الباب الثالث :

الاتزان الصنفي (قاعدة الصنف)

1- الاتزان الغير متجانس

2- قاعدة الصنف

(1) الصـــنف

(2) المركبـــة

(3) درجة الطلاقة

دراسة المنحنى الصنفي للأنظمة ذات المركبة الواحدة

أولاً : نظـــام المـــاء

المنحنى الصنفي لنظام الماء

وصف منحنى الصنف

1- المنحنيات

2- النقطة الثلاثية O

3- المساحـــات

4- الأنظمة شبه المستقرة

نظـــام الكبـــريت

المنحنـــي الصنفـــي للكبـــريت

وصف المنحني الصنفي

المنحنيات الثابتة

المنحنيات الشبه مستقرة

obeikan.com

النقـــاط الثلاثيـــة

المساحـــــات

الكبريـــت متعـــدد التبلـــور

دراسة الأنظمة ذات المركبتين

أنواع الانظمة ذات المركبتين صلب - سائل

الانظمة الايوتكتية البسيطة

مميزات الانظمة الايوتكتية البسيطة

المنحني الصنفي للانظمة الايوتكتية

شـــرح المنحـــني الصنفـــي

مميزات الخليط ذو درجة الانصهار الادني

أمثلة للأنظمة الأيوتكتية (ذات درجة الإنصهار الأدنى)

نظام فضـــة – رصـــاص

أهميـــة النظـــام فضة - رصاص

نظـــام يوديـــد البوتاسيـــوم – المـاء

الأنظمة (صلب – سائل) ذات مركبتين مع تكوين مركب له نقطة إنصهار مطابقة

المنحني الصنفي العام لأنظمة مركبات ذات درجة إنصهار مطابقة

نظـــام قصدير – ماغنسيوم

نظـــام كلوريد الحديديك – مـــاء

أنظمة (صلب – سائل) ثنائية المركبة مع تكوين مركب له نقطة إنصهار غير مطابقة

نظـــام كلوريد الصوديوم – مـــاء

الأسئلـــة

obeikan.com

الباب الثالث :

الاتزان الصنفي (قاعدة الصنف)

(1) الاتزان الغير متجانس :

الأنظمة التي تكون مكوناتها موجودة في صنفين أو أكثر تسمى الأنظمة الغير متجانسة والاتزان الموجود بين هذه الأصناف للأنظمة الغير متجانسة يسمى اتزان متعدد الأصناف أو اتزان غير متجانس .

وفي الأنظمة الغير متجانسة يكون انتقال المواد من حالة (صنف) إلى أخرى يكون محتمل من جهة ويكون تفاعلاً كيميائياً من جهة أخرى وتساوي الجهود الكيميائية لكل مركبة في كل الأصناف وأيضاً أقل قيمة لإحدى الجهود الديناميكية الحرارية أو أعلى قيمة للتشتت (عدم الانتظام) للنظام الداخلي في الظروف المناسبة يطابق الاتزان في الأنظمة الغير متجانسة . وعملياً فإن ثبات درجة الحرارة وثبات الضغط يكونا أكثر الشروط المتغيرة غالباً . وأثناء دراسة الاتزان متعدد الأنظمة سوف نتعرض إلى حالتين تختلفان في الأساس .

الحالة الأولى :

إذا كان النظام يحتوى صنف واحد على الأقل حيث أن مكوناته تتغير في العملية مقتربة من الاتزان ويمكن حساب ثابت الاتزان لهذا الصنف ، ومنه تقاس حالة الاتزان النهائي للنظام الداخلي . وهذا يحدث على سبيل المثال في نظام يحتوي على مواد منفصلة على صورة متكاثفة وغازات .

الحالة الثانية :

إذا كان النظام يحتوى فقط على مواد منفصلة في حالة متكاثفة بمعنى أن تركيب الأصناف موضوع التفاعل لا تتغير وثابت الاتزان يصبح غير مطابق والتفاعل يسرى حتى تختفي أحد المتفاعلات تماماً .

قاعدة الصنف تعتبر من التطبيقات الهامة التي تتعامل مع الاتزان الغير متجانس وهى تبرهن على تأثير الحرارة ، الضغط والتركيز على الاتزان متعدد الصنف .

(2) قاعدة الصنف :

ونجد أن قاعدة الصنف توضح أن النظام الغير متجانس الموجود في حالة اتزان فإن مجموع الأنظمة وعدد درجات الطلاقة يساوي عدد المكونات مضافاً إليه 2 . وحسابياً يمكن التعبير عن المعادلة في الصورة التالية :

$$F = C - P + 2$$

حيث **P** عدد الأنظمة و**F** عدد درجات الطلاقة و**C** عدد المكونات .

1. الصنف :

الصنف هو ذلك المقطع من النظام الذي يكون متجانس في التركيب والخواص الفيزيائية والكيميائية . والصنف يكون منفصل عن الأصناف الأخرى للأنظمة الغير متجانسة بأسطح مرئية ومحددة تسمى أسطح الفصل.

والأنظمة ربما تكون أو لا تكون متصلة . والصنف يعرف على أنه الجزء من النظام الذي يمكن فصله ميكانيكياً ويكون مميز فيزيائياً ومتجانس ويكون متزناً ديناميكياً مع الأصناف الأخرى أثناء إنتقال المواد .

ويختلف الصنف عن الأصناف الأخرى للنظام الغير متجانس في الحالة التي يكون عليها المكون .

النظام المحتوي على صنف واحد فقط يسمى النظام المتجانس والنظام الذي يحتوي على أكثر من صنف يسمى النظام غير المتجانس أو متعدد الصنف . ولكي نأخذ فكرة واضحة

عن مصطلح الصنف وأيضاً لكي نوجد عدد الأصناف لنظام ما، يجب أن نأخذ في الإعتبار النقاط التالية :

الصنف ربما يكون أو لا يكون متصل، لذلك فالملح الصلب الموجود ككتلة واحدة أو عدة أجزاء يعتبر صنف واحد فقط . أيضاً الثلج الموجود على شكل كتلة واحدة أو عدة قطع كثيرة كلها تعتبر صنف واحد . والزيت المنتشر على شكل قطرات في معلق أيضا يعتبر صنف واحد . ومن هذا نجد أن تقسيم الصنف الواحد إلى عدة أصناف لا يمثل أصناف جديدة .

الأصناف يجب أن تكون في حالة تلاصق تام مع بعضها البعض خلال أسطح فاصلة . الماء في حالة تلاصق مع بخاره مكوناً صنفين لكن إذا كان هناك بعض من الزيت منتشراً على سطح الماء لدرجة أن الماء لم يعد في حالة تلاصق مع بخاره لذا فالماء وأبخرته لا يعدوا كأصناف للنظام .

الأصناف يجب أن تكون في حالة اتزان ديناميكي مع بعضها خلال إنتقال أحد هذه المواد . فلو كان هناك كأس يحتوي على بلورات من الملح ومحلول الملح وبخار الماء مكونين نظام ذو ثلاث أصناف في هذه الحالة لم تعتبر الكأس كصنف بالرغم أنه من الناحية الفيزيقية موجود لأنه لا يحدث تبادل لأي مادة بين الإناء الحاوي والمحلول أو البلورات .

لذا، فالإناء الحاوي لا يعد نهائياً صنف . مفترضاً أن معنا رمل، مسحوق من الفحم النباتي محلول ملح وبخار ماء في حالة تلاصق تام مع بعضها البعض . هذا النظام يعتبر ثنائي الصنف فقط (المحلول والأبخرة) . الرمل ومسحوق الفحم لم يعدا كأصناف حيث أنهما من الناحية الفيزيقية موجودين ومن الناحية الميكانيكية يمكن فصلهما .

والسبب في أنه ليس هناك فرصة لإنتقال أي مادة كيميائية بين الرمل والفحم أو بين المحلول والفحم أو بين البخار والفحم والرمل . لذا فإن الإنتقال أو التغير لبعض الأجزاء الكيميائية ضرورياً بين الأصناف .

خليط الغازات : كل الغازات والأبخرة تمتزج تماماً لذلك فخليط الغازات يعد دائماً متجانس ، متجاهلين عدد الغازات الموجودة . ويعتبر النظام نظام ذو صنف واحد .

المحاليل الغروية : ليست من الوجهة الفيزيقية متجانسة ولهذا تحتوي على أكثر من صنف .

المحاليل الحقيقية : إنها متجانسة ولهذا تكون صنف واحد ، على سبيل المثال : المحلول المائي لمادة صلبة مثل كلوريد الصوديوم أو السكر يكون صنف واحد .

المحلول المشبع من الصلب : في المحلول المشبع فإن الزيادة من الصلب في حالة تلاصق تام مع محلول الصلب لذلك يعتبر هناك صنفان .

المخاليط الصلبة : مثل هذه المخاليط تكون غير متجانسة وتحتوي على أصناف تساوي عدد المواد الصلبة المختلفة . وعلى سبيل المثال : الكبريت العادي في خليط من صورتين تآصلتين هما الكبريت المعيني والمنشوري . هذه الصور التآصلية لها نفس التركيب الكيميائي ولكنهم يختلفان في الخواص الفيزيقية لهذا فخليط المركبات التآصلية له أصناف تساوي عدد الصور التآصلية .

السوائل الغير ممتزجة : إنها أنظمة غير متجانسة مكونة أكثر من صنف واحد مثل خليط من رابع كلوريد الكربون والماء يكون نظام ثنائي الصنف .

السوائل الممتزجة : السوائل الممتزجة تكون محلول متجانس ويعتبر النظام آحادي الصنف مثل خليط الكحول الإيثيلي والماء مكوناً صنفاً أحادياً .

النظام المحتوي على أكثر من مادة كيميائية : كل مادة تختلف عن الأخرى في الخواص الكيميائية والفيزيقية مثل هذا النظام يعتبر نظام متعدد الأصناف . وعدد الأصناف يساوي عدد المواد الكيميائية الموجودة مثل تفكك كلورات البوتاسيوم .

$$\underset{(s)}{2\,KClO_3} \rightleftharpoons \underset{(s)}{2KCl} + \underset{(g)}{3O_2}$$

في هذا النظام هناك صنفين صلبين وصنف غازي .

2. المركبة :

كل مادة يمكن فصلها عن النظام تسمى مركبة النظام على سبيل المثال : فنجد في المحاليل المائية من كلوريد الصوديوم فالمركبات تكون $NaCl$ ،H_2O حيث أن الأيونات

(Na^+) ، (Cl^-) لا يمكن أن تعد ضمن المكونات بالرغم من وجودهم في المحلول في صورة حره متحركة .

وحيث أن تركيزات المكونات تحدد تركيب الصنف عند اتزان النظام تسمى المكونات المستقلة . وأي مكون يمكن أن نختاره كمركبة . وخواص النظام المتزن يمكن تعينها ليس فقط بالمكونات المختارة كمركباته لكن أيضاً بعدد المركبات . عدد المركبات إما يطابق عدد المكونات (في غياب التفاعلات الكيميائية) أو يكون أقل منها .

ونجد أن عدد المركبات للنظام يعرف بأنه " أقل عدد من المكونات كاف لتعيين تركيب كل الأصناف في النظام " . بينما التعبير عن تركيب الصنف بمصطلح المكونات المختارة (المركبات) ، وكل واحدة من هذه المكونات المختارة يجب أن تكون موجودة . لهذا السبب فالكميات الموجبة والسالبة والصفرية للمركبات يمكن أن تستخدم .

ولنفرض أن لدينا خليط من الغازات التي لا تتحد مع بعضها كيميائياً هو أبسط صورة لنظام وحيد الصنف متعدد المركبة مثل خليط من H_2، He، Ar حيث أنه في هذا النظام لا يوجد تفاعل كيميائي محتمل ولهذا السبب فإن عدد المركبات (المكونات المستقلة) يساوي العدد الكلي للمكونات . ولهذا يعتبر الخليط السابق أحادي الصنف ثلاثي المركبة .

3. درجة الطلاقة :

يتأثر النظام الموجود في حالة اتزان ببعض المؤثرات مثل الضغط ودرجة الحرارة وتركيب الأصناف . وأقل عدد من المؤثرات المتغيرة والتي يمكن تنثبيتها حتي يمكن التعبير تماماً عن حالة النظام تسمي درجات الطلاقة للنظام والأمثلة التالية توضح هذا النظام .

1- يمكن التعبير تماماً عن نظام غازي يتكون من غازين أو أكثر إذا عرف تركيبه درجة حرارته وضغطه . فمثلاً المخلوط الغازي الذي يتكون من ثاني أكسيد الكربون والنيتروجين بنسبة 50 ٪ لكل منها عند 30° وضغط 780 مم ويكون معبراً عنه تماماً ويتشابه تماماً مع أي مخلوط غازي آخر من غازين تحت نفس الظروف . ويقال مثل هذا المخلوط الغازي هو نظام ثلاثي التغير (له 3 درجات طلاقة) .

2- بالنسبة لأي عينة من غاز يكون **PV = RT** ، وإذا ثبت الضغط ودرجة الحرارة فإن الحجم فقط يكون له قيمة محدودة أي أنه في هذه الحالة يجب تثبيت عاملين فقط حتي يمكن أن يوصف النظام بأنه ثنائي التغير .

3- النظام الذي يتكون من محلول مشبع لكلوريد الصوديوم في حالة تلامس مع الملح الصلب والبخار يمكن التعبير عنه تماماً إذا أخذت درجة الحرارة في الإعتبار . حيث أن ذوبانية كلوريد الصوديوم (بالتالي تركيب المحلول) والضغط البخاري لها قيمة محدودة عند درجة حرارة معينة وبذلك فإن مثل هذا النظام أحادي التغير .

4- بالنسبة للنظام ثلج – ماء – بخار – لا يلزم أي ظروف أخري إذ يمكن تواجد الأصناف الثلاثة في حالة اتزان فقط عند درجة حرارة وضغط محدودين وليس للنظام حينئذ أي درجة طلاقة .

ويمكن لأن يوصف النظام أيضاً بأنه عديم التغير ، أحادي التغير ، ثنائي التغير ، وثلاثي التغير طبقاً لعدد درجات الطلاقة الذي يساوي صفر ، واحد ، أثنين ، أو ثلاثة على الترتيب .

دراسة المنحنى الصنفي للأنظمة ذات المركبة الواحدة

أولاً : نظام الماء :

نجد أن نظام الماء يعد نظام ذو مركبة واحدة ولهذا نركز على المادة النقية H_2O فقط (**C = 1**) حيث أنه في الظروف العادية يوجد ثلاث أصناف محتملة : صنف صلب (ثلج) وصنف سائل (ماء) وصنف غازي (بخار) . وهذه الأصناف يمكن أن توجد منفردة أو أصناف ثنائية في وضع اتزان أو أصناف ثلاثية في وضع اتزان طبقاً للظروف .

(أ) عندما يحتوي النظام على صنف واحد طبقاً لمعادلة قاعدة الصنف فإن :

$$F = C - P + 2 \quad , \because C = 1 \quad , \quad P = 1$$

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

∴ النظام ثنائي المتغير (ضغط ودرجة حرارة) أي أنه يجب تمييز كلاً منهم أو تحديدهم لكي نعرف النظام تماماً بمعنى آخر كل من الضغط ودرجة الحرارة يمكن أن يتغيرا معاً دون التغير في الصنف .

(ب) عندما يتكون النظام من صنفين عند الاتزان :

$C = 1 \quad , \quad P = 2$

وطبقاً لمعادلة قاعدة الصنف

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

والنظام يعتبر آحادي المتغير . لذلك فمن الضروري أن نميز أحد المتغيرات فقط (ضغط أو درجة حرارة) لكي نعرف النظام تماماً .

(جـ) عندما يحتوي النظام على ثلاث أصناف عند الاتزان

$C = 1 \quad , \quad P = 3$

وطبقاً لمعادلة قاعدة الصنف

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

مثل هذا النظام يكون عديم المتغير ولذلك فالنظام تام التعريف أتوماتيكياً ولسنا في حاجة لتمييز أي متغير . والنقطة التي عندها يقع الاتزان بين الأصناف الثلاثة تسمى النقطة الثلاثية .

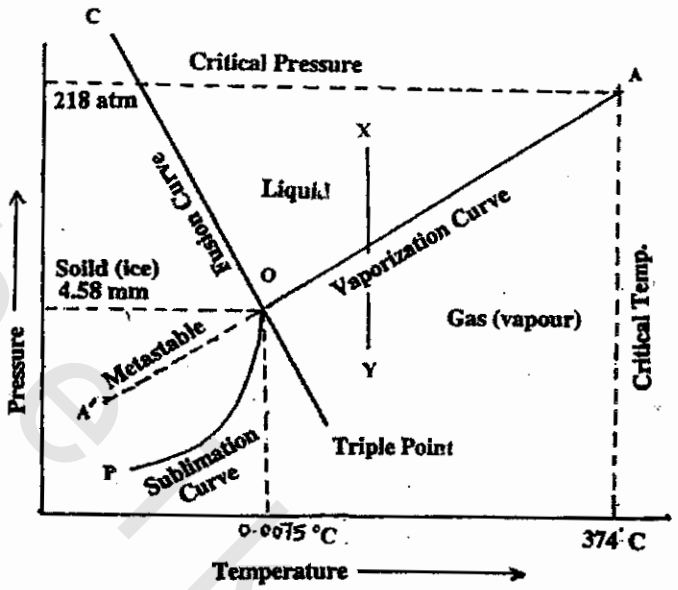
المنحنى الصنفي لنظام الماء :

المعلومات التي حصلنا عليها من منحنى الصنف عن نظام الماء يمكن التعبير عنها بالمنحنيات الموضحة بالشكل التالي .والمنحنى يتكون من:

1- المنحنيات : ثلاث منحنيات هم **OA , OB , OC**

2- النقطة ثلاثية : والمنحنيات الثلاثة تتلاقى عند النقطة **O** المسماه بالنقطة الثلاثية .

3- المساحات : المنحنيات الثلاثة تقسم الشكل إلى ثلاث مساحات وهى , **BOC , AOC AOB**



المنحنى الصنفي لنظام الماء

وصف منحنى الصنف :

(1) المنحنيات :

أ- المنحنى **OA** يسمى منحنى التبخر لأنه يمثل الضغط البخاري للماء عند درجات حرارة مختلفة وهذا المنحنى يبدأ من النقطة **O** وينتهي عند النقطة **A** والتي عندها درجة الحرارة الحرجة للماء (374° م) وأعلى من النقطة **A** (الدرجة الحرجة) يندمج الصنفان (السائل والبخار) كل في الآخر .

وهذا المنحنى يمثل حالة اتزان بين سائل الماء وبخاره عند درجات حرارة مختلفة .

والمنحنى **OA** يوضح أن الضغط البخاري يزداد بإزدياد درجة الحرارة وهذا يعني إن الضغط البخاري المتزن يكون ثابت وبالمثل لكل ضغط بخاري فإن درجة الحرارة تكون ثابتة .

لهذا نرى أن النظام ذو متغير واحد فقط . ولأي نقطة (x) أعلى من **OA** فالنظام

يكون كله سائل وأي نقطة (y) أسفل **OA** فالنظام يكون كله بخار حيث درجة الحرارة تظل ثابتة .

(ب) المنحنى **OB** يمثل علاقة الضغط البخاري للثلج ويسمى منحنى التسامي وهو يمثل وجود الثلج والبخار في حالة اتزان عند درجات حرارة مختلفة لهذا فالمنحنى يوضح تغير ضغط الثلج مع درجة الحرارة وهذا المنحنى يبدأ من النقطة **O** وينهى بالنقطة **B** (-273°م) ، وعند هذه الدرجة من الحرارة لا يمكن أن يوجد البخار بل يوجد فقط ثلج . لكن عند النقط الأخرى على المنحنى **OB** فإن الثلج في حالة اتزان مع البخار .

(جـ) المنحنى **OC** يمثل منحنى الإنصهار للثلج لأنه يوضح تأثير الضغط على درجة إنصهار الثلج ويشير إلى وجود الثلج وسائل الماء في حالة اتزان . والمنحنى **OC** له ميل سالب أي أنه يوضح أن نقطة إنصهار الثلج تنخفض بزيادة الضغط . لذلك نرى أنه عبر المنحنيات **OC , OB , OA** أنظمة ذات مركبة واحدة وصنفين وأن هذه الأنظمة أحادية المتغير .

(2) النقطة الثلاثية O :

نجد أن المنحنيات **OC , OB , OA** تتقابل عند النقطة **O** حيث يوجد ثلاث أصناف (ثلج – ماء – بخار) في حالة اتزان . وهذه النقطة تسمى النقطة الثلاثية وعندها **F=0** أي أن النظام عديم المتغير . وهذا يعني أن الثلاث أصناف يمكن ان توجد فقط عند درجة حرارة معينة وضغط معين .

ومن معادلة كلابيرون يمكن توضيح أن نقطة التجمد للماء تتغير بمقدار **1°C** عندما يتغير الضغط بـ 140 ضغط جوي لهذا فعند 4.85 مم / زئبق فإن درجة التجمد ترتفع إلى **0.0075°C** فإذا تغير أي من الضغط ودرجة الحرارة عند النقطة الثلاثية فإن الثلاث أصناف لا يمكن أن يتواجدوا لأن أحد الأصناف سوف يختفي ويصبح لدينا ثلاثة حالات :

(أ) عندما يتغير كل من الضغط ودرجة الحرارة ، نجد أن **OA** أو **OB** أو **OC** سوف تتغير تبعاً لقيم الضغط ودرجة الحرارة .

(ب) عندما ينخفض الضغط وتظل ودرجة الحرارة ثابتة : إذن منحنى البخار فقط الذي يظل موجود . أما الصنفان الآخران (صنف الثلج – وصنف سائل الماء) سيتحولا إلى بخار .

(جـ) عندما يزداد الضغط وتظل درجة الحرارة ثابتة يظل فقط صنف الماء السائل والصنفان الآخران (الثلج – البخار) سيتحولا إلى الصنف السائل .

(3) المساحات :

المساحات الموجودة بين أي منحنين في منحنى الصنف للماء وهى **BOC , AOC , AOB** كل منهم يعبر عن منحنى تحت شروط وهى وجود صنف واحد فقط وهى : في المساحة **AOB** يوجد صنف البخار فقط وفي المساحة **AOC** يوجد صنف سائل الماء فقط وفي المساحة **BOC** يوجد صنف الثلج فقط .

ولكل مساحة $P = 1$, $C = 1$, $F = C - P + 2$ ∵

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

لذلك فهذه المساحات تمثل ثنائي المتغير وهما الضغط ودرجة الحرارة ويجب أن يميزا لكي نعرف النظام تماماً .

(4) الأنظمة شبه المستقرة :

تبريد السائل عند درجة أقل من درجة تجمده دون فصل الصلب يسمى " سائل فوق مبرد " . والسوائل الفوق مبرده محتملة الحدوث لكن إحتمالية عودتها ضعيفة جداً .

السوائل الفوق مبرده تمثل حالات عدم إستقرار للاتزان مع حالتها البخارية . ففي المنحنى الصنفي للماء يمكن مد المنحنى **AO** إلى **A** بالتبريد لدرجة أقل من نقطة تجمده بدون فصل الثلج . لهذا فالمنحنى **OA** يمثل اتزان غير ثابت بين سائل الماء وحالته البخارية فمجرد تلاصق قطعة ثلج صغيرة مع السائل الفوق مبرد ففي الحال يتحول إلى صلب الثلج ويندمج المنحنى **OA** في المنحنى **OB** ولهذا تكون حالة شبه الثبات عديمة الإستقرار .

ففي منحنى الصنف يقع المنحنى **OA** أعلى من المنحنى **OB** ولهذا يقع النظام الشبه مستقر عند ضغوط بخارية أعلى من الأنظمة المستقرة عند درجة حرارة ثابتة .

والأشكال شبه المستقرة تميز بأنها غير ثابتة جداً ولها ضغط بخاري أعلى منه في الحالة المستقرة وأكثر ذوبانية عنها في الحالة الثابتة وأكثر نشاط كيميائي عنه في الحالة المستقرة .

نظـــام الكبـــريت :

منحنى الكبريت يعتبر منحنى ذات مركبة واحدة . أي أن **C = 1** ويقع الكبريت في صور بللورية متعددة ، بعض منها غير ثابت أو شبه مستقر . ويقع الكبريت في أربع أصناف هى :

- كبريت معين S_R — كبريت منشوري S_M
- سائل الكبريت S_L — بخار الكبريت S_V

ومن قاعدة الصنف نحصل على معلومات حول الأنظمة المحتملة عند الاتزان :-

(1) اتزان آحادي الصنف :

$$P = 1 \quad , \quad C = 1$$

$$\because F = C - P + 2 \quad \therefore F = 1 - 1 + 2 = 2$$

والنظام يعتبر ثنائي المتغير وسوف يكون هناك أربعة أصناف منفردة ممثلة بأربع مساحات في منحنى الصنف .

(2) اتزان ثنائي الصنف :

$$P = 2 \quad , \quad C = 1$$

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

والنظام يكون آحادي المتغير ويكون معرف تماماً بمتغير واحد مميز هو الضغط أو درجة الحرارة . ويكون هناك ستة إحتمالات للأنظمة ثنائية الصنف هى كالتالي :

(1) $S_R - S_M$ (2) $S_R - S_L$ (3) $S_R - S_V$

(4) $S_M - S_L$ (5) $S_M - S_V$ (6) $S_L - S_V$

(3) اتزان ثلاثي الصنف :

$$P = 3 \quad , \quad C = 1$$

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

وهذا النوع من الاتزان عديم المتغير حيث كل المتغيرات تكون ثابتة وهذا الاتزان يميز بنقاط تسمى النقاط الثلاثية ويعبر عنها بأربع نقاط ثلاثية وهى :

(1) $S_R - S_M - S_L$ (2) $S_R - S_M - S_V$

(3) $S_R - S_V - S_L$ (4) $S_M - S_L - S_V$

(4) اتزان رباعي الصنف (غير ممكن التواجد) :

إذا كانت : $P = 3 \quad , \quad C = 1$

$$F = C - P + 2 = 1 - 4 + 2 = -1$$

وفي مثل هذه الحالة F تصبح سالبة وهذا ليس له معنى لذلك فهذا النظام ذو الأربعة أصناف غير قائم الإحتمال .

المنحني الصنفي للكبريت :

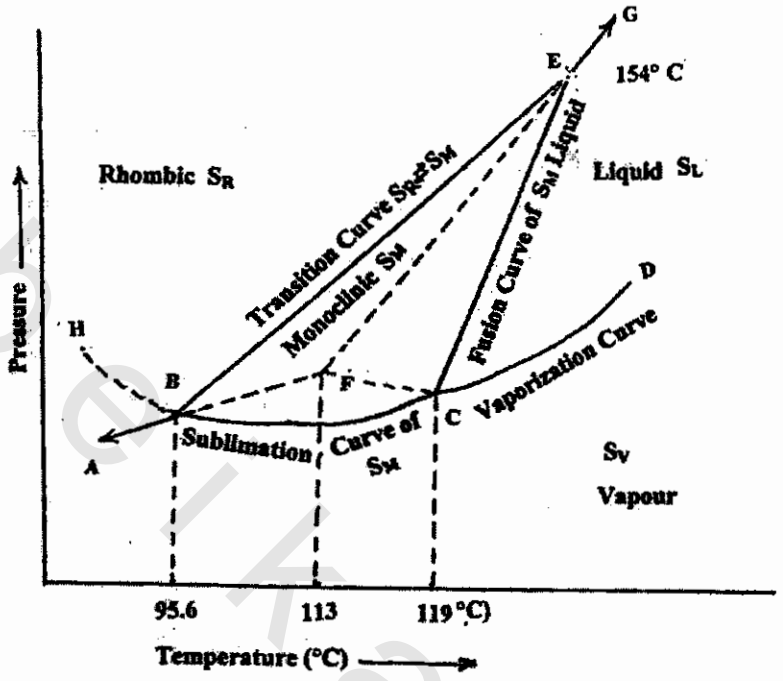
لشرح المنحني الصنفي لنظام الكبريت الموضح في الشكل التالي نجد أنه يتكون من :

1- منحنيات: ستة منحنيات ثابتة: BE , EG , CE , CD, BC و AB وأربعة منحنيات شبه مستقرة هي: EF , CF , BF و BH

2- نقاط ثلاثية هي: F , E , C و B

3- مساحات تحت المنحنيات وهي أربعة مساحات:

BEC , GECD, ABCD و ABEG



المنحني الصنفي للكبريت

وصف المنحني الصنفي :

1. المنحنيات الثابتة :

أ- المنحني **AB** يمثل منحني الضغط البخاري أو منحني التسامي للكبريت المعيني S_R.وهو يمثل تغير الضغط البخاري لـ S_R مع درجة الحرارة وخلال هذا المنحني يكون S_R , S_V يقعان في حالة اتزان وهو نظام آحادي المتغير **(F=1)**

ب- المنحني **BC** هو منحني الضغط البخاري أو منحني التسامي للكبريت المنشوري S_M وهو يمثل التغير في الضغط البخاري لـ S_Mمع درجة الحرارة . وخلال المنحني يكون S_M ,S_V في وضع الاتزان والنظام يكون آحادي المتغير حيث **(F=1)** والحد الاعلي لهذا المنحني هي النقطة **C** حيث ينصهر S_M إلى S_L .

جـ- المنحني CD يمثل الضغط البخاري أو منحني التبخر للكبريت السائل S_L وهذا المنحني يبدأ من النقطة C حيث يبدأ إنصهار S_M وينتهي عند النقطة D حيث درجة الحرارة الحرجة. وأعلي من النقطة D يوجد صنف واحد من بخار الكبريت S_V وخلال المنحني يوجد S_V,S_L في حالة اتزان ويكون النظام آحادي المتغير (F=1) .

د- المنحني BE هو المنحني الانتقالي والذي يوضح تأثير الضغط على درجة الحرارة الانتقالية من S_R إلى S_M وخلال هذا المنحني يكون الصنفان S_M S_R ، في حالة اتزان . وهذا المنحني ينحرف عن محور الضغط حيث يوضح أن النقطة الانتقالية تزداد بزيادة الضغط .

هـ- المنحني CE هو منحني الانصهار للكبريت المنشوري S_M حيث يوضح تأثير الضغط على نقطة إنصهار S_M والتي تزداد بزيادة الضغط وبما ان المنحني يميل بعيداً عن محور الضغط وخلال هذا المنحني يكون S_M , S_L في حالة اتزان لهما درجة طلاقة أحادية .

و- المنحني EG يمثل منحني الإنصهار للصنف S_R وهو يوضح تأثير الضغط على نقطة إنصهار الصنف S_R والتي تزداد بزيادة الضغط خلال هذا المنحني فإن S_R , S_L في حالة اتزان لهما درجة طلاقة أحادية .

2. المنحنيات الشبه مستقرة :

أ- BF هو منحني التسامي الشبه ثابت للصنف S_R أو منحني الضغط البخاري للصنف الثابت S_R وخلال هذا المنحني فإن الأصناف الشبه ثابتة S_V, S_R في حالة اتزان والنظام يعتبر آحادي المتغير.

فإذا كانت درجة حرارة الصنف الثابت S_R عند 5.6°م يسمح لها بالارتفاع بسرعة فإن انتقال S_R إلي S_M لا يحدث عند النقطة B لكن هذا المنحني AB سيمتد إلى F وهي نقطة الانصهار للصنف S_R .

ب- CF هو إمتداد لـ DC ويسمي منحني الضغط البخاري للصنف S_L الفوق مبرد فإذا سمحنا للصنف S_L ان يبرد بعناية فائقة جدا فإن الصنف الصلب لا ينفصل عند النقطة

C لهذا فإن المنحني DC يمكن ان يمتد إلى F بتبريد الصنف S_L ، CF تعبر عن حالة اتزان شبه ثابت للصنف S_L الفرق مبرد والصنف S_V

جـ- EF منحني الانصهار الشبه ثابت للصنف S_R خلال هذا المنحني فإن الصنف S_R الشبه ثابت والصنف S_L يكونان في حالة اتزان وهذا المنحني يوضح تاثير الضغط على الصنف S_R الشبه ثابت وأعلي من النقطة E فإن هذا المنحني يصف شروط الاتزان الثابت بين S_L , S_R حيث يختفي الاتزان الشبه ثابت بين هذين الصنفين .

د- BH هو منحني التسامي الشبه ثابت للصنف S_M وهو إستمرار للمنحني CB وخلال هذا المنحني يكون الصنفان S_V , S_M في حالة اتزان شبه ثابت . وكل هذه الاتزانات الشبه ثابتة تكون آحادية درجة الطلاقة .

3. النقـــاط الثلاثيـــة :

وهي ثلاث نقاط ثلاثية ثابتة B,C,E ونقطة ثلاثية واحدة شبه ثابتة وهي النقطة F ، وهي كالتالي :

أ- النقطة B : عند هذه النقطة تتلاقي الثلاث منحنيات AB, CB, EB وتقع الاصناف الثلاثة S_R , S_M , S_V في حالة إتزان وعندما تكون :

$$F = 0 \quad , \quad C = 1 \quad , \quad P = 3$$

لذلك فالنظام عديم المتغير عند النقطة B يتحول الصنف S_R إلى الصنف S_M وهذا التحول يكون متعاكس ودرجة الحرارة المقابلة للنقطة B هي 95.6°م وتسمي درجة الحرارة الانتقالية .

ب- النقطة C : تمثل نقطة الانصهار للصنف S_M (119°م) وعندها تكون الأصناف S_V , S_L , S_M في حالة اتزان .

جـ- النقطة E : حيث تتلاقي المنحنيات GE,CE,BE وعندها تكون الاصناف S_L , S_M , S_R في حالة اتزان ودرجة الحرارة التي تقابل النقطة E هي 154°م وضغط 1200 جو .

د- النقطة F : هي النقطة الثلاثية الشبه مستقرة وعندها تكون الأصناف الشبه مستقرة S_R , S_L , S_V في حالة اتزان ودرجة الحرارة المقابلة لهذه النقطة هي 113°م وهي تمثل نقطة الانصهار الشبه ثابتة للصنف S_R وكل الانظمة التي تقابل النقاط الثلاثية تعتبر عديمة التغير(F = 0) .

4. المساحات :

هناك أربعة مساحات كل منها تحتوي على صنف واحد فقط وعندها يكون النظام ثنائي التغير أي أن (F = 2) بمعني أن كلا من الضغط ودرجة الحرارة يجب أن يكونا محددين لكي نعرف النظام تماما وهذه المساحات هي :-

- ABEG وتحتوي على الصنف S_R فقط . و ABCD وتحتوي على الصنف S_V فقط . و GECD وتحتوي على الصنف S_L فقط . و BEC وتحتوي على الصنف S_M فقط .

الكبريت متعدد التبلور :

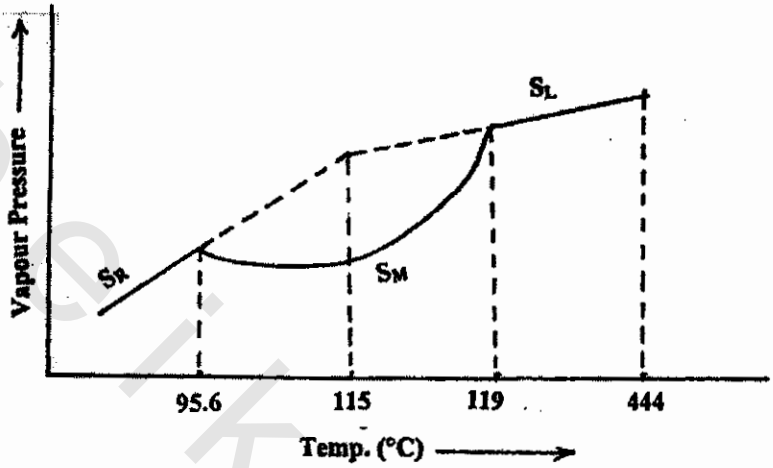
تبين أن الكبريت له صورتين تآصليتين من الشكل المتبلر .

الكبريت ثنائي الصورة البلورية وهما الكبريت المعيني S_R وبالتسخين يتحول إلى الكبريت المنشوري S_M عند درجة الحرارة الانتقالية 95.6°م والعكس عند تبريد الكبريت المنشوري S_M يتحول مرة أخري إلى الكبريت المعيني S_R عند نفس الدرجة أي انه هناك حالة اتزان بين هاتين الصورتين التآصيليتين عند نفس درجة الحرارة .

$$S_R \underset{}{\overset{95.6\,^\circ C}{\rightleftharpoons}} S_M$$

وعلى ذلك فإن S_R , S_M صورتان تآصلتان كل للآخري حيث الصنف S_R يكون ثابت عند درجة أقل من درجة الحرارة الانتقالية والصورة الاخري S_M تكون ثابتة عند درجة أعلي من الدرجة الانتقالية بينما عند هذه الدرجة الانتقالية 95.6°م ويوجد الصنفان معاً في حالة اتزان وتكون F=1 , C=1, P=2 .

ولهذا يكون النظام آحادي المتغير بينما أقل أو أعلى من هذه الدرجة الإنتقالية يوجد لدينا صنف واحد وتكون P=1 , C=1 , F=2 ويكون عندئذ النظام ثنائي المتغير .



الصور التآصلية للكبريت S_M , S_R

دراسة الأنظمة ذات المركبتين :

1- الأنظمة التي يكون تركيب كل أصنافها من مكونين إثنين مستقلين تسمي بالأنظمة ذات المركبة الثنائية .

2- أقصي عدد من الأصناف ذات المركبتين عندما تكون درجات الطلاقة أقل ما يمكن P، أقصي ما يمكن فأقل قيمة لـF في أي نظام تكون الصفر لذلك لنظام ثنائي المركبة له درجة طلاقة تساوي صفر وطبقاً لقاعدة الصنف :

$$P = C - F + 2 \;=\; 2 - 0 + 2 = 4$$

ولهذا فأقصي عدد من الاصناف يوجد في أي حالة اتزان لنظام ثنائي المركبة له درجة طلاقة تساوي صفر سيكون أربعة .

3- أقصي عدد من درجات الطلاقة عند P أقل ما يمكن، بينما عند F أقصي ما يمكن وعلى ذلك يكون أقل عدد من الاصناف لاي نظام هو الوحدة . ولذلك أعلي

قيمة لدرجات الطلاقة لنظام ثنائي المركبة يمكن حسابها من معادلة قاعدة الصنف كالآتي:

$$F = C - P + 2 = 2 - 1 + 2 = 3$$

لهذا تكون أعلي قيمة لدرجات الطلاقة هي ثلاثة .

4- لرسم المنحني الصنفي لنظام ثنائي المركبة يتطلب ثلاث متغيرات هي الضغط ودرجة الحرارة والتركيز وهذا يعني ثلاث محاور متعامدة على بعضها البعض لذلك فمنحني الصنف الذي نحصل عليه سيكون منحني ذو ثلاثة أبعاد في الفراغ .

وهذا النموذج لا نستطيع تنفيذه على الورق من أجل ذلك وللحصول على شكل بسيط ذو بعدين فقط سنفترض أن هناك متغيرين مع إعتبار المتغير الثالث ثابت ويكون لدينا ثلاث إختيارات :

أ- منحني يدرس العلاقة بين درجة الحرارة والتركيز (T-C) مع حفظ الضغط ثابت .ويسمي هذا المنحني بمنحني ثابت الضغط.

ب- منحني يدرس العلاقة بين درجة الحرارة والضغط (T-P) مع حفظ التركيز ثابت ويسمي هذا المنحني بمنحني ثابت التركيز .

جـ- منحني يدرس العلاقة بين الضغط والتركيز مع حفظ درجة الحرارة ثابتة (P-C) ويسمي هذا المنحني بالمنحني ثابت درجة الحرارة لكن المألوف عملياً أن يظل الضغط ثابت ونقوم بدراسة منحني الصنف للعلاقة بين درجة الحرارة والتركيز .

5- بإختزال معادلة قاعدة الصنف والتي هي على الصورة :

$$P + F = C + 2$$

لكن عند دراسة النظام ثنائي المركبة غالبا ما يكون أحد المتغيرات الثلاثة ثابت لهذا فدرجات الطلاقة تنقص بمقدار واحد لذلك تصبح المعادلة في الصورة المختزلة :

$$P + F = C + 1$$

حيث F تمثل درجات الطلاقة المتبقية وتسمي المعادلة السابقة بمعادلة قاعدة الصنف المختزلة .

6- أنواع الانظمة ذات المركبتين: تقع الانظمة ذات المركبتين حيث يوجد عدد كبير من الانواع وتقسيم هذه الانظمة يبدو صعباً ولكن بعض الانواع الشائعة للاتزان ثنائي المركبة هي :

(أ) اتزان سائل- سائل . (ب) اتزان سائل- بخار .

(ج) اتزان صلب- سائل . (د) اتزان صلب – غاز .

وسوف نقوم بدراسة اتزان صلب – سائل ، حيث يستخدم هذا الاتزان في عمليات التبلر. والأنظمة المكثفة في اتزان صلب – سائل حيث يتغيب الصنف الغازي ويكون تأثير الضغط على الاتزان مهملاً لهذا تكون التجارب العملية لدراسة اتزان صلب – سائل تحت الضغط الجوي الثابت وتسمي هذه الأنظمة بالأنظمة المكثفة .

ولرسم منحني الصنف لنظام ثنائي المركبة يحتوي الصف السائل والصلب فقط يكون هناك متغيرين فقط هما درجة الحرارة والتركيز ويتم ذلك على رسم بياني ذو بعدين ومسطح يمكن رسمه على مستوي الورقة .

أنواع الانظمة ذات المركبتين صلب ـ سائل :

هذه الأنظمة يمكن تقسيمها إلى أربعة أقسام تبعاً لامتزاج المركبتان في الصنف السائل وعلى طبيعة الصلب المنفصل من المحلول :

1- مركبتان في حالة صنف سائل وصنف صلب تماماً يتكون من مكونات نقية مثل هذه الأنظمة تسمي الآيوتكتية .

2- مركبتان تدخلان في إتحاد كيميائي معطية زيادة في واحدة أو أكثر من المركبات وهذا النظام ينقسم إلى:

أ- مركب صلب له درجة إنصهار مطابقة ، ب- مركب صلب له درجة إنصهار غير مطابقة .

3- صلب ينفصل من محلول الصلب الممتزج تماماً .

4- صلب متبلر من محلول الصلب شحيح الامتزاج .

الأنظمة الأيوتكتية البسيطة :

مميزات الأنظمة الأيوتكتية البسيطة :

تنتمي الانظمة المكثفة إلى هذا القسم وتأخذ المميزات التالية :

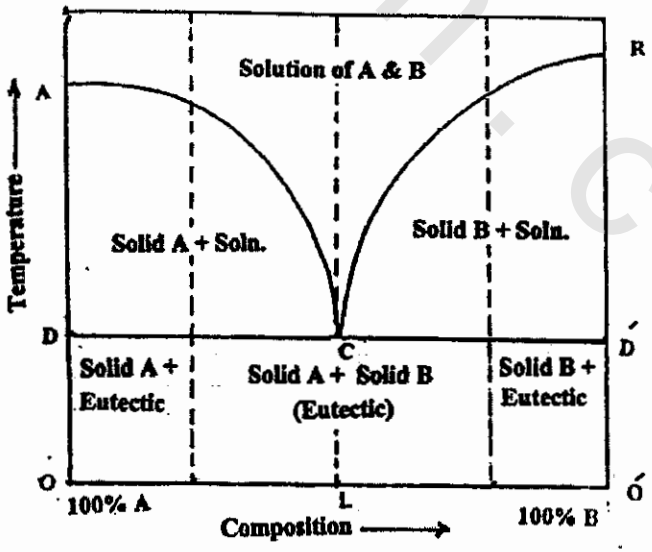
1- المكونتان (B,A) تامتي الامتزاج مع بعضهما في الحالة السائلة .

2- كل من المركبتان لا تدخلان في إتحاد كيميائي أي أنه لا يتكون مركب جديد .

3- المركبتان النقيتان (A,B) تتبلر من المحلول مكوناً خليط خاص يسمي الأيوتكتك .

المنحني الصنفي للأنظمة الأيوتكتية :

المنحني الصنفي للأنظمة الأيوتكتية موضح في الشكل التالي :



المنحني الصنفي لنظام أيوتكتي بسيط

حيث B,A: مركبتان تامتي الامتزاج في الحالة السائلة والنقطة A تمثل درجة تجمد المركبة A . والنقطة B تمثل درجة تجمد المركبة B والنقطة C تمثل النقطة الايوتكتية و النقطة L تمثل تركيب الخليط الايوتكتي .

شرح المنحني الصنفي :

أ- المنحني AC يمثل إضافة المركبة B إلى المركبة A حيث تنخفض درجة تجمد المركبة A ويعرف المنحني AC بمنحني درجة التجمد للمركبة A وعلى طول هذا المنحني تكون المركبة A الصلبة في حالة اتزان مع محلول المركبة B في المركبة A .

ب- المنحني BC والذي يعرف بمنحني درجة التجمد للمركبة B وعلى طول هذا المنحني تنخفض درجة التجمد للمركبة B وباستمرار إضافة المركبة A تكون المركبة B .

الصلبة في حالة اتزان مع محلول المركبة A في المركبة B لذلك فعدد الاصناف خلال المنحني AC أو BC تكون إثنين وبما أن الضغط يظل ثابت وتبعاً لمعادلة قاعدة الصنف المختزلة .

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

لذلك فالنظام آحادي التغير. بمعني أن هناك متغير واحد وهو التركيز

4- النقطة C : وعندها يتلاقي المنحنيان BC,AC .والمحلول يصبح مشبع بكل من المركبتين B,A لذلك يوجد عند النقطة C ثلاثة أصناف هم صلب A ، صلب B ومحلولهما في حالة اتزان . لذلك وطبقاً لمعادلة قاعدة الصنف المختزلة، عند النقطة C :

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

ويصبح النظام عديم التغير وبمعني آخر فإن كلا من درجة الحرارة والتركيب عند النقطة Cيكونا ثابتين وهذا يعني أنه إذا تغيرت درجة الحرارة أو التركيب فإن أحد الأصناف سيختفي .

فإذا إنخفضت درجة الحرارة مثلاً فسوف يختفي المحلول المشبع عند C وسوف تتجمد الكتلة كلها كخليط من بلورات المركبة A والمركبة B أما إذا رفعت درجة الحرارة فسوف ينصهر الصنف الصلب من A وكذلك الصنف الصلب من B عند النقطة C .

ويتضح لنا من منحني الصنف أن درجة الحرارة عند النقطة C هي أقل درجة حرارة يوجد عندها اتزان بين الصلب A ، الصلب B مع الصنف السائل وتسمي النقطة C بإنها نقطة الانصهار الأدنى ودرجة الحرارة المقابلة لنقطة الانصهار الأدنى بدرجة حرارة الانصهار ذات الحد الأدنى T_E .

لذلك فإن خليط من الصنف A والصنف B عند نقطة الانصهار الأدنى لهما لهما أقل درجة تجمد والنقطة L تشير إلى التركيب للخليط ذات درجة الانصهار الادني أي أيوتكتك .

مميزات الخليط ذو درجة الانصهار الأدني :

(أ) له تركيب محدد .

(ب) له أقل درجة إنصهار أو أقل درجة تجمد محددة .

(ج) والخليط ذو درجة الانصهار الأدنى لا يعتبر مركب للأسباب الآتية :

1- مكونات الخليط ذو درجة الإنصهار الأدنى ليست له خواص إتحاد العناصر.

2- الخليط ذو درجة الإنصهار الأدنى يوضح أن هناك بلورات منفصلة تحت الميكروسكوب .

(د) يعرف المخلوط الأيوتكتك أي ذو درجة الإنصهار الأدنى على أنه خليط من السوائل ثنائية المركبة ولها أقل درجة تجمد بالمقارنة بكل مخاليط السوائل الأخرى وبتبريد هذا المخلوط تنفصل مكوناته على شكل أصناف صلبة .

(هـ) حرارة المحلول للمخلوط الأيوتكتك هي مجموع حرارات المحاليل للمكونات .

(و) تركيب المخلوط الأيوتكتك يتغير بتغير الضغط .

(ز) المخلوط الأيوتكتك يزيد من عزم السبيكة .

(ح) المخلوط الأيوتكتك يمكن أن يحافظ على درجة حرارته ثابتة لمدة طويلة إذا لم تختفي أحد المكونات تماماً .

(ط) إذا برد المخلوط الأيوتكتك إلى درجة أقل من الدرجة الأيوتكتية فإن الحالة (الصنف) السائلة ستختفي وكل المادة الموجودة ستتصلب على شكل صنف A صلب نقي ، صنف B صلب نقي بينما لو رفعنا درجة الحرارة فإن الأصناف الصلبة ستنصهر .

(ي) المساحة ABC : في هذه المساحة يوجد A ، B كمحلول متجانس لذلك يوجد صنف واحد فقط . وطبقاً للصورة المختزلة لمعادلة قاعدة الصنف : $F = C - P + 1 = 2 - 1 + 1 = 2$ إذن النظام ثنائي المتغير .

(ك) المساحة $OO'DD'$ في هذه المساحة يمكن أن يوجد الصنف الصلب فقط لأن الصنف السائل لا يمكن أن يوجد عند درجة حرارة أقل من الدرجة الأيوتكتية .

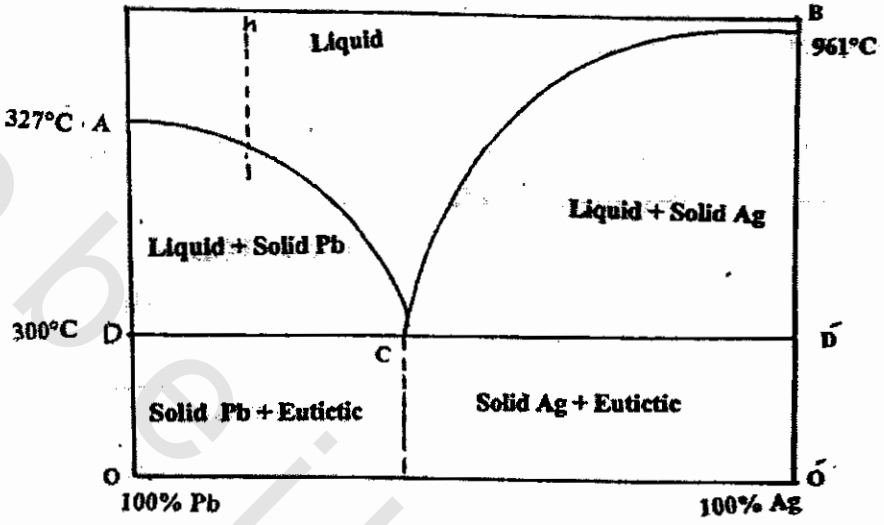
(ل) المساحة ACD ، BCD' : أي نقطة في هذه المساحات تمثل اتزان بين الصلب A أو الصلب B والصنف السائل ويكون النظام ثنائي المتغير .

أمثلة للأنظمة الأيوتكتية (ذات درجة الإنصهار الأدنى) :

1- نظام فضة – رصاص
2- نظام قصدير – رصاص .
3- نظام بزموت – كادميوم
4- نظام بنزين – كلوريد الميثيل .
5- نظام يوديد البوتاسيوم – ماء .
6 - نظام كلوريد الكالسيوم – كلوريد البوتاسيوم .
7- نظام كلوريد الأمونيوم – الماء .

نظام فضة – رصاص :

هذه النظام للمركبة الثنائية (صلب – سائل) والفلزان الفضة والرصاص تامي الإمتزاج تماماً في الحالة السائلة ولا يكونا أي مركب . والمنحنى الصنفي للنظام (Ag - Pb) موضح في الشكل التالي :



المنحنى الصنفي لنظام Pb – Ag عند ثبوت الضغط P

ونجد أن النقطة A هي نقطة الإنصهار للرصاص النقي أي 357°م وبزيادة كمية الفضة المضافة إلى الرصاص تنخفض درجة تجمد الرصاص خلال المنحنى AC ولذلك يمثل المنحنى AC منحنى درجات التجمد للرصاص .

والنقطة B هي نقطة إنصهار الفضة النقية 961°م وبزيادة كمية الرصاص المضاف إلى الفضة تنخفض درجة تجمد الفضة خلال المنحنى BC ولذلك يكون المنحنى BC يمثل منحنى درجات التجمد للفضة .

والآن خلال المنحنيات AC , BC يكون الصلب في حالة اتزان مع السائل . وبما أنه يوجد صنفان وبما أن الضغط ثابت ويتطبق معادلة قاعدة الصنف للأنظمة المكثفة

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

لهذا فالأنظمة خلال المنحنيات AC , BC تكون أحادية المتغير أو بمعنى آخر يتغير فقط التركيب .

والنقطة C هي النقطة الأيوتكتية حيث يتلاقى المنحنيان AC , BC وعندها يكون هناك ثلاث أصناف هي : صلب Ag وصلب Pb ومصهور الفلزين في حالة اتزان ويكون التركيب

عند النقطة C هو 97.6٪ رصاص ، 2.4٪ فضة حيث $F = C - P + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$

∴ النظام عند النقطة C عديم المتغير . وفوق المساحة ACB يتكون النظام من الصنف السائل (مصهر الفلزين) ويكون النظام ثنائي المتغير .

ونحتاج لتعريف النظام معرفة التركيب ودرجة الحرارة وفي المساحة ACD يكون الصنف الصلب للرصاص في حالة اتزان مع الصنف السائل ويكون نظام ثنائي التغير وفي المساحة BCD يكون صلب الفضة في حالة اتزان مع الصنف السائل أي المصهور ويكون النظام ثنائي المتغير .

أهمية النظام فضة ـ رصاص :

دراسة المنحني الصنفي للنظام فضة – رصاص له من الاهمية القصوي في عملية فصل الفضة من الرصاص في خليط منهما في مركب آرجينتو حديدوز الرصاص وتضع أيضاً القاعدة لعملية بانتسون في نزع فضة الرصاص ،

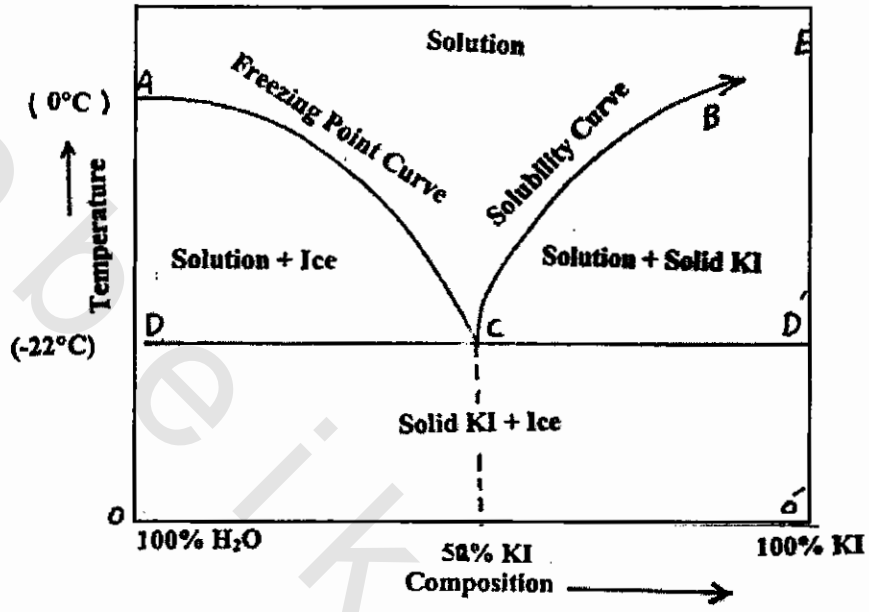
ولنفترض أننا أخذنا النقطة h في مساحة أعلي المنحني AC , BC هذه النقطة تعبر عن مصهور آرجينتو حديدوز الرصاص وتحتوي على كميات صغيرة جداً من الفضة .

وإذا بردت إنخفضت درجة الحرارة إلى النقطة i فسوف تبدأ في الانفصال بلورات الرصاص وبزيادة التبريد تنفصل كميات أكبر من الرصاص ويصبح المحلول غنياً بالفضة .

ويستمر هذا خلال المنحني iC وينصهر السائل بإستمرار ليصبح أغني فأغني بالفضة حتي تصل إلى النقطة C حيث نحصل على سبيكة تحتوي على 2.4٪ من الفضة . وبهذه الطريقة يزداد تركيز الفضة في المركب آرجينتو حديدوز الرصاص .

نظام يوديد البوتاسيوم – الماء :

هذا مثال آخر لأنظمة الأيوتكتك والتي بالتبريد تغطي خليط من المركبتين الصلبتين H_2O,KI وليس مركب متهدرد . والمنحني الصنفي لهذا النظام ممثلاً في الشكل التالي :



المنحني الصنفي لنظام $KI-H_2O$ عند ثبوت الضغط P

والمنحني الصنفي مشابه تماماً للشكل العام للأنظمة المكثفة ثنائية المركبة . فالمركبتان H_2O-KI لا يمتزجا إمتزاجاً تاماً في صنف سائل وهو سبب عدم وصول منحني الاسالة BC إلى المحور المقابل .

فالنقطة A تشير إلى نقطة التجمد للماء وعلى طول المنحني AC فإن نقطة تجمد الماء تنخفض بإضافة KI لذلك يسمي المنحني AC منحني نقطة التجمد للماء وخلال المنحني AC يوجد الثلج والمحلول معاً طبقاً لمعادلة قاعدة الصنف للأنظمة المكثفة .

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

أي أن النظام آحادي المتغير خلال المنحني AC .

المنحني BC يسمي منحني ذوبانية KI وهو يبرهن على تأثير درجة الحرارة على ذوبانية KI في الماء وعلى طول المنحني BC يتواجد KI الصلب والمحلول ولذلك فالنظام آحادي التغير تبعاً لمعادلة قاعدة الصنف .

- الخط AD يمثل الصنف الصلب للثلج النقي في حالة اتزان مع السائل ويسمي الخط AD خط التصلد وبالمثل يكون الخط DD , D′E′ .

- المساحة ACB تمثل صنف واحد (محلول) ولهذا :

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

فالنظام ثنائي التغير . والمساحة أسفل AC تشير إلى وجود محلول وثلج . والمساحة أسفل BC تشير إلى وجود محلول وصلب KI لذلك فالنظام آحادي التغير في هذه المساحات .

النقطة C هي النقطة الأيوتكتك وعندها يتقابل المنحنيان AC , BC وهي تقابل درجة حرارة محددة (-22°C) وتركيب محدد ($52\%\ KI + 48\%\ H_2O$) وعند هذه النقطة الايوتكتك وعندها هذه النقطة يوجد الثلج والمحلول وصلب KI في حالة إتزان .

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

لذلك يكون النظام عديم التغير فإذا إنخفضت درجة الحرارة أقل من الدرجة الايوتكتك فيكون كل من الثلج وصلب KI منفصلين تماماً ويكون هناك صنفين فقط ويكون النظام آحادي التغير .

الأنظمة (صلب – سائل) ذات مركبتين مع تكوين مركب له نقطة إنصهار مطابقة :

الأنظمة الثنائية تكون مركب كيميائي ذو درجة إنصهار مطابقة ولها المميزات الآتية :

1- تحت ظروف مناسبة من التركيب ودرجة الحرارة فإن المكونات تدخل في إتحاد كيميائي مكونة مركبات ثابتة نسبياً وتتنصهر دون تحلل ودرجة الانصهار تسمي الدرجة المطابقة .

2- المركب الذي إنصهر تماماً عند رجة حرارة ثابتة والسائل المتكون لهما نفس التركيب (الصنف الصلب والصنف السائل لهما نفس التركيب) .

3- المركب ذو درجة الانصهار المطابقة ينفصل من المحلول كصنف صلب جديد .

4- المنحني الصنفي لهذه الحالات يوضح تحدب السائل في منتصفه كما في الجانبين ووجود مثل هذا التحدب يشير إلى تكوين مركب بين المكونات على شكل صنف صلب وعندما يكون التحدب في ذروته يكون المركب المتكون ثابت ودرجة الانصهار هي أعلي قيمة .

5- إذا كان المركب المتكون أقل ثباتاً تكون درجة الانصهار تمثل نهاية مسطحة .

6- عندما يتكون أكثر من مركب سيكون عدد التحدبات أكثر ويشير عدد التحدبات إلى عدد المركبات المتكونة .

7- يمكن تأكيد تكون مركب ذو درجة إنصهار مطابقة ام لا وذلك برسم منحني الصنف فإذا كان هناك درجتان آيوتكتك حول النهاية العظمي في منحني الصنف فهذا يؤكد تكون مركب ذو إنصهار مطابقة

8- وأمثلة هذا النوع من الأنظمة : المركبات الفلزية (عندما تكون المركبتان فلزات)، المركبات الثنائية (عندما تكون المركبة عبارة عن مركبات عضوية) ،أملاح متهدرده (عندما تكون المركبتان ملح وماء) .

والأمثلة على نظام صلب – سائل هي كما يلي :

(أ) نظام قصدير- ماغنسيوم . (ب) نظام الومنيوم-ماغنسيوم .

(ج) نظام زئبق- ثوريوم . (د) نظام فينول- آنيلين .

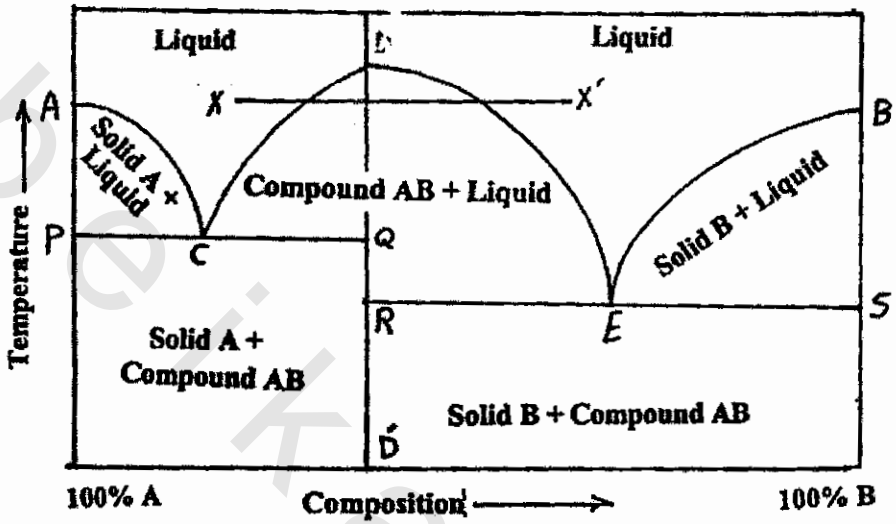
(هـ) نظام كلوريد حديديك – ماء .

المنحني الصنفي العام لأنظمة مركبات ذات درجة إنصهار مطابقة :

دعنا نفترض حالة عامه حيث المركبتين B,A تدخلان في إتحاد كيميائي والمنحني الصنفي ممثل في الشكل التالي :

والمنحني الصنفي يوضح انه يحتوي على منحنيين آيوتكتك متصلان ببعضهما عند النقطة

D والجهة اليسري من الشكل تمثل نظام آيوتكتك A/AB بينما الجزء الايمن من الشكل يوضح نظام آيوتكتك AB/B .



المنحني الصنفي يوضح تكوين مركب ذو درجة إنصهار مطابقة عند ثبوت الضغط P

النقطة A تمثل درجة إنصهار المركبة النقية A والمنحني AC هو منحني درجات التجمد للمادة A وعلى طول هذا المنحني يكون الصلب A في حالة اتزان مع محلول (B في A) وعدد الأصناف يكون أثنين وبتطبيق معادلة قاعدة الصنف للأنظمة المكثفة .

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

لذلك فالنظام آحادي المتغير بمعني ان التركيب فقط يتغير خلال المنحني AC .

النقطة B تمثل درجة إنصهار المركبة Bالنقية .

المنحني BE يمثل منحني درجة التجمد للمركبة B وهو يمثل أنه عند إضافة A إلى B فإن درجة تجمد المركبة B تنخفض على طول المنحني BE وخلال هذا المنحني تكون المركبة B الصلبة في حالة اتزان مع محلول (A في B) وطبقاً لمعادلة قاعدة الصنف للانظمة المكثفة .

$F = C - P + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$ أي أن النظام آحادي المتغير .

المنحني **CDE** هو منحني التجمد للمركب الصلب **AB** ذو درجة الانصهار المطابقة وخلال هذا المنحني فإن المركب الصلب **AB** يكون في حالة اتزان مع الصنف السائل عند درجات حرارة مختلفة .

والنقطة **D** تمثل درجة إنصهار المركب **AB** المطابقة .ولان كل من الصنف الصلب والصنف السائل لهما نفس التركيب عند النقطة **D** فيصبح النظام أحادي المركبة بدلاً من كونه ثنائي المركبة وبتطبيق معادلة قاعدة الصنف للانظمة المكثفة عند النقطة **D** :

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

فالنظام عديم التغير عند النقطة **D** .

النقطة **C** هي النقطة الايوتكتك وعندها يكون الصلب **A** والصنف الصلب للمركب **AB** في حالة اتزان مع الصنف السائل ويكون عدد الأصناف عند النقطة **C** هو ثلاثة .

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

أي أن النظام عديم المتغير وهذا يعني أن الصنف الصلب للمركب **AB** والصنف السائل يمكن أن يتواجدوا عند درجة حرارة معينة وتركيب معين .

النقطة **E** هي النقطة الأيوتكتك حيث الصلب **B** والمركب الصلب **AB** في حالة اتزان مع الصنف السائل والنظام أيضاً عديم المتغير .

الخطوط الصلبة : الخطوط المارة خلال النقطة **C , E** تسمى الخطوط الصلبة لأنه خلال هذه الخطوط يوجد الصنف الصلب فقط . لهذا فالخطوط **PCQ , RES** هي أيضاً خطوط صلبة والخط الرأسي **DD** أيضاً خط صلب .

المساحة أعلي **ACDEB** تمثل صنف واحد فقط

والنظام ثنائي المتغير . $F = C - P + 1 = 2 - 1 + 1 = 2$

المساحة **APC** تتكون من صنفين الصلب **A** والسائل وتكون :

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

والنظام يكون آحادي المتغير في هذه المساحة .

المساحة **BES** تتكون من الصلب **B** والصنف السائل وأيضاً النظام يكون آحادي المتغير في هذه المساحة

المساحة **CDERQ** تمثل وجود صنفين المركب الصلب **AB** والسائل والنظام أيضاً آحادي التغير في هذه المساحة .

المساحة **APQD** تمثل اتزان بين الصنف الصلب **A** والمركب الصلب **AB** والنظام آحادي التغير .

المساحة **BSRD** تمثل وجود الصلب **B** والمركب الصلب **AB** والنظام آحادي التغير .

الخط **XX'** يوضح أن الصنف السائل له تركيبتان **X , X'** في حالة اتزان مع نفس الصلب **AB** عند درجة حرارة معينة . بمعني أخر أن المركب **AB** له درجتان ذوبانية عند نفس درجة الحرارة ويمكن توضيح هذه الحقيقة بالاستعانة بمنحني الصنف .

المنحني **DD'** يقسم الشكل إلى نصفين الصنف الايسر من الشكل هو نظام ثنائي المركبة يتكون من الصلب **A** والمركب **AB** .والنصف الايمن من الشكل يبين نظام ثنائي المركبة يتكون من الصلب **B** والمركب **AB** .

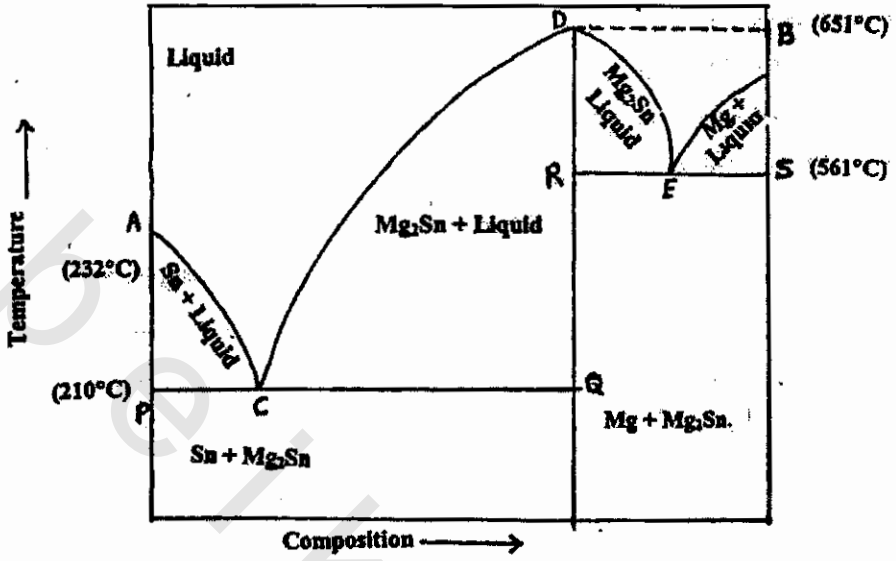
المنحني **DC** يمثل منحني نقطة التجمد للمركب **AB** عندما تضاف المركبة **A** إليه وبالمثل المنحني **DE** يمثل منحني درجة التجمد للمركب **AB** عند إضافة المركبة **B** إليه .

ومن هذا يتضح أن درجة التجمد المطابقة للمركب **AB** ربما تكون أعلي أو أقل أو بين درجتي التجمد للمركبتين النقيتين **A , B** .

وسوف نتناول بالشرح بعض حالات الأنظمة ذات درجة الانصهار المطابقة .

نظام قصدير – ماغنسيوم :

هو نظام (صلب- سائل) ذو مكبتين ينتج عنه تكوين مركب ذو درجة إنصهار مطابقة (Mg_2Sn) والنظام له أربعة أصناف هم صلب **Sn** ، صلب **Mg** ، صلب Mg_2Sn ، المحلول السائل من **Sn , Mg** . والمنحنى الصنفي لهذا النظام موضح في الشكل التالي :



المنحنى الصنفي لنظام Sn – Mg عند ثبوت الضغط P

النقطة A هي نقطة الإنصهار للقصدير (232°C) والنقطة B نقطة إنصهار الماغنسيوم (651°C) .

عندما يضاف Mg إلى Sn تنخفض درجة تجمد Sn وعلى طول المنحنى AC يكون هناك اتزان بين Sn الصلب والسبيكة السائلة وعند النقطة C (210°C) فإن أي إضافة من Sn ينتج صنف صلب جديد يبدأ في الإنفصال وتعتبر النقطة C نقطة أيوتكتك عديمة المتغير .

ويوجد عندها ثلاث أصناف . صنف سائل وصنفين صلبين جميعاً في حالة اتزان . وأي إضافة أخرى من Mg ترفع درجة التجمد على طول المنحنى CD حتى تصل إلى النهاية العظمى عند النقطة D .

وعلى طول المنحنى CD يتكون مصهور السبيكة ويكون في حالة اتزان مع الصنف السائل .

عند النقطة D يكون تركيب الصنف الصلب والصنف السائل للمركب Mg_2Sn متماثل وهذه الدرجة من الحرارة أي 783°C تكون هي درجة الإنصهار المطابقة للمركب Mg_2Sn . لهذا يكون المنحنى AC هو منحنى درجة التجمد للمركبة Sn , CD هو منحنى درجة التجمد للمركب Mg_2Sn .

وبإستمرار إضافة Mg تنخفض درجة التجمد خلال المنحنى DE حتى نصل إلى درجة أيوتكتك أخرى هي E أي 565°C حيث تكون البلورات الصلبة من Mg_2Sn , Mg في حالة اتزان مع الصنف السائل .

وبإستمرار إضافة Mg ترتفع درجة التجمد على طول المنحنى EB أو بمعنى أخر إذا أضيف Sn إلى الماغنسيوم النقي تنخفض درجة تجمده على طول المنحنى BE وبالتبريد تنفصل فقط بلورات الماغنسيوم الصلب حتى نصل إلى النقطة E .

ونجد أن الإسالة وتشمل المنحنيات AC , CDE , EB ، وكذلك التصلد ويشمل SB , RES , QD , PCQ , AP

من الشكل البياني يتضح أن :

التصلد والإسالة يتقابلان عند نقطتين آيوتكتك هما E , C عند هاتان النقطتان يكون المركب الصلب في حالة اتزان مع Sn الصلب أو Mg الصلب .

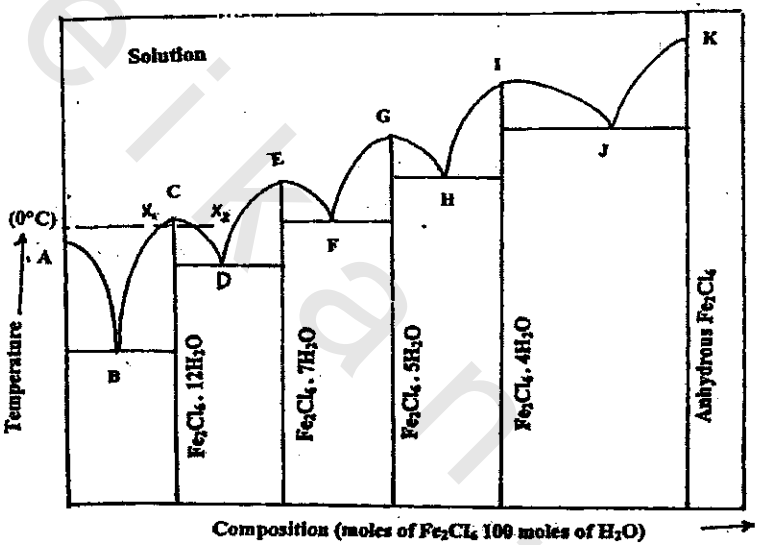
نظام كلوريد الحديديك – ماء :

في هذا النظام متعدد المركبات ذات درجة الإنصهار المطابقة وهذا النظام يأخذ الأصناف الموضحة بالجدول التالي :

الصنف Phase	التركيب Composition
1 الصنف الصلب , $Fe_2Cl_6.4H_2O$	$Fe_2Cl_6 + 4H_2O$
2 الصنف الصلب , $Fe_2Cl_6.5H_2O$	$Fe_2Cl_6 + 5H_2O$
3 الصنف الصلب , $Fe_2Cl_6.7H_2O$	$Fe_2Cl_6 + 7H_2O$
4 الصنف الصلب , $Fe_2Cl_6.12H_2O$	$Fe_2Cl_6 + 12H_2O$
5 الصنف الصلب اللامائي Fe_2Cl_6	$Fe_2Cl_6 + 4H_2O$
6 الصنف السائل	$Fe_2Cl_6 + 4H_2O$
7 الثلج	$Fe_2Cl_6 + 4H_2O$
8 البخار	$Fe_2Cl_6 + 4H_2O$

من التركيب نرى أن كل صنف يمر عنه بمكونتين هما H_2O ، Fe_2Cl_6 ولذلك فالنظام ثنائي المركبة وكل الأنواع الأربعة المتهدرة لها درجات إنصهار مطابقة وقاعدة الصنف تدرس هذا النظام عند ضغط ثابت وصنف البخار لا يؤخذ في الإعتبار .

ونلاحظ أننا إستعملنا الصيغة المزدوجة Fe_2Cl_6 لكلوريد الحديديك لكي تمنع إستخدام كسور عددية لماء التبلر في حالة خماسي ماء التبلر وسباعي ماء التبلر . والمنحنى الصنفي موضح في الشكل التالي :



المنحنى الصنفي لنظام كلوريد الحديديك – ماء عند ثبوت الضغط P

ونلاحظ من المنحنى الصنفي أن هناك خمسة نقاط آيوتكتية هي F , H , J , B , D وبما أن نظام $Fe_2Cl_6 - H_2O$ أحد مركباته H_2O فيسمى Cryohydric . وعند هذه النقاط يكون ثلاث أصناف متواجدة في حالة اتزان وطبقاً لمعادلة قاعدة الصنف للأنظمة المكثفة .

النظام عديم المتغير . $F = C - P + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$

نقاط الإنصهار المطابقة : النهايات العظمى عند C , E , G , I تسمى نقاط الإنصهار المطابقة . عند هذه النقاط ثلاثة أصناف توجد في حالة اتزان ولذا .

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

والنظام عند هذه النقاط عديم المتغير .

المنحنيات : عند النقطة A نقطة تجمد الماء وبإضافة $FeCl_6$ تنخفض درجة التجمد على طول المنحني AB ويسمي المنحني AB منحني درجة التجمد وعلى طول المنحني AB يكون الثلج والمحلول في حالة اتزان .

فالنظام آحادي المتغير . $F = C - P + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$

وعند النقطة B (- 55°C) يبدأ $Fe_2Cl_6 . 12\ H_2O$ الصلب في الانفصال كصنف جديد . وأيضاً عند النقطة B يكون هناك إتزان بين الثلج ، $Fe_2Cl_6.12H_2O$ الصلب والمحلول .

وبإضافة زيادة من $Fe_2Cl_6.12H_2O$ ورفع درجة الحرارة أيضاً فالنظام يتبع المنحني BC والذي يمثل منحني الذوبانية لـ $Fe_2Cl_6 . 12\ H_2O$ بأعلي قيمة عند النقطة C (37 °C) وعندها يكون الصنف السائل والصنف الصلب لهما نفس التركيب .

من C إلى D تقل الذوبانية وتزداد كمية كلوريد الحديديك ولهذا فهناك تحدب واضح ذو نهاية عظمي عند النقطة C مشيراً إلى تكوين مركب ثابت $Fe_2Cl_6 . 12H_2O$

عندما تزداد كمية كلوريد الحديديك بدرجة كافية لتصل إلى التركيب عند النقطة D يبدأ مركب صلب جديد في الانفصال وهو $Fe_2Cl_6 . 7\ H_2O$ لذلك عند النقطة D يحدث اتزان ما بين $Fe_2Cl_6 . 12\ H_2O$ صلب و $Fe_2Cl_6 . 7\ H_2O$ صلب والمحلول

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

لذا فالنظام عند النقطة D عديم المتغير. وبإستمرار إضافة كلوريد الحديديك يختفي صنف $Fe_2Cl_6.12H_2O$ والنظام يتبع المنحني DE الذي يمثل ذوبانية $Fe_2Cl_6 . 7H_2O$ من الأهمية أن تلاحظ أن كلا من زيادة أو نقص كمية كلوريد الحديديك عند النقطة C يحدث إنخفاض في الذوبانية (لأنه خلال المنحني CB الذوبانية تنقص بنقص كلوريد الحديديك وخلال المنحني CD الذوبانية تنقص بزيادة كلوريد الحديديك) والصنف الصلب المتبلر يكون $Fe_2Cl_6 . 12\ H_2O$ على جانبي النقطة C .

عند النقطة E التي تمثل نهاية عظمي يكون الصنف الصلب والصنف السائل لهما نفس التركيب ($Fe_2Cl_6.7\ H_2O$) وتعتبر النقطة E نقطة إنصهار مطابقة (32.5 °C) .

EF منحني نقطة التجمد $Fe_2Cl_6.7H_2O$ وعند النقطة F يبدأ ملح جديد في الانفصال $Fe_2Cl_6.5H_2O$ وعند النقطة F يكون هناك حالة إتزان بين صلب $Fe_2Cl_6.7\ H_2O$ وصلب $Fe_2Cl_6.5H_2O$. والنظام يعتبر عديم التغير .

وعند النقطة F نجد أنه وعند إضافة كميات إضافية من Fe_2Cl_6 يتكون صنف جديد $Fe_2Cl_6 . 4H_2O$, Fe_2Cl_6 (لا مائي) ويبدأ في الظهور ويكون لدينا نقاط آيوتكتك أخري ونقاط كيريوهيدرك التي يمكن شرحها بنفس الطريقة السابقة .

أنظمة (صلب – سائل) ثنائية المركبة مع تكوين مركب له نقطة إنصهار غير مطابقة :

1- في مثل هذه الانظمة تكون المركبتان تامتي الامتزاج في الصنف السائل .

2- والمركبتان تدخلان في إتحاد كيميائي مكونه مركب صلب وهذا المركب يكون ثابت في الصورة المتبلرة في درجات الحرارة المتوسطة لكن عند التسخين ينحل الركب قبل الوصول لدرجة الانصهار على سبيل المثال المركب KNa_2 يكون ثابت في درجات أقل من 7°C لكنه ينحل عند هذه الدرجة متحولاً إلي محلول (مصهور) يحتوي على 56%K وصلب نقي Na ومثل هذا الانصهار يسمي **incongruent** (غير مطابق) لذلك فإن إنصهار المركب الصلب حيث يكون تركيب كل من المصهور والمركب الصلب الجديد يختلف عن ذلك المركب الأصلي الصلب

ويسمي تغير ذو درجة إنصهار غير مطابقة والمركب نفسه يسمي مركب ذو درجة الانصهار **incongruent** ودرجة الحرارة تسمي **Incongruent melting Point** .

3- درجة الانصهار الغير مطابقة تختلف عن درجة الانصهار العادية في إننا نحصل على صنف سائل واحد بعد الوصول غلي درجة الانصهار بينما في الانصهار الغير مطابق نحصل على صنفين، صنف سائل وصنف صلب جديد بعد تمام الانصهار .

4- أثناء دراسة الانتقال الغير مطابق يكون هناك ثلاث أصناف: المركب الصلب الأصلي وصنف سائل (مصهور) وصنف صلب جديد، يتواجدون في حالة اتزان وبما أن الضغط ثابت ،

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

فإن النظام عديم المتغير عند نقطة الانصهار الغير مطابقة .

5- الانتقال المتميز يمكن التعبير عنه كالاتي :

$$S \rightleftharpoons S' + \text{سائل}$$

حيث S المركب الصلب ، S/المركب الجديد لذلك فالتغير المميز يكون فعلاً الانصهار بالانتقال الكيميائي والتغير المميز له المواصفات الاتية : (1) يتم عند درجة حرارة ثابتة . (2) تفاعل ديناميكي حراري ، حيث ينتج عنه بلورات . (3) لا ينتج عنه كسر أو تكوين روابط كيميائية حقيقية ، أي لا يعتبر تفاعل كيميائي .

6- بعض الأمثلة للإنتقال المميز :

1- نظام Na_2SO_4 - H_2O

2- نظام KCI - $CuCI_2$

3- نظام Na - BI

4- نظام AU - Sb

5- نظام NaCI - H_2O

6- نظام $CaCI_2$ - CaF_2

7- نظام $CaCI_2$ - H_2O

8- نظام Na_2CO_3 - H_2O

9- نظام C_6H_6 - حمض الكبريتيك

سوف نفترض حالة عامة ثنائية المركبة B,A يتحدا لتكوين المركب AB ذو درجة الانصهار المطابقة وشكل المنحني الصنفي موضح في الشكل التالي . ولشرح المنحني الصنفي لهذا المنحني .

نفترض أن B,A هما نقطتا الانصهار للمكونات النقية وأن AC هو منحني درجة التجمد للمركبة A حيث يمثل إنخفاض نقطة التجمد للمركبة A عند إضافة المركبة B وعلى

طول المنحني يكون هناك اتزان بين المركبة الصلبة A مع الصنف السائل .

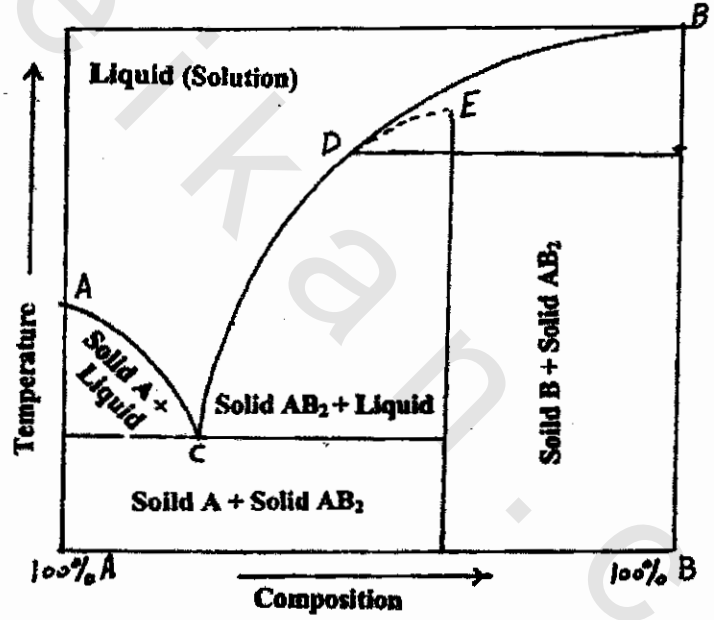
$$F = C - P + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$$

فالنظام آحادي المتغير .

والمنحني CD يمثل منحني الاندماج للمركب AB_2 وخلال هذا المنحني فإن الصلب AB_2 في حالة اتزان مع الصنف السائل .

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

والنظام آحادي المتغير .



المنحني الصنفي لمركب ذو درجة أنصهار غير مطابقة عند ثبوت الضغط P

والنقطة B هي نقطة الانصهار للمركبة النقية B والمنحني BD هو منحني الاندماج للمركبة B وعلى طول المنحني تكون المركبة الصلبة B في اتزان مع السائل .

وبما أن المركب AB_2 ثابت بدرجة كافية فإن المنحني CD سيري اعلي من النقطة E حيث النقطة E هي نقطة الانصهار العادية للمركب . لكن قبل الوصول إليها يكون المركب AB_2 يعاني من إنتقال مميز عند النقطة D منتجاً صلب B ومحلول . صلب AB_2 $\rightleftharpoons$ صلب + B محلول

لذلك فالنقطة D تمثل تقاطع المنحني CD والمنحني BD وعند النقطة D يكون تركيب المصهور (المحلول) والصلب الجديد يختلفان عن المركب AB_2 . لذلك تسمس النقطة D نقطة الانصهار الغير مطابق للمركبة AB_2 .

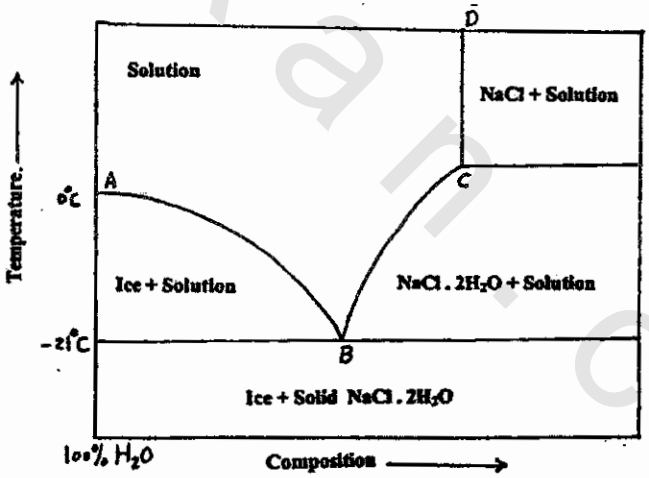
وعندها يكون الصنفان الصلبان (صلب AB_2 وصلب جديد B) والصنف السائل (محلول أو مصهور) يوجدوا في حالة اتزان .

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

فالنظام عديم المتغير . والآن سوف نتناول بالشرح آحد الامثلة :

نظام كلوريد الصوديوم – ماء :

المنحنى الصنفي لهذا النظام موضح في الشكل التالي :



المنحنى الصنفي لنظام $NaCl - H_2O$ عند ضغط ثابت P

النقطة A تمثل نقطة تجمد الماء (0°C) وبإضافة NaCl تنخفض درجة تجمد الماء . والمنحنى AB يمثل إنخفاض درجة تجمد الماء بإضلفة NaCl لذلك يسمى بمنحنى التجمد للماء . وعلى طول هذا المنحنى يكون الثلج في حالة اتزان مع المحلول . وطبقاً لمعادلة قاعدة الصنف للأنظمة المكثفة . $F = C - P + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$

فالنظام آحادي المتغير .

عند النقطة B وعندما تنخفض درجة الحرارة أقل من (-21°C) فإن صنف صلب جديد يسمى $NaCl \cdot 2H_2O$ يبدأ في الظهور وعند النقطة B يوجد الثلج والمحلول والصلب جديد $NaCl \cdot 2H_2O$ في حالة اتزان .

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

فالنظام عديم المتغير . ولهذا نعتبر النقطة B نقطة **Cryohydric** وعند أقل من هذه الدرجة فإن النظام يتكون من ثلج صلب وصلب $NaCl \cdot 2H_2O$ فقط وبإضافة زيادة من NaCl ترتفع درجة التجمد على طول المنحنى BC حتى نصل إلى النقطة C (0.15 °C) .

وعلى طول المنحنى BC يوجد المركب $NaCl \cdot 2H_2O$ والمحلول . ويسمى بمنحنى ذوباتية $NaCl \cdot 2H_2O$ والنظام يكون آحادي درجة الطلاقة. وعند النقطة C حيث يحدث تغير مميز ويكون المركب الصلب $NaCl \cdot 2H_2O$ ثابت في درجات أعلى من (0.15 °C) ويتحول إلى NaCl لامائي ومحلول .

$$NaCl \cdot 2H_2O \rightleftharpoons NaCl + \text{محلول}$$

(صلب) (صلب)

لذلك فالمنحنى CD هو منحنى الذوبانية لـ NaCl اللامائي وعند النقطة C يبدأ NaCl اللامائي في الإنفصال . وأيضاً عند النقطة C يكون تركيب NaCl الصلب والمحلول يختلفان عن ذلك المركب $NaCl \cdot 2H_2O$ لذلك فالنقطة C تسمى نقطة الإنصهار الغير مطابقة للمركب $NaCl \cdot 2H_2O$.

الأسئلـــة

1- أذكر قاعدة الصنف ؟

2- عرف كلا من : الصنف – المركبة – درجة الطلاقة .

3- أشرح شرحاً وافياً المنحني الصنفي للأنظمة ذات المركبات الواحدة مثل نظام الماء – مبيناً ذلك بالرسم والتحليل ؟

4- أذكر مع الشرح المنحني الصنفي لنظام الكبريت .

5- أذكر النقاط الثلاثية في كل من نظام الماء والكبريت .

6- أشرح مع الرسم شرحاً وافياً نظام الكبريت متعدد التبلور

7- بين بالتحليل والشرح الأنظمة ذات المركبتين ؟

8- اشرح مميزات الأنظمة الأيوتكتية البسيطة ؟

9- بين بالرسم والشرح المنحني الصنفي للأنظمة الأيوتكتية .

10- أذكر مميزات الخليط ذو درجة الانصهار الأدني .

11- اشرح مع الرسم نظام فضة – رصاص ؟ مع ذكر أهمية هذا النظام.

12- بين بالتفصيل ما تعرفه عن نظام يوديد البوتاسيوم – الماء .

13- اشرح الأنظمة (صلب – سائل) ذات مركبتين مع تكوين مركب له نقطة إنصهار مطابقة ؟

14- اشرح المنحني الصنفي العام لأنظمة مركبات ذات درجة إنصهار مطابقة ؟

15- بين بالتفصيل نظام قصدير – ماغنسيوم .

obeikan.com

16- أذكر مع الشرح نظام كلوريد الحديديك – ماء .

17- تكلم عن الأنظمة (صلب – سائل) ثنائية المركبة مع تكوين مركب له نقطة إنصهار غير مطابقة .

18- بين بالتفصيل نظام كلوريد الصوديوم – ماء .

obeikan.com