times 10^{-29} \text{ C. m}}{3.34 \times 10^{-30} \text{ C. m/Debye}} = 4.4 D$$

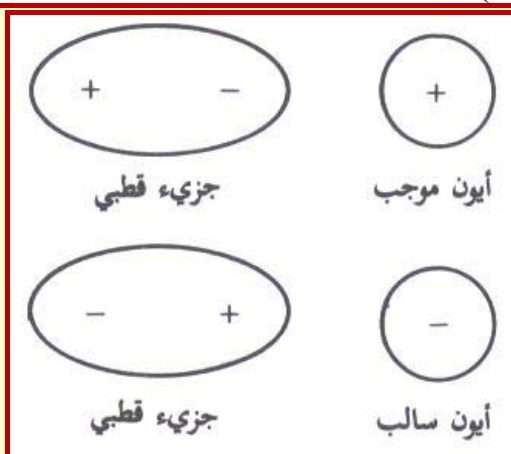
أنواع قوى التجاذب

١) قوى تجاذب بين أيون وجزيء ثنائي القطب

Ion-Dipole Attractive Forces

س) كيف يتوجه أيون وجزيء قطبي لبعضهما البعض؟

ج) عند وجود أيون - سالباً كان أو موجباً - بالقرب من جزيء قطبي فإن كلا منهما سيتوجه بطريقة معينة تؤدي الى تجاذبهما ، حيث يواجه الأيون وضعاً معيناً بحيث يواجه نهاية القطب المخالفة له بالإشارة (شكل ١).



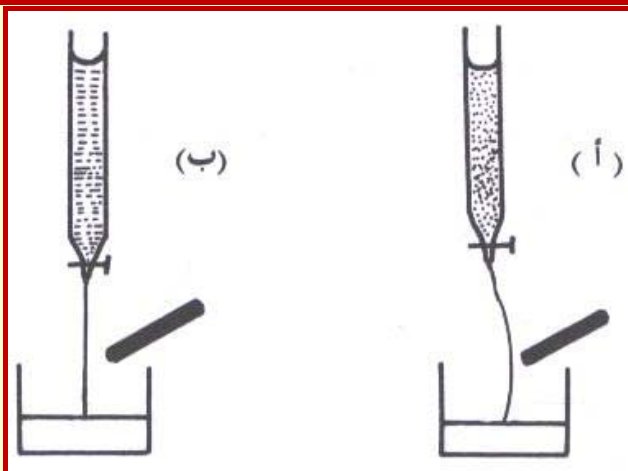
شكل (١) : توضيح لطريقة توجه أيون وجزيء قطبي بالنسبة لبعضهما البعض

ولقد وجد أن قوة التجاذب الناشئة في هذه الحالة (F) تتناسب طردياً مع كل من شحنة الأيون (Q) والعزم القطبي للجزيء (μ) وعكسياً مع مربع المسافة الفاصلة بين مركزي الأيون والجزيء (d^2):

$$F \propto \frac{Q \mu}{d^2}$$

مثال توضيحي لأثر القوى القطبية :

عند حك قضيب زجاجي بقطعة من الحرير (يكتسب شحنة سالبة) ومن ثم تقريبه من تيار مائي مناسب عبر سحاحة فإن تيار الماء سينحرف باتجاه القضيب (شكل ٢ أ). هذا الانحراف نحو القضيب لا يحدث فيما لو استخدم سائل الهكسان (C_6H_{14}) عوضاً عن الماء (شكل ٢ ب).



شكل (٢) : تأثير قضيب زجاجي مشحون بشحنة سالبة على : (أ) الماء H_2O (ب) الهكسان C_6H_{14}

(س) علل ما يحدث في الحالتين.

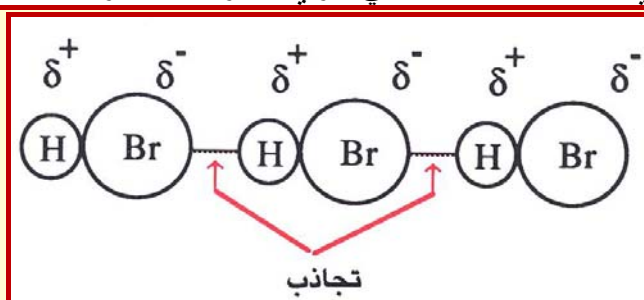
بسبب اتخاذ جزيئات الماء H_2O (القطبية) وضعاً تكون فيها النهايات الموجبة للأقطاب باتجاه قضيب الزجاج ذي الشحنة السالبة الأمر الذي لا يحدث في حالة الهكسان لكون جزيئاته غير قطبية.

٢ قوى التجاذب بين ثنائيات الأقطاب

Dipole-Dipole Attractive Forces

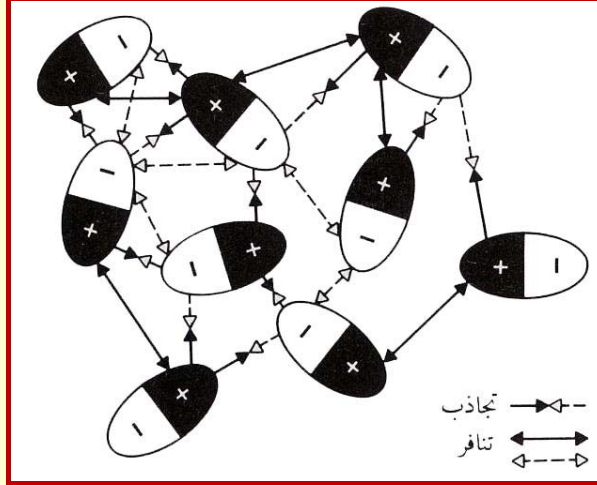
وهي قوى تجاذب تنشأ بين الجزيئات القطبية مثل:

كلوريد الهيدروجين (HCl)، بروميد الهيدروجين (HBr)، كلوريد اليود (ICl)، الكلوروفورم (CH_3Cl)، ثنائي كلوريد الميثان CH_2Cl_2 ، حيث تنظم هذه الجزيئات نفسها، بحيث يقترب القطب الموجب لجزيء من القطب السالب في جزيء آخر كما يظهر من الشكل (٣).



شكل (٣) : التجاذب بين الجزيئات ثنائية القطب

تتخذ النهايات المختلفة للأقطاب أوضاعاً متقابلة مما يؤدي الى تجاذبها. ومن أهم العوامل المؤثرة على قوى التجاذب بين ثنائيات الأقطاب: طريقة توجيه هذه الأقطاب. وتميل الجزيئات ثنائية القطب الى أن ترتب نفسها، بحيث أن الشحنة الموجبة الجزئية على أحدها تكون بقرب الشحنة السالبة الجزئية على الجزيئات الأخرى، وبما أن الجزيئات في حركة وتصادم مستمرين مع بعضها بعضاً، فإن هذا الوصف يكون بعيداً عن الكمال، خاصة في السوائل والغازات، ومع ذلك، يرجح التجاذب بين الأطراف المشحونة بشحنات متعاكسة للجزيئات ثنائية القطب على التنافر بين الأطراف المتماثلة الشحنة، فيتواجد نتيجة ذلك تجاذب إجمالي صافي بينها (شكل ٤).



شكل (٤) : التأثير المتبادل الإلكتروستاتيكي بين ثنائيات الأقطاب.

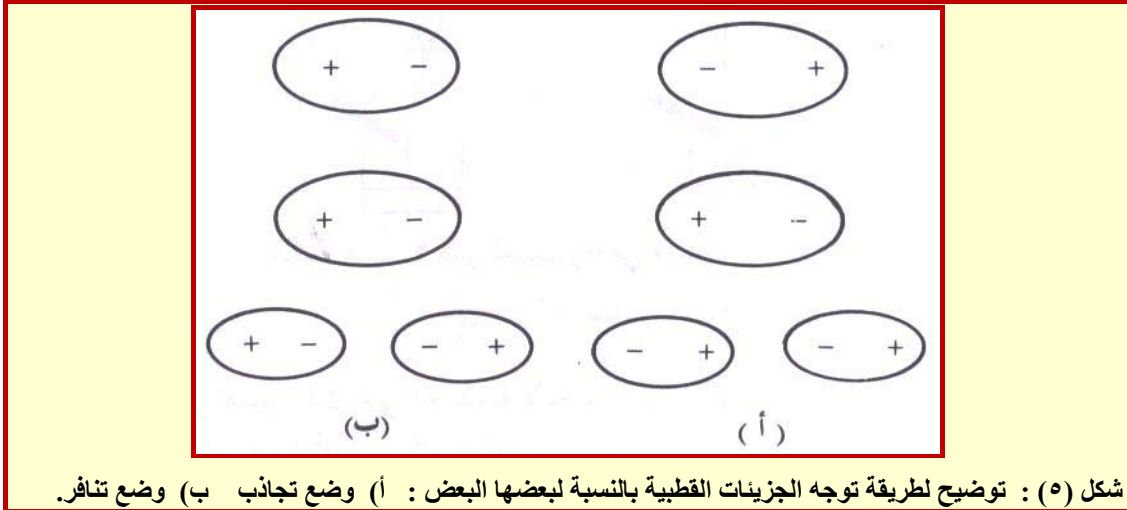
س) قارن بين التجاذبات بين الجزيئات ثنائية القطب والروابط الأيونية أو التساهمية؟

التجاذبات بين الجزيئات ثنائية القطب أضعف بكثير عادةً من الروابط الأيونية أو التساهمية، فهي حوالي (1 %) فقط من قوتها. وشدتها تتناقص بسرعة كبيرة كلما ازدادت المسافة بين ثنائيات الأقطاب، وهكذا فإن تأثيراتها بين جزيئات الغاز الشديدة التباعد أقل بكثير مما هي عليه بين الجزيئات المرصوصة بإحكام في السوائل أو المواد الصلبة. وهذا هو سبب تصرف جزيئات الغاز وكأنها ليس بينها قوى تجاذب على الإطلاق.

وبالمقارنة بين الحالتين الصلبة والسائلة من جهة أوضاع الجزيئات ثنائية القطب فإنه : في الحالة الصلبة : يتم ذلك بحيث تكون قوى التجاذب كبيرة جداً (شكل ٥ أ)، أما في الحالة السائلة وبسبب قدرة الجزيئات على الحركة المستمرة فإن الذي يحدث هو اتخاذ الأقطاب مرات لأوضاع متجاذبة ومرات أخرى لأوضاع متنافرة (شكل ٥ ب). ولكن وجد أن الحاصل النهائي هو حدوث تجاذب فيما بين الأقطاب بمعدل أعلى من التنافر. ولقد وجد أن ذلك يتناسب طردياً مع

مربع العزم القطبي لكل قطب (μ^2) وعكسياً مع القوة السادسة للمسافة الفاصلة بين مركزي القطبين : (d^6)

$$F \propto \frac{\mu^2}{d^6}$$



شكل (٥) : توضيح لطريقة توجه الجزيئات القطبية بالنسبة لبعضها البعض : (أ) وضع تجاذب (ب) وضع تنافر.

(س) ما تأثير ازدياد المسافة على هذه القوى؟

(ج) من العلاقة :

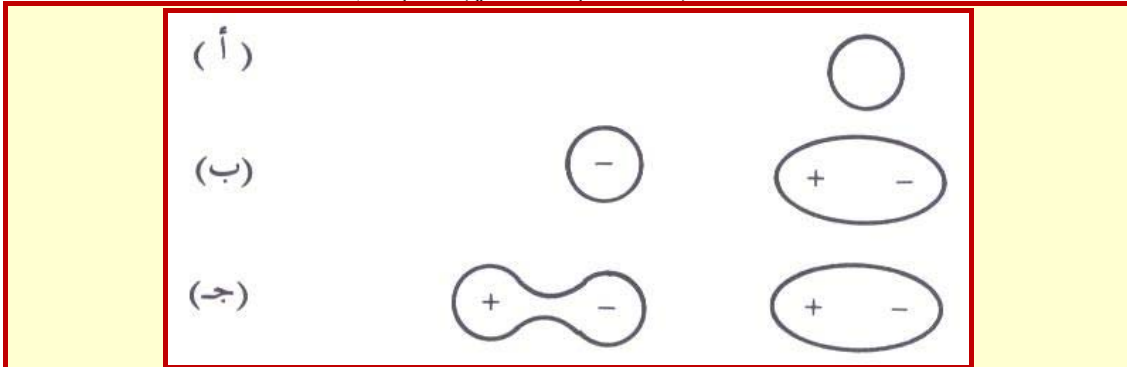
$$F \propto \frac{\mu^2}{d^6}$$

فإن تأثير هذه القوى يتلاشى تدريجياً بازدياد المسافة ولا يكون أثره هاماً إلا في الحالات التي تكون فيها الجزيئات متقاربة من بعضها البعض.

٣ قوى التجاذب بين أيون وجزيء قطبي مستحث

Ion-Induced Dipole Attractive Forces

(س) ما تأثير اقتراب أيون أو جزيء مستقطب من جزيء أو ذرة متعادلة وغير قطبية؟ يؤدي اقتراب أيون ما أو أي جزيء قطبي من جزيء أو ذرة متعادلة (أو غير قطبية) إلى التأثير على السحابة الإلكترونية للجسيم غير القطبي بحيث تكون كثافتها حول الجسيم متفاوتة فتكون عالية في ناحية ومنخفضة في الناحية المعاكسة كما يتضح من الشكل (٦). وفي كلا الحالتين فإن الجسم المتعادل وغير القطبي يكتسب الصفة القطبية عن طريق الحث مما يؤدي إلى نشوء تجاذب بين القطب المستحث والأيون (أو الجزيء القطبي) الذي قام بعملية الحث.



شكل (٦) : توضيح لتحول جسيم متعادل غير قطبي (أ) إلى جسيم قطبي بفعل الحث الناتج إما من اقتراب أيون (ب) أو من اقتراب جزيء قطبي (ج).

(س) ما العوامل المؤثرة على قوة التجاذب فيما بين القطب المستحث والأيون (أو الجزيء القطبي) الذي قام بعملية الحث؟

(١) مقدار هذه القوة يتناسب طردياً مع مدى السهولة التي يمكن بها حدوث عملية الحث، والتي تعتمد بدورها على المدى المتاح للسحابة الإلكترونية للجسيم المتعادل غير الأيوني ليمتد تأثيرها وفعلها عليه وهو ما يسمى بقابلية الاستقطاب (Polarizability) والتي تكون عالية في حالة

الجسيمات ذات العدد الأعلى من الإلكترونات أولاً والتميزة بسعة انتشار سحباتها الإلكترونية ثانياً.

(٢) كذلك تتناسب عكسياً مع القوة الرابعة للمسافة الفاصلة بين مركزي الجسيمين.

(س) متى تكون قابلية الإستقطاب عالية (Polarizability)؟

(١) في حالة الجسيمات ذات العدد الأعلى من الإلكترونات.

(٢) في حالة الجسيمات المتميزة بسعة انتشار سحباتها الإلكترونية.

٤) الرابطة الهيدروجينية

Hydrogen Bond

تعريفها :

تنشأ الرابطة الهيدروجينية بين الجزيئات ثنائية القطب بشكل خاص عندما ترتبط ذرة الهيدروجين تساهمياً مع عنصر صغير جداً ذي سالبية كهربية عالية مثل : الفلور، الأكسجين، النيتروجين . ففي هذه الحالات التي تنتج جزيئات عالية القطبية للغاية، حيث تحمل ذرة الهيدروجين الصغيرة كمية لا بأس بها من الشحنة الموجبة. وبما أن النهاية الموجبة لثنائي القطب بإمكانها الاقتراب عن كثب من النهاية السالبة لثنائي قطب مجاورة، ففوة التجاذب بين النهايتين كبيرة الى حد ما. ويدعى هذا النوع الخاص من التجاذب ثنائي القطب بالرابطة الهيدروجينية (Hydrogen Bond) وتعادل حوالي 5% الى 10% من قوة الرابطة التساهمية العادية . والرابطة الهيدروجينية هي إحدى أنواع القوى القطبية (رابطة فيزيائية) بل أكثر قوة منها ، ومما سبق فإنها تنشأ نتيجة فرق كبير في السالبية الكهربية بين ذرة الهيدروجين (ذو السالبية الكهربية 2.2) في جزيء (المرتبطة أصلاً بذرة أكسجين أو نيتروجين أو فلور) وذرة عنصر في جزيء آخر مثيل لها سالبية كهربية عالية مثل : (N = 3, O = 3.5, F = 4). ويتم تكوين هذه الرابطة من خلال زوج الإلكترون الحر الموجود على الأكسجين أو الفلور أو النيتروجين التي تنتمي للجزيء الآخر المثيل. وبسبب أن الفرق في السالبية كبير فتتكون رابطة قوية .

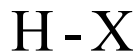
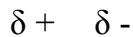
ولا يحدث الترابط الهيدروجيني إلا في وجود ذرات الهيدروجين فقط (علل)، ذلك لأن للذرات الأخرى أغلفة اليكترونية تحجب أنويتها عن ذلك الترابط. لهذا نجد أن الرباط الهيدروجيني لا يحدث إلا مع المركبات التي تحتوي على الهيدروجين دون غيرها.

(س) ما تأثير الفرق في السالبية الكهربية بين الهيدروجين والذرات (F, N, O)؟

(ج) هذا الفرق كاف لإحداث استقطاب في الجزيء (بمعنى نشوء نهايتين أحدهما موجبة والأخرى سالبة).

(س) كيف يحدث هذا الإستقطاب؟

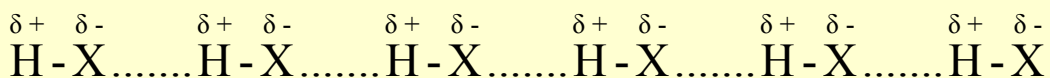
(ج) يحدث استقطاب الجزيء نتيجة لانحياز الإلكترونات الرابطة بين الذرتين نحو الذرة الأعلى سالبية كهربية مما يجعل السحابة الإلكترونية حولها ذات كثافة أعلى منها حول ذرة الهيدروجين فيصبح الجزيء عبارة عن قطب يكون الهيدروجين نهايته الموجبة :



حيث تمثل : X الذرة الأعلى سالبية كهربية. (F, O, N).

(س) ماذا ينتج عن نشوء الجزيئات القطبية السابقة؟

(ج) ينشأ قوى تجاذب بين هذه الجزيئات القطبية من نوع قوى التجاذب بين جزيء ثنائي القطب وآخر ثنائي القطب، حيث تتجاذب الجزيئات عبر نهاياتها القطبية :



ونظراً لأن ذرة الهيدروجين هي المشارك في جعل الجزيء قطبياً، لذلك تسمى القوة الرابطة بين الجزيئات ثنائية القطب باسم الرابطة الهيدروجينية (مثلت الرابطة الهيدروجينية بالخط المنقط).

إن وجود الرابطة الهيدروجينية بين الجزيئات يؤدي إلى زيادة تجاذبها مع بعضها البعض وبالتالي يزيد من درجة غليانها ويقلل من ضغطها البخاري.

وكما زاد عدد الروابط الهيدروجينية بين الجزيئات فإن ذلك يؤدي إلى زيادة تجاذبها مع بعضها البعض وبالتالي يزيد من درجة غليانها.

(س) علل: درجة غليان الماء (100 °C) أعلى من النشادر (NH₃ - 33 °C)

(ج) ذلك أن عدد الروابط الهيدروجينية في الماء أعلى منها في النشادر.

(س) علل: درجة غليان فلوريد الهيدروجين (HF 17 °C) أعلى من درجة غليان بروميد

الهيدروجين (HBr - 70 °C)

(ج) السبب هو وجود الرابطة الهيدروجينية بين جزيئات فلوريد الهيدروجين، بينما لا توجد هذه الروابط الهيدروجينية بين جزيئات بروميد الهيدروجين (HBr).



(س) علل: درجة غليان الماء (100°C) أعلى من درجان غليان كبريتيد الهيدروجين

H₂S (- 61 °C)

(ج) لوجود روابط هيدروجينية بين جزيئات الماء (H₂O)، بينما لا توجد هذه الروابط الهيدروجينية بين جزيئات كبريتيد الهيدروجين (H₂S).

(س) علل: لا توجد روابط هيدروجينية بين جزيئات الإيثر الميثيلي (H₃C-O-CH₃)

(ج) وذلك لعدم وجود ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة ذات سالبية كهربائية مرتفعة مثل (F, N, O).

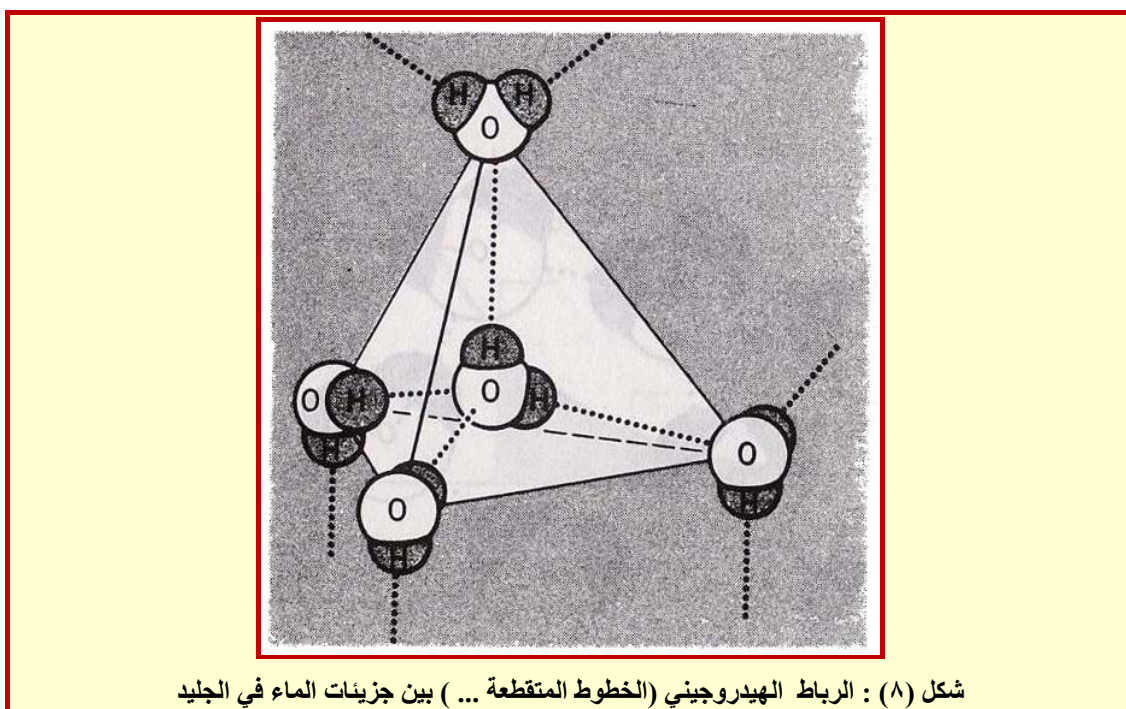
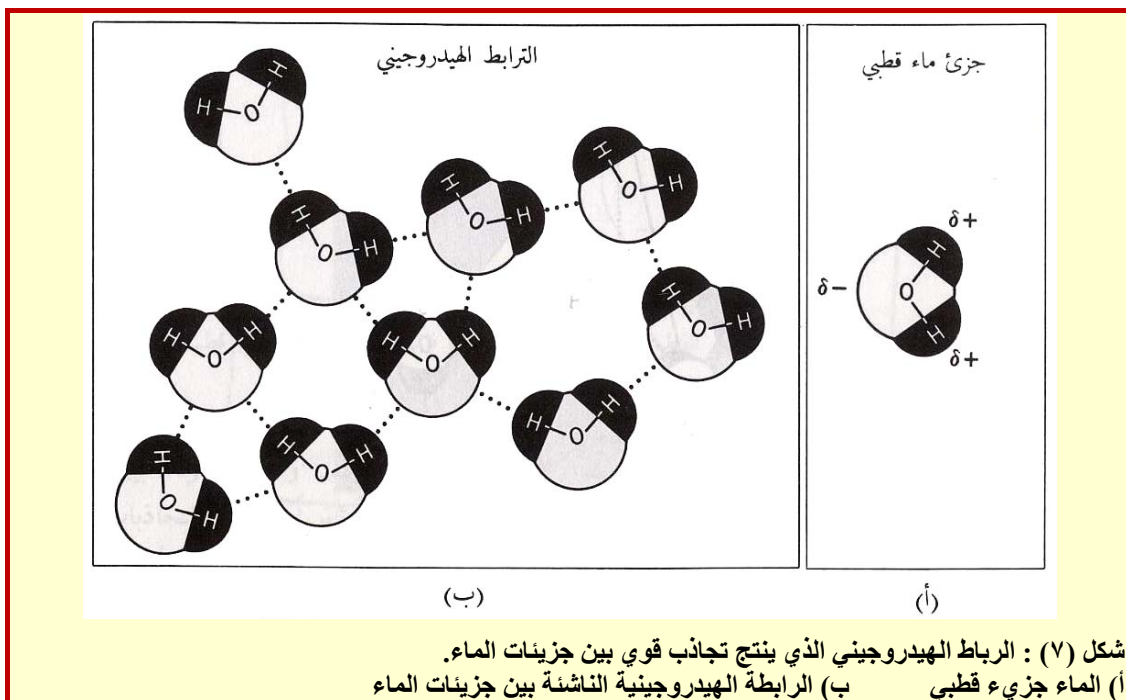
(س) هل يمكن للرابطة الهيدروجينية أن تتكون إذا استبدلنا (N, O, F) بذرة كبريت (S) أو كلور (Cl) أو (Br)؟ لماذا؟

(ج) لا تنشأ الرابطة الهيدروجينية إذا استبدلنا ذرة الأكسجين أو النيتروجين أو الفلور بأي ذرة أخرى كذرة الكبريت (S) أو الكلور (Cl) أو البروم (Br) على الرغم من أن كهروسالبيتها عالية كالسابق (راجع جدول ١) وذلك لأن ذرة الهيدروجين صغيرة جداً ويناسب صغرها هذا صغر ذرات الأكسجين والنيتروجين والفلور.

أهمية الرابطة الهيدروجينية

الرابطة الهيدروجينية هي أحد أنواع قوى التجاذب الضعيفة ذات الأهمية الكبيرة. ففي الماء مثلاً تؤثر الجزيئات بقوة على بعضها البعض بواسطة الرباط الهيدروجيني (شكل ٧). وينتج عن هذا قوى تجاذب أقوى بكثير من تلك التي بين جزيئات أخرى مماثلة لها في الحجم والكتلة، وهي التي تجعل الماء سائلاً عند درجة حرارة الغرفة.

والرباط الهيدروجيني مسؤول أيضاً في التحكم في توجيه جزيئات الماء في حالة الجليد كما في الشكل (٨)، حيث يوجد كل جزيء من جزيئات الماء محاطاً بأربعة جزيئات أخرى ومرتبطة معها بواسطة روابط هيدروجينية. وسبب هذا في امتلاك الجليد لبنية "مفتوحة" للغاية، وفي جعل الجليد أقل كثافة من الماء السائل حيث يطفو فوقه. ولهذا السبب تطفو المكعبات والجمال الجليدية (وهذا هو السبب في الكارثة التي حلت بسفينة الركاب تيتانيك Titanic التي غرقت إثر اصطدامها بجبل جليدي).



تأثير الرابطة الهيدروجينية على صفات الماء

- (١) ينتج عن الرابطة الهيدروجينية في الماء قوى تجاذب أقوى بكثير من تلك التي بين جزيئات أخرى مماثلة لها في الحجم والكتلة.
- (٢) بسبب الروابط الهيدروجينية نجد أن الماء له درجة غليان عالية حيث تبلغ الحرارة النوعية المكتسبة للتبخير (2257 J/g).
- (٣) والروابط الهيدروجينية بين جزيئات الماء هي التي تجعل الماء سائلاً عند درجة حرارة الغرفة.
- (٤) تفسر قوة هذه الرابطة صغر المسافة التي تربط بين ذرات الهيدروجين والأكسجين مما ينتج عنه انخفاض ملحوظ في كثافة الماء عند درجة التجمد.

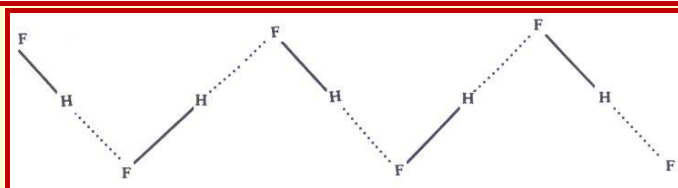
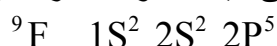
٥) الترابط الهيدروجيني مسؤول أيضاً عن التحكم في توجيه جزيئات الماء في الجليد كما سبقت الإشارة إليه.

أمثلة للرابطة الهيدروجينية

١) جزيء فلوريد الهيدروجين HF

س) علل : تظهر جزيئات فلوريد الهيدروجين HF على هيئة خطوط متعرجة؟

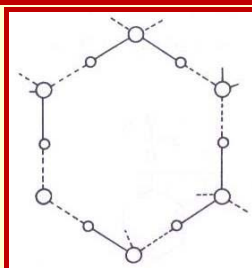
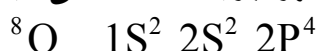
يوجد على ذرة الفلور المرتبطة بالهيدروجين ثلاثة أزواج الكترونية حرة، وبالتالي فإنه يمكن لذرة الفلور عمل رابطة هيدروجينية مع ذرة هيدروجين جزيء آخر من (HF) في أي اتجاه. لهذا السبب تظهر جزيئات (HF) على هيئة خطوط متعرجة (zigzag).



٢) جزيء الماء : H₂O

س) علل : ظهور جزيئات الماء على هيئة شبكة؟

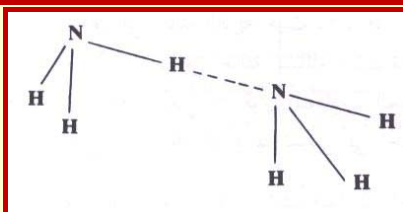
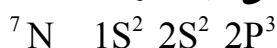
ج) نظراً لوجود زوجين الكترونيين حرين في ذرة الأكسجين المرتبطة بالهيدروجين فإنه يمكن لذرة الأكسجين عمل رابطة هيدروجينية مع ذرة هيدروجين جزيء آخر (H₂O) في أي اتجاه من هذين الإتجاهين. لهذا السبب تظهر جزيئات الماء على هيئة شبكة.



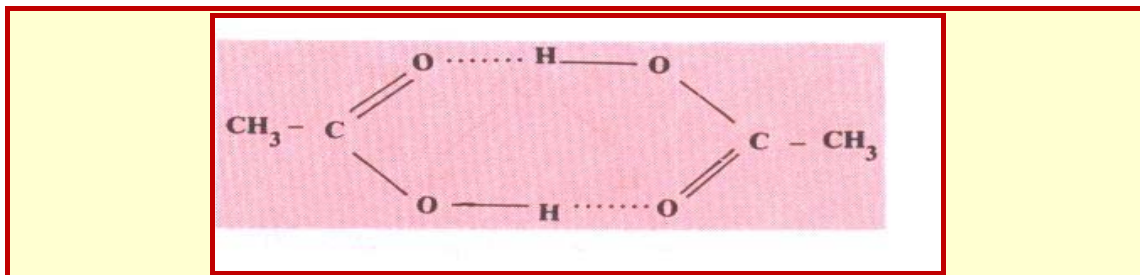
٣) جزيء النشادر : NH₃

س) علل : تظهر جزيئات النشادر على هيئة تفرعات؟

ج) نظراً لوجود زوج الكتروني حر في ذرة النيتروجين المرتبطة بالهيدروجين فإنه لا يمكن لذرة النيتروجين عمل رابطة هيدروجينية مع ذرة هيدروجين جزيء آخر إلا في اتجاه واحد، لهذا السبب تظهر جزيئات النشادر على هيئة تفرعات.

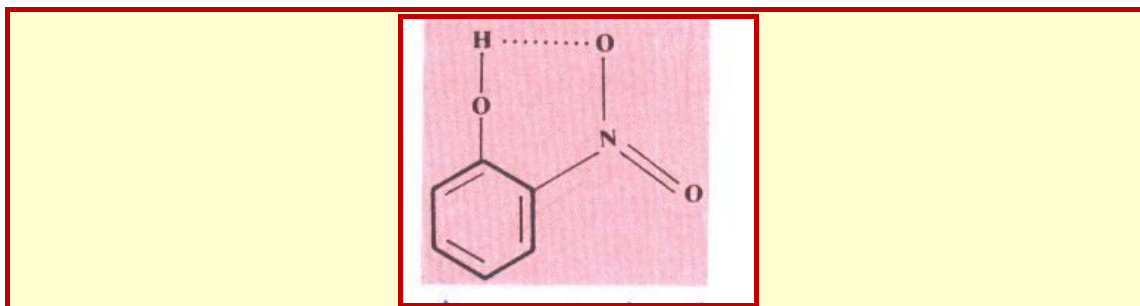


٤) بعض المركبات العضوية Some Organic Compounds

(أ) حمض الخل : CH_3COOH 

(ب) أورثونيتروفينول : O-Nitrophenol :

وفيه تظهر الرابطة الهيدروجينية في نفس الجزيء.



أهمية ودور قوى التجاذب بين الجزيئات

(قوى فان درفالز) Van der Waals Forces

نظراً لعدم قدرة الهيليوم (He) لتكوين روابط كيميائية مستقرة، لهذا يتوقع أن يبقى هذا العنصر على هيئة غاز حتى درجة الحرارة (0 °K = - 273 °C). وبالرغم من تواجده على هيئة غاز حتى عند درجات حرارة منخفضة إلا أنه يتكثف إلى سائل عند (4 °K) ويتجمد متحولاً إلى صلب عند ضغط (25 atm) وعند درجة حرارة (1 °K).

توحي هذه المعلومات بوجود قوى بين ذرات الهيليوم – هذه القوى ضعيفة ولكنها موجودة بدون شك. وعند انخفاض درجات الحرارة بصورة كافية فإن هذه القوى تتغلب على الإثارة الحرارية مما يؤدي إلى تكثف الهيليوم. وتعرف هذه القوى المسببة لذلك بقوى فان درفالز. وهذه القوى هي القوى الموصوفة عند تطبيق معادلة فان درفالز في حالة الغازات الغير مثالية.

(س) علل : تسمية الروابط بين الجزيئات بالروابط الفيزيائية؟

(ج) بسبب أن قوى التجاذب المذكورة لا تؤدي إلا إلى إحداث تغيرات فيزيائية على المادة. بمعنى أن تلك الروابط لا تؤدي إلى حدوث تغير في الطبيعة الكيميائية للمادة.

مثال توضيحي :

الأكسجين (O_2) في حالته الغازية ، حيث تكون قوى التجاذب بين جزيئاته ضعيفة أو معدومة، هو نفسه الأكسجين في حالته السائلة حيث تنشأ بين جزيئاته قوى تجاذب قوية نسبياً.

(س) ما الفرق بين الروابط الكيميائية وبين الروابط الفيزيائية ؟

الروابط الكيميائية Chemical Bonds	قوى التجاذب الجزيئية البينية (الروابط الفيزيائية) Intermolecular Attractive Forces
تنشأ بين ذرة وأخرى لتكوين جزيء مركب	تنشأ فيما بين جزيء وجزيء، أو ذرة وذرة ، أو ذرة وجزيء، أو أيون وجزيء...
يؤدي نشوؤها الى تحويل الذرات الى مواد أخرى ذات طبيعة كيميائية مختلفة، ولهذا السبب فهي مشهورة غالباً باسم الروابط الكيميائية.	لا يؤدي نشوؤها الى تغيير كيميائي بل الى تغيير فيزيائي في خواص المادة، ولهذا السبب توصف بأنها روابط فيزيائية.
تعتبر طاقة هذه الروابط عالية نسبياً حيث تقاس بمئات الكيلوجول.	تعتبر طاقة هذه الروابط منخفضة نسبياً حيث تقاس بعشر الكيلوجول.

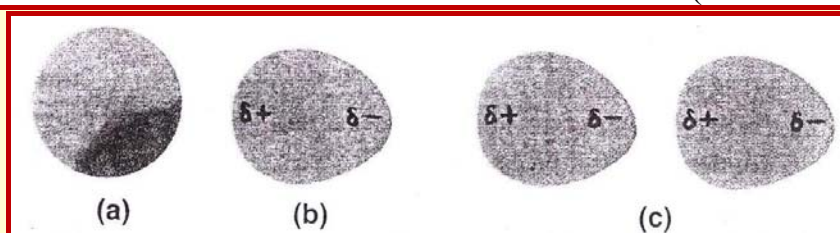
ولقد وجد عملياً أن الغازات النادرة مثل الهيليوم He (ذرات غير متحدة) والجزيئات غير القطبية (المتعادلة كهربياً) مثل O_2 , N_2 , C_2H_4 , CCl_4 , C_6H_6 يمكن تحويلها الى الحالة السائلة إذا خفضت درجة حرارتها، وهذا يدل على وجود قوى تجاذب بينها وسميت بقوى لندن (London Forces) نسبة الى الفيزيائي الألماني (Fritz London) الذي قام بتفسيرها عام (1928) وتسمى أيضاً بقوى التشتت (Dispersion Forces) وتوجد هذه القوى في السوائل والمواد أيضاً .

٤) قوى لندن التشتتية

London Dispersion Forces

نشوء قوى لندن بين الجزيئات

عندما تتحرك الإلكترونات حول الذرة أو الجزيء فإنها تتحرك بشكل عشوائي، وفي لحظة ما هناك احتمال وجود عدد أكبر من الإلكترونات في أحد طرفي الذرة أكثر مما في الطرف الآخر مما يؤدي الى تكون وضع يشبه الجزيئات القطبية (يكون الجسيم ثنائي القطبية) (الشكل : ٩، ١٠، ١١).

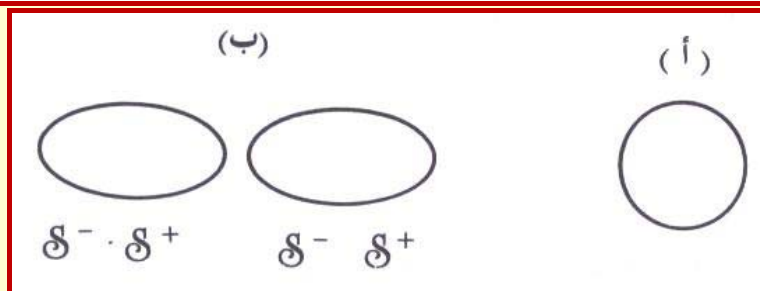


شكل (٩) : يبين الإستقطاب المستحث واللحظي.

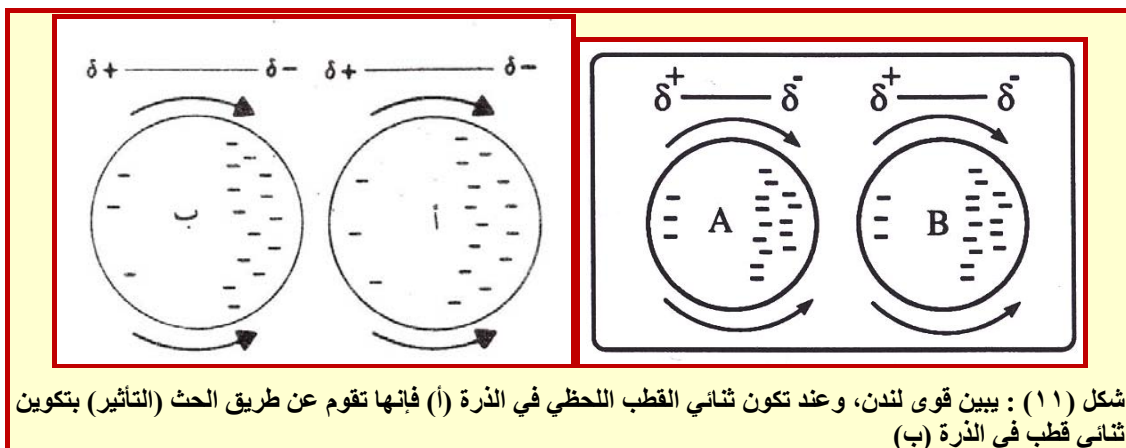
(a) : الطرف الطبيعي

(b) : الطرف اللحظي.

(c) : الثنائي القطبي المستحث.



شكل (١٠) : تمثيل لما يحدث للتماثل الكروي لذرة الهيليوم (أ) من تشويه بفعل التأثير المتبادل بينها وبين ذرة أخرى (ب).



وهذه القطبية مؤقتة ونسميه ثنائي قطب لحظي (instantaneous dipole) لأن وجوده فقط لفترة زمنية قصيرة. وهذه تؤثر على الذرات أو الجزيئات المجاورة فتنشأ جزيئات مستقطبة (حركة الإلكترونات في الجسيمات المتجاورة في مجموعة من الذرات أو الجزيئات ليست مستقلة تماماً عن بعضها بعضاً فأثناء بدء تكوين النهاية السالبة "ثنائي قطب لحظي" في إحداها، تقوم بدفع الإلكترونات بعيداً في الجسيم المجاور كما في الشكل (١١) ونقول بأن "ثنائي القطب اللحظي" يحرض على تكوين "ثنائي قطب" في جاره.

ونتيجة لذلك ينشأ تجاذب بين الجزيئات المستقطبة في لحظة وجودها. وهذه القوى تكون عادة ضعيفة نسبياً بسبب وجودها السريع الزوال.

وقوى لندن موجودة بين كافة الجسيمات – أي الأيونات والجزيئات القطبية واللاقطبية – ولكنها تلعب دوراً ثانوياً (غير أساسي) جداً في التجاذبات بين الأيونات (علل)، وذلك لأن قوى التجاذب بين الأيونات قوية للغاية. وقوى لندن تلعب دوراً لا بأس به في التجاذبات القائمة بين جميع أنواع الجزيئات، وبشكل خاص بين الجزيئات اللاقطبية.

وتعرف ثنائي القطبية سهلة الاستحداث في الذرة بالإستقطابية. وتبعاً لزيادة استقطابية الجزيء تزيد قوى لندن (قوى الانتشار) (التشتت) وهذه الإستقطابية تزيد بزيادة عدد الإلكترونات والتي تزيد كلما زاد الرقم الذري وبالتالي زيادة كتلة الجزيء.

تتبادل بعض الإلكترونات عن مركز أو نواة الذرة في الجزيئات الكبيرة، وبالتالي يقل تماسكها مما يسهل من عملية استبدالها وبالتالي تزيد استقطابية الجزيء.

فالجزيئات الثقيلة أكبر تجاذباً من الجزيئات الخفيفة، وبالتالي أقل في الضغط البخاري وأعلى في درجات الغليان. فللهيليوم مثلاً ذو الرقم الذري (2) والكتلة الذرية (4) درجة غليانه (4 °K) بينما نجد أن للراديون ذو الرقم الذري (86) والكتلة الذرية (222) درجة غليانه (211 °K).

وفي جزيء الهيدروجين (H₂) أو الفلور (F₂) فإن الفرق بين الكهروسالبية صفر، وبما أن الإلكترونات جسيمات غير ثابتة فمن المحتمل أن تتركز في منطقة دون أخرى في أي من الأوقات (أي مؤقتاً)، وفي هذه الأثناء تكون هذه المنطقة سالبة وما يقابلها موجبة فيحدث استقطاب مؤقت لهذا الجزيء الذي بدوره يؤثر على الجزيء الملاصق له فتحدث قوى التشتت (قوى لندن).

(س) علل : تزداد قوى لندن بزيادة الوزن الجزيئي.

بسبب :

(١) أن الجزيئات الكبيرة تحتوي على عدد أكبر من الإلكترونات مما يجعل الحصول على أقطاب لحظية أسهل وأكثر حدوثاً.

(٢) بعد النواة وضعف قوى التجاذب معها في الجزيئات الكبيرة يؤدي إلى زيادة حركة الإلكترونات العشوائية مما يزيد من احتمال حدوث عملية الإستقطاب اللحظية.

ومثال ذلك نجد أن التجاذب بين جزيئات الهكسان (C_6H_{14}) أعلى من التجاذب بين جزيئات الإيثان (C_2H_6) وبالتالي فالضغط البخاري للهكسان أقل ودرجة غليانه أعلى.

جدول (٣) : مقارنة بين درجات غليان الغازات النادرة (النبيلة) :

العنصر	Ne	Ar	Kr	Xe
الوزن الذري	20.1	40	83.8	131.3
درجة الغليان	تزداد درجة الغليان ←			

(س) في أي الجزيئات توجد قوى لندن؟

(ج)

توجد قوى لندن في جميع الجزيئات قطبية أو غير قطبية، وكذلك بين الأيونات، وذلك لأن جميع الجزيئات تحتوي على إلكترونات، لكن هذه القوى هي القوى الوحيدة الموجودة بين الجزيئات غير القطبية.

(س) علل : درجة غليان HI ($19.5^\circ C$) أكبر من درجة غليان HCl ($-85^\circ C$) مع أن قطبية HCl أكبر من HI؟

(ج) السبب أن قوى لندن بين الجزيئات لها تأثير أكبر وخصوصاً في الجزيئات ذات الوزن الكبير ($M_w HI = 128$, $M_w HCl = 36.5$). ويدل ذلك على أن تأثير الزيادة في الوزن الجزيئي للمادة أكبر من تأثير القطبية على درجة الغليان.

ويستثنى من ذلك فلوريد الهيدروجين HF حيث أنه أكبر قطبية من (HCl, HBr, HI) وله رابطة هيدروجينية قوية مما يؤثر ذلك على درجة غليانه الكبيرة بالرغم من صغر قيمة الوزن الجزيئي له كما يظهر من الجدول (٤).

جدول (٤) : مقارنة بين درجات الغليان لهاليدات الهيدروجين (HX)

الساكن	الوزن الجزيئي M_w	درجة الغليان
HF	20	$17^\circ C$
HCl	36.5	$-84^\circ C$
HBr	81	$-70^\circ C$
HI	128	$-37^\circ C$

(س) ما أنواع القوى بين الجزيئات التالية : (HCl, HF, Ar, C_2H_6 , CO_2)

الجزء	نوع القوى بين الجزيئات
HCl	ثنائي القطب – ثنائي القطب وكذلك قوى لندن
HF	روابط هيدروجينية وكذلك قوى لندن
Ar, C_2H_6 , CO_2	قوى لندن.

(س) قارن بين كل جزيئين من حيث درجة الغليان مع ذكر السبب :

(Ne, He), (H_2O , NH_3), (SO_2 , CO_2) ، علماً بأن الكتل الذرية :

(Ne = 20, He = 4, H = 1, O = 16, N = 14, S = 32, C = 12)

(ج) الصفات التي يجب معرفتها للمركبات عند مقارنة درجة غليانها هي :

القطبية – الروابط الهيدروجينية – الوزن الجزيئي – العدد الذري .

الجزيئات	مقارنة درجة الغليان
Ne, He	درجة غليان النيون Ne أكبر من درجة غليان الهيليوم (He) لأن العدد الذري (الحجم الذري) للنيون Ne أكبر من الهيليوم He
H ₂ O, NH ₃	درجة غليان H ₂ O أكبر من درجة غليان NH ₃ لأن : (أ) عدد الروابط الهيدروجينية في H ₂ O أكثر من NH ₃ (ب) الرابطة الهيدروجينية بين (O-H) أقوى من الرابطة الهيدروجينية بين (N-H)
SO ₂ , CO ₂	درجة غليان SO ₂ أكبر من درجة غليان CO ₂ وذلك لأن: (أ) SO ₂ قطبي أما CO ₂ غير قطبي (ب) قوى لندن في SO ₂ أقوى من CO ₂ بسبب أن الوزن الجزيئي لـ SO ₂ أكبر من CO ₂ (Mw(CO ₂) = 44, Mw(SO ₂) = 64)

(س) أي المركبات التالية يحتوي بين جزيئاته على قوى ثنائية القطب :
(CO₂, F₂, H₂S, CH₄)

(ج) H₂S

(س) ما نوع القوى السائدة في المركبات التالية وأيهما أعلى في درجة الغليان :
CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀

(ج) القوى السائدة هي قوى لندن، والمركب الأعلى في درجة غليانه هو C₄H₁₀ وذلك لأن الوزن الجزيئي له أكبر.

الحالة السائلة

The Liquid State

الحالة السائلة هي الحالة الوسط بين الحالتين : الصلبة والغازية حيث يمكن الحصول عليها بانصهار الحالة الصلبة أو بتكثيف الحالة الغازية .
وتتكون الحالة السائلة من جزيئات ذات حركة مستمرة وعشوائية وبين هذه الجزيئات قوى تجاذب داخلية، كما أن معدل طاقة حركتها يتناسب طردياً مع درجة الحرارة المطلقة لهذه السوائل .

القياسات المهمة في الصفات الفيزيائية للسوائل

القياسات المهمة في الصفات الفيزيائية للسوائل هي : الضغط البخاري ، التبخر، درجة الغليان، التوتر السطحي ، اللزوجة ، الإنكسار الضوئي ، النشاطية الضوئية، العزم الزاوي .
ومعرفة الصفات الفيزيائية ذو فائدة لكل من نقاط البحث العملية والنظرية.

جدول (٥) : القيم العددية لعدد من خواص بعض السوائل عند (20 °C)

المادة			الخاصية		
السائل	الرمز	الوزن الجزيئي	ضغط البخار mmHg	التوتر السطحي J m ⁻²	اللزوجة Kg m ⁻¹ s ⁻¹
Water	H ₂ O	18	1.8×10^1	7.3×10^{-2}	1×10^{-3}
Carbon Dioxide	CO ₂	44	4.3×10^4	1.2×10^{-3}	7.1×10^{-5}
Iso-pentane	C ₅ H ₁₂	72	5.8×10^2	1.4×10^{-2}	2.4×10^{-4}
Glycerol	C ₃ H ₈ O ₃	92	1.6×10^{-4}	6.3×10^{-2}	1.5×10^0
Chloroform	CHCl ₃	119	1.7×10^{-2}	2.7×10^2	5.8×10^{-4}
Carbon Tetrachloride	CCl ₄	154	8.7×10^1	2.7×10^{-2}	9.7×10^{-4}
Bromoform	CHBr ₃	253	3.9×10^0	4.2×10^{-2}	2.0×10^{-3}

Viscosities and Surface Tension of Some Common Substances at 20 °C		
Formula	Viscosity (N.s/m ²)	Surface Tension (J/m ²)
C ₅ H ₁₂	2.4×10^{-4}	1.61×10^{-2}
C ₆ H ₆	6.5×10^{-4}	2.89×10^{-2}
H ₂ O	1.00×10^{-3}	7.29×10^{-2}
C ₂ H ₅ OH	1.20×10^{-3}	2.23×10^{-2}
Hg	1.55×10^{-3}	4.6×10^{-1}
C ₃ H ₅ (OH) ₃	1.49	6.34×10^{-2}

تقسم الصفات الفيزيائية الى ثلاث مجموعات :

(Additive Properties) : صفات إضافية :

هذه الصفات عبارة عن مجموعة من الصفات للمركب كلاً على حده في النظام ولا تتغير مع تغير حالة النظام، منها : الكتلة، الوزن الجزيئي وهما صفات إضافة تامة.

(Constitutive Properties) : صفات أساسية :

هذه الصفات تعتمد أولاً على توزيع الذرات في الجزيئات، وتعتمد في مدى بسيط على طبيعة السائل وعدد الجزيئات، ومن هذه الصفات النشاط الضوئي، الإستقطاب.

(Colligative Properties) : صفات مجمعة :

هذه الصفات تعتمد على عدد الجزيئات ولا تعتمد على طبيعتها. ومن هذه الصفات الإنخفاض في الضغط البخاري، والصفات النسبية مثل الإنخفاض في نقطة التجمد، الإرتفاع في نقطة الغليان، والضغط التبادلي (الأسموزي). وهذه الصفات سندرسها في فصل المحاليل (الفصل الخامس).

س) ما الفرق بين الحالة السائلة والحالة الغازية؟

ج) الفرق بين الحالتين ينحصر في المسافة الفاصلة بين الجزيئات والتي تمتاز بأنها صغيرة جداً في حالة السوائل، وهذا يعني أن قوى التجاذب بين الجزيئات في الحالة السائلة ستكون أعلى منها مقارنة بالحالة الغازية.

خواص السوائل

(١) لا ينتشر السائل في الحيز الذي يحتويه كما هو الحال في الغازات، بل لا يشغل منه إلا حجماً محدداً يتخذ السائل في شكله شكل هذا الحيز.

(٢) تشترك الحالة السائلة مع الحالة الغازية للمادة في القابلية على الإنسياب. وتوصف هاتان الحالتان بالحالة المائعة للمادة (Fluid State).

(٣) قوة التجاذب بين الجزيئات في السوائل أكبر بكثير مما هي عليه في الغازات وأقل مما هي عليه في الحالة الصلبة.

(٤) قابلية السائل للإنضغاط مقارنة بقابلية الغازات شبه معدومة لأن الحيز الفارغ بين جزيئات السائل صغير جداً، وبالتالي فإن السوائل غير قابلة للإنضغاط.

إن عدم قابلية السوائل للإنضغاط خاصية هامة ومفيدة، فجميع أنواع الآلات الهيدروليكية تعتمد عليها في نقل قوى ضخمة تقوم برفع وتحريك أشياء ثقيلة. كما تعتمد عليها أنت بنفسك عندما تدوس على فرامل السيارة، فالقوة التي تمارسها قدمك يتم تضخيمها أولاً، ومن ثم نقلها بواسطة زيت عبر أنابيب الفرامل، حيث تجبر لقم الفرملة بالإحتكاك بسطح وإيقاف السيارة. وإذا ما دخل الهواء في أنابيب الفرامل فإن القوة التي تمارسها قدمك تضغط الهواء فقط، ولا تستطيع السيارة التوقف بسرعة كبيرة على الإطلاق (فتحدث كارثة لا تحمد عقباها لا قدر الله).

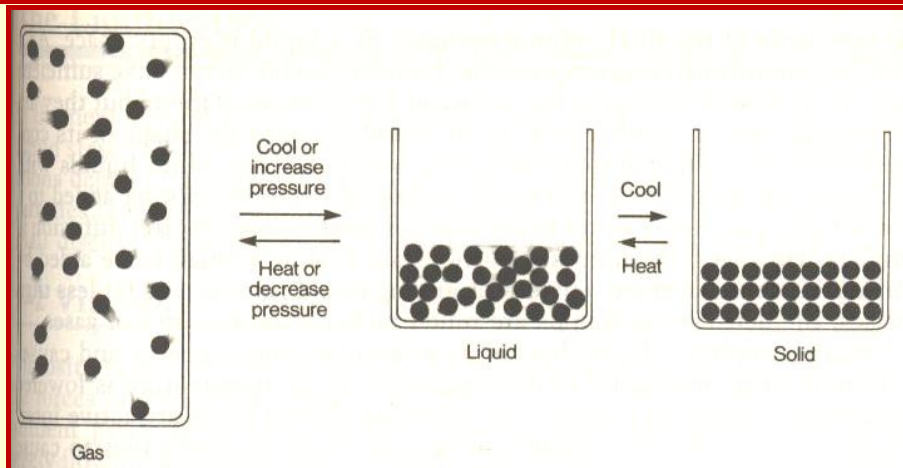


Fig. 12 : A representation of the three states of matter at the molecular level.

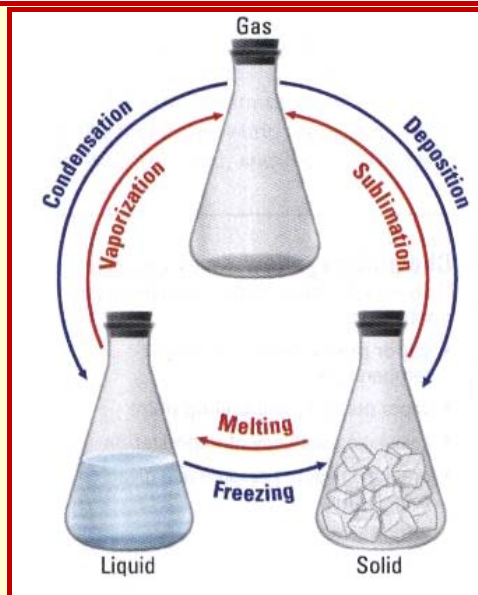


Fig. 13 : The three of matter and their six interconversions. The red arrows indicate endothermic conversions- processes that require an input of entropy. The blue arrows indicate exothermic conversions-processes that require cooling.

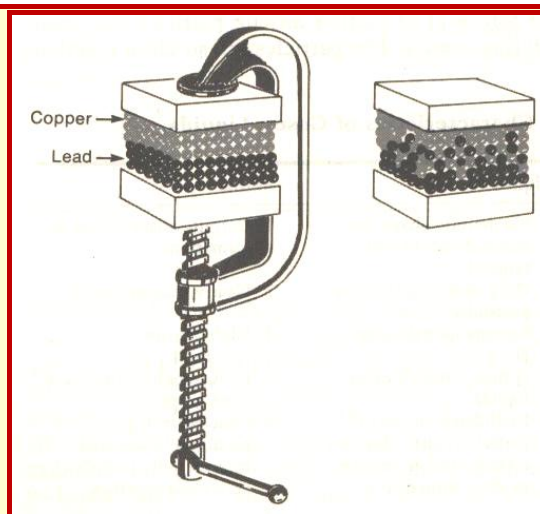


Fig. 14 : A representation of diffusion in solids. When blocks of two different metals are clamped together for a long time, a few atoms of each metal diffuse into the other metal.

التبخر (أو التبخير)

Evaporation (or Vaporization)

تبخر السائل

نعرف جميعاً أن الملابس المبللة بالماء، عند تعليقها في الهواء، تفقد ما بها من ماء تدريجياً، ثم تجف تماماً في نهاية الأمر .

سرعة التبخر للسوائل تعتمد على قوى التجاذب بين جزيئات السائل

مقارنة سرعة تبخر البنزين والماء – الإيثير والماء

تتبخر السوائل (تتحول للحالة الغازية)، ولكي تحدث هذه العملية لا بد أن تصل طاقة حركة الجزيئات الى حد يفوق قوى الجذب بينها. وتختلف سرعة (معدل) تبخر السائل تبعاً لاختلاف السائل (علل)، لأن قوى التجاذب بين الجزيئات تختلف من سائل الى آخر.

مثال توضيحي :

- إذا وضعت كمية معينة من البنزين (C_6H_6) في كأس معرض للهواء (كأس مفتوح) سوف يتبخر البنزين خلال وقت معين ثم يختفي منه تماماً بمرور الوقت، ولو وضعت نفس الكمية من الماء في كأس مفتوح لا ستغرق التبخر زمناً أطول من الزمن اللازم لتبخر البنزين وهذا سببه أن قوى التجاذب بين جزيئات الماء أكبر من قوى التجاذب بين جزيئات البنزين .
- ومثال ذلك كل من الإيثير ($CH_3CH_2OCH_2CH_3$) والماء (H_2O)، ففي حالة الإيثير تكون قوى التجاذب بين جزيئاته ضعيفة الى حد ما، ولهذا لا تحتاج جزيئات الإيثير الى طاقة عالية كي تتغلب على قوى التجاذب الضعيفة الواقعة بينها. أما في حالة الماء، فإن قوى التجاذب بين جزيئاته عالية، ولهذا تحتاج جزيئات الماء التي قد تهرب من سطحه وتتحول الى بخار، الى طاقة أعلى بكثير من مثيلتها في حالة الإيثير. ولهذا السبب فإنه عند نفس درجة الحرارة يعد الإيثير أكثر تطايراً وأعلى في ضغطه البخاري من الماء .

تعريف التبخر :

تسمى عملية تحرر السائل وتحوله الى غاز بالتبخر (Evaporation, Vaporization) ويسمى الغاز المتكون بهذه الطريقة بالبخار (Vapour, Vapor).

علاقة سرعة التبخر بدرجة الحرارة :

ونظراً لأن الطاقة الحركية لجزيئات المادة تتناسب تناسباً طردياً مع درجة الحرارة، فإن الطاقة الحركية لجزيئات السائل تزداد بزيادة درجة الحرارة، بذلك يزداد تبخر السائل . وعند ثبوت درجة الحرارة لا تكون الطاقة الحركية لجميع جزيئات السائل متساوية، أي أنها لا تنطلق جميعاً بسرعة واحدة، بل تكون هناك بعض الجزيئات التي تقل طاقتها الحركية عن متوسط الطاقة الحركية لأغلب جزيئات السائل، كما أن هناك نسبة أخرى من الجزيئات تكون طاقتها الحركية أعلى من هذا المتوسط . وتستطيع بعض هذه الجزيئات ذات الطاقة الحركية العالية أن تتغلب على قوى التجاذب بينها وبين بقية جزيئات السائل، وأن تهرب من سطح السائل صاعدة الى الفراغ الواقع فوق هذا السطح .

الجزيئات التي تتكثف بعد تبخرها :

وعندما يزدحم الفراغ فوق السائل بجزيئات السائل الهاربة، تحدث بينها بعض الاصطدامات، مما يقلل من الطاقة الحركية لبعض هذه الجزيئات، فتعود مرة أخرى الى سطح السائل .

حالة الإتزان في وعاء مغلق :

وفي إناء مغلق تحدث حالة اتزان بين عدد الجزيئات التي تترك سطح السائل، وبين عدد الجزيئات التي تعود إليه في وحدة الزمن .

العلاقة بين درجة الحرارة والضغط البخاري – درجة الحرارة وكمية السائل:

وتشكل الجزيئات التي تبقى (لا تتبخر) الضغط البخاري للسائل، وتزيد نسبة هذه الجزيئات بارتفاع درجة الحرارة، وتقل بانخفاضها، ولهذا فإن الضغط البخاري للسائل لا يعتمد على كمية السائل، لكنه يعتمد أساساً على درجة الحرارة .

انخفاض درجة حرارة السائل الذي تتبخر جزيئاته :

إن هروب بعض الجزيئات عالية الطاقة من سطح السائل سوف يؤدي الى خفض متوسط الطاقة الحركية للجزيئات التي تبقى في هذا السائل، ويترتب على ذلك أن عملية التبخر تؤدي الى خفض درجة حرارة السائل .

(س) لماذا تتبخر السوائل تلقائياً عند درجة حرارة الغرفة؟

(ج) لأن جزيئات السائل في حركة مستمرة، وبعض الجزيئات لها سرعات كبيرة أي طاقة حركية مرتفعة. وهذه الجزيئات التي لها طاقة حركية مرتفعة يمكنها أن تتغلب على قوى التجاذب بين جزيئات السائل وتهرب من سطح السائل (تتبخر)، بشرط أن تكون قريبة من السطح، وعندما يفقد السائل جزيئاته ذات الطاقة الحركية المرتفعة فإن درجة حرارة السائل تنخفض، لذا يمتص السائل حرارة من الوسط المحيط (الجو المحيط) فتزداد الطاقة الحركية لبعض الجزيئات فتتبخر، وتستمر هذه العملية حتى يتبخر كل السائل .

(س) علل : تنخفض درجة حرارة السائل عندما تتبخر جزيئات السائل.

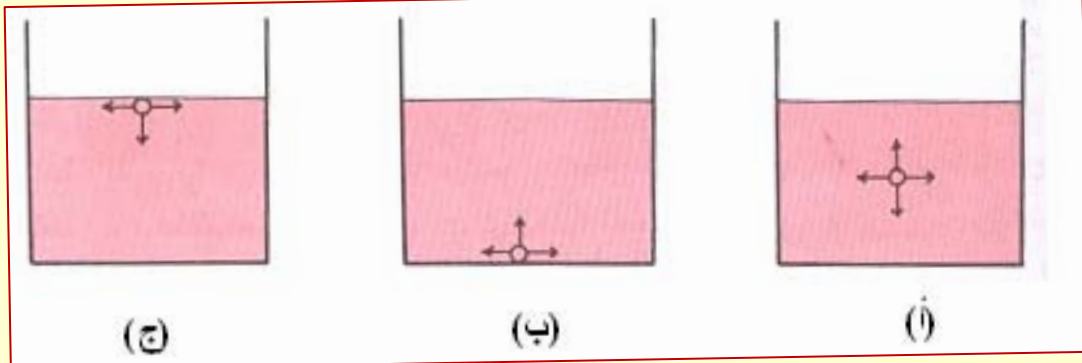
(ج) بعض الجزيئات تكون أكثر سرعة، وعندما تصل الى السطح تكون طاقة حركتها كافية للتغلب على قوى جذب الجزيئات السطحية المحيطة فتترك سطح السائل على هيئة بخار وتكون السرعة المتوسطة للجزيئات المتبقية أقل، فنخفض درجة حرارة السائل، ونتيجة لامتصاص السائل حرارة من الجو المحيط، فإنه يستمر في طرد بعض الجزيئات على هيئة بخار، وهكذا حتى ينتهي كل السائل.

(س) علل : بعد الإستحمام نشعر بالبرودة.

(ج) لأن الماء عندما يتبخر من على أجسامنا يسحب حرارة منها فنشعر بالبرد. ومثله العرق الذي يخرج من أجسامنا، فعندما يتبخر يساعد الجسم على المحافظة على درجة حرارة .

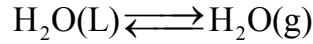
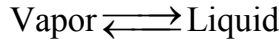
وصف مواضع الجزيئات في سائل وقوى التجاذب الواقعة عليها :

هناك جزيئات تعاني من قوى التجاذب من مختلف الاتجاهات (شكل ١٥ أ)، وجزيئات أخرى لا تعاني إلا من اتجاهات أقل (شكل ١٥ ب، ج)، إضافة الى ذلك تختلف هذه الجزيئات في اتجاهات حركتها.



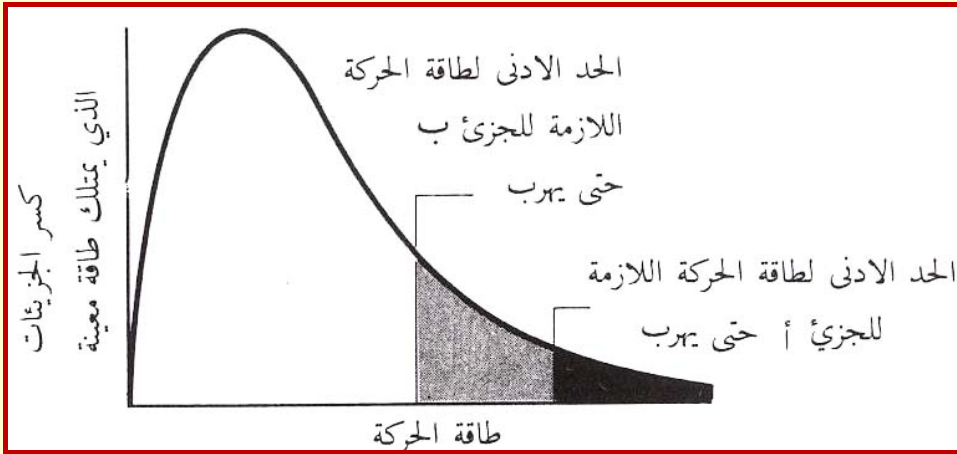
شكل (١٥) : اختلاف جزيئات السائل في التأثير بقوى التجاذب بين الجزيئات.

نسبة معينة من هذه الجزيئات ستكون ذات سرعة عالية، وجزءاً من هذه النسبة سيكون اتجاهه نحو الحد الفاصل بين سطح السائل والمحيط الخارجي وهذا الجزء سيكون قادراً على أن يتحرر من السائل متجاوزاً الحد الفاصل ومتحولاً إلى جزيء غازي. وبعض الجزيئات المتحررة ذات سرعة حركة منخفضة مما يتيح الفرصة لجزيئات السائل السطحية لجذب هذه الجزيئات وتحويلها إلى جزيئات سائلة.



العوامل المؤثرة على التبخر

(١) طبيعة السائل (تباين قوى ترابط المادة) (قوى التجاذب بين الجزيئات) هناك قوى جذب مختلفة تربط الجزيئات مع بعضها البعض مثل قوى فان درفالز والرابطة الهيدروجينية والاستقطاب. فكلما كانت قوى التجاذب بين جزيئات السائل ضعيفة تزداد سرعة التبخر، فمثلاً الجزيئات القطبية أقل تطايراً (تبخراً) من الجزيئات غير القطبية. من هنا كلما كانت قيمة القوى التي تربط الجزيئات كبيرة أصبح التبخر بطيئاً والعكس صحيح. والشكل (١٦) يقارن بين سائلين عند درجة الحرارة نفسها. ففي أحدهما (السائل أ)، تكون قوى التجاذب قوية جداً، بحيث أن الجزيئات ذات السرعة العالية فقط هي التي تمتلك من الطاقة الحركية ما يكفي للتغلب على التجاذبات والتمكن من الانفلات، وهناك القليل من هذه الجزيئات نسبياً، وبهذا يكون معدل التبخر بطيئاً.



شكل (١٦) : سائلان (أ، ب) عند نفس درجة الحرارة. الكسر الكلي للجزيئات (المساحة المظلمة) الممتلكة لطاقة كافية للإنفلات من السائل أكبر في السائل (ب) منها في السائل (أ).

أما في السائل الآخر (السائل ب)، فقوى التجاذب ضعيفة، وجزء أكبر بكثير تتوافر له الطاقة اللازمة للإنفلات. لذلك يتبخر هذا السائل بسرعة أكبر، وقوى التجاذب في معظم المواد الصلبة أكبر بكثير منها في السوائل، وهذا هو سبب عدم تبخر المواد الصلبة بسهولة.

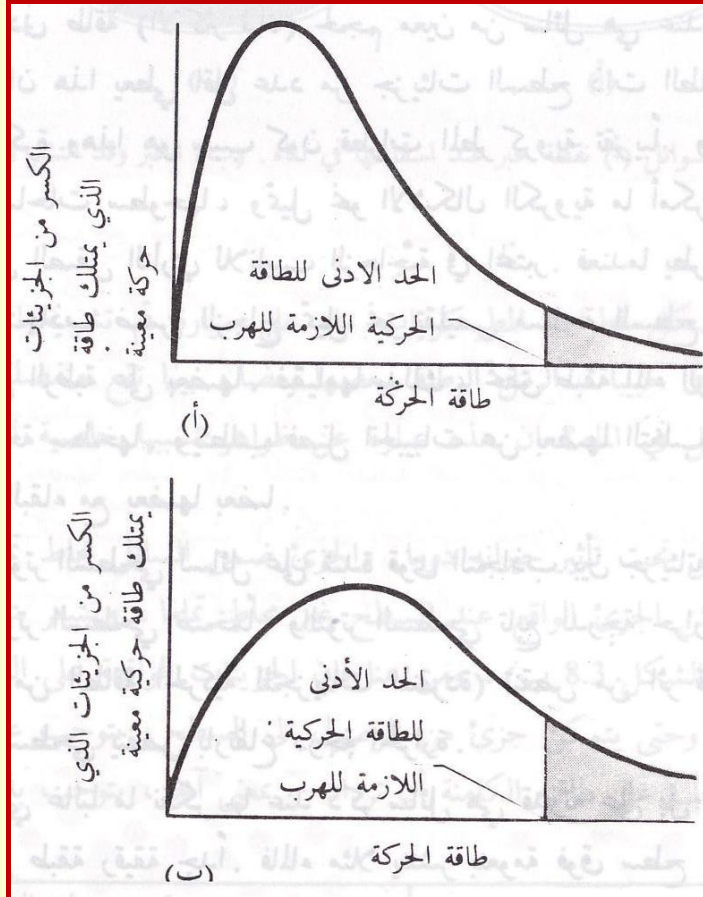
(٢) وجود تيارات هوائية ناقلة للأبخرة :

وهذا يعني أنه إذا حملت جزيئات السائل المتبخرة بعيداً عن السطح يزداد معدل التبخر وتنخفض تبعاً لذلك درجة الحرارة.

(٣) درجة الحرارة :

فكلما زادت درجة الحرارة تزداد سرعة التبخر وذلك لزيادة الطاقة الحركية للجزيئات التي تستطيع التغلب بفعلها على قوى جذب الجزيئات الأخرى. ويلاحظ أن التبخر يتم مهما كانت درجة الحرارة (حتى عند درجة حرارة الغرفة) إلا أن ارتفاع درجة حرارة السائل يزيد من سرعة تبخره.

فكلنا يعلم أن الماء الفاتر يتبخر أسرع من الماء البارد ويمكن رؤية السبب في الشكل (١٧) لاحظ بأن المساحة المظللة تحت المنحنى والتي تساوي الكسر الإجمالي من الجزيئات التي تمتلك طاقة حركية كافية للإنفلات من السائل، أكبر عند درجة الحرارة الأعلى. ففي خلال مدة زمنية معينة، يتبخر عدد أكبر من الجزيئات لمجرد امتلاكها لطاقة كافية للإنفلات.



شكل (١٧) : توزيع الطاقة الحركية عند درجة حرارة منخفضة (أ) وعند درجة حرارة مرتفعة (ب). نفس الحد الأدنى من الطاقة الحركية لازم للإنفلات من السائل عند كلتا درجتي الحرارة، ولكن الكسر الكلي للجزيئات، التي تمتلك مثل هذه الطاقة كحد أدنى (المساحة المظللة في الشكل)، أكبر عند درجة الحرارة الأعلى.

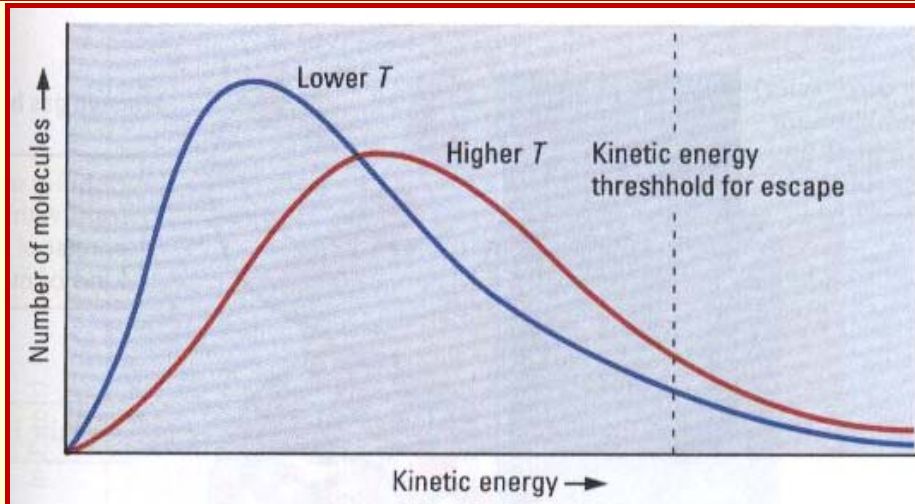


Fig. 18 : Kinetic energy and evaporation. At any given temperature a fraction of the molecules at the surface of a liquid have sufficient energy to escape to the vapor phase. When the temperature of the liquid is raised, a larger fraction of the molecules have energies greater than the kinetic energy threshold, so the vapor pressure increases.

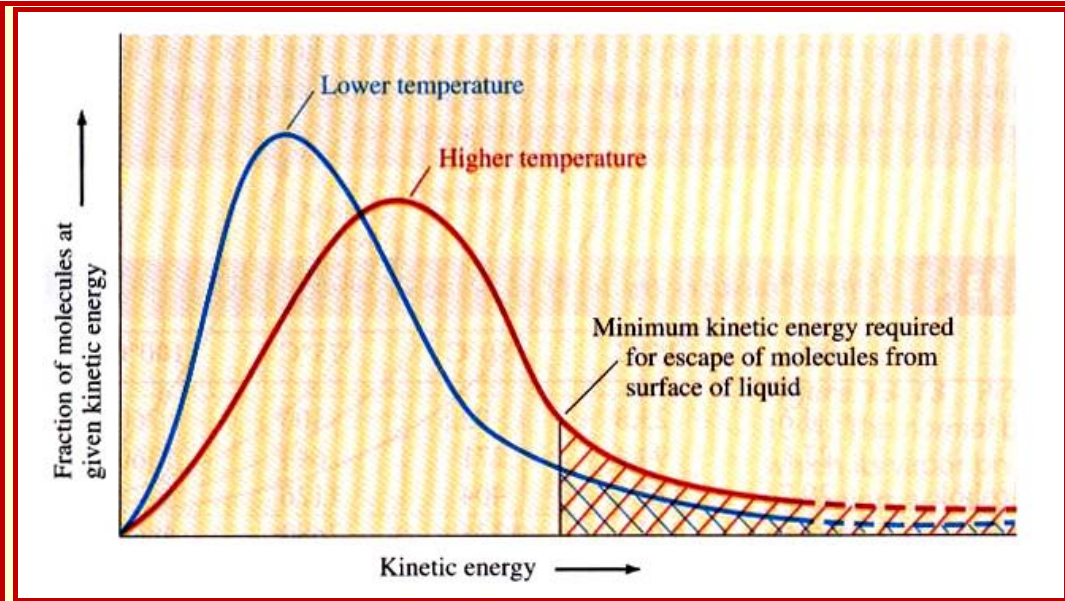
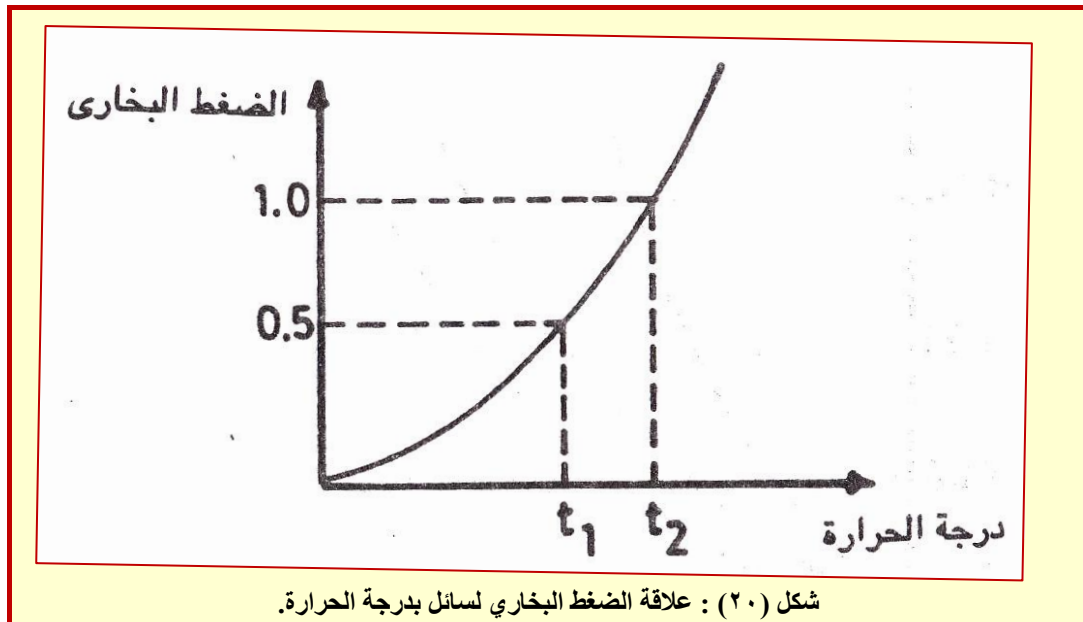


Fig. 19 : Distribution of kinetic energies of molecules in a liquid at different temperatures. At the lower temperature, a smaller fraction of the molecules have the energy required to escape from the liquid, so evaporation is slower and the equilibrium vapor pressure is lower.

وعند رفع درجة الحرارة لسائل في إناء مغلق فإنه ينشأ وضع اتزان جديد يكون الضغط البخاري للسائل عنده أعلى. ويوضح الشكل (٢٠) أنه في الحالة الأولى، حيث درجة الحرارة t_1 يكون الضغط مساوياً (0.5 atm) وعندما رفعت درجة الحرارة إلى (t_2) يزداد الضغط البخاري إلى (1 atm).



شكل (٢٠) : علاقة الضغط البخاري لسائل بدرجة الحرارة.

الضغط البخاري لسائل لا يعتمد على كميته

وتجدر الإشارة إلى أن الضغط البخاري لسائل عند أي درجة حرارة يكون كمية ثابتة، لا تعتمد على كمية السائل، أو البخار الموجودين في الإناء المغلق واللذين يكونان في وضع اتزان مع بعضهما.

درجة الحرارة والضغط الحرج :

ولقد وجد أن الإرتفاع في درجة الحرارة يزيد من ضغط بخار المادة فوق سطح السائل ويستمر هذا الإرتفاع إلى أن تصل درجة الحرارة قيمة محدودة لا تزيد بعدها أبداً، حتى لو زاد الضغط إلى قيمة عالية جداً. وتسمى درجة الحرارة في هذه الحالة بدرجة الحرارة الحرجة، وعندها لا يكون هناك وجود للمادة في الحالة السائلة بل تصبح في هيئة بخار أو غاز. ويسمى ضغط بخار السائل عند هذه الدرجة بالضغط الحرج وهو الضغط الكافي لتكثف المادة.

ثبات درجة الحرارة عند الغليان :

وإذا تم تسخين السائل في إناء مفتوح تستمر درجة حرارة السائل في الإرتفاع لحين ظهور فقاعات على السطح، وتثبت درجة الحرارة عندها لفترة طويلة حتى يتبخر ويختفي كل السائل، وعند هذه الدرجة الثابتة يحدث الغليان وتسمى بدرجة غليان السائل.

س) متى تحدث عملية الغليان لسائل؟

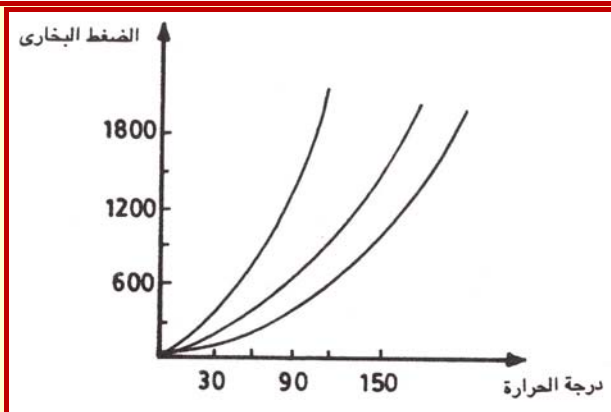
تحدث عملية الغليان للسائل عند درجة حرارة معينة يكون فيها ضغط بخار السائل مساوياً تماماً للضغط فوق سطح السائل. وحينما يكون مقدار الضغط واحد ضغط جوي (1 atm) نسمي درجة الحرارة عند الغليان بدرجة الغليان الإعتيادية (العادية).

اختلاف الضغوط البخارية باختلاف السوائل :

تختلف السوائل المختلفة في قيم ضغوطها البخارية المتزنة (الأشكال ٢١ - ٢٣)، وأنه عند ضغط (1 atm) تختلف نقاط الغليان العادية للسوائل باختلاف أنواعها.

جدول ٦ : الضغط البخاري لبعض السوائل عند درجات حرارية مختلفة

Vapor Pressure (in torr) of Some Liquids						
Liquid	0 °C	25 °C	50 °C	75 °C	100 °C	125 °C
water	4.6	23.8	92.5	300	760	1741
benzene	27.1	94.4	271	644	1360	
methyl alcohol	29.7	122	404	1126		
diethyle ether	185	470	1325	2680	4859	



شكل (٢١) : الضغط البخاري للبنزين والماء وحمض الخليك.

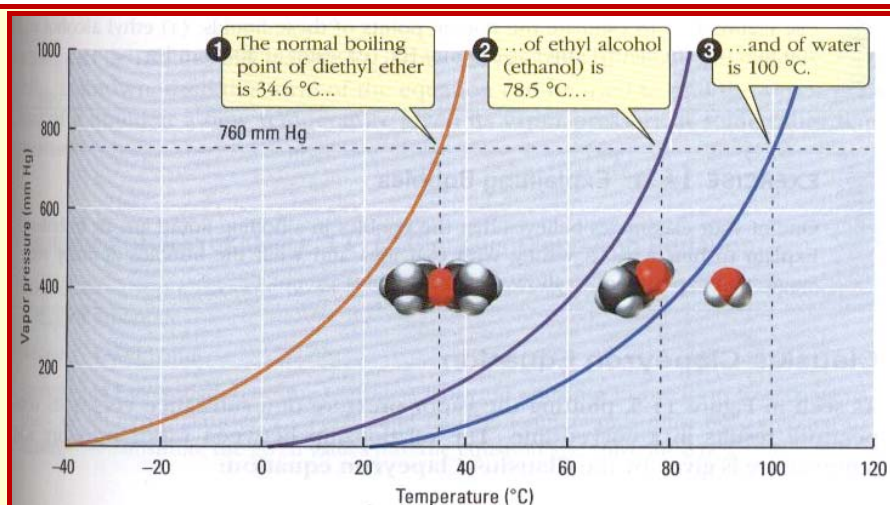


Fig. 22 : Vapor pressure curves for diethyl ether ($C_2H_5OC_2H_5$), ethyl alcohol (C_2H_5OH), and water (H_2O). Each curve represents the conditions of T and P where the two phases (pure liquid and its vapor) are in equilibrium. Each compound is a liquid in the temperature and pressure region to the left of its curve, and each compound is a vapor for all temperatures and pressures to the right of its curve.

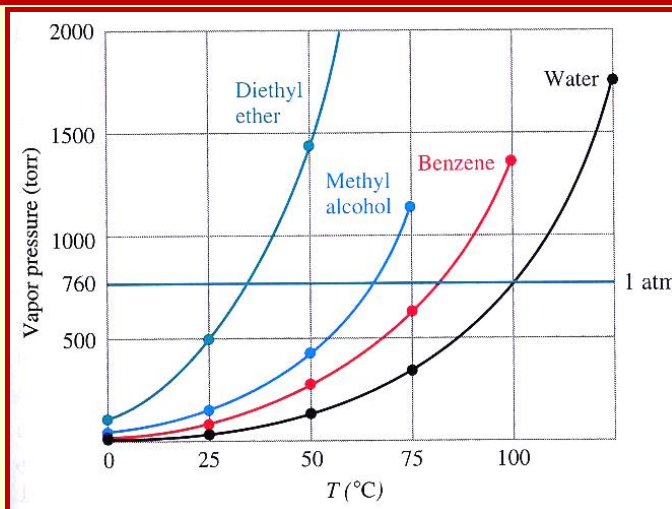


Fig. 23 : Plots of the vapor pressures of the liquids in table 6 . The normal boiling point of a liquid is the temperature at which its vapor pressure is equal to one atmosphere. Normal boiling points are: water, 100 C, benzene; 80.1 °C; methyle alcohol' 65.0 °C; and diethyle ether, 34.6 °C. Notice that the increase in vapor pressure is not linear with temperature.

٤) الضغط على سطح السائل

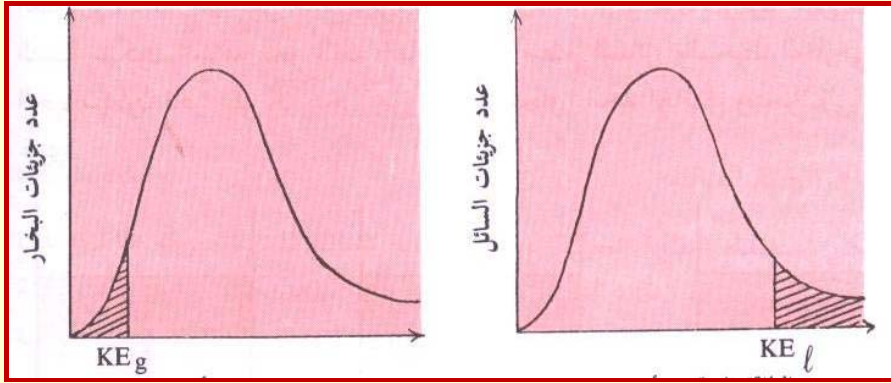
زيادة الضغط على سطح السائل يقلل من سرعة تبخر السائل (علل) وذلك لأن زيادة الضغط على السائل يؤدي الى تكثف الجزيئات المتبخرة الى سائل مرة أخرى .

٥) مساحة سطح السائل :

تزداد سرعة التبخر بزيادة مساحة سطح السائل (علل) فزيادة مساحة السطح تجلب عدداً أكبر من الجزيئات ذات الطاقة العالية الى جوار السطح مما يمكنها من الانفلات قبل أن تفقد طاقتها الحركية عبر الاصطدامات. حيث أن اصطدام الجزيئات ببعضها يقلل طاقة الجزيئات التي تحتاجها لعملية التبخر، وعليه فالسطح الأكبر يساعد على عملية التبخر. ولهذا نلاحظ أنه عند جمع ملح كلوريد الصوديوم (الملح الصخري) (NaCl) من ماء البحر بواسطة تبخير الماء فإنها توضع في برك واسعة المساحة (ذات مسطحات واسعة).

منحنى بولتزمان – ماكسويل

لتوزيع الطاقة الحركية لجزيئات السائل والبخار عند درجة حرارة معينة



شكل (٢٥): منحنى توزيع الطاقات الحركية (أو السرعات) لجزيئات مادة : سائلة (أ) على اليمين، وبخار هذه المادة (ب) على اليسار، عند درجة حرارة معينة .

من الشكلين السابقين (شكل ٢٥) يمكن استنتاج ما يلي :

(١) (KE_L) تمثل أدنى طاقة حركة يجب أن يكون عليها الجزيء السائل لكي يتمكن من التغلب على قوى التجاذب ومن ثم التبخر، وبما أن درجة الحرارة ثابتة فإن توزيع سرعات الجزيئات سيظل ثابتاً مما يعني أن السائل سيحتوي على نسبة ثابتة من الجزيئات ذات الطاقة (KE_L) أو أعلى.

(٢) (KE_g) تمثل أدنى طاقة حركة يجب أن يكون عليها جزيء البخار لكي يتمكن من مقاومة جذب جزيئات السائل (مقاومة التكثيف) ولكي يبقى على هيئة جزيء بخار، وبما أن درجة الحرارة ثابتة فإن توزيع السرعات سيظل ثابتاً، مما يعني أن البخار سيحتوي على نسبة ثابتة من الجزيئات ذات الطاقة (KE_g) أو أدنى.

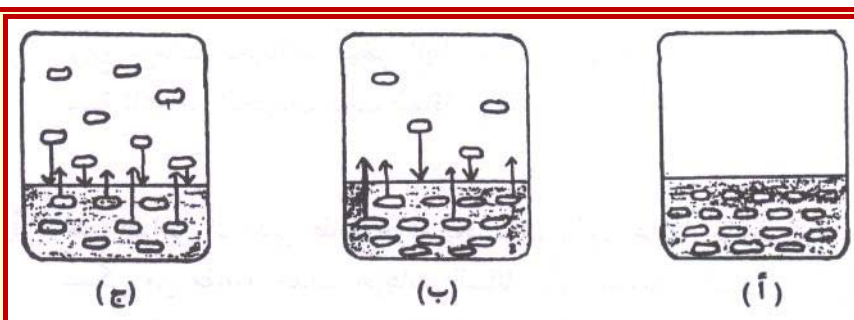
عملية التبخر عند درجة حرارة ثابتة

الشكل (٢٦) أدناه به ثلاثة حالات يمر بها السائل أثناء تسخينه :

(أ) يمثل إناءً مغلقاً به كمية معينة من سائل ما عدد الجزيئات المتبخرة فيه يساوي صفراً (حالة ابتدائية).

(ب) في حالة بقاء درجة الحرارة ثابتة فإن جزيئات السائل ذات طاقة الحركة (KE_L) أو أعلى ستبدأ بالتبخر بشكل مستمر ومتواصل مما يؤدي الى تكوين جزيئات بخار ذات عدد يتزايد تدريجياً نتيجة لبدء عملية التبخر واستمراريتها.

من هذه الجزيئات البخارية تبدأ تلك التي طاقتها (KE_g) أو أقل بالتكثف مما يعني أن ثمة جزيئات بخارية تتحول الى جزيئات سائلة بشكل مستمر. وبما أن البداية هي الحالة السائلة فإن سرعة التبخر مقاسة بعدد جزيئات السائل التي تتحول الى بخار في وحدة الزمن تفوق في بداية العملية سرعة التكثف (كما يتضح من الشكل ٢٦ ب) (ج) بمرور الزمن تبدأ سرعة التبخر بالتناقص وسرعة التكثف بالتزايد، وذلك بشكل تدريجي الى أن تتساوى السرعتان، عندئذ يصل النظام الى حالة اتزان ديناميكي، ذلك لأن العمليتين عند التوازن لم تتوقفا عن الحدوث بل مستمرتان لكن بسرعتين متساويتين (شكل ٢٦ ج).



شكل (٢٦) :

(أ) حالة ابتدائية عبارة عن حيز مغلق لا يحتوي إلا على جزيئات سائلة.
(ب) حالة متوسطة تبين حدوث عملية التبخر بسرعة أعلى من سرعة حدوث عملية التكثف.
(ج) حالة نهائية تحدث فيها عمليتا التبخر والتكثف بسرعتين متساويتين (توازن ديناميكي)

ضغط بخار السائل

Liquid Vapour Pressure

"الضغط البخاري لكل من الصلب والسائل هو مقياس لميل المادة للتبخير. " فلو وضع سائل في أنبوبة ملحومة الطرفين ومفرغة فطبقاً للنظرية الحركية فإنه يلاحظ تحرير (هروب) مستمر لجزيئات السائل من سطح السائل الى فراغ الأنبوبة. ثم تعود جزيئات البخار الى السائل تلقائياً من خلال عملية تكثيف، معتمدة على معدل تركيز البخار في سطح الأنبوبة، وتستقر حالة الإتزان الديناميكية عند ثبوت درجة الحرارة لحالة البخار والسائل. وتصل حالة الإتزان عندما يكون معدل التبخر للسائل مساوياً لمعدل التكثيف البخار ويعرف بضغط بخار التوازن (Equilibrium Vapour Pressure) ويسمى اختصاراً "بالضغط البخاري " وعموماً يختلف الضغط البخاري مع اختلاف درجة الحرارة ولا يعتمد على الكمية المطلقة للسائل أو البخار. وتعرف السوائل ذات الضغط البخاري (المرتفع) العالي بالسوائل المتطايرة. أما السوائل ذات الضغط البخاري المنخفض فتعرف بالسوائل الغير متطايرة .

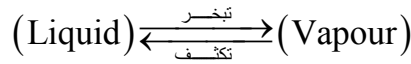
فالأسييتون (CH_3COCH_3) مثلاً وثنائي إيثيل الإيثر ($(C_2H_5)_2O$) كلاهما سوائل متطايرة عند درجة حرارة الغرفة ($25^\circ C$) وضغطهما البخاري هو 534 mmHg و 231mm Hg على التوالي. أما الماء عند درجات الحرارة العالية فهو متوسط التطاير، وعند $25^\circ C$ يقدر ضغطه البخاري بـ 23.8 mmHg ، أما الزئبق فهو سائل غير متطاير عند $25^\circ C$ ويقدر ضغطه البخاري عند هذه الدرجة بـ 0.0018 mmHg

Liquid	Vapour Pressure at $25^\circ C$	Liquid	Vapour Pressure at $25^\circ C$
CH_3COCH_3	534 mmHg	H_2O	23.8 mmHg
$(C_2H_5)_2O$	231 mmHg	Hg	0.0018 mmHg

مفهوم الضغط البخاري

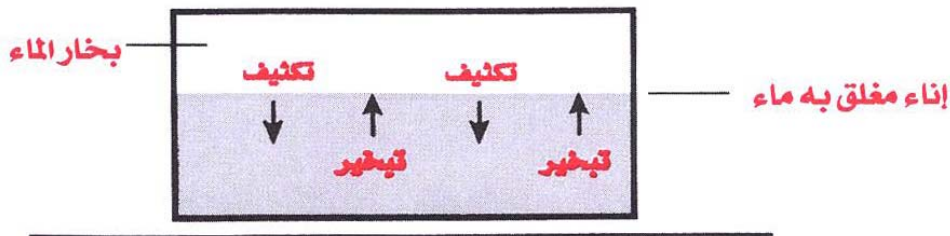
لو وضعنا كأساً به سائل مثل الماء وعرضناه للهواء الجوي، سوف نلاحظ مع الزمن أن الماء يتبخر حتى ينفد لأن الجزيئات الفالطة بكل بساطة تنتشر مبتعدة في الجو. لكن لو وضعنا كمية من الماء في كأس داخل إناء مغلق (ناقوس) عند درجة حرارة ثابتة، عند ذلك ما سوف نشاهده هو أن جزءاً من الماء يتبخر ثم يتوقف التبخر وتبقى كمية السائل ثابتة لا تتغير، ويمكن تفسير ما حدث كما يلي :

- عند وضع الكأس الذي به ماء في إناء مغلق، تبدأ بعض الجزيئات التي تمتلك الطاقة الحركية الأعلى (اللازمة للتغلب على قوى التجاذب التي تربطها مع الجزيئات الأخرى في السائل) بالتبخر (تتحول إلى الطور البخاري). ويجب أن يصاحب خسارة الجزيئات من السائل بالطبع نقصان في الحجم.
- وبمرور الوقت يصبح الحيز الواقع فوق السائل مملوءاً أكثر فأكثر بالجزيئات الغازية، ويزداد ضغط البخار.
- وأثناء ازدياد عدد جزيئات الغاز، يزداد أيضاً عدد الاصطدامات مع الجدران في هذا الحيز المحدود. وأحد هذه الجدران هو سطح السائل نفسه، الذي يقوم باصطدام الجزيئات ذات الطاقة الحركية المنخفضة المنهالة عليه.
- وهكذا فإن كلاً من التكثف والتبخر (التبخير) يحدثان عند سطح السائل ولكن عملية التكثف تكون في البداية بطيئة بينما عملية التبخر تكون سريعة، ومع الزمن تتناقص سرعة التبخر وتزيد سرعة التكثف، وعندما تتساوى سرعة التبخر وسرعة التكثف نصل إلى حالة الإتزان، وفيها معدل السرعة التي يتكثف بها الغاز يساوي تماماً معدل السرعة التي يتبخر بها السائل (شكل ٢٧). وعند حدوث ذلك لا يلاحظ أي تغير إضافي في حجم السائل أو ضغط البخار. وعند هذه النقطة نقول إن السائل في حالة اتزان ديناميكي مع بخاره:



وفي هذه الحالة سوف نلاحظ أن منسوب الماء يتوقف عند حد معين فيثبت عدد الجزيئات في الحالة البخارية، وبذلك يثبت معدل اصطدام الجزيئات مع بعضها البعض ومع جدران الإناء. وعند هذه الحالة نقول إن الحيز قد تشبع ببخار الماء وأن الضغط البخاري داخل الوعاء يمثل الضغط البخاري للسائل عند درجة حرارة معينة. وفي هذه الحالة فإن ضغط البخار على السائل يبقى ثابتاً.

هذا الرسم يبين حالة اتزان الماء مع بخاره



شكل (٢٧) : حالة اتزان الماء مع بخاره

الاتزان الديناميكي (النشط)

Dynamic Equilibrium

عندما يصل الماء مع بخاره الى حالة اتزان يظهر لنا أن منسوب الماء داخل الكأس قد توقف عن النقصان، فهل هذا يعني توقف عملية التبخر؟
الصحيح أنه تستمر عملية التبخر والتكثف بمعدل متساو أي أن عدد الجزيئات التي تتبخر تساوي عدد الجزيئات التي تتكثف، وهذا ما يسمى بالاتزان الديناميكي (النشط)، وفي هذه الحالة وعند ثبوت درجة الحرارة فإن :
(١) ضغط بخار الماء يبقى ثابتاً.
(٢) حجم وتركيز البخار يبقى ثابتاً.

تعريف الضغط البخاري :

مما سبق يمكن تعريف الضغط البخاري بأنه " الضغط الناتج من جزيئات بخار السائل الموجود في وعاء مغلق " . ولكل سائل ضغط بخاري خاص به عند درجة حرارة معينة، ولا يتغير إلا بتغير درجة الحرارة .

قياس الضغط البخاري

Measurement of Vapour Pressure

ينشأ الضغط البخاري من وجود جزء من السائل وجزء من البخار في حالة اتزان، فلا يعتمد الضغط البخاري على كمية السائل أو بخاره ولا يتغير إلا بتغير درجة الحرارة.
وتوجد طرق كثيرة لقياس الضغط البخاري للسائل من أهمها:
(١) الطرق الأستاتيكية (السكنية) (Static Method) وتعرف بالطريقة البارومترية
(٢) الطريقة المباشرة Direct Method
(٣) الطريقة غير المباشرة Indirect Method
(٤) الطريقة الديناميكية (Thermodynamic Method)
(٥) طريقة الغاز المشبع (The Gas Saturation Method).

١) الطرق الأستاتيكية (السكنية) ومن أهمها:

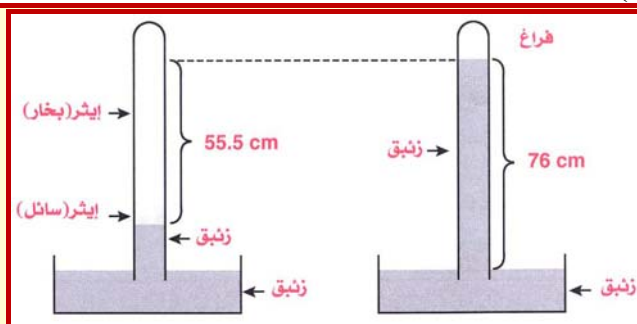
الطريقة البارومترية Parometric Methods

هذه الطريقة من أبسط الطرق والجهاز المستخدم لهذا الغرض (شكل ٢٨) عبارة عن أنبوبتين بارومتريتين تملآن بالزئبق وتنكسان (تقلبان) فوق حوض به زئبق (إناء مكشوف)، وتستخدم إحدى الأنبوبتين للمقارنة (بها زئبق فقط) ويوضع في الأنبوبة الأخرى كمية من السائل فوق سطح الزئبق وبعد فترة من الزمن، وعندما يكون الفراغ الموجود فوق سطح الزئبق مشبعاً بالأبخرة، مع التأكد من وجود قطرات السائل لكي تؤكد وجود اتزان ويعتبر الفرق بين سطحي الزئبق في الأنبوبتين مقياساً للضغط البخاري للسائل المراد تعيين ضغطه عند درجة حرارة التجربة. ويعتبر هبوط سطح الزئبق بتأثير السائل ضئيلاً جداً بحيث يمكن إهماله.

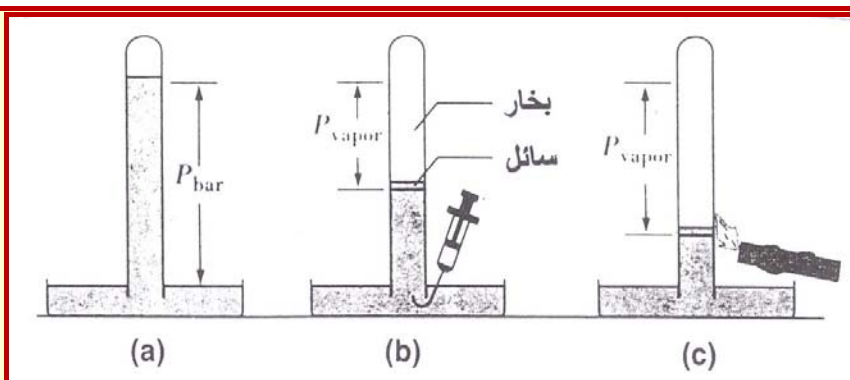
خطوات الطريقة البارومترية لقياس الضغط البخاري للسائل (الطريقة السكنية):

(١) املاً أنبوبة زجاجية (مغلقة من أحد الطرفين ومفتوحة من الطرف الآخر طولها 100 cm) بالزئبق ثم نكسها (اقلبها) على حوض به زئبق، بذلك سينخفض الزئبق ويتوقف عند ارتفاع 76 cm (شكل ٢٨ على اليمين، شكل ٢٩ أ)، والمنطقة التي فوق الزئبق عبارة عن فراغ، ولهذا لا يوجد هنالك ضغط ممارس على قمة عمود الزئبق (للزئبق نفسه ضغط بخاري محدد 10^{-4} kPa) عند درجة حرارة الغرفة لذلك لا يجب إطلاقاً تركه في وعاء مفتوح بسبب سميته العالية).

(٢) أدخل في الفراغ الذي فوق الزئبق كمية من السائل المراد تحديد ضغطه البخاري باستخدام ماصة منحنية أو قطارة (كما في شكل ٢٩ ب) ويترك حتى يصعد الى أعلى عمود الزئبق (أغلب السوائل أقل كثافة من الزئبق ولذلك تطفو على سطحه).
(٣) يحسب الضغط البخاري من خلال الفرق في المسافة بين سطحي الزئبق في الأنبوبتين ، شكل (٢٨ على اليسار)



شكل (٢٨) : قياس الضغط البخاري للإيشر بالطريقة البارومترية.



شكل (٢٩) : تغير الضغط البخاري لسائل بتغير درجة الحرارة.

(a) : بارومتر زئبقي
(b) : كمية قليلة من سائل تم إدخالها فوق البارومتر، حيث يتعادل ضغط البخار مع السائل المحقون فوق سطح الزئبق.
(c) : يفوق الضغط البخاري قيمة الضغط الوارد في (b)، ويزيد الضغط البخاري بزيادة درجة الحرارة.

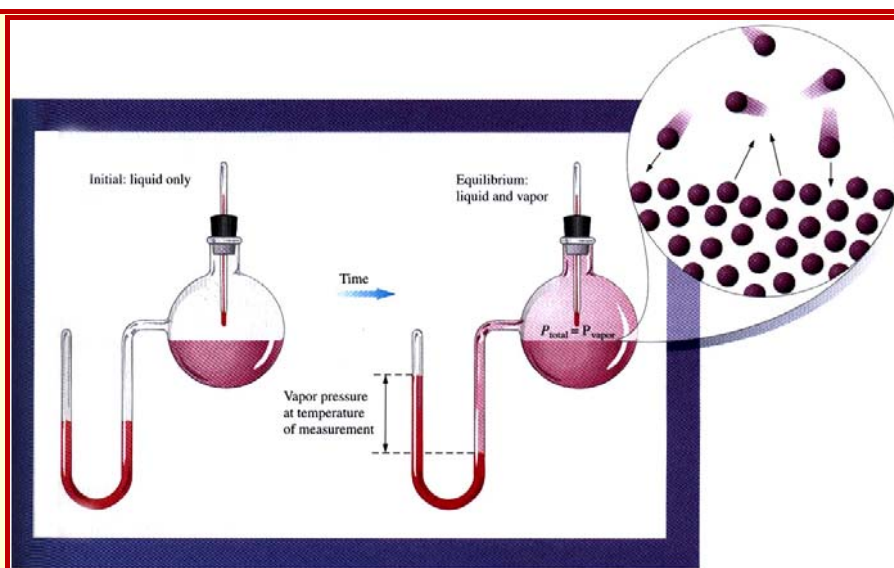


Fig. 30 : A representation of the measurement of vapor pressure of a liquid at a given temperature. The container is evacuated before the liquid is added. At the instant the liquid is added to the container, there are no molecules in the gas phase so the pressure is zero. Some of the liquid then vaporizes until equilibrium is established. The difference in heights of the mercury column is a measure of the vapor pressure of the liquid at that temperature.

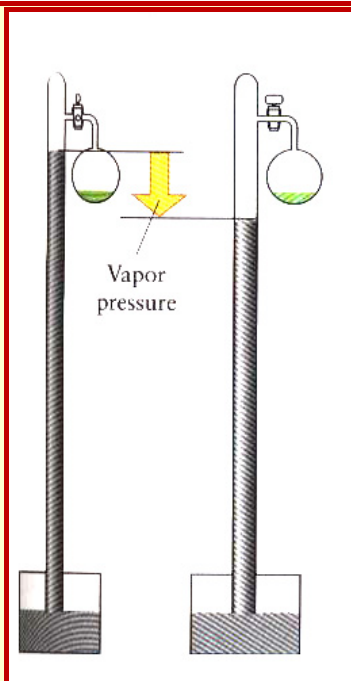


Fig. 31 : The apparatus on the left shows a mercury barometer, with a vacuum over the mercury column and a flask containing a liquid and its vapor. The stopcock between the top of the barometer and flask is closed. In the apparatus on the right, the stopcock has been opened and the vapor pressure exerted by the liquid in the flask (in Torr) can be measured by recording the distance in millimeters by which the column of mercury has been lowered. The vapor pressure is the same, however much liquid is present.

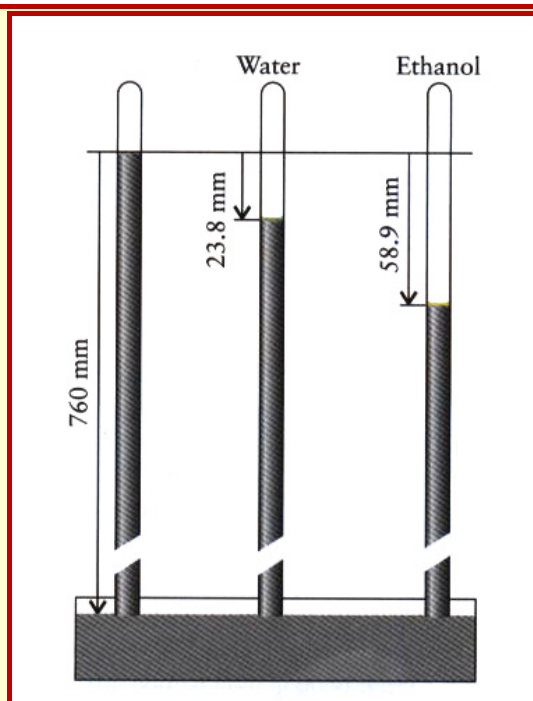
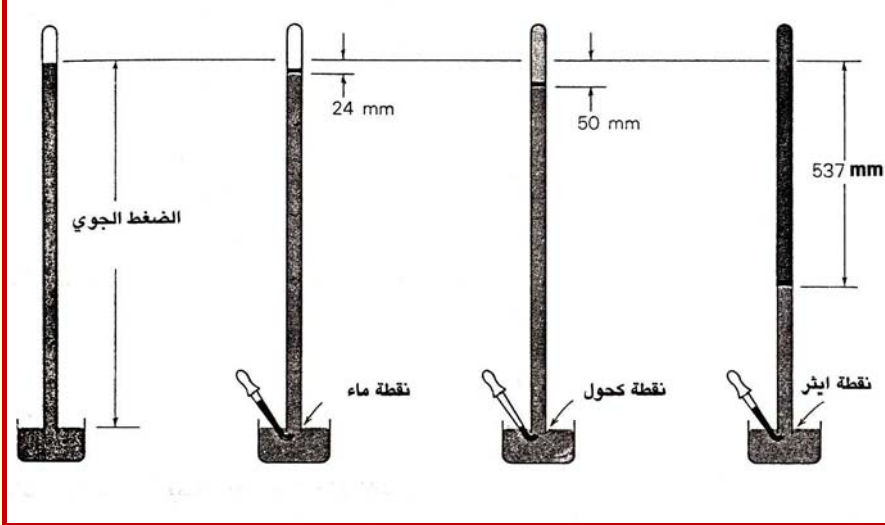
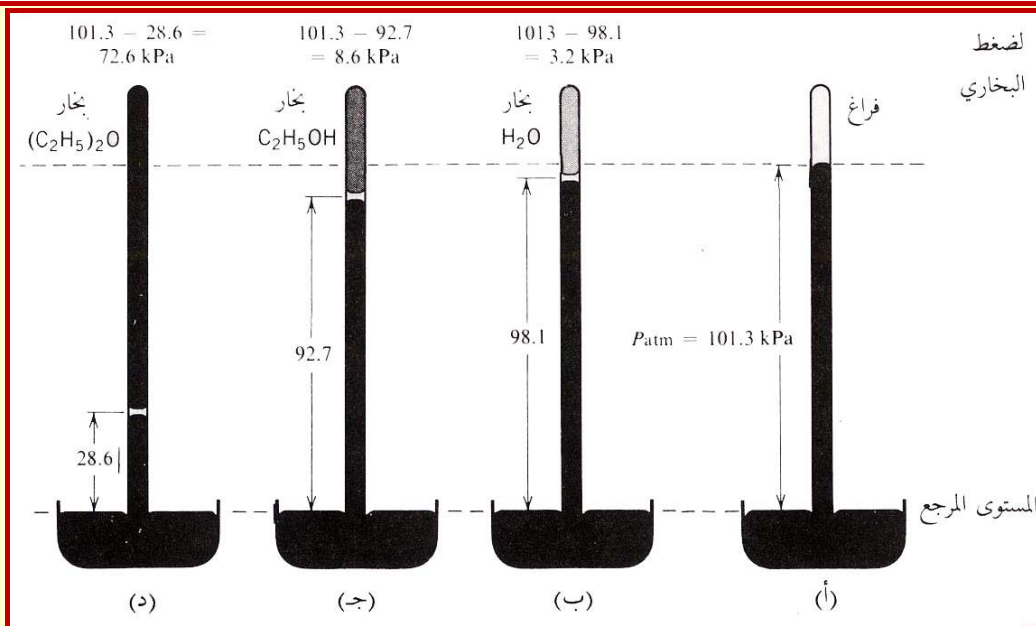


Fig. 32 : Three tubes of mercury; the tube in the middle is attached to a flask of water like that in above Fig, and the one on the right is similarly attached to a flask of ethanol. Neither flask is shown. The fact that ethanol has a higher vapor pressure than water is shown by the fact that level of mercury in the tube connected to the ethanol flask is lower than the level in the tube connected to the flask with water. The total pressure at the base of each column is the sum of the pressure due to the weight of the mercury and the vapor pressure of the liquid.

ومن الشكل (٣٢) ، فإن الحيز الواقع فوق الزئبق في الأشكال (ب، ج، د) يحتوي على كمية صغيرة جداً من السائل (الماء، الكحول الإيثيلي، ثنائي إيثيل الإيثر) بالإضافة إلى بخاره. ويتبخر السائل فإن ضغط البخار المحصور يدفع الزئبق إلى خارج البارومتر، وينتج عن ذلك نزول مستوى الزئبق في الأنبوب، وأخيراً عندما يصبح السائل في حالة اتزان يصبح ارتفاع عمود الزئبق ثابتاً غير متحرك. والضغط الممارس عند مستوى الإسناد خارج كل بارومتر يساوي الضغط الجوي (P_{atm}) ويساوي الضغط الإجمالي الممارس ضمن البارومتر P_{Hg} وهو الضغط العائد لسحب الجاذبية للزئبق في الأنبوب، زائداً P_{vapor} ، وهو الضغط الممارس من قبل البخار في حالة توازن مع سائله. أما الضغط الإضافي الناشئ عن وزن كمية السائل الصغيرة على قمة العمود فيمكن إهماله لضآلته كما سبق ذكره.



شكل ٣٢ : تعيين الضغوط البخارية للسوائل عند $25^\circ C$. فعند إدخال نقطة من سائل داخل بارومتر، فإن النقطة ترتفع إلى قمة عمود الزئبق ويتبخر جزء منها. ويصبح الفراغ أعلى الزئبق مشبعاً بسرعة أي بمعنى أن حالة اتزان قد وجدت بين الحالتين السائلة والبخارية. ويدفع الضغط الناتج من قوى البخار عمود الزئبق إلى أسفل إلى مسافة هي قياس مباشر للضغط البخاري. والبارومتر المبين له فراغ تورشيلي فوق الزئبق.



شكل (٣٤) : قياس الضغط البخاري لعدد من السوائل بالطريقة البارومترية. عند إدخال كمية صغيرة من سائل فوق الزئبق في بارومتر يجبر الضغط البخاري للسائل الزئبق على النزول:

(أ) لا يوجد سائل فوق الزئبق
(ب) H_2O
(ج) الكحول الإيثيلي C_2H_5OH
(د) ثنائي إيثيل الإيثر $(C_2H_5)_2O$

لذلك عند التوازن في كل بارومتر يكون لدينا:

$$P_{\text{atm}} = P_{\text{Hg}} + P_{\text{vapor}}$$

$$P_{\text{vapour}} = P_{\text{atm}} - P_{\text{Hg}}$$

وفي الشكل (٣٣) :

(أ) $(P_{\text{vapor}} = 0)$ لذلك فإن : $P_{\text{atm}} = P_{\text{Hg}} = 101.325 \text{ kPa}$

(ب) $P_{\text{Hg}} = 98.1 \text{ kPa}$ (ج) $P_{\text{Hg}} = 92.7 \text{ kPa}$ (د) $P_{\text{Hg}} = 28.6 \text{ kPa}$

ومن هنا فإن الضغط البخاري للسوائل : $(\text{H}_2\text{O}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O})$ يمكن حسابه كالتالي :

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{atm}} - P_{\text{Hg}}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 101.325 \text{ kPa} - 98.1 \text{ kPa}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 3.225 \text{ kPa}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 24.2 \text{ mm Hg}$$

$$P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = P_{\text{atm}} - P_{\text{Hg}}$$

$$P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 101.325 \text{ kPa} - 92.7 \text{ kPa}$$

$$P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 8.625 \text{ kPa}$$

$$P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 64.7 \text{ mm Hg}$$

$$P_{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}} = P_{\text{atm}} - P_{\text{Hg}}$$

$$P_{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}} = 101.325 \text{ kPa} - 28.6 \text{ kPa}$$

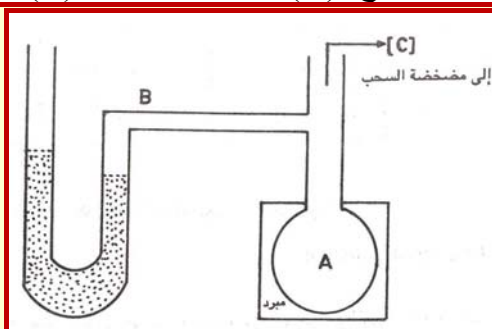
$$P_{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}} = 72.725 \text{ kPa}$$

$$P_{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}} = 545.5 \text{ mm Hg}$$

وللماء أقل ضغط بخاري ($P(\text{H}_2\text{O}) = 3.225 \text{ kPa} = 24.2 \text{ mm Hg}$) بالنسبة للسوائل الثلاثة في مثالنا لذلك يجب أن تكون لديه أكثر قوة تجاذب بين الجزيئات قوة. ومن ناحية أخرى فإن لثنائي إيثيل الإيثر ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$) أعلى ضغط بخاري ($P = 454.5 \text{ mmHg}$) بين السوائل الثلاثة، مما يعني أنه توجد قوى تجاذب ضعيفة نسبياً فيه .

٢) الطريقة المباشرة Direct Method

يستخدم لقياس الضغط البخاري بالطريقة المباشرة جهاز كالبيان بالشكل (٣٥) ويتكون الجهاز المستخدم لهذه الطريقة من دورق منتفخ (A) متصل بمانومتر (B)



شكل (٣٥) : الطريقة المباشرة لقياس الضغط البخاري.

الخطوات

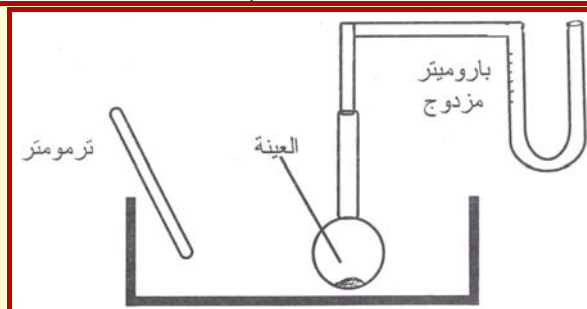
- يوضع السائل في (A)
 - يوصل الجهاز بمضخة سحب عند (C)
 - يجمد السائل بوضع مخلوط مبرد حول الدورق
 - ثم يفرغ الجهاز الى ضغط منخفض بواسطة المضخة.
 - نبعد المخلوط المبرد ويسمح للسائل المتصلب بالانصهار.
 - يوضع الجهاز في منظم لدرجة الحرارة بحيث يمكن الحصول على الدرجة المطلوبة.
 - وبعد مدة يحدث الإتزان حيث يقاس الضغط البخاري للسائل بواسطة المانومتر .
- وكما ذكرنا سابقاً فإنه كلما ارتفعت درجة الحرارة تزداد قيمة الضغط البخاري للسوائل (جدول ٧).

جدول (٧) : الضغط البخاري لكل من الماء والكحول الإيثيلي والبنزين عند درجات حرارة مختلفة :

البنزين mmHg	الكحول الإيثيلي mmHg	الماء mmHg	درجة الحرارة °C
27	12.2	4.6	0
45	23.6	9.2	10
50	30.8	12.8	15
74	43.9	17.5	20
95	58.5	28.8	25
118	78.8	31.8	30
271	222.2	92.5	50
643	666.1	289.1	75
1360	1693.3	760	100

٣) الطريقة غير المباشرة

وفي هذه الطريقة يتم تعيين الضغط البخاري عند درجات حرارة مختلفة ومنها يستخدم حمام مائي ودورق وأنبوبة على شكل حرف (U) مدرجة يوضع فيها زئبق لقياس الضغط البخاري. يوضع الدورق في حمام مائي ويوضع ثيرمو متر لقياس درجات الحرارة ومقياس البارومتر المدرج لقياس الضغط البخاري (شكل ٣٦)، وتوضع العينة المراد تعيين ضغطها البخاري. ثم نرفع درجة الحرارة الى الدرجة المطلوبة. يلاحظ من التجربة انخفاض أحد أذرع الأنبوب وهو الطرف الملاصق للدورق والطرف الآخر يرتفع بناءً على ضغط بخار العينة. تعاد التجربة عند درجات حرارة مختلفة ومنها الضغط البخاري لكل حالة.



شكل (٣٦) : تجربة تعيين الضغط البخاري – طريقة غير مباشرة

٤) الطرق الديناميكية

Thermodynamic Method

وفيه يغلي السائل تحت ضغط خارجي ثابت، ثم تلاحظ درجة الحرارة التي عندها يغلي السائل، وذلك بوضع محرار في البخار المكثف، وبما أن درجة غليان السائل هي تلك الدرجة التي يتساوى عندها ضغط بخار السائل مع الضغط الواقع عليه، لذا تعطي القراءة ضغط البخار المساوي للضغط الجوي .

٥) طريقة الغاز المشبع

The Gas Saturation Method

تتضمن هذه الطريقة تشبع الهواء الجاف بأبخرة السوائل، وذلك بإمرار تيارين من الهواء الجاف ببطء (بثبوت درجة حرارة) في كمية من السائل المراد تعيين ضغطه البخاري (الماء مثلاً). يسمح بعد ذلك لتيار من الهواء المشبع ببخار الماء بالمرور بعد ذلك على مجموعة من أنابيب الإمتصاص، حيث يمتص بخار الماء. وبالإمكان إيجاد وزن البخار الممتص من الفرق ما بين وزن أنابيب الإمتصاص قبل وبعد مرور الهواء. وبما أن كمية البخار الممتص تتناسب طردياً مع الضغط البخاري للسائل فبالإمكان حساب الضغط البخاري للسائل من العلاقة :

$$PV = nRT$$

$$P = n \frac{RT}{V}$$

$$P = \frac{m}{Mw} \times \frac{RT}{V}$$

الخطوات

- تؤخذ كمية معلومة الوزن من السائل المراد تعيين ضغطه البخاري وتحفظ عند درجة حرارة ثابتة
- ثم يمرر في هذه العينة تيار بطيء من غاز خامل مثل غاز النيتروجين (N_2) على هيئة فقاعات، وعند مرور هذه الفقاعات في السائل، تتشبع ببخار السائل وتحمله معها عندما تصعد الى سطح السائل، ويطلق هذا البخار في الهواء .
- وبمرور الوقت تحمل هذه الفقاعات معها كميات محسوسة من بخار السائل مما يؤدي الى نقص وزنه، ويعد النقص في وزن السائل معادلاً لوزن البخار الذي حملته معها فقاعات الغاز وأطلقت في الهواء.

الحسابات

إذا فرضنا أن وزن السائل المتحول الى بخار هو m (g) وأن الحجم الذي يشغله هذا البخار هو V ووزن السائل الجزيئي يساوي Mw فإنه يمكن حساب ضغطه البخاري P عند درجة الحرارة T من المعادلة العامة للغازات :

$$P = \left(\frac{m}{Mw} \right) \times \left(\frac{RT}{V} \right)$$

مثال (٢)

عند إمرار (30 L) من غاز النيتروجين الجاف (N_2) خلال (50 g) من رابع بروميد الكربون (CBR_4) عند درجة حرارة ($27^\circ C$) كان وزن السائل المتبقي عند حالة الإتزان هو (48.175 g). احسب الضغط البخاري لرابع بروميد الكربون (CBR_4)؟

الحل

الوزن الجزيئي لرابع بروميد الكربون :

$$Mw(CBr_4) = 12 + (4 \times 80) = 332 \text{ g mol}^{-1}$$

كمية رابع بروميد الكربون التي تبخرت :

$$50 \text{ g} - 48.175 \text{ g} = 1.825 \text{ g}$$

ضغط بخار السائل المشبع :

$$P = \frac{m}{Mw} \times \frac{RT}{V}$$

$$P = \frac{(1.825 \text{ g}) \times (0.0821 \text{ L.atm K}^{-1}\text{mol}^{-1}) \times (27 + 273 \text{ K})}{(332 \text{ g mol}^{-1}) \times (30 \text{ L})}$$

$$P = 4.5 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

مثال (٣)

احسب ضغط بخار الماء المشبع عند (27 °C) إذا علمت أن (100 L) من غاز الهيليوم الجاف (He) عند إمرارها في (65.44 g) من الماء، تركت وراءها (63.13 g) من الماء .

الحل

الوزن الجزيئي للماء : $Mw(H_2O) = 2 \times 1 + 16 = 18 \text{ g mol}^{-1}$

وزن الماء المتبخر : $65.44 \text{ g} - 63.13 \text{ g} = 2.31 \text{ g}$

ضغط البخار المشبع :

$$P = \frac{m}{Mw} \times \frac{RT}{V}$$

$$P = \frac{(2.31 \text{ g}) \times (0.0821 \text{ L.atm K}^{-1}\text{mol}^{-1}) \times (27 + 273 \text{ K})}{(18 \text{ g mol}^{-1}) \times (100 \text{ L})}$$

$$P = 0.032 \text{ atm}$$

$$P = 24.32 \text{ mmHg}$$

العوامل المؤثرة على ضغط البخار

(١) كمية السائل

عندما تكون كمية السائل قليلة جداً فإنه يمكن أن تتحول كلية إلى بخار، ولا تكون كافية للوصول إلى ضغط بخار التوازن. وعند ثبوت كافة الظروف ووجود كمية من السائل كافية فإن مقدار ضغط بخار السائل سيصل إلى قيمة ضغط بخار التوازن. ولا تؤثر كمية السائل على الضغط البخاري.

س) علل : متى ما كانت كمية السائل كافية لإعطاء ضغط بخار التوازن فإن هذه الكمية صغيرة كانت أو كبيرة لن تؤدي بحال من الأحوال إلى جعل الضغط أدنى أو أعلى من ضغط البخار المشبع.

ج) بسبب أن انخفاض الكمية أو زيادتها يؤدي إلى جعل سرعة التبخر والتكثف عند التوازن إما منخفضة أو عالية مما يعني عدم تأثيرها على ضغط البخار.

مثال (٤)

لدينا :

- (١) قارورة مغلقة تحوي نصفها من الماء عند درجة حرارة 25°C
 - (٢) برميل مغلق يحوي ثلاثة أرباعه من الماء عند درجة حرارة 25°C
- فأيهما أعلى في ضغطه البخاري؟ ولماذا؟

الحل

ضغط بخار الماء متساو في الحالتين وذلك لأن ضغط بخار الماء يتغير بتغير درجة الحرارة فقط.

(٢) الحجم الذي يشغله البخار وضغط البخار

زيادة حجم الحيز المحيط بالسائل يؤدي الى انخفاض الضغط البخاري، مما ينتج عنه انخفاض سرعة التكثف (تحول البخار الى سائل) وزيادة التبخر (تحول السائل الى بخار) الى أن تتساوى السرعتان مرة أخرى (تستعاد حالة التوازن) وهذا يتحقق بعودة ضغط البخار الى نفس قيمته السابقة، مما يعني أن تغيير الحجم لم يؤثر على ضغط البخار، شريطة أن تكون كمية السائل كافية.

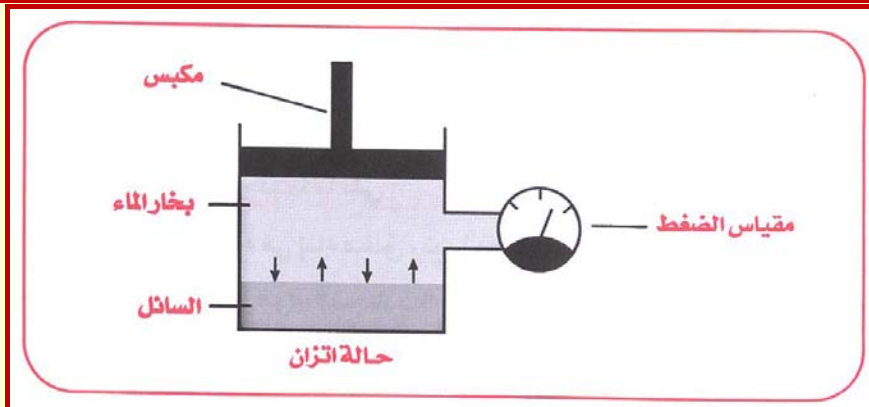
(س) علل : عند إنقاص أو زيادة حجم وعاء التفاعل فإن ذلك لا يؤدي الى تغيير في الضغط البخاري للسائل عند ثبوت درجة الحرارة .

الحل

- يمكن معرفة الضغط البخاري لسائل عندما تصبح سرعة التبخر مساوية لسرعة التكثف .
- وعندما نقوم بإنقاص حجم الإناء فإن الضغط البخاري للسائل سوف يزداد مؤقتاً، وبذلك سوف تزداد سرعة التكثف بشكل أكبر من سرعة التبخر (تنقص كمية البخار وتزداد كمية السائل) حتى تتساوى سرعة التبخر مع سرعة التكثف ونصل الى حالة الإتزان ويعود الضغط البخاري لحالته السابقة .
- وعند زيادة حجم الإناء فإن الضغط البخاري سوف يقل مؤقتاً، وبذلك سوف تزداد سرعة التبخر بشكل أكبر من سرعة التكثف، أي أنه ستتبخّر كمية أكبر من السائل (تنقص كمية السائل وتزداد كمية البخار) حتى تتساوى سرعة التبخر مع سرعة التكثف ونصل الى حالة الإتزان من جديد ويعود الضغط البخاري لحالته السابقة.

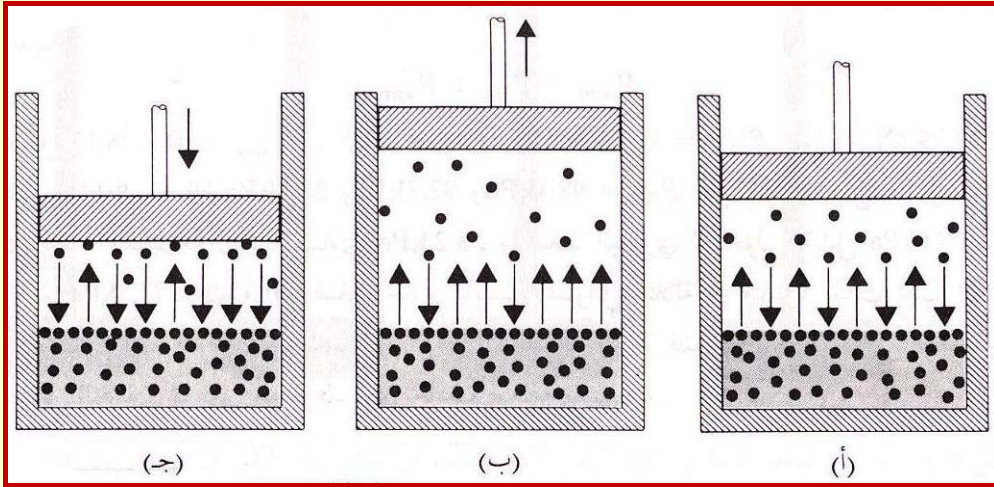
مثال توضيحي لتأثير حجم البخار على الضغط البخاري :

لنفترض أنه تم تحقيق التوازن بين سائل وبخاره (شكل ٣٧ و شكل ١٣٨)، وتدل الأسهم أن معدل سرعة التبخر والتكثف يتساويان .



شكل ٣٧

- لنفترض أنه تم سحب المكبس إلى أعلى كما هو مبين في الشكل (٣٨ ب) فسيسبب هذا التمدد انخفاضاً مفاجئاً في ضغط البخار (بزيادة الحجم يقل الضغط – علاقة عكسية)، مما يعني أن عدداً أقل من التصادمات سيتم حدوثها في الثانية مع كل سنتيمتر مربع من الجدار. وسيتلقى كل سنتيمتر مربع من سطح السائل عدداً أقل من جزيئات البخار العائدة، ولكننا لم نقم بأي شيء يؤثر على معدل سرعة التكثف. وبالنسبة فإن التبخر سيحدث بسرعة أكبر من التكثف. لذلك ستتبخّر كمية أكثر من السائل إلى أن يصبح تركيز الجزيئات في البخار كافياً لجعل معدل التكثف مساوياً لمعدل التبخر مرة أخرى. ويتم التوازن مرة أخرى عند تلك النقطة، ويعود ضغط البخار إلى قيمته السابقة، بشرط أن لا تكون درجة الحرارة قد تغيرت. وعند هذا التوازن الذي يحدث مجدداً يكون حجم الغاز الأضخم الآن مشغولاً بعدد أكبر من الجزيئات. ويكون ضغط البخار مماثلاً لما كان قبل حدوث تغيير الحجم ولكن حجم السائل سيكون أصغر قليلاً.



شكل (٣٨) : تأثير تغيرات الحجم على الضغط :

(أ) الإتزان بين السائل والبخار

(ب) عدم وجود اتزان : معدل التبخر أكبر من معدل التكثف

(ج) عدم وجود اتزان : معدل التكثف أكبر من معدل التبخر.

- ويؤدي تقليص حجم البخار، عن طريق تخفيض المكبس (شكل ٣٨ ج) إلى اضطراب التوازن أيضاً. فزيادة ضغط البخار تؤدي إلى زيادة عدد الاصطدامات في الثانية الواحدة مع كل سنتيمتر مربع من الجدران. وهذا بدوره يقود إلى زيادة معدل التكثف، ولكن ليس له تأثير يذكر على معدل التبخر. ومعدل سرعة مغادرة الجزيئات للبخار سيكون بالتالي أكبر من معدل مغادرة الجزيئات للسائل. وينتج عن عدم التوازن هذا في المعدلات، تناقصاً في الضغط الممارس من قبل البخار وزيادة في حجم السائل. وفي النهاية سيتضاءل معدل التكثف إلى نقطة يصبح فيها مساوياً تماماً لمعدل التبخر، وبهذا يقيم التوازن مرة أخرى، وعند هذا التوازن الجديد، سيشغل حجم البخار الأصغر، الذي سببته حركة المكبس، من قبل عدد أقل من الجزيئات الغازية، ويكون ضغط البخار قد عاد إلى قيمته الأولية، وحجم السائل قد ازداد قليلاً.

والنتيجة النهائية لهذه المناقشة أن الضغط البخاري للسائل لا يعتمد على حجم الوعاء، بشرط أن تكون كمية من السائل موجودة في الإناء بحيث يكون من الممكن إقامة توازن .

(٣) درجة الحرارة وطبيعة السائل :

رفع درجة الحرارة لسائل ما يؤدي إلى زيادة عدد الجزيئات التي تترك سطحه فيزيد بذلك الضغط البخاري للسائل. ومما يساعد على زيادة الضغط البخاري أن رفع درجة الحرارة يؤدي إلى خفض التوتر السطحي للسائل، وبذلك لا تحتاج الجزيئات التي تترك سطح السائل إلى السرعات العالية لمغادرتها سطح السائل، التي تلزم لها عندما يكون السائل بارداً .

من هنا فإن تغيير درجة الحرارة بالزيادة يقود الى تغيير عدد الجزيئات القادرة على التبخر (زيادة عدد الجزيئات التي تمتلك الطاقة اللازمة للتغلب على قوى التجاذب في السائل) وبالتالي الى تغيير البخار عند التوازن، وهذا يزيد من الضغط البخاري. ولذلك نلاحظ أن الماء يتبخر أكثر في الأوقات الحارة عنها في الأوقات الباردة .
لذلك كلما أعطي الضغط البخاري يجب أيضاً أن تحدد درجة الحرارة التي تم قياسه عندها .
ويمكن تمثيل الضغط البخاري بتغير درجة الحرارة بالمعادلة التالية :

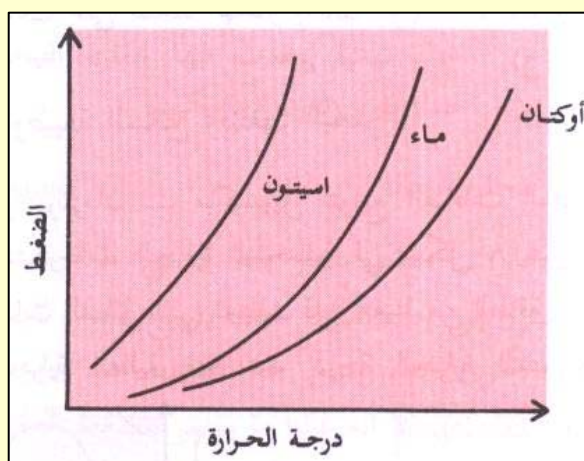
$$\log P = \frac{a}{T} + b$$

حيث:

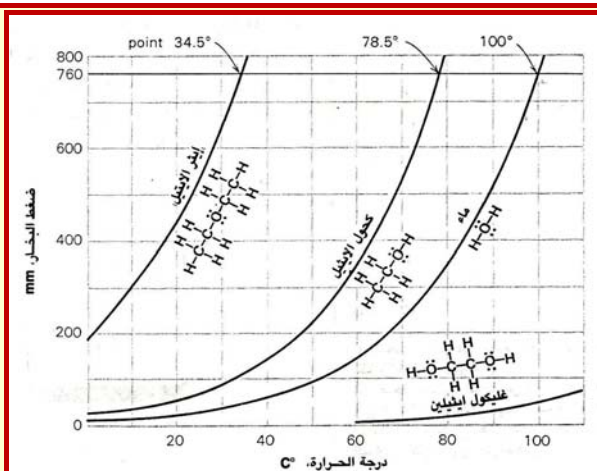
P : هي الضغط البخاري للسائل، و a, b ثابتان .

س) على ماذا يعتمد مقدار الزيادة (أو النقصان) في ضغط بخار السائل نتيجة لرفع (أو خفض) درجة الحرارة؟

ج) يعتمد ذلك على طبيعة السائل (وبالذات على طبيعة قوى التجاذب بين جزيئاته) إذ يؤدي نفس الإرتفاع في درجة الحرارة الى زيادات مختلفة في الضغوط البخارية للسائل (شكل ٣٩ وشكل ٤٠). وكلما زادت قوى التجاذب بين جزيئات السائل، كلما قل الضغط البخاري .



شكل (٣٩) : تأثير درجة الحرارة على ضغط بخار السائل واعتماد هذا التأثير على طبيعة السائل.



شكل ٤٠ : أثر درجة الحرارة في ضغط بخار أربعة سوائل. ويلاحظ أن نقطة الغليان تكون طبيعية حين يتساوى ضغط البخار وضغط الجو 760 mmHg

مثال توضيحي

- الضغط البخاري للماء H_2O (جزيء قطبي ويكون روابط هيدروجينية بين جزيئاته) عند $25^\circ C$ يساوي 24 mm Hg
- بينما الضغط البخاري للبنزين C_6H_6 (جزيء غير قطبي ولا توجد روابط هيدروجينية بين جزيئاته) عند هذه الدرجة يساوي 92 mmHg

الغليان ودرجة الغليان

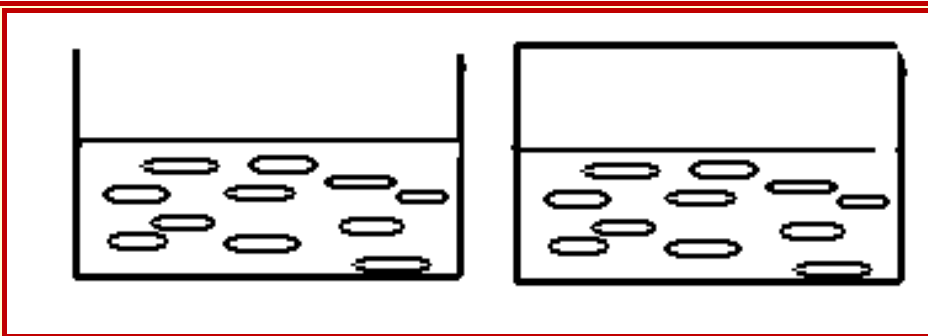
عند تسخين سائل ما تبدأ بعض فقاعات البخار في التكون في وسط السائل، وتحتوي كل فقاعة من هذه الفقاعات على ملايين من جزيئات السائل على هيئة بخار. وعندما يكون ضغط البخار في هذه الفقاعات منخفضاً، فإن هذه الفقاعات لا تصمد طويلاً، وتنهار قبل أن تصل إلى سطح السائل.

أما إذا كان ضغط البخار في هذه الفقاعات مثل الضغط الجوي الواقع على سطح السائل، فإنها تصعد إلى سطح السائل وتتصاعد منها جزيئات البخار في الهواء.

وهكذا يمكن القول بأن السائل يغلي عندما يصبح ضغط بخاره مساوياً للضغط الجوي الواقع على سطح السائل، ولهذا نجد أن الماء يغلي عند $(100^\circ C)$ عند سطح البحر أي تحت ضغط جوي مقداره $(1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg})$ ، ولكن إذا انخفض الضغط الجوي عن ذلك فإن الماء يغلي عند درجة حرارة أقل من $(100^\circ C)$ ، فمثلاً يغلي عند $(90^\circ C)$ فقط على قمة جبل ارتفاعه نحو ثلاثة كيلومترات، كما يغلي عند $(102^\circ C)$ إذا زاد الضغط الجوي ووصل إلى (816 mmHg) ، ويغلي الماء في القاطرة البخارية عند $(150^\circ C)$ بسبب الضغط المرتفع داخل غلاية القاطرة.

ويلاحظ أن درجة غليان السائل تظل ثابتة حتى يتم تحول السائل إلى بخار، ويلزم تزويد السائل بطاقة حرارية حتى يتحول إلى البخار، وتعرف كمية الحرارة اللازمة لتحويل واحد جرام من الماء إلى بخار تحت ضغط ثابت باسم الحرارة الكامنة للتصعيد (للتبخير)، وهي تساوي (539 cal) في حالة الماء.

وفي حالة تسخين سائل في نظام مغلق (شكل ٤١ أ) يتم الوصول إلى حالة التوازن التي تتساوى فيها سرعة التبخر والتكثف عند وصول ضغط بخار السائل إلى قيمته الثابتة (ضغط بخار التوازن).



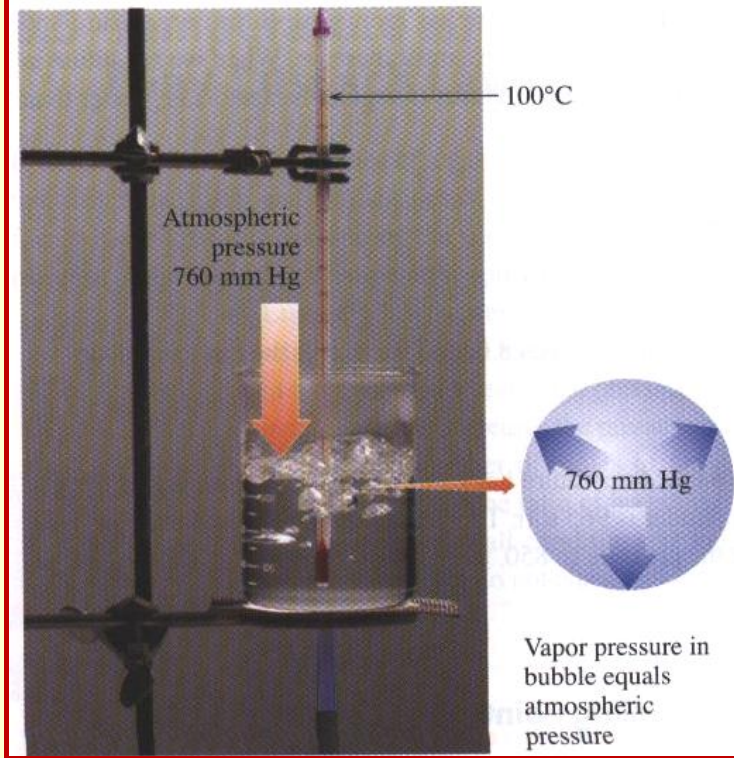
شكل (٤١): (أ) حيز مغلق (ب) حيز مفتوح

س علل : في حالة النظام المفتوح (شكل ٤١ ب) لا يمكن الوصول إلى ضغط بخار التوازن؟

(ج) نتيجة للفقد المستمر لجزيئات البخار في الجو الخارجي الأمر الذي يعني استمرارية تفوق سرعة التبخر على سرعة التكثف مما يقود إلى تناقص مستمر في كمية الجزيئات السائلة إلى أن تلاشى أخيراً بشكل نهائي.

تعريف درجة الغليان : Boiling Point :

هي درجة الحرارة التي يكون عندها ضغط بخار السائل مساوياً للضغط الخارجي المؤثر على السائل (شكل ٤٢).



شكل (٤٢)

س) ماذا يحدث لسائل عند تسخينه؟

ج) إن تسخين سائل يقود باستمرار (بازدياد درجة الحرارة) الى تفوق عملية التبخر على عملية التكثف، وعندها تصل درجة الحرارة الى درجة الغليان، ويكون هناك عدد من الجزيئات التي تمتلك القدر الكافي من الطاقة الحركية الذي يمكنها التغلب على قوى التجاذب ومن ثم التبخر، وعندئذ فإن السائل أثناء تحوله الى بخار عند هذه الدرجة الحرارية يكون ذا ضغط بخاري يساوي ضغط النظام الخارجي المحيط به سواء كان هذا النظام هو الجو الخارجي المحيط به أو الحيز المغلق المحيط بالسائل، وفي هذه الحالة سيمتد "مكان تحول جزيئات السائل الى بخار الى وسط السائل"، وسيشاهد عند هذه الدرجة من الحرارة (درجة الغليان) تكون فقاعات غازية وسط السائل نفسه.

س) علل : مشاهدة فقاعات وسط السائل عند غليانه؟

ج) هذه الفقاعات عبارة عن بخار موجود وسط السائل، وستعاني هذه الفقاعات من ضغط الجزيئات الأخرى التي لم تتحول بعد الى بخار مما يقودها الى مقاومة ذلك الضغط بضغط مضاد يؤدي الى تقلب السائل والى انعدام وجود سطح فاصل بين السائل والمحيط الخارجي .

س) ماذا يحدث لدرجة الغليان عند ارتفاع أو انخفاض الضغط الخارجي؟

ج) عرفنا أن درجة الغليان هي درجة الحرارة التي عندها يكون ضغط بخار السائل مساوياً للضغط المحيط به، وبالتالي فإن ارتفاع الضغط الخارجي سيؤدي الى ارتفاع درجة الغليان، وانخفاض الضغط الخارجي سيؤدي الى انخفاض درجة الغليان.

س) عند وجود ثلاث سوائل مختلفة في أنظمة مفتوحة تحت ضغط ثابت، هل لها نفس درجة الغليان .

ج) كل سائل له درجة غليان خاصة به عند ضغط ثابت.

درجة الغليان القياسية (النظامية أو الإعتيادية - العادية)

Standard or Normal Boiling Point

درجة الغليان القياسية هي درجة الحرارة التي يصبح عندها ضغط بخار السائل مساوياً لضغط مقداره جو واحد (1 atm).

جدول (٨) والجدول التالي يبين درجة الغليان لعدد من السوائل كثيرة الاستخدام

السائل	درجة الغليان °C	السائل	درجة الغليان °C
CH ₄	- 161	H ₂ O	100
C ₂ H ₆	- 89	NH ₃	- 33
C ₃ H ₈	- 30	HCl	- 84
C ₄ H ₁₄	0	HBr	- 70
C ₆ H ₁₄	68	HF	17
C ₈ H ₁₈	125	HI	- 37
		Br ₂	59
		Cl ₂	- 34.9
		F ₂	- 188

العوامل المؤثرة على درجة الغليان

(١) قوى التجاذب بين الجزيئات :

كلما زادت قوة التجاذب بين جزيئات السائل تزداد درجة غليانه (علل) وذلك لازدياد الطاقة اللازمة لفصل الجزيئات بعضها عن بعض .

مثال توضيحي

الجزيئات القطبية درجات غليانها أعلى من الجزيئات غير القطبية المتقاربة في الوزن الجزيئي. كذلك فإن وجود روابط هيدروجينية بين الجزيئات القطبية يزيد من تجاذبها وبالتالي تزداد درجة غليانها .

(س) علل : درجة غليان الميثانول CH₃OH أعلى من الميثان CH₄

(ج) لأن الميثانول (CH₃OH) قطبي ويحتوي بين جزيئاته على روابط هيدروجينية أما الميثان (CH₄) فهو غير قطبي ولا يحتوي على مثل هذه الروابط .

(س) علل : درجة غليان الإيثانول C₂H₅OH أعلى من درجة غليان الإيثر الميثيلي CH₃OCH₃

(ج) لأن الإيثانول يوجد بين جزيئاته روابط هيدروجينية :

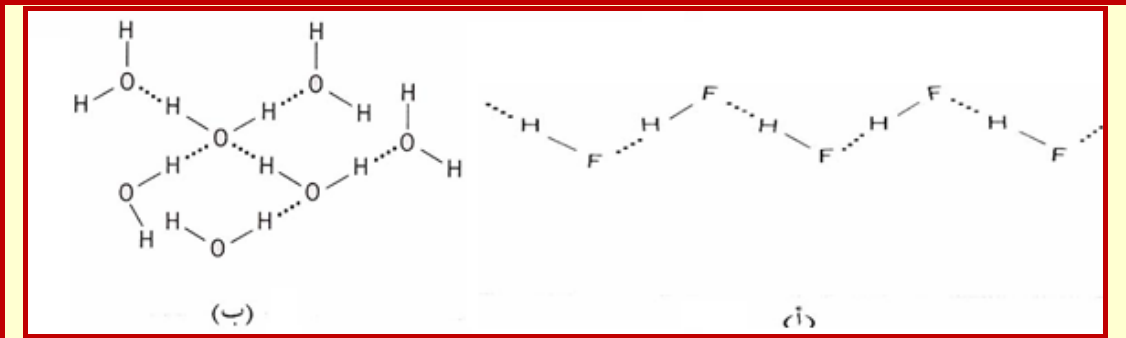


بعكس الإيثر الميثيلي الذي لا توجد بين جزيئاته مثل هذه الروابط.

(س) علل : درجة غليان الماء (H₂O) أعلى من درجة غليان فلوريد الهيدروجين HF رغم كون HF أكثر قطبية من H₂O

(ج) السبب هو عدد الروابط الهيدروجينية التي بإمكانها تكوينها. ففي HF كل جزيء مرتبط برابطة هيدروجينية بجزيئين آخرين (شكل ٤٣ أ)، بينما في الماء، يمكن لكل جزيء أن يرتبط برابطة هيدروجينية بأربعة آخرين (شكل ٤٣ ب).

لذلك ورغم أن HF يكون روابط هيدروجينية أقوى نوعاً ما من الماء، إلا أن الشدة الإجمالية للروابط الهيدروجينية الأربعة لجزيء الماء تفوق الشدة الإجمالية لرابطة الهيدروجين لجزيء HF



شكل (٤٣) : الترابط الهيدروجيني في H_2O و HF

(أ) لكل جزيء HF ذرة هيدروجين واحدة فقط بمقدورها إقامة ترابط هيدروجيني واحد مع جزيء آخر.
(ب) لكل جزيء H_2O ذرتا هيدروجين باستطاعتهما تكوين ترابط هيدروجيني (اثنان) مع جزيئات ماء أخرى.

(س) علل : درجة غليان NH_3 أقل من H_2O و HF

(ج) للأسباب التالية :

- الترابط الهيدروجيني في NH_3 أضعف بكثير منه في H_2O , HF بسبب السالبية الكهربائية الأقل بكثير للنيتروجين (ارجع جدول ١)
- بالإضافة الى ذلك، للنيتروجين في NH_3 زوج واحد وحيد مستقل فقط حيث يمكن لرابطة هيدروجينية أن تقوم، وهكذا فإن بإمكان كل جزيء أن يمسك من قبل رابطتين هيدروجينيتين فقط في المتوسط : واحدة من جزيء NH_3 آخر وواحدة الى جزيء NH_3 آخر، الشدة الإجمالية للترابط الهيدروجيني في NH_3 صغير للغاية بحيث أن لـ NH_3 درجة غليان أقل من H_2O , HF

(٢) حجم الجزيء (الوزن الجزيئي)

سبق وأن بينا أن قوى لندن تزداد بزيادة الوزن الجزيئي أو العدد الذري أو الحجم. فمثلاً درجة غليان الإيثان CH_3CH_3 أكبر من الميثان (CH_4). لاحظ أن الإيثان أكبر حجماً وبالتالي يحوي على عدد أكبر من الإلكترونات وبالتالي فإن قوى لندن فيه تكون أكبر وبالتالي فدرجة غليانه أكبر.

(٣) الضغط الخارجي

تزداد درجة الغليان كلما زاد الضغط الخارجي، وتقل بانخفاضه.

مثال توضيحي

درجة غليان الماء عند سطح البحر (أي عند ضغط مقداره 1 atm) تساوي $(100^\circ C)$ بينما درجة غليانه في الأماكن المنخفضة عن مستوى سطح البحر تزيد عن $(100^\circ C)$ وفي الأماكن المرتفعة عن مستوى سطح البحر تقل درجة الغليان للماء عن $(100^\circ C)$ وذلك بسبب انخفاض الضغط الخارجي.

ومن التطبيقات لهذه العلاقة بين الضغط الخارجي ودرجة الغليان أن صنعت أواني تعرف بأواني الضغط (مثل قدر الضغط وهو إناء محكم الغلق لطهي اللحم والخضار في درجة حرارة منخفضة جداً تصل إلى $40^\circ C$ لتجنب تكسير الفيتامينات والمواد الأخرى المفيدة في درجة غليان الماء والزيت العالين)، علاوة على كسب الزمن للطهي السريع بهذه الطريقة (وفي هذا القدر لا يسمح للبخار الموجود داخل جهاز الضغط بالخروج فيزداد الضغط في الداخل فتزداد درجة الغليان عن $(100^\circ C)$ وهذا يساعد على زيادة سرعة الطهي .

وبالتالي فإن تسخين السائل في إناء محكم لا يحدث له غليان، وبدلاً من ذلك ترتفع درجة الحرارة والضغط بانتظام، ويمكن الحصول على ضغوط أعلى من الضغط الجوي بعدة مرات. وإذا وضعنا كمية محددة من السائل في أنبوبة زجاجية وسخناها فإننا نلاحظ:

- (١) انخفاض كثافة السائل وزيادة كثافة بخار السائل حتى تتساوى كثافة السائل والبخار.
- (٢) انخفاض التوتر السطحي للسائل حتى يتقارب من الصفر، ويصعب تمييز الشكل الهلالي الفاصل بين السائل والبخار حتى يختفي في النهاية تماماً.

الضغط البخاري ودرجة الغليان

Vapour Pressure and Boiling Point

تعرف درجة الغليان القياسية (العادية) لسائل بأنها "درجة الحرارة التي عندها الضغط البخاري يكون مساوياً للضغط الخارجي واحد جو". وبتقليل الضغط الخارجي فإن درجة الغليان للسائل ستتناقص، كما في حالة التقطير تحت ضغط منخفض. وعلى النقيض أي أنه بزيادة الضغط الخارجي فإنه يؤدي الى ارتفاع درجة الغليان.

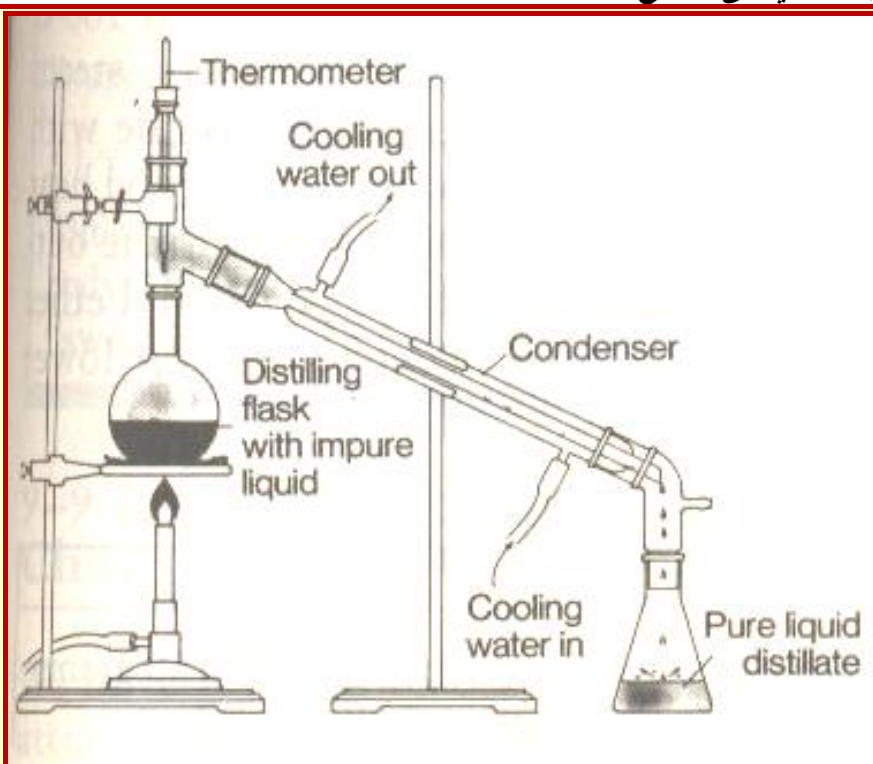


Fig. 44 : Laboratory set-up for distillation. During distillation of an impure liquid, nonvolatile substances remain in the distilling flask. The liquid is vaporized and condensed before being collected in the receiving flask.

حرارة (إنثالبي) التبخر (التبخير)
Heat (Enthalpy) of Vaporization
الحرارة الكامنة للتبخير
(Latent Heat of Vaporization)

نفرض أننا وضعنا قدرًا من سائل ما في حيز مقفل، فإن هذا السائل سوف يكون له ضغط بخاري معين عند درجة حرارة معينة. ولنفرض أننا وصلنا الفراغ الواقع فوق سطح السائل بمضخة ماصة، فإن البخار الواقع فوق سطح السائل سيزاح، مما يؤدي إلى اختلال عملية الإيزان السابقة، وينتج عن ذلك صعود عدد آخر من جزيئات السائل ليملأ هذا الفراغ، وزيادة عدد الجزيئات الصاعدة من سطح السائل على عدد الجزيئات العائدة إليه. ونظراً لأن الجزيئات ذات الطاقة العالية هي التي تترك سطح السائل، فإن متوسط الطاقة الحركية للجزيئات التي تبقى في السائل سوف يقل. ويعني ذلك أن درجة حرارة السائل ستتناقص بالتبخير، وإذا أريد إجراء عملية التبخر دون تغيير في درجة حرارة السائل، فلا بد من تزويد السائل بطاقة من الخارج لحفظ درجة حرارته ثابتة. ويطلق على كمية الحرارة التي يزود بها السائل لتبخيره دون رفع درجة حرارته باسم الحرارة الكامنة للتصعيد (للتبخير) "Latent Heat of Vaporization" وهي تقاس عادة بعدد السعرات اللازمة لتبخير واحد جرام من السائل دون رفع درجة حرارته.

تعريف الحرارة النوعية للتبخير (للتبخير)

من الضروري لكي تترك الجزيئات سطح السائل متحولة إلى الحالة البخارية أن تتغلب على قوى جذب جزيئات السوائل الأخرى. وهذه القوى كبيرة نسبياً نظراً لأن الجزيئات تكون أكثر التصاقاً في السائل بالمقارنة بالحالة البخارية، ويشترط أن تكون درجة الحرارة أدنى من الدرجة الحرجة. وتعرف الحرارة النوعية للتبخير بأنها: كمية الحرارة اللازمة التي يمتصها جرام واحد من السائل ليتحول إلى بخار عند درجة الغليان، ووحدتها (J/g or cal/g). وتختلف كمية الحرارة النوعية باختلاف درجة الحرارة التي يتم عندها التبخير فعند (100 °C) تكون الحرارة النوعية للماء (540 cal/g) وهي نفس كمية الحرارة المنطلقة عندما يتكثف جرام واحد من البخار إلى سائل عند درجة (100 °C). وهي للبنزين (94 Cal/g)، وللكلوروفورم (59 cal/g) وللحول الإيثيلي (204 cal/g)، وللزئبق (71 cal/g).

حرارة (إنثالبي) التبخر المولية (الحرارة المولية الكامنة للتبخير):

تعريف حرارة التبخر المولية (Molar Heat of Vaporization): ΔH_{vap}

حرارة التبخر المولية (أو المولية) هي كمية الحرارة اللازمة لتحويل مول واحد من سائل ما إلى بخار عند درجة حرارة ثابتة (درجة الغليان)، ويرمز لها بالرمز (ΔH_{vap}) ، ووحدتها (J/mol or cal/mol). وفي هذه الحالة فهو تغيير في المحتوى الحراري (الكمية الإجمالية للطاقة الحرارية) لمادة ما أثناء تعرضها للتغير من سائل إلى بخار. ويساوي هذه التغير في المحتوى الحراري للطاقة التي تحتويها المادة في حالتها النهائية (البخار) مطروحاً منه الطاقة التي كانت تمتلكها في حالتها الأولية (السائلة) وهكذا فإن:

$$\Delta H_{\text{vaporization}} = H_{\text{vapor}} - H_{\text{Liquid}}$$

ومن الناحية العملية فإن كلاً من $H_{\text{vapor}} > H_{\text{Liquid}}$ لا يمكن قياسها، إلا أنه يمكن قياس الفارق بينهما (ΔH_{vap}) .

ويطلق على عملية تحول الغاز أو البخار إلى سائل بالتكثيف (condensation) ويمكن القول هنا أن عملية التكثيف هي عملية عكسية للتبخير :

$$\Delta H_{\text{condensation}} = H_{\text{Liquid}} - H_{\text{vapor}} = - \Delta H_{\text{vaporization}}$$

وحيث أنها متساوية في القيمة مع ΔH_{vap} ولها علامة معاكسة لـ ΔH_{vap} لذا فإن $\Delta H_{\text{cond.}}$ لها قيمة سالبة في جميع الأحوال.

التكثيف عملية طاردة للحرارة

والتكثيف هو عملية طاردة للحرارة، وهذا يعطينا تفسيراً لشدة آلام الحروق الناتجة عن بخار الماء (كمية من البخار) بالمقارنة مع الحروق الناتجة عن نفس القدر من الماء الساخن. فالبخار يطلق كمية هائلة من الحرارة عندما يتحول إلى ماء سائل يصاحبه انطلاق حرارة أخرى كلما انخفضت درجة حرارة الماء وحتى يبرد.

أهمية معرفة حرارة التبخير المولارية

- حرارة التبخير المولاري خاصية فيزيائية هامة لأية مادة.
- فعلى المهندسين معرفتها عند قيامهم بتصميم المصانع الكيميائية لأن عليهم معرفة كمية الطاقة اللازمة لتبخير مختلف المذيبات المستعملة في العديد من العمليات.
- وحرارة تبخير الماء هامة لعلماء الأرصاد الجوية وذلك لأن معظم الطاقة الشمسية الممتصة من قبل الأرض تتجه نحو تبخير الماء من المحيطات. مما يعني أن تلك الطاقة تصبح مخزونة في بخار الماء وعندما يتكثف الماء تتطلق. وهذا هو مصدر الكميات الهائلة من الطاقة التي تحتويها الأعاصير العنيفة وعواصف الأمطار الأخرى.

والحرارة الجزيئية (حرارة التبخير المولارية) = الحرارة النوعية للتبخير $\times$ الوزن الجزيئي .

مثال

حرارة تبخير الماء 40.6 kJ/mol وهذا يعني أننا نحتاج إلى طاقة مقدارها 40.6 kJ/mol لتحويل مول واحد من الماء السائل عند (100°C) إلى بخار ماء.



مثال (٥)

إذا علمت أن حرارة التبخر المولية للماء هي (40.6 kJ/mol) فأوجد الطاقة اللازمة لتبخير لتر من الماء (1 dm^3) حيث أن كثافة الماء تساوي (1 g/ml)

الحل

نوجد عدد الجرامات من الماء (وزن الماء) الموجود في لتر منه بقانون الكثافة :

$$d_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = d_{\text{H}_2\text{O}} \times V_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = (1 \text{ g/ml}) \times (1000 \text{ ml})$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ g}$$

نحول هذا العدد الى مولات من العلاقة :

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{Mw_{H_2O}}$$

$$n_{H_2O} = \frac{1000g}{(2 \times 1 + 16)}$$

$$n_{H_2O} = 55.56 \text{ mol}$$

ومن السؤال فإن حرارة التبخير لمول واحد من الماء هي 40.6 kJ وبالتالي فحرارة التبخير لـ 55.56 mol

$$1 \text{ mol (H}_2\text{O)} \longrightarrow 40.6 \text{ kJ}$$

$$55.56 \text{ mol} \longrightarrow \Delta H_v$$

$$\Delta H_v = \frac{40.6 \text{ kJ} \times 55.56 \text{ mol}}{1 \text{ mol}}$$

$$\Delta H_v = 2255.74 \text{ kJ}$$

وبالتالي فكمية الحرارة اللازمة لتبخير لتر من الماء تساوي (2261.292 kJ) وهي تكافئ بوحدة kcal مقدراً (540.5 kcal) حيث أن (1 Cal = 4.184 J).

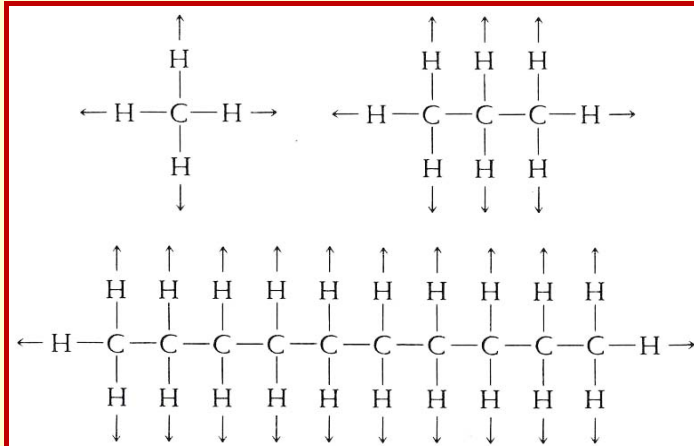
(س) ما أثر ما يلي على حرارة التبخير : (١) أثر الوزن الجزيئي على حرارة التبخير

(ج) بزيادة الوزن الجزيئي يزداد التجاذب بين الجزيئات وبذلك تزداد حرارة التبخير (جدول ٩).

جدول (٩) : حرارة التبخير المولارية بوحدة (kJ/mol) وعلاقتها بالكتلة المولية

المركب	الوزن الجزيئي g/mol	ΔH_{vap} (kJ mol ⁻¹)	درجة الغليان (°C)
CH ₄	16	9.20	- 161
C ₂ H ₆	30	14	- 89
C ₃ H ₈	44	18.1	- 30
C ₄ H ₁₀	58	22.3	0
C ₆ H ₁₄	86	28.6	68
C ₈ H ₁₈	114	33.9	125
C ₁₀ H ₂₂	142	35.8	160

وإذا نظرنا المتسلسلة الهيدروكربونية CH₄ الى C₁₀H₂₂ نلاحظ ازدياداً مضطرباً في ΔH_{vap} مع ازدياد الوزن الجزيئي. وهذه المركبات لا قطبية، لذلك ففوى التجاذب الوحيدة الموجودة بين الجزيئات هي قوى لندن، فعلى هذه إذا تزداد أيضاً من CH₄ الى C₁₀H₂₂. وبالإمكان فهم السبب عن طريق تفحص بنية الجزيئات، فهذه الهيدروكربونات جزيئات تشابه السلسلة (شكل ٤٥).



شكل (٤٥) : تزداد قوى التجاذب مع ازدياد طول السلسلة ، إذ أنه توجد هنالك نقاط أكثر على طول الجزيء التي بمقدورها الإنجذاب لجزيئات أخرى قريبة.

ويزداد طول سلسلة الكربون بتقدمنا من CH_4 الى $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ ولهذا بدوره تأثير على زيادة المواقع على طول الجزيء حيث يمكن لقوى لندن أن تحدث مع جزيئات أخرى. فجزيء طويل مشابه لسلسلة يتم ربطه إذاً في أماكن أكثر من تلك الأماكن للجزيء القصير، وبالتالي يتوجب تزويد طاقة أكثر لنزع مثل هذه الجزيئات الطويلة السلسلة من السائل.

والنتيجة هو أنه كلما ازداد طول السلسلة ازدادت قيمة ΔH_{vap} .

٢) أثر حجم الجزيئات على حرارة التبخير

الحجم الجزيئي من العوامل الأخرى التي تؤثر في شدة قوى لندن. فإذا تفحصنا جزيئات لها نفس الصيغة العامة، مثل الهالوجينات (F_2 , Cl_2 , Br_2)، نجد أن الجزيئات الكبيرة التي لها ΔH_{vap} أعظم من الجزيئات الصغيرة (جدول ١٠).

جدول (١٠) : حرارة التبخير المولارية للهالوجينات (F_2 , Cl_2 , Br_2)

المركب	ΔH_{vap} (kJ/mol)	درجة الغليان °C
F_2	6.52	- 188
Cl_2	20.4	- 34.6
Br_2	30.7	59

فكلما تقدمنا من F_2 الى Br_2 تصبح الذرات التي تكون الجزيئات أكبر، وهكذا تصبح الجزيئات أيضاً أكبر. وكلما ازداد الحجم، تصبح الإلكترونات الخارجية أبعد عن النواة وبالتالي ليست ممسوقة بنفس الشدة. وبسبب هذا فإن الغمامة الإلكترونية لجزيء كبير يسهل تشويهاها أو استقطابها، كما أنه من الأسهل إحداث ثنائيات القطب اللحظية المسؤولة عن قوى لندن (يشار الى سهولة تشويه الغمامة الإلكترونية بالتعبير قابلية الإستقطاب Polarizability) والنتيجة هي أن قوى لندن بين الجزيئات المركبة من ذرات ضخمة سهلة الإستقطاب مثل البروم أقوى منها بين الجزيئات المركبة من ذرات صغيرة مثل الفلور. ولهذا السبب تزداد (ΔH_{vap}) من F_2 الى Br_2 . وعند النظر في هاليدات الهيدروجين (HF , HCl , HBr , HI) نجد أن التغير المتوقع لقيم ΔH_{vap} مع الحجم الجزيئي معكوس (جدول ١١).

جدول (١١) : حرارة التبخير المولارية لهاليدات الهيدروجين

(HF, HCl, HBr, HI)

المركب (HX)	ΔH_{vap} (kJ/mol)	درجة الغليان °C
HF	30.2	17
HCl	15.1	- 84
HBr	16.3	- 70
HI	18.2	- 37

وفي الحقيقة يملك HF حرارة تبخير أعلى بكثير من أي مركب HX آخر (علل) ويرجع هذا التصرف الشاذ الى وجود الترابط الهيدروجيني.

وإذا قارنا بين (H₂O, NH₃, H₂S, PH₃) (جدول ١٢).

نرى أن الترابط الهيدروجيني مهماً في حالتي (H₂O, NH₃) حيث أنه هو السبب في رفع قيمة حرارة التبخير لهما مقارنة بـ (H₂S, PH₃) بالرغم من أنهما أقل منهما في الوزن الجزيئي، لكن وجود الرابطة الهيدروجينية رفع من قيمة حرارة التبخير لهما .

إن الأكسجين والنيتروجين والفلور كلها ذات أحجام صغيرة جداً كما أنها من العناصر الأكثر سالبية بكثير. فليس من المستغرب إذاً أن يكون الترابط الهيدروجيني هاماً في حال (NH₃, HF, H₂O).

ويتم التوصل الى التصرف الطبيعي في هيدريدات المجموعة (IVA) حيث تكون ΔH_{vap}

لمركب CH₄ أقل من ΔH_{vap} لمركب SiH₄ فهنا ليس لمركب CH₄ ولا لمركب SiH₄ ميل نحو إقامة ترابط هيدروجيني لأن كليهما لا قطبي .

جدول (١٢) : حرارة التبخير المولارية ودرجة الغليان لبعض السوائل

المركب	الوزن الجزيئي	ΔH_{vap} (kJ/mol)	درجة الغليان °C
H ₂ O	18	40.6	100
H ₂ S	34	18.8	- 61
NH ₃	17	23.6	- 33
PH ₃	34	14.6	- 88
SiH ₄	32	12.3	- 112

(٣) أثر قطبية الجزيئات على حرارة التبخير :

الجزيئات القطبية يكون التجاذب بينها أكبر وبذلك تزداد حرارة التبخير، لذلك نلاحظ أن حرارة تبخير H₂O (قطبي) أكبر من C₂H₆ (غير قطبي).

(٤) أثر وجود الروابط الهيدروجينية على حرارة التبخير :

وجود الروابط الهيدروجينية بين جزيئات السائل يزيد من قوى التجاذب بين الجزيئات، وبذلك تزداد حرارة التبخير .

درجة الغليان

Boiling Point

عند النظر الى كأس به ماء يغلي فإننا نشاهد فقاعات كبيرة تتكون ضمن السائل وترتفع الى السطح. وعندما تتكون فقاعة، يتم دفع السائل، الذي كان يحتل أصلاً هذا الحيز، جانباً ويجبر مستوى سطح السائل في الوعاء على الإرتفاع بمواجهة الضغط الممارس نحو الأسفل من قبل الغلاف الجوي. وبتعبير آخر، يقوم الضغط الممارس من قبل البخار داخل الفقاعة بدفع سطح السائل الى الأعلى ضد الضغط الجوي. ولا يمكن لهذا أن يحدث إلا إذا أصبح الضغط البخاري للسائل مساوياً للضغط الجوي السائد. فلو كان الضغط البخاري أقل من الضغط الجوي لتسبب

الضغط الجوي في تقويض الفقاعة. فدرجة الحرارة التي يغلي عندها السائل – أي درجة غليانه (Boiling Point) هي الدرجة التي يصبح فيها الضغط البخاري مساوياً للضغط الجوي . وطالما أن الفقاعات تتكون ضمن السائل – أي مادام السائل يغلي – فإن الضغط البخاري للسائل يبقى مساوياً للضغط الجوي. وبما أن الضغط البخاري يبقى ثابتاً، فإن درجة حرارة السائل أثناء غليانه تبقى ثابتة أيضاً .

وزيادة معدل تزويد الحرارة للسائل عند غليانه، يؤدي ببساطة الى تكوين الفقاعات بسرعة أكبر، فالسائل يغلي متبخراً بسرعة أكبر، ولكن درجة الحرارة لا تزداد .

يتضح من هذه المناقشة أن درجة غليان سائل ما تعتمد على الضغط الجوي السائد ودرجة غليان سائل ما تحت ضغط (1 atm = 101.325 kPa) يشار إليه عادة بدرجة الغليان الاعتيادية (أو العادية) (Normal Boiling Point)

ودرجة الغليان الاعتيادية للماء تساوي (100 °C) وتحت ضغط أعلى تصبح درجة غليانه أكبر، وأما تحت ضغوط أقل (على سبيل المثال فوق قمة جبل) فإن درجة غليانه تصبح أقل. ودرجات الغليان التي في جداول المراجع دوماً درجات غليان اعتيادية، ما لم ينص على غير ذلك .

ويعتمد على درجة الحرارة الثابتة التي يحافظ عليها سائل أثناء غليانه، عندما نستعمل الماء في طهي الطعام. فحالما يغلي الماء، تبقى درجة حرارته عند 100 °C وهي درجة مثالية لطهي الطعام بانتظام وبسرعة .

فطالما أن الماء يحيط بالطعام نعلم بأن الطعام لن يحترق. والقدر الضغطية تستغل ظاهرة تغير درجة الغليان مع الضغط . فهذه القدر موفرة للوقت لأنها تسمح بتحضير الطعام بمعدل أسرع بكثير مما هو ممكن في قدر مفتوح. وغطاء القدر الضغطية يكون انسداداً محكماً مع القدر وهو مزود بصمام تحرير الضغط لمنع القدر من الانفجار. والحرارة التي يقوم الموقد بتزويدها تسبب في تبخير كمية أكثر فأكثر من الماء، وكنتيجة لذلك، يزداد الضغط داخل القدر إلى أن يبدأ البخار في الخروج من صمام التحرير. وبما أن الضغط داخل القدر عند هذه النقطة أعلى من (1 atm) فالماء يغلي على درجة حرارة أعلى، والأطعمة تطبخ بسرعة أكبر .

إن درجة الحرارة التي يغلي عندها السائل، هي مثال آخر لخاصية تعطي تقديراً جيداً لشدة قوى التجاذب العاملة ضمن السائل. فالسوائل التي تمتلك قوة تجاذب عالية نسبياً، لها درجات غليان عالية مناظرة لها، بينما السوائل ذات القوى التجاذبية الضعيفة، تغلي على درجات حرارة منخفضة نسبياً .

تجربة لإثبات غليان الماء عند درجة حرارة منخفضة عن (100 °C)

وهناك تجربة بسيطة توضح أن السائل يغلي عند درجة حرارة أقل تحت الضغوط المنخفضة وذلك :

- بأخذ كمية من الماء في دورق
 - وإضافة كمية من النشادر إليها مع التسخين الى ما قبل الغليان
 - ثم ينكس في حوض به ماء ويصب فوق الدورق ماء بارد فيلاحظ أن الماء أخذ يغلي .
- كما يلاحظ أن درجة الغليان تزداد بازدياد الوزن الجزيئي في السلاسل المتجانسة كنتيجة لازدياد قوى فان درفالز، كما أن درجة الغليان تقل في المركبات ذات التركيب المتفرع أي في المركبات العضوية غير المستقطبة وبشكل عام فإن درجة الغليان تعبر عن قوة أو ضعف ارتباط الجزيئات مع بعضها، فكلما كانت الجزيئات مرتبطة بقوة فإنه يلزم لتفكيكها عن بعضها طاقة عالية، وبالتالي ترتفع درجة الغليان والعكس صحيح.

منحنى الغليان

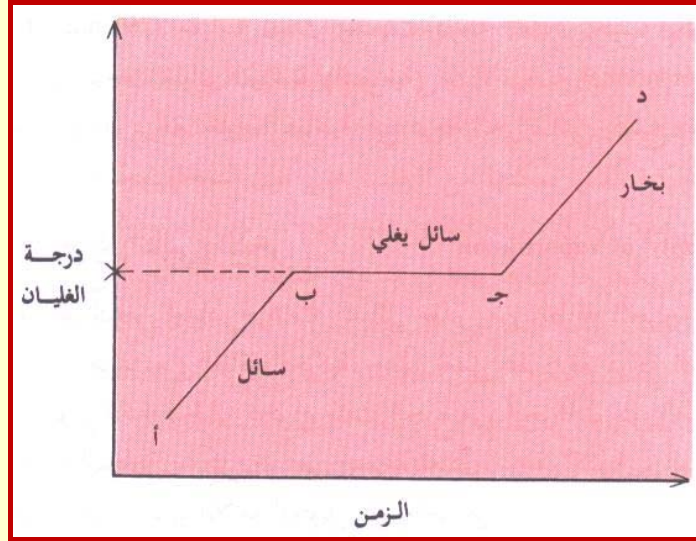
(س) صف ما يحدث لسائل عند تسخينه.

(ج) عند تسخين سائل ترتفع درجة حرارته تدريجياً (انظر الشكل ٤٦ أ - ب) وهذه الزيادة تستمر الى الوصول الى الغليان والتي عندها فإن كامل الجزيئات اكتسبت القدر الكافي من الطاقة اللازم لتبخرها، وعندئذ فإن الزيادة في الطاقة (مزيد من الحرارة) لن يؤدي الى زيادة طاقة حركة جزيئات السائل وهذا سيؤدي الى :

- (١) ثبوت درجة حرارة السائل.
- (٢) استهلاك كامل الطاقة المكتسبة لتحقيق غرض التبخر.

(س) ماذا سيحدث لدرجة الحرارة عند تبخر كل السائل؟

(ج) سترتفع من جديد كما يظهر من (الشكل ٤٦ ج - د)



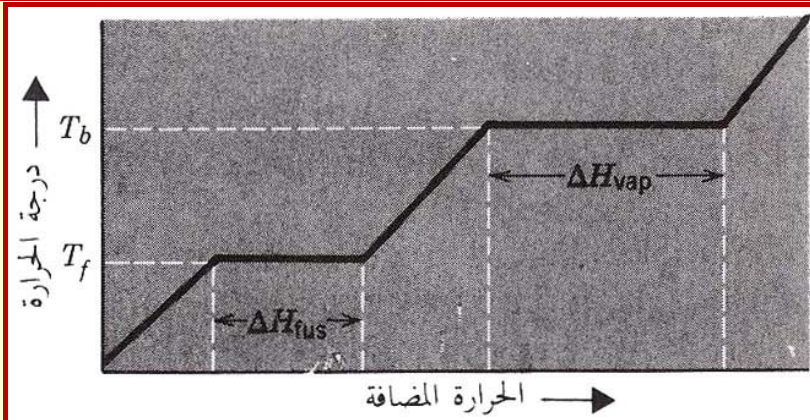
(أ)

شكل (٤٦) : منحنى التسخين لسائل ما :
 (أ، ب) : حالة ارتفاع درجة حرارة السائل.
 (ب، ج) : حالة ثبوت درجة حرارة السائل عند الغليان.
 (ج، د) : حالة ارتفاع درجة حرارة البخار.

(س) علل : ثبات درجة الحرارة عند الإنصهار لجامد ما (شكل ٤٧)؟

(س) علل : ثبات درجة الحرارة عند الغليان لسائل ما (شكل ٤٧)؟

(ج) نتيجة لكون الطاقة الحرارية المكتسبة تؤدي الى زيادة طاقة حركة الجزيئات .



شكل (٤٧) : منحنى التسخين لصلب وسائل وفيه تظهر درجة الإنصهار (T_f) ودرجة الغليان (T_b). حيث : ($\Delta H_{fus.}$) انثاليبي الإنصهار، ($\Delta H_{vap.}$) : انثاليبي التبخير.

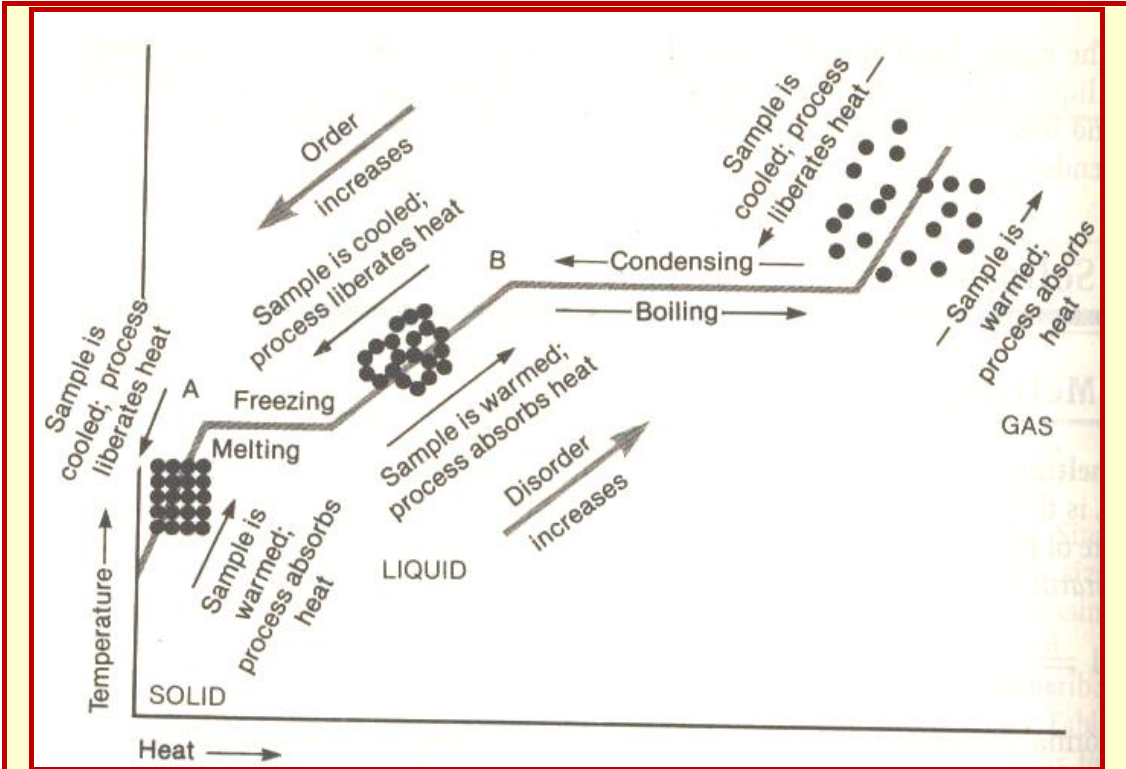


Fig. 48 : When heat energy is added to a solid below its melting point, the temperature of the solid rises until its melting point is reached (point A). If the solid is heated at its melting point, its temperature remains constant until the solid has melted, because the melting process requires energy. When all of the solid has melted, heating the liquid raises its temperature until its boiling point is reached (point B). If heat is added to the liquid at its boiling point, the added heat energy is absorbed as the liquid boils. When all the liquid has been converted to a gas (vapor), the addition of more heat raises the temperature of the gas. Each step in the process can be reversed by removing heat.

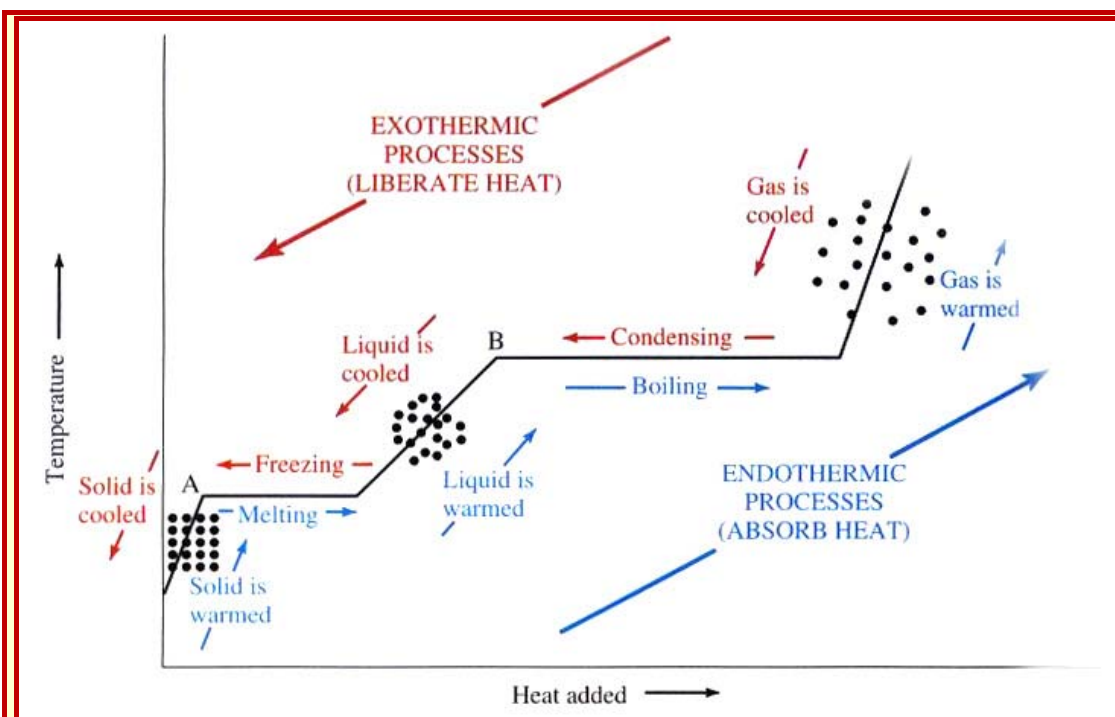


Fig. 49 : A typical heating curve at constant pressure. When heat energy is added to a solid below its melting point, the temperature of the solid rises until its melting point is reached (point A). In this region of the plot, the slope is rather steep because of the low specific heats of solid [e.g., 2.09 J/g. °C for H₂O(s)] . If the solid is heated at its melting point (A), its temperature remains constant until the solid has melted, because the melting process requires energy. The length of this horizontal line is proportional to the heat of fusion of the substance—the higher the heat of fusion, the longer the line. When all of the solid has melted, heating the liquid raises its temperature until its boiling point is reached (point B). The slope of this line is less steep than that for warming the solid, because the specific heat of the liquid phase [e.g., 4.184 J/g °C for H₂O(L)] is usually greater than that of the corresponding solid. If heat is added to the liquid at its boiling point (B), the added heat energy is absorbed as the liquid boils. This horizontal line is longer than the previous one, because the heat of vaporization of a substance is always higher than its heat of fusion. When all of the liquid has been converted to a gas (vapor), the addition of more heat raises the temperature of the gas. This segment of the plot has a steep slope because of the relatively low specific heat of the gas phase [e.g., 2.03 J/g °C H₂O(g)] . Each step in the process can be reversed by removing the same amount of heat.



Fig. 50 : During any phase change, liquid $\rightleftharpoons$ gas and solid $\rightleftharpoons$ liquid the temperature remains constant.

(س) ما علاقة درجة الغليان وحرارة التبخر بقوى التجاذب بين جزيئات السائل؟
 (ج) كلما ارتفعت درجة الغليان كلما كان هذا دليلاً على قوى التجاذب بين جزيئات السائل.
 (س) علل : ارتفاع درجة الغليان القياسية وحرارة التبخر للزئبق مقارنة بالماء والبنزين كما في الجدول (١٣) التالي :

جدول ١٣ : قيم درجة الغليان وحرارة التبخر لبعض السوائل

السائل	درجة الغليان القياسية	حرارة التبخر
الماء H_2O	100 °C	41 kJ
البنزين C_6H_6	80.1 °C	39 kJ
الزئبق Hg	357 °C	59 kJ

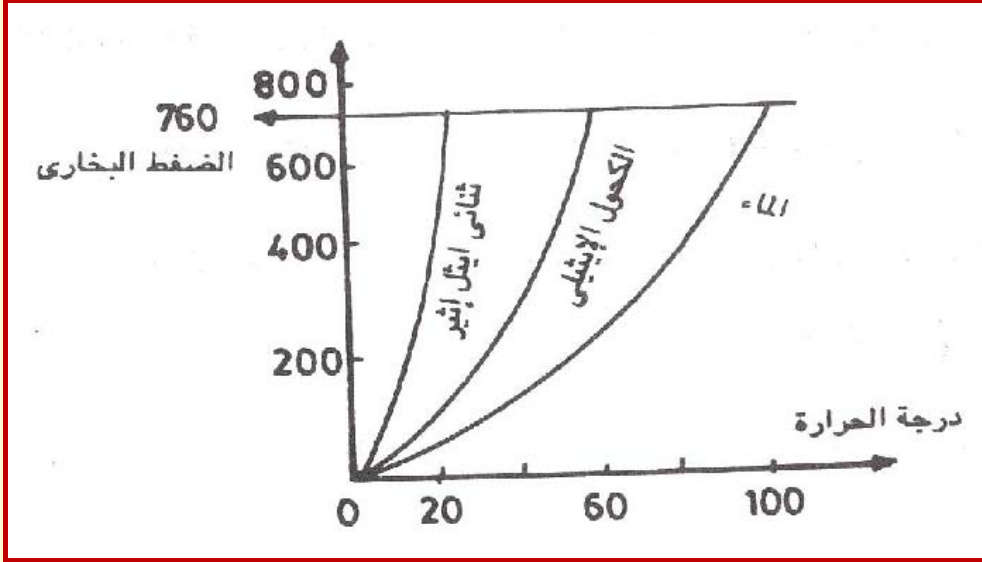
(ج) بسبب أن الزئبق يكون روابط معدنية – فلزية بين ذراته وهي أقوى من الروابط الهيدروجينية التي يكونها الماء بين جزيئاته، أما البنزين C_6H_6 فهو غير قطبي.

منحنيات ضغط بخار السوائل

ومعادلة كلاوزيوس – كلايرون

Calusius – Clapeyron Equation

العلاقة بين الضغط البخاري ودرجة الحرارة لكل من الماء والكحول الإيثيلي وثنائي إيثيل إيثر يوضحها الشكل (٥١) :



شكل (٥١) : الضغط البخاري ودرجة الحرارة

ونجد أنه :

- عند درجات الحرارة المنخفضة يتغير ضغط البخار ببطء نسبياً
- بينما يصبح معدل تغير ضغط البخار سريعاً جداً عند درجات الحرارة العالية.
- وتنتهي هذه المنحنيات عند درجة حرارة تسمى درجة الحرارة الحرجة (T_c) والتي توجد المادة بعدها دائماً في الحالة الغازية.

نستنتج أن ضغط البخار وحرارة التبخير متعلقان بقوى التجاذب ما بين جزيئات السائل.

ولقد توصل عالم الفيزياء الألماني كلاوزيوس (Calusius) والمهندس الفرنسي كلايرون (Clapeyron) إلى إيجاد علاقة تربط بين الضغط البخاري (P) ودرجة الحرارة (T) وحرارة التبخر ΔH_{vap} ، ومن المعلوم أنه كلما زادت درجة الحرارة يزداد الضغط البخاري، وقد بينت معادلة كلاوزيوس – كلايرون مقارنة الضغط البخاري لسائل عند درجتين مختلفتين . والمعادلة هي :

$$\log_{10} P = A - \frac{\Delta H_{vap}}{2.303 RT}$$

$$\log P = A - \left(\frac{\Delta H_{vap}}{2.303 R} \right) \left(\frac{1}{T} \right)$$

حيث :

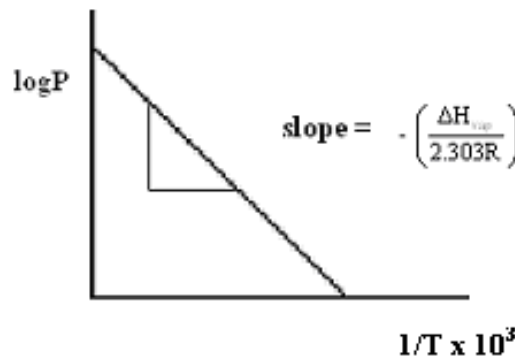
ΔH_{vap} : الحرارة المكتسبة للتبخير ووحدتها (J/mol or cal/mol)
 R : ثابت الغازات العام ($R = 8.314 \text{ J/mol K}$ or $R = 1.987 \text{ cal/mol K}$)
 A : ثابت للسائل وهو عبارة عن القاطع للمنحنى .

والمعادلة :

$$\log P = A - \left(\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303R} \right) \left(\frac{1}{T} \right)$$

هي معادلة خط مستقيم من النوع $(y = ax + b)$ (شكل ٥٢، شكل ٥٣).
حيث :

$\log P$: يمثل على محور الصادات، و $\left(\frac{1}{T} \right)$ يمثل على محور السينات
- $\left(\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303R} \right)$: عبارة عن ميل الخط المستقيم (Slope)
A : تمثل الجزء المقطوع من محور الصادات.



شكل (٥٢) : العلاقة بين لوغاريتم ومقلوب درجة الحرارة.

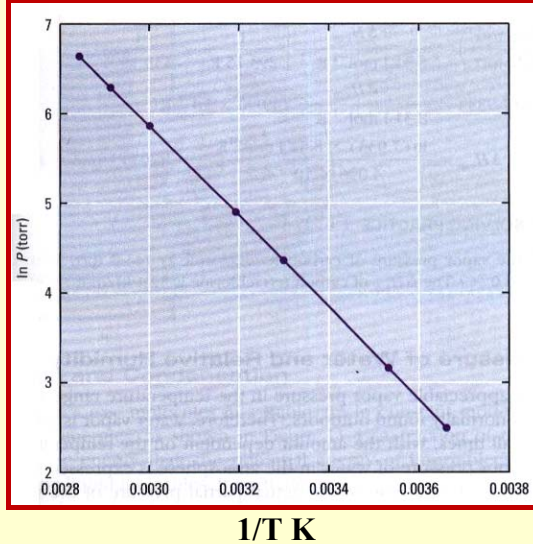


Fig. 53 : Clausius-Clapeyron equation plot for ethanol. Plotting $\ln P$ versus $1/T$ yields a straight line whose slope is directly related to ΔH_{vap} .

وعند درجتي حرارة مختلفتين فإن :

$$\log P_1 = A - \left(\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303RT_1} \right)$$

$$\log P_2 = A - \left(\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303RT_2} \right)$$

وبطرح المعادلتين من بعضهما :

$$\begin{aligned}\log P_2 - \log P_1 &= \left[A - \left(\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303RT_2} \right) \right] - \left[A - \left(\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303RT_1} \right) \right] \\ \log \left(\frac{P_2}{P_1} \right) &= \frac{-\Delta H_{\text{vap}}}{2.303R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \\ \log \left(\frac{P_2}{P_1} \right) &= \frac{-\Delta H_{\text{vap}}}{2.303R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \\ \log \left(\frac{P_2}{P_1} \right) &= \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \\ \log \left(\frac{P_2}{P_1} \right) &= \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right] \\ \log \left(\frac{P_2}{P_1} \right) &= \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]\end{aligned}$$

والعلاقة :

$$\log \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

هي مستنبطة من معادلة كلاوزيوس - كلايرون وبالتالي يمكن القول بأنها معادلتها وهي التي سنستخدمها في حلول المسائل الحسابية.

حيث :

P_1 : الضغط البخاري الأول

P_2 : الضغط البخاري الثاني

T_1 : درجة الحرارة المطلقة الأولى

T_2 : درجة الحرارة المطلقة الثانية

ΔH_{vap} : حرارة التبخير المولية بوحدة J/mol أو cal/mol

R : ثابت الغازات العام وقيمتها تعتمد على الوحدة المستخدمة لحرارة التبخير ΔH_{vap}

$$(R = 8.314 \text{ J/mol.K or } 1.987 \text{ Cal/mol.K})$$

وقيمة (P_2, T_2) أكبر دائماً من قيمة (P_1, T_1)

مثال (٦)

الرسم البياني للعلاقة بين الضغط (P) ومقلوب درجة الحرارة (1/T) المطلقة لسائل غير متطاير أعطت خطاً مستقيماً ميله 2200، احسب قيمة الحرارة المكتسبة للتبخّر.

الحل

$$\log P = A - \left(\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303R} \right) \left(\frac{1}{T} \right)$$

من المعادلة السابقة فإن الميل :

$$\text{slope} = \frac{-\Delta H_{\text{vap}}}{2.303R}$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = \text{slope} (-2.303 \times R)$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = 2200 \times (-2.303 \times 8.314)$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = -42123.7 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = 42.12 \text{ kJ/mol}$$

مثال (٦) مكرر

إذا كان الضغط البخاري لسائل غير متطاير هو 65 mmHg عند درجة حرارة (23 °C) فإذا كانت درجة الحرارة المكتسبة للتبخّر للسائل هي (4.2 × 10⁴ J/mol) فاحسب الضغط البخاري عند درجة الحرارة (37 °C).

الحل

$$\log \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

$$\log \left(\frac{P_2}{65 \text{ mmHg}} \right) = \frac{4.2 \times 10^4 \text{ J/mol}}{2.303 \times 8.314} \left(\frac{310 - 296}{310 \times 296} \right)$$

$$\log \left(\frac{P_2}{65 \text{ mmHg}} \right) = 0.335$$

$$\frac{P_2}{65 \text{ mmHg}} = \text{anti log } 0.335$$

$$\frac{P_2}{65 \text{ mmHg}} = 2.1627$$

$$P_2 = 65 \text{ mmHg} \times 2.1627 = 140.58 \text{ mmHg}$$

مثال (٧)

إذا كان الضغط البخاري لسائل الصوديوم يساوي (1 mmHg) عند (439 °C)، وأن حرارة التبخير تساوي (101.7 kJ/mol) احسب درجة الغليان العادية للصوديوم. علماً بأن (R = 8.314 J/K. mol).

الحل

$$\log\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}\right)$$

$$\log\left(\frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ mmHg}}\right) = \frac{(101.67 \times 1000) \text{ J/mol}}{2.303 \times (8.314 \text{ J/mol K})} \left(\frac{T_2 - 712}{T_2 \times 712}\right)$$

$$2.88 = \frac{101670 \text{ J}}{19.15} \left(\frac{T_2 - 712}{T_2 \times 712}\right)$$

$$\frac{2.88 \times 19.15}{101670} = \left(\frac{T_2 - 712}{T_2 \times 712}\right)$$

$$\frac{2.88 \times 19.15 \times 712 T_2}{101670} = T_2 - 712$$

$$0.386 T_2 = T_2 - 712$$

$$712 = T_2 - 0.386 T_2$$

$$712 = 0.614 T_2$$

$$T_2 = 1159.6 \text{ K}$$

مثال (٨)

احسب حرارة التبخير ليوديد البنزول $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ إذا علم أن درجة غليانه العادية (188.5°C) وأنه يغلي عند (170°C) تحت ضغط (480 mmHg). علماً بأن ($R = 8.314 \text{ J/mol K}$).

الحل

بالتعويض في قانون كلاوزيوس – كلايرون:

$$\log\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}\right)$$

فإن :

$$\Delta H_{\text{vap}} = 42.32 \text{ kJ / mol}$$

مثال (٩)

يغلي الكلوروفورم CHCl_3 عند (61.7°C) وحرارة تبخره 31.4 kJ/mol احسب ضغط بخاره عند 20°C

الحل

$$P_{\text{CHCl}_3} = 152.6 \text{ mmHg}$$

$$P_{\text{CHCl}_3} = \frac{152.6 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg/atm}} = 0.201 \text{ atm}$$

مثال (١٠)

احسب ضغط بخار الميثانول CH_3OH عند درجة حرارة 50°C إذا علمت أن درجة غليانه العادية 64.7°C وحرارة تبخره النوعية 263 cal/g فإذا علمت أن الكتل الذرية ($H = 1, C = 12, O = 16$) و ($R = 1.987 \text{ Cal/mol K}$).

الحل

$$P_{\text{CH}_3\text{OH}} = 429.5 \text{ mm Hg}$$

$$P_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{429.5 \text{ mm Hg}}{760 \text{ mmHg/atm}} = 0.565 \text{ atm}$$

مثال (١١)

إذا علمت أن ضغط بخار رباعي كلوريد الكربون CCl_4 يساوي عند الدرجة (25°C) القيمة (115 mmHg) وفي الدرجة (40°C) يساوي القيمة (216 mmHg) فاحسب حرارة تبخر CCl_4 بوحدة الكيلوجول /مول ، علماً بأن: $(R = 8.314 \text{ J/mol K})$

الحل

$$\Delta H_{\text{vap}} = 32623 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = \frac{32623 \text{ J/mol}}{1000 \text{ J/kJ}} = 32.623 \text{ kJ/mol}$$

قاعدة (مبدأ) لوشاتلييه

Le Chatelier's Principle

وهو مبدأ منسوب الى العالم الفرنسي هنري لويس لوشاتلييه (1850-1936) والذي توصل إليه عام (1884)، وقد درسناه بشيء من التفصيل بالفصل الخامس: (الإتزان الكيميائي). وللتذكير فإن هذا المبدأ يمكن أن يصاغ بأحد الصيغ التالية :

- "عند إحداث تغيير في نظام في حالة توازن ديناميكي بواسطة إجهاد خارجي، ينتقل النظام الى موقع اتزان جديد، إن أمكن، وذلك لتقليل أثر الإجهاد الى حد أدنى".
- "حينما يختل توازن نظام كيميائي معين بفعل مؤثر خارجي فإن هذا النظام سينحرف موضع الإتزان فيه نحو الإتجاه المعاكس لفعل المؤثر الخارجي".
- وذلك في محاولة لإبطال مفعول هذا المؤثر الخارجي ومن ثم إعادة التوازن مرة ثانية .

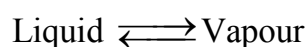
أو :

- "إذا أثر مؤثر خارجي (مثل الضغط أو التركيز أو درجة الحرارة) على تفاعل ما في حالة اتزان ديناميكي، فإن هذا التفاعل يسير في الإتجاه الذي يقلل من تأثير ذلك المؤثر، حيث يصل التفاعل الى حالة اتزان جديدة".
- وهذا المبدأ يمكن القول أنه يقابل قانون نيوتن للأنظمة الميكانيكية والذي ينص على أن :

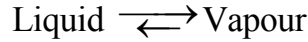
"لكل فعل رد فعل مساو له في القيمة ومعاكس له في الإتجاه."

مثال توضيحي لمبدأ لوشاتلييه

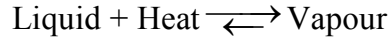
السائل والبخار يكونان دائماً في حالة اتزان (في الأنظمة المغلقة) بحيث يكون معدل التبخر والتكثف متساويين ويمكن التعبير عن ذلك الإتزان بالمعادلة التالية :



- وبناء على قاعدة لوشاتلييه فإنه إذا تعرض النظام لنقص في الضغط الخارجي (بسبب زيادة في الحجم) لا بد أن يقابله زيادة في تبخر كمية إضافية من السائل فيزداد حجم البخار الناتج ليعوض ذلك النقص في الضغط. وبعد إعادة التوازن توجد هنالك كمية أقل من السائل وأكثر من البخار في الوعاء ونقول بأن موقع التوازن اتجه (انزاح) لليمين :

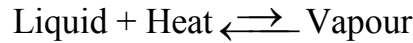


- والارتفاع في درجة الحرارة يقابله زيادة في تبخر السائل لأن التبخر يمتص الحرارة (ينزاح الإتزان نحو اليمين أي نحو النواتج : البخار).



وذلك لأنه أثناء عملية التبخر يحدث امتصاص للحرارة.

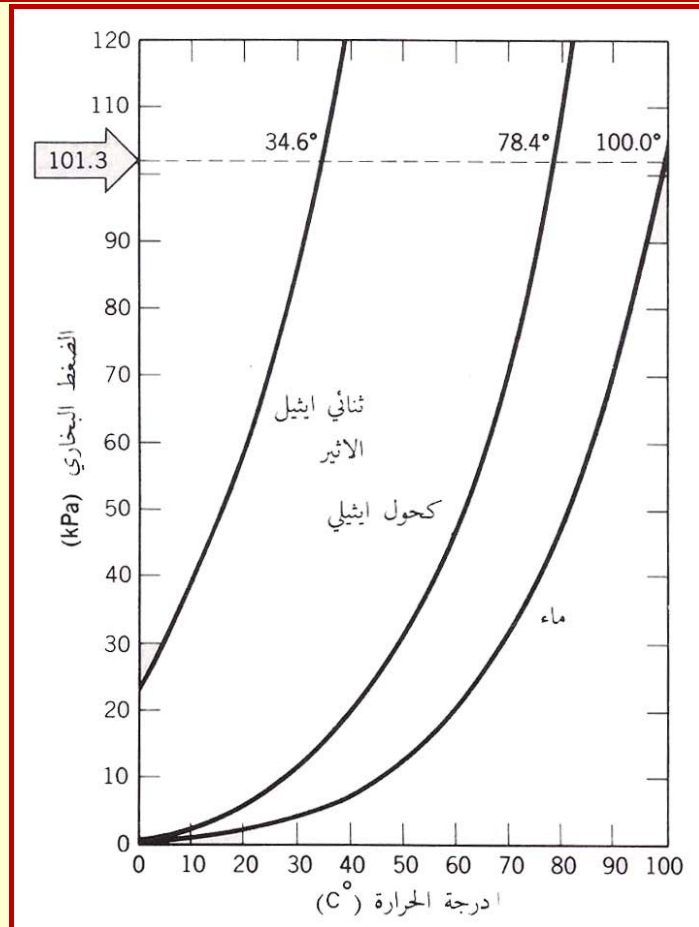
- وإذا خفضت درجة الحرارة تحدث عملية التكثف لعدد أكبر من الجزيئات الى الحالة السائلة (ينزاح الإتزان نحو اليسار أي نحو المتفاعلات : السائل) فتتطلق نتيجة ذلك حرارة :



وباختصار، يتنبأ مبدأ لوشاتلييه بأن زيادة درجة الحرارة تنقل موقع التوازن في اتجاه العملية الماصة للحرارة، وبالمثل، فإن التخفيض في درجة الحرارة يؤيد ويساند التغيير الطارد للحرارة .

منحنيات الضغط البخاري للسوائل

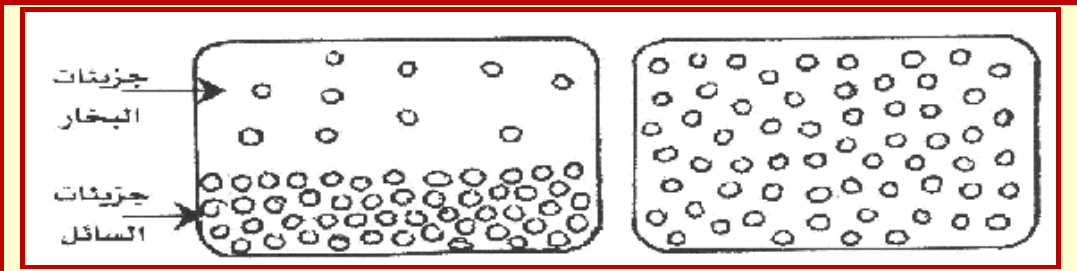
بالإمكان تعيين ضغوط أبخرة السوائل وعلاقتها بدرجة الحرارة عن طريق استعمال نفس الجهاز المستخدم في الطريقة البارومترية التي سبقت الإشارة إليها، مع تغيير درجة حرارة المنطقة المحيطة. وقد تم توضيح المعطيات المجمعة من مثل هذه التجارب والتي تم إجراؤها على الماء والكحول الإيثيلي وثنائي إيثيل الإيثر (شكل ٥٤).



شكل (٥٤) : منحنيات الضغط البخاري

وتمثل النقاط على طول المنحنى في الشكل (٥٤) مجموعات من الضغوط ودرجات الحرارة التي يجب أن تقي بالشروط بحيث يكون السائل في حالة توازن مع بخاره . ومنحنيات درجات الحرارة – ضغوط البخار كذلك التي في الشكل (٥٤) لا تستمر الى مالا نهاية . فلننظر مثلاً الى ما سيحدث عند تسخين وعاء نصف مملوء بسائل ومغلق بإحكام:

- في البداية يوجد حدود واضحة أو سطح فاصل بين السائل الأكثر كثافة والبخار الأقل كثافة (شكل ٥٥ على اليسار).
- وعند رفع درجة حرارة السائل تتبخر كميات إضافية من السائل ويتجمع عدد أكبر من الجزيئات في البخار. وحيث أن عدد الجزيئات في السنتمتر المكعب الواحد يزداد، فإن كثافة البخار تزداد. وفي نفس الوقت، يصبح السائل أقل كثافة، إذ أنه يتمدد مثل الزيت في السائل في ميزان الحرارة. فبدأً أثناء ارتفاع درجة الحرارة، تقترب كثافة البخار المتزايدة باطراد من كثافة السائل المتناقصة باطراد.
- ومع الوقت يتم الوصول الى درجة حرارة تصبح الكثافتان عندها متطابقتين، أي أن لكليهما نفس عدد الجزيئات في السنتمتر المكعب - ولا يوجد أي فارق بينهما (شكل ٥٥ - على اليمين). فإذا كنا نراقب حدود السائل - البخار في الوعاء المغلق، نرى أنه يختفي فجأة عندما تصبح الحالتان واحدة .



شكل (٥٥) : على اليسار : وجود سطح فاصل بين جزيئات البخار وجزيئات السائل عند بداية التسخين على اليمين : اختفاء سطح السائل عند الوصول الى درجة الحرارة الحرجة.

وتدعى أعلى درجة حرارة يمكن للحالة السائلة أن تتواجد عندها بشكل متميز بدرجة الحرارة الحرجة (Critical Temperature) ويرمز لها بالرمز T_c . ويدعى الضغط البخاري عند درجة الحرارة الحرجة بالضغط الحرج (Critical Pressure) ويرمز له بالرمز P_c . وعلى منحنى الضغط البخاري، فإن النقطة الحرجة (Critical Point) هي أعلى نقطة في المنحنى، وهي أعلى درجة حرارة يمكن أن يتواجد عندها السائل. وتنتهي منحنيات درجة الحرارة – الضغط البخاري عند (P_c, T_c) ،

والجدولان (١٤ و ١٥) يعرضان بعض درجات الحرارة الحرجة والضغط الحرج لبعض السوائل).

جدول (١٤) : قيم الضغوط الحرجة بوحدة (MPa) ودرجات الحرارة بوحدة (°C) لبعض المواد

المركب	T_c (°C)	P_c (MPa)
الميثان CH_4	- 82.1	4.64
الإيثان C_2H_6	32.2	4.88
البنزين C_6H_6	288.9	4.92
الأمونيا NH_3	132.5	11.40
ثاني أكسيد الكربون CO_2	31	7.39
الماء H_2O	374.1	22.06
الهيليوم He	- 267.8	0.23

جدول (١٥) : قيم الضغوط الحرجة بوحدة (atm) ودرجات الحرارة بوحدة (°K) لبعض المواد

المادة	T, K	P _c , atm
غازات لا يمكن إسالتها عند 25 °C		
H ₂	33.3	12.8
N ₂	126.2	33.5
O ₂	154.8	50.1
CH ₄	191.1	45.8
غازات يمكن إسالتها عند 25 °C		
CO ₂	304.2	72.9
HCl	324.6	82.1
NH ₃	405.7	112.5
SO ₂	431.0	77.7
H ₂ O	647.3	218.3

- وعندما تكون درجة حرارة مادة ما تحت درجة حرارتها الحرجة، يصبح من الممكن إسالة البخار عن طريق التحكم في قيمة الضغط (رفع الضغط).
- أما فوق درجة الحرارة الحرجة فلا يمكن إسالتها مهما كان الضغط واقعاً عليه (علل) وذلك لأنه من الممكن لحالة واحدة فقط أن تتواجد. فالهيليوم مثلاً، لا يمكن إسالتها (عند درجة حرارة أعلى من (-267.8 °C) حتى يتم تبريده مبدئياً لدرجة (-267.8 °C) على الأقل.
- وعندما تكون درجة حرارة الغرفة أعلى من T_c فتكون الحاجة ماسة إلى استعمال قدر من الضغط مع وتخفيض درجة الحرارة إلى قيمة أقل من T_c.
- ولكل مادة قيمها المميزة لكل من (P_c, T_c) والتي يتحكم بها شدة التجاذبات بين الجزيئات. فعندما تكون هذه التجاذبات ضعيفة جداً، كما هو الحال مع الهيليوم، يجب إبطاء الجزيئات إلى حد كبير قبل التصاقها مع بعضها بعضاً عند تصادمها. وهذا يعني أنه يجب تبريد الغاز إلى درجة حرارة منخفضة.

درجة الحرارة الحرجة

Critical Temperature

إذا وضعنا قدراً صغيراً من الماء في إناء صلب يتحمل الضغط المرتفع، ثم سخنا هذا الماء تدريجياً، فإنه بزيادة درجة الحرارة يزداد عدد الجزيئات التي تترك سطح الماء وتتحول إلى بخار يشغل الفراغ الواقع فوق سطحه. ومن الطبيعي أن يزداد ضغط بخار السائل فوق سطحه بزيادة درجة الحرارة بسبب تصاعد أعداد أخرى من جزيئات الماء. وعندما يزدحم هذا الحيز المقل بجزيئات البخار تبدأ هذه الجزيئات في الإقتراب من بعضها البعض، في الوقت الذي يؤدي فيه رفع درجة الحرارة إلى تقليل كثافة الماء وتباعد جزيئاته بعضها عن بعض. وعند درجة حرارة معينة تصبح المسافات التي تفصل بين جزيئات البخار مساوية للمسافات التي تفصل بين جزيئات السائل، وعند هذه الدرجة يختفي السطح الفاصل بين السائل والبخار (شكل ٥٥)، وتعرف هذه الدرجة باسم الدرجة الحرجة.

وتعني درجة الحرارة الحرجة أن :

- السائل إذا سخن فوقها فإنه سيتحول إلى بخار مهما كان الضغط الواقع عليه.
- كذلك تعني أن بخار السائل عند هذه الدرجة لا يمكن أن يتحول إلى سائل مهما كان الضغط الواقع عليه.

(س) عرف درجة الحرارة الحرجة .

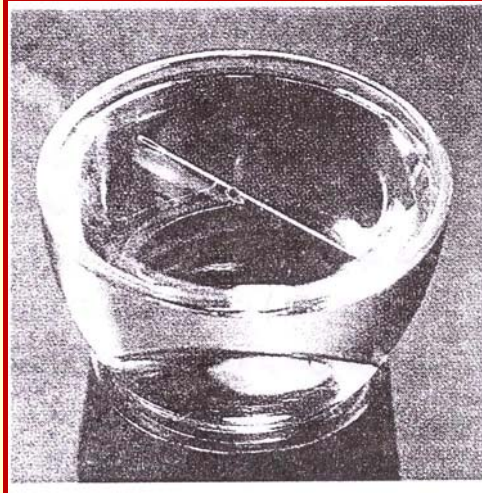
(ج) درجة الحرارة الحرجة : هي درجة الحرارة التي لا يمكن للسائل أن يوجد بحالته السائلة عند أعلى منها مهما كانت الظروف (مهما كان الضغط).

(س) عرف الضغط الحرج.

(ج) الضغط الحرج هو أدنى ضغط يؤدي الى تحول بخار السائل الى الحالة السائلة عند درجة الحرارة الحرجة.

التوتر السطحي**Surface Tension**

عند وضع إبرة معدنية في إناء به كمية من الماء، نلاحظ أنها لا تطفو فوق سطح الماء ولكنها تستقر عند قاعدته والسبب في ذلك أن كثافة الحديد أعلى من كثافة الماء. إلا أن هناك مؤثر آخر يعمل ضد عمل الجاذبية الواقعة على الإبرة ليجعلها تطفو فوق سطح السائل (شكل ٥٦) وهذا المؤثر المسبب لهذه الظاهرة هو سبب متعلق تماماً بسطح ذلك السائل.



شكل (٥٦) : ظاهرة التوتر السطحي

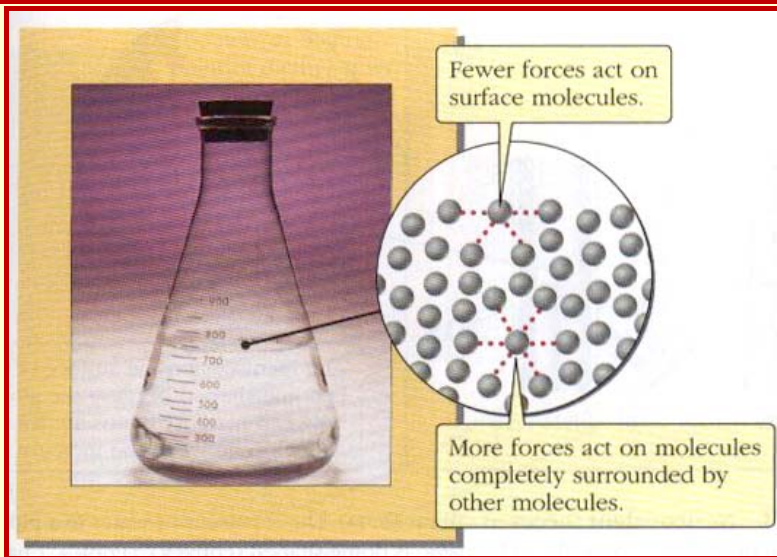


Fig. 57 : Surface tension. Surface tension, the energy required to increase the surface area of a liquid., arises from the difference between the forces acting on a molecule within the liquid and those acting on a molecule at the surface of the liquid.

والشكل (٥٧) يوضح لنا الفرق الهام في قوى تجاذب جزيئات السائل الواقعة في وسطه والجزيئات الواقعة عند سطحه : فـللجزيئات الواقعة في الوسط عدد كبير من الجزيئات المجاورة لها مما يجعلها تنجذب ناحيتها بفعل قوى بين الجزيئات وبقدر أكبر من تلك الجزيئات الواقعة على سطح السائل. وكلما زادت قوى جذب الجزيئات لبعضها بفعل جاراتها من الجزيئات فإنها تكسب الجزيء الداخلي طاقة صغيرة وأقل من تلك المكتسبة للجزيء السطحي. وبناءً على ذلك نجد أن الغالبية العظمى من جزيئات السائل تعمل جاهدة لكي تستقر في وسط السائل وأن أقل ما يمكن لجزيئات السائل أن تبقى على سطحه .

تتضح قابلية السوائل أو رغبتها في تقليل مساحة سطحها الخارجي جلياً عند سقوط المطر وتكوين قطراته الكروية وللقطرة الكروية نسبة صغيرة بين مساحة سطحها وحجمها أقل من أي شكل هندسي آخر. ولزيادة مساحة سطح أي سائل فإن ذلك يتطلب انتقال جزيئات ذلك السائل من وسطه إلى سطحه. وهذا لا يتم إلا ببذل كمية من الشغل .

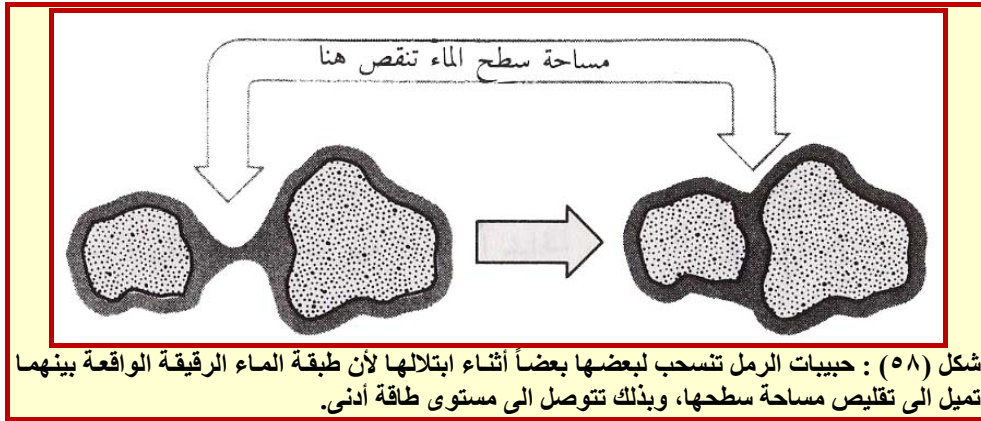
ويعرف التوتر السطحي لسائل بأنه الشغل اللازم لزيادة مساحة سطح ذلك السائل. ويمثل التوتر السطحي بالرمز اللاتيني (جاما γ) ووحدته مقدار الطاقة مقسومة على وحدة المساحة :

$$\gamma = J/m^2$$

وله وحدات أخرى سنتعرض لها لاحقاً.

ظواهر يسببها التوتر السطحي للسوائل

- هل سبق ولاحظت كيف تشكل قطرات المطر كريات ماء على سيارة تم تشميعها حديثاً؟
- هل سبق وأن تساءلت عن سبب التصاق حبيبات الرمل الرطبة ببعضها بعضاً (شكل ٥٨)، بينما تقع منفصلة عن بعضها إذا ما جفت أو تم تغطيسها بالكامل في الماء ؟



كل هذه ظواهر تسببها خاصية للسوائل تدعى بالتوتر السطحي . تنشأ ظاهرة التوتر السطحي بسبب عدم تعادل القوى بين الجزيئات الموجودة على سطح السائل . وتعد هذه الظاهرة من أهم الظواهر السطحية والتي لها تطبيقات متعددة. فجميع السوائل تقاوم تمدد سطوحها فـالقطرة الصغيرة من سائل تميل إلى التشكل بالشكل الكروي، لأن نسبة مساحة السطح إلى الحجم في الكرة أقل منها في أي شكل هندسي آخر، فنجد أن مساحة سطح مكعب حجمه (1 cm³) هي (6 cm²) بينما مساحة كرة لها نفس الحجم تساوي (4.56 cm²).

الشكل الهندسي	الحجم	المساحة
مكعب	1 cm ³	6 cm ²
كرة	1 cm ³	4.56 cm ²

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 شكل (٥٦)، أو شاشة معدنية على سطح الماء النقي إذا وضعت بعناية على السطح.

وتعتبر الحالة الأدنى طاقة (الأكثر ثباتاً) لحجم معين من سائل هي عندما تكون مساحة سطحه عند حدها الأدنى. إذ أن هذا يعطي أقل عدد من جزيئات السطح ذات الطاقة العالية. والشكل الذي يفي بهذا الشرط هو الكرة وهذا هو سبب كون قطرات المطر كروية تقريباً. وتجاهد كافة السوائل في سبيل تحقيق حد أدنى لمساحات سطوحها، وتميل نحو الأشكال الكروية ما أمكن .

(س) علل : تجمع حبيبات الرمل الرطبة على بعضها (شكل ٥٨).

وفي الشكل (٥٨) يتبين سبب تجمع حبيبات الرمل الرطبة على بعضها، فبقيامها بذلك تحقق طبقة الماء الرقيقة الواقعة بينها طاقة أقل عن طريق تقليص مساحة سطحها. ويتطلب فصل الحبيبات عن بعضها التغلب على التوتر السطحي، وهكذا تميل الجسيمات أن تتجمع مع بعضها بعضاً .

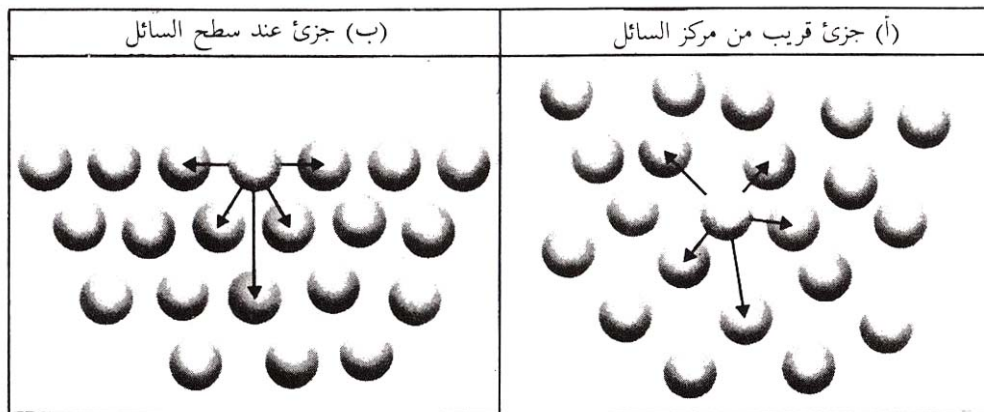
ويرجع ارتفاع السائل أو الماء في الأنبوبة الشعرية وحركة مرور السائل خلال فتحات الماء أو ابتلال الورق أو التربة إلى التوتر السطحي .

شرح ظاهرة التوتر السطحي

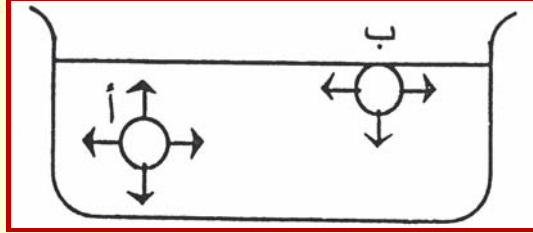
يمكن تفسير مقاومة السائل للتمدد بأنها ناتجة عن أن الجزيئات الموجودة عند السطح تتعرض لقوى جذب غير متماثلة بين الجزيئات محصلتها شدة جذب إلى الداخل (شكل ٥٩ ب) بخلاف الجزيئات الموجودة في داخل السائل، فإنها تتعرض لقوى جذب متماثلة من جميع الاتجاهات وأن محصلة هذه القوى متزنة (شكل : ٥٩ أ). ومن هنا فإن عدد الجزيئات على السطح تقل وبالتالي مساحة السطح تميل إلى أن تكون أقل ما يمكن .

ولكي نتفهم ظاهرة التوتر السطحي نفترض أن لدينا سائلاً موضوعاً في إناء كما هو موضح بالشكل (٦٠) حيث أن الجزيء (أ) الموجود في وسط السائل يكون محاطاً بواسطة جزيئات السائل الأخرى في جميع الاتجاهات (٦٠) ، أي إنه يكون منجذباً في جميع الاتجاهات بالتساوي بواسطة الجزيئات المجاورة. ولكن بالنسبة للجزيئات الموجودة عند السطح ومنها الجزيء (ب) (شكل ٦٠) فإنها تكون واقعة تحت تأثير قوى تجاذب فقط نحو داخل السائل. فنجد أن قوى الجذب الواقعة على الجزيء عند السطح من الجزيئات المحيطة به يميناً ويساراً، وإلى الأمام والخلف متساوية، ولكن لا يوجد ما يجذب هذا الجزيء إلى أعلى. ولهذا، فإن قوى الجذب الواقعة عليه من الجزيئات التي تقع أسفله لا تجد ما يعادلها من الناحية الأعلى .

وتكون النتيجة انجذاب تلك الجزيئات الموجودة عند السطح إلى الداخل ونتيجة لتعرض الجزيئات السطحية للانجذاب نحو الداخل فإن المساحة السطحية للسائل تقل حتى الحد الأدنى، مما يؤدي إلى انكماش سطح السائل إلى أقل مساحة ممكنة .



شكل (٥٩)



شكل (٦٠) اختلاف جزيئات السائل في التأثير بقوى التجاذب بين الجزيئات.

مما سبق فإن :

- جزيئات السائل في وسط السائل تكون في حالة اتزان لأن قوى التجاذب المؤثرة على الجزيء من جميع الإتجاهات قوى متزنة، وبذلك فإن هذا الجزيء لن يسحب في أي اتجاه بل يبقى متزاناً.
 - جزيئات السائل السطحية تعاني من قوى تجاذب في جميع الإتجاهات ماعدا الإتجاه لأعلى (قوى غير متزنة)، مما يعني أن محصلة القوى تفقد الى جذب هذه الجزيئات باتجاه وسط السائل وهذا يؤدي الى إنقاص مساحة سطح السائل أقل ما يمكن وفي نفس الوقت يحاول السائل زيادة مساحة السطح والتغلب على الميل نحو تقليل المساحة وهو ما يسمى بالتوتر السطحي وهذا ما يجعل الطبقة السطحية كما لو كانت غشاء رقيقاً يمكن لحشرة أن تسير عليه كما لو كان أرضاً صلبة.
- وهذا المثال يشبهه المطر المتساقط على شكل كرات أو الماء المتساقط من قطارة حيث تجذب جزيئات السائل جميع الجزيئات السطحية فيتكور السائل على شكل قطرات، ومن المعلوم أن الشكل الكروي هو أقل الأشكال الأخرى مساحة سطحية لكل وحدة حجوم. وأنه لكي يتمدد السطح فلا بد من عمل شغل لدفع الجزيئات ضد قوى الجذب الداخلية ناحية السطح. والشغل اللازم لزيادة مساحة السطح بمقدار (1 cm^2) يسمى طاقة السطح الحرة ووحدته داي/سم، ويرمز للتوتر السطحي بالرمز (γ) وهو عددياً يساوي الطاقة السطحية .

تعريف التوتر السطحي: (γ)

يترتب على ما سبق أنه لزيادة سطح، أي زيادة مساحته، ضد قوى الجذب السابقة لا بد من بذل قدر من الطاقة، والتي تعرف بـ "التوتر السطحي" للسائل .
ويعد التوتر السطحي مقياساً لتلك القوى الواقعة على سطح السائل والمتجهة نحو داخل السائل، وهي تلك القوة التي يلزم التغلب عليها لكي يتمدد سطح السائل .

ويعرف التوتر السطحي بتعريفات عدة منها :

* هو مقدار الشغل (الطاقة) بوحدة (الإرج erg) اللازم لزيادة سطح كمية معينة من سائل بمقدار وحدة المساحات ووحدته في هذه الحالة erg/cm^2

* أو هو الشغل اللازم لزيادة مساحة السطح لسائل بمقدار (1 cm^2)

* أو هو القوة (بوحدة الداين) المؤثرة بزاوية عمودية على خط طوله (1 cm) من سطح السائل واللازمة لتمزيق السطح.

$$\text{التوتر السطحي} = \frac{\text{الشغل}}{\text{المساحة}} = \frac{\text{القوة}}{\text{المسافة}} \times \frac{\text{المسافة}}{\text{المسافة}} = \frac{\text{القوة}}{\text{المسافة}}$$

وحدات التوتر السطحي

أ) في حالة تعريف التوتر السطحي بأنه الشغل فتستخدم الوحدة : (إيرج/سم erg/cm^2) ب) J/m^2
ج) * نيوتن/متر (N/m) حيث $\text{N} = \text{Kg m s}^{-2}$ د) * (داين/سم dynes/cm)

الوحدتان الأخيرتان في الفقرتين (ج، د) تستخدمان في حالة تعريف التوتر السطحي بأنه القوة وهما الوحدتان اللتان سنستخدمهما في مسائل التوتر الحسابية.

العوامل المؤثرة على التوتر السطحي

(١) طبيعة السائل (التجاذب بين جزيئات السائل):

كلما زاد التجاذب بين جزيئات السائل يزداد التوتر السطحي وبالتالي يعتبر التوتر السطحي مقياساً للقوى بين الجزيئات.

توضيح

التوتر السطحي للسوائل القطبية مرتفع، فمثلاً التوتر السطحي للماء كبير ويساوي 72.8 dynes/cm عند 20°C ، بينما التوتر السطحي للبنزين (C_6H_6) عند نفس درجة الحرارة يساوي 28.9 dynes/cm (جدول ١٦). والسبب أن الماء جزيء قطبي بين جزيئاته روابط هيدروجينية وبالتالي قوى التجاذب بين جزيئات الماء كبيرة، بينما البنزين غير قطبي فتوتره السطحي أقل بسبب ضعف التجاذب بين جزيئاته.

(٢) درجة الحرارة :

يقل التوتر السطحي للسوائل بازدياد درجة الحرارة (علل) بسبب أنه عند درجة حرارة مرتفعة تزداد الطاقة الحركية لجزيئات السائل فتقل قوى التجاذب نسبياً بين جزيئات السائل حيث تبدأ في الابتعاد بعضها عن بعض مما يؤدي إلى تمدد السائل فيقل بذلك التوتر السطحي. وتعتمد القوى المؤثرة على جزيئات سطح السائل، والتي تجذب هذه الجزيئات إلى الداخل، على عدد جزيئات السائل في وحدة الحجم. ونظراً 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. ويوضح الجدول (١٦) قيم التوتر السطحي لبعض السوائل عند درجات الحرارة المختلفة، والتي يتضح منها انخفاض التوتر السطحي للسوائل بزيادة درجات الحرارة.

جدول (١٦) : قيم التوتر السطحي لبعض السوائل

السائل	$\gamma \times 10^{-3} \text{ (dyne/cm)}$			
	0°C	25°C	50°C	75°C
بنزين C_6H_6	31.60	28.20	25.00	21.00
كلوروفورم CHCl_3	29.00	26.10	23.10	20.20
كحول إيثيلي $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	24.00	21.80	19.80	---
ماء H_2O	75.64	71.19	67.91	63.50

(٣) وجود مواد ذائبة :

- (١) الأملاح غير العضوية تزيد من التوتر السطحي للماء قليلاً.
- (٢) المواد العضوية مثل الصابون والكحول والحموض والأسترات تقلل من التوتر السطحي للماء.
- (٣) وجود مواد ذائبة في السائل تحتوي شحنات كهربائية تقلل التوتر السطحي للسائل.

قاعدة جيبس

Gibb's Rule

المواد الذائبة التي تقلل من التوتر السطحي للسائل تتركز على سطحه بدرجة أكبر مما هي عليه في الداخل.

التوتر السطحي وظاهرة البلل

Surface tension and Wet

عند وضع سائل على سطح صلب فإنه يكون معرض لقوتين :

(١) قوى التماسك Cohesive Forces

وهي "تلك القوى التي تربط جزيئات السائل بعضها ببعض" وهي تعتمد على قوى التجاذب المتبادلة بين جزيئات المادة الواحدة، وتكون هي المسؤولة عن المظهر المتماسك للمادة، أي بمعنى إلى أي مدى تكون المادة متماسكة .

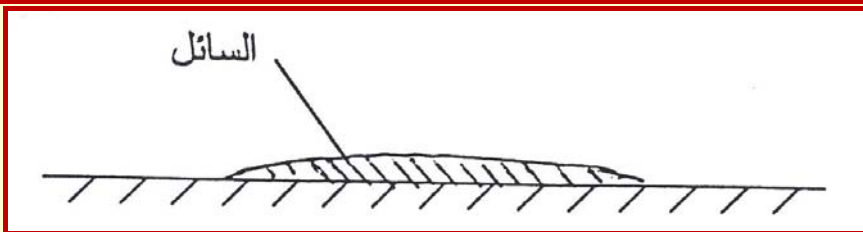
(٢) قوى التلاصق Adhesive Forces

وهي "تلك القوى التي تربط جزيئات السائل بسطح الجسم الصلب" بمعنى أنها قوى تجاذب تنشأ بين مادتين مختلفتين (بين جزيئات السائل وسطح المادة الصلبة) . فمثلاً عند غمر أنبوبة شعرية في الماء تنشأ قوى تجاذب (قوى تلاصق) بين جزيئات الماء والزجاج.

ومما سبق فإن هناك سوائل (مثل الماء) إذا وضعت على سطح سائل تبلله، وهناك سوائل أخرى (مثل الزئبق) لا تبلل السطح الصلب (تكون على شكل كريات على هذا السطح).

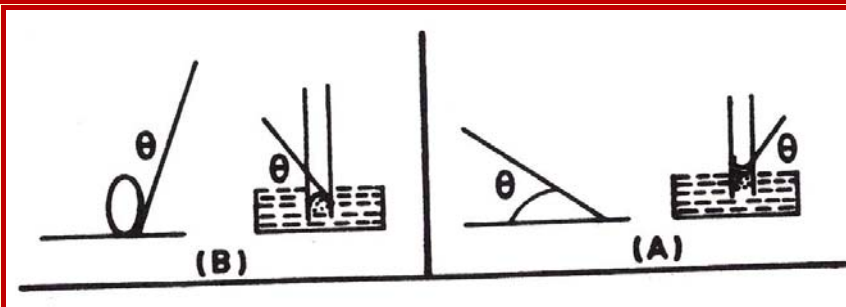
ظاهرة البلل

- عندما تكون قوى التلاصق أكبر من قوى التماسك، فإن السائل ينتشر على سطح الصلب، وتكون زاوية التماس بين السائل وسطح الصلب أقل من (90°) والسوائل التي تعطي هذه الظاهرة تنتشر على السطح الداخلي لأنبوبة زجاجية شعرية، ويتبلل سطح الصلب .
- إذا كانت زاوية التماس بين السائل والسطح الصلب تساوي الصفر، فإنه يحدث البلل الكامل، وينتشر السائل انتشاراً تاماً على السطح الصلب (شكل ٦١).



شكل (٦١) : زاوية التماس (θ) = صفر وحدث بلل كامل

- إذا كانت قوى التماسك أكبر من قوى التلاصق، فإن السائل لا ينتشر على سطح الصلب، وتكون زاوية التماس بين السائل وسطح الصلب أكبر من (90°) ويكون مستوى هذا السائل في الأنبوبة الشعرية منخفضاً عن مستوى خارج الأنبوبة الشعرية، وفي هذه الحالة فإن السوائل لا تبلل سطح الصلب (شكل ٦٢ ب).



شكل (٦٢) : (A) : سوائل تبلل السطوح، زاوية التماس (الإلتصاق) أقل من (90°) ، ويكون مستواها في الأنبوبة الشعرية فوق مستوى السائل خارج الأنبوبة الشعرية. (B) : سوائل لا تبلل السطوح، زاوية التماس (الإلتصاق) أكبر من (90°) ويكون مستواها في الأنبوبة الشعرية منخفضاً عن مستواها خارج الأنبوبة الشعرية.

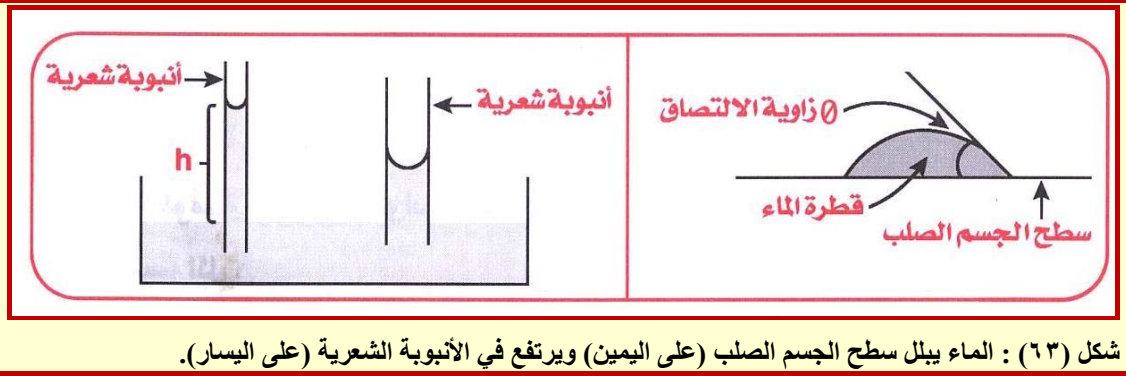
- ينتشر الماء بنعومة فوق سطح زجاجي نظيف. فالتوتر السطحي للماء يسهل التغلب عليه ويبيل الماء الزجاج بسبب التجاذب بين سطح الزجاج وجزيئات الماء الذي يكون أقوى من التجاذب بين جزيئات الماء وهو ما يطلق عليه بقوة التلاصق.
- لكن إذا كان على الزجاج طبقة رقيقة من الشحم أو الزيت التي لا تتجذب إليها جزيئات الماء إلا بضعف، فلا تستطيع قوى التجاذب الضعيفة عندئذ التغلب على التوتر السطحي للماء، فتتكون قطرات من الماء. فالماء لا يستطيع أن يبيل الأسطح الدهنية – وهي من الحقائق التي تجعل الزجاج الأمامي المزييت للسيارة والأدوات الزجاجية المخبرية الملوثة بالشحم من الأمور المضايقة المزجة .
- وخاصة تبليل الماء للأسطح مثل الزجاج مهمة جداً في استعمال الماء كوسائل تنظيف.

(س) علل : الماء يبيل سطح الجسم الصلب بينما الزئبق لا يبيله.

(ج)

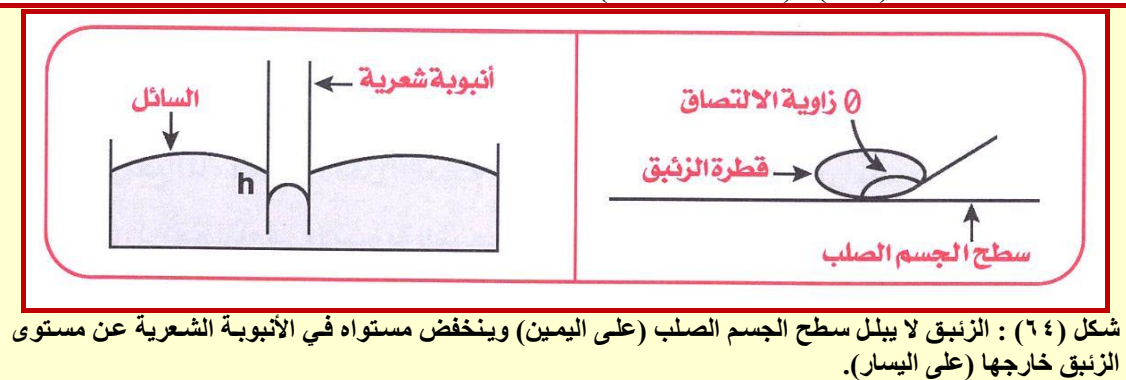
في حالة الماء :

إذا وضع الماء على جسم صلب فإنه يبيل الجسم وذلك لأن قوى التلاصق أكبر من قوى التماسك، لذلك زاوية الالتصاق (البلل) θ بين السائل والصلب أقل من 90° (شكل ٦٢ أ، وشكل ٦٣ على اليمين). وهذا النوع من السوائل يرتفع داخل الأنابيب الزجاجية الشعرية عند غمسها في السائل ووسط هذه السوائل في الأنابيب يكون مقعراً (Concave) شكل (٦٣ على اليسار).



في حالة الزئبق :

إذا وضع الزئبق على جسم صلب فإنه لا يبيله (لا ينتشر على سطحه بل يبقى على شكل كريات) وذلك لأن قوى التماسك أكبر من قوى التلاصق، لذلك فزاوية الالتصاق (البلل) θ بين السائل والصلب أكبر من 90° (٦٤ على اليمين).



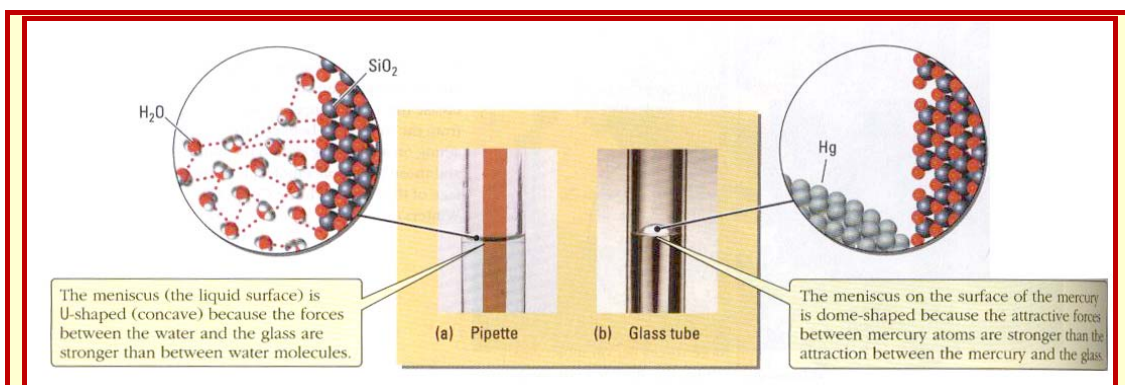


Fig. 65 : Noncovalent forces at surface.

a) The meniscus of water in a pipette is concave.

b) The meniscus of mercury in a glass tube is dome-shaped (convex).

وهذا النوع من السوائل يكون مستواه في الأنبوبة الشعرية منخفضاً عن مستواه خارج الأنبوبة الشعرية، وسطح هذه السوائل في الأنابيب يكون محدباً (Convex) شكل (٦٤ على اليسار). ويمكن عمل المقارنة بين الزئبق والماء من خلال التوتر السطحي وزاوية البلل وقوى التماسك والالتصاق كما يلي :

الماء H_2O	الزئبق Hg
قوى التلاصق أكبر من قوى التماسك	قوى التماسك أكبر من قوى التلاصق
يبلل السطوح	لا يبلل السطوح
زاوية الالتصاق (البلل) أقل من 90°	زاوية البلل (الالتصاق) أكبر من 90°
معامل البلل أكبر (أكثر انتشاراً على الصلب).	معامل البلل أقل (أقل انتشاراً على السطح).
يرتفع في الأنبوبة الشعرية عن مستوى الماء في الوعاء، ويكون سطحه مقعراً	ينخفض في الأنبوبة الشعرية عن مستوى الزئبق في الوعاء، ويكون سطحه محدباً .

س) عرف زاوية البلل (الالتصاق).

ج) هي الزاوية المحصورة بين سطح الجسم الصلب ومماس قطر السائل من جهة الهواء. وهي في حالة الماء أقل من (90°) بينما في حالة الزئبق (130°) .

الخاصية الشعرية

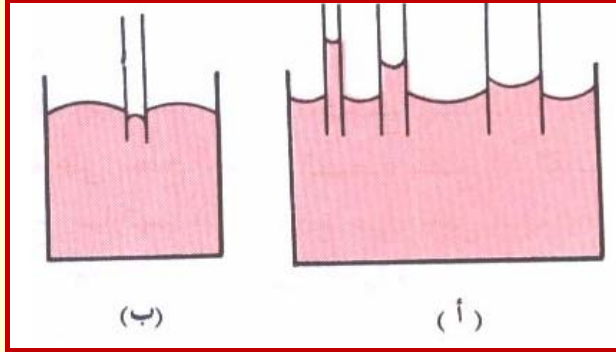
Capillary Rise

تلتصق جزيئات سائل كالماء بقوة مع سطح الزجاج فتبلله وتكون النتيجة أنه إذا وضعت أنبوبة شعرية رأسياً في الماء سوف يتكون فيلم رقيق على السطح الداخل ومساحة هذا الفيلم كبيرة جداً بالنسبة لحجم السائل الداخلي في الأنبوبة الشعرية (بسبب تبليل زجاج الأنبوبة تزيد مساحة الماء السطحية)، وحيث أن التوتر السطحي يميل إلى تقليل المساحة، فإنه إما أن تجذب الجزيئات المكونة للفيلم الرقيق إلى أسفل، وهذا يصعب نظراً لقوى الالتصاق الكبيرة وإما أن يرتفع السائل داخل الأنبوبة ليقطل من مساحة الفيلم الرقيق (يلغي هذه الزيادة في المساحة السطحية للماء) وهذا أسهل وهو يحدث فعلاً. ثم يعود الماء مرة أخرى لتبيل جدران الأنبوب فتزداد مساحة سطح تماسه ويؤدي ذلك إلى ارتفاع الماء مرة أخرى. وتستمر هذه العملية ويزداد ارتفاع الماء في الأنبوب الشعري. ويستمر الارتفاع حتى تتساوى قوة الشد إلى أسفل نتيجة للجاذبية مع قوى التوتر السطحي والتي تعمل لأعلى.

لاحظ أننا فسرنا ارتفاع الماء داخل الأنبوب على مراحل، لكن في الواقع أن عملية التبليل والتوتر السطحي تحدثان في نفس الوقت، وأن الماء يرتفع بسهولة في الأنبوب الشعري. وارتفاع الماء التلقائي في الأنابيب الشعرية ظاهرة مهمة في النبات فهذه الظاهرة (الارتفاع التلقائي في الأنابيب الشعرية) هي المسؤولة عن ارتفاع الماء المحمل بالغذاء عبر الجذور والسيقان إلى الأجزاء الأخرى من النبات.

(س) علل : يرتفع الماء في الأنبوبة الشعرية عند غمرها فيه، بينما ينخفض الزئبق عند غمرها في الزئبق.

(ج) قوى التلاصق (بين الماء والزجاج) أقوى من (قوى التماسك بين جزيئات الماء) لذلك سيرتفع الماء في الأنبوبة الشعرية الى ارتفاع معين يتناسب مع قطر الأنبوبة (شكل ٦٦ أ)، أما في حالة الزئبق فإنه سينخفض داخل الأنبوبة الشعرية (شكل ٦٦ ب) لأن قوى التماسك بين ذرات الزئبق أقوى من قوى التلاصق بينها وبين الزجاج.



شكل (٦٦) : ارتفاع الماء وتقر سطحه بفعل التوتر السطحي في الأنابيب الشعرية (أ)، وانخفاض الزئبق وتحذب سطحه فيها بفعل عدم وجود تجاذب بينه وبين الزجاج (ب).

(س) علل: يتخذ الماء في الأنبوبة الشعرية شكلاً مقعراً في حين يتخذ الزئبق شكلاً محدباً؟
(ج) لأن قوى التلاصق (بين الماء والزجاج) أكبر من قوى التماسك (بين جزيئات الماء) لذلك يبيل الماء السطح الداخلي للأنبوبة الشعرية فينقر ، بينما قوى التلاصق (بين الزئبق والزجاج) أصغر من قوى التماسك (بين ذرات الزئبق) لذلك لا يبيل الزئبق السطح الداخلي فيتحدب.

طرق قياس التوتر السطحي

Measurement of Surface Tension

توجد طرق متعددة لقياس التوتر السطحي لسائل ومنها :

- ١) طريقة ارتفاع السائل في الأنبوبة الشعرية (Capillary Rise Method)
 - ٢) طريقة وزن النقطة (Drop Weight Method)
 - ٣) طريقة الميزان الإلتوائي (The Torsion Balance Method)
 - ٤) طريقة ضغط الفقاعة (Pubble Pressure)
 - ٥) باستخدام جهاز التنسيوميتر (Tensiometer)
- وسوف نركز على الثلاث طرق الأولى .

أولاً : قياس التوتر السطحي باستخدام الخاصية الشعرية

طريقة ارتفاع السائل في الأنبوبة الشعرية

الخطوات

- ١) نحضر السائل المراد تعيين التوتر السطحي له ونضعه في إناء (كثافة ذلك السائل معلومة فإن لم تكن معلومة فإنها يتم قياسها باستخدام قنينة الكثافة ذات الحجم المعلوم).
- ٢) نحضر أنبوبة شعرية مفتوحة الطرفين ومعلوم نصف القطر (r) لها ونغمسها من أحد طرفيها في السائل.
- ٣) نلاحظ ارتفاع السائل داخل الأنبوبة الشعرية، ويستمر ارتفاع السائل داخل الأنبوبة تحت تأثير قوى التوتر السطحي (تعمل هذه القوى على تقليل المساحة السطحية للسائل).

٤) عند ارتفاع معين داخل الأنبوبة الشعرية، يتوقف ارتفاع السائل. وعند هذه النقطة يكون السائل واقع تحت تأثير قوتين متساويتين في المقدار، ومتضادتين في الاتجاه، وهما قوى التوتر السطحي، التي تدفع السائل لأعلى، وقوى الجاذبية الأرضية التي تشد السائل لأسفل.

٥) نقيس ارتفاع السائل داخل الأنبوبة الشعرية، وليكن h بوحدة سم أو المتر.

طريقة الحسابات

عند توقف السائل عن الارتفاع داخل الأنبوبة الشعرية فإن السائل يكون واقع تحت تأثير قوتين متساويتين في المقدار ومتضادتين في الاتجاه، وهما : قوة الجذب للأسفل الناشئة عن الجاذبية الأرضية (قوة عمود السائل) و قوة الشد لأعلى (قوى التوتر السطحي).

$$\text{قوى الجاذبية الأرضية} = \pi r^2 h d g$$

$$\text{قوى التوتر السطحي} = 2 \pi \bar{r} \gamma$$

حيث $\bar{r}$ تمثل نصف قطر التقعر، والعلاقة بينه وبين نصف قطر الأنبوبة (r) :

$$\bar{r} = r \cos \theta$$

وبالتالي فإن قوى التوتر السطحي تساوي :

$$2 \pi r \gamma \cos \theta$$

وعند توقف ارتفاع السائل في الأنبوبة الشعرية فإن :

$$\text{قوى التوتر السطحي} = \text{قوى الجاذبية الأرضية}$$

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

$$\gamma = \frac{\pi r^2 h d g}{2 \pi r \cos \theta}$$

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

حيث :

γ : معامل قوى التوتر السطحي ووحدته (dynes/cm) ويمكن أن تستخدم الوحدة (N/m)

r : نصف قطر الأنبوبة الشعرية بوحدة (cm) ويمكن أن تستخدم وحدة (المتر) m إذا استخدم لقياس التوتر السطحي وحدة N/m

h : ارتفاع السائل في الأنبوبة الشعرية (ارتفاع العمود) بوحدة (cm) ويمكن أن تكون الوحدة بالمتر إذا كانت وحدة قياس التوتر السطحي هي (N/m)

d : كثافة السائل بوحدة (g/cm^3) وهي نفس الوحدة (g/ml) ويمكن أن تكون وحدة الكثافة بـ kg/m^3 إذا استخدمت وحدة للتوتر السطحي N/m

g : عجلة الجاذبية الأرضية وتساوي ($981 cm/s^2$) ويمكن أن تستخدم القيمة ($g = 9.81 m/s^2$) إذا استخدمت وحدة التوتر السطحي بوحدة N/m

θ : زاوية البلل (في حالة السوائل التي تبلل السطوح الصلبة (مثل الماء) فإنها تساوي تقريباً صفراً (قيمة : $\cos \theta = 1$).

جدول (١٧) : ملخص للوحدات المستخدمة في قياسات التوتر السطحي

N/m	dyne/cm	وحدة معامل التوتر السطحي
m	cm	وحدة ارتفاع السائل (h)
Kg/m ³	g/cm ³ or g/ml	وحدة كثافة السائل (d)
9.81 m/s ²	981 cm/s ²	وحدة عجلة الجاذبية الأرضية (g)
m	cm	وحدة نصف قطر الأنبوبة الشعرية (r)

وفي حالة أن السائل في الأنبوبة الشعرية يبذل السطح تماماً (كما هو الحال في الماء) فإنه يمكن اعتبار زاوية البلل تساوي صفراً، وعندها فإن القانون يصبح :

$$\gamma = \frac{r h d g}{2 \cos \theta} \Rightarrow \gamma = \frac{r h d g}{2 \cos 0}$$

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

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

والعلاقة الأخيرة :

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

تحل عليها مسائل التوتر السطحي للسوائل التي تبلل السطح وفيها زاوية البلل تساوي صفراً. وعندما تكون r بالسلم فإن وحدة d هي (g/cm³) ، وارتفاع السائل (h) بوحدة (cm) وعجلة الجاذبية الأرضية بوحدة (cm/s²) ووحدة التوتر السطحي هي (dyne/cm).

مثال (١٢)

إذا كان نصف قطر أنبوبة شعرية (r = 0.0335 cm) وعند غمسها في سائل كثافته (d = 0.866 g/cm³) ارتفع السائل في الأنبوبة الشعرية إلى ارتفاع قدره (h = 2.0 cm) فإذا علمت أن عجلة الجاذبية الأرضية تساوي (g = 981 cm/s²) فاحسب التوتر السطحي لذلك السائل.

الحل

باستخدام العلاقة :

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

$$\gamma = \frac{1}{2} \times (2) \times (0.866) \times (981) \times (0.0335)$$

$$\gamma = 28.46 \text{ dynes/cm}$$

مثال (١٣)

احسب ارتفاع الماء داخل أنبوبة شعرية نصف قطرها (r = 0.002 m) عند درجة حرارة (30 °C) علماً بأن كثافة الماء تساوي (996 Kg/m³) والتوتر السطحي للماء هو (71.18 × 10⁻³ N/m) والجاذبية الأرضية هي (9.81 m/s²).

الحل

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

$$71.18 \times 10^{-3} = \frac{1}{2} \times (h) \times (996) \times (9.81) \times (0.002)$$

$$h = \frac{71.18 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}}{\frac{1}{2} \times (996 \text{ kg m}^{-3}) \times (9.81 \text{ m s}^{-2}) \times (0.002 \text{ m})} \quad (\text{where } N = \text{kg m s}^{-2})$$

$$h = \frac{71.18 \times 10^{-3} \text{ Kg m s}^{-2} \text{ m}^{-1}}{\frac{1}{2} \times (996 \text{ Kg m}^{-3}) \times (9.81 \text{ m s}^{-2}) \times (0.002 \text{ m})}$$

$$h = 7.285 \times 10^{-3} \text{ m}$$

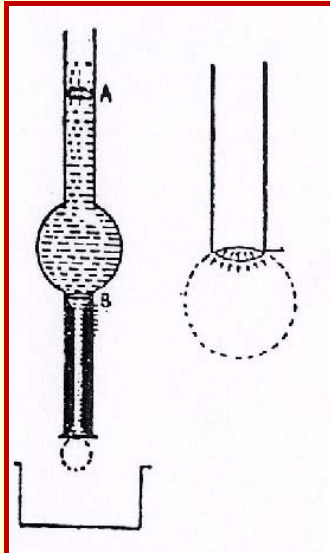
مثال (١٤)

احسب التوتر السطحي للأسيتون إذا ارتفع في أنبوبة شعيرية مسافة قدرها (6 cm)، فإذا علمت أن قطر الأنبوبة الشعيرية يساوي (0.2 mm) وكثافة الأسيتون ($d = 0.792 \text{ g/cm}^3$) وعجلة الجاذبية الأرضية هي ($g = 981 \text{ cm/s}^2$)

الحل

ثانياً / حساب التوتر السطحي بطريقة وزن النقطة

تستخدم هذه الطريقة لتعيين التوتر السطحي لسائل بمعلومية التوتر السطحي لسائل آخر معروف، حيث يعرف هذه السائل المعلوم التوتر السطحي له بـ "السائل المرجع" ويعرف الجهاز المستخدم لهذا الغرض باسم "الاستالاجموميتر (Stalagmometer)" وهو عبارة عن أنبوبة شعيرية ذات فقاعة (شكل ٦٧)، ويمكن استخدام سحاحة بنفس الطريقة.



شكل (٦٧) : جهاز الاستالاجموميتر (أنبوبة شعيرية ذات فقاعة).

وفي هذه الطريقة يمكن المقارنة بين قيمتي التوتر السطحي لسائلين (γ_A, γ_B) مختلفين هما (A, B) حيث يمر كل منهما على انفراد عبر نفس الأنبوبة الشعرية، مع تعيين كتلتي القطرتين (W_A, W_B) وبناء على ذلك فإن :

$$\frac{\gamma_A}{\gamma_B} = \frac{W_A}{W_B}$$

خطوات التجربة

- ١) نحضر جهاز الاستالاجموميتر (الأنبوبة ذات الفقاعة)، نغسل الأنبوبة ونجففها تماماً.
- ٢) نحضر السائل (A) المراد تعيين التوتر السطحي له (γ_A) ونملأ الأنبوبة بهذا السائل بواسطة السحب حتى العلامة "A" (كما في الشكل ٦٧).
- ٣) يسمح للسائل بالسقوط ببطء جداً على هيئة نقط تجمع في زجاجة معلومة الوزن .
- ٤) يحصى عدد النقط الساقطة (بمعدل نقطة في كل ثانيتين) ويعين وزنها، ويؤخذ متوسط وزن نقطة من السائل (A) وهو (W_A)
- ٥) تعاد الخطوات السابقة باستخدام السائل (B) وهو سائل معلوم التوتر السطحي له (γ_B) حيث يمكن تعيين متوسط وزن نقطة من السائل (B) وهو (W_B) .

طريقة الحسابات

نفرض أن (n_B, n_A) هما أعداد النقط التي تم الحصول عليها من حجمين متساويين من السائلين (A, B) وكثافتهما (d_B, d_A) على الترتيب .
يتحدد متوسط وزن النقطة من السائل (A) وكذلك من السائل (B) من العلاقتين :

$$W_A = \frac{V}{n_A} d_A$$

$$W_B = \frac{V}{n_B} d_B$$

وحيث أن :

$$\frac{\gamma_A}{\gamma_B} = \frac{W_A}{W_B}$$

وبالتعويض عن قيم (W_A, W_B) نحصل على :

$$\frac{\gamma_A}{\gamma_B} = \frac{\frac{V}{n_A} \cdot d_A}{\frac{V}{n_B} \cdot d_B}$$

$$\frac{\gamma_A}{\gamma_B} = \frac{d_A \cdot n_B}{d_B \cdot n_A}$$

والعلاقة الأخيرة :

$$\frac{\gamma_A}{\gamma_B} = \frac{d_A \cdot n_B}{d_B \cdot n_A}$$

هي القانون المتبع في هذه الطريقة .

مثال (١٥)

عند تعيين التوتر السطحي لسائل (A) باستخدام طريقة وزن النقطة باستخدام جهاز الأستالاغوميتر، فأعطى السائل (A) نقطاً عددها (55.0 drops) وأعطى نفس الحجم من الماء (السائل B) عدداً من النقط قدره (25.0 drops). فإذا كانت كثافة السائلين ($d_A = 0.800 \text{ g/cm}^3$ و $d_B(\text{H}_2\text{O}) = 0.996 \text{ g/cm}^3$) وكان التوتر السطحي للماء (72 dyne/cm). فاحسب التوتر السطحي للسائل A؟

الحل

$$\frac{\gamma_A}{\gamma_B} = \frac{d_A \cdot n_B}{d_B \cdot n_A}$$

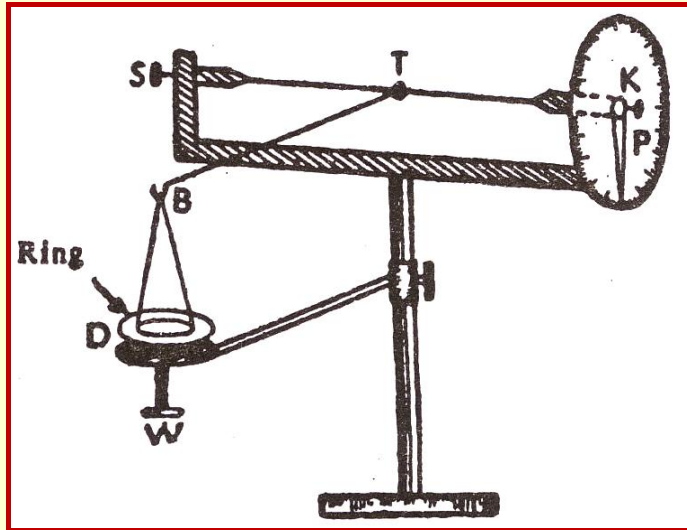
$$\frac{\gamma_A}{72} = \frac{0.80 \times 25}{0.996 \times 55}$$

$$\gamma_A = 26.3 \text{ dynes/cm}$$

ثالثاً : طريقة الميزان الإلتوائي (دونوي)

The Torsion Balance Method

هذه الطريقة لإيجاد التوتر السطحي العادي. وهي لقياس القوة المطلوبة لتحرير حلقة بلاتينية أفقية من سطح السائل كما في الشكل (٦٨).



شكل (٦٨) : ميزان دونوي الإلتوائي لقياس التوتر السطحي.
Du Nouy's torsion balance for measuring surface tension

خطوات التجربة

- ١) تعلق حلقة بلاتينية نظيفة دقيقة لها نصف قطر (r) بواسطة خطاف على دعامة (B)
- ٢) يثبت المؤشر (P) عند الصفر بواسطة مسمار لولبي (S).
- ٣) يضبط السلك الإلتوائي (T) لنجعل الخطاف (B) في وضع أفقي.
- ٤) يحكم ارتفاع الطبق (D) المملوء بالسائل المراد تعيينه بواسطة مسمار لولبي (W) بقدر ما يلمس السائل الحلقة.
- ٥) تلف العقدة ببطء لغاية انفجار الحلقة أو تمزيقها من سطح السائل وبعد ذلك يقرأ الدوران من على سطح التدريج (C) عندما يحدث مثل هذه العملية فإن الخطاف (B) يظل ثابتاً في الوضع الأفقي بواسطة المسمار الحلقي (W) وتعاد هذه التجربة عدة مرات ويؤخذ المتوسط للقراءات.

العلاقة :

$$\text{Force} = m g = \gamma (2 \times 2 \pi r)$$

$$m = \frac{4 \gamma \pi r}{g}$$

حيث :

g : عجلة الجاذبية الأرضية = 9.81 m/s^2

m : وزن الماء (الفيلم) في الحلقة بوحدة الكيلوجرام (kg)

r : نصف قطر الحلقة بوحدة المتر (m)

مثال (١٦)

التوتر السطحي للماء عند 25°C يساوي $(72 \times 10^{-3} \text{ N/m})$ ونصف قطر الحلقة يكون $(r = 0.3 \times 10^{-3} \text{ m})$ ، فما هو وزن الماء (الفيلم) في الحلقة عندما تترك السطح؟

الحل

$$m = \frac{4 \gamma \pi r}{g}$$

$$m = \frac{4 \times (72 \times 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}) \times (3.14) \times (0.30 \times 10^{-2} \text{ m})}{9.81 \text{ m S}^{-2}}$$

$$m = 2.92 \times 10^{-4} \text{ kg}$$

الباراكور

يعتبر التوتر السطحي المؤدي للقوة المؤثرة للداخل على الجزيئات عند سطح السائل متوقف على طبيعة ومكونات المادة للسائل .
وفي عام (1923) وضع ماكلويد Macleod علاقة تجريبية بين التوتر السطحي وبين الكثافة للسائل (d_L) وبخاره (d_V) كما يلي :

$$\gamma = C(d_L - d_V)^4$$

$$C = \frac{\gamma}{(d_L - d_V)^4}$$

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

حيث :

d_L : كثافة السائل

d_V : كثافة البخار

C : ثابت للسائل خاص به .

وفي عام (1924) أدخل سودجن (Sudgen) عدة تعديلات على هذه العلاقة وذلك بإدخال الوزن الجزيئي (M_w) للسائل، وعرف الثابت الجديد بالباراكور (P) (Parachor) والمعادلة التقريبية هي :

$$M_w \cdot C^{1/4} = \frac{M_w \gamma^{1/4}}{(d_L - d_v)}$$

$$P = \frac{M_w \gamma^{1/4}}{(d_L - d_v)}$$

وعندما نهمل (d_v) كثافة البخار مقارنة بكثافة السائل (d_L) فإن العلاقة تختصر الى :

$$P = \frac{M_w \gamma^{1/4}}{(d_L - d_v)}$$

$$P = \frac{M_w}{d_L} \gamma^{1/4} = V_m \cdot \gamma^{1/4}$$

حيث :

$$\frac{M_w}{d_L} \text{ يساوي الحجم الجزيئي } (V_m).$$

وعندما يساوي التوتر السطحي الوحدة $(\gamma = 1)$ فإن $V_m = P$

جدول (١٨) : جدول قيم الباراكور Parachor لبعض المواد المختلفة التراكيب :

	Parachor assigned by			
	Sudgen	Vogel	Quayle	Mumford and Philips
- CH ₂ -	39.0	40.0	40.0	40.0
C	4.80	8.6	9.0	9.2
O ₂ in ester	20.0	19.8	-	20.0
Cl	54.3	-	55.2	55.0
Br	68.0	68.8	-	69.0
Single covalent bond				
Single bond	- 11.6	-	-	- 9.0
Double bond	23.2	19.9	-	19.0
Triple bond	26.6	40.0	-	38.0
3- membered ring	16.7	-	-	12.5
4- membered ring	11.6	-	-	6.0
5- membered ring	8.5	-	-	3.0
6- membered ring	5.0	-	-	0.8
7- membered ring	-	-	-	0.4

مثال (١٧)

التوتر السطحي لمركب P-chlorotoluene (C₇H₇Cl) هو (32.24 dynes/cm) عند (25 °C) وكثافته عند هذه الدرجة (1.065 g cm⁻³) فما هي قيمة الباراكور المولار؟ وما هي القيمة المحسوبة من الباراكور الذري والتركيبية؟
 علماً بأن الكتل الذرية : (C = 12, H = 1, Cl = 35.5).

الحل

من المعادلة :

$$P = \frac{M_w}{d_L} \gamma^{1/4}$$

$$P = \frac{126.5 \text{ g mol}^{-1}}{1.065 \text{ g cm}^{-3}} \times (32.24)^{1/4}$$

$$P = 118.78 \times (32.24)^{1/4}$$

$$\log P = \log 118.78 + \frac{1}{4} \log(32.24)$$

$$\log P = 2.0747 + 0.37709$$

$$\log P = 2.45179$$

$$P = \text{anti log } 2.45179$$

$$P = 283.00$$

حساب قيمة الباراكور الذري والتركيبى للمركب :

$$7 \text{ carbon atoms} = 7 \times 4.8 = 33.6$$

$$7 \text{ H atoms} = 7 \times 17.1 = 119.7$$

$$1 \text{ Cl atom} = 1 \times 54.3 = 54.3$$

$$3 \text{ double bonds} = 3 \times 23.2 = 69.6$$

$$1 = 1 \times 6.1 = 6.1$$

$$\text{Cal. Parachor Value} = 283.3$$

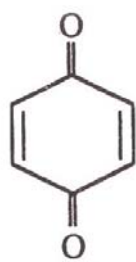
وهذه القيمة هي نفس القيمة السابقة تقريباً .

تطبيقات الباراكور

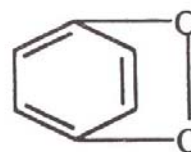
Application of Parachor

(١) لا يغير وضع المجموعات الاستبدالية في الحلقة قيمة الباراكور للمركب. فكما هو مبين في المثال السابق حيث P.Cl.toluene هي 283.2 وهي نفس القيمة لو كان المركب هو O.Cl.toluene

(٢) في بعض الأحيان : الباراكور يمكن استخدامه للفرقة بين الأشكال المختلفة للمركب. مثال : هذا الشكل التتابعي يمكن تحقيقه بالنسبة للكوينين : Quinine (شكل ٦٩).

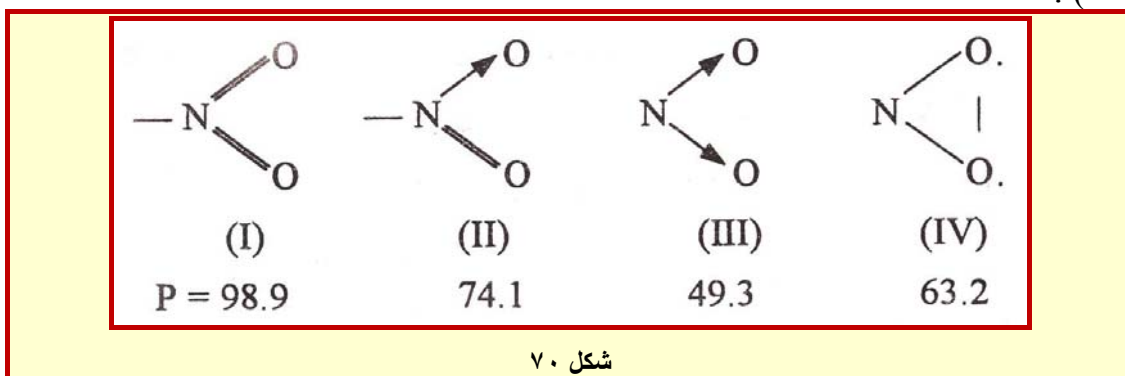


(I)
[P] = 236.1



(II)
[P] = 219

والقيمة المستنتجة تجريبياً هي القيمة 236.8 مما يدل على أن المركب الموجود على الشكل ٦٩ (1) اقترح Sudgen تركيبات مختلفة لمجموعة النيترو وقد حسب الباراكور كما هو متبع (شكل ٧٠):



والقيمة الملاحظ [P] لهذه المجموعة هي (71.4) مما يدل على أن المركب (11) هو الأكثر استقراراً والموجود.

ظواهر طبيعية ترجع الى التوتر السطحي

(١) ارتفاع السوائل وانخفاضها في الأنابيب الشعرية مثل ارتفاع الماء تلقائياً في أنبوبة شعرية مغمورة في الماء وهذه الخاصية مهمة جداً للنبات لأنها المسؤولة عن ارتفاع الماء المحمل بالغذاء عبر الجذور والسيقان.

(٢) إضافة المنظفات الصناعية أو الصابون للماء لغسل الملابس (علل) لأنها تعمل على تقليل التوتر السطحي بين الماء والدهون، بحيث تسمح للماء بإحاطة الجزيئات الدهنية وإزالتها من الملابس أيضاً.

(٣) إضافة مواد خاصة لمعاجين الأسنان أو معاجين الحلاقة لتقليل التوتر السطحي (علل) حتى يسهل للمعجون أن ينتشر على السطح المراد تطهيره.

(٤) إضافة مواد خاصة للملابس تزيد من التوتر السطحي (علل) حتى لا يبتل القماش، وهذا النوع من الملابس (ضد الماء) أو مانع لبلل الماء (Water Proof).

(٥) تضاف بعض المواد العضوية الى مساحيق الغسيل لتقليل التوتر السطحي (علل) وذلك لزيادة الرغبة مما يسهل عملية التنظيف.

(٦) تأخذ قطرات السوائل شكلاً كروياً (علل) وذلك لأن قوى التوتر السطحي تعمل على تقليص السطح بحيث يأخذ أقل مساحة سطحية، وكما هو معلوم أن الشكل الكروي هو أقل مساحة سطحية لحجم معين من السائل، ولذلك يتخذ السائل شكلاً كروياً.

(٧) عند وضع إبرة معدنية على سطح الماء فإنها تطفو على سطح الماء مع أن كثافة المعدن أعلى من الماء، وسبب ذلك هو التوتر السطحي.

اللزوجة Viscosity

تعريف اللزوجة

اللزوجة هي مقاومة السائل للإنسياب (مقياس لسرعة سريان السائل بتأثير قوى معينة) حيث تبدي جميع السوائل مقاومة معينة للسريان، تختلف من سائل لآخر، فالماء أسرع في سريانه من الجلسرين، وبذلك يعد الماء أقل لزوجة من الجلسرين عند نفس درجة الحرارة، كذلك فإن الماء أقل لزوجة من العسل (شكل ٧١).



Fig. 71 : Viscosity. Honey is viscous, so it builds up rather than spreading out, as less viscous water would.

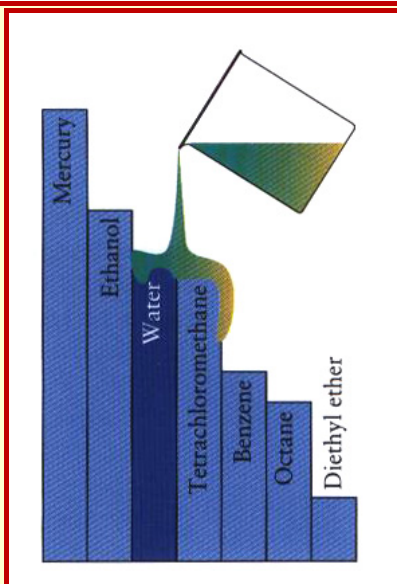


Fig. 72 : The relative viscosities of several liquids, compared with water. Liquids composed of molecules that cannot form hydrogen bonds are generally less viscous than those that can form hydrogen bonds. Mercury is an exception: its atoms stick together by a kind of metallic bonding, and its viscosity is relatively high.

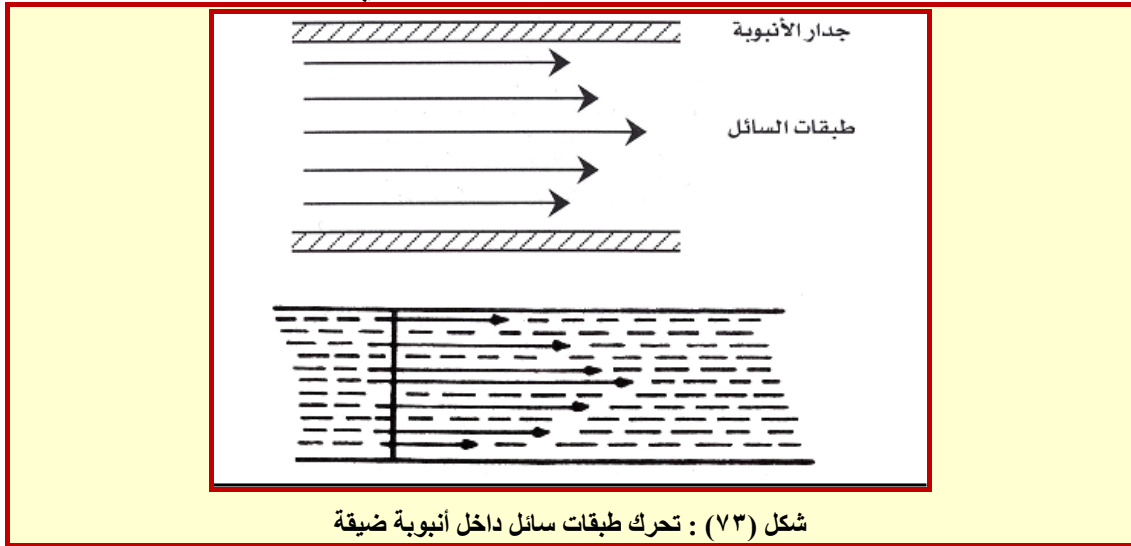
وتنشأ اللزوجة من قوى الإحتكاك بين طبقات السائل في أثناء حركتها لبعضها البعض (سببها وجود قوى تجاذب (تماسك) بين جزيئات السائل تسبب احتكاكاً داخلياً)، ويكون هذا التأثير

ضعيفاً في المحاليل ذات اللزوجة المنخفضة كالكحول الإيثيلي والماء ذات الإنسياب السهل (السريع). المحاليل الأخرى كعسل النحل أو زيوت المحركات ذات اللزوجة العالية فيكون انسيابها بطيئاً الى حد كبير .

كذلك يمكن القول بأن احتكاك الطبقات المتجاورة في الجلسرين أكبر من احتكاك الطبقات المتجاورة في الماء، ولهذا تقل سرعة سريان الجلسرين عن سرعة سريان الماء ويصبح الجلسرين أكثر لزوجة من الماء .

وإذا فرضنا أننا وضعنا سائلاً في أنبوبة ضيقة وأثرنا عليه بقوة ما مثل فرق في الضغط بين طرفي الأنبوبة، فإن السائل يبدأ في السريان في الأنبوبة، ولكن السرعة التي تتحرك بها طبقات هذا السائل تختلف من طبقة الى أخرى، فالطبقة الرقيقة الملاصقة لجدار الأنبوبة تكون ساكنة تقريباً، وتتزايد سرعة حركة الطبقات كلما بعدنا عن جدار الأنبوبة، وتصل هذه السرعة الى أقصاها في الطبقات الوسطى من السائل، ثم تقل بعد ذلك تدريجياً حتى تصل الى جدار الأنبوبة المقابل (شكل ٧٣).

ويعمل هذا الاحتكاك بين طبقات السائل على مقاومة الحركة ويؤدي الى ظاهرة اللزوجة .



وقد وجد من التجارب العلمية أن قوى الاحتكاك (F) التي تضاد الحركة النسبية بطبقتين متلاصقتين واللازمة لكي يبقى هناك فرق ثابت من سرعة الطبقتين المتتاليتين يتناسب طردياً مع مساحة سطح التماس بين طبقتي السائل .

$$F \propto S$$

حيث S : هي مساحة سطح التماس وهي تتناسب مع معدل تغير السرعة :

$$F \propto dV/dx$$

حيث V : السرعة، و X : المسافة التي تفصل الطبقتين .
بالجمع بين العلاقتين :

$$F \propto dV/dx \text{ و } F \propto S$$

نجد أن :

$$F \propto S (dV/dx)$$

$$\therefore F = \eta S (dV/dx)$$

حيث η ثابت ويعرف بمعامل اللزوجة .

قوى الاحتكاك = معامل اللزوجة $\times$ مساحة سطح التماس $\times$ (سرعة على المساحة)

ويمكن بذلك تعريف معامل اللزوجة (أو اللزوجة) كما يلي :

هو القوة بالداين (dyne) التي تؤثر بين طبقتين متوازيتين من سائل، مساحة مقطع كل منهما (1 cm^2) ويبعدان عن بعضهما مسافة (1 cm^2) لكي تحفظ سرعة سريان إحدى الطبقتين بالنسبة للأخرى بسرعة قدرها (1 cm/s) .

وتعتمد سرعة الجزيئات وتدفق السوائل على درجة لزوجة السائل، فكلما زادت اللزوجة قلت سرعة الإنسياب. فمثلاً الجلوسرين أكثر لزوجة من الماء، ولذلك فإن الماء أكثر انسياباً من الجلوسرين. كذلك زيوت المحركات انسيابها بطيء مقارنة بالماء، ولذلك فهي أكثر لزوجة من الماء.

(س) علل : تصنيف زيوت السيارات بدرجات مختلفة.

ج (وذلك للإستخدام وفق الفصل (صيف أم شتاء)، فالزيت ذو الدرجة العالية يدل على ارتفاع لزوجته وبالتالي يصلح للإستخدام في فصل الصيف الذي يمتاز بارتفاع درجة حرارته. بينما في الشتاء تستخدم الزيوت ذات الدرجة المنخفضة.

(س) علل : اللزوجة في السوائل أكبر منها بكثير عن الغازات.

بسبب زيادة قوى التجاذب في السوائل .

وحدات معامل اللزوجة

$$\text{Viscosity} = \frac{\text{Force} \times \text{Distance}}{\text{Velocity} \times \text{Area}}$$

$$\eta = \frac{\text{Newton} \times \text{m}}{\text{ms}^{-1} \times \text{m}^2}$$

$$\eta = \frac{\text{Kg m s}^{-2} \times \text{m}}{\text{m s}^{-1} \times \text{m}^2}$$

$$\eta = \text{Kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$$

العلاقة بين معامل اللزوجة والحجم السائل الذي يمر خلال أنبوبة دقيقة (شعرية) ذات نصف قطر (r) وطول (L) في الزمن (t) بالثانية تحت ضغط (P) تعطى بعلاقة بوازيه Poiseuille :

$$\eta = \frac{\pi r^4 P t}{8 V L}$$

وعند قياس اللزوجة بالطريقة المباشرة باستخدام علاقة بوازيه حيث يستخدم جهاز أوستوالد ويسمى بالفيسكوميتير (Ostwald's Viscometer) ويمكن أن يحدث تعديل في معادلة بوازيه لمثل هذا الغرض، حيث القوة المشتقة (الضغط الهيدروستاتيكي) الموجودة في معادلة بوازيه يستبدل بـ (ghd)

$$\eta = \frac{\pi r^4 P t}{8 V L}$$

$$\eta = \frac{\pi r^4 g h d t}{8 V L}$$

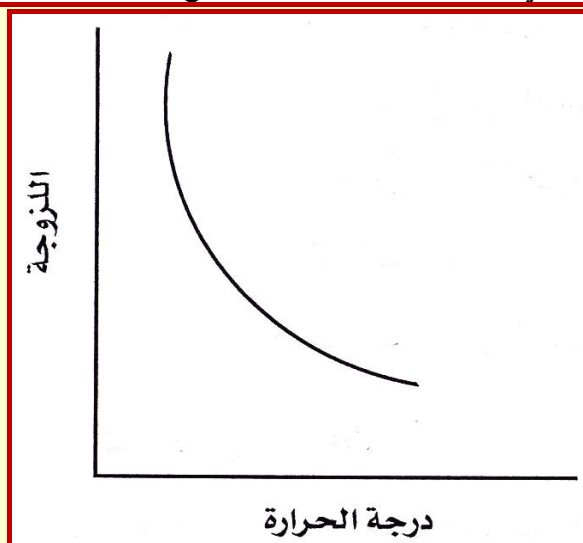
العوامل المؤثرة في اللزوجة

(١) درجة الحرارة :

تقل اللزوجة بارتفاع درجة الحرارة (شكل ٧٤) ، لأن زيادة درجة الحرارة يزيد من حركة الجزيئات فتقل نسبياً قوى التجاذب بين الجزيئات، فإذا قل التجاذب قلت اللزوجة. لذلك ينصح سائقوا السيارات باستخدام زيوت عالية اللزوجة في الصيف وقليلة اللزوجة في الشتاء. وقد وجد أن لزوجة السائل تقل بمقدار (1 - 2%) لكل ارتفاع في درجة الحرارة مقداره (1 °C).

(س) ما أثر ارتفاع درجة الحرارة على لزوجة السوائل؟

ج) تنقص لزوجة السوائل بارتفاع درجة الحرارة (جدول ١٩، جدول ٢٠) لأن ارتفاع درجة الحرارة يقلل من تأثير قوى التجاذب (يزيد من الطاقة الحركية لجزيئات السائل) وهذا السلوك خلاف السلوك للغازات والتي معامل اللزوجة لها يزداد مع درجة الحرارة.



شكل (٧٤) : العلاقة بين اللزوجة ودرجة الحرارة

جدول (١٩) معامل اللزوجة لبعض السوائل عند درجات حرارة مختلفة :

Liquid	0 °C	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	40°C	50°C
Aniline	12.200	6.450	5.300	4.270	3.640	3.11	2.360	1.860
Benzene	0.900	0.757	0.696	0.647	0.596	0.561	0.492	0.436
Carbon tetrachloride	1.351	1.138	1.040	0.975	0.903	0.848	0.746	0.662
Chloroform	0.699	0.625	0.596	0.563	0.532	0.510	0.464	0.424
Ethanol	1.772	1.466	1.300	1.200	1.078	1.003	0.834	0.702
Methanol	0.808	0.690	0.623	0.592	0.544	0.515	0.449	0.395
Toluene	0.772	0.671	0.623	0.590	0.560	0.525	0.471	0.426
Water	0.178	1.304	1.137	1.002	0.890	0.798	0.654	0.547

جدول (٢٠) : أمثلة للزوجة بعض السوائل :

الزئبق	الجليسرول	البنزين	السائل
0.0157	3.3	0.044	اللزوجة

واعتماد سائل على درجة الحرارة يمكن إيجادها من العلاقة التالية والتي تعرف بمعادلة أندراد (Andrade) :

$$\eta = Ae^{\Delta E/RT}$$

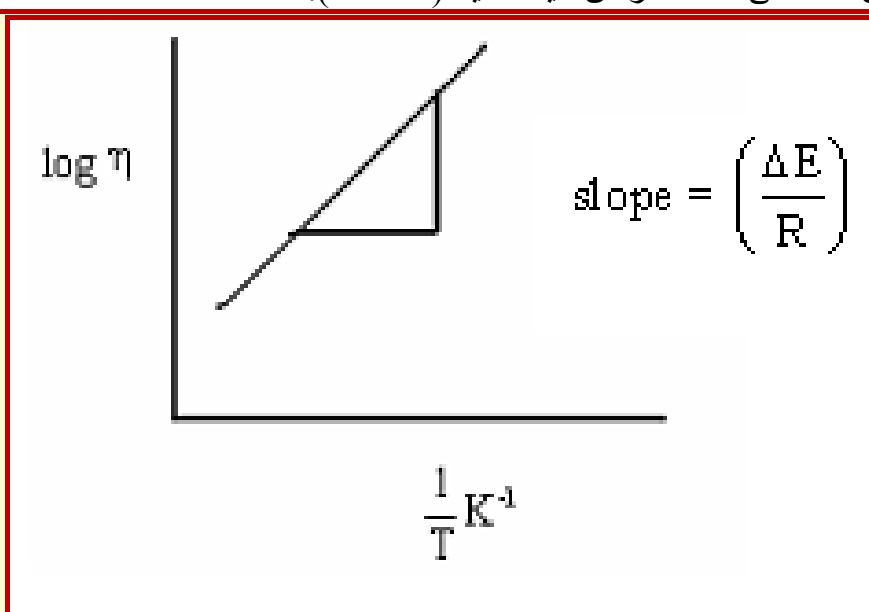
$$\log \eta = \frac{\Delta E}{RT} + \log A$$

$$\log \eta = \frac{\Delta E}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \log A$$

وبرسم العلاقة :

$$\log \eta = \frac{\Delta E}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \log A$$

$\log \eta$ (على محور الصادات) مقابل $(1/T)$ (على محور السينات) يلاحظ خط مستقيم، وتختلف من سائل الى سائل آخر من حيث الميل (شكل ٧٥).



شكل ٧٥

حيث :

ΔE طاقة التنشيط لانسياب اللزوجة والتي يمكن تعيينها من الشكل بواسطة الميل للخط

المستقيم $\left(\frac{\Delta E}{R} \right)$ هذه الطاقة الانتقالية التي يجب وجودها قبل حدوث التدفق. وهذا يعني أن الجزيئات يجب أن تأخذ طاقة كافية لدفع الجزيئات المحيطة قبل أن تأخذ أي خطوة في عملية سريان السائل.

(٢) الوزن الجزيئي

تزداد اللزوجة بازدياد حجم الجزيئ (الوزن الجزيئي) في المركبات المتجانسة (من نوع واحد) فمثلاً في الهيدروكربونات لزوجة المركب C_8H_{18} أكبر من C_7H_{16}

(٣) قوى التجاذب

قوى الجذب بين الجزيئات تعتبر مقياس مبدئي للزوجة السوائل، فكلما زاد التجاذب بين الجزيئات تزداد صعوبة حركة الجزيئات وبالتالي تزداد لزوجة السائل. فمثلاً السوائل ذات الجزيئات القطبية تكون أعلى لزوجة. وبالتالي فإن السوائل التي تمتاز جزيئاتها بقوى تجاذب عالية ذات لزوجة عالية.

(٤) وجود مواد ذائبة :

المواد المذابة في السائل تؤثر في اللزوجة، فمثلاً وجود السكر في الماء يزيد من لزوجة الماء، أما وجود الأملاح الأيونية في الماء فإنها تقلل من لزوجة الماء. ووجود المواد العالقة في السائل

يزيد من لزوجته، فمثلاً الدم أعلى لزوجة من الماء بسبب وجود البروتينات والصفائح الدموية العالقة فيه .

(٥) الضغط

بزيادة الضغط على السائل تزداد قوى التجاذب بين جزيئات السائل، وبالتالي تزداد اللزوجة بعض الشيء .

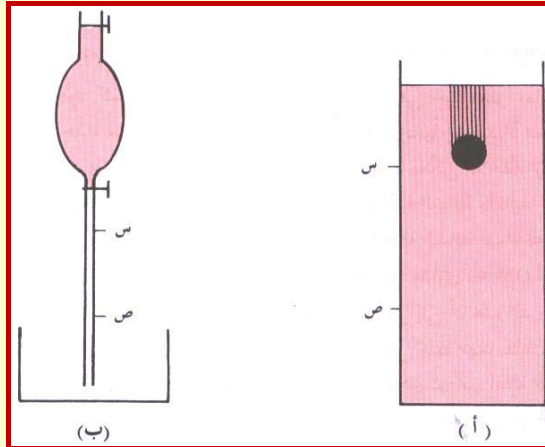
(٦) شكل الجزيء وتركيبه

يلعب شكل جزيئات السائل وتركيبها دوراً كبيراً في مقدار لزوجتها، فالسوائل ذات الجزيئات الكبيرة وغير المنتظمة الشكل (التي يكون شكل جزيئاتها معيقاً لحركتها) تكون أكثر لزوجة من الجزيئات الصغيرة المتماثلة في الشكل .

قياس لزوجة السوائل

هناك طريقتان للقياس :

- (١) تقاس عادة اللزوجة بقياس المسافة التي تقطعها كرة حديدية خلال زمن معين في عمود من السائل ومنها تقاس السرعة التي تتناسب عكسياً مع اللزوجة (شكل ٧٦ أ) .
- (٢) أو عبر قياس المسافة التي يقطعها السائل خلال زمن معين وذلك في عمود يحتوي على هذا السائل (شكل ٧٦ ب)، وهذه التجربة سنقوم بتطبيقها في المعمل لتعيين اللزوجة لبعض السوائل.



شكل (٧٦) : قياس اللزوجة في قياس الزمن اللازم لقطع المسافة (س ص) إما من قبل كرة معدنية ساقطة في السائل كما في (أ)، أو من قبل سائل ينساب عبر أنبوبة كما في (ب)، فكلما كان الزمن للإنتساب طويلاً كلما كان السائل أكثر لزوجة.

قانون قياس درجة اللزوجة

استطاع العالم الفرنسي بوازيه (Poiseillie) الى التوصل لقانون لقياس اللزوجة كما يلي :

$$\eta = \frac{\pi r^4 t P}{8 L V}$$

حيث :

η : معامل (درجة) اللزوجة وينطق (إيتا) ووحدتها البواز. (Poise)

r : نصف قطر الأنبوبة بوحدة (cm)

t : الزمن اللازم لتدفق السائل بوحدة الثانية (sec)

P : الضغط الواقع على السائل.

L : طول الأنبوبة الشعرية بوحدة (cm)

V : حجم السائل المستخدم (بوحدة cm^3)

تعريف درجة اللزوجة : η

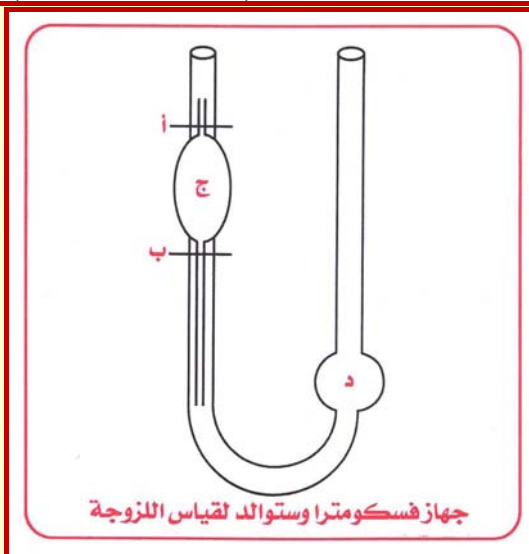
هي القوة بوحدة الداين (dyne) اللازمة لتحريك الوجه المنزلق من السائل بسرعة قدرها (1 cm/sec)

وحدة اللزوجة:

هي البواز (Poise) وهي تعادل g/s. cm أو تكتب $\text{g s}^{-1} \text{cm}^{-1}$

قياس اللزوجة النسبية

تقاس اللزوجة عادة بما يسمى باللزوجة النسبية وذلك بقياس زمن سريان حجم معين من سائلين مختلفين خلال أنبوبة شعرية، ثم نقارن زمن سريانها. ويمكن إيجادها عملياً باستخدام جهاز فيسكوميترا (استوالد) Ostwald Viscometer (شكل ٧٧، شكل ٧٨).



شكل (٧٧) : جهاز الفيسكومتر لقياس اللزوجة

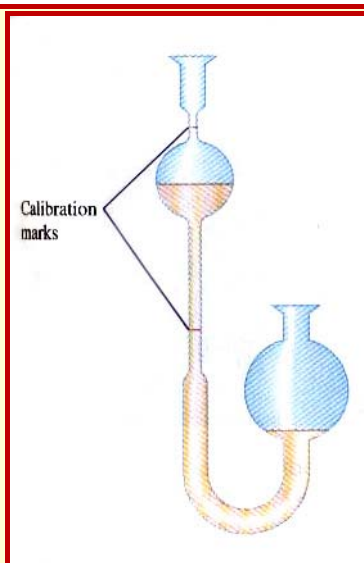


Fig. 78 : The Ostwald viscometer, a device used to measure viscosity of liquids. The time it takes for a known volume of a liquid to flow through a small neck of known size is measured. Liquids with low viscosities flow rapidly.

خطوات قياس اللزوجة النسبية لسائل باستخدام جهاز فيسكومتر:

- (١) توضع كمية مناسبة من السائل المراد إيجاد لزوجته في الإنتفاخ (د)
- (٢) يسحب السائل الى الإنتفاخ (ج)
- (٣) نحسب الزمن (t_1) الذي يستغرقه السائل للسريان من العلامة (أ) الى العلامة (ب)
- (٤) يغسل الجهاز ثم تعاد التجربة مع سائل آخر ونحسب الزمن (t_2) له بنفس الخطوات السابقة.
- (٥) بمقارنة t_1 مع t_2 يمكن حساب معامل اللزوجة .

اشتقاق قانون معامل اللزوجة النسبية

إذا كان لدينا سائلين مختلفين لهما نفس الحجم وكان معامل اللزوجة لهما (η_1, η_2) وكان زمن تدفقهما (t_1, t_2) فإن :

$$\eta_1 = \frac{\pi r^4 t_1 P_1}{8 L V}$$

$$\eta_2 = \frac{\pi r^4 t_2 P_2}{8 L V}$$

وبقسمة (η_1) على (η_2) :

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\frac{\pi r^4 t_1 P_1}{8 L V}}{\frac{\pi r^4 t_2 P_2}{8 L V}}$$

$$\Rightarrow \frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\cancel{\pi} \cancel{r^4} t_1 P_1}{\cancel{\pi} \cancel{r^4} t_2 P_2} \times \frac{\cancel{8} \cancel{L} \cancel{V}}{\cancel{8} \cancel{L} \cancel{V}}$$

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1 P_1}{t_2 P_2}$$

وحيث أن الضغط يتناسب مع الكثافة (d) :

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

$$\eta_1 = \eta_2 \left(\frac{d_1 t_1}{d_2 t_2} \right)$$

$$\eta_2 = \eta_1 \left(\frac{d_2 t_2}{d_1 t_1} \right)$$

حيث :

$\eta_{relative}$: اللزوجة النسبية.

η_1 : اللزوجة المطلقة للسائل الأول ، η_2 : اللزوجة المطلقة للسائل الثاني.
 d_1 : كثافة السائل الأول، d_2 : كثافة السائل الثاني.
 t_1 : زمن السائل الأول، t_2 : زمن السائل الثاني.

السيولة

مقلوب معامل اللزوجة يسمى السيولة (f) :

$$f = \frac{1}{\eta}$$

مثال (١٨)

باستخدام جهاز استوالد (فيسكروميتر) لقياس لزوجة سائل كثافته تساوي 0.867 g/cm^3 عند 25°C وجد أن الزمن اللازم لانسياب السائل خلال الأنبوبة الشعرية هو 46.2 sec ، وأن الزمن اللازم لانسياب نفس الحجم من الماء هو 59.2 sec عند نفس درجة الحرارة. احسب لزوجة السائل المطلقة بوحدة البواز (Poise) عند نفس درجة الحرارة ثم احسب اللزوجة النسبية للسائل، علماً بأن لزوجة الماء المطلقة هي 0.0895 Poise وكثافته 1 g/cm^3

الحل

حساب اللزوجة المطلقة للسائل : (η_1)

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

$$\frac{\eta_1}{\eta_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{d_1 t_1}{d_{\text{H}_2\text{O}} t_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\eta_1 = \eta_{\text{H}_2\text{O}} \left(\frac{d_1 t_1}{d_{\text{H}_2\text{O}} t_{\text{H}_2\text{O}}} \right)$$

$$\eta_1 = 0.0895 \times \left(\frac{0.867 \times 46.2}{1 \times 59.2} \right)$$

$$\eta_1 = 0.0606 \text{ Poise}$$

ولحساب اللزوجة النسبية فإن :

$$\eta_{\text{relative}} = \frac{\eta_1}{\eta_2}$$

$$\eta_{\text{relative}} = \frac{\eta_1}{\eta_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\eta_{\text{relative}} = \frac{0.0606}{0.0895} = 0.677$$

مثال (١٩)

قيس زمن مرور حجم معين من الماء وحجم مساو له من البنزين من خلال جهاز أوستوالد عند 20°C فكان 120 sec ، 88 sec على التوالي، فاحسب اللزوجة المطلقة للبنزين، علماً بأن كثافة الماء تساوي 1 g/cm^3 ، وكثافة البنزين تساوي 0.88 g/cm^3 ولزوجة الماء $10.05 \times 10^{-3} \text{ Poise}$

الحل

$$\eta_{\text{Benzene}} = 5.9 \times 10^{-3} \text{ Poise} \text{ الجواب}$$

مثال (٢٠)

إذا كان زمن سريان الماء عند 20°C في جهاز لقياس اللزوجة يساوي 427.5 sec فاحسب معامل اللزوجة للزئبق (كثافته 13.6 g/cm^3) إذا كان زمن سريان الزئبق تحت الظروف نفسها 48.4 sec ، علماً بأن لزوجة الماء ($10.05 \times 10^{-3} \text{ Poise}$) وكثافته (1 g/cm^3).

الحل

$$\eta_{\text{Hg}} = 1.55 \times 10^{-2} \text{ Poise}$$

مثال (٢١)

إذا كانت درجة اللزوجة المطلقة للماء عند 20°C تساوي (0.01002 Poise) ولاحظنا أن 2 cm^3 من الماء يتدفق في زمن قدره 53.2 sec بينما يتدفق 2 cm^3 من الكلوروفورم في زمن قدره 20 sec، احسب درجة اللزوجة المطلقة والنسبية للكلوروفورم . علماً بأن كثافة الماء 1 g/cm^3 وكثافة الكلوروفورم 1.5 g/cm^3

الحل

$$\begin{aligned} \text{اللزوجة المطلقة للكلوروفورم} &= 5.65 \times 10^{-3} \text{ Poise} \\ \text{اللزوجة النسبية للكلوروفورم} &= 0.564 \end{aligned}$$

مثال (٢٢)

باستخدام جهاز الفسكوميتير تدفق 2 cm^3 من الماء خلال (48 sec) وتدفق من الأسيتون 2 cm^3 في زمن قدره (20 sec) احسب اللزوجة النسبية للأسيتون مع العلم أن كثافة الأسيتون هي (0.79 g/cm^3) وكثافة الماء هي (1 g/cm^3) ولزوجة الماء هي ($10.05 \times 10^{-3} \text{ Poise}$)

الحل

$$\eta_{\text{relative (acetone)}} = 0.329$$

مثال (٢٣)

اللزوجة المطلقة للماء هي ($0.1002 \times 10^{-1} \text{ Kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$) عند (20°C) لجهاز أوستوالد، ويمر (3 cm^3) خارجاً في (79.5 s)، بينما حجم من الكلوروفورم يمر خارجاً في (30 s) فإذا علمت أن كثافة الماء هي ($1 \times 10^3 \text{ Kg m}^{-3}$) وكثافة الكلوروفورم ($1.49 \times 10^3 \text{ Kg m}^{-3}$) على الترتيب. احسب النسبة واللزوجة المطلقة للكلوروفورم عن نفس الدرجة .

الحل

$$\begin{aligned} \text{اللزوجة النسبية :} & \text{relative viscosity} = 0.56226 \\ \text{اللزوجة المطلقة :} & \text{absolute viscosity} = 0.56338 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

نموذج (١)

اختبار الدوري الثالث : فصل الحالة السائلة الفصل الدراسي التاريخ.....

الاسم..... الرقم التسلسلي..... الرقم الجامعي..... المجموعة الرسمية..... رقم الجوال.....

س١) الرسم البياني للعلاقة بين الضغط (P) ومقلوب درجة الحرارة ($1/T$) المطلقة لسائل غير

متطاير أعطت خطأ مستقيماً ميله (2200)، احسب قيمة الحرارة المكتسبة للتبخر.

الإجابة النهائية.....

تفصيل الإجابة

نموذج (٢)

اختبار الدوري الثالث : فصل الحالة السائلة الفصل الدراسي التاريخ.....

الاسم..... الرقم التسلسلي..... الرقم الجامعي..... المجموعة الرسمية..... رقم الجوال.....

س٢) إذا كان الضغط البخاري لسائل غير متطاير هو (65 mmHg) عند درجة حرارة (23 °C) فإذا كانت درجة الحرارة المكتسبة للتبخّر للسائل هي (4.2 × 10⁴ J/mol) فاحسب الضغط البخاري عند درجة الحرارة (37 °C).

الإجابة النهائية

تفصيل الإجابة

نموذج (٣)

اختبار الدوري الثالث : فصل الحالة السائلة الفصل الدراسي التاريخ.....

الاسم..... الرقم التسلسلي..... الرقم الجامعي..... المجموعة الرسمية..... رقم الجوال.....

س٣) إذا علمت أن ضغط بخار رباعي كلوريد الكربون CCl_4 يساوي عند الدرجة (25°C) القيمة (115 mmHg) وفي الدرجة (40°C) يساوي القيمة (216 mmHg) فاحسب حرارة تبخر CCl_4 بوحدة الكيلو جول /مول ، علماً بأن: $(R = 8.314 \text{ J/mol K})$.

الإجابة النهائية.....

تفصيل الإجابة

نموذج (٤)

اختبار الدوري الثالث : فصل الحالة السائلة الفصل الدراسي التاريخ.....

الاسم..... الرقم التسلسلي..... الرقم الجامعي..... المجموعة الرسمية..... رقم الجوال.....

س٤) إذا كان نصف قطر أنبوبة شعيرية ($r = 0.0335 \text{ cm}$) وعند غمسها في سائل كثافته ($d = 0.866 \text{ g/cm}^3$) ارتفع السائل في الأنبوبة الشعرية إلى ارتفاع قدره ($h = 2.0 \text{ cm}$) فإذا علمت أن عجلة الجاذبية الأرضية تساوي ($g = 981 \text{ cm/s}^2$). فاحسب التوتر السطحي لذلك السائل.

الإجابة النهائية.....

تفصيل الإجابة

نموذج (٥)

اختبار الدوري الثالث : فصل الحالة السائلة الفصل الدراسي التاريخ.....

الاسم..... الرقم التسلسلي..... الرقم الجامعي..... المجموعة الرسمية..... رقم الجوال.....

س٥) احسب ارتفاع الماء داخل أنبوبة شعيرية نصف قطرها ($r = 0.002 \text{ m}$) عند درجة حرارة (30°C) علماً بأن كثافة الماء تساوي (996 Kg/m^3) والتوتر السطحي للماء هو ($71.18 \times 10^{-3} \text{ N/m}$) والجاذبية الأرضية هي (9.81 m/s^2).

الإجابة النهائية.....

تفصيل الإجابة

نموذج (٦)

اختبار الدوري الثالث : فصل الحالة السائلة الفصل الدراسي التاريخ.....

الاسم..... الرقم التسلسلي..... الرقم الجامعي..... المجموعة الرسمية..... رقم الجوال.....

س٦) باستخدام جهاز استوالد (فيسكوميتتر) لقياس لزوجة سائل كثافته تساوي (0.867 g/cm^3) عند (25°C) وجد أن الزمن اللازم لانسياب السائل خلال الأنبوبة الشعرية هو (46.2 sec) ، وأن الزمن اللازم لانسياب نفس الحجم من الماء هو (59.2 sec) عند نفس درجة الحرارة. احسب لزوجة السائل المطلقة بوحدة البواز (Poise) عند نفس درجة الحرارة ثم احسب اللزوجة النسبية للسائل، علماً بأن لزوجة الماء المطلقة هي (0.0895 Poise) وكثافته (1 g/cm^3) .

الإجابة النهائية.....

تفصيل الإجابة

نموذج (٧)

اختبار الدوري الثالث : فصل الحالة السائلة الفصل الدراسي التاريخ.....

الاسم..... الرقم التسلسلي..... الرقم الجامعي..... المجموعة الرسمية..... رقم الجوال.....

س٧) قيس زمن مرور حجم معين من الماء وحجم مساو له من البنزين من خلال جهاز أوستوالد عند (20 °C) فكان (120 sec)، (88 sec) على التوالي، فاحسب اللزوجة المطلقة للبنزين، علماً بأن كثافة الماء تساوي (1 g/cm³)، وكثافة البنزين تساوي (0.88 g/cm³) ولزوجة الماء (10.05 × 10⁻³ Poise)

الإجابة النهائية.....

تفصيل الإجابة