الفصل الحادي عشر

مقدمة في علم البلورات

Introduction to Crystallograph

11-1 مقدمة *Introduction*:

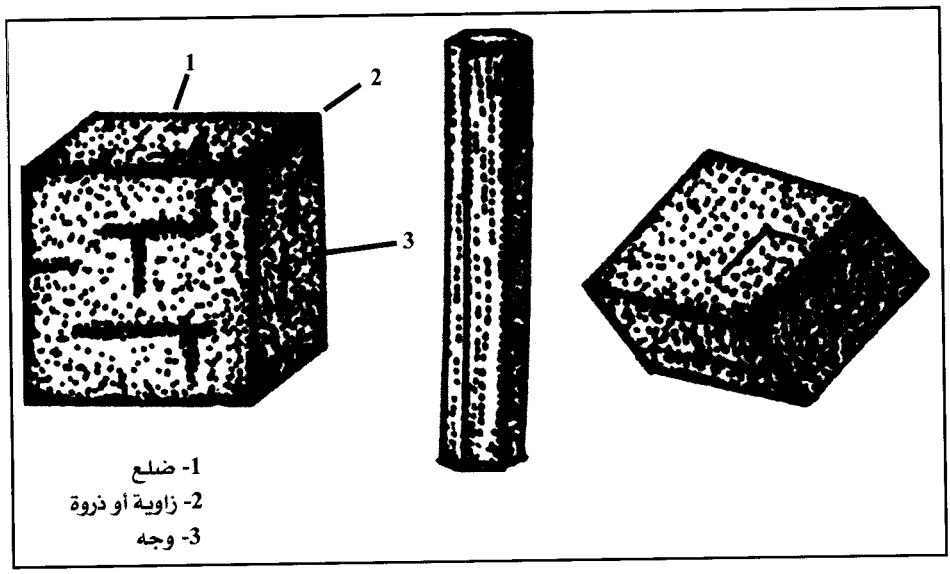
ان دراستنا لتركيب البلورات *crystal structure* تدفعنا بالضرورة لمعرفة انواعها وطرق تشكلها وانحلالها، وأخيراً تحديد العلاقة بين بنيتها الداخلية وصفاتها الاساسية، فالبلورات *crystals* في ابسط تعريف لها هي عبارة عن اجسام صلبة توجد دائماً باشكال هندسية معينة. فلو توقفنا قليلاً عند هذا التعريف فإننا نستطيع ابراز جوانبه الهامه التالية:

أ- يستثني هذا التعريف (بشرط الصلابة) كلاً من الغازات *gass*، والسوائل *fluids* من امتلاك البنية البلورية. وكما سنرى فيما بعد تتكون هذه المواد من عناصر تتوزع بشكل فوضوي *random*، ولكنه متجانس من الناحية الاحصائية.

ب- إن شرط الصلابة ليس شرطاً مطلقاً، لان جميع المركبات الصلبة لا تمتلك بالضرورة بنية بلورية. فالزجاج المتشكل اثناء التبرد السريع الذي لا يسمح لجزيئاته بالانتظام في بنية شبكية بلورية معينة هو عبارة عن جسم صلب عديم الشكل *amorphous*، ويعتبر البلاستيك *plastic* ايضاً مثال آخر على هذه الاجسام. أما التالي وبالرغم من طراوته فهو مثال للبلورات غير الصلبة.

ج- تأخذ شكل البلورات أشكالاً هندسية متعددة *many crystal pattern* ومتنوعة سنفرد لها فيما بعد مكاناً خاصاً، ويمكن اها على سبيل المثال أن تكون مكعبة أو موشورية أو معينة أو متعددة الوجوه (شكل 1-11)، ويتحدد الشكل الهندسي للبلورة بثلاثة عناصر هي: السطوح التي تحيط بالبلورة، والأضلاع الناتجة عن تقاطع هذه الوجوه، وأخيراً الزوايا (أوالذرا) الناجمة عن تقاطع الاضلاع في نقاط معينة. ان الشكل الخارجي المتعدد الوجوه للبلورة يرتبط ارتباطاً وثيقاً بعوامل داخلية (أي بنية الشبكة البلورية) وهو ليس الا تعبيراً عنها. لذلك فإن كسر البلورة

جزئياً لا يلغي هذه الصفات، كما لا يلغي خصائصها الداخلية. وهذا ما يفسر لنا اسباب نموها نرة أخرى واخذها لاشكالها الطبيعية المتعددة الوجوه عندما توضع في شروط ملائمة.



الشكل (1-11) بعض نماذج البلورات

11-2 اشكال البلورات *Crystalline Forms* :

يمكننا وضع جميع الترتيبات الممكنة للشبكة البلورية *crystalattice* في سبع مجموعات نموذجية من الجمل البلورية. ويعتمد هذا التصنيف على الخواص - التناظرية *symmetric*، وعلى بعض صفات وابعاد الوحدات البلورية *primitive crystal dimension*.

1- المجموعة الأولى: مكعبات (شكل 2-11)، مثالها بلورة ملح الطعام *(NaCl)* وتتمتع بالخصائص التالية:

اضلاعها: $A = B = C$

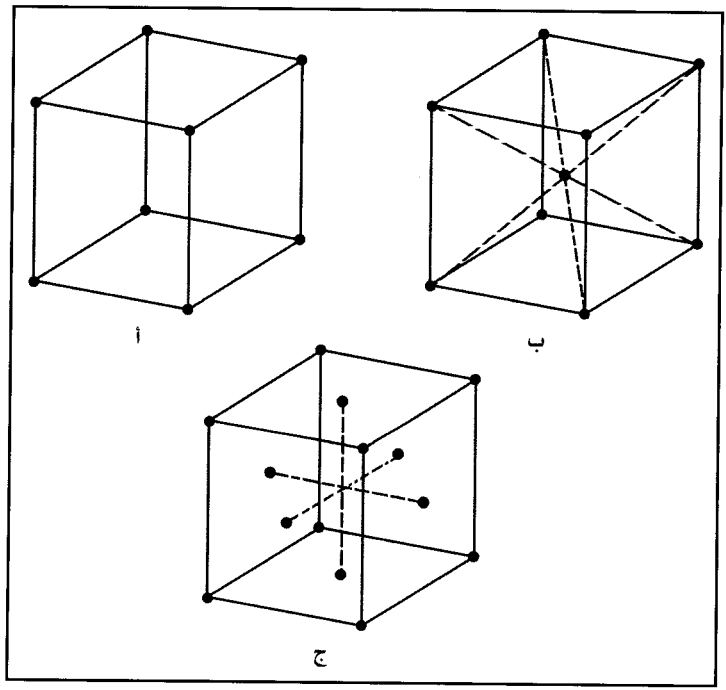
زواياها : $\propto = \beta = \gamma = 90^{\circ}$

ويمكن لهذه الفئة المكعبة أن تكون:

مكعبة بسيطة: (شكل أ 2-11) مثال: بلورة كلور الصوديوم.

مكعبة مركزية الجسم: (شكل ب2-11) مثال: بلورة كلور السيزيوم.

مكعبة مركزية الوجوه: (شكل ج2-11) مثال: بلورة النحاس.



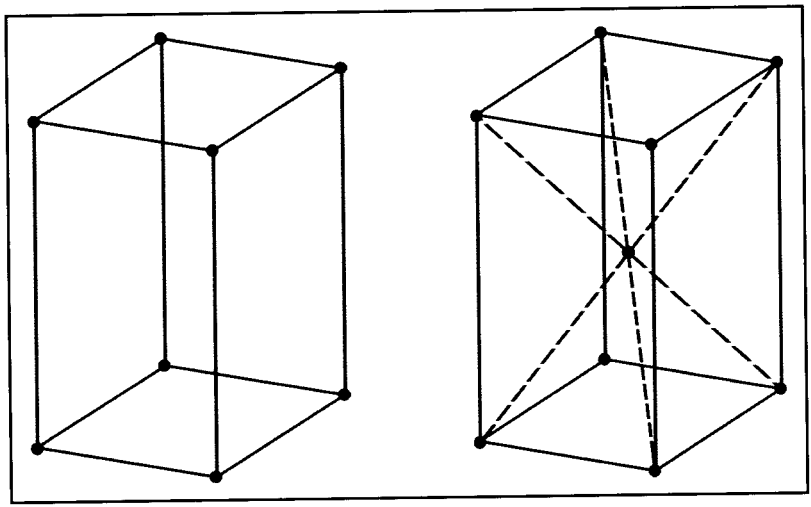
الشكل (2-11) نموذج الفئة المكعبة

2- المجموعة الثانية: رباعية الأضلاع (شكل 3-11) ومثالها القصدير الأبيض وأوكسيد التيتان (TiO_2) وتتمتع بالخصائص التالية:

اضلاعها : $A = b \neq C$

زواياها : $\propto = \beta = \gamma = 90^{\circ}$

ويمكن لهذه أن تكون بسيطة أو مركزية الجسم.



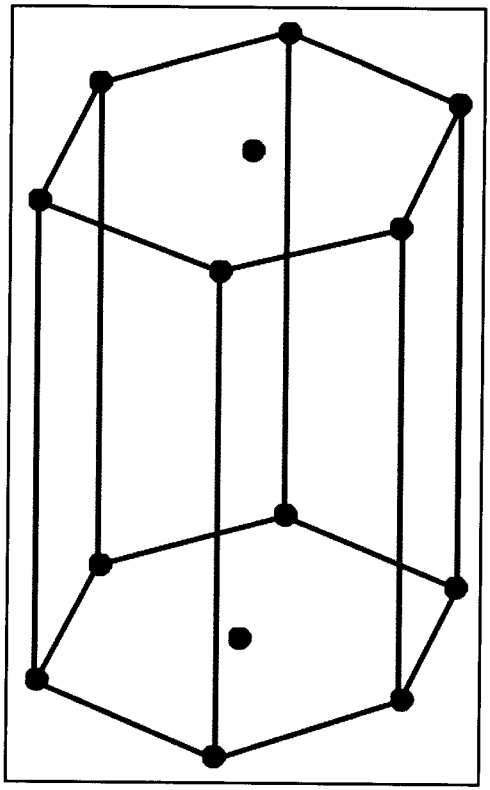
الشكل (3-11) نموذج الفئة رباعية الاضلاع

3- المجموعة الثالثة: سداسية (شكل 4-11). ومثالها الغرافيت رالاباتيت واوكسيد السيليسيوم (SiO_2) وتتمتع بالخواص التالية:

الاضلاع : $A = B \neq C$

الزوايا : $\propto = \beta = 90^{\circ}$

$\gamma = 120^{\circ}$

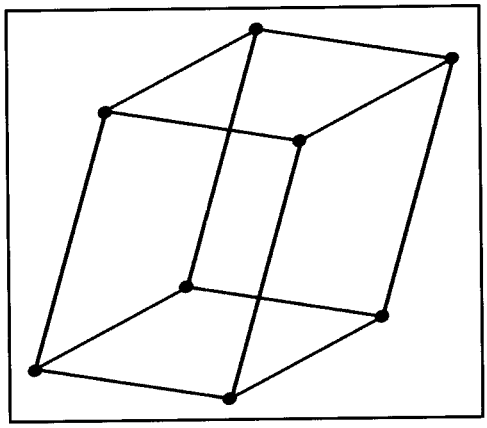


الشكل (4-11) نموذج الفئة السداسية

4- المجموعة الرابعة: معينية (الشكل 5-11)، وتدعى هذه المجموعة ايضاً: ثلاثية الميل. مثالها بلورة الكالسيت (كربونات الكالسيوم)، ونترات الصوديوم. خصائصها العامة:

اضلاعها: $A = B = C$

زواياها: $\propto = \beta = \gamma \neq 90^{\circ}$



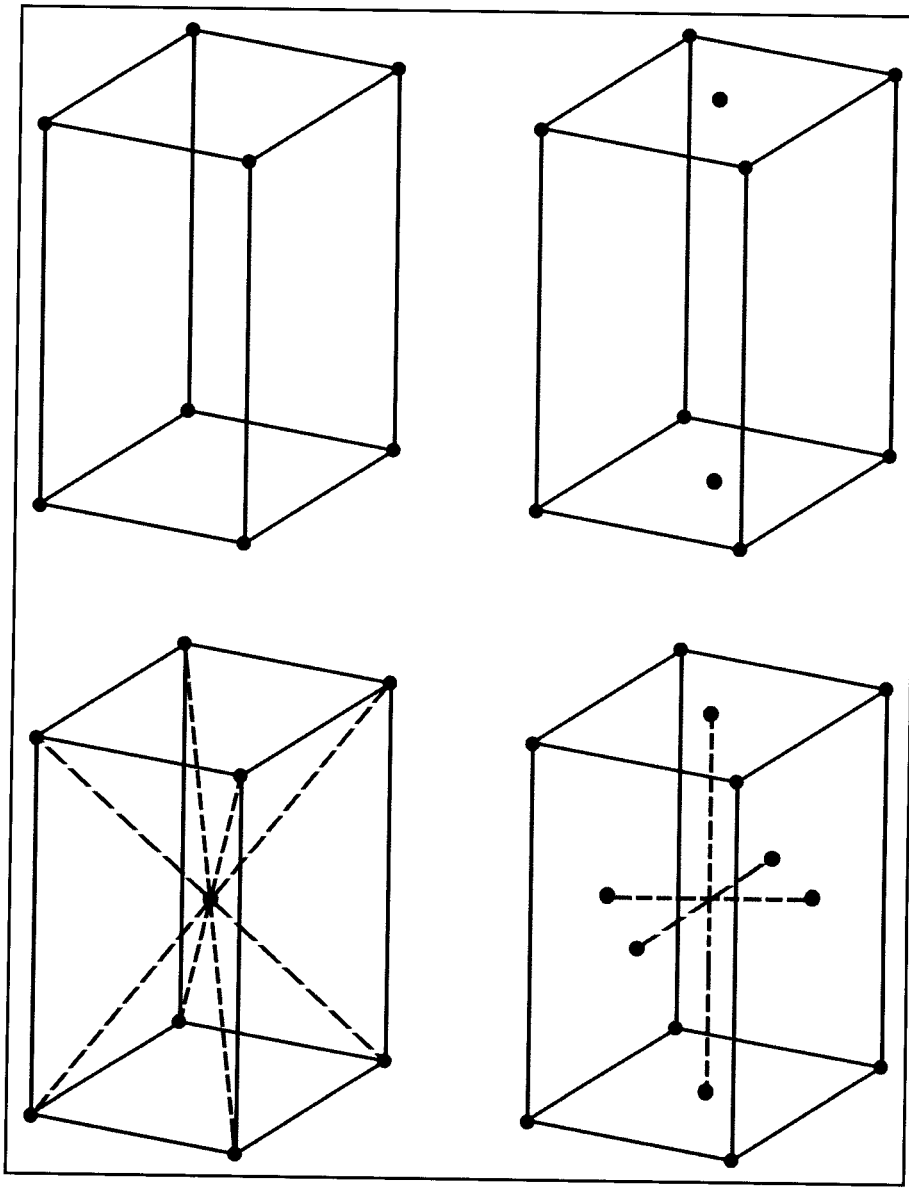
الشكل (5-11) نموذج الفئة المعينية

5- المجموعة الخامسة: معينية مستقيمة (شكل 6-11)، مثالها الكبريت المعيني ونترات البوتاسيوم، وكبريت الباريوم، خصائصها العامة:

اضلاعها: $A \neq B \neq C$

زواياها: $\propto = \beta = \gamma = 90^{\circ}$

يمكن لهذه الفئة أن تكون: مركزية الطرفين، مركزية الوجوه، مركزية الجسم، بسيطة.



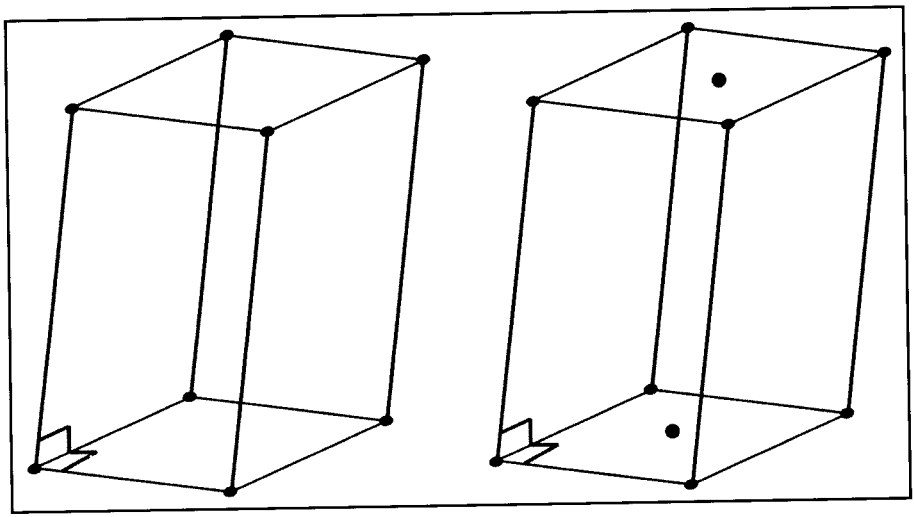
الشكل (6-11) نموذج الفئة المعينية المستقيمة

6- المجموعة السادسة: احادية الميل (شكل 7-11)، مثالها الكبريت الموشوري، وكبريت الكالسيوم ثنائية الماء البلوري $(CaSO_4 2H_2O)$ تتمتع بالخصائص التالية:

اضلاعها: $a \neq B \neq C$

زواياها: $\propto = \gamma = 90^{\circ}$

$\beta \neq 90^{\circ}$

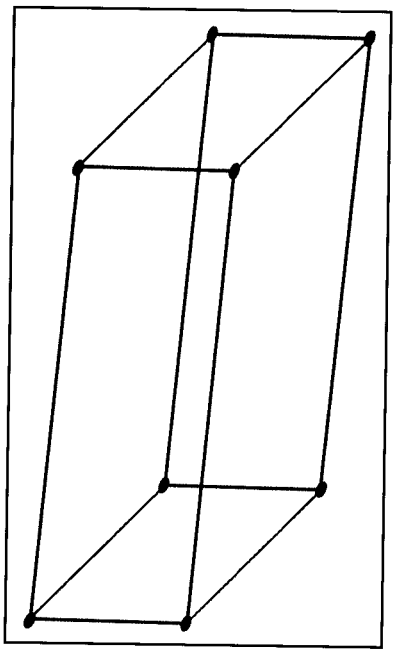


الشكل (7-11) نموذج الفئة احادية الميل

7- المجموعة السابعة: ثلاثية الميل (شكل 8-11) مثالها كبريتات النحاس خماسية الماء البلوري $(CaSO_4 5H_2O)$ وتتمتع بالخواص التالية:

اضلاعها: $a \neq B \neq C$

زواياها: $\propto \neq \beta \neq \gamma \neq 90^{\circ}$

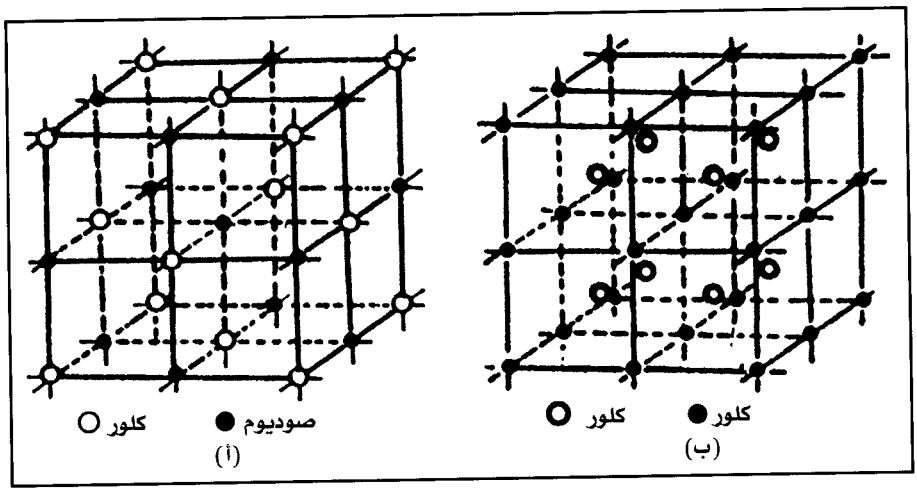


الشكل (8-11) نموذج الفئة ثلاثية الميل

11-3 البنية الشبكية للبلورات *Crystale lattice structare* :

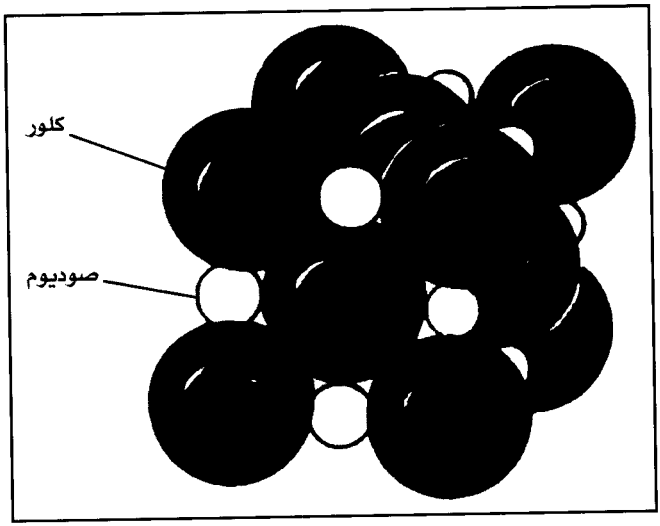
يمكننا التوصل الى فهم البية الشبكية الفراغية للبلورات من خلال استعراضنا التدريجي لبعض الامثلة البسيطة:

فانتظام شوارد الصوديوم، والكلور في بلورة ملح الطعام المكعبة البسيطة يتم باحتلال هاتين الشاردتين لذزا المكعب بشكل متناوب (شكل أ 9-11)، اما في بلورة السيزيوم المكعبة مركزية الجسم فأن شوارد السيزيوم وحدها هي التي تشغل ذرا المكعب في حين تحتل شاردة الكلور مركزه (شكل ب 9-11).



الشكل (9-11) البنية الشبكية الفراغية لبلورات كلور الصوديوم (أ) وكلور السيزيوم (ب)

أن البنية الشبكية الممثلة في الشكل السابق ليست دقيقة لانها لاتراعي ابعاد الشوارد الموجبة والسالبة. لذلك فأننا نستطيع ان نعبّر عن البنية البلورية الحقيقية لملح الطعام (الشكل 10-11).



الشكل (10-11) البنية البلورية الحقيقية لملح الطعام

تمكننا هذه الاشكال للبنى البلورية من استنتاج الخواص المشتركة التالية:

أ- انتظام المقيدات (ذرات، شوارد، جزيئات) أو العناصر المكونة للشبكة على شكل صفوف.

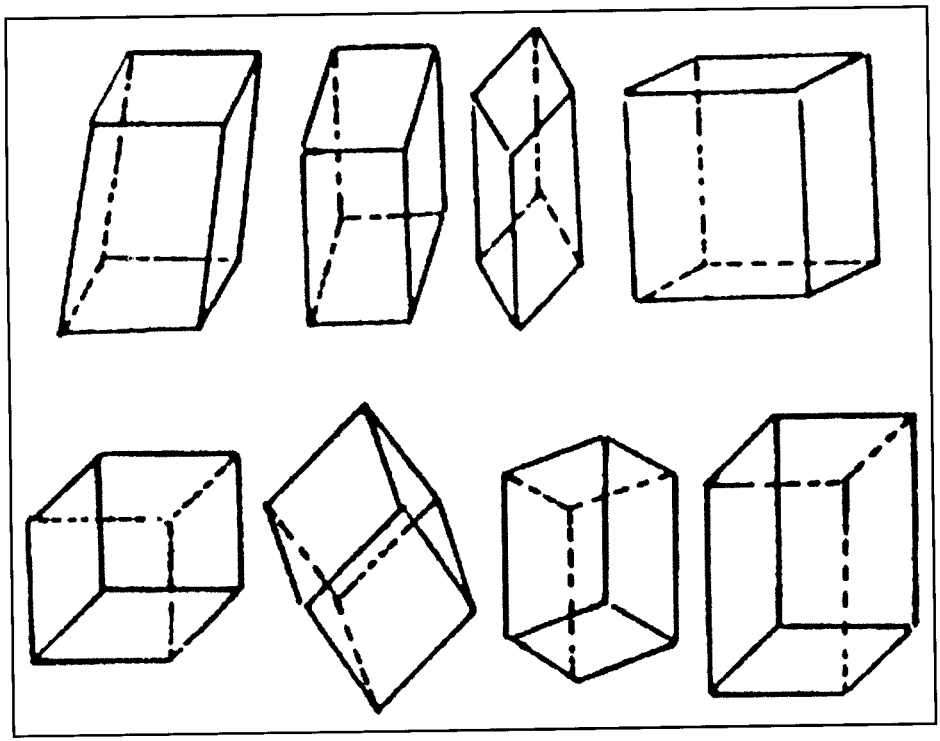
ب- تساوي المسافات الفاصلة بين العقيدات المتماثلة عندما نسير في نفس الاتجاه.

ج- توزع العقيدات المتماثلة بشكل متكرر ودوري في البلورة.

د- ينتج عن ربط العقيدات المتماثلة مع بعضها البعض بصورة متوازية مجموعة من متوازيات السطوح المتجاورة، يشترك كل اثنين منها في وجه واحد، وتحتل ذراها عقيدات متماثلة، وتدعى هذه المجموعة بالشبكة الفراغية البسيطة. هذا وتختلف انواع متوازيات السطوح باختلاف الشبكات البلورية ونجد في (الشكل 11-11) اكثر نماذجها انتشاراً.

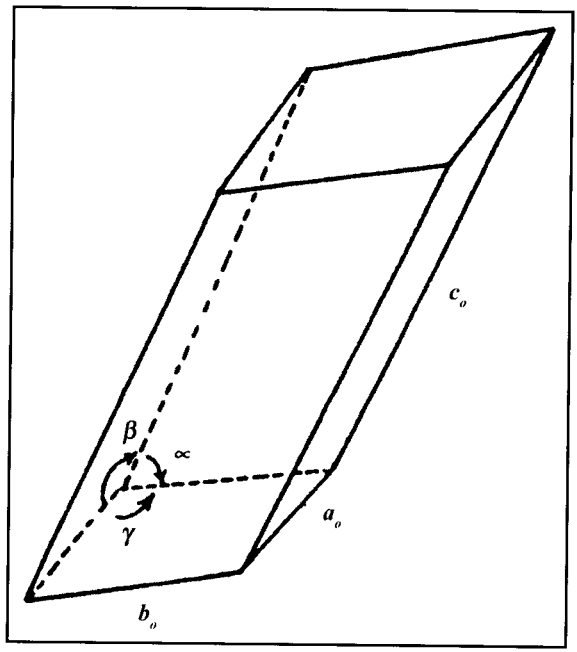
يتكون متوازي السطوح من ستة سطوح (كل اثنين منها متوازيان متساويان) ومن(12) ضلع (كل اربعة منها متساوية ومتوازية)، ومن ثمانية رؤوس. وترتبط هذه العناصر ببعضها بالعلاقة التالية:

عدد الوجوه + عدد الرؤوس = عدد الاضلاع + 2



الشكل (11-11) بعض نماذج متوازيات السطوح

ويتعين شكل، وكبر متوازي السطوح بالزوايا $(\propto, \beta, \gamma)$ المحصورة بين ثلاثة اضلاع منه غير متوازية، ومتقاطعة في نقطة واحدة (ويندر أن تكون هذه الزوايا قائمة). وبالاضلاع (a_o, b_o, c_o) التي يرجّح عدم تساويها في معظم الحالات (شكل 11-12).



الشكل (12-11) متوازي سطوح حددت عليه الزوايا
$(\propto, \beta, \gamma)$ **والاضلاع** (a_o, b_o, c_o)

عند اجتماع شبكتين بلورتين بسيطتين (مثل شبكة الكلور، وشبكة الصوديوم كل على حدة في بلورة الطعام) أو أكثر ضمن بعضهما البعض نحصل على مايسمى بالشبكة البلورية المعقدة (مثال شبكتي الكلور و الصوديوم معاً في بلورة ملح الطعام).

تعود بدايات نظرية البنية البلورية الى العالم خيوجنسن (في القرن السابع عشر)، الا أن الفضل في تأسيسها وارساء قواعدها يعود للعالم برافة (في منتصف القرن التاسع عشر) وبعد التحقق من صحة هذه النظرية تمت صياغتها في قانون يسمى: قانون البنية الشبكية البلورية.

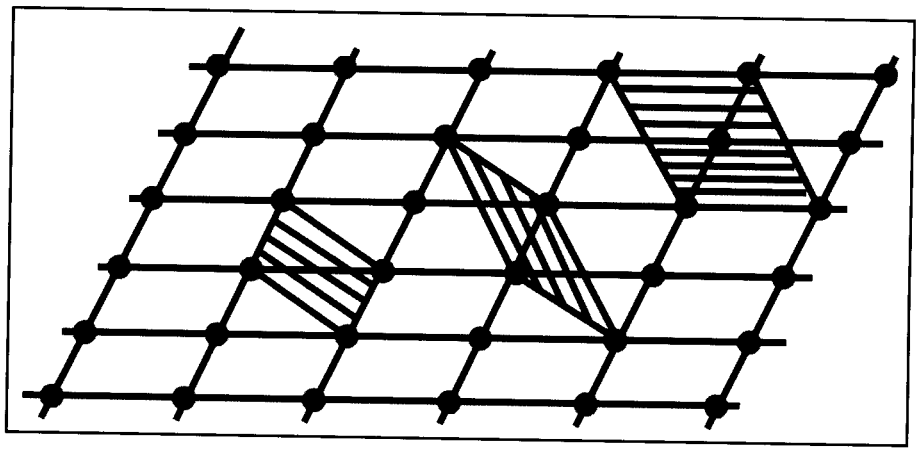
يمكننا بالاعتماد على علم الهندسة الفراغية الحصول على (14) شكلاً مختلفاً من الشبكات البلورية الفراغية البسيطة تسمى شبكات برافه. وهذا يعني وجود اربعة عشرة امكانية تستطيع بموجبها النقاط المتشابهة التوزع بشكل منتظم ثلاثي الابعاد.

11-4 خصائص البنية الشبكية الفراغية للبلورات

تقع جميع نقاط الشبكة الفراغية على خطوط مستقيمة يدعى كل واحد منها صف الشبكة الفراغية. ولكل صف في الشبكة مجموعة صفوف موازية له. وتكون المسافات بين كل عقدتين متماثلتين متساوية في الصف الواحد، وفي الصفوف المتوازية، ومختلفة في الصفوف غير المتوازية (تتساوى أيضاً في الصفوف المتناظرة).

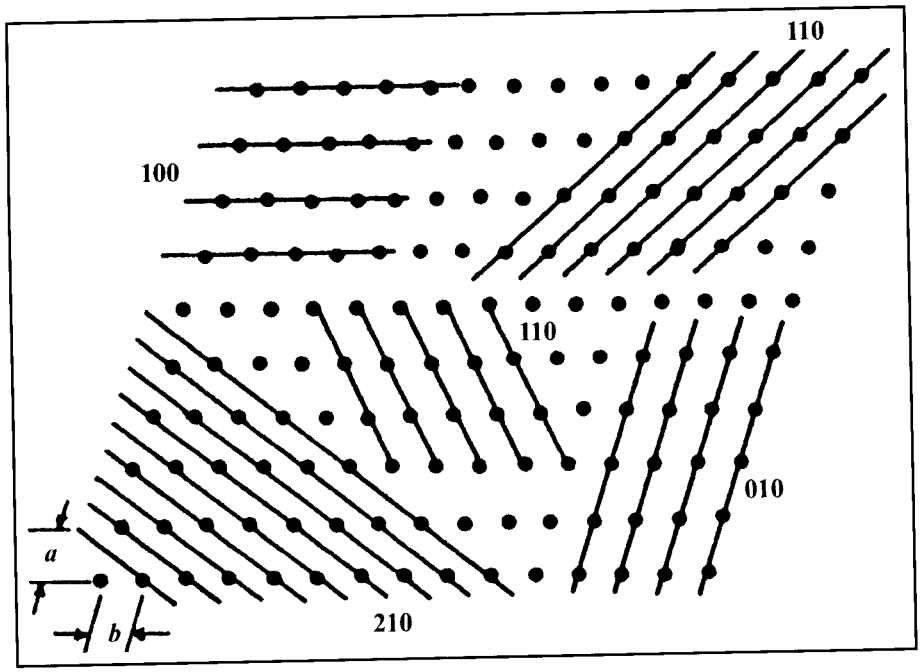
لاتتوزع نقاط الشبكة الفراغية حسب خطوط مستقيمة فقط، وانما حسب مستويات، ويدعى المستوى المار من نقاط الشبكة الفراغية بالشبكة المستوية. وتتحدد الشبكة المستوية بثلاث نقاط لاتقع على خط مستقيم واحد.

يمكن تقسيم كل شبكة مستوية بواسطة مجموعتين من الصفوف المتوازية الى عدد من متوازيات الاضلاع (مستطيلة، مربعة، معينة) المتجاورة التي يشترك كل اثنين منها بضلع أو صف واحد، (الشكل 13-11).



الشكل (13-11) شبكة مستوية مع عدد من متوازيات الاضلاع

يمكننا رسم العديد من المستويات التي تمر في نقاط الشبكة البلورية المستوية (شكل 14-11)، ويحتمل أن يكون كل واحد منها وجهاً للبلورةيمكن تمميزه باعداد ثلاثية تعرف بدلائل ميللر. ونحصل على دلائل أي مستوى بعدّ المستويات التي نمر بها بين نقطة من الشبكة البلورية ونقاط آخرى عندما نسير بالاتجاهات (*a,b,c*) بالترتيب. فاسم مجموعة المستويات الواقعة الى يسار واسفل (الشكل 14-11) يدل على أن علينا أن نمر في مستويين بين نقطتين من الشبكة في اتجاه المحور (*a*) وان نمر في مستوى واحد فقط من الشبكة باتجاه المحور (*b*). ولا نمر في أي نقطة باتجاه المحور (*c*)، ولهذا تتميز هذه المجموعة من المستويات بالدلائل (210). أما الدلائل التي ترمز الى المجموعة الواقعة في الزاوية العلوية اليمنى من الشكل فهي (110). تدل الاشارة السالبة على أننا اذا تجاوزنا مستوياً عند سيرنا بالاتجاه الموجب ل (*a*) من الضروري أن نسير بالاتجاه السلبي ل (*b*) حتى نستطيع المرور في ذات المستوى وهكذا. ولما كان من الممكن أن نميز كل وجه من البلورات بثلاثية دلائل يرمز لها ب (*HKL*).



الشكل (14-11) متوازي سطوح حددت عليه الزوايا

- تتوقف كثافة توزع النقاط (العقيدات) في الشبكة الفراغية على المسافات الفاصلة بينها في كل شبكة مستوية. وتدعى كمية العقيدات في واحدة السطوح في الشبكة المستوية: الكثافة العقدية، أو الكثافة الشبكية. بحيث تتساوى الكثافة العقدية في الشبكات المستوية المتوازية، ولا تتساوى في الشبكات المستوية غير المتوازية (عدا حالات التناظر).

11-5 الصفات الأساسية والثانوية للبلورات

ترتبط صفات الاجسام البلورية بتركيبها الكيميائي. أي بصفات العقيدات المادية (عناصر، شوارد، ذرات، جزيئات) المركّبة لها. وتتغير هذه الصفات تغيراً تدريجياً على شكل قفزات نتيجة لتشكل بنى بلورية جديدة للمادة نفسها.

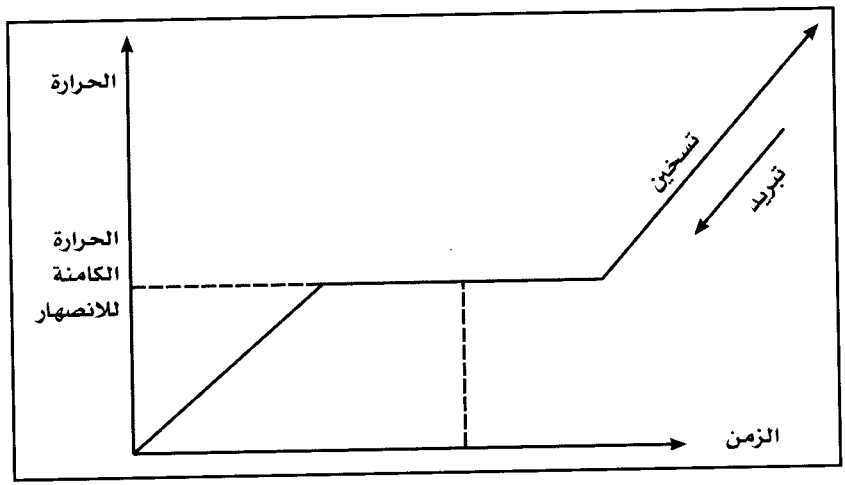
الصفات الاساسية: ترتبط بنظم البنية الشبكية العامة وأهمها: القدرة الكامنة الدنيا للبلورات،ثبات واستقرار البلورات. تجانس البلورات، عدم تماثل الخواص في البلورات...

الصفات الثانوية: لا ترتبط بنظام البنية العامة، بل بالنواحي التفصيلية فيها وأهمها: قدرة البلورات على الانفصام وفقاً لسطوح معينة تدعى سطوح الانفصام. وقدرة البلورات على اكتساب شحنات كهربائية مختلفة على الاطراف عند تعرضها للشد أو عند تغير درجة الحرارة.

سوف نتعرض الأن لبعض الصفات الاساسية للبلورات:

11-5-1 القدرة الكامنة الدنيا للبلورات:

تنتقل العقدات المكونة للمادة عند التبلور من حالة التوزع الفوضوي الى حالة الانتظام المتناسق في بنية بلورية فراغية معينة. ويترافق هذا الانتقال بإنتشار للحرارة. ويحصل العكس عند انصهار جسم بلوري وانتقاله الى الحالة السائلة (أي أنه يقوم بامتصاص الطاقة). وتعمل حرارة التسخين على تهديم البنية الشبكية البلورية بتنشيطها للحركة التذبذبية الحرارية للعقيدات مما يؤدي لاختلاط عناصرها. وتدعى الحرارة المنتشرة عند التبلور، والممتصة عند الانصهار بالحرارة الكامنة للانصهار (شكل 15-11).



الشكل (15-11) منحنى تسخين جسم بلوري

تتصف المواد البلورية باملاكها طاقة داخلية منخفضة بالمقارنة مع الطاقة الكامنة لنفس المواد عندما تكون بحالة عديمة الشكل (غير بلورية). وتجدر الاشارة أيضاً الى أن انصهار الاجساماالمتبلورة يتم دائماً وأبداً في نفس الدرجة من الحرارة في حين تنصهر المواد عديمة الشكل (كالشموع، حموض دسمة...) ضمن مجال حراري تبدأ فيه بحالة طراوة عجينية ثم تتحول بعدها الى حالة الشفوفية رالانصهار الكلي.

11-5-2 ثبات واستقرار البلورات

عندما نقوم بمقارنة الروابط القائمة بين جزيئات المادة في حالاتها الثلاثة (الغازية، والسائلة، والصلبة) فأننا نتبين الوقائع التالية:

1- في الغازات: تكون الروابط بين الجزيئات ضعيفة. أما سلوكيتها الحركية فتتم وفقاً لخطوط مستقيمة تتغير اتجاهاتها عند الاصطدام فقط.

2- في السوائل: تصبح الروابط بين الجزيئات أقوى بحيث لا تسمح بانفصال الجزيئات عن بعضها البعض تحت تأثير القوى الحركية الذاتية (الحركة التذبذبية حول وضع التوازن، والحركة الانزياحية بالنسبة لبعضها البعض).

3- في الاجسام الصلبة البلورية: يكون ارتباط الجزيئات ببعضها البعض ضمن الشبكة البلورية قوياً الى الحد الذي يمنع حدوث حركات اهتزازية فقط. وتختلف الاجسام البلورية عن الاجسام عديمة الشكل بانتظام جزيئات المادة في بنية شبكية بلورية فقط.

يتضح مما سبق تمتع البنى الشبكية بالثبات والاستقرار الكبير، الذي يبقى مستتراً مالم تتعرض هذه البنى لقوى قاهرة تتغلب على الروابط التي توحّد بين جزيئاتها، فتعمل على انعتاقها من النظام البلوري.

11-5-3 تجانس البلورات:

نستطيع التمييز بين تجانس الاجسام البلورية، وتجانس الاجسام عديمة الشكل من خلال التعاريف الثلاث التالية:

أ- تعريف التجانس بصورة عامة: ندعو جسماً من الاجسام بأنه متجانس عندما تتساوى الصفات في جميع اجزائه. ويعود هذا التماثل في الخواص الى توزع المواد المركبة للاجسام (ذرات، شوارد، جزيئات) فيها توزعاً متجانساً اضافة لقبولنا المسبق باعتبار الشوارد أو الذرات أو الجزيئات وحدات متجانسة.

ب- التجانس البلوري: وهو احدى الصفات الخاصة المميزة للاجسام البلورية، والتي تنتج عن توزع للعقدات تكون بموجبه جميع الجزيئات المتماثلة موزّعة بالنسبة لأية واحدة منها، توزعاً متماثلاً. (ينطبق هذا التعريف على المناطق

العميقة من البلورة فقط نظراً لتراص الجزيئات على السطوح البلورية). ولهذا التعريف علاقة بعدم تماثل خواص الاجسام البلورية في جميع الاتجاهات الذي سيمر معنا في الفقرة اللاحقة.

ج- التجانس الاحصائي: ويدل على التوزع الوسطي لجزيئات غاز، أو سائل، أو مادة عديمة الشكل في واحدات حجم معينة، وفي فترات زمنية معينة.

يتأثر التجانس البلوري بعدد من العوامل مثل:

1- كون المنطقة البلورية سطحية أو عميقة (تقارب العقد في المناطق السطحية).

2- وجود شوائب في المحلول، اندمجت مع البلورة اثناء تشكلها.

3- تشوه البنية الشبكية نتيجة لظروف التبلور.

11-5-4 عدم تماثل الخواص في البلورات:

تتماثل خواص الاجسام الموجودة في الطبيعة وتتساوى في جميع الاتجاهات. فمهامل النقل الحراري لجسم متماثل الخواص مثلاً يكون واحداً في جميع اتجاهات المادة. ويعود ذلك الى التوزع الفوضوي للجزيئات الذي يتحقق في كل من الغازات والسوائل والاجسام عديمة الشكل.

أما في البلورات التي تسمى أجساماً غير متمالة الخواص فان الامر مختلف، ويعود ذلك الى توزع الجزيئات المتماثلة في الشبكات الفراغية على مسافات تتساوى في الصفوف المتوازية فقط (ينتج عنها تماثل الصفات) وتختلف في الصفوف غير المتوارية (فتولد عدم تماثل الخواص، عدا حالات التناظر) وهذا يعني ان قيمة المعامل المدروس كعامل التمدد الحراري، وقرينة الانكسار... يتعلق بالاتجاه الذي يقاس به.

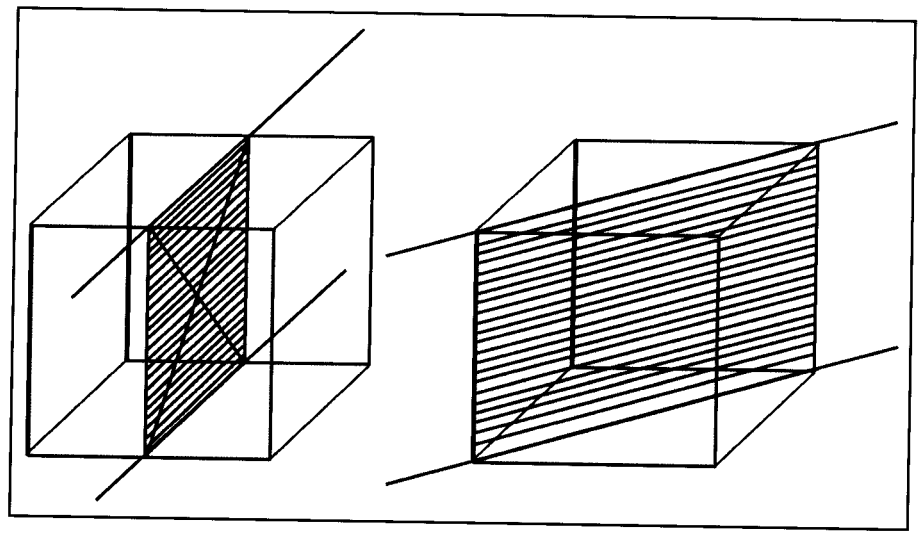
يمكن للاجسام متماثلة الخواص أن تصبح غير متماثلة الخواص في ظل ظروف معينة. فالزجاج عديم الشكل يتحول عند تعريضة للضغط، أو تحت تأثير درجة الحرارة الى بنية بلورية غير متماثلة الخواص.

أن عدم تساوي قوى التماسك في البلورات بالاتجاهات المختلفة يؤدي الى تشقق البلورات وانفصالها وفق سطوح معينة في البنية البلورية الفراغية. وتدعى قدرة البلورات على الانفصام وفقاً لهذه السطوح، بالانصام كما تدعي سطوحه بسطوح الانفصام.

11-5-5 بعض الصفات الاساسية الاخرى

11-5-5-1 صفة التناظر:

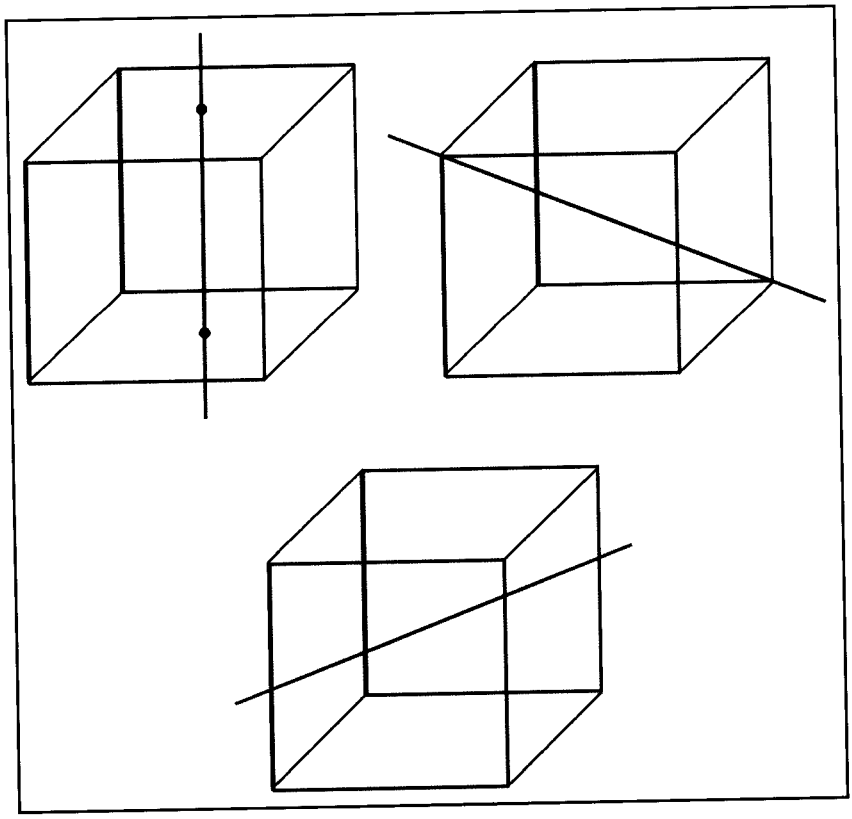
لا تقتصر هذه الصفة على البلورات فقط، بل تشمل ايضاً عالمي النبات والحيوان. سنتعرض فقط لثلاثة عناصرمن عناصر التناظر.



الشكل (11-16) بعض سطوح التناظر في البلورات

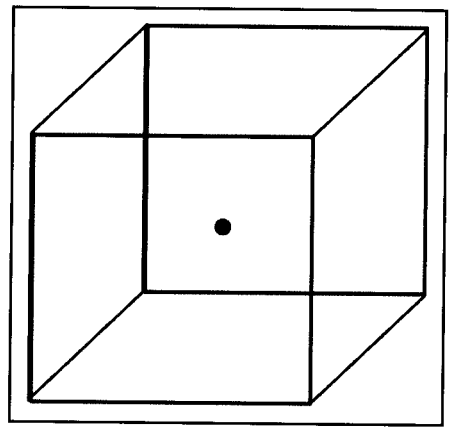
1- سطح التناظر: يعتبر للبلورة سطح تناظري اذا أعطت عند شطرها بمستو تخيلي قسمين متشابهين تمام التشبه أحدهما خيال الآخر في المرآة (شكل 11-16).

2- محور التناظر: هو الخط الذي تستطيع البلورة عند دورانها حوله أن تعطي شكلها الاصلي اكثر من مرة. فإذا ظهر شكلها بعد دورانها (180°) دعي المحور ثنائياً، وإذا تكرر الظهور بعد (120°) كان المحور ثلاثياً وبعد (90°) رباعياً، وبعد (60°) سداسياً، (شكل 17-11).



الشكل (17-11) بعض محاور التناظر في البلورات

3- مـركـز التناظر: هـو النقطة التي إذا مـر بهـا أي خط قـسـم سطح البلورة بمسافات متساوية في جميع الاتجاهات، (شكل18-11).

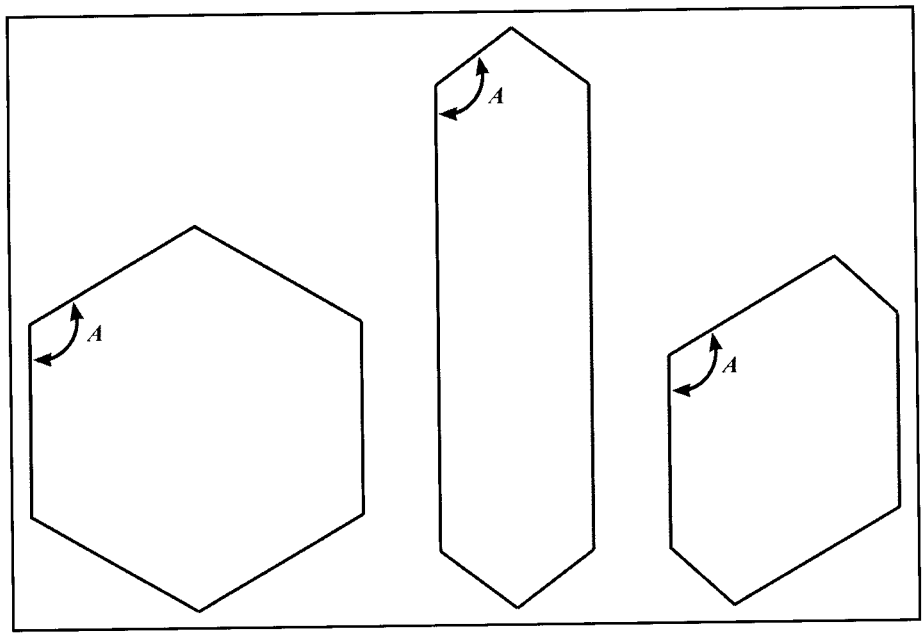


الشكل (18-11) مركز التناظر في البلورة

يمكن للبلورة أن تمتلك اكثر من سطح أو محور تناظري، ويعتمد عدد عناصر التناظر الموجودة على طبيعة الجسم والمادة المتبلورة. ففي حين تمتلك بلورة كلور الصوديم(23) عنصراً تناظرياً نجد أن بلورة كبريتات النحاس، خماسية الماء البلوري ليس لها أي عنصر تناظري.

11-5-5-2 ثبات الزوايا:

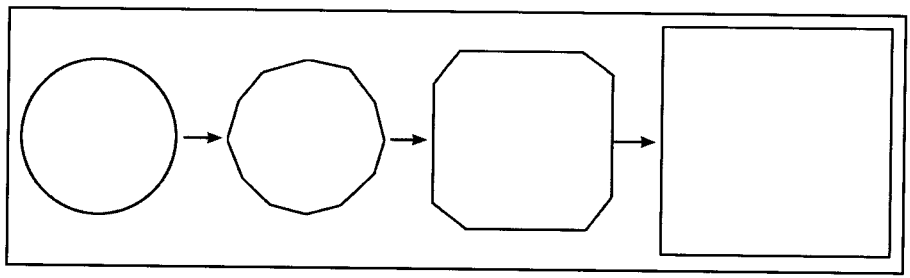
يمكن لشكل البلورة النهائي أن يختلف بحسب شروط التبلور، أما الزوايا الحاصلة بين سطوح وجوه التبلور فتبقى دائماً وابداً ثابتة، يوضح (الشكل 19-11) هذه الناحية حيث نرى أن الزاوية (A) الموجودة بين وجهين من وجوه التبلور تبقى واحدة لا تتغير مهما اختلف الشكل العم للبلورة.



الشكل (19-11) ثبات الزوايا رغم اختلاف الشكل العام للبلورة

11-5-5-3 قدرة البلورات على التحدد أو التغلف الذاتي:

تتضمن هذه الخاصة قدرة البلورة على التغلف بوجوه مستوية عند نموها الحر، ويرتبط ذلك بالبنية الشبكية لها. فعند وضع جزء من بلورة منحوتة بشكل كروي في محلول فوق مشبع لمادة البلورة نفسها فإننا نلاحظ بدء نمو البلورة وفق سطوح متباينة السرعة مما يؤدي للانتقال من الشكل الكروي إلى الشكل متعدد الوجوه يتفق مع خواص البنية الشبكية الداخلية للبلورة، (الشكل 20-11).



الشكل (11-20) مراحل استعادة بلورة كلور الصوديوم المنحوتة بشكل كروي لشكلها الطبيعي عند وضعها في الشروط الملائمة لنموها

11-5-5-4 صفات آخرى:

يعّبر عنها بقوانين هندسية بلورية مثل قانون الاعداد الصحيحة، وقانون النطاقات، و....

11-6 التحديد النهائي لمفهوم البلورة:

بعد معرفتنا لكل ما سبق من خواص مميزة للبلورات، يمكننا استبدال التعريف الاولي للبلورة الذي بدأنا به البحث، بمفهوم نهائي، علمي، دقيق يأخذ بعين الاعتبار، البنية الشبكية، وقدرة التغلف الذاتي، والقوانين الهندسية البلورية. هذه الصفات ترتبط جميعها بالبنية الداخلية للبلورة ويعبر عنها بقانون الشبكة الفراغية.

تعريف البلورات: هي عبارة عن أجسام ذات بنى منتظمة، تتوزع فيها العقيدات تبعاً لقانون الشبكة الفراغية.

11-7 تشكل البلورات:

يمكننا الحصول على الاجسام البلورية، إنطلاقاً من الغازات، والسوائل والاجسام عديمة الشكل.

أ- من الغازات: يكون ذلك بتسخين كمية من اليود في انبوب اختبار، فنلاحظ تشكل بلورات اليود على جدران الانبوب الباردة بعد مرور السائل بالحالة البخارية (الغازية). ويمكن الحصول أيضاً على بلورات المغنيزيوم بالاسلوب السابق نفسه.

ب- من السوائل: سواء كانت بشكل محاليل أو مصاهير. ولفهم شروط التشكل لابد من الوقوف على بعض التعاريف:

- تعريف المحلول المشبع: هو المحلول الذي تعجز مادته الحالة عن حل أي كمية اضافية من المادة المنحلة فيه وذلك في شروط الظغط والحجم، والحرارة نفسها.
- تعريف المحلول غير المشبع: هو المحلول القادر على حل كمية إضافية من المادة الصلبة في شروط الضغط والحجم والحرارة نفسها.

بعد هذه التعاريف نستطيع أن نقول أن نمو ونشؤ البلورات يتم على حساب الفائض من المادة المنحلة فقط. وبالتالي فإن التبلور لا يتم إلا في المحاليل فوق المشبعة. أما في المحاليل غير المشبعة فيحدث انحلال للبلورات بدلاً م نشؤئها، ولا يحصل نمو ولا انحلال للبلورات في المحاليل المشبعة.

ج- من الاجسام عديمة الشكل: كما في تحول الزجاج الصنعي عديم الشكل مع مرور الزمن الى الحالة البلورية.

يترافق انتقال المواد من الحالات الثلاثة (الغازية، السائلة، الصلبة عديمة الشكل) إلى الحالة البلورية بتحرير للطاقة يظهر على شكل حرارة وهذا يعني أن الانتقال إلى الحالة البلورية يعني الانتقال إلى الحالة التي تحتفظ به المواد بأدنى قدر من الطاقة.

يمكن للبلورات أن تنمو في الشروط الملائمة فتعطي اشكالاً بلورية، وتدعى

هذه الظاهرات بالافتراس البلوري ويترافق ذلك بتناقص السطح بالنسبة للحجم وبتاقص السوية العامة للطاقة. أما ابعاد البلورات فيمكن أن تقدر:

1- بالامتار كما في بلورة الفلدسبات التي تزن (100) طن وبلورة الكوارتز التي تزن(10) طن، وبلورة الميكا التي تعادل سطحها ($7م^2$).

2- بالسنتيمترات كما في الغرانيت (1-3 سم).

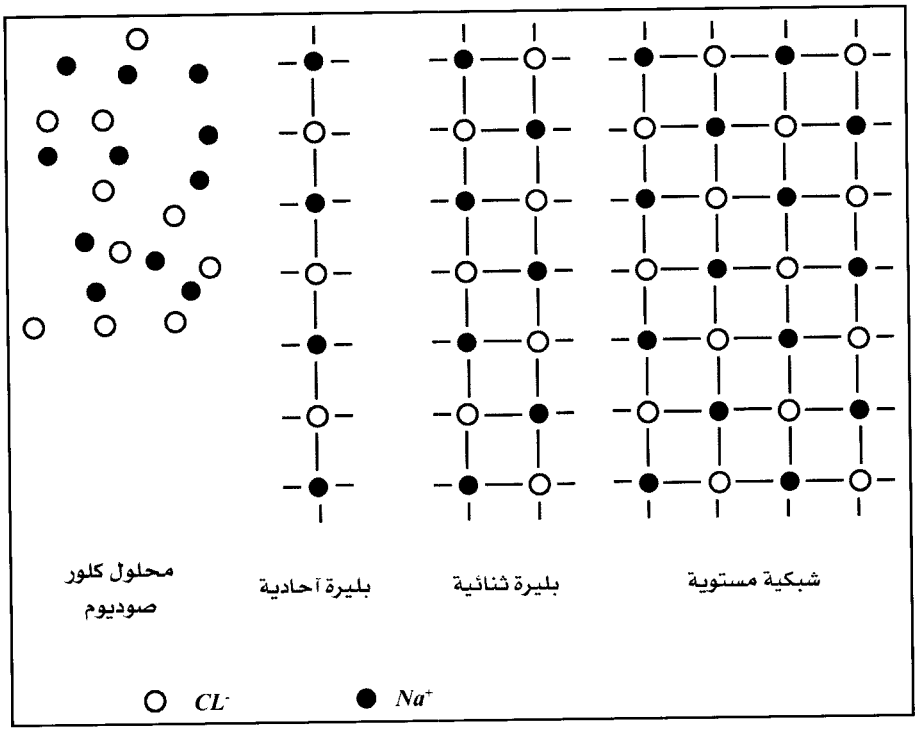
3- بالمليمترات كما في الصخور الرسوبية والاندفاعية.

4- باستخدام ادوات مجهرية كما في ابعاد بلورات المعادن والمركبات الكيميائية.

11-8 ظهور مراكز التبلور:

عند تبريد محلول كلور الصوديوم، تتناقص الطاقة الحركية (التذبذبية والانتقالية) لشوارده، وتسيطر قوى التجاذب بينها، مما يؤدي إلى تشكل سلاسل مفردة قصيرة من اعداد قليلة من الشوارد الموجبة والسالبة تدعى البلورات وحيدة البعد. تتقارب البلورات وحيدة البعد بحيث تتقابل فيها الشوارد المتعاكسة بالشحنة فيتشكل نتيجة لذلك بليرات ثنائية الابعاد ثم شبكات بلورية أولية تعطي في نهاية الامر البنية الشبكية النهائية (الشكل 21-11).

يطلق على الاشكال البلورية الصغيرة اسم مراكز التبلور، ولا يقتصر ظهور هذه المراكز على المحاليل فوق المشبعة فقط، بل تظهر أيضاً في المحاليل المشبعة. ولكن نظراً لعدم وجود فائض كبير من المادة المنحلة في المحاليل المشبعة فإن هذه المراكز لا تلبث أن تنحل مرة آخرى.



الشكل (21-11)

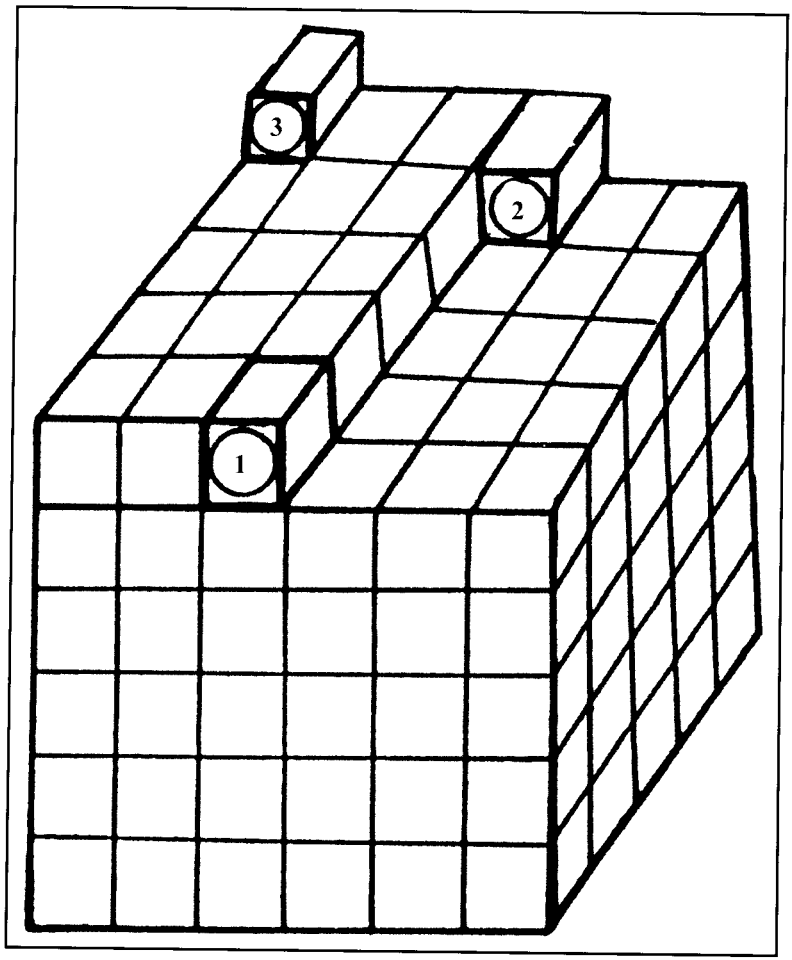
يمكن للعديد من العوامل أن تساعد على بدء وتسريع عملية التبلور مثل:

- سقوط بلورات من المادة المنحلة في المحلول المشبع.
- خلط المحلول وخضه.
- سقوط غبيرات مجهرية أو فوق مجهرية في المحلول.

11-9 نظرية نمو البلورات:

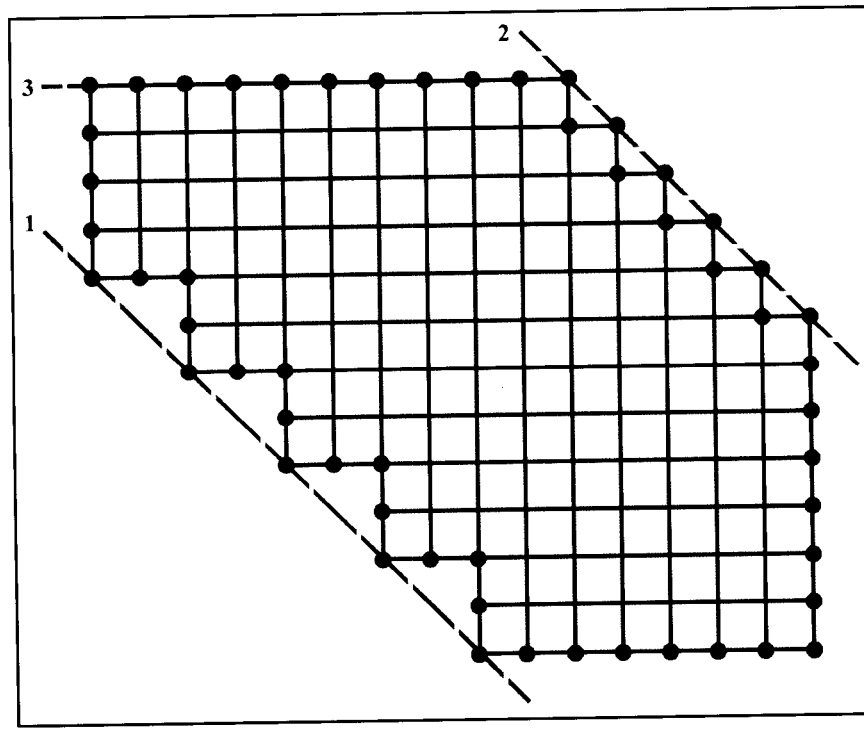
تفسر هذه النظرية كيفية تتابع توضع الجزيئات على وجوه البلورات الأخذة في النمو. وبحسب هذه النظرية فأنه عند نمو وجه من الوجوه البلورية لا يمكن

البدء في بناء صف جديد قبل الانتهاء من الصف السابق تماماً. كما لا يمكن البدء بتشكيل طبقة جديدة قبل اكتمال بناء الطبقة السابقة (الشكل 22-11). ويعود ذلك إلى مقدار قوى الجذب المطبقة على العناصر المستخدمة في بناء الصفوف والطبقات...



الشكل (22-11) افضليات توضح الجزيئات على وجوه البلورات الآخذه في النمو

أما سرعة نمو وجوه البلورة فتكون مختلفة وتتعلق بالكثافة العقدية لنيتها الشبكية أو قانون برافهالذي ينص على أن الوجوه ذات الكثافة العقدية الكبيرة تنمو بسرعة أقل من الوجوه ذات الكثافة العقدية الصغيرة (أي أن البلورات تتغلف في نهاية الامر بوجوه ذات كثافة عقدية أعظمية). وهذا يؤدي إلى تناقص الوجوه ذات النمو السريع في البلورة لصالح الوجوه ذات النمو البطئ (الشكل 23-11). وبالظروف السائدة اثناء التبلور.



الشكل (23-11) سرعة نمو الوجوه المختلفة تبعاً لكثافتها العقدية

11-10 تأثير العوامل الخارجية على نمو البلورات:

11-10-1 تأثير وضعية البلورة، وعدم تجانس المحلول:

عندما تتوضع البلورات في قعر الاناء الذي يحتوي المحلول فإن الوجوه التي تمس الاناء تحرم من النمو الطبيعي.

أن عملية نمو البلورات تترافق بأحداث تغيرات في المحلول الذي تنمو فيه وخاصة في المنطقة القريبة من الجسم البلوري حيث نلاحظ تشكل حيز تتناقص فيه درجة اشباع المحلول يدعى ساحة التبلور كما نلاحظ ارتفاع درجة حرارة محلول التبلور. وتؤدي هاتان الظاهرتان الى أعلى ليحل تناقص كثافة ساحة التبلور وتحرك محلول هذه المنطقة إلى اعلى ليحل محله محلول أكثر كثافة. وتتم هذه الحركة الانزياحية على شكل تيارات تدعى: تيارات التركيز تعمل تيارات التركيز على عدم تجانس المحلول الملامس لسطوح البلورة الآخذة بالنمو وبذلك فهي تؤثر على سرع نموها.

عندما تقترب البلورات النامية كثيراً من بعضها البعض فإنها تؤدي أيضاً لتشوه الشكل البلوري النظامي.

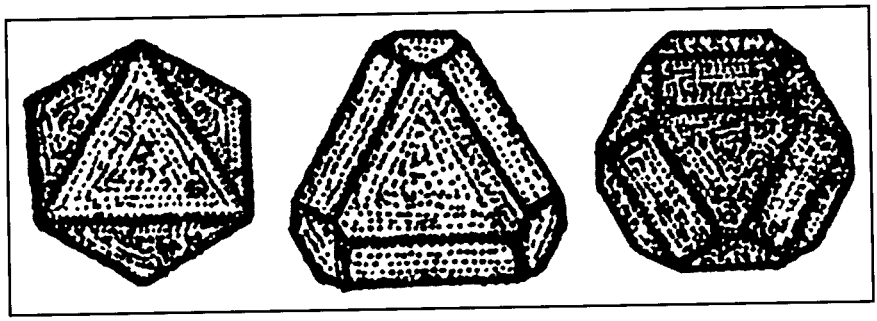
11-10-2 تأثر درجة تركيز محاليل النمو:

تتبلور مادة $KAL(SO_4)_2 \bullet 12H_2O$ بأشكال مختلفة تبعاً لتركيز محلول النمو.

أ- فتعطي المحاليل شديدة فوق الاشباع: بلورات ثمانية الوجوه.

ب- وتعطي المحاليل متوسطة فوق الاشباع: بلورات تحتوي على وجوه ثالمة للزوايا والاضلاع.

ج- وتعطي المحاليل قليلة فوق الاشباع: بلورات ذات أشكال قريبة من الكروية، (الشكل 24-11).



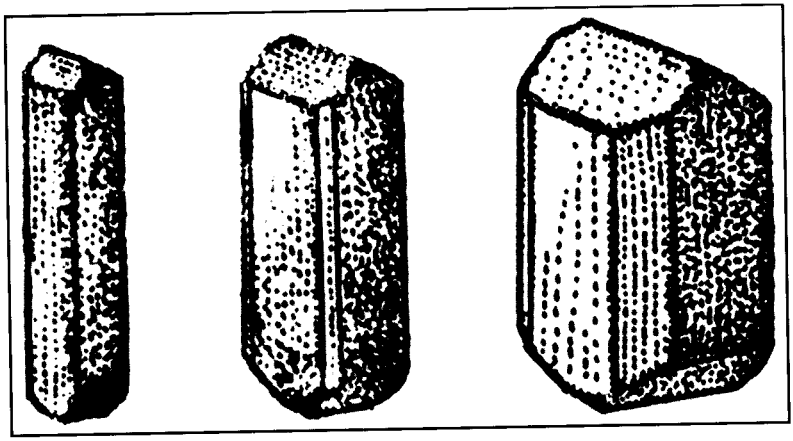
الشكل (11-24) تأثير درجة تمركز محلول النمو على شكل بلورة مركب

$KAL(SO_4)_2\ \ 12H_2O$

11-10-3 تأثير اختلاف درجة حرارة المحاليل:

يبدو تأثير الحرارة واضحاً في المثال التالي:

تزداد ثخانة بلورة مادة $(MGSO_4\ \ 7H_2O)$ بإزدياد درجة حرارة المحلول (مع ثبات التركيز) نتيجة لنمو الوجوه الجانبية الطويلة (شكل 11-25).



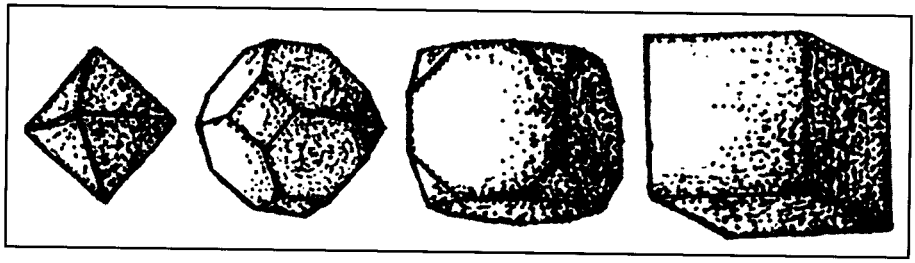
الشكل (11-25) تأثير درجة حرارة المحلول على شكل

$MGSO_4\ \ 7H_2O$

11-10-4 تأثير الشوائب في المحلول:

يؤدي وجود شوائب في المحلول إلى تغير السرعة النسبية لنمو الوجوه البلورية، ومثال ذلك تحول الشكل البلوري ثماني الوجوه لمادة:

$KAL(SO_4)_2 \bullet 12H_2O$ إلى الشكل المكعب بعد المرور بمراحل انتقالية متعددة وذلك عند وجود اليود في المحلول بتراكيز متزايدة، (شكل26-11).



الشكل (26-11) تأثير شوائب المحلول على سرعة نمو الوجوه البلورية

$KAL(SO_4)_2\ \ 12H_2O$

بعد أن أستعرضنا أثر العوامل الخارجية عاى تشكل ونمو البلورات نستطيع أن نؤكد اقتصار هذا لاثر على سرعة نمو الوجوه فقط. دون أن يخّل، بتركيز وبنية الشبكة الفراغية.

11-11 انحلال البلورات

تنحل البلورات في المحاليل غير المشبعة، وفي السوائل النظيفة، وبعملية االنصهار. يبدأ الانحلال بالرؤوس الزاوية، والاضلاع البارزة نظراً لتماسها مع المحلول غير المشبع، وتأخذ تنحل البلورات الصغيرة نهائياً.

ترتبط اشكال الانحلال البلوري ارتباطاً كبيراً بتجانسها، ويمكن للانحلال أن يأخذ اشكالاً متعددة في حالة عدم التجانس.

يحدث الانصهار عند رفع درجة الحرارة الى مافوق درجة انصهار البلورة، ويبدأ بالذرا واالضلاع لان عُقيداتها اضعف ارتباطاً بجسم البلورة من عقيدات الوجوه. وهذا يؤدي الى تكور البلورات قبل انحلالها التام.