

دراسة توازنات الأطوار في الجملة الثنائية ($\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3$)

الدكتور محمد ديب *

وجدي صالح **

(تاريخ الإيداع 9 / 5 / 2021 - تاريخ النشر 3 / 10 / 2021)

□ ملخص □

يتم في هذا البحث دراسة توازنات الأطوار في الجملة الثنائية ($\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3$) مخبرياً (في مخابر كلية العلوم) إذ يعتبر مفهوم التحولات الطورية ، الأساس للعديد من العلوم الطبيعية ، كالكيمياء والفيزياء ، ومنها يعد المنطلق للعلوم الهندسية كالهندسة الميكانيكية والكهربائية وهندسة المواد . تعد التحولات الطورية شائعة في الطبيعة ، فقد استفاد منها الإنسان في تطوير وتحسين مواد قديمة ، ومنها استطاع التبحر في التحولات الطورية غير المألوفة (الموائع الفائقة، الناقلية الفائقة) والتي يمكن من خلالها أن يحل العديد من المشاكل التقنية التي كانت تواجه التكنولوجيا ، ومازال هذا الباب مفتوحاً مادامت إرادة تحسين الحياة على أساس التقدم العلمي موجودة. تكمن أهمية البحث في الحصول على مركبات بلورية في الجملة الثنائية ($\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3$) لما لهذه الأملاح من خواص نوعية في مجالات التكنولوجيا لذا كان من المهم دراسة إمكانية الحصول على أطوار جديدة عند نسب مولية مختلفة ورسم مخططات توازنات الأطوار لها . في هذه الدراسة تم تحضير تسع عينات بنسب مولية مختلفة من المركبين الأساسيين كبريتات النحاس وكربونات الصوديوم وتم طحن وخلط و تم تحضيرها على شكل أقراص ثم أجريت مرحلة حرق لهذه الأقراص في مرمدة عند درجة حرارة مناسبة وبعدها تم إجراء تحاليل لهذه العينات باستخدام الأجهزة التالية (XRD,MP) ، وتبين هذه الدراسة تشكل مركب بلوري له الصيغة الكيميائية ($\text{Cu}_6\text{Na}_4\text{S}_6\text{C}_4\text{O}_{36}$) وتبين أيضاً تشكل محلول صلب على أساس هذا المركب حيث تتحلل كبريتات النحاس وكربونات الصوديوم في المركب المتشكل ($\text{Cu}_6\text{Na}_4\text{S}_6\text{C}_4\text{O}_{36}$).
كلمات مفتاحية: مخطط أطوار ، توازنات الأطوار ، مركبات بلورية، كبريتات النحاس، كربونات الصوديوم.

* استاذ في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين

** طالب دكتوراه في جامعة تشرين

Studying phase Equilibria in the Binary systems (CuSO₄-Na₂CO₃)

Dr. Mohamed Deeb *

Wajde Saleh**

(Received 9/5 /2021.Accepted 3/10/2021)

□ABSTRACT □

In this research, phase equilibrium is studied in the binary sentence (CuSO₄-Na₂CO₃)

transformations are common in nature, they have benefited from human in the development and improvement of old materials, from which he was able to navigate in the unfamiliar phase transformations (superfluids, superconductivity), which can solve many of the technical problems facing technology, and still this section Open as long as the will to improve life based on scientific progress exists. The importance of research is to obtain crystalline compounds in the binary sentences (CuSO₄ –Na₂CO₃) because of these qualities of these salts in the fields of technology, so it was important to study the possibility of obtaining new phases at different molar ratios and draw schemes Its eccentric balances .In this study we prepare nine samples according to different molar ratios from tow compounds Soduim Carbonate and Copper Sulfate and then mix the two materials with each other well, then the samples are prepared in the form of tablets after that we analysis this samples using the devices (XRD, ,MP). This study shows the formation of a crystalline compound with the chemical formula (Cu₆Na₈S₆C₄O₃₆), and it also shows the formation of a solid solution on the basis of this compound, as copper sulfate dissolves in the formed compound (Cu₆Na₈S₆C₄O₃₆).

Key words: phase diagram, phases balances, crystalline compounds, Copper Sulfate , Sodium Carbonate.

.....
**professor in the Department of Cgemistry- Faculty of Science – Tishreen University

**PhD at Tishreen University

المقدمة

اهتمت الدراسات التقنية الحديثة منذ مطلع القرن العشرين بإنتاج مركبات صلبة بلورية لما لها من تطبيقات واسعة وأهمية كبيرة في المجالات التقنية المختلفة كتحضير الخزفيات والمواد المقاومة للانصهار وفي إنتاج مركبات بلورية تتمتع بصفات كهربائية نوعية كمكثفات كهربائية أو لها خواص كهربائية أخرى مثل بيزو الكتریک (مواد لها خاصية إنتاج تيار كهربائي عند تطبيق إجهاد ميكانيكي عليها مثل البلورات وبعض أنواع السيراميك) وسكنيتو الكتریک (مواد لها خاصية عند تطبيق تيار كهربائي عليها ينتج عنها رد فعل ميكانيكي تطول أو تقصر) أو تحضير مواد ذات ناقلية فائقة أو إنتاج مركبات في مجالات التعدين المختلفة كتحضير الخلائط ذات مواصفات ميكانيكية وفيزيائية وكيميائية نوعية. [1-4]

ولهذا اتجهت الدراسات الحديثة لتحضير هذه المركبات سواء من تفاعلات العناصر البلورية الصلبة مع بعضها البعض [6,5] أو تحضير منتجات من أكاسيدها [7] أو من أملاحها، لذا اعتمادا على هذه الدراسات المرجعية ستناول ما يخص بحثنا المتضمن دراسة توازنات الأطوار في الجملة البلورية لكربونات الصوديوم مع كبريتات النحاس الثنائية وذلك بالاعتماد على قاعدة توازن الأطوار في الجمل الثنائية . التي تعطى بالعلاقة الآتية:(تستخدم في الدراسة النظرية للبحث)

$$F + \Phi = K + n$$

حيث:

F : عدد درجات الحرية

Φ : عدد الأطوار البلورية

K : عدد المركبات

n : الشروط الخارجية من ضغط ودرجة حرارة (T,P) .

يعد البحث المدروس من الأنظمة ثنائية المكون :

هذا النوع من الأنظمة يكون فيه قيمة $C=2$ ويتطبيق قاعدة الطور نجد أن $(F=4-P)$

وهذا يعني إن أكبر عدد من الأطوار في حالة توازن يساوي أربعة عندما يكون النظام عديم المتغير .

الحد الأدنى لعدد الأطوار لأي نظام متوازن هو الواحد ($P=1$)

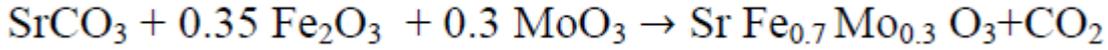
يمكن أن نحصل على تراكيب بلورية جديدة عند نسب مولية مختلفة ودرجات حرارة متباينة لاسيما أن الأملاح المستخدمة لها خصائص نوعية ومنتوعة إذ يحضر منها مغناط دائمة أو تستخدم كمؤكسدات قوية أو كمدخرات كهربائية أو يمكن استخدامها في مجالات تكنولوجية تقنية في مجالات الطب أو في مجالات أخرى في الصناعة (أصبغة ، دهانات).

في دراسة مرجعية بعنوان قام بها كل من

O.V.Merkulov A.A.Morkove M.V.Patrakeev I.A.Lenidov E.V.Shalaeva

A.P.Tytyunnik and V.L.Kozhevnikov(2017).

من المواد الآتية: δ -SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O₃ في هذه الدراسة تم تحضير المركب (99%) MoO₃، (99%) FeO₃، (98%) SrCO₃ ثم تم إجراء عملية المزج بالسحق في الهاون لتحقيق النجاس العالي للأكاسيد السابقة وفق المعادلة التالية:



ثم تم عملية معالجة العينة في فرن خاص تصل درجة حرارته حتى 3000C⁰ عند درجات حرارية C⁰(800-1200) تم كلسنة المسحوق عند درجة حرارة 1000C⁰ ثم تم تحليل العينة باستخدام جهاز XRD نوع PROTO AXRD حيث يتم إسقاط أشعة سينية خاصة بالنحاس CuKa أحادي طول الموجة $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ على المسحوق لتتخرج من خلاله، يتم الحصول على مخطط يسجل قيم الزوايا (2θ) في المجال (80-20)⁰ بدلالة شدة انعراج الأشعة السينية. ثم تم استخدام برنامج محاكاة تعتمد على المقارنة بين النتائج التجريبية والنتائج التي تم التوصل إليها بحسابات نظرية باستخدام برنامج [8-9]. REX POWDER DIFRCTION.

- توضح هذه الدراسة تحضير المركب البلوري SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O₃ والاستخدامات التكنولوجية لهذا المركب وأهمها في النواقل الفائقة، ودراسة البحث تشمل المركبات البلورية.

أهمية البحث وأهدافه:

تكم أهمية البحث في الحصول على مركبات بلورية في الجمل الثنائية لكاربونات الصوديوم مع كبريتات النحاس الثنائية لما لهذه الأملاح من خواص نوعية في مجالات التكنولوجيا (مدخرات كهربائية- الدارات الالكترونية- تقسية الفولاذ)[10-11] لذا كان من المهم دراسة إمكانية الحصول على أطوار جديدة عند نسب مولية مختلفة ورسم مخططات توازنات الأطوار لها. لاسيما أن الأملاح المأخوذة للدراسة تملك أنظمة بلورية مختلفة وبالتالي يمكن التنبؤ بنتائج تكنولوجية هامة، ويهدف البحث إلى دراسة تشكل المركبات المختلفة في الحملة الثنائية لكاربونات الصوديوم مع كبريتات النحاس عند نسب مولية مختلفة.

١- المواد وطرائق البحث

١-١- المواد المستخدمة:

- كربونات الصوديوم Na₂CO₃ (MERCK 99.9%)

- كبريتات النحاس الثنائية CuSO₄ (MERCK 99.9%)

١-٢- الأجهزة المستخدمة في البحث:

- جهاز XRD. (هيئة الطاقة الذرية)

- جهاز تحديد نقطة الانصهار (MP.CWF1200)

١-٣- تحضير العينات :

١-٣-١- تم تحضير تسع عينات وفق نسب مولية مختلفة وفق الخطوات الآتية (وزن كل عينة 3/غرام/). نأخذ الوزن المطلوب من كل مادة حسب نسبتها في كل عينة ونقوم بعملية طحن للمادة باستخدام مدق وجفنة بورسلانية ثم نضع المادة في مجفف من اجل حفظها بعيدا عن الرطوبة وبعد ذلك نخلط المادتين مع بعضهما البعض بشكل جيد، ثم نحضر العينات على شكل أقراص باستخدام مكبس يدوي.

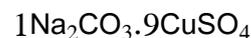
تحسب الأوزان الغرامية لكل مركب في كل عينة حسب النسب المولية وفق الآتي:

الوزن الجزيئي لكاربونات الصوديوم (106 g/mol)

الوزن الجزيئي لكبريتات النحاس الثنائية (159 g/mol)

العينة الأولى : نسبة كربونات الصوديوم فيها 10%

نسبة كبريتات النحاس الثنائية فيها 90%، فيكون تركيب العينة وفق الصيغة التالية :



$$106 \times 1 + 159 \times 9 = 1537 \text{ gr}$$

$$106 \div 1537 = 0.068 \text{ gr}$$

$$159 \times 9 \div 1537 = 0.931 \text{ gr}$$

وزن كربونات الصوديوم في العينة الأولى 0.068 gr

وزن كبريتات النحاس الثنائية في العينة الأولى 0.931 gr.

وهكذا تحسب وزن كربونات الصوديوم وكبريتات النحاس الثنائية في العينات التسع وفق النسب المولية

المأخوذة كما هو موضح بالجدول (١).

الجدول (١): يبين أوزان كربونات الصوديوم وكبريتات النحاس الثنائية في العينات المدروسة.

رقم العينة	نسبة مولية Na_2CO_3 في العينة mol%	وزن Na_2CO_3 في العينة gr	نسبة مولية CuSO_4 في العينة mol%	وزن CuSO_4 في العينة gr
1	10	0.068	90	0.931
2	20	0.142	80	0.857
3	30	0.222	70	0.778
4	40	0.366	60	0.694
5	50	0.398	50	0.602
6	60	0.498	40	0.502
7	70	0.608	30	0.392
8	80	0.726	20	0.274
9	90	0.856	10	0.144

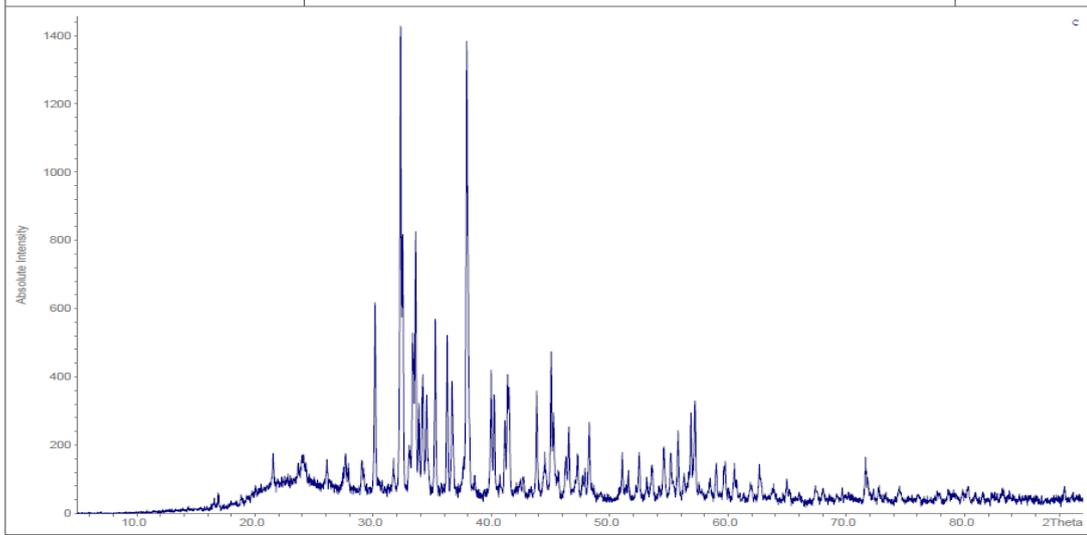
وتم استخدام ثلاثة إضعاف أوزان المواد في كل عينة ليكون وزن كل (عينة ٣ غرام) ، تخلط العينات وتطحن باستخدام مدق وجفنة من العقيق لتحقيق أكبر قدر من التجانس ثم تحضر على شكل أقراص باستخدام ضاغط هيدروليكي يدوي (٣ طن) ومن ثم كلست العينات المحضرة جميعها عند الدرجة (600 C⁰) لمدة (8) ساعة(تم اعتماد هذه الدرجة لان درجة انصهار كبريتات النحاس 650 C⁰ ودرجة انصهار كربونات الصوديوم 851 C⁰ وفي هذه الدراسة نريد الوصول لحالة التليد للعينات) ،ومن ثم حددت درجات انصهار للعينات المحضرة باستخدام جهاز قياس نقطة الانصهار mp.cwf1200. كما أجريت دراسة طيفية لجميع العينات باستخدام تقانة الأشعة السينية XRD.[12-13]

٢- النتائج والمناقشة

٢ - ١ - دراسة مطيافية الأشعة السينية XRD

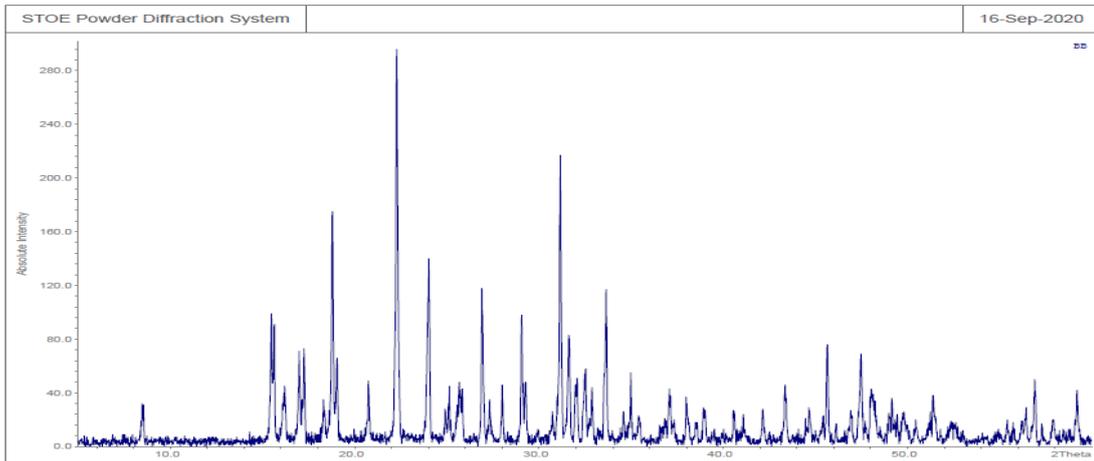
تتضمن الأشكال من (١) وحتى (١١) طيف انعراج الأشعة السينية XRD للعينات التسع المحضرة بالإضافة لطيف كربونات الصوديوم وكبريتات النحاس الثنائية النقية للمقارنة.

١- يوضح الشكل (١) طيف XRD لكربونات الصوديوم النقية:



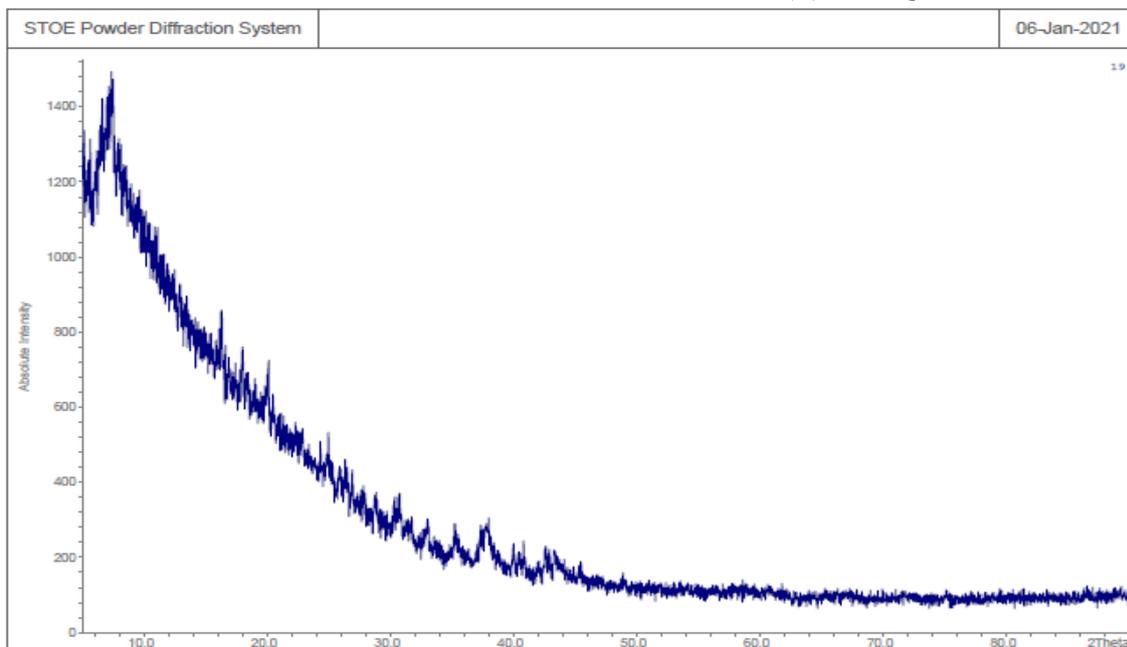
الشكل (١) : يوضح طيف XRD عينة كربونات الصوديوم النقية .

٢- يوضح الشكل (٢) طيف XRD لكبريتات النحاس الثنائية النقية:



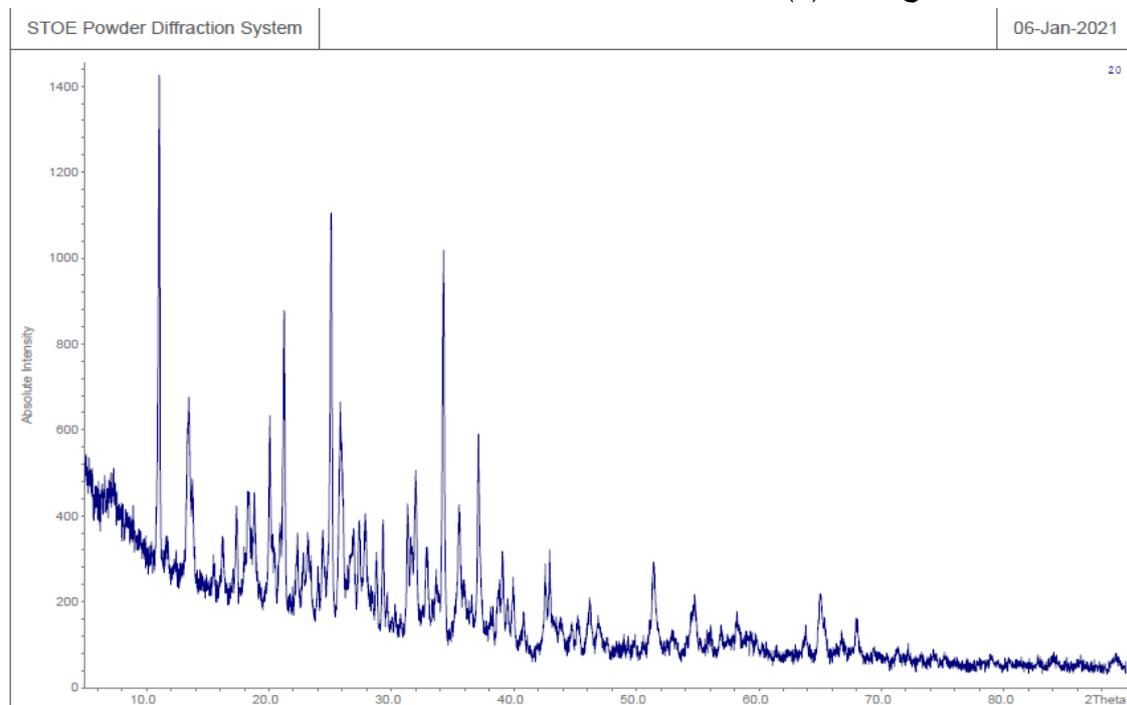
الشكل (٢) : يمثل طيف XRD عينة كبريتات النحاس الثنائية.

٣- يوضح الشكل (٣) طيف XRD للعينة الأولى:



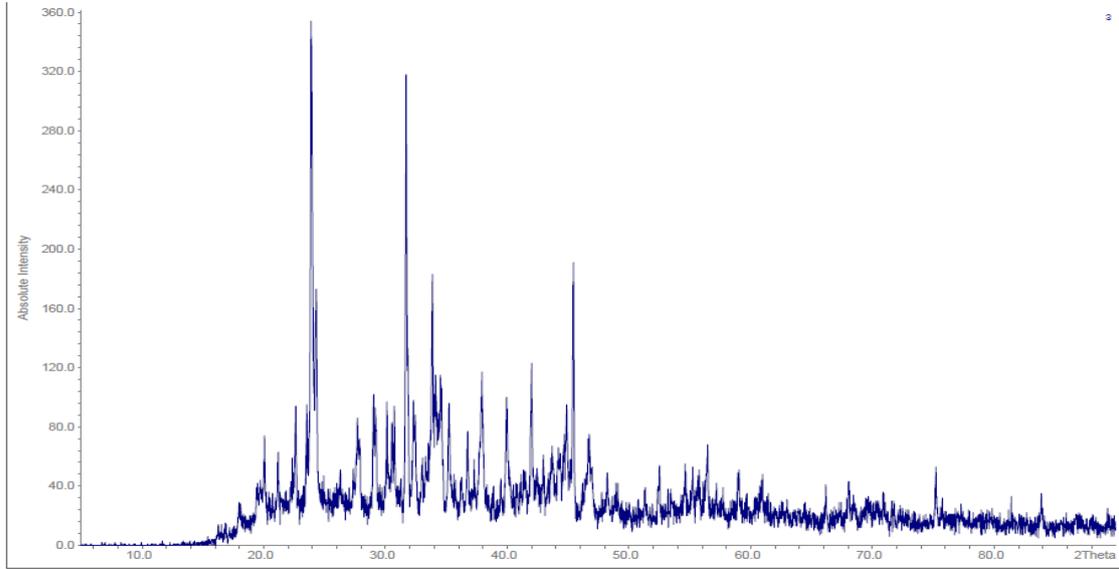
الشكل (٣): يوضح طيف XRD العينة الأولى (10% كربونات الصوديوم - 90% كبريتات النحاس الثنائية).

٤- يوضح الشكل (٤) طيف XRD للعينة الثانية:



الشكل (٤): يوضح طيف XRD العينة الثانية (20% كربونات الصوديوم - 80% كبريتات النحاس الثنائية).

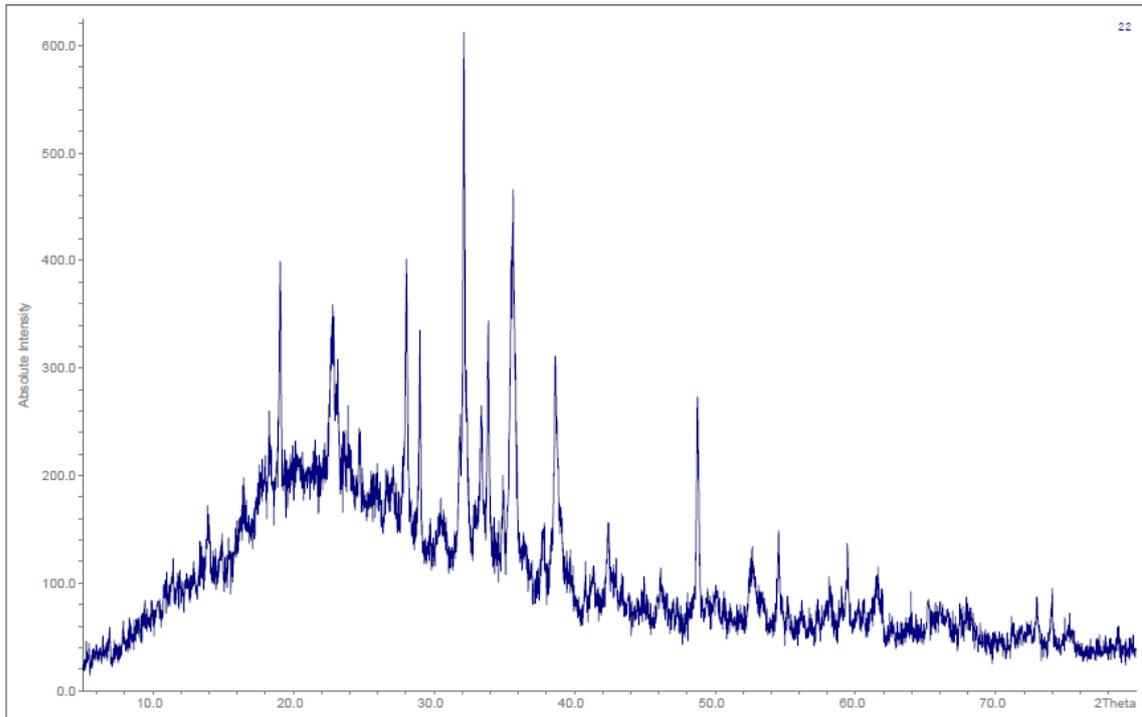
-٥- يوضح الشكل (٥) طيف XRD للعينة الثالثة:



الشكل (٥): يوضح طيف XRD العينة الثالثة (30% كربونات الصوديوم - 70% كبريتات النحاس الثنائية).

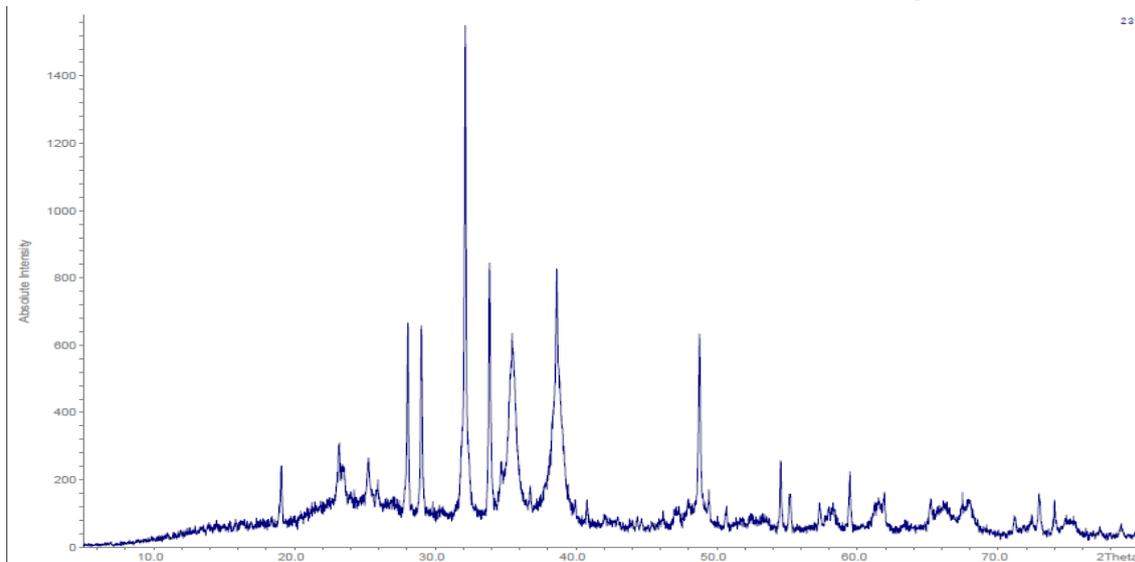
-٦- يوضح الشكل (٦) طيف XRD للعينة الرابعة: (لهذه العينة طيف يختلف عن باقي

الطيوف)



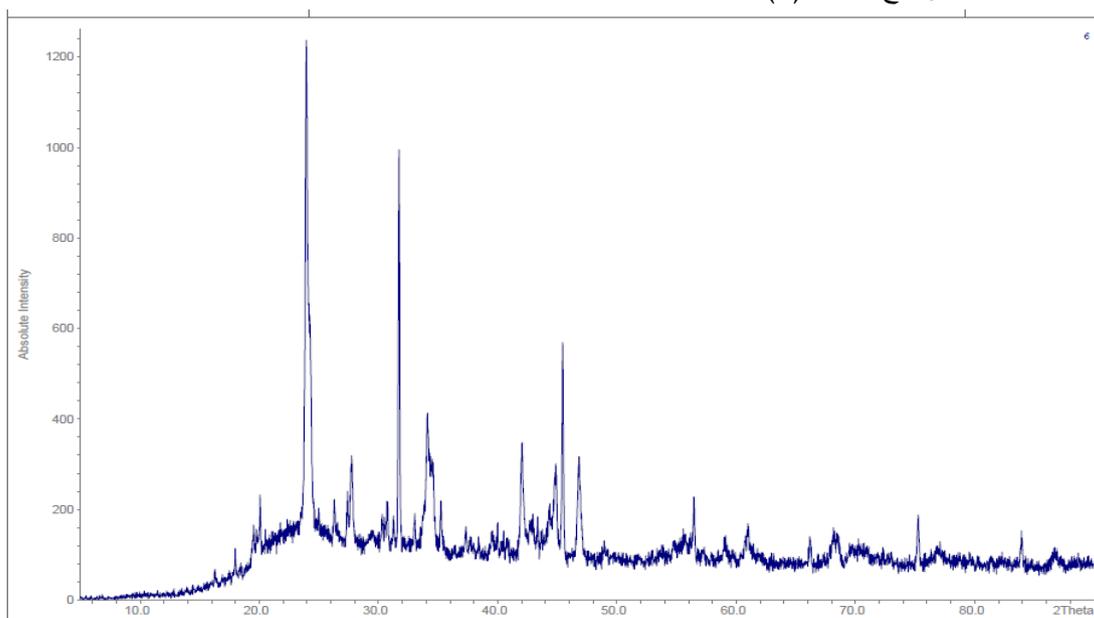
الشكل (٦): يوضح طيف XRD العينة الرابعة (40% كربونات الصوديوم - 60% كبريتات النحاس الثنائية).

٧- يوضح الشكل (٧) طيف XRD للعينة الخامسة:



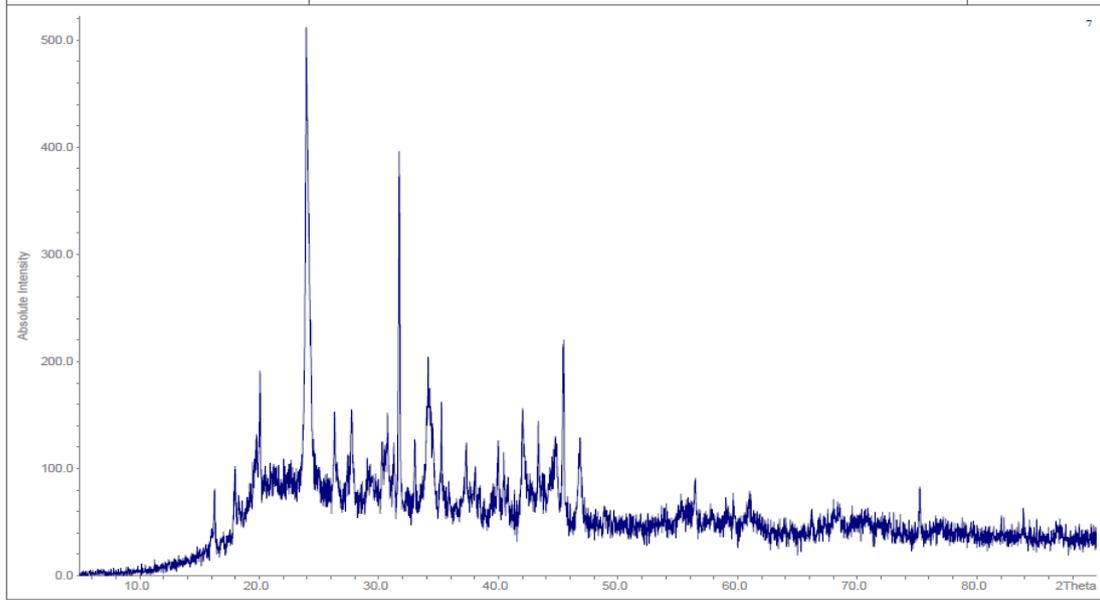
الشكل (٧): يوضح طيف XRD للعينة الخامسة (50% كربونات الصوديوم - 50% كبريتات النحاس الثنائية).

٨- يوضح الشكل (٨) طيف XRD للعينة السادسة:



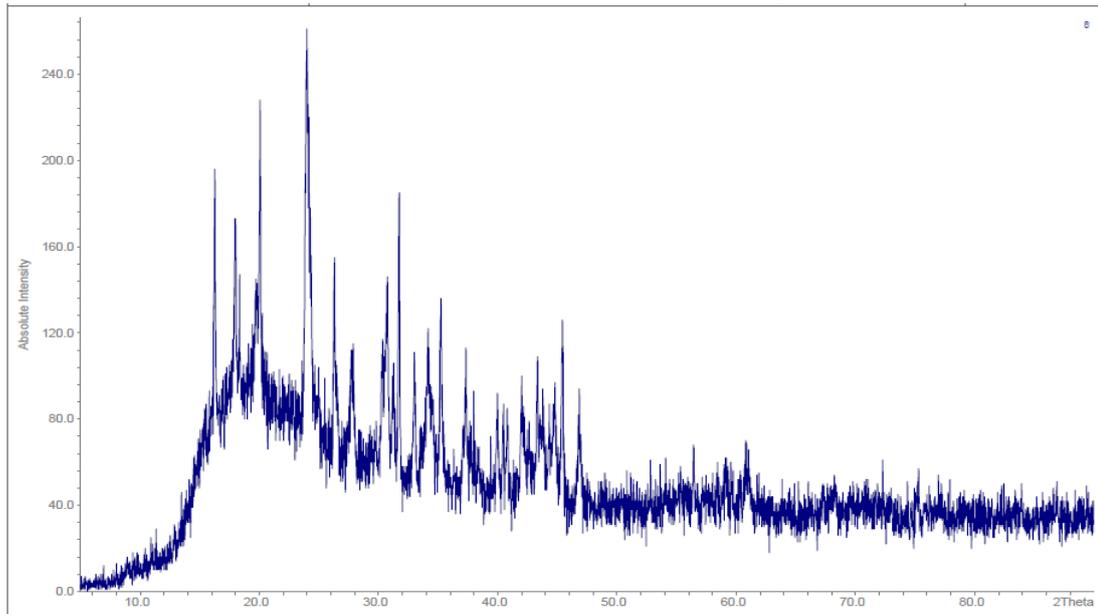
الشكل (٨): يوضح طيف XRD للعينة السادسة (60% كربونات الصوديوم - 40% كبريتات النحاس الثنائية)

-٩- يوضح الشكل (٩) طيف XRD للعينة السابعة:



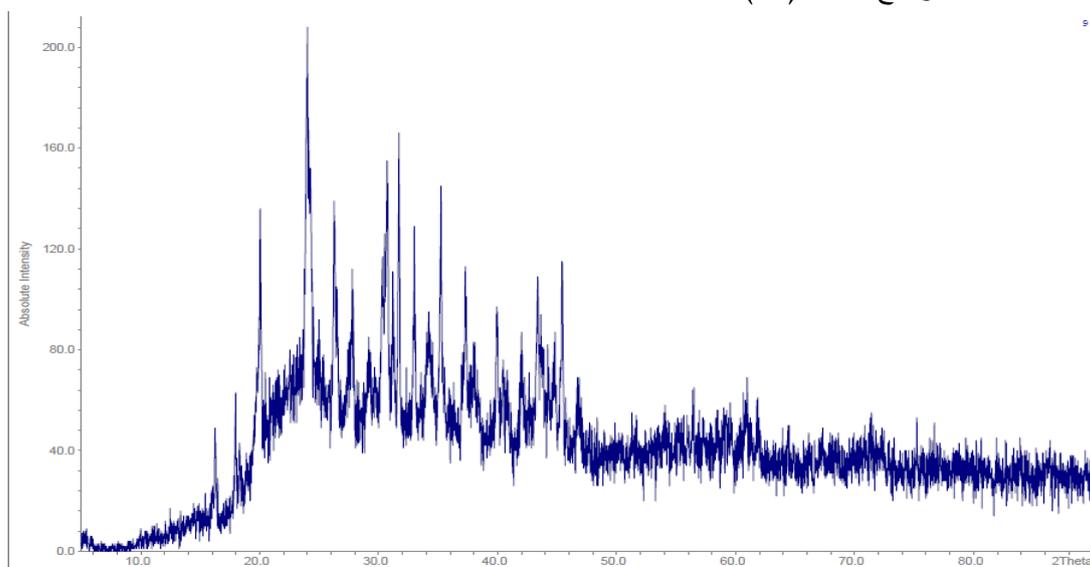
الشكل (٩): يوضح طيف XRD للعينة السابعة (70% كربونات الصوديوم - 30% كبريتات النحاس الثنائية).

-١٠- يوضح الشكل (١٠) طيف XRD للعينة الثامنة:



الشكل (١٠): يوضح طيف XRD للعينة الثامنة (80% كربونات الصوديوم - 20% كبريتات النحاس الثنائية).

١١- يوضح الشكل (١١) طيف XRD للعينة التاسعة:



الشكل (11): يوضح طيف XRD العينة التاسعة (90% كربونات الصوديوم - 10% كبريتات النحاس الثنائية).

٢- استخدام جهاز تحديد نقطة الانصهار لتحديد درجة حرارة انصهار كل عينة والجدول (٢) يوضح

قيم درجات حرارة الانصهار للعينات المدروسة في الجملة الثنائية ($\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3$)

الجدول (٢) يوضح قيم درجات الحرارة لخط الانصهار للعينات المدروسة

درجة حرارة الانصهار C^0	كربونات الصوديوم $\text{Na}_2\text{CO}_3\%$	كبريتات النحاس $\text{CuSO}_4\%$ mol	النسبة المئوية للعينات mol
662	10	90	العينة الأولى
650	20	80	العينة الثانية
667	30	70	العينة الثالثة
685	40	60	العينة الرابعة
730	50	50	العينة الخامسة
776	60	40	العينة السادسة
822	70	30	العينة السابعة
826	80	20	العينة الثامنة
836	90	10	العينة التاسعة

بالاعتماد على نتائج XRD والجدول (٢) نرسم مخطط التوازن الطوري لهذه الجملة كما هو موضح

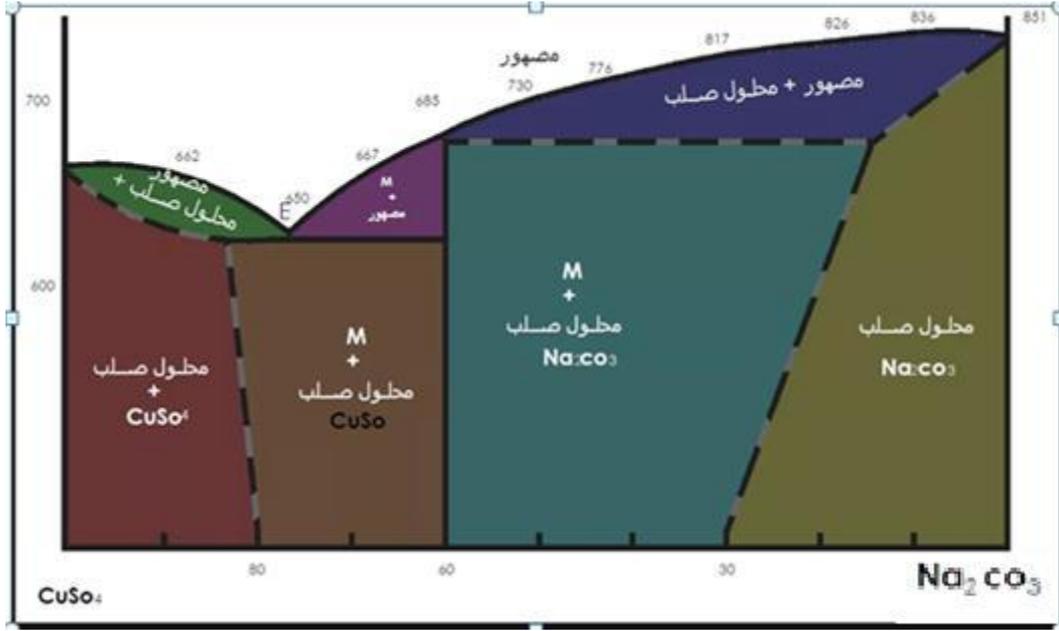
بالشكل (12) والذي يبين تشكل مركب بلوري جديد عند النسبة 60% من كبريتات النحاس درجة انصهاره

($685 C^0$) له الصيغة $Z=(\text{Cu}_6\text{Na}_8\text{S}_6\text{C}_4\text{O}_{36})$ ينصهر دون أن يتفكك ويشكل على أساسه محلولان صلبان

حيث تتحلل كبريتات النحاس في المركب Z عند النسبة 70% وتتحلل الكربونات في المركب عند النسبة

40% أي تتحلل الكبريتات في المركب الجديد بنسبة 10% بينما تتحلل الكربونات بالمركب الجديد بنسبة

20%..



الشكل (١٢): يوضح مخطط التوازن الطوري للحملة المدروسة $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3$

تفسير النتائج:

١ - نلاحظ من طيوف الأشعة السينية تشكل محلول صلب محدود على أساس كربونات الصوديوم إذ تتحلل كبريتات النحاس في كربونات الصوديوم عند النسبة 70% من كربونات الصوديوم. وتشكل محلول صلب على أساس كبريتات النحاس إذ تتحلل كربونات الصوديوم في كبريتات النحاس عند النسبة 80% من كبريتات النحاس، وتشكل المحلول الصلب في هذه الحملة يتفق مع الشروط اللازمة لتشكل المحلول الصلب وهي :

يتشكل محلول صلب غير محدود إذا كان الفرق بين أنصاف الأقطار أقل من 15% وإذا كان الفرق أكبر من هذه القيمة يتشكل محلول صلب محدود وفي هذه الدراسة الفرق بين أنصاف الأقطار هو 58%

$$r = r_{\text{Na}} - r_{\text{Cu}} = 1.86 - 1.28 = 0.58 \times 100 = 58\%$$

- تكون الانحلالية محدودة بين عنصرين إحداهما ذو كهرسلبية عالية والآخر ذو كهرسلبية منخفضة ، وفي هذه الدراسة كهرسلبية الكبريت (2.58) وكهرسلبية الكربون (2.5).

- يحدث الانحلال المحدود إذا كان للمركبان أنظمة بلورية مختلفة ، وفي هذه الدراسة المركبان لهما أنظمة بلورية مختلفة فكربونات الصوديوم لها نظام بلوري أحادي الميل وكبريتات النحاس لها نظام بلوري معيني.

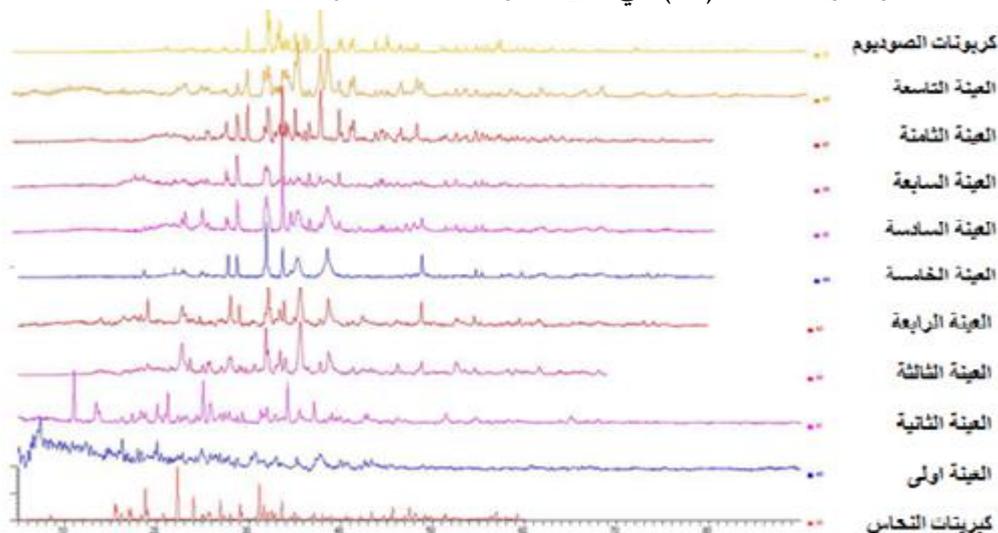
الاستنتاجات:

تبين من دراسة طيوف الأشعة السينية للحملة المدروسة الآتي الشكل (١٣):

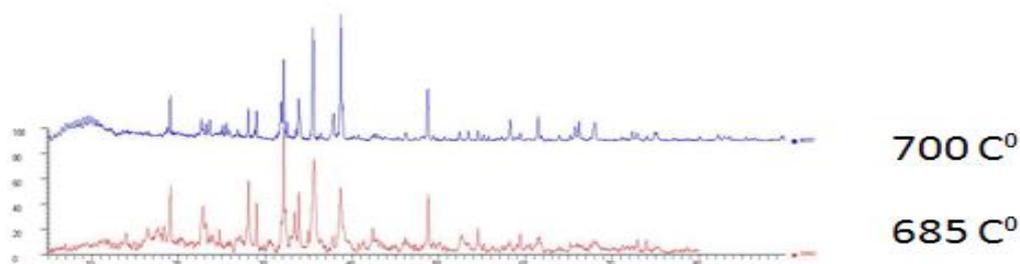
١- نلاحظ من طيف العينة الرابعة (60% كبريتات النحاس - 40% كربونات الصوديوم) ظهور قمم جديدة ووجود انحراف في قمم العينات الأساسية وهذا يدل على تشكل مركب جديد.

٢- تشكل محلول صلب على أساس المركب الجديد حيث تتحلل الكربونات بمقدار 20% بينما تتحلل الكبريتات بمقدار 10% أي حدود المحلول الصلب من جهة الكبريتات (40-70%). (وجود انحراف في قمم الأساسية للعينات الثالثة والخامسة والسادسة بالمقارنة مع العينة الرابعة).

٣- المركب المتشكل ($Cu_6Na_8S_6C_4O_{36}$) ينصهر دون أن يتفكك، كما هو موضح في طيف الأشعة السينية شكل (14). حيث تم صهر المركب عند الدرجة 700 C^0 في مرمدة وتم المقارنة بين طيفي XRD قبل وبعد عملية الصهر وبيّن المقارنة وجود تطابق لطيفي XRD قبل وبعد عملية الصهر. - تم ترتيب طيوف XRD فوق بعضها البعض كما هو موضح بالشكل (١٣) باستخدام برنامج XPOWDER 12 والطيوف بالشكل (١٣) هي نفس الطيوف للعينات المنفردة. [14]



الشكل (١٣) يوضح طيف XRD للعينات المحضرة .



الشكل (١٤) يوضح XRD للمركب قبل وبعد عملية الصهر.

التوصيات :

١- يمكن دراسة الصفات الفيزيائية الكيميائية والكيميائية والكهربائية والميكانيكية والخواص البصرية للمحلول الصلب والمركب المتشكل.

المراجع

- [1] E.C. C. de Souza, R. Muccillo, " Properties and Applications of Perovskite Proton Conductors ", *Materials Research*. 13(3): 385-394, 2010.
- [2] Khedidja Sahraoui, " Etude des propriétés diélectriques et structurales des céramiques du type BaTiO₃-CaTiO₃", *diplôme de Magister*, Université Mentouri - Constantine, Algérie, 2008.
- [3] M. Doreir BENZEBEIRI, " *Synthèse, étude structural et caractérisations descéramiques PZT de type pérovskite Pb_{1-x}Cax [(Zr_{0.53}, Ti_{0.47})_{0.75}Sb_{0.25}]O₃*", thèse doctorat, Université Mentouri - Constantine, Algérie, 2012.
- [4] Loïc Le Dréau, " *Phase transitions and oxygen ordering in La₂CoO_{4+δ} and (T, T')-La₂CuO₄: single crystal growth and structural studies using synchrotron and neutron diffraction methods*", thèse doctorat, Université de Rennes 1, France, 2011.
- [5]- Y.Zhang, J.O.Sofa, A.A.Luo, Zikui, Ca-Sr, systems *Journal of alloys and compounds*, (2006).
- [6]- M. Aljarrah, U. Aghaoul, M. Medraj, *Thermodynamic assessment of the Mg- Zn-Sr system*, *Intermetallics*, 15 (2) (2007) 93–97.
- [7]- Zhang C, Cao W, Chen S-L, Zhu J, Zhang F, Luo A, et al. *Precipitation simulation of AZ91 alloy*. *Journal of Metals*. 2014;66(3):389-396.
- [8] O.V.Merkulov A.A.Morkove M.V.Patrakeev I.A.Lenidov E.V.Shalaeva . A.P.Tytyunnik and V.L.Kozhevnikov (2017)
- [9] BOUDRAA, *Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X des phosphates mixtes des métaux à valences II, III et V*, Mémoire de magister, université mentouri, Constantine, Algérie, (2010).
- [10] P. Lemmens P. Millet, " *Spin - Orbit - Topology. a Triptych*", *Led. Notes Phys*. 645, 2004.
- [11] H. Schmid, " *MULTI-FERROIC MAGNETOELECTRICS*", *Ferroelectrics*, 2014
- [12] J. Rodríguez Carvajal, " *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction*", 55-69.2012
- [13] L. Lutterotti S. Matthies, H. R. Wenk, " *Maud: a friendly Java program for material analysis using diffraction*", *IUCr: Newsletter of the CPD*.2008
- [14] M. Bortolotti, L. Lutterotti and I. Lonardelli, rex: " *a computer program for structural analysis using powder diffraction data*", *j. appl. cryst.* (2009)