كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثانية**

المادة : جسم صلب

المحاضرة : الخامسة /نظري/

{{ A to Z مكتبة }}

Facebook Group : A to Zمكتبة

3-6 التركيب الذرى للبلورات ATOMIC STRUCTURE OF CRYSTALS

تتأثر الخصائص الفيزيائية للمواد البلورية بالشكل الهندسي للبلورة وكما تتأثر أيضا بالتركيب الذرى لها. يقصد بالتركيب الذرى للبلورة شكل ترتيب الذرات فيها بالإضافة إلى عدد الذرات في وحدة الخلية والتي تؤثر بشكل كبير في حجم وكثافة الخلية وبالتالي معظم الخصائص البلورية.

3-6-1 عدد الذرات في وحدة الخلية

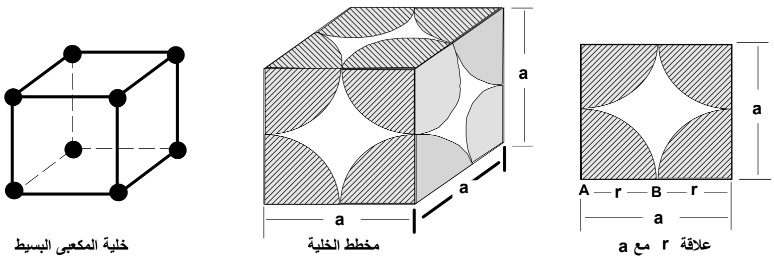
لتعيين عدد الذرات في وحدة الخلية يجب معرفة الشكل الهندسي للخلية ونصف القطر الذرى لها. يعَرف نصف القطر الذرى على أنه نصف المسافة بين أقرب ذرتين متجاورتين في بلورة عنصر نقى مع مراعاة أن أقرب ذرتين متجاورتين يجب أن تلامس كل منهما الأخرى، كما سنبين لاحقا.

تأتى أهمية دراسة شبيكات المكعبى بوجه عام والمتمركز الجسم والأوجه بوجه خاص لأن أغلب عناصر الجدول الدوري تتبلور مكونة شبيكة بلورية مكعبة، ولهذا سنولى هذه الفصيلة مزيدا من الاهتمام في هذا الفصل.

أ- المكعبى البسيط SIMPLE CUBIC, SC

في حالة المكعبى البسيط، SC، توجد ذرة عند كل ركن من أركان الخلية الثمانية وتشارك هذه الذرة ثمانية خلايا مجاورة. يكون نصيب كل خلية من هذه الذرة هو $\frac{1}{8}$ ذرة.

وحيث أن لكل خلية 8 أركان فإن عدد الذرات في وحدة الخلية في هذه الحالة هو $1 = 8 \times \frac{1}{8}$ أي ذرة واحدة. ويمكن حساب نصف قطر الذرة في المكعبى البسيط، بالرجوع إلى الشكل 3-8 كالآتي. طبقا للتعريف، تكون المسافة AB هي نصف القطر الذرى، ومن الشكل يتضح أن $r = \frac{a}{2}$، حيث a هو طول ضلع الخلية المكعبة.

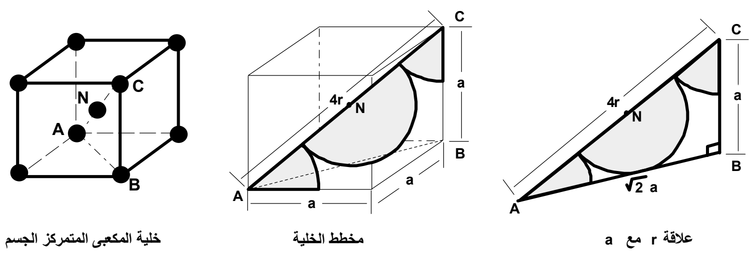


الشكل 3-8 شكل الذرات في خلية المكعبى البسيط

ب- المكعبى المتمركز الجسم BODY CANTERED CUBIC, BCC

في هذه الحالة، بالإضافة إلى الثماني ذرات الموجودة عند الأركان توجد **ذرة** كاملة عند مركز الخلية وعلى ذلك يكون عدد الذرات في وحدة الخلية هو $2 = 1 + 8 \times \frac{1}{8}$، أي ذرتين فقط. ولحساب نصف القطر الذرى في هذه الحالة نشير إلى الشكل 3-9. يتضح من الشكل أن الذرتين C و N هما أقرب الجيران كل منهما للأخر. ومن هندسة الشكل نجد أن $r = \frac{CN}{2}$ وحيث أن

$$AC = \sqrt{\overline{AB}^2 + \overline{BC}^2} = \sqrt{\left(\sqrt{2}a\right)^2 + a^2} = \sqrt{3}\,a$$



الشكل 3-9 شكل الذرات في خلية المكعبى المتمركز الجسم

ويكون نصف القطر الذرى هو

$$r = \frac{CN}{2} = \frac{AC}{4} = \frac{\sqrt{3}\ a}{4}$$

أو

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

ج- المكعبى المتمركز الأوجه FACE CENTERED CUBIC, FCC

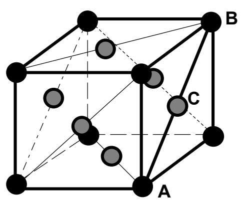
في المكعبى المتمركز الأوجه توجد ذرة واحدة في مركز كل وجه وتكون هذه الذرة مشاركة بين خليتين متجاورتين، هذا بالإضافة إلى الثماني ذرات الموجودة عند الأركان. مما سبق يتضح أن عدد الذرات في وحدة الخلية في هذه الحالة هو $4 = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2}$، أي أربع ذرات.

من الشكل 3-10 يمكن تعيين العلاقة بين نصف القطر الذرى و أبعاد الخلية كما يلى: يتضح أن الذرتين A و C هما أقرب الجيران كل منهما للأخر وبالتالي يكون نصف القطر الذرى هو

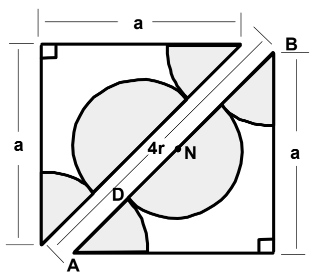
$$r = AD = \frac{AC}{2} = \frac{AB}{4}$$

$$\because AB = \sqrt{2}\ a$$

$$\therefore r = \frac{\sqrt{2}\ a}{4} \quad \& \quad a = \frac{4r}{\sqrt{2}}$$



خلية المكعبى المتمركز الوجه



علاقة r مع a

الشكل 3-10 شكل الذرات في المكعبى المتمركز الأوجه

من الشكل 3–10 يتضح أنّ القطر AB يساوى أربعة أمثال نصف القطر الذرى.

من الدراسة السابقة (في الباب السابق)، نلاحظ أن الخلايا الأولية لشبيكات المكعبى المتمركزة الأوجه والمتمركزة الجسم ليس لها تماثل (تناظر) المكعب أو أن تماثلها أقلّ من تماثل المكعب. وطالما أن تماثل المكعب هو نفس تماثل الشبيكة المكعبة سواء كانت متمركزة الأوجه أو الجسم فإنه عادة يتم التعامل مع خلايا الوحدة غير الأولية لأنّها مكعبة الشكل. في الجدول 3–1 نوجز بعض الخصائص المهمة للشبيكة المكعبة.

الجدول 3–1 بعض خصائص الشبيكة المكعبة

الخصائص	المكعبى البسيط	المكعبى المتمركز الجسم	المكعبى المتمركز الأوجه
حجم خلية الوحدة	a^3	a^3	a^3
حجم الخلية الأولية	a^3	$\frac{a^3}{2}$	$\frac{a^3}{4}$
عدد العقد لكل وحدة خلية	1	2	4
عدد العقد لوحدة الحجم	$\frac{1}{a^3}$	$\frac{2}{a^3}$	$\frac{4}{a^3}$
العدد التناسقى	6	8	12
عدد العقد المجاورة للجوار المباشر	12	6	6
المسافة بين أقرب عقدتين	A	$\frac{\sqrt{3}\,a}{2} = 0.86a$	$\frac{a}{\sqrt{2}} = 0.7a$

مثال 3–9

إذا كان الوزن الجزئ للحديد هو $(W = 55.85)$ وكثافته هي 7.86 جم/سم^3 أوجد طول ضلع الخلية إذا كان الحديد يتواجد في صورة مكعبي متمركز الجسم. (عدد أفوجادرو $N = 6.02x10^{23}$ /gm/mole).

الحل

يكون عدد ذرات الحديد لوحدة الخلية هو $n = 1 + \frac{1}{8} \times 8 = 2$. ومن العلاقة $\frac{WA}{N} = \rho a^3$، حيث ρ هو الكثافة و W هو الوزن الجزئ و n هو عدد الذرات لوحدة الخلية و a هو طول ضلع الخلية نحصل على،

$$a^3 \times 7.86 = \frac{2x55.85\ W}{6.02x10^{23}}$$

$$a = 2.87x10^{-8}\ \text{cm} = 2.87\ \mathring{A}$$

مثال 3–10

أحسب طول ضلع خلية الوحدة لكلٍّ من :

(أ) شبيكة الفضة المتمركز الأوجه إذا كان نصف قطر ذرة الفضة هو 1.441 أنجستروم.

(ب) شبيكة النحاس المتمركز الأوجه إذا كان نصف قطر ذرة النحاس هو 1.276 أنجستروم.

الحل

(أ) في حالة الفضة يكون

$$a = \frac{4r}{\sqrt{2}} = \frac{4x1.441}{\sqrt{2}} = 3.078\,\mathring{A}$$

(ب) في حالة النحاس يكون

$$a = \frac{4r}{\sqrt{2}} = \frac{4x1.276}{\sqrt{2}} = 3.08\,\mathring{A}$$

3-6-2 الكثافة الذرية لمستويات البلورة ATOMIC DENSITY OF CRYSTAL PLANES

لدراسة الخصائص الميكانيكية (وخاصة السلوك اللدن) لبلورات المعادن، يجب معرفة كثافة الذرات الواقعة على المستويات البلورية المختلفة وذلك لتحديد إمكانية انزلاق المستويات على بعضها بعض من عدمه. تعرف الكثافة الذرية للمستوى البلوري بأنها عدد الذرات لوحدة المساحات في مستوى بلوري معين. يمكن توضيح كيفية حساب الكثافة الذرية للمستوى بواسطة الأمثلة الآتية:

مثال 3-11

في بلورة الرصاص، أحسب الكثافة الذرية للمستويات :أ- (100) ، ب- (111) و ج- (110)، إذا علمت أن الرصاص يتبلور على شكل مكعبي متمركز الأوجه وله $a = 4.93\ \mathring{A}$.

الحل

(أ) فى المستوى (100) يكون توزيع الذرات كما هو مبين بالشكل 3-11 (أ). يحتوى هذا المستوى على ذرتين اثنتين $\left(2 = 1 + 4 \times \frac{1}{4}\right)$ وبالتالي تكون الكثافة الذرية لهذا المستوى ، $\rho_{(100)}$ ، بأنها تساوى عدد الذرات مقسوم على المساحة، أي

$$\rho_{(100)} = \frac{2\ \text{atoms}}{(a\ \text{mm})^2} = \frac{2\ \text{atoms}}{\left(4.93 \times 10^{-7}\right)^2\ \text{mm}^2} = 8.23\text{x}10^{12}\ \ \text{atoms/mm}^2$$

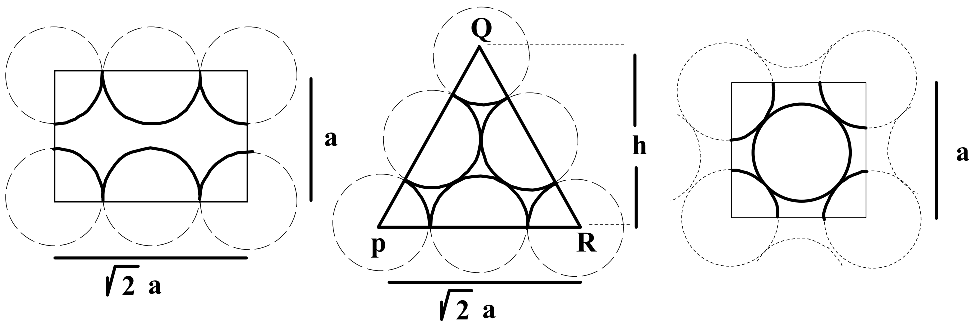
(ب) فى المستوى (111) يكون توزيع الذرات كما هو مبين بالشكل 3-11 (ب). يحتوى هذا

المستوى على ذرتين اثنتين $\left(2=3x\frac{1}{6}+3\times\frac{1}{2}\right)$ لكل مثلث PRQ، ارتفاعه $h=\sqrt{2}\,a\cos 30^\circ$

وطول قاعدته تساوى $\sqrt{2}\,a$ وبالتالي تكون مساحته تساوى $\frac{1}{2}\times\sqrt{2}a\times\sqrt{2}a\times\cos 30^\circ=\frac{\sqrt{3}}{2}a^2$

و تكون الكثافة الذرية لهذا المستوى تساوى

$$\rho_{(111)}=\frac{4\ \text{atoms}}{\sqrt{3}\ a^2}=\frac{4\ \text{atoms}}{\sqrt{3}\ (4.93\times10^{-7})^2\ \text{mm}^2}=9.5\text{x}10^{12}\ \text{atoms/mm}^2$$



ج- المستوى (110) ب- المستوى (111) أ- المستوى (100)

الشكل 3-11 توزيع الذرات في المستويات المطلوبة.

(ج) فى المستوى (110) يكون توزيع الذرات كما هو مبين بالشكل 3-11 (ج). يحتوى هذا المستوى على ذرتين اثنتين $\left(2=4\times\frac{1}{4}+2\times\frac{1}{2}\right)$ لكل وجه من أوجه خلية الوحدة وبالتالي تكون الكثافة الذرية لهذا المستوى هى

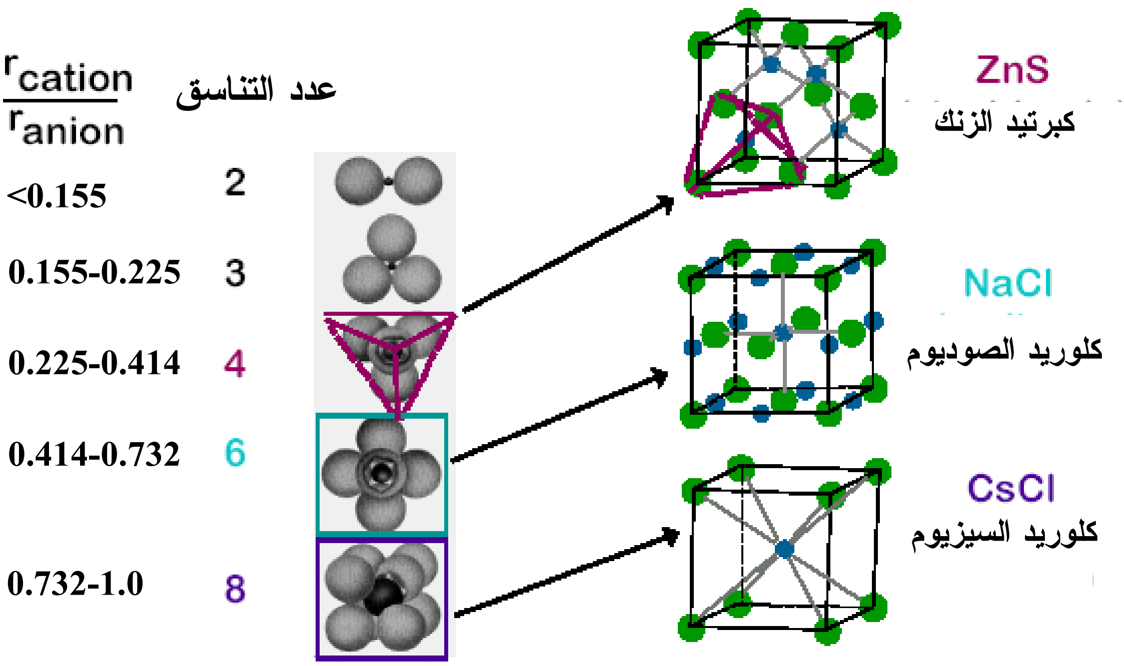
$$\rho_{(110)}=\frac{2\ \text{atoms}}{\sqrt{2}\ a^2\ \text{mm}^2}=\frac{2\ \text{atoms}}{\sqrt{2}\ (4.93\times10^{-7})^2\ \text{mm}^2}.$$
$$=5.82\times10^{12}\ \text{atoms/mm}^2$$

3-6-3 عدد التناسق للذرة ATOMIC COORDINATION NUMBER

يمثل عدد التناسق لعقدة فى الشبكة (الذرة) مدى قدرة تراص الذرات في الشبكة البلورية ويعرف بأنه عدد أقرب العقد في الشبيكة بالنسبة لعقدة معينة، أي أنه عدد أقرب العقد المجاورة لتلك العقدة. وحيث أن العقد في الشبيكة البرافية متماثلة من ناحية التوزيع

الفضائي مع ما يحيط بكل عقدة من بقية العقد فإن عدد التناسق يكون هو نفسه لكل عقد شبيكة معينة أو يكون خاصية من خصائص تلك الشبيكة. في المكعبى البسيط نجد أن عدد التناسق هو ستة، كما يتبين في الشكل 3–12. كذلك، يكون عدد التناسق في المكعبى المتمركز الجسم هو 8 ، بينما يكون 12 في المكعبى المتمركز الأوجه.

نعلم أن المركبات الأيونية تتركب من ايونات مختلفة حيث يرتبط كل كاتيون مع أنيون وهكذا. يتكرر هذا الشكل من الارتباط وتتكون بلورات هذه المواد. لذلك فإن للمركبات الأيونية عددان للتناسق، يكون العدد الأول عدد التناسق للكاتيونات ويكون الثاني عدد التناسق للأنيونات. وبشكل عام، يزداد عدد التناسق في المركبات الأيونية مع زيادة النسبة بين نصف قطر الكاتيون ونصف قطر الأنيون $\left(\frac{r_{cation}}{r_{anion}}\right)$، بمعنى كم من الأنيونات يمكنك ترتيبها حول الكاتيون. يبين الشكل 3–12 المفهوم السابق وبعض أمثلة التركيب.



الشكل 3–12 بعض الأمثلة على العدد التناسق

مثال 3−12

بناء على نصف القطر الأيوني المسجل في الجدول التالي، ما التركيب البلوري الذي تتوقعه لأكسيد الحديد، FeO؟

نصف القطر الأيوني للكاتيونات r_{cation}(nm)		نصف القطر الأيوني للأنيونات a_{anion}(nm)	
Al^{3+}	0.053	O^{2-}	0.140
Fe^{2+}	0.077	Cl^{-}	0.181
Fe^{3+}	0.069	F^{-}	0.133
Ca^{2+}	0.100	---	--

الحل

بالتعويض عن أنصاف الأقطار وتعيين النسبة نجد

$$\frac{r_{cation}}{r_{anion}} = \frac{r_{Fe}}{r_O} = \frac{0.077}{0.140} = 0.55 .$$

بناء على النسب المعطاة في الشكل 3−12 يكون العدد التناسقي = 6 ويكون التركيب البلوري مماثل لتركيب بلورة كلوريد الصوديوم، أي مكعبي متمركز الوجه.

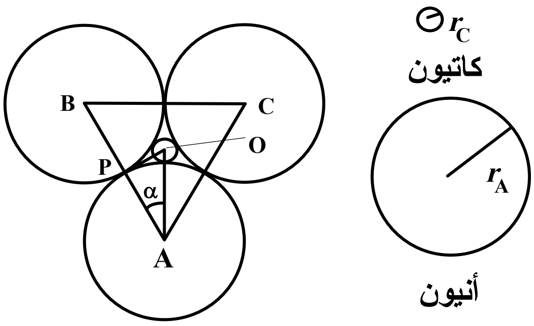
مثال 3−13

اثبت أنّ أقلّ نسبة بين نصف قطر الكاتيون ونصف قطر الأنيون للعدد التناسقي 3 هي 0.155.

الحل

بفرض أن نصف قطر الكاتيون هو r_C و نصف قطر الأنيون هو r_A كما يبين

الشكل 13-3



الشكل 13-3

$$\because \overline{AP} = r_A \;\; \& \;\; \overline{AO} = r_A + r_C$$

$$\therefore \frac{\overline{AP}}{\overline{AO}} = \frac{r_A}{r_A + r_C} = \cos\alpha = \cos 30^o = \frac{\sqrt{3}}{2}$$

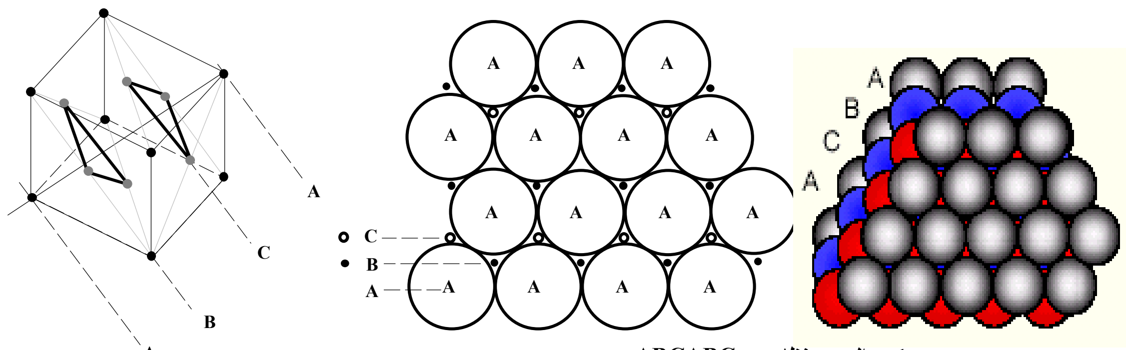
$$\therefore \frac{r_C}{r_A} = \frac{1-\frac{\sqrt{3}}{2}}{\frac{\sqrt{3}}{2}} = 0.155$$

7-3 العبوة المتراصة المكعبة والسداسية CUBIC AND HEXAGONAL CLOSE-PACKED

لدراسة التركيب البلوري للمواد يتم استبدال الذرات أو المجموعات الذرية بنقط فراغية أو عقد ليتكون هيكل نظري يعتبر بمثابة الشبيكة البرافية. الفرق بين هذه الشبيكة النظرية والتركيب البلوري الحقيقي هو أن الذرات لا تمثل نقط منفصلة ولكنها تكون مرتبة بالشكل الذي يملأ فراغ البلورة كما إنها تكون قريبة بعضها من بعض بحيث تبدو كأنها متلامسة. سندرس الآن نموذجا نظريا للتركيب البلوري وسنفترض أن الذرات كرات مصمتة غير قابلة للانضغاط.

عند تعبئة كرات متشابهة (لها نصف القطر r) في وعاء كبير، فإن مراكز هذه

الكرات تكون بمثابة نقط فراغية وتكون شبيكة، ولكي يكون الرص جيدا يجب أن يكون الفراغ المتروك (الحجم الخالي) بين الكرات أقل ما يمكن، نرتب في البداية مجموعة من الكرات لتكون طبقة متراصة نسميها الطبقة A، كما بالشكل 3-14(أ)، بحيث تتماس كل كرة مع ستة كرات مجاورة. نقوم بتعبئة طبقة ثانية من الكرات (B) فوق الطبقة الأولى. لاحظ أن كل كرة من الطبقة B ستقع في الفجوات بين الكرات A وتتماس مع ثلاث كرات من الطبقة A. عند وضع الطبقة الثالثة على الطبقة الثانية هناك احتمالين لترتيب الطبقة الثالثة:



يكون الرص بنظام . . . ABCABC

(ب) (أ)

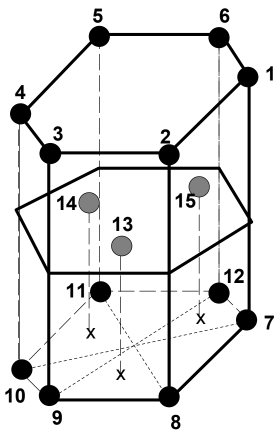
الشكل 3-14

الأول : أن تشغل كرات الطبقة C (التي تقع فوق كرات الطبقة B) موقعا يقع مباشرة فوق الفجوات (بين كرات الطبقة A). تقع كرات الطبقة الرابعة تماما فوق كرات الطبقة A، وهكذا نحصل على توزيع للكرات على الصورة (...ABCABC) الذي يكون وحدة خلية مكعبة متمركزة الأوجه. تشغل طبقات الكرات المستويات العمودية على القطر الجسمي للمكعب (الاتجاه (111))، كما هو مبين بالشكل 3-14(ب). تسمى هذه الخلية المكعبة بالعبوة المكعبة المتلاصقة الرص.

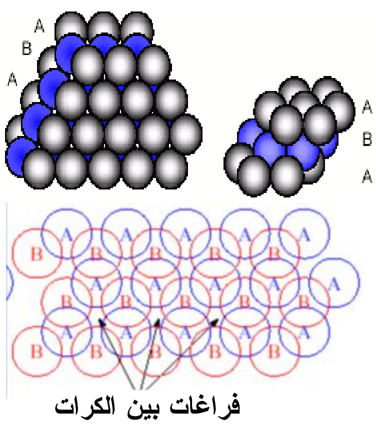
تعرف كثافة الرص (Packing Density, PD) بأنّها النسبة بين الحجم المشغول بالذرات إلى حجم الخلية. في المكعبى المتمركز الأوجه تحتوى الخلية على أربع ذرات $(4 = 8\times\frac{1}{8} + 6\times\frac{1}{2})$ ويكون نصف القطر الذرى هو $\frac{\sqrt{2}}{4}$ a، وحيث أن حجم الذرة هو $\frac{4}{3}\pi r^3$ فإن الحجم الفعلي للذرات الأربعة يكون $4\times\frac{4}{3}\pi(\frac{\sqrt{2}}{4}a)^3 = 0.74\ a^3$. بناء على ما سبق، نجد أن كثافة الرص في المكعبى المتمركز الأوجه هي،

$$PD = \frac{0.74\,a^3}{a^3} = 0.74 \qquad \text{or} \qquad 74\%$$

الثاني: أن تشغل كرات الطبقة الثالثة (C) مكانا يقع تماما فوق كرات الطبقة A، ولذلك تسمى الطبقة الثالثة A أيضا. نلاحظ في هذه الحالة وجود فراغات بين الكرات، كما يتبين من الشكل 3-15 (أ). بهذا الأسلوب نحصل على توزيع للكرات على الصورة (ABABAB...) وهذا النوع من الرص يكون وحدة خلية سداسية الشكل، كما هو مبين بالشكل 3-15(ب).



(ب)

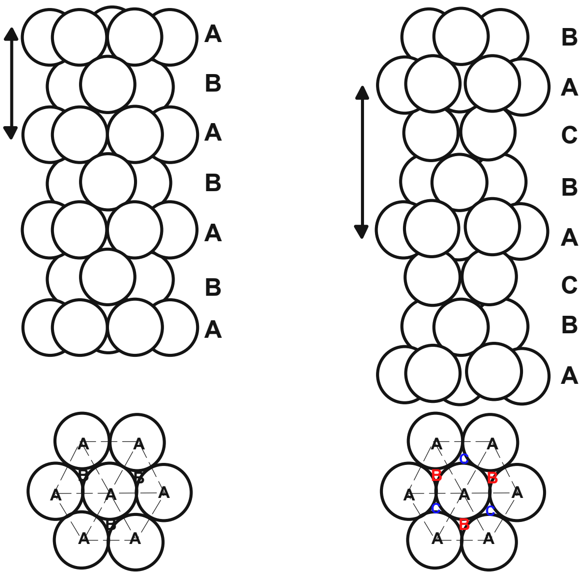


(أ)

الشكل 3-15

تسمى هذه الخلية المتكونة بهذه الصورة بالعبوة السداسية المتلاصقة الرص.

تحتوى هذه العبوة على أربع ذرات ($4 = 12\times\frac{1}{12} + 3\times1$) وتكون كثافة الرص لهذه الخلية هي نفسها كما في الحالة الأولى وتساوى 74 % تقريبا. يبين الشكل 3−16 مقارنة بين تركيب المكعب المتلاصق الرص والسداسى المتلاصق الرص.



الشكل 3−16 مقارنة بين تركيب المكعب المتلاصق الرص والسداسى المتلاصق الرص.

ولاستنتاج الخلية الأولية في السداسي نتبع الأسلوب التالي: من نموذج رص الكرات نجد العلاقة بين ارتفاع الخلية السداسية، c، (المسافة بين أقرب طبقتين متشابهتين) وطول ضلع القاعدة، a، تكون على النحو،

$$c = \left(\frac{8}{3}\right)^{\frac{1}{2}} a = 1.633a \qquad 3-12$$

نلاحظ أن الخلية السداسية تمثل ثلاث خلايا وحدة غير أولية كل منهم عبارة عن الجزء المظلل بالشكل 3−17(أ). تكون خلية الوحدة التي تمّ اختيارها متشابهة مع الشبيكة السداسية، من ناحية التناظر. بالرجوع إلى الشكل، نجد أن شبيكة التركيب السداسية لا تمثل شبيكة برافية لسببين: أولهما، لأنها تختلف عن بعضها من ناحية التوزيع الفضائي

لما يحيط بكل عقدة من بقية العقد. والسبب الثاني، لأنه لا يمكن ضبط المتجه الانتقالي الأصلي (الذي يمثل شبيكة السداسي) بالشكل $\vec{R} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$ الذي يمكنه أن يعين كل عقد الشبيكة. ولكن يمكن أن نعبر عن شبيكة السداسي كشبيكة برافية باختيار قاعدة (أساس) جديدة بحيث تتكون كل قاعدة من عقدتين. لتحقيق ذلك، نأخذ المتجهات $\vec{a}$ و $\vec{b}$ و $\vec{c}$ كمتجهات أساسية بحيث تكون الزاوية بين $\vec{a}$ و $\vec{b}$ تساوى 120° وأطوالها هي a و b و c على وجه الترتيب، بحيث $a = b \neq c$ والمتجه $\vec{c}$ عمودي على المتجهين الآخرين، كما هو موضح بالشكل 3-17(ب). وبناء على الافتراض السابق فإن القاعدة تتكون من العقدتين (000) و $\left(\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}\right)$. نجد الشبيكة المتكونة بواسطة هذه القواعد العقدية تكون شبيكة سداسي برافية وهى عبارة عن شبيكة خليتها الأولية سداسي بسيط، كما هو موضح بالشكل 3-17(ب).

يمكن تحليل المتجهات الأساسية $\vec{a}$ و $\vec{b}$ و $\vec{c}$ بدلالة الإحداثيات الكارتيزية الموضحة بالشكل 3- 17(أ). ويمكن الحصول على متجهات الأساس الجديدة التي تصف الخلية الأولية كالآتي،

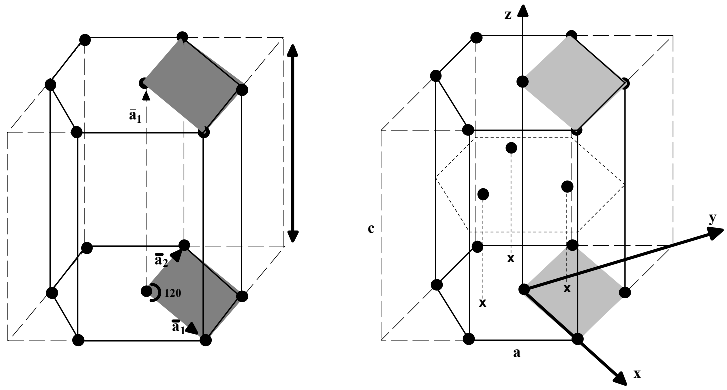
$$\vec{a}_1 = a\vec{i}\ ,\ \vec{a}_2 = \frac{\sqrt{3}a}{2}\vec{j} - \frac{a}{2}\vec{i}\ ,\ \vec{a}_3 = c\vec{k} \qquad 13-3$$

ومن المعادلة 3-13 فإن حجم الخلية الأولية يساوى

$$\text{v} = \left|\vec{a}_1.(\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)\right| = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2c = \sqrt{2}a^3 \qquad 14-3$$

أن الأسلوبين الذين أتبعا في الرص في هذه الدراسة ليس الأسلوبين الوحيدين للتعبئة، بل توجد أساليب أخرى ينتج عن احدهم شبيكة مكعبة بسيطة ذات كثافة تعبئة

(كثافة رص) تساوى 0.52 أو شبيكة مكعبة متمركزة الجسم ذات كثافة تعبئة 0.68 وهذا يفسر كثافة الرص للمكعب المتمركز الأوجه الكبيرة (0.74).



الشكل 3−16

مثال 3−14

أحسب كثافة الرص في حالة المكعبى البسيط.

الحل

بما أن عدد الذرات لوحدة الخلية في المكعبى البسيط يساوى ذرة واحدة وحجم الذرة هو $\frac{4}{3}\pi r^3$، حيث r هو نصف القطر الذرى ويساوى $\frac{a}{2}$، كما هو مبين بالشكل 3−18. فإن حجم الذرة يكون،

$$v = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{a}{2}\right)^3 = \frac{\pi a^3}{6}$$

وحيث أن حجم وحدة الخلية المكعبة هو $V = a^3$ فإن كثافة الرص، PD، تكون

$$PD = \frac{v}{V} = \frac{\pi a^3}{6a^3} = \frac{\pi}{6} = 0.52 = 52\%$$