

يستخدم مخطط الطور أعلاه في تنقية الفضة من الرصاص حيث تدعى الطريقة هنا بطريقة 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 The location of phase boundaries (Clapeyron equation)

1-5-A The slopes of phase boundaries

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 .

$$d\mu\alpha = d\mu\beta \quad (1-7)$$

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

$$G_m\alpha = G_m\beta \quad (1-8)$$

من تعريف الطاقة الحرة فإنَّ

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

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

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

عليه عند التوازن يكون الجهد الكيميائي للطور مساوياً للطاقة الحرة أي

$$\mu = G \quad (1-11)$$

وكذلك عند التوازن فإن

$$dG = 0 \quad (1-12)$$

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

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

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

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

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

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

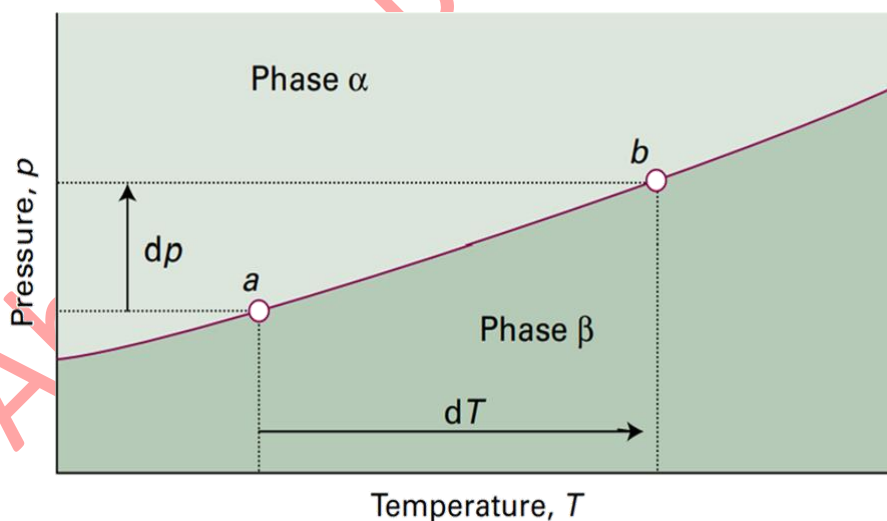


Figure 1-9: Effects of pressure and temperature on the equilibrium between two phases.

تنص هذه المعادلة على أنّ الطاقة الحرة لطورين متوازنين يعودان لمادة نقية تكون متساوية عند درجة الحرارة و ضغط محددتين. فعند تغيير درجة الحرارة أو الضغط، فإنّ أحد هذين الطورين سوف يختفي مع أهمية الاحتفاظ بالتوازن.

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

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

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

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

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

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

$$\text{bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

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

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

$$\frac{dT}{dp} = - \frac{0.73 \text{ K}}{100 \text{ bar}}$$

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

1-5-B The solid-liquid boundary

حسب القانون الثاني للثرموديناميك، فإنَّ التغير بشكل الطاقة الى شكل آخر يؤدي إلى تغير عشوائية النظام (الإنتروبي) وحسب المعادلة التالية:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}, \text{ Second law of thermodynamic} \quad (1-17)$$

بالتعويض عن ΔS من المعادلة (1-17) بالمعادلة (1-16) وتصبح معادلة كلايرون بالشكل التالي:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{trs}H}{T_{trs}\Delta_{trs}V}, \text{ for transition process} \quad (1-18)$$

عندما تكون لدينا عملية انصهار فإنَّ معادلة كلايرون تكون بالشكل التالي:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{fus}H}{T_f\Delta_{fus}V}, \text{ for fusion process} \quad (1-19)$$

تستخدم المعادلة (1-19) في حالة حصول عملية الانصهار (Fusion) عند حد التوازن (منحني الطور) الحاصل بين الطورين المتوازنين الصلب والسائل. تمثل $\Delta_{fus}V$ التغير بالحجم المولاري بسبب عملية الانصهار وتساوي $\Delta_{fus}V = V_m(l) - V_m(s)$ ، حيث $V_m(l)$ و $V_m(s)$ تمثل الحجم المولاري للطور السائل والصلب على التوالي، وتمثل T_f **درجة حرارة الانصهار**. هنا تكون قيمة التغير بالانثالي المولاري موجبة وكذلك التغير بالحجم المولاري يكون بشكل عام موجب وصغير. أما المنحني dp/dT يرتفع بشكل سريع وتكون قيمته موجبة. حيث إنَّ الزيادة بالضغط يؤدي إلى الزيادة بدرجة الانصهار وهذا ما يحصل مع جميع المواد باستثناء الماء وكما في الشكل (1-10).

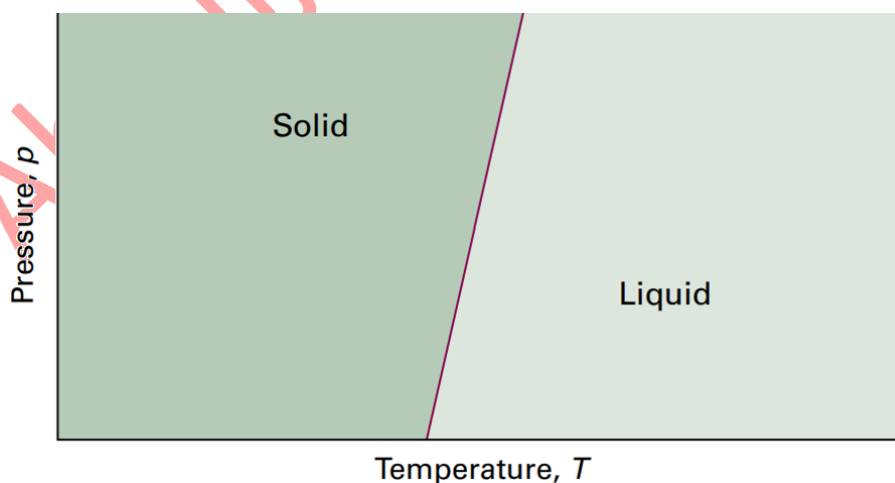


Figure 1-10: A typical solid-liquid boundary slopes steeply upwards.

1-5-C The liquid-vapour boundary

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T_b \Delta_{vap}V}, \text{ for vaporization process} \quad (1-20)$$

أما المعادلة (1-20) فتستخدم في حالة حصول عملية التبخر (Vaporization) عند حد التوازن (منحني الطور) الحاصل بين الطورين المتوازنين السائل والغازي. أما $\Delta_{vap}V$ تمثل التغير بالحجم المولاري بسبب عملية التبخر، وتساوي $\Delta_{vap}V = V_m(g) - V_m(l) \approx V_m(g)$ ، حيث $V_m(l)$ و $V_m(g)$ ، تمثل الحجم المولاري للطور السائل والغازي على التوالي، وتمثل T_b **درجة الغليان (حرارة التبخر)**.

أما هنا تكون قيمة التغير بالانثالبي المولاري موجبة وكذلك التغير بالحجم المولاري يكون بشكل عام موجب وكبير. أما المنحني dp/dT فتكون قيمته موجبة ولكن أقل من منحني نظام التوازن بين الصلب-السائل، وبما إنَّ قيمة dp/dT كبيرة فإنَّ درجة الغليان تكون أكثر استجابة للضغط من درجة الانجماد. وكما موضح في الشكل (1-11).

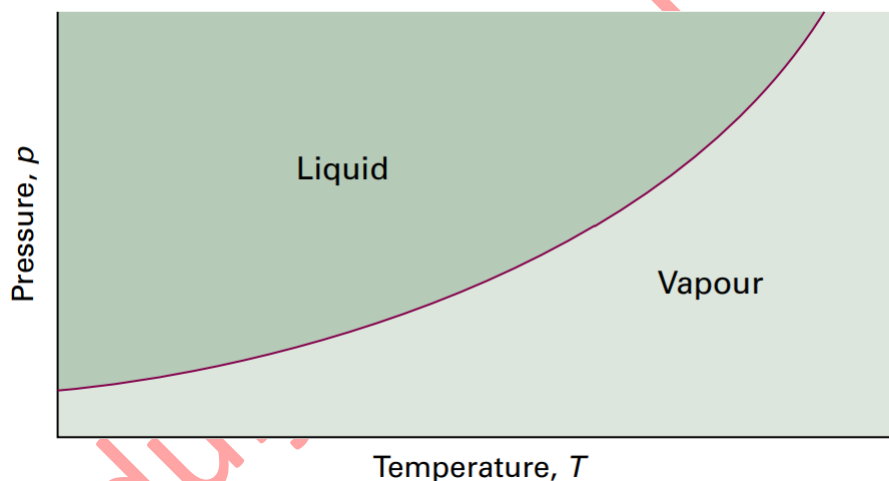


Figure 1-11: A typical liquid-vapour boundary.

1-5-D The solid-vapour boundary

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{sub}H}{T_s \Delta_{sub}V}, \text{ for sublimation process} \quad (1-21)$$

المعادلة (1-21) تستخدم في حالة حصول عملية التسامي (Sublimation) عند حد التوازن (منحني الطور) الحاصل بين الطورين المتوازنين الصلب والغازي. وتمثل $\Delta_{sub}V$ التغير بالحجم المولاري بسبب عملية التسامي وتساوي $\Delta_{sub}V = V_m(g) - V_m(s) \approx V_m(g)$ ، حيث $V_m(s)$ و $V_m(g)$ ، تمثل الحجم المولاري للطور الغازي والصلب

على التوالي، وتمثل T_s درجة حرارة التسامي. إنَّ الفرق بين هذا المنحني ومنحني توازن الطورين السائل-الغاز هو أنَّ الانثالي للتسامي يكون أكبر من إنثالي التبخر وعند نفس درجة الحرارة وحسب المعادلة التالية:

$$\Delta_{sub}H = \Delta_{fus}H + \Delta_{vap}H \quad (1-22)$$

ستنتج من المعادلة (1-21) وعند نفس درجة الحرارة فإنَّ الزيادة في منحني التسامي هي أكبر من منحني التبخر، حيث يلتقي هذين المنحنيين عند النقطة الثلاثية (Triple point) وكما موضح في الشكل (1-12).

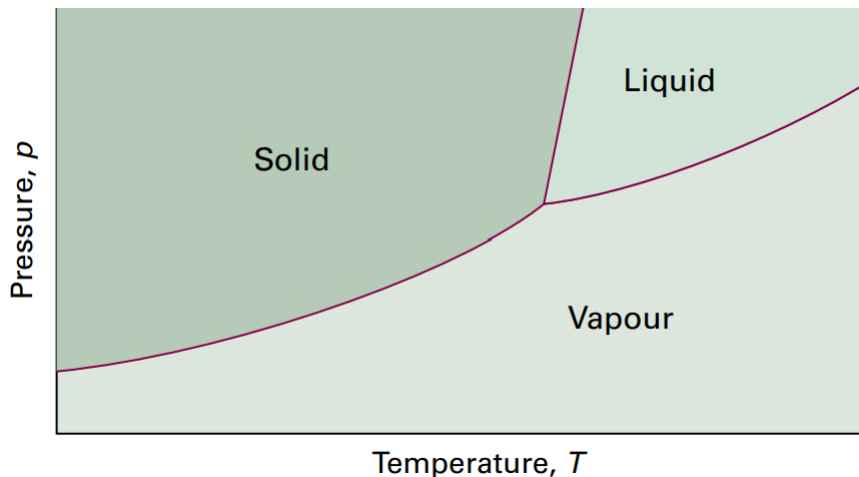


Figure 1-12: A typical solid-vapour boundary.

مثال على ما ذكر أعلاه هو إنثالي الانصهار للثلج عند النقطة الثلاثية للماء (6.1 mbar, 273 K) والذي يختلف بشكل طفيف بالمقارنة مع إنثالي الانصهار القياسي الخاص بالثلج عند نقطة إنجماد الماء الذي قيمته (6.008 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). عليه عند نفس الدرجة الحرارية أعلاه، فإنَّ قيمة إنثالي الانصهار هو $51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ وهو أكبر من قيمة إنثالي التبخر والذي هو $45 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Example 1: What is the expected boiling point of water at 98.7 kPa (approximately 740 torr, a typical barometric pressure at 275 m altitude)? The heat of vaporization is 2258 J g^{-1} , the molar volume of liquid water is $18.87 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, and the molar volume of steam is $30.199 \text{ dm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$, all values referring to 373.15 K and 101.325 kPa (1 atm).

Solution: $\Delta_{vap}H = 2258 \text{ J g}^{-1}$, $V_m(l) = 18.87 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $V_m(g) = 30.199 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $T = 373.15 \text{ K}$ and $p = 101.325 \text{ kPa}$ (1 atm).

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T_b[V_m(v) - V_m(l)]} \quad (1-20)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{2258 \text{ (J g}^{-1}\text{)} \times 18 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}}{373.15 \text{ K} [30.199 \text{ (dm}^3\text{mol}^{-1}\text{)} - 0.019 \text{ (dm}^3\text{mol}^{-1}\text{)}]}$$

$$\frac{dp}{dT} = 3.611 \text{ J K}^{-1} \text{ dm}^{-3} = 3.611 \times 10^3 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{dp}{dT} = 3.611 \times 10^3 \text{ K}^{-1} \text{ Pa}$$

$$\frac{dT}{dp} = 2.77 \times 10^{-4} \text{ K Pa}^{-1}$$

For a decrease of $101.325 \text{ kPa} - 98.7 \text{ kPa} = 2.625 \text{ kPa}$, there is a decrease in temperature of $2.77 \times 10^{-4} \text{ K Pa}^{-1} \times 2625 \text{ Pa} = 0.73 \text{ K}$.

Therefore, the new boiling point is $373.15 \text{ K} - 0.73 \text{ K} = 372.42 \text{ K}$.

Example 2: What is the rate of change per pascal in the boiling point of water at a 100°C in atmospheric pressure? The enthalpy of vaporization is $40.69 \text{ kJ mol}^{-1}$, the molar volume of liquid water is $0.019 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$, and the molar volume of steam is $30.199 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mole}^{-1}$. All values are given at 100°C , and 1.01325 bar .

Solution: $\Delta_{vap}H = 40.69 \text{ kJ mol}^{-1}$, $V_m(l) = 0.019 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$, $V_m(g) = 30.199 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$, $T = 373.15 \text{ K}$.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T_b[V_m(v) - V_m(l)]}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{40.69 \times 10^3 \text{ (J mol}^{-1}\text{)}}{373.15 \text{ K} [30.199 \times 10^{-3} \text{ (m}^3\text{ mol}^{-1}\text{)} - 0.019 \times 10^{-3} \text{ (m}^3\text{ mol}^{-1}\text{)}]}$$

$$\frac{dp}{dT} = 3613 \text{ K}^{-1}\text{Pa}$$

$$\frac{dT}{dp} = \frac{1}{3613 \text{ K}^{-1}\text{Pa}} = 2.76 \times 10^{-4} \text{ K Pa}^{-1}$$

1-6 Clausius-Clapeyron equation

بالرجوع الى معادلة كلايرون وعلى سبيل المثال المعادلة (1-20) التالية:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T_b \Delta_{vap}V}, \text{ for vaporization process} \quad (1-20)$$

$$\Delta_{vap}V = V_m(g) - V_m(l), \text{ because of } V_m(g) \gg V_m(l) \approx V_m(g)$$

$$= \frac{RT}{p}$$

يهمل حجم السائل هنا لكونه أصغر بكثير من حجم البخار، وبتعويض عن قيمة $V_m(g)$ بما يساويها في معادلة كلايرون نحصل على المعادلة التالية:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T_b V_{vap}} \quad (1-23)$$

إذا اعتبرنا أنّ البخار هنا يسلك سلوك الغاز المثالي بالتالي فإنّ:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T_b \left(\frac{RT}{p}\right)} \quad (1-24)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H p}{T_b RT}, \text{ Clausius – Clapeyron equation} \quad (1-25)$$

تستخدم المعادلة أعلاه عندما يكون لدينا توازن بين الطورين السائل-الغاز وكذلك التوازن بين الطورين الصلب-الغاز، وتستخدم كذلك لمعرفة كيف إنَّ الضغط البخاري يتغير بتغير درجة الحرارة، وكذلك كيف إنَّ درجة الغليان تتغير بتغير الضغط. على سبيل المثال إذا فرضنا أنَّ المحتوى الحراري غير معتمد على التغير بدرجة الحرارة والضغط عليه يمكن أن نستخدم المعادلة التالية:

$$\int_{p_i}^{p_f} \frac{dp}{p} = \frac{\Delta_{vap}H}{R} \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T^2} \quad (1-26)$$

وعند أخذ التكامل للمعادلة (1-26) نحصل على المعادلة التالية:

$$\ln \frac{p_f}{p_i} = - \frac{\Delta_{vap}H}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i} \right) \quad (1-27)$$

تستخدم المعادلة (1-27) لتقدير الضغط البخاري للسائل لأي درجة حرارية بعد معرفة درجة الغليان الطبيعية لذلك السائل وهي درجة الحرارة التي يكون فيها قيمة الضغط مساوية الى 1 atm أو 101.325 kPa، فعلى سبيل المثال درجة الغليان الطبيعية للبنزين هي 80 °C أو 353 K وقيمة المحتوى الحراري $\Delta_{vap}H = 30.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، عليه لمعرفة الضغط البخاري عند درجة حرارة 20 °C أو 293 K نطبق المعادلة (1-27)

$$\ln \frac{p_f}{p_i} = - \frac{\Delta_{vap}H}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i} \right) \quad (1-27)$$

$$\ln \frac{p_f}{101.325 \text{ kPa}} = - \frac{3.08 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{293 \text{ K}} - \frac{1}{353 \text{ K}} \right)$$

$$p_f = 12 \text{ kPa}$$

عملياً تم الحصول على قيمة الضغط البخاري للبنزين والذي هو مساوي الى 10 kPa، عليه وكما ذكر في أعلاه فإنَّ معادلة كلاوسيوس-كلايرون تستخدم لتقدير الضغط البخاري للسائل عند درجة الحرارة المطلوبة.

Homework: Water has $\Delta_{\text{vap}}H = 41 \text{ kJ mol}^{-1}$ vapour pressure at 373 K is 101.325 kPa.

What is the vapour pressure at 298 K?

Solution: $\Delta_{\text{vap}}H = 41 \text{ kJ mol}^{-1}$, $T_i = 373.15 \text{ K}$, $T_2 = 298.15 \text{ K}$, $p_i = 101.325 \text{ kPa}$ and $p_f = ?$

ولغرض رسم معادلة كلاوسيويس-كلايرون يمكن أن نفترض أن المعادلة هي خطية ومن الدرجة الأولى وكما موضح بالمعادلة (1-28) والشكل (1-13):

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT} + C \quad (1-28)$$

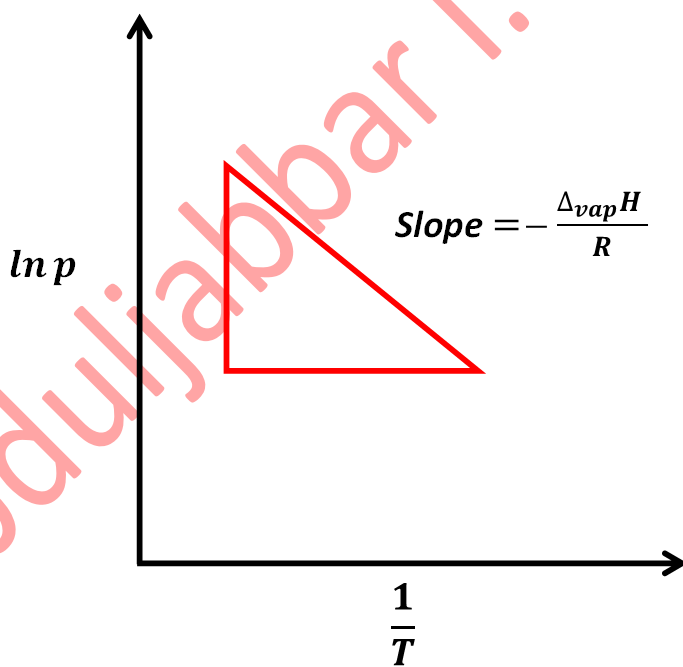


Figure 1-13: Clausius-Clapeyron equation which represents the relation between the pressure and temperature.