الباب الثالث

الحالة الصلبة

(الجوامـد)

خصائص الحالة الصلبة :

الحالـة الـصلبـة هـى الحالـة الثالثـة مـن أحـوال المـادة (بالإضـافة إلـى الحالـة الغازيـة والحالة السائلــة).

ويتكون الصلب عند تبريد سائل نقى إلى درجة حرارة معينة (تسمى درجة التجمد للسائل). فتبريد السائل يؤدى إلى خفض طاقة الحركة لجزيئاتـه، ممـا يـؤدى إلـى زيـادة قـوى التجـاذب بينهـا. وعنـد الوصـول إلـى درجـة التجمـد، تتلاشـى طاقـة حركـة الجزيئات، وتتوقف تماماً عن الحركة، وتأخذ أوضاعاً ثابتـة بالنسبة لبعضها البعض، ولا يتبقى لها إلا قدر ضئيل من الطاقة يسمح لها بالتذبذب حول وضع متوسط بينهـا فـى الفراغ.

وتتميز المواد الصلبة بما يأتى:

1- تتراص الذرات والجزيئات بجوار بعضها وتتلاصق، بحيث تنعدم المسافات البينية بينها.
2- قوى التجاذب بين الجزيئات تكون أكبر ما يمكن.
3- لها شكل ثابت لا يتغير بتغير الإناء أو المكان الموضوعة به.
4- لها حجم ثابت.
5- لا تتأثر بالضغط الواقع عليها، ولكنها تتأثر قليلاً بالحرارة.
6- ليس لها القدرة على الانتشار، فجزيئاتها ساكنة لا تتحرك.

وفى كثير من الجوامد، تنتظم الجزيئات أو الأيونات في تراكيب هندسية أو فراغية تسمى البللورات.

أنواع المواد الصلبة :

يمكـن تقـسيم المـواد الـصلبة، مـن حيـث طريقـة ترتيـب وإنتظـام الـذرات والجزيئات، إلى نوعين، وهما:

أ – مواد بللورية : وهى المواد التى تتوزع فيها الذرات أو الجزيئات بطريقة منتظمة، في أشكال هندسية محددة تسمى البللورات. وتكون البللورات محددة بأسطح مستوية تعرف بالأوجه، حيث تتقاطع الأوجه دائماً بزاوية مميزة للمادة.

فمثلاً، يتبلر كلوريد الصوديوم على هيئة مكعبات لها أوجه تتقاطع بزاوية قدرها (90°). وعندما تتحطم بللورة فإنها تنغلق أو تنشق، بحيث أن الأوجه والزوايا المميزة تنتج، حتى ولو سحقت المادة إلى مسحوق ناعم. ويوضح الشكل (1) الأشكال العادية لبللورات بعض المواد الكيميائية الشائعة.

شكل (1): أشكال بللورات بعض المواد الكيميائية

وعند تسخين مادة بللورية مثل: ملح الطعام (NaCl)، فإنه ينصهر تماماً عند وصول درجة حرارته إلى (800°C). وعند تبريد مصهور الملح، يتجمد إلى كتلة بللورية عند نفس درجة الحرارة. ويعدّ تحول المادة من صلب إلى سائل (إنصهارها)، وتحولها من سائل إلى صلب (تجمدها) عند نفس درجة الحرارة، كما في حالة كلوريد الصوديوم (ملح الطعام)، إحدى مميزات أغلب المواد الصلبة البللورية. ويطلق على درجة الإنصهار في هذه الحالة إسم "درجة الإنصهار المتوافقة".

الشبكة البللورية : تعرف الشبكة البللورية بأنها النظام المحدد لترتيب الذرات أو الجزيئات المكونة للبللورة. وتأخذ صفوف الذرات أو الجزيئات التى تتكون منها الشبكة الفراغية الإتجاهات الفراغية الثلاث.

وفى المعادن البللورية يكون نموذج الترتيب موضوع على شكل توزيع الذرات، وليس على شكل ترتيب الجزيئات.

ب – مواد غير بللورية (أمورفية) : تعرف المواد غير البللورية بأنها المواد التى تتوزع فيها الذرات أو الجزيئات بطريقة غير منتظمة. فالمادة الأمورفية ليس لها شكل هندسى طبيعى، أو تركيب داخلى منتظم، وتكون جسيماتها مرتبة ترتيباً عشوائياً، مثل: الزجاج، والمطاط، والغراء.

وفى هذه الحالة، نجد أن المادة تنصهر عند درجة حرارة معينة، ولكنها لا تتجمد مرة أخرى عند نفس هذه الدرجة، بل تتجمد في درجة حرارة أقل منها. وتعرف درجة الإنصهار في هذه الحالة بإسم "درجة الإنصهار اللامتوافقة".

خواص المواد البللورية وغير البللورية (الأمورفية)

يمكن تلخيص الفروق بين المواد البللورية والمواد الأمورفية، من خلال خواصها، كما يتضح من الجدول (1).

جدول (1): مقارنة بين خواص المواد البللورية والمواد الأمورفية

الخاصية	المواد البللورية	المواد الأمورفية
درجة الإنصهار	لها درجة إنصهار معينة وثابتة (لا تنصهر المادة إلا عندما تصل إلى درجة إنصهارها)	ليس لها درجة إنصهار معينة أو ثابتة. فبالتسخين تبدأ المادة في الإنصهار، الذى يزداد مع زيادة درجة الحرارة
ظاهرة التماثل	تظهر في هذه المواد ظاهرة تكرار الأوجه عند زوايا معينة	لا توجد هذه الظاهرة في المواد الأمورفية
قوى الشد، المرونة، والتوصيل الحرارى، والتوصيل الكهربى، ومعامل الإنكسار	تختلف هذه الخواص بإختلاف الإتجاهات	تتساوى هذه الخواص في جميع إتجاهات الصلب غير المتبلر (الأمورفى)

أنواع البللورات :

تقسم البللورات، على أساس نوع الرابطة المتغلبة التى تربط جسيمات البللورة مع بعضها إلى عدة أنواع وهى :

1- البللورات الأيونية : ففى هذا النوع من البللورات، تكون القوى الكهروستاتيكية أو الأيونية بين الأيونات المشحونة الموجبة والسالبة، هى القوى الفعالة التى تربط تلك الأيونات. وهى روابط قوية، ولذلك تتميز البللورات الأيونية بأنها صلبة وذات درجة

إنصهار عالية. والمركبات الأيونية في الحالة المنصهرة أو في المحلول موصلات جيدة للكهرباء، ولكنها ليست كذلك في الحالة البللورية، حيث لا تكون الأيونات حرة الحركة.

ومن أمثلة هذه البللورات: بلورات NaCl و BaO و KNO_3.

2- **البللورات الجزيئية** : ففى هذا النوع من البللورات تكون قوى فان دارفال (قوى تشتيت لندن وقوى ثنائيات القطب) هى القوى التى تربط بين الجزيئات في البللورة. ونظراً لأن هذه الروابط ضعيفة نسبياً لذلك تتميز البللورات الجزيئية بأنها لينة ولها درجات إنصهار منخفضة. والبللورات الجزيئية موصلات رديئة أو عديمة التوصيل للكهرباء في الحالة الجامدة أو الحالة السائلة، وغالباً ما تكون عديمة الذوبان، كما أن درجات إنصهارها عالية نسبياً. ومن أمثلة هذه البللورات: بللورات الكحولات والفينولات والأحماض الكربوكسيلية.

3- **البللورات التساهمية (الشبكية)** ففى هذا النوع من البللورات، ترتبط الذرات مع بعضها بقوى تساهمية في بعد واحد أو بعدين، ويعتمد على قوى فان دارفال في الأبعاد الأخرى. ويمثل الجرافيت أهم أنواع البللورات التى تحتوى على روابط تساهمية في بعدين وعلى قوى فان دارفال الضعيفة في البعد الثالث.

ويتضح من الشكل (2) أن ذرات الكربون ترتبط مع بعضها في مستوى يحتوى على عدد لا نهائى من الجزيئات خلال روابط تشبه الروابط في البنزول والجزيئات العطرية، بينما ترتبط طبقات الجرافيت خلال روابط فان دارفال الضعيفة، كما هو موضح بالشكل (3). ولذلك، نلاحظ أن الجرافيت قشرى، وذا ملمس ناعم.

شكل (3) شكل (2)

وهناك بللورات تحتوى على روابط تساهمية في بعد واحد فقط مثل: الجزيئات العضوية البوليمرية (البولى إيثيلين $CH_3\ (CH_2)_n\ CH_3$).

4- **البللورات الفلزية** : من المعروف أن الفلزات، مثل : الفضة والنحاس والحديد والصوديوم، لها القدرة على تكوين بللورات. ويعدّ التوصيل الكهربى واللمعان الفلزى

من الخصائص التى تدل على روابط وتركيب إلكترونى تنفرد به الفلزات. والبللورات الفلزية جوامد صلبة أو لينة، ذات درجة إنصهار عالية نسبياً، وقابلة للطرق والسحب وتوصيل التيار الكهربى. ويوضح الجدول (2) ملخص لهذه الأنواع البللورية.

قانون التشابه البللورى

ينص على أن : "المركبات الكيميائية التى من نفس النوع ولها نفس التركيب الكيميائى تتبلور بنفس الشكل"

فقد قام متشرليش في عام 1819 بدراسة الشكل البللورى لعدد كبير من المركبات الكيميائية، وتبين له أن المركبات التى تتشابه في تركيبها الكيميائى تتبلور من محاليلها في نفس الشكل البللورى.

جدول (2): أنواع البللورات وخصائصها

نوع البللورة / خصائصها	البللورات الأيونية	البللورات الجزيئية	البللورات التساهمية	البللورات الفلزية
الوحدات التى تشغل النقاط الشبكية	أيونات موجبة وأيونات سالبة	جزيئات	ذرات	أيونات موجبة وسط بحر من الإلكترونات
القوة الرابطة	تجاذب كهروستاتيكى	فان دارفال، وثنائى القطب – ثنائى القطب	إلكترونات مشاركة	تجاذب كهربى بين أيونات وإلكترونات
الخواص	– مواد صلبة – درجة إنصهارها معتدلة الإرتفاع – غير موصلة (عوازل جيدة)	– لينة جيداً – درجة إنصهارها منخفضة – مواد عازلة جيدة	– صلبة جداً – درجة إنصهارها عالية جداً – غير موصلة	– صلبة أو لينة – نقطة إنصهارها متوسطة إلى عالية جداً – موصلات جيدة
أمثلة	NaCl أو KNO_3 أو $CaCO_3$	H_2 H_2O أو CO_2	الماس (C) الكوارتز (SiO_2)	Na أو Cu أو Fe

ظاهرة تعدد الأشكال

من المعروف أن بعض المواد سواء كانت بسيطة أو مركبة لها القدرة على أن تتشكل بللوراتها بأشكال مختلفة. وهذه الظاهرة هى ما يعرف بإسم "التشكل".

وظاهرة تعدد الأشكال تتمثل في تواجد المادة الصلبة على أكثر من شكل بللورى واحد. وإذا وجدت هذه الظاهرة بين العناصر فإنها تسمى "التآصل"، كما في حالة الكبريت والفوسفور.

وعادة ما تكون إحدى الصور التآصلية أكثر ثباتاً من غيرها في ظروف معينة من الضغط ودرجة الحرارة. وقد تتحول إحدى هذه الصور إلى الأخرى بتغير هذه الظروف.

أنواع التشكل أو التآصل

هناك نوعان من التشكل أو التآصل وهما :

أ – التشكل أحادى الإتجاه:

في هذا النوع، تعدّ إحدى الصور ثابتة على حين تعد الصورة الأخرى غير ثابتة. وعلى هذا فإن التغير في الشكل يكون دائماً في إتجاه الصورة المستقرة والأكثر ثباتاً.

مثال ذلك : فوسفور أبيض ⟵ فوسفور أحمر

نجد أنه من الممكن تحويل الفوسفور الأبيض إلى الأحمر، في حين أنه لا يمكن تحويل الفوسفور الأحمر إلى الأبيض بطريقة مباشرة.

ب – التشكل الإنعكاسى:

في هذا النوع من التشكل، يمكن أن يتحول أى من الشكلين إلى الآخر بتغيير الحرارة أو الضغط. ودرجة الحرارة التى يتم عندها التحول من حالة إلى أخرى تعرف بدرجة حرارة التحول. وعند هذه الدرجة يتساوى الضغط البخارى للحالتين ودرجة ذوبانهما في مذيب معين.

ومن الأمثلة المعروفة لهذا النوع من التشكل : الكبريت.

كبريت معينى ⇌ (96.5°C) كبريت منشورى ⇌ (120°C) كبريت سائل

فالكبريت المعينى يوجد تحت درجة 96.5°C، ويتحول الكبريت المعينى إلى المنشورى عند هذه الدرجة، وينصهر الكبريت المنشورى عند 120°C.

الشبكية الفراغية ووحدة الخلايا

أثبتت الدراسات التى قام بها "رينيه هوى" أن الشكل البللورى ينشأ عن مجموعة مرتبة لوحدات بنائية صغيرة. ويمكن تعريف "الشبكية الفراغية" بأنها: "مجموعة النقط المتكررة في الفراغ اللازمة لوصف أماكن الذرات في البللورة".

وقد أوضح "برافاى" في عام 1848 أن هناك (14) نوعاً مختلفاً من الشبكيات (التنظيمات المتكررة) يمكن رسمها في ثلاثة أبعاد. وعندما تتكرر وحدات هذه الشبكيات في ثلاثة أبعاد ينشأ عن ذلك تكوين "الشبكية"، كما هو موضح بالشكل (4).

ويتميز أى تنظيم في ثلاثة أبعاد مثل بللورة حقيقية بتركيب داخلى يناظر إحدى شبكيات "برافاى" الأربعة عشر. ويتضح من الشكل (4) أن الثلاث شبكيات أعلى الشكل، تتميز بأربعة محاور ثلاثية الإنطواء، ولذلك فهم ينتمون إلى المجموعة المكعبة.

شكل (4) شبكيات برافاى

وبناء على التماثل يمكننا إذاً تحديد المجموعات البللورية التى تنتمى إليها البللورات، كما يمكننا تحديد التنظيمات الشبكية الأربعة عشر. وتعرف وحدة الشبكية المتكررة بـ"وحدة الخلايا".

وتعرف "وحدة الخلايا"، "بأنها أصغر وحدة متكررة يمكن إستخدامها لوصف الشبكية".

وحدة الخلايا البسيطة

هى أبسط وحدة خلية يمكن رسمها، حيث تتميز الشبكية فيها بنقط في الأركان.

وحدة الخلايا ممركزة بالجسم

وهى وحدة خلية لها تماثل الشبكية، حيث تضاف نقطة داخل الخلية لنحصل على وحدة خلايا ممركزة الجسم.

وحدة الخلايا ممركزة الوجه

وهى وحدة خلية لها تماثل الشبكية، حيث تضاف نقطة وسط الوجه لنحصل على وحدة خلايا ممركزة الوجه.

أنواع المكعبات البللورية

1- مكعب بسيط (الشبكية المكعبة البسيطة) :

ويحتوى على ذرة واحدة فقط لكل وحدة خلايا (حيث توجد الجسيمات البنائية في كل ركن من أركان المكعب).

2- مكعب ذو جسم مركزى (الشبكية المكعبة ممركزة الجسم):

ويحتوى على ذرتين لكل وحدة خلايا (حيث توجد الجسيمات البنائية في كل ركن وفى وسط المكعب).

3- مكعب ذو وجه مركزى (الشبكية المكعبة ممركزة الوجه):

ويحتوى على أربع ذرات لكل وحدة خلايا (حيث توجد الجسيمات البنائية عند كل ركن وفى وسط كل وجه).

قوانين علم البللورات

يعتمد علم البللورات على ثلاثة قوانين أساسية، وهى :

1- قانون ثبات الزوايا بين السطوح

ينص على أنه: "بالنسبة لمادة معينة فإن الأوجه المترادفة أو المستويات التى تكون السطح الخارجى لبللورة تتقاطع دائماً بزوايا محددة، وتبقى هذه الزوايا ثابتة مهما كانت كيفية نمو الأسطح".

2- قانون معقولية (منطقية) الإحداثيات أو التقاطعات

ينص على أنه: "من الممكن على طول المحاور الإحداثية الثلاثة إختيار مسافات وحدة (a,b,c)، وليس من الضرورى أن يكون لها نفس الطول، ولكن تكون نسب التقاطعات الثلاثة لأى مستوى في البللورة هى ma:nb:pc حيث n,m,p هى إما أعداد صحيحة أو كسور لأعداد صحيحة".

3- قانون التماثل

ينص على أن: "جميع بللورات نفس المادة تمتلك نفس عناصر التماثل".

ويمكن أن يكون التماثل في البللورة بالنسبة لمستوى أو بالنسبة لخط أو بالنسبة لنقطة، فيقال أن البللورة لها مستوى تماثل إذ أمكن تقسيمها بواسطة مستوى تخيلى يمر خلال مركزها إلى نصفين، بحيث يكون أحدهما صورة في مرآة للآخر.

بعض القوانين الهامة

قانون "نيومان"

ينص على أنه: "لا تتغير الحرارة الذرية لعنصر صلب عندما يدخل هذا العنصر في تكوين مركب صلب".

قانون "ديلونج وبيتى"

ينص على أن: "الأوزان الذرية لجميع العناصر لها تقريباً نفس السعة الحرارية إذا أجريت القياسات عند درجات حرارة لا تبتعد كثيراً عن درجات إنصهار تلك العناصر".

قانون براج

هو "العلاقة الرئيسية لتعيين التركيب البللورى من حيود الأشعة السينية".

فمن قياس الزوايا التى تنعكس عندها الأشعة السينية، يمكن حساب المسافات بين المجموعات المختلفة للمستويات الذرية المتوازية.

ويمكن صياغة قانون "براج" على هيئة معادلة تعرف بـ "معادلة براج"، والتى يمكن كتابتها على الصورة التالية :

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

حيث n عدد صحيح يدل على المرتبة ويأخذ القيم 3,2,1

λ الطول الموجى للشعاع

d المسافة بين أى مستويين ذريين في البللورة

(المسافة التى تفصل بين المستويين العلوى والسفلى في البللورة)

θ زاوية السقوط

عدد الجزيئات في وحدة الخلية (n)

$$V_m = \frac{M}{dN}$$

حيث V_m حجم الجزئ الواحد

N عدد أفوجادرو (6.023×10^{23})

d كثافة المادة

M الوزن الجزيئى للمادة

ويمكن تعيين عدد الجزيئات في وحدة الخلية (n)، من المعادلة :

$$n = \frac{V}{V_m} = V\left(\frac{dN}{M}\right)$$

حيث : V هى حجم الخلية

$$V = a^3$$

وحيث : a هو طول حرف الخلية الوحدة

أمثلة محلولة

(1) يتبلور النيكل على صورة بللورة مكعبة ذات وجه مركزى، وطول ضلع وحدة الخلية هو 3.52°A. فإذا كان الوزن الذرى للنيكل هو (58.7) وكثافته $8.94gm/cm^3$. إحسب عدد أفوجادرو؟

الحل :

حيث إن البللورة مكعب ذو وجه مركزى، فإنه يوجد أربع ذرات لكل وحدة خلية.

$$\text{حجم وحدة الخلية} = (\text{طول الضلع})^3$$

$$\text{حجم وحدة الخلية} = 3.52 \times 10^{-8})^3 = 4.36 \times 10^{-23}\ cm^3$$

وهذا معناه أن (4) ذرات نيكل تشغل حجماً قدره $(4.3 \times 10^{-23}\ cm^3)$

وحيث إن كثافة النيكل هى $8.94\ gm/cm^3$

وبما أن $1cm^3$ يزن كتلة مقدارها (8.94gm) من النيكل، وحيث إن واحد مول نيكل يزن كتلة قدرها 58.7 gm، ويعادل عدد ذرات قدره عدد أفوجادرو (N).

$$\text{إذن عدد الذرات فى المول} = 58.7\ (gm\ Ni) \times \frac{1Cm^3}{8.94(gmNi)} \times \frac{4atoms}{4.36\times10^{-23}Cm^3}$$

$$N = 6.023 \times 10^{23}\ \ atom/\ mol.$$

(2) يتبلور الصوديوم في صورة مكعب طول ضلع وحدة الخلية فيه (430) بيكومتر. فإذا كانت كثافة الصوديوم $(0.963gm/Cm^3)$ ووزنه الذرى (23). إحسب عدد الذرات الموجودة في وحدة الخلية الواحدة. ما نوع المكعب الذى تتكون منه وحدة الخلية للصوديوم؟

الحل :

طول ضلع الخلية = 430 Becometer

(1 Becometer = 10^{-10} Cm)

طول ضلع الخلية = 4.3×10^{-8} Cm

حجم وحدة الخلية = (طول الضلع)^3

= $(4.3 \times 10^{-8})^3$

= 7.95×10^{-23} Cm^3

المطلوب هو معرفة عدد ذرات الصوديوم في هذا الحجم.

وحيث إن: 7.63 gm صوديوم يعادل 1 Cm^3

وحيث إن : واحد مول من الصوديوم كتلته 23gm يحتوى على عدد أفوجادرو من الذرات (عدد أفوجادرو = 6.23×10^{-23} atom)

$$\text{عدد ذرات الصوديوم في وحدة الخلية} = 7.95 \times 10^{-23} \times \frac{0936}{1} \times$$

$$\frac{6023 \times 10^{23}}{23} = 2.00 \text{ atom}$$

أى أن الصوديوم يتبلور على شكل مكعب ذو حجم مركزى، حيث إن وحدة الخلية للمكعب ذو الجسم المركزى يحتوى على ذرتين صوديوم. أى إنه يتبلر على شكل رص مكعبى ممركز الجسم.