حالات المادة ومخططات الأطوار

تقسم حالات المادة إلى :

- **الحالة الصلبة :** تكون **الجزيئات مرتبطة** مع بعضها البعض ولها **شكل ثابت ومعين** أي حركتها **مقيدة** .
- **الحالة السائلة والغازية :** تكون **الجزيئات أقل ارتباطاً** من الحالة الصلبة وذات **توضع فراغي غير منتظم** وحركة **عشوائية** .

هناك حالة إضافية أخرى هي (**الحالة البلازمية**) تكون لدينا عند **حرارة وضغط عاليان** .

الحالة البلورية السائلة liquid crystalline state :

هي من حالات المادة التي تكون فيها ذات **خواص وسط** intermediate بين الحالة **الصلبة البلورية المنتظمة** التي تكون فيها الجزيئات مقيدة الحركة و ذات نظام هندسي ثلاثي الأبعاد **والحالة السائلة العادية غير** المنتظمة والتي تتحرك جزيئات المادة فيها بصورة عشوائية .

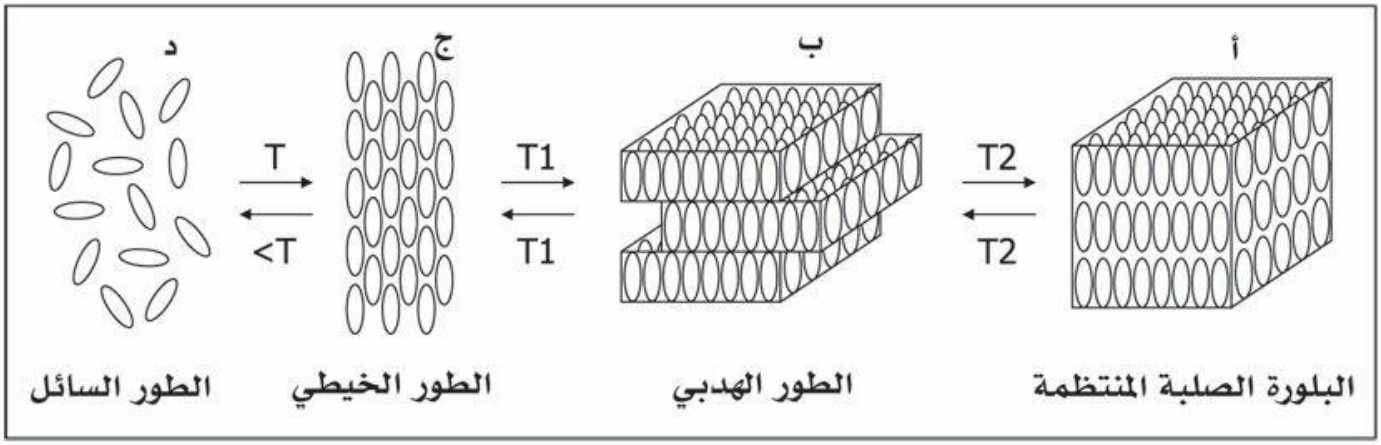
في البلورة الصلبة تمتلك الجزيئات بالإضافة إلى **ترتبها المكاني** positional order **ترتباً توجهياً** أي **تتوجه جميعها إلى جهة واحدة**

- ويسمى هذا الترتيب التوجهي orientational order
- ويسمى اتجاه هذا الترتيب الموّجه director .

عندما تنصهر البلورة العادية تتغلب **الطاقة الحرارية** على **القوى الجزيئية** فتنكسر بنيتها **ويتخرب ترتبها المكاني** لكنها قد **تحافظ على ترتبها التوجهي**،

فالطور الناتج يتألف من جزيئات مصفوفة متوازية فيما بينها بعض الشيء، ولكنها مع ذلك موزعة عشوائيا في الفراغ ويمتد الترتب التوجهي عبر ملايين الجزيئات .

- فغياب الترتب المكاني لمكونات المادة يعني أنها يجب أن تكون سائلة ولكن الترتب التوجهي يقتضي أن تكون بعض خواصها الفيزيائية مشابهة للخواص الفيزيائية للبلورات الصلبة، مثل قرينة الانكسار، وهذه الخواص متغيرة بحسب الاتجاه الذي تتم وفقه القياسات بالنسبة للموّجه، ومع الاستمرار في التسخين يصل الطور إلى درجة حرارة يتلاشى عندها حتى الترتب التوجهي وينتج سائل عادي .



الشكل (٢) أنماط البلورات السائلة

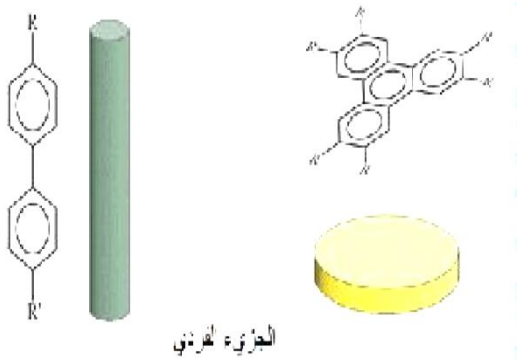
لا تمر كل المركبات الكيميائية بالحالة البلورية السائلة إذ أن هناك بعض السمات التي يجب توافرها في جزيئات المادة حتى تمر بالحالة البلورية السائلة.

وجد أن معظم المواد التي تمر بالحالة البلورية السائلة

مثلا :

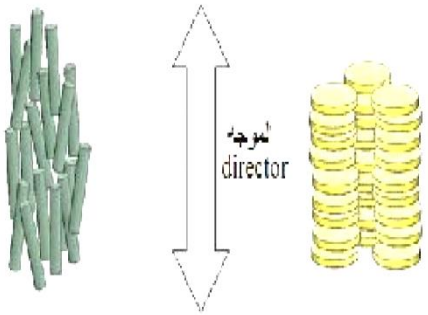
- ذات جزيئات لها شكل القضيب أو شكل القرص
- ويجب أن تتمتع ببنية خطية جامدة
- غير متحركة (مثلا ليس هناك دوران في الجزيء حول الروابط الكيميائية كالدوران حول الرابطة كربون - كربون الأحادية)
- كما يجب أن تكون الجزيئات مستقطبة (حاوية على جزأين قطبي ولا قطبي

⊙ أو يمكن استقطابها بسهولة وبالتالي تكون قادرة على الاصطفاف وفق محور محدد.



⊙ هناك بعض الصفات الأخرى الواجب توافرها كأن يكون شكل الجزيء رقيق نسبياً أو مسطح وأن يكون طوله ١,٣ نانومتر على الأقل مع وجود مجموعة ألكيل طويلة .

⊙ كما ينبغي أن لا تكون البنية متفرعة أو تحوي زاوية .



توضع الجزيئات في الحالة البلورية السائلة

تقسم من حيث أشكال الأطوار المتشكلة في الحالة البلورية السائلة إلى

١) بلورات ذات طور ثرموتروبي thermotropic LC .

٢) بلورات ذات طور ليوتروبي lyotropic LC

٣) بلورات ذات طور ميتلوتروبية metallotropic LC

❖ تتكون البلورات الثرموتروبية والليوتروبية أساسا من جزيئات عضوية حيث يحدث التحول الطوري في البلورات الثرموتروبية نتيجة لتغير درجة الحرارة فقط أما التحول الطوري في البلورات الليوتروبية فيحدث نتيجة لتغير درجة الحرارة وتغير تركيز البلورات في الوسط (عادة ما يكون الماء).

❖ من ناحية أخرى تتكون البلورات الميتلوتروبية أساسا من جزيئات عضوية ولاعضوية ويعتمد حدوث تحولها الطوري على الحرارة والتركيز إضافة إلى نسبة الجزيئات العضوية إلى الجزيئات اللاعضوية .

❖ إن **الحالة البلورية السائلة** واسعة الانتشار سواء في الطبيعة كمحاليل الصابون والمنظفات ، كما أن الأغشية الحيوية والأغشية الخلوية الحية تعتبر بلورات سائلة ذات طور ليوتروبي

❖ **أم في التطبيقات المستخدمة** في LCD التكنولوجية كموازين الحرارة الشريطية وشاشات عرض البلورات السائلة الموبايلات وأجهزة الكمبيوتر وفي استخراج النفط.

تستخدم البلورات ذات طور ليوتروبي في تلبيس الأدوية .

البلورات السائلة ذات طور ثرموتروبي thermotropic LC .

تمتلك هذه البلورات السائلة **ثلاثة أطوار رئيسية هي**

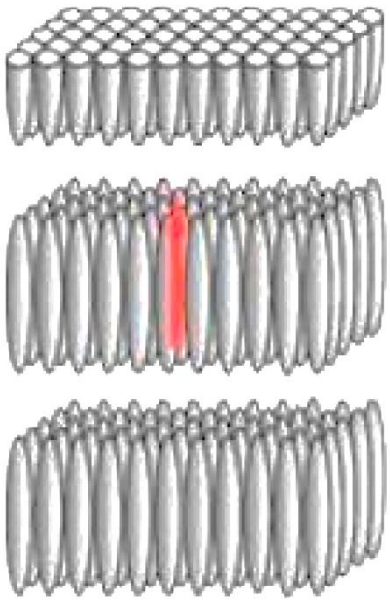
* smectic phase الطور الهدبي
* nematic phase الطور الخيطي
* cholesteric phase الطور الكوليستيري

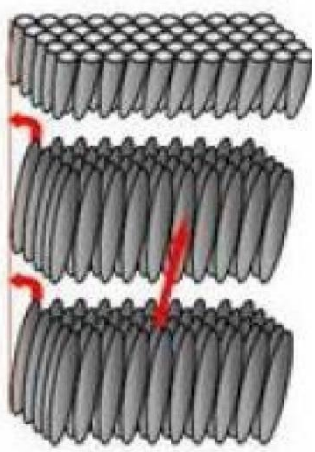
ويحدث التحول من أحد أشكال هذه الأطوار إلى الطور الآخر **بتأثير الحرارة فقط.**

البلورات السائلة ذات الطور الهدبي :

يحدث هذا الطور عند:

a) درجة حرارة أخفض من الطور الخيطي
b) وفيه تحافظ الجزيئات على اصطفافها المتوازي
c) ولكنها تتوضع في طبقات مسطحة بسماكة تساوي طول جزيء واحد أو جزيئين (أي من رتبة عشرات الأنغستروم).
d) تنزلق الطبقات بعضها فوق بعض بحرية.

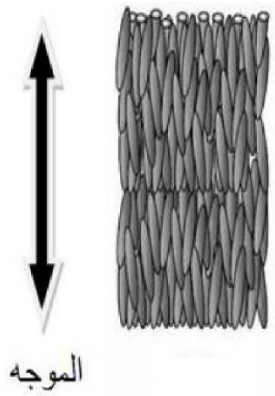




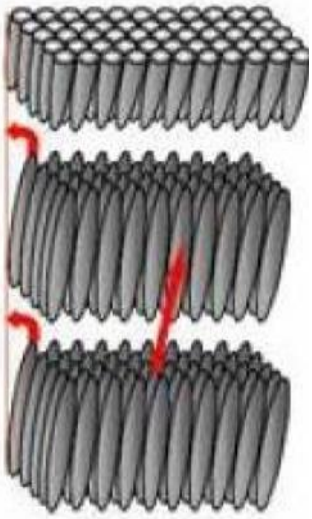
أما الجزيئات في الطبقة الواحدة فتبقى موجهة ولا تتحرك فيما بين الطبقات ولكن تتحرك داخلها .

يمتلك هذا الطور تبعا لتوجه الجزيئات عدة أشكال

أهمها الطور الهدبي A وفيه تكون محاور الجزيئات موازية للموجه. وعمودية على مستوى الطبقات

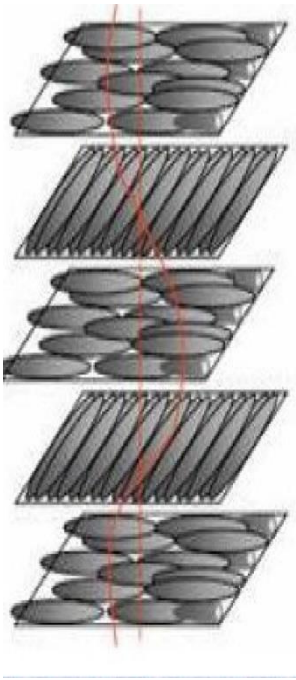


والطور الهدبي C



وفيه تصـــنع محاور الجزيئات زاوية مع الموجه ومائلة على مستوي الطبقات.

وتنتقل بعض المواد بين الطورين Cو A ، يتم الانتقال من طور إلى آخر عند درجة حرارة انتقالية محددة جداً



- **البلورات السائلة ذات الطور الخيطي:**

لا تمتلك الجزيئات في هذا النوع من البلورات ترتيب مكاني ولكن تبقى محاور الجزيئات مصطفة طولانياً كالخيوط بشكل متوازي بالنسبة للموجه وغير منفصلة في طبقات، وبالتالي تكون حرة الحركة في أي اتجاه.

- **البلورات السائلة ذات الطور الكولستيري :**

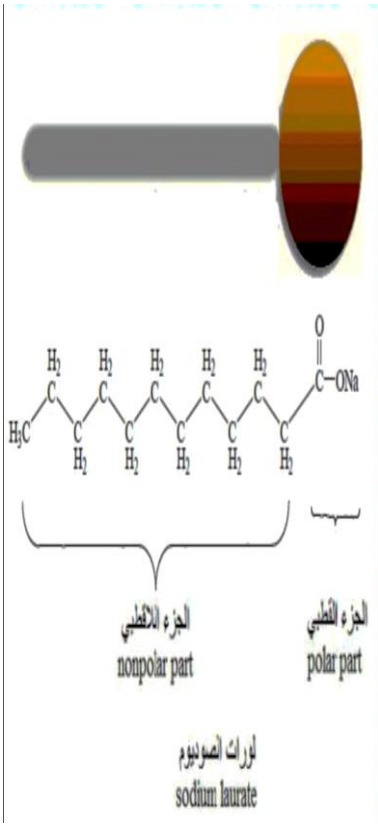
تتوضع الجزيئات في هذه البلورات في طبقات رقيقة يساوي سمك الطبقة فيها طول جزيء واحد وتترتب الجزيئات لتكون محاورها واقعة في مستوي الطبقة وتكون هذه المحاور متوازية بعضها مع بعض أي لها بنية خيطية.

تدور كل طبقة بزاوية معينة عن الطبقة التي قبلها ليعود ويتكرر نفس الاتجاه بعد عدة طبقات مما يعطي هذا الطور شكل لولبي.

- **البلورات السائلة ذات طور ليوتروبي :**

إن أهم ما يميز الجزيئات المشكلة لهذا النوع من البلورات هو أنهاجزيئات مستقطبة أي أنها تحوي:

جزء قطبي (رأس) متآلف ومحب للمحلات القطبية ويذوب فيها (كالماء والأغوال) ويسمى بالجزء الليوفيلي lyophilic من الجزيء (زمرة الكربوكسيل في مثال لورات الصوديوم)	**وجزء لاقطبي (ذيل) متآلف ومحب للمحلات اللاقطبية ويذوب فيها ويسمى بالجزء الليوفوبي lyophobic**
الجزيء غالبا ما يكون سلسلة هيدروكربونية (مثلا لورات الصوديوم) أو سلسلتين (مثلا الفوسفوليبيدات)	**الجزيء غالبا ما يكون سلسلة هيدروكربونية (مثلا لورات الصوديوم) أو سلسلتين (مثلا الفوسفوليبيدات)**



عند تواجد هذا النوع من الجزيئات المستقطبة في المحلول فإنها تتوضع بشكل ينحل فيه الرأس القطبي في المحل القطبي وينحل الذيل اللاقطبي في المحل اللاقطبي.

✓ إن هذا التوضع لهذه الجزيئات يؤدي إلى تشكل توزعات وتشكيلات (أطوار) لهذه الجزيئات ضمن المحلول تختلف تبعاً لـ :

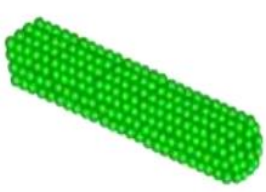
- لتركيز الجزيئات المستقطبة في المحلول.
- بنية الرأس القطبية .
- مقدار التداخل بينه وبين المحل القطبي .
- عدد السلاسل الهيدروكربونية في الجزيء .
- تفرعها .
- درجة إشباعها .
- درجة الحرارة .
- pH الوسط .
- وجود أكثر من نوع من الجزيئات المستقطبة في المحلول .

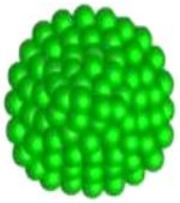
أطوار البلورات السائلة ذات طور ليوتروبي :

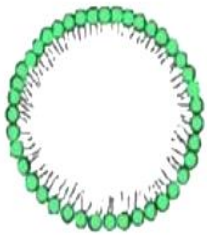
لدراسة الأطوار التي تشكلها الجزيئات المستقطبة في البلورات السائلة ذات طور ليوتروبي سنفترض أن هذه الجزيئات منحلة في الماء (محل قطبي) وبالتالي فإن الرؤوس القطبية سوف تنحل في الماء.

- عند التراكيز المنخفضة جدا ستتوزع هذه الجزيئات بشكل عشوائي في الماء.
- عندما يرتفع تركيز الجزيئات لحد معين (التركيز الحدي للميسيلة cmc) فإنها سوف تبدأ بالترتب على شكل كرات أو أسطوانات (قضبان) أو أقراص مجوفة تدعى بالميسيلات micelles .

حيث تتوجه الرؤوس القطبية باتجاه المحيط بتماس مع المحل القطبي وتتوجه الذيول اللاقطبية باتجاه الداخل المجوف وبالتالي تصبح معزولة عن المحل القطبي .


ميسيلة اسطوانية


ميسيلة كروية


مقطع في الميسيلة الكروية

- تتشكل **الميسيلات الكروية** غالبا عندما:

١) يكون التداخل بين الرؤوس القطبية والمحل القطبي كبيرا

٢) وتكون السلسلة الهيدروكربونية قصيرة وأحادية وتتشكل بحجوم مختلفة حيث أن أصغرها يمتلك قطراً يساوي **ضعف** طول السلسلة الهيدروكربونية الهيدروفوبية .

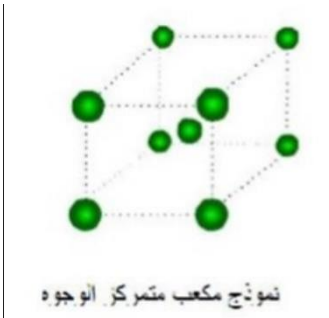
- وتتشكل **الميسيلات الاسطوانية** عندما:

١) يكون التداخل بين الرؤوس القطبية والمحل القطبي ليس كبيراً

٢) وتكون السلسلة الهيدروكربونية أحادية.

إن وجود شوارد ناتجة عن حلمهة ملح في المحل القطبي **يضعف التداخل** بين الرؤوس القطبية والمحل القطبي وبالتالي يدفع باتجاه تشكل ميسيلات اسطوانية .

- تتوزع الميسيلات عند هذا التركيز من الجزيئات المستقطبة بشكل عشوائي في المحلول.
- عند زيادة التركيز فوق هذا الحد يزداد حجم الميسيلات المتشكلة وتنتفخ وتصبح قادرة على تشتيت الضوء مما يعطي المحلول المحلول شكلا عكرا ويشكل ما يسمى بالمستحلب emulsion .
- عند زيادة التركيز عن التركيز الحدي لتشكل الميسيلات فإنها تبدأ بالترتب وفق نماذج معينة تشبه لحد ما نماذج الشبكات البلورية الصلبة ولكنها ليست محكمة الترابط مثلها وهذه النماذج تشكل الأطوار الأساسية للبلورات السائلة ذات طور ليوتروبي.



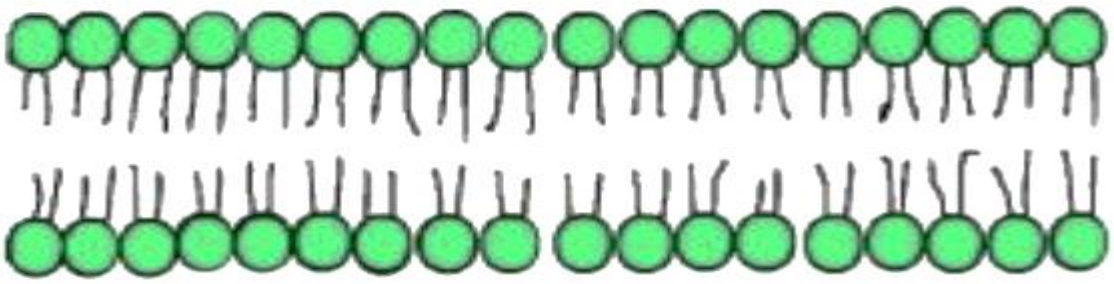
نموذج مكعب متمركز الوجوه

نموذج مسدس الأضلاع

أهم هذه النماذج هي المكعب والمكعب المتمركز الجسم ومسدس الأضلاع .

عند تراكيز أعلى من الجزيئات المستقطبة فإنها تتوضع على شكل صفائح أو طبقات ثنائية تتوجه الرؤوس القطبية باتجاه المحيط بتماس مع المحل القطبي وتتوجه الذيول اللاقطبية باتجاه الداخل

وبالتالي فإن كل طبقتين تكونان مفصولتين بطبقة رقيقة من الماء (المحل) .



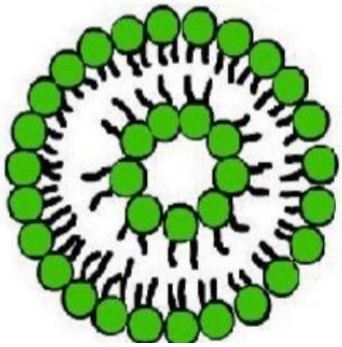
نموذج الصفائح

إن قدرة هذه الصفائح على الانزلاق فوق بعضها البعض تجعل هذا الطور أقل لزوجة من الطور الذي تشكل فيه الجزيئات المستقطبة نموذج مسدس الأضلاع.

تتشكل الميسيلات الصفائحية غالبا عندما تكون :

a. الجزيئات المستقطبة ثنائية السلسلة الهيدروكربونية
b. وتكون السلاسل طويلة نسبياً
c. ويكون التداخل بين الرؤوس القطبية والمحل القطبي ليس كبيراً .

عند ما يكون الاتداخل بين الرؤوس القطبية والمحل القطبي كبيراً وتكون السلسلة الهيدروكربونية ثنائية (مثلا الفوسفوليبيدات)



تتوضع الجزيئات المستقطبة على شكل حويصلات للحويصلات بنية وسطية بين البنية الكروية والصفائحية فهي ميسيلات كروية ثنائية الطبقة .

- عند تراكيز للجزيئات المستقطبة أعلى من الماء يحدث انقلاب في الميسيلات الكروية حيث تتوجه الذيول اللاقطبية باتجاه المحيط وتتوجه الرؤوس القطبية باتجاه الداخل لتشكل تجمعات صغيرة جدا (بؤر) من الماء يتشكل هذا النوع الميسيلات غالبا عندما يكون التداخل بين الرؤوس القطبية والمحل القطبي ليس كبيراً وتكون السلاسل الهيدروكربونية ثنائية وطويلة نسبياً .

حالة الموائع ما فوق الحرجة the supercritical fluids state

هي من حالات المادة التي تكون فيها ذات خواص وسط بين الحالة السائلة والحالة الغازية.

يمكن للعديد من الغازات أن تمر بهذه الحالة عندما تخضع لشروط محيطة يكون فيها الضغط المطبق عليها أكبر من ضغطها الحرج ودرجة حرارتها أعلى من درجة حرارتهاالحرجة، فما الذي يميز هذه الحالة؟.

ذكرنا سابقا أنه إذا كانت درجة حرارة الغاز أعلى من درجته الحرجة ولو بدرجة واحدة فإنه لا يمكن إسالة الغاز مهما كانحجم الضغط المطبق .

ولكن زيادة الضغط على الغازات التي تكون درجة حرارتها أعلى من درجتها الحرجة ستؤدي إلى زيادة في كثافة الغاز دون زيادة تذكر في لزوجتها. إن هذه الزيادة في كثافة الغازات يجعلها تمتلك خاصية هامة جدا من خواص السوائل وهي القدرة على إذابة المواد بشكل جيد جدا وتزداد هذه القدرة على إذابة المواد بزيادة الكثافة أي بزيادة الضغط المطبق.

- أيضاً يجب الانتباه إلى أن هذه القدرة قد تصبح أعلى بكثير عند استخدام مزيج من الغازات أو استخدام مزيج من المائع ما فوق الحرج مع مذيب جيد مثل الماء أو الكحول

تمتلك الموائع ما فوق الحرجة العديد من التطبيقات الصيدلانية فهي مفضلة عن كل المذيبات الأخرى في عمليات الاستخلاص والبلّورة إضافة إلى تزايد أهميتها في تكنولوجيا النانو

ويعود تفضيل هذه الموائع عن المذيبات العادية لعدة أسباب منها:

a. إمكانية إجراء عمليات الاستخلاص والبلورة باستخدام هذه الموائع عند درجات حرارة منخفضة
b. وسهولة التخلص منها بسبب تطايرها عند درجات الحرارة العادية
c. إضافة إلى انتقائيتها وسهولة التعامل معها فهي لا تحتاج تجهيزات معقدة
d. والأهم هو انخفاض سميتها مقارنة مع المذيبات العادية
e. وانخفاض مخاطرها البيئية.

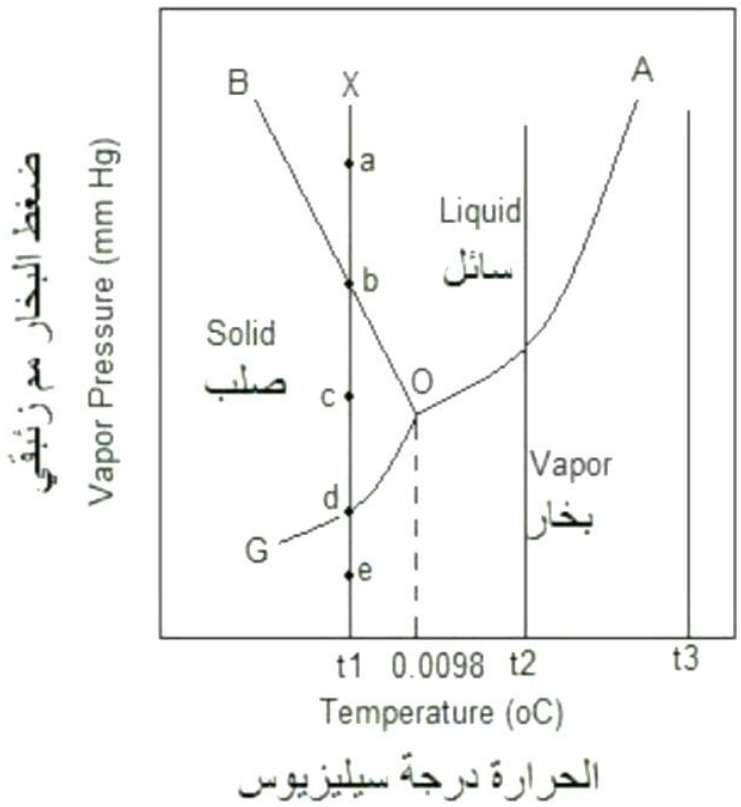
من أحد أهم تطبيقات استخدام هذه الموائع هو استخدام مائع غاز CO_2 ثاني أكسيد الكربون ما فوق الحرج في عمليات الاستخلاص

مخطط الأطوار لجملة وحيدة المكون

مخطط الأطوار للماء في الشكل

يسمى المنحني OA بمنحني التبخر أعلى نقطة فيه هي درجة الحرارة الحرجة، على طول هذا المنحني يتواجد في حالة توازن السائل والبخار.

يسمى المنحني OG بمنحني التصعد وعلى طوله يتواجد البخار والصلب في حالة توازن .



يسمى المنحني OB بمنحني الانصهار وعلى طوله يتواجد الصلب والسائل بحالة توازن ، يمثل الميل السالب لهذا المنحني العلاقة العكسية بين تغير الضغط ودرجة انصهارالجليد ($\Delta T/\Delta P$ = -ve) تدعى نقطة التقاء المنحنيات الثلاثة (النقط O بالنقطة الثلاثية(triple point).

وعندها يتواجد الماء في حالة توازن بين حالاته الثلاثة الصلبة والسائلة والغازية وهي نقطة ثابتة وفريدة لا تتحقق إلا عند درجة ٠,٠٠٩٨ وضغط ٤,٨ملم زئبقي

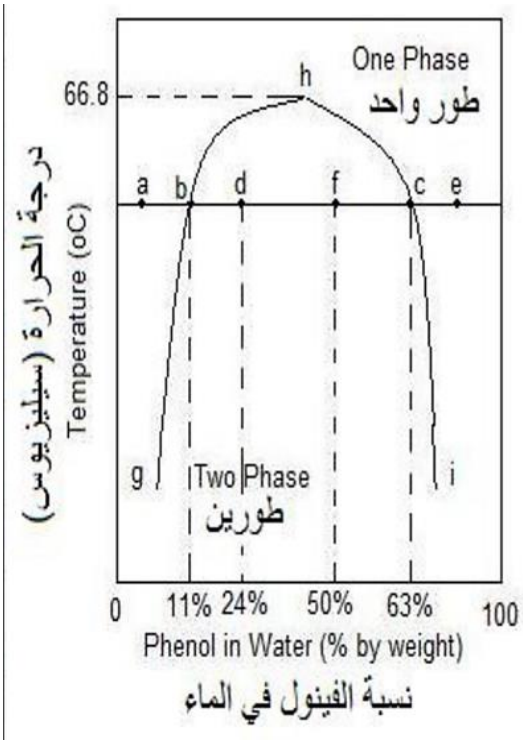
عند درجة الحرارة عند t3	عند درجة الحرارة t2	عند درجة حرارة t1
يكون الماء بالحالة البخارية (أعلى من الدرجة الحرجة) ومهما كان الضغط المطبق يبقى الماء بالحالة البخارية	أقل من الدرجة الحرجة يتحول البخار إلى سائل بزيادة الضغط	أقل من الدرجة الثلاثية يؤدي زيادة الضغط إلى تحول البخار أولاً إلى صلب ثم بزيادة الضغط يتحول الصلب إلى سائل .

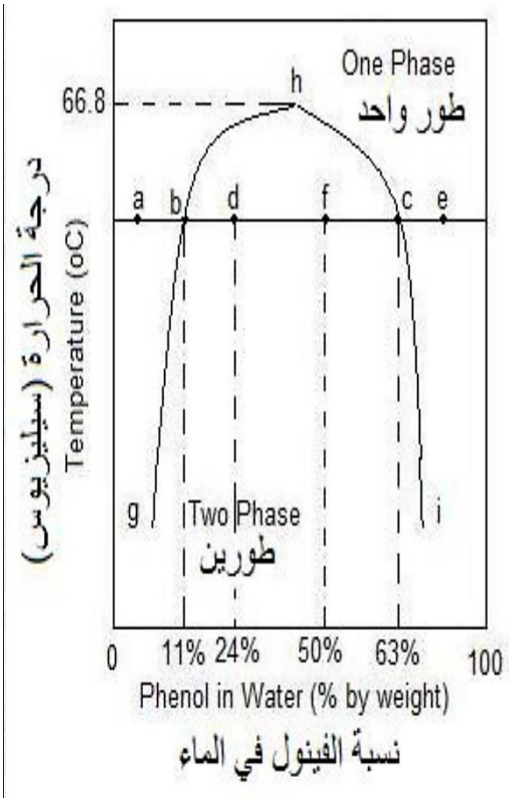
مخطط الأطوار لجملة ثنائية المكون :

يظهر المنحني المنطقة التي يشكل فيها الماء والفينول طورين مكونين من مزيج من الماء والفينول بالنسبة لدرجة الحرارة والتركيز (داخل الخط) أما المنطقة خارج الخط فيشكل الماء والفينول طوراً واحداً.

أعلى درجة حرارة يمكن أن يتواجد فيها الطورين تسمى

بدرجة الحرارة الحدية العليا (٦٦,٨ °c).





حيث أنه عند أي درجة حرارة أعلى من هذه الدرجة يكون الماء والفينول قابلين للامتزاج بشكل كامل وبأي نسب .

لنفترض وجود عينة من الماء عند درجة حرارة ٥٠°Cونقوم بإضافة كمية من الفينول إلى هذه العينة بالتدريج ولنرى ماذا يحدث.

تمثل التجربة السابقة على المخطط:

بالخط المستقيم ae الذي يمثل عينة من الماء عند النقطة aعند درجة حرارة٥٠ يضاف إليها كمية الفينول بشكل تدريجي.

عند النقطة a يتكون كمية الفينول المضافة قليلة وقابلة للامتزاج بشكل كامل مع الماء (طور واحد).

عندما يصل تركيز الفينول إلى النقطة b نلاحظ تشكل طور ثاني وبكمية قليلة جدا.

يكون تركيز الفينول في الماء عند تشكل الطور الثاني ١١٪

وهو الطور الأول ولنرمز له بالرمز A

لدى تحليل الطور الثاني وجد ان تركيبه ٦٣ ٪ فينول في الماء **ولنرمز له بالطور B** .

عند **زيادة كمية الفينول** المضافة (والذي يقابل على الخط التحرك من النقطة b إلى النقطة C نلاحظ زيادة كمية الطور B

ونقصان في كمية الطور A عندما يصبح تركيز الفينول المضاف أكثر من ٦٣٪ تعود الجملة لتشكل طور واحد غني بالفينول يسمى الخط bc بخط العتلة وهو موازٍ دائماً لمحور السينات .

- **من أهم ميزات هذا الخط** هو أنه إذا حضرت أي جملة وكانت تقع على هذا الخط (جملة من الماء والفينول بشرط أن يكون تركيز الفينول ١١٪ وسخنت لدرجة حرارة ٥٠م) سوف تشكل هذه الجملة طورين تركيبهما ثابت١١٪ و ٦٣٪ **يسميان بالطورين المترافقين**
- لاحظ أنه بتغير درجة الحرارة سوف يتشكل طورين ولكن بنسب مختلفة .

لنفترض جملة مكونة من٢٤غ فينول و٧٦غ ماء (والتي تمثل النقطة d على المخطط سخنت للدرجة ٥٠C°

كما ذكرنا ستنفصل هذه العينة عند التوازن إلى طورين، طور علوي تركيبه ١١ ٪

- سفلي (لماذا)؟ تركيبه ٦٣ ٪.

إه لقد عرفنا تركيب الطورين فهل يمكن معرفة كميتهما؟ من السهل معرفة كمية الطورين عن طريق العلاقة الرياضية البسيطة التالية:

$$\frac{weight\ of\ phase\ A}{weight\ of\ phase\ B} = \frac{length\ dc}{length\ bd}$$

dc/bd = (63-24)/(24-11) = 39/13 = 3/1

- أي نسبة الطورAإلى الطور B هي 3 إلى 1 أي لكل 100 غ من العينة تنفصل إلى 75 غ من الطورA و25 غ من الطور B

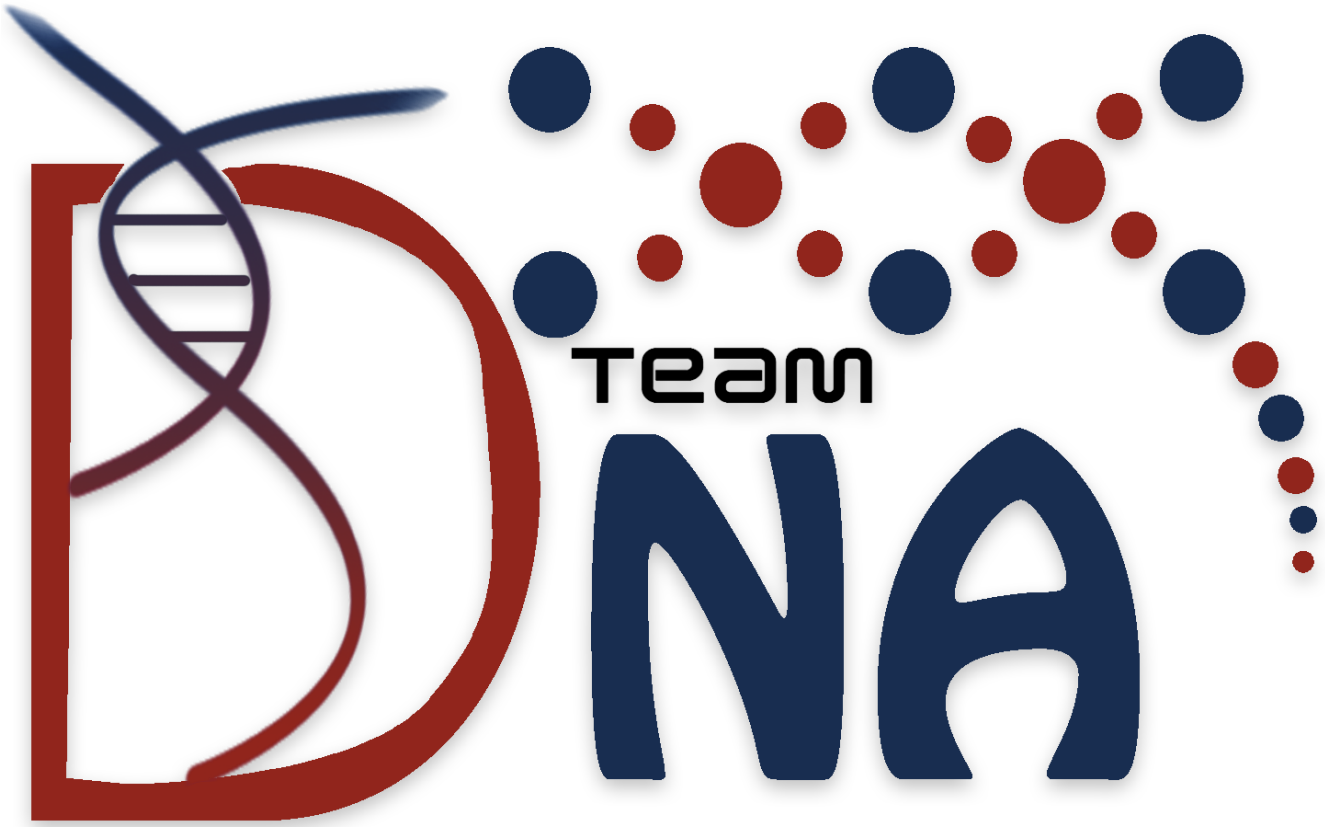
- بما أنه قد حسبنا تركيب الطورين وكمية الطورين فإنه من السهل حساب توزع الفينول أو (الماء) بين الطورين ...
  - فمثلا في التجربة السابقة تكون كمية الفينول في الطور الأول

11×75/100=8.25g

63×25/100=15.75g

  - نلاحظ أنه بجمع الناتجين يصبح المجموع 24g (كمية الفينول المضافة)
  - (كرر نفس الحسابات لأجل الماء واحسب توزعها في الطورين)

دون ملاحظاتك..


TEAM
DNA