كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثانية**

المادة : كيمياء فيزيائية٢

المحاضرة : ٤+٥ /نظري/تنزيل دكتور

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

2025

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

٣٢

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

الفصل السادس

التوازنات الطورية في الجمل الثنائية والثلاثية

١ - ٦ - مقدمة :

سوف نتعرض في هذا الفصل الى دراسة انحلالية المواد الصلبة في السوائل وانحلالية السوائل في السوائل أيضا .

وعملية الانحلال تشبه الى حد ما عملية التبخر ، ففي الانحلال ، كما في التبخر ، تنتقل جسيمات المادة الى الطور المجاور ، وذلك بفضل حركتها الحرارية . ويعني هذا من الوجهة الترموديناميكية أن تأثير العامل الانتروبي سيتغلب على تأثير العامل الطاقي في الظروف المعطاة .

عندما ينحل سائل في آخر دون أن يحدث بينهما تأثير متبادل كيميائي كبير (الانحلال المتبادل بين هيدروكربونين متقاربين) فان انتقال الجزيئات الى الطور المجاور لايحتاج تقريبا الى صرف كمية من الطاقة وبالتالي فانه في هذه الحالة تكفي الحركة الحرارية أي العامل الانتروبي من أجل بلوغ الامتزاج الكلي بين المكونات .

وقد تحتاج عملية الانحلال في بعض الجمل الأخرى الى صرف كمية من الطاقة ، أي أن الحرارة تمتص أثناء الانحلال وهذا يحدث عند ادخال جزيئات غير قطبية في وسط محل متجمع مما يسبب انخفاض درجة تجمعه أو أثناء انحلال مكون متجمع في محل غير قطبي الأمر الذي يتطلب صرف كمية من الطاقة من أجل تحطيم الروابط بين الجزيئات في المكون المعقد وفي مثل هذه الحالات قد لاتكون الحركة الحرارية كافية لبلوغ الامتزاج الكامل .

اذا حدث أثناء الانحلال أن تشكلت بين جزيئات المكونات بنسبة معينة مركبات يرافق تشكلها انطلاق كمية من الطاقة ، فان هذا يساعد على الانحلال ويتغلب على تأثير العوامل التي تعمل في الاتجاه

المعاكس .

تكون الانحلالية محدودة عادة عند انحلال الأجسام الصلبة في السوائل . وخلافا لحالة انحلال السوائل فانه ينبغي في هذه الحالة صرف طاقة لتحويل المادة المنحلة من الحالة الصلبة الى السائلة أولا ومن ثم انحلال السائل بالسائل وهذا يقتضي صرف هذه الطاقة على حرارة الانصهار . وهذا يمكن ملاحظته أثناء انحلال مادة هيدروكربونية بلورية في هيدروكربون سائل قريب منه ، اذ أن حرارة الانحلال عندئذ توافق تقريبا من حيث القيمة حرارة انصهار الهيدروكربون المنحل . الا أنه من الجدير ذكره أن تشكل المركبات وغير ذلك من أنواع التأثير المتبادل بين جزيئات المكونات تؤثر تأثيرا محسوسا على انحلالية الأجسام الصلبة في السوائل أيضا . تزداد الانحلالية أثناء تشكيل مركبات بين جسيمات المكونات وكثيرا ما تكون الطاقة اللازمة لتفكيك الروابط بين جسيمات المادة أثناء انحلالها مكافئة للطاقة المنطلقة لدى تشكل المركبات بين جزيئات المادة المنحلة وجزيئات المادة المحلة . وهذا يلعب دورا كبيرا عند انحلال الكهربيتات القوية في الماء مثلا . ويتم تفكيك الروابط بين الشوارد أثناء انحلال بلورة ذات شبكة شاردية على حساب الطاقة المنتشرة أثناء اماهة الشوارد ، وبالعكس فان ضرورة صرف كمية من الطاقة اضافية من أجل تخريب المعقدات في حالة المحل المتجمع مثلا أو في عمليات مماثلة أخرى ، ترتبط دوما بانخفاض الانحلالية ، ونلاحظ أنه عندما تؤثر هذه العوامل جميعها في آن واحد فان تأثيرها على الانحلالية يمكن أن يكون معقدا جدا . أما في حالة الانحلالية المتبادلة المحدودة بين سائلين فانها تحدث فقط في الجمل ، التي يرافق تشكل المحلول فيها امتصاص كمية كبيرة من الحرارة . وفي هذه الحالة تكون الضغوط الجزئية لبخار المكونين في المحلول أعلى من الضغوط الجزئية للبخار في الجمل المثالية الموافقة مما يسبب الانحرافات الموجبة لضغط البخار كما لاحظنا في فصل المحاليل الأمر الذي يبسط ويسهل فصل هذين المكونين من المحلول .

ونلاحظ أيضا بأن الظروف الخارجية تؤثر على عملية الانحلال . مثلا ان ارتفاع درجة الحرارة يزيد من الانحلالية عندما يرافق الانحلال امتصاص حرارة بينما ينقصها في الحالة العكسية وهذا يخص حرارة الانحلال في المحاليل المشبعة .

٢ ـ ٦ ـ الانحلالية المتبادلة بين السوائل :

هناك الكثير من الجمل السائلة التي لاتذوب مكوناتها في بعضها البعض أبدا مثل (الماء ـ البترول)ـ(الماء ـ الزئبق)وغير ذلك . وتوجد في نفس الوقت جمل أخرى تتمتع مكوناتها بانحلالية متبادلة محدودة مثل :(الماء ـ الانيلين)، (الماء ـ الفينول) .. الخ . كما أنه يوجد العديد من الجمل التي تتمتع مكوناتها بانحلالية تامة فيما بينها ، والحقيقة أنه لاتوجد سوائل لاتنحل مطلقا في بعضها البعض ، وذلك لأن جميع السوائل تستطيع بهذه الدرجة أو تلك أن تنحل في بعضها البعض ولكن يمكن أن يتم ذلك بدرجة صغيرة جدا بحيث يمكن اهمالها .

أول من قام باجراء قياسات منتظمة على الانحلالية العالم الكسييف ووضع القوانين الأساسية بالنسبة للانحلالية المتبادلة بين السوائل ولتبيان ذلك سوف نقوم بدراسة نوعين من الجمل :

١ ـ جملة ماء ـ انيلين .

٢ ـ جملة ماء ـ نيكوتين .

نضع اسطوانة مجهزة بسدادة كمية معينة من الماء والانيلين اللذين يتمتعان بانحلالية متبادلة محدودة ونقوم بخض الاسطوانة بشدة الى أن تبلغ الطبقتان السائلتان المتكونتان أثناء المزج حالة التوازن المتبادل ، أي في اللحظة ، التي يثبت فيها تركيب الطبقتين عند درجة حرارة وضغط ثابتين .

ويبين التحليل أن كل طبقة تحتوي على المكونين ولكن بنسب مختلفة الا أنه في الوقت نفسه نلاحظ أن الطبقة العليا تتألف أساسا من الماء ولا تتعدى نسبة الانيلين فيها 3,1% وزنا عند درجة الحرارة 20°c بينما تتألف الطبقة السفلى أساسا من الانيلين ونسبة من الماء

تبلغ 5 % عند نفس درجة الحرارة .

والآن لنرى ماذا يحصل عند اضافة كمية معينة من أحد المكونين الى الاسطوانة ، الماء مثلا ، نعيد التجربة عند نفس الشروط من درجة الحرارة والضغط ، نجد أنه لم يطرأ على تركيب الطبقتين المتوازنتين أي تغيير فاضافة الماء ينجم عنها ازدياد حجم الطبقة المائية ، وعندئذ ينتقل قسم معين من الانيلين ، وقسم مناظر له من الماء من الطبقة الانيلينية الى الطبقة المائية ، الأمر الذي يسبب ازديادا أكبر في حجم الطبقة المائية وانخفاضا في حجم الطبقة الانيلينية ، غير أن تركيب كل طبقة يبقى على ما هو عليه . ومهما أضفنا من هذا المكون أو ذاك فان تركيب كل طبقة من الطبقتين المتوازنتين يبقى ثابتا عند درجة حرارة ثابته . ان تغير الظروف الخارجية يحدث تغيرا في تركيب الطبقتين المتوازنتين أيضا . ويؤدي عادة ارتفاع درجة الحرارة الى ازدياد الانحلالية المتبادلة بين السائلين .

كمثال على ذلك نأخذ نفس الجملة ماء – انيلين فقد وجد الكسييف عام ١٨٧١ أن ارتفاع درجة الحرارة في هذا النوع من الجمل يمكن أن يؤدي الى بلوغ انحلالية متبادلة تامه ، علما بأن درجة الحرارة ، التي يتم فوقها امتزاج غير محدود متبادل بين المكونين تسمى بدرجة الانحلال الحرجة وهي تساوي في جملة الماء – انيلين (168 $\overset{\circ}{C}$) . الشكل (١ – ٦) .

اذا مثلنا بيانيا علاقة تركيب طبقتي السائلين المحدودي الانحلالية بدرجة الحرارة ، حصلنا على منحني يفصل بين مناطق الجمل المتجانسة واللامتجانسة كما يظهر على الشكل (السابق) . ان أي نقطة تقع في المنطقة المحصورة بين هذا المنحني ومحور السنيات ، المنطقة المخططة على الشكل (١ – ٦) توافق جملة موءلفة من طبقتين وترمز النقاط الواقعة على المنحني الى تراكيب الطبقات المتوازنة ، فمثلا يتعين التركيب عند الدرجة 100 $\overset{\circ}{C}$ بالنقطتين A' , A'' . أما المنطقة الواقعة خارج المنحني فتوافق جملة متجانسة (أحادية

الطبقة) . وتسمى المستقيمات الواصلة بين طبقتين متوازنتين فيما بينهما كالمستقيم $A' - A''$ بالمستقيمات الرابطة .

أوجد الكسيف قانونا تقريبيا يدعى قاعدة القطر المستقيم الذي يؤدي لاعتبار أن الوسط الحسابي لتركيب الأطوار السائلة المتوازنة في أغلب الجمل يكون تابع خطي لدرجة الحرارة وتوافق نقطة تقاطع هذا المستقيم مع منحني التوازن درجة الانحلال الحرجة . اذن فان جميع نقاط المستقيم B C الشكل (١- ٦) تقع في منتصف المسافة بين النقطتين الممثلتين لتركيب كل طبقتين سائلتين متوازنتين فمثلا ، يساوي الاحداثي السيني للنقطة A_a نصف مجموع الاحداثيين السينيين للنقطتين (A') و (A'') .

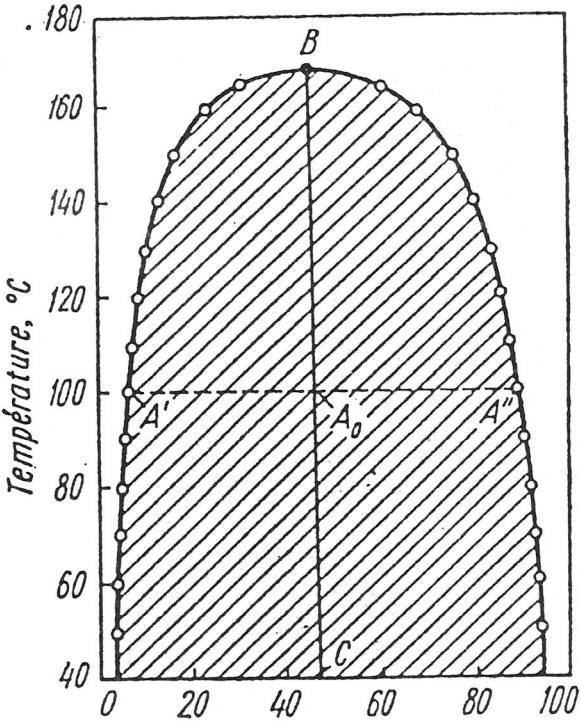
وفي بعض الجمل ، كما في جملة / ماء - ثنائي ايتيل أمين ،تزداد الانحلالية المتبادلة عند انخفاض درجة الحرارة بعكس الجملة السابقة علما بأنه من الممكن عندئذ بلوغ حالة الانحلالية المتبادلة التامة وتسمى درجة الحرارة ، التي يمتزج تحتها المكونان مهما كانت كميتاهما النسبيتان ، بدرجة الانحلال الحرجة السفلى بينما في حالة جملة : ماء - انيلين - درجة الانحلال الحرجة العليا .

وهناك جمل أخرى مثل : جملة ماء - الكحول الايزواميلي وفيها تزداد انحلالية أحد المكونين ضمن مجال معين في المكون الثاني كلما ارتفعت درجة الحرارة في حين تتضاءل انحلالية الثاني في الأول . وأخيرا توجد جمل تتمتع بدرجتي الانحلال الحرجتين العليا والسفلى . مثال على ذلك جملة : ماء - نيكوتين الشكل (٢-٦) .

وعلى أية حال فان الأنواع الثلاثة الأخيرة للجمل نادرة نسبيا . وعادة تزداد الذوبانية المتبادلة بين السوائل بارتفاع درجة الحرارة .

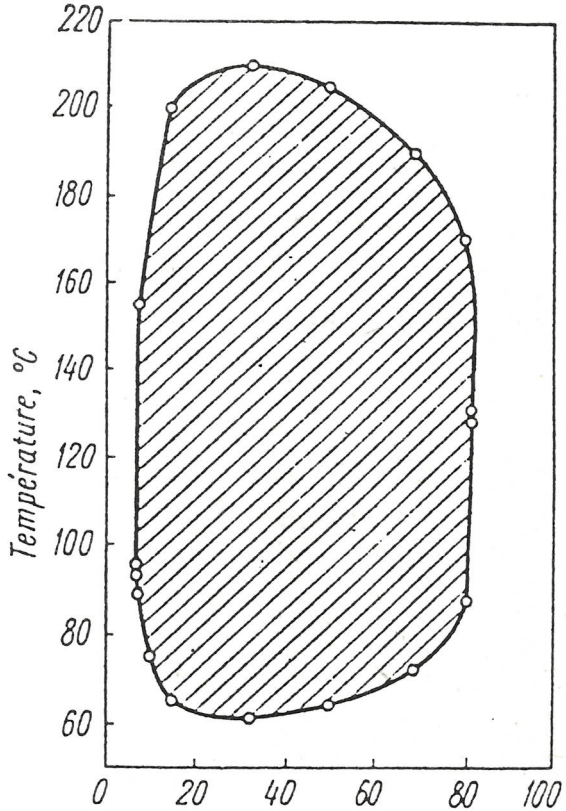
وأخيرا يمكن الأخذ بالقاعدة التجريبية التي تقول بأن (الشبيه يحل الشبيه) بالنسبة الى الانحلالية المتبادلة بين السوائل .

فالمواد المتشابهة من حيث التركيب والبناء وحجم الجزيئات تنحل جيدا في بعضها البعض . اذ نرى أن الهيدروكربونات تنحل جيدا في الهيدروكربونات ، والكحولات تنحل جيدا في الكحولات وهلم جرا . الا أنه لايجوز تطبيق هذه القاعدة بشكل واسع جدا واعتبارها مطلقة .



الشكل (١ – ٦)

ويمثل الانحلالية المتبادلة في جملة ماء – انيلين ذات الدرجة الحرجة العليا .



الشكل (٢ ـ ٦)

ويمثل الانحلالية المتبادلة في جملة ماء ـ نيكوتين .

حيث تعرف حالات كثيرة تظهر فيها الفلزات المصهورة انحلالية محدودة في بعضها البعض ، وهذا ما يحدث مثلا في الجمل : Cu - Cr , Zn - pb كذلك الحال بالنسبة للأملاح فبعضها يتمتع بانحلالية Al - cd متبادلة جيدة والبعض الآخر محدودة .

٣ - ٦ - التوازن الطوري في الجمل ثنائية المكون :

في الجمل الثنائية المكون $C = 2$ ومنه $f = c - \Phi + 2 = 4 - \Phi$

وبما أن عدد درجات الحرية لايمكن أن يكون سالبا اذن :

$$f \geq 0 \Rightarrow 4 - \Phi \geq 0$$

أو :

$$\Phi \leq 4 \qquad (6 - 1)$$

أي أن عدد الأطوار لايمكن أن يكون أكبر من أربعة . نستنتج من ذلك أنه يمكن أن نميز في الجمل الثنائية المكون الجمل التالية :

١ - أحادية الطور أي أن $\Phi = 1$ و $f = 3$ يعني أنه في الجمل الأحادية الطور الثنائية المكون كمزيج من غازين أو من سائلين قابلين كليا للتمازج توجد ثلاث درجات حرية هي الضغط ودرجة الحرارة والكسر المولي لأحد المكونين حيث يمكن تغيير كل من هذه المقادير الثلاثة بحدود معينة مع المحافظة على الطور الموجود دون ظهور طور جديد .

٢ - ثنائية الطور أي أن : $\Phi = 2$ و $f = 2$ وهذا يعني أنه في الجمل الثنائية الطور الثنائية المكون كمزيج من سائلين قابلين كليا للتمازج بتماس مع بخارهما توجد درجتاحرية هما الضغط أو درجة الحرارة والكسر المولي لأحد المكونين حيث يمكن تغيير كل من هذين المقدارين دون اختفاء أحد الطورين الموجودين أو ظهور طور جديد .

٣ - ثلاثية الطور أي $\Phi = 3$ و $f = 1$ يعني أنه في الجمل الثلاثية الطور الثنائية المكون كمزيج من سائلين لايتمازجان بتماس مع بخارهما توجد درجة حرية واحدة أي أن الجملة تتحدد تماما اذا تحددت قيمة متحول مستقل واحد .

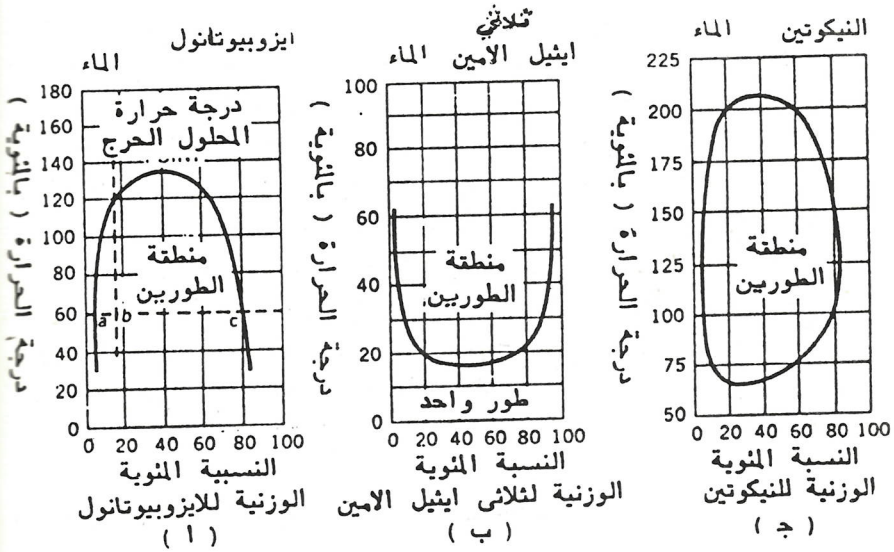
٤- رباعية الطور أي : $\Phi = 4$ و $f = o$ وهي لاتتـــوازن الا في حالة واحدة فقط .

وسندرس حاليا مجموعة من الأمثلة على الجمل ثنائية المكون وثلاثية المكون .

٤ ـ ٦ ـ الجمل السائلة ثنائية المكون :

ان أسهل الرسومات البيانية لطور ثنائي المكون هي رسومات الجمل السائلة والتي يمكن فصلها الى طورين سائلين . وتعالج هذه الجمل عادة تحت ضغط ثابت ، عادة يكون الضغط الجوي ، والذي يعتبر عاليا بالقدر الذي يكفي للتأكد من عدم حدوث طور بخار في حالة توازن مع الأطوار السائلة وفي مجال درجة حرارة عالية بالقدر الذي يكفي للتأكد من عدم ظهور طور صلب . فاذا كان الضغط ثابت ، فان المتغيرات المنبثقة هي درجة الحرارة والتركيب . لذلك ، توضح الرسومات سلوك الطور في هذه الحالة بدلالة هذه المتغيرات . ويعبر عن التركيز عادة بالنسبة المئوية بالوزن لأحد المكونات أو بالكسر الوزني .

وتوجد ثلاث أنواع مميزة من هذا السلوك . ويوضح الشكل (٢ ـ ٦)من (آ) الى (ج) أمثلة لهذه الأنواع . حيث يحدد الخط المتصل في كل رسم المنطقة التي يظهر فيها طوران سائلان . كما يعطى الخط (المتصل) أيضا تركيب كل من الطبقتين السائليتين ويمكن معرفة ذلك من خلال متابعة (في الشكل / آ ٣ ـ ٦) ما يحدث عند اضافة المكون الثاني وهو ايزوبوتانول على كمية من الماء النقي نبدأ بها عند درجة حرارة ثابتة $60\ c^{o}$. تنحل أول اضافة من البوتانول في الماء معطية طورا واحدا وتستمر الانحلالية حتى نصل الى التركيب الكلي للجملة المقابل للنقطة (a) . وعند هذه النقطة تكون انحلالية البوتانول في الماء قد اكتملت وباضافة البوتانول بعد ذلك ينتج طبقة ثانية تركيبها ممثل بالنقطة (c) . وبالتالي تركيب كلي ممثل بالنقطة (b) عند درجة حرارة $60\ c^{o}$ وينتج جملة ثنائية الطور وأن تركيب الطورين يمثلان بالنقطتين (c) و (a)



الشكـــل (٣-٦)

السوائل محدودة الامتزاج في الجمل ثنائية المكون تحت ضغط ١ جو .

ملاحظـــة :

اجريت القياسات في أنابيب محكمة الاغلاق ليكـــون الضغط بداخلها مساويا للضغط البخاري للجملة .

وباضافة المزيد من البوتانول ، حتى نصل الى التركيب الكلي الممثل بالنقطة (c) ، وعند هذه النقطة يكون قد تم ذوبان الطبقة المشبعة بالماء في الطبقة المشبعة بالبوتانول معطية جملة أحادية الطور فقط مرة ثانية .

ويمكن حساب الكميات النسبية للطورين اللذين تكونهما جملة معلومة التركيب بالطريقة العملية الموضحة بالشكل (١٠ – ٥) فاذا فرضنا أن الوزن الكلي للجملة W وأن الكسر الوزني الاجمالي للمكون A يساوي y فان وزن الطورين المنفصلين هما W_1 و W_2 وأن الكسر الوزني للمكون A في الطورين هو على الترتيب y_2 و y_1

ان بقاء الوزن الكلي ثابت يتطلب تحقيق المعادلة :

$$W = W_1 + W_2 \qquad (6-2)$$

ويتطلب بقاء وزن المكون A ثابتا أن يكون :

$$y\,W = y_1\,W_1 + y_2\,W_2 \qquad (6-3)$$

بالتعويض عن W بقيمتها من (5-25) في (5-26) نجد :

$$y\,(W_1 + W_2) = y_1 W_1 + y_2 W_2$$

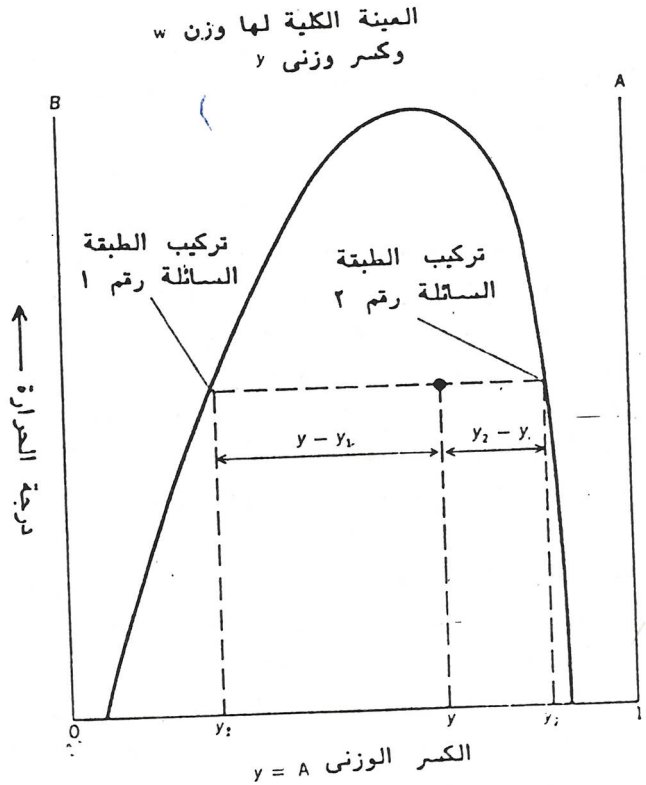
وباعادة ترتيب الحدود نحصل على :

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{y_2 - y}{y - y_1} \qquad (6-4)$$

وهكذا فان النسبة بين وزني الطورين تساوي النسبة بين طولي الجزئين المقتطعين كما هو مبين في الشكل (٤ – ٦) ويسمى هذا الخط المستقيم الذي يربط المحلولين في حالة التوازن في هذا المثال بخط الربط .

وبتطبيق قاعدة الأطوار في منطقة الطورين السائلين نجد أن :

$$\Phi = c - f + 2 = 2 - 2 + 2 = 2 \qquad (6-5)$$



الشكل (٤-٦)

ويبين الكميات النسبية للطبقتين السائلتين معطاة بدلالة تركيبات منطقة السائل وتركيب الجملة الكلي بواسطة العلاقة :

$$w/w_2 = \frac{y_2 - y}{y - y_1}$$

فاذا حددنا درجتي الحرية كالمعتاد بدرجة الحرارة T والضغط p وبالتالي في العملية التي يتغير فيها التركيب الكلي للجملة لاتوجد درجة حرية (تركيب – طور) . في الواقع كل من الطورين ، وهذا ما يعني قاعدة الأطوار يظل ثابتا وأن الكميات النسبية للطبقتين هي التي تتغير بتغير التركيب الكلي .

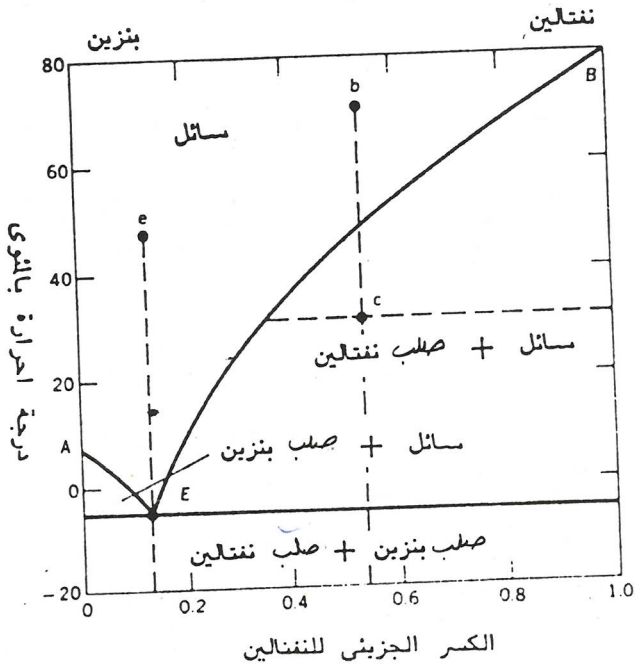
من المهم أيضا دراسة التغيرات التي تحدث عندما ترتفع درجة حرارة جملة ثنائية الطور مثل المبين في الشكل (آ ٣-٦) . فاذا بدأنا بجملة تركيبها الكلي مثلا بالنقطة b ثم رفعت درجة الحرارة فان الجملة تتحرك الى أعلى وفقا للخط الرأسي المنقط . فيزداد كسر الجملة الذي يكون الطبقة الغنية بالماء تدريجيا حتى عندما نصل الى المنحني المتصل المحدد لمنطقة الطورين تكون آخر كمية من الطبقة الغنية بالبوتانول قد انحلت في الطبقة الغنية بالماء . ومن ناحية أخرى ، اذا بدأنا بجملة تركيبها الكلي ممثلا بالتركيب المقابل للنهاية العظمى للمنحني ، ثم رفعت درجة الحرارة تظل الطبقتان متساويتين تقريبا في الكمية حتى نصل الى حد منطقة الطورين يصبح تركيبهما متشابها ثم يكونان جملة أحادية الطور . وتعرف النهاية العظمى كمنحني الشكل (آ ٣ – ٦) بدرجة حرارة المحلول الحرج .

ويوضح الرسمان الباقيان في الشكل (٣ – ٦) أن بعض الجمل السائلة قد تكون لها نهاية صغرى للدرجة الحرجة أو بعض الحالات القليلة يكون للجملة درجتان حرجتان نهاية عظمى ونهاية صغرى. هذا السلوك الخاص بزيادة الانحلالية المشتركة عند درجات حرارة منخفضة ليس هو السلوك الذي نتوقعه عادة ولذلك يجب أن يعزى هذا السلوك ولو بصورة وصفية على أنه راجع الى نوع التفاعل بين المكونات يؤثر عند درجات الحرارة المنخفضة .

٥ – ٦ – الجمل ثنائية المكون – طب وسائل – تكوين محلول اليوتيكتيك .

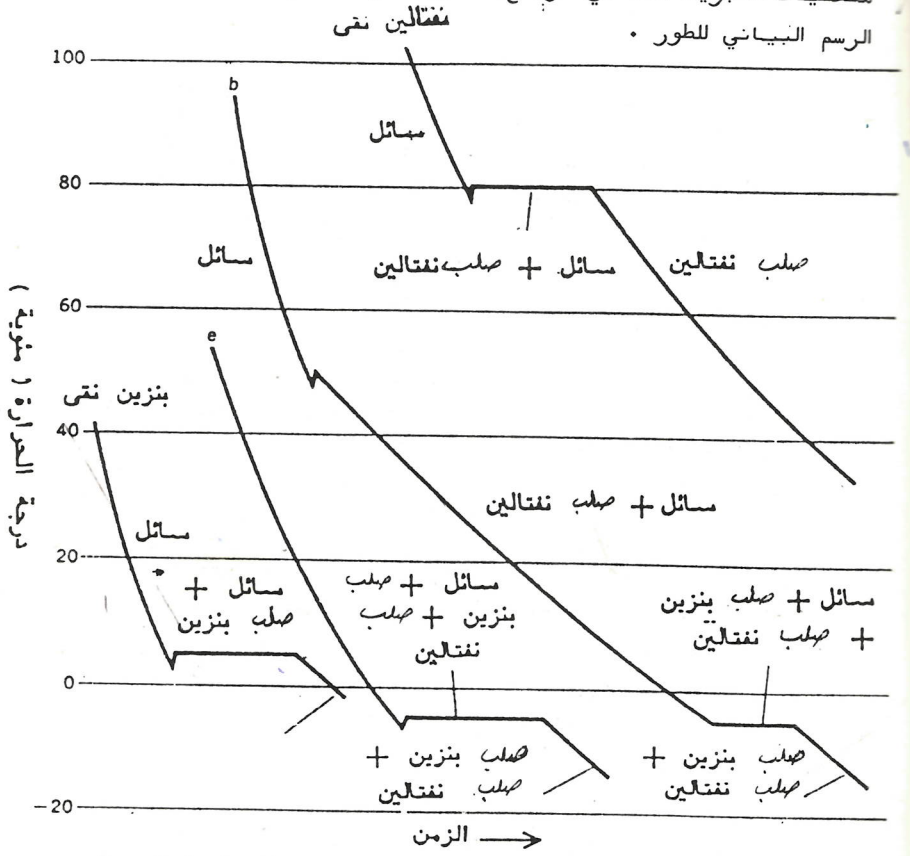
نعتبر الآن حالة جملة ثنائية المكون عند ضغط ثابت وفي مجال درجة الحرارة المناسبة لضمان تكون طور صلب أو أكثر . ويوضح حالة

السوائل الكاملة الامتزاج في بعضها والطور الصلب الوحيد الذي قد يحدث البلورات النقية للمركبين ، مثالا بسيطا لهذا النوع من الجمل ويبين الشكل (٥-٦) هذا السلوك في حالة جملة بنزين - نفتالين يوضح المنحنيان A E و E B درجات الحرارة التي يوجد عندها محاليل ذات تركيبات مختلفة في حالة توازن مع بنزين صلب نقي ونفتالين صلب نقي على الترتيب . أما الخط الأفقي للمستقيم فهو يوضح درجة الحرارة التي تحتها لايوجد أي طور سائل .



الشكل (٥-٦) ويمثل الرسم البياني لنقطة التجمد لجملة ثنائية بنزين - نفتالين عند ضغط ١ جو

ويمكن تعيين تفاصيل رسومات الطور بدراسة المتغيرات التي تحدث عند تبريد المحاليل المختلفة التركيب . وتعطى النتائج التي نحصل عليها العلاقة بين درجة حرارة هذه الجمل كتابع للزمن وترسم هذه النتائج على هيئة منحنيات التبريد ويوضح الشكل (١٢-٥) مثالا لمنحنيات التبريد لدرجات التركيز الموضحة في الشكل (٥-٦). ونستخدم منحنيات التبريد هذه في الواقع للحصول على المعلومات الموضحة في الرسم البياني للطور .



الشكل (٦-٦) يبين أمثلة لمنحنيات التبريد للمكونات النقية وللمحاليل ذات التركيب الممثل بالنقطتين e و b في الشكل (٥-٦) .

ويمكن توضيح العلاقة بين منحنيات التبريد وبين المعلومات في رسم الطور وذلك بدراسة احدى منحنيات التبريد وليكن على سبيل المثال منحني تبريد المحلول الممثل بالنقطة (b) في الشكل (٥ - ٦). تبرد الجملة السائلة حتى نصل الى المنحني (B E) وعندها يكون النفتالين الصلب في حالة توازن مع المحلول ويبدأ النفتالين في الانفصال كصلب وباستمرار التبريد يستمر انفصال النفتالين الصلب وبذلك يصبح المحلول أكثر تركيزا بالنسبة للبنزين وأن تركيب المحلول ودرجة حرارته تسير الى أسفل على طول المنحني (B E). وتمثل هذه المرحلة على منحنى التبريد بواسطة جزء الانحدار البطيء المقابل لدرجات تجمد المحاليل ذات التركيب المتغير . ويلاحظ أنه على الرغم من أن درجة الحرارة والتركيب الاجمالي يضع الجملة احداثيا في داخل المساحة تحت الخط (B E) الا أنه لايحدث أي طور بهذا التركيب ولكن يحدث فقط طوران ، واحد على يمين التركيب الكلي والآخر على يساره . ولتحديد تفاصيل هذه الحالة نرسم كما هو مبين على الشكل (٥-٦) خط الربط المار بنقطة التركيب الكلي ، على سبيل المثال C لتوصيل أو ربط الطورين الموجودين في حالة توازن مع بعضهما ومع ذلك مثل هذه الخطوط ممكن أن نتصورها فقط ولا داعي لرسمها .

ويستمر التبريد وانفصال طور النفتالين حتى يصل طور السائل الى النقطة (E) والتي عندها يوجد المحلول في حالة توازن مع البنزين الصلب النقي والنفتالين الصلب النقي ويظل بعد ذلك تركيب المحلول ودرجة الحرارة ثابتين حتى يتم تحويل الجملة كلية الى الحالة الصلبة . وتسمى النقطة (E) بالنقطة اليوتيكتيكية كما يسمى المحلول (المخلوط) الصلب الذي ينفصل عند هذه النقطة بالمحلول اليوتيكتيكي . وبتطبيق قاعدة الأطوار عند النقطة اليوتيكتيكية حيث يوجد طوران صلب وسائل في حالة توازن .

نجد :

$$\Phi = c - f + 2 = 2 - 3 + 2 = 1 \qquad (6 - 6)$$

ونظرا لأن درجة الحرية هذه قد استخدمت بالاختبار الاعتباطي للضغط ، نكتشف أنه عند ضغط معين تكون جميع الخواص المكثفة للجملة عند النقطة اليوتيكتيكية ثابتة تماما . وبقدر ثبات درجة تجمد المحلول اليوتيكتيكي الا أن ذلك لايتضمن انفصال مركب ، فقد ثبت علميا حقيقة أن المحلول اليوتيكتيكي له تركيب مختلف تحت ضغوط مختلفة وأن الصور الفوتوغرافية أوضحت أن الصلب يتكون من مخلوط من شكلين بلوريين .

هناك سمتان لرسومات توازن صلب ـ سائل ، كالمبين في الشكل (٥ـ٦) ، يمكن معالجتها على أساس الإنخفاض في نقطة التجمد . الأولى ، ندرك أن الميول الابتدائية عند (A) و (B) في الشكل المذكور توضح مقدار معامل انخفاض نقطة التجمد وهو يساوي ($\frac{-RT^2}{\Delta H_f}$) . وأن درجة الحرارة وحرارة الانصهار تخصان المحل ، المركب الأكبر ، والذي ينتج الصلب في عملية التجمد . وبالتالي فان الميل الابتدائي عند (A) في الشكل (٥ـ٦) يعتمد على خواص البنزين ، وعند النقطة (B) يعتمد على خواص النفتالين . وأن كلا من هذين الميلين لايعتمد على طبيعة المركب الثاني ، كما وضح أثناء معالجة الخواص المشتركة للمحاليل الممددة .

ويمكن تفسير منحنيات الشكل (٥ـ٦) على أنها توضح انحلالية النفتالين في البنزين ، أو باسلوب غير عادي ، بانحلالية البنزين في محاليل (بنزين ونفتالين) .

نفرض أننا بدأنا اضافة نفتالين على عينة من البنزين عند درجة حرارة (20 c°) . وتقابل هذه العملية التحرك على طول الخط الافقي لدرجة الحرارة (20 c°) من البنزين وهو الحد الأيسر في الشكل (٥ـ٦) . يعني النفتالين المضاف وتستمر عملية الاضافة والانحلال حتى نصل الى منحني التوازن بين المحلول والنفتالين الصلب . وعند تلك النقطة ، والتي لها درجة الحرارة (20 c°) ويقابلها الكسر الجزيئي للنفتالين جوالي (0,26) يكون المحلول مشبعا بالنسبة للنفتالين في البنزين . وبالتالي يوضح المنحني (E B) في الشكل

(٦-٥) انحلالية النفتالين في البنزين واذا فرضنا أن المحلول مثالي السلوك فيمكن التعبير عن هذا التوازن بالمعادلة :

$$\frac{\Delta H_{fus}}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)=\mathrm{Ln}\ x_A \qquad (6-7)$$

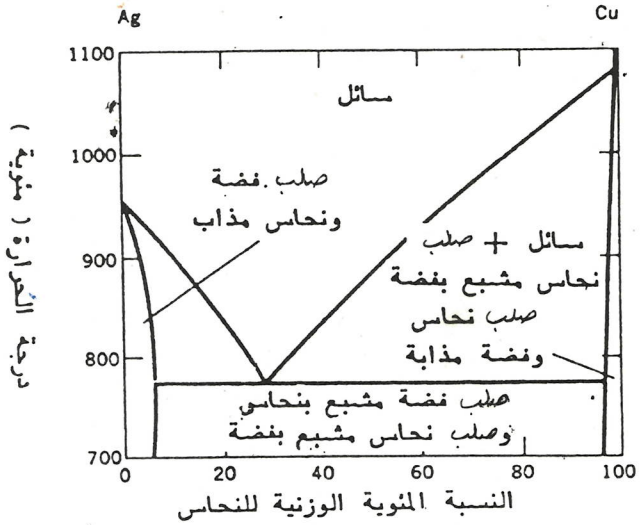
ويجب أن تكون قيم T_{fp} ,ΔH_{fus} خاصة بنوعية المركب (A)وهو المكون الصلب . وتبعا للمناقشة السابقة يتضح أن تلك النوعية المطلوبة هي النفتالين . وبالتعويض عن نقطة التجمد للنفتالين 353K° أي 80 C° وحرارة الانصهار 19,29 KJ / moL في المعادلة (6-7) نجد :

$$\mathrm{Log}\ X = 2{,}854 - \frac{1007}{T} \qquad (6-8)$$

فمثلا عند درجة حرارة 20 C° ، نجد أن $\mathrm{Log}\ X = -0{,}58$ وأن $X = 0{,}264$ وهذه القيمة تقابل القيمة التي يمكن قراءتها مباشرة من الشكل (٦-٥) .

ويلاحظ أن المعادلة (6 - 8) تعطي انحلالية النفتالين في أي محل يكون له سلوك مثالي ، وان المنحني من (B) الى (E) يتبع نفس الطريق في كل هذه المحاليل .

ويحدث تغير في تكوين المزيج اليوتيكتيكي البسيط اذا أمكن للمواد الصلبة المنفصلة أن تحوي بعضا من المركب الثاني . ويوضح الشكل (٦-٧) رسومات الطور لجملة الفضة والنحاس والذي يعتبر نموذجا للجمل ثنائية المكون والتي فيها تكون المكونات محاليل صلبة ذات مجال محدود للتركيب . وتعتبر المساحتان عند أقصى اليمين وأقصى اليسار على الاحداثي السيني منطقتي محلولين صلبين ، محلول الفضة الصلبة في النحاس ومحلول النحاس الصلب في الفضة على الترتيب وتحدد كل منطقة بخط يوضح أعلى انحلالية للمركب الثاني في صلب المركب الأول فاذا برد أي محلول نحصل في النهاية على هذين المحلولين الصلبين. وكذلك يكون المزيج اليوتيكتيكي مزيجا من هذين المحلولين الصلبين المشبعين .



الشكل (٧-٦) ويظهر الرسم البياني لنقطة التجمد في جملة فضة ـ نحاس

٦ ـ ٦ ـ التبلور من المحاليل . مخططات الحالة في الجمل البسيطة ذات اليوتيكتيك :

هنا يجب أن نتوقف في البداية عند الانحلالية المتبادلة بين المواد في الحالة البلورية . ففي الحالة البلورية يمكن أيضا أن تكون المواد اما غير منحلة ابدا في بعضها البعض أو تتمتع

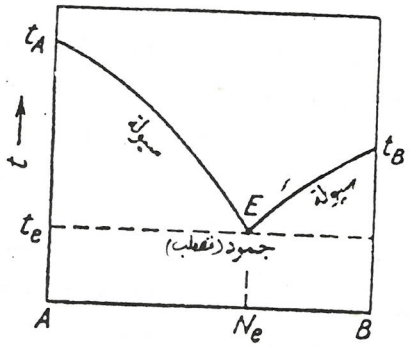
بانحلالية جزئية أو تشكل محاليل صلبة مهما كانت نسبة المكونات كما هو الحال بالنسبة للحالة السائلة . ففي الحالة الأولى تتألف الجملة من بلورات كل مكون على حده ، أي أن كل بلورة تحوي مكونا واحدا فقط . وفي الحالة الثانية يمكن أن تحوي بلورات مكون واحد أو مكونين أو أكثر ، بالاضافة الى المكون الأساسي . أما في الحالة الثالثة ، فبامكان البلورات أن تحتوي على مكونين أو أكثر بنسبة تتعين تركيب الطور السائل .

من المعلوم أن انحلالية المواد في الحالة البلورية هي بشكل عام أقل بكثير منها في الحالة السائلة . وعلى هذا فان الامتزاج الكامل لهذه المواد في الحالة السائلة لايعني أبدا أنها تستطيع تكوين محاليل صلبة في الجملة البلورية . ان الانحلالية غير المحدودة ظاهرة نادرة نسبيا في الحالة البلورية . ففي أكثر الأحيان تكون المواد المتشابهة بالتركيب وبناء الجزيئات هي وحدها التي تستطيع في البلورات أن تتبادل فيما بينها مهما كانت كميتها وتكون عندئذ محاليل تبادل صلبة . ولكن ، نرى بالمقابل أن المحاليل المنتشرة جدا ، وخاصة في الجمل الفلزية هي المحاليل الصلبة (استبدال أو ادخال) الواقعة بحدود التراكيز غير العالية .

كما هو معلوم فانه يمكن التعرف على انحلالية المواد الصلبة في السوائل من خلال دراسة عمليات تبلور المواد من المحاليل السائلة . كما تلعب الانحلالية المتبادلة بين المواد في الحالة البلورية دورا أساسيا في هذه العمليات .

يبدأ التبلور من المحاليل وينتهي عند درجات حرارة معينة تتعلق بتركيب المحلول . ونلاحظ أن المخططات التي تعبر عن علاقة درجتي ابتداء وانتهاء عملية التبلور المتوازن بالتركيب تلعب دورا كبيرا في دراسة مختلف الجمل . وتستخدم هذه المخططات بشكل واسع جدا عند دراسة السبائك الفلزية المختلفة وكذلك الجمل السيليكاتية والمحاليل المائية للأملاح والجمل المختلفة المؤلفة من المركبات العضوية وغيرها .

حيث تسمى هذه المخططات اما بمخططات الحالة أو المخططات الطورية ولندرس الآن جملة ثنائية موءلفة من المكونين A و B حيث ترمز النقطتان t_A و t_B على المخطط الى درجتي انصهارهما في الحالة النقية الشكل (٨-٦) .



الشكل (٨-٦) مخطط حالة جملة ثنائية

اذا استثنينا الحالات التي يكون فيها المكونان قابلين للانحلال في بعضهما البعض في الحالة البلورية . فانه في بقية الجمل تكون درجات بدء التبلور عند المحاليل الممددة للمكون B في A أخفض من t_A ويزداد انخفاضها كلما ارتفع تركيز المحلول . اذن ،فان علاقة درجة حرارة بدء التبلور بالتركيب سوف يمثلها منحني ينطلق من النقطة t_A ويهبط الى منتصف المخطط . حيث يسمى المنحني الموافق لدرجات بدء التبلور بخط السيولة .

بصورة مماثلة ، تكون درجاء بدء التبلور عند المحاليل الممددة للمكون A في B أخفض من t_B ، كما أن المنحني الذي يمثل علاقتها بالتركيب ينطلق من النقطة t_B ويهبط الى منتصف المخطط.وفي الجمل المثالية تحافظ هذه العلاقة على طبيعتها بالنسبة الى المحاليل الأكثر تركيزا حيث يتألف المخطط كله من منحنين سائلين يتقاطعان في نقطة معينة كما هو واضح في الشكل (٨-٦) . وتسمى نقطة تقاطع المنحنين السائلين (E) بالنقطة اليوتيكتيكية . وهي تتعين بالدرجة اليوتيكتيكية t_e وبتركيب اليوتيكتيك Ne . ويسمى المخطط الموافق لدرجات انتهاء التبلور المتوازن للمحاليل المختلفة التركيب بخط التصلب ويمثله على الشكل (٨-٦) خط تساوي درجة الحرارة t_e .

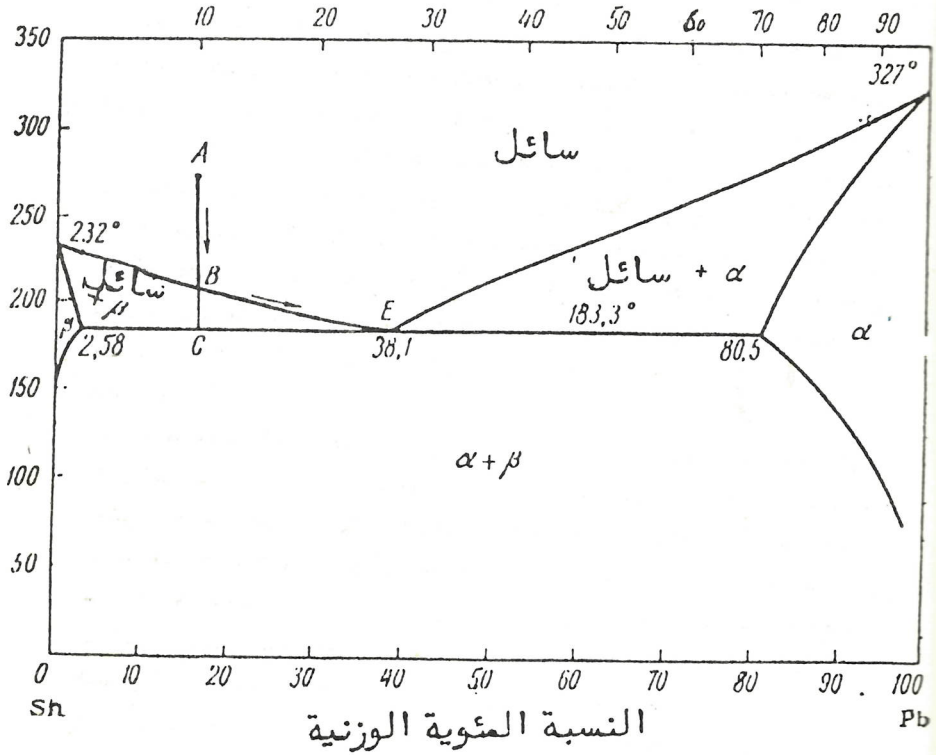
يمثل المنحني الأيسر على الشكل (٨-٦) التوازن بين بلورات المكون A والمحاليل المختلفة التركيب ، ويعبر عن علاقة درجة بدء تبلور المكون A بتركيزه في المحلول . بالاضافة الى ذلك فهو يعبر عن علاقة انحلالية المكون A بدرجة الحرارة في هذه المحاليل . وعلى نفس المنوال فان المنحني الأيمن يمثل التوازن بين المحاليل المختلفة التركيب وبلورات المكون B النقية . وتوافق النقطة اليوتيكتيكية التوازن بين المحلول السائل (الصهارة) والطورين البلوريين.

ويسمى مثل هذا التوازن بالتوازن اليوتيكتي . أما المحلول السائل الموافق والمتوازن مع هذين الطورين ، فيسمى باليوتيكتيك ، ويطلق هذا التعبير (اليوتيكتيك) أيضا على الناتج الصلب (السبيكة) المتكون أثناء تبلور هذا المحلول وبالتالي يتمتع بتركيب يوتيكتي هذا ويسمى المحلول السائل باليوتيكتيك السائل بينما تدعى السبيكة الصلبة باليوتيكتيك الصلب .

لنرى الآن كيف تحدث عملية تصلب المحلول في جملة يتمتع مكوناها بانجلالية متبادلة ما في الحالة الصلبة . ولنأخذ على سبيل المثال جملة موءلفة من فلزي القصدير والرصاص حيث يمثل الشكل (٩-٦)مخطط الحالة لها .

ترمز النقطتان a و B الى مجال وجود المحلولين الصلبين للقصدير

في الرصاص a والرصاص في القصدير B .



الشكل (٩-٦) يمثل مخطط الحالة لجملة قصدير - رصاص .

ان حدوث تغيرات طفيفة في الضغط لن يؤثر عمليا على حالة الجملة وعلى هذا فاذا طبقنا قاعدة الأطوار وعينا التغير الشرطي للجملة أمكن استخدام العلاقة $f = c - \Phi + 1$ اذن الصهارة السائلة (طور واحد) هي جملة ثنائية المتغير شرطيا : $f = 2$ وبالامكان

تغيير تركيب الصهارة ودرجة حرارتها بشكل مستقل الواحد عن الآخر في الحدود الموافقة .

لنفرض أن الصهارة الحاوية على 17 % وزنا من الرصاص أي 10 % ذريا توجد في بداية الأمر عند درجة حرارة أعلى من درجة انصهار القصدير ، كأن توجد مثلا في الحالة الممثلة بالنقطة A ، ويتم تبريدها على المخطط حسب المستقيم العمودي A B فعند الدرجة 232 c° لن يطرأ أي تغيير على حالة الصهارة ، ولكن عندما تنخفض درجة الحرارة حتى درجة 208 c° تبدأ بالانفصال عن الصهارة السائلة بلورات القصدير الحاوية على كميات قليلة من الرصاص المنحل فيها حوالي 2 % . وتصبح الجملة عندئذ ثنائية الطور وبالتالي وحيدة المتغير شرطيا ($f = 1$)

وعند متابعة التبريد يستمر انفصال المحلول الصلب B . وتصبح من جراء ذلك الصهارة السائلة المتبقية أغنى بالرصاص وكلما ازدادت كمية هذا الأخير انخفضت درجة حرارة انفصال المحلول الصلب . وتمثل نقاط المستقيم B c حالة الجملة ثنائية الطور ، أما حالة الصهارة السائلة ، فتمثلها نقاط المنحني B F كما هو مبين بالسهم . وستجري العملية الى أن تنخفض درجة الحرارة حتى الدرجة اليوتيكتيكية التي يبدأ عندها انفصال بلورات الرصاص الحاوية على 19,5 % من القصدير المنحل فيه . وعلى هذا الأساس تصبح الجملة ثلاثية الأطوار وبالتالي عديمة درجة الحرية شرطيا ($f = 0$)

وستبقى درجة الحرارة ثابتة حتى تتصلب الصهارة كلها . اذن لاتحدث عملية تصلب الصهارة عند درجة حرارة واحدة وانما تتم في مجال حراري معين ابتداء من درجة بدء التبلور وحتى الدرجة اليوتيكتيكية وبالنسبة الى الصهارات المختلفة التركيب تكون الدرجة اليوتيكتيكية 183,3 c° في هذه الجملة عبارة عن درجة الحرارة التي يحدث عندها التصلب النهائي للصهارة .

وفي الشكل (٩-٦) يمثل خط التصلب الواقع في منتصف المخطط خط تساوي درجة الحرارة 183,3 c° بينما يمثله في منطقتي المحاليل

الأكثر تحديدا منحنيان يصلان خط تساوي درجة الحرارة هذا بالنقطتين الموافقتين لدرجتي انصهار المكونين النقيين . هذا ويسمى الخط B F المعبر عن تغير تركيب الطور السائل في عملية التبلور بخط التبلور .

يتضاءل مجال درجات الحرارة الذي يحدث ضمنه تصلب الصهارة كلما اقترب تركيب الصهارة من التركيب اليوتكتي ، أما تصلب الصهارة الذي يوافق تركيبها التركيب اليوتيكتي ، فيحدث عند درجة حرارة ثابتة وذلك على غرار تصلب المواد المستقلة . اذا درسنا بنية الصهارة الصلبة السابقة ، وجدنا أنها تحتوي على بلورات من القصدير ضخمة نسبيا، تكونت تدريجيا أثناء تغير حالة الصهارة حسب المنحني B E (مع كمية قليلة من الرصاص المنحل فيها) .

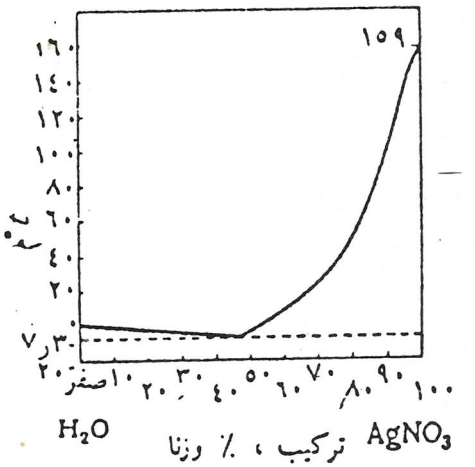
وهذه البلورات متجمعة في يوتيكتيك صلب موءلف من بلورات صغيرة من القصدير وبلورات صغيرة من الرصاص أيضا انفصلت جميعها عند الدرجة اليوتيكتيكية . وتتمتع الصهارة اليوتيكتيكية في هذه الجملة ببنية أكثر تجانسا من بنية أية صهارة ذات تركيب آخر .

تستخدم مخططات الحالة ليس فقط عند دراسة الجمل الفلزية بل وفي دراسة الجمل الأخرى أيضا . وكمثال على ذلك نورد مخطط حالة الجملة البسيطة ماء ـ نترات الفضة ذات اليوتيكتيك على الشكل (١٠-٦) .

ففي هذه الجملة يرمز المنحني الأيمن الى انحلالية Ag NO3 في الماء عند درجات حرارة مختلفة بينما يعبر المنحني الأيسر عن علاقة درجة بدء تبلور الجليد بتركيز المحلول . وفي الجمل الموءلفة من ماء وملح يطلق على النقطة اليوتيكتية اسم آخر هو النقطة المائية التجمدية ويسمى ناتج تصلب المحلول ذي التركيب نفسه بالخليط المائي التجمدي .

ونلاحظ أنه أثناء التبريد ينفصل الجليد في أول الأمر من جميع المحاليل التي تقع تراكيبها على يسار النقطة المائية التجمدية أي التي تحوي الملح بتركيز أقل ، ولايبدأ المكونان بالتبلور الا عند بلوغ درجة الحرارة المائية التجمدية .

وعندما يكون تركيز الملح في المحلول أكبر من تركيزه في الخليط المائي التجمدي ، تنفصل بلورات الملح في أول الأمر عند تبريد المحلول ، ولايبدأ المكونان بالتبلور الا عند بلوغ درجة الحرارة المائية التجمدية .



الشكل (١٠-٦) يمثل مخطط حالة الجملة ماء ـ نترات الفضة .

تدل العلاقات المذكورة أعلاه على أنه في الجمل ذات اليوتيكتيك وعند تبريد مادة سائلة ما تحوي في حالة منحلة كمية قليلة فقط من الشوائب الغريبة تتبلور هذه المادة في حالة نقية في باديء الأمر بينما تتجمع الشوائب في الدفعات الأخيرة للصهارة . واستنادا الى هذه الظاهرة تم منذ زمن بعيد ايجاد طرق لتنقية المواد عن طريق

التبلور الجزئي أو المتدرج .

٧ ـ ٦ ـ الجمل التي تشكل مكوناتها مركبات كيميائية :

قد تتمتع المركبات التي تشكلها المكونات بدرجة ثبات مختلفة. اذ يمكن أن تختلف درجات انصهارها أو تفككها عن درجات انصهار المكونات . وفي العديد من الجمل لاتشكل المكونات مركبا واحدا فقط وانما قد تشكل مركبين أو ثلاثة أو أكثر .

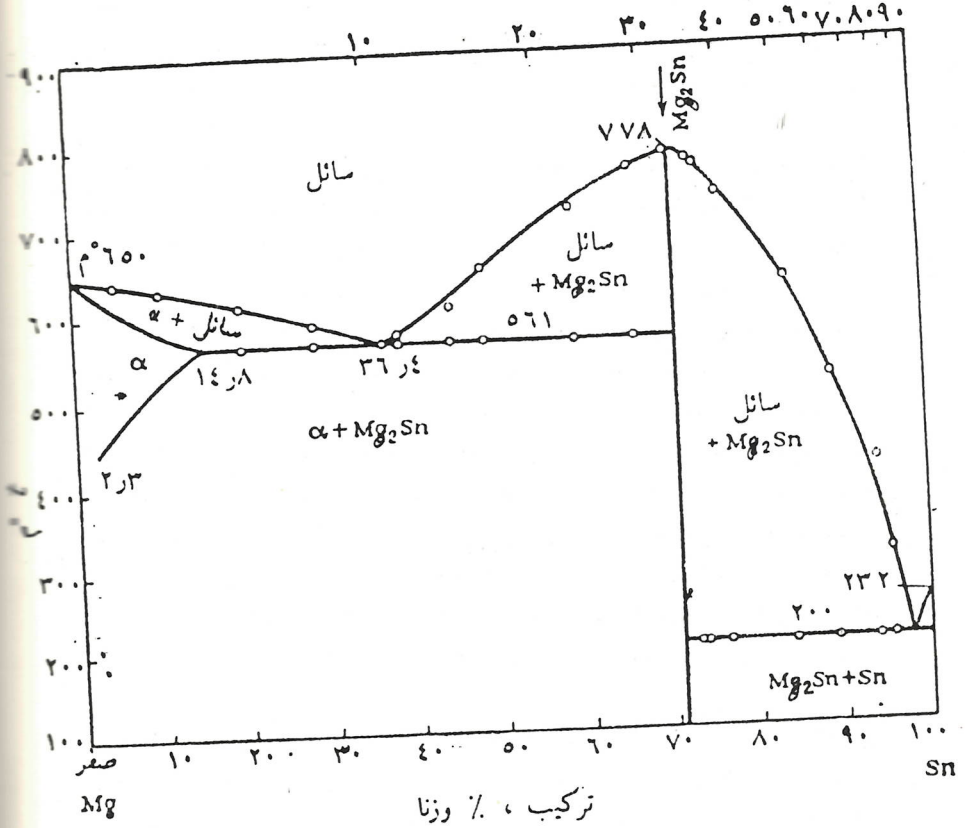
يمثل الشكل (١١-٦) مخطط حالة الجملة مغنزيوم ـ قصدير التي يشكل فيها هذا ن المكونان مركبا يحوي القصدير بنسبة قدرها 33% ذريا أو 70,94 % وزنا ويوافق الصيغة Mg_2Sn ينصهر هذا المركب عند الدرجة 778 $^{\circ}c$ أي عند درجة أعلى من درجة انصهار كل من المغنزيوم النقي 650 $^{\circ}c$ والقصدير النقي 232 $^{\circ}c$. وتتشكل في هذه الجملة أيضا محاليل صلبة لـ Mg_2Sn في المغنزيوم (الطور a) .

يظهر مخطط حالة الجملة مغنزيوم ـ قصدير وكأنه موءلف من قسمين الاول : مخطط الجملة $Mg - Mg_2Sn$ ويحوي نقطة يوتيكتيكية توافق التركيب 36,4 % وزنا من sn و 63,6 % وزنا من Mg ودرجة الحرارة 561 $^{\circ}c$.

الثاني : مخطط الجملة $Mg_2Sn - Sn$ ويحوي نقطة يوتيكتيكية توافق التركيب 98 % وزنا sn و 2 % وزنا Mg ودرجة الحرارة 200 $^{\circ}c$.

ويتلخص الاختلاف الأساسي بين هاتين الجملتين في أن جميع الصهارات الصلبة الحاوية على أقل من 70,93 % من القصدير لايوجد فيها بلورات هذا الأخير ، وانما تتألف من بلورات المغنزيوم وبعبارة أدق المحاليل الصلبة للقصدير في المغنزيوم وبلورات المركب Mg_2Sn وأما الصهارات الحاوية على أكثر من 70,93 % من القصدير فلا يوجد فيها بلورات المغنزيوم بل تتألف من بلورات القصدير وبلورات المركب Mg_2Sn نفسه . وكثيرا ما تتكون مثل هذه المركبات بين المكونات في الجمل المختلفة . ففي الجمل المائية

الملحية تكون هذه المركبات عبارة عن البلورات المائية للأملاح .



الشكل (١١-٦) يمثل مخطط الحالة لجملة :
مغنزيوم – قصدير .

عندما يكون المركب المتشكل أقل ثباتا ويتفكك جزئيا تظهر النهاية العظمى لدرجة الحرارة الموافقة له أقل حدة ، وفي حالة المركبات الضعيفة الثبات تظهر فقط تشوهات في خط السيولة بدون أن يتشكل اليوتيكتيك .

وبوجه عام فان تشكل المركبات من المكونات في الحالة البلورية أسهل منه في الحالة السائلة ، فعندما تشكل المكونات في المحلول السائل مركبا ما فان هذا المركب ، كقاعدة عامة ، يتشكل في الحالة البلورية .

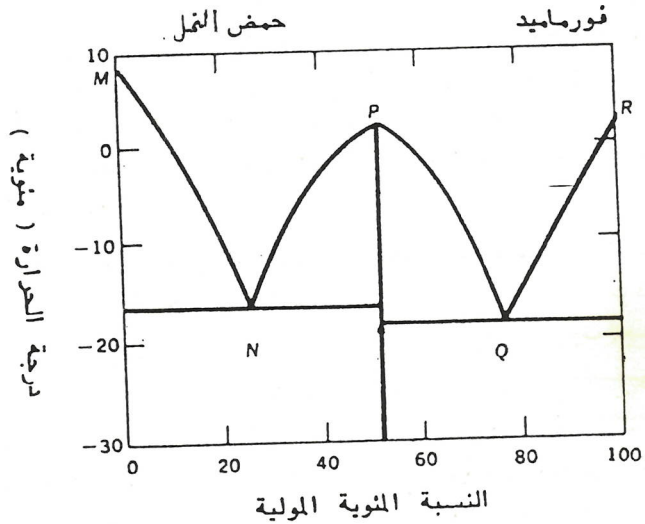
عندما يشكل المركب البلوري أثناء الانصهار سائلا من نفس التركيب تسمى هذه العملية بالانصهار المتطابق . أما عندما يتفكك هذا المركب أثناء الانصهار عكسيا مكونا سائلا من تركيب آخر وطورا صلبا جديدا ، فتسمى هذه العملية بالانصهار غير المتطابق .

ان دراسة بناء وخواص الأجسام البلورية قد تطورت تطورا شديدا في الآونة الأخيرة ، كما أوجدت بنوع خاص أنه الى جانب المركبات التي تظهر عناصرها درجات أكسدة عادية هناك عدد كبير من المركبات التي لا تتفق مع المركبات الأولى وتسمى بالمركبات ذات التركيب غير القياسي . فالمركب FeO غير ثابت في الظروف العادية ويوجد عوضا عنه مركب تركيبه $Fe_{0,947}O$ وثابت في الحالة البلورية . وقد تختلف هذه العلاقات . فهي تعود في المثال المذكور الى أن تركيز المناطق الشاغرة في ذرات الحديد أعلى منه في ذرات الأكسجين وذلك عندما يكون الضغط الجزئي للأكسجين في الهواء عاديا في الظروف الجوية .

هذا وقد تظهر في بعض الجمل الثنائية قابلية للتجاذب بين المكونين بعضها مع بعض وقد ينتج تفاعلا كيميائيا مع تكوين مركب يتكون من نسب جزيئية عددية بسيطة للمكون ويبين الشكل (١٢-٦) مخطط الحالة لجملة حمض النمل - فورماميد والذي يعتبر نموذجا للجمل الثنائية التي يتكون فيها مركب كيميائي .

وكما يظهر في الشكل أن المحاليل التي تصل عند تبريدها الى الخطين (NM) أو (RQ) تعطى حمض النمل صلبا أو الفورماميد صلبا على الترتيب . والمحاليل التي عند تبريدها تصل الى الخطين (PN) أو (PQ) تعطى مركب صلب يتكون من كميات جزيئية متساوية من حمض النمل والفورماميد . وعند النقطة (N) يكون المحلول في

حالة توازن مع المركب الجديد ومع حمض النمل وكذلك عند النقطة (Q) يكون المحلول في حالة توازن مع المركب الجديد ومع الفورماميد . ويوضح الرسم يوتيكتيكتين وهما النقطتان (N) و (Q) تمثلان نقطتين يوتيكتيكيتين مختلفتين في درجة الحرارة .



الشكل (١٢-٦) يمثل مخطط الحالة لجملة :
حمض النمل ـ فورماميد

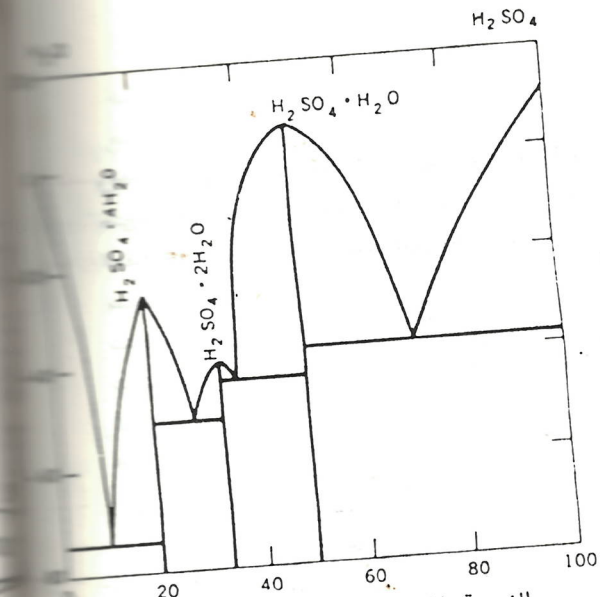
وكثيرا ما نصادف تكوين مركبات في الحالة الصلبة في المحاليل المائية تعرف بالهيدرات ويبين الشكل (١٣-٦) مثالا على ذلك في حالة حمض الكبريت والماء والذي يوضح تكوين ثلاثة مركبات من حمض الكبريت والماء في الحالة الصلبة وأربع هيدرات صلبة أو مخلوطات يوتيكتيكية . كذلك يمكن فهم هذا الرسم باعتباره مكونا من سلسلة من رسومات توتيكتيكية بسيطة واحد بجانب الآخر .

وقد يحدث تعقيد عندما يكون ثبات المركب غير كاف لبقاء استقراره حتى درجة الحرارة التي ينصهر عندها . وفي مثل هذه الحالات ينكسر الصلب غير الثابت الى محلول وصلب لأحد المكونين ويبين الشكل (١٤-٦) مثالا على ذلك في حالة جملة كلورالكالسيوم - فلور الكالسيوم . تتحلل البلورة $caF_2 - cacl_2$ عند الدرجة 737 $\mathring{C}$ الى محلول ذي تركيب يمثل بالنقطة (B) وصلب CaF_2 . والخط المتقطع يوضح الوضع الأصلي في حالة ثبات المركب وصموده حتى نقطة الانصهار الحقيقية . هذا الخط يساعد على معرفة السلوك الطوري ولكنه بالطبع ليس له أهمية حقيقية .

٨ - ٦ - الجمل التي تشكل مكوناتها ، مهما كانت كمياتها ، بلورات مختلفة (محاليل صلبة) .

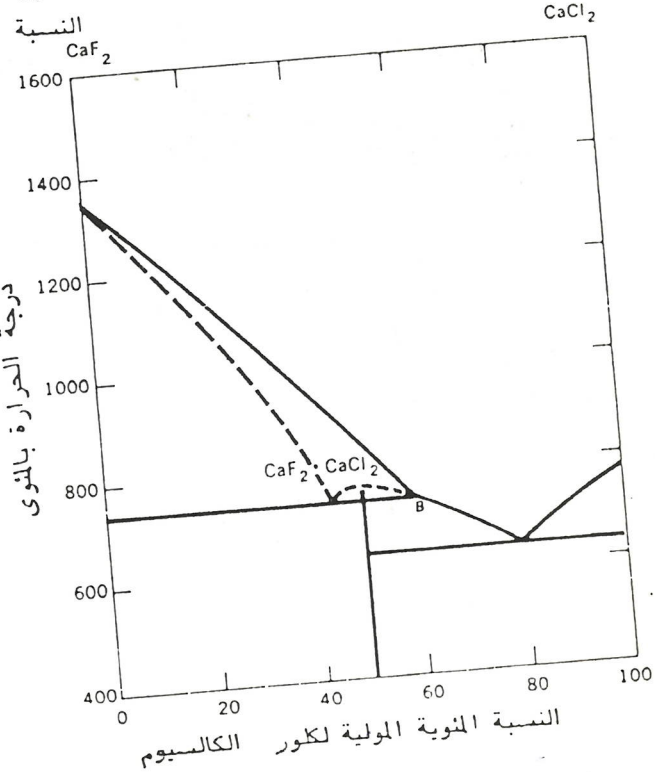
نأخذ كمثال على هذا النوع من الجمل ، جملة فضة - ذهب حيث يظهر الشكل (١٥-٦) مخطط حالة هذه الجملة وواضح أنه يختلف عن المخططات المدروسة حتى الآن ، اذ لايوجد على هذا المخطط يوتيكتيك حيث يصل خط السيولة والتصلب بين درجتي انصهار المكونين وتتعلق نسبة المكونين بتركيب الصهارة علما بأن نسبة الذهب (المكون ذو درجة الانصهار الأكبر) في البلورات أكبر منها في الصهارة السائلة التي انفصلت منها هذه البلورات . ويعبر خط التصلب عن تركيب البلورات المنفصلة عند درجات حرارة مختلفة والمتوازنة مع الصهارة ذات التركيب نفسه والتي يمثلها خط السيولة عند هذه الدرجة . لندرس عملية تصلب الصهارة السائلة التي يوافق تركيبها النقطة A مثلا .

ان تبريد هذه الصهارة حتى اللحظة التي يبدأ فيها انفصال البلورات يمثل بالمستقيم الرأسي A B ويتقاطع هذا المستقيم مع خط السيولة في نقطة توافق ابتداء انفصال البلورات من الصهارة . وتكون كمية الذهب في هذه البلورات أعلى منها في الصهارة السائلة ، وهي ممثلة بالنقطة C على خط التصلب . وستغتني الصهارة السائلة بالفضة



الشكل (١٣-٦)

يمثل مخطط الحالة لجملة حمض الكبريت - ماء وتظهر فيه مركبات متعددة في الحالة الصلبة .



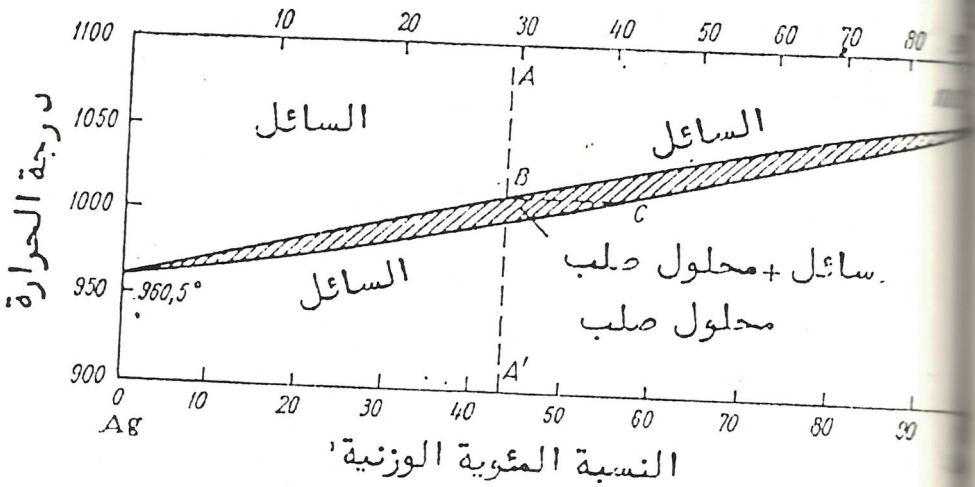
الشكل (١٤-٦)

ويمثل مخطط الحالة لجملة كلور الكالسيوم - فلور الكالسيوم . وفيه تظهر نقطة انصهار (تحمد المركب الصلب

$caF_2 - cacl_2$

وهي $737\ c^{\circ}$

وعندما تنخفض درجة الحرارة فيما بعد تزداد كمية الفضة في البلورات المنفصلة ، الا أنها تبقى دائما أقل من كميته في الصهارة السائلة المتوازنة مع البلورات ذات التركيب المعلوم .



الشكل (١٥-٦) ويمثل مخطط حالة جملة :
فضه - ذهب .

اذا أجرينا العملية ببطء شديد بحيث أن البلورات المنفصلة آنفا تتوازن مع الصهارة ذات التركيب الجديد مغيرة عندئذ تركيبها ، فان كل البلورات يجب أن تتمتع عند انتهاء تصلب الصهارة بتركيب مساو للتركيب الأصلي . $A = \acute{A}$
الا أن الانتشار في البلورات يجري ببطء شديد . وعلى هذا فانه

عندما تجري عمليا عملية تصلب البلورات المنفصلة من قبل ، فان هذه البلورات لاتدخل عادة في توازن مع الصهارة التي تزداد غنى بالفضة ، كما أن التصلب النهائي للصهارة يتم فقط عند درجة انصهار الفضة النقية أو بالقرب منها وذلك تبعا لسرعة التبريد .

والبلورات المختلطة (المحاليل الصلبة) عبارة عن طور صلب متغير التركيب ، ذلك لأن تركيبها قد يتغير مع المحافظة على التجانس ويمكن تدريجيا الانتقال من بلورات الذهب النقي الى بلورات الفضة النقية باستبدال ذرات الذهب في البلورات الأولى بذرات الفضة .

من النادر أن تتشكل البلورات المختلطة ضمن المجال الواسع من التركيب (٠ ـ ١٠٠٪) ولا تتمتع بهذه الخاصة سوى المواد المتقاربة جدا من حيث التركيب الكيميائي والبنية البلورية وبناء وحجوم الايونات أو الجزيئات وغيرها . وفي الظروف المشار اليها يمكن أن تستبدل جسيمات نوع معين تشكل شبكة بلورية بجسيمات من نوع آخر دون أن يسبب ذلك في البلورة جهودا كبيرة قد تؤدي في حالة حدوثها الى تفكك البلورة الى بلورتين مختلفتين . وفي مثالنا هذا ينتمي الذهب والفضة الى فصيلة واحدة في الجدول الدوري ويتمتعان بخصائص بلورية متقاربة كما أن نصفي قطري أيونيهما متقاربان أيضا . وتنتمي الى هذه الجمل أيضا الجمل التالية :

$$D_2O - H_2O \ , \ Cr_2O_3 - AL_2O3 \ , \ NaBr - Nacl$$

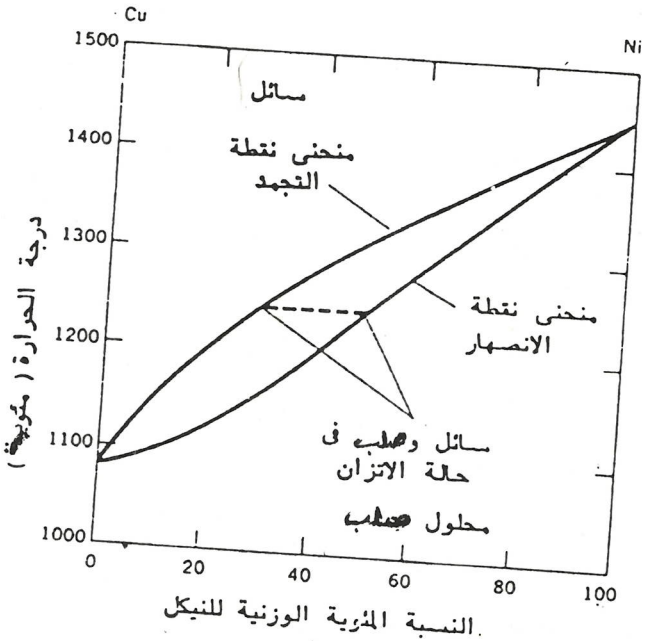
وبعض الجمل الأخرى .

ان المحاليل الصلبة عبارة عن أطوار متغيرة التركيب وهي الأكثر انتشارا في مجال محدود من التراكيب من غيرها .

٩ ـ ٦ ـ الجمل الثنائية ـ المكون صلب ـ سائل ـ حالة الامتزاج الكامل :

يمكن اجراء مناقشة مختصرة عن هذا النوع من الجمل الثنائية المكون وخاصة بالنسبة لأهميتها في تكوين السبائك . وتتميز هذه الجمل بتكوين طور صلب واحد يعرف بالمحلول الصلب ويعتبر مثل هذا السلوك

نتيجة لأن المركبين الصلبين تامي الامتزاج في بعضهما . سابقا كنا قد بينا كيف تؤثر الانحلالية المحدودة لأطوار الصلب في بعضها وذلك برسم طور جملة ما معطية حالة يوتيكتيكية بسيطة . تحدث عادة مثل هذه الانحلالية المحدودة عندما تكون ذرات أحد المركبين صغيرة وتستطيع أن تلائم نفسها داخل فراغ أو تصدع في شبكة المركب الموجود بكمية أكبر وبهذه الطريقة تتكون سبيكة ما بين فتحتين وتكون ذرات الكربون في السبائك المحتوية على ذرات كربون مثالا على هذا النوع من الايواء .



الشكل (١٦-٦) ويمثل مخطط حالة جملة ثنائية : نحاس - نيكل .

وتنتج عادة انحلالية كاملة للطورين الصلبين عندما تكون ذرات المكونين متساوية في الحجم وبذلك يمكن لذرة أن تحل محل ذرة في

شبكة السبيكة وذلك من أجل تكوين سبيكة استبدالية . ويوضح الشكل (١٦-٦) مخطط حالة جملة نحاس - نيكل الذي يظهر هذا النوع من السلوك . حيث يمثل المنحني العلوي منحني نقطة التجمد (التصلب) والذي يوضح درجة الحرارة التي تبدأ عندها المحاليل ذات التركيبات المختلفة في التجمد . بينما يعطي المنحني السفلي تركيب الصلب الذي ينفصل عند درجة التجمد هذه . ويكون الصلب دائما في مثل هذه الجمل أكثر تركيزا في المركب الذي يملك درجة انصهار أعلى عن التركيز في المحلول الذي انفصل منه هذا الصلب والسبيكة الناتجة تحوي 60 % نحاس و 40 % نيكل .

١٠ - ٦ - الجمل ثلاثية المكون :

في جملة موءلفة من ثلاثة مكونات تعطينا قاعدة الأطوار :

$$f = c - \Phi + 2 \quad = 3 - \Phi + 2$$

أو:

$$f = 5 - \Phi \qquad (6 - 9)$$

عدد درجات الحرية .

ويسهل من أجل هذه المعادلة أن نميز الحالات التالية :

من أجل طور واحد أي : $\Phi = 1$ فهذا يعني وجود أربع درجات حرية $f = 4$

ومن أجل طورين أي : $\Phi = 2$ فهذا يعني وجود ثلاث درجات حرية $f = 2$

ومن أجل ثلاث أطوار أي : $\Phi = 3$ فهذا يعني وجود درجتي حرية $f = 2$

ومن أجل أربع أطوار أي : $\Phi = 4$ فهذا يعني وجود درجة حرية واحدة $f = 1$

ومن أجل خمسة أطوار أي : $\Phi = 5$ فهذا يعني عدم وجود أي درجة حرية $f = 0$

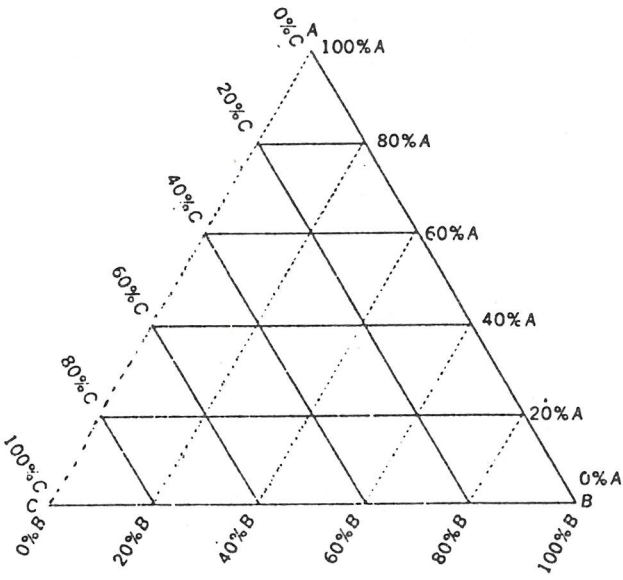
وبالتالي نلاحظ أنه في حالة جملة ثلاثية المكون أحادية الطور توجد

أربع درجات حرية ، مثلا ، درجة الحرارة ، الضغط وتركيزان • ان تمثيل مخطط هذه الجملة بشكل تام يتطلب بالتالي أربعة أبعاد وهذا أمر معقد • لذلك نأخذ الحالة الأسهل وهي أن نعتبر أن الضغط يبقى ثابتا وهذا يقابل أن عدد درجات الحرية يصبح ثلاث (f = 3) وهذا يعني أنه يجب تحديد ثلاثة متحولات درجة الحرارة وتركيزين • يكون عندئذ من الممكن تمثيل الجمل الثلاثية المكون تحت ضغط ثابت باستخدام الأجسام الصلبة • تحمل بصورة عامة الاحداثيات على مواشير مثلثة (درجات الحرارة والتراكيب)•

فاذا فرضنا أن درجة الحرارة ثابتة أيضا بالاضافة الى الضغط ، فان قاعدة الأطوار تصبح :

$$f = 3 - \Phi \qquad (6 - 10)$$

وفي هذه الحالة يمكن التعبير عن تركيب الجملة باستخدام مثلث متساوي الأضلاع يسمى أحيانا بمثلث جيبس • حيث يمكن تحديد الكميات النسبية للمكونات بالنسبة المئوية الوزنية للتركيب كما هو مبين بالشكل (١٧-٦) وتمثل روءوس المثلث والتي يرمز لها A,B,C المكونات النقية • وضلع المثلث المقابل لنقطة الرأس A على سبيل المثال ، يتضمن عدم وجود المكون A وبالتالي ، توضح الخطوط الأفقية عبر المثلث زيادة النسبة المئوية للمركب A ابتداء من الصفر عند القاعدة الى 100 في المائة عند رأس المثلث المقابل للقاعدة • وهكذا النسبة المئوية للمركبين B , C يعطيان بالمسافات على طول الارتفاعات من الضلعين الآخرين للرأسين الباقيين ويمكن الحصول بسهولة على التركيب المقابل لنقطة معينة بقياس المسافات الثلاث على طول الارتفاعاتفي اتجاه كل من الروءوس الثلاث كما يجب أن يوءدي جميع النسب المئوية الثلاث الى 100 في المائة وذلك حسب النظرية الهندسية التي تقول أن مجموع المسافات الثلاث المتعامدة من أي نقطة الى أضلاع المثلث الثلاثة تساوي ارتفاع المثلث• ان كل نقطة على المثلث توافق تركيبا معينا واحدا للجملة الثلاثية

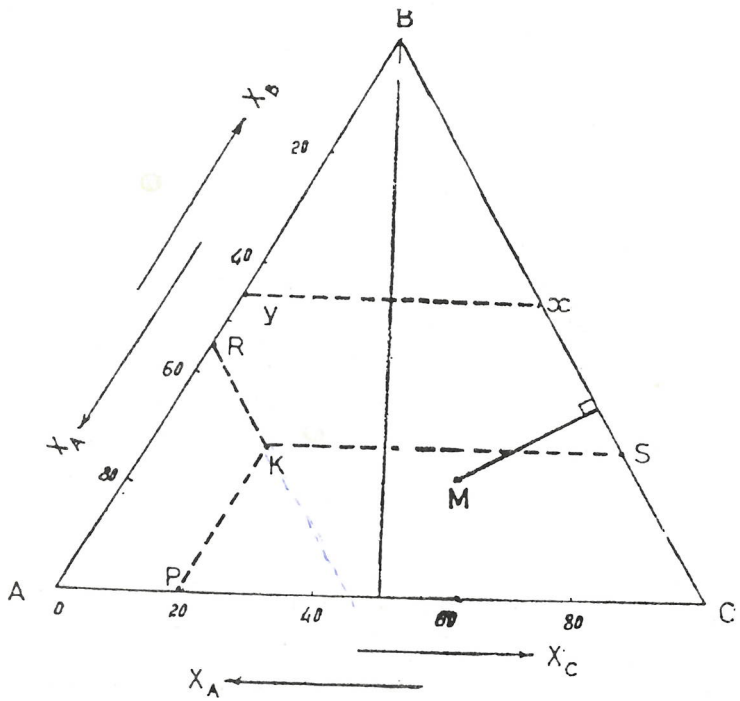


الشكل (١٧-٦) التمثيل البياني لجملة
ثلاثية المكون بواسطة مثلث جيبس .

وبالمقابل فان كل تركيب يمثل نقطة معينة واحدة . ويمكن التعبير عن التركيب سواء بالكسور الجزيئية أو الكسور الحجمية أو الوزنية أو النسب المئوية .

وهناك طريقة ثانية تعتمد على خاصة المثلث التي نقول أن : مجموع أطوال المستقيمات المتوازية لأضلاع المثلث والمقامة من نقطة ما داخله يساوي الى طول ضلع المثلث / وهي الأكثر استخداما . وفقا لهذه الطريقة يمكن تحديد تركيب جملة ثلاثية المكون كما يلي:

لنأخذ نقطة ما ولتكن K داخل المثلث ، لتحديد نسبة المكون A في الجملة الموافقة لهذه النقطة نقيم من النقطة K مستقيما موازيا للضلع B C المقابل للرأس A فيقطع الضلع A B في النقطة R ويكون طول القطعة B R مساويا للكسر المولي للمكون A .



الشكل (١٨-٦) ويمثل كيفية تعيين تركيب جملة ثلاثية المكـــون .

ولتحديد نسبة المكون B نقيم من النقطة K مستقيما موازيا للضلع Ac المقابل للرأس B فيقطع B c في النقطة S ويكون طول القطعة c S مساويا للكسر المولي للمكون B . أما لتحديد نسبة المكون C في الجملة نفسها فنقيم من النقطة K مستقيما موازيا للضلع A B المقابل للرأس c فيقطع الضلع Ac بالنقطة P ويكون طول القطعة A P مساويا الى الكسر المولي للمكون c .

ووفقا لهذه الطريقة فان المستقيم الموازي لأحد اضلاع المثلث هو المحل الهندسي للنقاط الممثلة للجمل التي تحوي على أحد المكونات بنسبة ثابتة ، فالمستقيم x y مثلا يمثل المزائج التي فيها نفس النسبة من المكون B . أما المستقيمات المنشأة من رأس المثلث حتى التقاطع مع الضلع المقابل فهي المحلات الهندسية للنقاط الممثلة للجمل التي تكون فيها نسبة كميتي مكونين من المكونات الثلاثة مساوية مقدارا ثابتا . فالمستقيم B Z مثلا يمثل المزائج التي تحوي المكونين A و c بنسبة ثابتة .

اذا كنا فيما سبق تعلمنا كيف يمكن تحديد تركيب جملة ثلاثية المكون ممثلة بنقطة داخل المثلث ، لنر الآن كيف يمكن تمثيل جملة محدودة التركيب بنقطة داخل المثلث أي العملية العكسة .

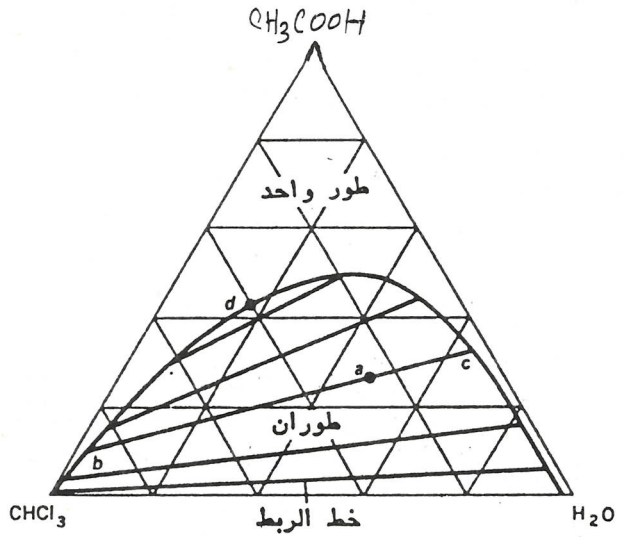
لنفرض أنه لدينا جملة نسبة المكون A فيها 40 % ونسبة المكون B هي 35 % ونسبة المكون c عندئذ 25 % .

فمن أجل تمثيل هذه الجملة بنقطة داخل المثلث نرسم داخل المثلث مستقيمات موازية لاضلاع المثلث وموافقة للكسور المولية السابقة الذكر تمثل نقطة تقاطع هذه المستقيمات الجملة المذكورة .

هناك العديد من الجمل ثلاثية المكون مثال : ماء + رابع كلور الكربون + حمض الخل ، ماء + كلورفورم + ايتانول ، ماء + هكسان + بنتان ، ماء + ايزوبروبانول + ايزوبوتانول ، بالاضافة الى مزائج من الحموض والأغوال البسيطة ،الخ .. وفي كل جملة من هذه الجمل تكون انحلالية كل مكونين من المكونات الثلاثة اما تامة أو محدودة أو معدومة .

وسنقوم الآن بدراسة بعض الأمثلة للايضاح .

من أبسط الجمل ثلاثية المكون يمكن اعتبار جملة حمض الخـــــل ـ كلوروفورم ـ ماء في مجال معلوم من درجات الحرارة كما يظهـــره الشكل (١٩-٦) .



الشكل (١٩-٦) ويوضح جملة ثلاثية المكون ، حمض الخل ـ كلوروفورم ـ ماء وهي في الطور السائل عند درجة حرارة 18 $^{\circ}$c وضغط 1 جو .

من الملاحظ أن منطقة الطورين في هذه الجملة تحدث حيث الكميـــات النسبية الصغيرة من حمض الخل. وتعتبر خطوط الربط جزءا ضروريـــا في هذا الرسم حيث أنها تربط بين تركيبي الطورين المتوازنين مـــن خلال منطقة الطورين . فمثلا نجد أن المخلوط الثلاثي الذي يمثـــل تركيبه الكلي بالنقطة a في منطقة الطورين ينفصل الى محلوليـــن

تركيبهما b ,c ونقطة فريدة في هذا المخطط هي النقطة d على المنحني المحدد لمنطقة الطورين والتي تسمى نقطة متساوية الدرجة حرجة . وهي مشابهة لنقطة المحلول الحرج التي شاهدناها من قبل وكذلك من حيث أن تركيب الطورين في حالة التوازن يصبح متساويا عند هذه النقطة .

وبتطبيق قاعدة الأطوار على جملة تناظر نقطة في منطقة الطورين تعطي :

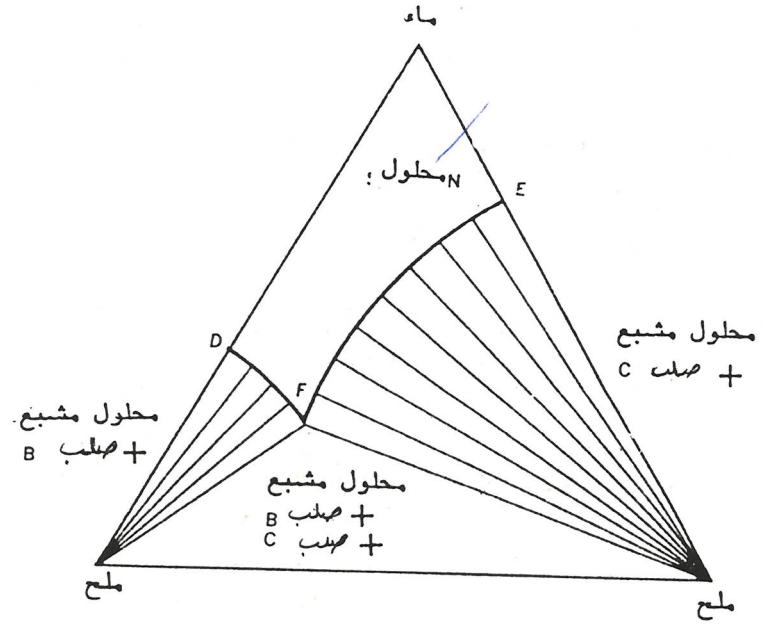
$$f = c - \Phi + 2 = 3 - 2 + 2 = 3 \qquad (6 - 11)$$

حيث توءخذ درجات الحرية الثلاث على أنها درجة الحرارة والضغط ومتغير تركيب واحد وبذلك لايمكن اعتباطا تثبيت تركيب الطورين. ولكن اذا كان تركيب أحدهما ثابتا فان خط الربط من هذا التركيب يثبت تركيب الطور الثاني .

كذلك يمكن دراسة جمل ثلاثية المكون تشمل أجسام صلبة وسوائل باعتبار جمل من ملحين وماء . ويوضح الشكل (٢٠-٦) أبسط سلوك لهذا النوع من الرسومات حيث تشمل الجملة على ملحين قابلين للانحلال في الماء الى حد ما ويعطي الرسم المنحنيات لتركيبات المحاليل المشبعة .

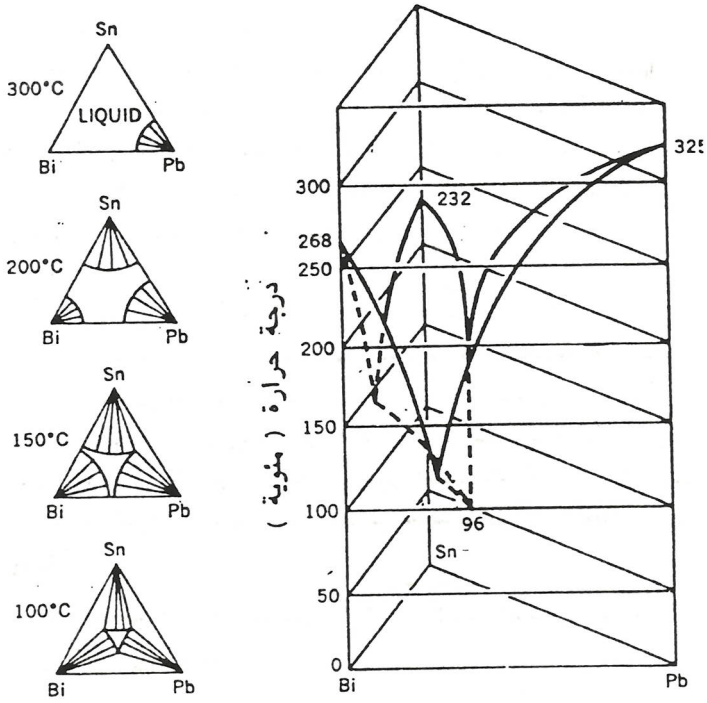
ويمكن فهم هذه الرسومات البيانية اذا رسمت أيضا خطوط الربط لتوضيح أن المحاليل المشبعة غلى طول D F و E F تكون في حالة توازن مع الملحين الصلبين B و c على الترتيب . وتمثل النقطة F جملة يكون فيها المحلول في حالة توازن مع كلا الملحين . وتعمل ازالة الماء من جملة النقطة F الى نقل التركيب الكلي في أتجاه قاعدة المثلث ويكون تأثير ذلك تكوين أملاح صلبة أكثر والتي في حالة توازن مع المحاليل المشبعة التي تنقص كمياتها مع ثبات درجة تركيزها .

أخيرا يمكن توضيح الجمل ثلاثية المكون والتي توءخذ فيها المكونات الثلاثة كأزواج لجمل يوتيكتيكية بسيطة وتعتبر جملة ، البزموت



الشكل (٢٠ – ٦) ويوضح مخطط جملة ثلاثية المكون تتألف من ملحين وماء عند درجة حرارة وضغط ثابتين ٠

– قصدير – رصاص مثالا نموذجيا لهذه الجمل ويعطي الشكل (٢١–٦) تمثيلا وصفيا في ثلاثة أبعاد منشورا ثلاثيا موضحا لوصف السلوك الطوري كتابع للتركيب ودرجة الحرارة عند ضغط ثابت ٠ (1 atm)



الشكل (٢١-٦) ويمثل مخطط جملة ثلاثية المكون
بزموت – قصدير – رصاص

ومن أجل الدراسة الكمية فانه من الأنسب التعبير عن النتائج عند درجة الحرارة الثابتة المختلفة في رسومات مثلثية كالرسومات عند درجات الحرارة المختلفة والمتضمنة في الشكل أيضا .

وكما رسمت خطوط الربط لتدل بوضوح على تركيبات المحاليل الموجودة في حالة توازن مع المكونات الصلبة .

اذا برد محلول يحتوي على 32 % من الرصاص 15 % من القصدير 53 % من البزموت يشاهد أنه يظل سائلا حتى درجة 96 °C وعند هذه الدرجة تبدأ المكونات الصلبة الثلاثة في الانفصال من المحلول . ولقد دلت قاعدة الأطوار على أن مثل هذه النقطة التي تسمى (يوتيكتيك ثلاثي) تتمتع بدرجة حرية واحدة :

$$f = c - \Phi + 2 = 3 - 4 + 2 = 1 \qquad (6 - 12)$$

ونظرا لأن درجة الحرية هذه قد استخدمت بقيمة الضغط الثابت فيصبح للجملة عدد من المتغيرات يساوي الصفر . وهذه صفة مميزة لهذا النوع من اليوتيكتيك الثلاثي وحيث أن النقطة اليوتيكتيكية عند درجة حرارة منخفضة بالمقارنة مع درجات انصهار المكونات النقيةوعلى سبيل المثال أن المخلوط اليوتيكتيكي الثلاثي للنظام الفلزي المذكور هنا سينصهر في ماء يغلي .

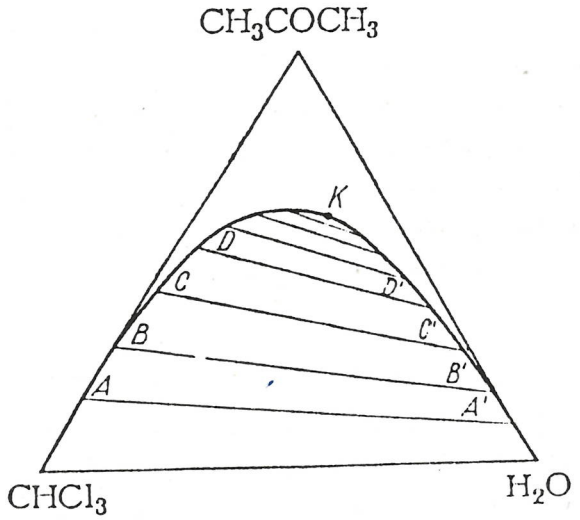
١١ – ٦ – مخططات التوازن في الجمل السائلة ثلاثية المكون عند درجة حرارة ثابته .

في المحاليل المركزة لا يبقى معامل التوزع ثابتاً . فعند اضافة كمية كبيرة من مكون ثالث تتغير الانحلالية المتبادلة بين المكونين الأولين ، مما يجعل العلاقات بين تراكيب الطبقات السائلة المتوازنة أكثر تعقيدا وتنوعا ، وقد يؤدي ذلك الى تشكل جملة ثلاثية المكون متجانسة أو غير متجانسة .

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

وان أكثر الجمل انتشارا توافق الشكل (٢٢–٦) وفيها يمتزج أحد

المكونات وهو الأسيتون في حالتنا هذه امتزاجا غير محدود مع المكونين الأخيرين وهما الماء والكلوروفورم . .



الشكل (٢٢-٦) ويمثل التوازن في جملة ثلاثية المكون ذات انحلالية محدودة متبادلة مع أحد أزواج المكونات .

حيث نلاحظ عند اضافة الأسيتون الى جملة ثنائية الطبقة مؤلفة من هذين المكونين تزداد انحلاليتهما المتبادلة لدرجة أنهما يشكلان خليطا متجانسا . وعندئذ تقترب تراكيب الطبقات المتوازنةمن بعضها البعض. وتعبر النقطة K عن تحقيق تركيب واحد لهذه الطبقات أي أنها توافق تشكل جملة متجانسة . وتسمى النقطة K عادة بالنقطة

الحرجـــــة .

ان السطح الواقع بين المنحني وقاعدة المثلث توافق عدم التجانـــس يعني وجود طبقتين من السائل وأن كل نقطـــة داخل المنحني توافـــق جملة موءلفة من طبقتين . بينما كل نقطة واقعة خارج المنحنـــي توافق جملة متجانسة موءلفة من طبقة واحدة .

وأما المستقيمات $A A'$, $B B'$, $C C'$ ... الخ . فهي تصل تراكيب طبقتين متوازنتين وهي تسمى كما في حالة الجمل الثنائية بالمستقيمات الرابطة . فعند توزع الأسيتون بالتساوي بين الكلوروفورم والمـــاء نرى أن المستقيمات الرابطة توازي قاعدة المثلث . لكن بما أن تركيز الأسيتون في الكلوروفورم عند التوازن أكبر منه في الماء فان هـذه المستقيمات مائلة ومما يجدر ذكره أن وضع هذا المنحني يتغير مـع درجة الحرارة .

١٢ ـ ٦ ـ مخططات توازن الجمل سائل ـ بخار :

تفيد المعلومات عن توازن البخار في دراسة عمليات التقطير، ومما لاشك فيه أنها تكون ذات أهمية وقيمة خاصة اذا أوضحت ليس فقط قيمة الضغط البخاري لمحلول عند تركيب معلوم بل أيضا تركيب البخار الموجود في حالة توازن مع السائل . ويمكن اضافة هـــذه المعلومات الاضافية على نفس رسم العلاقة بين ضغط البخار والتركيب . وبما أن الضغط الجزئي لغاز يتناسب مع عدد الجزيئات الغرامية للغاز في وحدة الحجم فيمكن كتابة الكسور الجزيئية للبخار على الصورة :

$$x_{A,v} = \frac{P_A}{P_A + P_B}$$

$$x_{B,v} = \frac{P_B}{P_A + P_B} \qquad (6 - 13)$$

ويمكن حساب تركيب البخار الموجود في حالة توازن مع سائل تركيبه الجزيئي الكسري x_A , x_B يفرض أن المحلول مثاليا .
وحسب راوءول فان :

$$p_A = x_A \cdot p^{\circ}_A \ , \quad p_B = x_B \cdot p^{\circ}_B \qquad (6 - 14)$$

وبالتالي يكون تركيب البخار في حالة محلول مثالي معطى كما يلي:

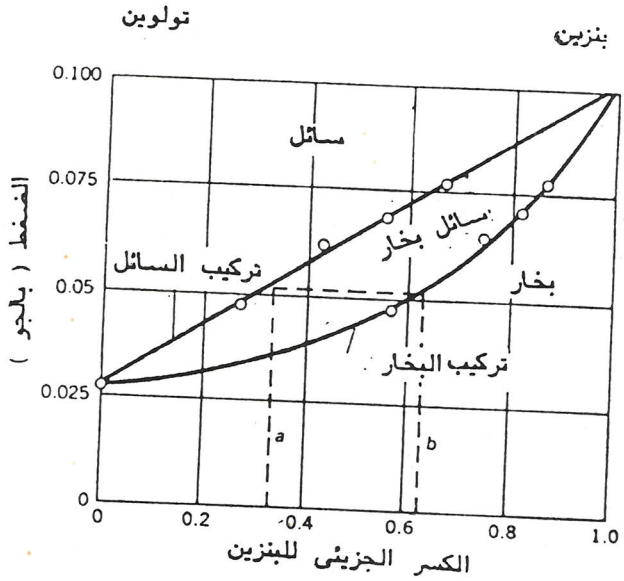
$$x_{A,v} = \frac{x_A \cdot p^{\circ}_A}{p_A + p_B} \ , \quad x_{B,v} = \frac{x_B \cdot p^{\circ}_B}{p_A + p_B} \qquad (6 - 15)$$

وبذلك تكون النسبة بين الكسرين الجزيئيين للمركبين في البخار معطاة كما يلي :

$$\frac{x_{A,v}}{x_{B,v}} = \frac{x_A \cdot p^{\circ}_A}{x_B \cdot p^{\circ}_B} \qquad (6 - 16)$$

يمكن استخدام هذه العلاقة لحساب تركيب البخار في حالة التوازن مع محلول مثالي عند أي تركيب ، وتوضح هذه العلاقة أن البخار يكون غنيا بالمركب A اذا كانت p°_A أكبر من p°_B أو بشكل آخر تكون A هي المركبة الأكثر تطايرا .
ويمكن اضافة المعلومات عن تركيب البخار على رسم العلاقة بين الضغط البخاري وتركيب المحلول وذلك باستخدام محور السينات فمثلا لتركيب كل من السائل والبخار كما هو موضح في حالة محلول مثالي في الشكل (٢٣-٦) .
فمثلاً عند أي ضغط بخاري يمكن قراءة على طول الخط الأفقي المنقط، تركيب السائل الذي يعطي هذا الضغط البخاري وكذلك تركيب البخار الموجود في حالة توازن مع السائل . وكثيرا ما نستخدم هذه الرسومات بأن نبدأ بتركيب سائل معلوم كالسائل الممثل بالنقطة a في الشكل (٢٣-٦) . ثم نقرأ مباشرة الضغط البخاري لهذا المحلول ونحصل أيضا على تركيب البخار في حالة توازن مع المحلول والممثل

بالنقطـــة (b) ٠

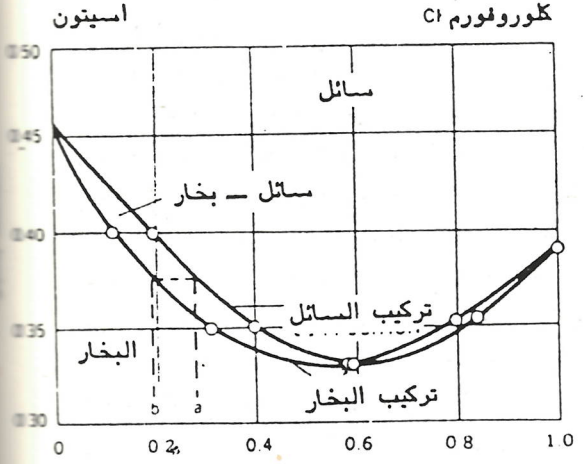


الشكل (٢٣-٦) ويمثل مخطط الحالة لجملة بنزين ـ تولوين عند الدرجة 20 c بفرض السلوك قريب من المثالي ٠

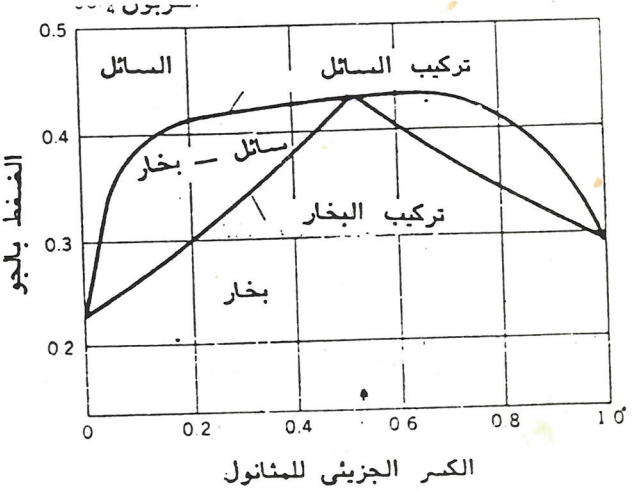
وفي حالة المحاليل غير المثالية يجب أن يحسب تركيب البخار في حالة التوازن مع محلول ما باستخدام المعادلة (36-5) والقيم المقاسة للضغوط البخارية للمركبتين ٠

ويمكن على سبيل المثال ، حساب الضغط البخاري لمحلول أسيتون كلوروفورم ذي التركيب : 0,2 الكسر الجزيئي للكلوروفورم ٠ وهذا يقابله ضغط بخاري للكلوروفورم مقداره 0,015 atm والضغط البخاري للأسيتون 0,350atm ويكون الضغط الكلي مساويا 0,395 atm وأن الكسر

الجزيئي للكلوروفورم في البخار هو : $\frac{0,045}{0,395} = 0,11$ والكسر الجزيئي للأسيتون في البخار يبلغ 0,89 ويمكن استخدام مثل هذه المعلومات لاضافة منحنيات تركيب البخار كما هو مبين بالشكلين التاليين (٢٤ ـ ٦) و (٢٥ ـ ٦) .



الشكل (٢٤ـ٦)
مخطط الحالة لجملة كلوروفورم وأسيتون عند درجة حرارة (35 $\overset{\circ}{c}$)



الشكل (٢٥ـ٦)
مخطط الحالة لجملة ميثانول رابع كلور ـ الكربون عند درجة حرارة (35 $\overset{\circ}{c}$)

ومما هو جدير بالذكر أنه في حالة التمثيل البياني للضغط البخاري والتركيب يكون منحني تركيب السائل دائما فوق منحني تركيب البخار وعندما يكون منحني الضغط البخاري السائل ذي نهاية عظمى أو نهاية صغرى يكون تركيب البخار في حالة التوازن مساويا لتركيب السائل . ان مثل هذه الحالة لها أهمية عملية كبيرة أثناء الفصل بين المكونات .

ان الأشكال (٢٣-٦) و (٢٤-٦) و (٢٥-٦) هي مخططات حالة توضح الطور والأطوار الموجودة عند أي درجة حرارة وتحت أي ضغط ولنذكر مثلا نقطة في المنطقة السفلية لأي من هذه الأشكال فيكون الضغط أقل من منحني الضغط البخاري لذلك يكون الطور على هيئة بخار. وكلما زاد الضغط تتحرك النقطة الممثلة للطور الى أعلى حتى تصل الى منحنى تركيب البخار وعندئذ يكون البخار في حالة توازن مع سائل تركيبه يعطي على منحني تركيب السائل نفس قيمة الضغط هذه .ومحاولات زيادة الضغط بعد ذلك سوف تنتج سائل أكثر . وبصفة عامة سيكون تركيب البخار مختلفا عن تركيب السائل .

وعندما تستكمل هذه العملية يكون الطورممثلا بنقطة على منحني تركيب السائل العلوي . وبزيادة الضغط بعد ذلك يزداد الضغط فوق السائل فحسب . ويتضح من هذه المناقشة وجود ثلاث مناطق في الأشكال السابقة وهي :

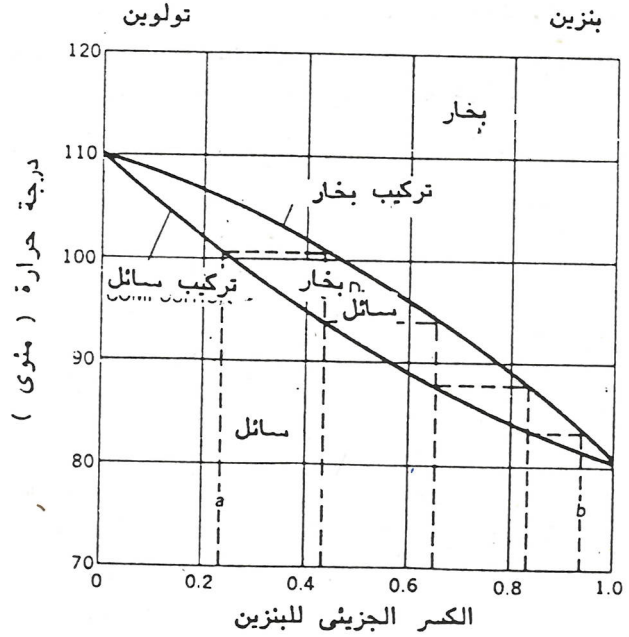
(بخار) و (بخار - سائل) و (سائل) .

١٣ - ٦ - التمثيل البياني : تركيب- درجة الغليان :

تتعلق مناقشة التوازن بين سائل وبخار التي تمت حتى الآن على النتائج التجريبية التي نحصل عليها عندما يدرس البخار في حالة توازن مع المحاليل عند درجة حرارة ثابتة وغالبا ما تكون $25^{\circ}C$ وتكون مثل مخططات الضغط البخاري هذه مناسبة للاستفسارات النظرية التي تمت مناقشتها ، ولكن ليست هي النتائج ذات الأهمية الأولى في هذه الدراسات الخاصة .

من الوجهة التطبيقية للتوازنات (سائل - بخار) . حيث من الوجهة

العملية ، كثيرا ما يكون من الأهمية أن يحفظ الضغط ثابتا (ضغط جوي مثلا) ، ثم تحدد درجة الحرارة التي عندها يكون السائل والبخار في حالة توازن . بهذه الطريقة نحصل على المعلومات التي يمكن منها رسم العلاقة البيانية بين درجات الغليان والتركيب وأنه من المعتاد أيضا اضافة معلومات عن تركيب البخار في حالة التوازن مع المحلول على نفس الرسم . ويوضح الشكل (٢٦-٦) العلاقة بين درجات الغليان وتراكيب طوري السائل والبخار في حالة جملة بنزين - تولوين مثالية . ويلاحظ أن البخار يكون نسبيا أغنى بالمركب الأكثر تطايرا أي ذي درجة الغليان الأقل وأن منحني



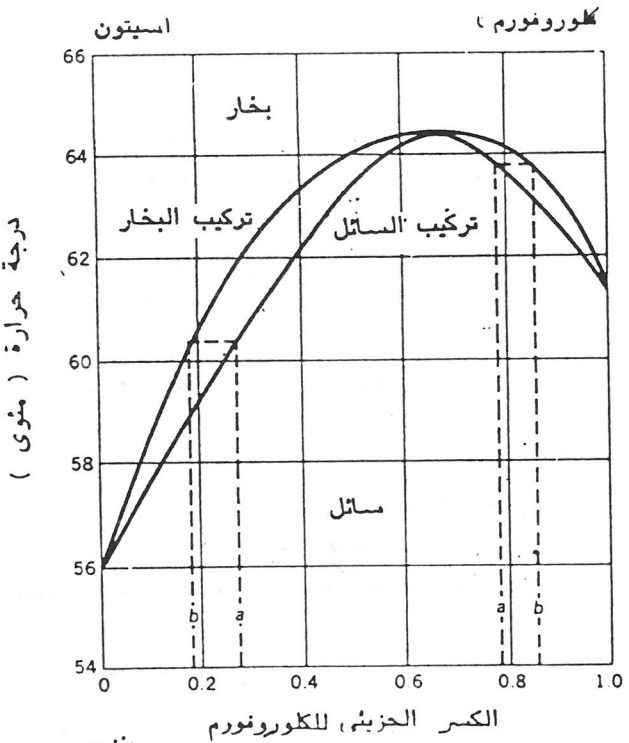
الشكل (٢٦-٦) مخطط الحالة لجملة بنزين - تولوين تحت ضغط جو واحد . يظهر فيها علاقة درجة الغليان بالتركيب .

تركيب السائل يقع أسفل منحني تركيب البخار . وليس من السهل استنتاج شكل منحني السائل والبخار في الرسم البياني لنقطة الغليان حتى في حالة المحاليل المثالية بنفس سهولة المنحنيات في الرسم البياني للضغط البخاري . ويرجع السبب في ذلك أن هذه المنحنيات تعتمد على سلوك الجملة كتابع لدرجة الحرارة .

ويوضح الشكلين (٢٧-٦) و ٢٨-٦) منحنيات نقطة الغليان لنوعي الجمل غير المثالية حيث من الملاحظ أن وجود نهاية صغرى في منحني الضغط يؤدي الى ظهور نهاية عظمى في منحني نقطة الغليان والعكس صحيح . وأيضا ، كما في حالة المحاليل المثالية ، يقع منحني تركيب السائل أسفل منحني تركيب البخار ويمكن تقدير أهمية هذه الرسومات في أي عملية فصل تتبع المسار الموضح بالخطوط المنقطة لتحويل عينة من السائل الممثل تركيبها بالنقطة a الى بخارها الموجود في حالة توازن والذي يمثل تركيبه بالنقطة b .

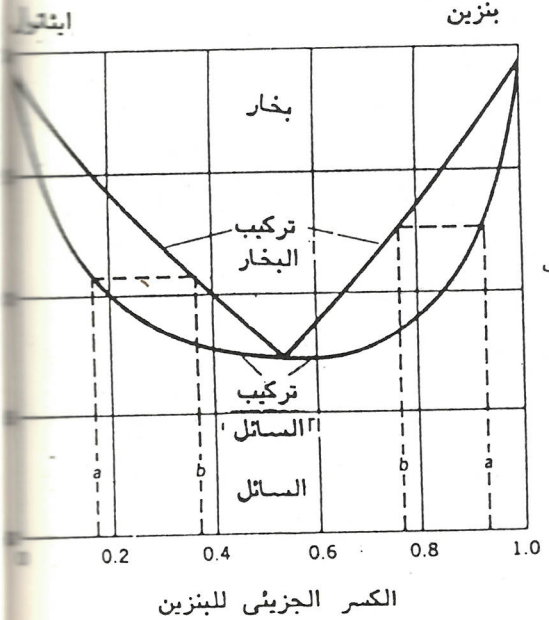
١٤ - ٦ - التقطير :

الآن وبعد الدراسة السابقة يمكن دراسة عملية التقطير الهامة حيث يتضح من الرسم البياني لنقطة الغليان المبين في الشكل (٢٦-٦) أنه لو سحبت عينة من البخار الموجود في حالة توازن مع محلوله الذي يمثل تركيبه a نجد أن تركيب البخار أعلى بالمكون الأكثر تطايرا عن المحلول الأصلي a . مثل هذه الخطوة الواحدة لن تكون كافية لفصل محسوس للمكونين الا اذا كان لهما درجتي غليان مختلفة الى حد كبير . ولكن من الوجهة التطبيقية تستخدم عملية فصل تعرف بـ : (التقطير التجزيئي) والتي يتم فيها خطوة الفصل التي ذكرت حاليا ويعقبها خطوة تكثيف بعض البخار الى محلول جديد ثم يتبعه عملية تبخير للسائل المكثف وهكذا تتكرر عمليتا البخر والتكثيف المتعاقبتان . ويكون لهذه الطريقة نفس تأثير التدرج عبر رسم بياني لنقطة الغليان كما هو موضح بالخطوط المنقطة على الشكل (٢٦-٦) ويمكن لعمود التقطير أن ينفذ هذه العملية التدريجية ذاتيا (أوتوماتيكيا) .



الشكل (٢٧–٦)

ويبين مخطط الحالة لجملة اسيتون – كلوروفورم عند ضغط جو واحد . يظهر فيها علاقة درجة الغليان بالتركيب



الشكل (٢٨–٦)

مخطط الحالة لجملة الايثانول والبنزين تحت ضغط (0,987 atm) ويظهر فيها علاقة درجة الغليان بالتركيب .

وتحدد كفاءة عملية التقطير التجزيئي لفصل سائلين بعدد الاطباق النظرية المقابلة لعملية الفصل كما تتم . لنفرض على سبيل المثال أنه عند تشغيل عمود تجزيئي زود بعينة تركيبها الممثل بالنقطة a في الشكل (٢٧-٦) تحت درجة تكثيف مع اتاحة الفرصة لبلوغ التوازن بين السائل والبخار وأن عينة من السائل المقطر سحبت وتم تحليلها فاتضح أن تركيبها ممثل بالنقطة b . ووجد أن عملية الفصل التي نتجت تقابل أربع عمليات مثالية بسيطة من البخر والتكثيف فيقال عن عمود التقطير في هذه الحالة له أربع أطباق نظرية .

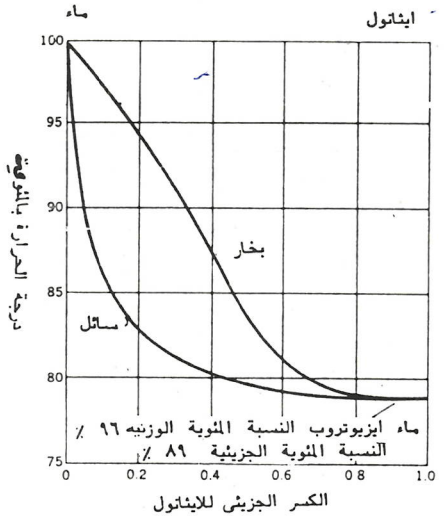
وفي حالة محلول لضغطه البخاري نهاية عظمى ولنقطة غليانه نهاية صغرى فان الخطوط المنقطة المبينه في الشكل (٢٨-٦) عملية التقطير وبغض النظر عن درجة تركيز المحلول الذي نبدأ به نلاحظ أن تقطير المحلول باستخدام عمود تقطير تجزيئي نحصل منه في النهاية على قطارة تركيبها دائما ممثل بتركيب الخطوط المقابل للنهاية الصغرى لدرجة الغليان . ويمكن الحصول على أحد المكونين النقيين من السائل المتخلف عن عملية التقطير . ومن أعظم المحاليل البخارية أهمية والتي توضح هذا السلوك هو جملة ماء - ايثانول . فينتج عن عمليات التخمر محلول ايثانول درجة تركيزه حوالي% 10

والغرض من عملية التقطير بعد ذلك هو زيادة درجة التركيز هذه وامكانية الحصول على ايثانول نقي .

ويوضح الرسم البياني لنقطة الغليان المبين بالشكل (٢٩-٦) عملية التقطير تحت ضغط جو واحد تعطي تحت أحسن الظروف قطارة تركيزها حوالي % 95 ايثانول . ولهذا السبب فان% 95 ايثانول يعتبر مادة كيميائية عادية . ويمكن الحصول على كحول نقي من عملية التقطير مستخدما جملة ثلاثية المكون عادة كمحل - ماء - بنزين . ويختلف الوضع في حالة المحاليل ذات النهاية العظمى في منحنيات نقطة الغليان كالجملة المبينة على الشكل (٢٧-٦) وبمجرد غليان المحلول فان المتخلف عن هذه العملية يقترب من التركيب المقابل للنهاية العظمى لمنحني نقط الغليان وأن نقطة غليانه تقترب أيضا

من نقطة غليان هذا المحلول المقابل لنقطة النهاية العظمى . وعند الوصول الى هذا المحلول ودرجة الحرارة تظل ثابتة وكذلك يظل التزكيب ثابتا وذلك لأن البخار والسائل يكون لهما نفس التركيب ويعرف مثل هذا المحلول بمخلوط ثابت نقطة الغليان أو الأزيوتروب وتطلق أيضا هذه التسمية على المحلول الذي له التركيب المقابل للنهاية العظمى في منحني نقطة الغليان .

والجدير ملاحظته أنه على الرغم من أنه في حالة (أزيوتروب) اننا نتعامل مع مخلوط ثابت التركيب ـ ثابت نقطة الغليان فانه قد ثبت أن هذا المخلوط ليس مركبا كيميائيا تكون من المكونين فان أي تغير في الضغط الكلي كفيل ليوضح أن التركيب الأزيوتروبي يمكن أن يتغير.



الشكل (٢٩-٦) ويبين مخطط حالة جملة ماء ـ ايتانول وفيه تظهر علاقة نقطة الغليان بالتركيب .

مسـائل محلـولـة

١ – وجد نتيجة حساب تغير نقطة الغليان بدلالة الضغط أن درجة الغليان النظامية للبوتانول النظامي تساوي $118,0^{\circ}c$ وحرارة تبخره في هذه الدرجة من الحرارة هي $10610\ cal / mol$ والمطلوب حساب درجة غليان هذا المركب تحت الضغط $20\ m\ m.Hg$

الحل : نطبق معادلة كلابيرون – كلاوزيوس :

$$\frac{dLn\ p}{d\ T} = \frac{\Delta H_v}{R\ T^2}$$

وبعد التكامل نجد :

$$Ln\ \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_v}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\cdot$$

نعوض نجد :

$$Log\ \frac{760}{20} = \frac{10610}{2,303 \times 1,987}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{391,2}\right)$$

ومنـــه :

$$T_1 = 308,9\ K^{\circ}_1$$

$$T_1 = 273,2 + t_1 \Rightarrow t_1 = 35,7\ c^{\circ}$$

وهو المطلوب .

٢ – ان ضغط بخار بلاماء حمض الكبريتي الصلب بدلالة درجة الحرارة يعطى بالعلاقة التالية :

$$Log\ p\ (m\ m\ .\ Hg) = -\frac{1871,2}{T} + 10,5916 \quad (1)$$

ويعطى ضغط بخار بلاماء حمض الكبريتي السائل بدلالة درجة

الحرارة بالعلاقة التالية :

$$\text{Log } P \text{ (m m.Hg)} = - \frac{1425,7}{T} + 8,3186 \qquad (2)$$

احسب درجة الحرارة والضغط في النقطة الثلاثية .

الحل : في النقطة الثلاثية تتواجد الأطوار الثلاثية بحالة توازن . وفي هذه النقطة تتساوى قيمتا ضغط بخار السائل والصلب .

بحل المعادلتين (١) و (٢) نحصل على كل من P و T في النقطة الثلاثية .

$$- \frac{1871,2}{T} + 10,5916 = - \frac{1425,7}{T} + 8,3186$$

ومنه :

$$T = 196,0 \text{ K}^{\circ}$$

أو :

$$T = t^{\circ} + 273,2$$

$$t^{\circ} = T - 273,2 = 196,0 - 273,2 = - 77,2 \text{ c}^{\circ}$$

نعوض عن T بقيمتها في العلاقة (١) أو (٢) نجد قيمة P

في (١) :

$$\text{Log } P = - \frac{1871,2}{196,0} + 10,5916$$

$$P = 11,08 \text{ m m.Hg}$$

وهو المطلوب .

٣ - ان ضغط بخار مونوميتيل ايتر اتلين غليكول يبلغ 154,4m m.Hg وضغط بخار مونو أتيل ايتر اتيلين غليكول يبلغ 102,2 m m.Hg في الدرجة 80 c°

احسب تركيب الطور الغازي بدلالة تركيب الطور السائل عند التوازن من أجل كل مجال تركيز المزيج الثنائي للمركبين السابقين بفرض أن المزيج يخضع لقانون راوءول . مثل ذلك بيانيا على مخطط الضغط p ، الكسر المولي في الطور السائل x الكسر المولي في الطور الغازي y .

الحل : يمكن التعبير عن العلاقة بين تركيب السائل وتركيب البخار من أجل محاليل مثالية بدمج قانوني راوءول ودالتون .

وفق راوءول يكون لدينا :

$$p_i = p^{\circ}_i \cdot x_i \quad - (1)$$

وفق دالتون يكون لدينا :

$$p_i = p y_i \quad - (2)$$

بدمج العلاقتين (1) و (2) نجد :

$$\left.\begin{aligned} y_1 &= \frac{p_1}{p} = \frac{x_1 p^{\circ}_1}{p} \\ y_2 &= \frac{p_2}{p} = \frac{x_2 p^{\circ}_2}{p} \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

فمن أجل قيم مختاره لـ x في كل مجال التراكيز نحسب من العلاقة (1) الضغوط الجزئية للمكونين ومن ثم نحسب من العلاقة (3) التراكيز الموافقة للطور الغازي .

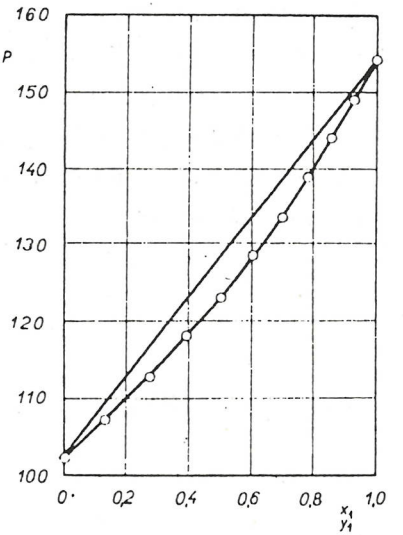
ان النتائج معطاة في الجدول رقم (1) وممثلة بيانيا في الشكل (1) وان ضغطي المكونين النقيين في الدرجة $80^{\circ}C$ هما :

$$p^{\circ}_1 = 154,4 \text{ m m.Hg}$$

$$p^{\circ}_2 = 102,2 \text{ m m.Hg}$$

وهو المطلوب .

الشكل (١)



جدول (١)

x_1	x_2	P_1	P_2	P	y_1	y_2
0,0	1,0	—	102,2	102,2	0,000	1,000
0,1	0,9	15,4	92,0	107,4	0,143	0,857
0,2	0,8	30,9	81,8	112,7	0,274	0,726
0,3	0,7	46,3	71,5	117,8	0,393	0,607
0,4	0,6	61,8	61,3	123,1	0,502	0,498
0,5	0,5	77,2	51,1	128,3	0,602	0,398
0,6	0,4	92,7	40,9	133,6	0,694	0,306
0,7	0,3	108,1	30,7	138,8	0,779	0,221
0,8	0,2	123,5	20,4	143,9	0,858	0,142
0,9	0,1	140,0	10,2	150,2	0,932	0,068
1,0	0,0	154,4		154,4	1,000	0,000

مسائل غير محلولة

١ – ان حرارة التبخر وحرارة انصهار الماء هما على التوالي 595,0 caL/g و 79,7 caL/g في الدرجة صفر مئوية.
وضغط بخار الماء في هذه الدرجة هو 4,58 مم زئبق.
احسب ضغط البخار المتصعد في الدرجة $-15\ c^{\circ}$ وذلك بفرض أن تغيرات الانتالبية مستقلة عن درجة الحرارة.

٢ – يبين الجدول التالي قيمة ضغط بخار البروبان في بعض درجات الحرارة :

T (K°)	150	200	250	300
P (m m.Hg)	3,82	189,0	20	10010

احسب من هذه المعطيات :
آ – حرارة التبخر.
ب – ضغط البخار في الدرجة $225\ c^{\circ}$ وذلك بالطريقة البيانية

٣ – آ – احسب معدل تغير ضغط بخار الايتر مع درجة الحرارة $\frac{dP}{dt}$ في نقطة الغليان.
ب – ما هي درجة الغليان في الضغط 750 ممز.
ج – احسب ضغط البخار في الدرجة $36\ c^{\circ}$ وذلك اذا علمت أن حرارة تبخر الايتر هي : 88,39 caL/g في درجة غليانه التي تبلغ $34,5\ c^{\circ}$.

٤ – يعطى ضغط بخار سادس فلور اليورانيوم المتصعد بالعلاقة التالية

$$\text{Log } P_{ج} = 10,648 - \frac{2559,5}{T}$$

كما يعطى ضغط بخاره المتوازن مع السائل بالعلاقة :

$$\text{Log } P_{ل} = 7,540 - \frac{1611,3}{T}$$

احسب درجة الحرارة والضغط للبخار في النقطة الثلاثية لهـــذا المركب (P , m m.Hg)

٥ ـ يعطى ضغط بخار ٢ ـ ثاني ميتيل ١ ـ بوتانول بالعلاقة التالية

$$\text{Log } P = \frac{-4849,3}{T} - 14,701\ T + 53,1187$$

تقدر P في هذه العلاقة بالميليمترات زئبق والمطلوب :
احسب حرارة التبخر لهذا المركب في الدرجة $25\ c^{\circ}$ وفي درجة الغليان $136,7\ c^{\circ}$

٦ ـ ان درجة الغليان النظامية للبيريدين هي $114\ c^{\circ}$ تبلغ في هذه الدرجة من الحرارة قيمة الكتلة الحجمية للبخار والسائل على الترتيب : $2,5\ \frac{g}{L}$ و $0,8\ g/cm^3$ وفي درجة الحرارة T' ($T' > 387\ K^{\circ}$) تساوي الكتلة الحجمية للسائل $0,79\ g/cm^3$
احسب أو اعط قيمة تقريبية لكل ما يلي :
آ ـ انتالبية تبخر البيريدين .
ب ـ درجة الغليان النظامية للبيريدين في قمة جبل حيـــث يساوي الضغط 740m m.Hg
جـ ـ الكتلة الحجمية لبخار البيريدين في الدرجة T'

٧ ـ يساوي ضغط بخار السائل (A) 50 m m.Hg في الدرجة $46\ c^{\circ}$ وهو أعلى من ضغط بخار (A) الصلب في هذه الدرجة من الحرارة بمقدار 0,5 m m.Hg وفي الدرجة $45\ c^{\circ}$ يكون ضغط بخار السائل أعلى من ضغط بخار الصلب بمقدار 1,00m m.Hg . اذا كانت ΔH_v تساوي 9,0 K.caL/moL أوجد :
آ ـ القيمة التقريبية لدرجة غليان (A) .
ب ـ انتالبية انصهار (A) وانتالبية تصعده .

٨ ـ ان درجتا الغليان النظامية للماء والكلوروفورم هما علـــى الترتيب $100\ c^{\circ}$, $60\ c^{\circ}$ وانتالبية تبخرهما 12,0 K.caL/moL 7,0 K.caL/moL عين درجة الحرارة التي فيها يتساوى ضغـــط بخار الماء والكلوروفورم .

٩ - ان مزيجا ثنائي المكون من الايتيل بنزين والستيرين يخضع لقانون راوءول . يعطى ضغط بخار ايتيل بنزين بدلالة درجة الحرارة وفق المعادلة :

$$\text{Log P (m m.Hg)} = 0,9537 - \frac{1421,9}{212,9 + t} \qquad (1)$$

ويعطى ضغط بخار الستيرين بدلالة درجة الحرارة وفق المعادلة التالية :

$$\text{Log P (m m.Hg)} = 7,2788 - \frac{1649,6}{230 + t} \qquad (2)$$

ابتداء من هذه المعطيات عين عند التوازن تركيب الطور الغازي بدلالة تركيب الطور السائلي من أجل كل مجال التراكيز تحت ضغط كلي قدره 50 m m.Hg مثل بيانيا النتائج السابقة على مخطط t - X - y

١٠- ان حرارة انصهار بارا دي بروموالبنزين في نقطة انصهاره 86,9 c° تساوي 3160 caL/moL .

ماهي انحلالية هذا المركب في البنزين بالدرجة 20 c° (اذا كان البنزين والبارادي بروموبنزين يشكلان محلولا مثاليا .