

## 1-4 Phase Equilibria

من المهم في هذا الفصل معرفة المصطلحات التالية وهي: الطور، المكون ودرجات الحرية.

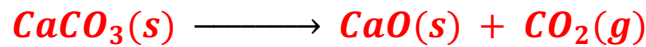
### 1-1 Phase

**الطور** هو شكل من المادة والذي يكون منتظم من ناحية التركيب الكيميائي والحالة الفيزيائية، وهو أيضاً جزء من النظام متميز فيزيائياً ومتجانس ومفصول عن الأجزاء الأخرى في النظام بواسطة سطوح واضحة، مثال ذلك الماء في الأطوار الثلاثة [الثلج (الصلب) و الماء (السائل) و بخار الماء (الغاز)] وفي نفس الوقت قد يمتلك الطور نفسه عدد من الأطوار ومثال ذلك الفسفور في الطور الصلب يمتلك نوعين من الأطوار مثل الفسفور الأبيض والأسود. يرمز للطور بالرمز  $P$ ، وهو مختصر من كلمة Phase فعندما يكون لدينا طور واحد فقط نقول أن  $P = 1$  وإن كان لدينا طورين فإن  $P = 2$  الخ.

من الأمثلة على معرفة عدد الأطوار والتي قد يُشكل على الطالب أنها تمثل عدة أطوار هو الغاز، فالغاز لوحده أو ممزوجاً مع مجموعة من الغازات يمثل طوراً واحداً فقط وهو الطور الغازي أي  $P = 1$  لأنه ليس من السهل التمييز بين هذه الغازات الممزوجة فلا يوجد ما يميزها عن بعضها. مثال آخر هو مزج سائلين مع بعضهما يعطي طوراً واحداً وهو الطور السائل وبالتالي فإن  $P = 1$ . مثال ذلك مزج محلول كلوريد الصوديوم مع الماء يعطي طوراً واحداً فقط.

في المقابل عند مزج قطع الثلج مع الماء فإن عدد الأطوار هنا يكون  $P = 2$  والسبب هو أنه يمكن التمييز بين الماء والثلج لوجود حدود فاصلة بينهما.

مثال آخر، النظام الذي فيه تخضع كربونات الكالسيوم (الطور الصلب) إلى التفكك الحراري إلى أول أكسيد الكربون (الطور الصلب) وثاني أكسيد الكربون (الطور الغازي) وكما موضح في التفاعل التالي:



فهنا نلاحظ أن لدينا طورين صلبين (مختلفين في التركيب الكيميائي) و طور غازي عليه يكون عدد الأطوار (ثلاثة) أي إن  $P = 3$ .

في بعض الأحيان تكمن المشكلة في معرفة عدد الأطوار ولنفس الطور الواحد مثال ذلك إن كان لدينا معدنين غير ممتزجين فإن عدد الأطوار هو إثنان أي  $P = 2$  أما إذا كانا ممتزجين فإن عدد الأطوار يساوي واحد أي  $P = 1$ .

مثال آخر، إن كان لدينا سائلين ممتزجين بحيث لا يمكن التمييز بينهما فإنّ عدد الأطوار يكون واحد أي  $P = 1$ ، أما إن كانا غير ممتزجين فإنّ عدد الأطوار هو إثنان أي  $P = 2$ .

## 1-2 Component

**المكون** يمثل الأصناف الكيميائية المستقلة مثل المركبات أو العناصر والتي من خلالها يمكن معرفة تركيب النظام ويرمز له بالرمز  $C$  مثال ذلك الماء يمثل مكون واحد لكن محلول كلوريد الصوديوم يحتوي على مكونين هما الماء وكلوريد الصوديوم.

الجدول (1-1) التالي يوضح الفرق بين عدد الأطوار و عدد الأ المكونات.

Table 1-1: Difference between the phases and components of the system.

System	Components (C)	Phases (P)
Water	H <sub>2</sub> O	Liquid
Water + Ice	H <sub>2</sub> O	Liquid + Solid
Brine	NaCl + H <sub>2</sub> O	Liquid solution
Ni-Cu	Cu + Ni	Solid

## 1-3 The phase rule

تعرف بأنها علاقة عامة تربط بين المتغيرات (الضغط، درجة الحرارة والتركيز)، والمكونات  $C$  والأطوار  $P$  عند التوازن لمكونات أي نظام.

### 1-3-1 Number of Degrees of freedom (variance)

**عدد درجات الحرية أو التباين** يرمز لها بالرمز  $F$  وتمثل عدد العوامل المتغيرة مثل درجة الحرارة والضغط والتركيز (المتغيرات المركزة) والتي يجب أن تعين لكي يُعرف النظام بشكل تام. وتعرّف بأنها عدد المتغيرات المركزة التي تتغير بشكل مستقل من دون التأثير على عدد الأطوار والتي تكون في حالة التوازن. ورياضياً " نستطيع كتابته كالتالي:

$$F = C - P + 2$$

الرقم 2 يمثل عدد المتغيرات الأساسية وهنا تمثل درجة الحرارة والضغط.

والآن يمكن أن نفهم قاعدة الطور وذلك من خلال الإفتراضات التالية:

- 1- لنفترض أن لدينا مكون واحد أي ( $C = 1$ ) وأن لدينا طور واحد أي ( $P = 1$ )، في هذه الحالة فإن عدد درجات الحرية هي  $F = 2$  وهذا يعني أن كلاً من درجة الحرارة والضغط سوف يتغيران بشكل مستقل.

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

- 2- أما إذا افترضنا أن لدينا مكون واحد ( $C = 1$ ) وأن لدينا طوران في حالة توازن أي ( $P = 2$ )، في هذه الحالة فإن عدد درجات الحرية هي  $F = 1$  وهذا يعني إما درجة الحرارة أو الضغط سوف يتغير بشكل مستقل.

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

- 3- ثم إذا افترضنا أن لدينا مكون واحد ( $C = 1$ ) وأن لدينا ثلاثة أطوار ( $P = 3$ ) في حالة توازن متبادل أو مشترك، في هذه الحالة فإن عدد درجات الحرية هي  $F = 0$  وهذا يعني لا توجد حرية في تغيير درجة الحرارة أو الضغط بشكل مستقل.

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

- 4- وأخيراً إذا افترضنا أن لدينا مكون واحد ( $C = 1$ ) وأن لدينا أربعة أطوار ( $P = 4$ )، في هذه الحالة من المستحيل أن تكون الأطوار الأربعة في حالة توازن متبادل أو مشترك للمكون الواحد ولذلك هذه الحالة تعتبر ممنوعة أو مستحيلة أي  $F = \text{forbidden}$  وكما موضح في الشكل (1-1).

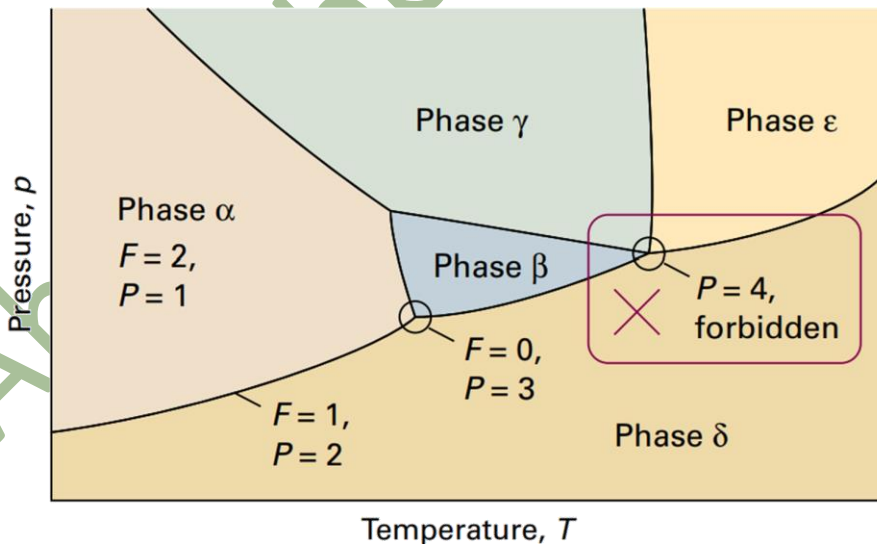


Figure 1-1: The typical regions of a one-component phase diagram. The lines represent conditions under which the two adjoining phases are in equilibrium. A point represents the unique set of conditions under which four phases coexist in equilibrium. Four phases cannot mutually coexist in equilibrium when only one component is present.

و الجدول (1-2) التالي يوضح العلاقة بين عدد الأطوار ودرجات الحرية لمكون واحد:

Table 1-2: Relation between the number of phases and degrees of freedom for one component.

No. of component (C)	No. of phase (P)	Degrees of freedom (F)
1	1	2
1	2	1
1	3	0
1	4	Forbidden

نلاحظ من الجدول أعلاه أنه كلما زادت عدد الأطوار قلت درجة الحرية.

في هذه القاعدة لا تتوفر لدينا إفتراضات كطبيعة المادة وتكون نافذة المفعول على شرط أن يتأثر الأتزان ما بين أي عدد الأطوار فقط من درجة الحرارة والضغط والتركيز وليس لأي قوى أخرى، وعند تطبيق هذه القاعدة كما ينبغي فلن تكون لها إستثناءات. تنقسم هذه المتغيرات الى نوعين:

**المتغيرات الأساسية:** هي درجة الحرارة والضغط وزيادته أو نقصانه يؤثر على الطور.

**والمتغير العام:** هو عدد المكونات وتمثل عن طريق تركيب كل مادة موجودة في كل الأطوار ولإثبات هذه القاعدة سنأخذ مثال ذلك مكون الماء مع قطع من الجليد أو الثلج بدون وجود الطور الغازي (أي إن لدينا طوران). يمكن تحديد تركيب أو مكونات أية طور من خلال الكسور المولية للمكونات C، وكما هو معروف فإن مجموع الكسور المولية يساوي واحدة، عليه فإذا كان أحد الأطوار يحتوي على (C) من المكونات فمن الممكن تعيين تركيبه بمعرفة (C-1) من التراكيز يعني (C-1) من التراكيز ناقص واحد أي أقل من عدد المكون والسبب أن أحد هذه المكونات يمكن أن نحصل عليه من المعادلة التالية:

$$\sum X_i = 1 \quad (1-1)$$

مجموع الكسور المولية المؤلفة من المكون X للمكون i وعليه فإن مجموع عدد التراكيز الذي يجب تعيينه للمجموعة الكاملة (C-1) ولعدد من الأطوار تكون المعادلة بالشكل التالي:

$$(C - 1)P \quad (1-2)$$

فإذا أضفنا درجة الحرارة والضغط يكون العدد الكلي للمتغيرات هو

$$F = (C - 1)P + 2 \quad (1-3)$$

الرقم 2 في المعادلة (3) يأتي من واحد للضغط وواحد لدرجة الحرارة.

لدينا  $(P - 1)$  لكل مكون، عليه لعدد من المكونات سيكون لدينا

$$(P - 1)C \quad (1-4)$$

عدد درجات الحرية = العدد الكلي للمتغيرات - العدد الكلي لعلاقات الإتزان

بمعنى آخر أن عدد درجات الحرية

$$F = P(C - 1) + 2 - (P - 1)C \quad (1-5)$$

عند تبسيط المعادلة رقم (1-5) وبعد فتح الأقواس وحذف المتغيرات المتشابهة

$$F = \cancel{PC} - P + 2 - \cancel{PC} + C$$

$$F = C - P + 2 \text{ (Gibbs phase rule for one component)} \quad (1-6)$$

**ملاحظة:** من المعادلة (1-6) أو قاعدة الطور نلاحظ أنه كلما زادت عدد المكونات إزدادت عدد درجات الحرية كما إن الزيادة بعدد الأطوار يقلل من عدد درجات الحرية.

مثال ذلك الماء وبالذات الطور الغازي (طور واحد)، ولكي يتم التعرف على مثل هذا النظام وبشكل صحيح سيكون ضروريا تعيين كل من درجة الحرارة والضغط وبذلك سيكون للنظام درجتا حرية أو ما نطلق عليه ثنائي التغيير (bivariant) ولكن عند وجود طورين للماء مثل الثلج والماء السائل فهناك ضرورة لتثبيت درجة الحرارة أو الضغط لكي يتم معرفة النظام بشكل تام وفي هذه الحالة يمتلك النظام درجة حرية أو تباين واحد أو هو شكل له متغير واحد (univariant) أما إذا تواجد الماء بأطواره الثلاثة عند نقطة التقاء الثلج و الماء وبخار الماء في هذه الحالة فإن أطوار الماء الثلاثة تتواجد عند النقطة الثلاثية وليس لهذا النظام درجة حرية والسبب هو إن الأطوار الثلاثة موجودة في حالة الإتزان فقط عند درجة حرارة وضغط معينين ويوصف هذا النظام بأنه غير متغير (invariant).

### 1-3-2 Limitations of phase rule

تعطينا قاعدة الطور معلومات محددة جداً، حيث إنها تعطينا فقط عدد درجات الحرية ، لكنها لا تخبرنا كيف وفي أي اتجاه يتحرك النظام للوصول إلى مجموعة الإتزان الجديدة. لنفترض إن لدينا نظام مثل الماء وأن أطواره الثلاثة في حالة إتزان، فعند تغيير درجة الحرارة، سوف يتغير الضغط أيضاً للحصول على مجموعة جديدة من الإتزان. إلا إن قاعدة الطور لا توضح لنا مقدار التغير في الضغط ولا اتجاه تحرك النظام.

### 1-4 The phase diagram

يطلق اسم منحنى أو مخطط الطور على الشكل البياني الذي يوضح ظروف التوازن بين الأطوار المختلفة وهي تمثل المثال العملي لاستخدام قاعدة الطور من حيث توضيح درجات الحرية و علاقتها مع عدد الأطوار والمكونات وكيف أن تغييرها يؤثر على التوازن ما بين الأطوار. هذه المخططات من الممكن تقسيمها إلى عدة أقسام اعتماداً على عدد المكونات والأطوار لذلك النظام.

#### 1-4-1 One component system

في النظام الأحادي التكوين حيث  $C = 1$ ، يمكن كتابة معادلة قاعدة الطور بالشكل التالي:

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

ومن أحد الأمثلة الشائعة على النظام الأحادي التكوين هو الماء.

##### 1-4-1-1 Phase diagram of water

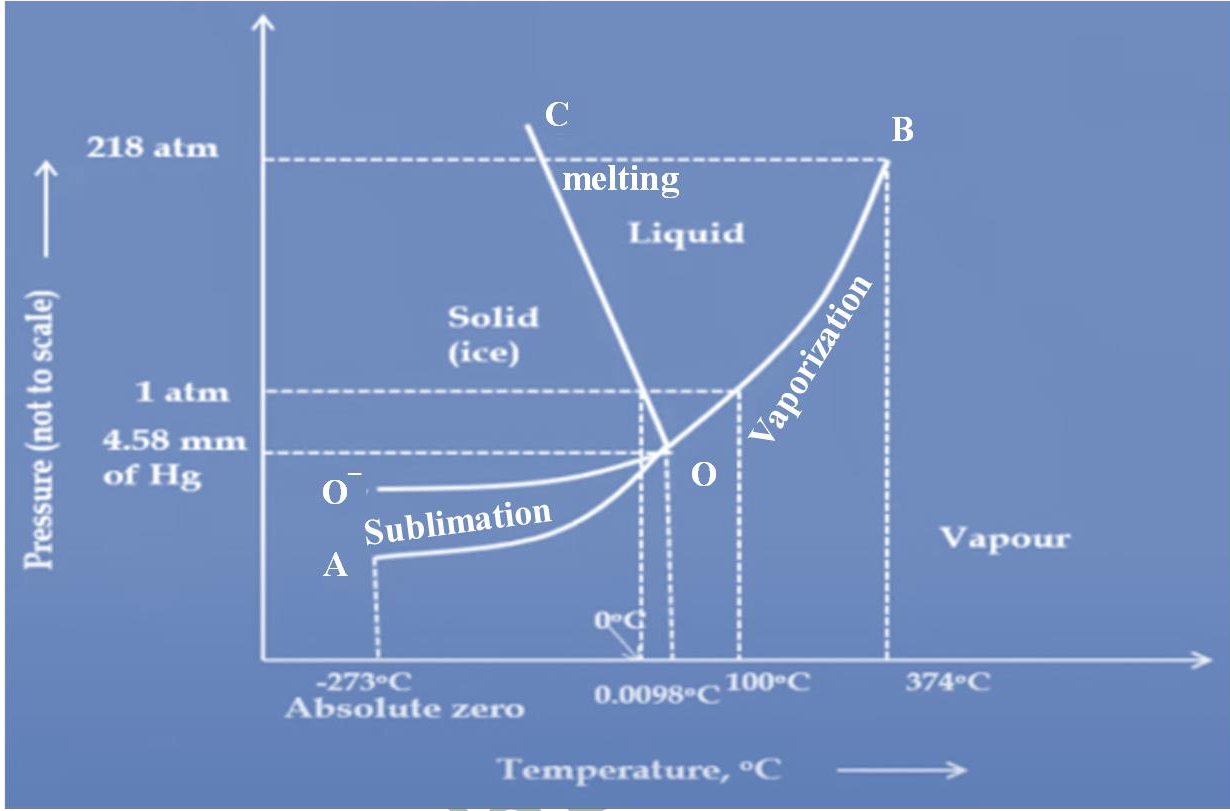
نظام يتألف من مكون واحد، مثال ذلك مكون الماء مع أطواره الثلاثة (الصلب، السائل والبخار) وكما موضح في الشكل (1-2)، والذي يوضح مخطط الطور الخاص بالماء (مكون واحد و بثلاثة أطوار) أن التوازنات يتم متابعتها من خلال التغير بدرجة الحرارة والضغط فقط وليس للتركيز أية تأثير كون أن النظام مؤلف من مكون واحد وهو الماء، وبذلك فإن تركيز الماء سوف لن يتغير كون أن تركيب الماء يبقى نفسه خلال هذه العملية.

من خلال مخطط الطور يمكن ملاحظة أن هنالك نوعين من اتزان الطور وهي كالآتي:

1- إتزان الطور الثنائي ويقسم الى:

- صلب-غاز (Solid-Gas) ويتمثل بالمنحنى OA.

- غاز-سائل (Gas-Liquid) ويتمثل بالمنحني OB.
- صلب-سائل (Solid-Liquid) ويتمثل بالمنحني OC.



1-2: Phase diagram of water system, one component with three phases.

يمثل كل منحني من هذه المنحنيات الثلاثة حالة التوازن بين الطورين، على سبيل المثال المنحني OA يمثل حالة التوازن بين الطور الصلب والغاز ويسمى بالمنحني التسامي (Sublimation) أما المنحني OB يمثل حالة التوازن بين السائل والغاز ويسمى بالمنحني التبخر (Vaporization) أما المنحني OC يمثل حالة التوازن بين السائل والصلب ويسمى بالمنحني الإنصهار (Melting) و لجميع هذه المنحنيات يكون النظام أحادي التغير ( $F = 1$ ) أي يحدث تغير في النظام عند تغير درجة الحرارة أو الضغط فقط بصورة مستقلة من دون التغير بعدد الأطوار.

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

## 2- إزانات الطور الثلاثي وهو صلب-سائل-بخار (Solid-Liquid-Gas).

والتي تحتوي على ثلاثة منحنيات وهي (AOB و BOC و AOC) وهي تمثل مساحات تواجد الغاز والسائل والصلب على التوالي. ففي داخل هذه المساحات يكون النظام هنا ثنائي التغير أي أن  $F = 2$  والتي تعني حدوث تغير في كل



من درجة الحرارة والضغط بصورة مستقلة من دون التغير بعدد الأطوار.

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

أما النقطة O فتمثل نقطة إلتقاء الأطوار الثلاثة (المنحنيات الثلاثة) وتسمى بالنقطة الثلاثية (Triple point) والتي تقع في منطقة ضغط أقل من 1 atm والنظام هنا ثابت غير متغير أي ( $F = 0$ ). أما إذا تغيرت درجة الحرارة أو الضغط فإن ذلك سوف يؤدي الى اختفاء أحد الأطوار ويصبح التوازن بين طورين أي يصبح أحادي التغير (Univariant) بدلاً من الثابت أو الغير متغير (Invariant).

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

أما المنحنى (OO) الظاهري الإستقرار (Metastable) ومن الملاحظ أن هذا المنحنى هو امتداد للمنحنى OB، وينتج هذا المنحنى من الزيادة أو الإفراط في التبريد (Supercooling) للماء في الحالة السائلة تحت درجة الإنجماد ودون انفصال الثلج (الطور الصلب) وهنا يلاحظ أن الضغط البخاري للماء المفرط التبريد يكون أعلى من الضغط البخاري للثلج (المنحنى OA). وهنا يكون الإتزان بين الثلج والسائل غير مستقر ضمن هذا المدى من درجات الحرارة، عليه يمكن تشويش هذا الإتزان وذلك بإضافة قطعة من الثلج حيث سيتحول السائل المفرط التبريد مباشرة إلى ثلج.

من المنحنى OC الخاص بالتوازن بين السائل والصلب يمكن ملاحظة أن سلوك هذا المنحنى الذي يتحرك صعوداً للخلف وليس للأمام والسبب في ذلك يعود الى كثافة الماء حيث إن أنجماد الماء (الطور الصلب) يؤدي الى زيادة حجم الماء (الناجم من كثافة الأواصر الهيدروجينية) وبالتالي يؤدي الى هذا الإنحراف في السلوك. ومن الأنظمة الأخرى ذات المكون الواحد هو الكبريت والفسفور والكربون وغاز CO<sub>2</sub> وغاز He والتي يمكن أن تفهم بنفس طريقة مكون الماء عدا بعض الإختلافات التي تعود الى طبيعة المادة.

### 1-4-1-2 Phase diagram of CO<sub>2</sub>

الشكل (1-4) يوضح مخطط الطور لغاز ثنائي أكسيد الكربون ومنه يمكن ملاحظة أن سلوك المنحنى الخاص بالصلب و السائل والذي يتحرك صعوداً بشكل إيجابي من اليسار إلى اليمين، حيث إن السلوك لهذا المنحنى يشابه أغلب المنحنيات عدا الماء. وأيضاً يشير هذا المنحنى أن درجة إنصهار CO<sub>2</sub> تزداد بزيادة الضغط. وكذلك يمكن ملاحظة أن النقطة الثلاثية لثنائي أكسيد الكربون تقع في منطقة الضغط التي هي أعلى من 1 atm وأن الطور السائل لا يتواجد عند الضغط الجوي الإعتيادي مهما كانت درجة الحرارة. ونتيجة لذلك يتسامى الطور الصلب



CO<sub>2</sub> إلى الطور الغازي دون المرور بالطور السائل عندما يترك تحت الضغط الجوي الاعتيادي، لذلك لأجل الحصول على الطور السائل يجب أن يخضع غاز CO<sub>2</sub> إلى ضغط مقداره (5.11 atm).

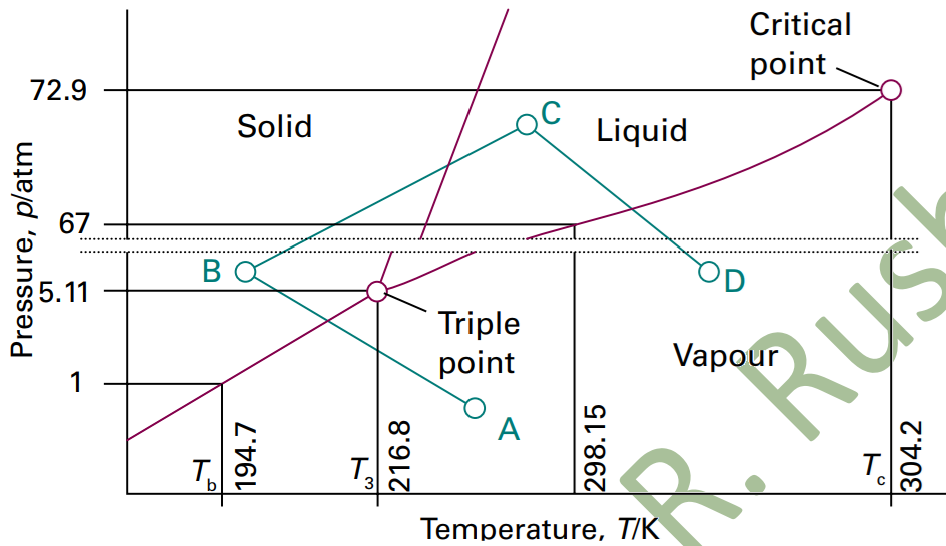


Figure 1-3: The phase diagram of CO<sub>2</sub>, one component with three phases.

من أجل ذلك فإنّ الأسطوانة الحاوية CO<sub>2</sub> السائل، تضغط غاز CO<sub>2</sub> تحت ضغط مقداره 67 atm وعند درجة حرارة 25 °C، حيث عند هذا الضغط فإنّ كلا الطورين السائل والغاز يكونان في حالة توازن. لذلك عند فتح منفذ الغاز المضغوط في الأسطوانة، فإنّ الغاز سوف يتحرر من الضغط العالي إلى الضغط الجوي الاعتيادي (1 atm) وبذلك سوف يبرد الغاز وعليه فإنّه سوف يتكثف على شكل ثلج (طور صلب). من ذلك يمكن أن نفهم أنّه لا يمكن تسيل غاز CO<sub>2</sub> ما لم يقع تحت ضغط عالٍ والسبب في ذلك يعود إلى ضعف قوى التآصر الجزيئي لجزيئات CO<sub>2</sub> الغير قطبية. الشكل (1-4) التالي يوضح أسم العملية الخاصة بكل خطوة توازن بين طورين:

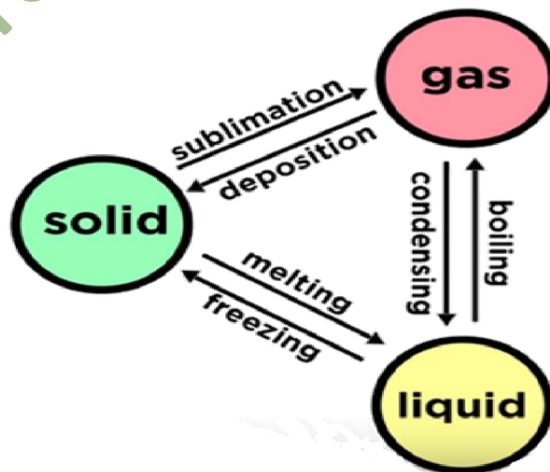


Figure 1-4: Illustrate the name of the process of each equilibrium between two phases.

## 1-4-1-3 Homework

**Homework 1:** How many the number of components, phases, degrees of freedom and the name of the system of each of the following equilibrium of waters' phases?

OA	OB	OC

**Homework 2:** How many the number of components, phases, degrees of freedom and the name of the system of each of the following equilibrium of waters' phases?

AOB	BOC	AOC

**Homework 3:** What is the name of the reversible and irreversible process for the system of water of each of the following curves.

Curve	Irreversible process	Reversible process
OA		
OB		
OC		

**Homework 4:** It can be disrupted the metastable curve by changing one of the following:

- (a) T and p (b) p and conc. (c) T or p (d) T and Conc.

*The End Of 1<sup>st</sup> Lecture*

### 1-4-2 Two component system

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

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

بما إنَّ 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 تبسيط أحد هذه المتغيرات على سبيل المثال الضغط (بالأخص إذا لم يكن لدينا أحد الأطوار وهو الطور الغازي) كون معظم التجارب تتم تحت ضغط ثابت وهو 1 atm أي الضغط الجوي الاعتيادي وبالتالي تتطلب الحاجة إلى رسم بياني ببعدين بدلاً من ثلاثة أبعاد.

الشكل التالي يوضح مخطط الإتزانات المختلفة المحتملة للنظام الثنائي التكوين:

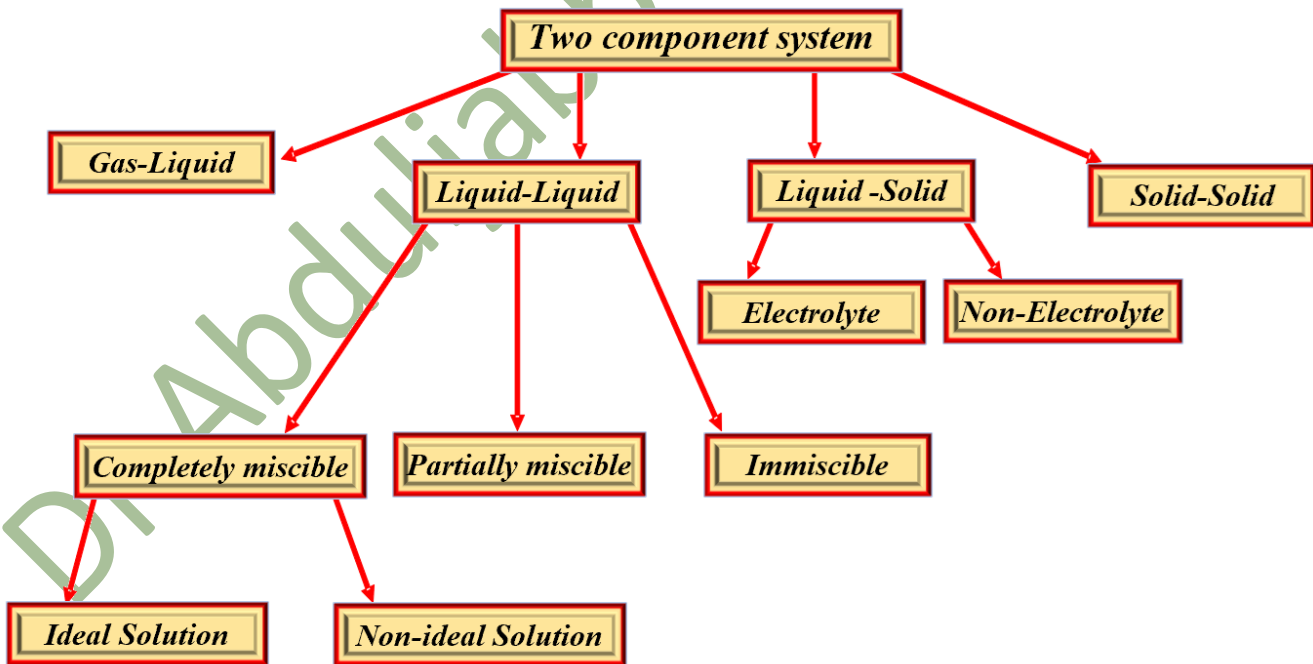


Figure 1-5: Scheme of different phase equilibria for two component system.

### 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 فإن تأثيره يكون قليلاً على الإيزان مقارنةً بالطور الغازي حيث يكون تأثيره واضحاً، وبذلك تختزل معادلة قاعدة الطور ويطلق عليها حينئذٍ بقاعدة الطور المختزلة (Reduced phase rule)

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

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 فإن 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 المكون هو نظام البنزين-النفثالين (مكونين) وكما موضح في الشكل (1-6):

المنحنيان AE و BE يمثلان منحي درجات الحرارة التي توجد عندها محاليل مختلفة التراكيب والتي تكون في حالة إيزان مع بنزين صلب نقي وبنفثالين 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، فإن صلب Neph يكون في حالة اتزان مع المحلول Ben في Neph.

فعند اضافة كميات زائدة من النفثالين إلى البنزين فإن 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)،

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. ويتضح من الشكل (6-1) أنَّ درجة الحرارة

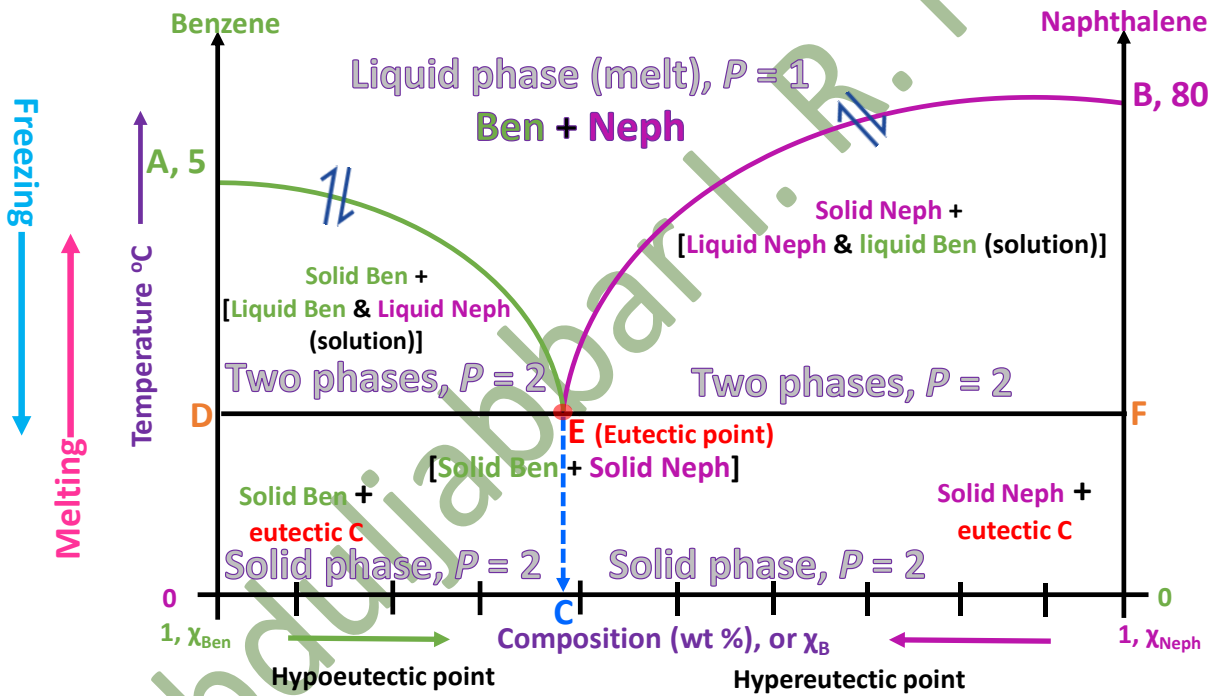


Figure 1-6: Temperature-composition Phase diagram of benzene-naphthalene system (Solid-Liquid).

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 والنفتالين 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)

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

درجات الحرية تكون مساوية الى واحد (Univariant)، [ماذا يعني أن  $F = 1$  (Homework 5)]

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 الأصفهية فهو 2 و بالتالي عدد درجات الحرية يكون مساوي إلى 1 (Univariant). وتقسم هذه المنطقة إلى قسمين:

المنطقة الى يسار النقطة الأصفهية تتركب من صلب البنزين بالإضافة إلى المزيج الأصفهية من Ben + Naph، أما على يمين النقطة الأصفهية فتتركب من صلب النفثالين بالإضافة إلى المزيج الأصفهية من Ben + Naph، أما الطريقة التي تم التمييز بها بين هذه المكونات في المنطقة أسفل النقطة الأصفهية E (الطور الصلب)، فهو من خلال الفحص المجهرى لبلوات المادة الصلبة لكل مكون وللمزيج أيضاً.  
الجدول (1-3) يوضح المزيج الأصفهية 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 <sub>2</sub> O (77.0)	Ice-Salt	- 21.1
Ag (2.6)	Pb (97.4)	Ag-Pb	303.0

The End Of 2<sup>nd</sup> Lecture

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

المكونان هنا يكونان مركب بدرجة انصهار متطابقة (Congruent melting point). التطابق هنا يعني أنّ المركب يمتلك نفس التركيب في الحالة الصلبة نفسه الذي في الحالة السائلة عندما ينصهر من الصلب الى السائل عند درجة حرارة معينة (ثابتة). لتأخذ الحالة العامة التي فيها مادتان A و B يكونان المركب الصلب الثابت AB الذي يمتلك درجة انهار متطابقة. وكما موضح في الشكل (1-7).

الشكل (1-7) يمتلك نقطتان أصهريتان هما C متكونة من السائل A-AB و النقطة E من السائل AB-B. النقطة D (النهاية العظمى) تمثل نقطة انصهار المركب AB وتدعى هذه بدرجة الانصهار المتطابقة للمركب AB (Congruent melting point) والسبب في هذه التسمية هو أنّ الطور السائل والصلب ل AB عند هذه النقطة له نفس التركيب، وكما يمكن ملاحظة أنّه عند درجة الحرارة D فإنّ النظام الثنائي التركيب يصبح نظاماً أحادي التركيب، وذلك لأنّ كلاً من الطور الصلب والسائل يحتويان على نفس المركب AB وبذلك فإنّ هذه النقطة تكون

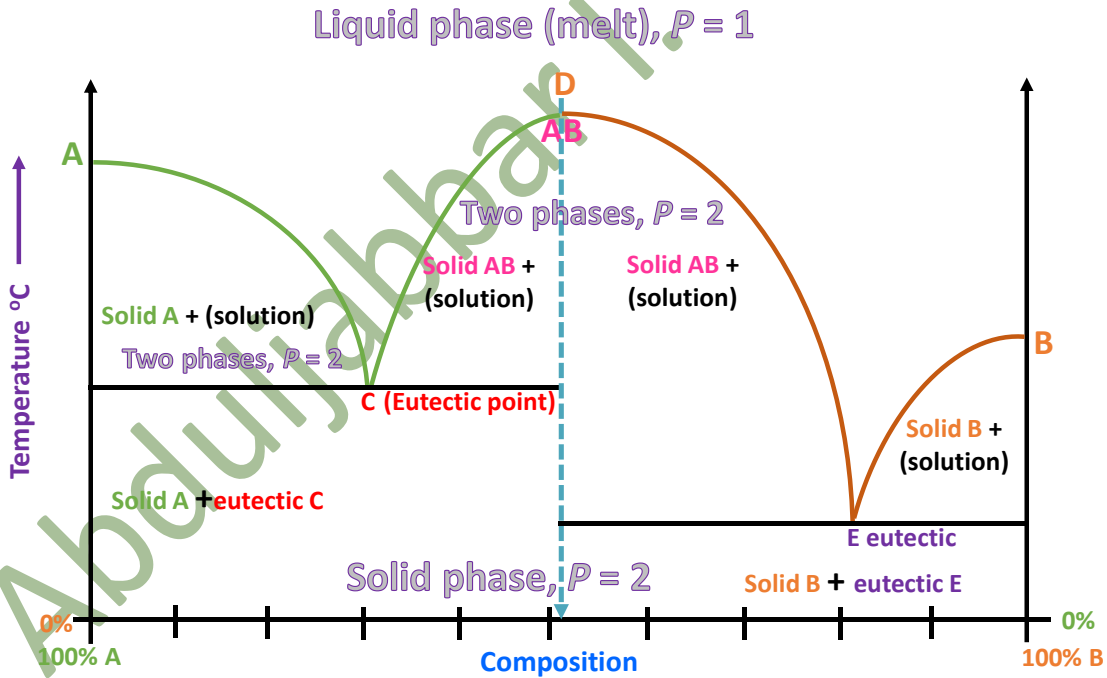


Figure 1-7: Phase diagram for a system in which A reacts with B to produce AB with congruent melting point.

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

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

بناءً على ذلك فإنّ النقطة D تمثل درجة حرارة محددة تماماً كدرجات انصهار المركبات النقية A و B، ومن الرسم



البياني (1-7) يمكن ملاحظة أن نقطة انصهار المركب AB 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 أسفل درجة انصهار المكونين النقيين (المفردين)، وفي حالات كهذه عند تبريد المنصهر لأي تركيب يقع ما بين التركيب الاصلية، فإن الصلب الذي يترسب أولاً هو دائماً المركب الجديد، وكما موضح في الجدول (1-4).

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

Component A	Melting point °C	Component B	M. P. °C	Component AB	M. P. °C
Aluminium	657	Magnesium	650	Al <sub>3</sub> Mg <sub>4</sub>	463
Calcium	777	Potassium	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 الحديدك-الماء. ففي هذا النظام، هنالك أربعة مكونات ثابتة (متميئات) بدرجات انصهار متطابقة تمت ملاحظتها وهي كما يلي:  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ،  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ،  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

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

المكونان يكونان المركب بدرجة انصهار غير متطابقة (Incongruent melting point). في مثل هذه الأنظمة تكون المكونات المتكونة كنتيجة ربط المكونين 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 يمتلك تركيب يختلف عن تراكيب الأطوار الصلبة.

ويطلق على هذا النوع من المركبات بأنها تمتلك درجة انصهار غير متطابقة، وإن درجة الحرارة التي يحدث عندها التفكك تعرف بدرجة حرارة الانتقال. ومن الأمثلة على هذا النوع من الأنظمة، هو نظام Benzene-Picric acid و

.NaCl.2H<sub>2</sub>O و Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.10H<sub>2</sub>O و CaF<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>

### 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 إلى الرصاص فإنَّ درجة انجماد الرصاص تنخفض على طول المنحني AE مع زيادة كمية الفضة المضافة إلى حد الوصول إلى أقل درجة انصهار عند النقطة Q، حيث عندها فإنَّ درجة الحرارة الأصفيرية تبلغ 303 °C وبمزيج أصهري متكون من (2.6 % Ag & 97.4 % Pb). وكذلك عند إضافة الرصاص إلى 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.

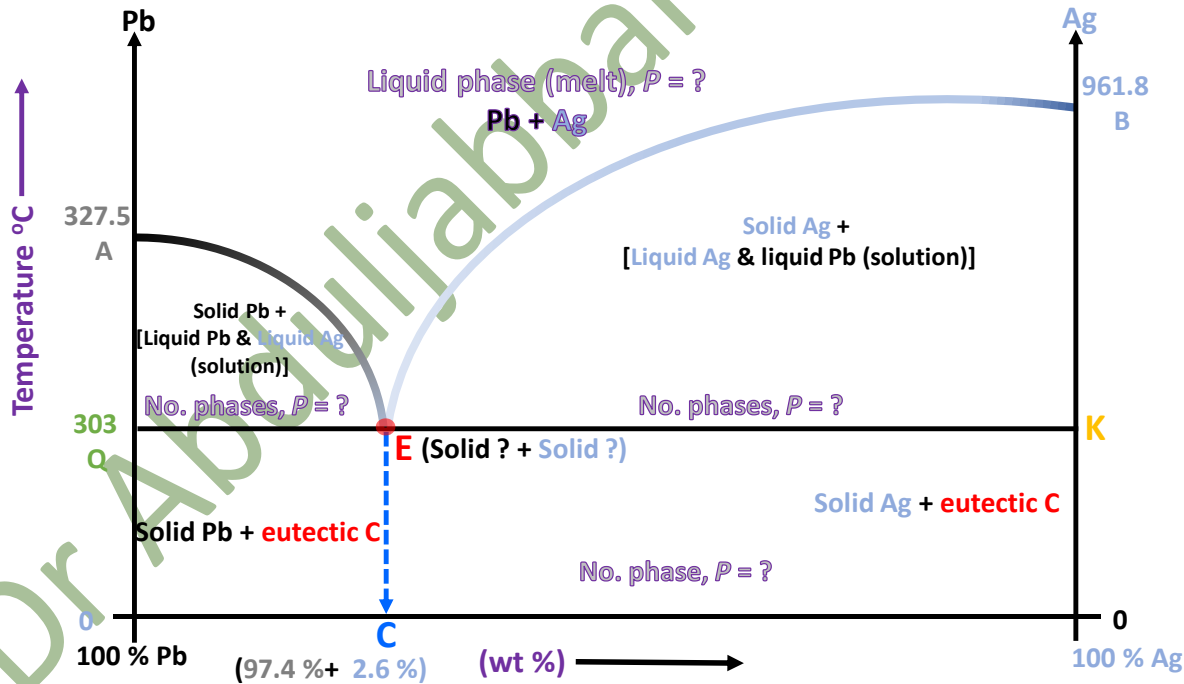


Figure 1-8: Phase diagram of Pb-Ag system.

يستخدم مخطط الطور أعلاه في تنقية الفضة من الرصاص حيث تدعى الطريقة هنا بطريقة باتنسون، وذلك لأن 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 لنظام أحادي التكوين (نقية)، 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  $\alpha$  و  $\beta$ .

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

حيث إنَّ  $\alpha$  و  $\beta$  تمثل الطورين للمادة الواحدة (النقية)، 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

$$dG_\alpha = V_\alpha dp - S_\alpha dT \quad (1-9)$$

المعادلة أعلاه تمثل التغير بالطاقة الحرة من خلال التغير بدرجة الحرارة و الضغط للطور  $\alpha$ .

$$dG_\beta = dpV_\beta - S_\beta dT \quad (1-10)$$

عليه عند التوازن يكون الجهد الكيميائي للطور مساوياً للطاقة الحرة أي

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

وكذلك عند التوازن فإن

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

$$dpV_\alpha - S_\alpha dT = V_\beta dp - S_\beta dT \quad (1-13)$$

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 (1-15) يتم الحصول على **معادلة كلايرون**:

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

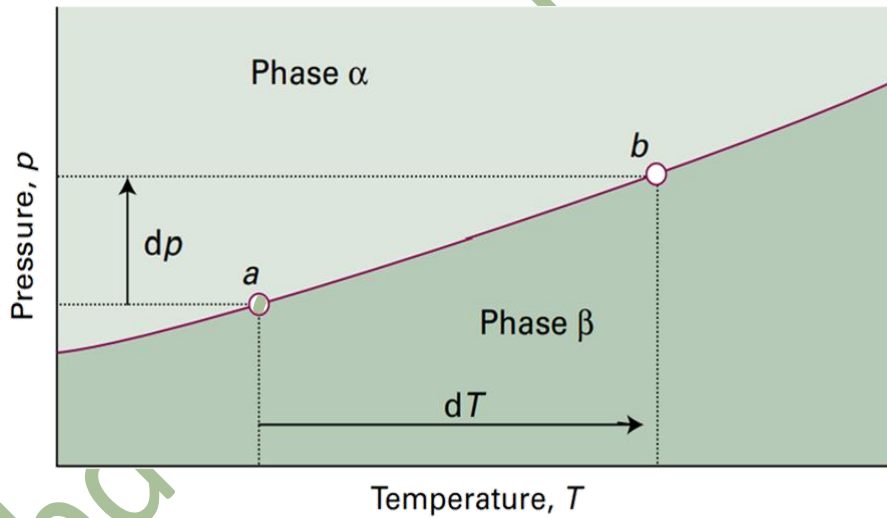


Figure 1-9: Effects of pressure and temperature on the equilibrium between two phases.

تنص هذه المعادلة على إنَّ الطاقة الحرة لطورين متوازنين يعودان لمادة نقية تكون متساوية عند درجة حرارة وضغط محددتين. فعند تغيير درجة الحرارة أو الضغط، فإنَّ 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 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>, and the corresponding standard entropy of transition is +22 J K<sup>-1</sup>

mol<sup>-1</sup>. 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:

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

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

$$1 \text{ bar (atm)} = 10^5 \text{ Pa}$$

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

$$\frac{dT}{dp} = -7.3 \times 10^{-3} \text{ K bar}^{-1} = -0.73 \times 10^{-2} \text{ K bar}^{-1}$$

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

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 بالطاقة من شكل الى آخر يؤدي إلى تغير في عشوائية النظام (الإنتروبي) وحسب المعادلة التالية:

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

بالتعويض عن  $\Delta S$  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).

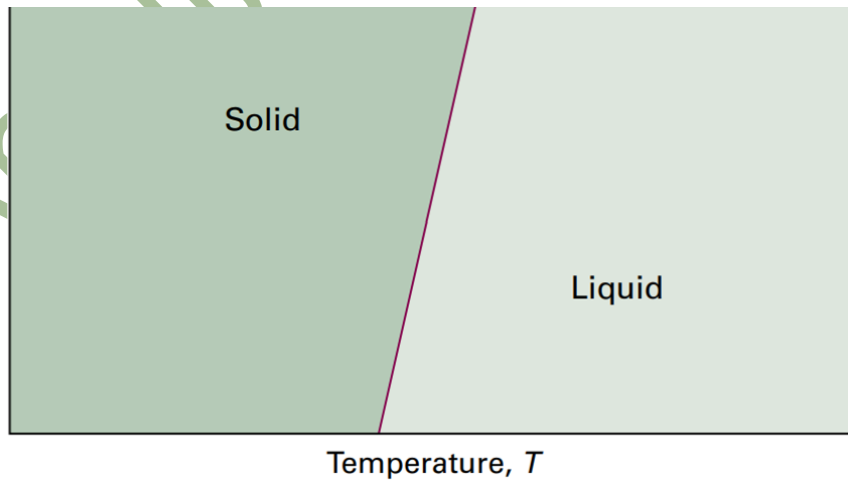


Figure 1-10: A typical solid-liquid boundary slopes steeply upwards.

### 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 بالانتالبي المولاري موجبة وكذلك التغير بالحجم المولاري بشكل عام يكون 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).

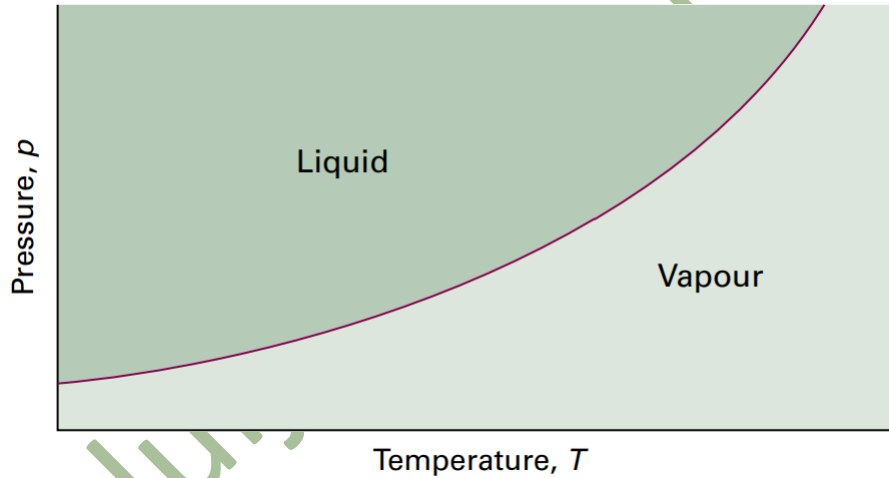


Figure 1-11: A typical liquid-vapour boundary.

### 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:

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

نستنتج 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).

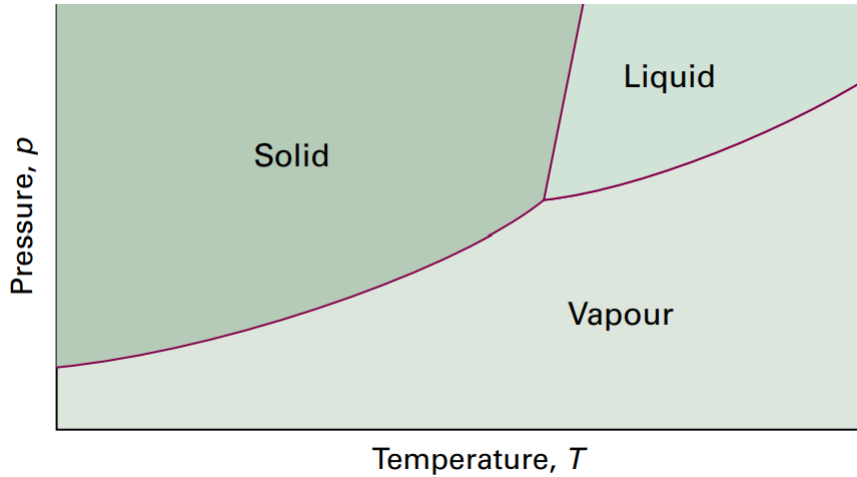


Figure 1-12: A typical solid-vapour boundary.

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 (  $6.008 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ). عليه عند نفس الدرجة الحرارية أعلاه (273 K)، فإنَّ قيمة إنثالي التسامي هو  $51 \text{ kJ.mol}^{-1}$  وهو أكبر من قيمة إنثالي التبخر والذي هو  $45 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

**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  $2258 \text{ J g}^{-1}$ , the molar volume of liquid water is  $18.87 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , and the molar volume of steam is  $30.199 \text{ dm}^3 \text{ mole}^{-1}$ , 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  $p = 101.325 \text{ kPa (1 atm)}$ .

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

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

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

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

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

For a decrease of 101.325 kPa – 98.7 kPa = 2.625 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:

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

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H_p}{T_bRT}, \text{ Clausius – Clapeyron equation} \quad (1-25)$$

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 عند أي درجة حرارة 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 كلاوسيو-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:**  $\Delta_{\text{vap}}H = 41 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $T_i = 373.15 \text{ K}$ ,  $T_f = 298 \text{ K}$ ,  $p_i = 101.325 \text{ kPa}$  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):

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

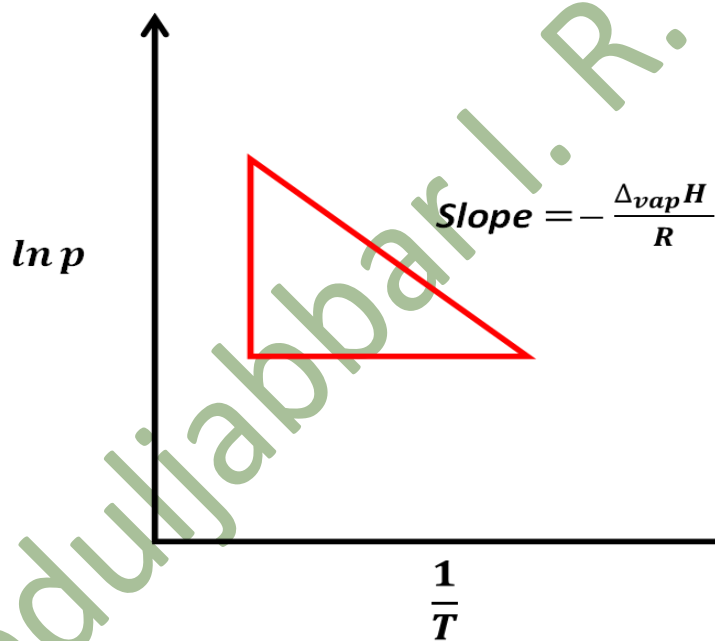


Figure 1-13: Clausius-Clapeyron equation which represents the relation between the pressure and temperature.

## The End Of 3<sup>rd</sup> Lecture (Chapter One)

### 1-7 Trouton's Rule

This rule was explained in the 1<sup>st</sup> SAM Chpt\_4