جامعة تكريت
كلية التربية للبنات
قسم الكيمياء

الكيمياء الفيزياوية

إتزان الطور

لطلبة المرحلة الثانية

المحاضرة التاسعة

الأستاذ المساعد الدكتور
صدام محمد احمد المحمود
s_almahmoud@tu.edu.iq

Dr. Saddam M. AL-Mahmoud

إتزان الطور

Phase equilibrium

ان قوانين الاتزان لا تنطبق على الانظمة التي تحدث فيها تفاعلات كيميائية فقط، وانما تنطبق ايضاً على الانظمة غير المتجانسة التي لا تحدث فيها تفاعلات كيميائية ولكن يحدث فيها انتقال من طور الى آخر.

ويعرّف اتزان الطور **بانه الاتزان غير المتجانس المؤلّف من مادة واحدة او عدة مواد قادرة على الانتقال من طور الى آخر دون حدوث تفاعل كيميائي**.

مثلاً انتقال الماء من الحالة السائلة الى الحالة الغازية وبالعكس:

$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)}$$

يحدث اتزان الطور بين سائل وبخاره او بين صلب وسائل او بين صلب وبخاره او بين البخار والسائل والصلب معا وذلك في ظروف معينة من الضغط ودرجة الحرارة، وان اي تغيير في هذه الظروف يؤدّي الى انزياح الاتزان بحيث يتحول جزء من أحد الاطوار الى الطور الآخر.

يحدث زيادة في الانتروبي S والانثالبي H عند الانتقال من الطور الصلب الى الطور السائل ومن الطور السائل الى الطور الغازي، ويعبر عن تلقائية التحول من خلال قيمة التغير في طاقة جبس الحرة وحسب العلاقة التالية:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

وبما ان كل من ΔS و ΔH تكون قيمهما موجبة في حالة الانصهار والتبخّر، فهنالك حتماً درجة حرارية يتساوى فيها $T\Delta S$ مع ΔH، وبالتالي تصبح قيمة ΔG مساوية الى الصفر. حيث تعرّف درجة حرارة الاتزان بانها **تلك الدرجة التي يتساوى فيها $T\Delta S$ مع ΔH والتي عندها يتزن الصلب مع سائله او السائل مع بخاره**.

تؤدّي الحركة المستمرة لجزيئات السائل الى هروب بعض الجزيئات باستمرار من الطور السائل الى الطور الغازي، وبنفس الوقت ونتيجةً لاصطدام جزيئات البخار بسطح السائل فان قسم منها يعود الى الطور السائل. وعند حصول الاتزان ما بين السائل والبخار تكون سرعة التبخّر مساوية تماماً الى سرعة التكاثف، ففي هذه الحالة يدعى الضغط البخاري بضغط البخار المشبع. فاذا كان لدينا محلولاً مؤلّفاً من عدّة مكوّنات قابلة

Dr. Saddam M. AL-Mahmoud

للتبخّر، فعند التوازن يكون لكل مكوّن من مكوّنات المحلول ضغط بخاري جزئي مشبع في حالة اتزان مع سائله. ان الضغط البخاري المشبع لمادة ما يعتمد على تركيب المادة في المحلول اضافة الى درجة الحرارة، بينما لا يعتمد الضغط البخاري الكلي الّا على درجة الحرارة، حيث يبقى الضغط الكلي ثابتاً بثبوت درجة الحرارة ولا يعتمد على تراكيب المحلول او البخار.

قاعدة الطور: *Phase Rule*

تعد قاعدة الطور من العلاقات المهمّة في الكيمياء الفيزيائية وتعتمد على القانون الثاني للثرموداينميك، حيث تدرس هذه القاعدة الانظمة في حالة الاتزان، وتعبّر عن العلاقة بين عدد الاطوار وعدد المكوّنات المستقلة وعدد درجات الحرية، ويمكن تمثيلها رياضياً بالمعادلة التالية:

$$F + P = C + 2$$

حيث يمثل F عدد درجات الحرية.
P عدد الاطوار.
C عدد المكونات المستقلة.

ولا تتضمّن هذه القاعدة اي تحديدات عن طبيعة المادة وتكون نافذة المفعول بشرط ان يتأثّر الاتزان بين الاطوار بدرجة الحرارة والضغط والتركيز فقط.

الطور: *Phase*

هو نظام له تركيب كيميائي واحد ومتجانس وله نفس الصفات الفيزيائية في جميع نقاطه ومنفصل عن سائر الاطوار الاخرى المكوّنة للنظام بسطح واحد او عدّة سطوح، حيث يشكّل حدوداً مميزة له. فمثلاً الماء السائل هو عبارة عن طور وبخاره يمثل طوراً آخر. وكذلك فان الاجسام الصلبة ممكن ان تشكّل أكثر من طور، ولكن الغازات لا تشكل الا طورا واحدا وذلك لأنها قابلة للامتزاج مع بعضها مهما كانت نسبتها وطبيعتها.

المكوّنات المستقلّة: *Independent components*

يمكن ان نحدد تركيب نظام ما بدلالة عدد المكوّنات المستقلّة التي توجد فيه. حيث يعرّف عدد المكوّنات المستقلّة بانه **أصغر عدد من المركبات الكيميائية المختلفة الضرورية من اجل تعيين تركيب كل طور من النظام امّا بصورة مباشرة او بصيغة معادلة كيميائية.**

Dr. Saddam M. AL-Mahmoud

فمثلاً يتواجد الماء بأطواره الثلاثة الثلج والسائل والبخار في حالة اتزان، حيث يعبّر عنه بدلالة مكوّن واحد وهو الماء، اذ يعدّ هذا النظام ذو مكوّن واحد. وليس من الضروري ان يكون عدد المكوّنات المستقلّة مساوياً لعدد المكوّنات الكلّي، ففي حالة وجود تفاعلات كيميائية متوازنة يكون عدد المكوّنات المستقلّة مساوياً للعدد الكلي مطروحاً منه واحد، فمثلا التفاعل التالي:

$$H_{2\,(g)} + I_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$$

فان العدد الكلي للمكوّنات هو ثلاثة، بينما عدد المكوّنات المستقلّة هو اثنان لأنه بمعرفة تركيز اي مكونين يمكن تحديد المكوّن الثالث.

درجات الحرية او المتغيرات: *Degree of Freedom or Variance*

لا تعتمد بعض خواص الطور في نظام معين على كمية المادة الموجودة مثل درجة الحرارة والضغط والكثافة، حيث تعدّ من الخواص المميّزة لنوعية الطور وتسمى بالخواص المركّزة (*Intensive properties*)، اما الخواص مثل الوزن والحجم فتعتمد على كمية المادة وتدعى بالخواص الشمولية (*Extensive properties*). وتعرّف درجات الحرية لنظام معين بانه **اقل عدد من المتغيرات المركّزة والمستقلّة التي يجب تحديدها لكي يعرّف النظام تعريفاً كاملاً وبالتالي تصبح قيم جميع المتغيرات الباقية ثابتة**. ويرمز لعدد درجات الحرية بالرمز (F).

لو فرضنا انه لدينا نظاماً يحتوي على مكوّن واحد في الطور الغازي (بخار الماء مثلاً)، وبتطبيق قاعدة الطور يكون عدد درجات الحرية لمثل هذا النظام هي:

$$F = C - P + 2$$
$$= 1 - 1 + 2$$
$$\therefore F = 2$$

ان هذا النظام له درجتا حرية او انه نظام ذو متغيرين، اي انه لتعريف حالة هذا النظام بشكل تام فإننا نحتاج الى تعيين كل من الضغط ودرجة الحرارة.

اما عند حدوث اتزان بين طورين على سبيل المثال الثلج والماء فان:

$$F = 1 - 2 + 2$$
$$\therefore F = 1$$

اي اننا نحتاج الى درجة الحرارة او الضغط من اجل تعريف هذا النظام، وبذا يمتلك النظام درجة حرية واحدة او له متغير واحد.

Dr. Saddam M. AL-Mahmoud

استعمالات قاعدة الطور:

1- نظام احادي المكوّن: *One component system*

من اجل توضيح قاعدة الطور ندرس فيما يلي بعض الانظمة ونبدأ بأبسطها وهو النظام المؤلف من جسم نقي واحد. وبتطبيق قاعدة الطور لهذا النوع من الانظمة نحصل على:

$$F = C - P + 2$$
$$= 1 - P + 2$$
$$\therefore F = 3 - P$$

وبما ان عدد درجات الحرية لا يمكن ان يكون سالباً، نستنتج ان عدد الاطوار لا يمكن ان يكون أكثر من ثلاثة في حالة النظام احادي المكوّن. وهكذا لا يمكن الحصول على أكثر من ثلاثة انواع من الانظمة الاحادية وهي نظام احادي الطور (مثل بخار الماء)، ونظام ثنائي الطور (مثل الثلج والماء)، ونظام ثلاثي الطور (مثل الثلج والماء والبخار).

أ- نظام احادي الطور (C = 1 , P = 1)

$$F = 1 - 1 + 2 = 2$$

اي انه يوجد متغيّرين مستقلّين يجب تحديد قيمتهما من اجل تحديد حالة النظام. فمثلاً نظام بخار الماء النقي حيث تحدّد حالته بالإشارة الى الضغط ودرجة حرارة النظام، حيث يمكن تغيير درجة الحرارة بحدود معينة دون تغيير الضغط وبالعكس، لان الضغط ودرجة الحرارة يعتبران متغيّران مستقلّان.

ب- نظام ثنائي الطور (C = 1 , P = 2)

$$F = 1 - 2 + 2 = 1$$

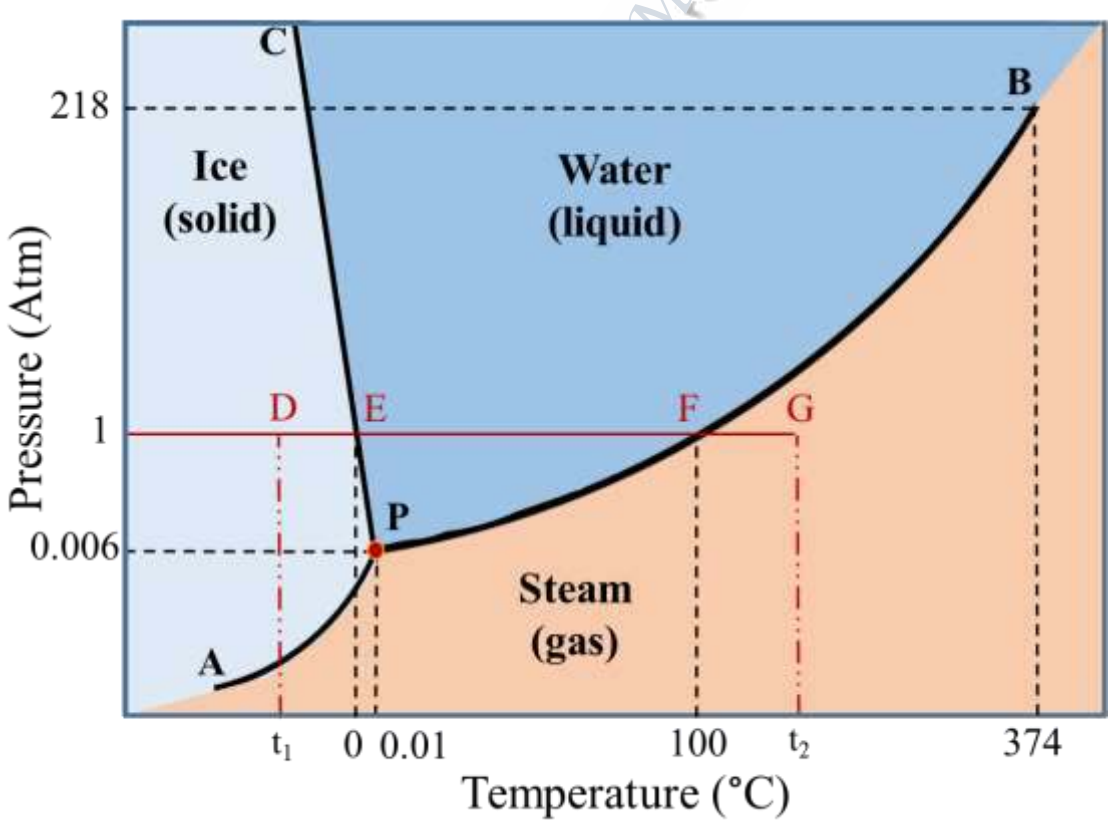
في هذه الحالة يجب تحديد قيمة متغير واحد من اجل تعيين حالة النظام. مثال على ذلك النظام المؤلّف من سائل متوازن مع بخاره. ففي هذا النظام يعدّ تعيين درجة الحرارة كافياً لتحديد قيمة ضغط البخار المشبع، لأنه لكل درجة حرارية ضغط بخار مشبّع معين. وهكذا عندما تتغير درجة الحرارة قليلاً ينزاح الاتزان بحيث ان جزءاً من أحد الطورين ينتقل الى الطور الآخر للحصول على حالة الاتزان مرّة ثانية.

ج- نظام ثلاثي الطور (C = 1 , P = 3)

$$F = 1 - 3 + 2 = 0$$

لا تكون هنالك درجات حرية وبذلك لا يحدث اتزان النظام الّا في درجة حرارة وضغط معينين، وان اي تغيير في درجة الحرارة او الضغط يؤدّي الى زوال أحد الاطوار. مثلاً تواجد الاطوار الثلاثة للماء (الثلج والسائل والبخار) في حالة اتزان عند درجة حرارية ثابتة مقدارها 0.01 °م وضغط ثابت مقداره 610.6 نيوتن/م^2.

ويمكن تمثيل اتزان الاطوار المتواجدة في نظام الماء مثلاً عند درجات حرارية وضغوط مختلفة وذلك برسم العلاقة البيانية بين الضغط ودرجة الحرارة وكما موضّح بالشكل التالي:



يلاحظ ان الرسم البياني مقسّم الى ثلاث مناطق هي APB و CPB و APC، والتي توضّح مناطق تواجد كلّاً من بخار الماء والماء السائل والثلج على التوالي. حيث يوجد طور منفرد فقط داخل كلّاً من هذه المناطق، وباستخدام قاعدة الطور:

$$F = 1 - 1 + 2 = 2$$

نجد ان لهذه المناطق درجتا حرية، وهذا يعني انه لتعريف اي نقطة في هذه المناطق بصورة كاملة فانه من الضروري تحديد كلّاً من درجة الحرارة والضغط.

Dr. Saddam M. AL-Mahmoud

ويوضّح المنحني PA في الشكل اعلاه قيم الضغوط ودرجات الحرارة التي عندها يوجد طورا الصلب والبخار معاً في حالة اتزان (اي منحني الضغط البخاري للصلب). ويمثّل المنحني PB الدرجات الحرارية والضغوط التي عندها يوجد طورا السائل والبخار معاً في حالة اتزان (اي منحني الضغط البخاري للسائل). وفي درجات حرارية اعلى لا يحدث اي اتزان بين السائل والبخار، حيث ينتهي منحني الاتزان بين السائل والبخار عند النقطة B، لذا تعرّف درجة الحرارة المقابلة للنقطة B بالدرجة الحرارية الحرجة للبخار وتساوي (374 °م). كما يعطي المنحني PC قيم الضغوط ودرجات الحرارة التي يوجد عندها طورا الصلب والسائل في حالة اتزان (اي يوضّح درجة الانصهار دالّة للضغط).

وهكذا يبدو من المنحنيات الثلاثة ان كل درجة حرارية يقابلها ضغط معين والعكس صحيح. فعندما يكون الطوران في حالة اتزان فإننا نحتاج الى درجة الحرارة او الضغط لتحديد موقع اي نقطة على المنحنيات الثلاثة (اي للنظام درجة حرية واحدة). وهذا موافق لقاعدة الطور حيث:

$$F = C - P + 2$$
$$= 1 - 2 + 2 = 1$$

ويظهر الرسم البياني ان المنحنيات الثلاثة تتقاطع عند النقطة P فقط، حيث تعرّف هذه النقطة بالنقطة الثلاثية ***Triple point*** **وهي النقطة الوحيدة التي تتواجد فيها الاطوار الثلاثة في حالة اتزان**. ويجب الانتباه الى ان الاطوار الثلاثة يمكن ان تتواجد في حالة اتزان فقط تحت ظروفٍ معينة، والتي إذا تغيّر اي منها (درجة الحرارة والضغط) حتّى لو كان التغيّر بصورة قليلة فسينحرف الاتزان ولن تتواجد الاطوار الثلاثة معاً. وهكذا فان درجة حرية النظام عند النقطة P تساوي صفراً. ويمكن الحصول على نفس النتيجة عند تطبيق قاعدة الطور:

$$F = C - P + 2$$
$$= 1 - 3 + 2 = 0$$

ولفهم كيفية تغيّر حالة الاتزان في نظام معين بتغيّر متغيّرات النظام، نأخذ كمثال تسخين الثلج عند ضغط ثابت مقداره 1 جو إبتداءاً من درجة حرارة t_1 الممثّلة بالنقطة D الى درجة حرارة t_2 الممثّلة بالنقطة G. فعند رفع درجة الحرارة ببطء عند ضغط ثابت فسوف يتحرّك النظام على امتداد الخط DE وعند وصوله الى النقطة E يبدأ الثلج بالانصهار عند هذه النقطة وتبقى درجة الحرارة ثابتة حتّى يتم الانصهار بصورة كاملة (تمثّل النقطة E درجة الانصهار الاعتيادية). خلال الانصهار تكون للنظام درجة حرية واحدة وذلك لاحتوائه على طوري الصلب والسائل في حالة اتزان مع بعضهما ولحين انتهاء الثلج بصورة كاملة.

Dr. Saddam M. AL-Mahmoud

ان اي ارتفاع إضافي في درجة الحرارة سوف يحرّك النظام على امتداد الخط EF في منطقة السائل حتّى الوصول الى النقطة F حين يبدأ السائل بالتبخّر. تبقى درجة الحرارة ثابتة الى ان يتم التبخّر بصورة كاملة ويتحول جميع السائل الى بخار (تمثّل النقطة F درجة الغليان الاعتيادية). وان اي ارتفاع في درجة الحرارة في منطقة البخار سوف يحرّك النظام على امتداد الخط FG، اي ستزيد درجة حرارة البخار الى ان تصل الى النقطة G. وبنفس الاسلوب بإمكاننا بيان كيفية تغيّر الاتزان في النظام مع التغيّر في الضغط عند درجة حرارة ثابتة او حدوث تغيّر في كل من درجة الحرارة والضغط.

2- النظام ثنائي المكوّنات: *Two component systems*

عندما يوجد نظام ثنائي المكوّنات في طور واحد فان عدد درجات الحرية في هذه النظام يكون:

$$F = C - P + 2$$
$$F = 2 - 1 + 2 = 3$$

وهذا يعني انه لوصف حالة النظام نحتاج الى ثلاث متغيرات، اي نحتاج الى كلٍ من الضغط ودرجة الحرارة وتركيز أحد المكوّنات في النظام. وهكذا فان التوضيح الكامل لمنحنيات هذه الانظمة تحتاج الى اشكال ذات ابعادٍ ثلاثية والتي تمثل الضغط ودرجة الحرارة والتركيز. وبما ان رسم الاشكال ذات الابعاد الثلاثة يعدّ غير ملائم من الناحية العملية، لذا نقوم بتثبيت أحد المتغيرات الثلاثة وعندها يصبح بالإمكان الحصول على رسومات بيانية مستوية، ويكون ذلك امّا بتغيير الضغط مع التركيز عند ثبوت درجة الحرارة، او تغيير الضغط مع درجة الحرارة مع تثبيت التركيز، وهكذا.

ان الاتزانات الممكنة في النظام ثنائي المكوّنات هي:

1- اتزانات السائل - الغاز.
2- اتزانات الصلب - الغاز.
3- اتزانات السائل - السائل.
4- اتزانات الصلب - السائل.

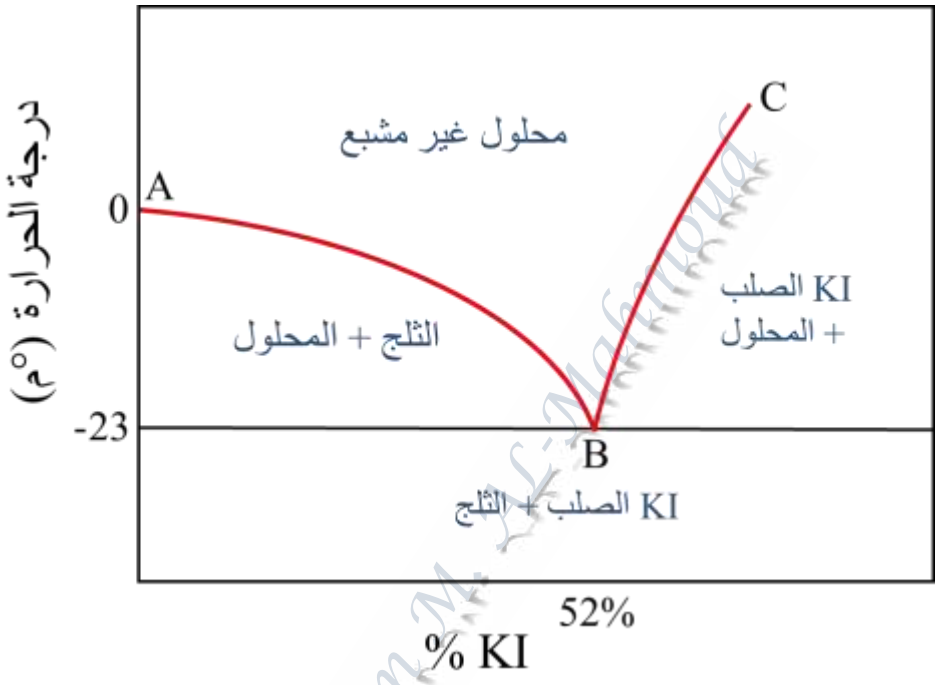
وتدعى الانظمة التي لا تحتوي على طور غازي بالأنظمة المكثّفة (***Condensed systems***)، حيث يجري فيها قياس الاتزان تحت ضغط ثابت وذلك لعدم حساسية النظام تجاه التغيرات البسيطة في الضغط. وهكذا يعدّ الضغط ثابتاً في هذه الانظمة مما يؤدّي الى تقليص درجات الحرية للنظام درجة واحدة، حيث تحسب درجة حرية النظام استنادا الى المعادلة التالية:

$$F = C - P + 1$$

والتي تسمى بقاعدة الطور المختزلة (***Reduced phase rule***).

Dr. Saddam M. AL-Mahmoud

ومن الامثلة المعروفة لنظام ثنائي المكوّنات هو نظام الملح والماء. ان اضافة الملح الى الثلج يسبّب انخفاضاً ملحوضاً بدرجة حرارة النظام، ويمكن تفسير ذلك باستخدام المخطط البياني لاتزان الطور في نظام يوديد البوتاسيوم – الماء الموضّح ادناه:



حيث تمثل النقطة A درجة انجماد الماء النقي (او درجة انصهار الثلج)، وعند اضافة كمية من يوديد البوتاسيوم تنخفض درجة الانجماد للماء الى درجة اوطأ مكوّنةً المنحني AB الذي يعرف بمنحني انجماد الماء (او منحني انصهار الثلج). وعلى امتداد المنحني AB يكون الطورين الثلج والمحلول في حالة اتزان بحيث ينفصل الثلج ومحلول يوديد البوتاسيوم مكونين نظام احادي درجة الحرية.

عند الوصول الى النقطة B (درجة الحرارة 23- °م) يبدأ الملح بالانفصال اضافة الى الثلج، حيث عند هذه النقطة تكون الاطوار الثلاثة (الثلج ويوديد البوتاسيوم والمحلول) في حالة اتزان مكونة نقطة ثلاثية عديمة الحرية. امّا عند اضافة كميات اخرى من يوديد البوتاسيوم ورفع درجة الحرارة يحدث ذوبان للثلج ويتكوّن المنحني BC والذي يمثل منحني الذوبانية احادي درجة الحرية ليوديد البوتاسيوم. وعلى امتداد هذا المنحني يكون يوديد البوتاسيوم الصلب في حالة اتزان مع محلوله.

Dr. Saddam M. AL-Mahmoud

3- النظام ثلاثي المكوّنات: *Three component systems*

تمثّل درجة الحرية للأنظمة ثلاثية المكوّنات بالمعادلة التالية:

$$F = C - P + 2$$

$$F = 3 - P + 2 = 5 - P$$

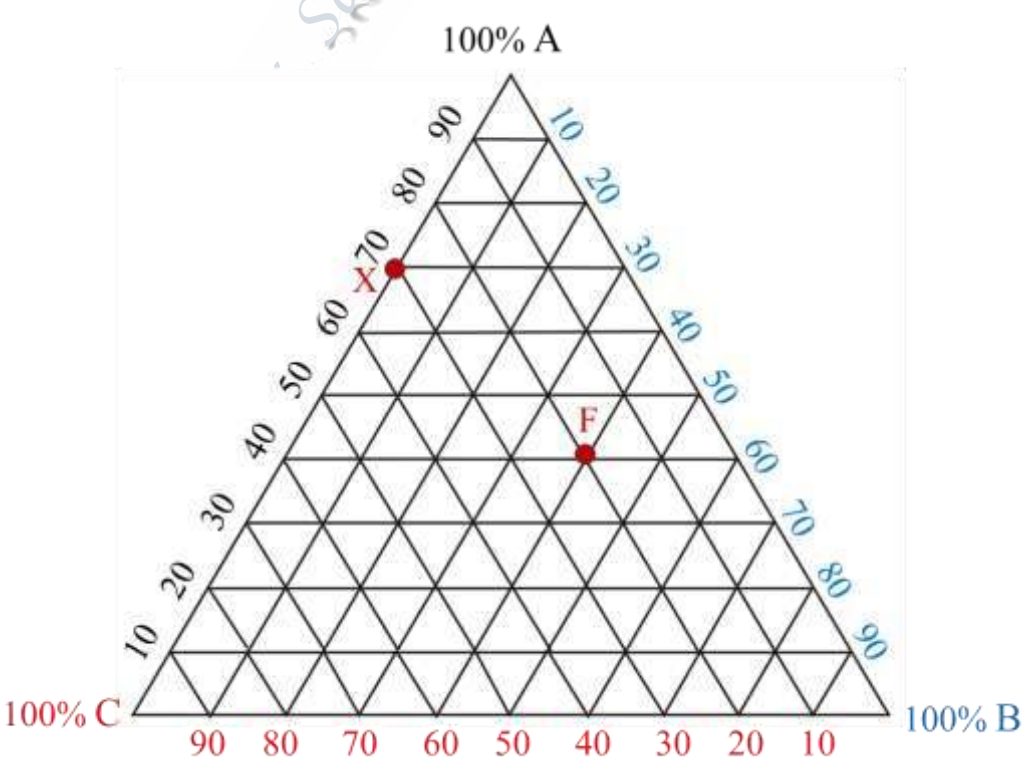
وعليه يمكن ان تظهر الحالات التالية، فاذا كان P = 1 فان F = 4، وإذا كان P = 2 فان F = 3، الى ان نحصل على درجة حرية صفر عندما تكون P = 5.

فمثلاً في النظام ثلاثي المكوّنات والذي يتكوّن من طور واحد فان الحد الاقصى لدرجة الحرية يكون F = 4. ولأجل تعريف هذا النظام بصورة تامة نحتاج الى اربعة متغيرات اي درجة الحرارة والضغط والتركيز لاثنين من المكونات الثلاثة. اي نحتاج الى مخطط رباعي الابعاد من اجل تمثيل هذا النظام وهذا غير ممكن. لذلك يفضل ان يتم دراسة النظام تحت ضغط ودرجة حرارة ثابتين وبذلك تختزل درجات الحرية الى اثنين وهي تراكيز اثنين من المكونات الثلاثة.

وبما ان متغيرات التركيز X_1 و X_2 و X_3 للمكونات الثلاثة تساوي:

$$X_1 + X_2 + X_3 = 1$$

لذلك يمكن تمثيلها على المستوى البياني بواسطة مثلث متساوي الاضلاع وكما في الشكل التالي:



Dr. Saddam M. AL-Mahmoud

حيث تمثّل الزوايا المكوّنات النقية لكل من المكونات الثلاثة (A و B و C)، حيث ان النسبة المئوية للمكون A ترسم باتجاه الخطين AB و AC وهكذا بحيث ان اي خط يرسم موازياً لـ BC يمثّل تركيز المكوّن A. ويمكن الاشارة الى تركيز كل من B و C بنفس الطريقة. وهكذا تشير كل نقطة على اي جانب من المثلث (X مثلاً) الى نظام ثنائي المكوّنات، وتمثّل النسب المختلفة للمكوّنات في النظام ثنائي المكوّنات، بينما تشير اي نقطة داخل المثلث (F مثلاً) الى نظام ثلاثي المكوّنات، ومنها يمكن الحصول على النسب المختلفة للمكوّنات A و B و C في المزيج.

Dr. Saddam M. AL-Mahmoud