## التجربة الخامسة عشرة

## قاعدة الطور وتوازن الأطـــوار

لو افترضنا وجود نظام معين ـ مثلا كمية معينة من الماء ـ عند ظروف معينة وثابتة، فهل ثمة إمكانية لجعل الخواص الثرموديناميكية له قابلة للتغير والاختلاف ؟ يبدو للوهلة الأولى أنه لا توجد إمكانية لذلك، ولكن هل الانثالبي ـ أي المحتوى الحراري ـ مثلا لكمية معينة من الماء السائل عند درجة حرارة معينة وضغط معين هو نفسه المحتوى الحراري لنفس الكمية من بخار الماء عند نفس الدرجة والضغط؟ الإجابة : لا. وهذا يعني أن الخواص الثيرموديناميكية للنظام لا تعتمد على كميته ودرجة حرارته وضغطه فقط، بل وعلى حالته الفيزيائية أيضا. ولذلك فإن نظاما يتكون من الماء السائل وبخار الماء يكون ذا خواص ثيرموديناميكية مختلفة عن تلك لنظام مكون من الماء السائل فقط أو بخار الماء فقط. هذا من ناحية ومن ناحية أخرى فإنه لو كان النظام يتكون من مادتين كالماء والكحول مثلا فإن خواصه الثيرموديناميكية لا تعتمد على كمية كل من المادتين ودرجة الحرارة والضغط بل أيضا على الحالة أو الحالات الفيزيائية الموجودة عليها كل من هاتين المادتين في النظام، فقد تكون المادتين كلتاهما سائلا أو كلتاهما غازا أو كلتاهما صلبا، وقد تكون إحداهما بحالة والأخرى بحالة أخرى، وقد تكون إحداهما بحالتين والأخرى بحالة واحدة، وقد تكون كلتاهما بحالتين. ولذلك فإن الخواص الثيرموديناميكية للنظام ستختلف حسب الحالة أو الحالات الفيزيائية للمادتين.

يدل ما سبق على أنه بالإضافة إلى كل من الضغط ودرجة الحرارة فإن عدد مكونات النظام وعدد أطواره تقوم هي الأخرى بتحديد الخواص

الثيرمـوديناميكيـة للنظام. وفي الـواقع فإن هذا الموضـوع يعد مـوضوعـا كبيرا وشائكا وهاما، وغالبا ما يتم التعامل معه كموضوع قائم بذاته وتحت مسمى قـاعدة الطـور واتزان الأطـوار. وعلى الرغم من ذلك فإن العـالم جبس(Gibbs) تمكن من تلخيص العـلاقـات المتبـادلـة فيما بين مختلف المؤثـرات (الضغط ودرجة الحرارة وعدد المكونات وعدد الأطوار) في قـاعدة واحدة عرفت بقاعدة الطور (Phase Rule) توصل إليها نظـريا آخذا بالاعتبـار أن التوازن بين الأطوار المختلفة لا يعتمـد إلا على عاملي درجـة الحرارة والضغط بـالإضافـة إلى عدد المواد المكـونـة للنظـام، أما المؤثـرات الأخـرى مثل قـوى الجذب الأرضيـة أو الكهربـائية أو المغنـاطيسية أو السطحيـة فلا تـؤثر على ذلك. والقـاعدة كما يلي:

$$F = C - P + 2$$

حيث يدل الرقم(2) على عاملي الضغط ودرجـة الحرارة، أما (P) و(C) فترمز لعدد الأطوار (phases) ولعدد المكونات (components) على التوالي أمـا (F) فهي عـدد المتغيرات التي يلزم تحديـدها وهـي ما يسمى بعـدد درجات الحريـة أو الطلاقة (The number of degrees of freedon). ويمكن فهم المعـادلة السـابقة بسهـولة ويسر عبر أي مثـال من الأمثلة، فـإذا كان النظـام يتكون من مـادة واحدة فقط فإنه إذا وجدت المادة بثلاثة أطوار فإن:

$$F = 1 - 3 + 2$$

$$F = 0$$

أي أن عدد درجات الطلاقة يساوي صفرا. ولكن إذا وجدت بطورين فإن:

$$F = 1 - 2 + 2$$

$$F = 1$$

أي أن عدد درجات الطلاقة يساوي واحدا . في حين إذا وجدت بطور واحد فإن :

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

فماذا يعني كل هذا ؟ في الحالة الأولى حيث لا توجد أي درجة طلاقة فإن الأمر يعني عدم وجود أي متغير يمكن تغييره مع بقاء عدد الأطوار كما هو ثلاثة ، وبالتالي فأي تغيير في أي من المتغيرات المتاحة لا بد أن يقلل من عدد الأطوار الموجودة . أما في الحالة الثانية حيث توجد درجة طلاقة واحدة فإنه يكفي تثبيت واحدة فقط من المتغيرات المتاحة ليصبح النظام محدداً ومعروفاً ، وفي الحالة الأخيرة فإن تحديد النظام يتطلب تثبيت متغيرين . وكمثال أخير لو كان النظام مكونا من ثلاثة مواد موجودة بطورين فإن :

$$F = 3 - 2 + 2$$
$$F = 3$$

إن تحديد النظام يتطلب تثبيت ثلاثة من المتغيرات التالية :

١ ـ درجة الحرارة .

٢ ـ الضغط .

٣ ـ تركيز المادة الأولى .

٤ ـ تركيز المادة الثانية .

٥ ـ تركيز المادة الثالثة .

ومن ناحية أخرى فإنه لو ثبت الضغط وكذلك درجة الحرارة فإن الحد(2) في قاعدة الطور التالية :

$$F = C - P + 2$$

يزول وتصبح المعادلة كما يلي :

$$F = C - P$$

وفي المثال الأخير فإنه عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة فإن :

$$F = 1$$

أي أن تحديد النظام يتطلب تثبيت أو معرفة أحد المتغيرات المتاحة، بمعنى أنه يمكن إبقاء المواد الثلاثة بطورين عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة، حتى ولو تم تغيير تركيز أحد المواد الثلاثة، أما لو غير تركيز مادتين فإن عدد الأطوار سيتغير.

يتضح من العرض السابق أن (قاعدة الطور واتزان الأطوار) يعتمد فيما يعتمد عليه على عدد مكونات النظام ولقد قسمت الأنظمة على أساس ذلك إلى عدة أقسام :

١ ـ الأنظمة أحادية المكونات One-component systems

٢ ـ الأنظمة ثنائية المكونات Two- component systems

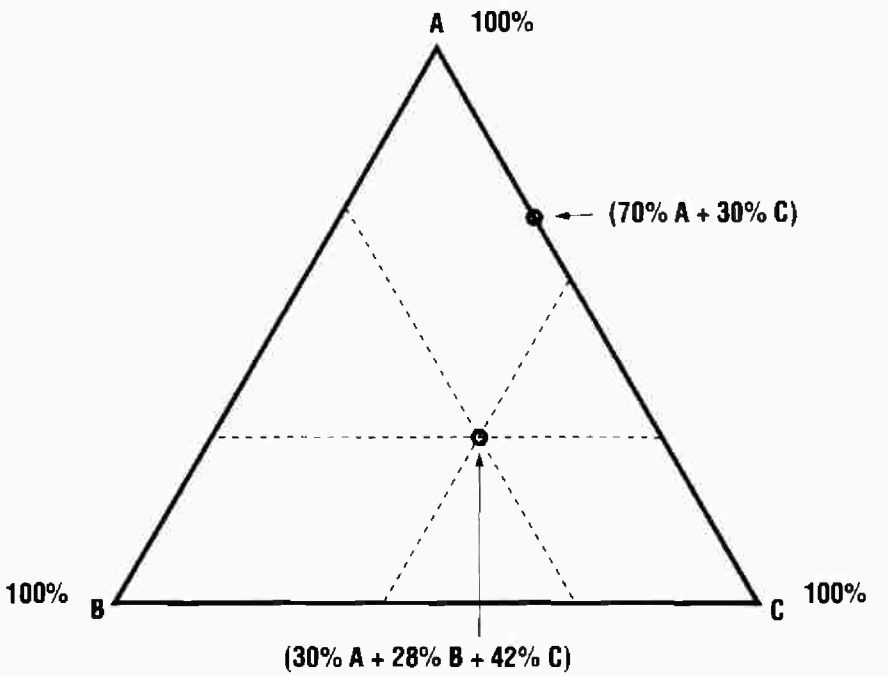
٣ ـ الأنظمة ثلاثية المكونات Three- component systems

وكل نظام من هذه الأنظمة يمكن له أن يوجد إما بطور واحد أو بأكثر من طور واحد، وفي كل الأحوال فإن (F) أي عدد المتغيرات التي يلزم تحديدها ومعرفتها من أجل معرفة وتحديد النظام يعطى بقاعدة الطور:

$$F = C - P + 2$$

أما إيضاح وعرض التوازن بين الأطوار المختلفة لأي من هذه الأنظمة فإنه عادة ما يتم بواسطة ما يسمى بمخطط الطور (Phase diagram) ومن الطبيعي أن طرق رسم مخططات الأطوار تختلف حسب نوع النظام. وفي هذه التجربة

سيتم التعرف على طريقة رسم مخطط الطور لنظام ثلاثي المكونات، كما سيتم تطبيق قاعدة الطور على هذا النظام. ستختار ثلاثة مواد أحدهما يمتزج مع أي من المادتين الأخريين امتزاجا تاما، أما المادتان الأخريان فلا تمتزج أحدهما بالأخرى إلا امتزاجا محدودا، ولذلك فلو ثبت الضغط وكذلك درجة الحرارة عند قيم معينة فإنه يمكن الحصول على المواد الثلاثة مع بعضها البعض مرة مكونة لطور واحد ومرة أخرى مكونة لطورين، وذلك حسب الكميات النسبية لها في النظام. ويدرس توازن الأطوار لثلاثة مواد بواسطة مثلث متساوي الأضلاع كما في الشكل:




حيث يتضح أن أي نقطة في هذا المثلث ستكون إما:

أ ـ أحد رؤوس المثلث.

أو ب ـ نقطة على أحد أضلاع المثلث.

أو جـ ـ نقطة تقع داخليا بين أضلاع المثلث ،

فإن كانت النقطة :

أ ـ هي أحد رءوس المثلث : فهي تعني أن النظام عبارة عن أحد المواد الثلاثة نقية أي بنسبة (100%) .

ب ـ واقعة على أحد أضلاع المثلث : فهي تعني أن النظام عبارة عن خليط للمادتين الممثلتين للرأسين الواصل بينهما هذا الضلع ، وتعتمد نسبتاهما إلى بعضهما البعض على موقع النقطة حيث تزداد نسبة إحدى المادتين على الأخرى كلما كانت النقطة أقرب للرأس الممثل لها .

جـ ـ واقعة داخليا بين أضلاع المثلث : فهي تعني أن النظام عبارة عن خليط للمواد الثلاثة وتعتمد نسبة كل مادة في الخليط على بعد النقطة عن الرأس الممثل للمادة ، ويحدد هذا البعد برسم خط يمر بالنقطة ويوازي الضلع المقابل للرأس ، ويكون بعد هذا الخط عن الرأس محددا لنسبة المادة .

**أولا: رسم مخطط الطور لنظام ثلاثي المكونات :**

١ ـ يتم في البداية رسم للمثلث المتساوي الأضلاع ، ومن ثم يقسم كل ضلع إلى عشرة أقسام متساوية ، ويتم توصيل كل نقطتين متقابلتين بخط يوازي الضلع المقابل ، فيظهر المثلث على هيئة شبكة متراصة من مثلثات صغيرة متساوية الأضلاع . وبعد ذلك يوضع رمز المادة الأولى عند أحد الرءوس ، والثانية والثالثة عند الرأسين الثاني فالثالث ، وترقم أقسام كل ضلع لكل مادة من المواد .

٢ ـ يحضر كل خليط من كتلتين معلومتين من مادتين من المواد الثلاث على أن تكون هاتان المادتان تامتي الامتزاج ، ثم تضاف إلى هذا الخليط وبشكل تدريجي المادة الثالثة ، إلى أن يصبح الخليط عبارة عن

طورين، وعندئذ تحسب الكتلة المضافة من المادة الثالثة، وبمعرفة الكتل الثلاث يمكن حساب النسبة الوزنية لكل مادة في هذا الخليط **غير المتجانس**، ومن ثم يحدد موقع هذا الخليط داخل المثلث بنقطة معينة، ثم يحضر خليط ثانٍ وثالث . . . إلخ وتحدد نسبة كل مادة في كل خليط، ثم يحدد موقع كل خليط داخل المثلث على هيئة نقطة.

٣ ـ يتم إيصال النقاط التي سبق تحديدها مع بعضها البعض لتعطي منحنى الطور المطلوب.

**ثانيا: تطبيق قاعدة الطور على النظام ثلاثي المكونات:**

١ ـ يتطلب ذلك تحديد جميع المتغيرات المتوافرة لهذا النظام، ثم تحديد ما إذا كان الضغط ودرجة الحرارة ثابتين، ومن ثم تحديد أي من العلاقتين التاليتين ستطبق:

$$F = C - P + 2$$

$$F = C - P$$

٢ ـ من الضروري معرفة أن المنحنى الناتج سابقا يسمى بالمنحنى (binodal curve)، وأنه من الممكن معرفة الكميات النسبية لمكونات النظام الثلاث التي تكون طورا واحدا، وتلك التي تكون طورين، وذلك عند نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة من المنحنى.

٣ ـ إن تطبيق قاعدة الطور يهدف لتحديد عدد درجات الطلاقة (F) ـ **عدد** المتغيرات ونوعها ـ التي يمكن إحداث تغيير في قيمها دون إحداث تغيير في عدد الأطوار.

**ثالثا : طريقة عمل التجربة :**

إن طـريقة عمل التجـربـة في المختبر هي عبارة عن تحقيق الفقـرة (٢) من (أولا) وهـذا يتطلب تحديـد المواد الثـلاث وطـريقـة تحضير كـل مخلـوط من المخاليط . وفي الواقع فإنه سيتم إيضاح ذلك عند إجراء التجربة . ولكن على سبيل المثال إذا كانت المواد المستخدمة هي :

(A) حمض الخل

(B) بنزين (أو كلوروفورم)

(C) ماء

فإن طريقة تحضير كل مخلوط من المخاليط يمكن أن تكون كما يلي :

تأخـذ حجومـا مختلفـة من (A) و (B) بحيث يكـــون الحجم الكلي لكل مخلوط (20ml)، ويضـاف إلى كل مخلوط حجم مـن الماء المقطر بحـرص حتى تظهر العكارة ومن ثم يسجل حجم الماء المضاف .

وبمعرفة كثافة كل مـادة تعين أوزان مكونات كل مخلوط ثم تُحسب النسبة المئوية لكل مادة من المواد الثلاث في كل مخلوط . وتسجل النتائج في جدول . وكذلك يلزم توضيح طريقة الحسابات .

## تقرير التجربة

اسم الطالب : رقم الطالب :

المقرر : الشعبة :

الفصل الدراسي : التاريخ :

---

اسم التجربة :

هدف (أهداف) التجربة :

النتائج التجريبية

الحسابات :

(تابع الحسابات)

**أجب عن الأسئلة التالية :**

١ ـ حـدد على الرسـم النسـب التي تكـون طـورا واحـدا وتلك التي تكون طورين .

٢ ـ حـدد عدد درجات الطـلاقة أي عـدد المتغيرات التي يمكن تغييرها دون تغيير عدد الأطوار ونوع هذه المتغيرات .

أولا: للنسب التي تكون طورا واحدا .

ثانيا : للنسب التي تكون طورين .

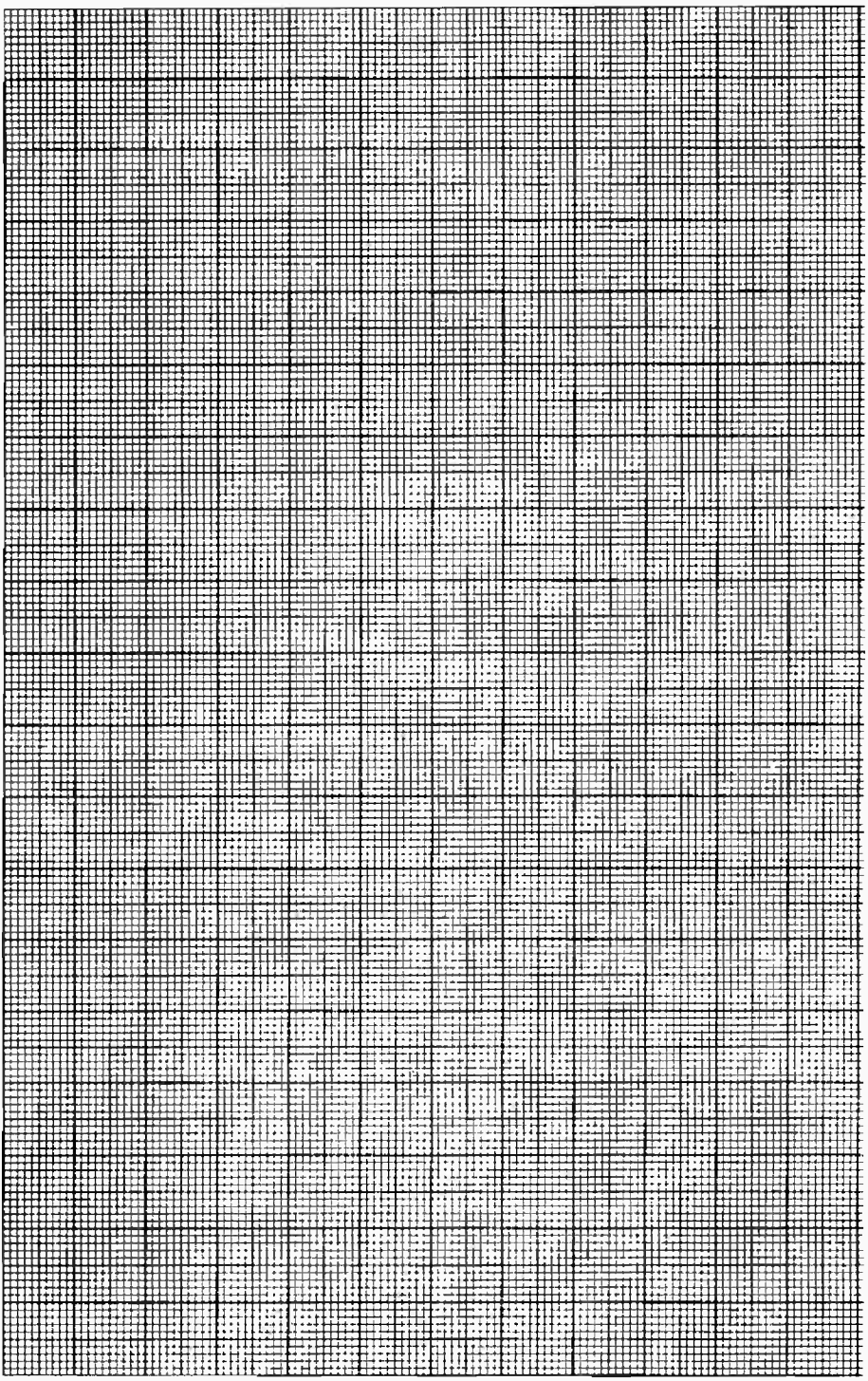
٣ ـ حـدد نقطة معينة على المثلث كما تشاء (أي نقطـة) ثم أجب عن الأسئلة التالية :

أ ـ ما نسبة كل مادة عند هذه النقطة؟

ب ـ هل تكون المواد عند هذه النقطة طورا واحدا أم طورين ؟

جـ ـ ما المتغيرات التي يمكنك تغييرها دون تغيير عدد الأطوار ؟

د ـ مـا أقل عدد من المتغيرات يلزمك تغييرها حتى تغير عـدد الأطوار لهذه النقطة ؟ وما هذه المتغيرات ؟



# قائمة المراجع


1 - Shoemaker, D. P., Garland, C. W. , and Nibler, J.W. "Experiments in Physical Chemistry", 5th ed., Mc Graw-Hill, New York (1989).

2 - Brian Smith, E. "Basic Chemical Thermodynamics" 3rd ed., Oxford University Press, New York (1987).

3 - Rastogi, R.P. and Misra, R.R., "An introduction to Chemical Thermodynamics", Vikas Publishing House, New Delhi (1978).

4 2 Sienko, M.J., Plane, R. A., and Marcus, S.T., "Experimental Chemistry", 6th ed., McGraw-Hill, New York (1984).

5 - Sharma, K.K., and Sharma, D.S., "An introduction to Practical Chemistry", Vikas Publishing House, New Delhi (1988).

6 - Urlson, J., M., New Combe, R.J., Denaro, A.R., and Rickette R. M. W. "Experiments in Physical Chemistry", 2nd ed., Pergamon, Oxford (1978).