

قاعدة الطور و الأنظمة ثنائية المكونات

تعتمد الخواص الترموديناميكية للمادة على الظروف الخارجية المؤثرة عليها مثل درجة الحرارة و الضغط و الى المواد المشتركة في تركيبها فضلا عن حالتها الفيزيائية و نقصد بها الطور الذي توجد فيه و يمكن تلخيص هذه العوامل بمعادلة كبس Gibbs الخاصة بقاعدة الطور:

$$F = C - P + 2$$

حيث ان C تمثل عدد مكونات النظام، P عدد الاطوار الموجودة فيه و F عدد درجات الحرية التي يملكها.

الطور: هو ذلك الجزء المتجانس والذي يتميز فيزيائياً ويكون مفصلاً عن بقية الاجزاء الاخرى من النظام بواسطة حدود فاصلة.

مثال (الثلج و الماء السائل و بخار الماء) هنا يكون كل شكل طوراً منفصلاً.

النظام الصلب (متجانس) حيث يكون الطور منفرد مهما كان عدد المكونات التي يحتويها.

(متجانس) يعني السائلان ممتزجان تماماً ويشكلان طبقة واحدة متجانسة عندئذ تكون طور واحد فقط

النظام السائل

(غير متجانس) يعني السائلان غير ممتزجان مثال: (البنزين و الماء) عندئذ يكون هناك طوران منفصلان

النظام الغازي (متجانس) يعني الغازات دائماً ممتزجة وتشكل مزيجاً متجانساً يكون دائماً طوراً منفرداً مهما كانت عدد المكونات

عدد المكونات: وهي اصغر عدد من المكونات المتغيرة التي يمكن بواسطها التعبير عن تركيب كل طور أما بصورة مباشرة أو بصورة غير مباشرة او بصيغة المعادلة الكيميائية.

مثال نظام الماء الذي يكون (ثلج و ماء و بخار الماء) في حالة اتزان يعتبر هذا نظاماً ذو مكون واحد وهو الماء.

درجات الحرية: وهي عدد العوامل المتغيرة مثل درجة الحرارة أو الضغط أو التركيز والتي يجب تعيينها لتعريف النظام تماماً.

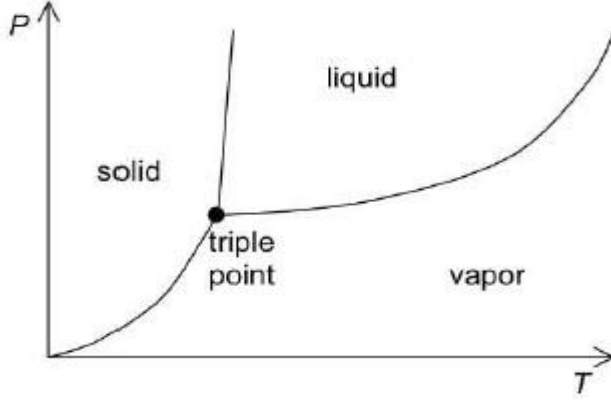
ان قاعدة الطور يتأثر اتزانها فقط بدرجة الحرارة و الضغط و التركيز وليس بأي قوى اخرى مثل الجاذبية الارضية و الكهربائية و المغناطيسية.

نأخذ بعض الامثلة:- (نظام المكون الواحد)

1- الماء (H_2O) نظام (الثلج و الماء و بخار الماء)

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

بمعنى اننا لا نستطيع ان نغير موضع التوازن لهذا النظام من خلال تغيير درجة حرارة او الضغط او تكوين هذا النظام. تعرف هذه النقطة بالنسبة لنظام الماء بالنقطة الثلاثية له كما في الرسم



اما في حالة التوازن لاثنتان من الاطوار بالنسبة للماء اي حالات توازن الماء السائل مع بخاره او الماء السائل مع الثلج او الثلج مع بخار الماء فعند تطبيق قاعدة الطور نجد ان:

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

اي ان عدد درجات الحرية لهذه الانظمة هي واحد بمعنى اننا نستطيع ان نغير حالة التوازن لهذه الانظمة بتغيير مؤثر واحد على الاقل كأن يكون الضغط او درجة الحرارة. مثلا يغلي الماء عند درجة حرارة $100^{\circ}C$ عند ضغط 1 atm و يكفي تقليل الضغط لتقليل درجة غليان الماء و جعله يغلي في درجة حرارة الغرفة.

2- الاسيتون (الاسيتون السائل وبخاره)

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

الاتزانات المختلفة المحتملة للنظام ثنائي التكوين هي:

1. اتزانات صلب - سائل.
2. اتزانات صلب - غاز.
3. اتزانات صلب - صلب.
4. اتزانات سائل - سائل.
5. اتزانات سائل - غاز.

سوف يتم دراسة اتزانات سائل - سائل (L-L) واتزانات صلب - صلب (S-S)

وان اسهل رسومات الطور ثنائي المكونات هي رسومات الانظمة السائلة والتي يمكن فصلها الى طورين سائلين ، ويجب ان نحدد لأنفسنا اتزانات ليس لها طور غازي تدعى مثل هذه الانظمة التي ليس لها طور غازي بالأنظمة المكثفة وبما ان تأثير الضغط على هذا النوع من الاتزانات يكون قليلا لذا تعالج عادة هذه الانظمة تحت ضغط ثابت عادة الضغط الجوي (والذي يعتبر غالبا بالقدر الذي يكفي للتأكد من عدم حدوث طور بخار في حالة اتزان مع الاطوار السائلة وفي مدى درجة حرارة عالية بالقدر الذي يكفي للتأكد من عدم ظهور طور واحد جامد للنظام الثنائي التكوين (C=2) ويمكن كتابة معادلة قاعدة الطور على الوجه التالي:

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

بما ان الحد الادنى للأطوار لأي نظام هو واحد نستنتج من المعادلة السابقة ان العدد الاقصى لدرجات الحرية في النظام ثنائي التكوين هو:

$$F = 4 - 1 = 3$$

ويعني هذا تعريف النظام ثنائي التكوين تعريفا كاملا ، انه يجب تعيين جميع المتغيرات الثلاثة الضغط ، درجة الحرارة ، والتركيز لأجل توضيح هذه العلاقة بيانيا تحتاج الى رسم ثلاثي الابعاد فيه ثلاثة محاور احداثية تمثل الضغط ودرجة الحرارة والتركيز بزوايا متعامدة بعضها على بعض.

ان هذه تعود الى النموذج الفراغي الذي يكون صعبا على الورقة و لأجل ازالة هذه الصعوبة من المعتاد عمليا ان يثبت احد هذه المتغيرات المستقلة بمعنى اخر يبقى احد المتغيرات الثلاثة ثابتا ، عندئذ يصبح من الممكن رسم خط بياني ثنائي الابعاد بأي اثنين من المتغيرات الثلاثة والذي يمثل رسما بيانيا لحالات الاتزان للنظام الثنائي المكونات ، وأن هذا سيختزل درجة الحرية للنظام بدرجة واحدة وتصبح قاعدة الطور تسمى (قاعدة الطور المختزلة).

$$F = C - P + 1$$

تجربة رقم (3)

منحني الذوبان المتبادل لنظام فينول - ماء

الغاية من التجربة:

تعيين درجة حرارة المحلول الحرجة لنظام الفينول والماء.

نظرية التجربة: قد وجد بالتجربة ان بعض السوائل تكون متجانسة (ذات طور واحد) تختلط وتذوب ببعضها البعض وبجميع النسب مثل (الكحول والماء). او تكون غير متجانسة (ذات طورين) لا تختلط بصورة تامة مع بعضها مثل (الايثر والماء) أي انها تذوب ذوبانا جزئيا ببعضها مكونة محلولاً غير متجانس وعند رج الخليط جيداً وترك القنينة التي تحويها على المنضدة نجد بعد مدة أن الخليط ينفصل الى طبقتين متميزتين (الى طورين) أحدهما الطبقة السفلى وهي طبقة الماء المشبعة بالايثر الزائد فيها والطبقة العليا هي طبقة الايثر المشبع بالماء. ووجد ان ذوبان الايثر والماء يزداد بزيادة درجة الحرارة الى ان تصل الى درجة الحرارة التي تدعى:

درجة الحرارة الحرجة: وهي الدرجة التي اذا تعداها الخليط يصبح كل من المحلولين ذائبا بالآخر لجميع النسب مكوناً محلولاً متجانساً بطور واحد.

اما اذا تم مزج الماء مع الفينول تتكون طبقتان وتتوقف نسبة المادتين في كل طبقة على درجة الحرارة. اذا سخنت الطبقتان ازداد مقدار الماء في المحلول الفينولي والفينول في المحلول المائي الى ان تصل الى درجة الحرارة الحرجة حيث يصبح فيها تركيز الطبقتين متساويا وعندها يصبح السائلين تامي الامتزاج.

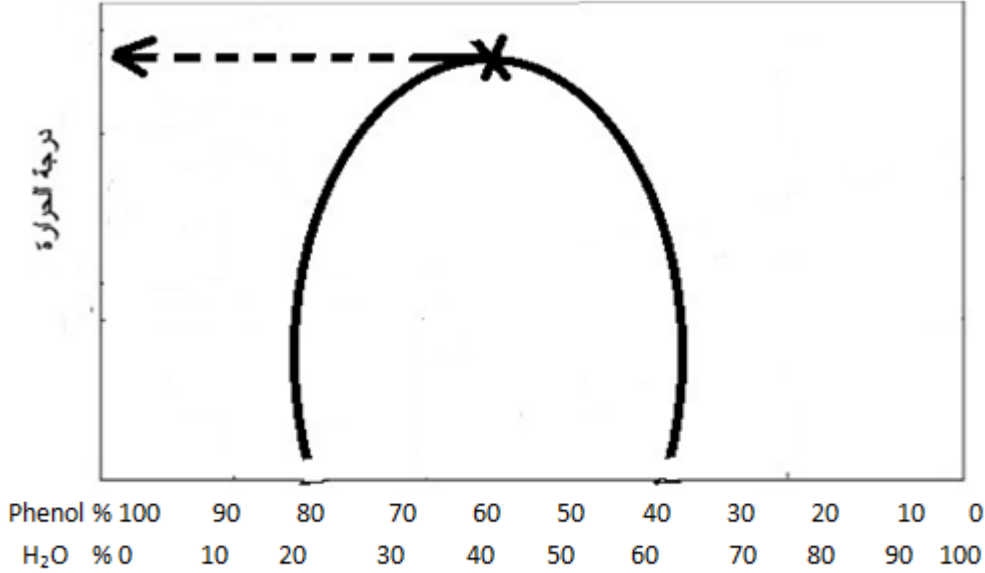
وفي تجربتنا هذه والحاوية على النظام ثنائي والمؤلف من مكونين (C=2) وطور واحد (P=1) فان عدد

$$F = C - P + 1 \rightarrow F = 2 - 1 + 1 \rightarrow F = 2: \text{ (قاعدة الطور المختزلة)}$$

أي انها تحتاج الى متغيرين لتعريف النظام وهي درجة الحرارة والتركيز.

$$F = C - P + 2 \rightarrow F = 2 - 1 + 2 \rightarrow F = 3: \text{ (قاعدة الطور الاعتيادية)}$$

أي أنها تحتاج الى ثلاث متغيرات لتعريف النظام التركيز و ضغط ودرجة الحرارة. في مثل هذه الحالة من الصعب الرسم بأبعاد ثلاثية ع الورقة البيانية لذلك يتم تثبيت أحد المتغيرات وهو الضغط ويتم التغيير بدرجة الحرارة والتركيز لغرض تعريف النظام.



مخطط الطور للفينول والماء

طريقة العمل:

1. اوزن في انبوبة اختبار نظيفة وجافة (2 غم) من الفينول بصورة مضبوطة.
2. اضع (1 مل) من الماء المقطر وضع المزيج في حمام مائي وأبدأ بالتسخين مع التحريك المستمر للمزيج بعد وضع المحرار داخل انبوبة الاختبار.
3. استمر بالتحريك والتسخين الى ان تمتزج المادتين ويصبح المحلول رائق ، سجل درجة الحرارة والتي تمثل حرارة الامتزاج ثم ارفع الانبوبة عن التسخين واستمر بالتحريك الى ان يبدأ المحلول مرة ثانية بالتعكر، عندئذ سجل الدرجة الحرارية الثانية والتي تمثل حرارة التعكر.
4. اعد العملية (رقم 3) بإضافة 1 مل اخرى كل مرة من الماء المقطر وسجل درجة حرارة الامتزاج وحرارة التعكر.

الحسابات:

1. جد معدل درجة الحرارة والتي تساوي (حرارة الامتزاج + حرارة التعكر) / 2 .
 2. جد النسبة المئوية للفينول في كل اضافة من القانون التالي:
- $$\% \text{ للفينول} = \left[\frac{\text{وزن الفينول} + \text{وزن الماء}}{100} \right] \times 100$$
3. سجل النتائج في جدول كما يلي:

| | | | | | % للفينول |
|--|--|--|--|--|-------------------|
| | | | | | حرارة الامتزاج |
| | | | | | حرارة التعكر |
| | | | | | معدل درجة الحرارة |

4. ارسم الرسم البياني بين النسبة المئوية للفينول ودرجة الحرارة وجد درجة الحرارة الحرجة والنسبة المئوية للفينول المقابلة لها.

