

-مقدمه و یادآوری .

- قانون فاز

-تعادل سیستم های یک جزیی.

-معادله کلایپون کلازیوس

-تبدیلات فازی مرتبه اول و دوم و لاندای

مقدمه و یادآوری

کلمه فاز ، یک واژه یونانی و به معنی ظاهر است. یک فاز حالتی از ماده است که بطور کامل یکنواخت می باشد، این یکنواختی نه فقط از لحاظ ترکیب شیمیایی است، بلکه شامل حالت فیزیکی هم می شود (این کلمات از "گیس" است). از اینرو از فازهای جامد ، مایع و گاز یک ماده و از فازهای جامد مختلف آن ماده (مانند فسفر سیاه و فسفر سفید) سخن به میان می آوریم.

تعداد فازها

تعداد فازها در سیستم را با P نشان می‌دهیم. یک گاز یا یک مخلوط گازی، یک بلور و بالاخره دو مایع کاملاً امتزاج پذیر، همگی فقط یک فاز را تشکیل می‌دهند. گرچه ممکن است یخ به قطعات کوچکتری خرد شود، ولی فقط یک فاز دارد.

(. $P=1$) محلول آب و یخ سیستم دوفازی می‌باشد

(. $P=2$)، گرچه مشخص کردن مرز بین این فازها مشکل است. آلیاژی از دو فلز امتزاج ناپذیر، یک سیستم دوفازی می‌باشد (. $P=2$)، در حالیکه اگر امتزاج پذیر باشند یک سیستم یک فاز⁴ی است (. $P=1$)

تعداد اجزا

کمترین تعداد گونه‌های مستقلی که برای مشخص نمودن ترکیب تمام فازها در سیستم لازم است ، **تعداد اجزا** می‌نامیم و آن را با **C** نمایش می‌دهیم. اگر گونه‌های موجود در سیستم ترکیب نشوند، به آسانی می‌توان از این تعریف استفاده کرد. برای مثال ، آب خالص ، سیستم یک جزئی (**C=1**) و مخلوط آب - اتانول سیستم دو جزئی (**C=2**) است.

تعداد درجه آزادی

تعداد درجه آزادی را با علامت F نشان می‌دهیم.
برای هر سیستم مطرح شده ، دو نوع کمیت وجود دارد. یک نوع ، کمیت‌های توسعه پذیر یا ابعادی و نوع دیگر کمیت‌های شدتی می‌باشند. E ، H ، G ، m ، V کمیت‌های توسعه پذیر هستند و E_m ، V_m ، $(X$ کسر مولی) ، n ، ρ ، T ، P کمیت‌های شدتی می‌باشند. معلوم شده است که در بررسی تعادل‌های فازی ، استفاده از کمیت‌های شدتی ، مناسب‌تر می‌باشند. لذا برای توصیف سیستم از کمیت‌های شدتی استفاده می‌شود.

در توصیف سیستم نیاز نیست که همه متغیرهای شدتی ارائه شوند، چرا که به کمک روابط موجود و جداول تنظیمی با داشتن **P** و **T** کافی است تا سایر کمیت‌های آن را بدست آورد. این حداقل تعداد را به نام "درجات آزادی سیستم" می‌گوییم. حال اگر ببینیم بین این حداقلها رابطه‌ای وجود دارد، باز هم می‌توان این حداقل را کاهش داد. مثلا در تعادلی بین آب و یخ، تنها یک متغیر شدتی کافی است.

اگر سیستم بیش از یک جز داشته باشد، بعد از **T** و **P**، کمیت غلاظت مطرح می‌شود که بهترین نماد آن **X** (کسر مولی) است. پس متغیرهای شدتی مناسب برای تعادل‌های فازی عبارتند از: **T**، **X**، **P**

قانون فاز

در سیستم یک جزئی ($C=1$)، اگر فقط یک فاز وجود داشته باشد ($P=1$)، فشار و دما می‌توانند بطور مستقل تغییر کنند. اگر درجه آزادی یا F سیستم را به صورت تعداد متغیرهای شدتی تعریف کنیم که می‌تواند به صورت مستقل تغییر کند، بدون آنکه اختلالی در تعداد فازهای در حال سیستم بنماید، در این صورت $F=2$ است. "گیس" در یکی از برازنده ترین محاسبات ترمودینامیک شیمیایی، قانون فاز را بدست آورد.

این قانون رابطه کلی بین درجه آزادی F ، تعداد اجزا C و تعداد فازهای در حال تعادل P برای هر سیستمی با هر ترکیبی برقرار می‌کند:

$$F = C - P + 2$$

در این رابطه F درجه آزادی، C تعداد اجزا و P تعداد فاز هاست. هر سیستم دارای تعداد مشخصی متغیر مستقل است که برای تعریف سیستم باید هر کدام از این متغیرها مقادیر معینی داشته باشند. دما، فشار، ترکیب فازها، نیروی مغناطیسی، میدان ثقلی و ... متغیرهایی هستند که می توانند به یک سیستم معین تعلق داشته باشند. گیس، در تدوین قانون فاز تغییر عوامل زیر را در نظر گرفت:

۱- دما

۲- فشار

۳- ترکیب

تعادل: عدم تغییر متغیرهای توصیف کننده سیستم نسبت به دما

شرط تعادل: برقراری تعادلات گرمائی، مکانیکی و شیمیائی در بین فازهای موجود در سیستم (تعادل ترمودینامیکی)

شرط تعادل گرمائی: برابری دما

$$T^a = T^b = T^g = \dots = T^k$$

شرط تعادل مکانیکی: برابری فشار

$$P^a = P^b = P^g = \dots = P^k$$

شرط تعادل شیمیائی: برابری پتانسیل شیمیائی

$$\mu_i^a = \mu_i^b = \mu_i^g = \dots = \mu_i^k$$

مثال ۱: مقداری PCl_5 در ظرفی قرار می دهیم تا تعادل زیر برقرار گردد:



تعداد اجزاء و تعداد اجزاء مستقل در تعادل بالا چیست؟

- الف) ۳ و ۳ ب) ۳ و ۲ ج) ۳ و ۱ د) ۲ و ۱

مثال ۲: محلولی که دارای A و B است با جامد A و جامد B در دمای معین و در یک فشار ثابت در حال تعادل است. درجات آزادی آن چیست؟

- الف) صفر ب) ۱ ج) ۲ د) ۳

مثال ۳: تعداد درجات آزادی در سیستمی که کربن و الماس در آن در دما و فشار معین با هم در حال تعادل هستند چیست؟

- الف) صفر ب) ۱ ج) ۲ د) ۳

مثال ۴: در یک دما و فشار معین یخ های II و III و V با هم در حال تعادل هستند. درجات آزادی این سیستم چیست؟

- الف) صفر ب) ۱ ج) ۲ د) ۳

مثال ۵: سیستم تعادلی $2 NH_3 \Leftrightarrow N_2 + 3 H_2$

به ترتیب چند سازنده و چند سازنده مستقل دارد؟

- الف) ۲ و ۲ ب) ۲ و ۳ ج) ۳ و ۲ د) ۳ و ۱

مثال ۶: تعداد درجات آزادی یک سیستم یک جسمی سه فازی در نقطه سه گانه چیست؟

- الف) صفر ب) ۱ ج) ۲ د) ۳

مثال ۷: تعداد درجات آزادی یک سیستم دو جسمی دو فازی که در یک دمای ثابت قرار دارد و هیچ واکنشی بین آنها رخ نمی دهد چیست؟

- الف) ۱ ب) ۲ ج) ۳ د) صفر



مثال ۸: تعادل

در فشار معین از قرار دادن منیزیم در تماس با بخار آب بوجود آمده است. تعداد سازنده های مستقل و درجه آزادی سیستم به ترتیب چیست؟

(د) ۳ و ۲

(ج) ۲ و ۲

(ب) ۱ و ۱

(الف) ۲ و ۱

سیستم یک جزئی

$$F = 3 - P$$

حداکثر تعداد فاز در حال تعادل = 3

حداکثر واریانس = 2

- یک سیستم یک جزئی سه فازی هیچ درجه آزادی ندارد یعنی هیچ عامل قابل تغییری موجود نیست (نقطه سه گانه).

- یک سیستم یک جزئی تک فازی دارای دو درجه آزادی دما و فشار است.

- تغییرات فشار بر حسب دما برای سیستم یک جزئی با توجه به فازهای در حال تعادل، نمودار فاز اینگونه سیستم ها محسوب میشوند. جهت رسم اینگونه نمودارها از منحنی های تبرید استفاده میگردد.

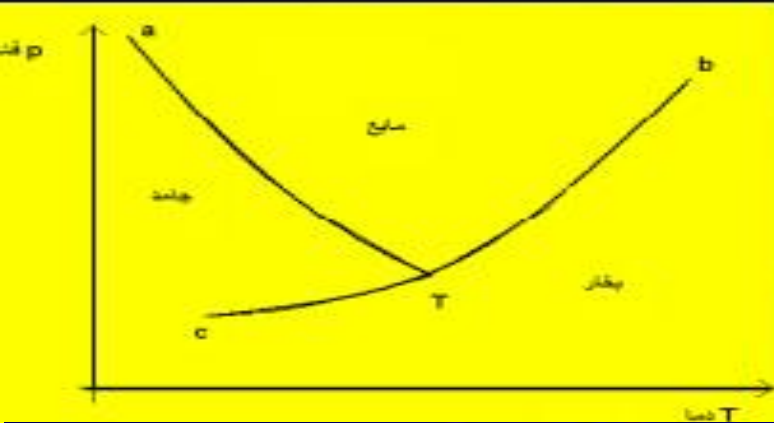
نمودار فاز سیستم یک جزئی آب

نمودار aT = نمودار تعادل جامد-مایع

نمودار bT = نمودار تعادل مایع-بخار

نمودار cT = نمودار تعادل جامد-بخار

نقطه T = نقطه سه گانه



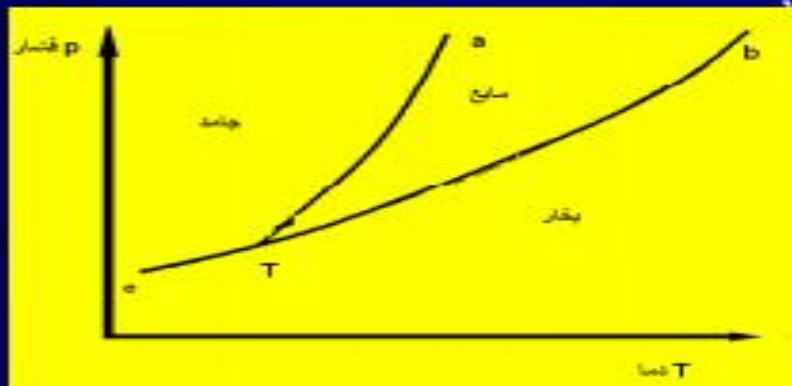
CO_2 نمودار فاز سیستم یک جزئی

نمودار aT = نمودار تعادل جامد-مایع

نمودار bT = نمودار تعادل مایع-بخار

نمودار cT = نمودار تعادل جامد-بخار

نقطه T = نقطه سه گانه



تعیین معادله خطوط تعادل در مواد خالص

معادله کلاپیون کلازیوس

معادله کلاپیرون - کلازیوس

- نمودار فازی جسم خالص را بطور کمی به بحث می گذارد

- شیب منحنی های موجود در نمودار فازی اجسام خالص را پیش بینی می کند.

- با توجه به تعادل زیر و وجود رابطه تساوی بین پتانسیل های جزء A در دو فاز آلفا و بتا میتوان این معادله را بدست آورد:

$$A(\alpha) \Leftrightarrow A(\beta) \quad \text{in} \quad T, P = \text{given}$$

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$$

$$dG_A^\alpha = dG_A^\beta$$

$$-S_\alpha dT + V_\alpha dP = -S_\beta dT + V_\beta dP$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_{tr}}{\Delta V_{tr}}$$

$$\Delta S_{tr} = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr} \Delta V_{tr}}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{tr}}{T \Delta V_{tr}}$$

کاربرد معادله کلاپیرون - کلازیوس در تعادل مایع بخار

فرض های زیر این معادله به فرم مشهور آن بدست می آید.

۱- از حجم مایع در برابر حجم بخار صرف نظر میشود.

۲- رفتار بخار ایده آل میباشد

۳- گرمای تبخیر در فاصله دمایی مورد نظر مستقل از دما است.

$$\ln \frac{P}{P^0} = - \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right]$$

از رسم لگاریتم نپرین فشار بر حسب معکوس دمای کلوین و به کمک شیب و عرض از مبدأ میتوان گرمای تبخیر و تغییرات آنتروپی را در این تبدیل فازی بدست آورد.

$$\text{slope} = - \frac{\Delta H_{vap}}{R}$$

$$\text{intercept} = \frac{\Delta S_{vap}}{R}$$

معادله کلایپورن کلاریوس را برای تعادل
مایع - جامد و مایع - گاز بدست آورید

معادله کلاپیرون - کلازیوس در تعادل جامد - بخار

به فرض همان تقریبهای مربوط به تعادل مایع - بخار این معادله نیز قابل استنتاج است:

$$\ln \frac{P}{P^0} = - \frac{\Delta H_{sub}}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right]$$

معادله کلاپیرون - کلازیوس در تعادل جامد - مایع

تقریبهای در نظر گرفته شده قبلی قابل استفاده نمی باشد. لذا این معادله به صورت زیر است:

$$P - P^0 = \Delta P = \frac{\Delta H_f}{T_f} \ln \frac{T}{T^0}$$

معادله کلاپیرون - کلازیوس در تعادل جامد - مایع

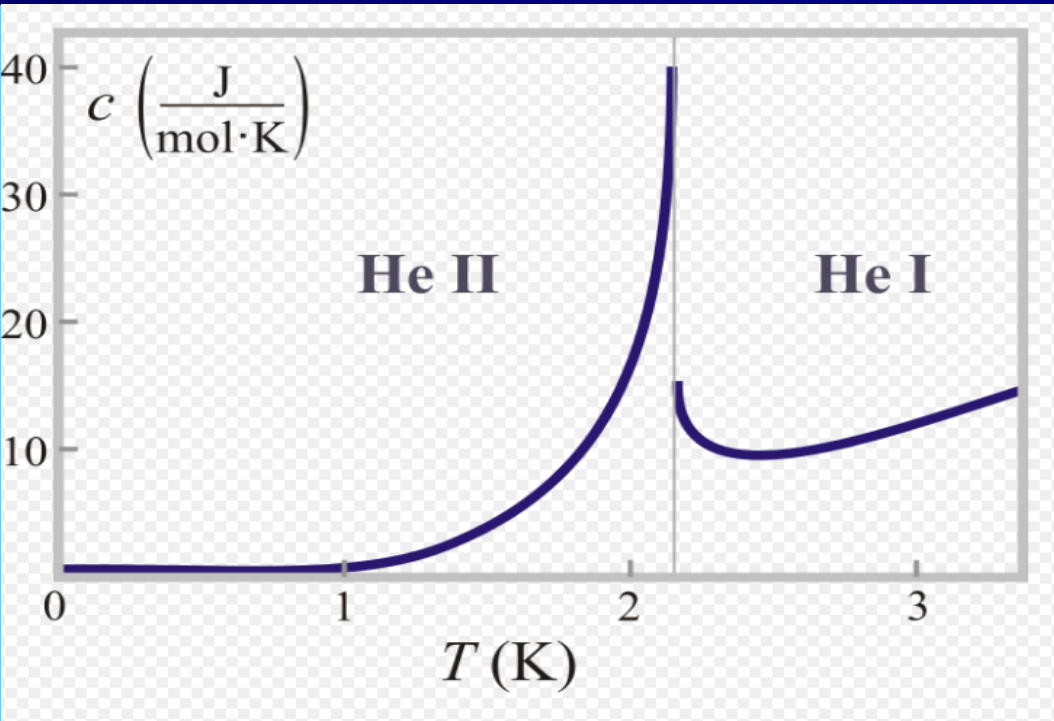
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr} \Delta V_{tr}}$$

انواع تبدیلات فازی

۱- **تبدیلات فازی نوع اول:** تغییر حجم و تغییر آنترופی در نقطه تبدیل به طور فاحش تغییر میکنند. متناوباً تبدیلات نقطه جوش، نقطه ذوب، ...

۲- **تبدیلات فازی نوع دوم:** تغییر حجم و تغییر آنترופی در نقطه تبدیل تقریباً صفر است یعنی در آنها حجم مولی و آنترופی مولی فازهایی که به هم تبدیل می شوند در نقطه تبدیل با هم یکسان هستند. مانند تبدیل فرو مغناطیس به پارامغناطیس، تبدیل مایع هلیوم I به مایع هلیوم II.

در **تبدیلات فازی نوع اول** کمیت هائی که در نقطه تبدیل تغییر میکنند با مشتق مرتبه اول انرژی آزاد رابطه دارند در حالیکه در **تبدیلات نوع دوم** خواصی نظیر گرمای ویژه، ضرایب انبساط پذیری با مشتق مرتبه دوم انرژی آزاد در ارتباط هستند.



نمودار ظرفیت گرمایی ویژه برحسب دما (در فشار یک اتمسفر)

تبدیل فاز لاندا دمایی است که در آن گذار **هلیوم** مایع معمولی به هلیوم ابرشاره روی می دهد. نقطه لاندا با کمترین فشار، ۲٫۱۷۲ کلوین در فشار ۰٫۰۴۹۷ اتمسفر و نقطه لاندا با بالاترین فشار، ۱٫۷۶ کلوین در فشار ۲۹٫۰۸ اتمسفر است که بالاترین فشار برای دستیابی به ابرشارگی است.^[۱] نام این نقطه از نمودار حاصل از رسم **ظرفیت گرمایی ویژه** برحسب دما (در یک فشار خاص) گرفته شده است که به شکل حرف یونانی **لاندا** می باشد. با نزدیک شدن دما به نقطه لاندا، **ظرفیت گرمایی ویژه** به **بی نهایت** میل می کند. *تبدیل فاز لاندا نه تبدیل فاز مرتبه اول حساب میشود و نه دوم

مثال ۱: علامت dP/dT در فرایند ذوب آب چیست؟ چرا؟

(ب) منفی بدلیل مثبت بودن آنتروپی ذوب
● منفی بدلیل تغییر حجم منفی فرایند

(ج) مثبت بدلیل تغییر حجم منفی آب

(د) مثبت بدلیل منفی بودن آنتالپی ذوب

مثال ۲: مقدار dP/dT را در تصعید یخ در نزدیکی های نقطه سه گانه آب محاسبه کنید؟ گرمای تصعید یخ 11200 کالری بر مول، فشار بخار یخ $0.603/0$ اتمسفر است.

جواب: 3.44×10^6

مثال ۳: نقطه جوش نرمال بنزن $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ است. آنتالپی تبخیر آن $76/30\text{ KJ/mol}$ می باشد. فشار بخار بنزن در $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ بر حسب اتمسفر چقدر است؟

- الف) $3/2$ ب) $36/1$ ج) $75/0$ د) $52/0$

مثال ۴: هر گاه در یک دیگ زودپز فشار بخار آب در حال تعادل با آب در حدود ۵ اتمسفر باشد، دمای آب بر حسب کلوین در آن چیست؟ گرمای مولی تبخیر آب 9800 کالری است.

- الف) 425 ب) 540 ج) 405 د) 645

مثال ۵: وقتی بنزن در $5/5\text{ }^{\circ}\text{C}$ منجمد می شود، چگالی آن از $879/0\text{ g/cm}^3$ به $891/0\text{ g/cm}^3$ افزایش می یابد. آنتالپی ذوب آن $59/10\text{ KJ/mol}$ است. نقطه ذوب بنزن را در 1000 atm بر حسب سانتی گراد تخمین زنید؟

(د) $6/7$

(ج) $5/6$

(ب) $7/8$

(الف) $7/7$

مثال ۶: حجم مولی یک جسم در حالت جامد و مایع در نقطه ذوب نرمال آن ($75/350\text{ K}$) به ترتیب 161 cm^3 و $3/163$ می باشد. دمای ذوب این جسم در فشار 100 اتمسفر برابر $26/351\text{ K}$ است. آنتالپی مولی این جسم را تخمین زنید؟

(الف) $5.57 \cdot 10^3\text{ KJ/mol}$

(ب) 15.9 KJ/mol

(ج) 123.2 KJ/mol

(د) $2.75 \cdot 10^3\text{ KJ/mol}$

مثال ۷: در مثال ۶ آنتروپی مولی ذوب بر حسب کالری بر مول کلوین چیست؟

(الف) ۴۵

(ب) ۷۷/۱۲

(ج) ۲۱

(د) ۸/۲۲

مثال ۸: در یک گستره دمایی مناسب از رسم لگاریتم نپری فشار بخار یک مایع بر حسب معکوس دمای کلوین خط راستی با شیب $K - 200$ و عرض از مبدأ 6 بدست می آید. تغییر آنتروپی این فرآیند چیست؟

(الف) $200R$

(ب) $-6R$

(ج) $6R$

(د) $-200R$

مثال ۹: به کمک اطلاعات زیر برای آنکه بتوان گرافیت را در $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ به الماس تبدیل نمود، چه فشاری باید اعمال گردد؟ انتالپی مولی تبدیل الماس به گرافیت برابر -1900 J/mol ، انتروپی مولی تبدیل الماس به گرافیت برابر $3/3\text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ، چگالی گرافیت در این دما $22/2\text{ g/cm}^3$ و برای الماس $515/3\text{ g/cm}^3$ می باشد. در دمای 3000 K و فشار 100 atm گرافیت و الماس در حال تعادل هستند.

$$\Delta P = \frac{\Delta H_{\text{tr}}}{T\Delta V_{\text{tr}}} dT \Rightarrow \Delta P = \frac{\Delta H_{\text{tr}}}{\Delta V_{\text{tr}}} \ln \frac{3000}{298} = (100 - p) \times 101325$$

$$p = \frac{-1900}{(2.22 - 3.515) \times 10^{-6}} \ln \frac{3000}{298} = 33438 \times 10^6$$

$$p = 330100\text{ Pa} = 2.5\text{ atm}$$

Gibbs Phase Rule: $f = c - p + 2$

f = Intensive Degrees of freedom = variance

Number of intensive variables that can be changed independently without disturbing the number of phases in equilibrium

p = number of phases

gas, homogeneous liquid phases, homogeneous solid phases

c = components

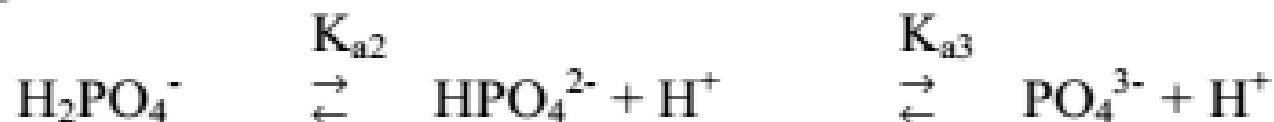
Minimum number of independent constituents

Case I. No chemical reactions: c = constituents

Example 1: start with methanol and water – **2** components

Case II With chemical reactions:

Example 2: start with NaH_2PO_4 in water --



Constituents: Na^+ , H^+ , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , H_2O

but only **2** components -- NaH_2PO_4 and H_2O .

Example 3: start with NaH_2PO_4 and Na_2HPO_4 in water --

Same constituents: Na^+ , H^+ , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , H_2O

but now **3** components -- NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , and H_2O .

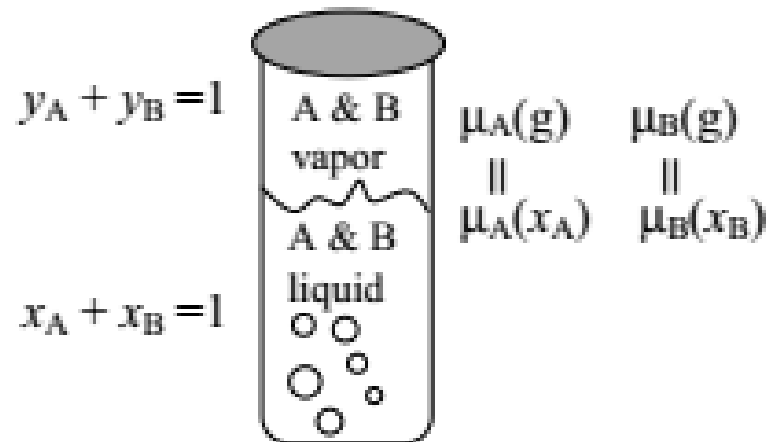
Need to know: T, P, y_A, y_B, x_A, x_B

total intensive variables = $c p + 2$

But $y_A + y_B = 1$

$x_A + x_B = 1$

Get p such equations, one for each phase:



Independent variables = $c p + 2 - p$

But, chemical potential is everywhere equal:

$\mu_A(x_A) = \mu_A(g)$

$\mu_B(x_B) = \mu_B(g)$

Get $p-1$ for each component

Get $c(p-1)$ such equations:

Independent variables = $c p + 2 - p - c(p-1)$

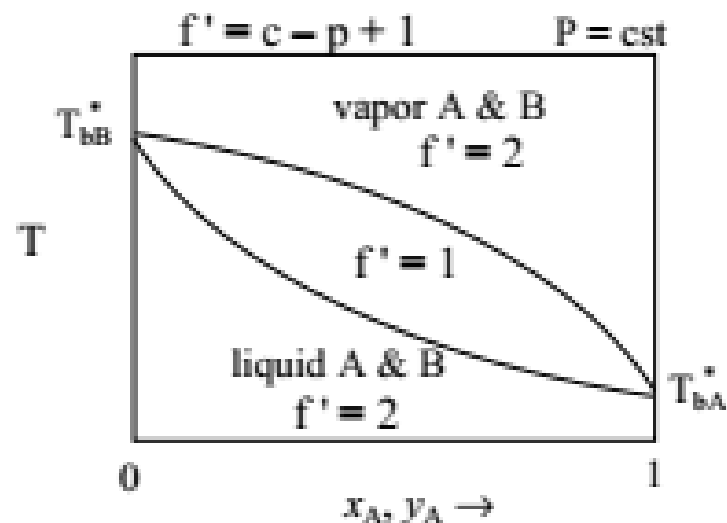
$f = c - p + 2$

$f' = c - p + 1$

cst. P

$f'' = c - p$

cst. $T \& P$



Binary solid-liquid Equilibrium

Melting Point Variation with Composition

$$c = 2$$

$$p = 3$$

liquid, pure solid A, pure solid B

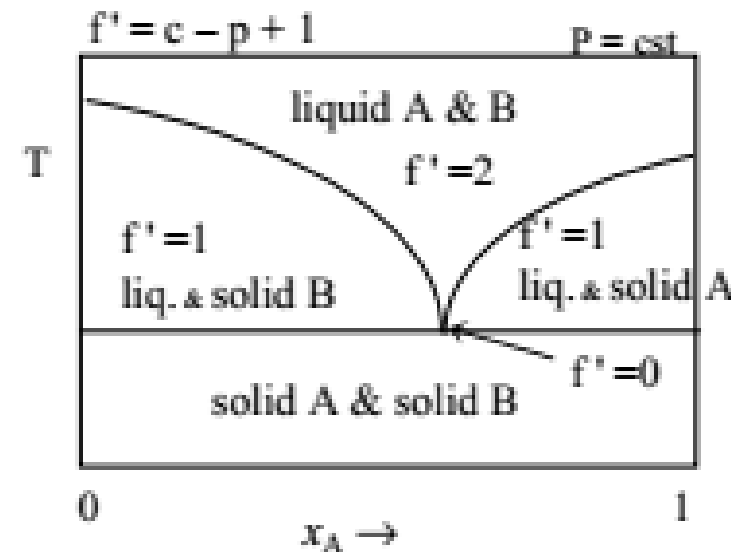
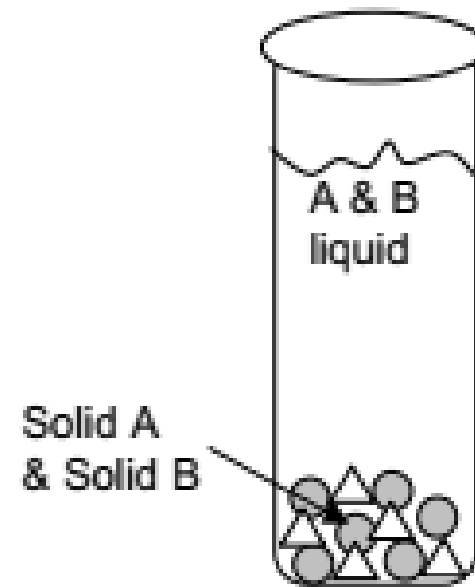
Solid-liquid 2-phase region:

$$f' = 2 - 2 + 1 = 1$$

Eutectic:

$$f' = 2 - 3 + 1 = 0$$

invariant at cst P



For NaCl in water:

Eutectic $-21.1\text{ }^\circ\text{C}$ at 23% wt/wt giving $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Add One Extensive Independent Variable for Each Phase:

Gibbs energy is extensive:

Degrees of freedom:

$$D = f + p$$

Binary Solid-Liquid at constant T & P:

Solid-liquid 2-phase region:

$$f'' = 2 - 2 = 0$$

$$D'' = f'' + p = 0 + 2 = 2$$

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \quad dn_A \text{ and } dn_B: \text{ totals for both phases}$$

since: $\mu_A(s) = \mu_A(l)$, and $\mu_B(s) = \mu_B(l)$ (doesn't matter which phase)

مسائل گفته شده در فصل هفت شیمی
فیزیک نواین چاپ ششم حل شود.