

الباب السادس

قاعدة الصنف والأنظمة ثنائية المكون



مقدمة:

للأنظمة ثنائية المكون، تكون $C = 2$ ، وبتطبيق قاعدة الصنف $F = C - P + 2$

$$F = 2 + P + 2$$
$$= 4 - P$$

وحيث أن الحد الأدنى لعدد الأصناف لأي نظام متزن هو الواحد فمن هذه القاعدة نجد أن أقصى عدد لدرجات الحرية (الطلاقة) للأنظمة ثنائية المكون هو $F = 4 - 1 = 3$. لذا فإنه لتحديد نظام ثنائي المكون بطريقة سليمة يلزم الأمر معرفة ثلاث متغيرات وهي: الضغط والحرارة والتركيز. ولتمثيل هذه العلاقة بطريقة بيانية يتطلب الأمر رسم بياني ثلاثي الأبعاد حيث توجد ثلاث محاور (ممثلة للضغط والحرارة والتركيز) بينهم زوايا قوائم. وهذا يجعل من الضروري اللجوء إلى نموذج فراغي لا يمكن إيضاحه على الورقة العادية. وللتغلب على هذه الصعوبة فإنه يمكن تثبيت أحد هذه المتغيرات الثلاثة ويمكن حينئذ رسم علاقة بين متغيرين فقط، وهذا يكفي لإعطاء فكرة عن ظروف الاتزان بطريقة بيانية للأنظمة ثنائية المكون.

الاتزانات المختلفة والممكنة للأنظمة ثنائية المكون:

- (١) اتزان بين صلب وسائل.
- (٢) اتزان بين صلب وغاز.
- (٣) اتزان بين سائل وسائل.
- (٤) اتزان بين غاز وسائل.

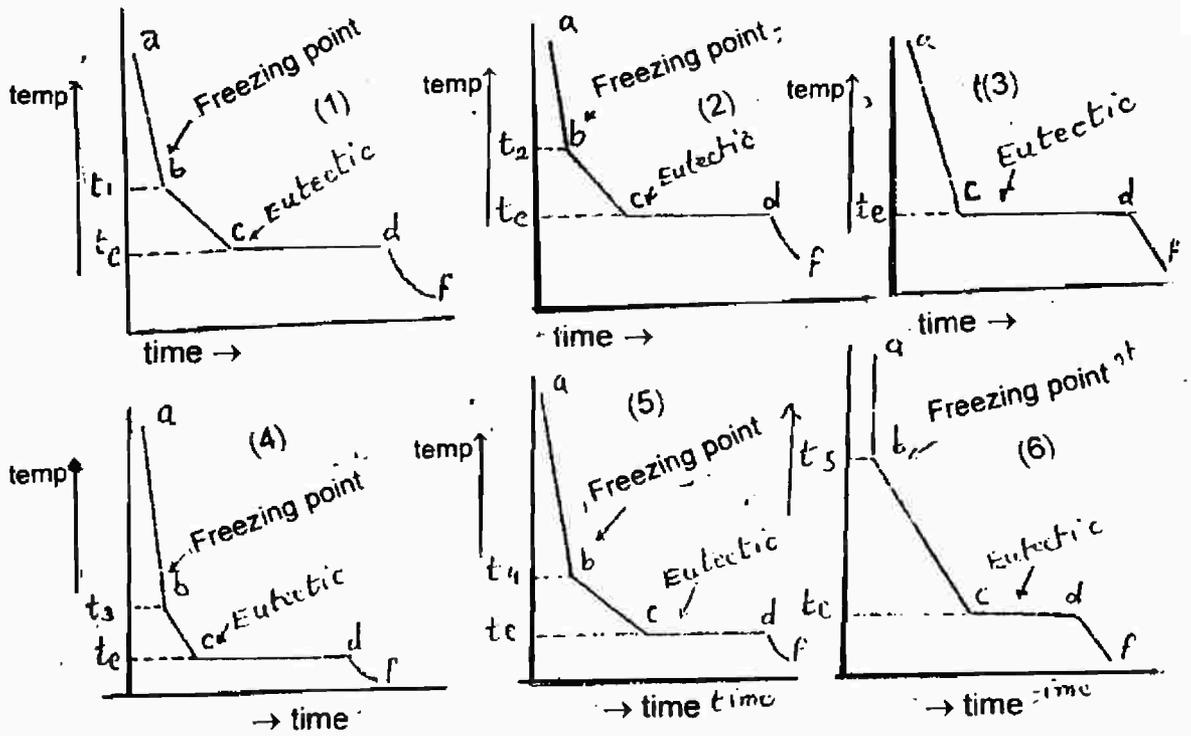
وسوف تتركز دراستنا هنا على الاتزانات الواقعة بين صلب وسائل فقط، والأنظمة من هذا النوع تسمى الأنظمة المكثفة. وحيث أن عامل الضغط يكون تأثيره محدود في مثل هذه الأنظمة (نظرا لغياب الصنف الغازي) فإن الأمر يتطلب إجراء الدراسات عند ضغط جوى ثابت. وهذا سوف ينقص درجات الطلاقة للنظام إلى درجة واحدة وبذلك تصير قاعدة الصنف المطبقة على مثل هذه الحالات $F = C - P + 1$ وتسمى هذه قاعدة الصنف المختزلة أو المختصرة، وعندها وعندما يكون هناك متغيران فقط هما الحرارة والتركيز لأحد المحتويات المكونة للنظام. وعلى ذلك فإن الاتزان من النوع صلب-سائل يمكن تمثيله بعلاقة بيانية تربط بين الحرارة والتركيب.

تحديد حالات الاتزان بين صنفى الصلب والسائل (تحليل حرارى):

أمكن تحديد شكل منحنيات نقطة التجمد لأى نظام وخاصة إذا كان متضمنا معادن بطريقة عملية التحليل الحرارى، وهذه الطريقة تتضمن دراسة منحنيات التبريد للنظام المحتوى على نسب مختلفة للمكونات فى أثناء عملية التصليب. ومن هذه المنحنيات يمكن الحصول على نقطة التجمد للخليط وأيضا درجة الحرارة اليوتكتيكية للنظام ودرجات الحرارة التى يتم عندها مختلف التحويلات. واذا تم تفسير وشرح المنحنيات ورسم الشكل البيانى بطريقة صحيحة أمكن فهم الخطوات التجريبية للعملية.

ولنأخذ فى الاعتبار نظاما مكونا من A, B، يكون مجموعة من مخاليط محتوية على كميات تتراوح فى تركيبها على 100 % A، 100 % B. وكل مخلوط من هذه المخاليط يسخن إلى درجة حرارة عالية حتى تمام الانصهار والتحول إلى سائل متجانس. ويسمح لهذا السائل المتجانس بالتبريد حتى تمام التجمد وتؤخذ قراءات درجات الحرارة والزمن، ويمكن بذلك أن نحصل على ما يسمى بمنحنيات التبريد وهى تربط العلاقة بين درجات الحرارة والزمن. والمنحنيات الموضحة فى شكل (4) تمثل نسب مختلفة المكونين.

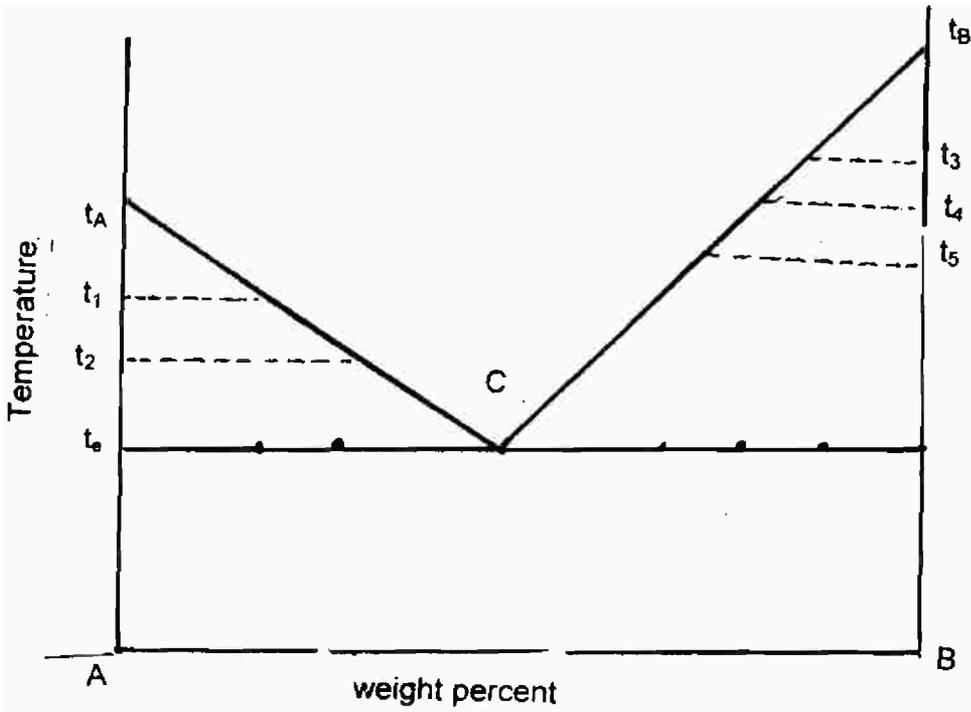
فى المنحنى رقم (1) يبرد السائل المتجانس على طول الخط a b وعند النقطة b يبدأ الصلب A فى الانفصال من المخلوط. وانفصال الصلب A يكون عادة مصحوبا بانبعات كمية من الحرارة مساوية فى المقدار لحرارة الانصهار الا أنها مختلفة مع حرارة الانصهار فى الإشارة. ونتيجة للحرارة المنطلقة يبطؤ معدل التبريد ويظهر على اثر ذلك إنكسار فى المنحنى عند النقطة b. ودرجة الحرارة t_1 . هى نقطة على منحنى السائل لهذا الخليط. ويستمر التبريد من b إلى c. ولكن بمعدل أبطأ من سابقه وعند c نحصل على النقطة الايوتكتيكية طالما استمرت درجة الحرارة ثابتة وذلك بطول المستقيم الأفقى cd إلى أن يتم التصليب كاملا عند d والجزء الأفقى c d من ذلك المنحنى يدل على وجود ثلاثة أصناف مترنة ويسمى الجزء الأيوتكتيكي وعند تمام التصلد فإن عملية التبريد للصلب تتم وبسرعة على طول الخط df .



شكل (4)

المنحنى رقم (2) هو لمخلوط سائل غنى إلى حد ما في المركبة B ويتم شرح هذا المنحنى بطريقة مشابهة لسابقة وتوجد t_2 على منحنى سائل وإذا كان المخلوط السائل يشبه في تركيبه التركيب عند النقطة اليوتكتية فإن هذا يؤدي إلى غياب المنطقة bc ويعانى منحنى التبريد انكسارا فقط عند الوصول إلى درجة الحرارة اليوتكتية كما هو موضح في الشكل (3). وبالمثل تكون منحنيات التبريد (4)، (5)، (6) تمثل منحنيات تبريد لمخاليط غنية في المركبة B، t_3 ، t_4 ، t_5 هي نقط على منحنى السيولة.

ومن منحنيات التبريد السابقة يمكن رسم منحنيات الاتزان الصغى، وتتخذ درجات الحرارة t_1 ، t_2 ، t_3 ، t_4 ، t_5 ، t_e من منحنيات التبريد لمختلف النسب وتقل إلى الشكل البياني الذى يربط بين التركيب ودرجة الحرارة للمركبتين A، B، ولاستكمال الرسم البياني فإنه يجب معرفة نقط التجمد أو نقط الانصهار للمركبتين A، B، النقيتين مُمثلة في درجات الحرارة t_A ، t_B وهذه تعين من منحنيات التبريد لكل من A، B حيث أن السائل النقى سيتجمد عند درجة حرارة ثابتة. وفي منحنى الاتزان المبين يقاطع المنحنيان عند النقطة (C) وهذه تمثل التركيب اليوتكتي للنظام



شكل (5) منحنيات الاتزان للنظام A - B

تقسيم اتزان ذات مكونين بين صلب وسائل:

تقسم هذه الاتزان إلى ثلاثة أقسام كبيرة اعتمادا على درجة امتزاج صنفى السائل، وهذه الأقسام يعاد تقسيمها إلى فصائل تبعا لطبيعة أصناف الصلب المتبلرة من المحلول. وهذه الأقسام هي:

القسم الأول: يمتزج فيه المكونان امتزاجا تاما في الحالة السائلة.

ويحتوى هذا القسم على ثلاث فصائل:

(1) تكون المكونات النقية مخلوطا عند التصلب يسمى اليوتكتي.

(2) يكون المركبتان مركبا ذو درجة انصهار محددة.

(3) يكون المركبتان مركبا ذو درجة انصهار غير محددة.

القسم الثانى: يمتزج المكونان امتزاجا محدودا في الحالة السائلة.

الفصيلة: يتكون مخلوط متبلر من المركبتين النقيتين.

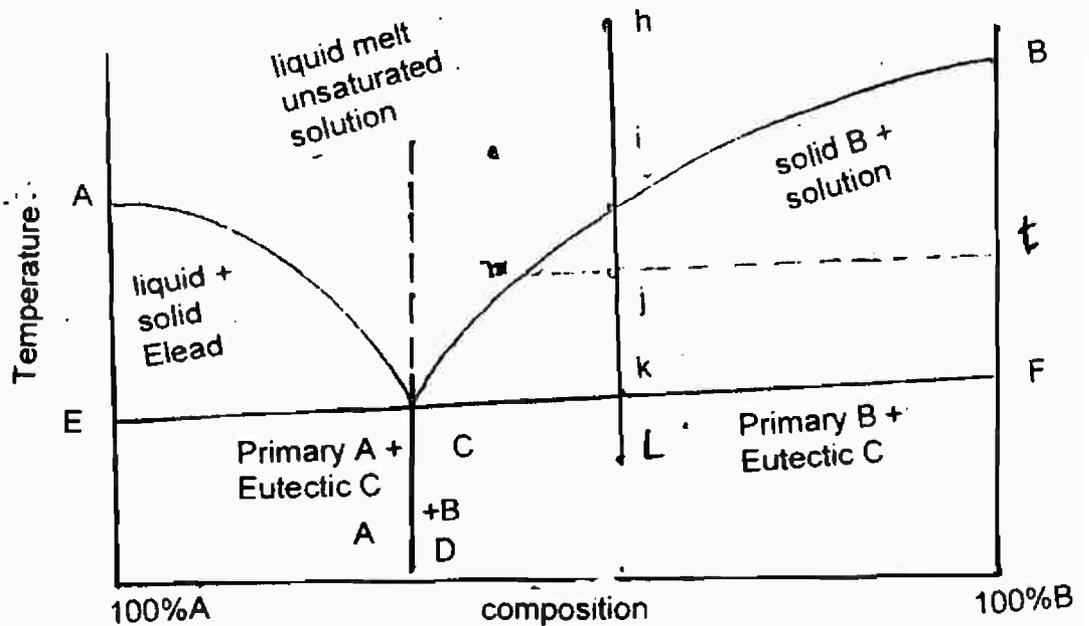
القسم الثالث: المركبتان عديمى الامتزاج في الحالة السائلة.

الفصيلة: تتكون بللورات من مخلوط متداخل المكونين.

وفى هذا الباب الفصيلة الأولى من القسم الأول ويكون مخلوط ايونكتى بسيط. ولناخذ فى الاعتبار حالة عامة وهى عبارة عن نظام مكثف من مكونين A, B تامى الامتزاج فى الحالة السائلة ومحلولها يعطى A نقية، B نقية كأوساط صلبة.

والشكل (6) يوضح منحنيات درجة الحرارة التركيب لهذا النظام، وفيه تمثل النقطتان A, B درجتا انصهار أو تجمد المكونة A النقية، المكونة B النقية. وإضافة كميات متزايدة من المركبة B إلى A تخفض نقطة تجمد المركبة A على طول الخط AC وبالمثل تتخفض نقطة تجمد المركبة B خلال الخط BC بإضافة كميات متزايدة من A.

المنحنى AC هو منحنى نقطة التجمد للمكونة A ويمثل تركيب المحاليل المشبعة بالمركبة A عند درجات حرارة بين A, AC, ونرى أن الوسطين المتزنين على طول هذا الخط هما صلب A ومحلول من B فى A وبالمثل يكون المنحنى BC وهو منحنى نقطة التجمد للمركبة B ويمثل تركيب المحلول المشبع بالمركبة B عند درجات حرارة تقع بين BC, B وعلى طول هذا الخط فإن الصلب B يكون فى حالة اتزان مع محلول من A فى B.



شكل (6) نظام ايونكتى بسيط

وهذان المنحنيان يمثلان حالة اتزان بين صنفين ويكونان نو درجة طلاقة واحدة عند

$$F = C - P + 1 \quad \text{تطبيق قاعدة الصنف المختزلة}$$
$$= 2 - 2 + 1 = 1$$

حيث أن جميع القياسات تتم عند الضغط الجوي المعتاد.

ويتقاطع المنحنيان عند النقطة C وعندها يكون الصلب A والصلب B في حالة اتزان مع صنف سائل. وبما أنه يوجد ثلاثة أصناف متزنة مع بعضها عند هذه النقطة فإنه

$$F = C - P + 1 \quad \text{بتطبيق قاعدة الصنف المختزلة تكون:}$$
$$= 2 - 3 + 1 = 0$$

وبذا فإنه عند هذه النقطة تبقى كل من درجة الحرارة وتركيب المحلول ثابتين طالما أن الأصناف الثلاثة متزنة. وتغير أحد العاملين يؤدي إلى إضعاف أحد الصنفين.

وكما هو واضح من الشكل فإن النقطة C تمثل أقل درجة حرارة يتواجد عندها المخلوط السائل ويتم التصلب تماما لهذا النظام عند درجات حرارة أقل.

والنقطة (C) تسمى نقطة اليوتكتي ودرجة الحرارة المقابلة لها تسمى درجة حرارة اليوتكتي والتركيب المقابل لها يسمى التركيبي اليوتكتي. المنطقة فوق الخطين AC, BC هي منطقة تواجد المحلول غير المشبع أو الخليط المنصهر، ويتواجد المكونين على صورة محلول متجانس في الصورة السائلة. وبذا يكون هناك صنف واحد ويكون النظام حينئذ ثنائي المتغير فإذا كان المطلوب وصف أى نقطة داخل هذه المنطقة فلا بد من معرفة كل من درجة الحرارة والتركيب.

ومن دراسة منحنيات الاتزان يمكن تتبع سلوك أى نظام عند التسخين أو التبريد، ولناخذ مثلا النقطة h حيث تمثل مخلوط تركيبه هو h. وعندها يكون النظام في الصورة السائلة. بالتبريد تنخفض درجة حرارة السائل إلى أن نصل إلى النقطة i على منحنى نقطة التجمد BC وعندها يبدأ الصلب B في الانفصال ويكون المحلول المشبع غني في الصلب B، بزيادة التبريد تستمر B في الانفصال ويتحرك تركيب السائل على طول المنحنى i c لمعرفة التركيبي عند أى درجة حرارة t حيث الصلب B في حالة اتزان مع المحلول المشبع ذو التركيبي m يمكن تطبيق قاعدة الكبد، ومنها نحصل على النسبة m/jt وهي تمثل نسبة الصلب B إلى المخلوط السائل. وباستمرار التبريد حتى الوصول إلى درجة

حرارة اليوتكتي نصل إلى نقطة K وعندها يبدأ الصلب A في الانفصال إلى جانب الصلب B وتبقى درجة الحرارة ثابتة إلى أن يتم تصلب كل السائل. ويتم التصلب فإن أى خفض في درجة الحرارة يؤدي إلى انخفاض درجة حرارة الخليط الصلب على طول الخط K1. إذا تمت هذه العملية بطريقة عكسية حيث الصلب الممثل بالنقطة (I) حتى تمام الاسالة عند i. فإن التغيرات الناتجة تتم بطريقة عكسية والخط ثابت التركيب hijkl يسمى أيزوبليت. بنفس الطريقة يمكن تفسير سلوك النظام على الناحية اليسرى من الشكل البياني.

وإذا اعتبرنا حالة خاصة ممثلة بالنقطة (C) حيث تشبه المخلوط إلى حد كبير تركيب اليوتكتي. في هذه الحالة يتم فقط خفض درجة حرارة السائل إلى أن نصل إلى النقطة (C) حيث درجة حرارة اليوتكتي وعندها يبدأ كل من الصلب A, B في الانفصال بطريقة تلقائية وتبقى درجة الحرارة ثابتة إلى أن يتم تصلب السائل.

وبالفحص الميكروسكوبي للمخلوط اليوتكتي يتضح أنه يحتوي على بلورات دقيقة من A, B. ويعتبر اليوتكتي مخلوط وليس مركب. فعلى الناحية اليسرى من الخط CD توجد بلورات كبيرة نسبياً من A ومخلوط متداخل من بلورات أبق من A, B والتي تتبلور بتركيب محدد مقابل للنقطة C. البلورات الكبيرة تسمى بلورات أولية (ابتدائية) وعلى الناحية اليمنى يكون الصلب B في صورة بلورات ابتدائية.

منحنيات التصلب والسيولة:

منحنيات السيولة هي عبارة عن منحنيات تربط بين درجة الحرارة والتركيب لأوساط سائلة ويعطى تركيب الصلب الموجود في حالة اتزان مع الوسط السائل ويسمى حينئذ منحنى نقطة التجمد ويقابل بداية التجمد: وهذا الشكل الذي نحن بصدده تعتبر AC، BC منحنيات سيولة.

أما منحنى التصلب فهو يدل على تركيب الوسط الصلب ويمثل منحنى التركيب - درجة الحرارة للمخلوط الصلب، وهو يمثل نهاية التجمد بالتبريد أو بداية الانصهار وذلك بتسخين النظام. وفي الشكل البياني يمثل الخط الأفقى منحنيات التصلب وهي الخط ECF وكذا والخطوط الرأسية EA، FB.

ومحلول من الرصاص في الفضة، وحيث أن المنحنيان يمثل كل منهما حالة اتزان بين صنفين فإنهما وتبعاً لقاعدة الصنف يكونان أحادي المتغير يعنى ($F = 1$). والمنحنيان AC، BC يتقاطعان عند النقطة (C) وهى نقطة اليوتكتى وعندها يتواجد كل من صنفى الفضة والرصاص إلى جانب السائل فى حالة اتزان مع بعضهما البعض، وبوجود ثلاث أصناف متزنة عند النقطة اليوتكتية تجعلها عديمة المتغير ودرجة حرارة اليوتكتى هي 303°C وتركيبه هو 2.6% فضة، 97.4% رصاص.

طريقة باتنسن لإزالة الفضة من الرصاص:

تعتمد هذه الطريقة على منحنيات الاتزان لنظام الرصاص - الفضة. ونحن نعلم أن الرصاص الفضى الحديدي يحتوى على كمية قليلة من الفضة تصل إلى حوالى (0.1% فضة) ومن أجل إغناء هذا الخام بمعدن الفضة فإنه يسخن لدرجة حرارة عالية حتى تمام الانصهار، ثم يبرد المصهور وعند بداية عملية التبريد ستهبط درجة حرارة المصهور على طول الخط xy. وعند النقطة y يبدأ انفصال الرصاص وإذا استمر التبريد بعد ذلك ينحرف الاتزان على طول الخط yc ويستمر انفصال الرصاص. والمحلول الناتج يصبح غنياً بالفضة إلى أن نصل إلى نقطة C وسيرتفع تركيز الفضة إلى 2.6%. والرصاص الصلب المنفصل يمكن التخلص منه بالمعرفة. وعليه نجد أن الرصاص الفضى الحديدي والمحتوى على 0.1% فضة يصبح محتويًا على فضة بنسبة 2.6% وهناك بعض الأمثلة على الأيوتكتى البسيط موضحة فى الجدول رقم (3).

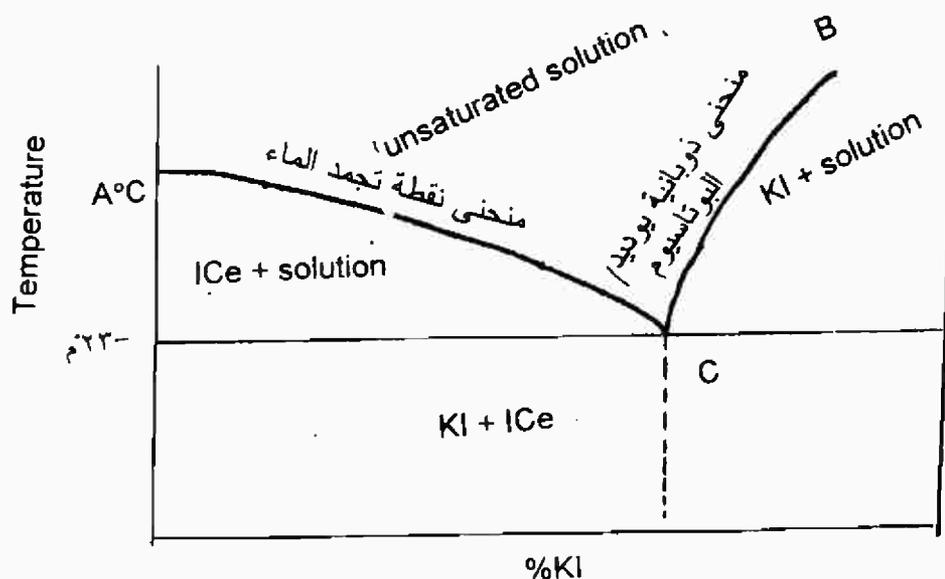
جدول رقم (3) بيان بدرجات انصهار اليوتكتى لبعض العناصر والمركبات

درجة اليوتكتى	درجة الانصهار	(B)	درجة الانصهار	(A)
246	630	أنتيمون	327	الرصاص
146	313	كادميوم	268	البزموت
578	1412	سيلكون	657	الومنيوم
3.6	790	كلوريد البوتاسيوم	451	كلوريد الفضة
-79	5.4	البنزين	-63.5	كلوريد الميثيل

أنظمة أيوتكتية بسيطة تشتمل على الملح والماء:

الشكل البياني للأنظمة التي تتضمن ملحا وماء تشبه إلى حد كبير الأنظمة الأيوتكتية البسيطة لمعدنين أو لمالحين. الفرق الوحيد هو أنه في حالة أنظمة الملح - الماء أنه لا يمكن التحقق من نقطة انصهار الملح. وهذا يرجع للحقيقة القائلة بأن نقطة انصهار الملح تكون غالبا أكبر من درجة الحرارة الحرجة للماء في المحلول.

منحنيات الاتزان لنظام يوديد البوتاسيوم - الماء:



شكل (8): نظام يوديد البوتاسيوم - الماء

وكما هو واضح من الرسم فإن هناك تشابها كبيرا بين هذا المنحنى وبين المنحنيات للأنظمة الثنائية التي تكون أيوتكتيك وذلك على الرغم من أن نقطة انصهار يوديد البوتاسيوم لا يمكن التوصل إليها على الناحية اليمنى.

(A) هي نقطة انصهار الثلج (أو نقطة تجمد الماء). بإضافة كميات متزايدة من يوديد البوتاسيوم فإن نقطة تجمد الماء ستخف وتصل على المنحنى A C وهذا

المنحنى هو منحنى نقطة تجمد الماء (أو منحنى انصهار الثلج) فعلى طول A C ينفصل الثلج من محلول يوريد البوتاسيوم والنظام يكون أحادي المتغير.

وبالمثل فإن المنحنى BC هو منحنى نو بانية يوريد البوتاسيوم وهو أحادي المتغير وعلى طول هذا المنحنى فإن يوريد البوتاسيوم الصلب يكون فى حالة اتزان مع المحلول الانحدار المائل قليلا فى هذا المنحنى يوضح أن نوبانية يوريد البوتاسيوم تزيد ببطء بزيادة درجة الحرارة. ويتقاطع المنحنيان عند النقطة (C) (-23°C). وعند هذه النقطة توجد ثلاث أصناف متزنة هى الثلج - يوريد البوتاسيوم - المحلول اتزان وحيث أن هذه النقطة هى نقطة اليوتكتى وهو عديم المتغير أو تسمى نقطة الكريوهيدريك للنظام فإنها تمثل أقل درجة حرارة يتواجد عندها محلول مائى ليوريد البوتاسيوم عند الضغط الجوى المعتاد. وكل المحاليل عند تبريدها تعاني توقف عند هذه النقطة إلى أن يتم تصلب الصنف السائل وبالمثل فإن المخروط الصلب والذى يشبه فى تركيبه المخروط الأيوتكتى ينصهر بالتسخين بحدّة عند هذه النقطة. ومخروط الملح - الماء المنفصل عند هذه النقطة يكون مركب محدد (هيدرات الملح) ويمكن أن يسمى الكريوهيدرات.

وبالتدقيق نجد أن الخواص الفيزيائية، مثل: حرارة الذوبان والكثافة للأيوكتكتى الصلب يمثل القيمة المتوسطة للخاصية. وبالفحص الميكروسكوبى للصلب الأيوتكتى وجد أن له تركيب متجانس مما يدل على أن الصلب المنفصل عند هذه النقطة هو مخلوط وليس مركب.

المخاليط المبردة:

على ضوء ما سبق يمكن شرح وتفسير ظاهرة خفض درجة الحرارة بإضافة الملح إلى الثلج وذلك فى ضوء الشكل البيانى لنظام يوريد البوتاسيوم والماء.

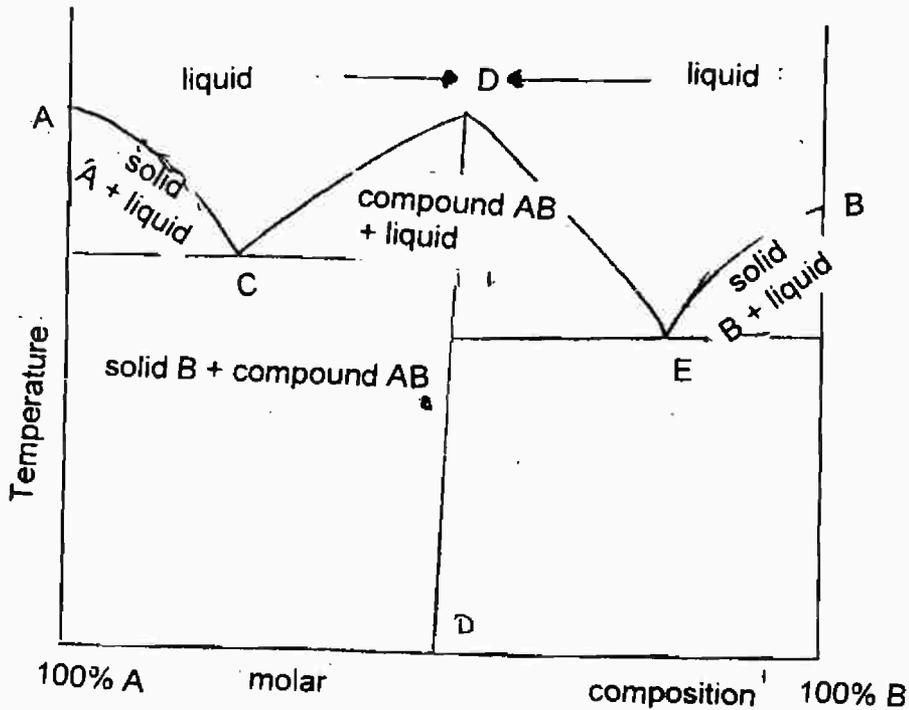
فإذا فرضنا أننا أضفنا قليلا من ملح يوريد البوتاسيوم إلى الثلج فى وجود قليل من الماء عند درجة الصفر المئوى. فعند ذوبان كمية من الملح فى الماء فإن عدد الأصناف المتزنة تصير 3 وهى: الملح - الثلج - المحلول. ولما كان من الممكن تواجد الثلاثة أصناف فى حالة اتزان عند درجة حرارة اليوتكتى (النقطة C) والتي هى أقل كثيرا من نقطة انصهار الثلج تكون نتيجة ذلك انصهار كمية كبيرة من الثلج وبالتالي ينوب الملح فى الماء الناتج من ذوبان الثلج وينحرف التركيب على طول المنحنى A C. وحيث أن كلا من انصهار الثلج وذوبان الملح عمليتان ماصتان للحرارة تتخفض درجة حرارة النظام

نتيجة لذلك (في حالة عدم وجود مصدر خارجي للحرارة وذلك على طول الخط AC). ويستمر الانخفاض حتى الوصول إلى درجة حرارة اليوتكتي بفرض استمرار ذوبان الملح ويمكن الحصول على درجة اليوتكتي أيضا بإضافة الثلج إلى نظام الملح - المحلول (المنحنى BC). درجة حرارة اليوتكتي هي أقل درجة حرارة يمكن الوصول إليها لأي نظام وتختلف باختلاف الأنظمة.

الفصيلة: (2) تكوين مركب ذو درجة انصهار حقيقية:

يقال عن المركب بأن له درجة انصهار حقيقية إذا كانت درجة انصهاره محددة وقاطعة وثابتة ويتحول إلى نظام يشبه تركيبه تركيب الصلب.

لنفرض أن هناك حالة عامة تكون فيها المركبتين A، B مركب صلب ومستقر AB له نقطة انصهار حقيقية. والرسم البياني لهذا النوع موضح في الشكل (9).



شكل (9): تكوين مركب ذات درجة انصهار حقيقية.

في هذا الرسم يوجد إثنان أيونكتيك أحدهما عبارة عن A - AB - السائل (النقطة C) والآخر هو B - AB - السائل (النقطة E) والنهاية العظمى والممثلة بالنقطة D هي نقطة انصهار المركب AB وتسمى هذه النقطة نقطة انصهار المركب المطابقة وذلك لأن كلا

من الصلب والسائل لها نفس التركيب عند هذه النقطة. من الملاحظ أنه عند درجة الحرارة المقابلة للنقطة D يصبح النظام الثنائي المكون نظاماً أحادي المكون لأن كلا من صنفى الصلب والسائل يكون لهما نفس التركيب وهو A B وبذا تكون هذه النقطة عديمة المتغير وذلك بتطبيق قاعدة الصنف:

$$F = 1 - 2 + 1 = 0$$

ودرجة الحرارة المقابلة D هي درجة حرارة محدودة وثابتة مثل درجة انصهار كلا من المكونتين A، B. ويتضح من ذلك أن نقطة انصهار المركب تعلو نقطة انصهار المركبتين A، B. ولكن ليس بصفة دائمة.

وتوجد أمثلة أخرى عديدة تقل فيها نقطة انصهار المركب أو تعتبر امتوسط الحسابي لقيم نقطة انصهار المركبتين النقيتين ويجب أن يكون مفهوماً لنا أنه في هذه الحالات فإن تبريد مصهور ممتثل بأي نقطة تقع بين تركيبى الأيوكتكتيك فإن أول صنف صلب ينفصل هو المركب وذلك بصفة دائمة.

جدول (4)

بعض الأمثلة لأنظمة ثنائية المكون يتكون فيها مركبات صلبة

درجة الانصهار	المركب	درجة الانصهار	B	درجة الانصهار	A
436	Al ₃ Mg ₄	650	ماغنسيوم	657	الومنيوم
754	CaCl ₂ -KCl	790	كلوريد بوتاسيوم	777	كلوريد كالسيوم
425	Au - Sn	232	قصدير	1064	ذهب
590	Mg - Zn	650	ماغنسيوم	420	خارصين
4.02	AB	47.7	بنزوفنيون	528	ثنائي فنيل الامين
---	Al ₂ Se ₂	217	سيلينيوم	657	ألومنيوم
---	AuTe ₂	450	تيلوريوم	1046	ذهب

توجد أمثلة أخرى يتكون فيها أكثر من مركب بين مادتين وفي هذه الحالة توجد نهايات عظمية لمنحنيات الأتزان تشبه في ذلك النهايات التي توجد في منحنيات الأتزان السابقة مثل CDE لكل مركب. هذه الأنواع تشتمل على أملاح وماء وتكون هيدرات عديدة

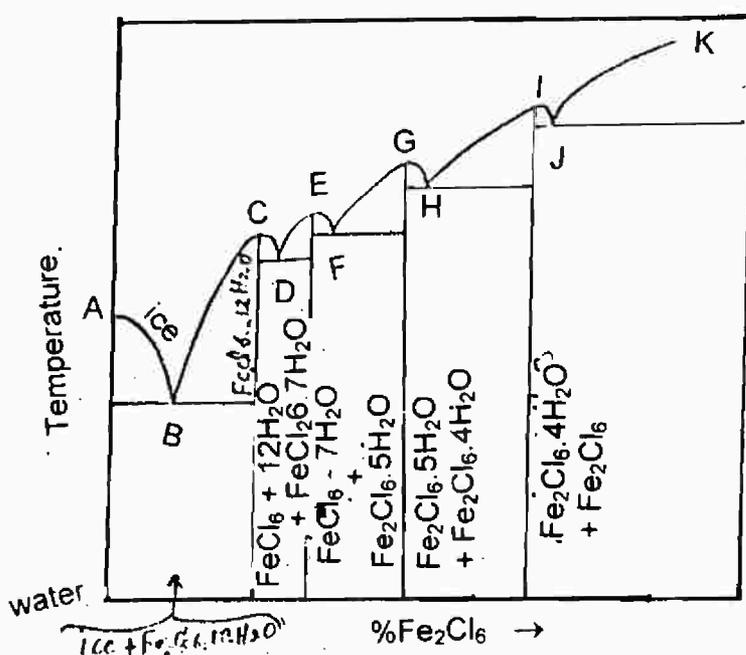
والمثال المعروف لهذا النظام هو كلوريد الحديدك - الماء. وفي هذا النظام يوجد أربعة مركبات مستقرة (هيدرات) ذات درجة انصهار محددة واضحة وهي:

(i) Do-decahydrate - $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

(ii) Hepta-hydrate $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

(iii) Pent-hydrate - $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

(iv) Tetrahydrate $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

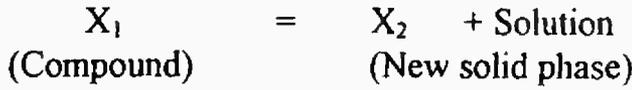


شكل (10): نظام الماء - كلوريد الحديدك.

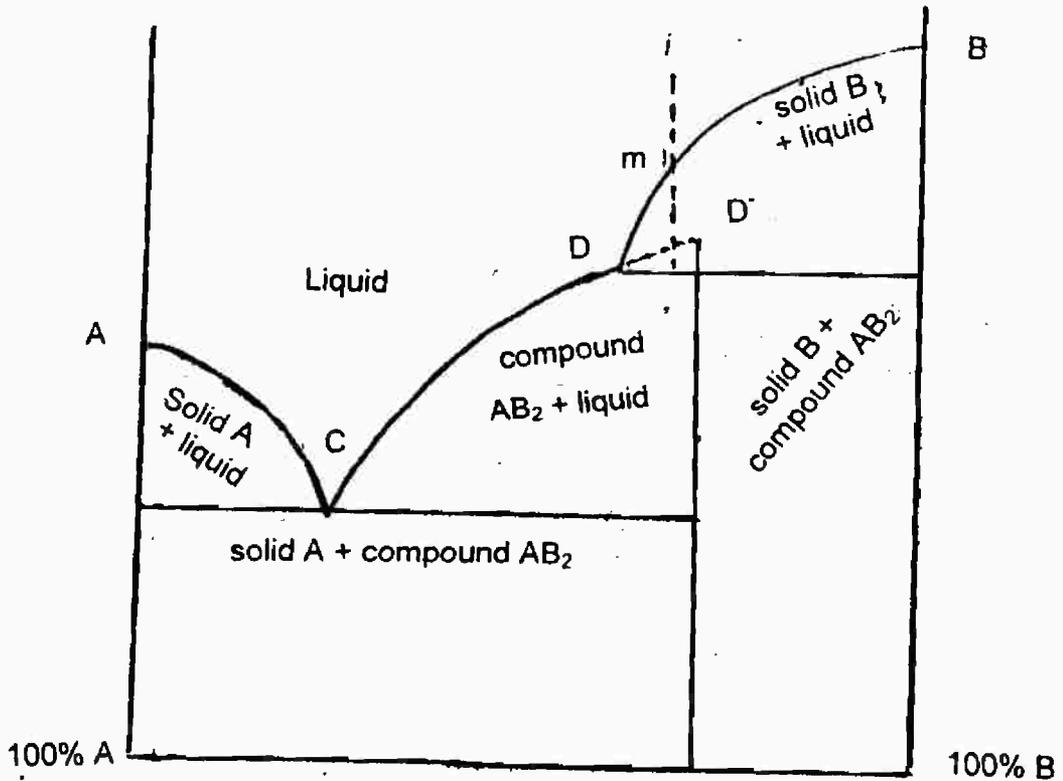
منحنيات الأتزان الموضحة في شكل (10) يمكن تقسيمها إلى خمسة أشكال أيوتكتية وفي هذا الشكل البياني والموضح أعلاه نجد أن النهايات العظمى C EGI تمثل نقاط الانصهار المحددة للهيدرات المختلفة للمركب FeCl_6 . أما النهايات الصغرى الممثلة بالنقاط B, D, F, H, J فهي نقاط الإيوتكتي.

الفصيلة (3): تكوين مركب ذو نقطة انصهار غير متطابقة:

في كثير من الأحيان تتكون مركبات نتيجة لاتحاد مركبتين وهذه المركبات تكون غير مستقرة حتى الوصول إلى نقطة انصهارها بل تتحلل بالتسخين عند درجة حرارة أقل من درجة انصهارها وتعطى صنف صلب جديد ومحلول من الصلب بتركيب مختلف عن تركيب الأصناف الصلبة. وهذه المركبات يقال عنها حينئذ بأن لها نقطة انصهار غير متطابقة أو ذو نقطة بيريتيكتيك ودرجة الحرارة التي تتحلل عندها هذه المركبات تسمى درجة الميريتيكتيك أو البيريتيكتيك ويعرف التفاعل بتفاعل البيريتيكتيك والتفاعل الصنفي يمثل بالعلاقة.

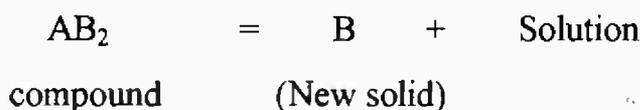


الصنف الصلب الجديد اما أن يكون مركب نقي - لنفرض أن لدينا حالة عامة وفيها يتحد المكونين A، B ليكونا المركب AB_2 وله درجة انصهار غير محددة الرسم.



شكل (11): رسم بياني يوضح تكوين مركب ذو نقطة انصهار غير محددة.

النقاط A ، B يمثلان درجتا انصهار المركبتين النقيتين A، B هو منحني الانصهار للمركبة A الناتجة عن إضافة كميات متزايدة من B. على طول هذا المنحني يكون الصلب A في حالة أتران مع السائل. وإلى جانب انفصال الصلب A يوجد نوع آخر من الصلب وهو AB_2 . لذا فإن النقطة C هي نقطة اليوتكتي لهذا النظام. والثلاثة أصناف المتزنة عند هذه النقطة هي على الترتيب: صلب A، صلب AB_2 ، المحلول. وبإضافة كميات متزايدة من B يمكن الحصول على المنحني CD وهذا المنحني يسمى منحني الانصهار للمركب AB_2 ، وعلى طول هذا المنحني فإن الصلب AB_2 يتواجد في حالة أتران مع الصنف السائل وعند النقطة D فإن المركب AB_2 ينحل تماما إلى الصلب B ومحلول تركيبه ممثلا بالنقطة D كما هو واضح من المعادلة.



والنقطة D هي نقطة البيريتيكتيك وهي عديمة المتغير ودرجة الحرارة المقابلة تسمى درجة البيريتيكتيك وهي أقل من درجة الانصهار الافتراضية المحددة D (الناتجة عن امتداد المنحني CD على استقامته).

وبالمثل يكون المنحني BD هو منحني الانصهار للمركبة B، ونحصل عليه بإضافة كميات متزايدة من A وعلى طول هذا الخط يكون الصلب B في حالة أتران مع السائل. وعند النقطة D يتحول الصلب B إلى نوع من الصلب هو AB_2 وتبقى درجة الحرارة ثابتة إلى أن يتم استهلاك كل B. وإذا بردنا سائلا ممثلا بالنقطة (a) لا يحدث سوى انخفاض في درجة حرارة السائل إلى ان نصل إلى النقطة (m) على المنحني BD. وعند m يحدث انفصال للصلب B وينحرف الأتران على طول الخط mD وعند النقطة D يتحول الصلب B إلى المركب الصلب AB_2 .

أمثلة على بعض الانظمة الثنائية التي تحدث بها تفاعلات بيريتيكتية وهي:

بنزين - حمض البكريك (1:1)، الذهب - الانتيومون ($AuSb_2$)، كلوريد البوتاسيوم - كلوريد النحاسيك ($2KClCuCl_2$)، ألومنيوم - كالسيوم (Al_2Ca) (له درجة انصهار مطابقة)، Al_3Ca (له درجة انصهار غير مطابقة)، فلوريد الكالسيوم - كلوريد

الكالسيوم ($\text{CaFe}_2:\text{CaCl}_2$)، الماغنسيوم - ملح النيكل (Mg_2Ni) له درجة انصهار
مطابقة، MgNi ليس له درجة انصهار مطابقة.

ومن أمثلة هيدرات الأملاح: كلوريد الصوديوم - الماء ($\text{NaCl} - 2\text{H}_2\text{O}$)
وكبريتات الصوديوم والماء ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).