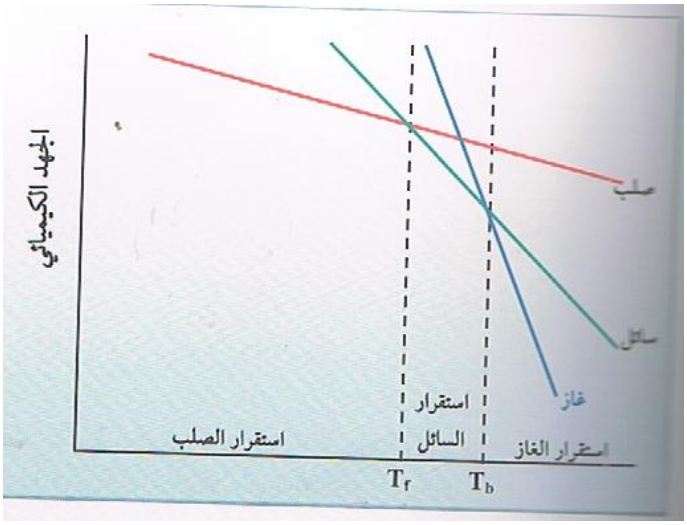
# إتزانات الأطوار
# Phase Equilibriums

يعرف الطور بأنه ذلك الجزء من النظام الذي يتصف بالتجانس كيميائياً وفيزيائياً، وينفصل عن باقي الأجزاء المتجانسة الأخرى من النظام بواسطة حدود سطحية واضحة.

## أستقرارية الأطوار Stability of Phases

عندما تكون المادة في حالة اتزان فإن الجهد الكيميائي لعينة من هذه المادة يكون مشابهاً لجميع الأجزاء.

وفي الشكل ١ والذي يعبر عن التغير في الجهد الكيميائي بتغير درجة الحرارة، نلاحظ إن الطور الذي يكون الجهد الكيميائي فيه أقل هو الأكثر استقراراً في درجة حرارة معينة إذا كان الجهد الكيميائي للطور السائل $\mu_{(L)}$ عند درجة حرارة وضغط معينين مثلاً أقل من الجهد الكيميائي للطور الصلب $\mu_{(S)}$ والطور الغازي (البخاري) $\mu_{(g)}$ ليكون بذلك الطور السائل هو الأكثر استقراراً وعند انخفاض درجة الحرارة سيرتفع $\mu_{(L)}$ فوق $\mu_{(S)}$ (لاحظ الشكل١) وبذلك يكون الطور الصلب هو الأكثر استقراراً والعملية الطبيعية لذلك هي عملية التجمد ويحصل العكس عند ارتفاع درجة يتحول الطور السائل إلى الطور الغازي (البخاري) بصورة تلقائية.



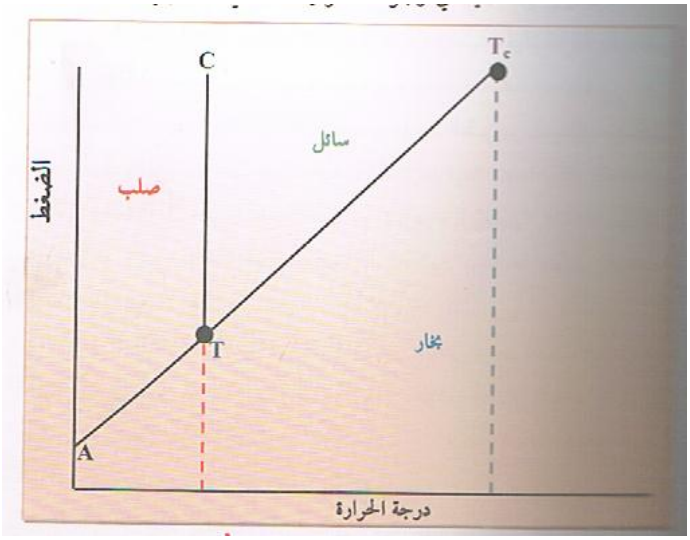

**شكل ١ تغير الجهد الكيميائي مع درجة الحرارة للطور الغازي والسائل والصلب**

من النتائج التي تم الحصول عليها من القانون الثاني للثرموديناميك هو إنه عند الاتزان فإن الجهد الكيميائي للمادة هو نفسه في جميع أجزاء المادة وبغض النظر عن عدد الأطوار الموجودة، لذا فإن الجهد الكيميائي للطور السائل والجهد الكيميائي للطور الصلب متساويان عند الاتزان بين الطورين وكذلك في مناطق الطور المختلفة.

## التوازن في الأطوار: Equilibrium in Phases

يعني المفهوم العام للاتزان عدم حصول تغير في النظام وفي لغة الثرموديناميك يعني عدم تغير خصائص المادة مع الزمن علماً بأن وجود حالة الاتزان العام لا يمكن التوصل إليه بسبب التغيرات المستمرة سواء في النظام أو في المحيط ولغرض فهم التوازن في الأطوار.دعنا نقوم بدراسة حالة التوازن في نظام بسيط يتكون من مكون واحد.

يمثل الشكل (٢) رسماً لبيان الأطوار السائل والصلب والبخار وتمثل النقطة ***(T) النقطة الثلاثية*** أي وجود الأطوار الثلاثة في حالة اتزان.




**شكل (٢) رسم بياني الاطوار**

ويمثل الخط ($T-T_c$) الإتزان بين الطورين الغازي والسائل والخط T–C يمثل خط الإتزان بين الطورين السائل والصلب ويمثل الخط T–A خط الإتزان بين الطورين الغازي والصلب.

## حدود الطور Phase boundaries

إن رسم الطور Phase diagram لأي مادة يوضح مناطق الضغط ودرجة الحرارة التي يمكن أن تتواجد عندها الأطوار المختلفة في حالة اتزان. إن الخطوط أو المنحنيات الموضحة بالشكل (2) تفصل مناطق الأطوار بعضها عن البعض الآخر وتسمى حدود الطور Phase boundaries. إن هذه الخطوط أو المنحيات تمثل قيم الضغط ودرجة الحرارة التي يمكن أن يتواجد بها كل طورين في حالة اتزان. هنالك عدة خطوط أو منحنيات بالشكل (2) وهي $T-T_c$ وT–A وT–C.

الخط أو المنحني $T-T_c$ هو الحد الفاصل مابين الطورين السائل والبخار حيث يتواجد الطوران وعلى طول الخط بحالة اتزان فيما بينهما، وكل نقطة من نقاط هذا الخط أو المنحني تمثل ضغطاً معيناً ودرجة حرارة محددة يتواجد عندهما الطوران في حالة اتزان هذا المنحني أو الخط بمنحني أو خط الضغط البخاري.

الخط أو المنحني T–A يمثل الخط أو المنحني التالي وهو الخط أو المنحني الفاصل مابين الطورين الصلب والبخار، وعلى طول الخط أو المنحني يتواجد الطوران في حالة إتزان.

الخط أو المنحني T–C يمثل خط أو منحني الإتزان مابين الطورين الصلب والسائل. هنالك أهمية خاصة لميل المستقيم T–C، فإذا كان الميل سالباً (كما هو الحال في رسم الطور لنظام الماء) فهذا يعني إن نقطة انصهار الثلج تنخفض عند زيادة الضغط، وهذا ما معروف بالنسبة للماء حيث إنه يتمدد عند التجمد، أما إذا كان الميل موجباً (كما هو الحال في رسم الطور لنظام ثاني أوكسيد الكاربون) فهذا يعني إن زيادة الضغط تؤدي إلى زيادة ارتفاع درجة الانصهار وهذه هي الخاصية العامة لجميع السوائل (عدا الماء) حيث إن حجمها يتقلص عندما تتجمد.

لا يمكن بأي حال من الأحوال الوصول إلى درجة الغليان عندما يتم تسخين السائل في إناء محكم الإغلاق ولذلك فإن الضغط البخاري يرتفع كلما ارتفعت درجة الحرارة

ونتيجة لذلك فإن كثافة البخار المتكون تزداد كلما ازداد الضغط البخاري. وكثافة السائل تقل كذلك في نفس الوقت نتيجة لتمدد السائل بارتفاع درجة الحرارة ويستمر ذلك (ازدياد كثافة البخار ونقصان كثافة السائل) إلى أن يتم تساوي الكثافتين، حيث يزال الفاصل مابين السوائل والبخار وبذلك لا يمكن التمييز مابين البخار والسائل، ويحصل ذلك عند درجة الحرارة الحرجة Critical Temperature. تتمثل النقطة الحرجة بالنقطة $T_c$ الموضحة بالشكل (٢)، إن الضغط الناتج عند النقطة الحرجة يسمى بالضغط الحرج Critical Pressure ويرمز له بالرمز $P_c$. عند الدرجة الحرجة وفوقها يتكون طور واحد ومتماثل يسمى السائل الحرج الخارق Super-critical ويملأ الإناء حيث لا يبقى أي وجود للطور السائل.

ان كل من الخطوط الثلاثة ($T-C, T-A, T-T_c$) تتقاطع في النقطة T وهذه النقطة تسمى النقطة الثلاثية Triple Point. وفي هذه النقطة تكون الأطوار الثلاثة، (الصلب والسائل والبخار) في حالة اتزان. وتكون هنالك قيمة محددة للضغط ودرجة الحرارة ولا يمكن تغيير أي منهما ولو بمقدار صغير جداً وفي حالة حصول التغير فإن أحد هذه الأطوار سيختفي.

## قاعدة الاطوار Phases rule

تنص على ان: (عدد درجات الحرية (F) Number of Freedom وعدد الاطوار Number of Phases (P) وعدد المكونات Number of Components (C) في نظام موجود في حالة اتزان تام ترتبط بالعلاقة الآتية:

$$F = C - P + 2$$

## عدد درجات الحرية Degree of Freedom

وهي عدد العوامل المتغيرة كدرجة الحرارة والضغط والتركيز التي يجب تعيينها لتعريف النظام تماماً. فاذا اخذنا طوراً غازياً (بخار الماء) فلأجل تعريفه نحتاج الى عامل الضغط ودرجة الحرارة، لذلك يكون للنظام درجتا حرية. اما اذا كان هناك

طوران في حالة اتزان عند درجة حرارة ثابتة كان للنظام درجة حرية واحدة. واذا كان عدد المتغيرات المتحكمة بالنظام مساوياً (١) سمي النظام بانه احادي المتغيرات univariance او انه يمتلك درجة واحدة من الحرية، واذا كان عدد المتغيرات (2) سمي النظام ثنائي المتغيرات Bivariance او انه يمتلك درجتين من درجات الحرية المسموح بها.

## عدد المكونات: Number of Component

يمكن تعريف عدد المكونات بأنه أقل عدد من المواد الكيميائية القابلة للتغير بصورة مستقلة والموجودة في أطوار النظام المختلفة. فمثلاً في نظام السائل وبخاره والذي يوجد فيه طوران هما الطور السائل والطور البخاري فإن هذا النظام يحتوي على مكون واحد بينما في حالة نظام المحلول الذي يحتوي على مذاب وبخار المذيب فإن النظام له طوران وكذلك مكونان.

## عدد الأطوار: Phases numbers

يوصف النظام بأنه متجانس Homogenous system إذا كان النظام يتكون من طور واحد فقط، أما النظام الذي يتكون من أكثر من طور فيسمى نظام غير متجانس Heterogeneous system. ولتوضيح كيفية التعرف وبصورة صحيحة على عدد الأطوار دعنا نتفحص الأمثلة التوضيحية الآتية:

١. الثلج يمثل طوراً واحداً إذا كان على شكل قطع صغيرة أو كبيرة، ولكن في حالة وجود عدد من الأشكال البلورية المختلفة من الثلج لا يمكن عدها طوراً واحداً ولكن كل شكل بلوري منها يمثل طوراً واحداً.

٢. وجود ملح الطعام في الماء يمثل طوراً واحداً متجانساً بالرغم من احتوائه على أيون الصوديوم وأيون الكلوريد والماء.

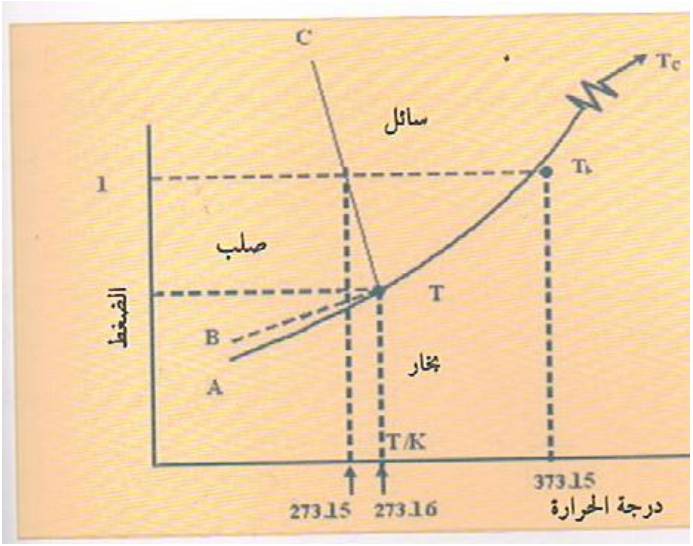
٣. وجود خليط كل من الغازات او السوائل أو المحاليل المتجانسة للمواد الصلبة تامة الامتزاج تعد طوراً واحداً.

## مخطط الأطوار لنظام الماء: Phase diagrams of Water System

الشكل (٣) يمثل مخطط الأطوار لنظام الماء

المنحنى $T-T_c$ يمثل الخط البخاري للماء وهو يمثل الحد ما بين الطورين السائل والبخار وفي نهايته يصل إلى درجة الحرارة الحرجة $T_c$. الدرجة الحرجة للماء تكون عند 647.30 كلفن وتحت ضغط 218.3 جو حيث يوجد عندها طور واحد ومتماثل ويسمى السائل الحرج الخارق Super Critical حيث لا توجد أي حدود مابين الطورين السائل والبخار.

المنحني T–A يمثل منحني تسامي الثلج وهو يفصل مابين الطور الصلب والطور البخاري.




**شكل (3) مخطط الاطوار لنظام الماء**

يمثل امتداد المنحني $T-T_c$ إلى النقطة B (المنحني T–B) منحني الحالة شبه المستقرة metastable بين الماء فوق المبرد (المبرد الخارق) Super cooled water وبخاره، وهو أقل استقراراً من المنحني T–A حيث إن الماء السائل يوجد بدرجة حرارية ٢٧١.١٥ كلفن (–٢م)، وإذا ما تم إلقاء بلورات ثلج صغيرة في هذا النظام فإن السائل فائق التبريد سيتجمد وينخفض ضغطه البخاري إلى حد المنحني T–A (يتحول من الحالة الأقل استقراراً إلى الحالة الأكثر استقراراً). في عملية التبريد

الخارق Super cooled Process يتم تبريد الماء إلى درجة حرارة تصل إلى ٩.٤ كلفن بدون أن يتجمد. اكتشفت هذه العملية لأول مرة من قبل العالم فهرنهايت (١٦٨٦-١٧٣٦) وذلك عام ١٧٢٤.

المنحنى T-C يمثل منحني اتزان صلب- سائل ويوضح كيفية تغير نقطة انصهار الصلب بتغير الضغط. إن ميل هذا المنحني سالباً في نظام الماء وهذا يوضح بأن نقطة الانصهار للثلج تنخفض بزيادة الضغط وهذا ما تفسره حقيقة إن الماء السائل يشغل حجماً أقل من الثلج الصلب. وعند امتداد المستقيم T-C إلى الأعلى وعند الضغوط العالية جداً يتكون الثلج بأشكال بلورية مختلفة وتسمى بظاهرة الأشكال المتعددة Polymorphism.

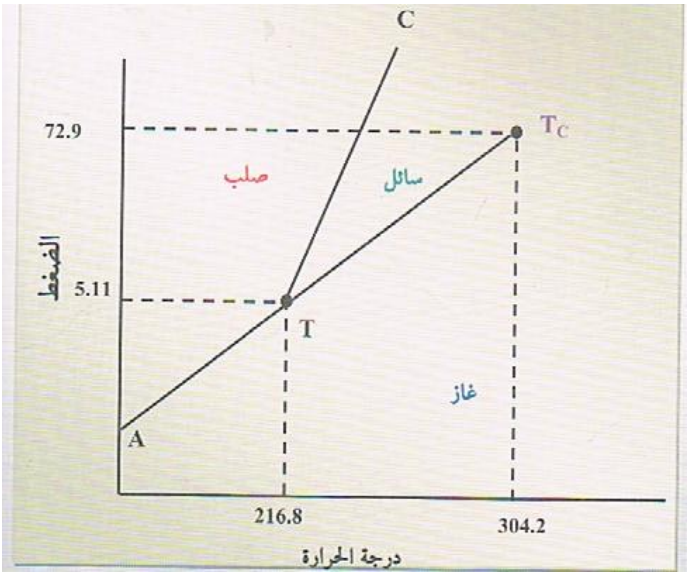
## منحنى الأطوار لنظام ثاني أوكسيد الكاربون

## Phase Diagram for Carbon Dioxide system

عندما نتفحص الشكل (4) الذي يمثل رسم الطور لثاني أوكسيد الكاربون بصورة دقيقة نلاحظ اختلافاً واضحاً بينه وبين الشكل (3) ونقاط الاختلاف تكمن في:

١. إن النقطة الثلاثية (T) تقع في منطقة ضغط مرتفع عن تلك الموجودة في رسم الطور لنظام (ثلج- ماء- بخار) حيث إنها تكون في ضغط ٥.١١ جو ودرجة حرارة ٢١٦.١٦ كلفن وهذا يعني إن ثاني أوكسيد الكاربون الصلب يتحول مباشرة إلى الحالة الغازية دون المرور بالحالة السائلة (يتسامى)، وفي حالة واحدة فقط يمكنه المرور بالحالة السائلة عندما يكون الضغط أكثر من ٥.١١ جو.

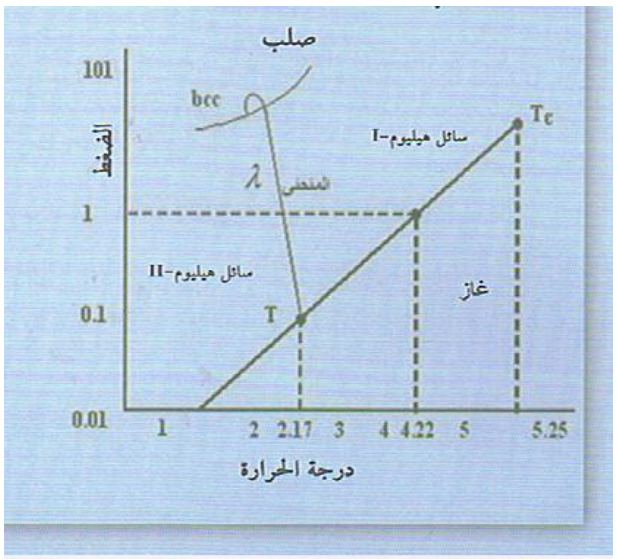
٢. المنحنى الذي يكون فيه الطور الصلب مع الطور السائل في حالة اتزان (T-C) يميل نحو اليمين أي إن ميل المنحنى موجباً، وهذا يعني إن الزيادة في الضغط ترفع درجة انصهار ثاني اوكسيد الكاربون الصلب.




**الشكل (4) مخطط الاطوار لنظام ثاني اوكسيد الكاربون**

## منحنى الأطوار لنظام الهيليوم: phase diagram of helium system

يمثل الشكل (5) منحنى الاطوار لنظام الهيليوم:




**الشكل (5) يمثل مخطط الأطوار لنظام الهيليوم.**

و يلاحظ إن الهيليوم يتصرف بصورة غير اعتيادية حتى عند درجات الحرارة المنخفضة جداً، ويتميز مخطط الأطوار لهذا النظام بالآتي:

١. لا يتواجد الطور الصلب والطور الغازي في حالة اتزان إطلاقاً.

٢. للهيليوم النقي منحنى اتزان مابين طورين سائلين (سائل- سائل) ويسمى هذا الخط بخط λ (lambda line) وان الهيليوم (He-I) يتصرف كسائل اعتيادي. بينما السائل الآخر وهو هيليوم (He-II) ويسمى السائل الخارق Super fluid ويسمى كذلك لأنه ينساب بدون لزوجة.

٣. هنالك شكلان بلوريان من صلب الهيليوم وهي الربط المغلف السداسي Hexagonal closed packing ويرمز له بالرمز (Hcp) والشكل البلوري الآخر هو المكعب مركزي الجسم Body- centered cubic ويرمز له بالرمز (bcc).