كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثانية**

المادة : كيمياء فيزيائية٢

المحاضرة : الثالثة /نظري/تنزيل دكتور

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

الفصل الخامس

التوازنات الطورية ـ الجمل الأحادية المكون

٥ ـ ١ ـ الشروط العامة لتوازن الأطوار :

نسمي / توازن الأطوار :/ التوازن غير المتجانس الموءلف من جسم واحد أو عدة أجسام قادرة على الانتقال من طور الى آخر دون حدوث تفاعل كيميائي مثال ذلك : انتقال الماء من الحالة السائلة الى الحالة الغازية وبالعكس :

$$H_2O_{(L)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)}$$

ويحدث توازن الأطوار بين سائل وبخار أو بين صلب ـ سائل أو بين صلب ـ بخار أو بين صلب ـ سائل ـ بخار معا ، وذلك في شروط معينة من الضغط ودرجة الحرارة وأن أي تغير في هذه الشروط يوءدي الى انزياح التوازن بحيث يتحول جزء من أحد الأطوار الى طور آخر . ويرافق الانتقال من الطور الصلب الى الطور السائل ومن الطور السائل الى الطور الغازي زيادة في الانتروبية وكذلك في الانتالبية نظرا لامتصاص الحرارة . وبما أننا نعلم أن تلقائية التحول تتعلق بقيمة تغير طاقة جيبس الذي يعطى بالعلاقة التالية :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \qquad (5-1)$$

وبما أن ΔS و ΔH موجبتان في حالة الانصهار وكذلك التبخر فهناك حتما درجة من درجات الحرارة يكون من أجلها $\Delta H = T \cdot \Delta S$. وبالتالي فان $\Delta G = 0$ في هذه الدرجة من الحرارة والمعروفة بدرجة حرارة التوازن يحدث التوازن المنشود بين البخار وسائله أو بين الصلب وسائله .

من المعروف أن جزيئات الجسم السائل هي بحركة دائمة وان هذه الحركة توءدي الى هرب بعض الجزيئات باستمرار من الطور السائل الى الطور

الغازي وتشكل الجزيئات المنطلقة بخارا فوق السائل . لنفس السبب فان بعض الجزيئات الغازية تعود من الطور الغازي الى الطور السائل وأن سرعة انطلاق الجزيئات من السائل الى البخار تتعلق بطبيعة السائل (درجة تطايره) وبدرجة الحرارة أما سرعة عودة الجزيئات الغازية الى الطور السائل فتتعلق بضغط البخار . وعند حصول التوازن بين السائل والبخار تكون سرعة التبخر مساوية تماما الى سرعة التكاثف. ونقول في مثل هذه الحالة أن البخار مشبع ونسمي ضغطه بضغط البخار المشبع أو اختصارا ضغط البخار ، يتعلق ضغط بخار السائل النقي بطبيعة السائل وبدرجة الحرارة فاذا رفعنا درجة الحرارة فان ضغط بخار السائل يزداد حتى تصل الى درجة يتساوى فيها هذا الضغط مع الضغط الجوي حينئذ يبدأ السائل بالغليان وتدعى هذه الدرجة من الحرارة عندئذ بدرجة حرارة الغليان النظامية .

كذلك يكون للأجسام الصلبة أيضا ضغط بخار يتعلق بكل من درجة الحرارة وطبيعة الجسم وتدعى عملية تحول الجسم من الحالة الصلبة الى الحالة الغازية مباشرة دون المرور بالحالة السائلة بالتصعد .

بعد أن لاحظنا حالة الجسم النقي نلاحظ فيما يلي حالة المحلول . لنأخذ على سبيل المثال محلولا مؤلفا من عدة مكونات قابلة للتبخر . عند توازن المحلول مع بخاره وذلك في درجة معينة من الحرارة يوافق كل مكون من مكونات المحلول ضغط بخار معين يعرف بالضغط الجزئي للبخار المشبع . بالاضافة الى درجة الحرارة فان الضغط الجزئي للبخار المشبع لجسم ما يتعلق بتركيب المحلول (أي بتركيز الجسم المعتبر وبطبيعة وبتراكيز الأجسام الأخرى) . ولكن ضغط البخار لكل محلول مثله كمثل الجسم النقي لايتعلق الا بدرجة الحرارة، وفي درجة حرارة معينة ، يكون هذا الضغط ثابت ولايتبع كمية المحلول أو البخار بينما يوافق الضغط الجزئي للبخار المشبع تركيزا معينا من البخار بحيث أن سرعة تكاثف الجسم تساوي سرعة تبخره .

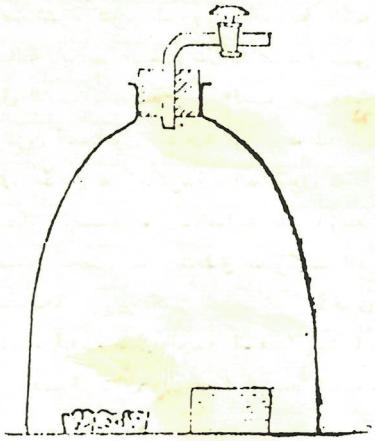
أما الآن وبعد أن درسنا التوازن بين طور مكثف وطور غازي لندرس التوازن بين طورين مكثفين . ان شرط التوازن في هذه الحالة هو

تساوي الضغوط الجزئية للأبخرة المشبعة من أجل مكون من المكونات المعطاة فوق الطورين . وسنوضح هذا الشرط ببعض الأمثلة :

يكون الجليد بحالة توازن مع الماء السائل في الدرجة $0\,^{\circ}C$ وتحت الضغط الجوي العادي في هذه الدرجة من الحرارة يتساوى ضغط بخار الماء المشبع فوق الجليد والماء السائل . وفي محلول ممدد من الملح يوجد الجليد في توازن مع المحلول عند درجة حرارة أخرى وبالذات الدرجة التي يكون عندها ضغط بخار الماء المشبع فوق الجليد مساويا لضغط البخار نفسه فوق المحلول .

وتكون هذه الدرجة أخفض من الدرجة صفر مئوية وذلك لأن ضغط البخار فوق المحلول أقل دائما منه فوق الماء النقي .

ندخل تحت ناقوس من الزجاج وعاء حاويا على جليد وآخر حاويا على محلول مائي ممدد لملح ما الشكل (١ـه) ، لنثبت درجة الحرارة عند درجة



الشكل (١ـه) الجليد والمحلول تحت الناقوس

أقل من الصفر ولنسحب الهواء من الناقوس بواسطة ساحبة هواء .
في هذه الشروط يتبخر الماء ابتداء من المحلول ومن الجليد ويستمر التبخر ما دام تركيز بخار الماء الناتج لم تصل قيمته الى القيمة الموافقة لحالة التوازن يعني الى ضغط البخار المشبع .
وبما أن المحلول أخذ بتركيز اختياري اذن يكون احتمال تساوي ضغط البخار المشبع فوق المحلول وفوق الجليد في درجة الحرارة المعتبرة قليلا جدا .

لنفرض أن هذه الضغوطات غير متساوية في الحالة العامة ولنفرض أن ضغط بخار الماء المشبع فوق المحلول أقل منه فوق الجليد . في هذه الحالة ان البخار المشبع بالنسبة للجليد هو فوق مشبع بالنسبة للمحلول فيتكثف فيه جزئيا ، نتيجة تكاثف قسم من البخار لم يعد هذا البخار مشبعا بالنسبة للجليد مما يؤدي الى تبخر قسم من الجليد حتى يصبح البخار مشبعا بالنسبة اليه حينئذ يصبح البخار من جديد فوق مشبع بالنسبة للمحلول فيتكاثف قسم منه في المحلول . وهكذا تستمر هذه العمليات يعني تبخر الجليد وتكاثف البخار في المحلول التي تؤدي بدورها الى زيادة تمديد المحلول بالماء وبالتالي زيادة ضغط البخار المشبع للمحلول حتى يصبح ضغط البخار المشبع فوق المحلول مساويا الى ضغط البخار المشبع فوق الجليد . حينئذ يحصل التوازن بين البخار والمحلول وبين البخار والجليد . وبالتالي ان الجليد والمحلول هما في الحالة الموافقة الى توازنهما . وبالتالي فحالة التوازن بين الجليد والمحلول تتعين بتساوي ضغط بخار الماء المشبع فوقهما .
واذا استطاع المكون أن يتواجد في طورين أو أكثر ، فان التوازن بين هذه الأطوار لن يتم الا عندما يؤدي توزعه بينها الى تساوي ضغط بخاره المشبع فوق جميع الأطوار المذكورة . واذا استطاع مكونان أو أكثر التوزع بين أطوار مختلفة فان هذه النتيجة تسري على كل واحد منها .

وعلى هذا الأساس يمكن القول بشكل عام أن : شرط التوازن الطوري في جملة مؤلفة من عدة أطوار متكافئة وعدة مكونات هو تساوي الضغط الجزئي للبخار المشبع لكل مكون فوق جميع الأطوار .

واذا كان ضغط البخار المشبع لمكون ما فوق طور-واحد أكبر منه فوق الطور الآخر ، فان هذا المكون يبدأ بالانتقال من الطور الأول الى الطور الثاني ويستمر ذلك الى أن يصبح الضغط الجزئي لبخاره المشبع فوق الطورين واحدا ، وذلك من جراء تغير كمية هذا المكون . ولقد تطورت في الفترة الأخيرة النظرية العامة للتوازنات الطورية في الجمل المتعددة الأطوار والمكونات وذلك بفضل أعمال ستورونكين ومدرسته . والآن لنبرهن على أهم شروط توازن جملة موءلفة من عدة أطوار وذلك بالاعتماد على القوانين الترموديناميكية السابقة .

١ - من أجل التوازن الحراري نجد أنه من الضروري أن تكون درجات حرارة كل الأطوار متساوية ، وألا لانتقلت الحرارة من طور الى طور آخر .

يمكن البرهان على هذا الشرط وذلك بفرض أنه يوجد لدينا طوران A و B درجتا حرارتهما T^A و T^B فشرط توازن هذين الطورين في حجم ثابت وتركيب ثابت هو أن يكون $dS = o$

فاذا كانت S^A انتروبية الطور A , S^B انتروبية الطور B ولنفرض أنه عند التوازن انتقلت كمية من الحرارة δQ من A الى B فيكون لدينا عندئذ :

$$dS = dS^A + dS^B = o$$

أي :

$$\frac{\delta Q}{T^A} + \frac{\delta Q}{T^B} = o$$

وهذا يعني أن :

$$T^A = T^B \qquad (5 - 2)$$

٢ - ومن أجل التوازن الميكانيكي فانه من الضروري أن تكون ضغوط كل الأطوار متساوية ، والا فسيزداد حجم طور على حساب حجم طور آخر .

ويمكن أن نبرهن على هذا الشرط بأنه ابتداء من شرط التوازن في حجم كلي ثابت ودرجة حرارة ثابتة يكون لدينا :

$dw = o$ وبفرض أن زيادة في الحجم مقدارها dv طرأت على أحد الطورين على حساب الآخر .

يكون لدينا :

$$p^A \cdot dv - p^B \cdot dv = o$$

وبالتالي فان :

$$p^A = p^B \qquad (5-3)$$

نلاحظ أن الشرطين (2-5) و(3-5) هما ضروريان ولكنهما غير كافيين لأنه ينقص الشرط المعبر عن حالة التوازن الكيميائي .

لنعتبر الجملة الموءلفة من الطورين A و B في درجة حرارة وضغط ثابتين ولنرمز على الترتيب بـ $n_{i,A}$ و$n_{i,B}$ لعدد مولات المكون i في الطورين A و B .

يكون شرط التوازن كما قلنا سابقا :

$$dG = o$$

أو :

$$dG^A + dG^B = o \qquad (5-4)$$

بفرض أنه تحدث ظاهرة انتقال مقدارها dn_i مول من المكون i من الطور A الى الطور B . هذه الظاهرة يمكن أن تكون تفاعلا كيميائيا أو تغييرا في الحالة الفيزيائية . حينئذ تصبح المعادلة (4-5) بالشكل التالي :

$$-\mu_{i,A} \cdot dn_i + \mu_{i,B} \cdot dn_i = o$$

أو :

$$\mu_{i,A} = \mu_{i,B} \qquad (5-5)$$

وهذا هو الشرط العام للتوازن من أجل انتقال كمية معينة من مكون ما من طور الى آخر بما فيه التوازن الكيميائي بين الأطوار . من أجل كل مكون i من الجملة يجب أن تكون قيم الكمون الكيميائي متساوية في الطورين بالاضافة الى تساوي كل من الضغط ودرجة الحرارة .

٥ ـ ٢ ـ قاعدة الاطوار (قاعدة جيبس) :

يعتبر قانون توازن الأطوار واحدا من أهم وأعم القوانين في الكيمياء الفيزيائية ، ويسمى أيضا بقاعدة الأطوار ٠ أو قاعدة جيبس نسبة الى العالم جيبس الذي أوجدها عام ١٨٧٦ ٠

وتعتمد قاعدة الأطوار على القانون الثاني في الترموديناميك ، وهي تسري على الجمل الواقعة في حالة توازن ، وتعبر هذه القاعدة عن العلاقة بين عدد الأطوار وعدد المكونات (المركبات) المستقلة وعن عدد درجات الحرية ٠

ولنبدأ بتعريف المصطلحات المستخدمة في التعبير عن قاعدة الأطوار تعريفا دقيقا وهي :

آ ـ الطور ـ عدد الأطوار :

ان الطور هو بالتعريف : كل جزء من الجملة له تركيب كيميائي واحد ومتجانس وله نفس الصفات الفيزيائية في جميع نقاطه ومنفصل عن سائر الأطوار الأخرى الموءلفة للجملة بسطح واحد أو عدة سطوح تشكل حدودا متميزة ٠

مثال : الماء السائل هو عبارة عن طور وبخاره طور آخر ٠ ان الأجسام الصلبة والسوائل يمكن أن تشكل أكثر من طور ولكن الغازات لاتشكل الا طورا واحدا لأنها قابلة للامتزاج مع بعضها مهما كانت نسبتها وطبيعتها ٠ يرمز لعدد الأطوار الموءلفة للجملة بالرمز Φ ٠

ب ـ المركبات (المكونات) المستقلة ـ عدد المكونات :

يمكن أن نحدد تماما تركيب جملة ما بدلالة المكونات التي توجد فيها ، يعرف أصغر عدد من المكونات الكيميائية المختلفة الضرورية من أجل تعيين تركيب كل طور من الجملة باسم المكونات المستقلة فاذا علمنا من أجل كل طور تراكيز المكونات المستقلة يمكن حينئذ أن نعين بدون صعوبة تراكيز المواد الأخرى الداخلة في كل طور من الجملة ٠ يرمز لعدد المكونات المستقلة بالرمز C_i وهو مختلف عن عدد المكونات الكلية C_t في حالة وجود تفاعلات كيميائية متوازنة ، ففي حالة وجود تفاعل كيميائي متوازن واحد يكون لدينا :

$$C_i = C_t - 1$$

مثال : في حالة الجملة الموءلفة من التوازن المثالي :

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

نلاحظ أن : $C_t = 3$ وهي (H_2, I_2, HI) وبالتالي فان $C_i = 3 - 1 = 2$

لأنه بعد معرفة تركيز مكونين من المكونات السابقة الثلاث يمكن معرفة المكون الثالث بواسطة علاقة التوازن ولتوضيح ذلك نأخذ مثالا آخرا وهو جملة موءلفة من المكونات الثلاث التالية :

$Caco3(\$)$, $Cao(\$)$, $Co2(g)$

يمكنها أن تتفاعل بعضها كيميائيا وفق التفاعل المتوازن التالي:

$$Caco3(\$) \rightleftharpoons Cao(\$) + Co2(g)$$

في هذه الحالة يوجد ثلاثة أطوار : طور غازي $Co2$ وطوران صلبان (Cao) و(Caco3) ونحن بحاجة اذن الى معرفة مكونين مستقلين من أجل تحديد تركيب الأطوار الثلاثة .

واذا كان في الجملة يوجد تفاعلان كيميائيان متوازنان فان $C_i = C_t - 2$

وبصورة عامة ان عدد المكونات المستقلة يساوي الى عدد المكونات الكلي مطروحا منه عدد علاقات التوازن الداخلة في الجملة أي :

$$C_i = C_t - x$$

حيث x - تمثل عدد علاقات التوازن الكيميائي أو بالأصح أصغر عدد من التوازنات الكافية لتحديد كل التفاعلات الكيميائية المتوازنة في الجملة .

كذلك من الممكن أن يوجد بالاضافة الى علاقات التوازن الكيميائي أي ثوابت التوازن علاقات أخرى بين تراكيز مركبات الجملة وذلك بالاستناد الى الشروط البدائية . مثلا في حالة التفاعل المتوازن السابق اذا سخنا في البداية $Caco3(\$)$ النقية فان عدد مولات $Co2$ الناتجة في كل لحظة يساوي دائما عدد مولات $Cao(\$)$ الناتجة اذن :

$$C_i = C_t - 2 = 1$$

لأنه يكفي معرفة تركيز مكون واحد لا على التعيين حتى نعرف تركيز المكونين الآخرين .

مثال آخر : لنرى حالة تفكك الماء النقي في درجة عالية من الحرارة :

$$2\,H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2$$

في هذه الحالة يكون :

$$2\,P_{O2} = P_{H2}$$

لذلك فان عدد المكونات المستقلة يصبح : $C_i = C_t - 2 = 1$

لأن عدد العلاقات يساوي 2 (ثابت التوازن والعلاقة بين الضغوط الجزئية) .

ولكن اذا أضفنا الى هذه الجملة غاز الهيدروجين مثلا يصبح حينئذ :

$$C_i = 3 - 1 = 2$$

وذلك لأن العلاقة بين الضغوط الجزئية لم تعد محققه .

واذا كانت الجملة تحوي شوارد فهناك علاقة التعادل الكهربائي التي تتم بين تراكيز الشوارد الموجبة والسالبة في كل طور من أطوار الجملة في الحالة العامة يمكن أن نكتب :

$$C_i = C_t - (x + \acute{x})$$

حيث : x عدد التفاعلات الكيميائية المستقلة المتوازنة .

$\acute{x}$ عدد العلاقات بين التراكيز وهي العلاقات الناتجة عن الشروط البدائية وعن شرط التعادل الكهربائي .

وفي حال غياب التفاعلات الكيميائية والعلاقات بين التراكيز في جملة ما يكون عدد المركبات المستقلة مساويا الى عدد المركبات الكلية أي $C_i = C_t$ ، وفي مثل هذه الجمل يمكن أن تستعمل عبارة المكونات فقط دون الاشارة الى مستقلة أو كلية على اعتبار أنها واحدة ويرمز لها بالرمز C .

وبنفس الطريقة قد يعتمد عدد المكونات التي تحدد لجملة على الظروف (الشروط) التي تواجهها هذه الجملة ، فمثلا ، تحت جميع الشروط يقال على جملة التوازن بين الصلب والبخار التي تحدث بواسطة

(NH_4Cl) بأنها جملة أحادية المكون . وواقع الأمر أن البخار يتكون من مخلوط متساوي الجزيئية من (HCl) و (NH_3) بدلا من جزيئات (NH_4Cl) ، لايغير أي استنتاج عمل بالنسبة لسلوك الجملة . ولكن اذا أمكن ايجاد شروط درجة حرارة وضغط تعمل على فصل أي من النشادر أو كلور الهيدروجين من طور الغاز ، فتحت هذه الظروف توصف الجملة بأنها ثنائية المكون ، بالضبط كما يقال أنها جملة ثنائية المكون اذا ما أضفنا (NH_3) أو (HCl) على جملة (NH_4Cl) .

في علاقة الأطوار التي سنستنتجها بعد قليل سنستعمل الرمز C حتى في الجمل التي يحدث فيها تفاعلات كيميائية متوازنة ولكنه يعني ضمنا المكونات المستقلة .

ج – درجات الحرية – عدد درجات الحرية :

من أجل أن نحدد تماما جملة ما نجد من الضروري الاشارة الى قيم عدد المقادير التي نختارها من بين توابع الحالة الخاصة بالجملة مثال : الضغط ودرجة الحرارة والطاقة الداخلية والانتروبية وتراكيز مختلف المكونات في الأطوار المختلفة ولكن ليس ضروريا الاشارة الى كل المقادير لأنه يمكن من معرفة قسم منها تعيين القسم الآخر ومع ذلك يجب على الأقل معرفة مقدار سعه والا لايمكن تحديد كتلة الجملة وبالتالي لايمكن التمييز بين جملة حاوية على طن من الماء وأخرى تحتوي عدة نقاط .

ان الخاصة الهامة لتوازنات الأطوار هي أنها لاتتبع الكميات الحقيقية لمختلف الأطوار الموجودة في الجملة . وهكذا ان ضغط بخار الماء لايشبع حجم الوعاء أو كمية الماء السائل .

في دراسة توازنات الأطوار لافائدة من الأخذ بعين الاعتبار لمقادير السعة التي تعبر عن الكتلة الكلية لكل طور ولكن يجب اعتبار مقادير الشدة مثل : درجة الحرارة – . الضغط – التركيز ... الخ .

حيث يمكن أن نغير بعض هذه المقادير بصورة مستقلة وتحديد قيم المقادير الأخرى بواسطة القيم المختارة للمقادير المستقلة وبواسطة الشروط الترموديناميكية للتوازن .

ان أكبر عدد من مقادير الشدة التي يمكن أن نغيرها في حدودمعينة وبصورة مستقلة الواحدة عن الأخرى دون تغيير طبيعة أو عدد أطوار الجملة يعرف باسم / عدد درجات الحرية / وفي بعض الأحيان باسم متحول الجملة ويرمز لعدد درجات الحرية بالرمز f .

على سبيل المثال يمكن تحديد كتلة معينة من الغاز بمقداربن من المقادير الثلاثة التالية : الضغط ودرجة الحرارة والكثافة وبالتالي فان هذه الجملة ثنائية درجة الحرية . وفي حالة جملة موءلفة من الماء السائل والبخار يكفي معرفة مقدار واحد حتى يمكن تحديد حالة الجملة لأنه في درجة معينة من الحرارة تكون قيمة ضغط البخار المتوازن مع السائل معروفة : مثل هذه الجملة تكون لها درجة حرية واحدة .

لذلك الآن وبعد أن تعرفنا على كل من عدد الأطوار Φ وعدد المركبات المستقلة C وعدد درجات الحرية f لنرى العلاقة التي تربطها فيما بينها ، لتكن لدينا جملة موءلفة من C مكون مستقل ومن Φ طور . ان حالة كل طور محددة بدرجة حرارته وضغطه وتركيبه يعني بتراكيز المواد الداخلة فيه (نفترض أن حالة هذه الجملة لاتخضع لأي قوة خارجية) .

اذا فرضنا أن الجملة كلها متوازنة يكون لكل طور نفس درجة الحرارة والضغط . يمكن من أجل هذه الجمل أن نتوصل وبواسطة طريقة ترموديناميكية بحته ودون ادخال فرضيات جديدة الى العلاقة التي تربط عدد المكونات المستقلة C وعدد الأطوار Φ بعدد درجات الحرية الترموديناميكية f التابعة لجملة متوازنة وهي :

$$f = C - \Phi + 2 \qquad (5-6)$$

التي تدعى بقاعدة الأطوار والتي تنص على ما يلي :

ان عدد درجات الحرية لجملة ترموديناميكية متوازنة تخضع فقط لكل من الضغط ودرجة الحرارة يساوي عدد مكونات الجملة المستقلة مطروحا منه عدد الأطوار ومضافا اليه اثنين .

تبين علاقة قاعدة الأطوار أن عدد درجات الحرية يزداد مع ازدياد

عدد مكونات الجملة وينقص مع ازدياد عدد الأطوار ، لايمكن أن يكون عدد درجات الحرية سالبا وبالتالي يعبر عن قاعدة الأطوار في أغلب الأحيان بالعلاقة التالية :

$$\Phi \leq C + 2 \qquad (5 - 7)$$

أي أن :

$$f \geq 0$$

ويمكن تصنيف الجمل حسب عدد أطوارها الى : جمل أحادية الطور وجمل ثنائية الطور ...الخ .

وكذلك حسب عدد مكوناتها المستقلة الى : جمل أحادية المكون ،جمل ثنائية المكون ، جمل ثلاثية المكون ... الخ .

ان العدد (2) الموجود في العلاقة (6 - 5) يشير الى أن الحرارة والضغط هما فقط من العوامل الخارجية والتي تؤثر على حالة توازن الجملة ولكن اذا كانت الجملة واقعة بالاضافة الى الحرارة والضغط تحت تأثير عوامل خارجية أخرى مثال : الحقل المغناطيسي والحقل الكهربائي فانه يجب تبديل العدد 2 بالعدد الموافق الى العوامل الخارجية الموءثرة على الجملة . من جهة أخرى فان الضغط لايوءثر على توازن بعض الجمل كما هو الحال في السبائك المعدنية لذلك ينقص عدد درجات الحرية بمقدار الواحد .

وبشكل عام اذا رمزنا الى عدد العوامل الخارجية التي توءثر على حالة توازن جملة ما بالرمز n فان العلاقة (6 - 5) تكتب عندئذ بالشكل التالي :

$$f = C - \Phi + n \qquad (5 - 8)$$

ولنبرهن الآن على علاقة قاعدة الأطوار .

د ـ البرهان على قاعدة الأطوار :

لتكن لدينا جملة ترموديناميكية موءلفة من C مكون مستقل . ان عدد درجات الحرية يساوي عدد مقادير الشدة الضرورية من اجل تعريف هذه الجملة مطروحا منه عدد المقادير التي

لايمكن تغييرها بصورة مستقلة . وبما أنه من أجل تعيين تركيب طور موءلف من مكونين يكفي معرفة نسبة أحدهما حتى نستنتج نسبة الآخر فانه من أجل تعيين تركيب طور موءلف من C مكون يجب معرفة نسبة مكون (C - 1) ومن أجل Φ طور يجب تعيين نسبة (C - 1) مكون . فضلا عن ذلك يجب الاشارة الى العوامل الخارجية التي توءثر على الجملة وليكن مثلا الضغط ودرجة الحرارة فقط .

ومنه لتعريف الجملة تماما نحن بحاجة لمعرفة Φ(C-1)+ 2 مقدار ان كل هذه المقادير Φ(C-1) + 2 ليست مستقلة الواحدة عن الأخرى ما دام يجب عند التوازن أن يكون توزيع كل مكون بين مختلف الأطوار محققا للشرط الخاص بالضغوط الجزئية لهذا المركب وكذلك درجات الحرارة والكمونات الكيميائية فاذا رمزنا الى المكونات بالدليل السفلي والى الأطوار بالدليل العلوي يمكن أن نكتب شروط توازن الجملة التي تضم C مكون وΦ طور كما يلي :

$$\left.\begin{aligned} T' &= T'' = T''' = \cdots = T^{\Phi} \\ P' &= P'' = P''' = \cdots = P^{\Phi} \end{aligned}\right\} 1$$

$$\left.\begin{aligned} \mu_1' &= \mu_1'' = \mu_1''' = \cdots = \mu_1^{\Phi} \\ \mu_2' &= \mu_2'' = \mu_2''' = \cdots = \mu_2^{\Phi} \\ \mu_3' &= \mu_3'' = \mu_3''' = \cdots = \mu_3^{\Phi} \\ &\vdots \\ \mu_C' &= \mu_C'' = \mu_C''' = \cdots = \mu_C^{\Phi} \end{aligned}\right\} 2$$

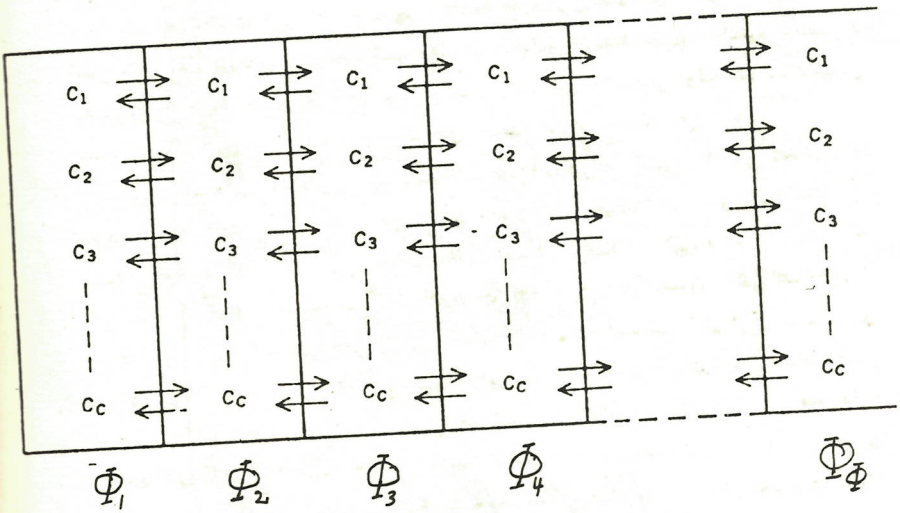
وهكذا يجب أن تكون ($\Phi - 1$) معادلة محققة من أجل كل مكـــون وترابط تراكيز هذا المكون في مختلف الأطوار عند التوازن ، ومـن أجل C مكون يصبح عدد هذه المعادلات مساويا الى ($\Phi - 1$) C مكون اذن : ان عدد المقادير المستقلة بصورة حقيقية يعني عدد درجـات الحرية الترموديناميكية f الذي يعطى بالمساواة التالية :

$$f = [\Phi (C - 1) + 2] - C (\Phi - 1)$$

أي :

$$f = C - \Phi + 2$$

وهي نفس العلاقة السابقة (5-6) والمعروفة بقاعدة الأطوار .
ويبين الشكل (١-٥) نموذج تخطيطي يمثل جملة تتكون من عدد مـن المكونات موزعة على Φ طور .



الشكل (١-٥) يوضح جملة مكونه من C مكون ومن Φ طور

٥ ـ ٣ ـ التوازن الطوري في الجمل وحيدة المكون :

سنبدأ بتقديم دراسات التوازن الطوري في الجمل الأبسط كيميائيا وهي التي تتكون من مادة كيميائية واحدة أي مكون واحد . وهذا يعني أن تركيب كل طور يحدد تحديدا كاملا من تحديد مادة كيميائية واحدة في الجملة .

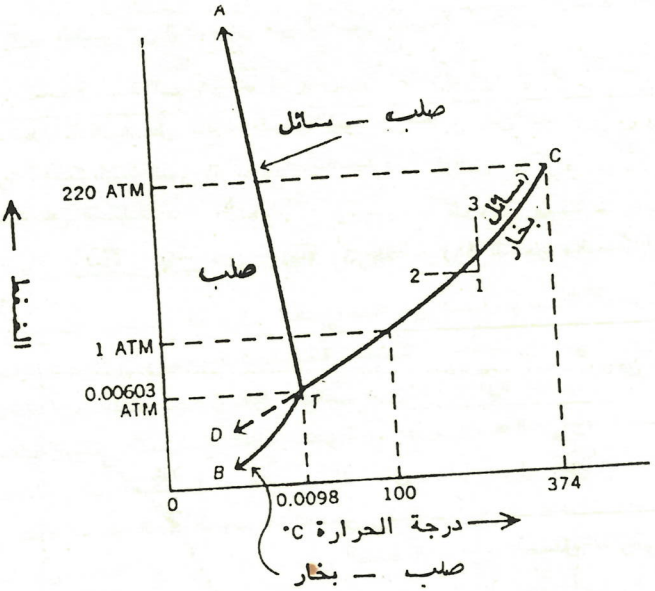
٥ ـ ٤ ـ التمثيل البياني للضغط ودرجة حرارة الجمل وحيدة المكون :

يمكن تمثيل الأطوار المتواجدة في الجمل وحيدة المكون عند درجات الحرارة والضغوط المختلفة تمثيلا مناسبا ومفيدا برسم العلاقة البيانية بين الضغط مقابل درجة الحرارة .

ويعطي الرسم البياني تحت الضغوط وعند درجات الحرارة المناسبة والموضح في السكل (٢ـ٥) مثالا على ذلك . ويوضح المنحنى T_C في هذا الرسم الضغوط ودرجات الحرارة التي يوجد عندها السائل والبخار معا في حالة توازن أي منحني الضغط البخاري للسائل . وفي درجات الحرارة الأعلى من درجة الحرارة المقابلة للنقطة (C) والتي تعرف بالدرجة الحرجة لايحدث أي توازن بين السائل والبخار ولذلك ينتهي منحني التوازن بين السائل والبخار عند هذه النقطة (C) .

ولنعتبر التغيرات اللازمة نتيجة لتغيرات درجة الحرارة أو الضغط عندما تتحرك الجملة على طول المنحني T_C فمثلا ، من النقطة (1) يمكن خفض درجة الحرارة مع ثبات الضغط للانتقال الى النقطة (2) أو يمكن زيادة الضغط مع ثبات درجة الحرارة للانتقال الى النقطة (3) . وفي أي من العمليتين تعبر الجملة منحني التوازن بين السائل والبخار في اتجاه التكثيف من البخار الى السائل . لذلك ،فان المنحني T_C له جانبان يشار اليهما بالبخار أو السائل . ومع ذلك يلاحظ أنه اذا أخذنا عينة من النقطة (1) الى النقطة (2) أو النقطة (3) بمسار يمر حول النقطة الحرجة (C) فانه لن يحدث تغير في الطور .

ويعطى المنحني T_B في الشكل (٢ـ٥) درجات الحرارة والضغوط التي

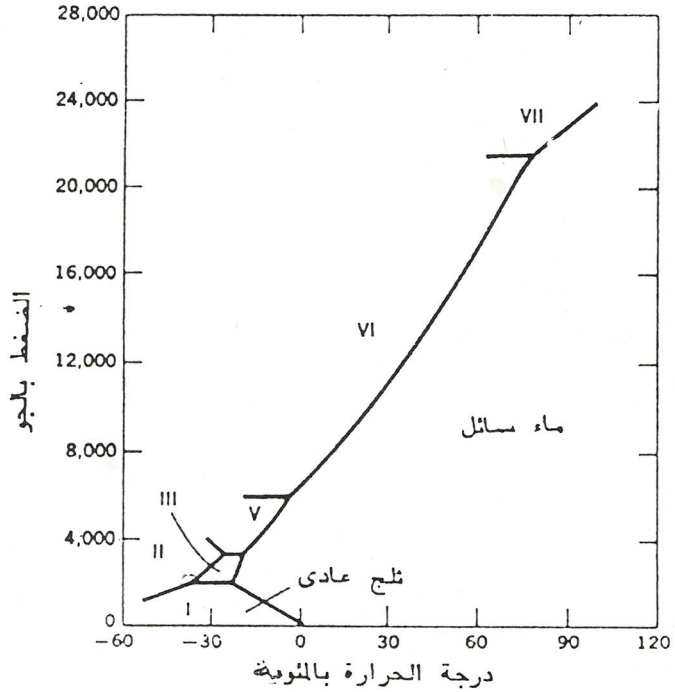


الشكل (٢–٥) رسم بياني لطور عند ضغوط متوسطة وهو غير مرسوم بمقياس واحد .

عندها يوجد الصلب والبخار معا في حالة توازن . أي يمثل منحني الضغط البخاري للصلب . ويعطي المنحني TB درجات الحرارة والضغوط التي يحدث عندها ثلج (صلب) وسائل معبأ في حالة توازن أي يوضح نقطة انصهار الثلج كتابع للضغط . ويمكن تبريد الماء السائل الى درجة حرارة أقل من درجة التجمد لتعطى ، كما هو مشار اليه بالمنحني المتقطع TD ، ماء فوق المبرد أو ما يسمى ماء مفرط التبريد ويمثل الماء فوق المبرد طورا غير مستقر ويرجع السبب في بقائه الى حقيقة أنه قد حدث تداخل في سرعة تكوين الثلج بواسطة استخدام عينة نقية جدا من الماء أو وعاء أملس .

ويعتبر الشكل (٢–٥) تمثيلا ملائما لجميع المعلومات المتاحة عن

أطوار الماء المختلفة عند درجات الحرارة والضغوط العادية . كذلك من الأهمية بمكان أن نعتبر أيضا الشكل (٣ـه) والذي يوضح السلوك الطوري للماء عند الضغوط العالية جدا . فقد ظهر عدد من أطوار الصلب جديدة تتناظر مع الثلج العادي بأشكال بلورية مختلفة . وحدوث الأشكال البلورية المختلفة لمركب معلوم ظاهرة عامة تعرف بظاهرة (تعدد الأشكال) وجدير بالملاحظة أن نقطة انصهار الثلج رقم VII أعلى من درجة 100 c° وذلك تحت ضغط أعلى من 20 000 atm .



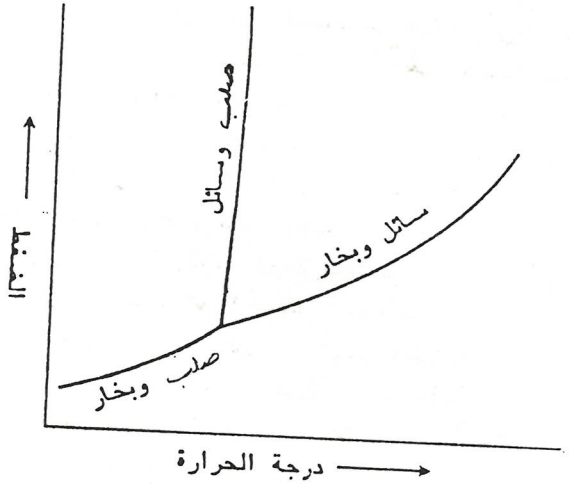
الشكل (٣ـه) يمثل السلوك الطوري للماء تحت الضغوط العالية .

وكما هو واضح من الشكلين (٢-٥) و (٣-٥) اذا وجد طوراً واحداً على حده فان ذلك يقابل مساحة في الرسم البياني بين الضغط ودرجة الحرارة أي يمكن فرض قيم للمتغيرين الضغط ودرجة الحرارة في مدى محدود ومناسب دون أن يظهر أي طور جديد . كما تمثل حالة وجود طورين معا في حالة توازن بخط في الرسم البياني . ويدل ذلك على أنه اذا فرضت قيمة معلومة لأي من المتغيرين فان قيمة المتغير الآخر تكون محددة من واقع الأمر الذي يتطلب وجود النظام في مكان ما على خط توازن الطورين . وأخيرا وكما هو واضح من الشكلين المذكورين سابقا فان الأطوار الثلاثة توجد معا في حالة توازن في نقطة واحدة فقط في الرسم البياني كما ويتضح استحالة حدوث أربعة أطوار معا في حالة توازن في أي مكان من الرسم البياني .

وتسمى نقطة توازن الأطوار الثلاثة ذات الأهمية البالغة في هذا الرسم بالنقطة الثلاثية للماء وهي التي يوجد عندها الثلج العادي والماء والبخار في حالة توازن معاً .

ويحدد الجملة نفسها عند النقطة الثلاثية ضغطها ودرجة حرارتها . وكنتيجة لذلك تعتبر النقطة الثلاثية حالة ملائمة لاتخاذها كقاعدة لمقياس درجة الحرارة . فدرجة الحرارة المضبوطة لهذه النقطة هي (273 ,16000K°) ونقطة الثلج أقل من هذه الدرجة بمقدار(0,0098k° أي قيمتها(15 K° , 273).

والماء الذي هو أكثر المواد انتشارا والذي اختير هنا كمثال لتوضيح رسم الضغط ودرجة الحرارة للطور ذي المكون الواحد لايعتبر بطريقة ما نموذجا حقيقيا لهذا النوع من الجمل وذلك لأنه من المعتاد أن يكون الخط الممثل لتوازن الصلب والسائل TA في الشكل (٢-٥) ذا ميل موجب كما هو موضح في الشكل (٤-٥) .

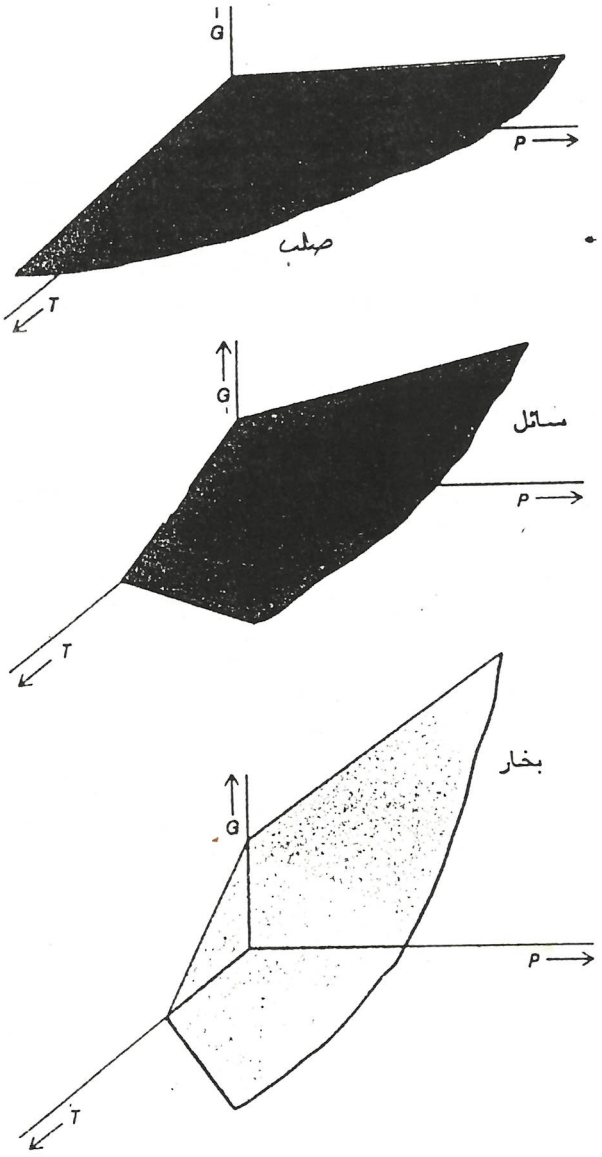


الشكل (٤ـ٥) يمثل سلوك جملة أحادية المكون (صلب وسائل وغاز) .

٥ ـ ٥ ـ التفسير الترمودينامكي الوصفي للتوازنات الطورية في الجمل وحيدة المكون :

الطاقة الحرة هي التابع الترموديناميكي التي لها الارتباط الأكبر والمباشر بوضع التوازن في أي جملة . لذلك يمكن استخدامها ثانية لدراسة التوازنات الطورية كما هي موضحة في الرسم البياني بين الضغط ودرجة الحرارة .

والأمر الذي يهمنا من واقع الدراسة الحالية هو اعتماد الطاقة الحرة (G) على كل من الضغط (P) ودرجة الحرارة (T) المعطيين بالعلاقتين:



الشكل (٥ – ٥) تمثيل أسطح الطاقة الحرة مقابل (P) و (T) للأطوار الصلبة والسائلة والغازية .

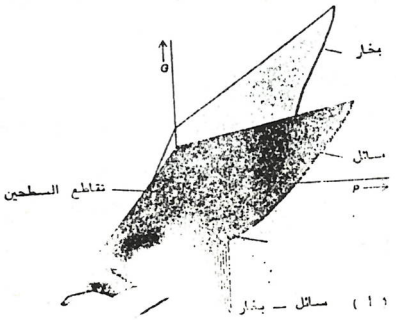
$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \ , \ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \qquad (5-9)$$

من هاتين العلاقتين ومن قيم الحدين (V) و (S) يمكن تمثيل الطاقة الحرة لطور بمسطح يوضح الرسم البياني للطاقة الحرة مقابل الضغط ودرجة الحرارة . ويبين الشكل (٥-٥) أمثلة لهذه الأسطح بحالات الصلب والسائل والغاز . وتنبع الخواص الأساسية لهذه الرسومات من المفهوم العام الذي ينطبق على معظم المواد وهو أن :

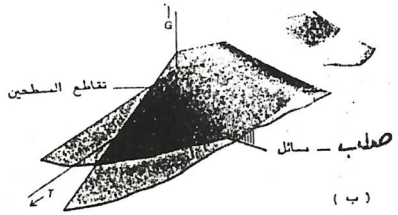
$$S_g > S_L > S_s$$
$$V_g \gg V_L > V_s$$

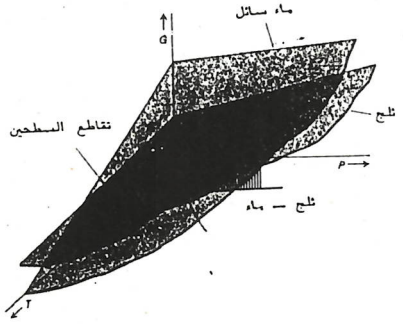
وكنتيجة لذلك ، فان سطح الطاقة الحرة لطور البخار يميل بانحدار شديد الى أعلى على طول اتجاه الزيادة في الضغط كما يميل بانحدار شديد الى أسفل على طول اتجاه الزيادة في درجة الحرارة . أما سطح الطاقة الحرة لطور السائل فله نفس الإتجاهات الا أن قيمة الانحدار تكون أقل . ومن المعتاد أيضا في معظم المواد أن يكون سطح الطاقة الحرة للطور الصلب له نفس الاتجاهات ولكن بميل أقل أيضا من سابقيه . والأشكال المركبة مثل ، شكل (٦-٥ أ) ، تستخدم تقاطع المستويات لبيان حالات الضغط ودرجة الحرارة التي عندها تعطى الأطوار المختلفة للمادة نفس الطاقة الحرة الجزيئية . وبالتالي حالات التوازن بين الأطوار .

كما يلاحظ في الشكل (٦-٥) أن ميل سطح البخار على طول اتجاه محور الضغط (P) يعطى منحني التوازن بين البخار والسائل أو منحني التوازن بين البخار والصلب في رسم (P-T) والذين لهما ميل صغير نسبيا ومن ناحية أخرى ، فان ميل سطح السائل البسيط الى أعلى بالنسبة لميل سطح الصلب يعطى كما هو مبين بالشكل (٦-٥ ب) منحني التوازن بين السائل والصلب في رسم P-T لها انحدار ولكن بميل موجب أيضا .



الشكل (٦ـ٥)
آ ـ تقاطع سطحي الطاقة الحرة للسائل والبخار .
ب ـ تقاطع سطحي الطاقة الحرة للسائل والصلب .





الشكل (٧ـ٥)
ويمثل تقاطع سطحي الطاقة الحرة للماء السائل والثلج والرسم البياني يبين الضغط ودرجة الحرارة الناتج لحالة التوازن بين هذين الطورين .

ويرجع السبب في الحالة الشاذة ذات الميل السالب لمنحني توازن السائل والصلب في حالة الماء والمبين في الشكل (٢-٥) الى أن ميل سطح السائل أقل من ميل سطح الصلب على طول اتجاه محور الضغط P وكما هو واضح في الشكل (٧ - ٥) .

هذه النماذج الفراغية كاملة ولكنه يصعب العمل بها لاستخدامها بطريقة كمية على الرغم من أنها تظهر العوامل المحددة للخطوط على رسم (P-T) ولكي نواصل المعالجة الكمية فاننا نحتاج الى تعبيرات عملية لهذه العوامل .

٥ - ٦ - المعالجة الكمية للتوازنات الطورية في الجمل وحيدة المكون: (معادلة كلابيرون - كلاوزيوس)

دعنا الآن نحصل على تعبير لاعتماد حالة التوازن بين طورين على الضغط ودرجة الحرارة . ولكي نكون أكثر تحديدا نعتبر حالة التوازن بين سائل - بخار .

الطاقة الحرة لجزيء غرامي من السائل تساوي الطاقة الحرة لجزيء غرامي من البخار الموجود معه في حالة توازن - (شرط التوازن) لذلك يمكن التعبير عن ذلك رياضيا وذلك باستخدام الرمز السفلي L للدلالة على سائل والرمز السفلي v للدلالة على البخار وبذلك يكون لدينا :

$$G_L = G_V \qquad (5 - 10)$$

واذا حدث تغيير لامتناهي في الصغر في كل من درجة الحرارة والضغط بحيث يظل الطوران في حالة توازن فانه يمكن كتابة المعادلة التفاضلية للعلاقة (١٠ - ٥) بالشكل :

$$dG_L = dG_V \qquad (5 - 11)$$

ونظرا لأنه لايوجد مكون واحد فقط وبذلك يكون التركيب ثابتا ،فانه يمكن التعبير عن مثل هذه التغيرات في الطاقة الحرة بالتفاضل الكامل :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T . dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p . dT \qquad (5-12)$$

وترتبط المشتقات الجزئية كما ورد في العلاقة (5-9) بالحجم المولي والأنتروبية المولية وبالتالي يمكن كتابة العلاقة (5-12) في حالة جزيء غرامي واحد (مول) لكل طور بالشكل :

$$dG = V.dp - S . dT \qquad (5-13)$$

وبادراكنا أنه على الرغم من أنه من الممكن اعتبار درجات حرارة وضغوط مختلفة الا أن الطورين يكونان عند نفس درجة الحرارة والضغط لذلك يمكننا تطبيق هذه المعادلة لحالة التوازن بين السائل والبخار بعد أخذ العلاقة (5-11) بعين الاعتبار تعطى :

$$V_L.dp - S_L.dT = V_v.dp - S_v.dT$$

أو :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_v - S_L}{V_v - V_L} = \frac{\Delta S_{vap}}{\Delta V_{vap}} \qquad (5-14)$$

وبصورة أعم يمكننا كتابة :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \qquad (5-15)$$

حيث أن ΔS و Δv تدل على أن التغيرات في الطورين قد أخذت بعين الاعتبار . وبذلك يصبح لدينا تعبير لميل المنحنيات التي تمثل حالات خطوط التوازن الطوري في الرسوم البيانية P-T كالمبنية سابقا .

ومثلا القيمة الكبيرة للمقدار (Δv) في حالتي التوازن (بخار ـ سائل) أو بين (بخار ـ صلب) ترتبط بالقيمة الصغيرة للمقدار $\left(\frac{dp}{dT}\right)$ وبالتالي تكون المنحنيات مسطحة أكثر منها في حالة التوازن (صلب ـ سائل) وكذلك فان المنحنيات تميل لأن تكون لها ميول موجبة

ويتأتى ذلك نتيجة لأن الحجوم والانتروبيات المولية تتبع نفس الترتيب لبخار أكبر من السائل والسائل أكبر من الصلب . والاستثناء الملحوظ هو حالة التوازن بين (الثلج – ماء سائل) حيث (ΔV) و(ΔS) لهما اشارات عكسية . ويحدث هذا أيضا في بعض الحالات الأخرى كما هو واضح في منطقة الضغط العالي لرسم الماء الموضح في الشكل (٣–٥) .

وبالتعويض عن :

$$S_v - S_L = \frac{\Delta H_{vap}}{T} \qquad (5 - 16)$$

في المعادلة (14 – 5) نجد :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{T.\Delta V_{vap}} \qquad (5 - 17)$$

وفي حالة التوازنات بين السائل والبخار عند درجات الحرارة الأقل بكثير من درجة الحرارة الحرجة ،تنشأ حالة هامة ، وذلك لأنه يمكن اهمال حجم السائل (V_L) بالنسبة لحجم البخار (V_v) وبهذا التقريب يمكننا أن نكتب :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{T.V_v} \qquad (5 - 18)$$

وتعتبر هذه المعادلة احدى صور التعبيرات عن درجة الحرارة والضغط البخار والمعروفة تحت اسم معادلة كلابيرون – كلاوزيوس . ويمكن تطويرها أيضا لتطبيقها على حالات التوازنات الطورية الأخرى الى جانب حالة التوازن بين البخار – سائل التي عالجناها هنا .

واذا اعتبرنا البخار المتوازن مع السائل غاز مثالي فيمكن التعويض عن الحجم المولي للبخار بالمقدار $\frac{RT}{P}$ وبالتعويض في العلاقة (5-18) نجد أن :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{vax.} P}{RT^2} \qquad (5 - 19)$$

وباعادة ترتيب حدود هذه العلاقة نحصل على أكثر الصور وأعمها استخداما لمعادلة كلابيرون – كلاوزيوس وهي :

$$\frac{dLn\ p}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2} \qquad (5 - 20)$$

وكذلك :

$$\frac{d\ Lnp}{d(\frac{1}{T})} = \frac{-\Delta H_{vap}}{R} \qquad (5 - 21)$$

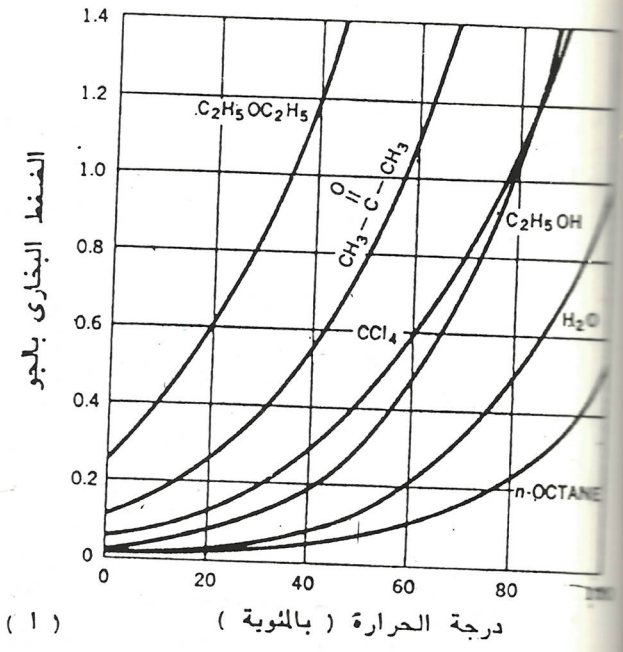
وباجراء عملية التكامل وبفرض أن (ΔH_{vap}) ثابت في مجال درجة الحرارة المأخوذة وباخذ اللوغاريتم العشري نحصل على :

$$Log\ p = -\frac{\Delta H_{vap}}{2,303\ R} \cdot \frac{1}{T} + Const \qquad (5 - 22)$$

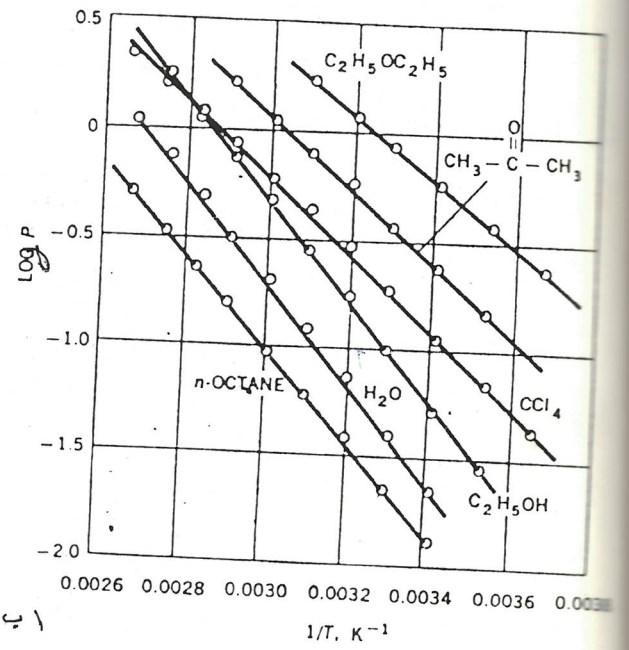
ويدل الاستنتاج السابق على أن رسم العلاقة البيانية بين $Log\ p$ مقابل $\frac{1}{T}$ يعطى خطا مستقيما ويكون ميله مساويا $\frac{-\Delta H_{vap}}{2,303\ R}$ وبمعالجة النتائج الواردة في الجدول (١ – ٥) وفي الشكل (آ ٨–٥) بهذه الطريقة نحصل على الخطوط المستقيمة الموضحة في الشكل (ب ٨ – ٥) وبنظرة فاحصة وأدق الى هذه النتائج يتبين انحراف عن الخط المستقيم ويعزى ذلك الى التقريبات التي استخدمت في المعادلات الناتجة السابقة .

الجدول (١–٥) الضغوط البخارية للسوائل بالجو كتابع لدرجة الحرارة

t,c	H2O	CcL4	C6H5-CH3	c2k2oc2H5	c2H5oH	C3H18
0	0,00603	0,043		0,243	0,016	0,004
10	0,01212	0,074	0,153	0,384	0,032	0,008
20	0,02358	0,120	0,243	0,581	0,058	0,013
30	0,04186	0,188	0,372	0,851	0,104	0,024
40	0,07278	0,284	0,554	1,212	0,292	0,064
50	0,1217	0,417	0,806	1,680	0,464	0,103
60	0,1965	0,593	1,140		0,713	0,155
70	0,3075	0,818	1,579		1,070	0,230
80	0,4672	1,109			1,562	0,333
90	0,6918	1,476				0,466
100	1,0000	1,925				



(ا)



(ب)

الشكل (٨-٥)

آ ـ اعتماد الضغط البخاري لبعض السوائل على درجة الحرارة .

ب ـ لوغاريتم الضغوط البخارية Log p مقابل مقلوب درجات الحرارة المطلقة $\frac{1}{T}$ للسوائل المبينه في (آ) .

وبتكامل المعادلة (5- 20) بين الحدين $p_2T_2/p_1,T_1$ نحصل على :

$$\text{Log}\ \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{vap}}{2{,}303R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (5-23)$$

ويمكن الحصول أيضا على قيمة تقريبية لـ ΔH_{vap} بواسطة علاقة تروتون (١٨٨٤) .

$$\frac{\Delta H_{vap}}{T_b} \approx 2.1 \quad \text{CoL / c}^{\circ}\text{. moL} \qquad (5-24)$$

. تنطبق هذه القاعدة على عدد كبير من السوائل اللاقطبية ، وهي تعني أن انتروبية التبخر هي تقريبا نفسها من أجل هذه السوائل . ولقد تبين أيضا نتيجة تجارب عديدة أن $T_b = 2/3\ T_c$ على اعتبار T_c تمثل الدرجة الحرجة .

ان معادلة كلابيرون - كلاوزيوس (5-23) تقريبية لسببين : أولهما أننا اعتبرنا الغاز كاملا ، وثانيهما أننا اعتبرنا ΔH ثابتا . يمكن ادخال بعض التصحيح على الافتراض الثاني .

بما أن انتالبية تحول ما تتغير مع درجة الحرارة فيمكن أن نكتب:

$$\Delta H_{vap} = \Delta H^{\circ}_{vap} + \int_0^T (C_{p,g} - C_{p,L})\,.dT = \Delta H^{\circ}_{vap} + \int_0^T \Delta C_p.dT$$

حيث ترمز ΔH°_{vap} الى انتالبية التبخر في درجة الصفر المطلق .

وبفرض أن ΔC_p مستقلة عن درجة الحرارة نستطيع أن نكتب :

$$\Delta H_{vap} = \Delta H^{\circ}_{vap} + T\,.\Delta C_p$$

بتعويض ΔH_{vap} بقيمتها في العلاقة (5-20) نجد :

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}_{vap}}{RT^2} + \frac{\Delta C_p}{RT} \qquad (5-24)$$

وبعد التكامل نحصل على :

$$\text{Log}\ P = \frac{-\Delta H^{\circ}_{vap}}{2{,}303\,RT} + \frac{\Delta C_p}{R}\text{Log}\ T + C^t \qquad (5-25)$$

أو بالشكل المختصر التالي :

$$\text{Log } P = \frac{A}{T} + B \text{ Log } T + C \qquad (5 - 26)$$

يمكن من أجل مكون ما تعيين قيم الثوابت C,B,A تجريبيا ويمكن تطبيق هذه المعادلة في مجال أوسع من درجات الحرارة أكبر منه في المعادلة (23-5) . نلاحظ أن المعادلة (26-5) لم تدخل أي تصحيح على فرض البخار فيسلك سلوكا كاملا وهي لهذا السبب تقريبية أيضا ولكنها أفضل من المعادلة (22-5)

٥ ـ ٧ ـ قاعدة الاطوار على الجمل وحيدة المكون :

تدل المساحة في التمثيل البياني P - T في حالة جملة ، على تواجد طور واحد فقط في جملة وحيدة المكون وهذا بالتالي يوضح درجتي حرية للجملة هما درجة الحرارة والضغط .

وفي حالة جملة ثنائية الطور أحادية المكون فان متطلبات التوازن هي تسوية الطاقة الجزيئية الحرة للطورين المتوازنين وتفرض علاقة مثل $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta v}$ وبالتالي فان الضغط ودرجة الحرارة لايمكن اعتبارها متغيرين بل يصبح لدينا متغير واحد ويصبح للجملة ثنائية الطور أحادية المكون درجة حرية واحدة وكما هو موضح بخط على الرسم البياني (P T) دلالة على تواجد طورين في حالة توازن .

وأخيرا فانه لحدوث ثلاثة أطوار لجملة وحيدة المكون في حالة توازن فان الطاقة الحرة الجزيئية للزوج الأول يجب أن تكون مساوية للطاقة الحرة المولية للطور الاضافي وبالتالي تفرض علاقة ثابتة وهذه تعمل على ازالة درجة الحرية الباقية . لذلك لايمكن تحديد أي متغير بشكل اعتباطي . ويحدد الجملة نفسها كاملا وتمثل هذه خاصة جملة ثلاثية الطور أحادية المكون بنقطة على الرسم البياني (P - T)

ويمكن تلخيص كل هذه الحالات بواسطة المعادلة :

$$\Phi = 3 - f \qquad (5 - 23)$$

وما دام عدد درجات الحرية f لايمكن أن يكون سالبا نستنتج أن

عـــدد الأطـــوار لايمكـــن أن يكـــون أكبر من (3) ومنـــه في حالة الجمل وحيدة المكون لايمكن الحصول على أكثر من ثلاثـــة أنواع من الجمل :

- أحادية وثنائية وثلاثة الطور .

$$\log P_1 = -\frac{\Delta H_v}{2{,}303R}\frac{1}{T_1} + \text{const}$$

$$\log P_2 = -\frac{\Delta H_v}{2{,}303R}\frac{1}{T_2} + \text{const}$$

$$\log \frac{P_1}{P_2} = +\frac{\Delta H_v}{2{,}303R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\log \frac{20}{760} = \frac{\Delta H_v}{2{,}303}\left(\right.$$

$$\log \frac{P_1}{P_2} = -\frac{\Delta H_v}{R}\frac{1}{T_1} - \left(-\frac{\Delta H_v}{R}\frac{1}{T_2}\right)$$

$$= \frac{\Delta H_v}{R}\left(-\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}\right) = -\frac{\Delta H_v}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

مكتبة A to Z