



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثانية

المادة : جسم صلب

المحاضرة : السادسة /نظري/

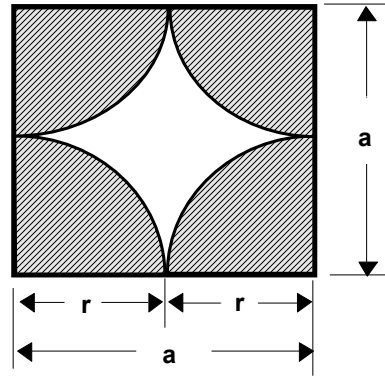
{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960





الشكل 3-18

8-3 خصائص التركيب المكعبى المتمركز الأوجه والمتمركز الجسم

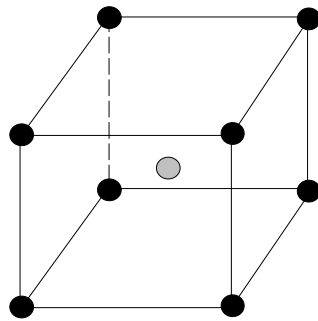
CHARACTERISTIC OF FCC AND BCC STRUCTURE

تتبلور معظم العناصر الكيميائية على هيئة شبكات غير معقدة فيوجد حوالي 20

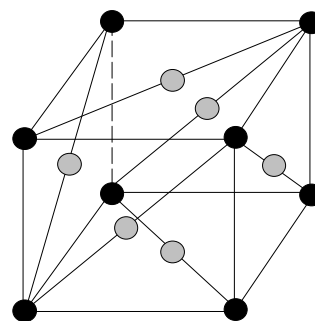
عنصرا على شكل المكعبى المتمركز الأوجه (fcc). تحتوى وحدة الخلية في المكعبى

المتمركز الأوجه على 4 ذرات: ذرة واحدة مشاركة في الرؤوس الستة و 3 ذرات مشاركة

في الأوجه الستة، كما هو مبين بالشكل 3-19 (أ).



(ب)



(أ)

الشكل 3-19 شكل البناء :- (أ) FCC، (ب) BCC.

كما يتبلور حوالي 14 عنصر على شكل شبكة مكعبى متمركز الجسم (bcc).

تحتوى وحدة الخلية على ذرتين اثنتين: ذرة تشارك الرؤوس الستة وذرة في مركز

المكعب، كما هو مبين في الشكل 3-19 (ب). الجدول 3-2 يبين طول ضلع الخلية

المكعبة لبعض هذه العناصر.

الجدول 2-3 طول ضلع الخلية المكعبة (بالانجستروم) لبعض العناصر

عناصر تتبلور على شكل BCC				عناصر تتبلور على شكل FCC			
a	العنصر	a	العنصر	a	العنصر	a	العنصر
3.31	Ta	2.88	Cr	5.30	Ag	5.26	Ar
3.02	V	3.15	Mo	3.52	Ni	4.05	Al
3.16	W	2.87	Fe	4.95	Pb	5.58	Ca
5.02	Ba	3.30	Nb	3.92	Pt	3.61	Cu

9-3 التركيب البلوري لبعض البلورات البسيطة

STRUCTURE OF SOME SIMPLE CRYSTALS

يتبلور حوالي 28 من العناصر على شكل بناء العبوة السداسية المتراسة، hcp.

يبين الجدول 3-3 خصائص بعض هذه العناصر.

الجدول 3-3 أبعاد الخلية (بالانجستروم) ذات البناء hcp لبعض العناصر.

c	a	العنصر	c	a	العنصر
6.07	3.75	La	3.58	2.29	Be
5.21	3.21	Mg	5.62	2.98	Cd
5.27	3.31	Sc	4.07	2.51	a-Co
5.69	3.60	Tb	5.59	3.56	Er
5.73	3.65	Y	5.78	3.64	Gd
4.95	2.66	Zn	5.83	3.57	He
5.15	2.23	Zr	5.62	3.58	Mo

(أ) تركيب بلورة كلوريد الصوديوم NaCl

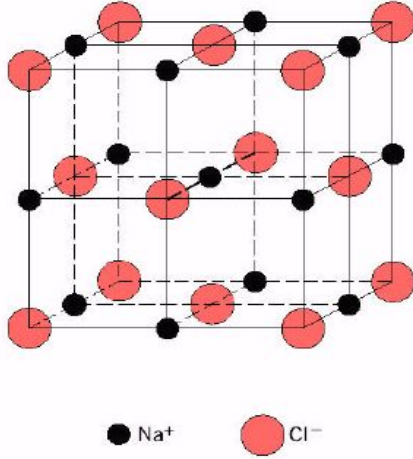
يتبلور كلوريد الصوديوم (ملح الطعام) على شكل شبكة مكعبية وفيها تتبادل

أيونات الصوديوم والكلور الأماكن على امتداد الاتجاهات الأساسية، كما هو مبين بالشكل

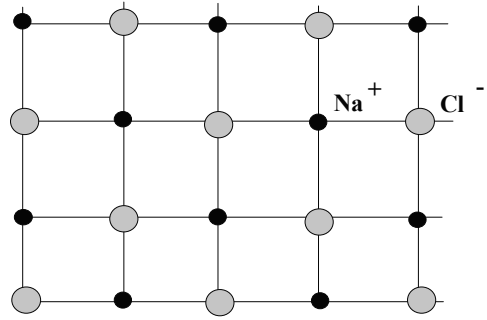
20-3(أ). يبين الشكل 20-3(ب) خلية الوحدة في الأبعاد الثلاثة. نلاحظ أن الخلية تكون

من النوع المتمركز الأوجه وتكون مواضع أيونات الصوديوم الأربعة هي 000 و $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$

و $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ و $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ، بينما تتواجد أيونات الكلور الأربعة في المواضع $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ و $00\frac{1}{2}$ و $\frac{1}{2}00$ و $0\frac{1}{2}0$ (تشير الأعداد إلى الإحداثيات بدلالة كسور ضلع المكعب).



ب- بلورتين متمركزتين الأوجه متداخلتين



أ- البلورة مرسومة في بعدين

الشكل 3-20 تركيب بلورة كلوريد الصوديوم.

يمكن القول بأن بلورة كلوريد الصوديوم هي شبكة غير برافية تتكون من

شبيكتين جزئيتين متداخلتين من النوع fcc. تتكون الشبكة الأولى من أيونات الصوديوم

وتتكون الشبكة الأخرى من أيونات الكلور وتزاح احد الشبيكات عن الأخرى بمقدار $\frac{a}{2}$.

ينطبق نفس التركيب السابق على العديد من البلورات الأيونية. يبين الجدول 3-4 أبعاد

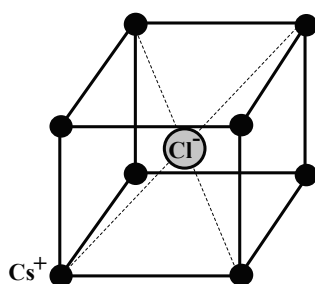
بلورات بعض المركبات التي تتبلور على صورة كلوريد الصوديوم.

الجدول 3-4 أبعاد بلورات بعض المركبات التي تتبلور على صورة كلوريد الصوديوم (بالانجستروم).

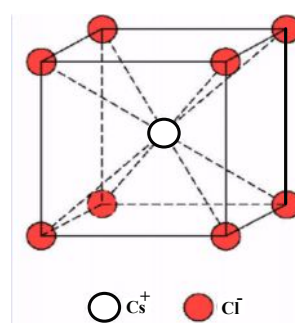
المركب	a	المركب	a
AgCl	5.55	LiF	4.02
MgS	5.20	NaCl	5.64
CaSe	5.91	KF	6.35
BaS	6.39	RbF	5.64
MgO	4.21	NaF	4.62

(ب) تركيب بلورة كلوريد السيزيوم CsCl

يتبلور كلوريد السيزيوم على شكل مكعبي وفيها تتبادل أيونات الكلور مواضعها على خطوط مستقيمة على امتداد أقطار المكعب الأربعة، كما هو مبين بالشكل 3-21(أ). هكذا تكون وحدة الخلية على هيئة مكعبي متمركز الجسم، كما هو مبين بالشكل 3-21(ب).



ب- خلية الوحدة



أ- بلورة كلوريد السيزيوم

الشكل 3-21 بلورة كلوريد السيزيوم.

توجد في كل وحدة خلية أيون سيزيوم واحدة موضوعة عند النقطة 000 وإيون كلور عند $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. ولهذا فإن بلورة كلوريد السيزيوم هي بلورة غير برفافية تتكون من بلورتين مكعب بسيط تبعد كل منهما عن الأخرى بمسافة تساوى نصف قطر المكعب.

يبين الجدول 3-5 أبعاد بلورة بعض المركبات التي تتبلور على صورة كلوريد السيزيوم.

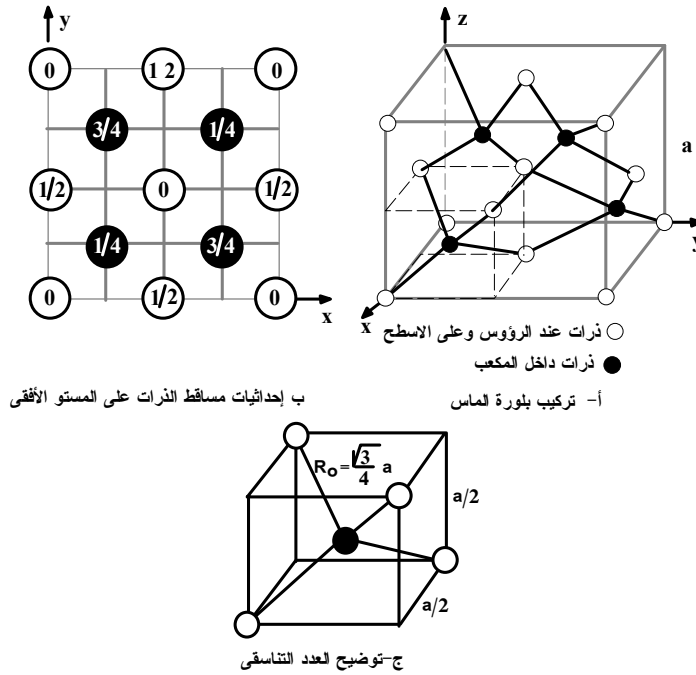
الجدول 3-5 أبعاد بلورات بعض المركبات التي تتبلور على صورة كلوريد السيزيوم (بالانجستروم).

المركب	a	المركب	a
CsCl	4.12	TlCl	3.83
CsBr	4.29	TlBr	3.97
CsI	4.57	TlI	4.20

(ج) تركيب بلورة الماس DIAMOND CRYSTAL STRUCTURE

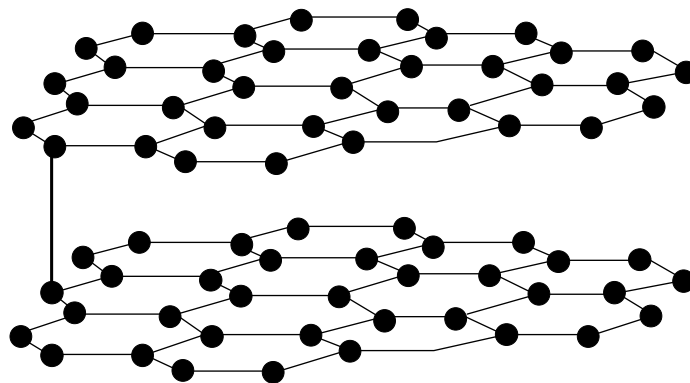
الماس هو كربون متبلور بسبب الضغط ودرجة الحرارة المرتفعين لفترات زمنية كبيرة. تكون شبكة الماس على هيئة معكبي وهي شبكة ليست برافية، كما يبين الشكل 22-3(أ). تحتوى الخلية الأولية على 8 ذرات، كما هو مبين في الشكل 22-3(ب)، وفيها يتكون الأساس من ذرتين من الكربون مصاحبتين لكل عقدة (نقطة) عند الإحداثيات : 000 و $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$. ويمكن تصور شبكة الماس المكعبة على أنها تتكون من شبكيتين (fcc) متماثلتين ومتداخلتين. تتكون الشبكة الأولى من الذرات المظلمة في الشكل (ب) وتتكون الشبكة الثانية من الذرات غير المظلمة. تكون هاتين الشبكيتين مزاحتان عن بعضهما باتجاه ربع القطر الجسمي للشبكة المكعبة بمقدار ربع قطر المكعب. تكون كل ذرة محاطة بأربع ذرات في الجوار على مسافات متساوية وواقعة على رؤوس شكل رباعي السطوح منتظم، كما يبين الشكل 22-3(ج). وحيث أن التوزيع الفضائي للذرات التي تحيط ذرة معينة يختلف من ذرة إلى أخرى لذلك نقول أن الشبكة ليست برافية، كما ذكرنا

من قبل.



الشكل 22-3 تركيب بلورة الماس.

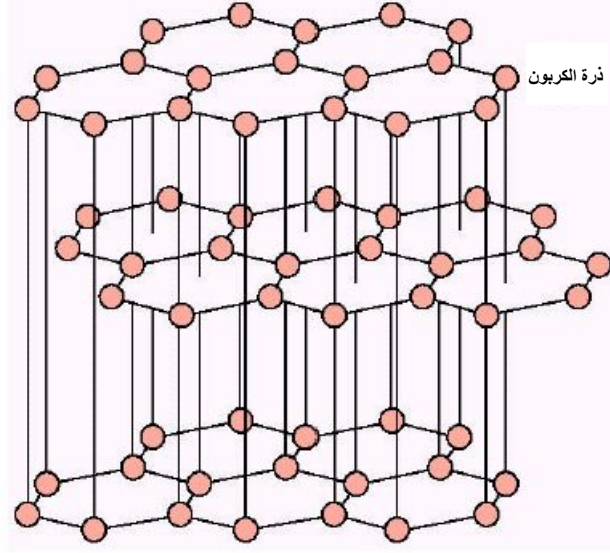
بالرغم أن عدد التناسق لذرة الكربون هو 4، كما يتضح من التركيب البلوري للماس، إلا أن الخلية الأولية للماس لا تنتمي إلى مجموعات التعبئة (الرص) المتراسة لأن كثافة الرص لها تساوى 0.34 فقط وهذه قيمة منخفضة. ورغم ذلك تظهر بلورة الماس خصائص ميكانيكية جيدة حيث تظهر مقاومة عالية للخدش ويرجع ذلك إلى دقة انتظام البلورة من ناحية وإلى قوة الروابط التساهمية بين ذرات الكربون من ناحية أخرى.



الشكل 23-3 تركيب الجرافيت (سداسي بسيط).

يمكن أن تتبلور ذرات الكربون أيضا (كما في حالة الماس) لتعطى بلورة جرافيت

(سداسي بسيط)، كما هو مبين بالشكل 3-23.



الشكل 3-24 شبكة الجرافيت في الأبعاد الثلاثة.

تكون الشبكة البلورية للجرافيت غير برفافية وتتكون من شبكتي سداسي بسيط

متداخلتين، كما هو مبين بالشكل 3-24. تختلف الخواص الفيزيائية لكل من الجرافيت

والماس اختلافاً كبيراً فالماس صلب جداً وشفاف وكثافته تساوي 3.5 جم/سم³ ويعتبر

عازلاً جيداً للكهرباء. على الجانب الآخر، يكون الجرافيت: لين جداً وأسود وكثافته

تساوي 2.1 جم/سم³ وموصل جيد للكهرباء. وبذلك نلاحظ أن اختلاف التركيب البلوري

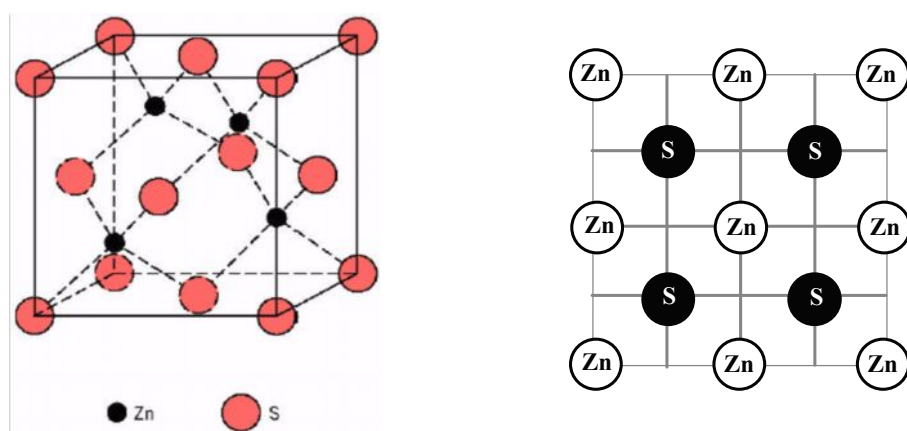
يعطى خواص فيزيائية متباينة وتسمى هذه خاصية تعدد الأشكال (polymorphism).

(د) تركيب بلورة كبريتيد الزنك ZNS

يشبه تركيب بلورة كبريتيد الزنك تركيب بلورة الماس، التي سبق شرحه، مع

فارق وحيد وهو أن الذرتين اللتين تكونان الأساس هما ذرتان مختلفتان. هنا يكون الأساس

مكون من ذرة زنك وذرة كبريت. تحتوي كل خلية وحدة على أربعة جزيئات من كبريتيد الزنك (ZnS) و توجد ذرة الزنك أو الكبريت في مركز شكل رباعي متكون من ذرات النوع المخالف، كما هو مبين بالشكل 3-25. تتبلور كثيرا من المواد شبه الموصلة على صورة بلورة كبريتيد الزنك. يبين الجدول 3-6 أبعاد بلورات بعض المركبات التي تتبلور على صورة ZnS.



ب- التركيب في الأبعاد الثلاثة

أ- التركيب مرسوم في بعدين

الشكل 3-25 تركيب بلورة كبريتيد الزنك.

الجدول 3-6 أبعاد بلورة بعض المركبات التي تتبلور على صورة ZnS (بالانجستروم).

المركب	a	المركب	a
CuCl	5.41	CdS	5.82
AgI	6.47	HgSe	6.08
BeSe	5.07	AlSb	5.62
ZnS	5.41	GaAs	5.65
ZnTe	6.09	SiC	4.35

يتضمن الشكل 3-26 جدول التركيب البلوري للعديد من العناصر الفلزية على

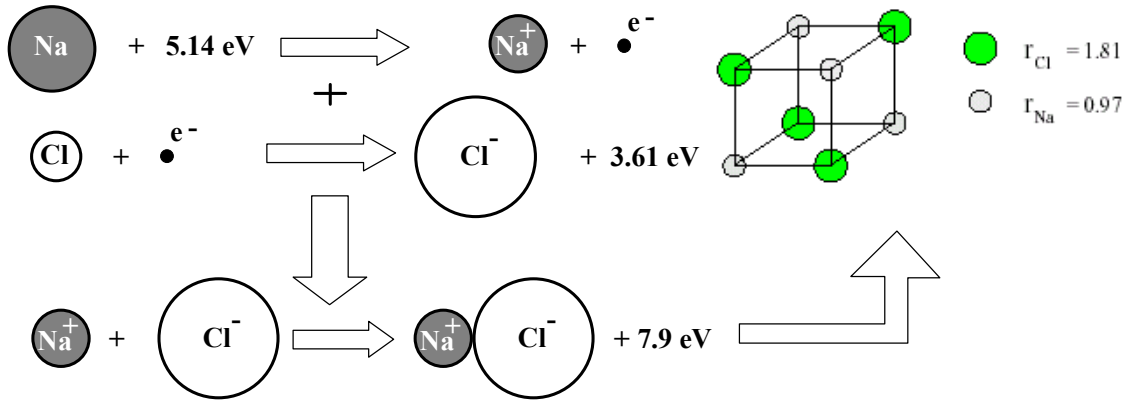
غرار الجدول الدوري للعناصر مما يسهل الكشف عن التركيب البلوري للفلزات.

الشكل 3-26 جدول التركيب البلوري للفلزات.

ABOUT THE BINDING ENERGY OF THE IONIC CRYSTAL

الصوديوم طبقاً للمعادلة، $E_B = \frac{a_o}{r_{Na} + r_{Cl}} \frac{e^2}{a_o}$ هي 5.19 eV. نلاحظ أن هذه القيمة لا تتفق مع

القيمة المقاسة عملياً 6.4 eV . يرجع سبب هذا الاختلاف الى عدم الدقة في قيم أنصاف أقطار الأيونات التي استخدمت في الحسابات وكذلك الى التبسيط المفرط في المعالجة الرياضية.



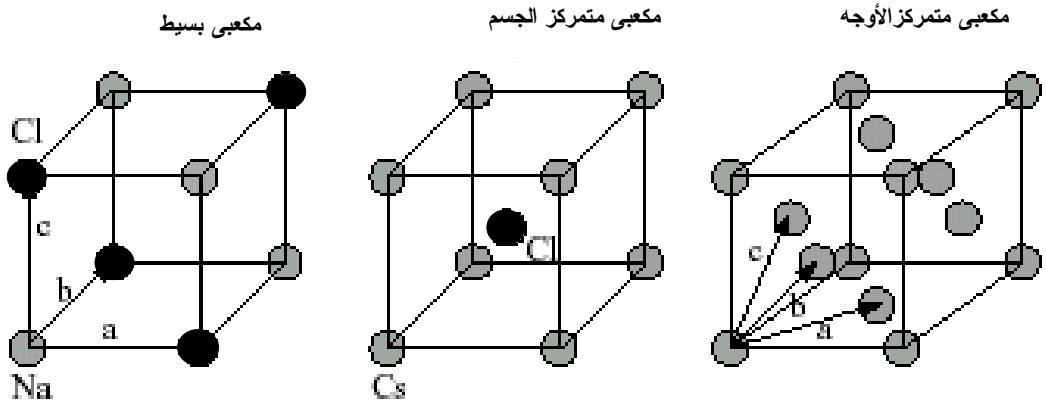
الشكل 3-27 تكون الطاقة لكل جزئ في بلورة كلوريد الصوديوم
 $(7.9 - 5.1 + 3.6) \text{ eV} = 6.4 \text{ eV}$ أقل من طاقة الذرات المتعادلة المنفصلة. تكون طاقة التماسك بالنسبة للأيونات المنفصلة 7.9 eV لكل وحدة جزئ. كل القيم المعطاة في الشكل هي قيم عملية.

على كل حال، تكون هذه الحسابات، في كثير من الأحوال، تكون كافية لتعيين طاقة الترابط. ومن الواضح أن المواد الصلبة الأيونية تكون عازلة كهربياً، حيث أن كمية الطاقة اللازمة لكي يتحرك الإلكترون بحرية تكون كبيرة جداً، $\sim 10 \text{ eV}$.

تتعين طاقة الترابط بشكل التركيب البلوري للبلورات الأيونية، أي بواسطة مسافات الاتزان بين الشحنات. ففي الأنظمة التي تكون فيها أنصاف أقطار الأيونات متقاربة (مثل كلوريد السيزيوم، CsCl ، $r_{\text{Cs}} \approx 1.60 \text{ \AA}$ ، $r_{\text{Cl}} \approx 1.81 \text{ \AA}$) يكون التركيب المكعبى المتمركز الجسم (bcc) هو المفضل في الرص، أنظر الشكل 3-28. على الجانب الآخر، في الأنظمة ذات أنصاف الأقطار المختلفة مثل NaCl ، يكون التركيب المكعبى

البسيط هو المفضل وذلك بسبب أن ذرات الكلور ذات حجم أكبر وتحتاج إلى متسع من المكان. فإذا اقتربت قلوب الذرات (قلب الذرة هو عبارة عن النواة والالكترونات عدا الموجودة في المدارات الخارجية منها) بعضها من بعض لمسافة أقل من أنصاف الأقطار يحدث تداخل بين المدارات الخارجية وتكون حينئذ رابطة تساهمية تتضمن كل من قوى تجاذب وتنافر.

يبين الشكل 3-28 الاحتمالات الممكنة لشكل بلورة الملح. في حالتي المكعبي البسيط والمكعبي المتمركز الجسم تكون أقرب جيران لذرة ما عبارة عن ذرات من النوع المخالف لها ويكون تكوين هذه الشبكات الأيونية مشجعة للتعبئة. على كل حال، نجد أنه من المستحيل تكوين شبكة مكعبية متمركزة الأوجه باستخدام كميات متساوية من كل عنصر.



الشكل 3-28

عند تعيين طاقة الترابط يجب أخذ جميع القوى بين الشحنات في الاعتبار. تكون طاقة الترابط الكلية للتركيب الأيوني على صورة مجموع ماديلونج (وهو عبارة عن قوى التجاذب الكولومي الناشئة بين الشحنات المختلفة + قوى التنافر الناشئة بين أنوية الذرات المتشابهة وبين الالكترونات كل ذرة مع

الكترونات الذرة الأخرى).

تعتبر عملية حساب طاقة التنافر المشاركة في الطاقة الكلية عملية معقدة للغاية وتحتاج إلى ميكانيكا الكم، بينما، يمكن حساب طاقة التجاذب الكولومى بسهولة. للتسهيل، يمكن وضع صورة طاقة التنافر على صورة أسية. وباعتبار بلورة كلوريد الصوديوم (fcc)، يكون لكل أيون ستة جيران مخالفة و 12 جار من نفس النوع، كما هو مبين بالشكل 3-29. كما يمكن تقريب طاقة الوضع الكلية بين أيونين متجاورين i و j باستخدام معادلة مى (Mie). فى هذه الحالة تكتب طاقة الوضع الكلية (طاقة الترابط) على الصورة،

$$\phi_{ij} = \pm \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{B}{r_{ij}^n}, \quad 15-3$$

حيث يصف الحد الأول في هذه المعادلة الفعل الكولومى حيث تدل الإشارة نوع الفعل بين الشحنات المتشابهة والشحنات المختلفة. بينما يصف الحد الثاني في هذه المعادلة، بشكل تقريبي، التنافر الناشئ عن تداخل السحابات الالكترونية ويحتوى على المتغيرين n و B . (يمكن تقريب الحد الثاني ووضعه على الصورة الأسية $Be^{(-r_{ij}/\rho)}$ ، حيث ρ كثافة الشحنة الحجمية). وبفرض أن المسافة الفاصلة بين أقرب جيران هي a فإن المسافة بين أي أيونين تكون $r_{ij} = ap_{ij}$ وبالتالي يمكن كتابة طاقة الوضع الكلية على الصورة،

$$\phi = N\phi_i = N \left[-\frac{e^2}{a} \sum_{i \neq j} \frac{\pm 1}{p_{ij}} + \frac{B}{a^n} \sum_{i \neq j} \frac{1}{p_{ij}^n} \right], \quad 16-3$$

حيث N هو عدد أزواج الأيونات في البلورة. يعرف المقدار $A = \sum_{i \neq j} \frac{\pm 1}{p_{ij}}$ بثابت

ماديلونج (Madelung) وتعتمد قيمته على نوع الشبكة فقط (وليس على حجمها، فعلى سبيل المثال، يكون $A_{NaCl} = 1.748$ و $A_{CsCl} = 1.763$). ونظرا للمدى القصير للوضع $1/p_n$ ، فإن الحد الثاني في المعادلة السابقة يمكن تقريبه بمجموع أقرب جار.

مثال 3-15

إذا علمت أن طاقة الوضع بين ذرات جزئ ثنائي تتغير طبقا للعلاقة $\phi(r) = -\frac{b}{r^6} + \frac{a}{r^{12}}$ ، حيث r هي المسافة بين الذرتين و a ، b ثوابت، عين قيمة r عند طاقة الوضع الصفرية، وقيمة r عند أقل طاقة وضع والقوة بين الذرتين ومقدار الطاقة اللازمة لتحلل الجزئ.

الحل

$$\phi(r) = -\frac{b}{r^6} + \frac{a}{r^{12}} = 0 \quad \text{عند طاقة الوضع الصفرية نجد أن}$$

وبالتالي تكون قيمة r عند طاقة الوضع الصفرية هي

$$r_{\phi=0} = \sqrt[6]{a/b}$$

وتكون طاقة الوضع أقل ما يمكن عندما تساوى المشتقة الصفر وبالتالي نحصل

على،

$$\frac{\partial \phi(r)}{\partial r} = \frac{6b}{r_o^7} - \frac{12a}{r_o^{13}} = 0 \quad \& \quad \therefore r_o = \sqrt[6]{\frac{2a}{b}}$$

$$F = -\frac{\partial \phi(r)}{\partial r} = -\frac{6b}{r^7} + \frac{12a}{r^{13}} \quad \text{تعرف القوة بين الذرتين على النحو التالي}$$

يتضح من هذه المعادلة أن القوة تساوى صفراً عند مسافة تساوى ما لانهاية.

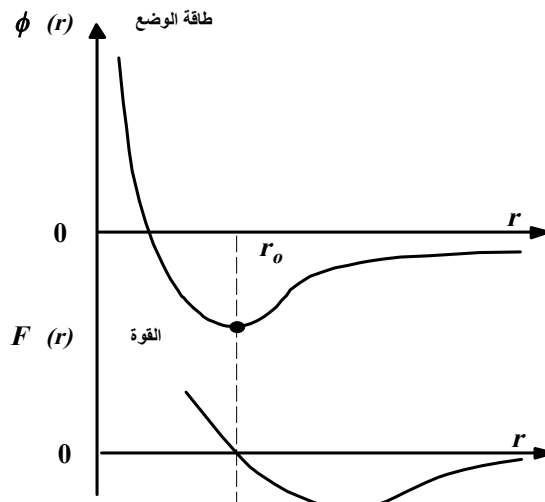
يبين الشكل 29-3 اعتماد كل من دالة طاقة الوضع والقوة بين الذرتين على المسافة بينهما. من الشكل السابق يتضح أن القوة تكون موجبة عندما تكون المسافة بين الذرات أقل من $\sqrt[6]{\frac{2a}{b}}$ وتتنافر الذرتين، والعكس صحيح.

تعرف طاقة تحلل الجزيء بأنها الشغل المبذول لفصل مكونات الجزيء إلى مسافة ما لانهاية. وبالتالي يمكن كتابة طاقة التحلل على صورة الفرق بين طاقة الوضع عند ما لانهاية وعند النهاية الصغرى (بالتعويض عن $r = (2a/b)^{1/6}$ في معادلة الطاقة)، أي على الصورة،

$$E_D = \phi_{\infty} - \phi_{\min} = 0 - \left(\frac{a}{4a^2/b^2} - \frac{b}{2a/b} \right) = \frac{b^2}{4a},$$

حيث يبدأ تحلل الجزيء عندما تصل طاقة حركة الذرات في قاع البئر الجهدى إلى

قيمة أكبر من E_D .



الشكل 29-3

ملخص الباب

✕ يمكن تحديد الاتجاه في البلورة بواسطة أدلة ميلر على النحو $[n_1, n_2, n_3]$ وتكون

أدلة الاتجاه لاتجاه ما في البلورة هي نفسها أدلة ميلر للمستوى العمودي على هذا الاتجاه.

✕ يشار إلى جميع الاتجاهات المتكافئة مع الاتجاه $[n_1 n_2 n_3]$ بالرمز $\langle n_1 n_2 n_3 \rangle$.

✕ تكون المسافة بين المستويات التي لها أدلة ميلر $\langle hkl \rangle$ في البلورة التي لها

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \text{ فواصل } a \text{ و } b \text{ و } c \text{ هي}$$

✕ تعرف العلاقة بين أدلة ميلر (uvw) للمستوى وأدلة اتجاه محور النطاق $[uvw]$ بقانون فايس.

✕ تعين الزاوية θ بين الاتجاهين $[u_1 v_1 w_1]$ ، $[u_2 v_2 w_2]$ بواسطة العلاقة

$$\cos \theta = \frac{u_1 u_2 + v_1 v_2 + w_1 w_2}{\sqrt{u_1^2 + v_1^2 + w_1^2} \sqrt{u_2^2 + v_2^2 + w_2^2}}$$

✕ لتعيين عدد الذرات في وحدة الخلية يجب معرفة الشكل الهندسي للخلية ونصف القطر الذري.

✕ يعرف نصف القطر الذري على أنه نصف المسافة بين أقرب ذرتين

متجاورتين في بلورة عنصر نقي مع مراعاة أن أقرب ذرتين متجاورتين يجب

أن تلامس كل منهما الأخرى.

✗ تعرف الكثافة الذرية للمستوى البلوري بأنها عدد الذرات لوحدة المساحات في مستوى بلوري معين.

✗ يعرف العدد التناسقي بأنه عدد أقرب العقد في الشبكة بالنسبة لعقدة معينة، أي أنه عدد أقرب العقد المجاورة لتلك العقدة.

✗ في المركبات الأيونية يزداد العدد التناسقي مع زيادة نسبة نصف قطر الكاتيون إلى نصف قطر الأنيون $\left(\frac{r_{cation}}{r_{anion}}\right)$.

✗ تعرف كثافة الرص بأنها النسبة بين الحجم المشغول بالذرات إلى حجم الخلية.

✗ يمكن تصور شبكة الماس المكعبة على أنها تتكون من شبكيتين (fcc) متماثلتين ومتداخلتين.

✗ يشبه تركيب بلورة كبريتيد الزنك تركيب بلورة الماس مع فارق وحيد وهو أن الذرتين اللتين تكونان القاعدة (الأساس) تكونان مختلفتين.



مكتبة
A to Z