كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : كيمياء البلورات

المحاضرة : السابعة/نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

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

الفصل العاشر

نظرية الحزم المتراصة في البلورات

10-1- الروابط في البلورات:

تحتوي البلورة في شبكتها الفراغية على جسيمات دقيقة (جزئيات - ذرات - شوارد)، تتنوع الراوبط في البلورات وتتعدد بحسب نوع الجسيمات التي تتوضع في شبكتها البلورية.

تتميز البلورات التي تحتوي في شبكتها البلورية على جزيئات: بأن قوى التجاذب بينها كبيرة مقارنة مع المسافات فيما بينها كما في بنية CO_2 الصلب، والألماس، وتكون الروابط فيها تكافؤية، ويكون هذا النوع من الروابط قوياً حيث تقوم كل ذرة كربون بمشاركة ذرة كربون أخرى بأربعة إلكترونات كي تكمل مثمنها الإلكتروني.

إذا كانت الجسيمات (ذرات)، وكانت الذرات معادن تتشكل رابطة معدنية، كما في بلورة النحاس، وبقية المعادن وإذا لم تكن الذرات معدنية يتشكل روابط من نوع آخر كما في بنية الغرافيت تكون الروابط من نوع فاندرفالس.

إذا كانت الجسيمات (شوارد) فتشكل بنية بلورية شاردية، كما في بنية كلور الصوديوم $Nacl$ حيث يتخلى الصوديوم عن إلكترونه لذرة الكلور، لتصبح بدورها شاردة سالبة، أي تتشكل الروابط الشاردية على حساب التبادل في الإلكترونات بين الذرات المتفاعلة في الطبقات السطحية.

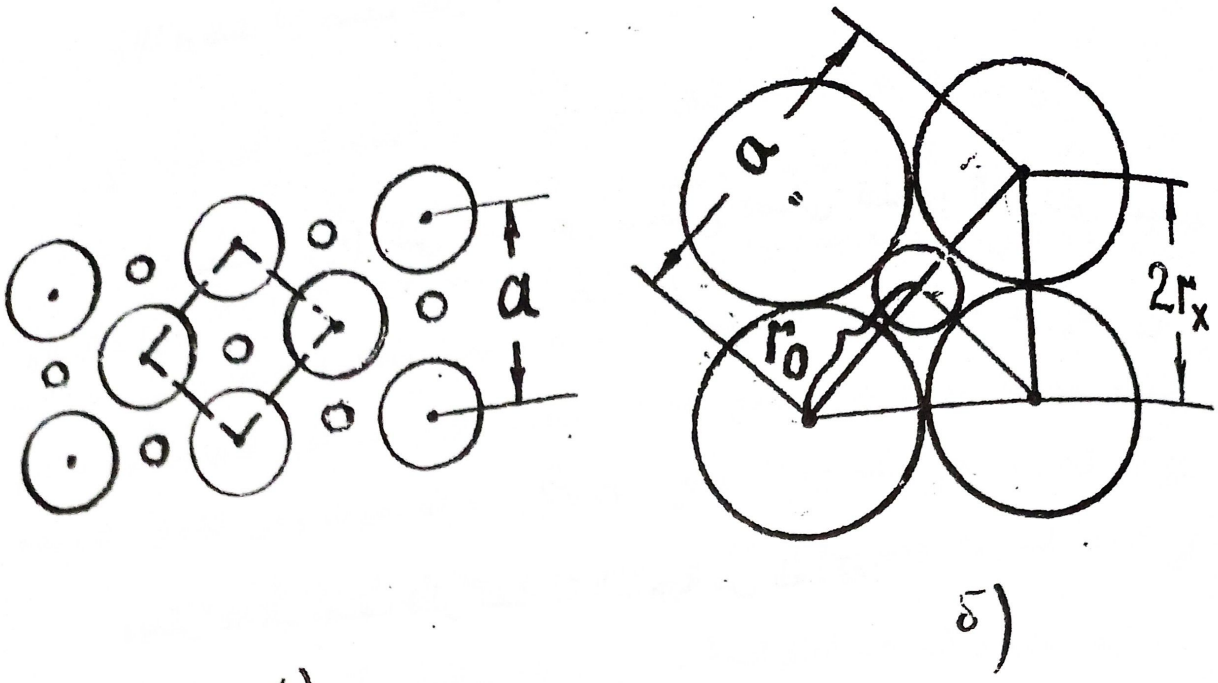
تتأثر الروابط الكيميائية بعوامل مختلفة، منها: درجة الحرارة ،والضغط، والوسط الذي تتشكل وتتفاعل فيه. حيث تتغير الروابط في المادة الكيميائية الواحدة

باختلاف العوامل السابقة فمثلاً، يمكن أن يكون المركب (HCl) غازياً، وتكون الرابطة تكافؤية، ويمكن أن يكون سائلاً (الرابطة شاردية)، وهكذا.....، استطاعت النظريات الجديدة بعد تطور العلم، ومنها نظرية الحزم المتراصة أن تضع تفسيراً لكثير من الظواهر في المركبات البلورية. حيث تعتمد هذه النظرية على تمثيل الجسيمات في البنى البلورية على شكل كرات مرنة تتوضع في الشبكة البلورية، ويتعلق توضع هذه الكرات في الشبكة البلورية بأنصاف أقطارها، وأبعادها، وبالشبكات البلورية، ولذا سنتناول دراسة أنصاف الأقطار الشاردية بالتفصيل:

10-2- نصف القطر الشاردي:

عندما تتناول دراسة مفهوم الرابطة الشاردية، وتشكيلها للبنى البلورية الشاردية يتبادر إلى **الذهن مجموعة أسئلة، وهي:** ماذا يعني نصف القطر الشاردي، وهل تختلف أنصاف أقطار الشوارد بعضها عن بعض، وأيهما أكبر من الآخر نصف قطر الشاردة السالبة أم نصف قطر الشاردة الموجبة؟

الجواب: تتشكل الشاردة الموجبة نتيجة تخلي الذرة عن إلكتروناتها السطحية ،والشاردة السالبة نتيجة اكتسابها الإلكترونات، وتوضعها في الطبقات السطحية ،وهذا يجعل نصف قطر الشاردة الموجبة أصغر من نصف قطر الشاردة السالبة التي تتحد معها أثناء حدوث التفاعلات الكيميائية، وعند توضع الشوارد في الشبكات البلورية، تتوضع الشوارد السالبة ملامسة بعضها بعضاً، وتتوضع الشوارد الموجبة في الفراغات المتشكلة بين الشوارد السالبة، كما هو موضح بالشكل (10-1).



α)

δ)

الشكل (10-1) البنية من النوع Ax حيث:
(a) مسقطها (δ) المسافة بين الشوارد

يمثل الشكل(10-1) الخلية البلورية للمركب Ax ،وبنيته البلورية مكعبية ،ويوضح كيف تتوضع الشوارد الموجبة بين الشوارد السالبة الكبيرة الحجم ،والمتلامسة بعضها مع بعض ،وتُعطى العلاقة بين نصفي قطري الشاردتين كالآتي:

$$r_o = r_A + r_x$$

حيث r_A نصف قطر الشاردة الموجبة ،و r_x نصف قطر الشاردة السالبة من الشكل $(\delta-1-10)$ ومن المثلث القائم الزاوية:

$$Sin\Theta = \frac{\frac{a}{2}}{2r_x} \Rightarrow Sin\Theta = \frac{a}{4r_x}$$

ولأن الزاوية $\Theta = 45°$ نعوض بقيمتها:

$$\frac{\sqrt{2}}{2} = \frac{a}{4r_x} \Rightarrow r_x = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

وإذا فرضنا أن نصف قطر الشاردة السالبة يُعطى بالعلاقة:

$$r_x = z_0 \frac{\sqrt{2}}{2}$$

يمكن حساب (r_o) التي تعبر عن مجموع نصفي قطري الشاردتين الموجبة والسالبة أي:

$$2r_o = a$$

أي:

$$r_o = r_x \sqrt{2}$$

ويمكن حساب نصف قطر الشاردة الموجبة من العلاقة:

$$r_A = r_x \sqrt{2} - z_o \frac{\sqrt{2}}{2}$$

ليكن المركب $Mgse$ يحقق الصيغة Ax وبنية هذا المركب مكعبية ،وبالاعتماد على نتائج الأشعة السنية يمكن حساب البارامتريات للشبكة البلورية:

$$a = 2{,}73A^\circ$$

وبالتعويض في العلاقات السابقة يمكن حساب أنصاف أقطار الشوارد.

$$rse^{-2} = 1.43A^\circ, r_o = 2.07A^\circ, r_A = 0.64A^\circ$$

وبالنتيجة :إن نصف القطر الشاردي يتعلق بحركة الإلكترونات في المدارات الخارجية، وببعدها عن النواة، وبالعدد الذري للذرة ،أي كلما صغر العدد الذري صغر نصف القطر الشاردي ،وكلما كبر العدد الذري كبر نصف القطر الشاردي، وأيضاً كلما زادت شحنة الشاردة السالبة كلما زاد نصف القطر الشاردي، وكلما زادت شحنة الشاردة الموجبة صغر نصف القطر، مثلاً نصف القطر الذري للحديد يتناقص من ذرة الحديد إلى الشاردة الثلاثية وفق الآتي:

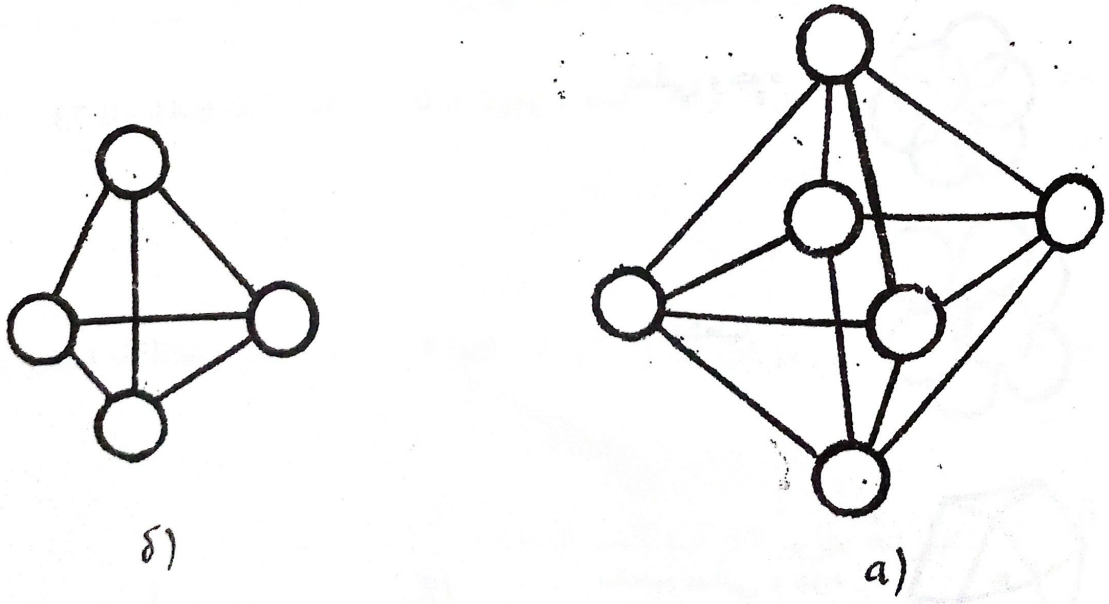
$$r_{Fe} = 1.26A^\circ, r_{Fe^{+2}} = 0.80A^\circ, r_{Fe^{+3}} = 0.67A^\circ$$

ويتعلق نصف القطر الذري بالعدد الذري، أي كلما ازداد العدد الذري زاد نصف القطر الذري للعناصر في الجدول الدوري بشكل دوري ،وحسب ترتيب العناصر.

10-3- مفهوم الكرات المتراصة:

يندرج مفهوم الكرات المتراصة وفق تصور أن الجسيمات (الشوارد- الذرات - الجزيئات)، وهي كرات مرنة تتوضع في البنى البلورية على شكل حزم متراصة، وبناءً عليه فهي تتوضع بعضها مع بعض، وبعضها فوق بعض وفق نظام وترتيب معين. ففي البنية البلورية الشاردية تكون هذه البنية مستقرة عندما تكون شواردها متماسة بعضها مع بعض، ومع غيرها. بفضل قوى التجاذب الكهرساكنية ستقوم الكرات الكبيرة وهي الشوارد السالبة بجذب الكرات الصغيرة، وهي الشوارد الموجبة في الشبكة البلورية، ولهذا تُمثل الكرات على شكل عقد في الشبكة البلورية.

يقدم مفهوم الكرات المتراصة تسهيلات كثيرة لتمثيل الشوارد في البنى البلورية، ويسمح بتحديد العدد التناسقي، ونعرفه (بأنه عدد الذرات، أو الشوارد التي تحيط بالذرة، أو بالشاردة المركزية)، حيث ترتبط هذه الشوارد، أو الذرات بعضها مع بعض، وتشكل أشكالاً هندسية مختلفة، أو تسمى هذه الأشكال بمتعددة الوجوه، منها رباعي الوجوه، و ثماني الوجوه، كما هو موضح بالشكل (10-2).



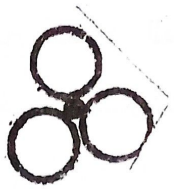
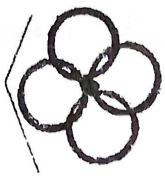
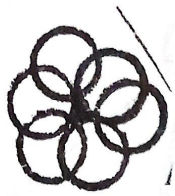
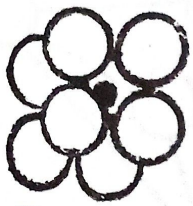
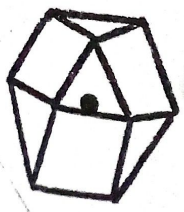
الشكل(10-2) يمثل متعدد الوجوه الذي تشكله الكرات المتراصة

a (ثماني وجوه) - δ (رباعي وجوه)

وتتعلق الأشكال الهندسية لمتعددات الوجوه بأنصاف أقطار الكرات، أي بالنسبة $\frac{r_A}{r_x}$ ،

أي بالنسبة بين نصفي قطري الشاردتين الموجبة ،والسالبة ،وحسب قيمة النسب يمكن تحديد شكل متعدد الوجوه، وبزيادة قيمتي كل من r_x, r_A تزداد قيمة النسبة، ويزداد العدد التناسقي في البنية البلورية، كما هو موضح بالجدول (10-1)، وقد يصل إلى الرقم (12) كما في بلورة النحاس.

الجدول (10-1) العلاقة بين $\frac{r_A}{r_x}$ التي تحدد العدد التناسقي في متعددات الوجوه

الشكل الهندسي	الرمز والتسمية	العدد التناسقي	$\frac{r_A}{r_x}$
	Ax_2 خطي	2	0 – 0.15
	Ax_3 مثلث	3	0.15 – 0.22
	رباعي وجوه	4	0.22 – 0.41
	ثماني وجوه	6	0.41 – 0.73
	مكعب	8	0.73 – 1
	مكعب ثماني وجوه	12	1

واعتماداً على الجدول يمكن أن نحدد العدد التناسقي بشكل نظري في كثير من المركبات فمثلاً يمكن تحديد العدد التناسقي في كل من أوكسيدي الكالسيوم ،والتوتياء من العلاقة $\frac{r_A}{r_x}$ حيث:

$$\frac{rca^{+2}}{ro^{-2}} = 0.80$$

أي يساوي العدد التناسقي في أوكسيد الكالسيوم (8)، لأن النسبة تقع في المجال (1-0.73)، كما هو موضح بالجدول (10-1).

وفي أوكسيد التوتياء تساوي النسبة $\frac{rzn^{+2}}{ro^{-2}}$ إلى (0.62) ،و يساوي العدد التناسقي في هذه الحالة (6)، وفي بعض الأحيان لا تتفق القيمة التجريبية مع القيمة النظرية، فالعدد التناسقي التجريبي لأوكسيد الكالسيوم يساوي (6)، ولأوكسيد التوتياء يساوي (4)، وهذه القيم تختلف عن القيم النظرية السابقة، ويعود السبب إلى القطبية الكبيرة للشوارد حيث تتدافع النواة مع الشوارد الموجبة، وهذا يؤثر على الغمامة الإلكترونية للشوارد الموجبة، فلا تعود شبيهة بالكرات المرنة، أي يزداد نصف القطر الشاردي لها نتيجة زيادة قطبيتها ،وبذلك تصبح قيمة النسبة $\frac{r_A}{r_x}$ أكبر منها فيما لو كانت القطبية غير كبيرة، ولهذا السبب يعود اختلاف القيم النظرية أحياناً عن القيم التجريبية للعدد التناسقي.

وبالنتيجة:

إن البنية البلورية لأي مركب تتعلق بأنصاف أقطار الجسيمات التي تشكلها،و بقطبيتها.

10-4- نظرية حزم الكرات المتراصة:

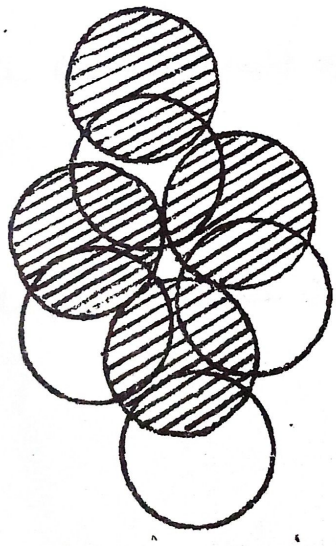
نقول عن جملة كيميائية ما أنها مستقرة بشكل عام إذا كانت طاقتها الداخلية في حدها الأدنى وهذا المبدأ ينطبق على البلورات ،أي تكون أي بلورة مستقرة عندما تكون الطاقة الداخلية لمكوناتها في حدها الأدنى، أي تتوضع الجسيمات قريبة بعضها من

بعض وفق ترتيب منتظم معين،وكما ذكرنا سابقاً نفترض أن الجسيمات في الشبكة البلورية هي كرات مرنة، وليكن لدينا خلية بلورية لا محدودة، وتتوضع هذه الكرات فيها على شكل طبقات: طبقة أولى، ثم فوقها طبقة ثانية، ولكن تتوضع الطبقة الثانية فوق الفراغات (الحفر) المتشكلة بين كرات الطبقة الأولى، وهكذا .... ولنميز الآن بين نوعين لتوضع هذه الكرات في الطبقات المتراصة.

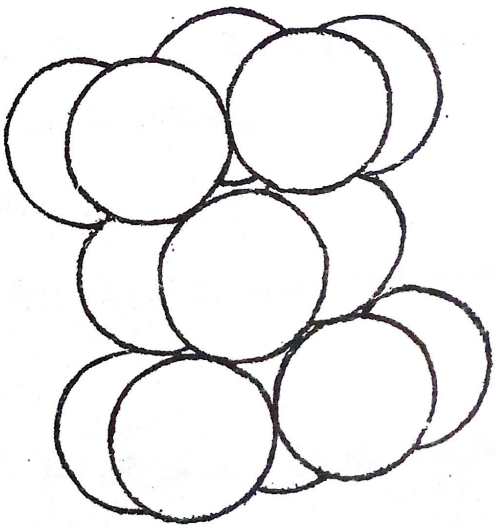
أولاً:

تتوضع الطبقة الأولى، وفوقها الطبقة الثانية (فوق الفراغات) الشكل (10-3)، ثم تتوضع الطبقة الثالثة فوق الطبقة الثانية،ولكن بترتيب الطبقة الأولى نفسه، فإذا رمزنا للطبقة الأولى A، وللطبقة الثانية B، تعود الطبقة الثالثة A، والرابعة B، أي ...$ABAB$... بالتناوب، ويصادف هذا النوع من توضع الطبقات المتراصة في الفئة السداسية.

ويوضح الشكل (10-4) الحزم المتراصة لطبقتين متراصتين، ومتوضعتين بعضهما فوق بعض بشكل عمودي حيث تعيد الطبقة الثالثة ترتيب الطبقة الأولى نفسه.



الشكل (10-3) الحزمة المتراصة لطبقتين

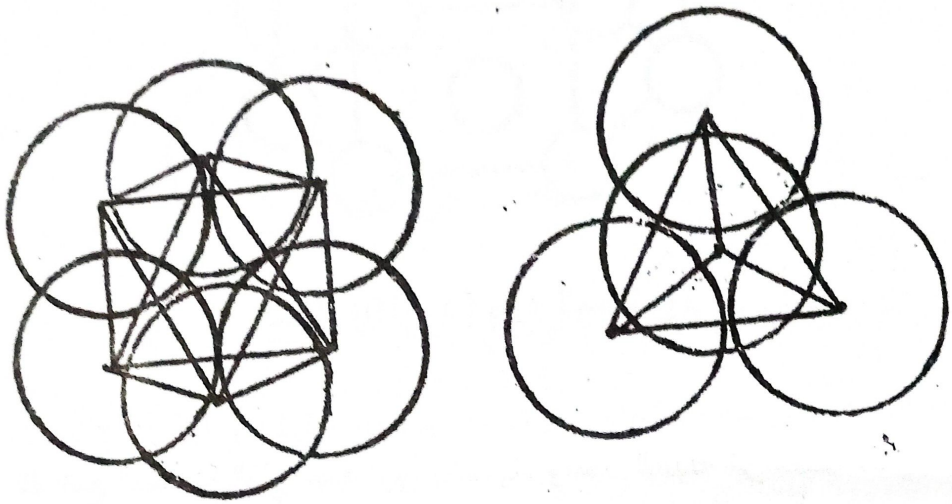


الشكل (10-4) توضع الطبقة الثانية في الحزمة المتراصة

وتأخذ الفراغات المتشكلة بين الطبقتين الأولى والثانية نوعين من الأشكال الهندسية:

النوع الأول: رباعي وجوه ، ويتشكل عند توضع الكرة فوق الحفرة (فوق الفراغ) المتشكل بين كرتين في الصف الذي يسبقه.

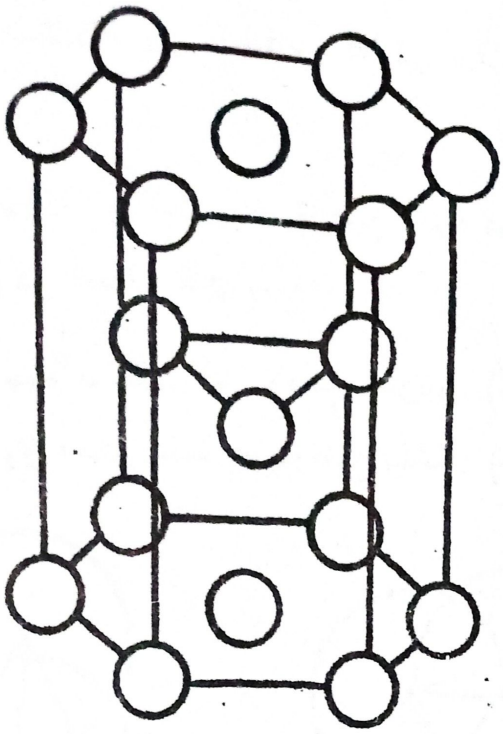
النوع الثاني: ثماني وجوه يتشكل عند توضع حفرتين (أو فراغين) بين الطبقات المتراصة بعضها فوق بعض ،كما هو موضح بالشكل (10-5).



الشكل (10-5) الفراغات المتشكلة بين الكرات في الحزم المتراصة حيث:

a (رباعي وجوه)، δ (ثماني وجوه)

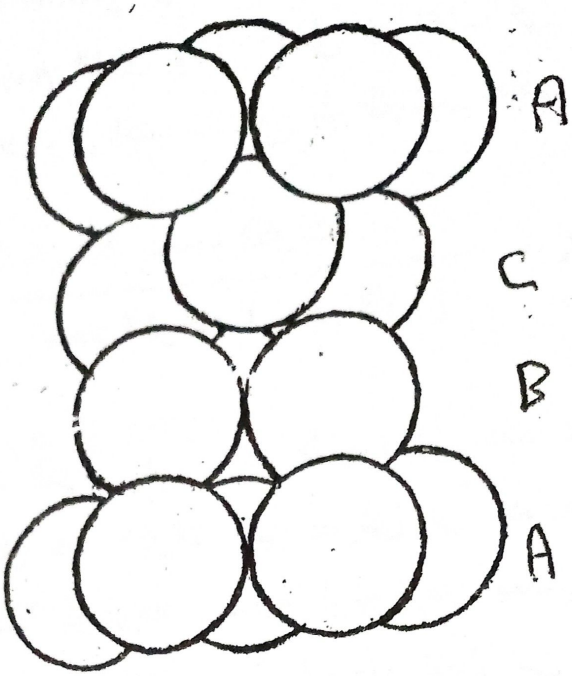
ومثال على النموذج السداسي المتراص البنية البلورية للمغنيزيوم حيث تشكل ذرات المغنيزيوم بنية بلورية متراصة، كما هو موضح بالشكل (10-6) حيث تتوضع الطبقات بعضها فوق بعض بالتناوب ...*ABAB*...



الشكل (10-6) بنية المغنيزيوم

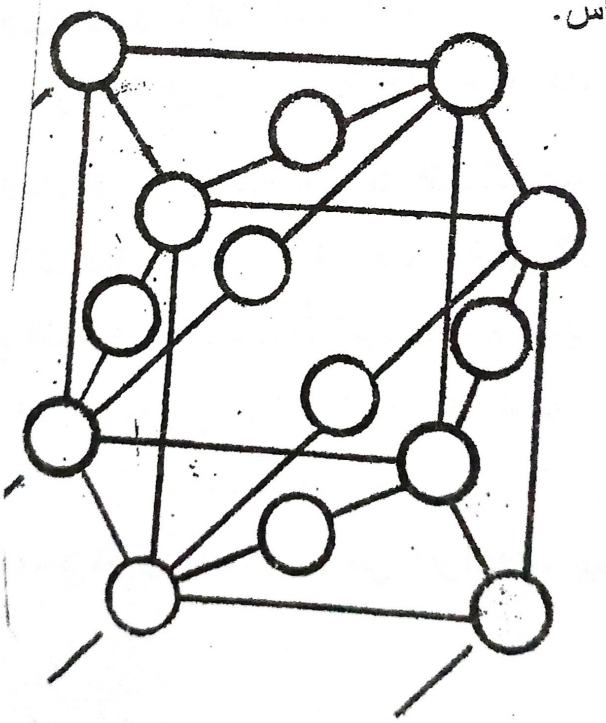
ثانياً: تتوضع الطبقات المتراصة فوق بعضها، وتعيد الطبقة الرابعة في توضعها ترتيب الطبقة الأولى، والخامسة تعيد ترتيب الطبقة الثانية ، والسادسة تعيد ترتيب الثالثة ، وهكذا.

أي إذا كانت الطبقات هي: A, B, C يكون ترتيبها بالتناوب $...ABCABC...$ ، ويصادف هذا النوع من توضع الطبقات المتراصة في البنية المكعبية ،ويوضح الشكل (10-7) توضع الطبقات المتراصة الثلاث، وتأخذ الفراغات المتشكلة بين الطبقات الثلاث شكلاً هندسياً (ثماني وجوه).



الشكل (10-7) توضع الطبقات الثلاث المتراصة

ويملك النحاس بنية مكعبية متراصة، يُوضح الشكل (10-7) توضع الطبقات في البنية البلورية للنحاس.



الشكل (10-8) بنية النحاس المتراصة

ويكون العدد التناسقي في كلا النوعين من الحزم المتراصة السداسية،و المكعبية مساوياً (12). يوضح الشكل (10-8) أن الفراغات في رباعيات الوجوه،وثمانيات الوجوه متساوية العدد وأن ثابت الاندماج ،أو التراص يعطى بالعلاقة:

$$K = \frac{\text{حجم الكرات}}{\text{حجم الكرات + حجم الفراغ}} = 74,05\ \%$$

يساوي عدد الكرات في ثماني الوجوه إلى عدد الفراغات، وأما في الشكل الرباعي الوجوه فإن عدد الكرات أكبر بمرتين من عدد الفراغات. وتختلف البنيتان المتراصتان السداسية الوجوه،و مكعبية الوجوه عن بعضهما بعناصر التناظر، ففي البنية السداسية يمر من الطبقات المتراصة محور تناظر من الدرجة السادسة (L_6)، أما في البنية المكعبية فيمر من الطبقات المتراصة المحورين L_3, L_4 (وتشكل ثلاث مجموعات فراغية قطرية).

ينتمي إلى البنية السداسية المتراصة كل من Ca, Sr, Mg, Be ،وغيرها،وينتمي إلى البنية المكعبية المتراصة كل من Ag, Pt, Au ،وغيرها.

إن نظرية الحزم المتراصة محققة ليست فقط للذرات بل أيضاً بالنسبة للشوارد، ففي البنى البلورية الشاردية تتوضع الشوارد الموجبة في الفراغات بين ثمانيات الوجوه الناتجة عن توضع الشوارد السالبة، مثلاً المركب Zns ، بنيته مكعبيه تشكل فيه شوارد الكبريت حزماً متراصة، وتتوضع شوارد التوتياء في نصف فراغات رباعيات الوجوه، بينما يبقى النصف الآخر شاغراً، كما هو الحال في بنية $Ncal$ تشكل شوارد الكلور ثمانية وجوه، وتتوضع شوارد الصوديوم في الفراغات، بينما تبقى رباعيات الوجوه شاغرة.

مكتبة A to Z