1-4-2 Two component systems

في النظام الثنائي التكوين حيث $C = 2$، يمكن كتابة معادلة قاعدة الطور بالشكل التالي:

$$F = 2 - P + 2 = 4 - P$$

بما إنّ أقل عدد من الأطوار هو واحد عليه عند تطبيق معادلة قاعدة الطور يكون عدد درجات الحرية هو 3

$$F = 4 - 1 = 3$$

هنا نلاحظ أنَّ عدد درجات الحرية هو 3 والتي تعني أنَّ لدينا ثلاثة متغيرات وهي الضغط ودرجة الحرارة والتركيز (التركيب) composition ولذلك تتطلب الحاجة إلى أن ترسم هذه العلاقة باستخدام شكل ثلاثي الأبعاد وللتسهيل يتم تثبيت أحد هذه المتغيرات على سبيل المثال الضغط (بالأخص إذا لم يكن لدينا أحد الأطوار و هو الطور الغازي) كون معظم التجارب تتم تحت ضغطٍ ثابت وهو 1 atm أي الضغط الجوي الأعتيادي وبالتالي تتطلب الحاجة الى رسم بياني ببعدين بدلاً من ثلاثة أبعاد.

الشكل التالي يوضح مخطط الإتزانات المختلفة المحتملة للنظام الثنائي التكوين:

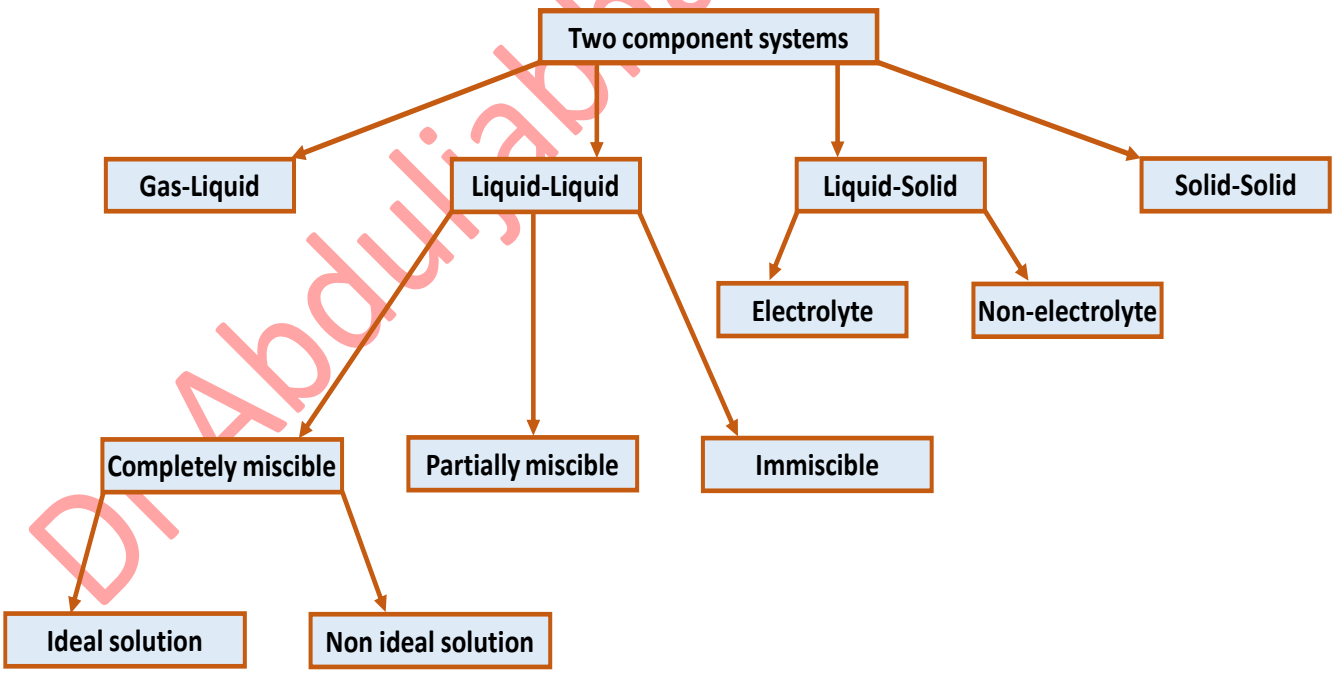

Figure 1-5: Scheme of different phase equilibria for two component systems.

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

1-4-2-1 Solid-Liquied phase diagram (Condensed system)

في هذا النظام لا يوجد طور غازي عليه يطلق عليها بالأنظمة المكثفة وبالنتيجة سوف تقتصر درجات الحرية على درجة الحرارة والتركيز أما بالنسبة للضغط فإنَّ تأثيره يكون قليلاً على الإتزان مقارنةً بالطور الغازي حيث يكون تأثيره واضحاً، وبذلك تختزل معادلة قاعدة الطور ويطلق عليها حينئذٍ بقاعدة الطور المختزلة (Reduced phase rule)

$$\bar{F} = C - P + 1, \textit{Reduced phase rule}$$

والتي يرمز لها بالرمز $\bar{F}$. يمكن تصنيف اتزانات الصلب-السائل ثنائي التكوين الى ثلاثة مجاميع معتمدة على امتزاج اطوار السائل. علاوة على ذلك يمكن تقسيم هذه المجاميع مرة أخرى الى أصناف أصغر اعتماداً على طبيعة الاطوار الصلبة المتبلورة للمحلول، في المجموعة الأولى **فإنَّ المكونين يكونان ممتزجين تماماً مع بعضهما في الحالة السائلة** وتقسم إلى ثلاثة أنواع:

1-4-2-1-A Simple eutectic system

تكوين الأصهرية البسيطة والتي تنتج عند التحويل إلى الحالة الصلبة نحصل فقط على مزيج متألف من مكونات نقية المعروفة بالأصهرية (Eutectic) مثال على هذا النوع من النظام الثنائي المُكون هو نظام البنزين-النفثالين (مكونين) وكما موضح في الشكل (6-1):

المنحنيان AE و BE يمثلان منحني درجات الحرارة التي توجد عندها محاليل مختلفة التراكيب والتي تكون في حالة إتزان مع بنزين صلب نقي ونفثالين صلب نقي على التوالي.

A: تمثل درجة انصهار (انجماد) البنزين النقي أو انصهاره (T = 5 °C)، أما B تمثل درجة انصهار (انجماد) النفثالين النقي (T = 80 °C).

المنحني AE يعرف بمنحني انصهار البنزين بوجود النفثالين، حيث يمثل المحاليل المشبعة بالصلب (البنزين) عند درجات الحرارة ما بين A و E. بصورة مماثلة المنحني BE يعرف بمنحني انجماد النفثالين بوجود البنزين، حيث يمثل المحاليل المشبعة بصلب النفثالين عند درجات الحرارة ما بين B و E. على امتداد هذا المنحني، فإنَّ صلب Neph يكون في حالة اتزان مع المحلول Ben في Neph.

فعند اضافة كميات زائدة من النفثالين إلى البنزين فإنَّ ذلك يؤدي إلى انخفاض درجة انجماد البنزين والعكس صحيح مع النفثالين، أي تقل درجة انصهار النفثالين عند اضافة البنزين إلى النفثالين.

يتقاطع المنحنيان AE و BE عند النقطة E والتي يطلق عليها بالنقطة الأصهرية (**Eutectic point**)،

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

حيث كلا المادتين (الطور الصلب عند هذه النقطة) يكونان في حالة توازن مع الطور السائل انظر الى الشكل (6-1). بما إنَّ هنالك ثلاثة اطوار في حالة إتزان عند هذه النقطة ، فإنَّها تكون غير متغيرة في خاصيتها (**Invariant**)، عليه بتطبيق معادلة قاعدة الطور فإنَّ عدد درجات الحرية تكون كالتالي:

$$F = 2 - 3 + 1 = 0, \text{Reduced phase rule}$$

OR

$$\bar{F} = 3 - 3 = 0, \text{Reduced phase rule}$$

نتيجةً لذلك يجب أن تبقى درجة الحرارة و تركيب المحلول ثابتين طالما تكون الأطوار الثلاثة في حالة اتزان. أما إذا حصل تغيير في أحد هذين المتغيرين فسيختفي أحد هذه الأطوار الثلاثة. و يتضح من الشكل (6-1) أنَّ درجة الحرارة

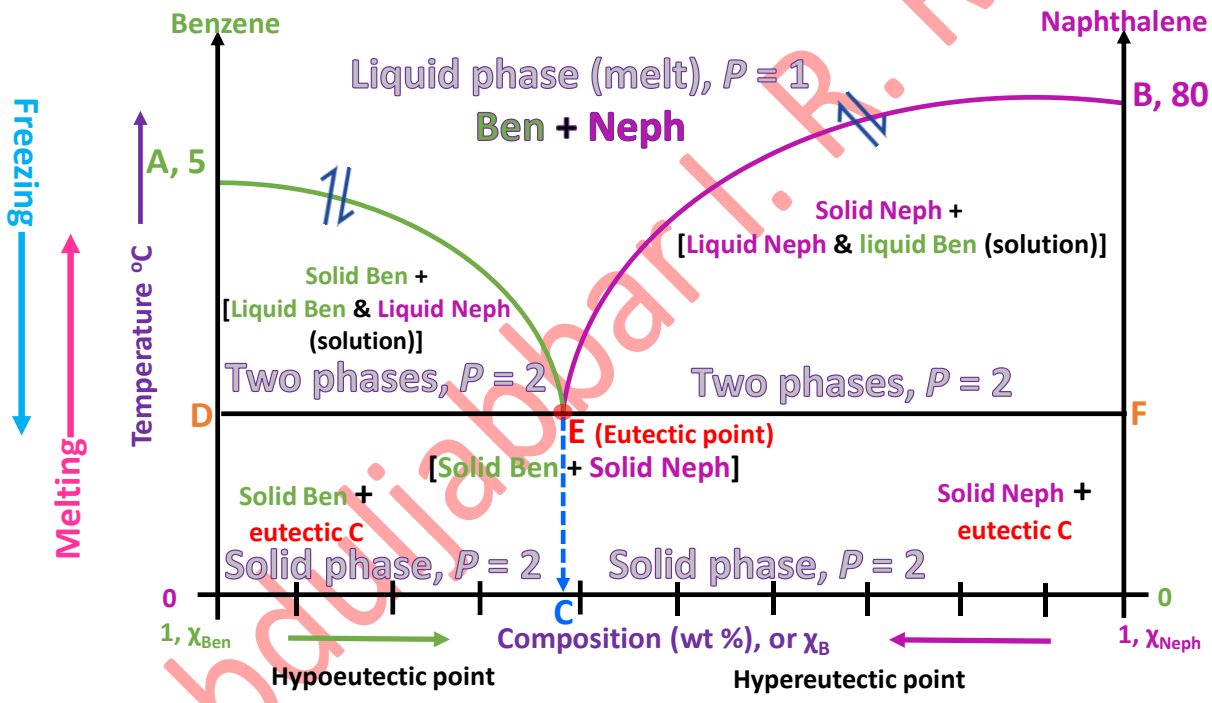

Figure 1-6: Temperature-composition Phase diagram of benzene-naphthalene system (Solid-Liquid).

المقابلة للنقطة E أنها أدنى درجة حرارة يتم الحصول عليها للحصول على المزيج أو التركيب الأصهري، حيث يرمز لها بالحرف D و يطلق عليها بدرجة الحرارة الأصهرية (Eutectic temperature)، والتي تعرف بأنَّها أقل درجة انصهار لا يمكن أن يتواجد فيها أي مزيج سائل. النقطتين D و F تمثل نقطة انجماد البنزين والنفثالين النقيين على التوالي، حيث أنَّ جميع الطور السائل لهما يصبح طوراً صلباً. أما تحت النقطة الأصهرية E فإنَّ النظام قد يتجمد تماماً (الطور الصلب). أما التركيب المقابل للنقطة الأصهرية، يسمى بالتركيب الأصهري (Eutectic composition

Dr. Abduljabbar I. R. Rushdi

) ويرمز له بالرمز C وهي تمثل الكسور المولية أو النسب المؤية لمزيج المكونيين. وكما موضح بالشكل (6-1). بالنسبة للمحور X والذي يمثل تركيب البنزين والنفثالين، ويمكن التعبير عن التركيب أما بصيغة النسبة المئوية (wt%) أو بالكسور المولية (χ) وبما إننا نتابع التغير في التركيب من اليسار الى اليمين، عليه من الشكل (6-1) يمكن متابعة النقصان في تركيب البنزين وبالمقابل الزيادة في تركيب النفثالين، فعلى سبيل المثال عندما يكون نسبة البنزين 80 % أو (χ_{Ben} = 0.8) فإنَّ نسبة النفثالين ستكون 20 % أو (χ_{Neph} = 0.2) وهكذا يتم التناقص في نسبة البنزين والزيادة في نسبة النفثالين لحين الوصول الى نسبة البنزين 0 % أو (χ_{Ben} = 0) مقابل نسبة النفثالين والتي ستكون 100 % أو (χ_{Naph} = 1). ويحصل العكس تماماً عند المتابعة من اليمين الى اليسار.

وبالعودة الى المساحة AED والتي تمثل المنطقة التي يتواجد فيها صلب البنزين بالإضافة الى سائل البنزين الذائب في سائل النفثالين حيث تكون عدد الأطوار فيها مساوي الى 2، بالتالي عند تطبيق قاعدة الطور المختزلة فإنَّ عدد درجات الحرية تكون مساوية الى واحد (Univariant)، [ماذا يعني أنَّ $\bar{F} = 1$ **(Homework 1)**]

ونفس عدد الأطوار بالنسبة الى المساحة BEF حيث يتواجد صلب النفثالين بالإضافة الى سائل النفثالين الذائب في سائل البنزين.

أما بالنسبة لعدد الأطوار في المنطقة أسفل النقطة الأصهرية فهو 2 و بالتالي عدد درجات الحرية يكون مساوي إلى 1 (Univariant). وتقسم هذه المنطقة إلى قسمين:

المنطقة الى يسار النقطة الأصهرية تتركب من صلب البنزين بالإضافة إلى المزيج الأصهري من Ben + Naph، أما على يمين النقطة الأصهرية فتتركب من صلب النفثالين بالإضافة إلى المزيج الأصهري من Ben + Naph، أما الطريقة التي تم التمييز بها بين هذه المكونات في المنطقة أسفل النقطة الأصهرية E (الطور الصلب)، فهو من خلال الفحص المجهري لبلورات المادة الصلبة لكل مكون وللمزيج أيضاً.

الجدول (3-1) يوضح المزيج الأصهري النوع البسيط لعدد من الأنظمة الثنائية المكون:

Table 1-3: Examples of simple eutectic systems

% Component (A)	% Component (B)	Eutectic composition	Melting point °C
Tin (67.0)	Lead (33.0)	Solder	183.0
NaCl (23.0)	H_2O (77.0)	Ice-Salt	– 21.1
Ag (2.6)	Pb (97.4)	Ag-Pb	303.0

Dr. Abduljabbar I. R. Rushdi

1-4-2-1-B Congruent melting point

المكونان هنا يكونان مركب بدرجة انصهار متطابقة (Congruent melting point). التطابق هنا يعني أنَّ المركب يمتلك نفس التركيب في الحالة الصلبة نفسه الذي في الحالة السائلة عندما ينصهر من الصلب الى السائل عند درجة الحرارة الثابتة و لنأخذ الحالة العامة التي فيها المادتان A و B يكونان المركب الصلب الثابت AB الذي يمتلك درجة انهار متطابقة. لنأخذ الحالة العامة التي فيها المادتان A و B تكونان المركب الصلب الثابت AB الذي يمتلك درجة انصهار متطابقة و كما موضح في الشكل (7-1).

الشكل (7-1) يمتلك نقطتان أصهريتان هما C متكونة من من السائل A-AB و النقطة E من السائل AB-B.

النقطة D (النهاية العظمى) تمثل نقطة انصهار المركب AB وتدعى هذه بدرجة الانصهار المطابقة للمركب AB (Congruent melting point) والسبب في هذه التسمية هو أنَّ الطور السائل والصلب للمركب عند هذه النقطة له نفس التركيب، وكما يمكن ملاحظة أنَّه عند درجة الحرارة D فإنَّ النظام الثنائي التركيب يصبح نظاماً أحادي التركيب، وذلك لأنَّ كلاً من طوري الصلب والسائل يحتويان على نفس المركب AB و بذلك فإنَّ هذه النقطة تكون

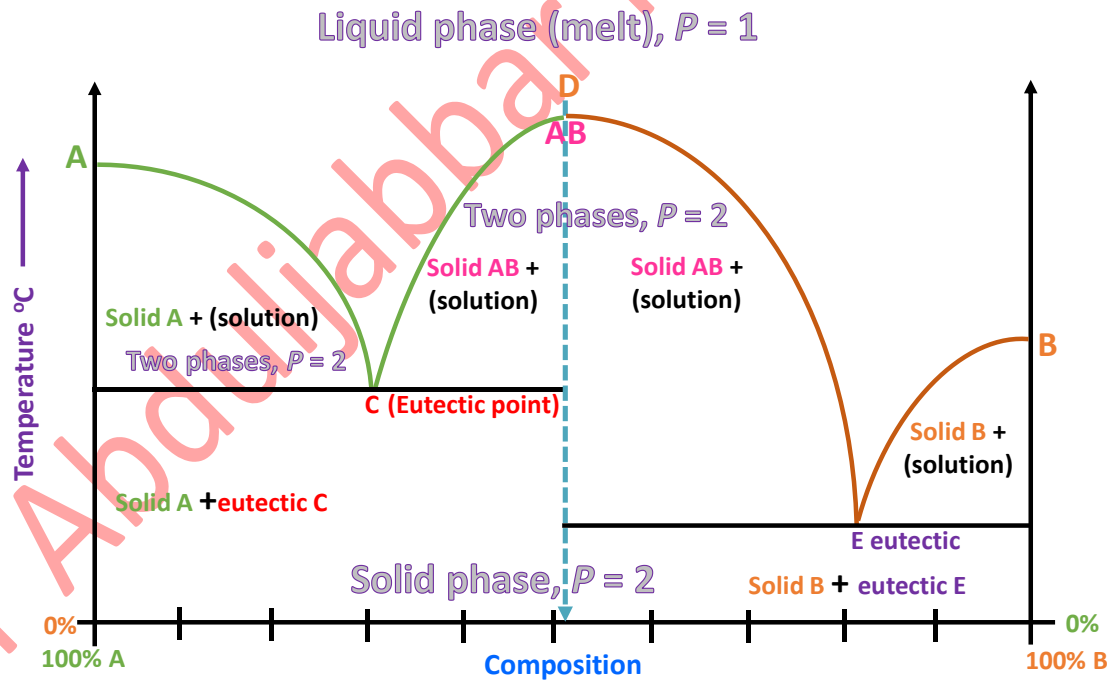

Figure 1-7: Phase diagram for a system in which A reacts with B to produce AB with congruent meting point.

غير متغيرة وهي تمثل نقطة إلتقاء الأطوار وحسب قاعدة الطور المختزلة فإنَّ عدد درجات الحرية تكون كالآتي:

$$\bar{F} = 3 - 3 = 0, \text{Reduced phase rule}$$

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

بناءاً على ذلك فإنَّ النقطة D تمثل درجة حرارة محددة تماماً كدرجات انصهار المركبات النقية A و B، ومن الرسم البياني (7-1) يمكن ملاحظة أنَّ نقطة انصهار المركب تقع فوق درجات انصهار المكونين A و B، ولكن هذه الحالة لا تحدث مع جميع المركبات، حيث أن هذه النقطة في أمثلة أخرى تقع بين أو اسفل درجة انصهار المركبين المفردين، وفي حالاتٍ كهذه عند تبريد المنصهر لأي تركيب يقع بين ما بين تركيبي الاصهرية، فإنَّ الصلب الذي يترسب أولاً هو دائماً المركب.

الجدول (4-1) يبين درجات الانصهار للمركب وللمكونين النقيين.

Table 1-4: Shows the melting point of pure component (A & B), and the congruent meting point of their compound (AB)

Component A	Melting point °C	Component A	M. P. °C	Component AB	M. P. °C
Aluminium	657	Magnesium	650	Al_3Mg_4	463
Calcium	777	Potasium	790	CaCl.KCl	425
Gold	1064	Tin	232	Au-Sn	425
Zinc	420	Magnesium	650	Mg-Zn	590

هنالك حالات معروفة يتكون فيها أكثر من مركب واحد ما بين المادتين. لمثل هذه الحالات يمكن الحصول على النهاية العظمى لكل مركب والرسم البياني لكل مركب يكون مشابهاً للحالة ذو المركب الواحد. ومثل هذه الحالة تضم الأملاح و الماء التي تكون متميئات عديدة. و من الأمثلة الشائعة على هذا لنوع هو نظام كلوريد الحديديك-الماء. ففي هذا النظام، هنالك أربعة مكونات ثابتة (متميئات) بدرجات انصهار متطابقة تمت ملاحظتها وهي كما يلي: **$Fe_2Cl_6.12H_2O$ ،$Fe_2Cl_6.7H_2O$ ،$Fe_2Cl_6.5H_2O$ و $Fe_2Cl_6.4H_2O$.**

1-4-2-1-C Incongruent melting point

المكونان يكونان المركب بدرجة انصهار غير متطابقة (Incongruent melting poin). في مثل هذه الأنظمة تكون المكونات المتكونة كنتيجة ربط المركبين غير ثابتة حتى درجة الانصهار. بالتسخين تتفكك هذه المركبات بصورة تامة عند درجة حرارة تحت درجة الانصهار وينتج عنها طور صلب جديد والمحلول من الصلب بتركيب يختلف عن تلك الأطوار الصلبة.

ويطلق على هذا النوع من المركبات بأنها تمتلك درجة انصهار غير متطابقة، وإنَّ درجة الحرارة التي يحدث عندها

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

التفكك تعرف بدرجة حرارة الانتقال. ومن الأمثلة على هذا النوع من الأنظمة، هو نظامāBenzene-Picric و CaF_2-$CaCl_2$ و $Na_2SO_4.10H_2O$ و $NaCl.2H_2O$.

1-4-2-2 Solid-solid phase diagram

إنَّ ما تم دراسته من تفصيلٍ لمخطط الطور في نظام الصلب-سائل يمكن أن ينطبق نفسه في نظام الصلب-الصلب وللتعرف على نظام الصلب-الصلب بشكل أكثر يمكن أخذ مثال على هذا النظام وهو دراسة نظام الرصاص-الفضة. الشكل (1-8) يوضح مخطط الطور لنظام الرصاص-الفضة وهو مثال لنظام الصلب-الصلب، حيث تمثل النقطة A درجة انصهار (انجماد) المكون النقي وهو الرصاص، أما B فتمثل درجة انصهار (انجماد) الفضة.

عند إضافة الفضة الى الرصاص فإنَّ درجة انجماد الرصاص تنخفض على طول المنحني AE مع زيادة كمية الفضة المضافة الى حد الوصول الى أقل درجة انصهار عند النقطة Q، حيث عندها فإنَّ درجة الحرارة الأصهرية تبلغ 303 °C وبمزيج أصهري متكون من (2.6 % Ag & 97.4 % Pb). وكذلك عند إضافة الرصاص الى الفضة فإنَّ درجة انصهار الفضة تنخفض على طول المنحني BE. المحنيان AE و BE يكونان في حالة توازن مع الطور السائل الذي يشغل المساحة AEB والذي ينتج من انصهار المكونين النقيين عند درجات الحرارة العالية.

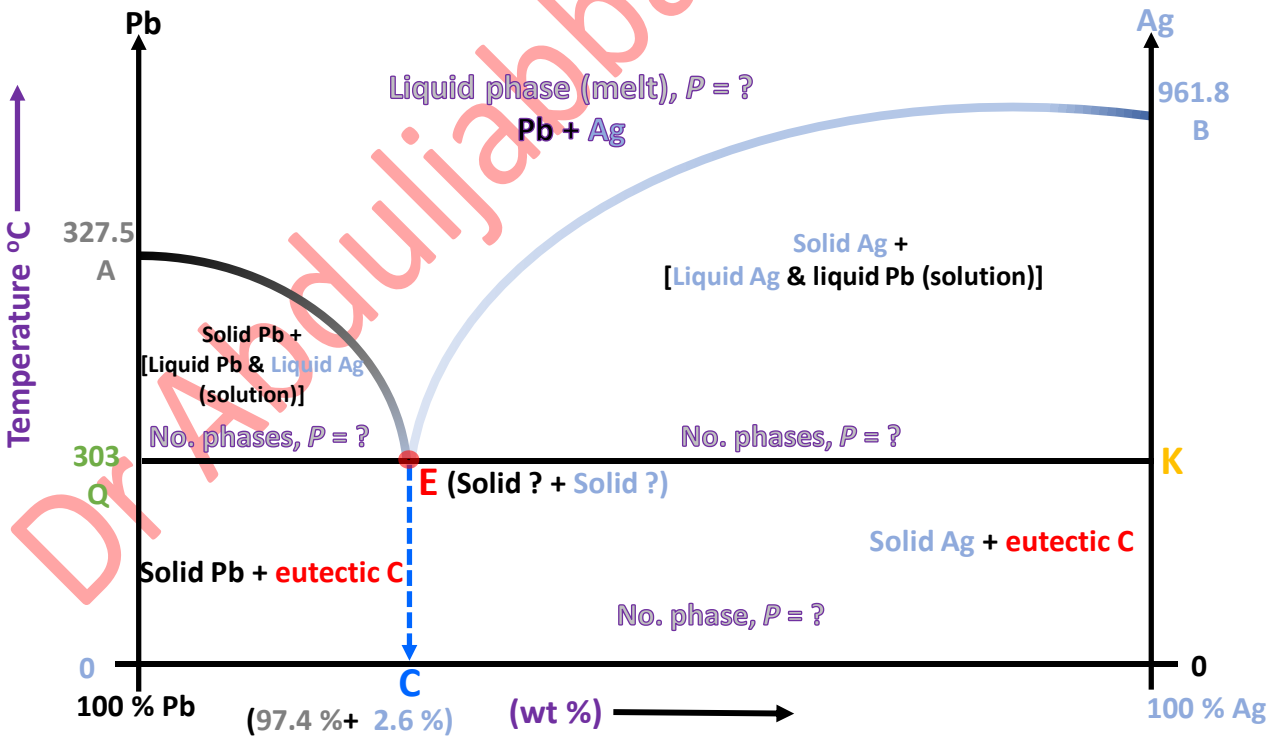

Figure 1-8: Phase diagram of Pb-Ag system.

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

يستخدم مخطط الطور أعلاه في تنقية الفضة من الرصاص حيث تدعى الطريقة هنا بطرقة باتنسون، وذلك لان الرصاص يحتوي طبيعياً على نسبة % 0.1 من الفضة.

1-4-2-3 Liquid-liquid phase diagram

مخطط الطور الخاص بالنظام السائل-السائل هو مشابه جداً لنفس مخطط الطور لنظام الصلب-سائل وكذلك لنظام الصلب-صلب.

السؤال هنا لماذا نحتاج الى مخطط الطور ؟

نحتاج مخطط الطور وذلك للأسباب التالية:

1- يعطينا معلومات عن تواجد الطور ضمن درجة الحرارة المحددة.
2- التركيب الكيميائي لكل طور.
3- ما هو الوزن الجزئي لكل طور مشترك حيث أنها قد تحتوي على أكثر من طور.

1-5 Clapeyron equation

عند وجود طورين في حالة توازن بدرجة حرارة وضغط معينين يعودان لمادة واحدة، فإنَّ الجهد الكيميائي لأحد الطورين مساوياً الى الجهد الكيميائي للطور الآخر. وعند حصول تغير طفيف بدرجة الحرارة والضغط، فإنَّ كلاً من الطورين سوف يعودان إلى حالة التوازن، ونتيجةً لذلك فإنَّ الجهد الكيميائي لكلا الطورين سوف يتغير و لكن يبقى متساوياً، مثال ذلك التوازن بين الطور α و β.

$$d\mu\alpha = d\mu\beta \qquad (1\text{-}7)$$

حيث إنَّ α و β تمثل الطورين للمادة الواحدة وكما موضح بالشكل (1-9).

وبما إنَّ الجهد الكيميائي للطورين متساوي، فإنَّ الطاقة الحرة المولارية (G_m) لكلا الطورين أيضاً يكون متساوياً، لذا عندما يكون لدينا طوران لمادة واحدة في حالة توازن فإنَّ

$$G_m\alpha = G_m\beta \qquad (1\text{-}8)$$

من تعريف الطاقة الحرة فإنَّ

$$dG_\beta = dpV_\beta - S_\beta dT \qquad (1\text{-}9)$$

المعادلة أعلاه تمثل التغير بالطاقة الحرة من خلال التغير بدرجة الحرارة و الضغط للطور α.

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

$$dG_\alpha = dpV_\alpha - S_\alpha dT \quad (1\text{-}10)$$

عليه عند التوازن يكون الجهد الكيميائي للطور مساوياً للطاقة الحرة أي

$$\mu = G \quad (1\text{-}11)$$

وكذلك عند التوازن فإنَّ

$$dG = 0 \quad (1\text{-}12)$$

$$dpV_\alpha - S_\alpha dT = dpV_\beta - S_\beta dT \quad (1\text{-}13)$$

الرمز S يمثل الأنتروبي و V يمثل الحجم و p يمثل الضغط، وبإعادة ترتيب المعادلة تصبح بالشكل:

$$(S_\beta - S_\alpha)dT = (V_\beta - V_\alpha)dp \quad (1\text{-}14)$$

$$\Delta S_m dT = \Delta V_m dp \quad (1\text{-}15)$$

وبإعادة ترتيب المعادلة (1-13) يتم الحصول على معادلة كلابيرون:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{trs} S_m}{\Delta_{trs} V_m} \quad (1\text{-}16)$$

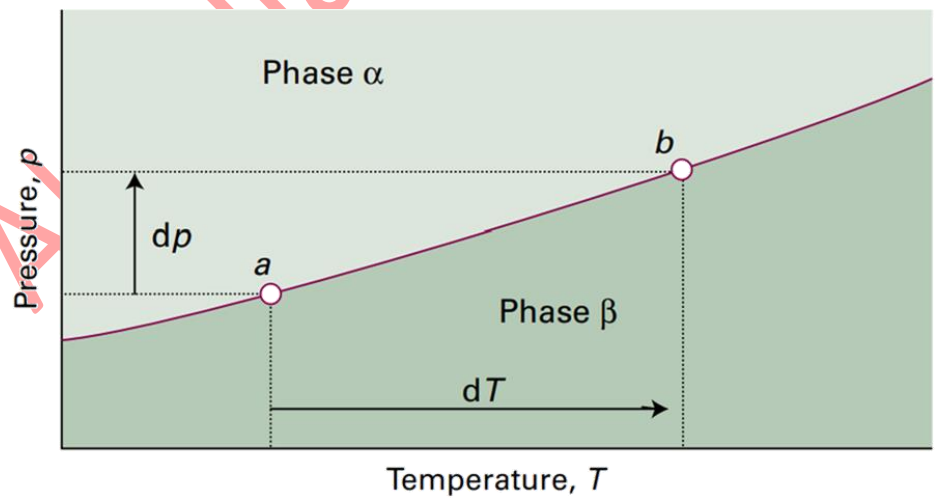

Figure 1-9: Effects of pressure and temperature on the equilibrium between two phases.

Dr Abduljabbar I.R. Rushdi

Example: **For water at 0 °C, the standard volume of transition of ice to liquid is −1.6 $cm^3\ mol^{-1}$, and the corresponding standard entropy of transition is +22 $J\ K^{-1}\ mol^{-1}$. Calculate the slope of the solid–liquid phase boundary at that temperature?**

Solution: $\Delta_{trs}V = -1.6\ cm^3\ mol^{-1}$ and $\Delta_{trs}S = +22\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{trs}S_m}{\Delta_{trs}V_m}$$

وعند قلب المعادلة (أي تغيير البسط الى مقام والعكس صحيح) نحصل على التالي:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{-1.6\ x\ 10^{-6}\ m^3 \cancel{mol^{-1}}}{22\ J\ K^{-1} \cancel{mol^{-1}}}$$

$$\frac{dT}{dp} = -7.3\ \frac{K}{J\ m^{-3}} = -0.073\ x\ 10^{-8}\ K\ Pa^{-1}$$

$$bar = 10^5 Pa$$

$$\frac{dT}{dp} = -7.3\ x\ 10^{\cancel{-8}}\ K\ \cancel{10^5}\ bar^{-1}$$

$$\frac{dT}{dp} = -7.3\ x\ 10^{-3}\ K\ bar^{-1} = -7.3\ mK\ bar^{-1}$$

ملاحظة: النتيجة أعلاه تبين أنَّ الزيادة في الضغط بمقدار 100 bar يؤدي إلى انخفاض درجة انجماد الماء بمقدار 0.73 K.

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi