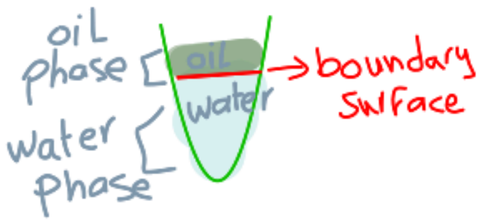
By. Raya Omar

اتزان الاطوار

Phase equilibria and the phase rule

* هو أي جزء من النظام تكون خواصه الفيزيائية والكيميائية متجانسة في كل نقطة.
* يكون هذا الجزء متميزًا عن غيره بحيث يمكن رؤية أو تحديد الحد الفاصل بينه وبين الأجزاء الأخرى

Boundary surface



The Phase

جزء من نظام — متميز فيزيائيًا — متجانس

- A phase is a homogenous physically-distinct portion of a system that is separated from other parts of the system by boundary surfaces.

definition

- 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.

* رغم أن المادة نفسها (H_2O)، إلا أن اختلاف الحالة الفيزيائية يجعل كل حالة طورًا مستقلاً.

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.
- 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.

إذا كانت المادة نفسها تمتلك أكثر من تركيب بلوري، فإن كل تركيب يعتبر طورًا مستقلاً.

Gas	1
Gas mixture	1
Water + Ethanol	1
Water + Oil	2
Water + Vapor	2
Ice + Water + Vapor	3
Solid	1
Solid Solution	1
Different Polymorphs	كل شكل = طور منفصل

The Phase diagram

- Phase diagram shows the multisystem state changes with the ①temperature, ②pressure, ③composition and other intensive properties.

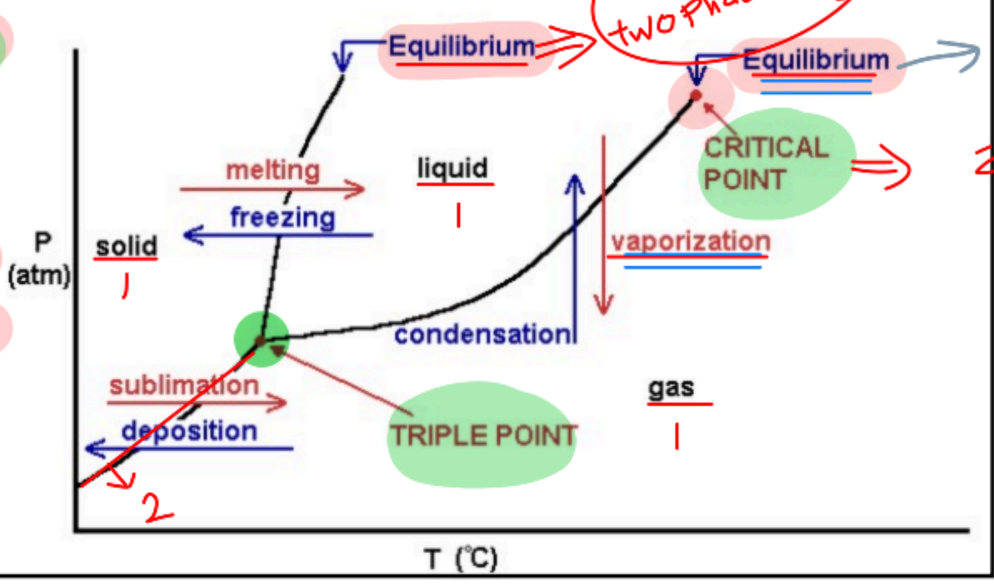
Intensive properties are properties that do not depend on size, e.g. pressure and temperature.

* * الخواص التي تعتمد على كمية المادة
Extensive properties
مثل
Volume
Weight

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.

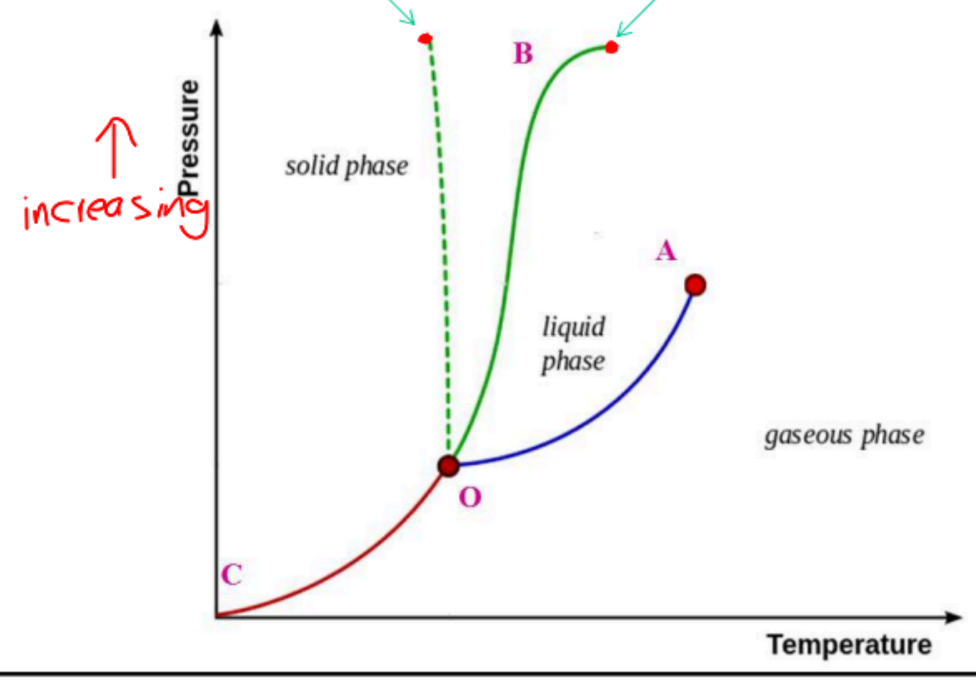
➢The triple point represents the temperature and pressure where all three physical states are in equilibrium (for water 0.01 °C and 0.00603659 atm).



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

تكون نهاية منحنى التبخر vaporization
ولا يمكن التمييز بين Liquid و gas بعدها

إذا أصبحت درجة الحرارة أعلى من Critical Temperature فلن تستطيع تحويل الغاز إلى سائل مهما زاد الضغط.

The Phase diagram: One component system

- The critical point is the point on a phase diagram that indicates the critical temperature and pressure. — definition
- 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. — definition
- In the same way, the critical pressure is the pressure above which the substance can no longer exist as a gas, no matter how high the temperature is. — definition

هو أقل ضغط مطلوب للوصول إلى الحالة فوق الحرجة عند درجة الحرارة الحرجة.

مائع فوق الحرج

- Supercritical fluid is any substance at a temperature and pressure above its critical point, where distinct liquid and gas phases do not exist. — definition

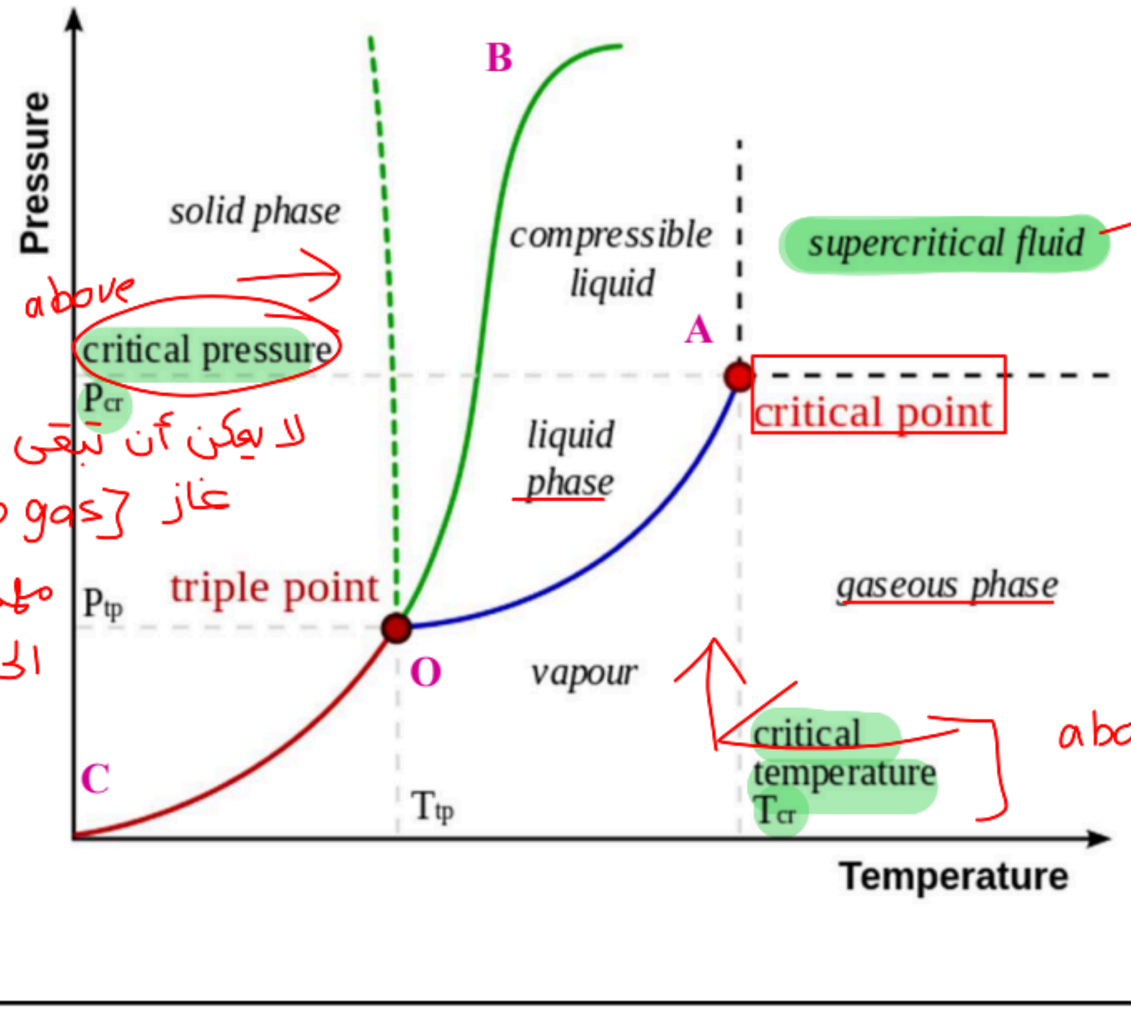
المائع فوق الحرج هو أي مادة تكون عند درجة حرارة وضغط أعلى من النقطة الحرجة، حيث لا توجد حالتان منفصلتان للسائل والغاز.

The Phase diagram: One component system

Curve OA: vapor pressure curve

Curve OB: Melting point curve

Curve OC: Sublimation curve



تختفي boundary surfaces بين gas و Liquid

above critical pressure

لا يمكن أن تبقى غاز [No gas] مهما زادت الحرارة

above critical temperature

لا يستطيع التحول من الغاز إلى السائل

[No Liquid] حتى لو زاد الضغط

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.

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

الشرح: ١

يقع النظام في أي منطقة مساحية ضمن مخطط الطور (Phase Diagram).
معاً لنتمكن من تعريف ووصف النظام بدقة (t ودرجة الحرارة P مثل الضغط) يجب تحديد متغيرين.

الشرح: ٢

يقع النظام في المناطق التي تمثل خطوط الاتزان (مثل الخطوط الفاصلة بين الأطوار في المخطط).
يكفي تحديد متغير واحد فقط (إما الضغط أو درجة الحرارة) ليتحدد المتغير الآخر تلقائياً.

Application of phase rule to one component system

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.

الشرح: ٣

يحدث هذا فقط عند نقطة التقاء الخطوط الثلاثة (النقطة الثلاثية Triple Point).
لا يمكن تغيير أي من الضغط أو درجة الحرارة بحرية، فكلا المتغيرين مثبّتان بطبيعتهما عند هذه النقطة المحددة.

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)
2. Completely miscible in all proportions (e.g. ethanol and water)
3. Partially miscible (e.g. phenol and water)

Two component system containing liquid phases

For two component systems:

$C=2 \quad F = C - P + 2 \Rightarrow F = 4 - P$

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

$f = 2 - P + 2$

$F = 4 - P$

$P \geqslant 1 \rightarrow$ أقل عدد للطور هو 1

$F \leqslant 3$ أقصى عدد degree of freedom هو 3

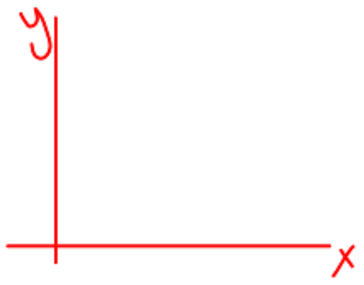
* Three variables are required: temperature, pressure, and composition. تركيب

لوصف نظام $C=2$ Liquid/

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

ثابت $\simeq 1$ atm

y x



Two component system containing liquid phases

Tuc / Tcs

درجة الامتزاج العليا

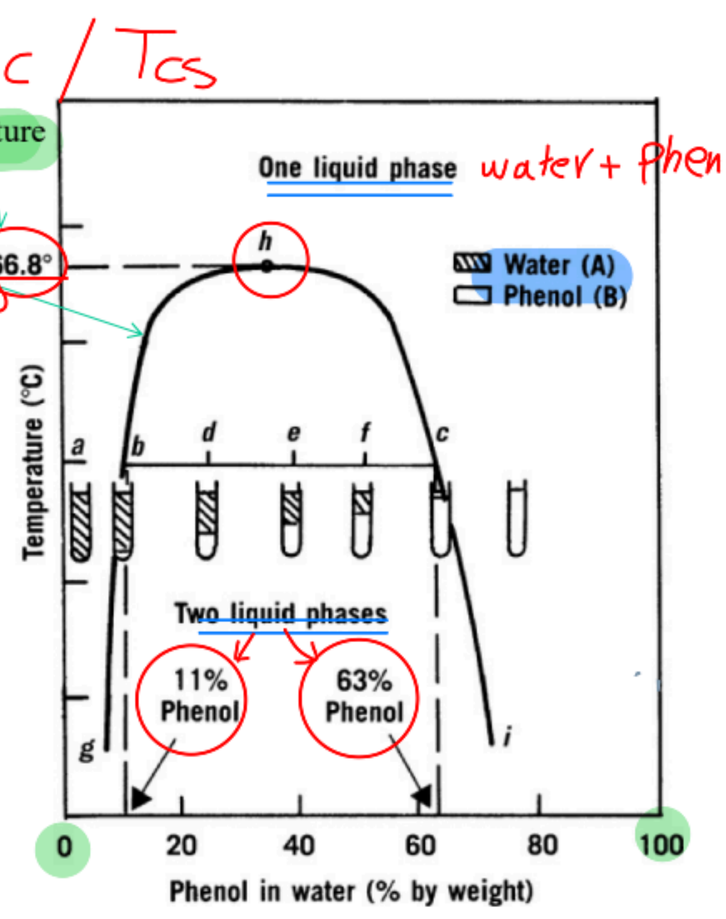
Upper consolute temperature = critical solution temperature

* أعلى درجة حرارة يصبح بعدها السائلين ممتزجين تماماً

Binodal curve

one phase إلى two phases يتحول من

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



منطقة الطور الواحد (One Liquid Phase):
تقع في المنطقة الخارجية المحيطة بالقبة (فوق المنحنى وعند الأطراف النقية).
في هذه المنطقة، يذوب الفينول والماء تماماً في بعضهما البعض ليعطيا محلولاً متجانساً (Single liquid phase)

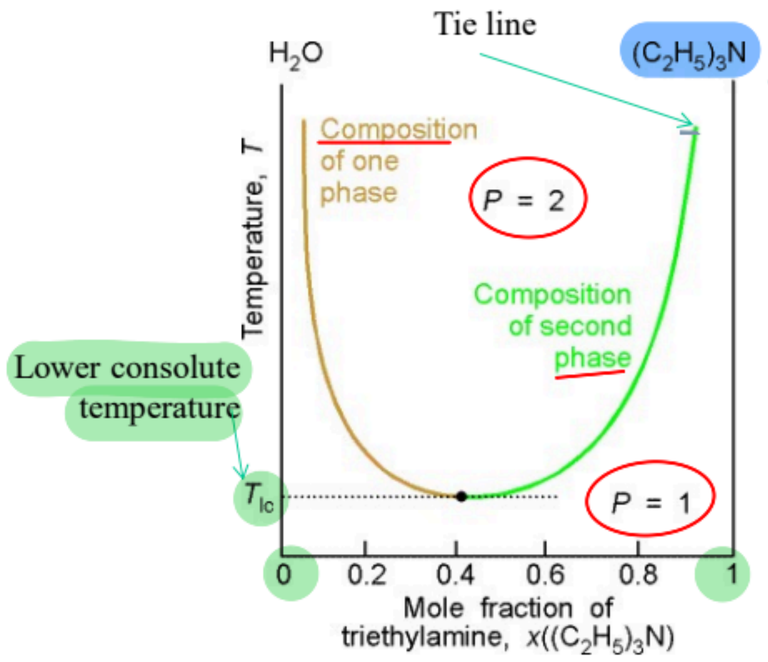
منطقة الطورين (Two Liquid Phases):
تقع داخل المنحنى (القبة) المسمى بـ منحنى الثنائي أو المنحنى الحدودي (Binodal Curve).
في هذه المنطقة، يفشل السائلان في الذوبان كلياً ببعضهما، فينفصل الخليط إلى طبقتين سائلتين غير متجانستين (Two liquid phases):
طبقة غنية بالماء وقليلة الفينول. 11% phenol
طبقة غنية بالفينول وقليلة الماء. 63% phenol

النقطة h) تظهر في أعلى نقطة على القبة) 66.8°C.
معناها: هي أعلى درجة حرارة يتحقق عندها الامتزاج التام؛ فإذا ارتفعت درجة الحرارة عن هذه القيمة، يصبح الفينول والماء ممتزجين كلياً ببعضهما بنسبة مئوية لأي تركيب كان (طور واحد)، وتزول منطقة الفصل تماماً.

عند درجات الحرارة الواقعة داخل القبة، يوضح الرسم أنابيب اختبار تمثل حالة النظام
تظهر التركيزات ،
مثل 11% فينول في الطرف الأيسر و 63% فينول في الطرف الأيمن،
وهما التركيزان اللذان يتوزع بينهما الخليط ليكوّن الطورين السائلين المتزنين.

Two component system containing liquid phases

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



درجة الحرارة الدنيا
- Lower Consolute Temperature):
تقع عند أدنى نقطة في المنحنى تقريباً (عند كسر مولي يقارب 0.4).
يكون، ($T < T_{lc}$) تحت هذه الدرجة المكونان قابلين للامتزاج كلياً في بعضهما البعض ويتكون طور سائل واحد ($P = 1$).

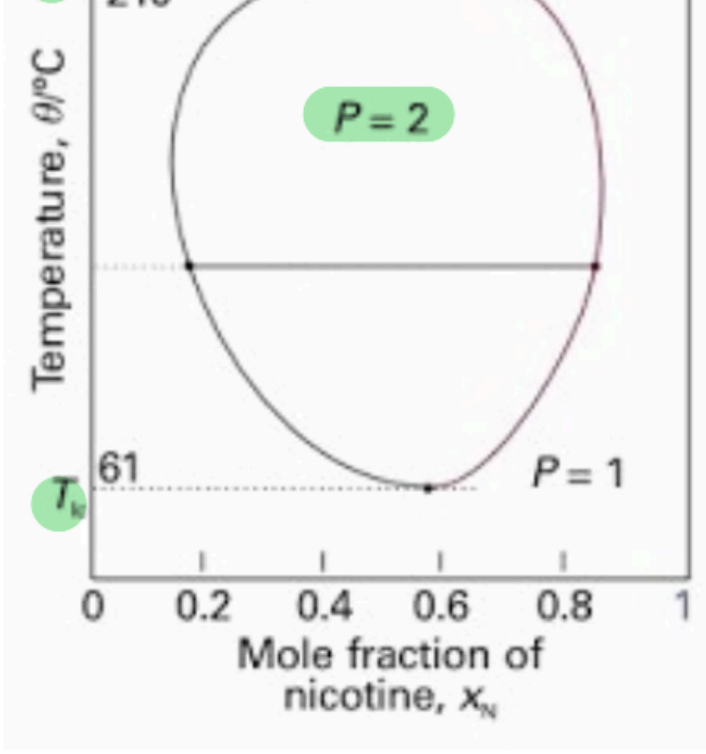
الربط (Tie line):
هو خط أفقي يُرسَم داخل منطقة الطورين ($P = 2$).
عند درجة حرارة معينة، لربط التركيز المتوازن للطورين السائلين المتواجدين في حالة اتزان معاً.

عندما ترتفع درجة الحرارة فوق المنحنى الفاصل، يبتعد السائلان عن بعضهما جزئياً وينفصل الخليط إلى طورين سائلين ($P = 2$).

Two component system containing liquid phases

Other liquid mixtures show both upper and lower consolute temperatures.

Upper Lower
Tcs Tcs
210 - 61



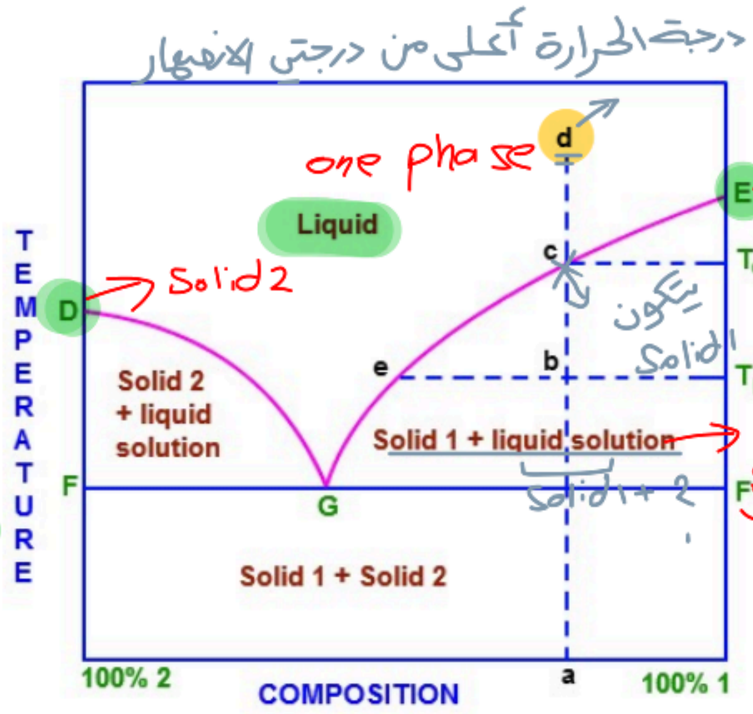
معناه
تمتزج السوائل معًا في مدى معين من درجات الحرارة و تنفصل خارجه

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**.

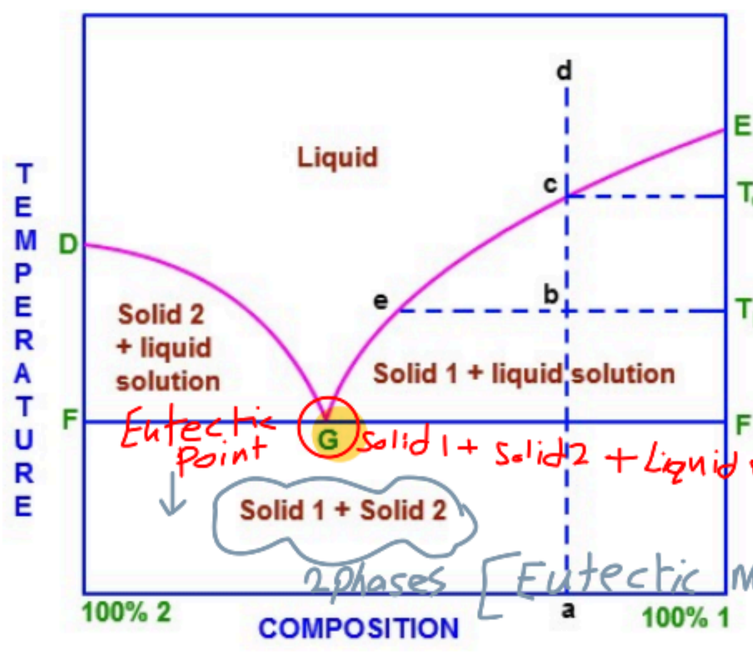
When the temperature fall to point **c**, pure **solid 1** will form dispersed in a **liquid solution** of 1 and 2.



أعلى درجتي انصهار للمادتين قبل خلطهما

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.



Solid 1 + Solid 2 + Liquid solution [3 phases]

درجة انصهار Eutectic mixture [solid 1 + 2]

أقل من درجة انصهار pure Solid أي من

Phase equilibria in three-component systems

For three component systems:

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

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

degree of freedom = 4

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

كلاهما ثابت

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

رسم بياني مثلثي

النظام	عدد المكونات	قانون F أقصى	الرسم المستخدم
One Component	1	F = 3 – P	2 Pressure–Temperature
Two Components	2	F = 4 – P	3 Temperature–Composition
Three Components	3	F = 5 – P	4 Triangular Diagram

مقارنة بين الأنظمة

Rules relating to triangular diagram

زاوية

- Each of the three corners represent 100% by weight of one component.
- The three lines joining the corner points represent two component mixture.

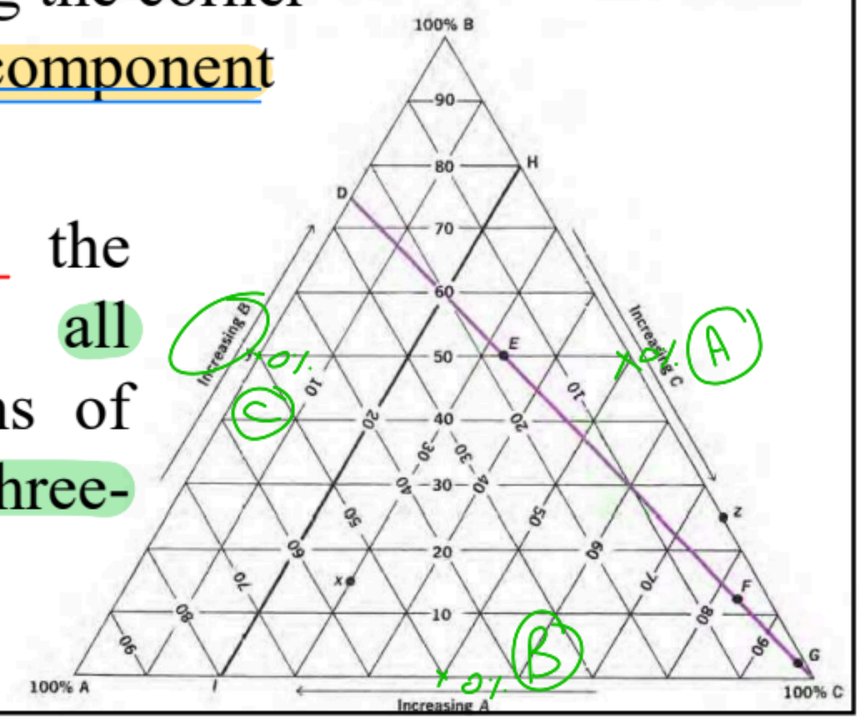
كل ضلع يحتوي على مكونين فقط والمكون الثالث 0%

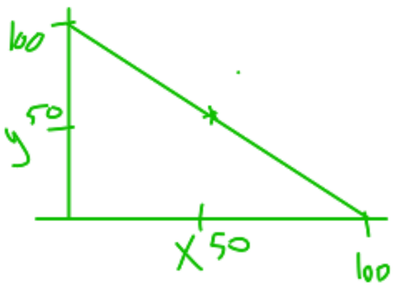
mixture of two comp.

للمساحة داخل المثلث

- The area within the triangle represent all possible combinations of A, B , and C to give three-component system

أي نقطة داخل المثلث تكون
* نسبة من A
* نسبة من B
* نسبة من C
= مجموعها 100%



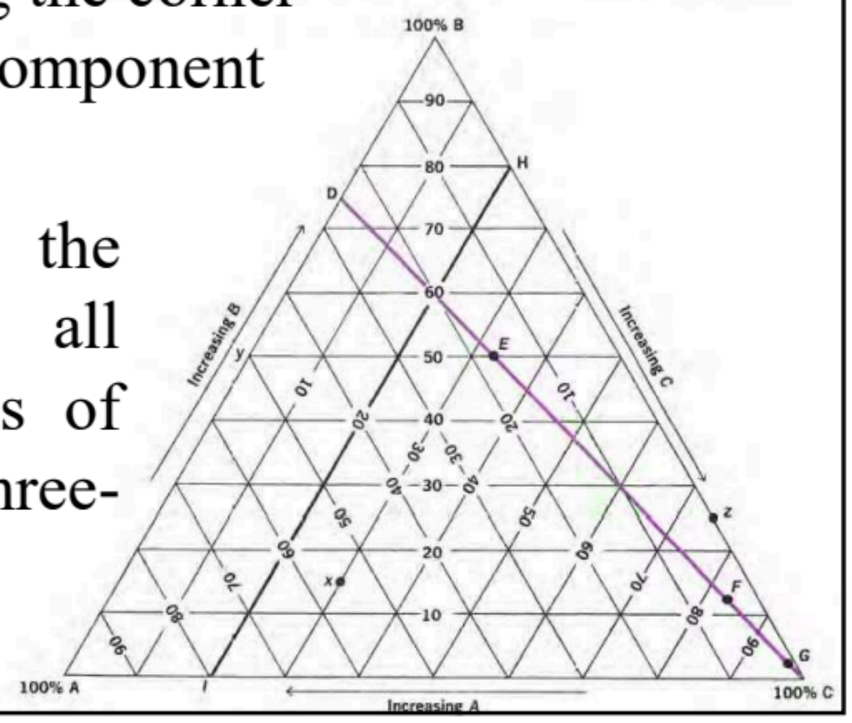


* نقطة الرأس 100%
* النقطة على الضلع المقابلة للرأس 0%

* كلما اقتربت من الرأس يزداد تركيز المادة.

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



Three component system

Ternary systems with one pair of partially miscible liquids

2 miscible
1 partially miscible

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

Co-solvent

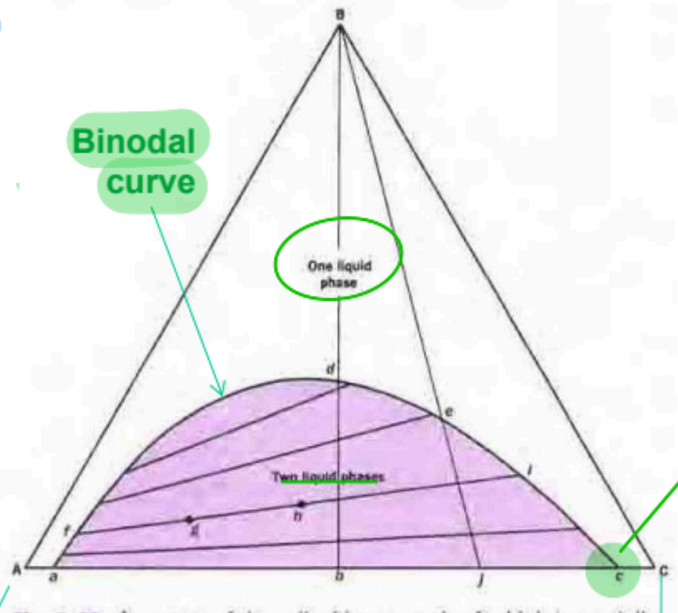


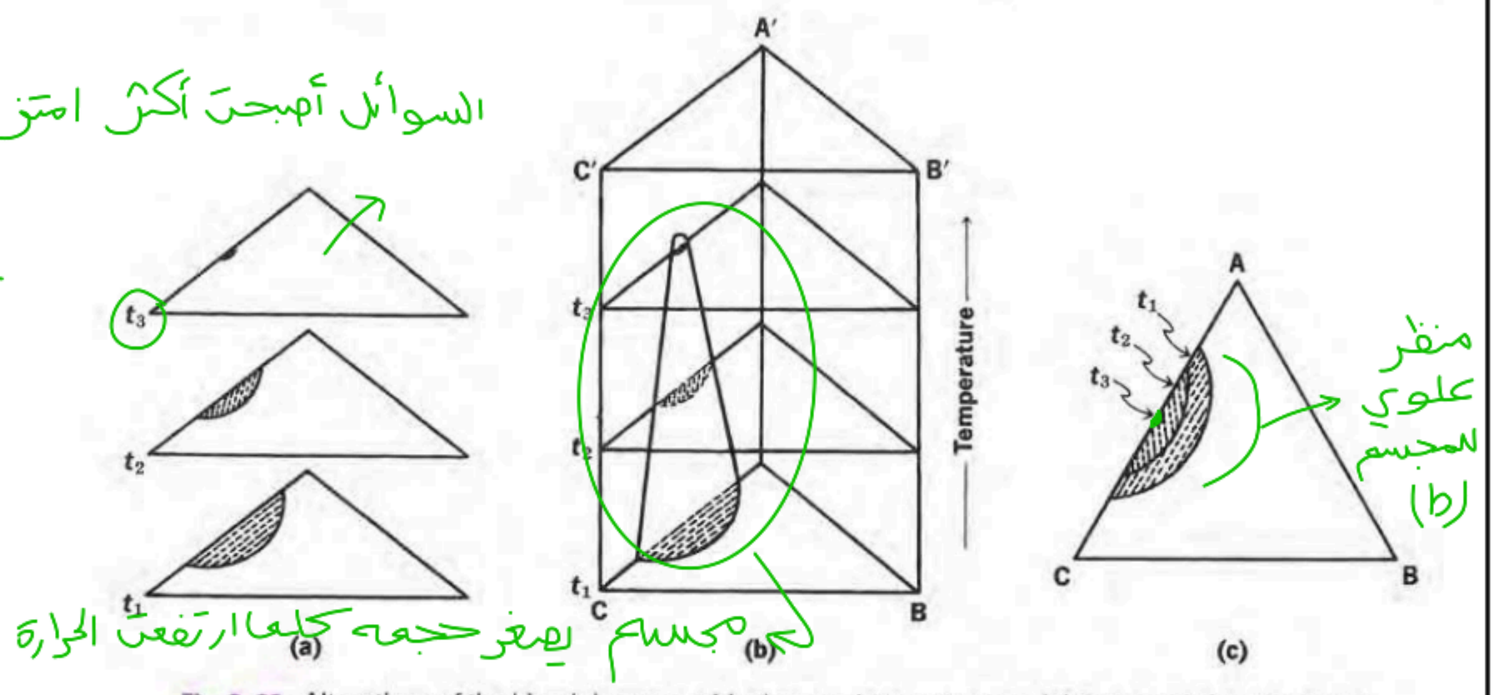
Fig. 2-28. A system of three liquids, one pair of which is partially miscible.

لنفرض c = 95٪
معناه ≤ c قادر على
إذابة 5٪ من a

Ternary systems with one pair of partially miscible liquids

السوائل أصبحت أكثر امتزاج

* كلما زادت درجة الحرارة تنكمش مساحة الطورين



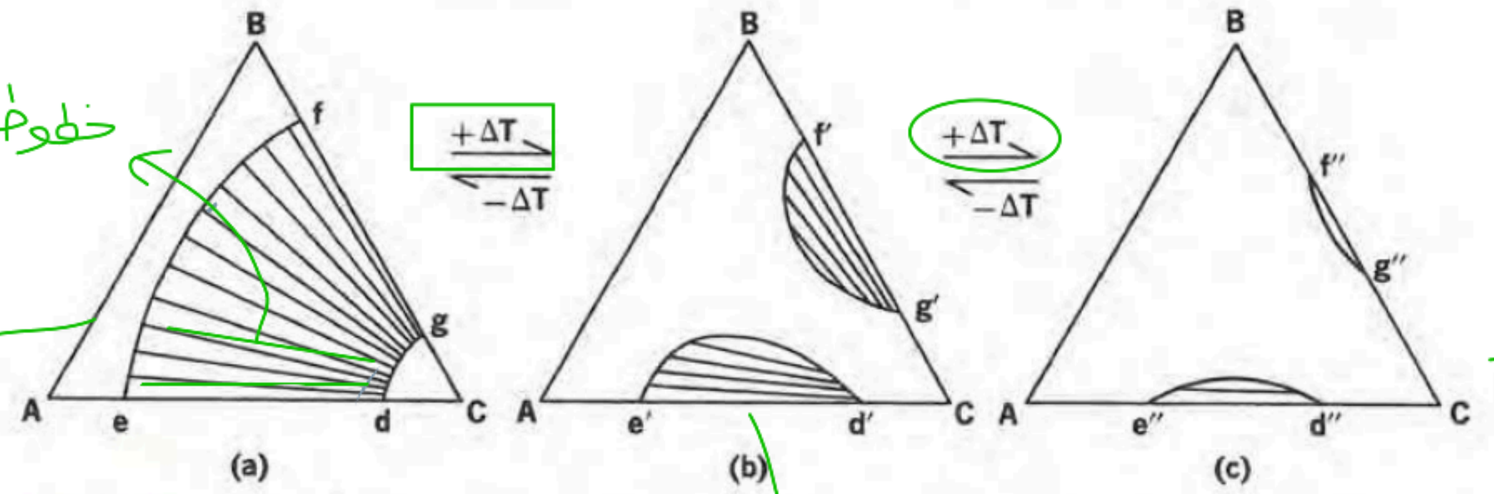
منقر علوي لمجسم (b)

لمجسم يصغر حجمه كلما ارتفعت الحرارة

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*).

Ternary systems with two or three pairs of partially miscible liquids

خطوط الاتزان



منطقتان عدم امتزاج متداخلتان

* زيادة الحرارة تزيد اندماج المواد يقل مساحة الأطوار تميل المتجانسة

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

منطقتين عدم امتزاج منفصلتان

Ternary systems with two or three pairs of partially miscible liquids

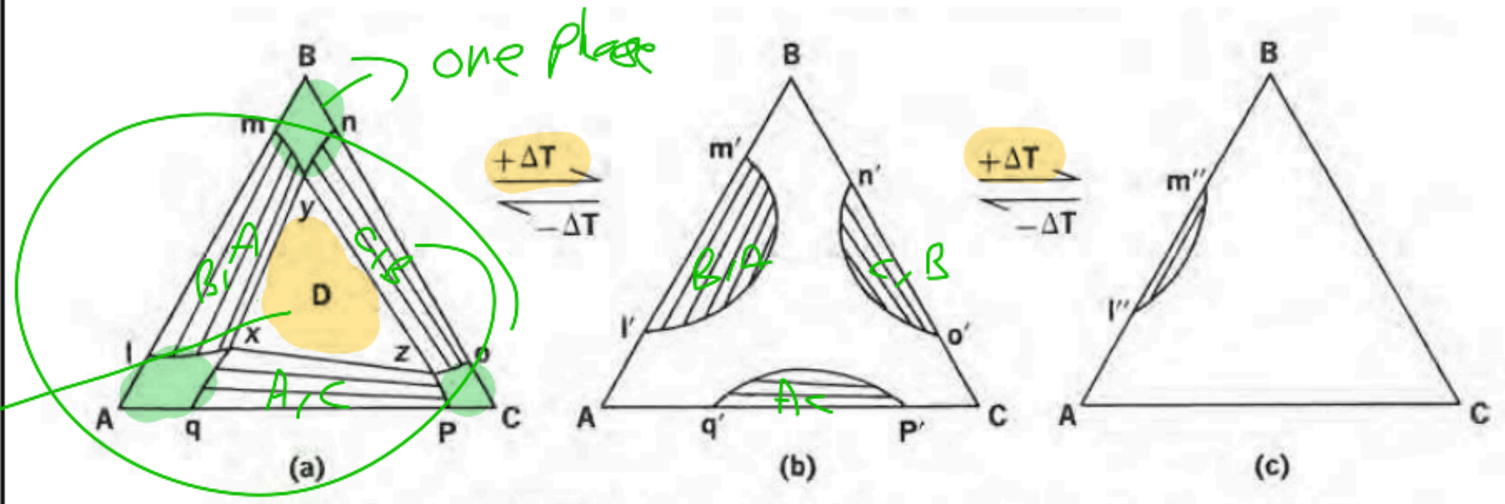


Fig. 2–31. Temperature effects on a system of three pairs of partially miscible liquids.