الباب الخامس

قاعدة الصنف والأنظمة أحادية المكون

obeikandl.com

obeikandl.com

قاعدة الصنف:

قاعدة الصنف هى تعميم يستخدم لشرح الاتزان الحادث بين الأنظمة غير المتجانسة. وقد قام باشتقاق هذه القاعدة العالم ويلارد جيبس فى عام 1876م والتعبير الرياضى لها هو:

$$F = C - P + 2$$

حيث F ترمز لعدد درجات الطلاقة، P = عدد الأصناف المتزنة، C عدد المكونات الموجودة فى النظام. وهذه القاعدة يمكن تطبيقها على الاتزانات التى تحدث بين أصناف تتأثر بعوامل الضغط والحرارة والتركيز ولا تكون تحت تأثير قوى أخرى، مثل: الجاذبية الكهربية أو المغناطيسية.

وإذا طبقت هذه القاعدة بطريقة صحيحة يمكن أن تؤدى إلى نتائج جيدة.

تعريف بالرموز المستخدمة فى قاعدة الصنف:

الصنف (Phase P):

هو أى جزء محدد ومتجانس من النظام والمفصول عن الأجزاء الأخرى لهذا النظام بحدود سطحية فاصلة. فالنظام المحتوى على أصناف الثلج – الماء السائل – بخار الماء فى حالة اتزان معا نجد أن هذا النظام يحتوى على ثلاثة أصناف منفصلة عن بعضها البعض بحدود واضحة. فالثلج هو تركيب بللورى يشتمل على صنف محدد ومفصول بأسطح انفصال واضحة ومحددة عن الصنفين الباقيين وعموما فإن أى صنف صلب متواجد فى أى نظام يمكن اعتباره صنفا منفردا (فيما عدا المحاليل الصلبة المتجانسة) والتى تشتمل على صنف واحد بغض النظر عن عدد المركبات الكيميائية التى تتألف منها. على سبيل المثال ملح

بوهر (كبريتات الحديدوز والامونيوم المائية) $FeSO_4(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ يتألف من بللورات صلبة عبارة عن صنف واحد بغض النظر عن احتوائها على ثلاث مركبات كيميائية مختلفة (كبريتات الحديدوز – كبريتات الامونيوم – الماء). وينطبق هذا الكلام على محاليل مثل (الماء والبنزين) السوائل. فإذا وجد سائلان تامى الامتزاج (الماء – الكحول الاثيلى) يكونان طبقة واحدة فأنها تشتمل على صنف واحد. ولكن إذا كان السائلان عديمى الامتزاج مثل (الماء والبنزين) فانهما يكونان طبقتين منفصلتين، ويشتمل

هذا النظام على صنفان منفصلان عن بعضهما بسطوح محددة وفاصلة. وبالمثل إذا خلطت ثلاث سوائل عديمة الامتزاج مع بعضهما فإنها تعطى ثلاثة أصناف. والأنظمة الغازية عموما تشتمل على صنف واحد بغض النظر عن عدد الغازات التى يحتويها النظام لأن الغازات تكون دائما ممتزجة مع بعضها وليست بينها سطوح فاصلة ومحددة.

المكـــــون: (C) Component

عدد المكونات للنظام المتزن هو أقل عدد من المركبات المتغيرة والتى ترتبط ببعضها، وعن طريقها يمكن التعبير عن تركيب الصنف أما بطريقة مباشرة أو عن طريق تكوين معادلة كيميائية. فنظام الماء يشتمل على ثلاثة أصناف (الثلج – الماء السائل – بخار الماء) وتركيب كل صنف من هذه الأصناف الثلاثة يعبر عنه بمكون الماء H_2O وعليه يكون نظام الماء أحادى المكون. ويعتبر نظام الكبريت أحادى المكون على الرغم من تواجده فى أشكال مختلفة (الكبريت المعينى – الكبريت المنشورى – سائل الكبريت – بخار الكبريت) وكل منها يعبر عنه بمكون واحد فقط وهو الكبريت. ونظام حمض الخليك الذى يشتمل على جزئيات ثنائية فى الحالة الصلبة عنها فى الحالة السائلة أو الغازية ويعبر عن تركيب كل صنف من أصناف الحمض الثلاثة بحمض الخليك. أى أنه نظام وحيد المكون.

فإذا أخذنا فى الاعتبار نظاما ممثلا بالاتزان التالى:

$$CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$$

ففى هذا النظام يوجد ثلاثة أصناف وهى: كربونات الكالسيوم الصلب وأكسيد الكالسيوم الصلب وثانى أكسيد الكربون الغازى. ويعتبر هذا النظام ثنائى المكون (أكسيد الكالسيوم وثانى أكسيد الكربون) حيث يمكن التعبير عن تراكيب الأصناف المختلفة لهذا النظام بالتالى:

$CaCO_3$	:	CaO	+	CO_2
CaO	:	$CaCO_3$	+	CO_2
CO_2	:	CaO	+	$CaCO_3$

فتركيب الأصناف الثلاثة يمكن التعبير عنها بدرجة متساوية وذلك باعتبار كربونات الكالسيوم وأكسيد الكالسيوم أو كربونات الكالسيوم وثانى أكسيد الكربون وبذا يكون أقل عدد من المركبات يعطى تعبيرا عن تركيب كل صنف هو 2، وبذا فإن النظام يكون ثنائى

المكون. وبنفس الطريقة يمكن اعتبار انحلال الكربونات أو الأكاسيد أو أى مركب مشـــابه نظاما ذو مكونين ونفس الوضع بالنسبة للاملاح المائية المتزنة مثل $CuSO_4 . 5H_2O$

$$CuSO_4.5H_2O(s) = CuSO_4.3H_2O(s) + 2H_2O(g)$$

حيث أن أبسط المكونات هى $H_2O, CuSO_4$

ويكون الاتزان

C = no of components - no of reactions that relate these components

$$Fe(s) + H_2O(g) = FeO(s) + H_2(g)$$

ويمكن القول بأن عدد المكونات للنظام السابق هو 3

$$C = 4 - 1 = 3$$

درجات الطلاقة (الحرية): Degrees of Freedom (F)

وتعرف بالمتغيرات التى يقع النظام تحت تأثيرها، وهى عدد العوامـــل المتغـــيرة، مثل: الحرارة والضغط والتركيز التى لابد من تحديدها لكى نتمكن من وصـــف أى نظـــام وصفا كاملا.

فلنأخذ على سبيل المثال نظام الماء ولنأخذ صنفا واحدا وليكن الصنف الغازى فـــى هذا النظام. لكى يحدد حالة النظام بدرجة كافية لابد من معرفة الضغط ودرجة الحـــرارة، وبذا يكون النظام له درجتا طلاقة (F = 2) ويسمى ثنائى المتغير. وعند وجود صنفان فى حالة اتزان مع بعضهما البعض فإنه يلزم لكى لتحديد حالة النظـــام معرفـــة إمـــا درجـــة الحرارة أو الضغط، وبذا فإنه يكون للنظام حينئذ درجة طلاقة واحدة (F = 1) ويقال أنـــه أحادى المتغير. أما إذا كان النظام يحوى ثلاثة أصناف متزنة ويبدو ذلك فى نظـــام المـــاء عندما يوجد الماء الثلج والسائل وبخار الماء فى حالة اتزان وتسمى النقطة الممثلة للثلاثـــة أصناف النقطة الثلاثية فلا يكون للنظام درجة طلاقة آنذاك (F = 0) والسبب فى ذلك هـــو أن هذا النوع من الاتزان لابد أن يكون عند ضغط ودرجة حرارة محدديـــن ومعروفيـــن، ويكون هذا النوع من الأنظمة عديم المتغير.

تطبيقات على قاعدة الصنف:

النظام أحادى المكون: One Component System

فى النظام أحادى المكون تكون C = 1 وعليه فتبعا لقاعدة الصنف

$$F = 1 - P + 2 \qquad (1)$$
$$= 3 - P$$

وحيث أن أقل عدد من الأصناف لأى نظام هو واحد فإنه تبعا للمعادلة (1) تكون أقصى قيمة لدرجات الطلاقة لنظام أحادى المكون هو 2 كما هو واضح من العلاقة

$$F = 3 - 1 = 2$$

وبذلك فإنه لكى يتحدد نظام أحادى المكون يجب معرفة متغيرين وهما درجة الحرارة والضغط. وفى الأنظمة أحادية المكون لا يمكن أخذ عامل التركيب فى الاعتبار وذلك لأن تركيب النظام يكون ثابت باستمرار.

وإذا وجد صنفان فى حالة اتزان فمن المعادلة (1) فإن F = 1 أى أنه نظام أحادى المتغير وأحد المتغيرين (الضغط أو الحرارة) يكفى لتحديد وضع النظام. أما إذا كان هناك ثلاثة أصناف متزنة فإنه تبعا للمعادلة (1) F = 0، ويقال أن النظام عديم المتغير. وعليه فإن أقصى عدد للأصناف المتواجدة مع بعضها فى نظام أحادى المكون هو 3. وهذه الحقائق توصلنا إليها بتطبيق قاعدة الصنف والتى يمكن تمثيلها بأخذ الحرارة والضغط فى الاعتبار فى الرسم البيانى.

نظام الماء: Water system

يمكن للماء أن يتواجد فى ثلاث حالات، هى: الثلج (صلب) – الماء السائل (سائل) – بخار الماء (غاز). وهذه الحالات الثلاثة تكون الاتزانات التالية:

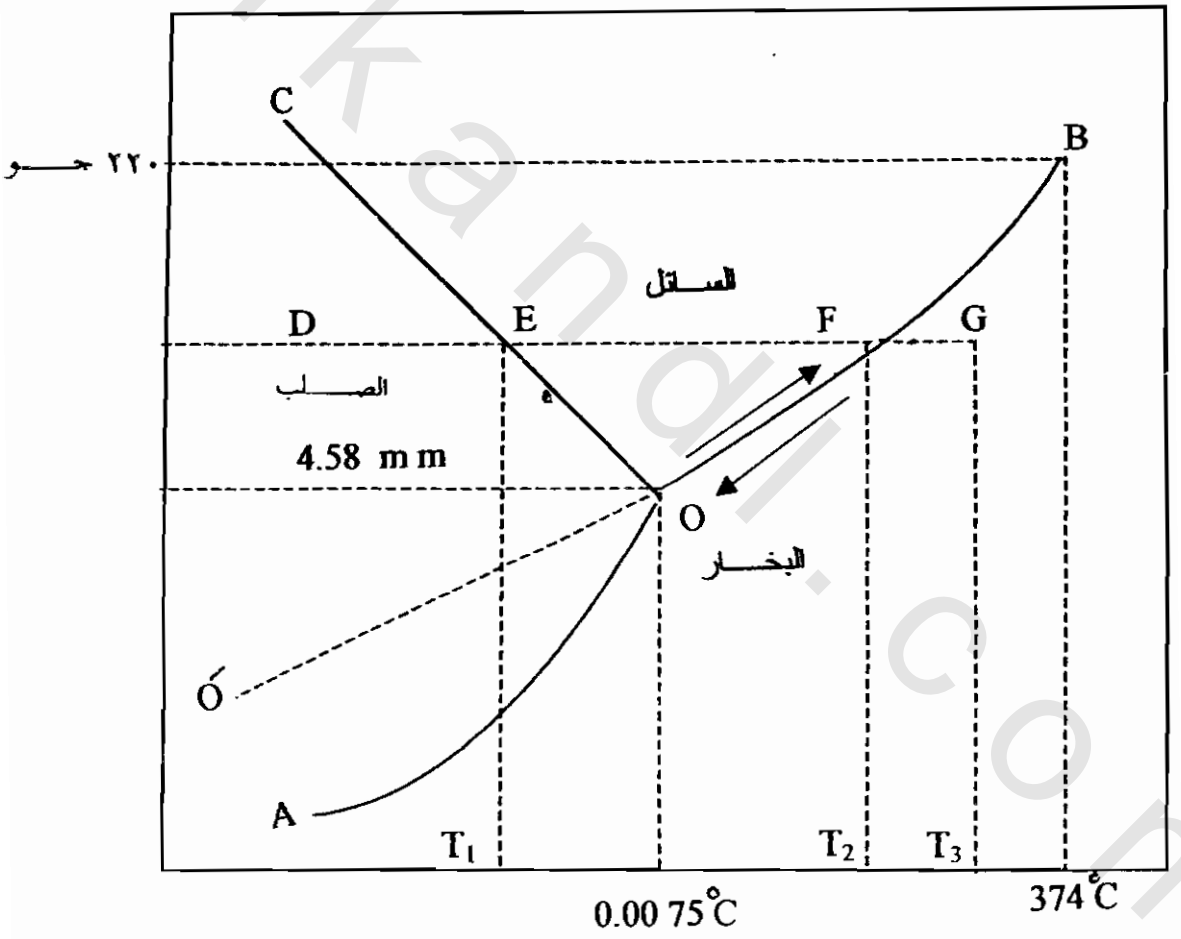
اتزان بين ثلاثة أصناف	اتزان بين صنفين
	صلب – سائل
صلب – سائل – بخار	صلب – بخار ماء
	سائل – بخار ماء

وبتطبيق قاعدة الصنف على هذه الاتزانات، فإنه توجد ثلاثة مساحات تمثل كل منها صنف واحد ولكل منها درجتى طلاقة – ثلاث خطوط كل خط يمثل حالة بين صنفين وهى أحادية المتغير (لها درجة طلاقة واحدة) – نقطة ثلاثية ممثلة لثلاث أصناف وهى

عديمة المتغير (درجة الطلاقة = صفر) ويكون الرسم للاتزانات الحادثة فى نظـام المـاء كما هو موضح فى الشكل (1).

وصف الرسم:

يحتوى الرسم على ثلاث منحنيات OC, OB, OA يمثل كل منحنى حالة اتـزان بين صنفين وبطول المنحنى فإن النظام يكون ثنائى المتغير (F = 2) . وهذه المنحنيـات تقسم الشكل البيانى إلى ثلاث مساحات أو ثلاث مناطق وهى: AOCBOC -AOB والتى تمثل تواجد الأصناف التالية: البخار، السائل والصلب على الترتيب. وخـلال المسـاحات الممثلة لصنف واحد فإن النظام يكون ثنائى المتغير. نقطة 0 هى النقطة الثلاثية التى يلتقى عندها المنحنيات الثلاثة ويتواجد عندها الثلاث أصناف فى حالة اتزان، والنظام عند هـذه النقطة يكون عديم المتغير (F = 0).



شكل (1): رسم بيانى يوضح الاتزانات فى نظام الماء

دراسة مخطط الاتزان يشتمل على شرح المنحنيات والمساحات التى بينها والنقـــط ويتم هذا على النحو التالى:

(1) المنحنى OA:

هذا المنحنى يفصل بين منطقتى الصلب والبخار ويسمى منحنى الضغط البخـــارى أو منحنى التسامى للثلج لأنه يعطى قيم الضغط البخارى للثلج الموجود فى حالة اتزان مـــع بخار الماء عند مختلف درجات الحرارة. والمنحنى يبدأ من النقطة (0) وهى نقطة التجمـد للماء ويمتد إلى أن يصل إلى درجة الصفر المطلق (273°C-) وكما هـــو واضـــح مـــن الشكل توجد درجة حرارة واحدة مقابل الضغط والعكس صحيح وعندها يكـــون الصنفـــان فى حالة اتزان. وبذا تكون درجات الطلاقة = 1، أى أن النظام أحادى المتغير وذلك عنـــد تطبيق قاعدة الصنف:

$$F = C - P + 2$$
$$F = 1 - 2 + 2 = 1$$

(2) المنحنى OB :

هذا المنحنى يفصل بين منطقتى السائل والبخار ويسمى منحنى الضغط البخـــارى أو منحنى التبخير لسائل الماء المتزن مع بخاره عند مختلف درجـــات الحـــرارة. وهـــذا المنحنى يبدأ أيضا من (0) ويمتد حتى درجة الحرارة الحرجـــة (الدرجـــة التـــى فوقـــها لا يمكن أن يتواجد السائل) وهذه الدرجة الحرجة هى 374°C والضغط المقابل لها هـــو 220 atm.

ويتضح كذلك أنه يوجد لكل درجة حرارة ضغط واحد فقـــط والعكـــس صحيـــح، وعلى ذلك فإن درجات الطلاقة = 1.

(3) المنحنى OC:

هذا المنحنى يفصل بين منطقة الصلب ومنطقة السائل ويسمى منحنى نقطة التجمـد أو منحنى انصهار الثلج لأنه يوضح كيفية تغير درجة تجمد الماء أو درجة انصهار الثلـــج مع الضغط بطريقة تبين أن الصنفان (الصلب والسائل) فى حالة اتزان. وهذا المنحنى يبـــدأ من النقطة (0) ويمتد حتى القيم العالية للضغط. وفى هذه الحالة، فإن عدد درجات الطلاقة =1. أى لا يوجد إلا درجة حرارة واحدة مقابل لقيمة واحدة للضغط والعكـــس صحيـــح. وعلى طول الخط OC يوجد كل من الصلب والسائل فى حالة اتزان مع بعضهما البعـض.

ويتضح من الشكل البيانى أن المنحنى O C يميل ناحية اليسار أى ناحية محور الضغط وهذا يدل على أن نقطة انصهار الثلج تقل بزيادة الضغط أو أن الثلج ينصهر بنقصان فى الحجم وهذا يتمشى مع قاعدة لوتشاتيليه.

(4) المنحنى غير المستقر 0^{-}:

إذا تم تبريد الماء بعناية دقيقة وبدرجة كبيرة (فوق تبريد) عند درجة حرارة أقل من النقطة (0) فإن المنحنى 0^{-} سوف يظهر وهو امتداد طبيعى للمنحنى BO (فوق التبريد معناه تبريد السائل لدرجة أقل من نقطة تجمده بدون انفصال الصنف الصلب). الأصناف على جانبى الخط 0^{-} هى الماء السائل فوق مبرد والبخار، وهما موجودان توجدان فى حالة اتزان غير مستقر. لذلك فإن المنحنى موضح بنقط. والسائل فوق المبرد هو سائل غير مستقر عند هذه الدرجة من الحرارة بالنسبة للثلج. وعليه فإنه إذا تم إحداث أى خلل فى الاتزان القائم وذلك عن طريق إضافة قطعة صغيرة من الثلج فإن الماء السائل فوق مبرد هذا يتحول وفى الحال إلى ثلج (حالة الاستقرار) ومن الملاحظ أن المنحنى 0^{-} يقع أعلى المنحنى OA والذى يعنى أن الضغط البخارى لسائل الماء فوق مبرد أعلى من الضغط البخارى للثلج وبتطبيق قاعدة الصنف تكون عدد درجات الحرية خلال هذا المنحنى غير مستقر = 1.

(5) المناطق:

الشكل البيانى السابق ينقسم إلى ثلاث مناطق محدودة وهى على التوالى BOC, AOB, AOC وتوضح مناطق الثلج والبخار والسائل، وفى كل منطقة من هذه المناطق فإن النظام يكون ثنائى التغيير، وهذا يعنى أنه لتحديد أى نقطة داخل هذه المساحات فإنه لابد من معرفة كل من درجة الحرارة والضغط. وهذا يتضح من تطبيق قاعدة الصنف

$$F = C - P + 2$$
$$= 1 - 1 + 2 = 2$$

(6) النقطة (O):

يتضح من الشكل البيانى أن الثلاث منحنيات OC, OB, OA كلها تتلاقى فى نقطة واحدة وهى نقطة (0) وتسمى بالنقطة الثلاثية وهى النقطة التى يتواجد عندها كل من الثلج والماء السائل والبخار فى حالة اتزان ويكون ذلك عند درجة حرارة

0.0075°C، وضغط قدره 4.58 mm Hg. ويتضح أن الثلاث أصناف يكونون فى حالة اتزان عند ظروف ثابتة من درجة الحرارة والضغط.

وإذا حدث تغير طفيف فى أحد هذين العاملين فإن الاتزان بين الأصناف الثلاث يختل وعليه فإن النظام الممثل بهذه النقطة (0) عديم المتغير وتكون درجة الطلاقة = zero وذلك تمشيا مع قاعدة الصنف: ففى هذه الحالة فإن P = 3.

حيث P = 3 وبذا فإن $\therefore F = 1 - 3 + 2 = 0$

جدول رقم (1)

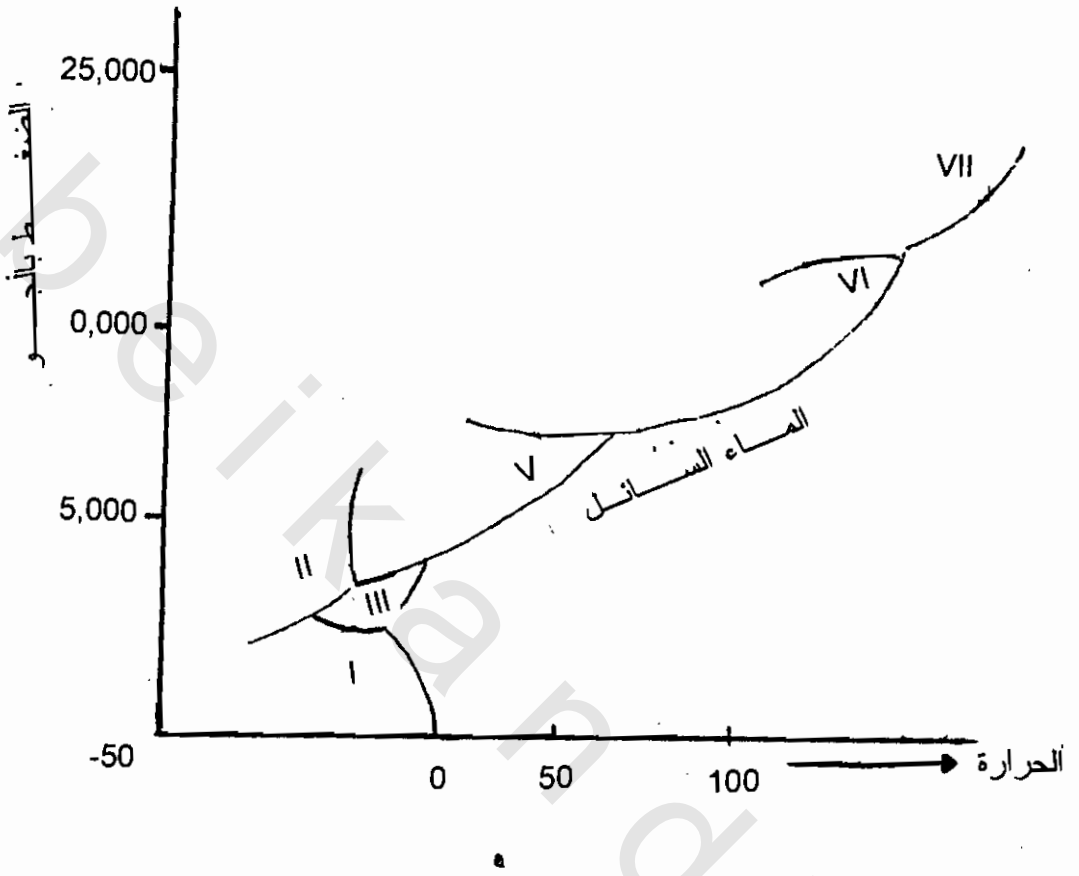
الخصائص الظاهرة لنظام الماء المتزن

المنحنى/ المنطقة/ النقطة		الاسم	الأصناف المتزنة	عدد درجات الطلاقة
المنحنى	OA	منحنى الضغط البخارى أو منحنى التسامى للثلج.	صلب – بخار	1
المنحنى	OB	منحنى التبخير لسائل الماء	سائل – بخار	1
المنحنى	OC	منحنى الاسالة	صلب – سائل	1
المنحنى	OO	منحنى التبخير لسائل الماء الغير مستقر	سائل – بخار	1
المنطقة	AOO	----	الصلب	2
المنطقة	AOB	----	البخار	2
المنطقة	BOC	----	السائل	2
النقطة	(O)	النقطة الثلاثية	صلب – سائل – بخار	0

تأثير عوامل الضغط والحرارة على النظام المتزن:

إذا أردنا فهم سلوك النظام المتزن عند حدوث تغير فى أحد العوامل التى يخضع لها النظام، فمثلا إذا فرضنا أننا نريد معرفة سلوك النظام عند تسخين صنف الثلج عند ضغط ثابت قدره 1 جو وعند درجة حرارة تقل عن T_1 وممثلة بالنقطة D فى الشكل رقم (1) وحتى درجة الحرارة T_3 الممثلة بالنقطة G. فعند رفع درجة الحرارة ببطء تحت ضغط ثابت فإن النظام سيمر عبر الخط DE . وعند الوصول إلى نقطة E يبدأ الثلج فى الانصهار وستبقى درجة الحرارة ثابتة إلى تمام انصهار الثلج كاملا. وخلال عملية الانصهار فإن النظام سيكون ثنائى التغير لأنه يحتوى على صنفين (صلب وسائل) فى حالة اتزان. عند تمام الانصهار. أى أن رفع درجة الحرارة سيمكن النظام من المرور عبر الخط EF فى منطقة السائل بين النقطة F, E والتغير الحادث هو مجرد رفع درجة حرارة السائل. وعند الوصول إلى نقطة F سيبدأ السائل فى الغليان وستبقى درجة الحرارة ثابتة إلى تمام عملية التبخير وعندما يتحول السائل إلى بخار فإن النظام سيمر عبر الخط FG مع الزيادة فى درجة الحرارة فى منطقة البخار. وزيادة درجة الحرارة سيؤدى إلى زيادة حرارة البخار إلى أن نصل إلى نقطة G . وبنفس الطريقة يمكن تتبع التغيرات فى الاتزان المصاحبة للتغير فى عامل الضغط عند ثبوت درجة الحرارة أو بتغير كل من الضغط ودرجة الحرارة. واذا درس نظام الماء عند ضغوط عالية فإنه يمكن الحصول على عديد من الأشكال للثلج الناتج بجانب الثلج العادى. والأشكال المتكونة تختلف عن الشكل العادى فى الكثافة والتركيب البللورى والخواص الفيزيائية الأخرى.

ومنحنيات الاتزان للنظام عند ظروف من الضغط العالى يتضح من الشكل رقم (2).



شكل (2): نظام الماء عند ضغوط عاليه

فنجد أن الثلج (I) هو الثلج العادى والثلج VII, VI, V, III, II تمثل الأشكال المختلفة والتى تعتبر ثابتة عند ضغوط عالية جدا. أما الشكل IV فهو الشكل غير مستقر. توجد فى هذا الشكل ست نقط ثلاثية.

ويتضح أنه عند ضغوط عالية ترتفع درجة انصهار الثلج فيمكن للثلج أن ينصهر عند 100°C وذلك عند ضغط 25000 atm ويمكن أن تصل درجة انصهار الثلج إلى 190°C إذا ارتفع الضغط الجوى إلى 40000 atm.

نظام الكبريت: Sulphur System

الكبريت يوجد فى شكلين بللورين تآصليين همـا الشـكل المعينـى S_R والشـكل المنشورى S_M ، وعند درجات الحرارة المعتادة والضغط العادى يكون الكبريت المعينـى هو النوع المستقر. وعند تسخينه ببطء يتحول الكبريت المعينى إلى الكبريت المنشـورى وذلك عند درجة حرارة 95.6°C. أى أنه عند درجات حرارة أعلى من 95.6°C يكـون الكبريت المنشورى هو النوع المستقر إلى أن نصل إلى درجـة 119°C وهـى درجـة انصهار الكبريت المنشورى. وإذا برد الكبريت المنشـورى فإنـه يتحـول عنـد درجـة 95.6°C إلى النوع المعينى، وعليه فإنه عند درجة 95.6°C يتواجد صنفـى الكـبريت المعينى والمنشورى فى حالة اتزان مع بعضهما البعض وتعتبر درجة الحـوارة ٩٥,٦ °م هى درجة تحول الكبريت:

$$\underset{\text{المعينى}}{\text{Rhombic sulphur}} \xrightarrow{95.6°C} \underset{\text{المنشورى}}{\text{Monoclinic sulphur}}$$

بالإضافة إلى هاتين الصورتين التآصليتين لنظام الكبريت يوجد أيضـا الكـبريت السـائل وبخار الكبريت ويكون عدد الأصناف الكلية لنظام الكبريت هو أربعة أصناف.

وتوجد الاتزانات التالية فى نظام الكبريت:

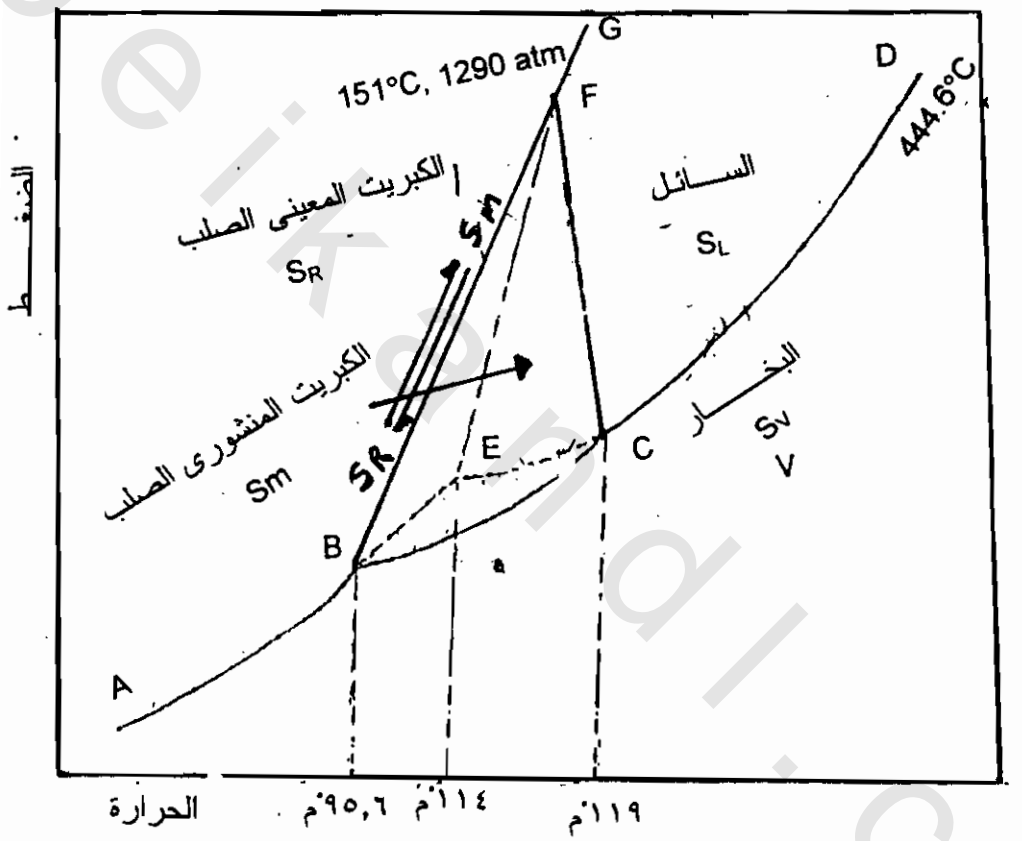
اتزان بين صنفين		اتزان بين ثلاثة أصناف	
$S_R - S_V$	-1	$S_R - S_L - S_V$	-1
$S_R - S_L$	-2	$S_R - S_M - S_V$	-2
$S_R - S_M$	-3	$S_R - S_M - S_L$	-3
$S_M - S_V$	-4	$S_M - S_L - S_V$	-4
$S_M - S_L$	-5		
$S_L - S_V$	-6		

اتزان بين أربعة أصناف

$S_R - S_M - S_L - S_V$

وعند تطبيق قاعدة الصنف على الاتزان بين أربعة أصناف نجد أن F = -1 وهذا لا يمكن حدوثه وعليه فإنه فى الأنظمة أحادية المكون لا يمكن أن يوجد اتزان بين أربعة أصنـاف. ولكن يمكن أن يوجد اتزان بين ثلاثة أصناف فأقل وعليه فإن ظروف الاتزان هنا تمـاثل ما وجد فى حالة نظام الماء.

والشكل البيانى للعلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة لنظام الكبريت موضـح فـى الشكل رقم (3).



شكل (3): الشكل البيانى لاتزان نظام الكبريت

ويشتمل الشكل البيانى على (6) منحنيات وهم على الترتيب:
(FG, CF, BF, CD, BC, AB)

كما يحتوى الرسم أيضا على أربعة مناطق، هى:
(BCF, ABFG, DCFG, ABCD) ويحتوى أيضا على ثلاث نقط هى: B، C، F.

(1) المنحنى AB :

هو منحنى التسامى للكبريت المعينى S_R ويعطى الضغط البخارى للكبريت المعينى عند مختلف درجات الحرارة وعلى طول الخط AB يوجد صنفان فى وضع اتزان هما الكبريت المعينى والبخار والنظام على طول الخط AB تكون له درجة طلاقة واحدة.

(2) المنحنى BC :

هو منحنى التسامى للكبريت المنشورى S_M ويعطى الضغط البخارى لهذا النوع من الكبريت عند مختلف درجات الحرارة والصنفان المتواجدان فى حالة اتزان على طول هذا الخط BC هما S_M , S_V.

(٣) المنحنى CD :

هو منحنى الضغط البخارى للكبريت السائل ويعطى الضغط البخارى عند مختلف درجات الحرارة. وهذا المنحنى ثابت إلى نقطة غليان الكبريت وهى 444.6°C. الصنفان المتواجدان فى حالة اتزان على طول هذا الخط هما سائل وبخار الكبريت والنظام حينئذ له درجة طلاقة واحدة.

(4) المنحنى BF :

ويوضح تأثير الضغط على نقطة التحول ويسمى أحيانا منحنى التحول، والصنفان المتوازنان على طول هذا الخط هما صنفى الكبريت التآصليان الكبريت المعينى والمنشورى والنظام له درجة طلاقة واحدة.

(5) المنحنى CF :

وهو يمثل تغير درجة انصهار الكبريت المنشورى مع الضغط ويسمى منحنى الانصهار للكبريت المنشورى والاتزان الحادث على طول الخط بين الكبريت المنشورى وسائل الكبريت ويمثل بالعلاقة S_M , S_L . يتضح من الرسم البيانى أن المنحنيان CF, BF يميلان ناحية اليمين دليلا على زيادة كل من نقطة التحول للكبريت المعينى ونقطة انصهار الكبريت المنشورى بزيادة الضغط. وعلى ضوء قاعدة لوتشاتيليه فإن

تحول الكبريت المعينى إلى المنشورى يكون مصحوبا بزيادة كبيرة فى الحجم بينما يصاحب تحول الكبريت المنشورى إلى سائل الكبريت زيادة طفيفة فى الحجم تقل عن الزيادة المفاجئة لعملية التحول الأولى وبذا فإن ميل المنحنى BF أكبر من ميل المنحنى CF ويلتقى المنحنيان عند النقطة F. وتعتبر نقطة ثلاثية.

(6) المنحنى FG:

هذا المنحنى يسمى منحنى نقطة الانصهار أو منحنى الإسالة للكبريت المعينى ويوضح التغير فى نقطة انصهار الكبريت المعينى مع الضغط. والصنفان المتزنان على جانبى الخط FG هما الكبريت المعينى وسائل الكبريت والنظام هنا ذو درجة طلاقة واحدة.

المناطق:

وهى مناطق تواجد بخار الكبريت والكبريت المعينى وسائل الكبريت والكبريت المنشورى على التتابع وواضح أنهم يفصلون عن بعضهم البعض بحدود واضحة. كل صنف منهم يوجد مستقر فى هذه المساحة وفى كل مساحة منها يكون للنظام درجتا طلاقة، ويتضح ذلك على ضوء قاعدة الصنف $F = 1 - 1 + 2 = 2$ وعليه فإنه لتحديد أى نقطة داخل إحدى هذه المناطق يستلزم الأمر معرفة متغيرين (هما الضغط والحرارة).

النقاط الثلاثية:

توجد ثلاث نقاط فى هذا الشكل تسمى بالنقاط الثلاثية:

(1) النقطة B:

هذه النقطة تمثل حرارة التحول 95.6°C وهى الدرجة التى عندها يتم تحول الكبريت المعينى إلى الكبريت المنشورى. وعند هذه النقطة توجد ثلاثة أصناف متزنة مع بعضها البعض، وهى الكبريت المعينى والكبريت المنشورى، وبخار الكبريت.

(2) النقطة C :

هذه تمثل انصهار الكبريت المنشورى وهى 119°C. وبتقاطع المنحنيان CD, BC عند هذه النقطة والأصناف الثلاثة المتزنة عند هذه النقطة هى الكبريت المنشورى وسائل الكبريت وبخار الكبريت.

(3) النقطة F :

هذه النقطة تمثل درجة حرارة 151°C وضغط 1290 atm، ويمكن الحصول عليها من تقاطع المنحنين CE, BF وتمثل الاتزان التالى:

$$S_R \ , \quad S_M \ , \quad S_L$$

وحيث أن النقاط الثلاثة تمثل حالة تواجد ثلاث أصناف فى حالة اتزان مع بعضها لذا فإن:

$$F = 1 - 3 + 2 = 0$$

وعليه فإنه عند أى نقطة من النقاط الثلاث يكون النظام عديم المتغير أى أن $F = 0$

الاتزانات غير المستقرة:

بجانب الاتزانات المستقرة السابق دراستها توجد عدد من الاتزانات الغير مستقرة والممثلة على الرسم بخطوط متقطعة فمثلا إذا سخن الكبريت المعينى بسرعة (فوق مسخن) فإنه يعبر نقطة التحول B على طول الخط BE بدون تغير وعند النقطة E ينصهر إلى سائل الكبريت (درجة الانصهار عندها = 114°C) وعلى ذلك فإن المنحنى BE وهو امتداد طبيعى للمنحنى AB يمثل حالة اتزان غير مستقرة ذو درجة طلاقة واحدة.

وكذلك الخط CE والذى نحصل عليه بتبريد سائل الكبريت إلى درجة عالية (سائل فوق مبرد) ويعتبر امتداد للمنحنى DC يمثل أيضا حالة اتزان غير مستقرة ذى درجة طلاقة واحدة بين كل من سائل الكبريت وبخار الكبريت. وحيث أن المنحنيات غير المستقرة BE, CE تتقاطعان فى النقطة E فإن النقطة E تمثل نقطة ثلاثية غير مستقرة وليس لها درجة طلاقة وهى تمثل حالة اتزان بين ثلاثة أصناف هى كالتالى:

$$S_R \rightleftharpoons S_L \rightleftharpoons S_V$$

والمنحنى EF يمثل منحنى نقطة انصهار الكبريت المعينى غير المستقر وتوضح تغير نقطة انصهار الكبريت المعينى غير المستقر مع الضغط، وهذا المنحنى هو امتداد للخط المستقر GFإلى حدود غير مستقرة. والصنفان المتواجدان فى حالة اتزان غير مستقرة مع بعضها على طول الخط هما الكبريت المعينى وسائل الكبريت.

أمثلة لأنظمة أخرى أحادية المكون:

من الأنظمة الأحادية المكون المعروفة بجانب هذين النظامين اللذين تمت دراستهما تفصيليا توجد أمثلة هامة أخرى وهى نظام الفسوسفور، نظام الكبرون، ثانى

أكسيد الكربون، البنزوفينون، نظام الهيليوم. وهذه الأنظمة يمكن دراستها بنفس الطريقة التى اتبعناها فى دراسة نظامى الماء والكبريت، ولكن يختلف نظام الهيليوم فى أنه يتميز بوجود طورين مختلفين للهيليوم السائل وهما سائل الهيليوم (1) وسائل الهيليوم (2)، ولا توجد نقطة ثلاثية تمثل اتزان بين الأصناف الثلاث (صلب - سائل - بخار).

obeikandl.com

جدول رقم (2): الخواص المميزة لنظام الكبريت

رقم مسلك	ال منحنى/المنطقة/النقطة	الاســـــــــــــم	الأصناف المتزنة	درجة العلاقة
	أ) الاتزانات المستقرة:			
1	المنحنى AB	منحنى التسامى للكبريت المعينى	S_R S_V	1
2	المنحنى BC	منحنى التسامى للكبريت المنشورى	S_M S_V	1
3	المنحنى CD	منحنى التبخير لسائل الكبريت	S_L S_V	1
4	المنحنى BE	منحنى التحول	S_R S_M	1
5	المنحنى CF	منحنى انصهار الكبريت المنشورى	S_M S_L	1
6	المنحنى FG	منحنى انصهار الكبريت المعينى	S_R S_L	1
7	المنطقة ABCD	-----	S_V	1
8	المنطقة ABFG	-----	S_R	1
9	المنطقة DCFG	-----	S_L	1
10	المنطقة BCF	-----	S_M	1
11	النقطة B	نقطة ثلاثية	S_R S_M S_V	0
12	النقطة C	نقطة ثلاثية	S_M S_L S_V	0
13	النقطة F	نقطة ثلاثية	S_R S_M S_L	0
	ب) الاتزانات الغير مستقرة			
1	المنحنى BE	منحنى التسامى الغير مستقر للكبريت المعينى	S_R S_V	1
2	المنحنى CE	منحنى التبخير الغير مستقر لسائل الكبريت	S_M S_V	1
3	المنحنى EF	منحنى الانصهار غير المستقر الكبريت المعينى	S_L S_V	1
4	المنحنى E	نقطة ثلاثية غير مستقرة	S_R S_M	1

oberkandl.com