الباب السادس

قاعدة الصنف والأنظمة ثنائية المكون

obeikandl.com

obeikandl.com

مقـــدمـــة:

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

نجد أن F = 2 + P + 2

= 4 - P

وحيث أن الحد الأدنى لعدد الأصناف لأى نظام متزن هو الواحد فمن هذه القـاعدة نجد أن أقصى عدد لدرجات الحرية (الطلاقة) للأنظمة ثنائية المكون هو F = 4 - 1 = 3. لذا فإنه لتحديد نظام ثنائى المكون بطريقة سليمة يلزم الأمر معرفة ثـــلاث متغـيرات وهى: الضغط والحرارة والتركيز. ولتمثيل هذه العلاقة بطريقة بيانية يتطلب الأمر رســـم بيانى ثلاثى الأبعاد حيث توجد ثلاث محاور (ممثلة للضغط والحرارة والتركـــيز) بينـــهم زوايا قوائم. وهذا يجعل من الضرورى اللجوء إلى نموذج فراغى لا يمكن إيضاحه علـــى الورقة العادية. وللتغلب على هذه الصعوبة فإنه يمكن تثبيت أحد هذه المتغـــيرات الثلاثـــة ويمكن حينئذ رسم علاقة بين متغيرين فقط، وهذا يكفى لاعطاء فكرة عن ظروف الاتـزان 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.

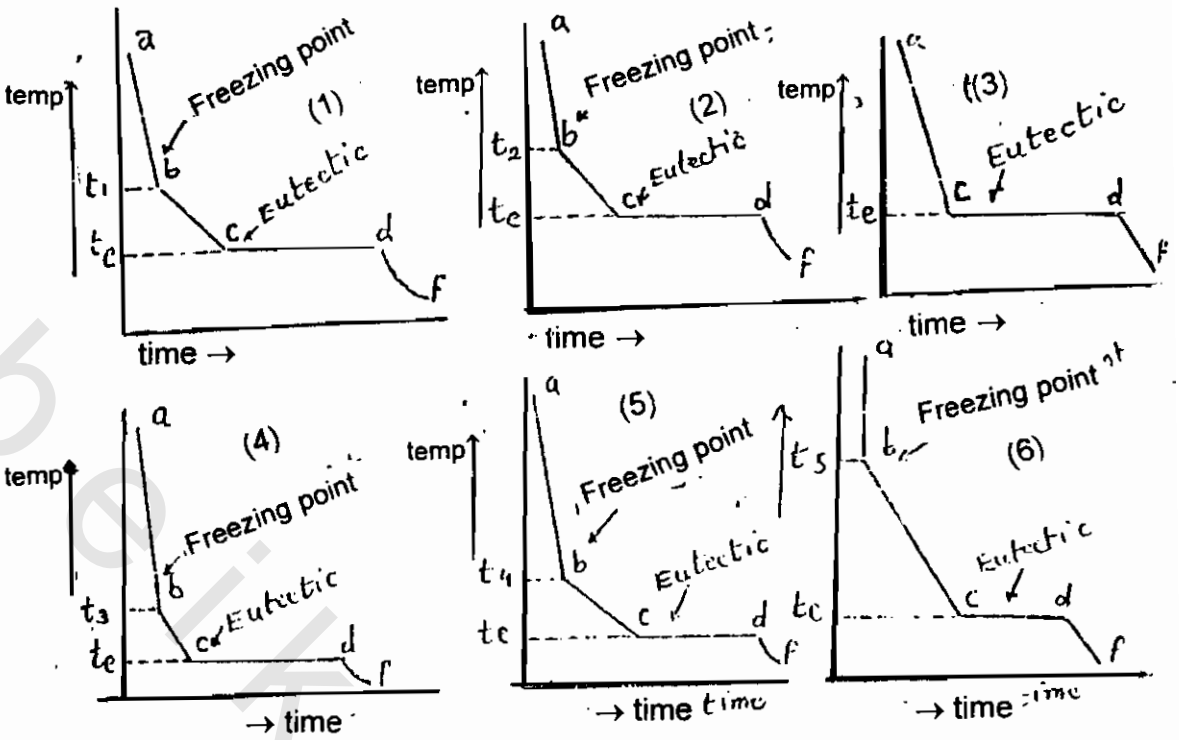
وسوف تتركز دراستنا هنا على الاتزانات الواقعة بين صلب وسائل فقط، والأنظمة من هذا النوع تسمى الأنظمة المكثفة. وحيث أن عامل الضغط يكون تأثيره محدود فى مثل هذه الأنظمة (نظرا لغياب الصنف الغازى) فإن الأمر يتطلب إجـــراء الدراســـات عنـــد ضغط جوى ثابت. وهذا سوف ينقص درجات الطلاقة للنظام إلى بدرجة واحـــدة وبذلـــك تصير قاعدة الصنف المطبقة على مثل هذه الحالات F = C - P + 1 وتسمى هذه قـــاعدة الصنف المختزلة أو المختصرة، وعندها وعندما يكون هناك متغيران فقط همـــا الحـــرارة والتركيز لأحد المحتويات المكونة للنظام. وعلى ذلك فإن الاتزان من النوع صلب-ســـائل 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 التصلب. ومن هذه المنحنيات يمكن الحصول على نقطة التجمد للخليط وأيضا درجة الحرارة اليوتكتية 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.

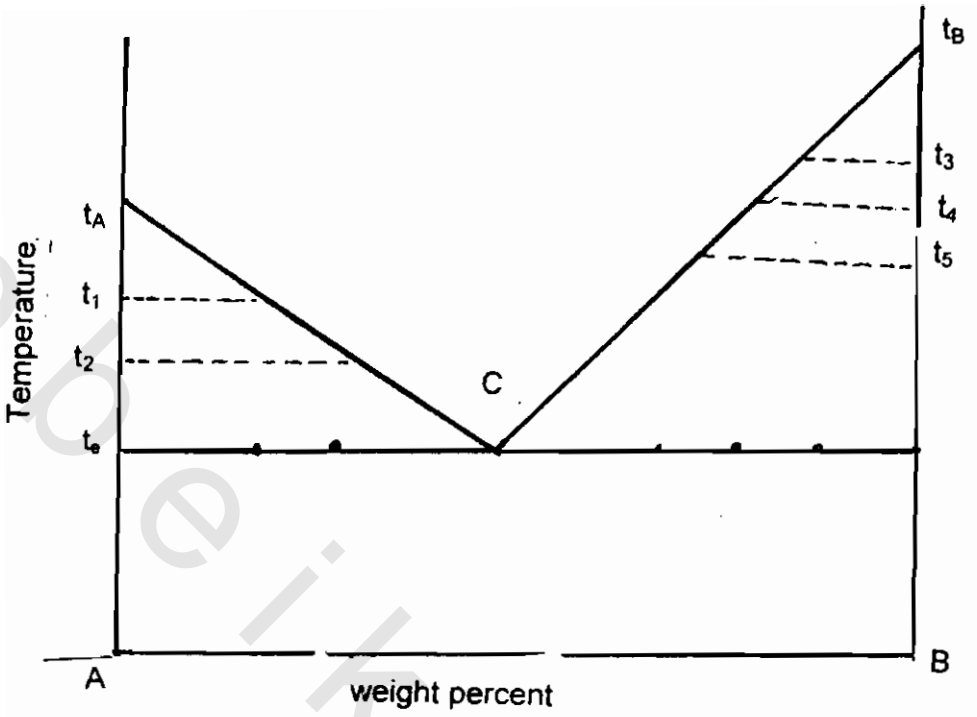
فى المنحنى رقم (1) يبرد السائل المتجانس على طول الخط a b وعند النقطة b يبدأ الصلب A فى الانفصال من المخلوط. وانفصال الصلب A يكون عادة مصحوبا بانبعاث كمية من الحرارة مساوية فى المقدار لحرارة الانصهار الا أنها مختلفة مع حرارة الانصهار فى الاشارة. ونتيجة للحرارة المنطلقة يبطؤ معدل التبريد ويظهر على اثر 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 الايوتكتية طالما استمرت درجة الحرارة ثابتة وذلك بطول المستقيم الافقى cd إلى أن يتم التصلب كاملا عند d والجزء الأفقى c d من ذلك المنحنى يدل على وجود ثلاثة أصناف متزنة ويسمى الجزء الأيوتكتيى 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 فى المركبة B ويتم شرح هذا المنحنى بطريقة مشابهة لسابقة وتوجد t_2 على منحنى سائل واذا كان المخلوط السائل يشبه فى تركيبه التركيب عند النقطة اليوتكتية فإن هذا يؤدى إلى غياب المنطقة bc ويعانى منحنى التبريد انكسارا فقط عند الوصول إلى درجة الحرارة اليوتكتية كما هو موضح فى الشكل (3). وبالمثل تكون منحنيات التبريد (4)، (5)، (6) تمثل منحنيات تبريد لمخاليط غنية فى المركبة B, t_3, t_4, t_5 هى نقط على منحنى السيولة.

ومن منحنيات التبريد السابقة يمكن رسم منحنيات الاتزان الصنفى، وتؤخذ درجات الحرارة t_e, t_5, t_4, t_3, t_2, t_1 من منحنيات التبريد لمختلف النسب وتنقل إلى الشكل البيانى الذى يربط بين التركيب ودرجة الحرارة للمركبتين B, A ولاستكمال الرسم البيانى فإنه يجب معرفة نقط التجمد أو نقط الانصهار للمركبتين B, A النقيتين متمثلة فى درجات الحرارة t_B, t_A وهذه تعين من منحنيات التبريد لكل من B, A حيث أن السائل النقى سيتجمد عند درجة حرارة ثابتة. وفى منحنى الاتزان المبين يقاطع المنحنيان عند النقطة (C) وهذه تمثل التركيب اليوتكتى للنظام



شكل (5) منحنيات الاتزان للنظام A – B

تقسيم اتزانات ذات مكونين بين صلب وسائل:

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

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

ويحتوى هذا القسم على ثلاث فصائل:

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

(2) يكون المركبتان مركبا ذو درجة انصهار محددة.

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

القسم الثانى: يمتزج المكونان امتزاجا محدودا فى الحالة السائلة.

الفصيلة: يتكون مخلوط متبلر من المركبتين النقيتين.

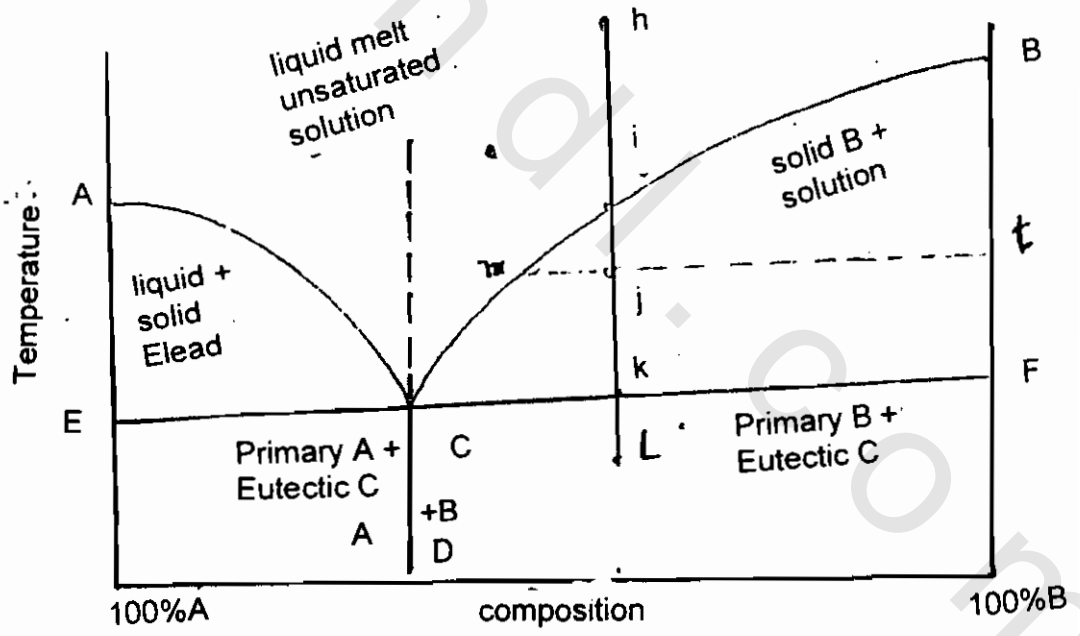
القسم الثالث: المركبتان عديمتى الامتزاج فى الحالة السائلة.

الفصيلة: تتكون بللورات من مخلوط متداخل المكونين.

وفى هذا الباب الفصيلة الأولى من القسم الأول ويكون مخلوط ايوتكتى بسيط. ولنأخذ 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 Bإلى A تخفض نقطة تجمد المركبة A على طول الخط AC وبالمثل تنخفض 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 AC, A 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 ايوتكتى بسيط

وهذان المنحنيان يمثلان حالة اتزان بين صنفين ويكونان ذو درجة طلاقة واحدة عند تطبيق قاعدة الصنف المختزلة $F = C - P + 1$

$$= 2 - 2 + 1 = 1$$

حيث أن جميع القياسات تتم عند الضغط الجوى المعتاد.

ويتقاطع المنحنيان عند النقطة C وعندها يكون الصلب A والصلب B فى حالة اتزان مع صنف سائل. وبما أنه يوجد ثلاثة أصناف متزنة مع بعضها عند هذه النقطة فإنه بطبيق قاعدة الصنف المختزلة تكون: $F = C - P + 1$

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

وبذا فإنه عند هذه النقطة تبقى كل من درجة الحرارة وتركيب المحلول ثابتى طالما أن الأصناف الثلاثة متزنة. وتغير أحد العاملين يؤدى 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 اليوتكتى ودرجة الحرارة المقابلة لها تسمى درجة حرارة اليوتكتى والتركيب المقابل لها يسمى التركيب اليوتكتى. المنطقة فوق الخطين BC, AC هى منطقة تواجد المحلول غير المشبع أو الخليط المنصهر، ويتواجد المكونين على صورة محلول متجانس فى الصورة السائلة.وبذا يكون هناك صنف واحد ويكون النظام حينئذ ثنائى المتغير فإذا كان المطلوب وصف أى نقطة داخل هذه المنطقة فلابد من معرفة كل من درجة الحرارة والتركيب.

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

حرارة اليوتكتى نصل إلى نقطة K وعندها يبدأ الصلب A فى الانفصال إلى جانب الصلب B وتبقى درجة الحرارة ثابتة إلى أن يتم تصلب كل السائل. وبتمام التصلب فإن أى خفض فى درجة الحرارة يؤدى إلى انخفاض درجة حرارة الخليط الصلب على طول الخط K1. إذا تمت هذه العملية بطريقة عكسية حيث الصلب الممثل بالنقطة (l) 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 البيانى.

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

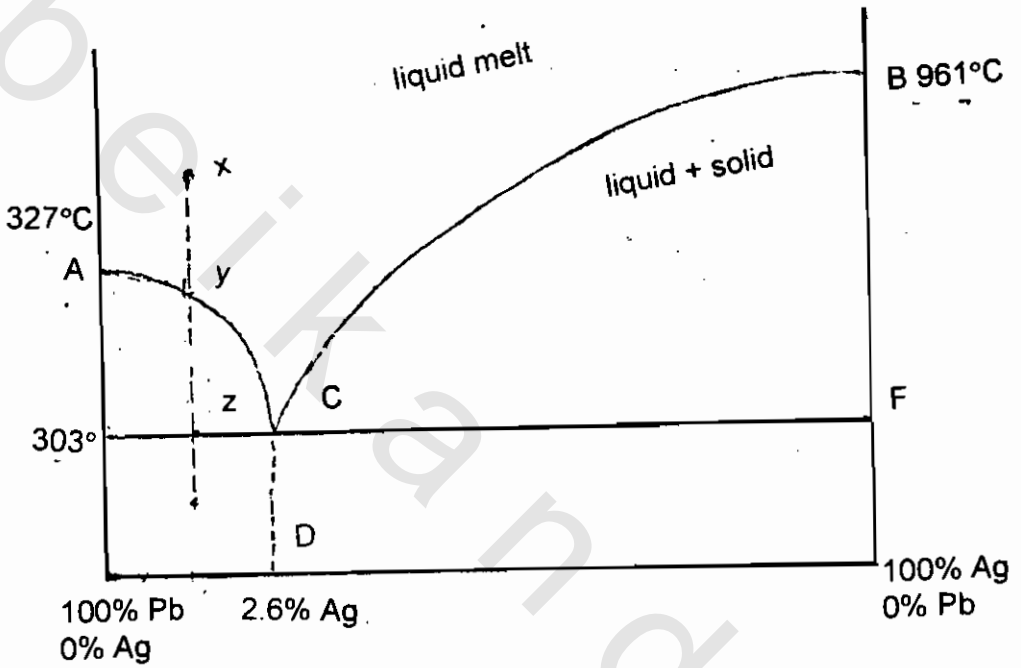
وبالفحص الميكروسكوبى للمخلوط اليوتكتى يتضح أنه يحتوى على بللورات دقيقة من B, A. ويعتبر اليوتكتى مخلوط وليس مركب. فعلى الناحية اليسرى من الخط CD توجد بللورات كبيرة نسبيا من A ومخلوط متداخل من بللورات أدق من B, A والتى تتبلور بتركيب محدد مقابل للنقطة C. البللورات الكبيرة تسمى بللورات أولية (ابتدائية) وعلى الناحية اليمنى يكون الصلب B فى صورة بللورات ابتدائية.

منحنيات التصلب والسيولة:

منحنيات السيولة هى عبارة عن منحنيات تربط بين درجة الحرارة والتركيب لأوساط سائلة ويعطى تركيب الصلب الموجود فى حالة اتزان مع الوسط السائل ويسمى حينئذ منحنى نقطة التجمد ويقابل بداية التجمد: وهذا الشكل الذى 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 . وفى الشكل البيانى يمثل الخط الافقى منحنيات التصلب وهى الخط ECF وكذا والخطوط الرأسية EA، FB.

والمثال التطبيقى المهم لهذا النوع من الأنظمة هو نظـــام الرصـــاص – فضـــة. والشكل البيانى الممثل لهذا النظام يشبه إلى حد كبير الشكل العام الســـابق. ويتضـــح مـــن الشكل البيانى لنظام رصاص – فضة فى الشكل رقم (7) أن النقطة (A) (327°C)



شكل (7) نظام الرصاص – الفضة

هى نقطة انصهار معدن الرصاص النقى. وأن إضافة الفضة تخفض نقطة تجمد الرصاص على طول الخط AC وبذا فإن AC هو منحنى نقطـــة التجمـــد للرصـــاص والصنفـــان المتواجدان فى حالة اتزان على طول هذا المنحنى هما صلب الرصاص ومحلـــول مـــن الفضة فى الرصاص.

النقطة (B) 961°C تمثل نقطة انصهار معدن الفضة النقى وبالمثل فإن إضافـــة الرصاص يخفض نقطة تجمد الفضة على طول الخط B C وعليه فإن BC يمثل منحنـــى نقطة تجمد الفضة والصنفان المتواجدان على طول المنحنـــى BC همـــا صلـــب الفضـــة

ومحلول من الرصاص فى الفضة، وحيث أن المنحنيان يمثل كل منهما حالة اتزان بين صنفين فإنهما وتبعا لقاعدة الصنف يكونان أحادى 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 هى 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 الحديدى 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 عنى طول الخط yc ويستمر انفصال الرصاص. والمحلول الناتج يصبح غنيا بالفضة إلى أن نصل إلى نقطة C وسيرتفع تركيز الفضة إلى 2.6%. والرصاص الصلب المنفصل يمكن التخلص منه بالمغرفة. وعليه نجد أن الرصاص الفضى الحديدى والمحتوى على 0.1% فضة يصبح محتويا على فضة بنسبة 2 .6% وهناك بعض الأمثلة على الأيوتكتى البسيط موضحة فى الجدول رقم (3).

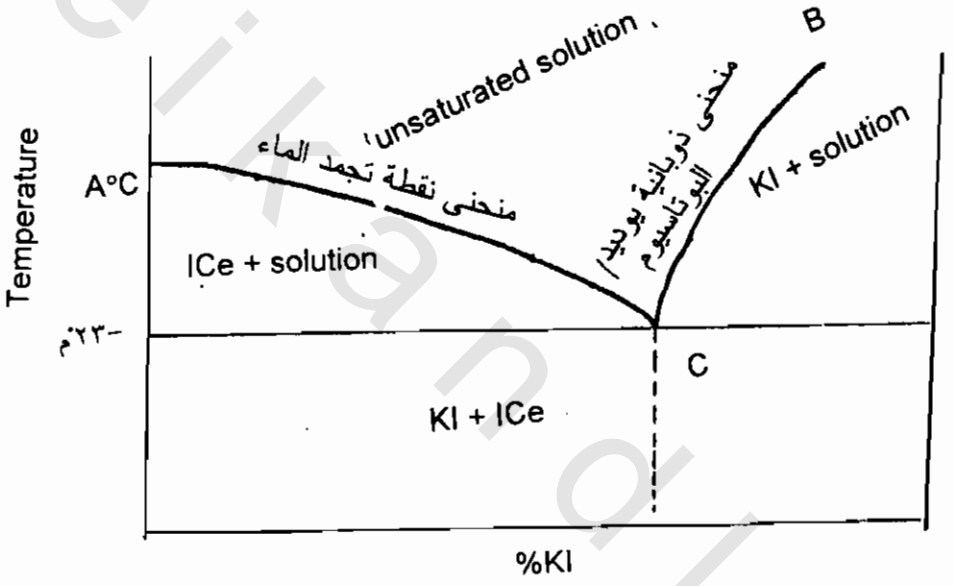
جدول رقم (3) بيان بدرجات انصهار اليوتكتى لبعض العناصر والمركبات

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

أنظمة أيوتكتية بسيطة تشتمل على الملح والماء:

الشكل البيانى للأنظمة التى تتضمن ملحا وماء تشبه إلى حد كبير الأنظمة الأيوتكتية البسيطة لمعدنين أو لملحين. الفرق الوحيد هو أنه فى حالة أنظمة الملح – الماء أنه لايمكن التحقق من نقطة انصهار الملح. وهذا يرجع للحقيقة القائلة بأن نقطة انصهار الملح تكون غالبا أكبر من درجة الحرارة الحرجة للماء فى 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 التى تكون أيوتكتيك وذلك على الرغم من أن نقطة انصهار يوديد البوتاسيوم لايمكن التوصل إليها على الناحية اليمنى.

(A) هى نقطة انصهار الثلج (أو نقطة تجمد الماء). بإضافة كميات متزايدة من يوديد البوتاسيوم فإن نقطة تجمد الماء ستنخفض ونحصل على المنحنى A C وهذا

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

وبالمثل فإن المنحنى BC هو منحنى ذو بانية يوديد البوتاسيوم وهو أحادى المتغير وعلى طول هذا المنحنى فإن يوديد البوتاسيوم الصلب يكون فى حالة اتزان مع المحلول الانحدار المائل قليلا فى هذا المنحنى يوضح أن ذوبانية يوديد البوتاسيوم تزيد ببطء بزيادة درجة الحرارة. وبتقاطع المنحنيان عند النقطة (C) (-23°C). وعند هذه النقطة توجد ثلاث أصناف متزنة هى الثلج – يوديد 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 ليوديد البوتاسيوم عند الضغط الجوى المعتاد. وكل المحاليل عند تبريدها تعانى توقف عند هذه النقطة إلى أن يتم تصلب الصنف السائل وبالمثل فإن المخلوط الصلب والذى يشبه فى تركيبه تركيب المخلوط الأيوتكتى ينصهر بالتسخين بحدة عند هذه النقطة. ومخلوط الملح – الماء المنفصل عند هذه النقطة يكون مركب محدد (هيدرات الملح) ويمكن أن يسمى الكريوهيدرات.

وبالتدقيق نجد أن الخواص الفيزيائية، مثل: حرارة الذوبان والكثافة للأيوتكتى 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 يوديد البوتاسيوم والماء.

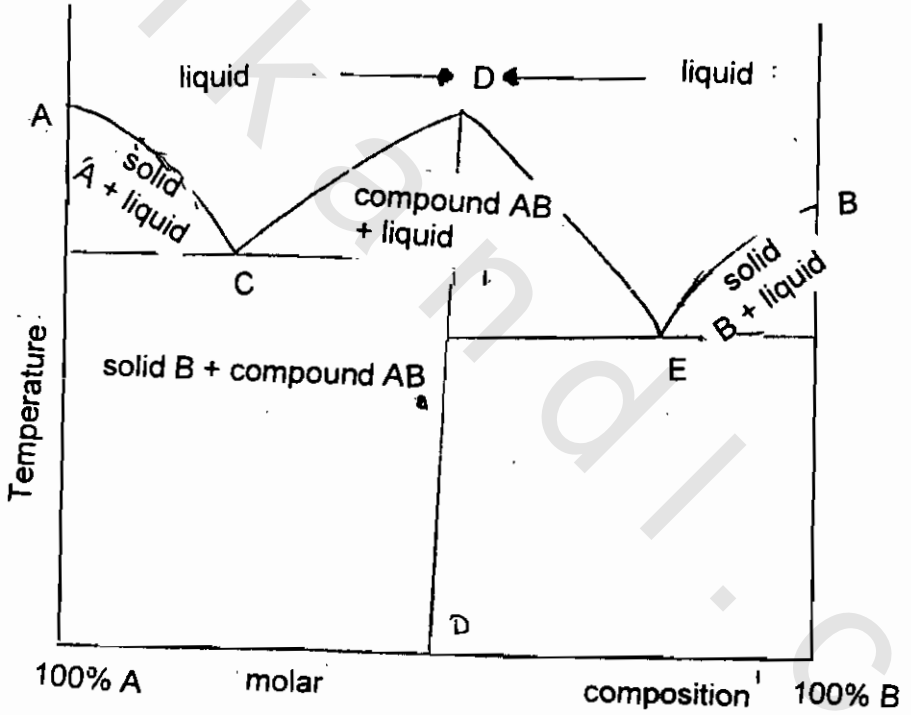
فإذا فرضنا أننا أضفنا قليلا من ملح يوديد البوتاسيوم إلى الثلج فى وجود قليل من الماء عند درجة الصفر المئوى. فعند ذوبان كمية من الملح فى الماء فإن عدد الأصناف المتزنة تصير 3 وهى: الملح – الثلج – المحلول. ولما كان من الممكن تواجد الثلاثة أصناف فى حالة اتزان عند درجة حرارة اليوتكتى (النقطة C) والتى هى أقل كثيرا من نقطة انصهار الثلج تكون نتيجة ذلك انصهار كمية كبيرة من الثلج وبالتالى يذوب 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 تنخفض درجة حرارة النظام

نتيجة لذلك (فى حالة عدم وجود مصدر خارجى للحرارة وذلك على طول الخـــط AC). ويستمر الانخفاض حتى الوصول إلى درجة حرارة اليوتكتى بفرض استمرار ذوبان الملح ويمكن الحصول على درجة اليوتكتى أيضا بإضافة الثلج إلى نظام الملـــح – المحلـــول (المنحنى BC). درجة حرارة اليوتكتى هى أقل درجة حرارة يمكن الوصـــول إليـــها لأى نظام وتختلف باختلاف الأنظمة.

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

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

لنفرض أن هناك حالة عامة تكون فيها المركبتين A، B مركب صلـــب ومســـتقر AB له نقطة انصهار حقيقية. والرسم البيانى لهذا النوع موضح فى الشكل (9).



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

فى هذا الرسم يوجد إثنان ايوتكتيك أحدهما عبارة عن A - AB – السائل (النقطـــة C) والآخر هو AB - B - السائل (النقطة E) والنهاية العظمى والممثلة بالنقطة D هى نقطـة انصهار المركب AB وتسمى هذه النقطة نقطة انصهار المركب المطابقة وذلك لأن كـــلا

من الصلب والسائل لها نفس التركيب عند هذه النقطة. من الملاحظ أنه عند درجة الحرارة المقابلة للنقطة D يصبح النظام الثنائى المكون نظاما أحادى 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 هى 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 المتوسط الحسابى لقيم نقطة انصهار المركبتين النقيتين ويجب أن يكون مفهوما لنا أنه فى هذه الحالات فإن تبريد مصهور متمثل بأى نقطة تقع بين تركيبى الأيوتكتيك فإن أول صنف صلب ينفصل هو المركب وذلك بصفة دائمة.

جدول (4)

بعض الأمثلة لأنظمة ثنائية المكون يتكون فيها مركبات صلبة

A	درجة الانصهار	B	درجة الانصهار	المركب	درجة الانصهار
الومنيوم	657	ماغنسيوم	650	Al_3Mg_4	436
كلوريد كالسيوم	777	كلوريد بوتاسيم	790	$CaCl_2$-KCl	754
ذهب	1064	قصدير	232	Au - Sn	425
خارصين	420	ماغنسيوم	650	Mg - Zn	590
ثنائى فنيل الامين	528	بنزوفنيون	47.7	AB	4.02
ألومنيوم	657	سيلينيوم	217	Al_2Se_2	---
ذهب	1046	تيللوريوم	450	$AuTe_2$	---

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

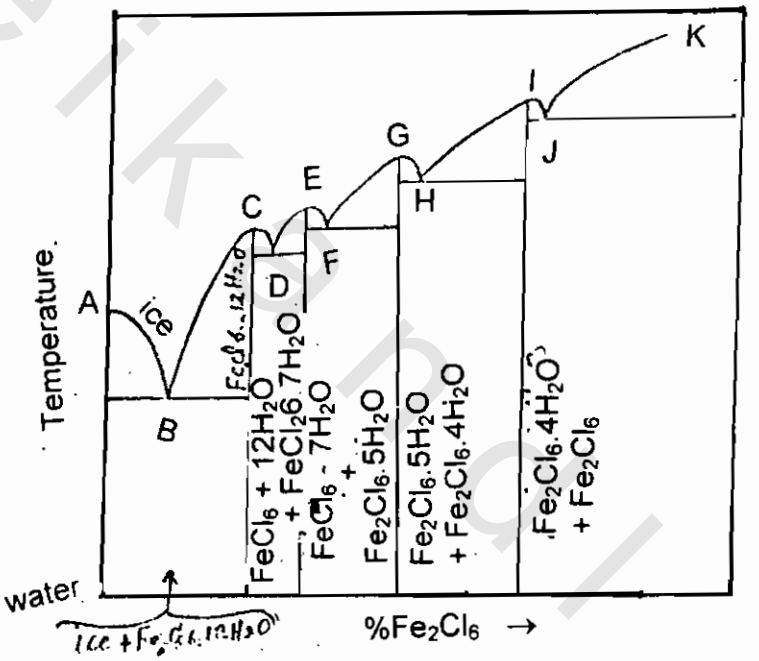
والمثال المعروف لهذا النظام هو كلوريد الحديديك – الماء. وفى هذا النظام يوجد أربعة مركبات مستقرة (هيدرات) ذات درجة انصهار محددة واضحة وهى:

(i) Do-decahydrate - $Fe_2Cl_6.12H_2O$

(ii) Hepta-hydrate $Fe_2Cl_6.7H_2O$

(iii) Pent-hydrate - $Fe_2Cl_6.5H_2O$

(iv) Tetrahydrate $Fe_2Cl_6.4H_2O$



شكل (10): نظام الماء – كلوريد الحديديك.

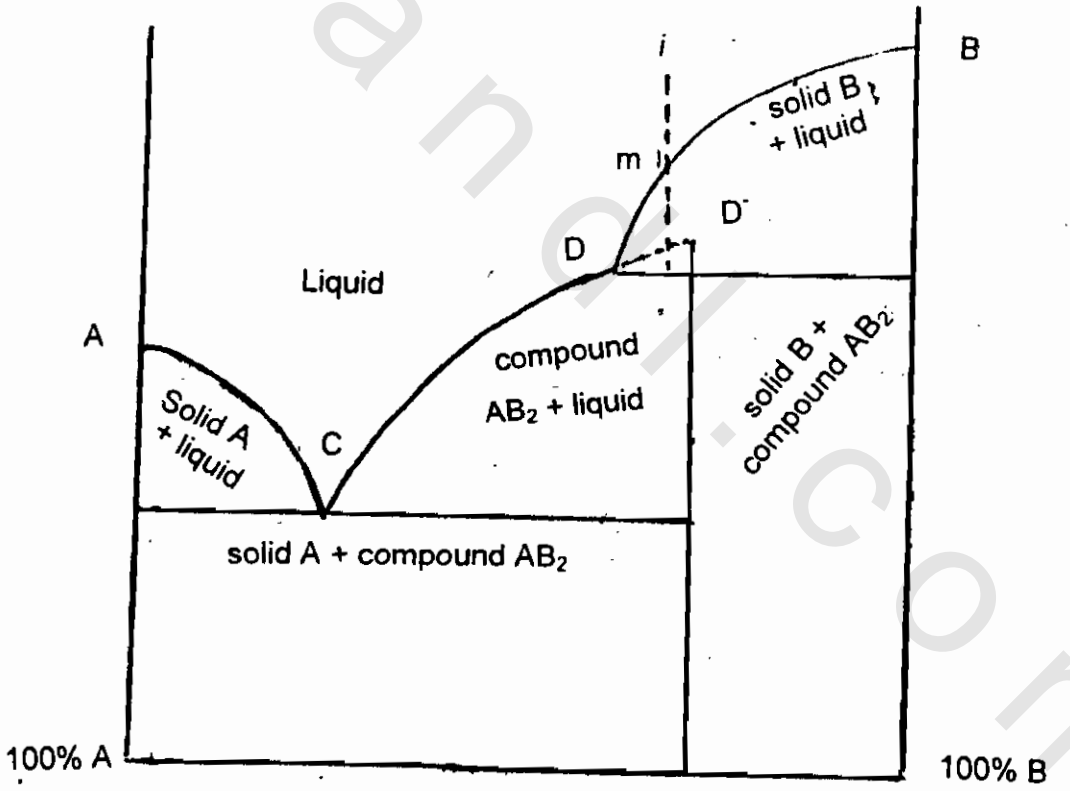
منحنيات الأتزان الموضحة فى شكل (10) يمكن تقسيمها إلى خمسة أشكال أيوتكتية وفى هذا الشكل البيانى والموضح أعلاه نجد أن النهايات العظمى C EGI تمثل نقط الانصهار المحددة للهيدرات المختلفة للمركب $FeCl_6$. أما النهايات الصغرى الممثلة بالنقط B, D, F, H, J فهى نقط الإيوتكتى.

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

فى كثير من الأحيان تتكون مركبات نتيجة لاتحاد مركبتين وهذه المركبات تكـــون غير مستقرة حتى الوصول إلى نقطة انصهارها بل تنحل بالتسخين عند درجة حرارة أقـــل من درجة انصهارها وتعطى صنف صلب جديد ومحلول من الصلب بتركيب مختلف عـــن تركيب الأصناف الصلبة. وهذه المركبات يقال عنها حينئذ بأن لها نقطـــة انصـــهار غـــير متطابقة أو ذو نقطة بيرتيكيتيك ودرجة الحرارة التى تنحل عندها هذه المركبـــات تســـمى درجة الميرتيكتيك أو البيرتيكيتيك ويعرف التفاعل بتفاعل البيرتيكتيك والتفـــاعل الصنفـــى يمثل بالعلاقة.

$$X_1 \quad = \quad X_2 \quad + \text{Solution}$$
(Compound) (New solid phase)

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



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

النقاط A ، B يمثلان درجتا انصهار المركبتين النقيتين A، AC.B هـو منحنـى الانصهار للمركبة A الناتجة عن إضافة كميات متزايدة من B. على طول هذا المنحنـى يكون الصلب A فى حالة أتزان مع السائل. وإلى جانب انفصال الصلب A يوجـد نـوع آخر من الصلب وهو AB_2. لذا فإن النقطة C هى نقطة اليوتكتى لهذا النظـام. والثلاثـة أصناف المتزنة عند هذه النقطة هى على الترتيب: صلـب A، صلـب AB_2، المحلـول. وبإضافة كميات متزايدة من B يمكن الحصول على المنحنى CD وهذا المنحنـى يسـمى منحنى الانصهار للمركب AB_2، وعلى طول هذا المنحنى فإن الصلب AB_2 يتواجد فـى حالة اتزان مع الصنف السائل وعند النقطة D فإن المركب AB_2 ينحل تماما إلى الصلـب B ومحلول تركيبه ممثلا بالنقطة D كما هو واضح من المعادلة.

$$AB_2 \quad = \quad B \quad + \quad \text{Solution}$$

compound (New solid)

والنقطة D هى نقطة البريتيكتيك وهى عديمة المتغير ودرجة الحرارة المقابلة تسمى درجة البريتيكتيك وهى أقل من درجة الانصهار الافتراضية المحددة D (الناتجـة عـن امتـداد المنحنى CD على استقامته).

وبالمثل يكون المنحنى BD هو منحنى الانصهار للمركبـة B، ونحصـل عليـه بإضافة كميات متزايدة من A وعلى طول هذا الخط يكون الصلب B فى حالة اتزان مـع السائل. وعند النقطة D يتحول الصلب Bإلى نوع من الصلب هو AB_2 وتبقـى درجـة الحرارة ثابتة إلى أن يتم استهلاك كل B. وإذا بردنا سائلا ممثلا بالنقطة (l) لايحـدث سوى انخفاض فى درجة حرارة السائل إلى ان نصل إلى النقطة (m) على المنحنـى BD. وعند m يحدث انفصال للصلب B وينحرف الأتزان على طول الخط mD وعند النقطة D يتحول الصلب Bإلى المركب الصلب AB_2.

أمثلة على بعض الانظمة الثنائية التى تحدث بها تفاعلات بيريتيكتية وهى:

بنزين – حمـض البكريـك (1:1)، الذهـب – الانتيمـون ($AuSb_2$)، كلوريـد البوتاسيوم – كلوريد النحاسيك ($2KClCuCl_2$)، ألومنيوم – كالسيوم (Al_2Ca) (له درجة انصهار مطابقة)، Al_3Ca (له درجة انصهار غير مطابقة)، فلوريد الكالسيوم – كلوريـد

الكالسيوم ($CaFe_2:CaCl_2$)، الماغنسيوم – ملح النيكل (Mg_2Ni) لـــه درجـــة انصـــهار مطابقة، MgNi ليس له درجة انصهار مطابقة.

ومن أمثلة هيدرات الأملاح: كلوريـــد الصوديـــوم – المـــاء ($NaCl - 2H_2O$) وكبريتات الصوديوم والماء ($Na_2SO_4.10H_2O$).

obeikandl.com