

الفصل الثالث

التوازنات الطورية في الجمل المتكاثفة

مقدمة

- يهتم هذا الفصل بدراسة ذوبانية المواد الصلبة في السوائل وذوبانية السوائل في السوائل أيضا.

- وعملية الذوبان تشبه إلى حد ما عملية التبخر، ففي الذوبان، كما في التبخر، تنتقل جسيمات المادة (الجزينات والأيونات) إلى طور متأخم، وذلك بفضل حركتها الحرارية. ويعني هذا من الوجهة الترموديناميكية أن تأثير العامل الأنثروبي يتغلب عادة في الظروف المعطاة على تأثير العامل الطاقوي.

- عندما يذوب سائل في آخر دون أن يحدث بينهما تأثير متبادل كيميائي كبير، كما هو الحال مثلا أثناء الذوبان المتبادل بين هيدروكربونين متقاربين، فإن انتقال الجزينات إلى طور متأخم لا يحتاج تقريبا إلى صرف كمية من الطاقة. ففي هذه الحالة تكفي الحركة الحرارية (العامل الأنثروبي) لبلوغ امتزاج كل بين المكونات.

- قد تحتاج عملية الذوبان في جمل أخرى إلى صرف كمية من الطاقة، أي أن الحرارة تمتص أثناء الذوبان وهذا يحدث مثلا عند إدخال جزينات غير قطبية في وسط مذيب متجمع (مما يسبب انخفاض درجة تجمعه) أو أثناء ذوبان مكون متجمع في مذيب غير قطبي (الأمر الذي يتطلب صرف كمية من الطاقة لتفكيك الروابط بين الجزينات في المعقد).

- ففي مثل هذه الحالات قد لا تكون الحركة الحرارية كافية لبلوغ امتزاج كامل.

- إذا حدث أثناء الذوبان أن تشكلت بين جزينات المكونات بنسبة معينة مركبات يرافق تشكيلها إنطلاق كمية من الطاقة، فإن هذا يساعد على الذوبان ويتغلب على تأثير العوامل التي تعمل في الاتجاه المعاكس.

- تكون الذوبانية محدودة عادة عند ذوبان الأجسام الصلبة في السوائل. وخلافا لحالة ذوبان السوائل، فإنه ينبغي هنا صرف طاقة لتحويل المادة المذابة من الحالة الصلبة إلى السائلة؛ أي أنه من الضروري صرف هذه الطاقة على حرارة

الانصهار. ويمكن رؤية ذلك عند ذوبان هيدروكربون بلوري ما في هيدروكربون سائل قريب منه، إذ أن حرارة الذوبان عندئذ توافق تقريبا من حيث القيمة حرارة انصهار الأيدروكربون المذاب. إلا أن تشكل المركبات وغيره من أنواع التأثير المتبادل بين جزيئات المكونات تؤثر تأثيرا محسوسا على ذوبانية الأجسام الصلبة في السوائل أيضا.

- تزداد الذوبانية أثناء تشكيل مركبات بين جسيمات المكونات، وكثيرا ما تتكافأ الطاقة اللازمة لتفكيك الروابط بين جسيمات المادة أثناء ذوبانها مع الطاقة المنطلقة لدى تشكل مركبات بين جسيمات المادة المذابة وجزيئات المذيب. وهذا يلعب دورا هاما عند ذوبان الألكتروليتات القوية في الماء مثلا.

- ويتم تفكيك الروابط بين الأيونات أثناء ذوبان بلورة ذات شبكة أيونية على حساب الطاقة المطلقة أثناء إماهة الأيونات. وبالعكس، فإن ضرورة صرف كمية إضافية من الطاقة على تخريب المعقدات في حالة مذيب متجمع مثلا أو في عمليات أخرى مماثلة، ترتبط دوما بانخفاض الذوبانية. وعندما تؤثر هذه العوامل في أن واحد فإن تأثيرها الكلي على الذوبانية يمكن أن يكون معقدا جدا.

- إن الذوبانية المتبادلة المحدودة بين سائلين تحدث فقط في الجمل، التي يرافق تشكل المحلول فيها امتصاص كمية كبيرة من الحرارة. ففي هذه الحالة تكون الضغوط الجزئية لبخار المكونين في المحلول أعلى من الضغوط الجزئية للبخار في الجمل المتألية الموافقة (انحرافات موجة لضغط البخار) الأمر الذي يسهل فصل هذين المكونين من المحلول.

- يؤثر تغير الظروف الخارجية على الذوبانية وفقا لمبدأ أزاحة التوازنات. فبارتفاع درجة الحرارة تزداد الذوبانية عندما يرافق الذوبان امتصاص حرارة وتتناقص في الحالة العكسية (يدور الكلام هنا حول حرارة الذوبان في المحلول المشبع).

الذوبانية المتبادلة بين السوائل

- هناك جمل سائلة تكاد لا تذوب مكوناتها أبدا في بعضها البعض (الماء- الكيروسين، الماء - الزئبق، وغيرها).
- وتوجد جمل أخرى تتمتع مكوناتها بذوبانية متبادلة محدودة (مثال ذلك: الماء- الأنيلين، الماء - الفينول، الكحول المثيلي- الهكسان العادي).

- وأخيرا، يلاحظ في العديد من الجمل الأخرى وجود ذوبانية كاملة متبادلة بين المكونات، والحقيقة أنه لا توجد سوائل لاتذوب أبدا في بعضها البعض، ذلك لأن جميع السوائل تستطيع بهذه الدرجة أو تلك أن تذوب في بعضها البعض، حتى ولو كانت هذه الدرجة صغيرة جدا.

- تحددت القوانين الأساسية بالنسبة إلى الذوبانية المتبادلة بين السوائل في أعمال "ف. اليكسييف" الذي كان أول من أجرى قياسات منتظمة على الذوبانية.

- لندرس جملة ما يتمتع مكوناتها بذوبانية متبادلة محدودة كالجلمة الماء - الأنيلين. نضع في أسطوانة مجهزة بسدادة كمية معينة من المكونين ونرج أو نخض الأسطوانة بشدة إلى أن تبلغ الطبقتان السائلتان المتكونتان أثناء الخطط حالة التوازن المتبادل، أي حتى اللحظة، التي لايسبب فيها الرج أو الخض المتكرر (مع المحافظة على ثبات درجات الحرارة والضغط) تغيرا في تركيب الطبقتين.

- يظهر أثناء التحليل أن كل طبقة تحتوي على المكونين، إلا أنه في نفس الوقت تتألف أساسا الطبقة العليا من الماء وتحتوي على كمية قليلة فقط من الأنيلين (3.1% وزنا عندما تجري التجربة في الدرجة 20°م). بالمقابل، تتألف الطبقة السفلى أساسا من الأنيلين وتحتوي كمية أقل من الماء (5% عند نفس الدرجة).

- وإذا أضفنا الآن في الإسطوانة كمية معينة من أحد المكونين، الماء مثلا، وأعدنا التجربة عند درجة الحرارة نفسها والضغط نفسه وجدنا أنه لم يطرأ على تركيب الطبقتين المتوازنتين أي تغير بإضافة الماء ينجم عنها ازدياد حجم الطبقة المائية، وعندئذ ينتقل قسم معين من الأنيلين، وقسم مناظر له من الماء من الطبقة الأنيلينية إلى الطبقة المائية، الأمر الذي يسبب ازديادا أكبر في حجم الطبقة المائية وانخفاضا في حجم الطبقة الأنيلينية، غير أن تركيب كل طبقة يبقى على ما هو عليه. ومهما أضفنا من هذا المكون أو ذاك فإن تركيب كل طبقة من الطبقتين المتوازنتين يبقى ثابتا عند درجة حرارة ثابتة.

- إن تغير الظروف الخارجية يحدث تغيرا في تركيب الطبقتين المتوازنتين أيضا. ويؤدي عادة ارتفاع درجة الحرارة إلى ازدياد الذوبانية المتبادلة بين السائلين. وكمثال على ذلك نورد نفس الجلمة السابقة الماء - الأنيلين.

- وجد "ف. أليكسييف" (عام 1876) أن ارتفاع درجة الحرارة، التي يتم فوقها امتزاج غير محدود ومتبادل بين المكونين تسمى بدرجة الذوبان الحرجة (أو بعبارة أدق درجة الذوبان الحرجة العليا)، وهي تساوي في جملة الماء الأنيلين 168°م.

- أوجد "ف. أليكسييف" قانونا تقريبا يدعى "قاعدة القطر المستقيم". فاستنادا إلى هذه القاعدة يكون الوسط الحسابي لتركيب الأطوار السائلة المتوازنة في أغلب الجمل عبارة عن دالة خطية لدرجة الحرارة.

- وفي بعض الجمل، كما في الجملة (ماء - ثنائي إيثيل أمين) مثلا، تزداد الذوبانية المتبادلة عند انخفاض درجة الحرارة علما بأنه من الممكن عندئذ بلوغ حالة الذوبانية المتبادلة الكاملة. وتسمى درجة الحرارة، التي يمتزج تحتها المكونان مهما كانت كمياتهما النسبيتان، بـ "درجة الذوبان الحرجة السفلى".

- وهناك جمل، مثل: كجملة (الماء - الكحول الأيسواميلي) تزداد فيها ضمن مجال معين ذوبانية أحد المكونين في المكون الثاني كلما ارتفعت درجة الحرارة في حين تتضاءل ذوبانية الثاني في الأول.

- وأخيرا توجد جمل تتمتع بدرجتي الذوبان الحرجتين العليا والسفلى. مثال ذلك جملة (الماء - النيكوتين). وعلى أية حال فإن الأنواع الثلاثة الأخيرة للجمل نادرة نسبيا. وعادة تزداد الذوبانية المتبادلة بين السوائل بارتفاع درجة الحرارة.

- كثيرا ما تصلح القاعدة التجريبية (الشبيه يذيب الشبيه) بالنسبة إلى الذوبانية المتبادلة بين السوائل. فالمواد المتشابهة من حيث التركيب والبناء وحجم الجزيئات تذوب جيدا في بعضها البعض.

- إذ نرى مثلا أن الهيدروكربونات، والكحولات تذوب جيدا في بعضها البعض، فنجد أن الهيدروكربونات تذوب جيدا في الهيدروكربونات، والكحولات تذوب جيدا في الكحولات وهلم جرا.

- إلا أنه لايجوز تطبيق هذه القاعدة على نطاق واسع جدا. إذ تعرف حالات كثيرة تظهر فيها الفلزات المصهورة ذوبانية محدودة في بعضها البعض، وهذا ما يحدث مثلا في الجمل (Pb - Zn) و (Cu - Cr) و (Al - Cd).

- ولايجوز التوقع بأن كل الأملاح في الحالة المصهورة تمتاز كلياً فيما بينها بجميع النسب. إلا أن الأملاح المتقاربة من حيث التركيب تتمتع بذبوبانية متبادلة جيدة.

المكون الثالث في جملة سائلة ثنائية الطبقة (قانون التوزع)

- إذا أضفنا إلى جملة مؤلفة من مكونين، وتحوي طبقتين سائلتين متوازنتين، كمية قليلة من مكون ثالث فإنه بعد تحقيق التوازن يظهر المكون الثالث موجودا بهذه النسبة أو تلك في كلا الطورين. وتدل التجربة على أنه في الحالة، التي يكون فيها تركيز المكون الثالث قليلا، وحجم جسيماته في الطورين واحدا، يزداد تركيزه في الطورين كلما ازدادت كميته في الجملة.

- وعلى هذا الأساس، فإنه عند كل درجة حرارة معطاة تكون نسبة تركيز المكون الثالث في الطورين السائلين المتوازنين عبارة عن مقدار ثابت مهما اختلفت تراكيزه (قانون التوزع).

- لندرس على سبيل المثال جملة مؤلفة من الماء وثنائي كبريتيد الكربون اللذين لاينوبان عمليا في بعضهما البعض. فإذا أضفنا إلى هذه الجملة ثنائية الطبقة بلورات من اليود تأكدنا بسهولة أن هذا الأخير يتواجد في الطبقتين عند بلوغ التوازن، ولكن تركيزه في ثنائي كبريتيد الكربون أكبر بـ 600 مرة تقريبا من تركيزه في الماء. ولو أضفنا عندئذ كميات مختلفة من اليود لوجدنا أن نسبة تراكيزه في إحدى الطبقتين إلى تراكيزه في الطبقة الأخرى تبقى ثابتة (عند ثبات درجة حرارة التجربة ووجود كميات قليلة من اليود المضاف). وعلى هذا الأساس، إذا رمزنا بـ $Ca,1$, $Ca,2$, $Ca,3$, إلى السلسلة المتتالية لتراكيز اليود في ثنائي كبريتيد الكربون، ورمزنا بـ $Cb,1$, $Cb,2$, $Cb,3$, ... إلى السلسلة المتتالية لتراكيز اليود المرافقة في كانت نسبة التراكيز الموافقة مقدارا ثابتا أي:

$$Ca,1 = Ca,2 = Ca,3 = \dots = K Cb,1 Cb,2 Cb,3 \quad (1-3)$$

- ويسمى الثابت K بمعامل التوزع، وتشكل العلاقة (1-3) التعبير الرياضي لقانون التوزع.

- وفي بعض الجمل، تتمتع المادة المتوزعة بحجم وسطي للجسيمات غير متساو في المذيبات المختلفة. وذلك بسبب تفكك أو تجمع جزيئاتها في هذه المذيبات. ولا تصلح العلاقة (1-3) في هذه الحالات.

- وإذا كان حجم جسيمات المادة المتوزعة في أحد المذيبات (a) أقل بمرتين منه في مذيب آخر (B) فإنه يمكن، كما بين نرنست الاستعانة بالمعادلة التالية:

$$Ca^2 = K Cb \quad (2-3)$$

- ولقد بين "ن. شيلوف ول"، ليبين أن العلاقتين (1-3) و (2-3) تصلحان فقط في حالات خاصة، في حين ينبغي في الحالة العامة استخدام العلاقة:

$$C_{am} = K C_b \quad (3-3)$$

حيث m مقدار ثابت للجمله المعنية عند درجة حرارة ثابتة .

التمثيل البياني لتركيب الجمل الثلاثية

- من الأفضل دراسة المحاليل الأكثر تركيزا والحاوية على ثلاثة مكونات بالاستعانة بمخطط يمثل كمية كل مكون من مكونات الجمله. ومن الممكن استخدام أشكال مختلفة من المنحنيات لهذا الغرض.

- كثيرا ما تستخدم المثلثات المتساوية الأضلاع. فإذا أقمنا عمودا (المستقيمتان A_a و B_b و C_c) من كل رأس من رؤوس المثلث، وقسمنا كل عمود إلى عشرة أقسام متساوية. ثم مررنا من نقاط التقسيم مستقيمت موازية لأضلاع المثلث. حصلنا عندئذ على شبكة مثالثة. فبواسطة هذه الشبكة يمكن تمثيل أي تركيب لجمله ثلاثية. ولهذا الغرض نعتبر أن رؤوس المثلث الثلاثة توافق المكونات النقية الثلاثة A و B و C . ويمثل كل ضلع جمله ثنائية من المكونين الممثلين على الرأسين اللذين يصل بينهما هذا الضلع (في حالة عدم وجود المكون الثالث).

- ويوافق الانتقال من كل ضلع إلى الرأس المقابل أزيادا تناسبيا في كمية المكون الموافق، لمستقيمت المرسومة على الشكل والموازية للضلع تعبر أثناء الانتقال المتتابع من مستقيم إلى آخر عن ازياد كمية المكون الثالث بنسبة 10%، وتظهر على ارتفاعات المثلث نسب كل من مكون من المكونات. فمثلا توافق النقطة P التركيب التالي للمكونات: 50% من A و 30% من B و 20% من C .

- إن كل نقطة على المثلث توافق تركيبا معينيا واحدا للجمله الثلاثية والمقابل فإن كل تركيب يمثل بنقطة معينة واحدة.

- ويمكن التعبير عن التركيب سواء بالكسور الجزئية أو الكسور الحجمية أو الوزنية أو بالنسب المئوية.

- ولايلجأ عمليا وفي كثير من الأحيان إلى رسم الارتفاعات. وطالما أن الخطوط الموازية للأضلاع تقسم الأضلاع الأخرى إلى أقسام متناسبة مع الأقسام، التي

تشكلها على الارتفاع، لذا فإنه من الممكن اقتطاع نسب المكونات مباشرة على أضلاع المثلث.

- وسنشير الآن إلى قانونين عامين خاصين بالمخطط المثلثي للتركيب. إن أي مستقيم يمر برأس من رؤوس المثلث يتصف بأن جميع نقاطه توافق نسبة ثابتة بين كميتي المكونين الآخرين.

التوازنات الأيسوثرمية في جملة سائلة ثلاثية

- لا يبقى معامل التوزع ثابتا في المحاليل المركزة. فعند إضافة كمية كبيرة من مكون ثالث تتغير الذوبانية المتبادلة بين المكونين الأولين، مما يجعل العلاقات بين تراكيب الطبقات السائلة المتوازنة أكثر تعقيدا وتنوعا، وقد يؤدي ذلك إلى تشكيل جملة متجانسة أو إلى ظهور جملة مؤلفة من ثلاث طبقات.

- وعندما تتجزأ جملة سائلة ثلاثية ذات تركيب معلوم إلى طبقتين سائلتين (أو ثلاث) عند درجة حرارة معينة فإن التوازن بين هاتين الطبقتين، كالتوازن في الجمل الثنائية، يتصف بأن الضغط الجزئي للبخار المشبع لكل مكون يجب أن يكون متساويا فوق الطورين السائلين (أو فوق الأطوار الثلاثة).

- إن أكثر الجمل انتشارا هي الجمل التي يمتزج فيها أحد المكونات، الأسيوتون في حالتنا هذه امتزاجا غير محدود من المكونين الآخرين، (لماء والكلوروفورم في مثالنا هذا). فعند إضافة الأسيوتون إلى جملة ثنائية الطبقة مؤلفة من هذين المكونين تزداد ذوبانيتها المتبادلة لدرجة أنها يشكلان خليطا متجانسا. وعندئذ تقترب تراكيب الطبقات المتوازنة مع بعضها البعض.

الاستخلاص من المحاليل

- يعرف الاستخلاص من المحاليل بأنه عملية استخراج المادة المذابة من المحلول بواسطة مذيب آخر (المستخلص). وتطبق عمليات الاستخلاص على نطاق واسع سواء في العمل المخبري أو الصناعة. وهي تستخدم إما لفصل جزء غير مرغوب فيه من المحلول أو لفصل جزء هام منه وجعله في حالة أكثر تركيزا. هذا ويمكن استنادا إلى قانون التوزع حساب فعالية طرق الاستخلاص المختلفة.

- يعبر معامل التوزع K عن إمكانية فصل المادة المذابة بواسطة مذيب معين، وذلك عند الاستخلاص من المحاليل المخففة جدا حيث تكون عندئذ تغيرات تركيز المذيب نفسه صغيرة نسبيا ويمكن إهمالها.

- عندما لا تدخل المادة المراد استخلاصها في تفاعلات كيميائية مع المذيبين ويكون حجم جسيماتها واحدا فيهما، فإنه يمكن، بالاستعانة بقانون التوزع، حساب كمية هذه المادة المستخرجة أثناء سلسلة من عمليات الاستخلاص.

- لنفرض أن محلولاً حجمه U_1 مليلتر ويحوي g_0 جراماً من المادة المراد استخلاصها يعالج بـ U_2 مليلتر من المذيب المستخلص حيث يساوي معامل التوزع عندئذ $C_1 = K$. إن الكمية المتبقية من المادة C_g المراد استخلاصها بعد عملية استخلاص واحدة تساوي g_1 جراماً. عندئذ:

$$C_1 = G_1, 62 = g_0 - g_1 U_2 U_1 \quad (4-3)$$

وبالتالي:

$$K = g_1 U_2 U_1 (g_0 - g_1) \quad (5-3)$$

ونحصل من هنا بعد إصلاح بسيط على مايلي:

$$g_1 = g_0 K u_1 K u_1 + U_2 \quad (6-3)$$

- وبطريق مماثل، يمكن أن نعين في حالة تكرار عملية الاستخلاص بحجم مماثل U_2 مليلتر من المذيب الطازج أن كمية المادة المتبقية في المحلول بعد الاستخلاص الثاني وهي g_2 جرام، تساوي:

$$^2(g_2 = g_1 K u_1 = g_0 (K U_1 K u_1 + u_2 K u_1 + u_2) \quad (7-3)$$

- وفي الحالة العامة، وبعد إجراء n عملية استخلاص بحجم واحد U_2 مليلتر من المذيب نفسه، تتعين كمية المادة المتبقية في المحلول الأصلي، وهي g_n جرام، بالمعادلة:

$$g_n = g_0 (K u_1)^n K U_1 + U_2 \quad (8-3)$$

ومن هنا تبلغ كمية المادة المستخلصة:

$$g_0 = g_0 - g_n g_0 = g_0 [1 - (K U_1)^n K U_1 + U_2] \quad (9-3)$$

- تسمح هذه العلاقات بتعيين عدد عمليات الاستخلاص اللازمة لاستخراج المادة كلياً.

- وتدل أيضا على أن فعالية العملية تتعلق كثيرا بطريقة إجرائها: يمكن بكمية معينة من المذيب استخلاص أكبر كمية ممكنة من المادة المذابة عندما يجري الاستخلاص على دفعات كثيرة وبكميات قليلة جدا من هذا المذيب، وليس بكميته كلها دفعة واحدة.

- وإلى جانب الموصوف أعلاه لعملية الاستخلاص، بدأت تنتشر في الصناعة طرق استخلاص بواسطة مستخلصات تشكل مع المادة المراد استخلاصها مركبات معقدة، وبفضل ذلك تستخلص المادة كليا من المحلول الأصلي.

- وتستخدم هذه الطرق من أجل استخلاص اليورانيوم أثناء معالجة خاماته، وفصل اليورانيوم والبلوتونيوم من نواتج الانشطار المتكونة في المفاعلات النووية، ولأغراض أخرى.

التبلور من المحاليل

- مخططات الحالة في الجمل البسيطة ذات البونكتيك- (eutectic) نتوقف في البداية عند الذوبانية المتبادلة بين المواد في الحالة البلورية.

- ففي الحالة البلورية، كما في الحالة السائلة، يمكن أن تكون المواد إما غير ذوابة أبدا في بعضها البعض أو تتمتع بذوبانية جزئية (محدودة) أو تشكل محاليل صلبة مهما كانت نسبة المكونات.

- ففي الحالة الأولى تتألف الجملة من بلورات كل مكون على حدة، أي أن كل بلورة تحوي مكونا واحدا فقط.

- وفي الحالة الثانية يمكن أن تحوي بلورات مكون واحد أو مكونين أو أكثر، بالإضافة إلى المكون الأساسي، مكونات أخرى أيضا بكميات لا تتعدى مقدار ذوبانيتها في تلك الظروف.

- أما في الحالة الثالثة، فبإمكان البلورات أن تحتوي على مكونين أو أكثر بنسبة تتعين بتركيب الطور السائل.

- إن ذوبانية المواد فيا لحالة البلورية هي بشكل عام أقل بكثير منها في الحالة السائلة. وعلى هذا فإن الامتزاج الكامل لهذه المواد في الحالة السائلة لا يعني أبدا أنها تستطيع تكوين محاليل صلبة في الحالة البلورية.

- إن الذوبانية غير المحدودة ظاهرة نادرة نسبيا في الحالة البلورية. فغالبا ما تكون المواد المتشابهة بالتركيب وبناء الجزيئات هي وحدها التي تستطيع في البلورات أن تتبادل فيما بينها مهما كانت كميتها وتكون عندئذ محاليل تبادل صلبة.

- ولكن، نرى بالمقابل أن المحاليل المنتشرة جدا، وخاصة في الجمل الفلزية هي المحاليل الصلبة (استبدال أو إدخال) الواقعة بحدود التراكيز غير العالية.

- يمكن التعرف على ذوبانية المواد الصلبة في السوائل من خلال دراسة عمليات تبلور المواد من المحاليل السائلة. كما تلعب الذوبانية المتبادلة بين المواد في الحالة البلورية دورا أساسيا في هذه العمليات.

- يبدأ التبلور من المحاليل وينتهي عند درجات حرارة معينة تتعلق بتركيب المحلول. وتلعب المخططات، التي تعبر عن علاقة درجتي ابتداء وانتهار التبلور المتوازن بالتركيب دورا كبيرا في دراسة مختلف الجمل.

- وتستخدم هذه المخططات بشكل واسع عند دراسة السبائك الفلزية المختلفة والجمل السليكاتية والمحاليل المائية للأملاح والجمل المختلفة المؤلفة من المركبات العضوية وغيرها. وتسمى هذه المخططات بمخططات الحالة أو المخططات الطورية (أو مخططات الصهر).

- ويمكن ان نستثني الحالات، التي يكون فيها المكونان ذوايين في بعضها البعض في الحالة البلورية.

- أما في بقية الجمل، فتكون درجات بدء التبلور عند المحاليل المخففة للمكون B و A أخفض من t_B ، كما أن المنحنى الذي يمثل علاقتها بالتركيب ينطلق من النقطة t_B ويهبط إلى منتصف المخطط.

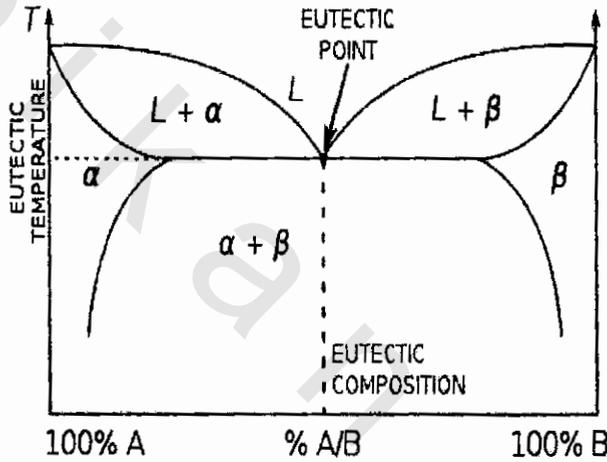
- وفي الجمل المثالية تحافظ هذه العلاقة على طبيعتها بالنسبة إلى المحاليل الأكثر تركيزا حيث يتألف المخطط كله من منحنين سائلين يتقاطعان في نقطة معينة تسمى نقطة تقاطع L المنحنين السائلين بالنقطة اليوتكتية (eutectic point)، وهي تتعين بالدرجة اليوتكتية t_e وبتركيب اليوتكتيك Ne، كما في الشكل (1-3).

- يسمى الخط الموافق لدرجات انتهاء التبلور المتوازن (التصلب الكامل) للمحاليل المختلفة التركيب بخط الجمود Solidus (أي خط الجسم الصلب).

- يمثل المنحنى الأيسر على الشكل (3-1) التوازن بين بلورات المكون A والمحاليل المختلفة التركيب، ويعبر عن علاقة درجة بدء تبلور المكون A بتركيزه في المحلول (وبالإضافة إلى ذلك يعبر عن علاقة ذوبانية المكون A في هذه المحاليل بدرجة الحرارة).

- وعلى نفس المنوال يمثل المنحنى الأيمن التوازن بين المحاليل المختلفة التركيب وبلورات المكون B النقية.

- وتوافق النقطة اليوتكتية التوازن بين المحلول السائل (الصهارة) والطورين البلوريين. ويسمى مثل هذا التوازن بـ"التوازن اليوتكتي".



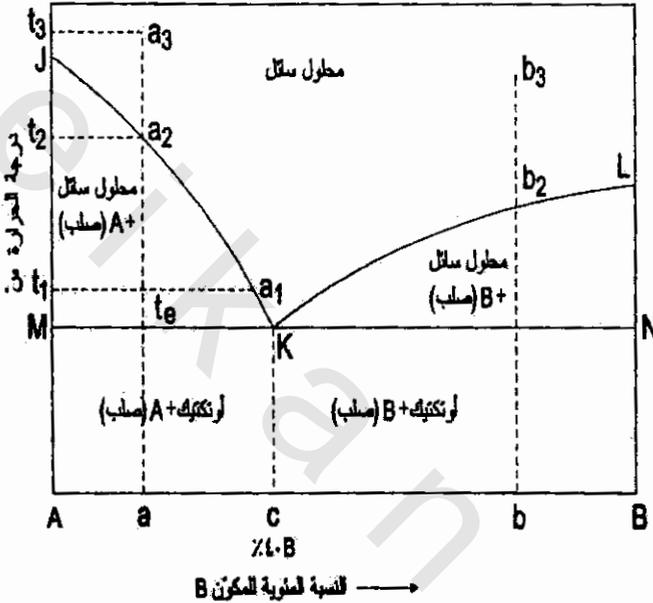
الشكل (3-1): رسم بياني لأطوار خليط ثنائي من العنصرين A و B (يستخدم الرسم لتصوير التركيب سهل الانصهار واعتماده على درجة الحرارة واختلاف نسب المادتين . ونقطة L هي نقطة يوتكتي ؛ وتدل على أقل درجة حرارة ينصهر عندها المخلوط.

- أما المحلول السائل الموافق والمتوازن مع هذين الطورين، فيسمى باليوتكتيك. ويطلق هذا التعبير (اليوتكتيك) أيضا على الناتج الصلب (السيكة) المتكون أثناء تبلور هذا المحلول وبالتالي يتمتع بتركيب يوتكتي.

- هذا ويسمى المحلول السائل بـ "اليوتكتيك السائل"، بينما تدعى السيكة الصلبة بـ "اليوتكتيك الصلب".

- لنري كيف تحدث عملية تصلب المحلول في جملة يتمتع مكوناتها بنوبانية متبادلة ما في الحالة الصلبة. ولناخذ على سبيل المثال جملة مؤلفة من فلزي القصدير والرصاص.

- يمثل الشكل (3-2) مخطط هذه الحالة، حيث ترمز فيه المنطقتان a و B إلى مجال وجود المحلولين الصليين للقصدير في الرصاص (a) والرصاص في القصدير (B).



الشكل (3-2): مخطط الأطوار لخليط من مكونين (نظام تصدي بسيط)

- إن حدوث تغيرات طفيفة في الضغط لن يؤثر عمليا على حالة الجملة، وعلى هذا، فإذا طبقنا قاعدة الأطوار وراعينا التغير الشرطي للجملة أمكن استخدام العلاقة:

$$1 + C_{conv} = K - \Phi \quad (10-3)$$

- إذن فالصهارة السائلة (طور واحد) هي جملة ثنائية المتغير (birvariant) شرطيا. ($C_{conv} = 2$) وبالإمكان تغيير تركيب الصهارة ودرجة حرارتها بشكل مستقل الواحد عن الآخر (في الحدود الموافقة).

- لنفرض أن الصهارة الحاوية على 17% وزنا من الرصاص (10% نريا) توجد في بداية الأمر عند درجة حرارة أعلى من درجة إنصهار القصدير، كأن توجد

مثلا في الحالة الممثلة بالنقطة A، ويتم تبريدها على مخططنا حسب المستقيم العمودي. AB فعند الدرجة 232° م لن يطرأ أي تغيير على حالة الصهارة، ولكن عندما تنخفض درجة الحرارة حتى الدرجة 208° م تبدأ بالانفصال عن الصهارة السائلة بلورات القصدير الحاوية على كمية قليلة (حوالي 2%) من الرصاص المذاب فيها. وتصبح الجملة عندئذ ثنائية الطور وبالتالي وحيدة المتغير (univariant) شرطيا ($C_{conv} = 1$).

- وعند متابعة التبريد يستمر انفصال المحلول الصلب B، وتصبح من جراء ذلك الصهارة السائلة المتبقية أغنى بالرصاص وكلما ازدادت كمية هذا الأخير انخفضت درجة حرارة انفصال المحلول الصلب. وتمثل نقاط المستقيم BC حالة الجملة ثنائية الطور، أما حالة الصهارة السائلة، فتمثلها نقاط المنحنى BE كما هو مبين بالسهم. وستجري العملية إلى أن تنخفض درجة الحرارة حتى الدرجة اليوتكتية، التي يبدأ عندها انفصال بلورات الرصاص الحاوية على 19.5% من القصدير المذاب فيه. وعلى هذا الأساس تصبح الجملة ثلاثية الأطوار وبالتالي عديمة المتغير (invariant) شرطيا ($C_{conv} = 0$). وستبقى درجة الحرارة ثابتة حتى تتصلب الصهارة كلها.

- إذن لا تحدث عملية تصلب الصهارة عند درجة حرارة واحدة وإنما تتم في مجال حراري معين ابتداء من درجة بدء التبلور وحتى الدرجة اليوتكتية. وبالنسبة إلى الصهارات المختلفة التركيب تكون الدرجة اليوتكتية (183.3° م) في هذه الجملة عبارة عن درجة الحرارة التي يحدث عندها التصلب النهائي للصهارة. بينما يمثل في منطقتي المحاليل الأكثر تخفيفا منحنيان يصلان خط تساوي درجة الحرارة هذا بالنقطتين الموافقتين لدرجتَي انصهار المكونين النقيين. هذا ويسمى الخط BE المعبر عن تغير تركيب الطور السائل في عملية التبلور بخط التبلور.

- يقل مجال درجات الحرارة الذي يحدث ضمنه تصلب الصهارة كلما اقترب تركيب الصهارة من التركيب اليوتكتي. أما تصلب الصهارة الذي يوافق تركيبها التركيب اليوتكتي، فيحدث عند درجة حرارة ثابتة وذلك على غرار تصلب المواد المستقلة.

- إذا درسنا بنية الصهارة الصلبة، التي تابعنا تشكلها أنفا وجدنا أنها تحتوي على بلورات من القصدير ضخمة نسبيا (مع كمية قليلة من الرصاص المذاب فيها) تكونت تدريجيا أثناء تغير حالة الصهارة حسب المنحنى BE.

- وهذه البلورات متجمعة في يوتكتيك صلب مؤلف من بلورات صغيرة من القصدير وبلورات صغيرة أيضا من الرصاص (وبعبارة أدق المحاليل الصلبة المناظرة) انفصلت جميعها عند الدرجة اليوتكتية. وتتمتع الصهارة اليوتكتية في هذه الجملة ببنية أكثر تجانسا من بنية أية صهارة ذات تركيب آخر.

- تدل العلاقات المذكورة أعلاه على أنه في الجمل ذات اليوتكتيك وعند تبريد مادة سائلة ما تحوي في حالة مذابة كمية قليلة فقط من الشوائب الغربية تتبلور هذه المادة في حالة نقية في بادئ الأمر بينما تتجمع الشوائب في الدفعات الأخيرة للصهارة. وتلاحظ مثل هذه الظاهرة عند جميع الجمل الأخرى تقريبا (باستثناء حالات تشكل المحاليل الصلبة).

الجمل التي تشكل مكوناتها مركبات كيميائية

- قد تتمتع المركبات، التي تشكلها المكونات بدرجة ثبات مختلفة، إذ يمكن أن تختلف درجات انصهارها أو تفككها من درجات انصهار المكونات. وفي العديد من الجمل لا تشكل المكونات مركبا واحدا فقط وإنما قد تشكل مركبين أو ثلاثة أو أكثر.

- إن دراسة بناء وخواص الأجسام البلورية قد تطورت تطورا شديدا في الفترة الأخيرة، كما أوجدت بنوع خاص أنه إلى جانب المركبات، التي تظهر عناصرها درجات أكسدة عادية هناك عدد كبير من المركبات التي لا تنفق مع المركبات الأولى وتسمى بالمركبات ذات التركيب غير القياسي. فالمركب ذو التركيب FeO غير ثابت في الظروف العادية.

- وقد تختلف أسباب هذه العلاقات. فهي تعود في المثال المذكور إلى أن تركيز المناطق الشاغرة في ذرات الحديد أعلى منه في ذرات الأكسجين وذلك عندما يكون الضغط الجزئي للأكسجين في الهواء عاديا في الظروف الجوية.

- وإلى جانب ذلك، فقد تم اكتشاف عدد من المركبات البلورية التي تتمتع بتركيب متغير، مثل:



وتتراوح نسبة المكونات في هذه المركبات ضمن مجالات مختلفة تتعلق بظروف تحضيرها. وفي أكثر الأحيان يعود السبب في ذلك إلى تشكل المحاليل الصلبة أيضا.

وتتراوح نسبة المكونات في هذه المركبات ضمن مجالات مختلفة تتعلق بظروف تحضيرها. وفي أكثر الأحيان يعود السبب في ذلك إلى تشكل المحاليل الصلبة أيضا .

التحليل الحراري

- هناك عدة طرق مختلفة لتعيين التوازن بين الأطوار البلورية والطور السائل . وستوقف عند إحداها فقط وهي طريقة التحليل الحراري حيث سندرس النوعين اللذين تستخدم بهما.

- إن الطريقة الأكثر بساطة ودقة، والتي يمكن تطبيقها على الجمل المؤلف من مكونات شفافة عند درجات حرارة ليست عالية جدا ولا منخفضة جدا، هي الطريقة، التي تعتمد على المراقبة البصرية للمحلول. فبتغيير درجة حرارة المحلول المعروف التركيز تغيرا بطيئا (في هذا الاتجاه أو ذلك على التناوب) يمكن تحديد درجة الحرارة، التي تظهر عندها البلورات، وكذلك درجة الحرارة، التي تختفي عندها هذه البلورات. فبدون تعقيدات كبيرة يمكن بهذا الطريق الحصول على تطابق بين هاتين الدرجتين يبلغ 0.1°C وأكثر.

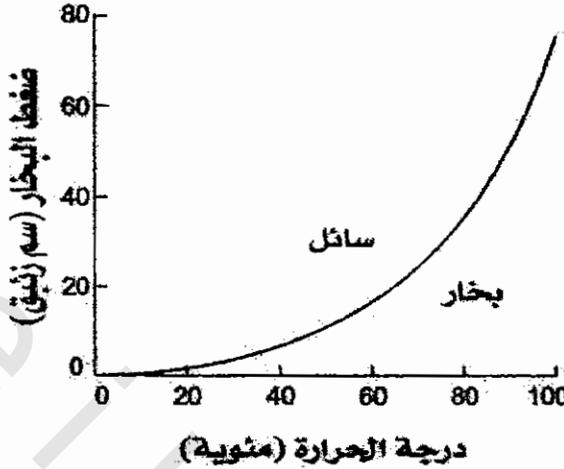
- لا يمكن تحقيق هذه المراقبة البصرية في الجمل الحاوية على مواد غير شفافة أو تنصهر عند درجات حرارة عالية. ففي هذه الحالات يكون من المفيد استخدام نوع آخر لطريقة التحليل الحراري. وهذا النوع يعتمد على مراقبة تغير درجة حرارة الجملة عند تبريدها أو تسخينها بانتظام.

- إن تغير درجة الحرارة يحدث بصورة منتظمة أيضا. وهذا ما تدل عليه التجربة ويمكن البرهان عليه نظريا أثناء التبريد المنتظم لجملة لا تحدث فيها تحولات طورية (تستثنى من ذلك التفاعلات الكيميائية) .

- لنضع جسما ما مسخنا سلفا (سبيكة نحاسية مثلا) في ظروف تبريد طبيعي (منتظم) ثم نقيس درجة حرارته. وبإدراج نتيجة القياس على مخطط يمثل علاقة درجة الحرارة بالزمن نحصل على منحنى سلس. وإذا حدث بالزمن نحصل على منحنى سلس. وإذا حدث تحول طوري في هذا المجال من درجات الحرارة فإن نتيجة المراقبة ستكون مختلفة اختلافا أساسيا.

- فبمراقبة التبريد الطبيعي للماء مثلا، كما هو موضح في الشكل (3-3)، يمكن التأكد من أن الانخفاض المنتظم لدرجة الحرارة يستمر حتى درجة الصفر المئوية

فقط. ولدى بلوغ هذه الدرجة (يمكن تجنب فرط تبريد supercooling الماء بإدخال بذر من الجليد مثلا) يتحول الماء السائل إلى جليد.



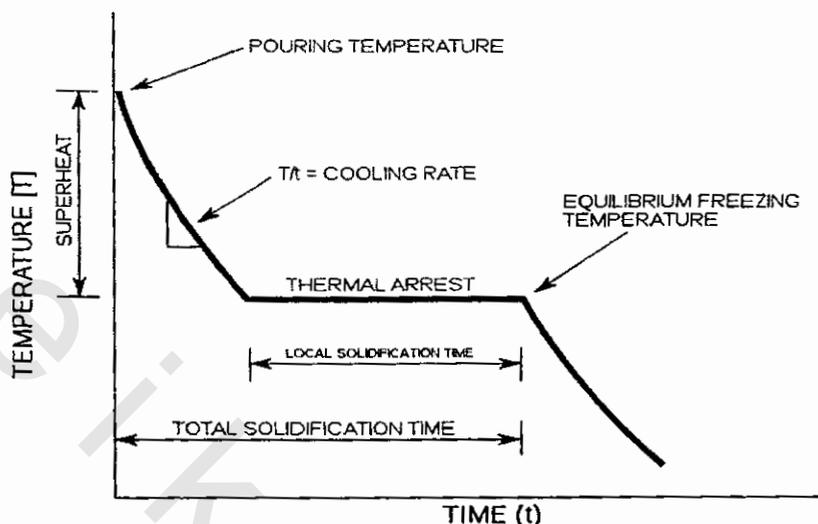
الشكل (3-3): منحنى التبريد الطبيعي للماء

- تعوض الحرارة المنطقة عند تجميد الماء عن الخسارة في الحرارة الناجمة عن التبريد الطبيعي، وتبقى درجة الحرارة ثابتة إلى أن يتحول الماء بأكمله إلى جليد. وبعد ذلك فقط يسبب التبريد اللاحق انخفاض درجة الحرارة علما بأن سرعة انخفاض درجة الحرارة وبالتالي زاوية ميل المنحنى سيختلفان نظرا للتباين بين السعتين الحراريتين للماء السائل والجليد. وتوجد على المنحنيين A و B (الشكل 125) الممثلين لحالة كهذه قطعتان أفقيتان واضحتان جدا. وقد تنشأ مثل هذه المنحنيات أثناء التحولات الطورية الأخرى للمواد النقية حيث تظهر فيها منطقة أفقية أكبر أو أصغر من المنطقة السابقة، وذلك تبعا للأثر الحراري لهذا التحول ولكمية المادة المأخوذة وسرعة تصريف الحرارة.

- يطلق على المنحنيات، التي تمثل علاقة درجة حرارة الجملة بالزمن أثناء تبريد الجملة اسم منحنيات التبريد، وتسمى بمنحنيات التسخين عند إجراء العملية في الاتجاه المعاكس (أي أثناء تسخين الجملة).

- عند دراسة مخط حالة جملة مؤلفة من المكونين A و B يعين منحنيا تبريد المكونين النقيين وتعين أيضا منحنيات تبريد اصهارات المختلفة التركيب. وتظهر على الشكل (3-4) المنحنيات التي يتم الحصول عليها عندئذ. ويحتوي كل منحنى من منحني تبريد المكونين النقيين على قسم أفقي عند درجة الانصهار. أما القسم

المتبقي من كل منحني، فيمثل تغيرا منتظما لدرجة الحرارة بدلالة الزمن. هذا وتتمتع منحنيات تبريد المحاليل بشكل أكثر تعقيدا.



الشكل (3-4): منحنى التبريد

- إن تعيين مخططات الحالة عملية دقيقة جدا وتتطلب جهدا كبيرا. إلا أن القيمة الكبرى للنتائج التي يتم الحصول عليها بواسطة هذه المخططات تعوض كليا هذا الجهد المبذول. ولقد وضع كورنا كوف أسس هندسة المخطط الكيميائي، وبين أن المركبات ذات التركيب الثابت لا تتمتع وحدها بأهمية كبيرة في المحاليل بل أن المركبات ذات التركيب المتغير تلعب دورا هاما في هذا المجال أيضا. ولقد طبق روزيوم (1895 - 1901) علم الأطوار في دراسة مخططات الحالة.

- تسمح مخططات الحالة في الجمل الفلزية وغيرها بالحكم على البنية الداخلية للسبائك وتساعد على اكتشاف وتعيين تراكيب المركبات التي تتشكل من المكونات وعلى تشكيل البلورات المختلطة وغير ذلك من خصائص البناء الداخلي للسبائك. لا تستخدم مخططات حالة الجمل في دراسة البنية الداخلية فحسب بل وتستخدم أيضا من أجل تعيين أفضل الطرق الواجب اتباعها لفصل المكونات الحرة وفي تحضير مواد مختلفة.

أسئلة عامة ومتنوعة

- 1- قارن بين كل من عمليتي الذوبان وعملية البخر؟
- 2- أشرح العمليات التي تحدث أثناء ذوبان مادة صلبة في سائل ، و سائل في سائل؟
- 3- تكلم عن أثر الظروف الخارجية كدرجة الحرارة علي الذوبانية؟
- 4- أدرس ذوبانية جملة محدودة الذوبان كجملة (الماء- الأنيلين) ؟
- 5- عرف قانون التوزيع؟
- 6- تكلم عن التوازنات الأيسوثرمية في جملة سائلة ثلاثية؟
- 7- اشرح ما المقصود بـ "عملية الأستخلاص من المحاليل"؟
- 8- أشرح ما المقصود بـ "التبلور في المحاليل"؟
- 9- تكلم عن طريقة التحليل الحراري لتعيين التوازن بين الأطوار البلورية والطور السائل؟