Phase equilibria and the phase rule

Dr Nizar Al-Zoubi

The Phase

يعني طبقات

- A phase is a homogenous physically-distinct portion of a system that is separated from other parts of the system by boundary surfaces.
- A system containing water and its vapor is a two-phase system. An equilibrium mixture of ice, liquid water, and water vapor is a three phase system.
- A phase may be gas, liquid or solid.

الطور هو جزء متجانس ومتميز فيزيائيًا من النظام، مفصول عن أجزاء النظام الأخرى بأسطح حدودية.

• النظام الذي يحتوي على الماء وبخاره هو نظام ثنائي الطور. خليط متوازن من الجليد والماء السائل وبخار الماء هو نظام ثلاثي الأطوار.

قد يكون الطور غازيًا أو سائلًا أو صلبًا.

The Phase

- A gas or a gaseous mixture is a single phase.
- Completely miscible liquids constitute a single phase.
- In an immiscible liquid system, each layer is counted as a separate phase. 2 phases
- Every solid constitutes a single phase except when a solid solution is formed.
- A solid solution is considered as a single phase.
- Each polymorphic form constitutes a separate phase.

الغاز أو الخليط الغازي هو طور واحد.

السوائل القابلة للامتزاج تمامًا تشكل طورًا واحدًا.

في نظام سائل غير قابل للامتزاج، تُحسب كل طبقة كطور منفصل.

كل مادة صلبة تشكل مرحلة واحدة إلا عند تشكيل محلول صلب.

• يُعتبر المحلول الصلب طورًا واحدًا.

كل شكل متعدد الأشكال يشكل طورًا منفصلاً.

The Phase diagram

- Phase diagram shows the multisystem state changes with the temperature, pressure, composition and other intensive properties.

Intensive properties are properties that do not depend on size; e.g. pressure and temperature.

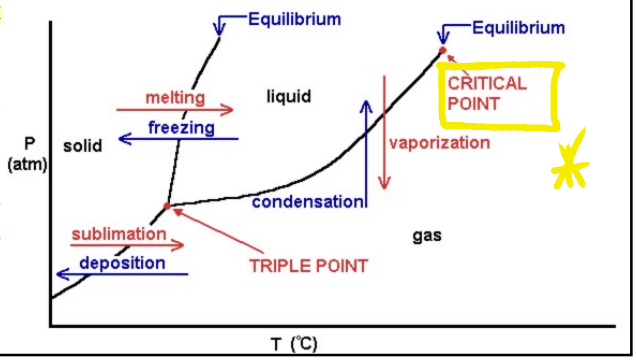
• يوضح مخطط الطور تغيرات حالة النظام المتعدد مع درجة الحرارة والضغط والتركيب والخصائص المكثفة الأخرى.

الخصائص المكثفة هي الخصائص التي لا تعتمد على الحجم، مثل الضغط ودرجة الحرارة.

The Phase diagram: One component system

- The simplest phase diagrams are pressure-temperature diagrams of a single simple substance.
- The axes correspond to the pressure and temperature.
- The lines in the phase diagram represent two phase systems, while the spaces between the lines represent one phase systems.

➢The triple point represents the temperature and pressure where all three physical states are in equilibrium (for water 0.01 °C and 0.00603659 atm).



الدكتور قال نحفظ اسماء العمليات لما نتحول من غاز لصلب مثلا وهكذا

اي نقطة على الخط بتمثل حالة equilibrium يعني 2phases

نقطةال triple point في three phases عنا

مخطط الطور: نظام مكون واحد. أبسط مخططات الطور هي مخططات الضغط ودرجة الحرارة لمادة بسيطة واحدة.

تتوافق المحاور مع الضغط ودرجة الحرارة.

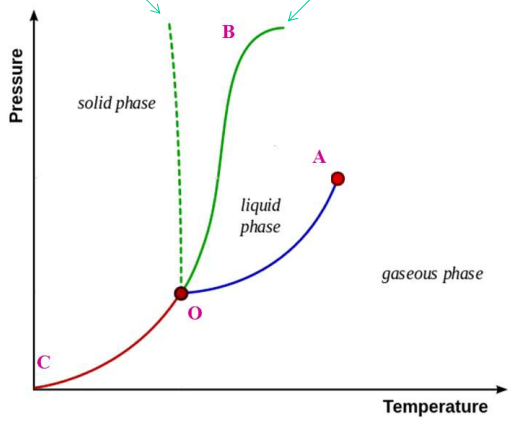
تمثل الخطوط في مخطط الطور نظامين طوريين، بينما تمثل المسافات بين الخطوط نظامًا طوريًا واحدًا.

النقطة الثلاثية تمثل الحرارة والضغط حيث تكون الحالات الفيزيائية الثلاث في حالة توازن (للماء 0.01 درجة مئوية و0.00603659 ضغط جوي).

The Phase diagram: One component system

The frozen state of water (ice) is actually less dense than the liquid state. Therefore; increasing pressure (which favors compactness of the molecules) will favor the liquid state.

For most substances the solid is denser than the liquid. Therefore; an increase in pressure usually favors the more dense solid phase.



Curve OA: vapor pressure curve

Curve OB: Melting point curve

Curve OC: Sublimation curve

في الواقع، تكون كثافة الماء في حالته المتجمدة (الجليد) أقل بنسبة 576% من كثافته في حالته السائلة. لذلك، فإن زيادة الضغط (الذي يُفضّل تماسك الجزيئات) سيُفضّل الحالة السائلة.

يعني هون بحكيلنا عن الحالة الشاذة بس الي هي الماء لانه كثافة الجليد اقل من كثافة الماء فشكل ال curve رح يتغير وتقل مساحة ال solid بزيادة الضغط

بالنسبة لمعظم المواد، يكون الطور الصلب أكثر كثافة من الطور السائل. لذلك، فإن زيادة الضغط تُفضل عادةً الطور الأكثر كثافة طور صلب كثيف.

The Phase diagram: One component system

- The critical point is the point on a phase diagram that indicates the critical temperature and pressure.
- The critical temperature of a substance is the temperature above which that substance can no longer exist as a liquid, no matter how much the pressure is increased.
- In the same way, the critical pressure is the pressure above which the substance can no longer exist as a gas, no matmatter how high the temperature is.
- Supercritical fluid is any substance at a temperature and pressure above its critical point, where distinct liquid and gas phases do not exist.

يعني انا بعرف من ال curve انه كل ما زدت الضغط رح يتحول الغاز ل سائل ولكن بعد هاي النقطة شو ما زدنا الضغط ما رح يتحول لسائل

وهون نفس الفكرة ما رح يتحول لغاز

طيب اذا لا غاز ولا سائل شو الحالة هون ؟
supercritical fluids حالة بنسميها وهي حالة وسط ما بين السائل والغاز ولها خصائص مشتركة ما بين الحالتين

• النقطة الحرجة هي النقطة على مخطط الطور التي تشير إلى درجة الحرارة والضغط الحرجين.

• درجة الحرارة الحرجة لمادة ما هي درجة الحرارة التي لا يمكن أن توجد عندها تلك المادة كسائل، بغض النظر عن مقدار زيادة الضغط.

• وبالمثل، فإن الضغط الحرج هو الضغط الذي لا يمكن أن توجد فوقه المادة كغاز، بغض النظر عن ارتفاع درجة الحرارة.

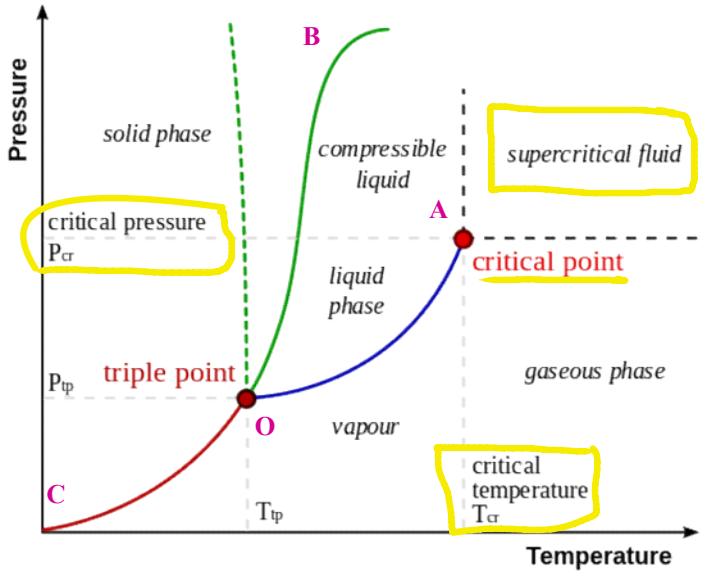
• المائع فوق الحرج هو أي مادة عند درجة حرارة وضغط أعلى من نقطتها الحرجة، حيث يكون سائلًا متميزًا ولا توجد أطوار غازية.

The Phase diagram: One component system

Curve OA:
vapor pressure curve

Curve OB:
Melting point curve

Curve OC:
Sublimation curve



هون ممكن يجيب لك سؤال وبحط بدل الكلام رموز ويسألك عن الحالة بالرمز الفلاني او عن نقطة اوعن ال critical point, critical pressure , critical temperature , triple point temperature , TripIt point pressure

او حتى كم phase عندي

The supercritical fluids

- In general terms, supercritical fluids have properties between those of a gas and a liquid.
- Supercritical fluids are suitable as a substitute for organic solvents in a range of industrial and laboratory processes.
- Supercritical fluids have the viscosity of a gas, but the densities and solvent power of a liquid, making SC fluids ideal for extraction.

فائدتها

نستخرج اكبر كمية من المادة المرغوبة وفصلها عن اكبر كمية من المادة غير المرغوبة ، عن طريق تذويب المادة المرغوبة في ال supercritical fluids

بشكل عام، تتمتع الموائع فوق الحرجة بخصائص تقع بين خصائص الغاز والسائل.

تُعد الموائع فوق الحرجة مناسبة كبديل للمذيبات العضوية في مجموعة من العمليات الصناعية والمخبرية.

تتميز الموائع فوق الحرجة بلزوجة الغاز، ولكن بكثافة وقدرة إذابة السائل، مما يجعلها مثالية للاستخلاص.

The Gibbs phase rule

- To understand and define the state of a phase, knowledge of several independent variables is required.
- Independent variables (also called intensive variables) are the variables that do not depend on the volume or size of the phase, e.g. temperature, pressure, density, boiling point and concentration.
- The Gibbs phase rule is expressed as follows:

$$F = C - P + 2$$

- **F**: is the number of degrees of freedom of the system which is the least number of intensive variables required to define the system completely (vary independently).
- **C**: number of components, **P**: number of phases present

ال degree of freedom
عدد المتغيرات المستقلة الي بقدر اغيرها بدون ما تتغير عندي عدد ال phases

• لفهم وتحديد حالة الطور، يلزم معرفة العديد من المتغيرات المستقلة.

المتغيرات المستقلة (وتسمى أيضًا المتغيرات المكثفة) هي المتغيرات التي لا تعتمد على حجم الطور، مثل درجة الحرارة والضغط والكثافة ونقطة الغليان والتركيز.

• تُعبر قاعدة أطوار جيبس كما يلي: f=c-p+2

• F: هو عدد درجات حرية النظام وهو أقل عدد من المتغيرات المكثفة اللازمة لتحديد النظام بشكل كامل (تتغير بشكل مستقل). ج: عدد المكونات، ف: عدد الأطوار الموجودة.

Application of phase rule to one component system

اطلع على المثال هون بكل حالة من الحالات لمادة واحدة بس كنا نغير عدد ال phases

TABLE 2–7
APPLICATION OF THE PHASE RULE TO SINGLE-COMPONENT SYSTEMS*

System	Number of Phases	Degrees of Freedom	Comments
Gas, liquid, or solid	1	$F = C - P + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$	System is *bivariant* ($F = 2$) and lies anywhere within the area marked vapor, liquid, or solid in Figure 2–22. We must fix two variables, e.g., P_2 and t_2, to define system D.
Gas–liquid, liquid–solid, or gas–solid	2	$F = C - P + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$	System is *univariant* ($F = 1$) and lies anywhere along a *line* between two-phase regions, i.e., AO, BO, or CO in Figure 2–22. We must fix one variable, e.g., either P_1 or t_2, to define system E.
Gas–liquid–solid	3	$F = C - P + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$	System is *invariant* ($F = 0$) and can lie only at the *point* of intersection of the lines bounding the three-phase regions, i.e., point O in Figure 2–22.

*Key: C = number of components; P = number of phases.

Condensed systems

- Systems in which the vapor phase is ignored and only solid and liquid phases are considered are termed condensed systems.
- In this manner, we reduce the number of degrees of freedom by one and phase rule reduces to the following equation:

$$F = C - P + 1$$

تُسمى الأنظمة التي يتم فيها تجاهل الطور البخاري ويتم النظر فقط في الأطوار الصلبة والسائلة بالأنظمة المكثفة.

بهذه الطريقة، نقلل عدد درجات الحرية بمقدار واحد، وتختزل قاعدة الطور إلى المعادلة التالية:

يعني هون احنا بنتجاهل الحالة الغازية تماما عشان هيك تغير القانون

Two component system containing liquid phases

- Systems in which the vapor phase is ignored and only solid and liquid phases are considered are termed condensed systems.

- Systems containing liquids might be:

1. Completely immiscible (such as mercury and water) — two phases
2. Completely miscible in all proportions (e.g. ethanol and water) — one phase
3. Partially miscible (e.g. phenol and water) — depends on temperature and pressure

نظام ثنائي المكونات يحتوي على أطوار سائلة.

تُسمى الأنظمة التي يتم فيها تجاهل الطور البخاري ويتم فيها اعتبار الأطوار الصلبة والسائلة فقط بالأنظمة المكثفة.

قد تكون الأنظمة التي تحتوي على سوائل:
1. غير قابلة للامتزاج تمامًا (مثل الزئبق والماء)
2. قابلة للامتزاج تمامًا بجميع النسب (مثل الإيثانول والماء).
3. قابل للامتزاج جزئيًا (مثل الفينول والماء)

Two component system containing liquid phases

For two component systems:

$C=2 \qquad F = C - P + 2 \implies F = 4 - P$

$P \geq 1 \implies F \leq 3$

Three variables are required: temperature, pressure, and composition.

If the pressure is fixed, only temperature and composition are required.

بحيث مستحيل يكون عنا phase=0 الا بالفراغ

ثلاثة متغيرات مطلوبة: درجة الحرارة والضغط والتركيب.

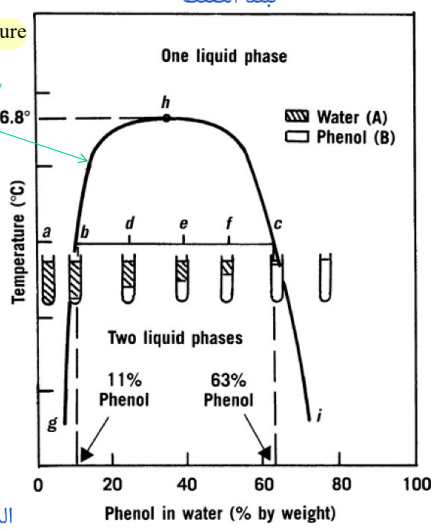
إذا كان الضغط ثابتًا، فإن درجة الحرارة والتركيب فقط هما المطلوبان.

Two component system containing liquid phases

ثبتنا الضغط

Upper consolute temperature = critical solution temperature

اسم ال curve Binodal curve



Phase diagrams for two component systems are commonly constructed with temperature and composition as the coordinates.

هون كنا نشتغل بزيادة درجة الحرارة بتزيد الذائبية وهذا في اغلب الاحيان ولكن ليس دائما

تحت المنحنى two phases
خارج المنحنى one phase

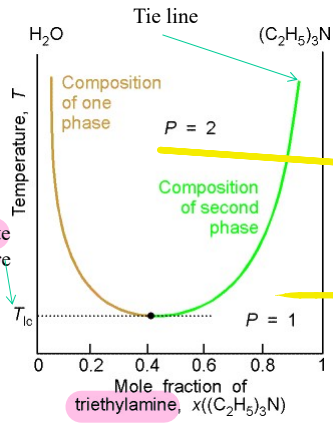
كل ما زادت كمية ال phenol عجز الماء عن تذويبه كله لانهم partially miscible

في الحالة e على سبيل المثال بكون عنا phenol مشبع بالماء و ماء مشبع بال phenol
شو يعني ؟ يعني ال phenol ذوب الكمية الي بقدر عليها من الماء والباقي ما ذاب وكذلك الماء ذوب اكثر كمية بقدر عليها من ال phenol والباقي ما ذاب

عادةً ما يتم إنشاء مخططات الطور للأنظمة ثنائية المكونات باستخدام إحداثيات درجة الحرارة والتركيب.

Two component system containing liquid phases

Other liquid mixtures show no upper consolute temperature but lower consolute temperature.



Lower consolute temperature

هون phases 2

هون phase 1

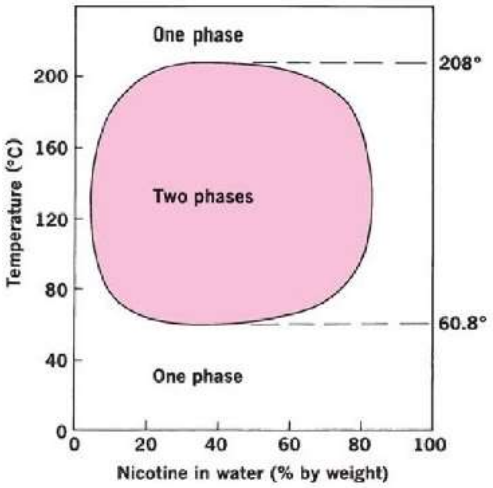
هون بتقليل درجة الحرارة بتزيد الذائبية عشان هيك انعكس المنحنى

بتعتمد على طبيعة المواد ، كل مادة بتختلف عن الثانية

لا تُظهر مخاليط السوائل الأخرى درجة حرارة عليا للمذاب ولكن درجة حرارة سفلية للمذاب.

Two component system containing liquid phases

Other liquid mixtures show both upper and lower consolute temperatures.



تُظهر الخلائط السائلة درجات حرارة الذوبان العليا والسفلى. أخرى

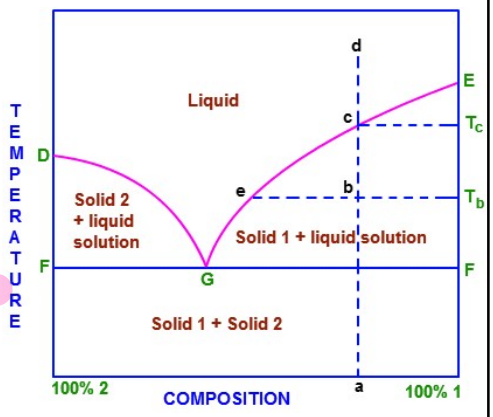
وفي مواد بالتبريد والتسخين الاثنين بتزيد الذائبية

Two component system containing solid and liquid phases

The points of **D** and **E** represent the melting points of **solids 2 and 1**.

Two component system consisting of two solids (**2 and 1**) when heated to a temperature above the melting points of both (**point d**), a one-phase system will form consisting of a liquid solution of **2 and 1**.

When the temperature fall to point c, pure solid 1 will form dispersed in a liquid solution of 1 and 2.



تمثل النقطتان D و E نقطتي انصهار المادتين الصلبتين 2 و 1.

نظام ثنائي المكونات يتكون من مادتين صلبتين (2 و1). عند تسخين E إلى درجة حرارة أعلى من P (نقطة انصهار كل من R)، سيتشكل نظام أحادي الطور يتكون من محلول سائل من 2 و1.

عندما تنخفض درجة الحرارة إلى النقطة ج، سيتشكل المركب الصلب النقي 1 منتشرًا في محلول سائل من المركبين 1 و2.

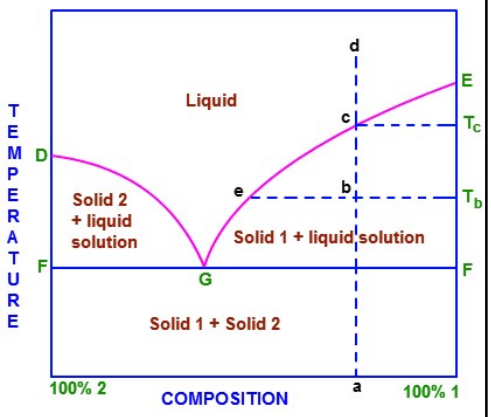
يعني E و D هم ال melting point لمركبين مختلفين solids وعند كل نقطة في 100% من ال solid

اذا سخنا اعلى من ال melting point رح يتحولو كلهم ل liquid وهو 1phase

اذا نزلنا عن ال melting point رح يتكون عندي solution من liquid 1&2 بالاضافة لكمية متبقية من ال solid يعني 2phases

Two component system containing solid and liquid phases

- At point G solid 1, solid 2 and solution phase are in mutual equilibrium (exist together).
- The solid phase at this point is a finely divided two-phase dispersion of crystalline 1 and 2 called a eutectic, and G is the eutectic point. Eutectic melts at a lower temperature than either of its pure components.



• عند النقطة G، يكون كل من المادة الصلبة 1 والمادة الصلبة 2 والمحلول في حالة توازن متبادل (يوجدان معا).

الطور الصلب عند هذه النقطة عبارة عن تشتت ثنائي الطور دقيق من البلورتين 1 و2 يسمى نقطة اليوتكتيك، وG هي نقطة اليوتكتيك. ينصهر اليوتكتيك عند درجة حرارة أقل من أي من مكوناته النقية.

بالنسبة للنقطة G وهي المهمة
بنسميها eutectic point وهي النقطة بكون عنا solid 1 , solid2 and solution phases 3 يعني عنا - وهي طبعا بصير عندها melting على درجة حرارة اقل من الرمكيب الاصليين

بعد هاي النقطة اذا نزلنا كمان رح يرجعو solid 1 and solid 2 لحالهم ، يعي phases 2

Phase equilibria in three-component systems

For three component systems:

$C = 3 \quad F = C - P + 2 \Rightarrow F = 5 - P$

$P \geq 1 \Rightarrow F \leq 4$

Four variables are required: temperature, pressure, and two compositions.

If the temperature and pressure are both fixed then, only two compositions are required

➢ Because we are dealing with a three-component system, it is more convenient to use triangular coordinate graphs

ليش بس 2 compositions مش 3؟
لانه لو حددنا 2 الثالث رح يتحدد تلقائيا

يلزم أربعة متغيرات: درجة الحرارة والضغط وتركيبان

إذا كانت درجة الحرارة والضغط ثابتين، فإنه يلزم تركيبان فقط..

نظرًا لأننا نتعامل مع نظام ثلاثي المكونات، فمن الأنسب استخدام رسوم بيانية إحداثية مثلثية.

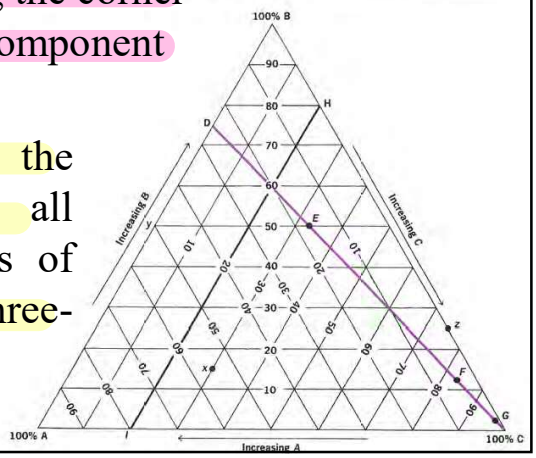
تمثل كل زاوية من الزوايا الثلاث 100% من وزن أحد المكونات.

تمثل الخطوط الثلاثة التي تصل بين نقاط الأركان خليطًا من مكونين.

تمثل المساحة داخل المثلث جميع التركيبات الممكنة لـ A وB وC لإعطاء نظام ثلاثي المكونات

Rules relating to triangular diagram

- Each of the three corners represent 100% by weight of one component.
- The three lines joining the corner points represent two component mixture.
- The area within the triangle represent all possible combinations of A, B , and C to give three-component system



مثلا الرأس c يعني عندنا 100٪ من المركب C

الضلع المقابل للنقطة معناها 0% من المركب
مثلا الضلع المقابل للنقطة c عنده اي نقطة عليه مافي c بالمره

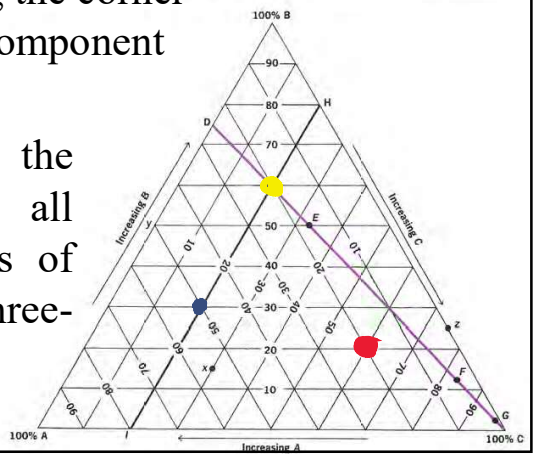
طبعا احتمال كبير الدكتور ما يجيبلنا ارقام واحنا نطلع طيب كيف بدنا نعرف كل خط كم يمثل ؟
لما اشوفه مقسم ل 10 خطوط معناها كل واحد بمثل 10٪
لو كان مقسم 20 معناها كل واحد 5% وهكذا

السلايد الي بعده مكرر رح نحل عليه امثلة

سلايد مكرر

Rules relating to triangular diagram

- Each of the three corners represent 100% by weight of one component.
- The three lines joining the corner points represent two component mixture.
- The area within the triangle represent all possible combinations of A, B , and C to give three-component system



قواعد متعلقة بالمخطط المثلثي: يمثل كل ركن من الأركان الثلاثة 100% وزناً من أحد المكونات.

الخطوط الثلاثة التي تصل بين نقاط الأركان تمثل خليطاً من مكونين.

تمثل المساحة داخل المثلث جميع التركيبات الممكنة لـ A وB وC لإعطاء نظام ثلاثي المكونات.

60% B , 20% A ,20%C

20% B ,20% A , 60% C

30% B , 50%A , 20%C

Ternary systems with one pair of partially miscible liquids

- E.g. Water, benzene and ethanol mixture
- Water and benzene are partially miscible
- Ethanol is miscible with both water and benzene

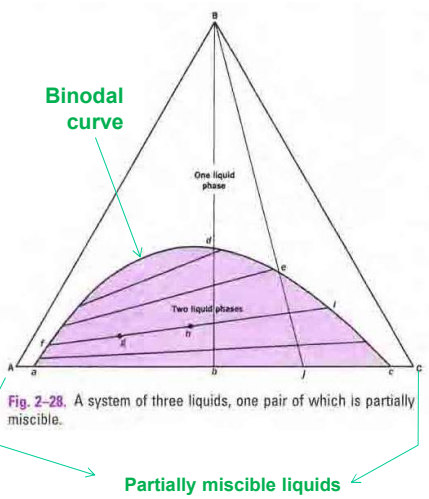


Fig. 2–28. A system of three liquids, one pair of which is partially miscible.

على سبيل المثال: خليط من الماء والبنزين والإيثانول

الماء والبنزين قابلان للامتزاج جزئيًا

لإيثانول قابل للامتزاج مع كل من الماء والبنزينا

يعني هاي المساحه الملون لما الاقيها على ضلع بعرف انه ال mixture ما بين هذول المركبين partially miscible

وطبعا في مساحه صغيرة قبله بتأكدلي انهم بذوبوا جزئيا

Ternary systems with one pair of partially miscible liquids

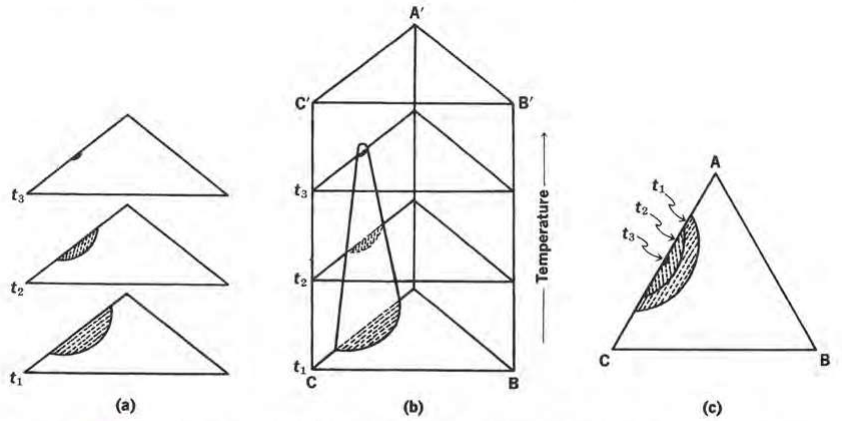


Fig. 2–29. Alterations of the binodal curves with changes in temperature. (*a*) Curves on the triangular diagrams at temperatures t_1, t_2, and t_3. (*b*) The three-dimensional arrangement of the diagrams in the order of increasing temperature. (*c*) The view one would obtain by looking down from the top of (*b*).

لما بدي اغير درجه الحراره كيف امثله

ممكن امثل كل درجه الحراره لحال

ممكن احطهم فوق بعض

ممكن امثلهم في رسمه واحده وبحدد كل درجه حراره وين

الشكل 2-29. تغيرات منحنيات التوازن مع تغيرات درجة الحرارة. (أ) المنحنيات على المخططات المثلثية عند درجات الحرارة t1 و t2 و t3. (ب) الترتيب ثلاثي الأبعاد للمخططات بترتيب تصاعدي لدرجة الحرارة. (ج) المنظر الذي يمكن الحصول عليه بالنظر لأسفل من أعلى (ب).

Ternary systems with two or three pairs of partially miscible liquids

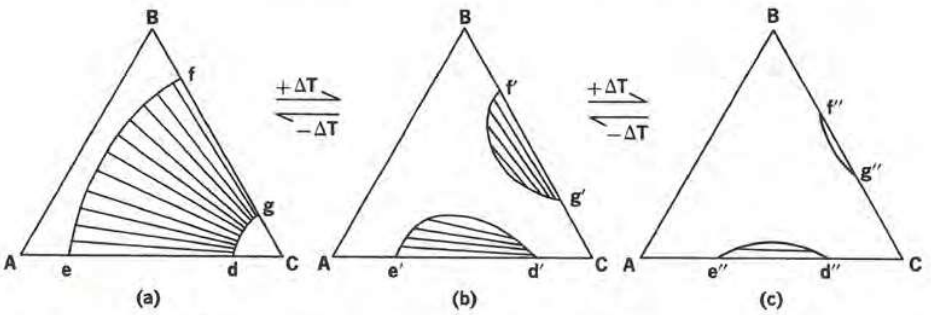


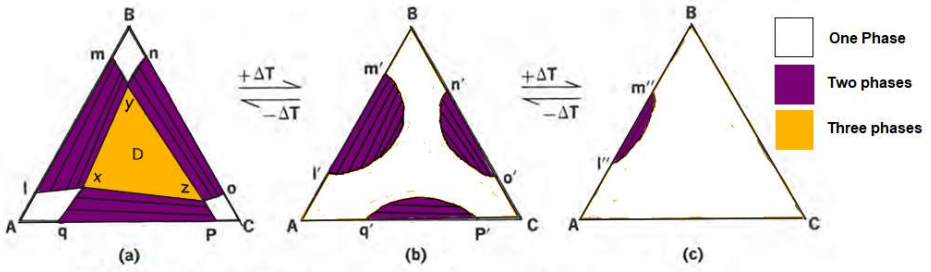
Fig. 2–30. Effect of temperature changes on the binodal curves representing a system of two pairs of partially miscible liquids.

الشكل 2-30. تأثير تغيرات درجة الحرارة على منحنيات التوازن الثنائي التي تمثل نظامًا من زوجين من السوائل القابلة للامتزاج جزئيًا.

بنلاحظ A , B هم completely missable لانه المنحنى الملون ما اجا على الضلع تبعهم ابدا

وبنلاحظ تغير الذائبيه بتغيير درجه الحراره سواء قللناها او زدناها

Ternary systems with two or three pairs of partially miscible liquids



Temperature effect on a system of three pairs of partially miscible liquids

تأثير درجة الحرارة على نظام من ثلاثة أزواج من السوائل القابلة للامتزاج جزئيًا

هون كلهم partially وبالتالي رح نلاقي miserable اجزاء صغيرة one phase واجزاء الي ما بين الضلعين باللون البنفسجي two phases والجزء الكبير بالاصفر three phases