الجامعة السورية الخاصة
كلية هندسة البترول

الجامعة السورية الخاصة
SYRIAN PRIVATE UNIVERSITY

الكيمياء العامة واللاعضوية

الدكتور: جليل ضمد غليم

العام الدراسي 2017-2018

المحاضرة (6)

2019-2018

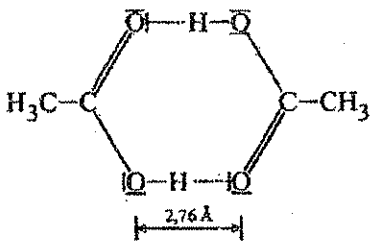
الجدول (4-5) ثوابت العازلية النسبي لبعض المواد مع درجة الحرارة وطورها

ثابت العازلية النسبي ε_r	درجة الحرارة °C	المادة مع طورها
6.8	18	كلوريد الألمنيوم (صلب)
16.5	18	الماس (صلب)
88	0	الماء (صلب)
81	18	الماء (سائل)
70.5	50	الماء (سائل)
22	-34	النشادر (سائل)
1.0005	0	الأكسجين (غاز)
1.0005	0	الهواء (غاز)

للماء ثابت عازلية عالٍ جداً (قيمته81) ولذلك يملك قطبية عالية تعطيه قدرة على إذابة المواد القطبية بشكل خاص حيث إنه يضعف قوى التجاذب بين الشوارد بمعدل 81 مرة مما هي عليه قوى التجاذب في الفراغ أو الهواء. أما المواد العازلة فهي المواد التي لا توصل التيار الكهربائي والتي لا تحتوي على شحنات كهربائية حرة ومنها القطبي مثل: HCl وH_2O واللا قطبي مثل CH_4 وH_2 والبنزن C_6H_6. وعند دخول مادة لا قطبية مثل البنزن، في الفراغ بين صفيحتي مكثفة، يمكن قياس ثابت العزل النسبي والذي يعود إلى انحراف إلكترونات المذيب نحو صفيحة القطب الموجب ونوى جزيئاته نحو صفيحة القطب السالب، ويظهر الاستقطاب الإلكتروني في كل الجزيئات، وينتج عن ذلك عزم مثار. أما عند دخول مادة قطبية مثل غاز HCl، في الفراغ بين صفيحتي مكثفة، فيطرأ على الجزيئات القطبية استقطاب موجه.

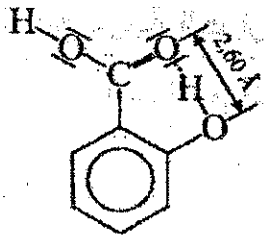
4-2-5- الرابطة الهيدروجينية Hydrogen Bond:

وهي الرابطة التي تنشأ عن طريق ذرة هيدروجين بوساطة الزوج الإلكتروني لذرة شديدة الكهرسلبية مثل الفلور أو الأكسجين أو الآزوت، وتكون إما بين الجزيئات أو داخل الجزيء الواحد. وتتكون الرابطة الهيدروجينية في الجزيء الواحد أو بين الجزيئات المتعددة. توضح الأمثلة الآتية أنواعاً مختلفة من المركبات التي تحوي روابط هيدروجينية:



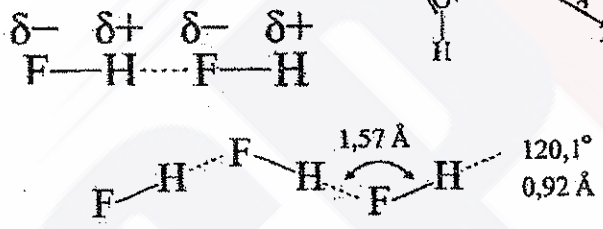
ثنائي حمض الخل

Intramolecular

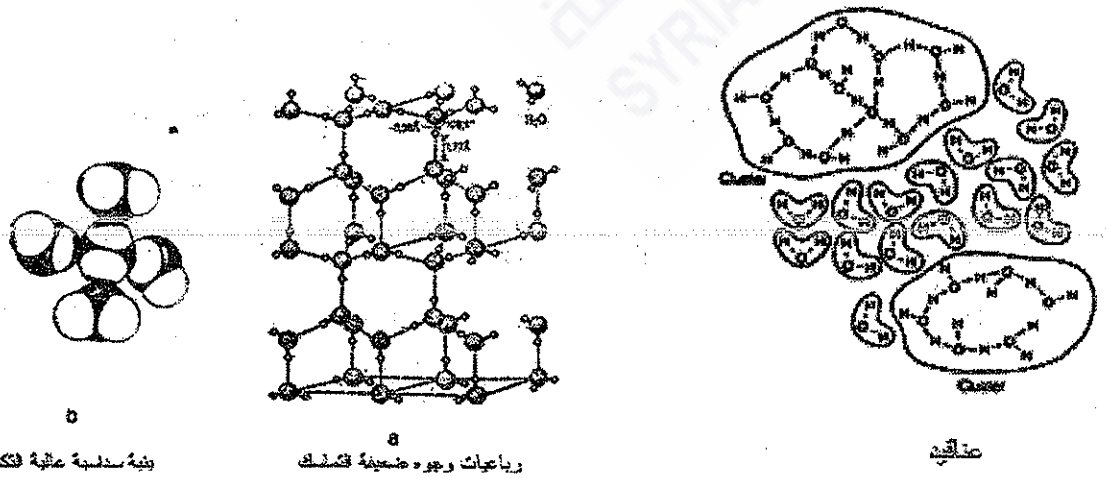


حمض الساليسيليك

Intermolecular

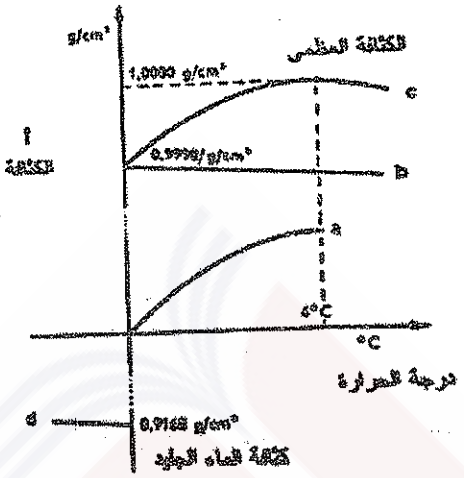


إن وجود الرابطة الهيدروجينية يؤثر في الخصائص الفيزيائية للمواد المحتوية عليها كدرجات الأنصهار والغليان. تتجاذب جزيئات الماء بقوة بسبب قطبية الرابطة O–H بشكل عناقيد، والتي تتحول إلى بنية شبكية تتكون من رباعيات وجوه ضعيفة التماسك (ماء– جليد)، ومع زيادة درجة الحرارة تتحول البنية الضعيفة إلى بنية مكعبية سداسية عالية التكديس. ويرافق ذلك زيادة في كثافة (الجليد)، كما يوضحه الشكل (4–9):



الشكل (4–9) تجمعات الماء كعناقيد ورباعيات وجوه وبنية سداسية متكدسة

ويبين الشكل (4-10) تغير كثافة الماء بدلالة درجة الحرارة والتحولين البنيويين السابقين:



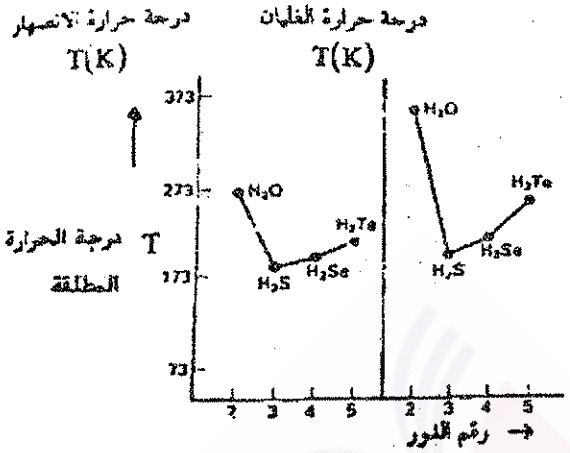
الشكل (4-10) تغير كثافة الماء بدلالة درجة الحرارة والبنية

تؤدي الكثافة العظمى للماء في محاليل الأملاح إلى انعدام وجود البنى العنقودية (cluster) بفعل شوارد الماء. وحتى عند غليان الماء تتواجد جزيئاته H_2O مع عناقيد مائية $(H_2O)_n$ حيث أن n=2....8 مما يفسر غليان الماء في درجة حرارة عالية جداً بالمقارنة مع المركبات الشبيهة به مثل: H_2S وNH_3، كما يتضح من الجدول (4-6)

الجدول (4-6) مقارنة H_2O وخصائص NH_3 و H_2S

الخصائص الفيزيائية	الماء $H_2O(l)$	نشادر $NH_3(g)$	كبريت الهيدروجين $H_2S(g)$
درجة الانصهار °C	0	-77.8	-85.5
درجة الغليان °C	+100	-33.5	-60.4
ثابت العازلية	81	14.9	5.7
μ في واحدة 10^{-30} Cm	6.4	5.1	3.2
طاقة التبخر المولية (100°C) KJ/moL	40.8	23.3	18.6

يبين الشكل (4-11) درجات الانصهار وغليان هيدريدات عناصر المجموعة السادسة:

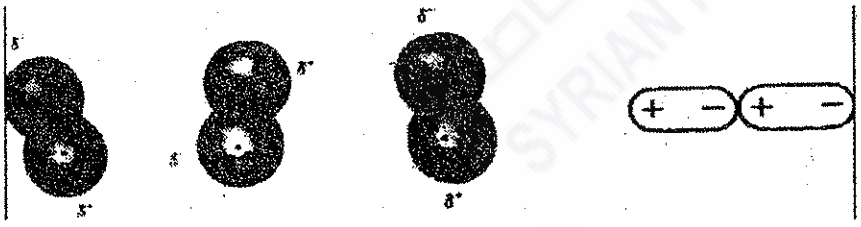


الشكل (4-11) درجات الانصهار وغليان هيدريدات عناصر المجموعة السادسة

– وتؤثر الروابط الهيدروجينية في ذوبان هيدروكسيدات المجموعتين الأولى والثانية، حيث تزداد الذوبانية للهيدروكسيدات باتجاه معاكس لقوة الرابطة الهيدروجينية، وكذلك يزداد نصف قطر الشاردة في المجموعتين بالاتجاه نفسه.

– هناك مواد مثل البنزين والهكسان لا يمكنها أن تشكل روابط هيدروجينية مع الماء، لذلك تسمى بالمواد الهيدروفوبية أي المواد الكارهة للماء. وبالمقابل، هناك مواد هيدروفيلية أو مواد شغوفة للماء مثل: الأكاسيد والمواد المحتوية على مجموعات قطبية مثل: OH– و COOH– وغيرها.

وتعتبر الرابطة الهيدروجينية حالة حدية لتجاذب ثنائي قطب دائم – ثنائي قطب دائم، كما يوضحه الشكل (4-12):



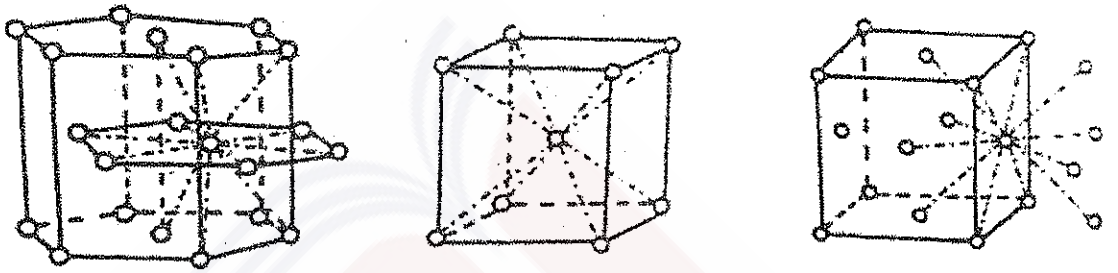
الشكل (4-12) تجاذب ثنائي قطب دائم– ثنائي قطب دائم

لأن قوة تجاذب ثنائي قطب – ثنائي قطب رابطة هيدروجينية أكبر بكثير من قوى التجاذب ثنائي قطب – ثنائي قطب لأنواع أخرى من الجزيئات. وهناك التجاذب ثنائي قطب دائم– ثنائي قطب مثار وينشأ عند بعض الجزيئات اللاقطبية تحت تأثير ثنائي قطب قريب منها، والتجاذب الناتج أضعف من التجاذب بين ثنائيات الأقطاب الدائمة.

4-2-6- الرابطة المعدنية والبنية البلورية للمعادن والمواد الصلبة:

4-2-6-1- الرابطة المعدنية Metallic Bond:

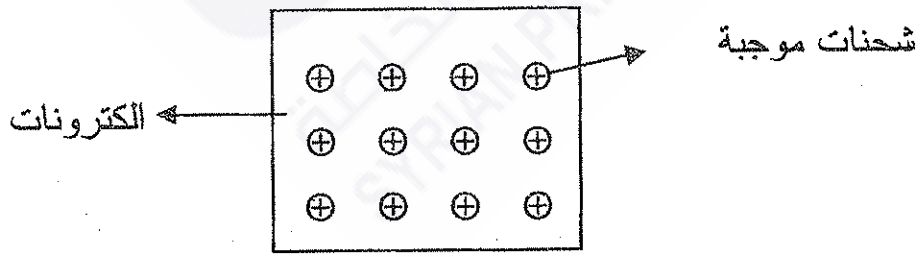
تشكل المعادن حوالي ثلاثة أرباع الجدول الدوري، وقد أثبتت الدراسات التي أجريت على المعادن باستخدام أشعة-X أنها أجسام صلبة ذات بنية بلورية ولها أشكال ثلاثة، كما هو موضح في الشكل (4-13):



المكعب المتمركز الوجه المتراص المكعب المتمركز الجسم الشكل السداسي المتراص

الشكل (4-13) الأشكال البلورية للمعادن

في الشبكة البلورية تترتب شوارد المعدن الموجبة أما إلكترونات المدار الخارجي لكل ذرة فتجتمع معاً مكونة سحابة إلكترونية حرة الحركة تربط هذا التجمع الكبير من شوارد المعدن الموجبة. وبالتالي فإن الرابطة المعدنية تنتج من سحابة الكترونات التكافؤ الحرة التي تقلل من قوى التنافر بين شوارد المعدن الموجبة في الشبكة البلورية، وتُعزى الناقلية الكهربائية والحرارية في المعادن إلى الكترونات التكافؤ الحرة، يبين الشكل (4-14) تشكل الرابطة المعدنية:



الشكل (4-14) تشكل الرابطة المعدنية

وتتميز المعادن التي تتبلور في الشبكة المكعبية المتمركزة الوجوه، مثال: Ag، Cu، Au، Al بناقلية كهربائية وحرارية عالية بالمقارنة مع غيرها.

لا تنتمي تلك الإلكترونات لذرة معينة من ذرات المعدن ولكنها تنتقل بين الشوارد الموجبة، وإن الإلكترونات المتنقلة داخل المعدن لا تتوضع على مدارات رابطة بين

شوارد متجاورة بشكل أزواج إلكترونية، وإنما تدور على مدارات ضخمة ممتدة في الشبكة البلورية. فمثلاً: ذرة الصوديوم التي يوجد بها إلكترون تكافؤ واحد يمكنها تشكيل رابطة واحدة فقط. هذه الرابطة غير متموضعة وإنما منقسمة ما بين ذرة الصوديوم وجميع ذرات الصوديوم الأخرى المجاورة لها، وتبين بوساطة X-ray أن كل ذرة صوديوم تكون محاطة بثماني ذرات أخرى وافترض العالم بولينغ Pauling أن الزوج الإلكتروني المكون للرابطة المعدنية بين ذرتين متجاورتين ينتقل بين الذرات الثماني المتجاورة ويربط هذه الذرات بالذرة المركزية وبالمقارنة بين العناصر المعدنية واللامعدنية نجد أن الثانية تحوي عدداً أكبر من الكترونات التكافؤ، مثال: الصوديوم يحوي على إلكترون واحد $_{11}Na[Ne]\ 3s^1$، أما الفوسفور فيحتوي على خمسة إلكترونات $_{15}P\ [Ne]3s^23p^3$، وبما إن عدد الكترونات التكافؤ في المعادن قليل، لذلك لا تستطيع شوارد المعدن أن تشكل مع الشوارد المجاورة روابط مشتركة، وإن الرابطة المعدنية فقيرة جداً بالإلكترونات وتعتمد الطاقة اللازمة لتشكل الرابطة المعدنية مقارنة مع الذرات الفردية غلى عدم تمركز (انتشار) إلكترونات التكافؤ.

ويلعب عدد إلكترونات التكافؤ في ذرات المعدن دوراً مهماً في قوة الرابطة المعدنية، فكلما ازدادت عدد إلكترونات التكافؤ في ذرة المعدن أصبحت الذرات أكثر تماسكاً، وبالتالي يصبح المعدن أكثر صلابة وتكون درجات انصهاره عالية، كما في الصوديوم والمغنزيوم والألمنيوم.

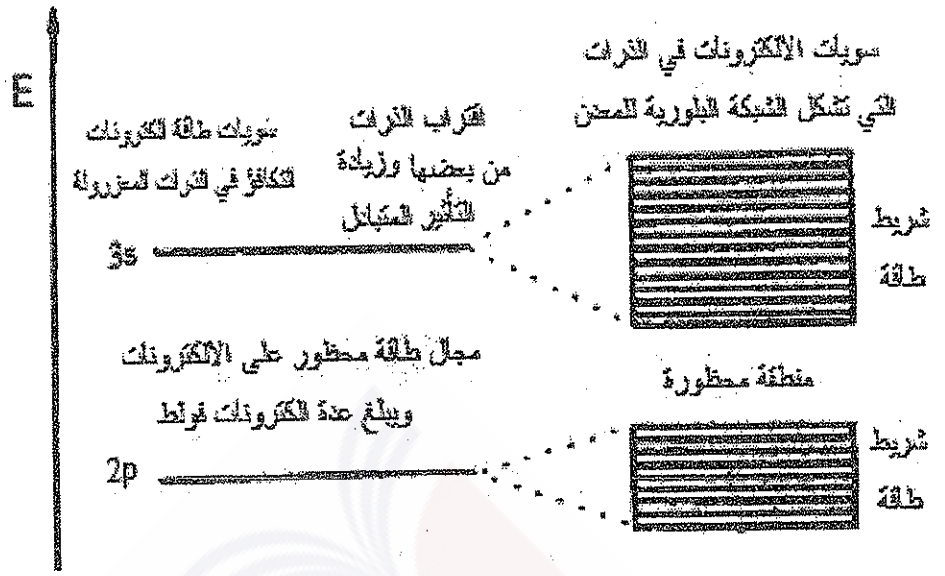
$$Na^+ > Mg^{2+} > Al^{3+}$$

	صلب	قاسي	لين
درجة الانصهار	660°C	150°C	98°C

وتكتسب المعادن خصائصها الكيميائية من موقع المعدن في السلسلة الكهركيميائية.

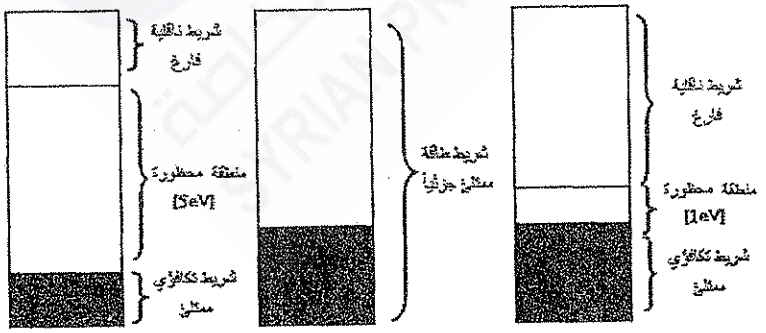
4-2-6-2- الرابطة المعدنية ومخطط الطاقة في المعادن:

عند وجود ذرات المعدن في الطور الغازي فإنها تأخذ في الشبكة البلورية سويات طاقة محددة كما في سويات طاقة الإلكترون في الذرة. لكن عدد سويات يكون كبيراً جداً بالمقارنة مع سويات طاقة الإلكترون في الذرة، وعندما تشكل ذرات بخار المعدن شبكة بلورية معدنية، نحصل على شريط طاقة يتكون من حالات يختلف بعضها عن بعض في طاقاتها. يوضح الشكل الآتي انقسام مدارات 2P و3S:



- ينتج عن المدارات S لـ N ذرة شريط طاقة يتكون من N حالة طاقة.
- بما أن كل مستوى S في الذرة يتكون من حالتين كوانتيتين بسبب اللف الذاتي للإلكترون، لهذا يوجد في شريط S لبلورة تتكون من N ذرة 2N حالة كوانتية
- عدد الحالات الكوانتية في شريط P هي ست حالات، لأنه يتكون من ثلاث مدارات فرعية P.
- لا يوجد في المنطقة العازلة حالات كوانتية، ولا تظهر في البلورة إلكترونات لها طاقات تقع في هذه المنطقة العازلة.
- **المعادن والعوازل وأنصاف النواقل:**

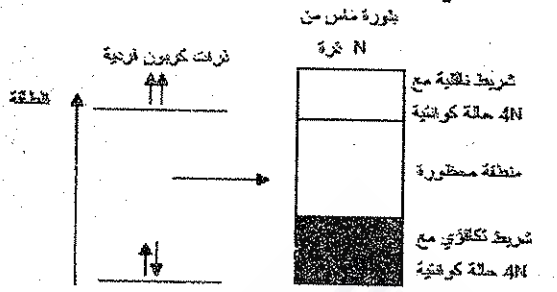
يبين الشكل (4-15) الآتي الفرق بين بنية شريط طاقة المعادن والعوازل وأنصاف النواقل:



الشكل (4-15) بنية شريط طاقة المعادن والعوازل وأنصاف النواقل

يوجد في المعدن دائماً شريط ممتلئ جزئياً بالإلكترونات وهناك تقاطع بين شريط الناقلية و شريط التكافؤ. أما العوازل وأنصاف النواقل فتملك شريطاً تكافؤياً ممتلئاً وشريط ناقلية فارغ تفصلهما منطقة محظورة تقع في مجال 5ev بالنسبة للعوازل وفي

مجال 1ev بالنسبة لأنصاف النواقل وفي درجة T=0K. ويتحقق المخطط الشريطي a وC في المعادن التي تتبلور في شبكة الماس، كما يوضحه الشكل الآتي:



يمكن تفسير خصائص العوازل على أساس نموذج شريط التكافؤ، بأن جميع الحالات الكوانتية في شريط التكافؤ ممتلئة وليس هناك إلكترون بإمكانه أن يترك حالته الكوانتية. وتتطلب القفزة الكوانتية إلى شريط الناقلية طاقة عالية تقع في مجال 5eV، ولا تتوفر هذه الطاقة إلا نادراً في درجة الحرارة العادية 20°C.

- إن شريط التكافؤ بالنسبة إلى أنصاف النواقل كما هي الحال أيضاً بالنسبة إلى العوازل عند الدرجة T=0°C ممتلئ كلياً، كيف يمكن تفسير الناقلية في درجة حرارة الغرفة؟

بما أن المنطقة الممنوعة ضيقة لهذا تملك في درجة حرارة الغرفة بعض الإلكترونات طاقة حرارية كامنة تسبب انتقالها من شريط التكافؤ إلى شريط الناقلية. ومع ارتفاع درجة الحرارة يزداد عدد الإلكترونات التي تصل إلى شريط الناقلية، لأن عدد الإلكترونات التي تصبح مكتسبة للطاقة الضرورية يزداد مع ارتفاع درجة الحرارة.

- عندما تنتقل الإلكترونات من شريط التكافؤ إلى شريط الناقلية يتكون في شريط التكافؤ فجوات أو ثقوب ويلي ذلك انتقال إلكترونات من شريط التكافؤ إلى هذه الفجوات الموجبة وهذا يعني أن الإلكترونات تتجول في البلورة. ويفضل أن توصف الناقلية في شريط التكافؤ وكأنها ناتجة عن جسيمات لها وحدة الشحنة الكهربائية الموجبة. وتدعى هذه الجسيمات الوهمية إلكترونات ناقصة ويفضل استخدام تعبير الفجوات الموجبة.

4-2-6-3- البنية البلورية للمعادن والمواد الصلبة:

The Crystal Structure of Metals and Solids

تنتظم ذرات المادة الصلبة المبلورة في مواقع محددة من الفراغ بعلاقة ثابتة بين

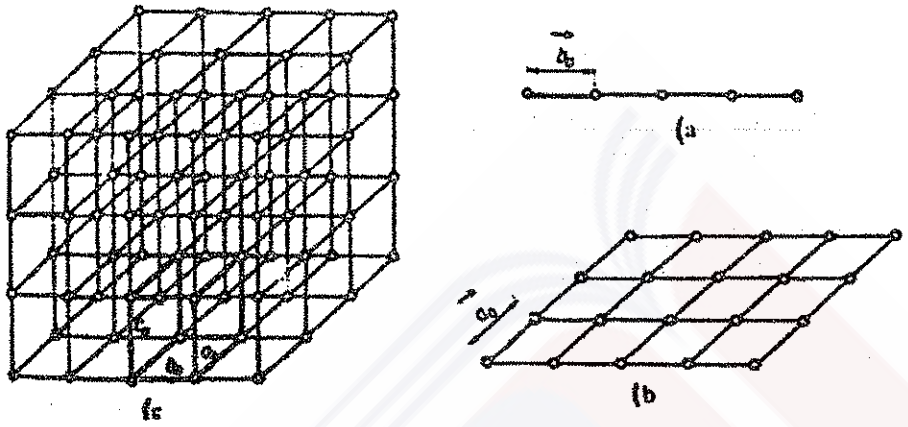
بعضها وبعض، يسمى مجمل النقاط التي تقع فيها الذرات بالشبكة البلورية. ووجد أن عدد الأشكال البلورية يفوق المائتي شكل، وكل مجموعة من هذه الأشكال تتشابه في تماثلها بحيث أصبحت 32 قسماً، ووجد أن كل مجموعة من هذه الأشكال تتشابه في أطوال محاورها وفي الزوايا الموجودة بين هذه المحاور بحيث أرجعت إلى النماذج البلورية السبعة المعروفة التي يوضحها الجدول (4-7):

الجدول(4-7) النماذج البلورية السبعة

النموذج	طول الوحدة	الزوايا	أمثلة
المكعب Cubic	a=b=c	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	الماس وNaCl
رباعي وجوه tetragonal	a=b≠c	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	الزركون و TiO_2
سداسي وجوه Hexagonal	a=b≠c	$\alpha=\beta=90^\circ;$ $\gamma=120^\circ$	Mg
ثلاثي الأوجه Rhombohedral	a=b=c	$\alpha=\beta=\gamma\neq90^\circ$	الكالسايت و Bi
المعيني Orthorhombic	a=b≠c	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Br_2
أحادي الميل Monoclinic	a≠b≠c	$\alpha=\gamma=90^\circ;$ $\beta\neq90^\circ$	$Na_2SO_4.10H_2O$
ثلاثي الميل Triclinic	a≠b≠c	$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq90^\circ$	$CuSO_4.5H_2O$

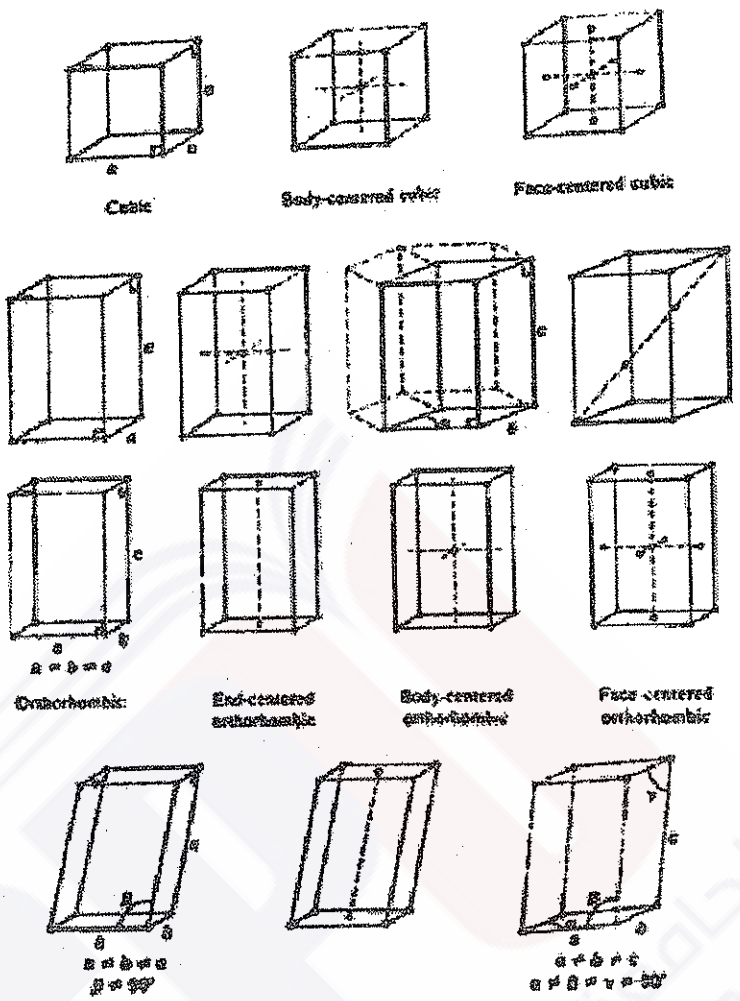
يسمى مجمل الذرات المتشابهة تماماً والواقعة بشكل واحد بشبكة براڤي (Bravias lattices)، إن الميزة الأساسية للشبكة البلورية هي الدورية الفراغية لتركيبها، فالبلورة تبدو كما لو كانت متكونة من أقسام متكررة، وعند تحديد تماثل البلورة يجب تطبيق عناصر تماثل تسمح – لذرات أو جزيئات أو شوارد – البلورة بالتكرار المنظم اللامتناهي بحيث تنطبق على نفسها، يدعى تماثل الشبكة بالنسبة إلى هذه الإزاحات بالتماثل الانتقالي وعنصره هو الانتقال Translation. وتسمى الوحدة الواحدة منها بخلية الوحدة (unit cell) وهي تتكون من ذرات أو جزيئات أو أيونات

يرتبط بعضها مع بعض وفق ترتيب هندسي منتظم يدعى بالشكل البلوري. يمكن بناء شبكة فراغية ثلاثية الأبعاد بالانطلاق من ثلاث إزاحات خطية في الفراغ، حيث $\overline{a_0}$ و $\overline{b_0}$ و $\overline{c_0}$ مسافات الانتقال والزوايا α، β، γ ثوابت الشبكة، كما يوضحه الشكل (4-16):



الشكل(4- 16) a) انتقال أحادي الحد b) شبكة مستوية c) شبكة فراغية

الأنواع السبعة الواردة في الجدول (4-7) هي أنواع لتماثل شبكات براڤي أي سبع مجموعات بلورية. وتناظر هذه المجموعات أربعة عشر نوعاً مختلفاً من شبكات براڤي، كما يتضح من الشكل (4-17):



الشكل (4-17) شبكات برافي الأربع عشرة

4-2-6-4- دراسة تكديس الشبكات البلورية:

يعطى تكديس الخلية وفق العلاقة:

$$P = \frac{n V_a}{V_c} \quad \dots (1)$$

حيث: n الذرات أو الجزيئات أو الشوارد التي تخص الخلية الأولية الواحدة

V_a حجم الذرة (أو الجزيء) الواحدة

V_c حجم الخلية الأولية

أ- حساب تكديس الشبكة المكعبية المتمركزة الحجم (bcc):

كما في Al ، Cu ، Ag ، W.

عدد الذرات التي تخص الخلية الأولى:

n=1 (الذرة المركزية) + $8.\frac{1}{8}$ (ذرات الرؤوس) = 2

حجم الخلية الأولية a_0^3

حجم الكرة الواحدة: استناداً إلى r وفق علاقة فيثاغورث:

$$4R^2 = a_0^2 + 2a_0^0 = 3a_0^3$$

$$a_0 = \frac{2R}{\sqrt{3}} = \frac{4r}{\sqrt{3}} \Rightarrow r = \frac{a_0}{4}.\sqrt{3}$$

وتبعاً لذلك يكون حجم الكرة الواحدة:

$$V_A = 4/3\ \pi.r^3 = \pi\ \frac{a_0^3}{16}\ \sqrt{3}$$

بالتعويض في علاقة التكديس 1:

$$P = \frac{2\pi.\ a_0^3}{a_0^3}\ \sqrt{3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0.68$$

بما أن التكديس يبلغ 68% لهذا تحتوي الخلية فراغاً يعادل32%.

ب- حساب تكديس الشبكة المكعبية المتمركزة الوجوه (fcc):

نأخذ مثالاً Cu وبالخطوات نفسها الواردة في (أ)

يمكن حساب تكديس الخلية الأولية: P= 0.74

أي أن التكديس يبلغ 74% والفراغ 26% .

ت- حساب تكديس الشبكة السداسية المتراصة (hcp):

نأخذ مثالاً على هذا النوع Mg

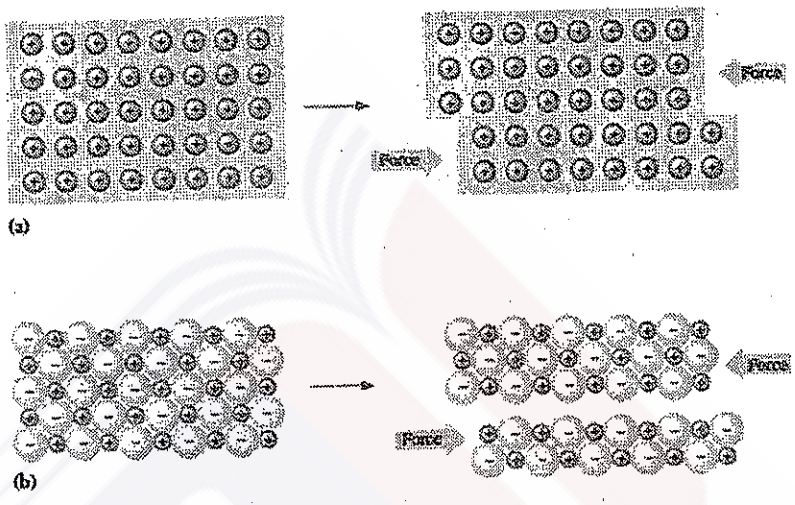
بالحساب كما في أ و ب نجد أن P= 74% والفراغ الباقي 26% .

وبالمقارنة نجد أن تكديس خلية Mg يساوي تكديس خلية النحاس Cu، والفرق بين الشبكتين يكمن في التشكل الهندسي الفراغي لكل منهما، ففي الشبكة السداسية المزدحمة التكديس (المتراصة) تقع الطبقات الذرية بعضها فوق بعض باتجاه محور واحد، ولكن في الشبكة المكعبية المتمركزة الوجوه تقع الطبقات الذرية في أربعة اتجاهات عمودية على محاور المكعب.

4-2-6-5- الخصائص العامة للمعادن:

- تعود درجات الانصهار العالية إلى أن البلورات المعدنية كبيرة جداً.
- الذوبانية: لاتذوب المعادن بشكل عام في المواد العضوية واللاعضوية، بينما يذوب بعضها في مصهورات بعضها الآخر مشكلة السبائك.
- تمتص المعادن الضوء في مجال طيفي واسع أي إنها نفوذة للضوء، يؤدي ذلك إلى إثارة الإلكترونات التي سرعان ما تعود إلى سويتها الأساسية مع إصدار الضوء.

- المعادن أقل قساوة وقابلة للطرائق والتصفيح والسحب بالمقارنة مع المواد التي تتبلور في شبكة شاردية، ويعود ذلك إلى التشوه المرن (العكوس) في البلورة المعدنية، أما في البلورة الشاردية فيكون تشوهاً غير مرن، كما هو موضح في الشكل (4-18) الآتي:



الشكل (4-18) التشوه في البلورة المعدنية (a) والبلورة الشاردية (b)

4-2-6-6- أنواع المواد الصلبة البلورية:

Types of Crystalline Solids

1- **البلورات الشاردية:** تتشكل من انتظام الشوارد الموجبة والشوارد السالبة في أحد الأشكال البلورية السابقة. والتجاذب بين الأيونات ينتج عنه طاقة عالية تسمى بحرارة التبلور وعكسها الطاقة اللازمة لتحطيم البلورة إلى أيوناتها تدعى الطاقة الشبكية البلورية. مثل: NaCl و KBr

2- **البلورات المشتركة:** ترتبط الذرات بروابط مشتركة، مثل الماس والغرافيت والكوارتز(المجموعة الرئيسة IVA).

3- **البلورات الجزيئية:** وهي الجزيئات التي تشغل نقاط الشبكة البلورية، تربطها روابط فيزيائية من نوع ڤاندرڤالس كما في جزيئات اليود في الحالة الصلبة أو روابط هيدروجينية كما في الماء.

4- **البلورات المعدنية** (راجع الرابطة المعدنية).