بسم اللّه الرحمن الرحيم

التوازن الطوري وقاعدة الصنف

مقدمة

قاعدة الطور (Phase Rule) :

هي قاعدة تفسر التوازن المتواجد بين الأنظمة المختلفة

وقد استنتجها العالم ولارد جيبس عام ١٨٧٦م

$$F = C - P + 2$$

شروط التوازن بين الأطوار:

١/توازن حراري

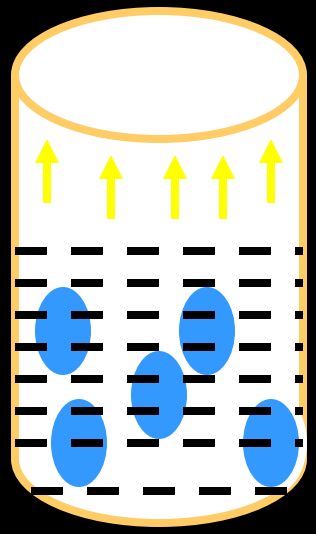
٢/توازن ميكانيكي

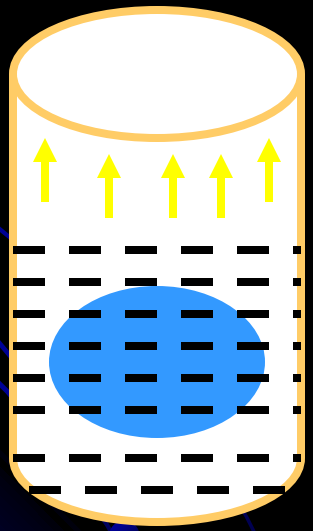
٣/توازن كيميائي

الطور (Phase) ويرمز له (P) ويعرف بأنه :

أي جزء من النظام محدد ومتجانس كيميائيا وفيزيائيا ومفصول عن الأجزاء المتجانسة الأخرى من النظام بحدود سطحية فاصلة .

مثل :الماء – الثلج – بخار الماء





المكون (Component) ويرمز له (C) ويعرف بأنه:

عدد المكونات للنظام عند حالة الإتزان هو أقل عدد من المواد الكيميائية المتغيره بشكل مستقل والتي تلزم لوصف تركيب كل طور في النظام إما بطريقة مباشرة أو عن طريق تكوين معادلة كيميائية.

الطريقة المباشرة :

تستخدم في الأنظمة التي تحتوي على حالة اتزان فيزيائي مثل نظام الماء المتوازن المحتوي على ثلاثة أطوار هي :

الثلج – الماء – بخار الماء

Solid ice ↔ Liquid ↔ Water Vapor

المعادلة الكيميائية

$$C = S - n$$

حيث S : تمثل عدد المركبات الكيميائية

n : تمثل عدد المعادلات الكيميائية

$$CaCO_3 \longleftrightarrow CaO + CO_2$$

$$C = 3 - 1$$

درجة الطلاقة " الحرية "(Degrees of freedom) ويرمز له (F) ويعرف بأنه :

المتغيرات التي يقع النظام تحت تأثيرها. أوهي عدد العوامل المتغيره مثل :

الحرارة والضغط والتركيز التي لابد من تحديدها لنتمكن من وصف أي نظام وصفاً كاملاً

مثال : * نظام الماء أو نظام بخار الماء يسمى : نظام ثنائي المتغير

* وجود طورين في حالة اتزان يسمى :نظام أحادي المتغير

* نظام يحتوي على ثلاثة أطوار يسمى:نظام عديم المتغير

One component system: الأنظمة أحادية المكون

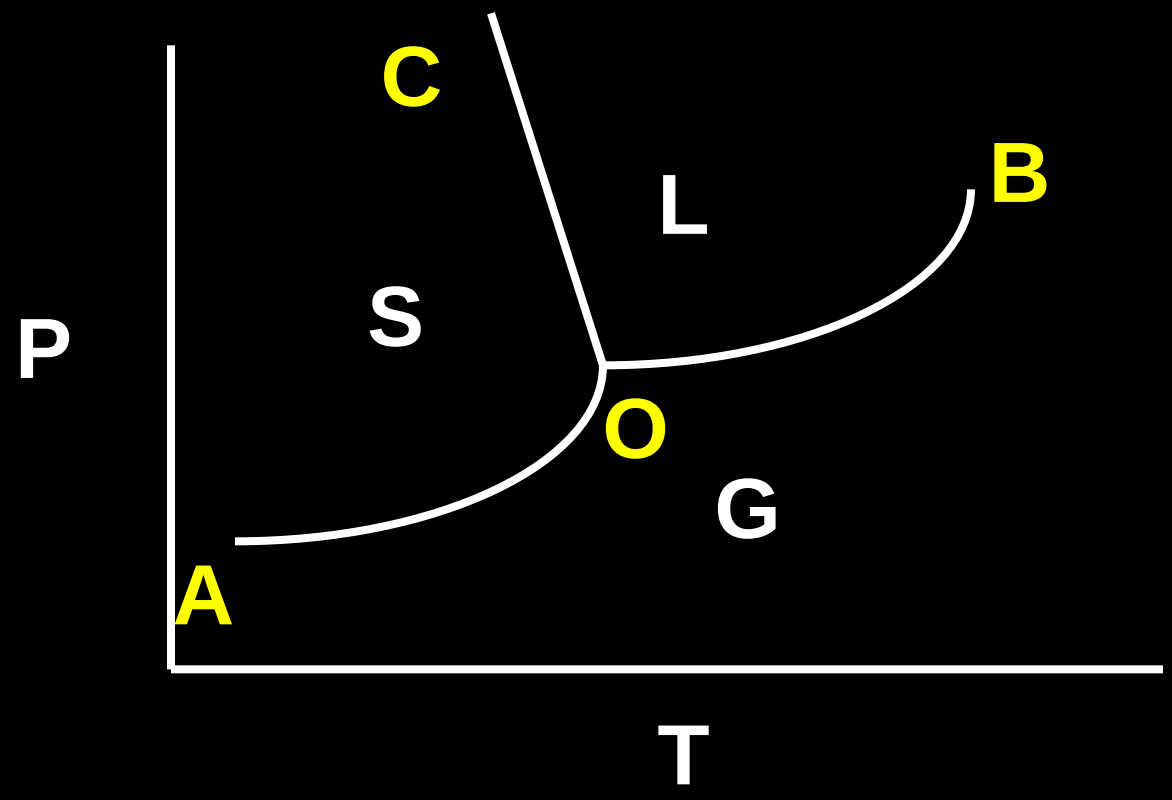
تكون C = 1 وتطبق قاعدة الطور F = 3 - P

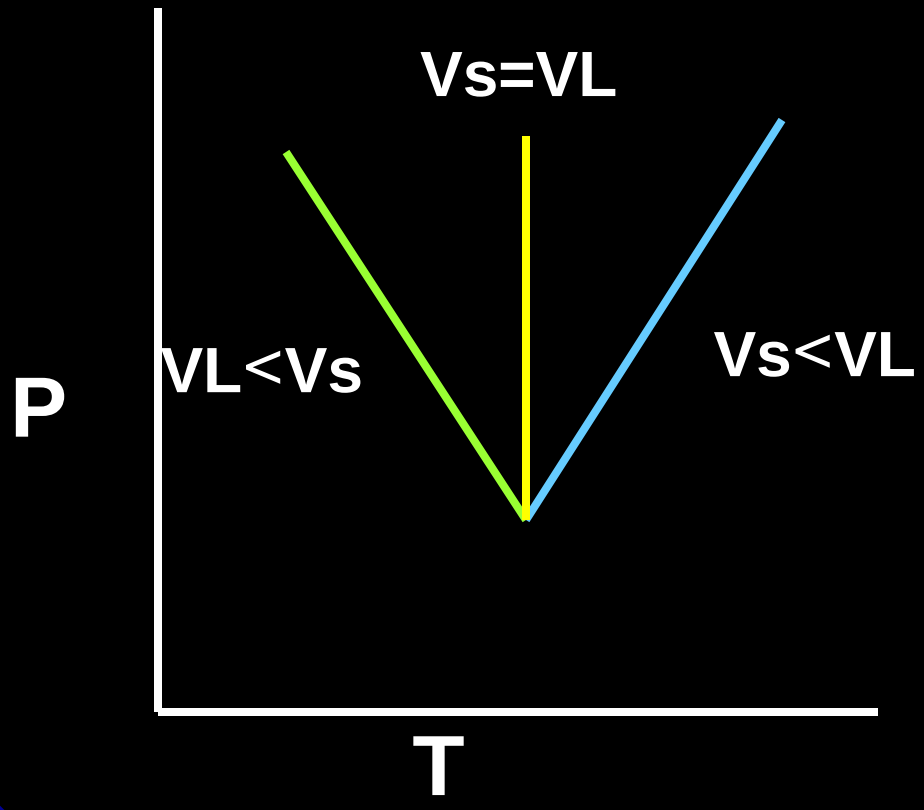
Phase diagram: منحنى التوازن الطوري لنظام أحادي المكون

تتواجد المادة في ثلاث حالات هي Solid state,
Liquid state , Gas state

G - L - S

L-G , L –S S-G


C
L
B
P
S
O
G
A
T


Vs=VL
VL<Vs
Vs<VL
P
T

مخطط التوازن الطوري لنظام الماء

Phase diagram of water system

يتواجد الماء في حالات مختلفة هي :

١ / الثلج ← الحاله الصلبه (S)

٢ / الماء ← الحالة السائلة (L)

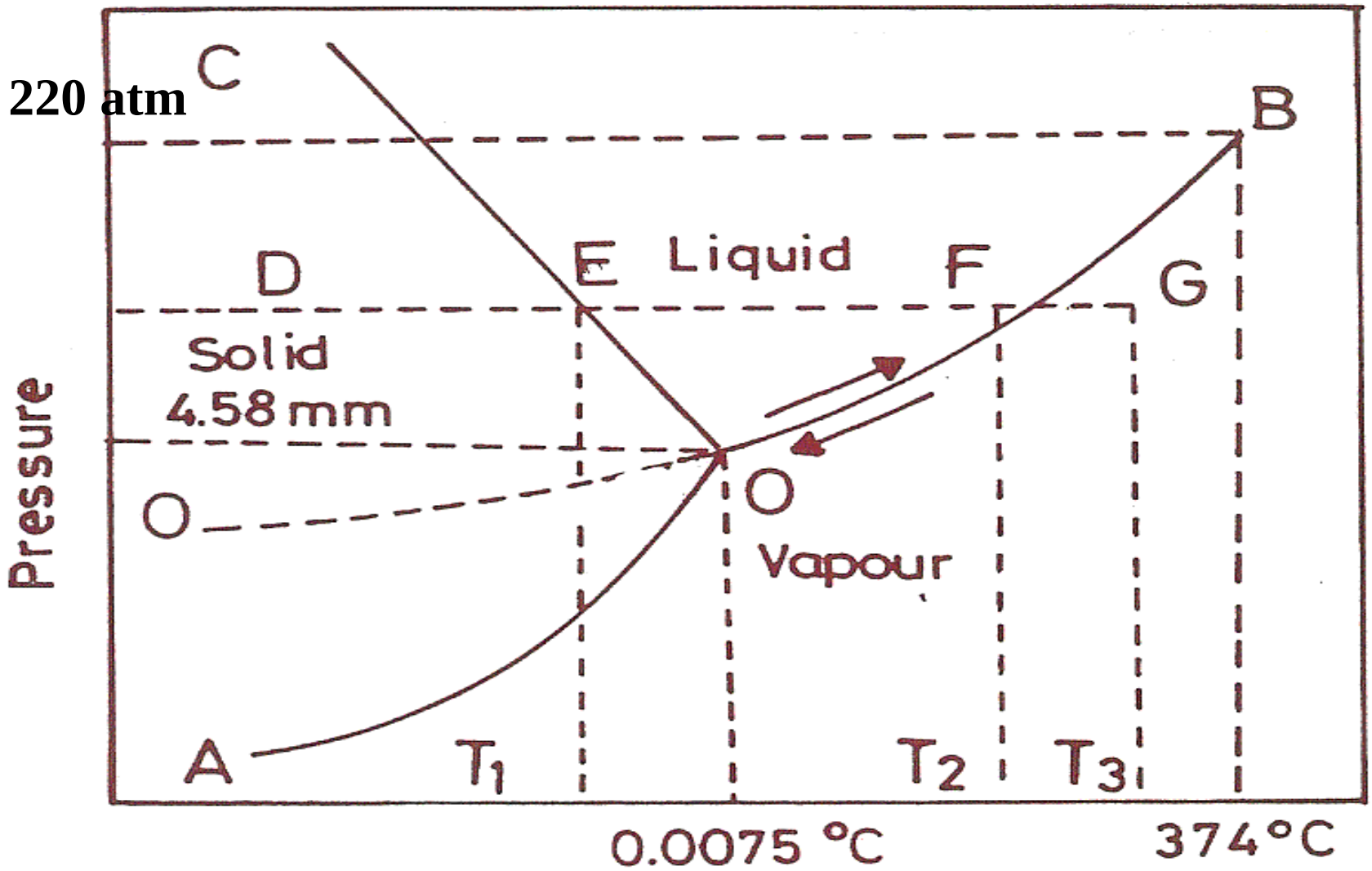
٣ / البخار ← الحالة الغازية (V)

تطبيق قاعدة الطور يؤدي لوجود عدة توازنات طوريه في نظام الماء :

- توازن بين ثلاثة أطوار : V - L - S

- توازن بين طورين : V – L , V – S , L - S

الموضح على المخطط الطوري	عدد الأطوار (P)	النظام (SYSTEM)	عدد درجات الطلاقة (F)
ثلاثة مساحات	١	V , L , S	2
ثلاثة منحنيات	٢	V - S L - S L - V	1
نقطة ثلاثية واحدة	٣	S - L - V	0


220 atm
C
B
D
E
Liquid
F
G
Solid
4.58 mm
Pressure
O
O
Vapour
A
T_1
T_2
T_3
0.0075 °C
374°C
Temp. °C

شكل (٣)

نظام الماء يحتوي على ثلاثة منحنيات : (OA) , (OB) , (OC)

يمثل كل منها حالة توازن بين طورين ($F = 1$)

تقسم هذه المنحنيات المخطط الطوري للنظام إلى ثلاث مساحات هي :

(AOB) - (BOC) - (AOC)

تمثل التوازن في طور واحد : ($F = 2$)

تلتقي هذه المنحيات في النقطة (O)

تمثل حالة توازن بين ثلاث أطوار ($F = 0$)

المنحنى OA :

المنحنى يفصل بين منطقتي الثلج والصلب والبخار .. ويسمّى بمنحنى الضغط البخاري أو منحنى التسامي (SUBLIMATION) للثلج الموجود في حالة توازن مع بخار الماء عند درجات الحرارة المختلفة .

المنحنى OB :

المنحنى يفصل بين مساحتي الماء السائل وبخار الماء .. ويسمّى بمنحنى

الضغط البخاري أو منحنى تبخر الماء السائل(vapouration)

ويمثل :حالة التوازن بين الماء السائل وبخار هـ عند مختلف درجات الحرارة

المنحنى OC :

المنحنى يفصل بين منطقة الثلج الصلب ومنطقة الماء السائل .. ويسمّى

بمنحنى التجمد أو منحنى انصهار الثلج (fustion)

المنحنى شبه المستقر (META STABLE)(- OO) :

يمكن الحصول على هذا المنحنى اذا تم تبريد الماء بعناية وبحذر شديدين وبدرجة كبيرة بحيث يصبح فوق مبرد (Supercooled)

المساحات Areas :

النقطة Triple point(O) :

تأثير عوامل الضغط والحرارة على النظام المتوازن :

التوازن الطوري في نظام الكبريت الأحادي

Phase Equilibrium in Sulfur System

للكبريت شكلين بلورين تآصليين هما :

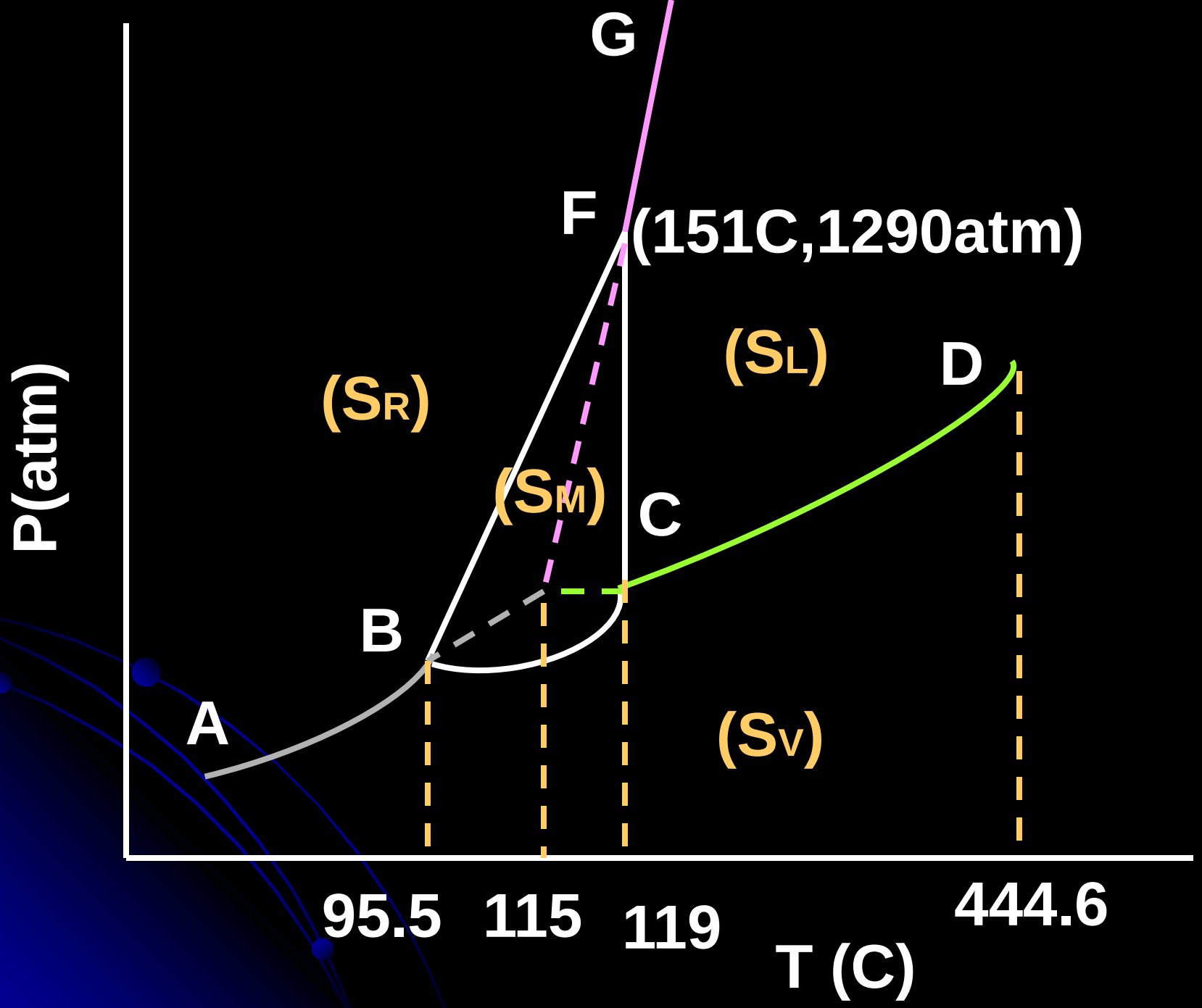
-الشكل المعيني S_R (Rhombic)

- الشكل المنشوري(أحادي الميل) S_M (Monoclinic)

$$S_R \xrightarrow{95.5C} S_M \xrightarrow{119C} S_L$$

بالإضافة إلى الكبريت السائل S_L والكبريت البخار S_V

توازن أربعة أطوار	توازن ثلاث أطوار	توازن طورين
S_M-S_V-S_L -S_R	S_R-S_L-S_V	S_R-S_M
	S_R-S_M-S_V	S_R-S_L
	S_M-S_L-S_R	S_R-S_V
	S_M-S_V-S_L	S_M-S_L
		S_M-S_v
		S_L-S_V


G
F
(151C,1290atm)
(SL)
D
(SR)
(SM)
C
B
A
(SV)
P(atm)
95.5
115
119
444.6
T (C)

Tow Component Systems

الأنظمة ثنائية المكون

في الأنظمة ثنائية المكون يكون C=2 وبتطبيق قاعدة الطور :

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

إذا كان عدد الأطوار أكبر مايمكن (٤) فإن F=0

أما إذا كان عدد الأطوار أقل مايمكن (١) فإن F=3

وهذا يعني أنه لتحديد الأنظمة الثنائية لابد من معرفة وتحديد ثلاث متغيرات وهي :الضغط – درجة الحرارة – التركيب (التركيز) .

ولتمثيل مثل هذا النوع من الأنظمة نحتاج إلى رسم بياني ثلاثي الأبعاد أي نموذج فراغي وللتغلب على هذه الصعوبه يتم تثبيت متغير واحد من المتغيرات الثلاثة وبذلك يمكن تمثيلها بيانيا على الورق .

التوازنات المختلفة التي يمكن حدوثها في الأنظمة الثنائية هي :

١/ توازن بين صلب و سائل (s – L)

٢/ توازن بين صلب و غاز (s – G)

3/ توازن بين سائل و سائل (L1 – L2)

4/ توازن بين غاز وسائل (L – G)

أنظمة غاز – صلب :

تعتمد طبيعة التوازن بين الصلب والغاز على :-

١/اذا كان كلتا الطورين يتحدان مع بعضهما مكونان مركب كيميائي او اكثر

٢/اذا كان الغاز يذوب في الماده الصلبه بدون تكوين مركبات كيميائيه

نظام تكوين مركب كيميائي بين الغاز والصلب :

مثال : اكسيد الكالسيوم الصلب و غاز ثاني اكسيد الكربون ونتيجة التفاعل بين هذين الطورين تتكون كربونات الكالسيوم

وبتطبيق قاعدة الطور على هذا النظام المتوازن :

$$CaCO_3 \Leftrightarrow CaO + CO_2$$

(S) (S) (g)

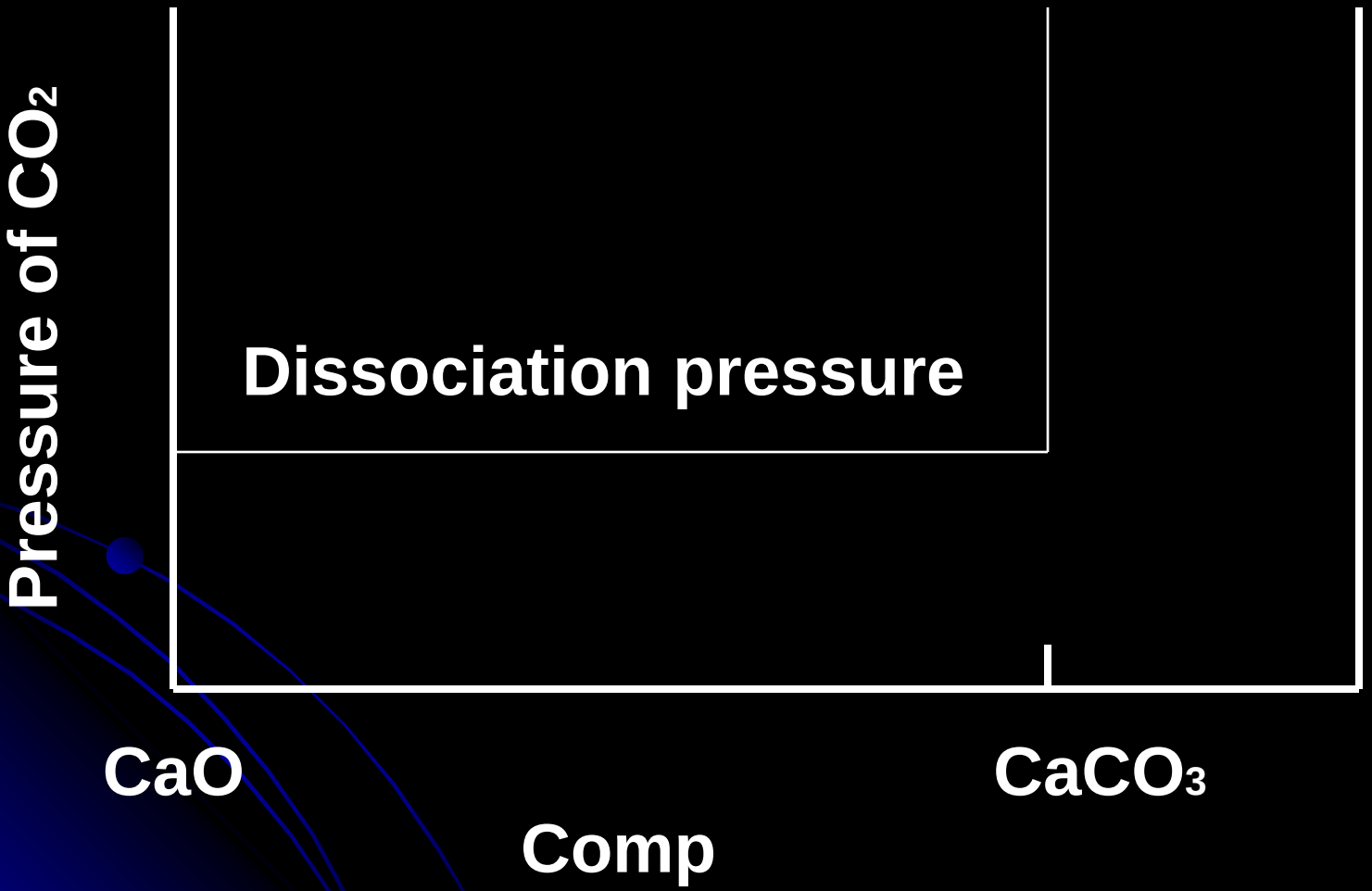
$$F = C - P + 2 = 2 - 3 + 2 = 1.$$

وهذا يدل على أن هذا النظام أحادي المتغير **(1=F)**

يعرف ضغط التوازن لثاني اكسيد الكربون بأنه : ضغط التفكك dissociation pressure

اذا كان ضغط ثاني اكسيد الكربون المتواجد فوق كل من اكسيد الكالسيوم وكربونات الكالسيوم اقل من ضغط التفكك للكربونات فان كربونات الكالسيوم سوف تتفكك حتى الوصول الى ضغط ثاني اكسيد الكربون الذي يساوي ضغط التفكك ،

ومن ناحية اخرى اذا كان ضغط ثاني اكسيد الكربون اعلى من ضغط التفكك لكربونات الكالسيوم نجد ان اكسيد الكالسيوم يتفاعل مع ثاني اكسيد الكربون مكونا كربونات الكالسيوم ويستمر التفاعل حتى ينخفض ضغط ثاني اكسيد الكربون الى قيمة ضغط التفكك .


Pressure of CO_2
Dissociation pressure
CaO
$CaCO_3$
Comp

في هذا الجزء سنركز دراستنا على التوازنات بين الصلب و السائل فقط دون وجود طور غازي و تسمى الأنظمه من هذا النوع بالأنظمه المكثفه . حيث ان عامل الضغط في هذه التوازنات محدود التأثير .

فدراسة هذه الأنظمه تجرى دائما عند ضغط ثابت يساوي الضغط الجوي

فتكون بذلك قاعدة الصنف المطبقة على مثل هذه الأنظمة هي:

$$F = C - P + 1$$

وتعرف هذه المعادله بقاعدة الطور المختزلة وتحتوي على متغيرين هما :

درجة الحرارة و التركيز (C=2)

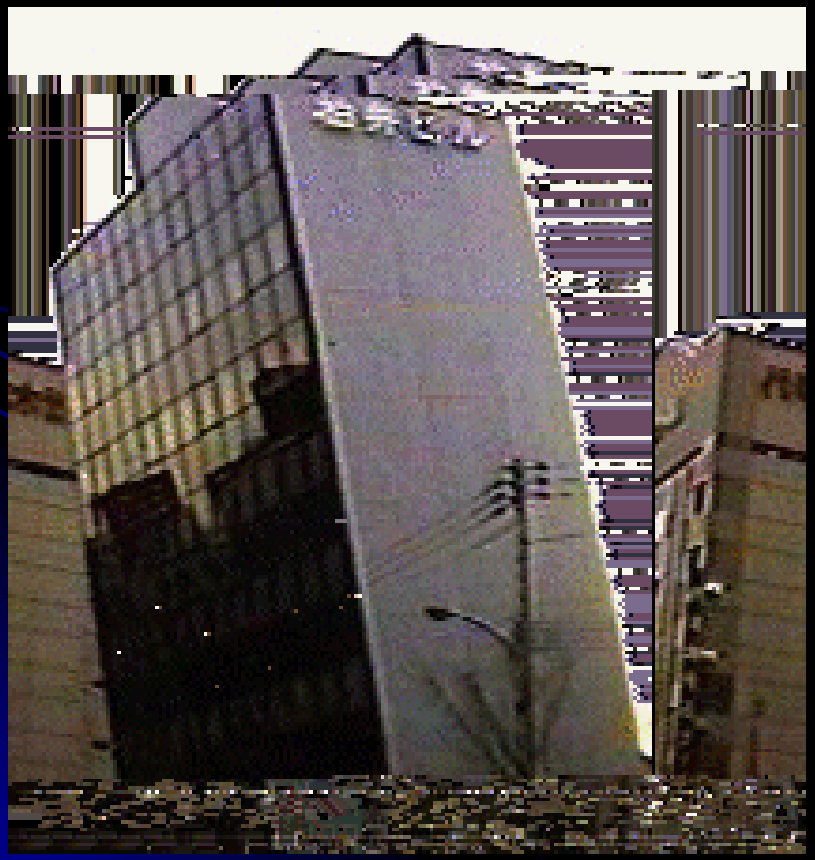
التزهرefflorescence

قابلية بعض الأملاح لفقدان جزء من ماء تبلورها مع تكون قشرة متفتتة .

التميعdeliquescence

تغير يطرأ على مواد معينة من شأنه أن تصبح رطبة ثم تتسيل في النهاية حينما تتعرض للهواء الرطب . ويرجع ذلك إلى انخفاض ضغوط أبخرة محاليلها انخفاضا شديداً ..

التزهر : إذا قل الضغط عن حد معين فإن الهيدرات الثلاثية تفقد مكونات الماء مع عملية التبلور ليتحول الملح الثلاثي إلى الملح اللامائي وبالتالي يقال أن الملح تزهر .



التميع : إذا زاد الضغط على الهيدرات الثلاثية تتحد مكونات الماء مع الملح الثلاثي ليتحول إلى الهيدرات الخماسية وبالتالي يقال أن الملح تميع.

تفرق الحبيبات فى التربة الصودية يسمح لها بسد مسام التربة و بتعاقب الرى
و الجفاف تتكون طبقة صلبة hard pan تعيق صرف الماء و تعيق نمو الجذور و
يمكن حدوث ذلك أيضا فى الطبقة السطحية للتربة كما يظهر فى الصورة من تكون
قشرة صلبة crust على سطح تربة صودية تؤثر على الأنبات و تضر البادرات .
عامة هناك أختبار فيزيائى لحساب قوة الضغط اللازم لأحداث أختراق فى سطح
التربة و كذلك للطبقات تحت السطحية لأن ذلك مهم لمعرفة أمكانية أختراق جذر النبات للتربة .

هذة صورة لتجمع الماء المضاف الى تربة صودية بسبب أنسداد المسام و تكون طبقة صلبة تحت سطح التربة مسببا غدق و سوء الصرف waterlogging .
صورتان توضحان تزهر الأملاح على سطح التربة الملحية فتبدو بيضاء اللون و هذا يشرح بوضوح التمليح الثانوى للتربة حيث يتحرك الماء بمحتواة من الأملاح الذائبة فية لأعلى بالخاصية الشعرية حتى يصل الى سطح التربة و يتبخر الماء وحدة تاركا الأملاح التى كانت ذائبة فية لتتزهر على سطح التربة كما نرى بالصورة .

لاحظ تكون الأملاح فى بقع من التربة فى الصورة الأولى هذة البقع تكون أكثر أرتفاعا عن ما حولها بسنتيمترات قليلة و ملليمترات لذلك عند الزراعة فى خطوط ينصح فى الأرض الملحية بالزراعة على الثلث الأسفل من خط الزراعة لأن الأملاح المتزهرة يزداد تركيزها على ظهر الخط أعلاة . و لاحظ فى الصورة الثانية تجمع الأملاح على حواف دوائر الأبتلال حول النقاط فى نظام الرى بالتنقيط

لذلك ينصح بتشغيل نظام رى التنقيط عند تساقط المطر لتعود الأملاح للوضع الذى نراة فى الصورة الأقل ضررا بالنبات و الذى تبعثرة الأمطار و تنشر الأملاح فى كل التربة . ملاحظة تهمنا فى أن التعامل مع الملوحة يكون بجميع الوسائل الممكنة و منها الوسيلتين اللتين ذكرتا الآن و هى وسائل معاملات زراعية تختلف عن المعاملة الكيميائية بغسيل التربة

التوازن بين الصلب والسائل :

لدراسة التوازن بين الصلب والسائل تستخدم عدة طرق منها:

١–طرق التحليل الحراري Thermal-analysis

٢–طريقة الذوبانية Solubility

٣–طريقة التشبع Saturation

التحليل الحراري Thermal-analysis

تتضمن هذه الطريقة دراسة منحنيات التبريد وهي تدرس تغير درجة الحرارة مع الزمن و يمكن من هذه المنحنيات تعيين وتحديد درجة حرارة بداية التصلب وكذلك درجة حرارة نهاية التصلب

وتسمى درجة حرارة نهاية التصلب بالدرجة اليوتكتية للنظام

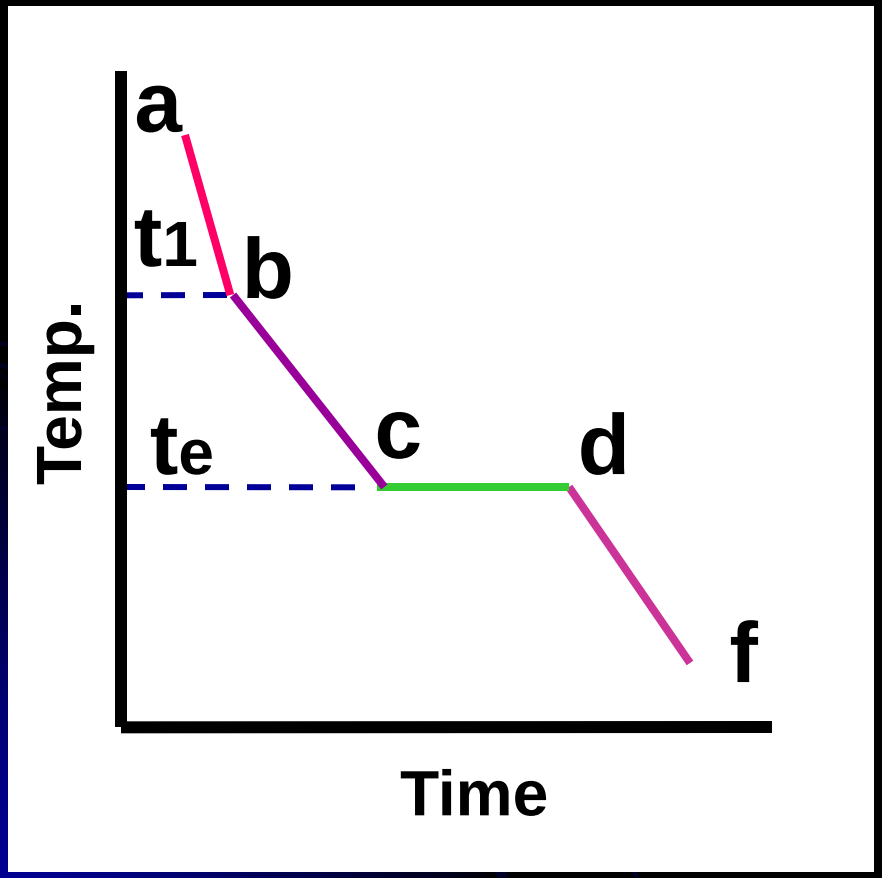
eutectic temperature (te) وهي أقل درجة حرارة تصلب يثبت عندهادرجة حرارة النظام ويسمى تركيب المخلوط بالتركيب اليوتكتي eutectic composition (xe)

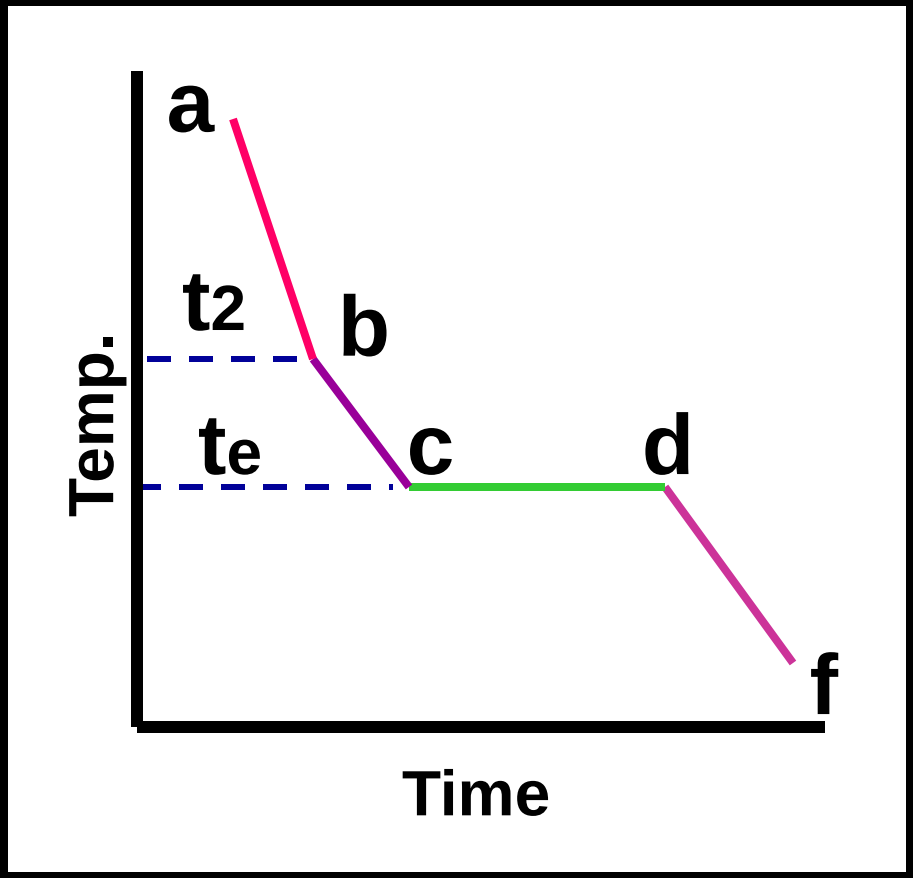
دراسة منحنيات التبريد :

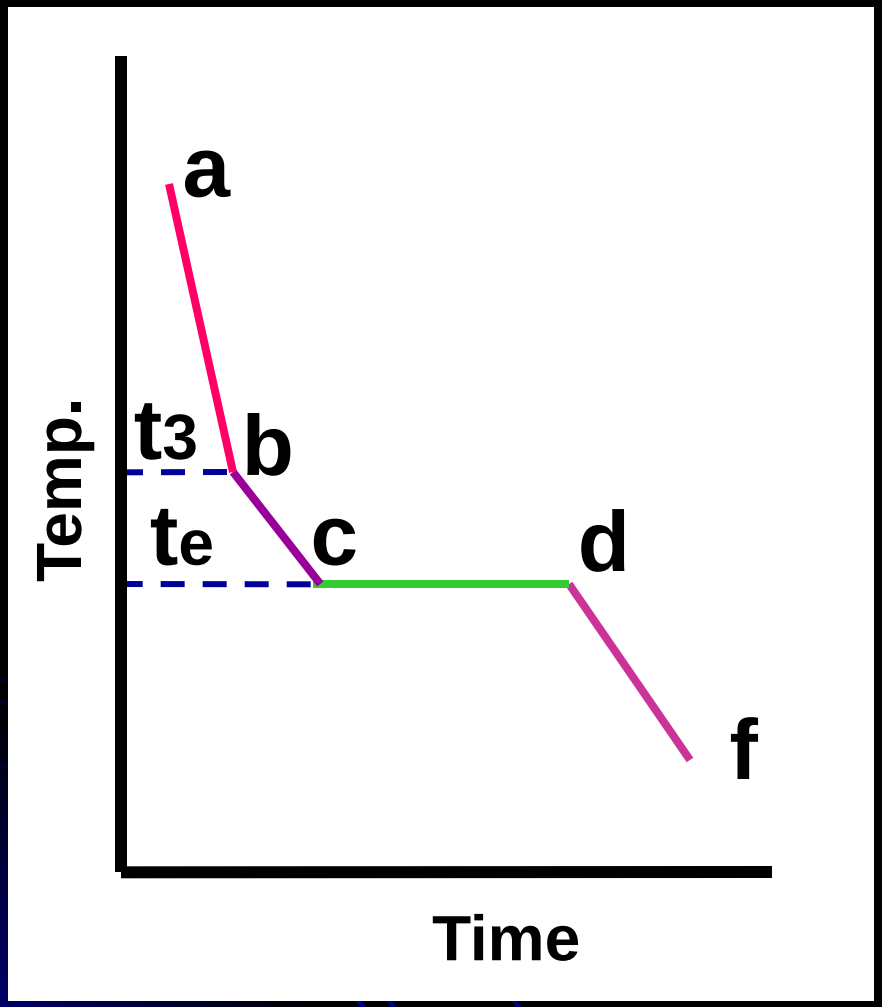
نعتبرأنه نظاما يحتوي على مكونين (A), (B) يتم تكوين عدد من المخاليط لهذين المكونين بحيث يكون التركيب الكلي لهذه المخاليط يتراوح بين ١٠٠%من (A) الى ١٠٠%من (B) ويتم تسخين هذه المخاليط لتتحول الى سائل متجانس

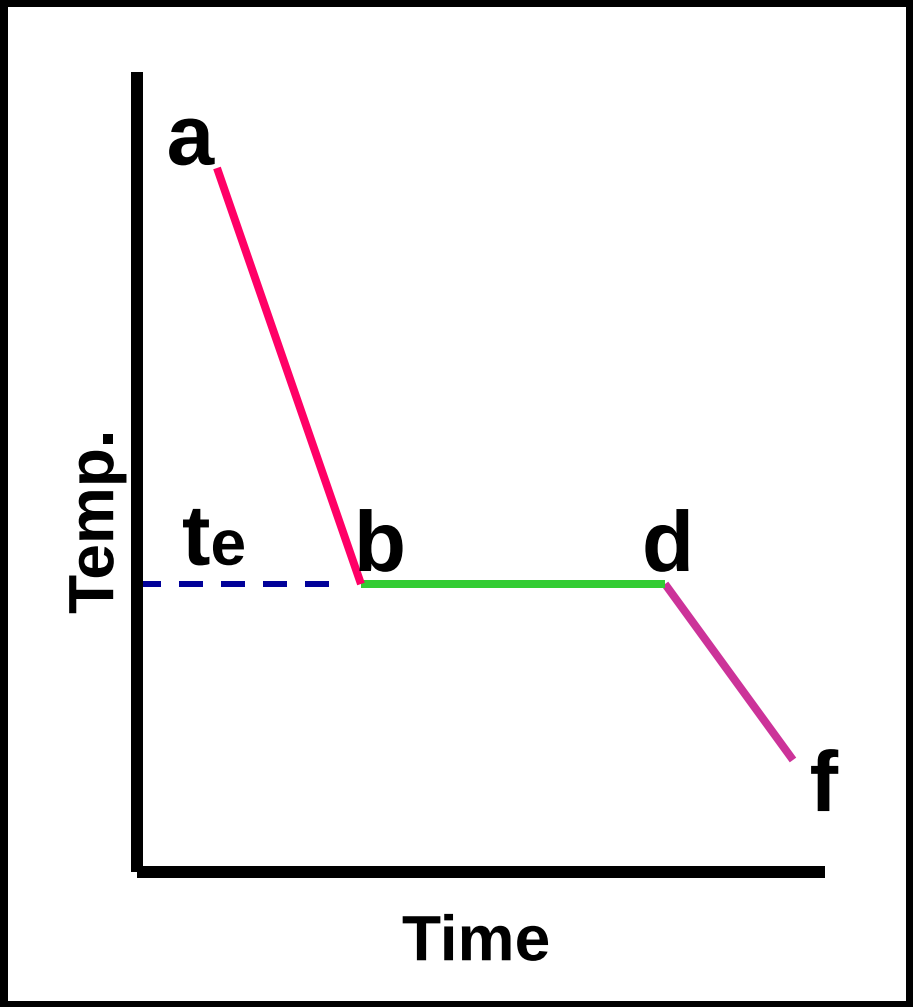
وبعد ذلك يسمح للمخلوط السائل بأن يبرد تدريجيا حتى تمام التجمد وفي هذه الأثناء يسجل التغير في الزمن مع الحرارة ثم ترسم هذه العلاقة وبذلك نحصل على ما يسمى بمنحنى التبريد (cooling curves)

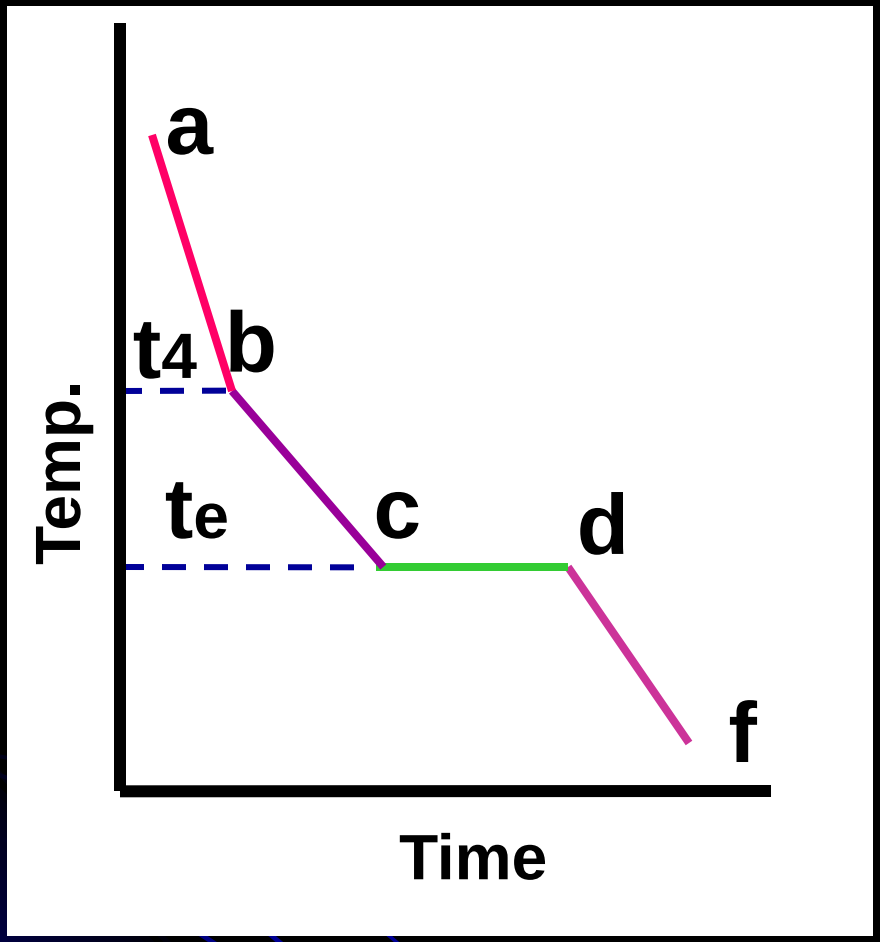
كما في الأشكال التالية :

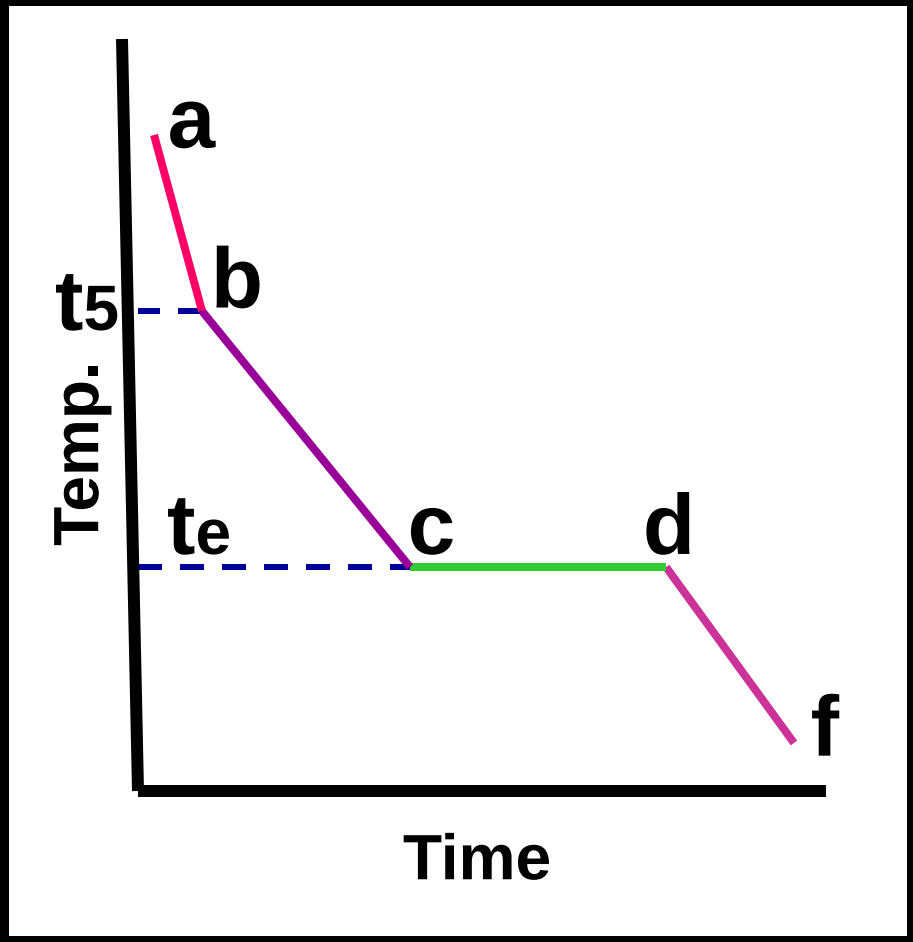


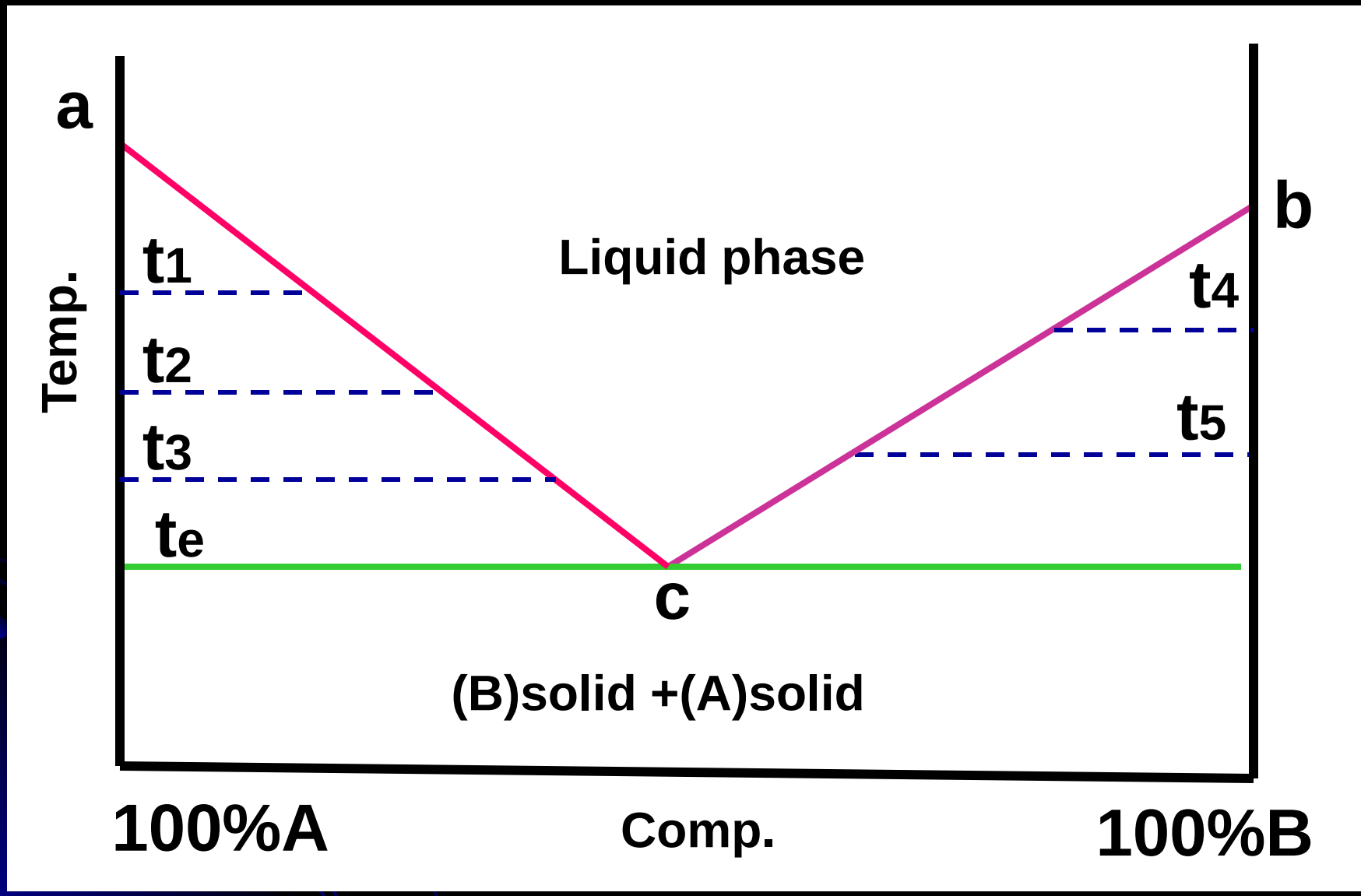



a
Temp.
t3
b
te
c
d
f
Time


a
Temp.
te
b
d
f
Time


a
t4
b
Temp.
te
c
d
f
Time


a
t5
b
Temp.
te
c
d
f
Time


a
b
Temp.
t1
t2
t3
te
Liquid phase
t4
t5
c
(B)solid +(A)solid
100%A
Comp.
100%B

تنقسم توازنات بين الصلب والسائل :

تقسم تبعا إلى درجة الإمتزاج للمكونين في الحالة السائلة إلى أنواع مختلفة ومن ثم تقسم تبعا لطبيعة الأ صناف الصلبة المتكونة من المحلول وهذه الأنواع هي:

أولاً:يمتزج المكونان في الحالة السائلة إمتزاجاً تاماً ويقسم إلى :

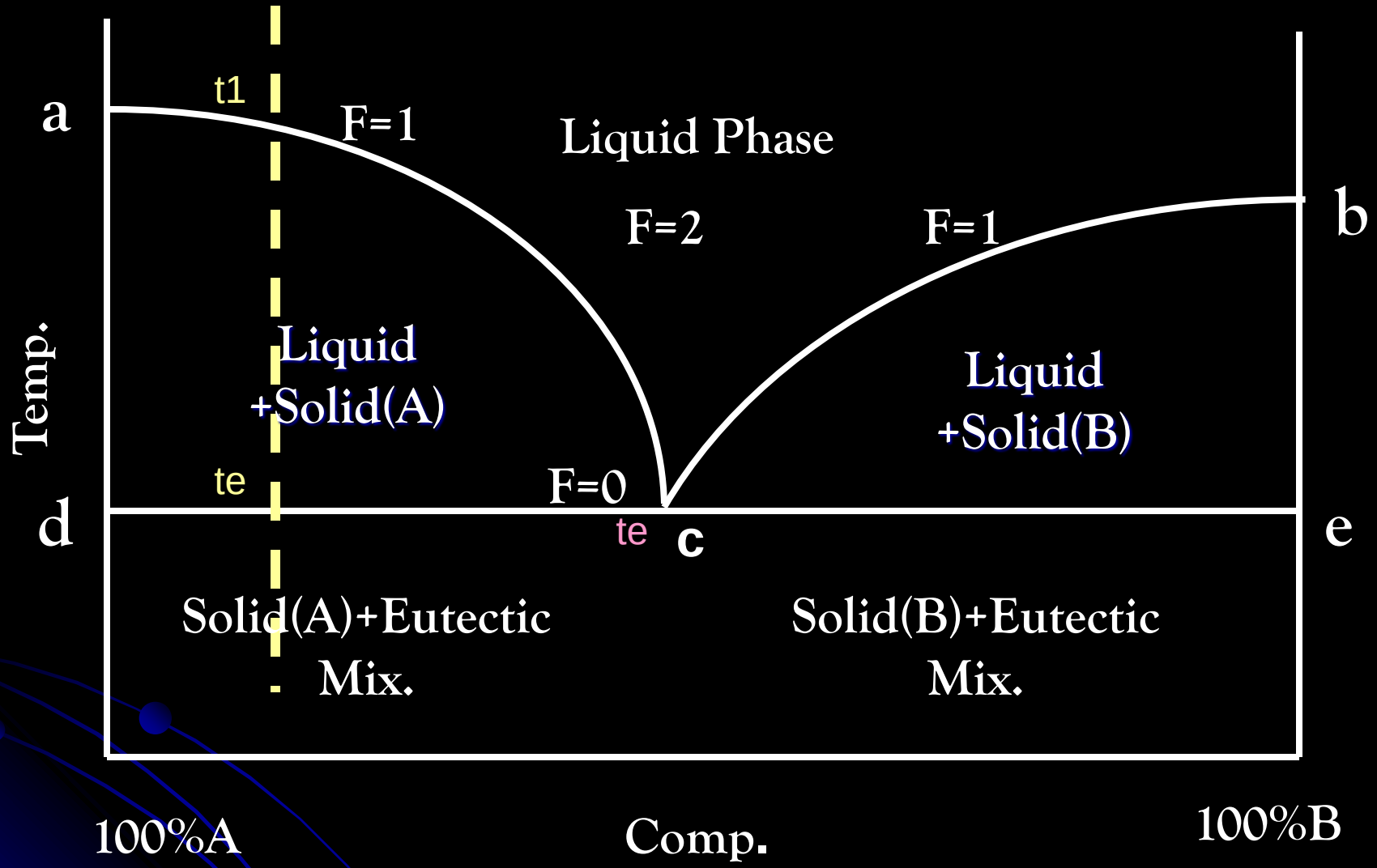
١-يكونان مزيج متجانس من المكونين يعرف بالمزيج اليوتكتي

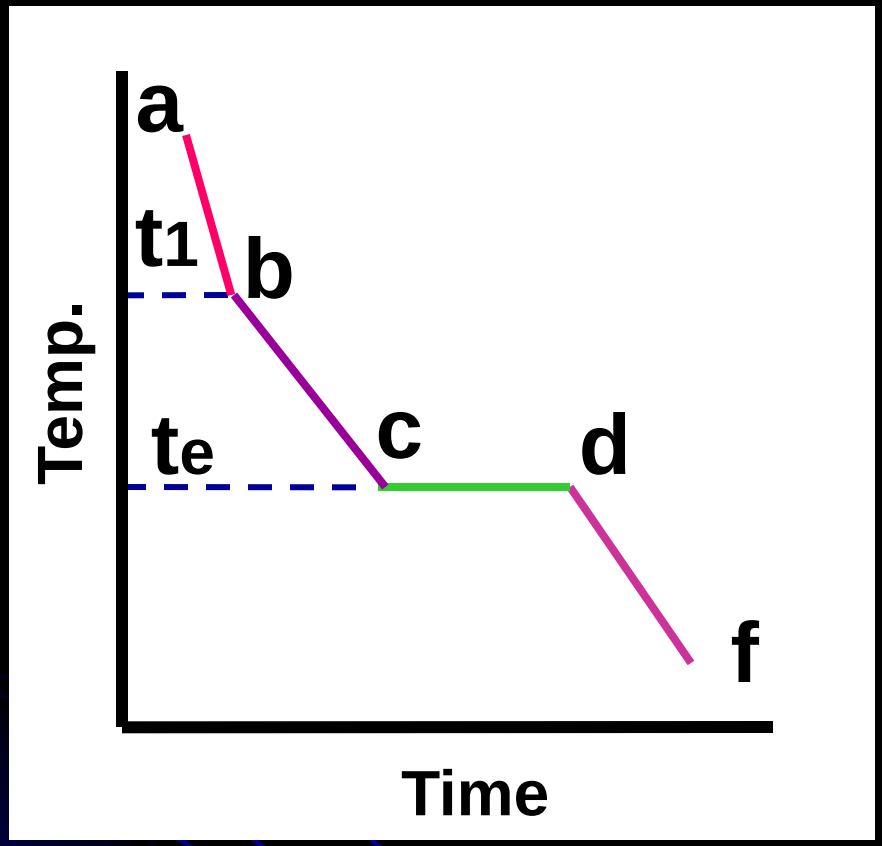
٢-يكونان مركب أو مركبات ثابتة حتى درجة حرارة الإنصهار

٣-يكونان مركب يتفكك قبل الوصول إلى درجة حرارة انصهاره

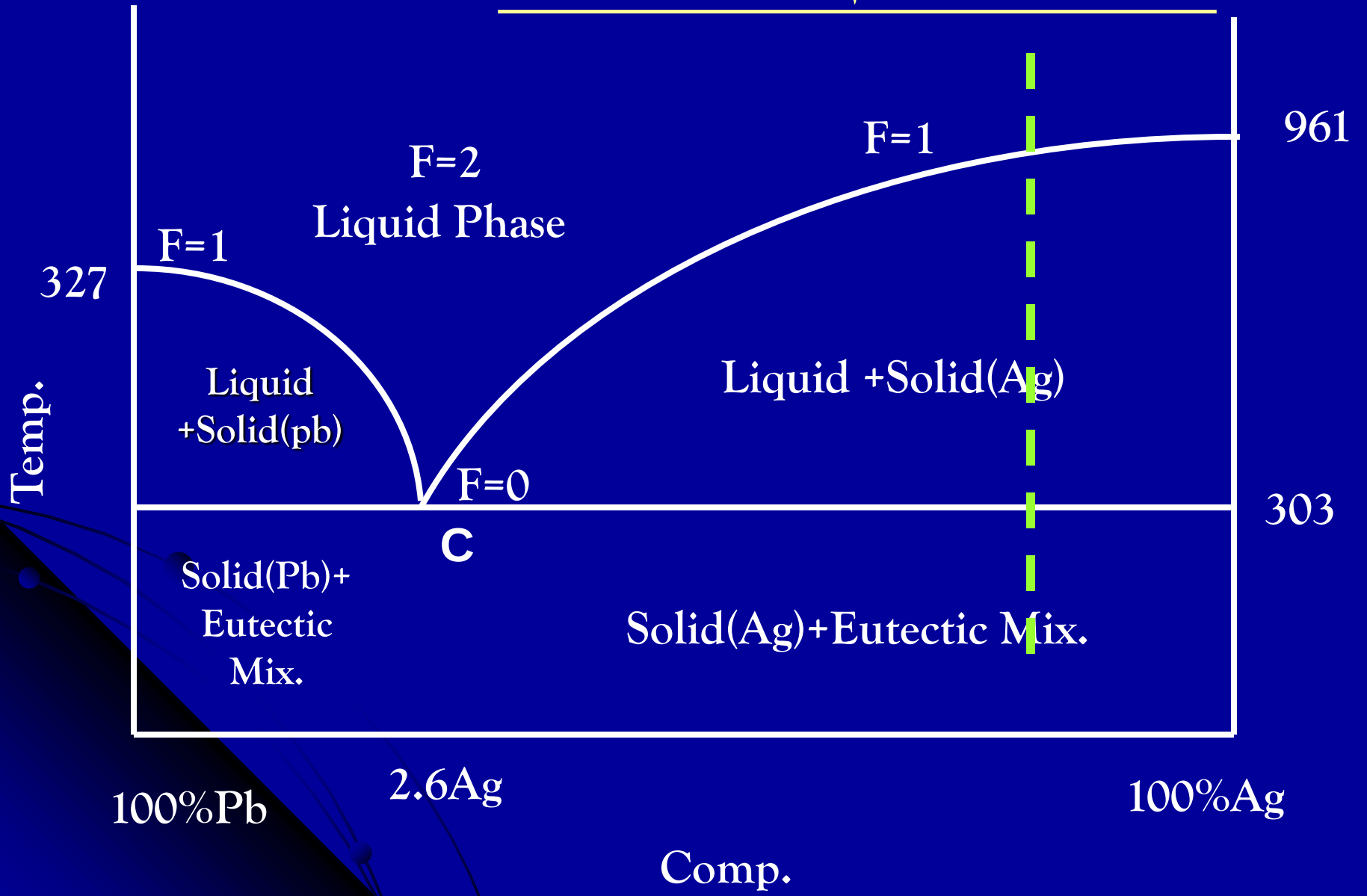
أولاً:النوع (١) تكوين مزيج يوتيكتي Eutectic Mixure

لنأخذ في الإعتبار حالة عامة وهي انه لدينا نظام مكثف من مكونين يمتزجان في الحالة السائلة ومحلولهما يعطي مكونين كأطوار في الحالة الصلبة.كما في مخطط الطور التالي:


a
t1
F=1
Liquid Phase
F=2
F=1
b
Temp.
Liquid
+Solid(A)
Liquid
+Solid(B)
te
F=0
d
te
c
e
Solid(A)+Eutectic
Mix.
Solid(B)+Eutectic
Mix.
100%A
Comp.
100%B


a
t1
b
Temp.
te
c
d
f
Time

مخطط الطور لنظام الفضة –الرصاص



طريقة باتنسن لإزالة الفضة من الرصاص

هذه الطريقة تعتمد على مخططات التوازن لنظام الفضة والرصاص

١- الرصاص الفضي الحديدي يحتوي على كمية قليلة من الفضة (١.٠٠%الفضة) .

٢- من أجل زيادة محتوى هذا الخام بالفضة يكون بالتخلص من الرصاص .

٣-يسخن الرصاص الفضي الى درجة حرارة عالية حتى تمام الإنصهار.

٤-يبرد المصهور تدريجياً فيبدأ الرصاص بالإنفصال على طول منحنى التجمد حتى الوصول عند ٣٠٣م وهي تقابل t_e

عندها يكون الطور السائل يحتوي على ٢.٦%من الفضة

بهذه الطريقة تم رفع مستوى الفضة من ٠.١%إلى ٢.٦% من الفضة .

المركب (A)	نقطة الإنصهار	المركب (B)	نقطة الإنصهار	درجة الحرارة اليوتكتية
الرصاص	٣٢٧	الأنتيمون	٦٣٠	٢٤٦
البزموث	٢٦٨	الكادميوم	٣١٣	١٤٦
الألومنيوم	٦٥٧	السيليكون	١٤١٢	٥٧٨
كلوريدالفضة	٤٥١	كلوريد البوتاسيوم	٧٩٠	٣٠٦

٢/تكوين مركب ثابت (مركبات)له نقطة انصهار محددة

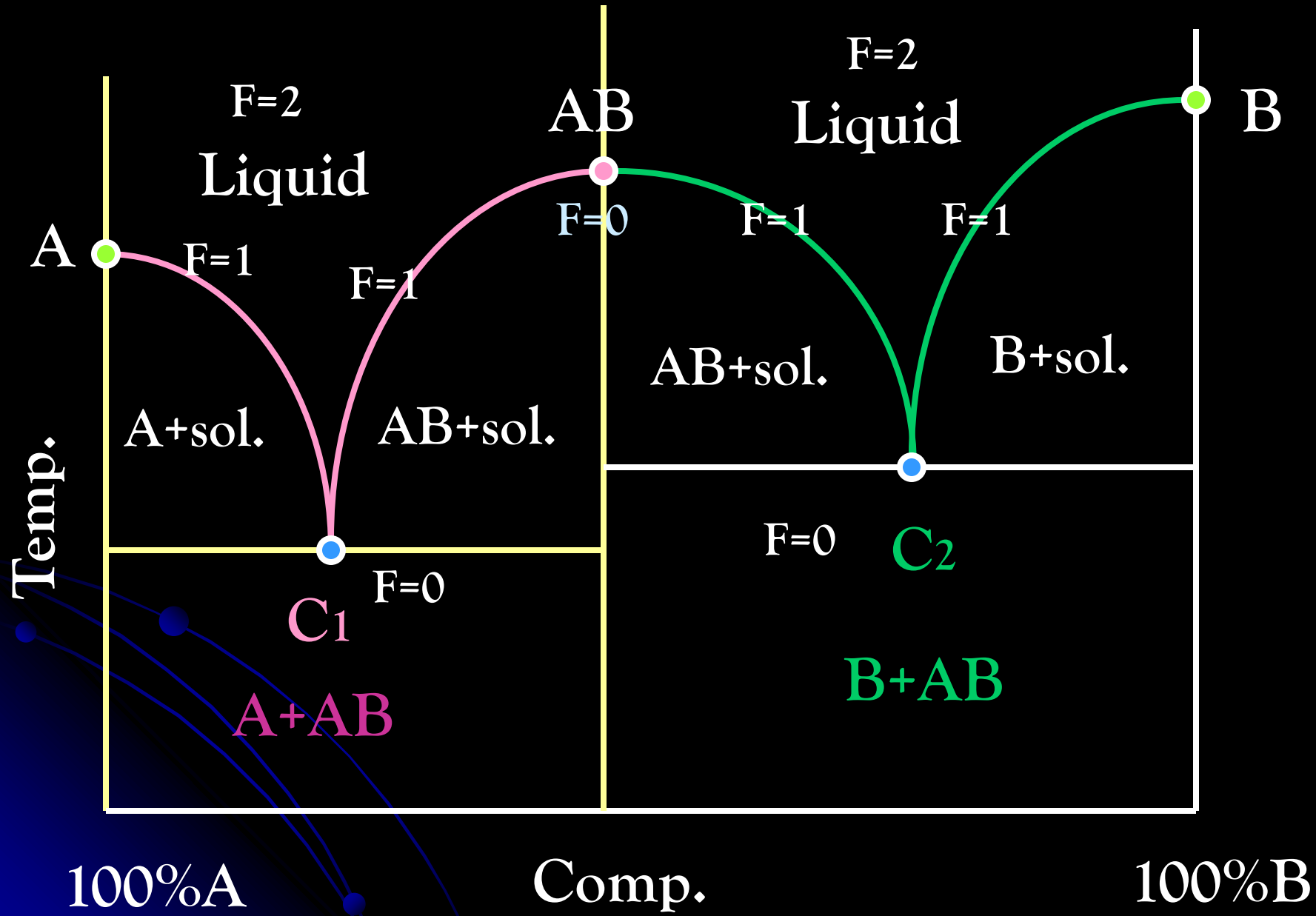
Compound with congruent melting point

يتم في هذا النوع تكوين مركب أومركبات لها درجة انصهار حقيقية ومطابقة ويمكن تعيينها بالتجربة ويقال ان تركيب السائل له نفس تركيب الصلب

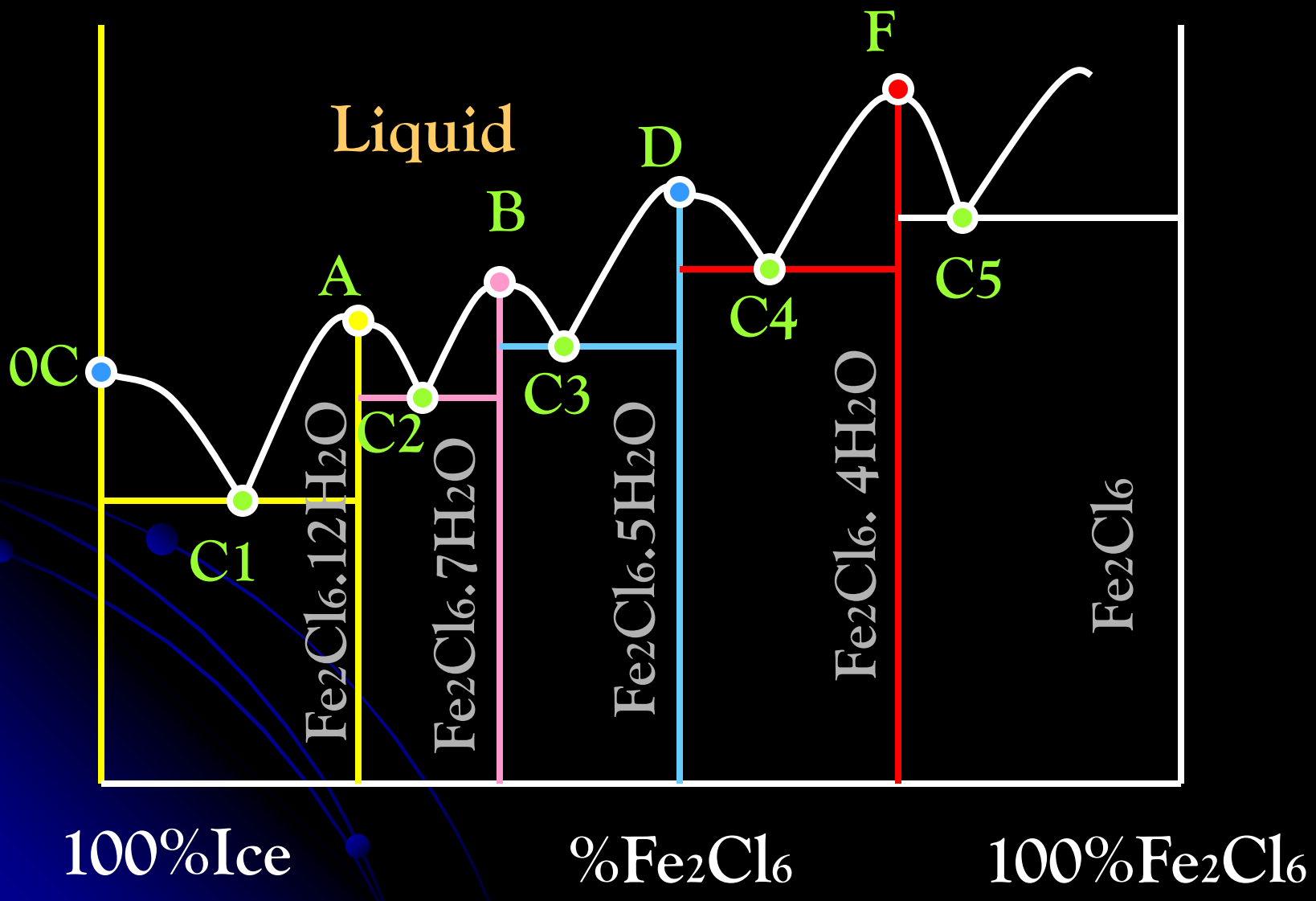
و A فيكون المركب الذي له درجة انصهار محددة هو AB

مثلا B

ويمكن شرح هذا المخطط كالتالي :


F=2
Liquid
AB
F=2
Liquid
B
A
F=1
F=1
F=0
F=1
F=1
A+sol.
AB+sol.
AB+sol.
B+sol.
Temp.
F=0
C2
C1
F=0
A+AB
B+AB
100%A
Comp.
100%B

وهناك أنظمة أخرى يتكون فيها أكثر من مركب له درجة انصهار وبالتالي يكون هناك أكثر من درجة تصلد.



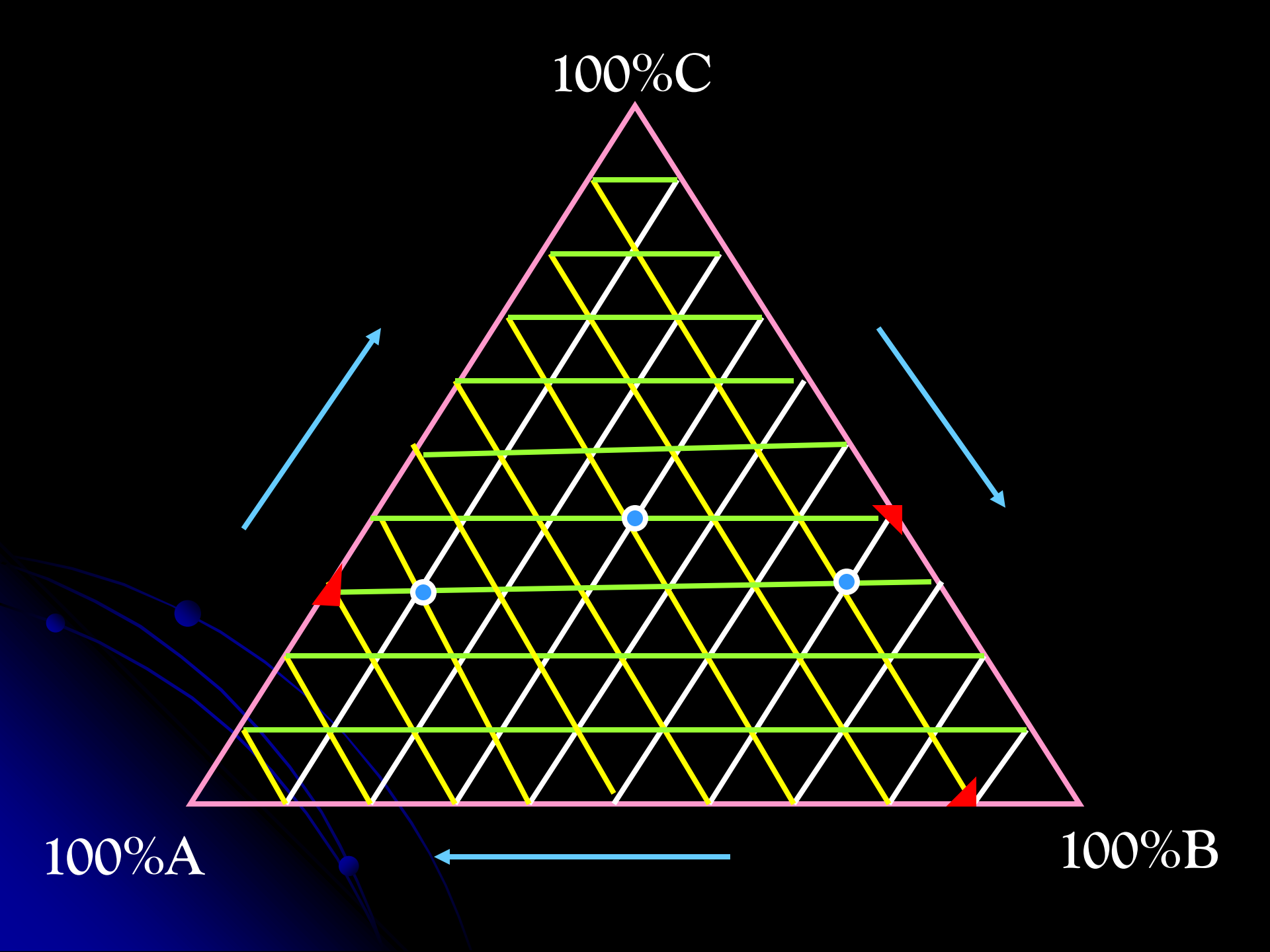
الأنظمة ثلاثية المكون:

$$F = C - P$$

$$F = 3 - P$$

طريقة رسم المخطط الطوري (ستكس و روزيوم)

تتلخص هذه الطريقة برسم مثلث متساوي الأضلاع ورؤوس هذا المثلث تمثل المكونات النقية(١٠٠%من كل مكون) وأي نقطة على الضلع تمثل نسبة مكونين .مثلا الضلع ABيمثل مخاليط مكونة من المكون AوالمكونBوبالمثل بقية الأضلاع بحيث يقسم كل ضلع إلى ١٠ أقسام متساوية تتراوح من الصفر إلى ١٠٠عند الرأس ويكون التقسيم في اتجاه عقارب الساعة


100%C
100%A
100%B

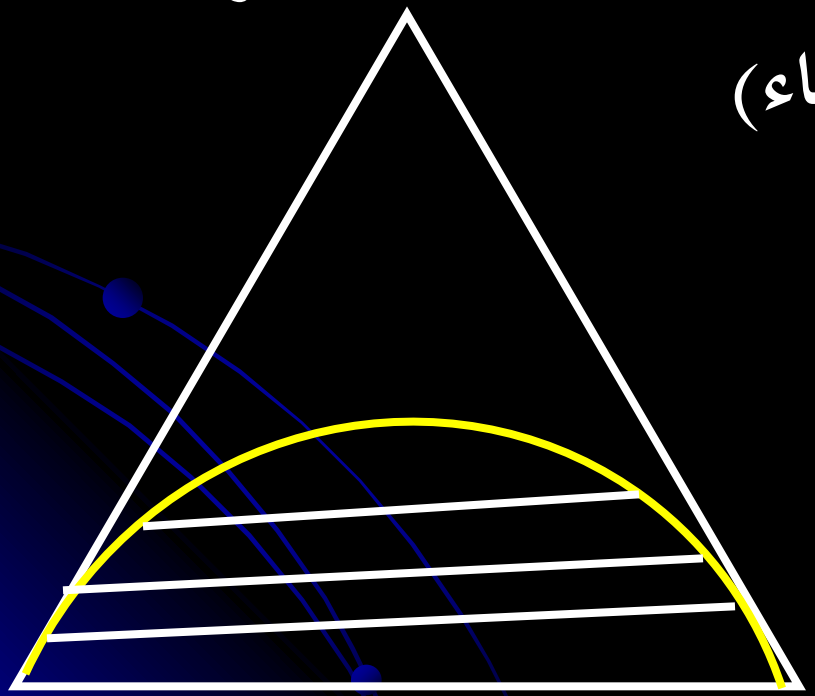
أنظمة تحتوي على ثلاث مكونات سائلة تمتزج جزئيا :

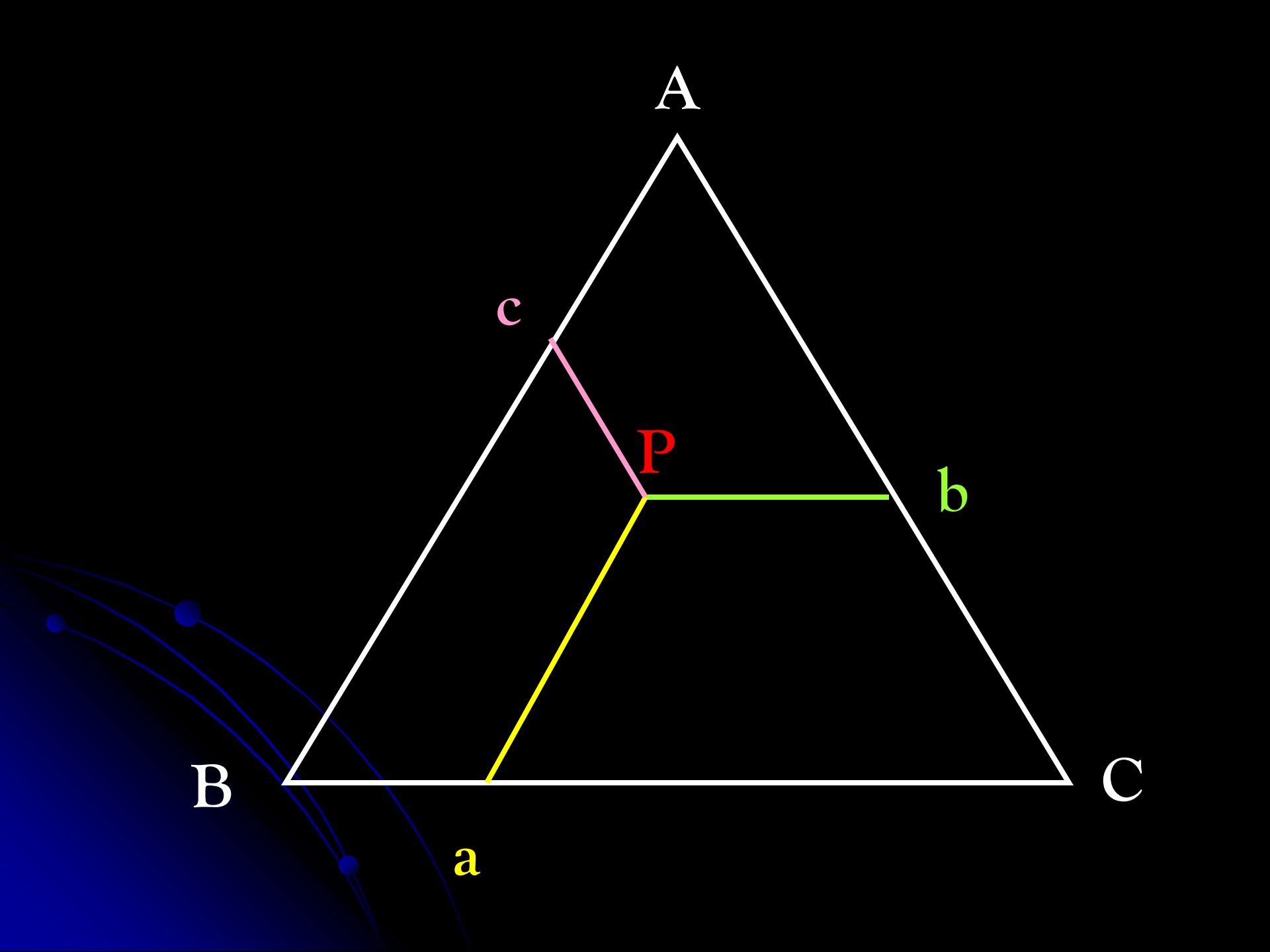
يمكن تصنيف هذا النوع من الأنظمة إلى :

١/تكوين زوج من سوائل تمتزج جزئيا

(A+B)تمتزج جزئيا بينما (A+C)و(B+C) يمتزجان كليا

(كحول إيثيلي+خلات إيثيل+ماء)




A
c
P
b
B
C
a