

الفصل الرابع

الحالة الصلبة للمادة

The Solid State of Matter

خواص المادة الصلبة :

تتميز المادة الصلبة بخواص منها :

(١) عدم تغير شكلها وحجمها (تأخذ شكلاً وحجماً ثابتاً لا يتأثر بالضغط أو الحرارة)، **(لماذا؟)** ويرجع السبب في ذلك إلى أنه في الصلب تكون الوحدات التركيبية (سواءً كانت ذرات أو أيونات أو جزيئات) مترابطة مع بعضها البعض بقوة كبيرة منتظمة تماماً **(قوى التجاذب فيما بين جسيمات المادة الصلبة عالية)**، ومثبتة في أماكن محددة، ولا يكون ترتيبها الفراغي عشوائياً كما هو الحال في الغازات والسوائل، وتتذبذب الجسيمات بالنسبة لأماكنها المحددة ولكنها لا تترك المادة.

(٢) درجة انصهارها عالية.

(٣) كثافتها عالية.

(٤) عدم قابليتها للانضغاط أو الانتشار.

(٥) تأخذ شكلاً هندسياً يطلق عليه الشبكة البلورية.

وتقسم المواد الصلبة إلى :

• مواد صلبة بلورية.

• مواد صلبة غير بلورية.

وتتميز المواد الصلبة البلورية بأن لها :

• نقطة انصهار محددة

• حرارة انصهار محددة

• شبكة بلورية محددة

• تكون الذرات، الأيونات أو الجزيئات في الصلب المتبلر مرتبة في نظام محدد، يتكرر على الدوام.

وقد تكون قوى الربط ناشئة عن :

• التجاذب بين الأيونات الموجبة والسالبة، كما في كلوريد الصوديوم (NaCl).

• أو تكون نتيجة لوجود روابط كيميائية تتماسك فيها الذرات بروابط تكافؤ في تركيبات متواصلة كما في الماس.

• وقد تنشأ قوى الربط عن تجاذب الجزيئات كما في ثاني أكسيد الكربون (CO₂) الصلب (الثلج الجاف).

وتعرف المواد الصلبة التي لا تتوافر فيها الشروط السابقة بالمواد الصلبة غير البلورية.

ومن أمثلة المواد الصلبة غير البلورية :

الزجاج - المطاط - الصمغ الجامد.

وقد أطلق تعبير (أمورفي) على المادة التي :

• لا يكون لها شكل هندسي طبيعي أو تركيب داخلي مرتب،

• لا يكون لأسطحها أوجه محددة، متكررة كما هو الحال في المادة البلورية.

وتكون جسيمات المادة الأمورفية مرتبة ترتيباً عشوائياً كما هو الحال في السوائل. ولذلك فإنها تعتبر سوائل في مدى من درجات الحرارة، بخلاف المواد البلورية التي تنصهر عند درجة حرارة ثابتة.

- وإذا ما اختلفت خواص البلورات (قوى الشد، المرونة، التوصيل الحراري، التوصيل الكهربائي، معامل الإنكسار، سرعة الذوبان) باختلاف الإتجاهات، فإن الجامد يعرف بأنه غير منتظم وتتضح هذه الظاهرة في جميع البلورات ماعدا الأنظمة المكعبة أو المنتظمة.
 - وإذا تساوت خاصية ما في جميع الإتجاهات، تعرف البلورة بأنها منتظمة.
- وتتميز البلورات المكعبة وغير المتبلرة بأن لها خواص متماثلة مميزة في جميع الإتجاهات، ويعتمد حجم البلورات وكمالها على سرعة تكوينها.

المواد الصلبة البلورية Crystalline Solids

عندما تتجمد معظم المواد أو عندما تحضر في تفاعل ترسيبي، فإنها تكون بلورات لها أشكال عالية الانتظام ومتماثلة. وتعتبر معالم سطح البلورة العالية الانتظام إنعكاساً للنمط المتكرر المنظم للذرات أو الأيونات أو الجزيئات المتواجدة ضمنها. **ولقد مكن هذا الانتظام** من إجراء تحليل مفصل لبنيات المواد الصلبة وأدى إلى معظم معرفتنا ومعلوماتنا عن أشكال الجزيئات وحجوم الذرات والأيونات.

أقسام المواد الصلبة من حيث درجة التجمد

١) مواد صلبة بلورية (Crystalline Solids) (مواد يكون لها درجة تجمد محددة وثابتة):

وهي مواد توجد على هيئة بلورات ذات أشكال هندسية محددة (تمتاز بنوع من الانتظام والترتيب) مثل ملح الطعام (NaCl) (الملح الصخري rock salt) والكبريت (S) والفلزات مثل النحاس (Cu) وغيرها. وتمتاز المواد الصلبة البلورية بأن درجة تجمدها ثابتة لأنها تمتاز بالانتظام والترتيب في شكلها البلوري.

٢) مواد صلبة غير بلورية (أمورفية Amorphous Solids) (مواد لا يكون لها درجة تجمد محددة وثابتة)

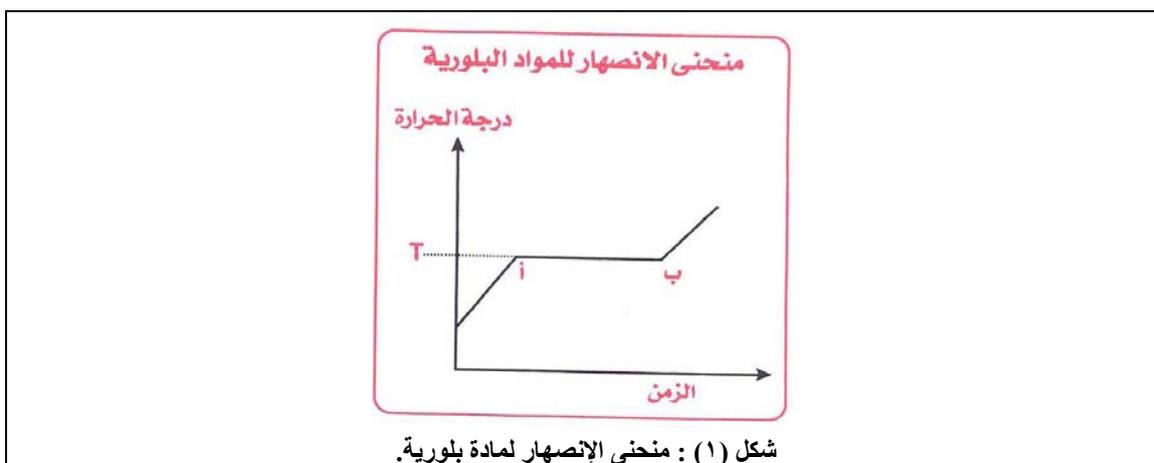
لا تمتاز هذه المواد بالانتظام (لا تتواجد في صورة هندسية محددة) كما للمواد الصلبة البلورية، لذلك فإنها لا تتجمد عند درجة حرارة ثابتة. ومن أمثلة هذا النوع الزجاج والمطاط، والبلاستيك.

التمييز بين المواد البلورية وغير البلورية باستخدام منحنيات الإنصهار

منحنى الإنصهار هو: رسم بياني يبين العلاقة بين درجة الحرارة (T) وزمن التسخين (t) ويمكن التمييز بين المواد الصلبة البلورية عن غير البلورية من خلال منحنيات الإنصهار، **ويتم ذلك عملياً بتسخين المادة الصلبة في فرن ويغرس في المادة ثيرمو متر ثم نلاحظ التغيرات.**

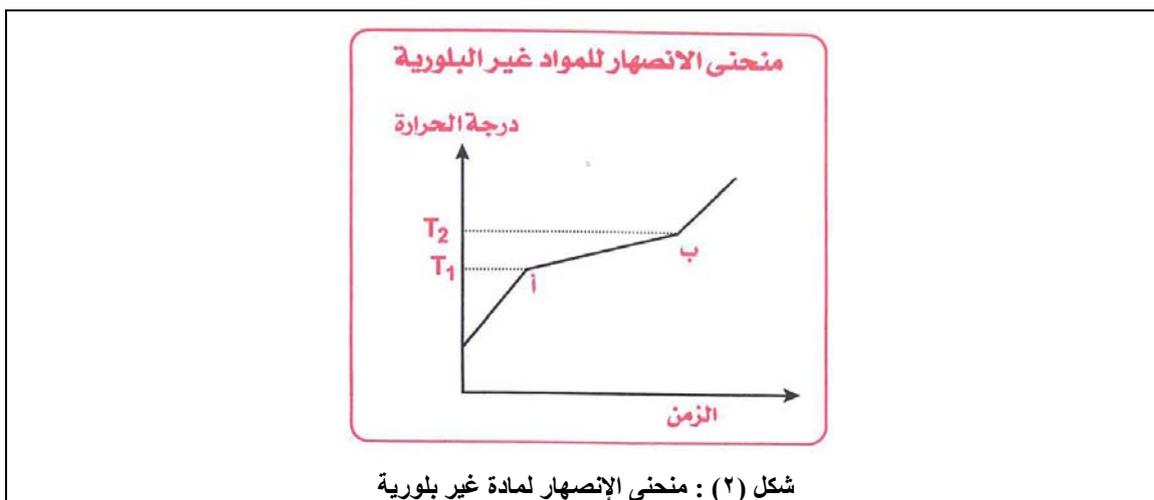
١) منحنى التسخين للمادة الصلبة البلورية

عند التسخين ترتفع درجة الحرارة حتى نصل إلى النقطة (أ) (شكل ١) عندها تبدأ المادة بالإنصهار حيث تثبت درجة الحرارة من النقطة (أ) إلى (ب) وعندها تتواجد المادة في الحالة الصلبة والسائلة (في حالة اتزان) ودرجة الإنصهار تكون عند النقطة (T) على محور الصادات.



٢) منحنى التسخين للمادة الصلبة غير البلورية :

وفيها نجد أنه في المرحلة (أ- ب) (شكل ٢) تزداد درجة الحرارة زيادة طفيفة، بعكس المادة البلورية فإنها تثبت. كذلك نلاحظ أن درجة انصهار هذه المادة غير البلورية غير محددة أي يكون من (T_1) الى (T_2) ، بينما المواد البلورية درجة انصهارها ثابتة عند (T) .



ضغط بخار المادة الصلبة Solid's Vapour Pressure

التسامي (Sublimation) :

- من المعلوم أن السوائل تتبخر ولذلك لكل سائل ضغط بخاري ثابت عند درجة حرارة معينة.
- كذلك بعض المواد الصلبة قادرة على التبخر تماماً مثل السوائل فتتحول جزيئاتها الى حالة غازية دون المرور بالحالة السائلة وهذه العملية تسمى بالتسامي (Sublimation) كما يحدث ذلك في ثاني أكسيد الكربون الصلب $(CO_2(s))$ (الثلج الجاف - شكل ٣)، اليود (I_2) ، النفثالين $(C_{10}H_8)$...



Fig. 3 : Dry Ice. Solid CO₂ s commonly known by the trade name Dry Ice. In this photo the cold vapors of CO₂ cause moisture, which is seen as wispy which clouds, to condense. Being more dense than air at room temperature, the CO₂ vapors glide slowly downward toward the table top.

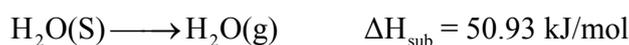
• أما العملية العكسية وهي انتقال الجزيئات من الحالة الغازية (البخار) الى الحالة الصلبة فتعرف بالترسيب. وعند حدوث عمليتي التسامي والترسيب بنفس المعدل، فتحدث تبعاً لذلك حالة اتزان ديناميكي بين الحالة الصلبة والحالة البخارية، ويحدث البخار تبعاً لذلك ضغطاً خاصاً يعرف بضغط التسامي.

منحنى التسامي :

يعرف منحنى ضغط التسامي مع الحرارة بمنحنى التسامي.

تعريف انثالبي التسامي

يقدر إنثالبي التسامي بقيمة الحرارة اللازمة لتحويل أي جسم صلب الى بخار. وهذه العلاقة لها علاقة مباشرة بإنثالبي الإنصهار وعملية التبخير، وعند دمج التعبيرات الخاصة بانصهار الصلب وبتبخير السائل عند نفس درجة الحرارة فإن التعبير الناتج يمثل عملية التسامي وسنأخذ هنا الماء عند (0 °C) كمثال على ذلك :



والشكل (٤) يوضح ذلك.

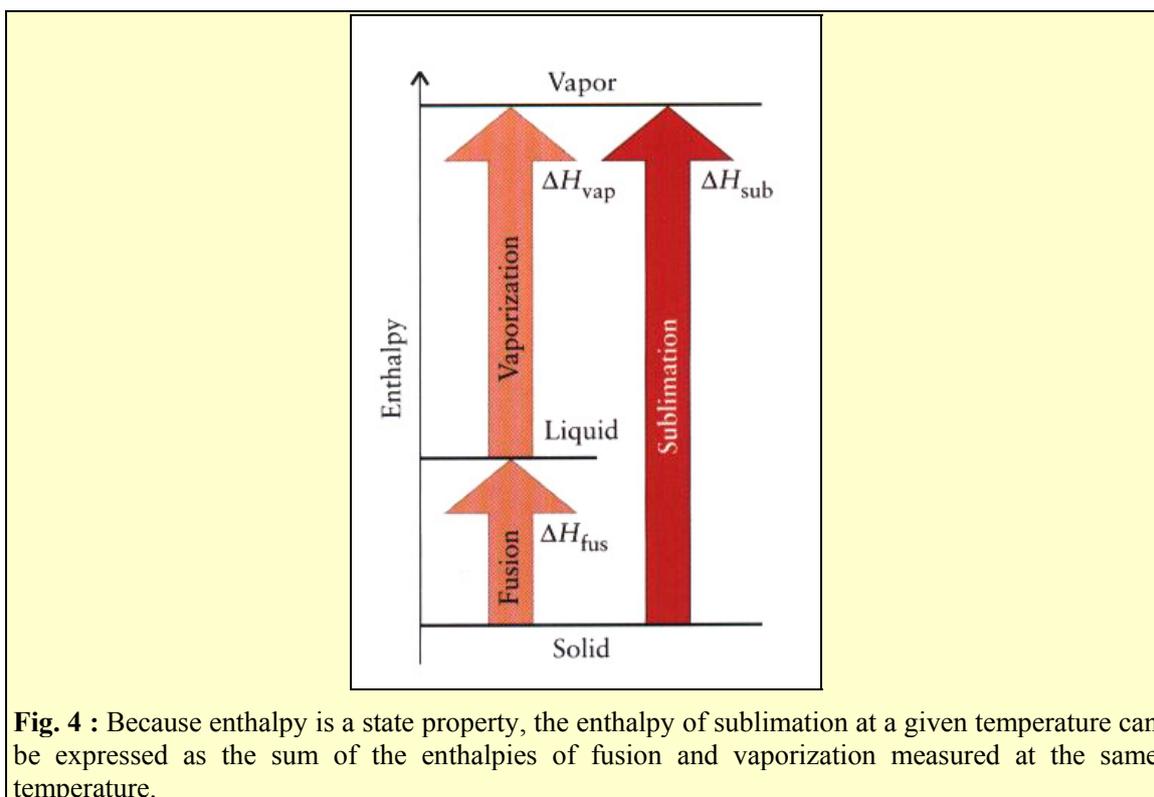


Fig. 4 : Because enthalpy is a state property, the enthalpy of sublimation at a given temperature can be expressed as the sum of the enthalpies of fusion and vaporization measured at the same temperature.

وأقرب مثال على هذه الأجسام الصلبة والتي لها ضغوط تسامي مهمة هي الثلج والثلج الجاف (ثاني أكسيد الكربون الصلب). وإذا كنت تعيش في مناطق ذات جو بارد فإنك ستلاحظ اختفاء الثلج من على الأرض بالرغم من أن درجة حرارة الجو يمكن أن تكون أقل من درجة الصفر المئوي، وفي هذه الحالة لم ينصهر الثلج ولكنه تسامي. وضغط تسامي الثلج عند (0 °C) يساوي (4.55 mm Hg).

س) كيف ينشأ ضغط بخار المادة الصلبة؟

ج) تختلف جزيئات المادة الصلبة (التي تتسامى) فيما بينها بمقدار الطاقة الحركية، وهذا يعني وجود كمية محددة من الجزيئات وذلك عند درجة حرارة محددة تكون ذات قدر كاف من الطاقة الحركية يمكنها من التغلب على قوى التجاذب فيما بينها وبين الجزيئات الأخرى، ويتيح لها بالتالي فرصة الانفلات من حالة التماسك الصلبة إلى الحالة الغازية، وستصل سرعتها تحول جسيمات المادة الصلبة من الحالة الصلبة إلى الحالة الغازية والعكس عند ثبوت درجة الحرارة إلى حالة التساوي (في الأنظمة المغلقة)، وهذا يدل على نشوء حالة توازن ديناميكي بين الحالتين الصلبة والغازية، وعند حدوث التوازن عند درجة معينة فإن ضغط بخار المادة الصلبة يكون ثابتاً ويسمى ضغط بخار المادة الصلبة Equilibrium Vapour Pressure of Solid

مثال توضيحي :

عند وضع الثلج الجاف في وعاء مغلق فإنه يتبخر تدريجياً وفي نفس الوقت فإن بعض الجزيئات المتبخرة أيضاً تعود للتجمد، وعندما تكون سرعة تحول الجزيئات الصلبة إلى الحالة الغازية تساوي سرعة تحول الجزيئات الغازية إلى الحالة الصلبة، نكون قد وصلنا إلى حالة اتزان، وفي هذه الحالة يثبت ضغط البخار وهو ما يسمى بضغط بخار المادة الصلبة.

العوامل المؤثرة على قيمة ضغط بخار مادة صلبة

تعتمد قيمة ضغط بخار المادة الصلبة على :

(١) طبيعة المادة :

قوى التجاذب بين المادة الصلبة يؤدي الى اختلاف الضغط البخاري لهذه المادة. وعلى سبيل المثال، فقوى التجاذب أقوى في المواد الصلبة الأيونية منها في المواد الصلبة الجزيئية، فتجد، كما هو متوقع أن الضغط البخاري للمواد الصلبة الأيونية أقل بكثير من ذلك للمواد الصلبة الجزيئية.

(٢) درجة الحرارة :

يزداد الضغط البخاري للمادة الصلبة بازدياد درجة الحرارة. واختلاف الضغط البخاري للمواد الصلبة عند درجة حرارة ثابتة دليل على مدى اختلاف هذه المواد في قوى التجاذب بين الجزيئات بحيث يدل ارتفاع الضغط البخاري على ضعف هذه القوى.

بعض التطبيقات العملية للتسامي

- من التطبيقات العملية للتسامي، **التجفيف بالتجميد (Freeze Drying)** فالقهوة الجاهزة المجففة بالتجميد، مثلاً، يتم صنعها عن طريق تجميد كمية من القهوة المغلية وبعد ذلك يتم نزع الجليد بواسطة التفريغ الهوائي (علل) حيث أن التفريغ الهوائي يؤدي الى ايجاد جو من الضغط المنخفض يتسامى فيه الجليد بسرعة. وتحافظ عملية نزع الماء بهذه الطريقة على الجزيئات الحساسة والدقيقة، التي تعطي للقهوة نكهتها، وهكذا يتم تحسين جودة الإنتاج.
- **يتم تجفيف أطعمة صلبة – وحتى وجبات كاملة – بالتجميد**، وذلك للحفاظ على طعمها بالإضافة الى منعها من التلف، حيث أن البكتيريا التي يمكن أن تسبب أذى لا تستطيع أن تنمو وتتكاثر بمعزل عن الرطوبة، وهذا ما يسمح بتخزين الأطعمة المجففة بالتجميد بدون تبريد، ويمكن إعادة تكوينها بمجرد إضافة الماء إليها. وغالباً ما يتزود هواة المخيمات بهذه المنتجات بسبب طبيعتها العملية.

حرارة (انثالبي) الانصهار
Heat (Enthalpy) of fusion

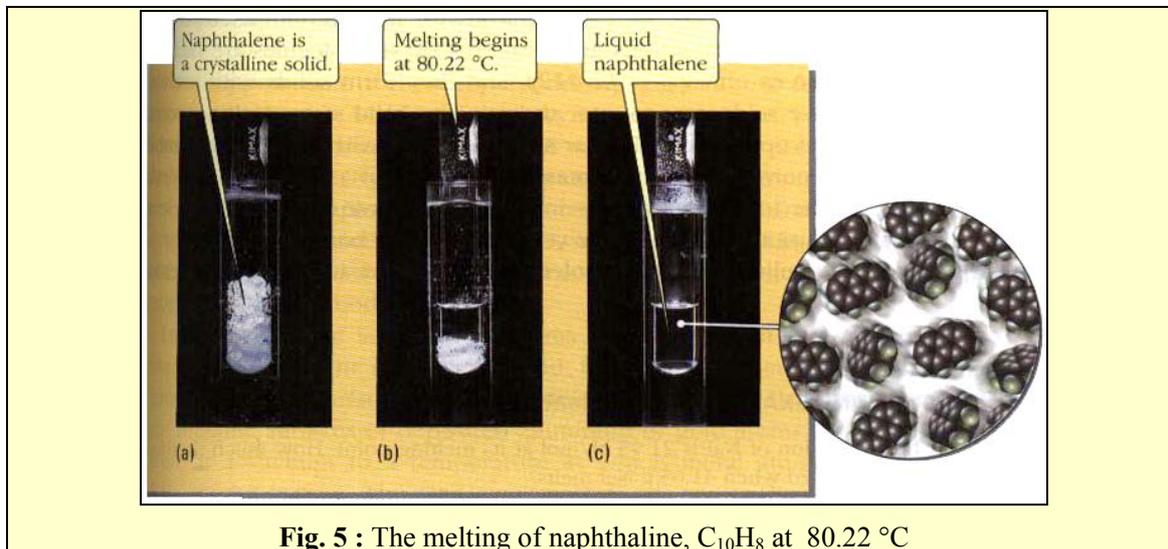
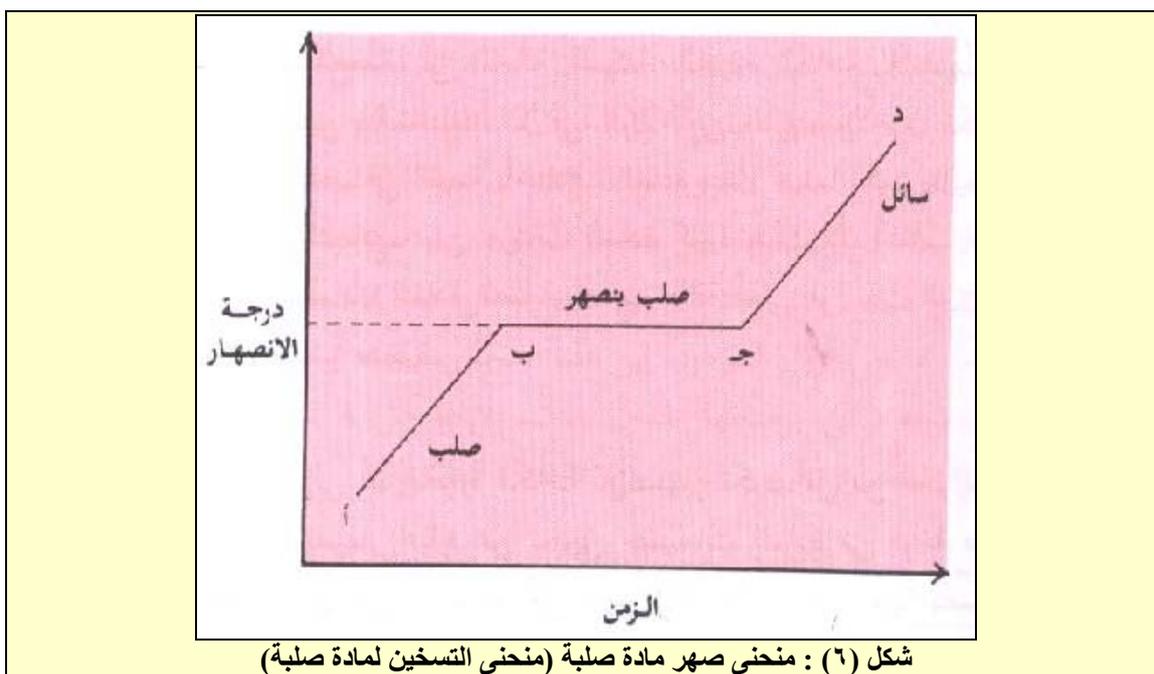


Fig. 5 : The melting of naphthalene, $C_{10}H_8$ at $80.22\text{ }^{\circ}C$

س) صف عملية صهر المادة الصلبة.

- عند إمداد مادة صلبة بالطاقة الحرارية فإن جزيئات المادة الصلبة تكتسب هذه الطاقة مما يؤدي إلى التأثير على درجة تماسك جسيماتها بذبذبتها في أماكنها بشكل متزايد بتزايد إمدادها بالطاقة مما يؤدي إلى إكسابها نوعاً من الطاقة الحركية (الدورانية والإهتزازية) يؤدي إلى ارتفاع درجة حرارتها بشكل مستمر (شكل ٦ أ- ب)
- إلا أن هذه الطاقة المكتسبة تكف في مرحلة معينة عن زيادة طاقة حركة جزيئات المادة الصلبة وبالتالي تثبت درجة الحرارة (شكل ٦ ب - ج) وتتحول هذه الطاقة إلى إنجاز عمل آخر هو تمييع أو صهر المادة الصلبة بتفكيك روابطها أو قوى التجاذب بين جسيماتها، وتستمر درجة الحرارة في الثبات مادامت الطاقة المكتسبة تستخدم لهذا الغرض. وفي هذه الحالة نصل إلى حالة اتزان بين السائل والصلب حيث تكون سرعة تحول الجزيئات الصلبة إلى الحالة السائلة تساوي سرعة تحول الجزيئات السائلة إلى الحالة الصلبة. وتدعى هذه النقطة بدرجة الانصهار (Melting Point(mp)).
- وحينما تتحول كل المادة الصلبة إلى سائل تستأنف الطاقة المكتسبة عملها إلا وهو زيادة الطاقة الحركية للجزيئات مما يؤدي إلى استئناف درجة الحرارة وارتفاعها مرة أخرى (شكل ٦ ج - د).



درجة الإنصهار :

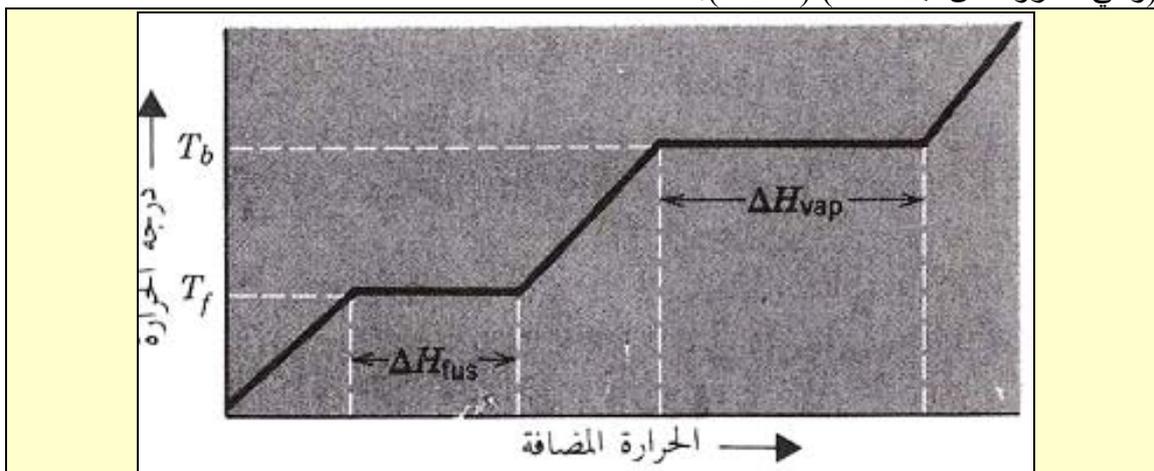
هي درجة الحرارة الثابتة عند تسخين مادة صلبة.

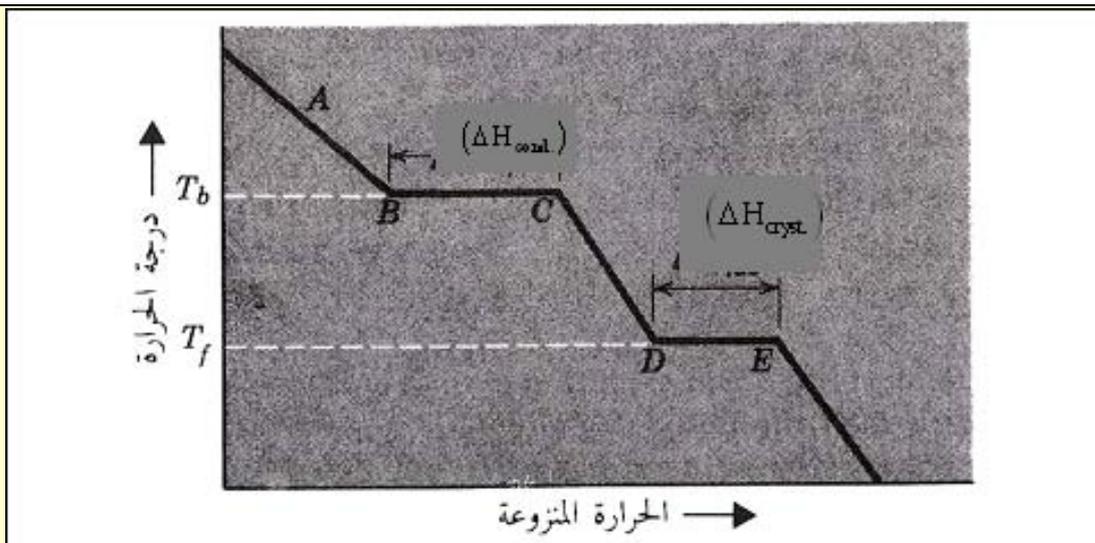
الحرارة الكامنة للانصهار (حرارة الإنصهار) :

هي كمية الحرارة المكتسبة من قبل المادة نتيجة تحول مول واحد من المادة من الحالة الصلبة الى الحالة السائلة (شكل ٧).

حرارة التبلور ($\Delta H_{\text{crys.}}$) :

هي كمية الحرارة التي تؤدي الى تحويل مول واحد من المادة من الحالة السائلة الى الحالة الصلبة (وهي مطرودة من قبل المادة) (شكل ٨).





شكل (٨) : يبين

- (١) الحرارة الكامنة للتبلور $(\Delta H_{\text{cryst.}})$ (E - D) وهي تكافئ الحرارة الكامنة للإنصهار $(\Delta H_{\text{fus.}})$
 - (٢) الحرارة الكامنة للتكثيف $(\Delta H_{\text{condens.}})$ (B - C) وهي تكافئ الحرارة الكامنة للتبخير $(\Delta H_{\text{vap.}})$
- ابتدأنا بمادة غازية تكثف الى سائل ثم تجمدت الى صلب.

س) ما الفرق بين قيم حرارة التبلور $(\Delta H_{\text{cryst.}})$ والحرارة الكامنة للإنصهار $(\Delta H_{\text{fus.}})$ ؟

ج) الكميتان متساويتان ولا تختلفان إلا في كون الأولى (حرارة التبلور) مطرودة، والأخرى (الحرارة الكامنة للإنصهار) مكتسبة من قبل المادة. لكنها تختلف في القيمة باختلاف المادة، فتدل حينما تكون عالية على أن درجة تماسك أو قوى التجاذب بين جزيئات المادة كبيرة ذلك أن التغلب على قوى تجاذب كبيرة بين جسيمات المادة الصلبة يتطلب طاقة أعلى من تلك التي يتطلبها التغلب على قوى تجاذب صغيرة. وبالتالي يمكن القول : إذا كانت قوى التجاذب بين الجزيئات كبيرة فإن حرارة الإنصهار أو حرارة التبلور تكون كبيرة.

ويمكن كتابة الفرق كما يلي :

(١) حرارة الإنصهار تساوي حرارة التبلور ولكنها تختلف عنها في الإشارة فقط، فحرارة الإنصهار قيمتها موجبة (+) (الحرارة تستهلك فيها من قبل المادة الصلبة لتتحول الى سائل) بينما حرارة التبلور قيمتها سالبة(-) (الحرارة تترد فيها من قبل المادة السائلة التي تبرد)

التجمد

Freezing

فقدان السائل للحرارة تؤدي الى خفض درجة حرارته ومن ثم انخفاض ضغط بخاره.

إن أي شخص قام بوضع قالب مكعبات الجليد في الثلاجة يدرك بأن السائل يتجمد حينما تنزع الحرارة منه. كما تعلم أيضاً بأن مكعبات الجليد تنصهر حينما تمتص حرارة. ولأي مادة تحت ضغط معين هناك درجة حرارة مميزة يستطيع عندها السائل والمادة الصلبة التواجد مع بعض في حالة اتزان.

وتسمى هذه إما درجة التجمد أو درجة الإنصهار (Freezing Point or Melting Point).

وعند درجة التجمد (درجة الإنصهار) يصبح معدل مغادرة الجسيمات للحالة الصلبة ودخولها في الحالة السائلة نفس معدل مغادرة الجسيمات للسائل والتحاقها بالحالة الصلبة .

- وإذا أضيفت حرارة، تنصهر بعض المادة الصلبة وتكون كمية أكبر من السائل، ولكن درجة الحرارة تبقى ثابتة طالما أن كلتي الحالتين موجودتان .

- وبالمثل، إذا تم نزع حرارة، يتجمد بعض السائل وتتكون كمية أكبر من المادة الصلبة – ومرة أخرى بدون تغيير في درجة الحرارة .

تعريف درجة التجمد Freezing Point :

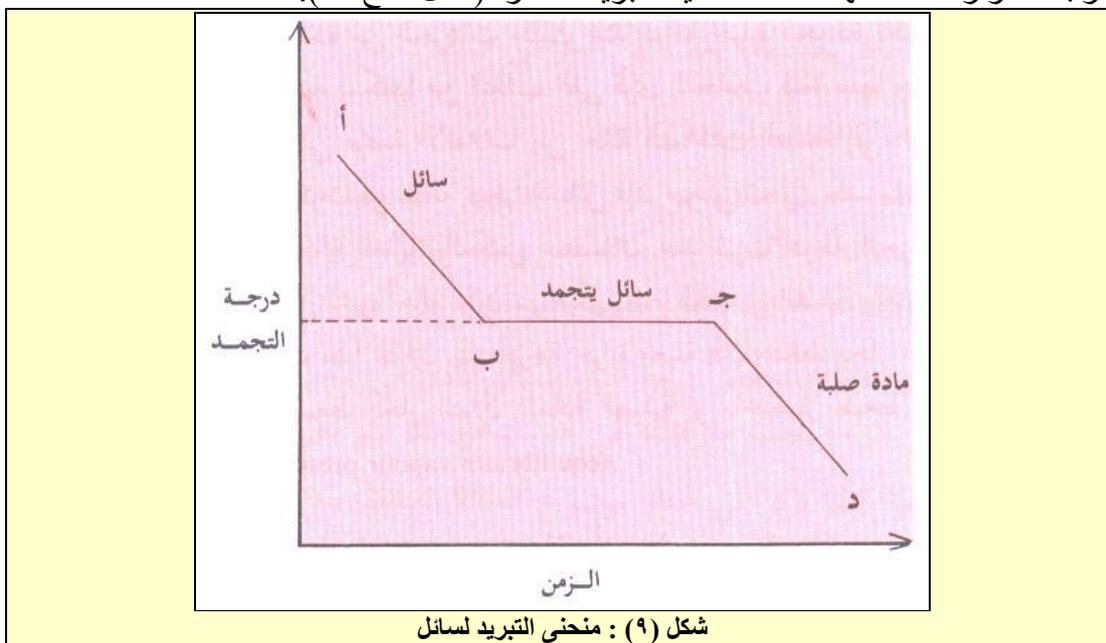
هي درجة الحرارة التي تتحول عندها المادة من الحالة السائلة الى الحالة الصلبة (درجة الحرارة الثابتة عند تبريد مادة سائلة). وعند هذه الدرجة تكون حالتا المادة السائلة والصلبة بحالة توازن. وفي هذه الحالة يتساوى الضغط البخاري لكل من السائل والصلب .

تعريف درجة التجمد القياسية :

هي درجة الحرارة التي تتحول عندها المادة من الحالة السائلة الى الحالة الصلبة عند الضغط القياسي (1 atm).

(س) صف ما يحدث للسائل عند تبريده ثم وصوله الى الحالة الجامدة.

- تؤدي عملية التبريد لسائل الى انخفاض درجة حرارته (شكل ٩ أ - ب)، وبالتالي ينخفض ضغط بخاره تدريجياً.
- تستمر درجة الحرارة في الإنخفاض الى أن يتم الوصول الى حالة معينة تنخفض عندها طاقة حركة جزيئات السائل وتقترب عندها هذه الجزيئات من بعضها البعض، وتزداد تبعاً لذلك قوى التجاذب الجزيئية البينية قوة وتصل الى أقصى قدر من التجاذب، وهذا يؤدي الى انخفاض طاقة وضع هذه الجسيمات عبر طردها لكميات معينة من الحرارة بشكل مستمر مادام ثمة جزيئات سائلة تنتظم بالطريقة المعينة مما يعني أن درجة حرارة النظام ستبقى ثابتة مادامت عملية تحول جسيمات المادة من الحالة السائلة الى الحالة المنتظمة مستمرة في الحدوث (وتسمى النقطة بدرجة التجمد (Freezing Point) (شكل ٩ ب - ج)
- ولكن بعد استكمال الإنتظام بشكل نهائي فإن فقدان المادة للحرارة لم يعد ثمة ما يعوضه فتستأنف درجة الحرارة انخفاضها مادامت عملية التبريد مستمرة (شكل ٩ ج - د).



تجمد الماء حالة خاصة

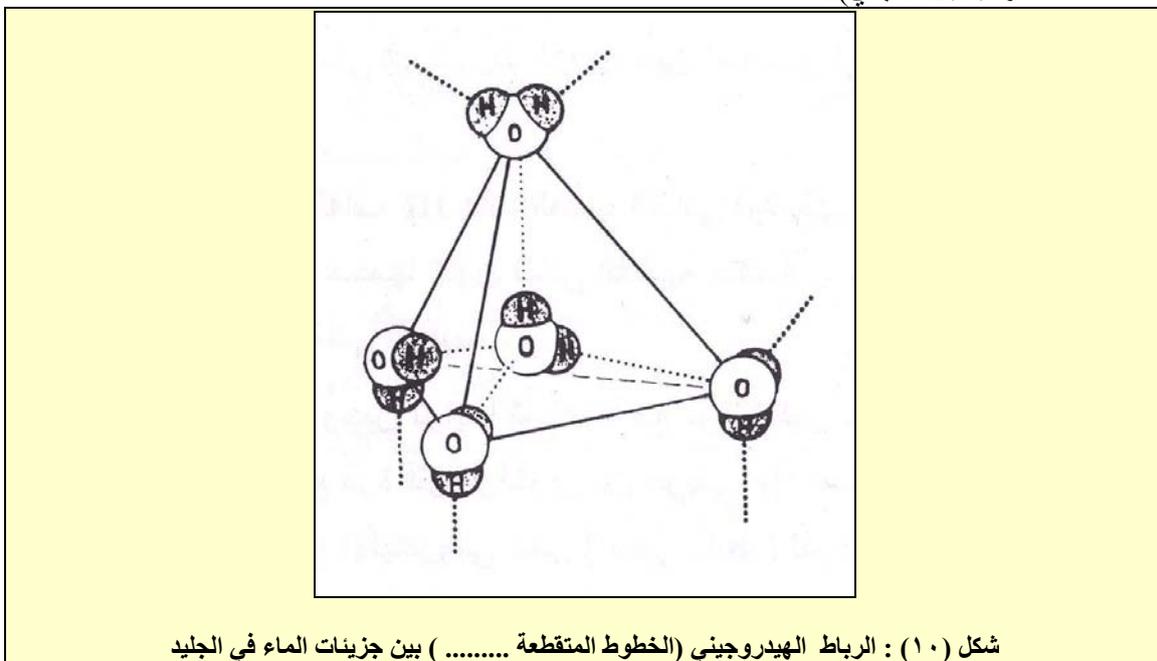
تجدر الإشارة إلى أن درجة تجمد الماء تقل بزيادة الضغط المؤثر، فعند درجة حرارة الصفر المئوي :

- يشغل المول من H_2O حجماً قدره 18.00 cm^3 في الحالة السائلة
- في حين تشغل نفس الكمية في الحالة الصلبة (الثلج) حجماً قدره 19.63 cm^3 أي أنه عندما يتجمد الماء يزداد حجمه .

والرابط الهيدروجيني مسؤول أيضاً في التحكم في توجيه جزيئات الماء في حالة الجليد كما في الشكل (١٠)، حيث يوجد كل جزيء من جزيئات الماء محاطاً بأربعة جزيئات أخرى ومرتبطةً معها بواسطة روابط هيدروجينية.

وينتج عن هذا :

- امتلاك الجليد لبنية "مفتوحة" للغاية
- وفي جعل الجليد أقل كثافة من الماء السائل حيث يطفو فوقه. ولهذا السبب تطفو المكعبات والجبال الجليدية (وهذا هو السبب في الكارثة التي حلت بسفينة الركاب تيتانيك Titanic التي غرقت إثر اصطدامها بجبل جليدي).



حرارة التبلور المولارية

$$\Delta H_{\text{cryst.}}, \text{ Molar Heat of Crystallization}$$

حرارة التبلور المولارية : هي كمية الحرارة اللازم انتزاعها من مول واحد من سائل لتحويله الى الحالة الصلبة عند درجة الحرارة نفسها .
حيث :

$$\Delta H_{\text{cryst.}} = H_{\text{solid}} - H_{\text{liquid}}$$

الحرارة النوعية للانصهار

هي كمية الحرارة (بالجول أو السعر) اللازمة لصهر جرام واحد من المادة الصلبة عند درجة التجمد وعند ضغط جوي واحد، ووحدتها (cal/g or J/g).

حرارة الإنصهار المولارية $\Delta H_{fus.}$, Molar Heat of fusion

هي كمية الحرارة (الطاقة) اللازمة لصهر مول واحد من المادة الصلبة عند درجة التجمد والضغط الجوي العادي ووحدتها (cal/mol or J/mol). حيث :

$$\Delta H_{fus.} = H_{liquid} - H_{solid}$$

ومما سبق فإن القيم العددية لكل من $\Delta H_{fus.}$, $\Delta H_{cryst.}$ يجب أن تكون متماثلة وكل ما هنالك أن أحداها سالبة $\Delta H_{cryst.}$ والأخرى موجبة $\Delta H_{fus.}$ ويعد مقدار حرارة الإنصهار المولارية (أو التليور) مقياساً لاختلاف شدة قوى التجاذب بين السائل والصلب، وهي دائماً أصغر بكثير من حرارة التبخر المولارية كما هو مبين في الجدول (١).

جدول (١) : يوضح الفرق الكبير بين حرارتي التبخر والانصهار لبعض المواد

$\Delta H_{fus.}$ (kJ/mol)	ΔH_{vap} (kJ/mol)	المركب
5.98	40.6	الماء H_2O
9.92	30.7	البنزين C_6H_6
12.4	31.9	الكلوروفورم $CHCl_3$
6.86	26.0	ثنائي إيثيل الإيثر $(C_2H_5)_2O$
7.61	38.6	الإيثانول C_2H_5OH

(س) بالإعتماد على الشكلين (٧، ٨) ومن الجدول (١) :

علل : الحرارة الكامنة للإنصهار ($\Delta H_{fus.}$) أقل من الحرارة الكامنة للتبخير ($\Delta H_{vap.}$)

ج) ذلك لأن الإنصهار عبارة عن تحويل جسيمات المادة من درجة معينة من التماسك إلى درجة أخرى من التماسك أقل منها، ولكن لا تختلف عنها بنفس القدر الذي تختلف فيه درجة تماسك البخار عن درجة تماسك السائل الذي تحول إلى هذا البخار بالغليان. فعندما تنصهر مادة صلبة، تحدث تغييرات طفيفة نسبياً في المسافات بين الجزيئات. بينما عندما تتبخر مادة سائلة تزداد المسافات بين الجزيئات بشكل هائل وتحدث تغييرات ضخمة في الطاقة. وهذا يعني أن كمية الطاقة ($\Delta H_{fus.}$)، المطلوبة لجعل جزيئات المادة الصلبة قادرة على التغلب على قواها التجاذبية وتكوين سائل، صغيرة بالنسبة للطاقة ($\Delta H_{vap.}$) المطلوبة لجعل جزيئات السائل تتحرك مفترقة عن بعضها، مكونة غازاً.

مثال

احسب كمية الحرارة بالكيلوجول اللازمة لصهر 1.00 g من الجليد.

علماً بأن : $\Delta H_{fus.} = 5.98 \text{ kJ/mol}$

الحل

قيمة $\Delta H_{fus.} = 5.98 \text{ kJ/mol}$ هي لمول واحد من الماء أي لكتلة منه قدرها (18 g) وبالتالي فإن:

$$18 \text{ g} \longrightarrow 5.98 \text{ kJ}$$

$$1 \text{ g} \longrightarrow \Delta H$$

$$\Delta H = \frac{5.98 \text{ kJ} \times 1 \text{ g}}{18 \text{ g}} = 0.332 \text{ kJ}$$

التركيبات البلورية Crystal Structures

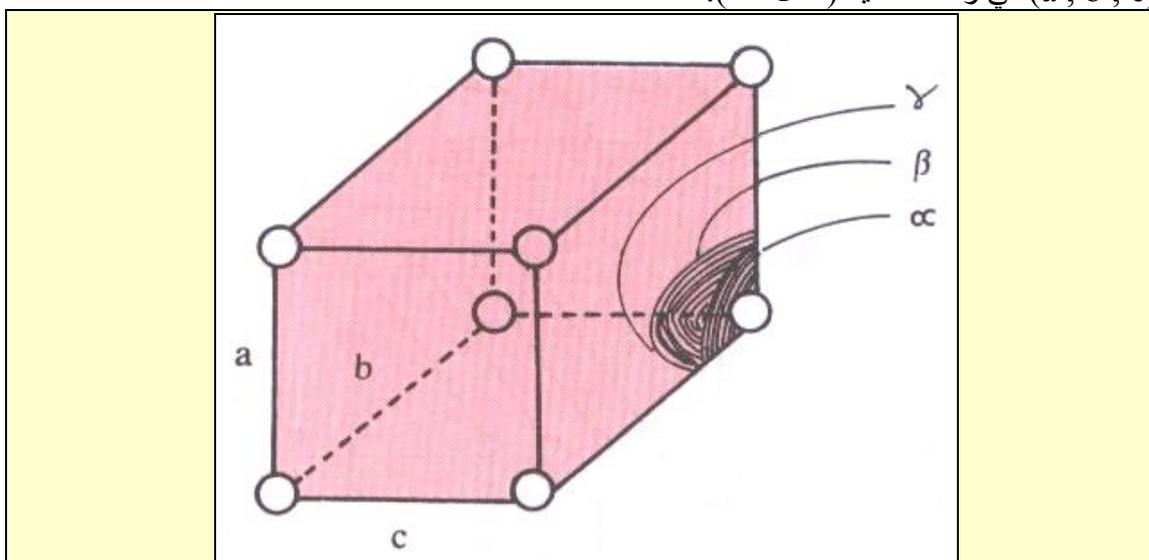
أثارت المواد البلورية كالثج، الملح الصخري (NaCl)، الكوارتز (SiO₂) والأحجار الكريمة الاهتمام منذ زمن بعيد، غير أن فهم الحالة البلورية لم يتم إلا مؤخراً. وقد بدأ فهم التركيبات البلورية بعد اكتشاف المجهر البصري وتطور هذا الفهم كثيراً بعد اكتشاف الأشعة السينية. إن الفكرة الأساسية (التي أثبتتها التجارب) في الإنتظام الملاحظ في البلورات ما هو إلا انعكاس للإنتظام على مستوى الذرات، الأيونات أو الجزيئات.

الشكل البلوري :

الشكل البلوري عبارة عن وحدات مترابطة بطريقة معينة، وتسمى الوحدة الواحدة منها بخلية الوحدة (Unit Cell) وهي تتكون من ذرات أو جزيئات أو أيونات مرتبطة في ترتيب هندسي منتظم.

(س) كيف تتحدد الشبكة البلورية لأي مركب صلب متبلور؟

(ج) تتحدد الشبكة البلورية لأي مركب صلب متبلور حسب مقادير الزوايا (α , β , γ) وحسب الأبعاد (a, b, c) في وحدة الخلية (شكل ١١).



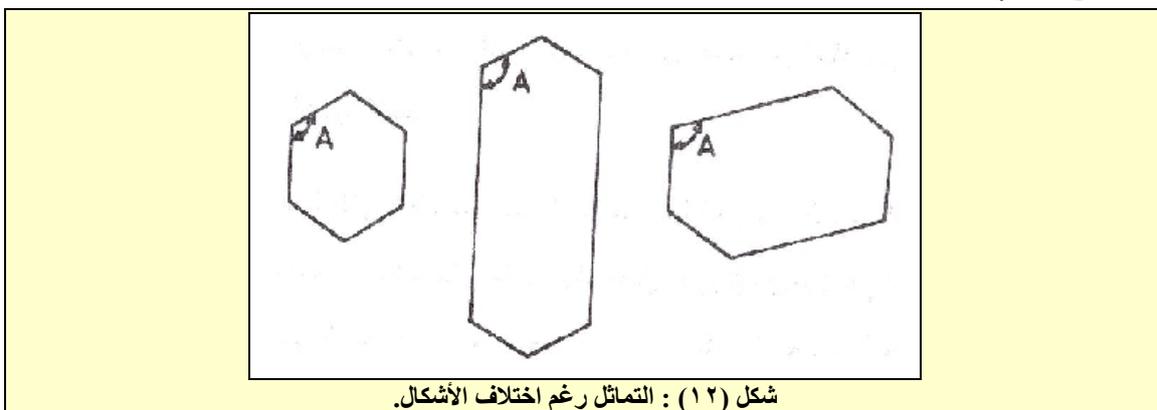
شكل (١١) : مخطط يبين العلاقة بين أوضاع أو نقاط محددة في الفراغ من ناحية المسافة بين هذه النقاط على المحاور الثلاثة ومن ناحية الزوايا بين هذه المحاور وهما اللذان يحددان النظام البلوري لمادة.

واستخدمت الأشعة السينية (X-ray) لدراسة ومعرفة أشكال المواد الصلبة وذلك بتسليط الأشعة على المادة الصلبة فتتشنت ثم تقاس كثافتها فتدل على المواقع الحقيقية للذرات في المواد الصلبة، وذلك عن طريق مجموعة نقاط لها نفس المسافات المتكررة في خطوط واحدة في اتجاه الزوايا فيسمى هذا النوع بالشبكية أو بالبلورة الشبكية (Crystal Lattice).

فالبلورة الشبكية الواحدة للمادة الصلبة عبارة عن وحدات متشابهة ومتكررة تسمى بوحدة الخلية (unit cell)، وهي تحمل كل الصفات الشبكية أو البلورية. فالمواد الصلبة تتجمد أو تترسب في أشكال بلورية منتظمة بل ومتناسقة والشائع منها الخلايا المكعبة.

التماثل Symmetry

قد يختلف شكل بلورة مركب أو عنصر ما، باختلاف الظروف التي يحدث عندها التبلور، ولكن دائماً تكون الزوايا بين الأوجه ثابتة. فبينما يعتمد الشكل الخارجي على النمو النسبي للأوجه المختلفة، إلا أن الزوايا بين الأوجه تبقى دون تغير، ويوضح ذلك بالتمثيل ثنائي الإتجاه ونرى في الشكل (١٢) أن الزوايا مثل A بين الأزواج من الجوانب المرادفة تكون مماثلة في كل حالة بالرغم من اختلاف الأشكال تماماً.



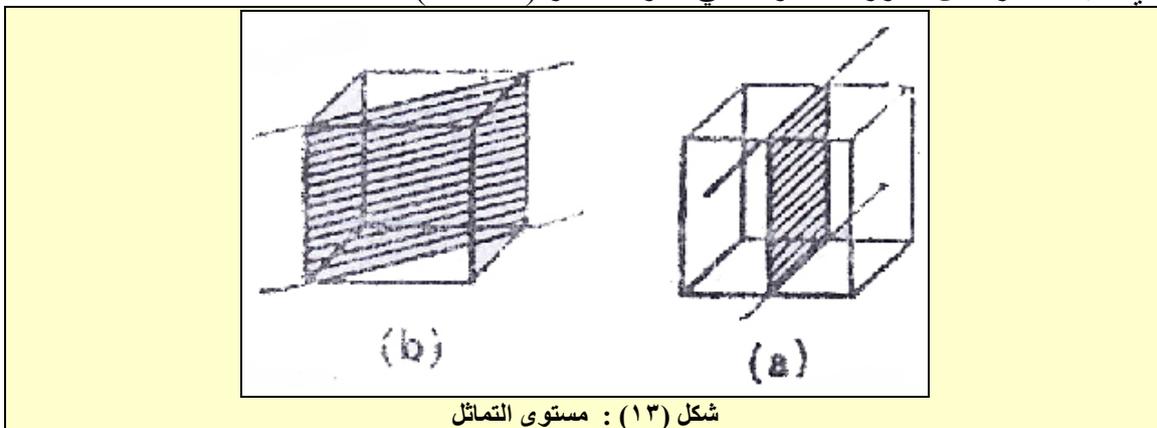
وبذلك فإن قياس الزوايا في البلورة تعتبر جزءاً هاماً بالنسبة لدراسة البلورات في علم يعرف بعلم البلورات، والجهاز المستخدم يعرف بالجونيوميتر، وبالإضافة إلى الزوايا، فإن هناك خاصية هامة للبلورات تعرف بالتماثل وينص قانون التماثل على أن:

(جميع البلورات من نفس المادة يكون لها نفس عناصر التماثل).

عناصر التماثل

١) مستوى التماثل :

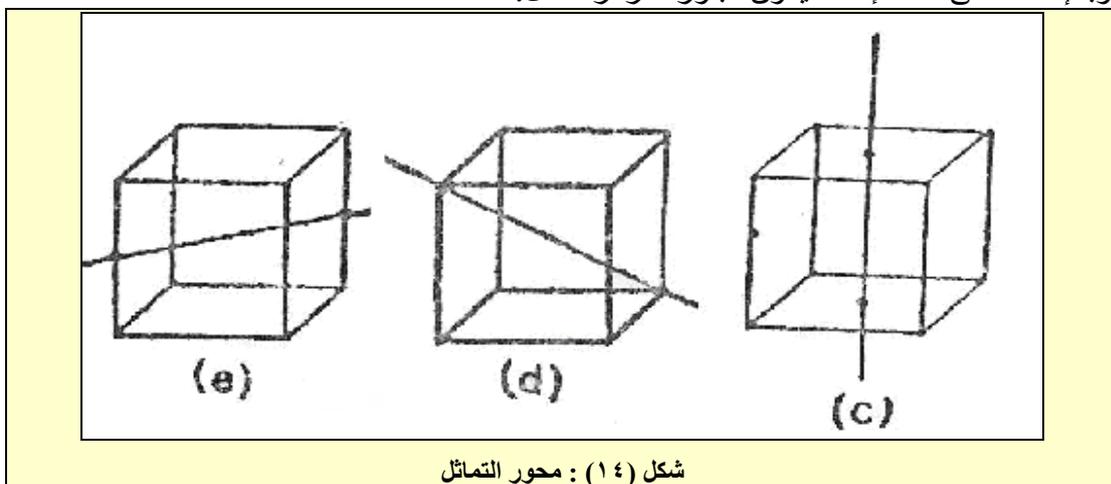
يقال أن البلورة لها مستوى تماثل عندما يمكن تقسيمها بواسطة مستوى تخيلي إلى قسمين، بحيث يكون أي منهما عبارة عن صورة مضبوطة في المرآة للآخر (شكل ١٣).



٢ محور التماثل :

هو ذلك الخط التخيلي الذي يمكن أن يرسم عبر مركز البلورة، وتدور حوله البلورة (360°) بحيث تقدم نفس الصورة دون تغيير أكثر من مرة واحدة، أثناء دورة كاملة (شكل ١٤). وفي الحقيقة فإنه من الممكن أن نجد بلورات تظهر دون تغيير، نفس الصورة مرتين، ثلاث، أربع، أو ست مرات، وذلك أثناء دورة كاملة مقدارها (360°). ويعرف الخط بمحور التماثل.

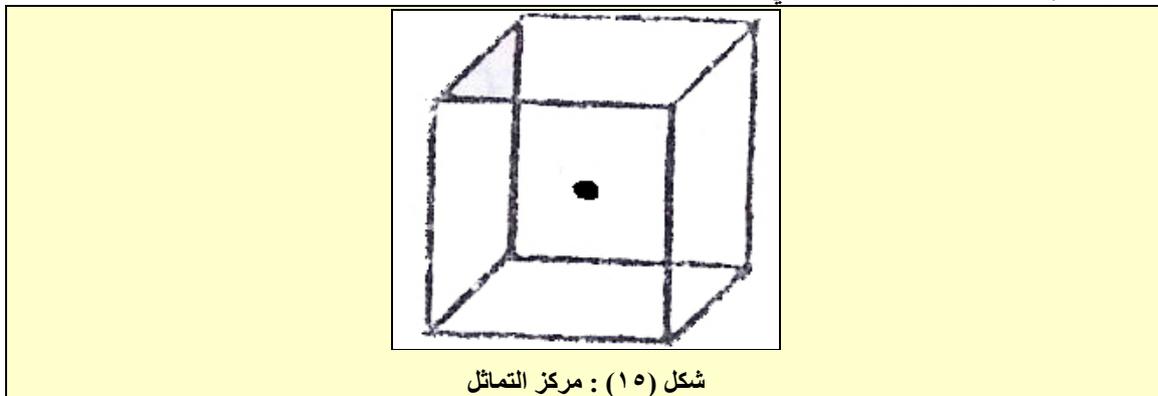
- فإذا ظهر الشكل الأصلي مرة ثانية بعد دوران (180°) درجة يعرف المحور بأن له تماثل ثنائي
 - وهناك إمكانيات أخرى لتكرار الشكل الخارجي للبلورة بعد كل (120°) درجة بالنسبة للمحور ثلاثي التماثل
 - أو بعد (90°) درجة للمحور رباعي التماثل
 - أو بعد (60°) درجة بالنسبة للمحور سداسي التماثل
- وبالإضافة إلى ذلك فإنه قد يكون للبلورة مركز تماثل.



شكل (١٤) : محور التماثل

٣ مركز التماثل :

هي تلك النقطة التي إذا رسم عبرها أي خط فإنه سوف يتقاطع مع سطح البلورة عند مسافات متساوية من كل الإتجاهات (شكل ١٥). ويمكن أن يكون للبلورة مستوى واحد أو أكثر، وكذلك محور تماثل واحد أو أكثر، ولكن لا يكون لها أكثر من مركز تماثل واحد. وفي الواقع هناك بلورات ليس بها مراكز تماثل لأنها تنمو بمعدل مختلف في اتجاهات متضادة.



شكل (١٥) : مركز التماثل

أهمية عناصر التماثل

وتحدد عناصر التماثل نوع البلورات أو بعبارة أخرى يعتمد العدد الكلي لعناصر التماثل، وكذلك الأنواع المختلفة من التماثل على طبيعة البلورة، ففي بلورة كلوريد الصوديوم (NaCl) وهي بلورة مكعبة، يوجد (23) عنصر تماثل، ولذلك تعرف بأنها بلورة عالية التماثل، أما بلورة كبريتات النحاس المائية $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ فإنها عالية في عدم التماثل، وليس لها عناصر تماثل .

الشبكة الفراغية

يعتمد الشكل البلوري على :

- نوع قوى الربط
 - الحجم النسبي للأيونات أو الذرات المختلفة، وعوامل أخرى عديدة.
- وتتكون البلورة من تكرر مجموعة أساسية من الذرات أو الأيونات في ثلاثة اتجاهات، وتمثل الشبكة البلورية بالشبكة الفراغية.

الشبكة الفراغية

الشبكة الفراغية عبارة عن توزيع النقاط المتكونة نتيجة لتحرك نقطة واحدة، بزيادات ثابتة على طول محاور البلورة الثلاث. ويؤدي انتظام التركيب البلوري الى فكرة الشبكة الفراغية.

بلورة كلوريد الصوديوم

ولكي يمكن تفسير المبدأ السابق سوف ندرس بلورة كلوريد الصوديوم (NaCl) فهي تتكون من ترتيب منتظم بالضبط من أيونات الصوديوم وأيونات الكلوريد، وإذا مثلنا موقع كل Na^+ في البلورة بنقطة (محددة بالعلاقة X) فإن النتيجة سوف تصبح ترتيباً منتظماً من النقاط في شكل شبكة ثلاثي الإتجاه :



وتلك هي الشبكة الفراغية لأيونات Na^+ في بلورة NaCl وتكون كما يلي :



وبالمثل سوف تكون هناك شبكة فراغية بالنسبة لأيونات Cl^- وتتكون حينئذ الشبكة الفراغية لـ NaCl من تداخل شبكات :



ويحدد تماثل الشبكة المتجمعة تماثل البلورة كلها. وتجدر الإشارة الى أن كل نقطة شبكية في الشبكة البلورية لها نفس المحيط مثل أي نقطة تمثل الذرة أو الأيون.

ويمكن اعتبار أن الشبكة الفراغية لبلورة مبينة من موديل أساس ثلاثي الإتجاه يعرف بالخلية الوحدة.

والخلية الوحدة، عبارة عن الوحدة المتكررة التي تولد الموديل لكل في الإتجاهات الثلاث.

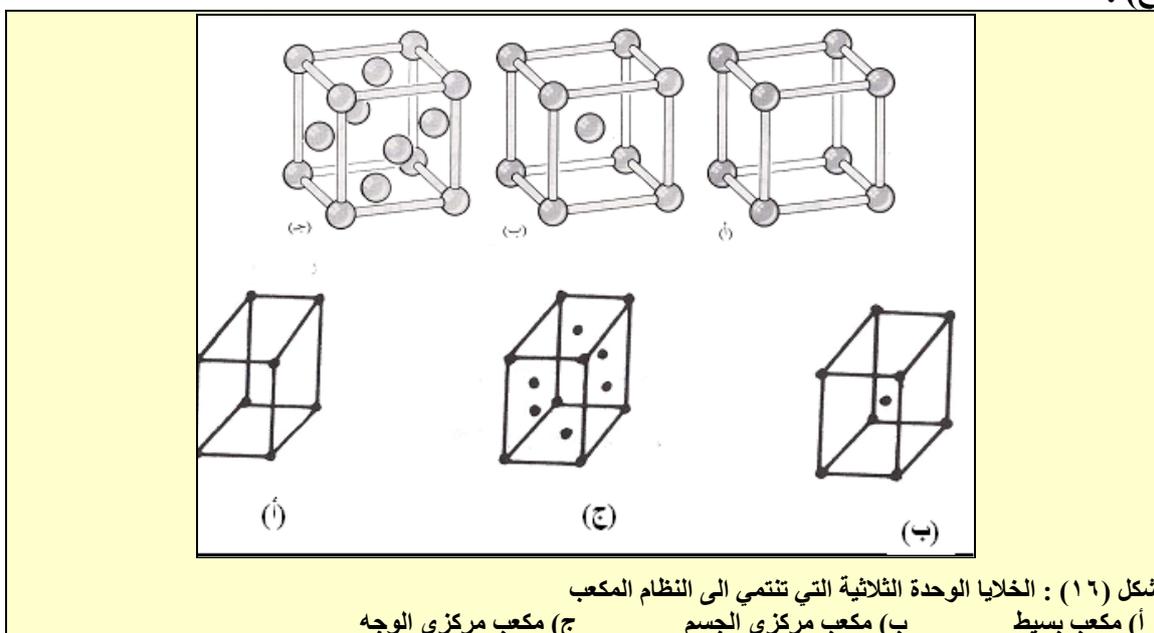
س) ما الذي يحدد الشكل الخارجي للبلورة؟

الذي يحدد الشكل الخارجي للبلورة هو :

- شكل الخلية الوحدة
 - وأبعادها
- ونتيجة لمناقشات هندسية، فقد أمكن إثبات أنه من الممكن أن يوجد فقط ١٤ شبكة فراغية بسيطة مختلفة. وبعبارة أخرى فإنه يوجد ١٤ طريقة، ويمكن بواسطتها للنقاط المتماثلة أن تترتب في نظام ثلاثي الإتجاه.

شبهات برافيس الفراغية Bravais Lattice

وتعرف الأنواع المختلفة من الشبكة الفراغية بشبهات برافيس (Bravais Lattice) فمثلاً تتكون جميع البلورات في النظام المكعبي، أو المنتظم من واحد أو أكثر من ثلاثة أنواع من الشبكات وهي : مكعب بسيط (شكل ١٦ أ) – مكعب مركز الجسم (شكل ١٦ ب) - مكعب مركز الوجه - (شكل ١٦ ج).



شكل (١٦) : الخلايا الوحدة الثلاثية التي تنتمي الى النظام المكعب

(أ) مكعب بسيط (ب) مكعب مركزي الجسم (ج) مكعب مركزي الوجه

وتتكون الشبكة الفعلية من تكرار الخلية الوحدة (أ، ب أو ج) هذه في ثلاث اتجاهات.

- ويكون الخلية المكعبة البسيطة نقاط فقط عند أركان كل مكعب وحدة
 - وتحتوي الشبكة مركز الوجه بالإضافة الى تلك النقاط في الأركان على نقاط في مركز كل من الأوجه الست
 - بينما تشمل الشبكة ممرزة الجسم على نقطة في كل مكعب، بالإضافة الى تلك النقاط الموجودة في الأركان.
- وقد تبين من اعتبارات هندسية أنه من الممكن أن يكون للبلورة نظرياً، تجمعات لعناصر التماثل عددها (32) وهي تعرف بنقاط المجموعات وبالإضافة الى شبكات برافيس، فإن نقاط المجموعات تؤدي الى ترتيبات مختلفة، تعرف بالمجموعات الفراغية. واعتماداً على عناصر تماثل كل بلورة فإنها يجب أن تنتمي الى واحد أو أخرى من هذه المجموعات.

تركيب البلورة

إن الأشكال البلورية تنشأ من تكرار تلاصق وتراص وحدات صغيرة متماثلة تماماً، ترتبت فوق بعضها، وفي جميع الإتجاهات ويطلق على الوحدة الصغيرة اسم الخلية الوحدة **Unit Cell**، أو الخلية الأساسية **Basic Cell** أو الخلية الأولية **Primary Cell**، وأن الشبكات البلورية الفراغية تنشأ من تراكم هذه الوحدة.

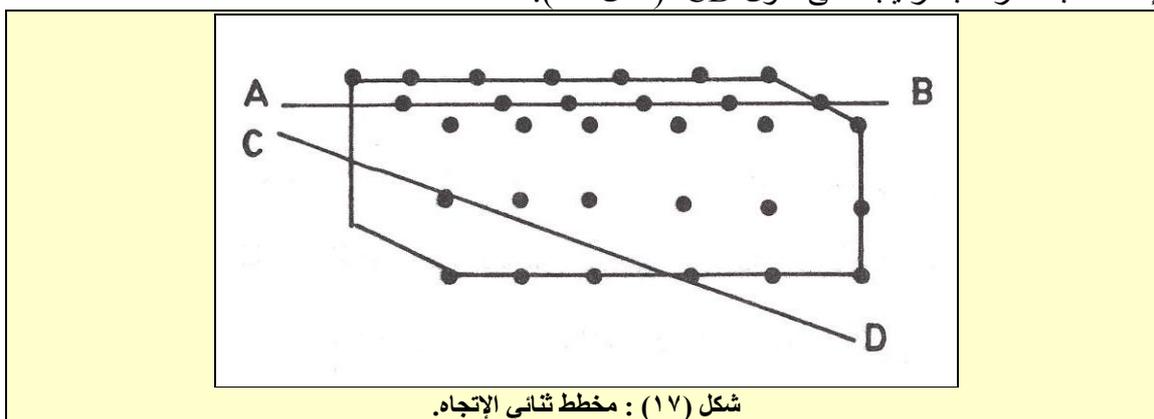
تكوين الخلية الوحدة

تتكون الخلية الوحدة من جزيئات أو مجموعات ذرية، أو ذرات أو أيونات وتؤلف جسيمات الخلايا الوحدة صفوفاً من نقاط متباعدة عن بعضها أبعاداً متساوية وتأخذ الصفوف الإتجاهات الفراغية الثلاث (a, b, c) وتشكل بذلك الشبكة الفراغية، وتكون فيما بينها زوايا يرمز لها (α, β, γ) وقبل استخدام الأشعة السينية في دراسة الأجسام البلورية، فقد كانت المعلومات عن تركيب البلورة، أو الأنظمة البلورية تعتمد على قياسات الزوايا بين الأوجه الخارجية للبلورة. ولكل خلية أوجه وأحرف :

والوجه : هو المستوى الخارجي المحدد للبلورة ويدل على التركيب الداخلي المنتظم لجسيمات البلورة. وتنتج الأحرف من إلتام وجهين للبلورة. وللخلية الأساسية زوايا تقع بين هذه الأوجه.

مستويات الشبكة وأبعادها :

هناك عدة طرق لترتيب النقاط في الشبكة الفراغية على هيئة مستويات متوازية ومتساوية البعد عن بعضها. وهي تعرف بمستويات الشبكة وتكون الأوجه الخارجية للبلورة الكاملة موازية لهذه المستويات ومعظم أنواع الأوجه الموجودة هي تلك التي ترادف مستويات تشمل على أكبر عدد من النقاط. ويمكن توضيح ذلك الوضع في مخطط ثنائي الإتجاه، فعلى طول AB تكون نقاط الشبكة أكثر إلتصاقاً بالمقارنة بالترتيب على طول CD (شكل ١٧).



الأنظمة البلورية The Crystal Systems

(س) عرف التبلور

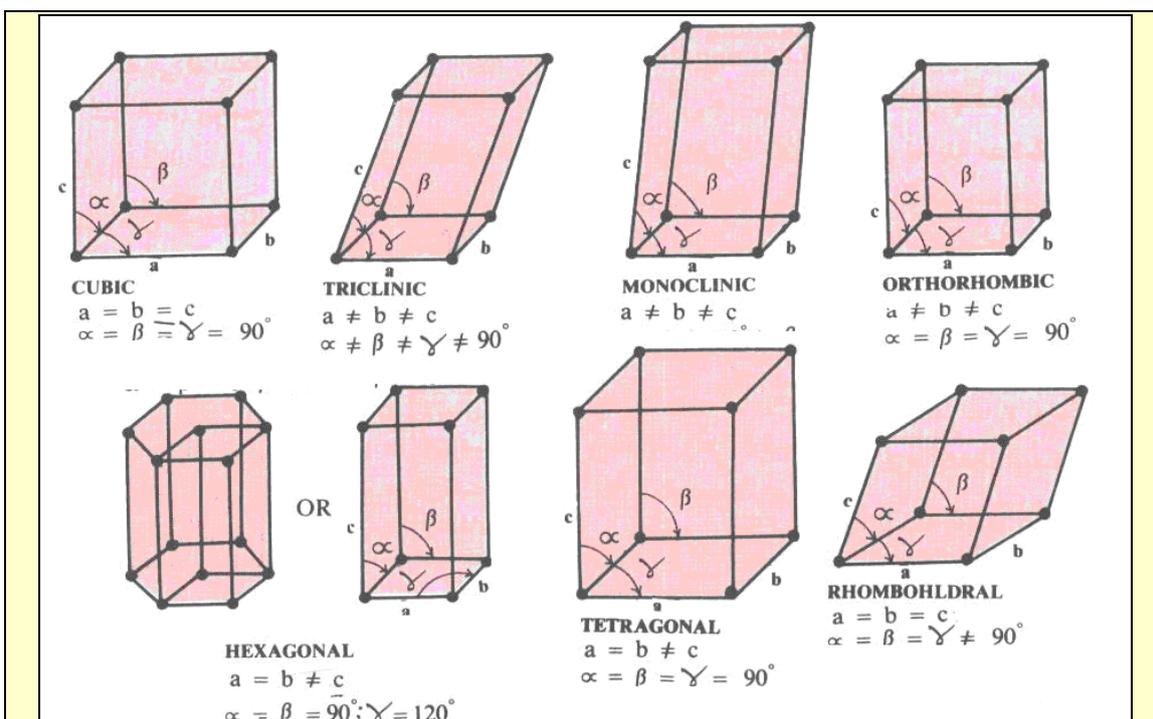
(ج) التبلور هو انتظام جسيمات المادة الصلبة • جزيئات، ذرات أو أيونات) في أوضاع محددة في الفراغ ذات علاقة ثابتة ببعضها البعض، ولا تختلف لنفس المادة مهما كانت طريقة التبلور ولكنها تختلف من مادة لأخرى.

عدد الأشكال البلورية :

عدد الأشكال البلورية يربو (يزيد) على مائتي شكل، وكل مجموعة من هذه الأشكال تتشابه في تماثلها بحيث أرجعت الى (٣٢ قسماً)، وكل مجموعة من هذه الأقسام تتشابه في العلاقة بين أطوال محاورها (a, b, c) وفي الزوايا الموجودة بين هذه المحاور (α, β, γ) ، بحيث أرجعت الى الأنظمة البلورية السبع المعروفة (شكل ١٨ والشكل ١٩) وقد صنفها العالم برافيس عام ١٨٤٨ م.

جدول (٢) : الأنظمة البلورية السبعة

النظام	طول الوحدة	الزوايا	أمثلة
المكعب cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	الماس، ملح الطعام $\text{CaF}_2, \text{ZnS}, (\text{rock salt})\text{NaCl}$
رباعي الأوجه Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	الزركون Zr، ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 ، $\text{KH}_2\text{PO}_4, \text{SnO}_2$
سداسي الأوجه Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	الزنكايست، المغنسيوم HgS, Mg
ثلاثي الأوجه Rhombohedral	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	SiO_2 (silica) الكالسيت CaCO_3 ، البزموت Bi ، NaNO_3
المعيني Orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	البارايست، البروم $\text{BaSO}_4, \text{Br}_2$ ، $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (epsomite)
أحادي الميل Monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	كبريتات الصوديوم المائية $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
ثلاثي الميل Triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	كبريتات النحاس المائية $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Potassium Dichromate)



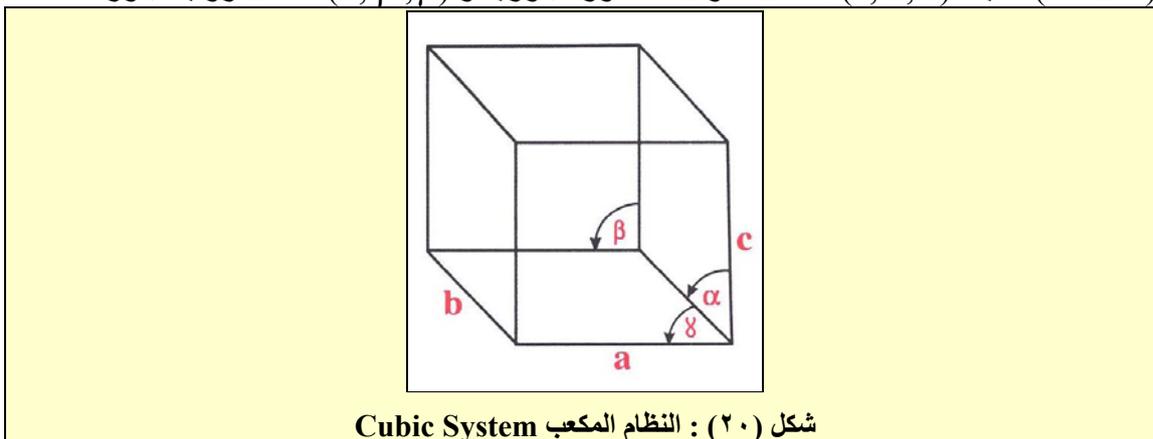
شكل (١٨) : الأنظمة البلورية السبعة.

شكل (١٩) : خلايا الوحدة المولفة لشبكات برافيس الأربعة عشر

وفيما يلي وصفاً لهذه الأنظمة :

أولاً : النظام المكعب (Cubic System) :

ويمتاز هذا النظام أن كل زوايا المكعب قائمة ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) وأحرفه متساوية ($a = b = c$) (شكل ٢٠). حيث (a, b, c) : تمثل أطوال المحاور البلورية و (α, β, γ) : تمثل زوايا البلورة.

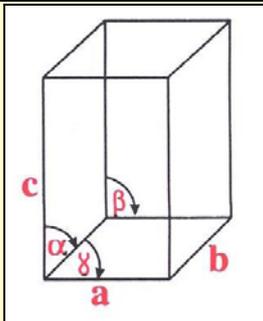


شكل (٢٠) : النظام المكعب Cubic System

مثاله : (١) كلوريد الصوديوم (NaCl) (٢) كلوريد السيزيوم (CsCl) (٣) ألماس (C)

ثانياً : النظام الرباعي الأوجه (Tetragonal System)

وهو منشور رباعي قائمة قاعدته شكلها مربع ($a = b$)، ويمتاز هذا النظام بأن كل زواياه قائمة ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) وبالنسبة لأحرفه فإن ($a = b \neq c$).
ووجوهه الجانبية مستطيلة متساوية، وارتفاعه يختلف عن طول أحد أضلاع القاعدتين (شكل ٢١).

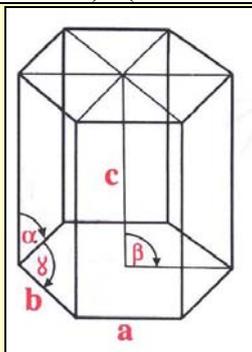


شكل (٢١) : النظام الرباعي الأوجه Tetragonal System

مثاله : (١) ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) (٢) ثاني أكسيد القصدير (SnO_2) (٣) الزركونيوم Zr

ثالثاً : النظام السداسي الأوجه (Hexagonal System)

وهو منشور قائمة قاعدته شكلها مسدس، متساوي الأضلاع. ويمتاز هذا النظام بأن زواياه ($\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$) وأحرفه ($a = b \neq c$) (شكل ٢٢).



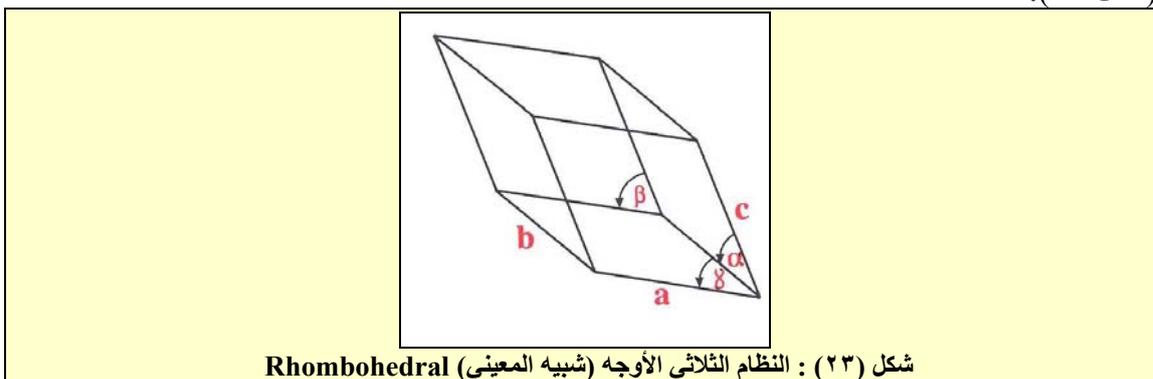
شكل (٢٢) : النظام السداسي الأوجه Hexagonal System

مثاله (١) الزنكايت (٢) الكوارتز (SiO_2) (٣) المغنسيوم Mg (٤) الجرافيت (C)

رابعاً : النظام الثلاثي الأوجه (Trigonal System)

أو (النظام شبيه المعيني (Rhombohedral)

النظام الثلاثي الأوجه (ويسمى أيضاً النظام شبيه المعيني) يشبه هذا النظام شكل مكعب وجوهه مائلة على بعضها، وأحرفه متساوية الطول ($a = b = c$) وزواياه متساوية لكنها ليست قائمة ($\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$) (شكل ٢٣).

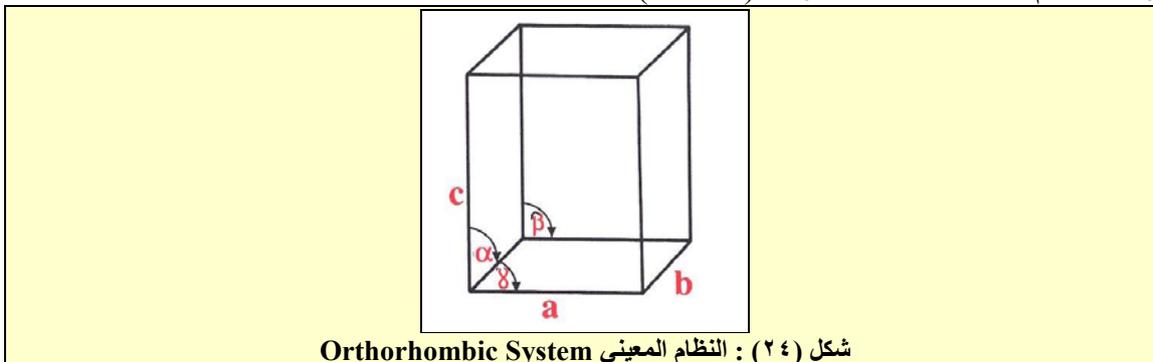


شكل (٢٣) : النظام الثلاثي الأوجه (شبيه المعيني) Rhombohedral

مثاله : (١) الكالسيت $CaCO_3$ (٢) أكسيد الألومنيوم (Al_2O_3) (٣) البزموت Bi

خامساً : النظام المعيني (Orthorhombic System)

هذا النظام كل زواياه قائمة ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) وبالنسبة لأحرف وجوهه فتختلف أطوالها ($a \neq b \neq c$)، وهذا النظام يشبه شكل علبة الكبريت (شكل ٢٤).

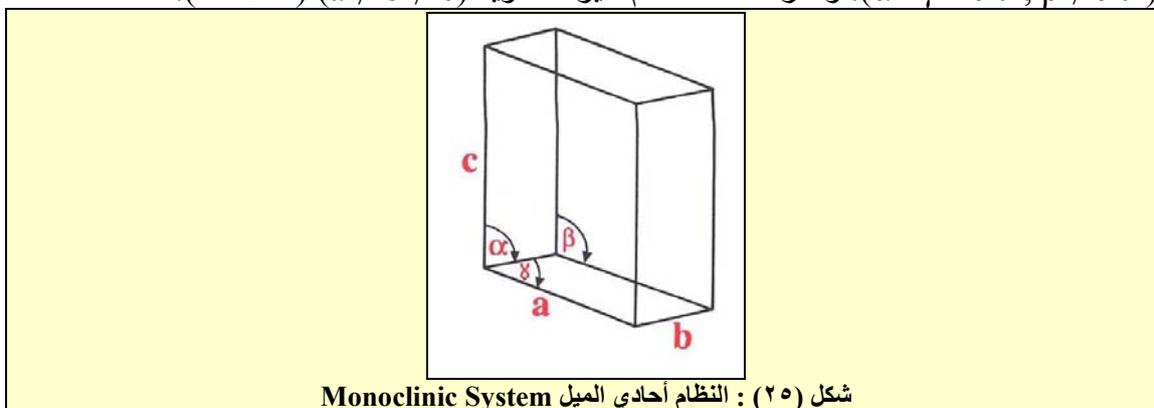


شكل (٢٤) : النظام المعيني Orthorhombic System

مثاله : (١) الباريت (٢) كبريتات الباريوم $BaSO_4$ (٣) كبريتات البوتاسيوم K_2SO_4 (٤) الكبريت S (٥) البروم (Br_2)

سادساً : نظام أحادي الميل (Monoclinic System) :

هذا النظام له أربعة وجوه مستطيلة ووجهان متوازيان أضلاع، وله زاويتان قائمتان والثالثة غير قائمة ($\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$). وأحرف هذا النظام غير متساوية ($a \neq b \neq c$) (شكل ٢٥).

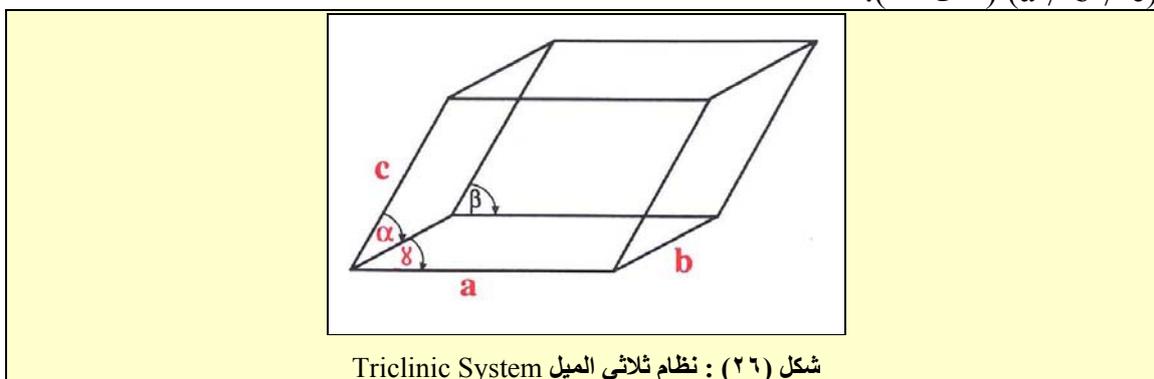


شكل (٢٥) : النظام أحادي الميل Monoclinic System

مثاله : (١) كبريتات الصوديوم المائية ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) (٢) كلورات البوتاسيوم (KClO_3)
(٣) كرومات الرصاص (PbCrO_4)

سابعاً : نظام ثلاثي الميل (Triclinic System) :

كل زوايا هذا النظام غير متساوية وغير قائمة ($\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$) وأحرفه غير متساوية ($a \neq b \neq c$) (شكل ٢٦).



شكل (٢٦) : نظام ثلاثي الميل Triclinic System

مثاله (١) كبريتات النحاس المائية ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (٢) ثنائي كرومات البوتاسيوم $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

أنواع الخلايا المكعبة Cubic Unit Cells :

توجد ثلاثة أنواع مختلفة من الخلايا المكعبة.

(١) مكعب بسيط Simple cubic أنظر الشكل (Fig. 27 a).

(٢) مكعب جسمي المركز Body-centered cubic أنظر الشكل (Fig. 27 b).

(٣) مكعب وجهي المركز Face-centered cubic أنظر الشكل (Fig. 27 c).

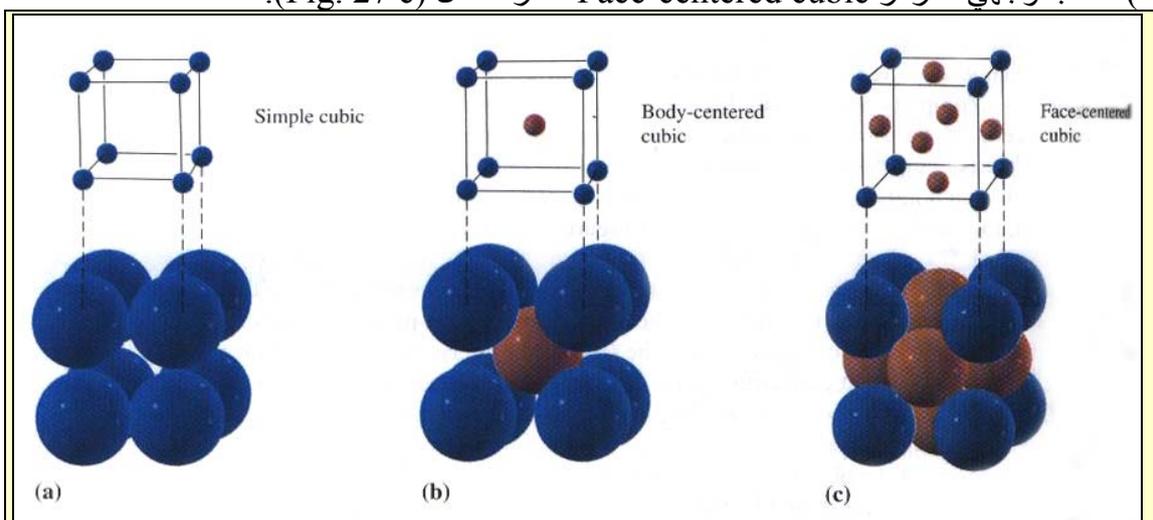


Fig. 27 : Unit cells for (a) simple cubic, (b) body-centered cubic, and (c) face-centered cubic. The spheres in each figure represent identical atoms or ions; different colors are shown only to help you visualize the spheres in the center of the cube in body-centered cubic (b) and in face-centered cubic (c) forms.

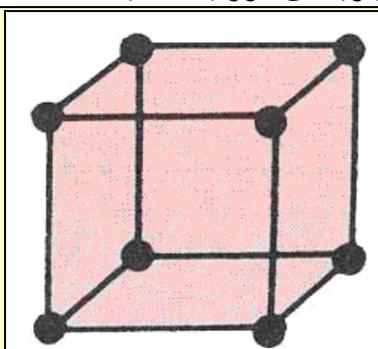
أ) المكعب البسيط Simple Cubic

الخلية الوحدة المكعبة البسيطة (Simple Cubic Unit Cell)

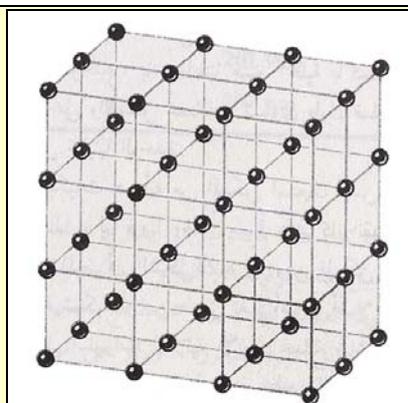
الخلية المكعبة البدائية Primitive Cubic Unit Cell

وهو عبارة عن مكعب به ثماني ذرات موجودة في أركان المكعب (نقاط شبكية عند الزوايا فقط) وهو فارغ من الداخل من أي جسيم.

وهو يمتاز بأن نقاط الشبكة موجودة في الأركان فقط (شكل ٣١ و شكل ٣٢)، وعندئذ فكل نقطة (جزيء، ذرة، أيون) تتشارك بها ثمانية خلايا الأمر الذي يعني أن الخلية الواحدة تمثل نقطة واحدة فقط أي تمثل (1/8) نقطة من كل زاوية من الزوايا الثمانية.



شكل (٣١) : الخلية المكعبة البسيطة (المكعب البسيط).

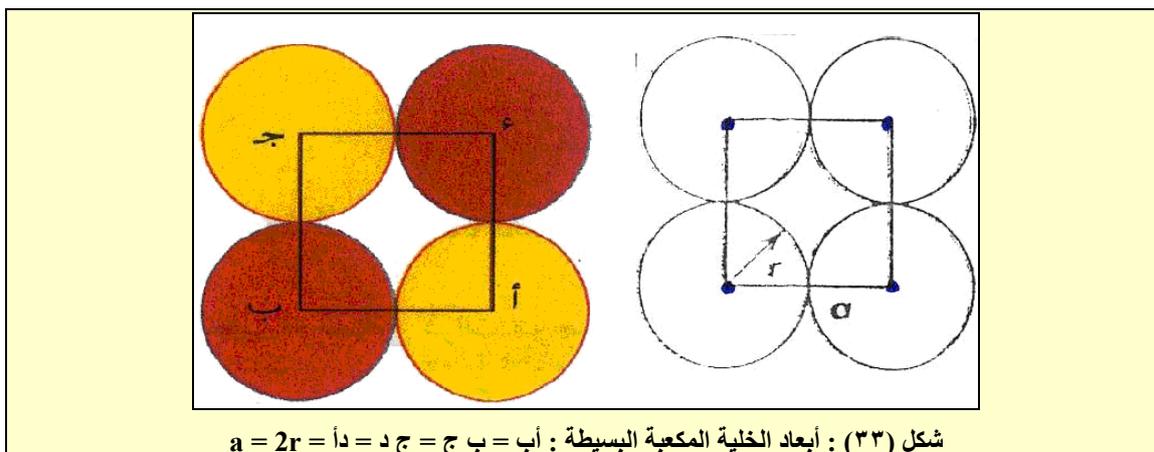


شكل (٣٢) : شبكة مكعبة بسيطة.

مثاله : يتبلور الأكسجين (O_2) عند التجميد في شكل خلية مكعبة بسيطة. وقد أمكن معرفة أبعاد هذا النوع من الخلايا (شكل ٣٣) فوجد أن :

$$2r = a \Rightarrow r = \frac{a}{2}$$

حيث : r : نصف القطر، a : طول المكعب من الطرفين (طول ضلع الخلية الوحدة unit cell)



شكل (٣٣) : أبعاد الخلية المكعبة البسيطة : أب = ب = ج = د = أ = 2r = a

(ب) مكعب جسمي المركز (Body-Centred Cubic)

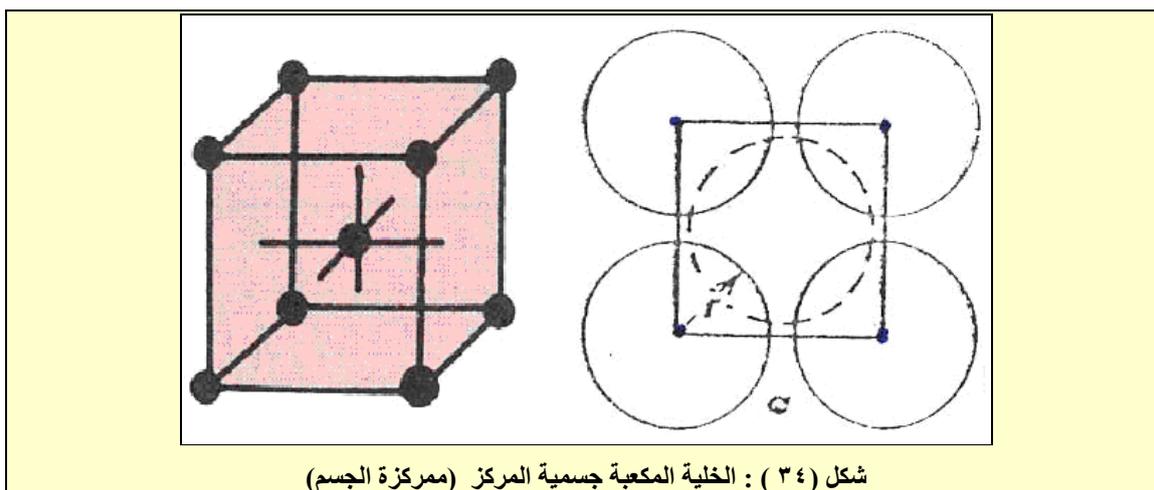
خلية مكعبة مجسمة (Body-Centred)

خلية مكعبة مركزية الجسم Body-Centered Cubic Unit Cell

وهي عبارة عن خلية مكعبة لها ثماني ذرات في أركان المكعبات (نقاط شبكية عند الأركان) وذرة في وسط المكعب (نقطة شبكية في مركز الخلية). ويمتاز إضافة الى ما يمتاز به المكعب البسيط بوجود نقطة في مركز الخلية الوحدة (شكل ٣٤) وهذا يعني أن الخلية الوحدة تمثل نقطتين. والذرة الوسطية تلامس الذرات في الأركان المقابلة ولذلك فإن أبعاد هذا النوع عبارة عن:

$$4r = a \sqrt{3}$$

$$r = \left(\frac{a}{4}\right) \sqrt{3}$$



شكل (٣٤) : الخلية المكعبة مجسمة المركز (مركزية الجسم)

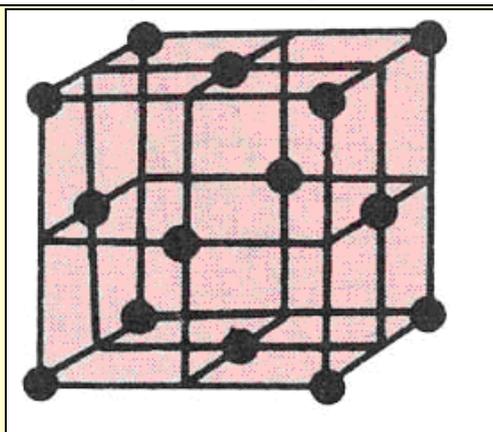
مثالها : تبلور معادن الكروم (Cr) والحديد (Fe) والتنجستن (W)

ج) مكعب وجهي المركز Face-Centred Cubic (الخلية المكعبة ذات الواجهة)

الخلية الوحدة المكعبة المركزية الوجه Face – Centered Cubic Unit Cell

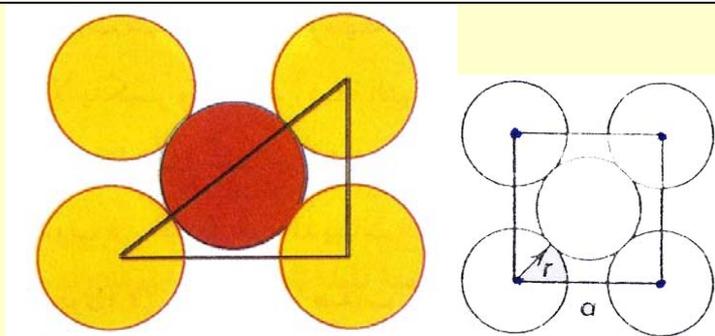
وهو عبارة عن مكعب له ثماني ذرات موجودة في الأركان الثمانية للمكعب وأيضاً ست ذرات موجودة في وسط كل واجهة من الواجهات الست للمكعب (نقاط شبكية عند الأركان الثمانية ونقطة في مركز كل من وجوه الستة).

وهذا ما يمتاز به عن المكعب البسيط (شكل ٣٥)، وبما أن كل وجه يكون مشترك بين خليتين فإن هذا يعني أن نصيب الخلية من هذه النقاط الست هو ثلاث نقاط ليكون مجمل ما تمثله الخلية هو أربع نقاط.



شكل (٣٥) : الخلية المكعبة وجهية المركز

وعليه فالذرات في أركان المكعب لا تلامس بعضها بل تظهر الملامسة على القطر المواجه (شكل ٣٦).



شكل (٣٦) : أبعاد الخلية المكعبة ذات الواجهة (مركزة الوجه).

وعليه تكون أبعاده كما يلي :

$$4r = a \sqrt{2} \Rightarrow r = \left(\frac{a}{4}\right) \sqrt{2}$$

مثالها :

هذا النوع (مكعب مركزي الوجه) مألوف جداً من الشبكيات نجده في بلورات بعض الفلزات مثل : النيكل Ni ، النحاس Cu ، الفضة Ag ، الذهب Au ، الألومنيوم Al ، جزيئات كلوريد الصوديوم NaCl (شكل ٣٧ وشكل ٣٨) واليوتاسيوم KCl و الثاليوم TaCl.

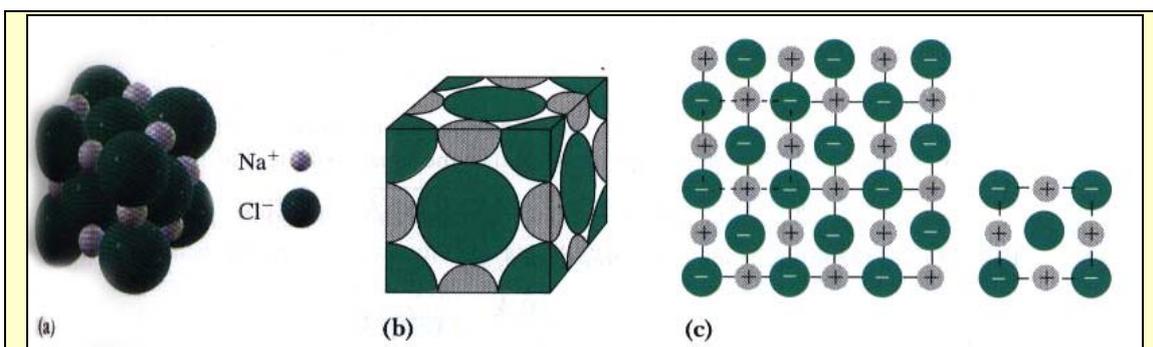


Fig. 37 : Some representations of the crystal structure of sodium chloride, NaCl. Sodium ions are shown in gray and chloride ions are shown in green.

a) One unit cell of the crystal structure of sodium chloride.

b) A representation of the unit cell of sodium chloride that indicates the relative sizes of the Na^+ and Cl^- ions as well as how ions are shared between unit cells. Particles at the corners, edges, and faces of unit cells are shared by other unit cells. Remember that there is an additional Na^+ ion at the center of the cube.

c) A cross-section of the structure of NaCl, showing the repeating pattern of its unit cell at the right.

الأشعة السينية والتركيب البلوري X-ray and Crystal Structure

يوجد عدة طرق لتعيين تركيب المواد الصلبة ومنها استخدام أشعة إكس الطيفية، وهذه الطريقة تستخدم في الكيمياء لغرضين أساسيين وهما :

- إثبات المادة الصلبة
 - وتعيين المحاور الثلاث للذرات الموجودة في الجزيء.
- فمن الشكل الهندسي الفراغي للجزيئات نحصل على معلومات كافية حول طبيعة قوى الربط بين الذرات أو الأيونات في الجزيئات أو الجزيئات نفسها.

مقارنة بين التحليل الكيميائي والتحليل بأشعة إكس :

- التحليل بأشعة X لها أفضلية عن استخدام التحليل الكيميائي :
 - فمثلاً تؤخذ كمية صغيرة من المادة المطلوب تحليلها، كما يؤخذ في التحليل مخلوط أسطح صلبة، حيث يخبرنا التحليل الكيميائي أي من الذرات أو الأيونات الموجودة، ولكن لا يعطي ولا يخبرنا عن كيفية ربط هذه الذرات ببعضها.
 - وكما يخبرنا التحليل الكيميائي عن وجود الأيونات في المركب المزدوج ($\text{NaNO}_3\text{-KCl-H}_2\text{O}$) وهي (Na^+ , K^+ , NO_3^- , Cl^-) في حجم معين أو حجوم معينة، ولكن لا يعطي فكرة عن أي من هذه المركبات موجودة في شكل مثل (KNO_3 , KCl , NaNO_3 , NaCl). أو جميع هذه الأملاح الأربعة السينية).
- والدراسة على الحالة الصلبة تساعدنا ليس فقط لحل بعض الآلاف للتركيبات الجزيئية ولكن يعطينا أيضاً التغير الأساسي في تصور التكافؤ.

الحصول على أشعة إكس :

يمكن الحصول على أشعة إكس بتسليط إلكترونات عالية الطاقة على فلز، عند ذلك تثار وتطرد الإلكترونات الداخلية، وبذلك تنزل الإلكترونات الخارجية لتحل محلها وينتج عن ذلك طاقة عالية على هيئة أشعة إكس.

أهمية الأشعة السينية :

ساهمت الأشعة السينية في دراسة التراكيب البلورية للمواد الصلبة.

حيود الأشعة السينية

X – ray Diffraction

من المعلوم أنه بإمكان أي شخص رؤية الأشياء عن طريق الضوء المرئي والعين المجردة، وإذا ما دعت الحاجة الى التعرف الى كيفية ترتيب ذرات المادة، أو أيوناتها أو جزيئاتها في بلوراتها، فذلك يحتاج الى ضوء ذي طول موجي قصير للغاية.

ولقد أشار الفيزيائي الألماني ماكس فون لاو Max von Laue عام 1912م، أنه من الممكن استخدام بلورة ما كمحزوز حيود ثلاثي الأبعاد، إذا كان لطول موجة الإشعاع الساقط نفس الدرجة من القيمة كما للمسافة بين الجسيمات في المادة الصلبة. ويتحقق هذا الشرط في الأشعة السينية التي تمتلك أطوال موجات تعادل تقريباً (0.1 nm = 100 pm).

فعندما تتصادم حزمة من أشعة X بذررات المادة، تتداخل هذه الأشعة مع اليكترونات تلك الذرات، بينما تنعكس الحزمة الأصلية أو تنحرف أو تنتشر في جميع الإتجاهات. يرتبط نمط انتشار هذه الإشعاعات بتوزيع الشحنة الإليكترونية لهذه الذرات. ولا يمكن أن تميز العين أو العقل أشعة X. وعلينا بذلك أن نجمع أشعة إكس المنتشرة لتعطي عينة أو نموذجاً مرئياً كتلك الموضحة على فيلم فوتوغرافي (شكل ٤٤، ٤٥، ٤٦، ٤٧)، ثم علينا بعد ذلك الاستدلال على البناء التركيبي الميكروسكوبي للمادة بواسطة هذا النموذج المرئي. وقد تطورت أخيراً مقدررة طرق حيود أشعة إكس باستخدام الحاسبات عالية السرعة في تنمية أو تطوير البيانات الكثيرة لأشعة إكس.

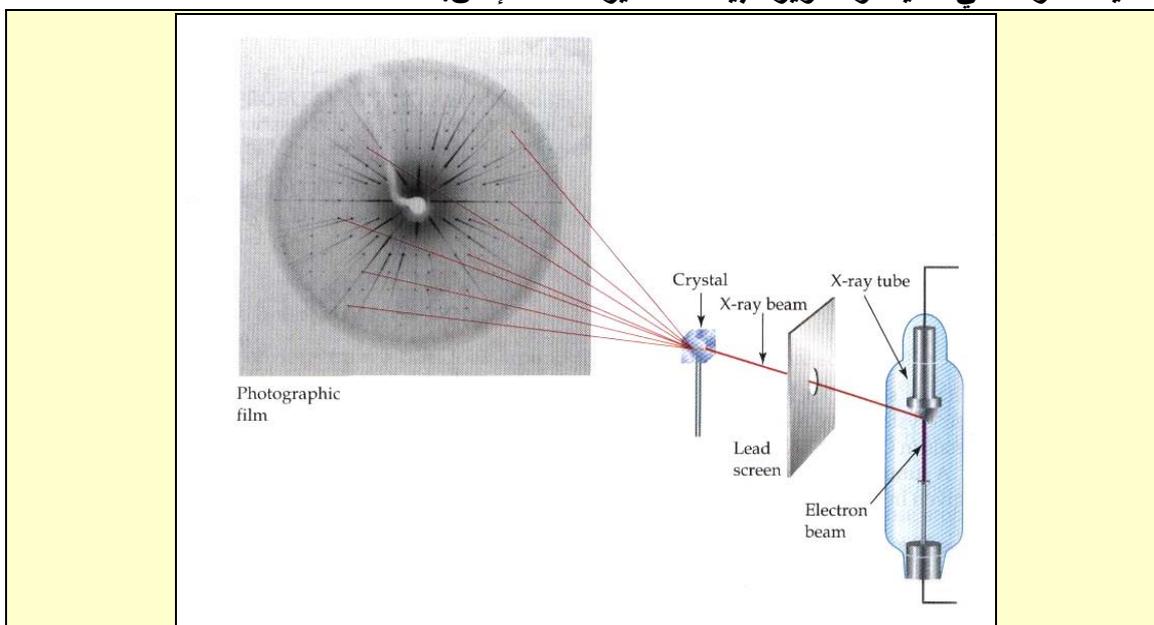


Fig. 44 : An X-ray diffraction experiment. A beam of X rays is passed through a crystal and allowed to strike a photographic film. The layers are diffracted by atoms in the crystal, giving rise to a regular pattern of spots on the film.

*قيمة 1 pm = 1 x 10⁻¹² m ، وقيمة 1 nm = 1 x 10⁻⁹ m

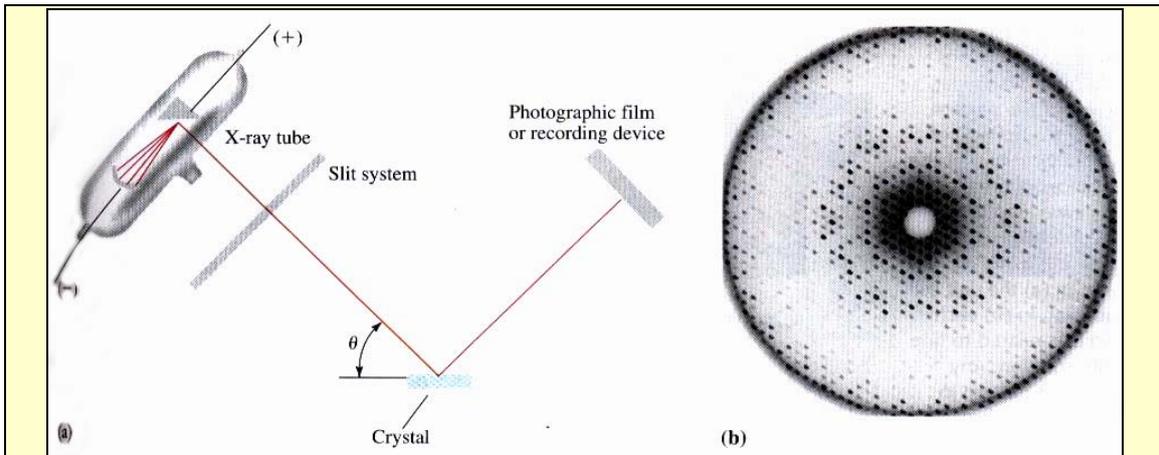


Fig. 45 : X-ray diffraction by crystals (schematic).

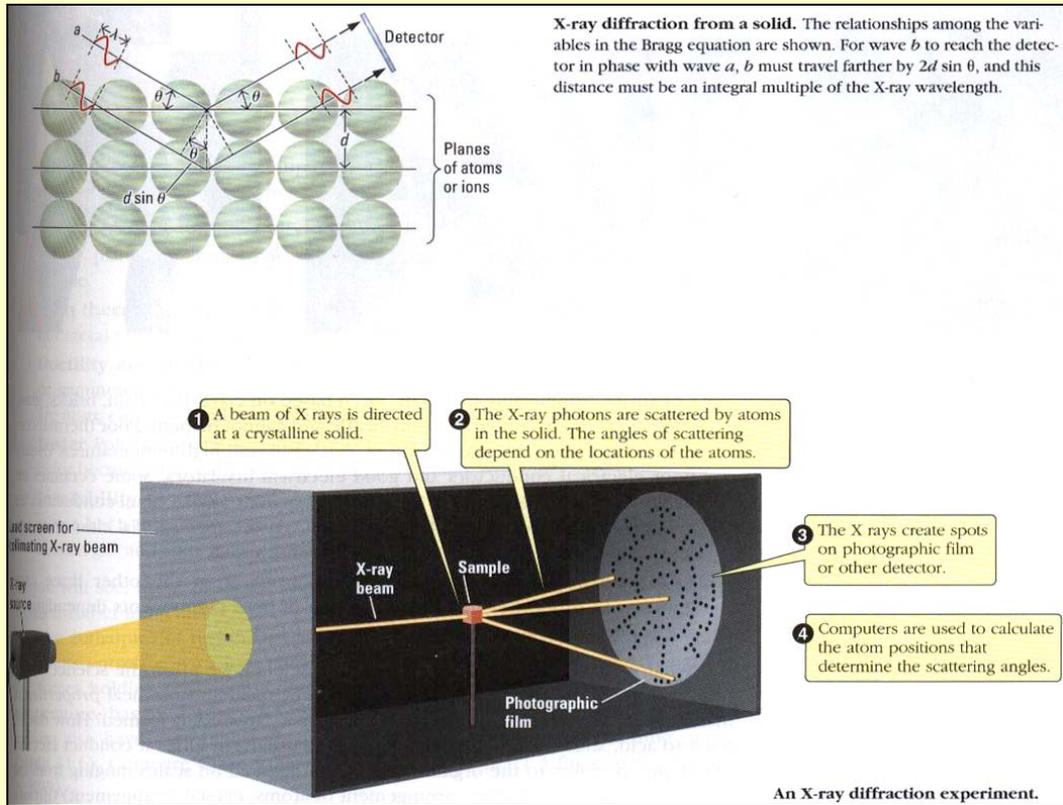
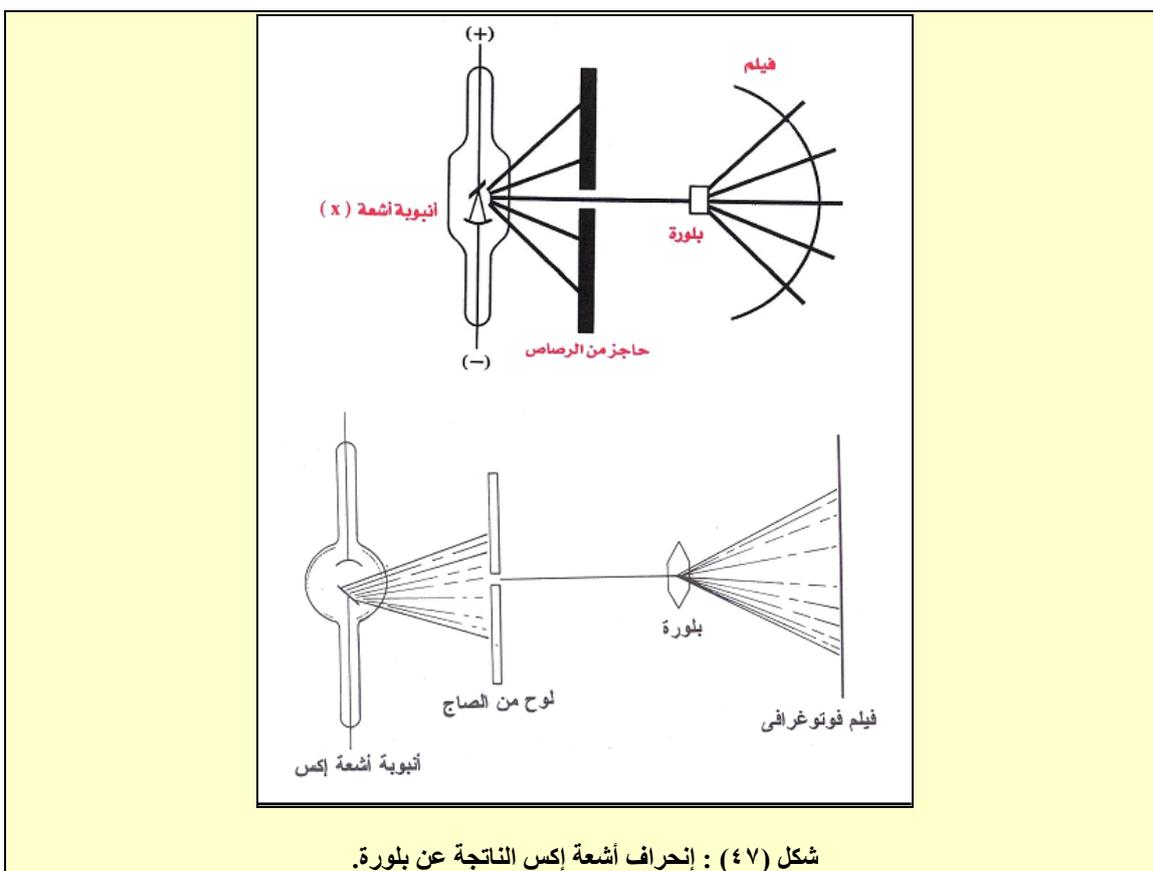
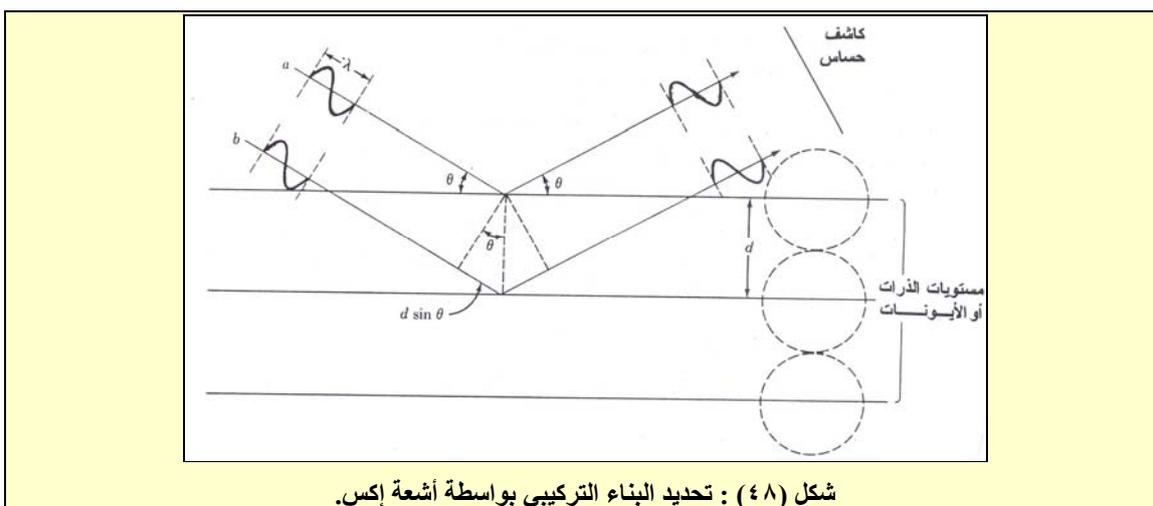


Fig. 46 : An X-ray diffraction experiment.



والشكل (٤٨، ٤٩، ٥٠) يوضح طريقة انتشار أشعة X الصادرة (أو المنبعثة) من بلورة. ويمكن تحليل بيانات أشعة X أو شرحها بالإستعانة بالتحاليل الهندسية المقترحة بواسطة العالم وليم براغ (1912) كما في الأشكال (٤٨ - ٥٠).



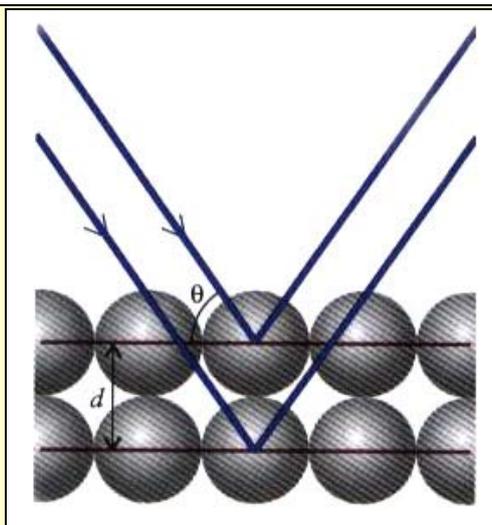


Fig. 49 : The distance d between layers of atoms determines the angle θ at which the x-rays reflected from the two layers are in phase and interfere constructively.

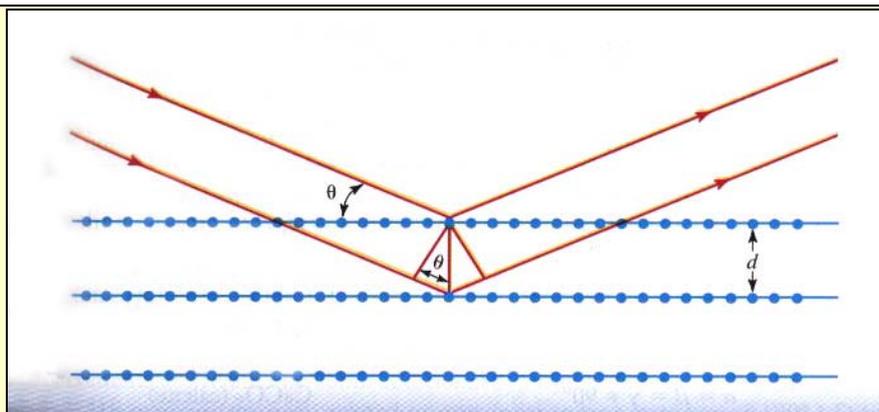


Fig. 50 : Reflection of a monochromatic beam of X-rays by two lattice planes (layers of atoms) of a crystal.

يتضح من الشكل (٥١، ٥٢) وجود شعاعين من حزمة أشعة إكس أحادية الطول الموجي (طول موجي مفرد) مميزة بـ a و b . تعكس الموجة a بأحد مستويات الذرات أو الأيونات في البلورة، بينما تعكس الموجة b مستوى ذرات البلورة الآخر (السفلي)، فنلاحظ أن الموجة b تسير منعكسة مسافة أكبر من تلك التي تقطعها الموجة a والمسافات الإضافية التي تسيرها (أو تقطعها) الموجة b تساوي $2 d \sin\theta$ (سيتم إثبات ذلك لاحقاً).

تزيد شدة أو قوة الإشعاعات المنتشرة عندما تعزز الموجتين (a , b) بعضهما البعض، أي عندما تنطبق ذروتيهما وحوضهما معاً، ولتحقيق ذلك يجب أن تكون المسافة الإضافية التي تقطعها الموجة b مساوية لمضاعفات الطول الموجي لأشعة إكس أي n :

$$n\lambda = 2 d \sin\theta$$

ومن قيم θ المقاسة عندما تكون شدة أشعة إكس المشتتة قصوى وقيم λ (الطول الموجي) يمكن حساب المسافة d بين الطبقات الذرية. وباستعمال اتجاهات مختلفة للبلورة يمكن تحديد الأبعاد الذرية والكثافة الإلكترونية للاتجاهات المختلفة خلال البلورة أو بمعنى آخر تحديد شكل البلورة.

س) ما سبب استخدام الأشعة السينية في دراسة التراكيب البلورية؟

بسبب أن طول موجتها في حدود (0.1 nm) وهو نفس المدى الذي تكون عليه الأبعاد البلورية أيضاً (حيث $1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$).

وعند تسليط أشعة إكس X-ray على بلورة صلبة فإن هذه البلورة تمتص بعض هذه الأشعة ثم تبتئها من جديد في كافة الإتجاهات. وهكذا تكون كل ذرة مصدراً لموجات ثانوية، ويقال إن الأشعة السينية تبعثت بواسطة الذرات (٥١، ٥٢)

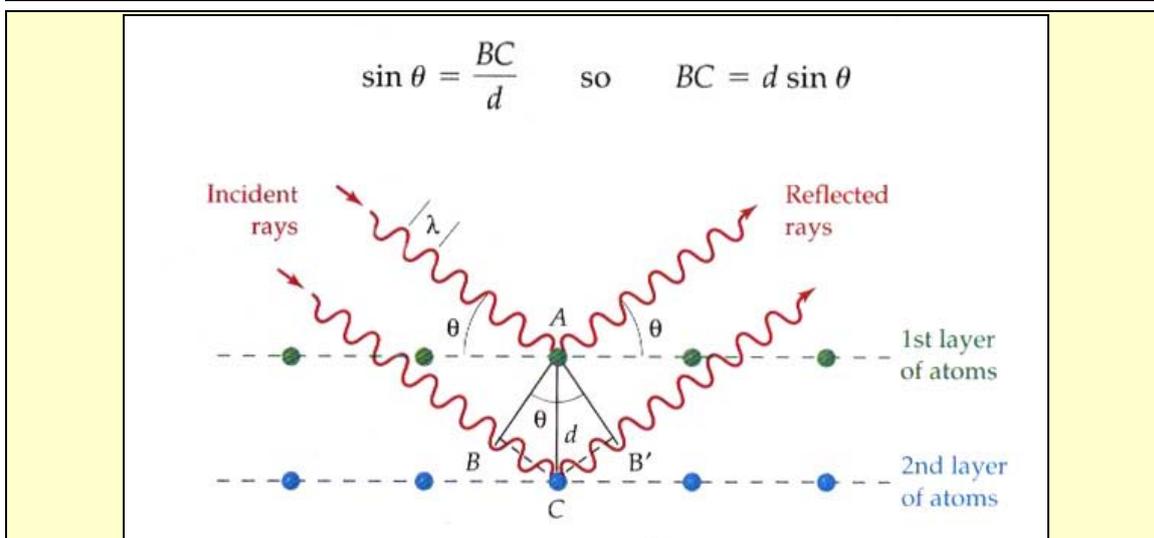
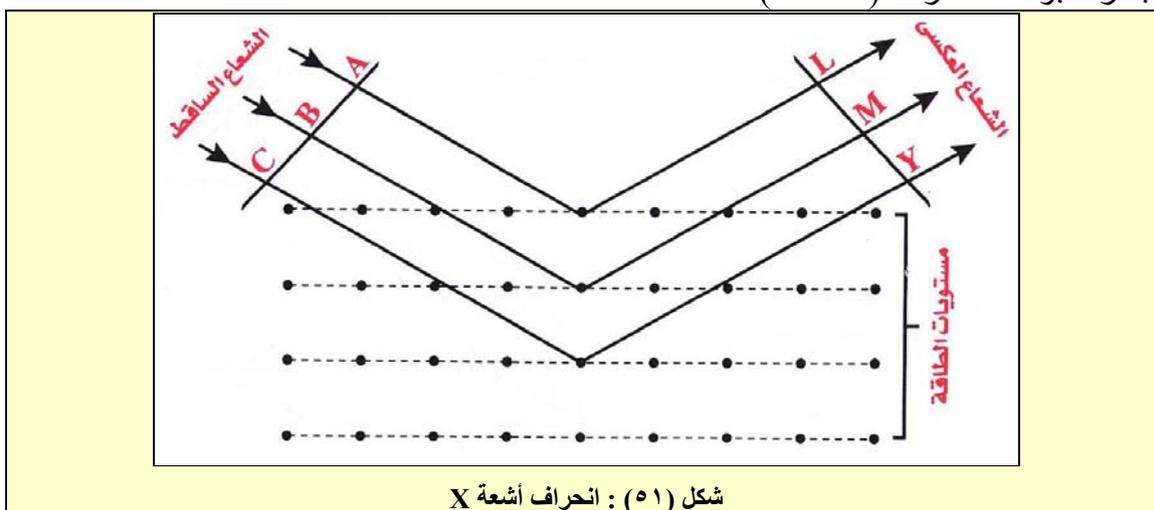
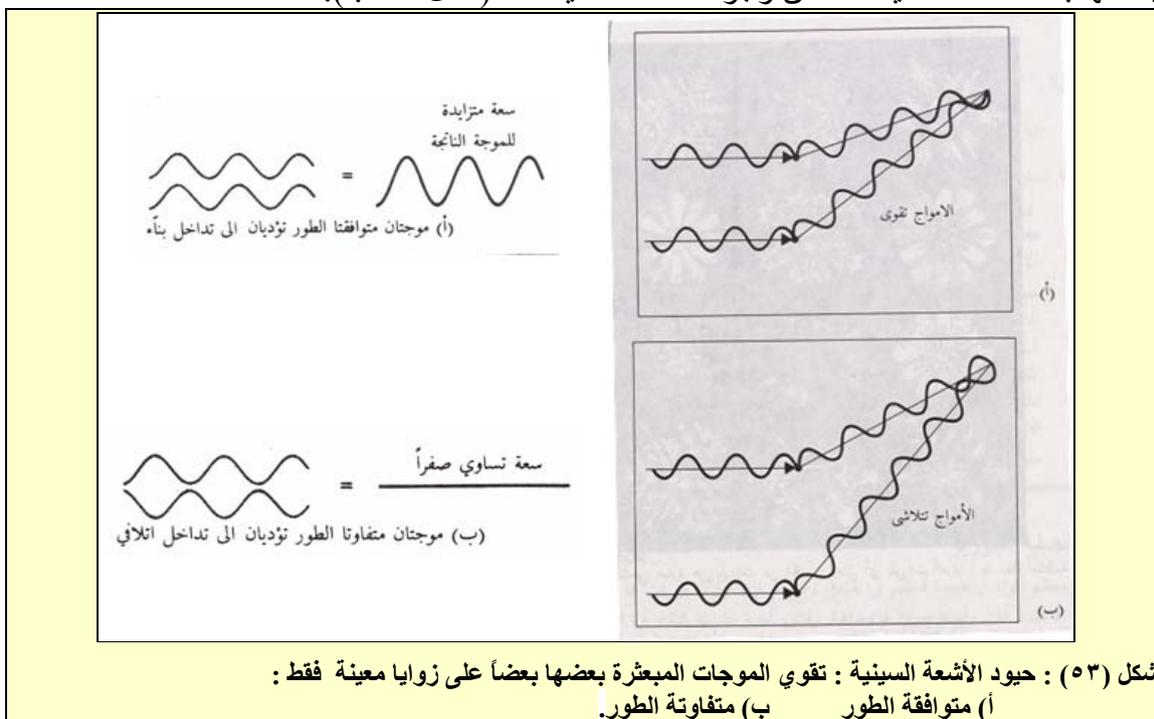


Fig. 52 : Diffraction of X rays of wavelength λ from atoms in the top two layers of a crystal. Rays striking atoms in the second layer travel a distance equal to $BC + CB'$ farther than rays striking atoms in the first layer. If this distance is a whole number of wavelengths, the reflected rays are in-phase and interfere constructively . Knowing the angle θ then makes it possible to calculate the distance d between layers.

وتتداخل هذه الموجات الثانوية الصادرة عن مختلف المصادر مع بعضها بعضاً، وتقوم إما بتقوية (شكل ٥٣ أ) أو اختزال (٥٣ ب) بعضها بعضاً. ففي بعض الإتجاهات، تكون الموجات المنبثقة من كافة الذرات تقريباً والموجودة في ترتيب منتظم متوافقة الطور – أي تنطبق قمم وقرارات الموجات على بعضها (شكل ٥٣ أ). وتشاهد حزم من الأشعة السينية الشديدة في هذه الإتجاهات.

أما في كافة الإتجاهات الأخرى، فالموجات الصادرة عن مختلف الذرات متفاوتة الطور وتختزل بعضها بعضاً، لذلك لا يكشف عن وجود أشعة ذات أية شدة (شكل ٥٣ ب).



توضيح عمل الأشعة السينية :

إذا تصورنا وجود ذرات منتظمة في عدة مستويات المسافة بينها (d) وبافتراض تسليط أشعة سينية عليها بحيث يكون الإشعاعان الساقطان في نفس الطور (in phase) ، ولو افترضنا أن أحد ذرات المستوى الأول عكست الإشعاع الأول كما في الشكل (٥٤) فإنه ولكي يكون الإشعاع الثاني في نفس الطور مرة أخرى مع الأول بعد الانعكاس فإن المسافة الإضافية التي قطعها بعد الانعكاس وهي (BC + CD) يجب أن تساوي :

$$BC + CD \longleftrightarrow n \lambda$$

حيث (n = 1, 2, 3.....) أي تساوي طول الموجة للإشعاع الساقط أو مضاعفاته الصحيحة.

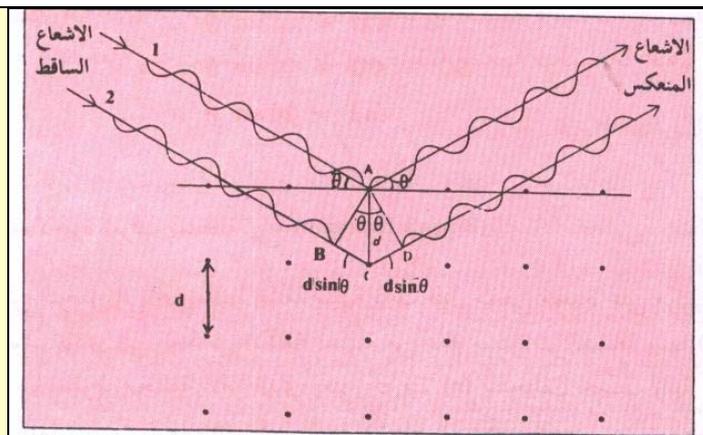
$$\sin \theta = \frac{BC}{AC} , \quad AC = d$$

$$BC = d \sin \theta$$

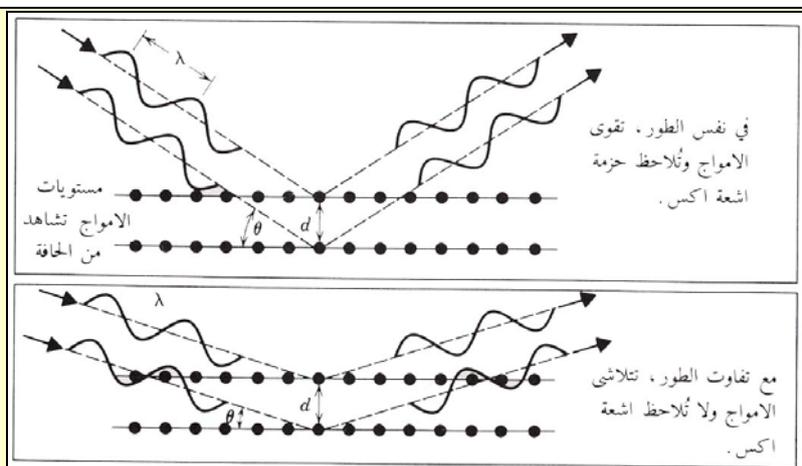
$$CD = d \sin \theta$$

$$BC + CD = 2 d \sin \theta$$

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$



شكل (٥٤) : انعكاس الأشعة السينية من جراء اصطدامها بذرات موجودة في عدة مستويات، ويلاحظ أن الإشعاع (2) يقطع بعد الانعكاس مسافة أطول من الأول.



شكل (٥٥) : قانون براغ : برهن براغ على أن الموجات من مسطحات الذرات المختلفة تكون متوافقة الطور فقد عندما تتحقق المعادلة $n\lambda = 2 d \sin\theta$

وقد قام عالمان إنجليزيان هما ويليم براغ وابنه لورانس Lawrence-William Bragg بمعالجة حيود الأشعة السينية وكأنها معكوسة بواسطة طبقات متعاقبة ضمن المادة. وباستطاعتنا أن نرى من خلال هذا الرسم (شكل ٥٤، ٥٥) أن الحزم المعكوسة من الطبقات العميقة عليها أن تقطع مسافة أطول للوصول الى الكاشف، يجب أن تكون هذه الموجات متوافقة الطور مع تلك المعكوسة من الطبقات العليا. وهذا يعني بالضرورة أن المسافة الإضافية المقطوعة من قبل الحزمة الأعمق نفاذاً يجب أن تكون مضاعفاً صحيحاً لطول موجة الأشعة السينية (شكل ٥٤، ٥٥).

وقد استفاد العالم براغ وابنه من هذه الظاهرة حيث توصلوا إلى أن الأشعة السينية تخترق البلورة وتنعكس على طبقات متتالية من الدقائق داخل البلورة. والمعادلة الأخيرة التي أثبتناها:

$$n \lambda = 2 d \sin\theta$$

تعرف بمعادلة براغ (Bragg Equation) نسبة الى وليام هنري براغ وابنه وليام لورانس براغ اللذين تمكنا في عام (1913) من الوصول الى هذه العلاقة الهامة. حيث :

d : البعد بين طبقتين متتاليتين تعكسان الأشعة السينية

θ : الزاوية التي تدخل (وتخرج) فيها الأشعة السينية مجموعة الطبقات.

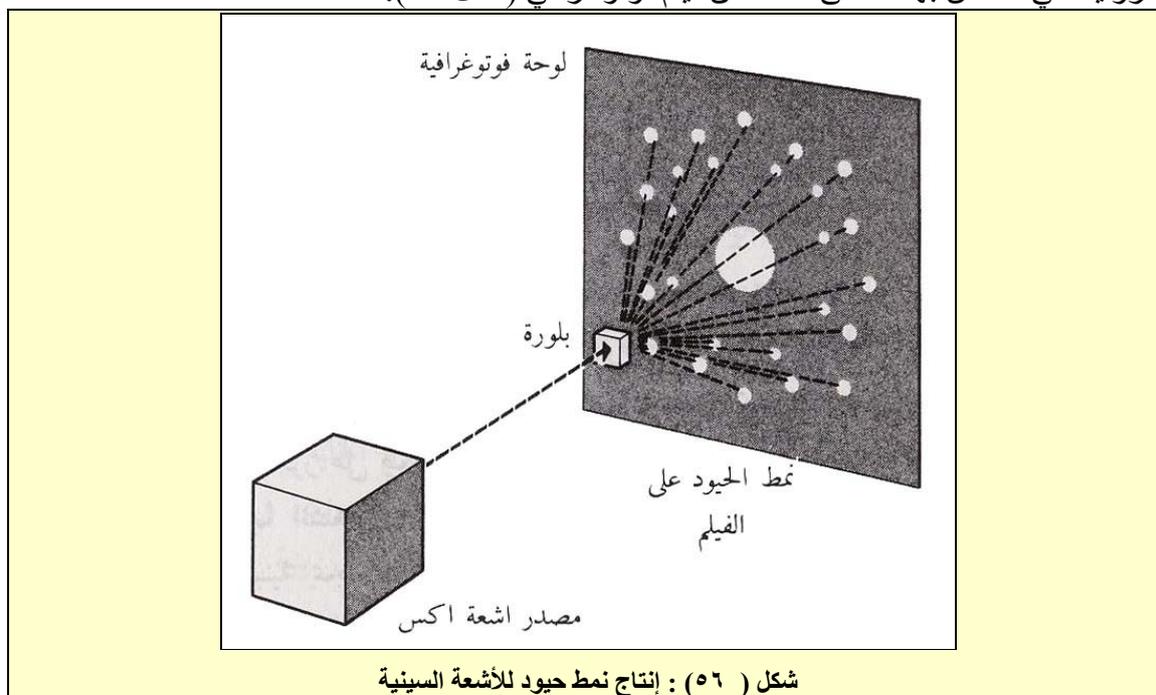
λ : طول موجة الأشعة السينية.

n : عدد صحيح يساوي (1، 2، 3... الخ).

إن تسليط أشعة سينية ذات طول موجي محدد (λ) على مركب بلوري معين سوف يؤدي إلى انعكاس الأشعة السينية من عدة مستويات المسافة بينها (d) ثابتة، ولكن بزوايا سقوط مختلفة، الأمر الذي يعني أن قيم (n) ستختلف حسب زاوية السقوط بحيث كلما ازدادت قيمة (n) تكون شدة الإشعاع المنعكس أضعف وذلك لكون زاوية السقوط أعلى.

وبهذه المعادلة برهن براغ أنه حتى تتمكن من ملاحظة أي شدة للأشعة السينية المنبثقة، يجب أن تتحقق هذه العلاقة البسيطة. ويستفاد من معادلة براغ كقاعدة لدراسة البنية البلورية بواسطة حيود الأشعة السينية.

وفي الواقع العملي فإنه يتم توجيه الأشعة السينية التي لها طول موجة معروف نو بلورة، ويتم تجسيم الزوايا التي تنعكس بها - على قطعة من فيلم فوتوغرافي (شكل ٥٦).



وعن طريق قياس الزوايا التي تنعكس الأشعة السينية بها، يصبح من السهل حساب المسافات بين مسطحات الذرات ضمن البلورة (كما في الأمثلة ١ - ٤). بالإضافة إلى ذلك، إذا تم قياس شدة الأشعة السينية المعكوس، فقد يستطيع عالم البلوريات أن يستنتج المواقع الفعلية للذرات ضمن المادة الصلبة عبر طريقة معقدة نسبياً. وبهذه الطريقة تم إيجاد البنى الجزيئية للعديد من المواد.

تطبيقات حسابية على قانون براغ

مثال (١)

تصطدم الأشعة السينية ذات الطول الموجي 154 pm ببلورة، ولو حظ بأنها تنعكس بزاوية مقدارها 22.5 افترض بأن (n = 1) واحسب المسافة بين مستويي الذرات المسؤولين عن هذا الإنعكاس.

الحل

$$n \lambda = 2 d \sin\theta$$

$$d = \frac{n \lambda}{2 \sin\theta}$$

$$d = \frac{1 \times 154 \text{ pm}}{2 \sin 22.5}$$

$$d = 201 \text{ pm}$$

مثال (٢)

س) سلطت أشعة سينية طول موجتها (0.154 nm) على بلورة الومنيوم، وكانت زاوية الإنعكاس (θ) هي (19.3°) احسب المسافة بين مستويات ذرات الألومنيوم على افتراض أن (n = 1).

الحل

$$n \lambda = 2 d \sin\theta$$

$$1 \times 0.154 = 2 d \sin 19.3$$

$$d = \frac{1 \times 0.154}{2 \sin 19.3} = 0.233 \text{ nm} = 2.33 \text{ \AA}$$

*** مثال (٣)**

احسب الزوايا التي ستتعرض عليها الأشعة السينية التي طول موجتها (229 pm) من المسطحات البلورية المتباعدة عن بعضها بمسافة : (أ) 1 nm (ب) 200 pm افترض أن (n = 1)

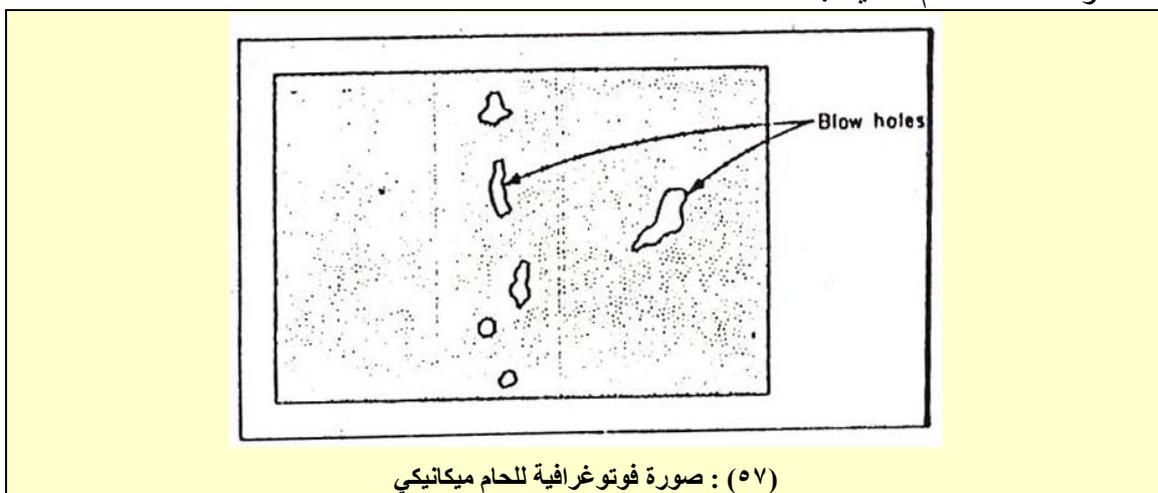
*** مثال (٤)**

من مجموعة الزوايا التالية، حدد الزوايا التي تكون عندها الأشعة السينية ذات الطول الموجي (141 pm) التي تحيد من مسطحات ذرات متباعدة عن بعضها بمسافة (200 pm) والزوايا : (55.3, 44.4, 20.5, 17.3) افترض أن (n = 1).

استخدامات الأشعة السينية في مجالات مختلفة

يمكن من خلال هذه الأشعة :

- الكشف عن العظام المكسورة
- تحديد مواقع العناصر ذات النشاط الإشعاعي مثل (I₂, Ba) والتي يتم حقنها في الجسم. وعادة ما يزود بها المريض، ويجري تتبع مسارها في الجسم باستخدام خاصية امتصاص أشعة إكس وذلك للكشف عن فعالية الأنسجة.
- كما تستخدم في الكشف عن مواقع الأكاسيد في لحام المعادن، ويوضح الشكل (٥٧) صورة فوتوغرافية لامتصاص أشعة (x) للحام ميكانيكي يحتوي على فراغات (blow holes)، موضحة أنه لحام ضعيف.



(٥٧) : صورة فوتوغرافية للحام ميكانيكي

- تحديد مستوى السوائل في أوعية مقفولة، أو أنابيب، دون فتحها أو كسرها،
- تحديد كمية الرصاص في الجازولين.
- والظاهرة التي تنتج من امتصاص عنصر لأشعة (X) تسمى الفلوريسنس وفيها يتم فقد الكترون من غلاف الكتروني داخلي، ومثل هذه الإلكترونات لا تكون متورطة في تكوين روابط التكافؤ. وبذلك فإن طاقتها لا تعتمد على الشكل الكيميائي للذرة. وتبعاً لذلك فإن الطول الموجي لأشعة الفلوريسنس من مادة معينة لا يعتمد على الحالة الكيميائية لذلك العنصر.

وتستخدم هذه التقنية في :

- الكشف عن عناصر عديدة، وتحديدتها في وجود كميات قليلة جداً منها. ولذلك فإن هذه التقنية تتميز عن كثير من طرق التحليل الأخرى.
- الكشف عن العناصر المشعة في النبات، والغذاء.
- الكشف عن المبيدات الحشرية الموجودة على الثمار، والأوراق.
- تحديد الفسفور في الأسمدة.
- الكشف عن بعض العناصر مثل السيليونيوم في علف الحيوان، وهو مضر إذا وجد بكمية كبيرة.
- تحديد الكبريت في البروتين بطريقة مباشرة.
- تحديد الكلور والأسترانثيوم في مصل الدم، وفي النسيج العظمي.
- كما تستخدم في أغراض التعدين، وتحليل الخامات، وتحديد نسب المواد المختلفة المضافة الى زيوت الموتورات، والوقود حيث يحدد (Ca, P, Zn, Ba) في الزيوت

- تحليل السبائك الجديدة المستخدمة في تكنولوجيا الفراغ، وتحليل السيراميك، وتحديد طريقة الحصول على كاوتشوك عالي الجودة بتحليل الكبريت، وعناصر الفلكنة الأخرى،
- كما تستخدم في الأعمال الفنية ومحتويات المتاحف وغيرها.
- وفي السنوات الأخيرة أصبح حيود الأشعة السينية أداة قوية في الكيمياء الحيوية، وقد تم بواسطتها البحث في بنيات جزيئات بعضها شديد التعقيد. فمثلاً قادت معلومات الأشعة السينية التي حصل عليها روزاليند Rosalind Franklin العلماء جيمس واتسون James Watson وفرانسيس كريك Francis Crick وموريس ويلكنس Maurice Wilkins الى استنتاج بنية اللولب المزدوج لمادة DNA، وهو انجاز أدى الى فوز واتسون وكريك وويلكنس بجائزة نوبل لعام 1962.

تطبيقات حيود أشعة X

- (١) تتلخص أحد استعمالاتها الأكثر أهمية في قياس حجم مستويات بلورة. وتسمح مقارنة نماذج حيود لبلورات مجهولة التركيب، بنماذج لبلورات معلومة التركيب، بتحديد هوية المركبات المجهولة. كما يمكن أيضاً، الكشف عما إذا كانت المادة مركباً واحداً حينما تعطي نموذجاً واحداً، أو خليطاً من بلورات مختلفة.
- (٢) تساعد في تحديد درجة تبلر البلورات العالية، وتأثير درجات الحرارة والرطوبة وأشعة الشمس المباشرة أو الغازات على درجة تبلرها.
- (٣) دراسة نواتج التآكل للمعادن، وتحديد معدل حدوثه، والعوامل التي تؤثر عليه.
- (٤) تؤدي دراسة حيود الأشعة السينية في اتجاهات مختلفة للبلورة الى تحديد اتجاه البلورات بتأثير السحب، أو الطرق، وبالتالي معرفة تأثير اتجاه البلورات على قوة تحمل المعادن للاستعمال.
- (٥) دراسة تركيب التربة وتأثير الأمطار، والجفاف عليها، وكذلك ميكانيكية تآكل التربة.
- (٦) دراسة تركيب الغبار الصناعي المحتوي على السيليكا، الفحم، الأسبستوس وتأثيره على جسم الإنسان.

أنواع المواد الصلبة البلورية

أنواع البلورات وفقاً للجسيمات المكونة للبلورة

Types of Crystalline Solids

تختلف بلورات المواد الصلبة من ناحية التركيب البلوري والخواص حسب نوعية الجسيمات المكونة للبلورة.

أولاً : البلورات الأيونية

Ionic Crystals

تعريف البلورات الأيونية :

هي التي تتكون من انتظام الأيونات الموجبة (الكاتيونات) والأيونات السالبة (الأنيونات) (أيونات متضادة الشحنة) في أحد الأشكال البلورية المعروفة ويكون الإنتظام عن طريق التجاذب بين الأيونات السالبة والموجبة (تجاذب إلكتروناتاتيكي).

ولكون التجاذب يتم بين أيونات تربط بينها قوة إلكتروناتاتيكية كبيرة، فإن الطاقة الشبكية الناتجة من هذا التجاذب ستكون عالية وهي التي تسمى بحرارة التبلور، وعكسها هي الطاقة اللازمة لتفكيك البلورة الى أيوناتها وتسمى بطاقة الشبكة البلورية.

ويتحدد نوع الشبكية في هذا النوع من البلورات بواسطة الأحجام النسبية للأيونات وشحناتها. فعندما تتكون البلورة، ترتب الأيونات نفسها بحيث تزيد من التجاذب الى الحد الأعلى وتقلص من التنافر الى الحد الأدنى. وبالتالي فإن البلورات الأيونية تتصف بما يلي :

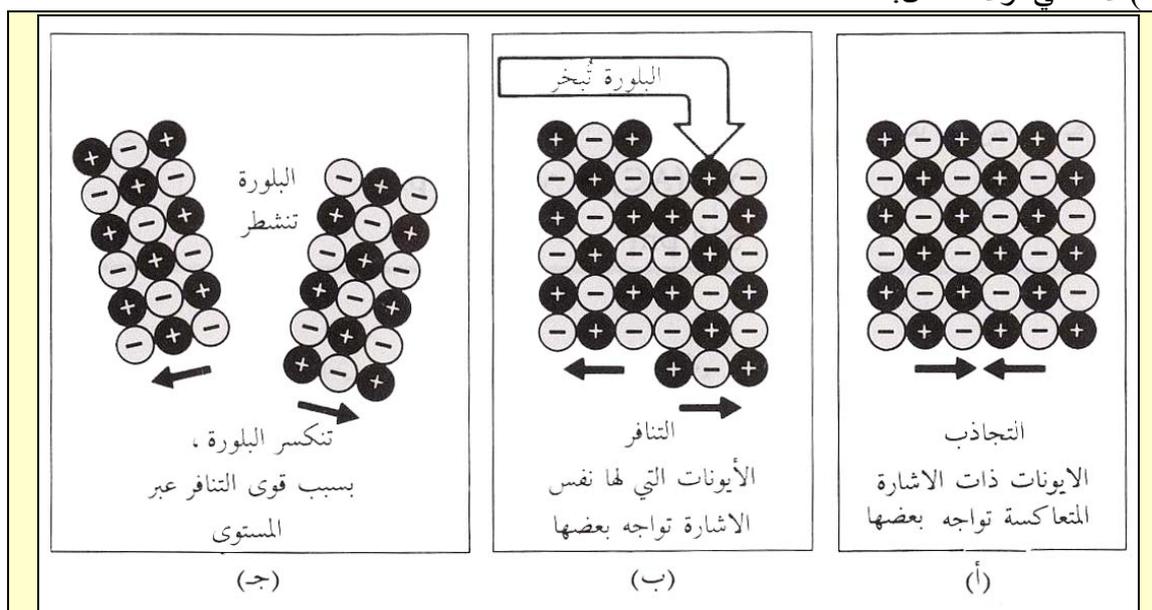
- (١) طاقة الشبكة البلورية لها مرتفعة
- (٢) درجات انصهارها وغليناها مرتفعة.

جدول (٤) : نقاط الإصهار لبعض المركبات الأيونية Melting Points of Some Ionic Compounds

Compound	mp (°C)	Compound	mp (°C)	Compound	mp (°C)
NaF	993	CaF ₂	1423	MgO	2800
NaCl	801	Na ₂ S	1180	CaO	2580
NaBr	747	K ₂ S	840	BaO	1923
KCl	770				

(٣) صلابة وقوية إلا أنها سهلة الكسر (هشة جداً) فعند تعرضها لضربة فإنها تميل الى التحطم (علل) لأنه عندما تنزلق الأيونات عن بعضها البعض فإنها تمر من حالة تجاذب متبادل الى حالة تنافر متبادل (شكل ٥٨).

- (٤) لها مرونة صغيرة جداً.
- (٥) لا تنتهي ولا تتشكل.



شكل (٥٨) : تنكسر البلورة الأيونية عند تعرضها لضربة.

- (أ) التجاذب بين الأيونات المعاكسة لبعضها البعض.
- (ب) عند تعرضها لضربة، ينزلق جزء من البلورة فوق بقيتها، مما يؤدي الى أن الأيونات ذات الشحنات المتماثلة تقابل بعضها البعض.
- (ج) قوى التنافر تدفع البلورة بعيداً.

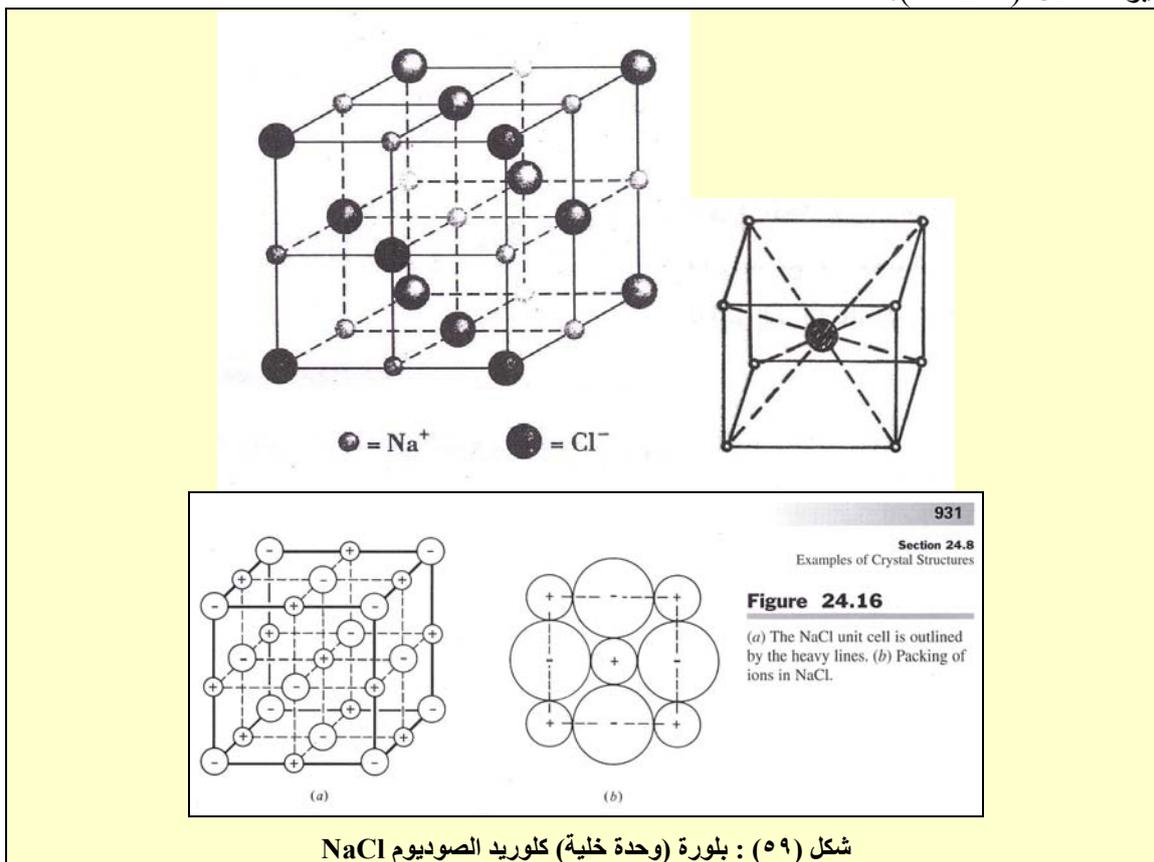
(٦) المركبات الأيونية في حالتها الصلبة رديئة التوصيل الكهربائي (ضعيفة) (علل) لأن الأيونات مثبتة في مكانها بصلاية. وتصبح جيدة التوصيل حينما تصهر (علل) لأن الأيونات تصبح حرة الحركة وتصبح المواد الأيونية موصلة جيدة، كذلك الحال عندما تذاب في الماء، حيث تتفكك سريعاً وتتباعد كاتيوناتها من أنيوناتها وتصبح حرة في المحلول.

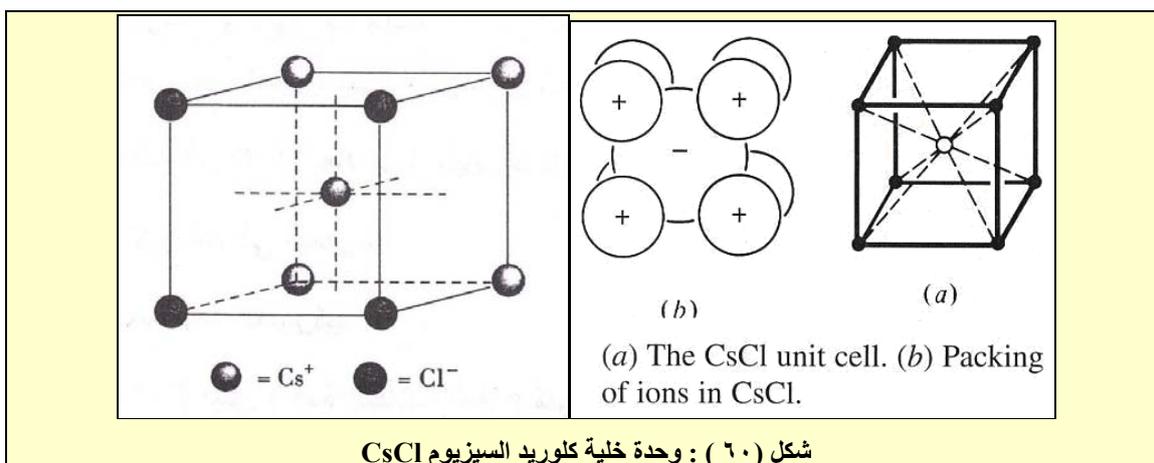
والتوصيل الكهربائي لمصهور NaCl يدل على أن الأيونات التي تقوم بالتوصيل الكهربائي، توجد فعلاً على هيئة أيونات مشحونة في الشبكة البلورية ويتضح بذلك أن (NaCl, CsCl) لا يوجدان بشكل جزئي بسيط بل على هيئة أيونات ذات قوى تجاذب فيما بينها عالية الطاقة يطلق عليها طاقة الشبكة البلورية الأيونية يتطلب التغلب عليها طاقة عالية لذا فإن درجة انصهارها كما يلي : NaCl (800 °C) وCsCl (760 °C) كذلك فإن درجات غليانها مرتفعة. (٧) سريعة الذوبان في الماء وصعبة الذوبان في المذيبات العضوية.

أمثلة البلورات الأيونية :

(١) كلوريد الصوديوم NaCl (٢) كلوريد السيزيوم CsCl (٣) أكسيد الباريوم BaO (٤) نترات البوتاسيوم KNO₃ (٥) بروميد البوتاسيوم KBr (٦) كلوريد الكالسيوم CaCl₂ وفي NaCl الأيونات الموجبة Na⁺ والسالبة Cl⁻، ونظراً لأن الشحنة تحيط بالأيون من كل جانب، فإن الشحنات المتضادة تتراكم من جميع الجهات بحيث لا يمكن تمييز جهة تجاذب محددة على جهة أخرى.

كما أن حجم الأيون هو الذي يحدد عدد ما يتسع له محيطه الخارجي من أيونات مضادة الشحنة. فبينما يحيط بأيونات الصوديوم ست أيونات من أيونات Cl⁻ (شكل ٥٩) فإن أيون Cs⁺ يحاط بثمانية أيونات Cl⁻ (شكل ٦٠).





س) كيف تتكون البلورات الأيونية؟

تتكون البلورات الأيونية نتيجة الارتباط بين عناصر الفرق في السالبية الكهربية بينها يكون عالياً مثل العناصر القلوية (K, Li, Na) والهالوجينات (Cl, F, Br) في مركبات مثل كلوريد الصوديوم (NaCl) وبروميد البوتاسيوم (KBr) ...

س) عرف طاقة الشبكة البلورية؟

ج) هي الطاقة اللازمة لتفكيك البلورة إلى أيوناتها في الحالة الغازية، وكلما كانت هذه الطاقة كبيرة زاد استقرار المركب.

س) ما علاقة قيمة طاقة الشبكة البلورية باستقرار المركب؟

ج) طاقة الشبكة البلورية هي مقياس لا استقرار المركبات الأيونية، فكلما كانت كبيرة كان المركب أكثر استقراراً وذلك لشدة الترابط بين الأيونات (لاحظ قيم انصهار المواد في جدول ٥).

جدول (٥) : درجة الانصهار وطاقة الشبكة البلورية لبعض المركبات ذات البلورات الأيونية

المركب compound	طاقة الشبكة البلورية Lattice Energy kJ/mol	درجة الانصهار Melting Point
LiF	1012	845
LiCl	828	610
LiBr	787	550
NaCl	788	801

جدول (٦) : أنصاف أقطار بعض الأيونات بوحدة الأنجستروم (°A)

Ions	Pauling	Ladd	Ions	Pauling	Ladd
Li ⁺	0.6	0.86	Sr ²⁺	1.13	1.32
Na ⁺	0.95	1.12	Ba ²⁺	1.35	1.49
K ⁺	1.33	1.44	H ⁺	2.08	1.39
Rb ⁺	1.48	1.58	F ⁻	1.36	1.19
Cs ⁺	1.69	1.84	Cl ⁻	1.81	1.70
NH ₄ ⁺	1.48	1.66	Br ⁻	1.95	1.87
Ag ⁺	1.26	1.27	I ⁻	2.16	2.12
Tl ⁺	1.40	1.54	O ²⁻	1.40	1.25
Be ²⁺	0.31	0.48	S ²⁻	1.84	1.70
Mg ²⁺	0.65	0.87	Se ²⁻	1.98	1.81
Ca ²⁺	0.99	1.18	Te ²⁻	2.21	1.97

ثانياً : البلورات التساهمية Covalent Crystals

توجد في البلورات التساهمية شبكة من الروابط التساهمية القوية بين الذرات تمتد عبر المادة الصلبة بأكملها (في ثلاث اتجاهات). ويوجد قليل من البلورات ترتبط ذراتها مع بعضها البعض بروابط تساهمية . ومثال ذلك الرمل الذي يحتوي على SiO_2 ، وكذلك المجوهرات التي تحتوي على عنصر الكربون المترابطة مع أربعة ذرات متجاورة كما في الماس .

وتمتاز البلورات التساهمية بما يلي :

(١) درجة انصهارها عالية جداً بسبب قوة الترابط التساهمي بين الذرات (لها إطار متشابك من الروابط التساهمية).

(٢) شديدة الصلابة، فالماس من أشد المواد المعروفة صلابة يستعمل في شحذ وقطع أدوات القطع المستعملة في المشاغل. وكربيد السيليكون (SiC) مشابه للألماس، غير أن نصف عدد ذرات الكربون في البنية تم تغييرها بذرات سيليكون. وهو أيضاً شديد الصلابة ويستعمل كمادة كاشطة في ورق الصنفرة بالإضافة الى التطبيقات الأخرى في مجالي القطع والصلقل.

(٢) البلورات التساهمية ضعيفة التوصيل للكهرباء (ما عدا الجرافيت) (علل) وذلك لأن إلكترونات البلورات التساهمية لا تتحرك بحرية داخل البلورة لأنها تحتل مكان الروابط بين الذرات (الإلكترونات محددة بمواقعها ضمن الروابط التساهمية في المادة الصلبة وليس لديها حرية الحركة).

ومن أمثلتها :

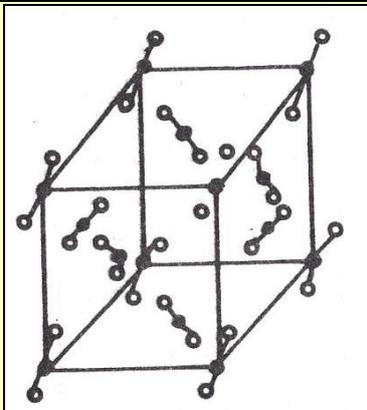
- (١) الماس (٢) الجرافيت (٣) كربيد السيليكون (الكربورندم) SiC
(٤) الكوارتز (ثاني أكسيد السيليكون SiO_2) والمتوافر في الطبيعة على شكل رمل.

ثالثاً : البلورات الجزيئية Molecular Crystals

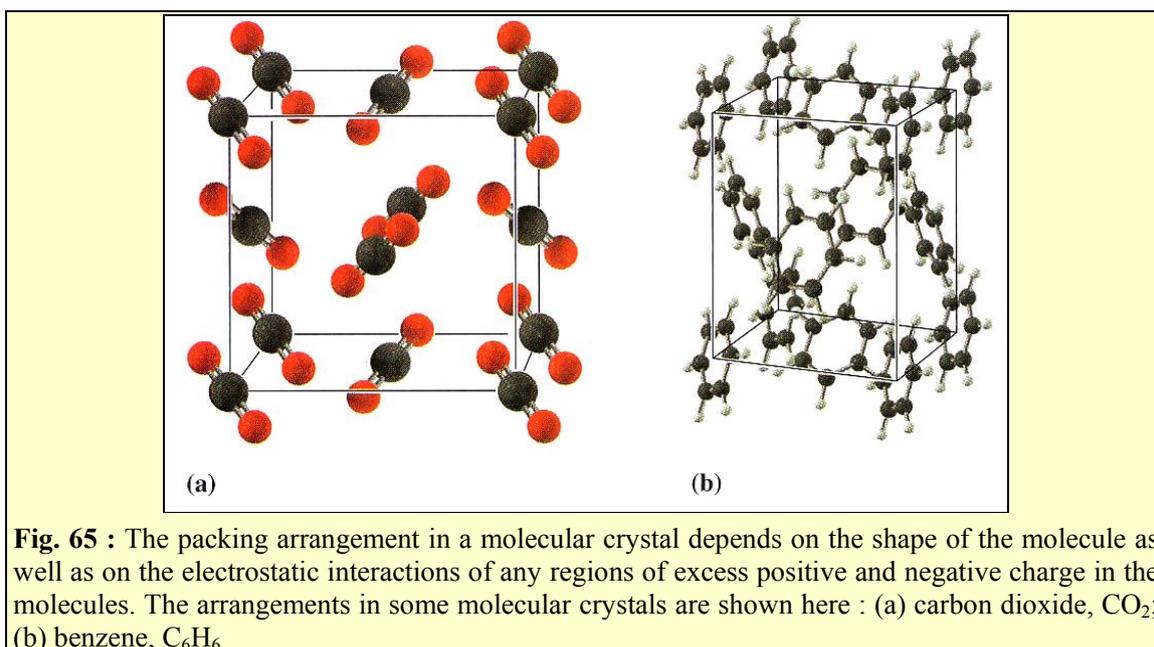
(س) ما نوع الروابط في البلورات الجزيئية؟

(ج) تشغل نقاط الشبكة البلورية في هذا النوع من البلورات جزيئات تتماسك وتترابط مع بعضها البعض بروابط فيزيائية بفعل التجاذب الناشئ بين جزيئات ثنائية القطب أو نتيجة لوجود الروابط الهيدروجينية أو قوى لندن (فان درفالز) (وهي من نفس القوى الموجودة بين الغازات) وبالتالي فإن البلورات الجزيئية متعادلة الشحنة كهربياً.

وتسمى هذه البلورات المتعادلة كهربياً بلورات فان درفالز، لأن سبب تماسكها هو قوى فان در فالز، أما الذرات داخل الجزيئات نفسها، فترتبط فيما بينها بروابط تساهمية مثل بلورة ثاني أكسيد الكربون الصلبة كما في شكل (٦٤، ٦٥)



شكل (٦٤) : بلورة ثاني أكسيد الكربون (CO_2) الصلب (ذرة كربون، O : ذرة أكسجين).



وهناك كثير من البلورات الجزيئية التي تتميز جزيئاتها بالإستقطاب أي أنها ليست متعادلة كهربياً، ولكن لها قطبان أحدهما سالب والآخر موجب مثل : جزيئات الماء (H₂O) وفلوريد الهيدروجين (HF) ، إذ يدخل عامل آخر غير قوى فان در فالز في تماسك هذه البلورة هو عامل التجاذب القطبي ولذلك تكون درجة انصهار بلورات الثلج مثلاً أكبر من درجة انصهار ثاني أكسيد الكربون (CO₂) الصلب المتبلر.

والأنواع الثلاثة من الروابط التي يمكن أن توجد بين جزيئات البلورات الجزيئية (تجاذب ثنائيات القطب ، روابط هيدروجينية، قوى فان در فالز) ضعيفة (مقارنة بالروابط التساهمية)، ولذلك فإن البلورات الجزيئية تمتاز بالآتي :

- الطاقة الشبكية البلورية لها صغيرة (منخفضة).
 - سهولة التكسير والتفكك بسهولة تحت أي تأثير حراري ضئيل.
 - ليونة.
 - معظمها يبقى كجزيء عند ذوبانه في الماء ولا يتكسر ولذا تعد رديئة التوصيل للكهرباء وبعضها الذي يتأين مثل حمض HCl تعد جيدة التوصيل للكهرباء في المحاليل المائية.
 - معظمها لا تذوب في الماء بل في المذيبات العضوية إلا القليل منها فيذوب في الماء كالسكر والكحول، لأن الأخيرة (الكحول) لها صفات كيميائية كالماء.
 - معظمها أيضاً طيارة وسهلة التبخير.
 - وبسبب سهولة تفككها وقلة الطاقة التي نحتاجها للتغلب على ترابط ذراتها نجد أن درجة ذوبان الصلب منها ودرجة غليان السائل منها منخفضة جداً.
- وتتكون البلورات الجزيئية عند تجمد السوائل أو تكثف الغازات الى سوائل، ثم تجمدها.

مثال

رابع كلوريد الكربون CCl₄ سائل عند درجة الحرارة العادية ولكن عند تبريده الى (- 23 °C) يتحول الى بلورات جزيئية. كما يتحول (CH₂, C₂, H₂, N₂, S₂) وكذلك الغازات الخاملة الى سوائل بالتبريد الشديد ثم الى أجسام صلبة بلورية جزيئية.

أمثلة للروابط في البلورات الجزيئية

(١) بلورات النيتروجين (N_2) ، بلورات اليود (I_2) :

وهي جزيئات ترتبط مع بعضها البعض في حالتها الصلبة عن طريق روابط فيزيائية من نوع قوى لندن التشتتية.

(٢) بلورات ثاني أكسيد الكبريت (SO_2) :

وهذه الجزيئات ترتبط (تتجاذب) مع بعضها البعض في حالتها الصلبة بروابط من نوع ثنائي القطب - ثنائي القطب (dipole - dipole).

(٣) الثلج (الجليد المائي ($H_2O(S)$) :

تترابط جزيئات الماء في الثلج فيما بينها عن طريق روابط هيدروجينية.

(٤) CO ، O_2 ، HCl ، NH_3 ،... وكل المواد العضوية كالجلكوز، ورابع كلوريد الكربون CCl_4 .

(د) البلورات المعدنية (الفلزية) Metallic Crystals

إن أبسط صورة للبلورات المعدنية (الفلزية) تظهر بأن لها أيونات موجبة (نوى بالإضافة إلى الكاتيونات اللب) متركزة عند نقاط الشبكية (نقاط الشبكة البلورية عبارة عن ذرات منتظمة في نظام مكعب أو سداسي الأوجه وفي حالات قليلة في أنظمة أخرى)، وبالكاتيونات تكافؤ منتمية إلى البلورة ككل عوضاً عن انتمائها لذرة منفردة. وتتماسك البلورة الصلبة مع بعضها بعضاً بواسطة التجاذب الإلكتروني بين شبكية الأيونات الموجبة وهذا النوع من "بحر الأيونات" (الإلكترونات التكافؤية عائمة في الشبكية حرة دون ارتباط حيث يرمز لهذا النموذج بالالكاتيونات البحرية Electron-Sea Model) (شكل ٦٦ و ٦٧) وهذه الإلكترونات يمكنها أن تتحرك بحرية، وبالتالي فالفلزات جيدة التوصيل للكهرباء.

ويمكن وصف المعدن بأنه عبارة عن أيونات موجبة جيدة الترتيب، موجودة في بحر من الإلكترونات.

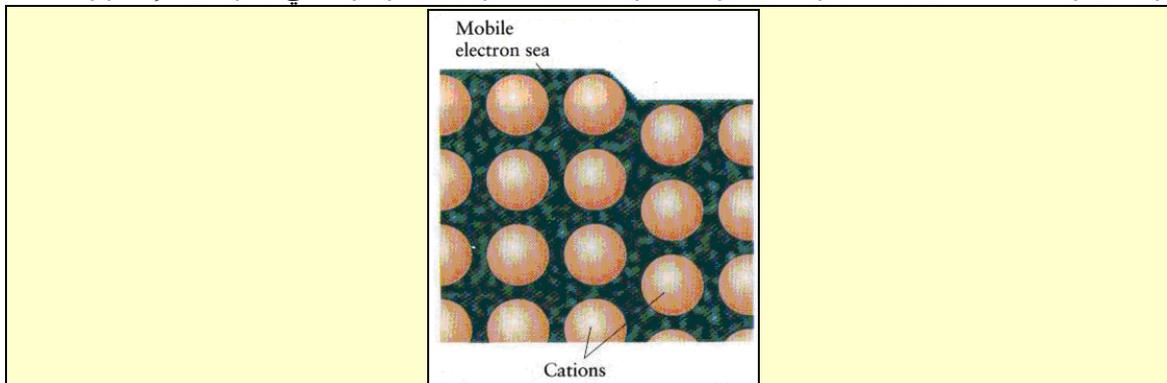
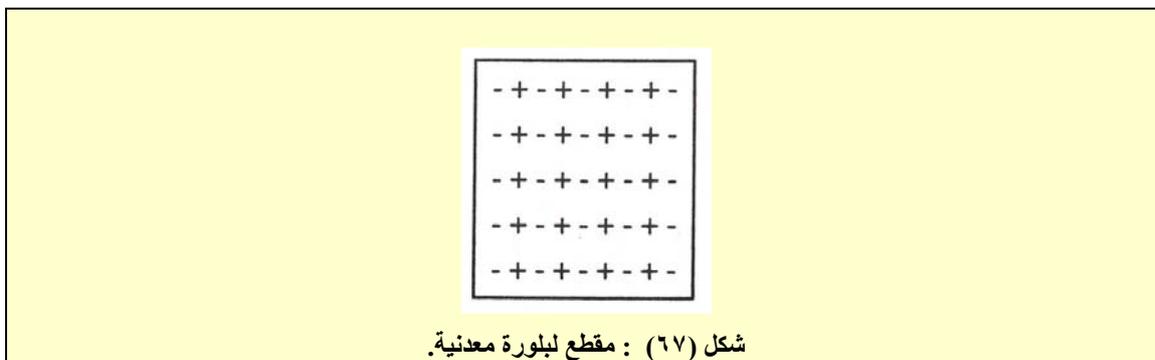


Fig. 66 : A metal is malleable because, when cations are displaced by a blow from a hammer, the mobile electrons can immediately respond and follow the cations to their new positions.



شكل (٦٧) : مقطع لبلورة معدنية.

ولشحنة المعدن (التكافؤ) أثر كبير في قوة الترابط حيث وجد أن الطاقة الشبكية للمغنسيوم (Mg) أكبر من تلك للصوديوم (Na) حيث أن المغنسيوم ثنائي الشحنة (Mg^{2+}) والصوديوم أحادي (Na^+) ولذلك فإن درجة ذوبان الأول ($650\text{ }^\circ\text{C}$) والثاني ($98\text{ }^\circ\text{C}$).

ويمكن تفسير خواص المعادن بأن نتصور انفصال الإلكترونات التي تقع في مدار الذرة الخارجي لتصبح حرة حول الذرة ونتيجة لتجمع الكترونات ذرات عديدة تنشأ سحابة الكترونية يقع ضمنها الأيونات الموجبة، وينشأ التماسك نتيجة للتجاذب بين الأيونات الموجبة والسحابة الإلكترونية، والأيونات الموجبة هي التي تحتل مواقع شبكية ثابتة في البلورة المعدنية .
مثال البلورات المعدنية : الحديد (Fe)، النحاس (Cu)، الزئبق (Hg)، الصوديوم (Na).

مميزات البلورات المعدنية

- ١) موصلة جيدة للكهرباء بسبب أن الإلكترونات تكون فيها حرة الحركة .
- ٢) ذات توصيل جيد للحرارة
- ٣) تمتاز بأنها عالية الصلابة (نتيجة لطبيعة الترابط بين ذراتها).
- ٤) تكون موادها ذات درجات انصهار عالية تتغير ضمن مجال واسع مما يتوجب وجود مقدار من الترابط التساهمي بين الذرات في المادة الصلبة في بعض الحالات.
- ٥) وبالعكس الأنواع الأخرى من البلورات، فإن البلورات المعدنية يمكن ثنيها، وتشكيلها نظراً لأنها تقبل الطرق والسحب
- ٦) لها بريق ولمعان وتعكس الضوء.
- ٧) جسيماتها محكمة الترتيب حيث يحيط بالجسيم الواحد عدد من الجسيمات أكبر من ذلك العدد الذي توحى به الإلكترونات الخارجية ويسمى هذا العدد بالعدد التناسقي وهذه الخاصية لا توجد إلا في المعادن.
- ٨) متوسطة الذوبانية ولا تذوب في المذيبات العامة.

س) كيف تفسر المظهر اللامع للفلزات؟

يتطلب انتقال الكترون الى مستوى أعلى داخل الطبقة إضافة كمية صغيرة جداً من الطاقة، نظراً لأن الطبقات تكون في التصاق مع بعضها البعض، وبذلك فإنه يمكن لإلكترونات التكافؤ في فلز أن تتحول الى مستويات أعلى عند امتصاص ضوء طويل الطول الموجي، وعندما تعود هذه الإلكترونات الى مستويات طاقة أدنى فإنها تشع ضوءاً وينشأ المظهر اللامع للمعادن نتيجة لهذه الظاهرة.

س) كيف تفسر درجة التوصيل العالية للحرارة والكهرباء للفلزات؟

تفسر الحركة العالية للإلكترون في البلورة المعدنية درجة توصيلها العالية للحرارة والكهرباء فتقوم الكترونات التكافؤ في الفلز بامتصاص حرارة على هيئة طاقة حركية، وتنقلها بسرعة الى جميع أجزاء الفلز حيث أن حركتها غير محددة نسبياً، ولذلك فإن الأجسام الصلبة ذات الإلكترونات محدودة الحركة تتميز بتوصيل منخفض للحرارة. ويمكن أن يحدث التوصيل الحراري عن طريق حركة الأيونات أو الجزيئات ذات الحركة الأبطأ.

أنواع الترتيب الشبكي البلوري المعدني

وهناك ثلاث أنواع من الترتيب الشبكي البلوري المعدني وهي :

- ١- مكعبة ممركرة الوجه
- ٢- مكعبة ممركرة الجسم
- ٣- سداسية متلاصقة الرص (محكمة الرص (Closed Packed).

البنيات المحكمة الرص Closed Packed Structures

عند رص الصناديق مع بعضها فإنها تملأ كل الفراغ ولكن عند رص الكرات مع بعضها فإنه يجب أن يوجد فراغات غير معبأة. غير أنه يمكن أن ترص الكرات بحيث تكون أقرب ما يكون إلى بعضها وبالتالي تقليل حجم الثقوب (الفجوات) والفراغات إلى درجة كبيرة. طريقة الرص هذه تسمى الرص المحكم وهي أساس العديد من الأشكال البلورية (شكل ٦٨).

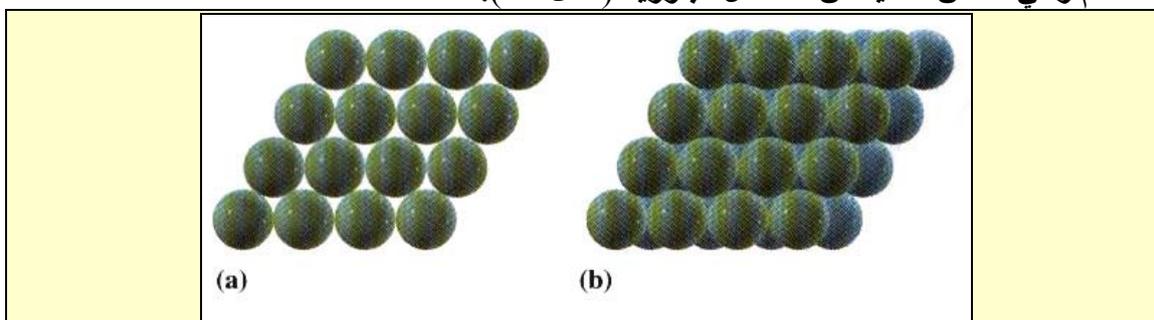
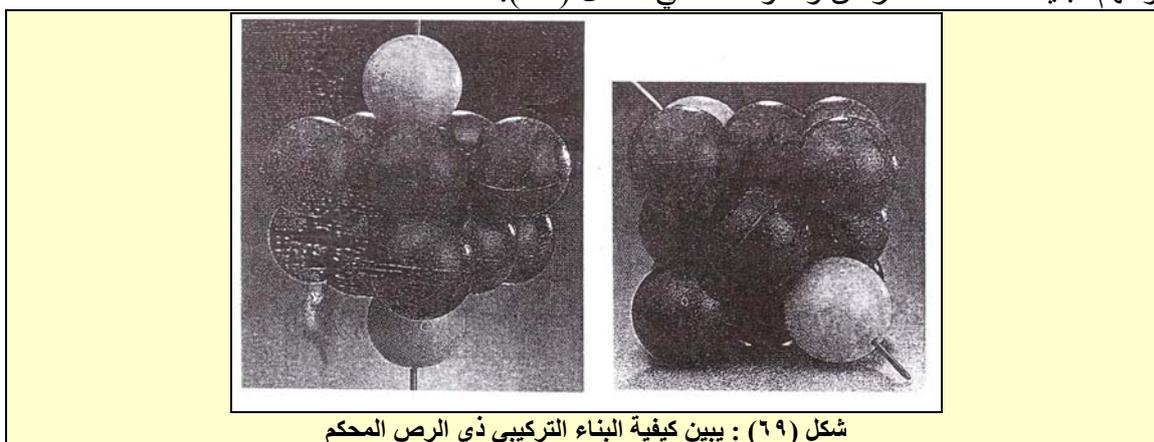


Fig. 68 :

- a) Spheres in the same plane, packed as closely as possible. Each sphere touches six others.
- b) Spheres in two planes, packed as closely as possible. All spheres represent identical atoms or ions; different colors are shown only to help you visualize the layers. Real crystals have many more than two planes. Each sphere touches six others in its own layer, three in the layer below it, and three in the layer above it; that is, it contacts a total of 12 other spheres (has a coordination number of 12).

ولفهم البنيات المحكمة الرص والموضحة في الشكل (٦٩).



شكل (٦٩) : يبين كيفية البناء التركيبي ذي الرص المحكم

دعنا نتخيل طبقة واحدة من الكرات الطبقة A والتي تلامس فيها كل كرة ستة كرات أخرى مرتبة في شكل سداسي يمكننا رؤية الفراغات (الفجوات) بين الكرات. وعند وضع أول كرة في الطبقة التالية B يتحدد ترتيب هذه الطبقة. توجد أيضاً فجوات في الطبقة B غير أنه يوجد نوعان من الفجوات .

- الفجوات رباعية السطوح تقع مباشرة فوق الكرات في الطبقة الأولى A ولها الشكل (Δ).
 - الفجوات ثمانية السطوح تقع مباشرة فوق الفجوات في الطبقة الأولى A ولها الشكل (*). وهناك احتمالان للطبقة الثالثة C :
 - أن تبعاً كل الفجوات رباعية السطوح وبهذه الطريقة تكون الطبقة C مطابقة للطبقة A وهذه الحالة تسمى الرص المحكم السداسي (Hexagonal Closed Packed) (شكل ٧٠ أ) وفي طريقة الرص المحكم السداسي تتكرر الطبقات كالاتي : ABABAB.....
 - أو أن تبعاً كل الفجوات ثمانية السطوح وفي هذه الحالة تكون الكرات في الطبقة C فوق الفجوات في الطبقة A وتعرف طريقة الرص هذه بالرص المحكم المكعب. في طريقة الرص المحكم المكعب تتكرر الطبقات كالاتي : ABCABCABC..... (شكل ٧٠ ب).
- لا حظ من الشكل (٧٠ أ) يمكن استنتاج أن بنية الرص المحكم المكعب هي نفسها وحدة خلية المكعب المتمركز الوجه.
- في كلا حالتين الرص المحكم (السداسي والمكعب) تحتل الفجوات حوالي (25.96%) من الحجم الكلي.

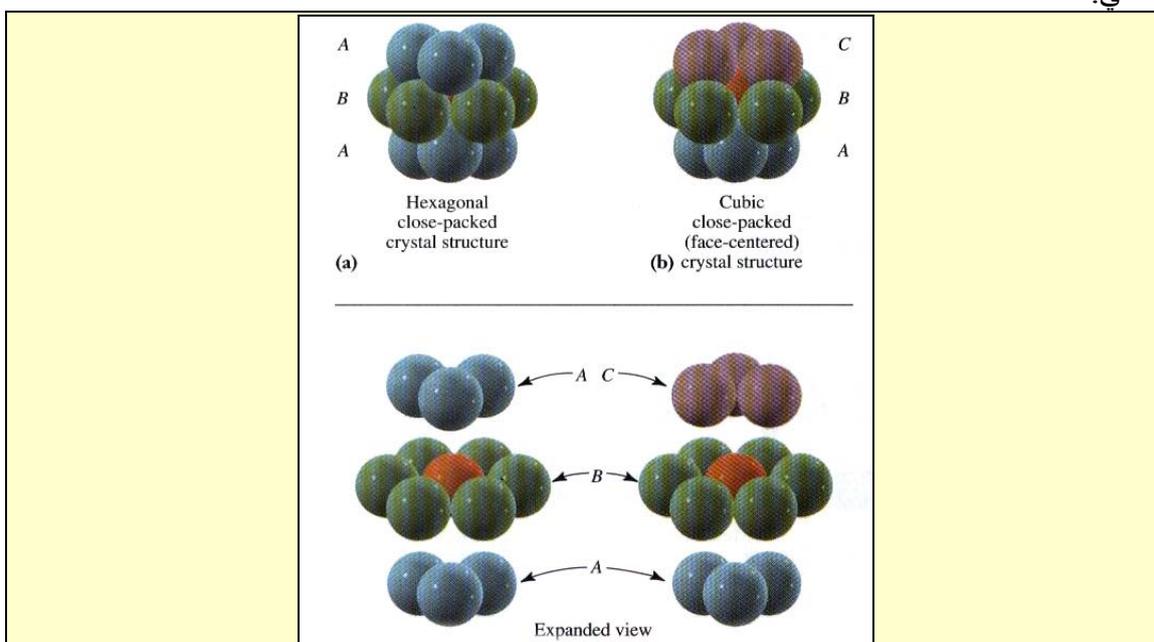


Fig. 70 : There are two crystal structures in which atoms are packed together as compactly as possible. The diagrams show the structures expanded to clarify the difference between them.

a) In the hexagonal close-packed structure, the first and third layers are oriented in the same direction, so that each atom in the third layer (A) lies directly above an atom in the first layer (A).

b) In the cubic close-packed structure, the first and third layers are oriented in opposite directions, so that no atom in the third layer (C) is directly above an atom in either of the first two layer (A and B). In both cases, every atom is surrounded by 12 other atoms if the structure is extended indefinitely, so each atom has a coordination number of 12. Although it is not obvious from this figure, the cubic close-packed structure is face-centered cubic. To see this, we would have to include additional atoms and tilt the resulting cluster of atoms. All spheres represent identical atoms or ions; different colors are shown only to help you visualize the layers.

الرص في وحدة خلية المكعب المتمركز الجسم

الرص في وحدة خلية المكعب المتمركز الجسم ليس محكماً بنفس القدر (شكل ٧٥) حيث تحتل الفجوات حوالي (31.98%) من الحجم الكلي. وتعطي الفلزات أفضل الأمثلة للرص المحكم.

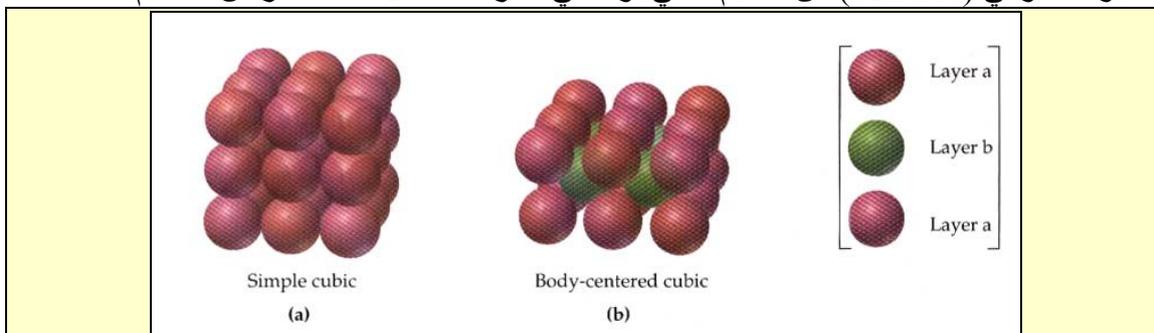


Fig. 75 :

a) In simple cubic packing, all the layers are identical and all atoms are lined up in stacks and rows. Each sphere is touched by six neighbors, four in the same layer, one directly above, and one directly below.

b) In body centered cubic packing, the spheres in layer a are separated slightly and the spheres in layer b are offset so that they fit into the depressions between atoms in layer a. The third layer is a repeat of the first. Each sphere is touched by eight neighbors, four in the layer below and four in the layer above.

جدول (٧) : بعض مظاهر الرص المحكم في الفلزات

مثال	عدد الذرات في وحدة الخلية	رقم تناسق البلورة	نوع الرص
Cd, Mg, Ti, Zn	2	12	الرص المحكم السداسي (hcp)
Al, Cu, Pb, Ag	4	12	الرص المحكم متمركز الوجه (fcc)
Fe, K, Na, W	2	8	المكعب متمركز الجسم (bcc)

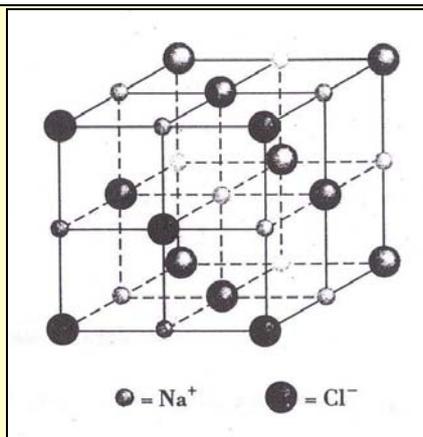
رقم تناسق البلورة وعدد الذرات في وحدة الخلية

تلتصق كل ذرة في البنية المحكمة الرص بالعديد من الذرات، يسمى عدد الذرات الملتصقة مباشرة بذرة ما رقم تناسق البلورة

- بالنسبة للبنية المكعبية متمركزة الجسم (bcc) فإن رقم تناسق البلورة هو ثمانية.
- أما بالنسبة للمكعب متمركز الوجه (fcc) والسداسي المحكم الرص (hcp) فإن رقم التناسق هو (12). ويمكن رؤية ذلك بسهولة في الشكل (٧٦).

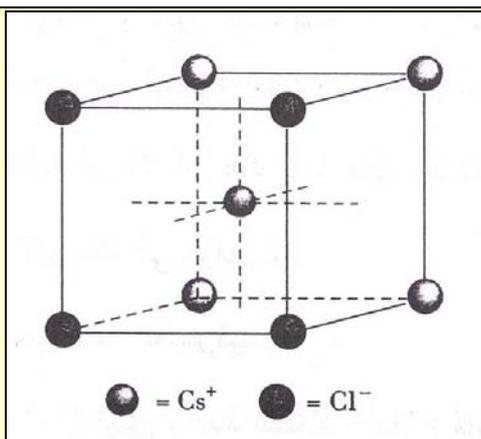
حيث تلتصق كل ذرة بستة ذرات في نفس الطبقة بينما تلتصق بثلاث ذرات من الطبقتين العليا والسفلى.

ولتحديد رقم التناسق البلوري لأيون ما في بلورة أيونية - احسب الأيونات الأقرب التي لها شحنة مضادة للأيون، لاحظ أن أيون Na^+ في مركز وحدة الخلية هذا الأيون محاط بستة أيونات Cl^- وأن رقم التناسق البلوري لكلا أيوني Na^+ و Cl^- في بلورة $NaCl$ هو ستة (شكل ٧٦).



شكل (٧٦) : خلية كلوريد الصوديوم.

وبالمقارنة نجد أن رقم التناسق بالنسبة لأيوني Cs⁺ و Cl⁻ في بلورة CsCl هو ثمانية (شكل ٧٧).



شكل (٧٧) : وحدة خلية كلوريد السيزيوم.

جدول (٨) : الرص في الشبكات البلورية المكعبية والسداسية

الكسر من الخلية الوحدة المشغول بالرص	حجم الخلية الوحدة	عدد الكرات في الخلية الوحدة	نصف قطر الذرة	المسافة بين مركزي ذرتين متلاصقتين	عدد أقرب ذرات ملاصقة لذرة مركزية (رقم التناسق)	الشبكات البلورية	
						المكعبة	السداسية
0.5236	a ³	1	$r = a/2$	a	6	البسيطة	المكعبة
0.6802	a ³	2	$r = a/4\sqrt{3}$	$a/2\sqrt{3}$	8	مركزية الجسم	
0.7404	a ³	4	$r = a/4\sqrt{2}$	$a/2\sqrt{2}$	12	مركزية الوجه	
0.7404	a ³ /2	2	$r = a/4\sqrt{2}$	$a/2\sqrt{2}$	12	محكمة الرص	السداسية
0.7404	a ³ /2	2	$r = a/4\sqrt{2}$	$a/2\sqrt{2}$	1	معيني (منشور سداسي)	

حيث (a) : طول حرف خلية الوحدة المكعبية ، (r) : نصف قطر الذرات المؤلفة لخلية الوحدة.

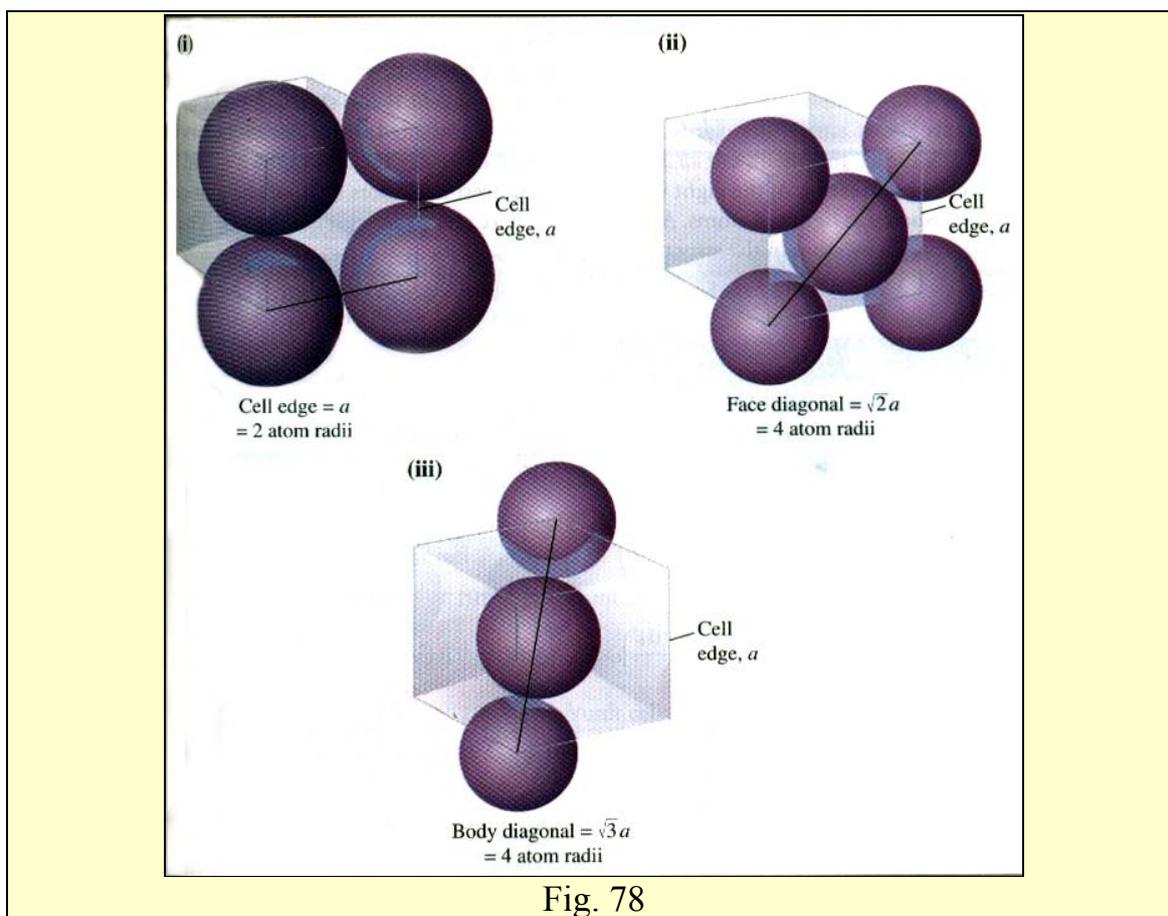


Fig. 78

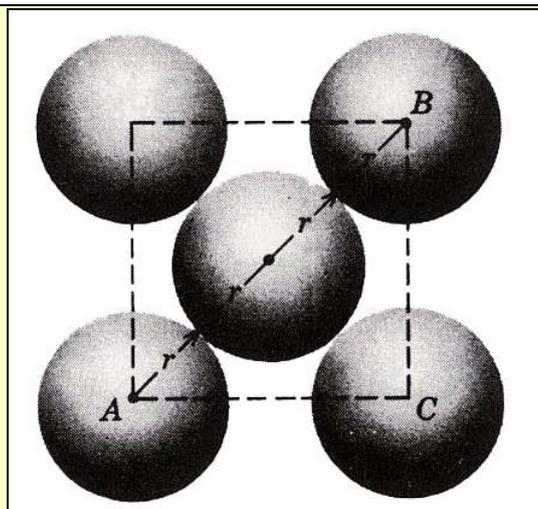
أنصاف الأقطار الفلزية

ليس للذرة نصف قطر محدد، نظراً لأن ذلك يدل ضمناً على عزل حاد للكثافة الإلكترونية لإلكترونات التكافؤ، والمعلوم من الطبيعة الإحصائية للإلكترونات أن الحال ليس كذلك. وعلاوة على ذلك، فإنه عندما تقترب ذرتان من بعضهما، سوف يحدث تداخل بين سحابتيهما الإلكترونية، ولكن توجد قيمة محددة للمسافة بين النويات بالنسبة لذرتين مرتبطتين. وبالنسبة لفلز، يعتبر نصف هذه المسافة، هو نصف القطر الذري للذرة.

إذا علمنا كثافة الفلز، وطبيعة التركيب الذي تتخذه، فإنه يمكن بسهولة حساب نصف القطر الذري للذرة الفلز.

مثال توضيحي :

النحاس فلز يتبلور بشبكة مكعبة مركزية الوجه. كما برهنت قياسات حيود الأشعة السينية على أنه للخلية الوحدة طول ضلع يساوي (362 pm) (يساوي هذا طول AC في الشكل (٧٩)).



شكل (٧٩) : ذرات نحاس في وجه خلية وحدة

وذرات النحاس متلاصقة مع بعضها على طول الخط الواصل بين A و B (قطر الوجه). وتناظر هذه المسافة أربعة أضعاف نصف القطر r لذرة النحاس. ومن علم الهندسة فإن :

$$\overline{AB} = \overline{AC}\sqrt{2}$$

$$\overline{AB} = 362 \sqrt{2} = 512 \text{ pm}$$

$$4r = \overline{AB}$$

$$r = \frac{\overline{AB}}{4}$$

$$r = \frac{512}{4} = 128 \text{ pm}$$

هـ البلورات السائلة Liquid Crystals

ليس للجزيئات في سائل اعتيادي أي نمط منتظم. فباستطاعتها التحرك عبر بعضها البعض بسهولة. وهكذا تستطيع السوائل أن تتناسب. أما الجزيئات المتواجدة في مادة صلبة اعتيادية فهي منتظمة للغاية. ولكنها أيضاً مرتبطة بثبات في مكانها، وهكذا نرى أن المواد الصلبة لا تتناسب. هذا، وإن بعض المواد تظهر خصائص كتلك التي تتميز بها كلتا هاتين الحالتين، ضمن مجال من درجات الحرارة أعلى بقليل من درجات انصهارها، ولذلك يجري تسميتها بالبلورات السائلة فهي مائعة، إلا أن جزيئاتها مرتبة بأسلوب منتظم للغاية.

تنتقل بعض البلورات العضوية العينية، عند التسخين بعناية، الى حالة وسطية بين الصلب والسائل. تسمى هذه الحالة الميزومورفيك meso-morphic أو البلورة السائلة Liquid Crystal.

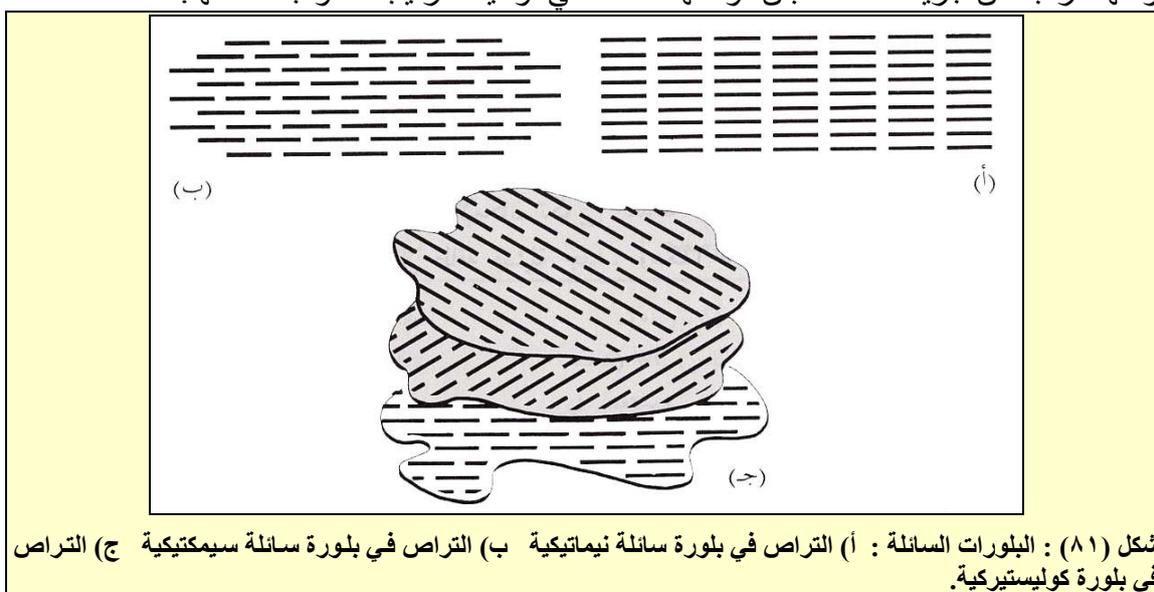
تعريف البلورات السائلة :

هي مواد لها خاصية انسيابية كالسوائل دلالة على قوة وتنظيم الجزيئات وتربطها ببعضها البعض وذلك عند درجة حرارة أكبر بقليل جداً من درجة ذوبانها ولذلك سميت بالبلورات السائلة وعند درجات حرارة أعلى من هذا المجال، يتم فقدان هذا الإنتظام وتصبح مثل أي سائل آخر.

اكتشف رينتزر Reinitzer البلورات السائلة عام 1888 حيث سخن الكوليستريل بنزويت $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{O}_2$ Cholesteryl Benzoate فانصهر بصورة واضحة عند (419°K) مكوناً بلورة سائلة Opaque. وعند درجة حرارة (452°K) يحدث وضوح فجائي لينتج سائلاً موحد الخواص. وتتكون البلورات السائلة عادة من جزيئات كبيرة، طويلة، تمتلك واحداً أو أكثر من المجاميع القطبية مثل $(\text{CO}_2, -\text{NH}_2)$ في الحالة المتبلورة. ترتص هذه المواد مع اصطفاها جزيئاتها بحيث يكون بعضها موازياً للبعض الآخر، وتنتج الروابط عن كل من التجاذب بين المجاميع القطبية وقوى فاندرفالز ثنائية القطب المستحدثة. وعند التسخين تتغلب الطاقة الحرارية المجهزة للبلورة على قوى فاندرفالز، ويمكن أن تحدث الحركة النسبية. ويعمل الأبعد على كسر الأواصر ثنائية القطب، وتنتقل المادة إلى الحالة السائلة الحقيقية.

أنواع من البلورات السائلة

- ١) النيماتيكية nematic (شكل ٨١ أ)
 - ٢) السمكتيكية smectic (شكل ٨١ ب)
 - ٣) كوليستيريكية cholestric (شكل ٨١ ج)
- وكلها مركبة من جزيئات كالقضبان، ولكنها تختلف في نوعية الترتيب المتواجد ضمنها:



شكل (٨١): البلورات السائلة: (أ) التراص في بلورة سائلة نيماتيكية (ب) التراص في بلورة سائلة سمكتيكية (ج) التراص في بلورة كوليستيريكية.

١) في البلورة السائلة النيماتيكية : Nematic Liquid Crystal

وفيها يتم ترتيب الجزيئات المشابهة للقضبان مثل ترتيب عيدان ثم رصها بتلهل. (شكل ٨١ أ).

٢) البلورة السائلة السمكتيكية Smectic Liquid Crystal

النظام داخل هذه البلورات أعظم من سابقتها. حيث تتواجد الجزيئات المشابهة للقضبان بشكل متواز لبعضها ومرتببة في طبقات (شكل ٨١ ب).

٣) في البلورة السائلة الكوليستيريكية Cholestric Liquid Crystal

تكون الجزيئات في طبقات أيضاً، ولكنها مصطفة بشكل مواز للطبقات بأسلوب نيماتيك مع بعض الفوارق الطفيفة في الإتجاهات من طبقة لأخرى (شكل ٨١ ج).

أهمية البلورات السائبة

تكون البلورات السائبة الأساس لبعض الأجهزة الحساسة للتغيرات الصغيرة في درجة الحرارة والضغط. والذي يجعل البلورات السائبة (خاصة الكوليستيريكية) مثيرة للأهمية لهذا القدر وذات إمكانية عالية للاستعمال هو طريقة تأثيرها في الضوء حيث تشتت الضوء الساقط عليها، ولكن ما هو مثير للإهتمام بشكل خاص أن اللون المنعكس (الضوء المشتت المرئي المنعكس) يتغير بالتغير في درجة الحرارة. وهذا ما يسمح باستعمال هذه المواد فيما يمكن تسميته "التخطيط اللوني Colour Mapping" لمناطق درجات الحرارة لجسم ما. وإحدى التطبيقات الطبية لذلك هي تحديد موقع أحد الأوردة عن طريق درجة حرارة الجلد الأذفا التي يسببها، وهكذا فإنها ذات فائدة كبيرة في مجال التشخيص الطبي.

والمواد المستعملة في العارضات البلورية السائبة التي نجدها في الحاسبات الجيبية، وساعات اليد (شكل ٨٢)، هي بلورات سائبة نيماتيكية، وتتأثر خصائصها الضوئية بالمجال الكهربائي. وفي هذه الحالة يتم وضع فيلم رقيق من البلورة السائبة بين لوحين من الزجاج فيهما الكترودين (قطبين سالب وموجب) شفافين يتم ترتيبهما على الزجاج بأنماط خاصة. فعندما يتم شحن جزء من الكترود معين بالطاقة، تتغير اتجاهات (ترتيب) الجزيئات في البلورة السائبة وبالتالي يتغير لون وتصبح المادة غير شفافة. وعن طريق تنشيط أجزاء مناسبة بهذه الطريقة، بالإمكان تكوين العديد من الأعداد والحروف (قراءة أعداد أو أرقام محددة في الساعة).

ومن الفوائد الهامة لنوافذ العرض هذه، أنها تستعمل طاقة ضئيلة جداً، وهكذا فإن البطاريات المستخدمة في تزويدها بالطاقة تعمر لفترات طويلة.



شكل (٨٢) : أصبحت عروض البلورات السائبة شائعة في الحاسبات الجيبية وفي ساعات اليد الإلكترونية مثل التي في هذه الصورة.

جدول (٩) : أنواع المواد البلورية الصلبة.

أيونية	جزيئية	
أيونات موجبة أو سالبة	جزيئات أو ذرات	الوحدات الكيميائية في المواقع الشبكية
تجاذب الكترولستاتي بين أيونات وجبة وسالبة	قوى "لندن" ، ثنائي القطب – ثنائي القطب، الروابط الهيدروجينية	القوى التي تحفظ المادة الصلبة متماسكة مع بعضها
قاسية، قصفة، ذات درجات انصهار مرتفعة، غير موصلة (لكنها تقوم بالتوصيل عند انصهارها).	طرية ، لها عامة درجات انصهار منخفضة، غير موصلة للكهرباء.	بعض الخواص
NaCl (ملح الطعام) ، CaCO ₃ (الحجر الجيري – طباشير)، MgSO ₄ (في الملح الإنجليزي).	CO ₂ (الجليد الجاف)، H ₂ O (الجليد)، C ₁₁ H ₂₂ O ₁₁ (السكر)، اليود (I ₂).	بعض الأمثلة
فلزية	تساهمية	
أيونات موجبة	ذرات	الوحدات الكيميائية في المواقع الشبكية
تجاذب الكترولستاتي بين أيونات موجبة "و بحر إلكتروني".	روابط تساهمية	القوى التي تحفظ المادة الصلبة متماسكة مع بعضها
تتراوح بين قاسية وطرية، ودرجة الانصهار بين عالية ومنخفضة، شديدة اللمعان، موصلة جيدة.	قاسية جداً، لها درجات انصهار عالية، غير موصلة	بعض الخواص
Na, Fe, Cu, Hg	SiC (كربوندم)، C (ألماس)، WC (كربيد التنغستن ويستعمل في أدوات القطع).	بعض الأمثلة

الرسم البيانية للأطوار Phase Diagrams

توازن الأطوار Phase Equilibria

تعريف الطور : هو الحالة الفيزيائية للمادة (صلبة، سائلة، غازية).

درجة الحرارة الحرجة للغازات :

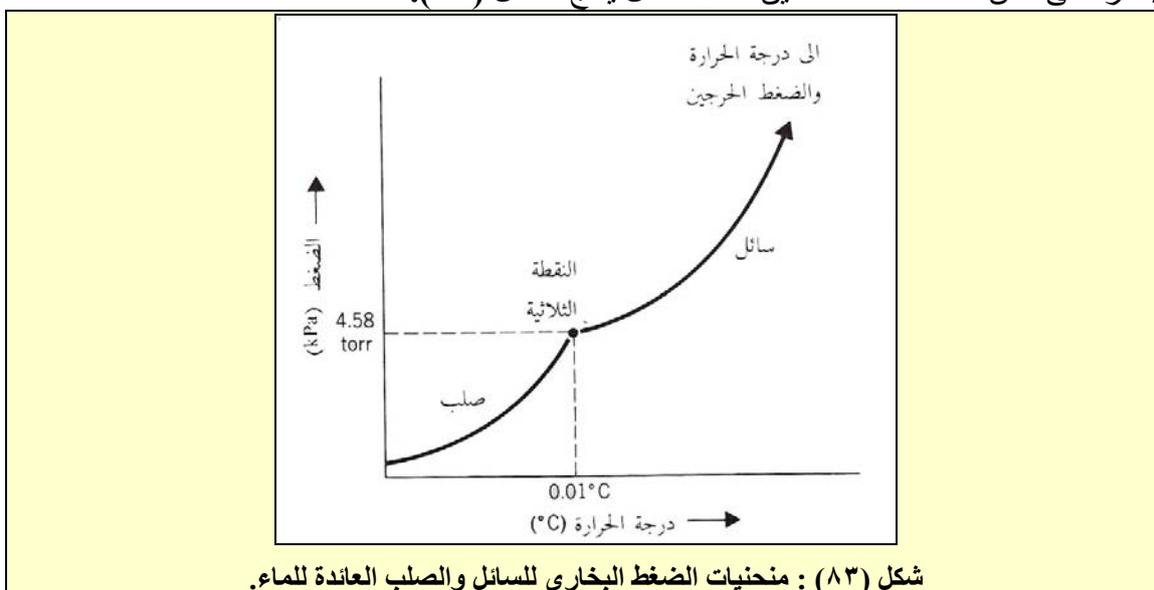
هي تلك الدرجة الحرارية التي عند أعلى منها لا يمكن للمادة أن توجد إلا بالحالة الغازية.

س) صف حالة المادة عند درجة حرارة أدنى من درجة الحرارة الحرجة؟

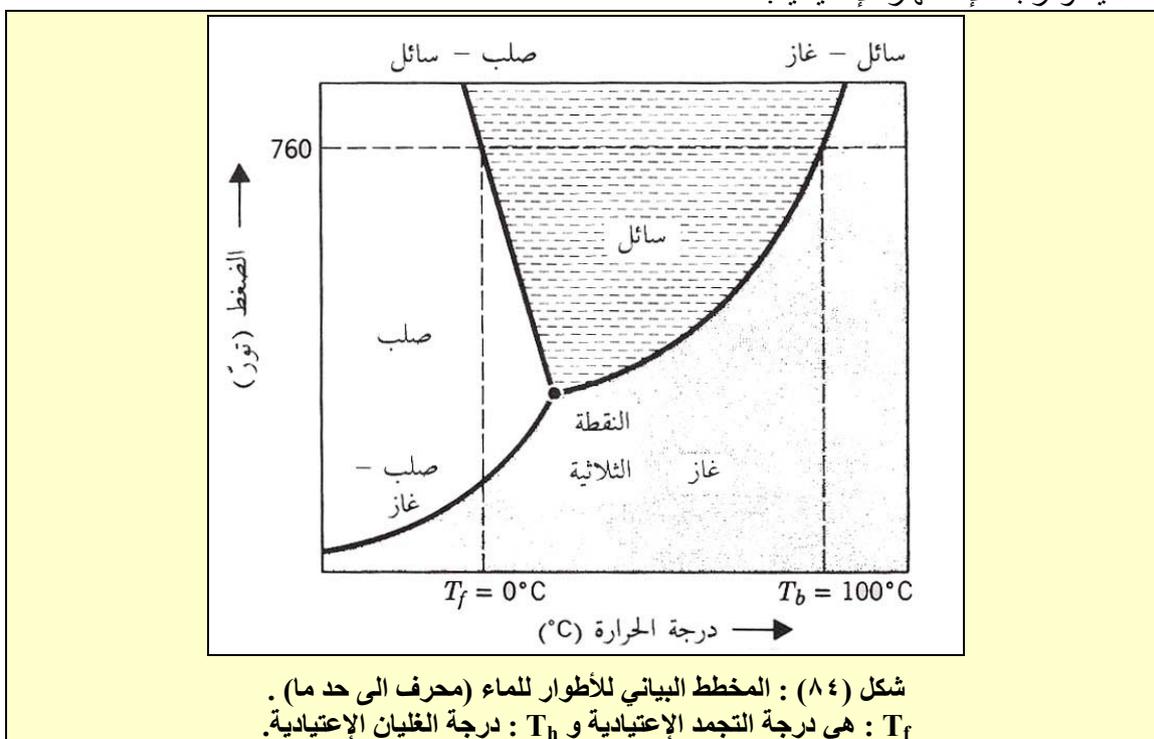
يمكن للمادة عند درجة حرارة أدنى من درجة الحرارة الحرجة أن توجد بحالتها الغازية أو بحالة غير الحالة الغازية شريطة أن تكون تحت ضغط مناسب بحيث أنه عند أي درجة حرارة أقل من الدرجة الحرجة يمكن للمادة أن توجد إما غازاً أو سائلاً حسب الضغط وهذا يدل على أنه عند أي درجة حرارة من هذه الدرجات ثمة ضغط معين توجد عنده المادة بحالتها الغازية والسائلة بحالة توازن أي بحالة تتحول عندها كل منهما إلى الأخرى بنفس السرعة.

إن الضغط البخاري لمادة صلبة، مثلما هو للسوائل، دالة لدرجة حرارتها. فزيادة درجة حرارة "توازن بخار مع صلب" تؤدي بناء على مبدأ لوشاتلييه، إلى نقل موقع الإتزان الذي سيحدث مع امتصاص الحرارة. وإنتاج البخار من المادة الصلبة عملية ماصة للحرارة، لذا، فعندما ترفع درجة الحرارة، يتبخر المزيد من المادة الصلبة وينتج المزيد من البخار إلى أن يتم الوصول إلى الإتزان مرة أخرى. وكنتيجة لهذا يزداد الضغط البخاري المتعادل للمادة الصلبة مع ازدياد درجة الحرارة إلى أن يتم الوصول في آخر الأمر إلى درجة حرارة تنصهر عندها المادة الصلبة. وتؤدي أي زيادة إضافية في درجة الحرارة إلى ما فوق هذه الدرجة إلى منحني اتزان سائل مع بخار ينتهي عند درجة الحرارة الحرجة للمادة.

وإذا قمنا برسم بياني للضغط البخاري مقابل درجة الحرارة لاتزان صلب مع بخار ولاتزان سائل مع بخار على نفس المخطط، مستعملين الماء كمثال ينتج الشكل (٨٣).



وتمثل كل نقطة على طول منحنى "الصلب" مجموعات معينة من درجات الحرارة والضغط التي يتوجب تحقيقها للمادة الصلبة حتى تكون في حالة اتزان مع بخاره. وبالمثل، فإن النقاط الواقعة على طول منحنى "السائل" تمثل مجموعات من درجات الحرارة والضغط اللازمة للسائل حتى يكون في حالة اتزان مع بخاره. وتسمى نقطة تقاطع هذين المنحنيين بالنقطة الثلاثية (Triple Point) وهي تناظر درجة حرارة وضغط فريدين حيث تتواجد كافة الحالات الثلاثة للمادة (الصلبة والسائلة والغازية) مع بعضها في اتزان وفي نفس الوقت. هذا وتحدث النقطة الثلاثية عند درجة حرارة وضغط يعتمدان على طبيعة المادة التي نحن بصدها. فمثلاً تحدث النقطة الثلاثية للماء (H_2O) (شكل ٨٤) عند درجة حرارة ($0.01^\circ C$) وضغط يساوي ($0.00603 \text{ atm} = 0.611 \text{ kPa}$)، بينما تساوي درجة حرارة النقطة الثلاثية لثنائي أكسيد الكربون CO_2 عند ($-57^\circ C$) وضغط النقطة الثلاثية يساوي ($5.2 \text{ atm} = 530 \text{ kPa}$). وهناك أيضاً اتزان آخر يمكن تمثيله على نفس المخطط، وينظر هذا الخط مجموعات درجات الحرارة والضغط التي ينبغي المحافظة عليها للتوصل الى اتزان صلب مع سائل. فعند ضغط يعادل (1 atm) تساوي درجة انصهار الماء ($0^\circ C$) لذلك فإن خط الإتران (صلب مع سائل) يمر عبر كل من النقطة الثلاثية ودرجة الإنصهار الإعتيادية.



وقد تم تضخيم ميل خط السائل - الصلب. فالميل الفعلي أقل بكثير مما هو عليه نحو اليسار (لتخفيض درجة انصهار الجليد بمقدار $1^\circ C$ فقط، يلزم 33 atm). ويدعى هذا الرسم البياني للأطوار لأنه يتيح لنا تحديد درجات الحرارة والضغط التي تتواجد عندها مختلف الأطوار (المظاهر) بدقة، بالإضافة الى تلك الظروف التي يحدث عندها الإتران. فعلى سبيل المثال، يتواجد الماء، تحت ضغط يعادل (1 atm) كمادة صلبة عند جميع درجات الحرارة الأقل من ($0^\circ C$). وفي الحقيقة، يناظر الحيز المحدد بخط الإتران (صلب مع سائل) وخط الإتران (صلب مع غاز) لجميع درجات الحرارة والضغط التي يتواجد عندها الماء كمادة صلبة. وبالمثل في المجال المحدد بخطوط الإتران (صلب مع سائل) و (سائل مع بخار) تستطيع أن تتواجد المادة فقط كسائل، بينما في المجال الواقع الى اليمين من كل من خطوط الصلب مع البخار والسائل مع البخار يجب أن تكون المادة غازاً.

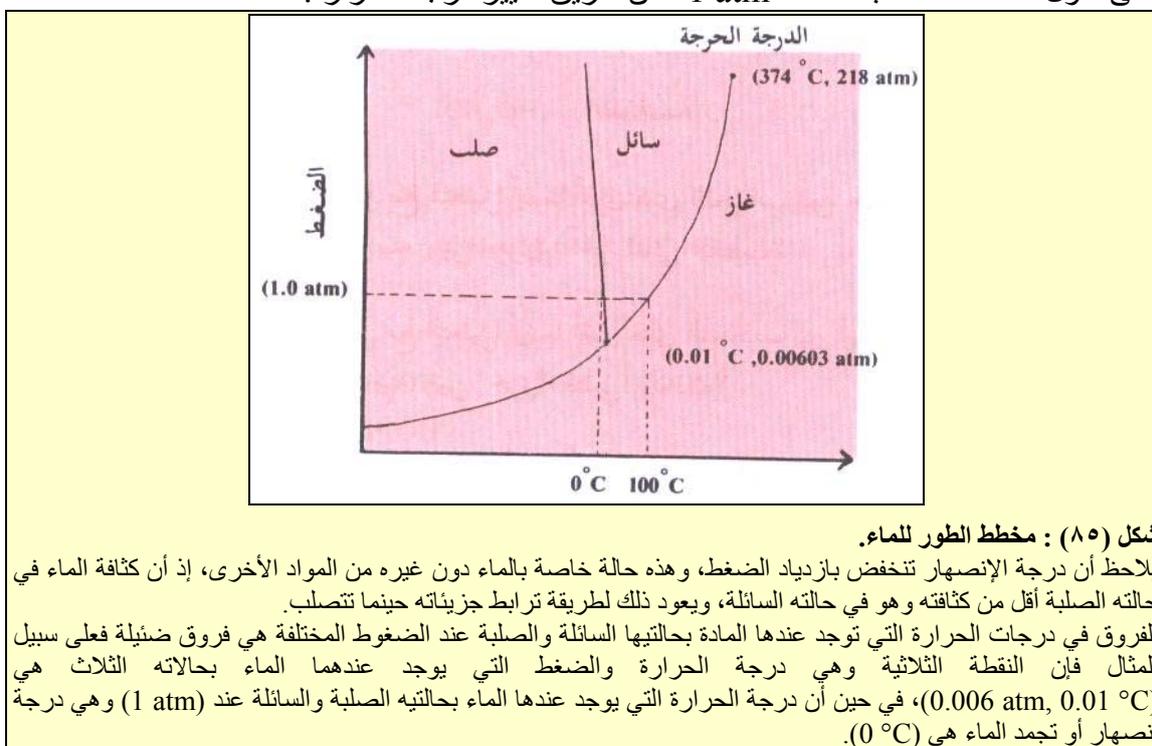
وقد تم إدراج بعض درجات الحرارة والضغط والحالات الفيزيائية للماء في الجدول (١٠) والتي تستطيع التنبؤ بها من الرسم البياني للأطوار.

جدول (١٠) : بعض درجات الحرارة والضغط والحالات الفيزيائية للماء

الحالة	الضغط (kPa)	درجة الحرارة (°C)
السائلة	100	25
السائلة	200	0
الصلبة	50	0
الغازية	50	100

مخطط الطور للماء Phase Diagram of Water

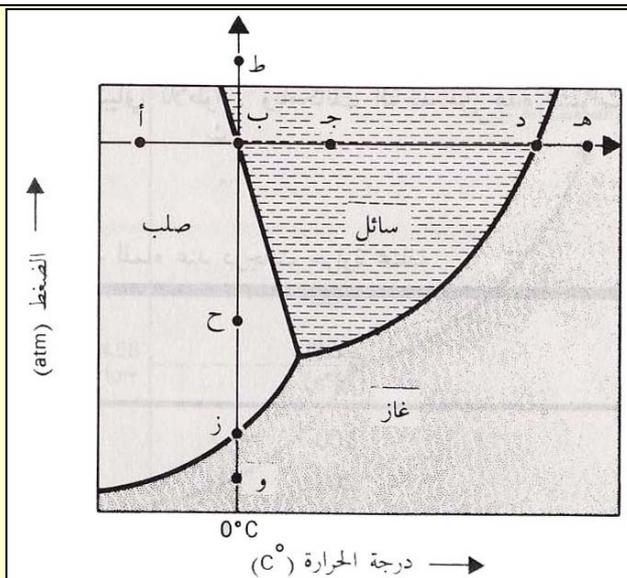
وحتى نكسب فهماً أعمق لمعنى الرسم البياني للأطوار، دعنا نتتبع التطورات التي تحدث عند تحركنا على طول خط ضغطه ثابت، مثلاً 1 atm، عن طريق تغيير درجة الحرارة.



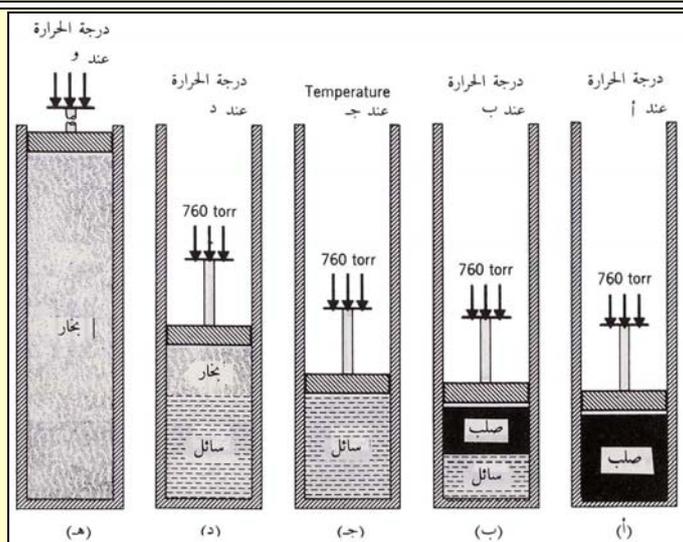
التحليل عند ضغط ثابت ودرجة حرارة متغيرة.

ففي الشكل (٨٦) :

- وعندما ترتفع درجة الحرارة إلى النقطة (ب) في الشكل (٨٦) تبدأ العينة الصلبة بالانصهار وبالإمكان أن يحدث اتزان بين الحالتين الصلبة والسائلة شكل (٨٧ ب).
- وعند درجة حرارة أعلى من ذلك أيضاً، كالنقطة (ج) في الشكل (٨٦) ، تتحول العينة الصلبة بأكملها إلى سائل الشكل (٨٧ ج).
- وعند الالتقاء بخط السائل – البخار عند النقطة (د) في الشكل (٨٦) من المحتمل أن يبتدئ البخار بالتكون وبالإمكان حدوث الإتران الشكل (٨٧ د) .
- وأخيراً عند درجات حرارة عالية للغاية، مثل النقطة (هـ) في الشكل (٨٦)، يتواجد الماء بأكمله في الحالة البخارية الشكل (٨٧ هـ).



شكل (٨٦) : مخطط بياني للأطوار للماء (لم يرسم على مقياس نسبي)



شكل (٨٧) : رفع درجة الحرارة تحت ضغط ثابت مقداره (1 atm) تناظر درجات الحرارة النقاط (أ) الى (و) المبينة في الشكل (٨٦).

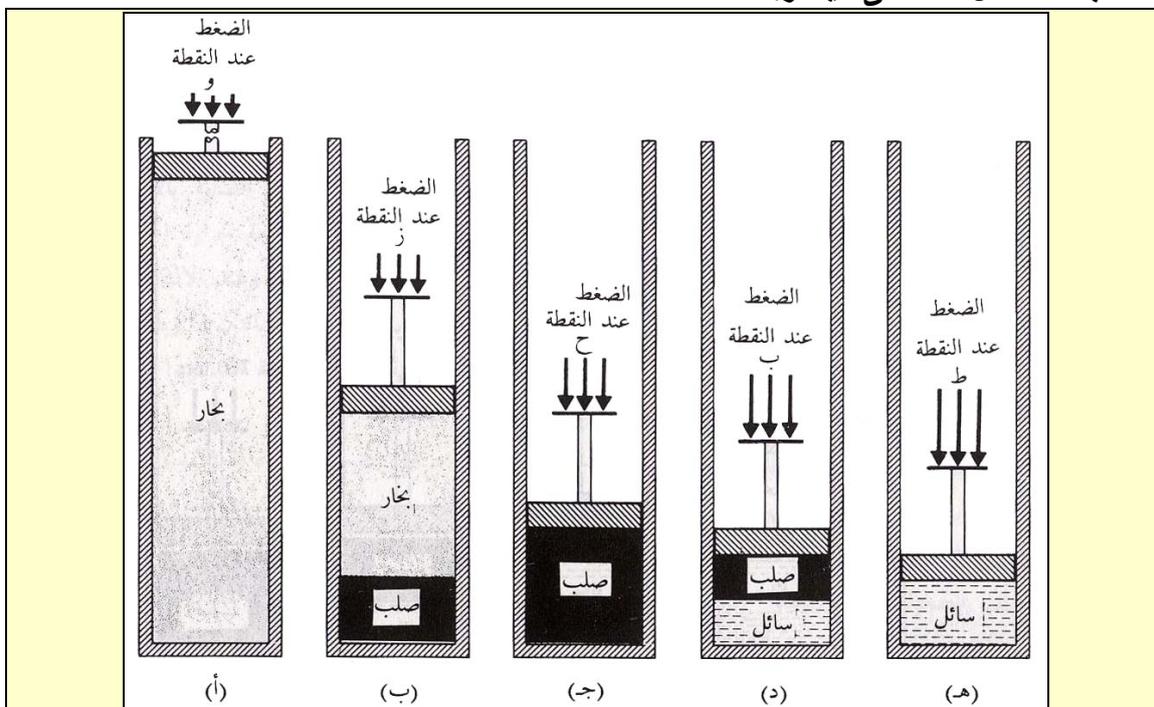
تحليل مشابه عند درجة حرارة ثابتة وضغط متغير

كما يمكننا أن نتقدم بتحليل مشابه حيث يتم الإبقاء على درجة الحرارة ثابتة بينما يسمح للضغط بالتغير. فعلى سبيل المثال :

- عند النقطة (و) في الشكل (٨٦) يتواجد الماء بأكمله كغاز (شكل ٨٨ أ).
- وعند ضغط أعلى، النقطة (ز) في الشكل (٨٦) يوجد اتزان صلب - بخار (شكل ٨٨ ب).
- وفوق ذلك الضغط، عند النقطة (ح) في الشكل (٨٦) يتحول كل الماء الى الحالة الصلبة شكل (٨٨ ج).

- وعند زيادة الضغط أكثر من ذلك، نلتقي بخط الصلب - السائل عند النقطة (ب) في الشكل (٨٦) حيث يكون لدينا مرة أخرى اتزان ممثل بالشكل (٨٨ د)
- وتحت ضغوط أعلى من ذلك أيضاً، ينصهر الماء بحيث أنه عند النقطة (ط) في الشكل (٨٦) يكون الماء بأكمله موجوداً في الحالة السائلة شكل (٨٨ هـ).

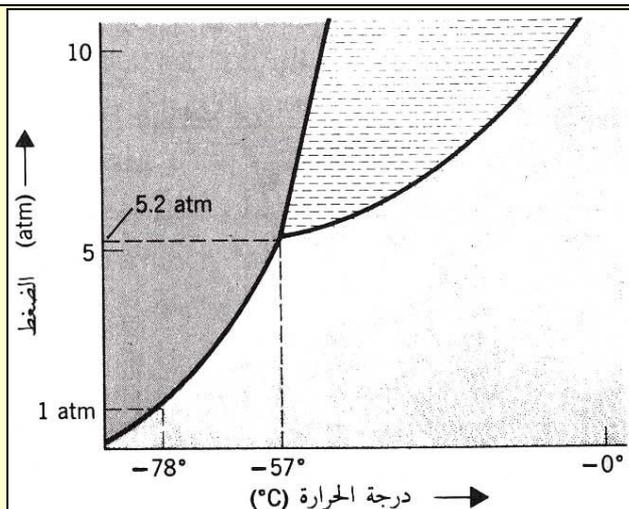
نرى في الرسم البياني للأطوار للماء أن خط اتزان الصلب - السائل مائل الى اليسار . وهذه ما هي إلا نتيجة مباشرة للحقيقة بأن للماء السائل كثافة أعلى مما للمادة في حالتها الصلبة. ويقتضي مبدأ لوشاتلييه بأن أي زيادة في الضغط على النظام في حالة الإتزان ستؤدي الى إنتاج المزيد من الحالة الأكثر كثافة، أي أن زيادة الضغط تؤدي الى رص الجزيئات على بعضها - وهو استنتاج معقول ومتوقع. وهذا يعني أنه لو كان لدينا ماء صلب وسائل في حالة اتزان وقمنا بزيادة الضغط مع إبقاء درجة الحرارة عند (0 °C)، يجب أن تنتج الحالة السائلة الأعلى كثافة ، وعلى الرسم البياني للأطوار، ينطوي رفع الضغط عند درجة حرارة ثابتة على التحرك الى الأعلى على طول خط عامودي. هذا ولا يمكننا التحرك بعيداً عن خط اتزان الصلب - السائل والى الأعلى باتجاه مجال السائل، إلا إذا كان خط الصلب - السائل مائلاً الى اليسار.



الشكل (٨٨): رفع الضغط تحت درجة حرارة ثابتة مقدارها (0 °C) تناظر الضغوط النقاط المبينة في الشكل (٨٦).

والماء مادة غير اعتيادية على الإطلاق، فالحالة الصلبة لغالبية المركبات الأخرى أكثر كثافة من السائل وخط الصلب - السائل لهذه المواد مائل الى اليمين، كما هو مبين في الرسم البياني للأطوار لثاني أكسيد الكربون (شكل ٨٩).

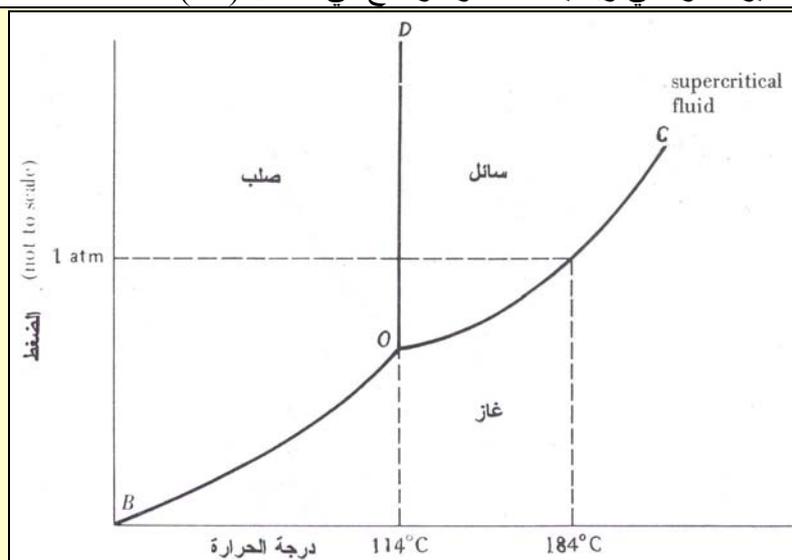
ومن المعالم المثيرة للإنتباه للرسم البياني هذا، أن مجال السائل بأكمله يقع فوق ضغط (1 atm) لذلك من الأمور المستحيلة تكوين CO₂ سائل تحت الضغط الجوي المعتاد. عوضاً عن ذلك، عندما يبرد الغاز، يتم الالتقاء بخط اتزان الصلب والبخار عند درجة (- 78 °C) ويتحول البخار مباشرة الى مادة صلبة. ويفسر هذا سبب تسامي الجليد الجاف بدلاً من انصهاره تحت الضغوط الإعتيادية.



شكل (٨٩) : المخطط البياني لثاني أكسيد الكربون.

منحنى الطور لليود

إن منحنى أطوار اليود نموذجي وبسيط كما هو موضح في الشكل (٩٠).



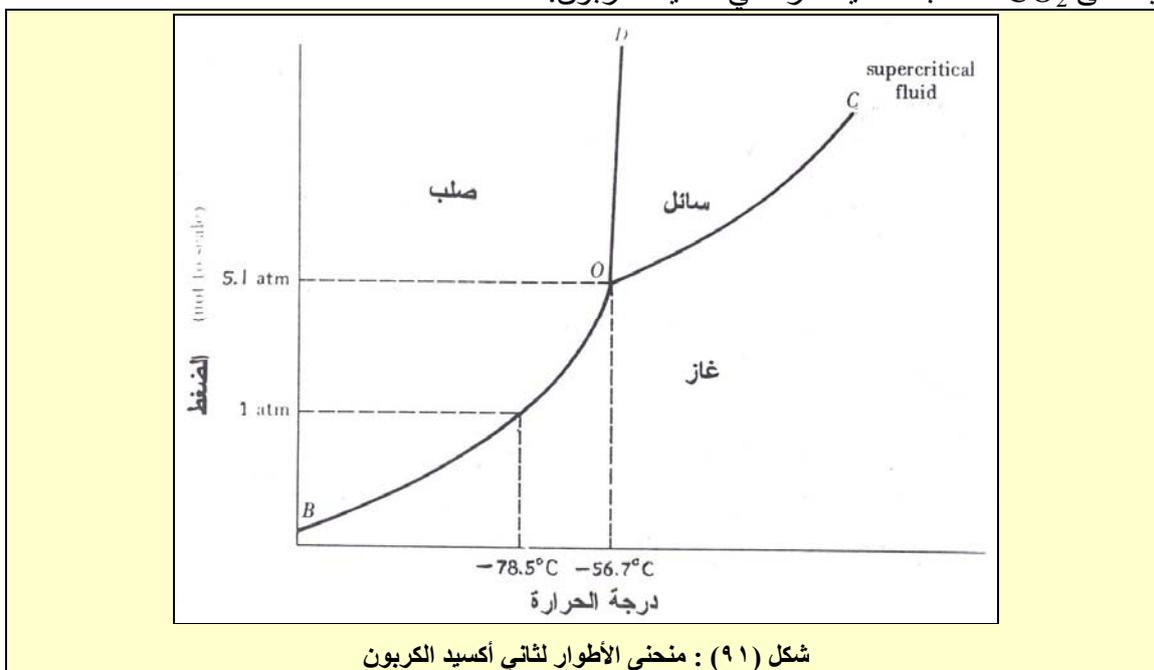
شكل (٩٠) : منحنى الأطوار لليود

- ويمثل المنحنى (OC) منحنى الضغط البخاري لليود السائل، وتمثل النقطة (C) النقطة الحرجة.
 - أما المنحنى (OB) فيمثل منحنى تسامي اليود الصلب.
 - أما تأثير الضغط على نقطة انصهار اليود فيمثلها الخط (OD) وهو ما يعرف بمنحنى الانصهار، والنقطة O والتي لها أهمية خاصة، حيث تعطي درجة الحرارة والضغط المحددين والتي تتواجد عندها المادة في صورها الثلاثة الصلبة، السائلة والبخارية في حالة اتزان وتعرف هذه النقطة بالنقطة الثلاثية (Triple Point).
- توجد هذه النقطة بالنسبة لليود عند درجة حرارة مقدارها (114 °C) وضغط قدره (91 mmHg) ودرجات الانصهار (114 °C) والغليان (184 °C) العاديتين بالنسبة لليود هما درجتا الحرارة التي يتقاطع عندها خط الضغط (P = 1 atm) مع منحنيات الانصهار وضغط البخار على التوالي.

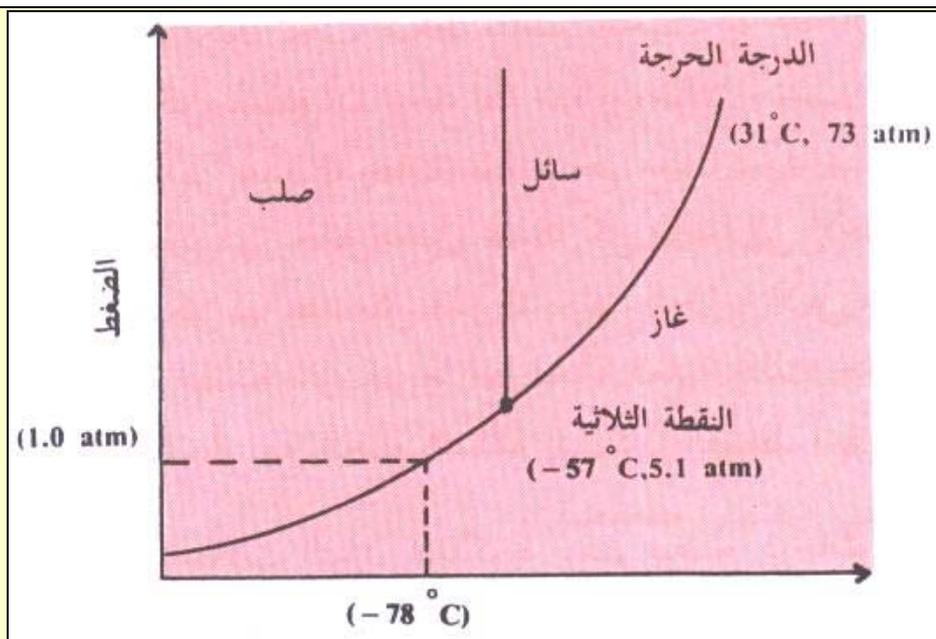
مخطط (منحنى) الأطوار لثاني أكسيد الكربون (Phase diagram of Carbon dioxide):

يختلف وضع ثاني أكسيد الكربون الموضح بالشكل (٩١، ٩٢) عن وضع منحنى اليود في نقطة هامة جداً تلك هي تواجد النقطة الثلاثية عند نقطة أعلى من (1 atm) (عند 5.1 atm)، وأن الخط المار بالنقطة التي عندها (P = 1 atm) يتقاطع مع منحنى التسامي وليس مع منحنى الضغط البخاري. فعند تسخين ثاني أكسيد الكربون في إناء مفتوح، فإنه يتسامى بعيداً عند درجة حرارة ثابتة وهي (- 78.5 °C) ولا ينصهر. ولذا يعرف بالثلج الجاف لأنه يحافظ على درجات الحرارة المنخفضة ولا يعطي سائلاً بالإنصهار فهو غالباً ما يستخدم في تجميد وحفظ الأطعمة.

يمكننا الحصول على ثاني أكسيد الكربون في صورة سائل عندما يكون الضغط أكثر من (5.1 atm) وهو ما يوجد غالباً. أو ما يستخدم غالباً في عمليات إطفاء الحرائق. وفي هذه العملية يتواجد ثاني أكسيد الكربون في جميع حالات أو صور المادة المعروفة. وعندما يتكون CO₂ السائل فإنه يتحول مباشرة إلى بخار. وتستخلص الحرارة اللازمة لتبخير هذا السائل من ثاني أكسيد الكربون السائل المتبقي. حيث تنخفض حرارته إلى النقطة التي يتجمد عندها (يتحول إلى CO₂ صلب)، وعلى التوالي مباشرة يتسامى CO₂ الصلب معطياً غاز ثاني أكسيد الكربون.



شكل (٩١) : منحنى الأطوار لثاني أكسيد الكربون



شكل (٩٢) : مخطط الطور لثاني أكسيد الكربون.

تمثل الخطوط الثلاث درجات الحرارة والضغط التي توجد عندها المادة بحالة توازن بين طورين، وتمثل نقطة التقاء هذه الخطوط الثلاثة حالة فريدة هي درجة الحرارة والضغط التي توجد عندها بأطوارها الثلاثة، وتسمى بالنقطة الثلاثية (Triple point). يلاحظ في مخطط CO_2 أن درجات الحرارة التي يوجد عندها CO_2 بحالتيه السائلة والصلبة تنزايد بازدياد الضغط، وهذا يعني أن درجة انصهاره تزداد بزيادة الضغط وذلك لكون كثافته في الحالة الصلبة أقل من كثافته في حالته السائلة.

(س) هل يمكن لأي مادة أن توجد بحالتها السائلة عند درجة حرارة أقل من درجة حرارة النقطة الثلاثية؟

(ج) لا يمكن للمادة (فيما عدا الماء) ومهما كان الضغط أن توجد بحالتها السائلة عند درجة حرارة أقل من درجة حرارة النقطة الثلاثية.

وفي المقابل فإن الماء على وجه الخصوص لا يمكن أن يوجد بحالته الصلبة عند درجة حرارة أعلى من درجة حرارة النقطة الثلاثية مهما كان الضغط.

(س) هل يمكن للمادة أن توجد بحالتها السائلة عند ضغط أقل من ضغط النقطة الثلاثية؟

(ج) لا يمكن للمادة مهما كانت ما هيئتها، ومهما كانت درجة الحرارة أن توجد بحالتها السائلة إلا إذا كان الضغط يساوي ضغط النقطة الثلاثية أو أعلى منه. وهذا يعني أنها عند ضغوط أدنى من ذلك تتحول برفع درجة الحرارة من الحالة الصلبة إلى الحالة الغازية بالتسامي دون الإنصهار مما يقود إلى القول إلى أن أي مادة ضغط نقطتها الثلاثية أعلى من (1 atm) ليس لها درجة انصهار قياسية.

الموائع فوق حرجة Super Critical Fluids

من الصعب تسمية الطور المتواجد عند درجات الحرارة وعند الضغوط التي تعلو النقطة الحرجة حتى يصير الطور السائل والطور الغازي عند النقطة الحرجة متطابقين ويصعب التمييز بينهما فلهذا الطور مثلاً كثافة عالية مثل السوائل، ولزوجة منخفضة مثل الغازات. وقد انتشر مؤخراً تعبير الموائع فوق الحرجة لوصف هذا الطور. مع أننا لا نعتقد عادة أن السوائل أو المواد الصلبة يمكن إذابتها في الغازات، إلا أن المتطايير منها يذوب. ويقدر الكسر المولي للذوبانية ببساطة بنسبة الضغط البخاري (أو ضغط التسامي) إلى الضغط الكلي للغاز، ويصبح بذلك ذوبان السوائل أو الأجسام الصلبة في الغاز عند ضغط ودرجة حرارة أعلى من الضغط ودرجة الحرارة الحرجة أكثر سهولة ومرد ذلك ارتفاع

كثافة الموائع فوق حرجة والتي تقترب من كثافة السائل. تتقارب جزيئات الموائع فوق حرجة لتصبح مسافات البينية أصغر عنها من الغاز، ويمكنها بذلك أن تحدث قوى تجاذب عالية على جزيئات السائل أو الصلب.

تظهر الموائع فوق حرجة خواص المذيبات وتشبه في ذلك المذيبات السائلة العادية. عند تغيير ضغط المائع فوق حرج فإن ذلك يعني التغيير في كثافته، وفي خواصه الإذابة، ولهذا فإنه يكون مائعاً فوق الحرج مثل ثاني أكسيد الكربون ويمكن تغييره بحيث يمكنه أن يسلك سلوك العديد من المذيبات. وحتى وقت قريب كانت الطريقة الأساسية لاستخلاص الكافيين من البن هي استخلاصه بواسطة مذيبات مثل كلوريد الميثيلين هذا المذيب مصدر خطر في مواقع العمل بالإضافة إلى أنه يصعب إزالته بالكامل.

ويستخدم الآن ثاني أكسيد الكربون فوق حرج لاستخلاص الكافيين من البن حيث يخلط البن الأخضر مع CO_2 عند درجة حرارة ($90\text{ }^\circ C$) وضغط جوي بين ($160 - 220\text{ atm}$) وبهذه الطريقة ينخفض محتوى البن من الكافيين من (3%) إلى (0.02%) وعند خفض درجة حرارة CO_2 وضغطه يترسب الكافيين ويمكن إعادة استعمال CO_2 .