

## الباب الثالث

### الحالة الصلبة

#### ( الجوامد )

خصائص الحالة الصلبة :

الحالة الصلبة هي الحالة الثالثة من أحوال المادة (بالإضافة إلى الحالة الغازية والحالة السائلة).

ويتكون الصلب عند تبريد سائل نقي إلى درجة حرارة معينة (تسمى درجة التجمد للسائل). فتبريد السائل يؤدي إلى خفض طاقة الحركة لجزيئاته، مما يؤدي إلى زيادة قوى التجاذب بينها. وعند الوصول إلى درجة التجمد، تتلاشى طاقة حركة الجزيئات، وتتوقف تماماً عن الحركة، وتأخذ أوضاعاً ثابتة بالنسبة لبعضها البعض، ولا يتبقى لها إلا قدر ضئيل من الطاقة يسمح لها بالتذبذب حول وضع متوسط بينها في الفراغ.

وتتميز المواد الصلبة بما يأتي:

- 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 الإثناء 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.
- وفي كثير من الجوامد، تنتظم الجزيئات أو الأيونات في تراكيب هندسية أو فراغية تسمى البلورات.
- أنواع المواد الصلبة :

يمكن تقسيم المواد الصلبة، من حيث طريقة ترتيب وانتظام الذرات والجزيئات، إلى نوعين، وهما:

أ - مواد بللورية : وهى المواد التى تتوزع فيها الذرات أو الجزيئات بطريقة منتظمة، فى أشكال هندسية محددة تسمى البلورات. وتكون البلورات محددة بأسطح مستوية تعرف بالأوجه، حيث تتقاطع الأوجه دائماً بزوايا مميزة للمادة.

فمثلاً، يتبلر كلوريد الصوديوم على هيئة مكعبات لها أوجه تتقاطع بزوايا قدرها ( $90^\circ$ ). وعندما تتحطم بللورة فإنها تنغلق أو تنشق، بحيث أن الأوجه والزوايا المميزة تنتج، حتى ولو سحقنا 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 ( $800^\circ\text{C}$ ). وعند تبريد مصهور الملح، يتجمد إلى كتلة بللورية عند نفس درجة الحرارة. وبعد تحول المادة من صلب إلى سائل (إنصهارها)، وتحولها من سائل إلى صلب (تجمدها) عند نفس درجة الحرارة، كما فى حالة كلوريد الصوديوم (ملح الطعام)، إحدى مميزات أغلب المواد الصلبة البللورية. ويطلق على درجة الإنصهار فى 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 التي 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

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

### أنواع البلورات :

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

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

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

ومن أمثلة هذه البلورات: بلورات  $\text{NaCl}$  و  $\text{BaO}$  و  $\text{KNO}_3$ .

2- البلورات الجزيئية: ففي هذا النوع من البلورات تكون قوى فان دارفال (قوى تشتت لندن وقوى ثنائيات القطب) هي القوى التي تربط بين الجزيئات في البلورة. ونظراً لأن هذه الروابط ضعيفة نسبياً لذلك تتميز البلورات الجزيئية بأنها لينة ولها درجات إنصهار منخفضة. والبلورات 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 البلورات: بلورات الكحولات والفينولات والأحماض الكربوكسيلية.

3- البلورات التساهمية (الشبكية) ففي هذا النوع من البلورات، ترتبط الذرات مع بعضها بقوى تساهمية في بعد واحد أو بعدين، ويعتمد على قوى فان دارفال في الأبعاد الأخرى. ويمثل الجرافيت أهم أنواع البلورات التي 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 قشري، وذو ملمس ناعم.

شكل (2)

شكل (3)

وهناك بلورات تحتوى على روابط تساهمية في بعد واحد فقط مثل: الجزيئات العضوية البوليمرية (البولى إيثيلين  $(\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_n \text{CH}_3$ ).

4- البلورات الفلزية: من المعروف أن الفلزات، مثل: الفضة والنحاس والحديد والصوديوم، لها القدرة على تكوين بلورات. ويعدّ التوصيل الكهربى والممان الفلزى

من الخصائص التي تدل على روابط وتركيب إلكتروني تتفرد به الفلزات. والبلورات الفلزية جوامد صلبة أو لينة، ذات درجة إنصهار عالية نسبياً، وقابلة للطرق والسحب وتوصيل التيار الكهربى. ويوضح الجدول (2) ملخص لهذه الأنواع البلورية.

### قانون التشابه البلورى

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

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

جدول (2): أنواع البلورات وخصائصها

نوع البلورة خصائصها	البلورات الأيونية	البلورات الجزئية	البلورات التساهمية	البلورات الفلزية
الوحدات التي تشغل النقاط الشبكية القوة الرابطة الخواص	أيونات موجبة وأيونات سالبة	جزيئات	ذرات	أيونات موجبة وسط بحر من الإلكترونات
	تجاذب كهروستاتيكي	فان دارفال، وثنائى القطب - ثنائى القطب	إلكترونات مشاركة	تجاذب كهربى بين أيونات والإلكترونات
	- مواد صلبة - درجة - إنصهارها معتدلة الارتفاع - 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 <sub>3</sub> CaCO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O أو CO <sub>2</sub>	الماس (C) الكوارتز (SiO <sub>2</sub> )	Na أو Cu أو Fe

### ظاهرة تعدد الأشكال

من المعروف أن بعض المواد سواء كانت بسيطة أو مركبة لها القدرة على أن تتشكل بلوراتها بأشكال مختلفة. وهذه الظاهرة هي 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 "التأصل"، كما في حالة الكبريت والفسفور.

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

### أنواع التشكل أو التأصل

هناك نوعان من التشكل أو التأصل 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 نوبانها في مذيب معين.

ومن الأمثلة المعروفة لهذا النوع من التشكل : الكبريت.

كبريت معينى  $96.5^{\circ}\text{C}$  كبريت منشورى  $120^{\circ}\text{C}$  كبريت سائل

فالكبريت المعينى يوجد تحت درجة  $96.5^{\circ}\text{C}$ ، ويتحول الكبريت المعينى إلى

المنشورى عند هذه الدرجة، وينصهر الكبريت المنشورى عند  $120^{\circ}\text{C}$ .

## الشبكة الفراغية ووحدة الخلايا

أثبتت الدراسات التي قام بها "رينيه هوى" أن الشكل البللوري ينشأ عن مجموعة مرتبة لوحداث بنائية صغيرة. ويمكن تعريف "الشبكة الفراغية" بأنها: "مجموعة النقاط المتكررة في الفراغ اللازمة لوصف أماكن الذرات في البلورة".

وقد أوضح "برافاي" 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 "الشبكة"، كما هو موضح بالشكل (4).

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

وبناء على التماثل يمكننا إذاً تحديد المجموعات البلورية التي تنتمي إليها البلورات، 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 ممرضة بالجسم

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

### وحدة الخلايا ممرضة الوجه

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

### أنواع المكعبات البلورية

#### 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 ممرضة الجسم):

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

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

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

## قوانين علم البلورات

يعتمد علم البلورات على ثلاثة قوانين أساسية، وهي :

### 1- قانون ثبات الزوايا بين السطوح

ينص على أنه: "بالنسبة لمادة معينة فإن الأوجه المترادفة أو المستويات التي تكون السطح الخارجى للبلورة 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 الضروري أن يكون لها نفس الطول، ولكن تكون نسب التقاطعات الثلاثة لأي مستوى في البلورة هي  $ma:nb:pc$  حيث  $n,m,p$  هي إما أعداد صحيحة أو كسور لأعداد صحيحة".

### 3- قانون التماثل

ينص على أن: "جميع بلورات نفس المادة تمتلك نفس عناصر التماثل". ويمكن أن يكون التماثل في البلورة بالنسبة لمستوى أو بالنسبة لخط أو بالنسبة لنقطة، فيقال أن البلورة 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 وبيتي"

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

## قانون براج

هو "العلاقة الرئيسية لتحديد التركيب البلوري من حيود الأشعة السينية".  
فمن قياس الزوايا التي تنعكس عندها الأشعة السينية، يمكن حساب المسافات  
بين المجموعات المختلفة للمستويات الذرية المتوازية.  
ويمكن صياغة قانون "براج" على هيئة معادلة تعرف بـ "معادلة براج"،  
والتي يمكن كتابتها على الصورة التالية :

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

حيث  $n$  عدد صحيح يدل على المرتبة ويأخذ القيم 1,2,3  
 $\lambda$  الطول الموجي للشعاع  
 $d$  المسافة بين أي مستويين ذريين في البلورة  
(المسافة التي تفصل بين المستويين العلوي والسفلي في البلورة)  
 $\theta$  زاوية السقوط

عدد الجزيئات في وحدة الخلية ( $n$ )

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

حيث  $V_m$  حجم الجزيء الواحد

$N$  عدد أفوجادرو ( $6.023 \times 10^{23}$ )

$d$  كثافة المادة

$M$  الوزن الجزيئي للمادة

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

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

حيث  $V$  هي حجم الخلية

$$V = a^3$$

وحيث  $a$  : هو طول حرف الخلية الوحدة

## أمثلة محلولة

(1) يتبلور النيكل على صورة بلورة مكعبة ذات وجه مركزي، وطول ضلع وحدة الخلية هو  $3.52 \text{ \AA}$ . فإذا كان الوزن الذري للنيكل هو (58.7) وكثافته  $8.94 \text{ gm/cm}^3$ . إحسب عدد أفوجادرو؟  
الحل :

حيث إن البلورة مكعب نو وجه مركزي، فإنه يوجد أربع ذرات لكل وحدة خلية.

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

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

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

وحيث إن كثافة النيكل هي  $8.94 \text{ gm/cm}^3$

وبما أن  $1 \text{ cm}^3$  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).

$$\text{إذن عدد الذرات في المول} = 58.7 \text{ (gm Ni)} \times \frac{1 \text{ cm}^3}{8.94 \text{ (gmNi)}} \times$$

$$\frac{4 \text{ atoms}}{4.36 \times 10^{-23} \text{ cm}^3}$$

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

(2) يتبلور الصوديوم في صورة مكعب طول ضلع وحدة الخلية فيه (430) بيكومتر. فإذا كانت كثافة الصوديوم  $(0.963 \text{ gm/cm}^3)$  ووزنه الذري (23). إحسب عدد الذرات الموجودة في وحدة الخلية الواحدة. ما نوع المكعب الذي تتكون منه وحدة الخلية للصوديوم؟

الحل :

طول ضلع الخلية = 430 Becometer

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

طول ضلع الخلية =  $4.3 \times 10^{-8}$  Cm

حجم وحدة الخلية = (طول الضلع)<sup>3</sup>

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

$$= 7.95 \times 10^{-23} \text{ Cm}^3$$

المطلوب هو معرفة عدد ذرات الصوديوم في هذا الحجم.

وحيث إن: 7.63 gm صوديوم يعادل  $1 \text{ Cm}^3$

وحيث إن: واحد مول من الصوديوم كتلته 23gm يحتوى على عدد

أفوجادرو من الذرات (عدد أفوجادرو =  $6.23 \times 10^{23}$  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 مركز الجسم.