

الباب الأول

النظرية الذرية وقوى الربط

Atomic Theory and Bonding



الباب الأول

النظرية الذرية وقوى الربط

Atomic Theory and Bonding

المحتوى

- 1-1 مقدمة.
- 2-1 مراجعة للتركيب الذرى.
- 3-1 الارتباط الذرى ونظرية الأنطقة.
- 4-1 قوى الربط بين الذرات.
- 5-1 أنواع الروابط.
- 6-1 حركية التنوى والإتماء البلوري.
- 7-1 الطرق المعملية لتنمو البلورات.

الأهداف

بعد استكمال دراسة هذا الباب يجب أن يكون الدارس قادرا على:

- تذكر وفهم معنى بعض مصطلحات التركيب الذرى.
- وصف الذرة ومعرفة كيفية مشاركة الإلكترونات في البناء الذرى.
- حساب عدد الذرات في وحدة الحجم بدلالة كثافة المادة.
- المقارنة بين مستويات الطاقة في الذرة الحرة وفي الجسم الصلب.
- معرفة أنواع قوى الربط المختلفة الموجودة بين الذرات.
- مناقشة الأنواع المختلفة من الروابط في الجسم الصلب.
- معرفة الخصائص المختلفة للمركبات الأيونية و التساهمية والمعدنية.
- معرفة العوامل التي تؤثر في حركية التنوى المتجانس ومتعدد التجانس والإتماء البلوري.
- استنتاج معدل التنوى كدالة في تبريد السائل.
- شرح الطرق المعملية المختلفة لإتماء البلورات.

1-1 مقدمة

توجد المادة في اربعة حالات هي: الحالة الغازية، والحالة السائلة والحالة الصلبة وحالة البلازما. يختلف التركيب البنائي للمادة من حالة إلى أخرى حسب قوى الربط المسيطرة على المادة، ففي الغازات تكون قوى الربط بين الجزيئات صغيرة جداً أو منعدمة تقريباً، الأمر الذي معه، تكون جزيئات الغاز متباعدة وفي حركة دائمة في الفراغ الذي يحتويها. وفي الحالة السائلة تكون قوى الربط بين الجزيئات أكبر منها في الحالة الغازية لدرجة أنها تجعل الجزيئات متلامسة وتكون حركة الجزيئات في شكل سريان للجزيئات أو تدفق للسائل، وبالتالي تظهر السوائل معامل لزوجة أكبر منه في الحالة الغازية. بينما في الحالة الصلبة تكون قوى الربط كبيرة جداً، الأمر الذي معه، تأخذ المادة شكلاً جامداً ومحدداً ويكون لها معامل لزوجة متناهي في الكبر ويكون لها تركيب بنائي ثابت. حالة البلازما هي وجود المادة على هيئة انوية الذرات و تمثل هذه الحالة 99 % من مكونات الكون المنظور. طبعاً، يمكن تحويل المادة من شكل إلى آخر وذلك بتغيير الظروف المحيطة مثل الضغط ودرجة الحرارة. فعند تسخين الصلب يتحول الى سائل والذي يتحول بدوره الى غاز بارتفاع درجة الحرارة، وعند رفع درجة حرارة الغاز فإنه يتحول الى بلازما. وتختلف الخصائص الفيزيائية للمادة طبقاً لحالتها نظراً لاختلاف التركيب البنائي لحالات المادة المختلفة.

يمكن تقسيم المواد الصلبة على قسمين رئيسيين وهما: المواد الصلبة المتبلورة (crystalline) والمواد الصلبة غير المتبلورة (noncrystalline or amorphous). يعتمد هذا التقسيم على التركيب البنائي للمادة الصلبة والذي يعنى شكل أو هيئة الترتيب الهندسي للذرات أو الجزيئات في الحالة الصلبة. في المواد المتبلورة، تكون الذرات أو الجزيئات مرتبة بشكل منتظم ومتكرر ودوري مكونة ما يسمى بالبلورة. يختلف الشكل الهندسي للبلورة من مادة إلى أخرى. على النقيض، لا يكون التركيب البنائي للمواد غير المتبلورة منتظماً تماماً كما في الحالة السائلة، حيث توزع الذرات أو الجزيئات في الفراغ بشكل عشوائي. يطلق على هذه المواد، أحياناً، بالصلب السائل تشبيهاً بتركيب السائل كما تسمى، أحياناً، مواد زجاجية (glassy materials) تشبيهاً بالتركيب البنائي العشوائي لمادة الزجاج.

تأتى أهمية الحالة الصلبة بسبب كثرة استخداماتها في مختلف التطبيقات التكنولوجية. وتهتم فيزياء الحالة الصلبة، أساساً، بدراسة التركيب البنائي والخصائص الفيزيائية للأنظمة الدورية (أو المواد التي هي أقرب إلى الدورية) والتي يكون تركيز الذرات فيها في الحدود 10^{22} ذرة/سم³ عند الاتزان الديناميكي الحراري. وحيث أن الذرات هي وحدات بناء المادة، وقبل الخوض في فيزياء الحالة الصلبة، فإنه من المفيد أن نقدم مراجعة مختصرة على التركيب البنائي للذرة وبعض الخصائص الذرية للعناصر والتي تؤثر بشكل فعّال في الروابط المختلفة التي تؤدي إلى تكون الحالة الصلبة للمادة.

تتكون المواد الصلبة من الذرات أو أيونات أو جزيئات مترابطة بعضها مع بعض وهذا الترابط يعطى للمواد الصلبة الصفات الخاصة بها. يوجد العديد من الروابط التي تسبب تكون المواد الصلبة مثل: الروابط التساهمية والروابط الأيونية وروابط فاندرفال والروابط المعدنية. وتكون البلورات المتكونة هي إما بلورات أيونية أو جزيئية أو معدنية حسب نوع الترابط الموجود بين جزيئات البلورة. سنتعرف في هذا الباب على كيفية تكون الروابط المختلفة وخصائص المواد الصلبة المتكونة نتيجة لهذه الروابط.

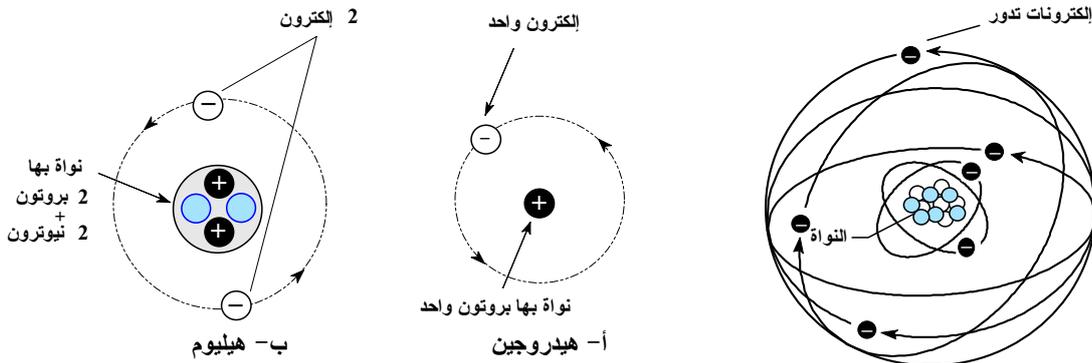
1-2-1 مراجعة للتركيب الذري Review of atomic structure

مع بداية القرن التاسع عشر، أصبحت فكرة أن المادة تتكون من ذرات متعادلة كهربياً فكرة مقبولة. بعد ذلك، توالى الأبحاث في هذا المجال بسرعة كبيرة مروراً بالنماذج الذرية لطومسون (Thomson) و رانرفورد (Rutherford) و جيجر-مارسدين (Geiger & Marsden) وأخيراً نموذج بوهر (Bohr) حتى أصبح النموذج الذري في أوضح صورته. سوف لا نتعرض هنا إلى كل هذه النماذج الذرية ولكن سنلخص بعض الصفات الذرية التي يحتاجها دارس فيزياء الحالة الصلبة.

1-2-1 الذرة Atom

تعتبر الذرة أصغر جسيم يكون عنصراً ما ويحتفظ بخصائصه. ولكل عنصر معروف ذراته التي تختلف عن ذرات باقي العناصر، وهذا يجعل لكل عنصر بناء ذري وحيداً وفريداً لا يتمتع به عنصراً آخر غيره. طبقاً لنموذج بوهر التقليدي فإن للذرة بناء

يتكون من نواة مركزية تتحرك حولها إلكترونات في مدارات، كما هو موضح بالشكل 1-1-
 1. تتكون النواة من جسيمات موجبة الشحنة تسمى بروتونات وأخرى غير مشحونة تسمى نيوترونات. تكون كتلة البروتون مساوية تقريباً لكتلة النيوترون (1.67×10^{-27} kg) وتكون أكبر بكثير من كتلة الإلكترون (9.11×10^{-31} kg). وتعتبر الإلكترونات هي الجسيمات الأولية ذات الشحنة السالبة التي تدور حول النواة ليكتمل البناء الذري. تتساوى شحنة الإلكترون مع شحنة البروتون في المقدار (1.6×10^{-19} Coulombs) وتختلف عنها في الإشارة. تحتوي كل ذرة على عدد محدد من الإلكترونات والبروتونات يميزها عن ذرات باقي العناصر.



الشكل 1-2 ذرتي الهيدروجين والهيليوم.

الشكل 1-1 نموذج "بوهر" للتركيب الذري.

ATOMIC NUMBER AND ATOMIC WEIGHT

1-2-2 العدد والوزن الذري

تم ترتيب العناصر لأول مرة بواسطة العالم مندليف في جدول دوري طبقاً للعدد الذري وذلك تحقيقاً لما سمي بالقانون العظيم. يعرف العدد الذري (Z) بأنه عدد البروتونات أو عدد الإلكترونات في الذرة المتعادلة كهربياً. كما يعرف الوزن الذري (A) بأنه مجموع عدد البروتونات والنيوترونات في الذرة. فمثلاً، يوضح الشكل 1-2 أن ذرة

الهيدروجين تحتوى على بروتون واحد وإلكترون واحد لذلك يقال أن العدد الذرى للهيدروجين (${}^1\text{H}$) هو الواحد ووزنه الذرى يساوى واحد، أما في حالة الهليوم، تحتوى الذرة على زوج من البروتونات وزوج من النيوترونات وعدد اثنين من الإلكترونات ولذلك يقال أن العدد الذرى للهليوم (${}^4\text{He}$) هو اثنين ووزنه الذرى أربعة.

ويكون لكل ذرات عنصر معين في حالتها الطبيعية نفس عدد الإلكترونات وهذا العدد يكون مساويا لعدد البروتونات فيها، لذلك تكون الشحنة الظاهرية للذرة الطبيعية مساوية للصفر (أي أن الذرة متعادلة كهربيا).

1-2-3 وحدة الكتل الذرية (AMU) THE ATOMIC MASS UNIT

تستخدم وحدة الكتل الذرية (و ك ذ) للتعبير عن الوزن الذرى للعنصر. تعرف وحدة الكتل الذرية بأنها تساوى $\frac{1}{12}$ من الوزن الذرى لأكثر نظائر الكربون شيوعا (وهو الكربون 12) والذي تحتوى نواته على 6 بروتونات و 6 نيوترونات. وحيث أن وزن البروتون يساوى تقريبا وزن النيوترون يساوى 1.67×10^{-27} kg أو 1.67×10^{-24} g ، فإن الوزن الذرى للكربون (${}^{12}\text{C}$) يكون 12 و ك ذ. ونظراً لوجود نظائر مختلفة للكربون تتوفر في الطبيعة بنسب مئوية مختلفة فإنه يمكن حساب الوزن الذرى للعنصر على أساس أن متوسط الوزن الذرى للكربون هو 12.011 و ك ذ.

THE MOLE 4-2-1 المول

عادة، يوصف الوزن الذري للعنصر بوحدات كتله لكل مول. يعرف المول بأنه كمية من المادة لها كتلة بالجرامات تساوي الوزن الذري للمادة (بمعنى، أن مول واحد من الكربون يحتوي على 12 جرام من الكربون وأن واحد مول من الأكسجين يحتوي على 16 جرام من الأكسجين... وهكذا). يحتوي المول الواحد من أي مادة على عدد ثابت من الذرات يسمى عدد افوجادرو (Avogadro number) وهو يساوي $N_{av} = 6.023 \times 10^{23}$. يمكن تعريف عدد افوجادرو بأنه عدد وحدة الكتل الذرية التي توجد في واحد جرام من المادة أو بالعلاقة الآتية.

$$N_{av} = \frac{1 \text{ gram}}{1 \text{ amu}}$$

وبناء على ما سبق فإن الوزن الذري للحديد يساوي 55.85 و ك ذ لكل ذرة وهذا يساوي 55.85 جراماً لكل مول.

5-2-1 بعض الحسابات البسيطة

يمكن حساب عدد ذرات العنصر لكل سم³، n، بمعرفة كثافة العنصر، d (جم/سم³)، والوزن الذري له، M (جم/مول)، طبقاً للعلاقة،

$$n = N_{av} \frac{d}{M} \quad 1-1$$

فعلى سبيل المثال، كثافة الجرافيت (الكربون) هي 2.3 جم/سم³ ووزنه الذري 12 جم/مول، نجد أن عدد ذرات الكربون في وحدة الحجم من الجرافيت هو

$$n = 6.023 \times 10^{23} \text{ atom/mol} \frac{2.3 \text{ g/cm}^3}{12 \text{ g/mol}} = 11.544 \times 10^{22} \text{ atom/cm}^3 ,$$

وكذلك، بمعلومية كثافة الماس (الكربون) 3.5 جم/سم³ ووزنه الذري 12 جم/مول، نجد أن عدد ذرات الكربون في وحدة الحجم من الماس هو

$$n = 6.023 \times 10^{23} \text{ atom/mol} \frac{3.5 \text{ g/cm}^3}{12 \text{ g/mol}} = 17.567 \times 10^{22} \text{ atom/cm}^3 ,$$

وبالمثل، تكون كثافة الماء (H₂O) هي 1 جم/سم³ ووزنها الذري هو 18 جم/مول، نجد أن عدد جزيئات الماء في وحدة الحجم من الماء هو

$$n = 6.023 \times 10^{23} \text{ molecule/mol} \frac{1 \text{ g/cm}^3}{18 \text{ g/mol}} = 3.346 \times 10^{22} \text{ molecule/cm}^3 .$$

كما يمكن حساب متوسط المسافة بين الذرات، L، في المواد التي يكون فيها عدد الذرات لوحدة الحجم في حدود $n = 6 \times 10^{22}$ ذرة/سم³ بالتعويض في العلاقة $L = (n)^{1/3}$.

$$L = (n)^{1/3} = (6 \times 10^{22})^{1/3} = 0.3915 \text{ nm}$$

وهكذا، نجد أن المقياس الذري في الحالة الصلبة هو كسر من النانومتر (0.4 nm) أو بضع أنجستروم (4 Å).

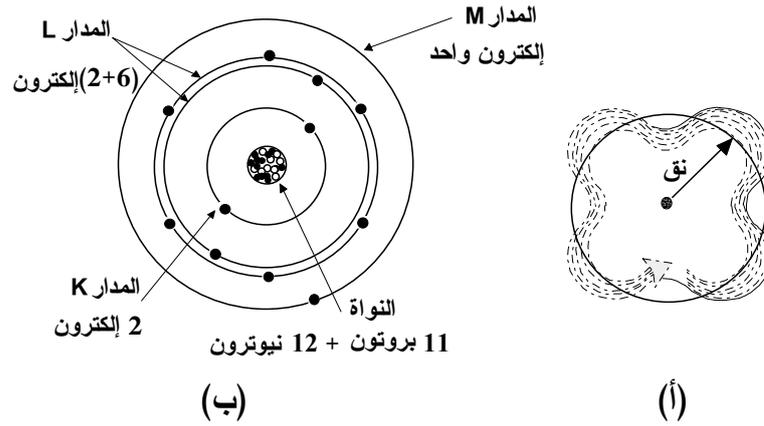
1-2-6 الإلكترونات في الذرة ELECTRONS IN ATOM

تدور الإلكترونات حول النواة في مسارات لها نصف قطر يتراوح بين 0.05

نانومتر و 2 نانومتر. وبالرغم من أن هذه الصورة تشبه منظومة شمسية صغيرة إلا أن

ميكانيكا الكم تخبرنا بأن هذا التماثل غير صحيح. طبقاً لميكانيكا الكم، لا تتحرك

الإلكترونات في مدارات دائرية ولكن في مدارات ضبابية (أي على شكل سحابة)، كما هو مبين بالشكل 1-3 (أ). في الحقيقة، لا يمكننا القول كيف تتحرك الإلكترونات (بسبب صغر حجمها المتناهي وعدم إمكانية رصدها) ولكن يمكننا التحدث عن احتمال وجودها على مسافة ما من النواة. كما تخبرنا ميكانيكا الكم أيضاً، أنه توجد مدارات (أو أغلفة) تكون فيها كثافة الاحتمال مسموحة. تمّ تعريف هذه الأغلفة بواسطة مجموعة من الأعداد الكمية تدل على متغيرات الحركة الإلكترونية ومنها: العدد الكمي الأساسي، (principal quantum number, n) والذي يرتبط بطاقة الإلكترون أو حجم الغلاف، حيث يكون الغلاف $n=1$ هو الغلاف الأصغر و الأغلفة $n=2,3,4,\dots$ تكون أكبر ويرمز لهذه الأغلفة بالرموز K، L، M، N... وهكذا. العدد الثاني هو العدد الكمي المداري (orbital quantum number, l) ويرتبط بالعزم الزاوي للمدارات الفرعية الموجود خلال الغلاف ويأخذ القيم، $l=0,1,\dots,(n-2),(n-1)$ ويرمز إلي المدارات الفرعية بالرموز s، p، d، f وهكذا. يوجد رقمين كميين آخرين هما العدد الكمي المغناطيسي، (magnetic quantum number, m) والعدد الكمي المغزلي (spin quantum number, s). العدد الكمي m يحدد عدد حالات الطاقة (الإلكترونات) في المدار الفرعي و يأخذ القيم $l+1, -l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1$. أما العدد الكمي المغزلي s فينشأ من العزم المغزلي الذاتي للإلكترون و يأخذ القيم $\pm \frac{1}{2}$ بناء على اتجاه الدوران. وهكذا نجد أن هذين العددين (s, m) يصفان حالات طاقة الإلكترون الموجود خلال المدارات الفرعية.



الشكل 1-3 (أ) حركة الإلكترون حول النواة، (ب) ذرة الصوديوم ($_{11}\text{Na}^{23}$) طبقاً لنظرية بوهر.

تنشأ هذه الأعداد الكمية الأربعة من حل معادلة شرودنجر (Schrödinger) و مبدأ

باولي (Pauli) لاستبعاد وجود أكثر من إلكترون له نفس الأعداد الكمية الأربعة في نفس

الوقت. يبين الجدول 1-1 عدد حالات الطاقة المسموحة للإلكترون في بعض الأغلفة

الإلكترونية الرئيسية والفرعية. كما يبين الشكل 1-3 (ب) تركيب ذرة الصوديوم

($_{11}\text{Na}^{23}$) طبقاً لنموذج بوهر.

الجدول 1-1 حالات الطاقة في المدارات الإلكترونية

عدد الإلكترونات في المدار		عدد المدارات الفرعية	اسم المدار الفرعي	قيم l	رمز المدار	العدد الكمي الرئيسي، n
الفرعي	الرئيسي					
2	2	1	s	0	K	1
8	2 6	1 3	s p	0 1	L	2
18	2 6 10	1 3 5	s p d	0 1 2	M	3
32	2 6 10 14	1 3 5 7	s p d f	0 1 2 3	N	4

تسمى الإلكترونات التي تحتل المدارات الخارجية بالإلكترونات التكافؤ (valence

electrons) وتكون هذه الإلكترونات هي المسؤولة عن الربط بين الذرات لتكوين جزيئات

أو بلورات. تستخدم الأعداد والرموز السابقة لوصف حالات (مستويات) الطاقة الإلكترونية (التركيب الإلكتروني للذرة)، في الذرة حيث يدل كل رمز على حالة طاقة معينة، على النحو الآتي: $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4s, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, \dots$.

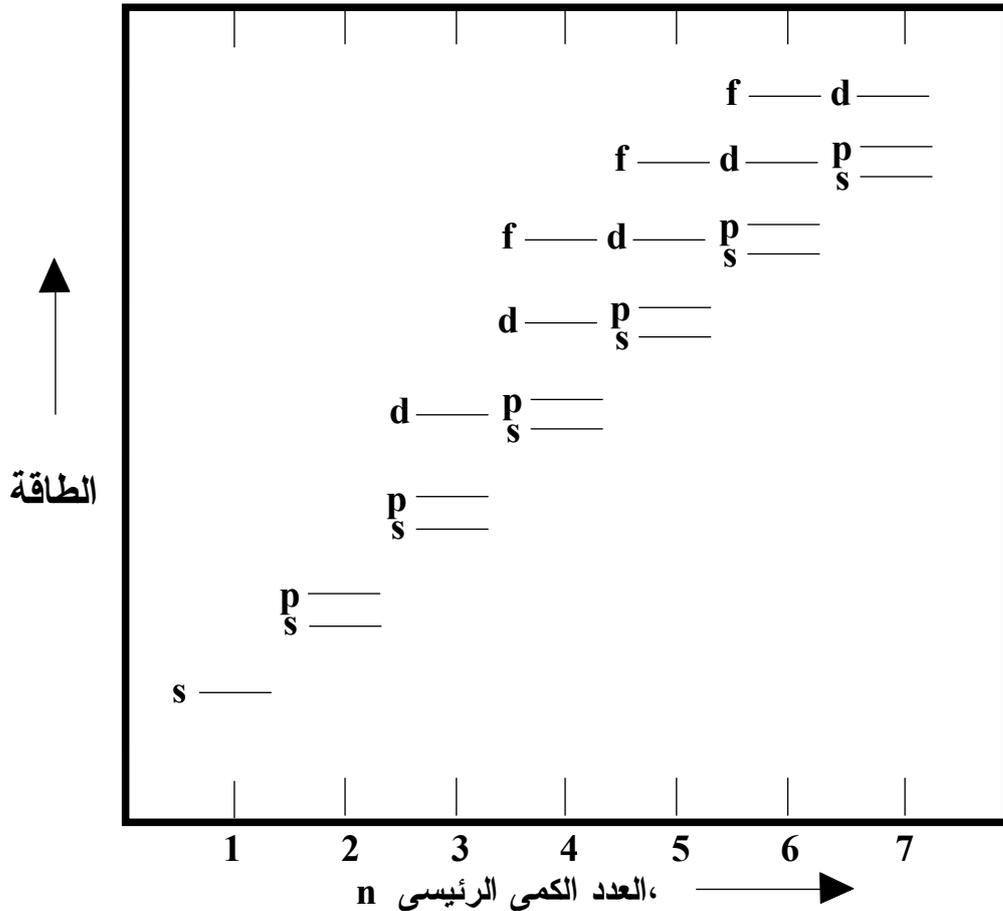
يبين الشكل 4-1 طاقة المستويات الذرية الفرعية كدالة في العدد الكمي الرئيسي.

وطبقاً للمناقشة السابقة، يمكن كتابة التركيب الإلكتروني للحديد ($Z=26$)، على سبيل

المثال، على النحو $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ ، حيث يشير المدلول العددي العلوي إلى عدد

حالات الطاقة المسموح به في كل مدار (عدد الإلكترونات). يبين الجدول 2-1 عملية

الامتلاء لبعض المدارات الذرية الأولى لبعض العناصر.



الشكل 4-1 مخطط طاقة المستويات الذرية كدالة في العدد الكمي الرئيسي.

الجدول 1-2 عملية ترتيب امتلاء لبعض المدارات الذرية الأولى لبعض العناصر.

العنصر	رقم المدار	العنصر	رقم المدار	العنصر	رقم المدار
Xe ،In	5p	Ca ،K	4s	He ،H	1s
Ba ،Cs	6s	انتقالية Zn..Sc	3d	Be ،Li	2s
الأقلاء Lu...Ce	4f	Kr.....Ga	4p	NeB	2p
انتقالية Hg...La	5d	Sr ،Rb	5s	Mg ،Na	3s
Rn.....Tl	6p	انتقالية Cd..Y	4d	Ar..... Al	3p

1-2-7 الجدول الدوري PERIODIC TABLE

ترتب العناصر في الجدول الدوري طبقاً للعدد الذري، (انظر الشكل 1-5). من تتبع خصائص العناصر في الجدول نجد أن العناصر الموجودة في نفس العمود (تسمى مجموعة رأسية) لها خصائص متشابهة. يدل رقم المجموعة على عدد الإلكترونات المناسبة للربط (أي لعمل رابطة). تتضمن المجموعة 0 الغازات الخاملة (He, Ne, Ar...) وفيها تكون المدارات الفرعية ممتلئة ولذلك فهي خاملة كيميائياً. تتضمن المجموعة 1A عناصر الفلزات (Li, Na, K..) وهي عناصر تحتوى على إلكترون واحد في المدار الخارجي وهذا الإلكترون يحتل المدار الفرعي s. تتلف هذه العناصر إلى إعطاء هذا الإلكترون ولذلك فهي نشطة كيميائياً.

تتضمن المجموعة VIIA عناصر الهالوجينات (F, Cl, Br..) وفيها ينقص المدار الخارجي إلكترون واحد لكي يمتلئ ولذلك تتلف هذه العناصر إلى كسب إلكترون وبالتالي فهي نشطة كيميائياً. تتدرج الخصائص الكيميائية بين المجموعات في الجدول مثل السالبة الكهربائية والميل الإلكتروني، كما سنرى لاحقاً.

I A																				0
1 H 1.008	II A									III A					6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18	
3 Li 6.941	4 Be 9.012										13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95				
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII			IB	II B	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80			
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.90	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.71	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.30			
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc 98.91	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.4	47 Ag 107.87	48 Cd 112.4	81 Tl 204.37	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)			
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.22	78 Pt 195.09	79 Au 196.97	80 Hg 200.59									
87 Fr (223)	88 Ra 226.03	89 Ac (227)																		

58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lw (260)

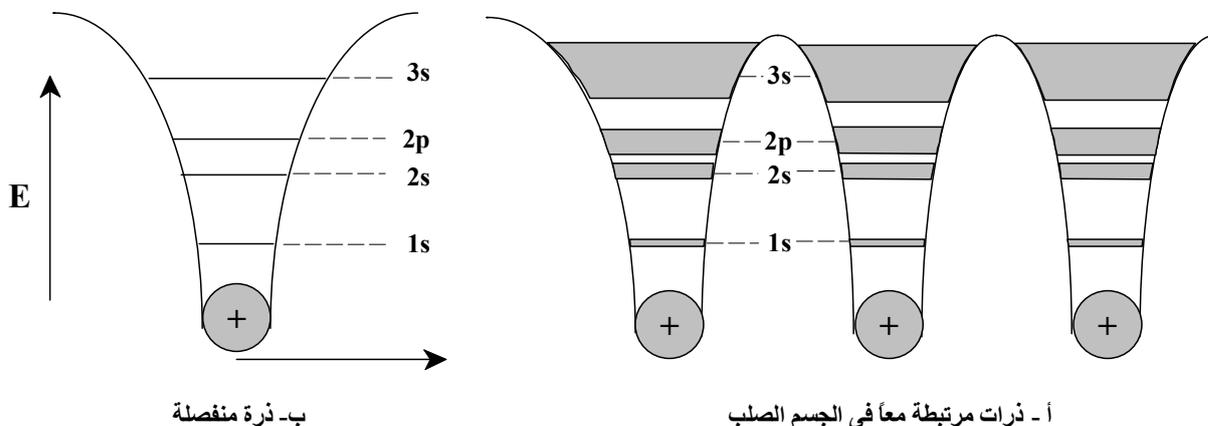
الشكل 1-5 الجدول الدوري للعناصر.

1-7-2-1 الميل الإلكتروني ELECTRON AFFINITY

تتحول ذرة العنصر إلى أيون بواسطة الانتقال الإلكتروني، فعند خروج إلكترون من الذرة تتحول إلى أيون موجب (كما في حالة الفلزات) ولكي يتم ذلك تحتاج الذرة إلى طاقة تسمى بجهد التأين. بينما، عند اكتساب الذرة إلكترونًا (كما في حالة اللافلزات) فإنها تتحول إلى أيون سالب ويصاحب ذلك انطلاق طاقة. يعرف الميل الإلكتروني بأنه مقدار الطاقة المنطلقة عندما تكتسب الذرة المنفردة إلكترونًا. نلاحظ في المجموعة الرأسية (في الجدول الدوري) أن الميل الإلكتروني يقل بزيادة العدد الذري، بينما يزداد الميل الإلكتروني في الدورة الأفقية من اليسار إلى اليمين.

تتكون المادة بأشكالها المختلفة عند ارتباط الذرات الحرة بعضها مع بعض. وكما رأينا من قبل، يكون للإلكترونات في الذرة الحرة مستويات طاقة محددة تتفصل هذه المستويات بعضها عن بعض بمناطق غير مسموحة ويكون مخطط مستويات الطاقة للذرة ثابت ولا يتغير طالما كانت الذرة حرة (منفصلة). عند ارتباط الذرات الحرة معا لتكوين مادة صلبة فإنها تقع تحت تأثير قوى جديدة مختلفة في مقدارها وطبيعتها عن القوى التي تؤثر في حالة الذرات الحرة، الأمر الذي معه، يحدث تشويها لمخطط الطاقة الإلكتروني للذرات. يكون التشويه عبارة عن تغير في شكل مستويات الطاقة حيث تصبح على شكل مجموعات متصلة من المستويات تكون أنطقه (أشرطة) طاقة بدلا من مستويات محددة. تتكون الأنطقة بسبب التداخل بين مستويات الطاقة للذرات المختلفة عند ارتباطها، سواء كانت الذرات من نفس نوع العنصر أو كانت لعناصر مختلفة. يرجع الفضل في الكشف عن هذه النظرية إلى المعالجة الرياضية لحركة الإلكترونات بواسطة ميكانيكا الكم، حيث أدى حل معادلة شرودنجر إلى ظهور حالات من الطاقة تكون محظورة على الإلكترون تسمى فجوات طاقة. معنى هذا أنه يوجد في الذرة مناطق ممتدة ومتصلة من مستويات الطاقة المسموحة للإلكترون تتفصل عن بعضها بمناطق ممنوعة ومحظور على الإلكترون التواجد فيها. مما سبق، يمكن وصف مخطط الطاقة في الجسم الصلب بأنه عبارة عن

أنطقه مسموحة من الطاقة يوجد فيها الكترونات وتتفصل هذه الأنطقة بعضها عن بعض بمناطق محظورة.



الشكل 1-7 مستويات الطاقة في الذرة الحرة وفي الصلب.

يبين الشكل 1-7 مخطط الطاقة في كل من ذرة منفردة وذرات من نفس النوع

موجودة معها لتكون الجسم الصلب، بغرض المقارنة. سوف يتم مناقشة هذه النظرية بالتفصيل لاحقاً في باب منفصل.

4-1 قوى الربط بين الذرات BINDING FORCES BETWEEN ATOMS

عند البحث عن قوى الربط بين الذرات يجب التعامل مع الذرات كما لو كانت

تتكون من: 1- كرات لها محصلة شحنة موجبة ناتجة عن النواة بالإضافة إلى إلكترونات

القلب الداخلي للذرة. 2- قليل من الإلكترونات تكون موجودة في مدار التكافؤ الخارجي.

أي أنه يجب الأخذ في الاعتبار وجود شحنات كهربائية متشابهة وأخرى مختلفة. وبناءً على

ما سبق، يوجد بين الذرات قوى تجاذب (attractive forces) وقوى تنافر (repulsion)

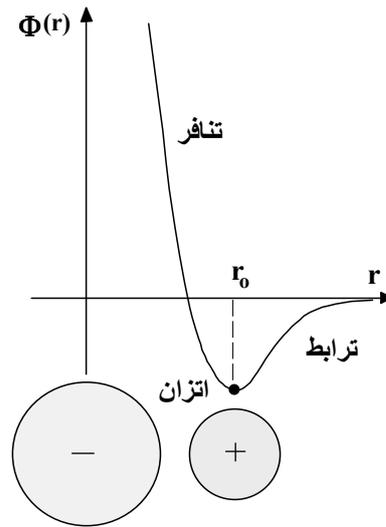
(forces). كما هو معروف، تحدث قوى التجاذب بين الشحنات المختلفة، بينما تحدث قوى التنافر بين الشحنات المتشابهة.

عند اقتراب الذرات بعضها من بعض لتتحد وتكون جزئياً فإنها تقع تحت تأثير قوى جديدة تختلف عن القوى الموجودة في حالة الذرة المنفردة . فعلى سبيل المثال، تتداخل مدارات التكافؤ (التي لها، بشكل عام، حيز مكاني أكبر) إلى الحد الذي يجعل نطاقها يزداد اتساعاً في حالة وجود أكثر من ذرة ويكون الارتباط. يتعين نوع الارتباط بين الذرات (نوع الرابطة) بمقدار التداخل المذكور سابقاً. عندما تتداخل المدارات تبدأ إلكترونات التكافؤ في إعادة ترتيب نفسها حتى تصل إلى ترتيب أكثر استقراراً. خلال إعادة الترتيب هذه تنشأ بين الذرات أنواعاً مختلفة من الروابط وتؤدي إعادة الترتيب هذه إلى جعل الذرات أكثر تماسكاً وتكون الحالة الصلبة. تؤدي قوى الجذب إلى تقارب الذرات من بعضها إلى الحد الذي تنشأ معه قوى تنافر بين الإلكترونات، وعند الاتزان تستقر الذرات على مسافة ثابتة في وضع مستقر. ولتوضيح هذا المفهوم نعتبر طاقة الوضع لذرتين متجاورتين. تتغير طاقة الوضع، $\Phi(r)$ ، لذرتين متجاورتين بينهما مسافة r ، طبقاً للعلاقة،

$$\Phi(r) = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^c}, \quad 2-1$$

حيث a و b مقادير ثابتة.

يبين الشكل 1-8 اعتماد طاقة الوضع على المسافة بين الذرات. يتضح من هذا الشكل أنه عندما تكون المسافة بين الذرتين r_0 تكون محصلة قوى التنافر والتجاذب قيمة صغرى وبالتالي تصبح طاقة الوضع أقل ما يمكن ويمثل هذا الوضع حالة الاستقرار وتتكون الرابطة بين الذرتين. عند التأثير على الرابطة بمؤثر خارجي يجعل المسافة بين الذرات أكبر من r_0 فإن قوى الجذب تكون مسيطرة وتعمل على إبقاء الذرتين في حالة ترابط. تعتمد قيم الثوابت m و c على حالة الارتباط، فمثلا في حالة البلورات الأيونية تكون $m=1$ وفي حالة البلورات الجزيئية تكون $c=6$.



الشكل 1-8 رسم مبسط يبين اعتماد طاقة الوضع على المسافة بين الذرات.

1-5 أنواع الروابط TYPES OF BONDS

تتعدد أنواع الروابط بين ذرات العناصر المختلفة طبقا لأنواع الذرات وظروف الارتباط. وتؤدي الروابط إلى تراص بلايين الذرات بشكل متقارب وتكون الجسم في الحالة الصلبة. يوجد العديد من أنواع الروابط في الجسم الصلب منها روابط أساسية مثل: الروابط الأيونية، الروابط التساهمية، الروابط الفلزية والروابط الهيدروجينية، ومنها

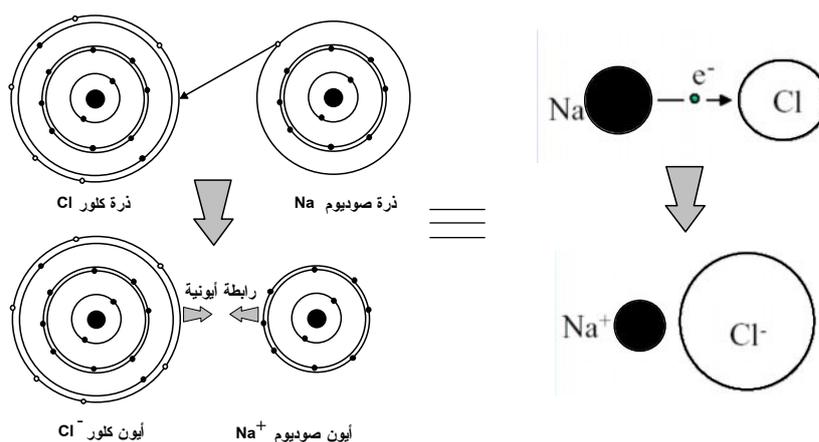
روابط ثنائية مثل الرابطة الجزيئية التي تتضمن قوى فان درفال. سنناقش فيما يلي خصائص وظروف تكون كل نوع من هذه الروابط.

1-5-1 الرابطة الأيونية IONIC BOND

تتكون الرابطة الأيونية غالباً بين الفلزات و اللافلزات وتعد هذه الرابطة من أقوى الروابط الموجودة في الحالة الصلبة. تتميز ذرات الفلزات بـكبر حجمها وصغر جهد تأينها وبالتالي سهولة فقد الذرة إلكترونات والتحول إلى أيون موجب (كاتيون). على النقيض، تتميز ذرات اللافلزات بصغر حجمها وكبر جهد تأينها وكبر ميلها للإلكترونات وبالتالي سهولة اكتساب الذرة إلكترونات والتحول إلى أيون سالب (أنيون). تكون الأيونات السابقة أكثر استقراراً من الذرات لأن تركيب الذرات يتحول إلى تركيب يشبه تركيب ذرات أقرب غاز خامل. بناء على ما سبق، عند تقارب ذرة فلز وذرة لا فلز يتم انتقال إلكترون من ذرة الفلز إلى ذرة اللا فلز ويتكون كاتيون وأنيون ذات شحنات مختلفة، الأمر الذي يؤدي إلى حدوث قوى تجاذب كهربية بينهما وتكوين رابطة أيونية. تعتبر بلورة ملح الطعام (كلوريد الصوديوم، NaCl) خير مثال لتكون مثل هذه الرابطة.

يكون التركيب الإلكتروني لذرة الصوديوم ($_{11}\text{Na}^{23}$) هو $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ، بينما يكون التركيب الإلكتروني لذرة الكلور ($_{17}\text{Cl}^{35}$) هو $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ ، ومن هذا التركيب يتضح أن ذرة الصوديوم تميل إلى فقد الإلكترون الموجود في المدار الأخير ($3s^1$) وتتحول إلى كاتيون ذو تركيب $1s^2 2s^2 2p^6$ وهو تركيب أكثر استقراراً لأنه يشبه تركيب أقرب غاز

خامل ($_{10}\text{Ne}^{20}$). على الجانب الآخر نجد أن ذرة الكلور تميل إلى اكتساب إلكترون (ينقصها في المدار الأخير، $3p^5$) وتتحول إلى أنيون ذو تركيب $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ وهو تركيب أكثر استقراراً لأنه يشبه تركيب أقرب غاز خامل ($_{18}\text{Ar}^{40}$)، أيضاً. وبذلك عندما تتقارب الذرتين إلى مسافة كافية يحدث انتقال إلكترون من ذرة الصوديوم إلى ذرة الكلور ويتكون أيون صوديوم موجب (Na^+) وأيون كلور سالب (Cl^-) ويتجاذب الأيونان بقوى تجاذب كولومية (Coulomb forces) ويتكون جزيء كلوريد الصوديوم، كما يوضح الشكل 9-1.



الشكل 9-1 تكون الرابطة الأيونية بين الصوديوم والكلور.

تتنظم أيونات الصوديوم والكلور في الشبكة البلورية بشكل مرتب ومتكرر وتكون

بلورة ملح الطعام التي لها الشكل المكعبي، كما هو مبين بالشكل 10-1.

في بلورة كلوريد الصوديوم تنشأ بين أيونات الصوديوم وايونات الكلور قوى

تجاذب وقوى تنافر وتكون محصلتها النهائية قوى جاذبة. يمكن إيجاد القوة بين الذرات

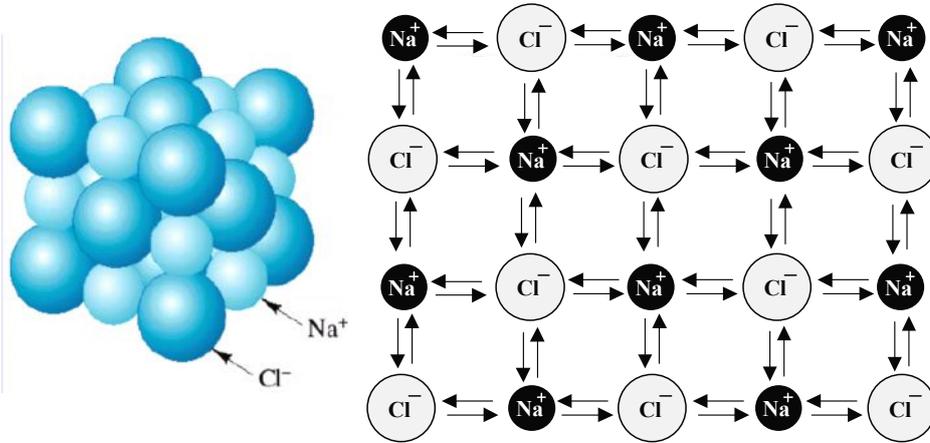
$F(r)$ من الجهد $U(r)$ وذلك باستخدام العلاقة الآتية،

$$F(r) = -\frac{U(r)}{r} \quad 3-1$$

حيث r هي المسافة التي تفصل الأيونات. بالرجوع إلى الشكل 1-11، فإن قوى الجذب الكولومى بين الأيون الموجب والأيون السلب تعطى بالعلاقة،

$$F_A = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \quad 4-1$$

هي شحنة الإلكترون (e) هو ثابت كولوم، $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9 \times 10^9 \text{ N.m}^2/\text{C}^2$ ، حيث



الشكل 1-10 الشبكة البلورية لبلورة ملح الطعام في بعدين وفي ثلاثة أبعاد.

($1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$). يبين الشكل 1-11 اعتماد قوى الجذب الكولومى على المسافة بين

الأيونات. عندما تقترب الأيونات من بعضها بشكل كبير تتولد قوى تنافر تنشأ عن تداخل

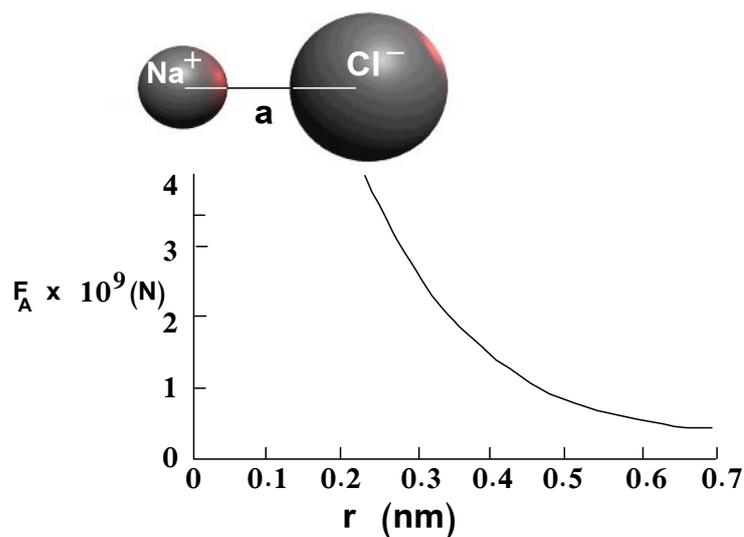
السحابات الإلكترونية وتكون عبارة عن قوى قصيرة المدى ويمكن كتابتها على الصورة،

$$F_R = \frac{B}{r^n} \quad 5-1$$

حيث B و n مقادير ثابتة. من المعادلات السابقة يمكن الحصول على محصلة طاقات

التجاذب والتنافر على الصورة،

$$E_t = -\frac{e^2}{r} + \frac{B}{r^n} \quad 6-1$$



الشكل 11-1 اعتماد قوى كولوم على المسافة بين الأيونات.

يوضح الشكل 12-1 اعتماد الطاقات على المسافة r ، ومن الشكل يتضح أن القيمة

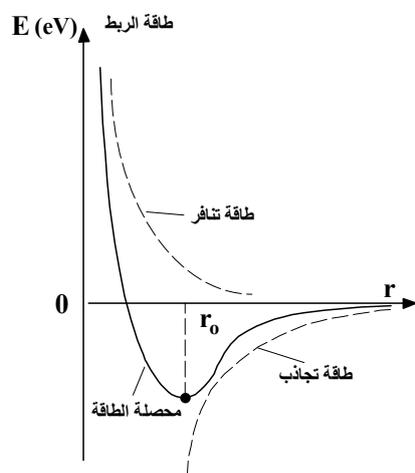
المطلقة لطاقة التجاذب تزداد مع تناقص المسافة بين الأيونين، في نفس الوقت تزداد طاقة

التنافر.

عندما تصل المسافة بين الأيونين إلى أقل ما يمكن ($r = r_0$) تتساوى قوى التجاذب

مع قوى التنافر وتكون محصلة الطاقة أقل ما يمكن، وعندئذ تتكون الرابطة ويستقر وضع

الأيونات.



الشكل 12-1 اعتماد طاقة الرابط على المسافة r .

يمكن كتابة الطاقة الكلية للشبيكة على الصورة،

$$E_t = -NA \frac{ke^2}{r_o} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad 7-1$$

حيث A يمثل ثابت لنوع التركيب ويعرف بثابت ماديلنج (Madelung constant)، و N هو عدد جزيئات كلوريد الصوديوم في الشبيكة.

يمكن تلخيص بعض ملامح الرابطة الأيونية في النقاط الآتية:

- الرابطة الأيونية هي رابطة تنشأ نتيجة انتقال إلكتروني من ذرة إلى أخرى.
- تحدث هذه الرابطة في مركبات المواد الصلبة وليست بين ذرات العنصر الواحد.
- الرابطة الأيونية هي رابطة غير موجهه (not directional) ولذلك تتمتع المركبات بكثافة عالية وعدد تناسقي كبير.
- الرابطة الأيونية هي رابطة قوية ولذلك تتمتع المركبات بنقطة انصهار عالية ومعامل صلابة كبير.
- وحيث أن الالكترونات في الرابطة الأيونية تحتاج كمية طاقة كبيرة جدا لكي تتحرر، فإن المركبات تكون عازلة للكهرباء (ماعدا بالقرب من نقطة الانصهار) وتكون شفافة للأشعة فوق البنفسجية (UV).

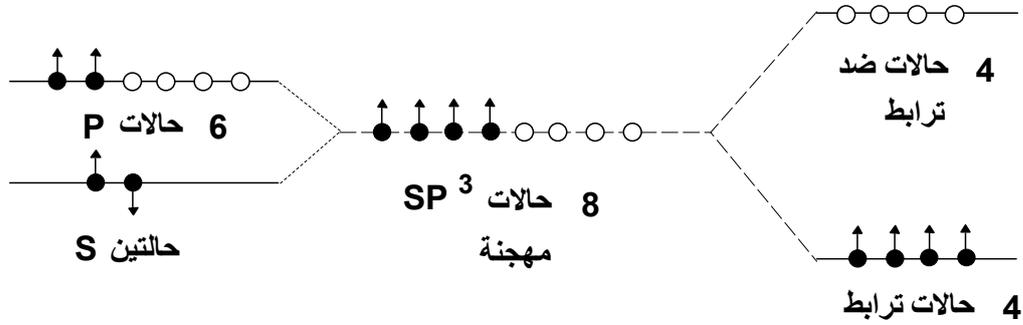
1-5-2 الرابطة التساهمية COVALENT BOND

تنشأ الرابطة التساهمية بين الذرات عندما تساهم كل ذرة، بالتساوي، بالكترونات تكافؤ مع بعضها البعض، حيث تكتمل الاغلفة الخارجية وتصل كل من الذرتين إلى حالة أكثر استقراراً. تحدث هذه الرابطة بين الذرات المتشابهه (كما في حالة جزيئات الغازات او جزيئات العنصر الصلب)، كما تحدث بين الذرات المختلفة (كما في حالة المركبات التساهمية).

يتحدد عدد الذرات التي ترتبط معا لتكوين رابطة تساهمية طبقا لنظرية الثمانيات (Octa rule) التي وضعها كوسل ولويس عام 1916. تنص هذه النظرية على أنه بخلاف الهيدروجين والليثيوم والبريليوم تميل ذرات جميع العناصر إلى الوصول إلى التركيب الثماني (أى يكون فى المدار الأخير 8 إلكترونات). وبناء على ذلك فإن عدد الذرات التي تكون رابطة تساهمية يكون $(8-N)$ ، حيث N هو عدد الإلكترونات فى المدار الاخير. وكمثال لتكون الروابط التساهمية نعتبر تكون بلورة السيليكون النقى.

تتكون هذه البلورة من ذرات سيليكون المرتبة بشكل منتظم ومتكرر والتي ترتبط بعضها مع بعض. ولتوضيح هذا الارتباط، نعلم أن ذرة السيليكون (${}_{14}\text{Si}^{28}$) لها التركيب الإلكتروني $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ ويمثل المدار الخارجى وبالتالي يحتوى على أربعة إلكترونات. تتكون الرابطة التساهمية بواسطة التغير فى مستويات الطاقة للإلكترونات التكافؤ لذرة السيليكون، كما يتضح من الشكل 1-13، حيث تكون حالة المدار $3s$ مشغولة تماما بعدد الكترنين اثنين لهما عزم مغناطيسى متعاكس ويكون فى المدار $3p$ الكترنين اثنين مع اربعة فجوات. عندما تقترب الذرتان من بعضهما تنشأ بينهما رابطة تساهمية وذلك نتيجة تكون ترابط هجينى من النوع sp^3 يجعل الذرتين فى وضع أقل طاقة ويشغل الإلكترونات الاربعة هذه الحالات الجديدة. أما الفجوات فتكون مايسمى حالات ضدّ الترابط (anti-bonding). عند اعطاء الإلكترونات كمية كافية من الطاقة فانها تشغل حالات ضد الترابط وتصبح أذناك طليقة من حالات الترابط وتستطيع ان تساهم فى التوصيلية

الكهربية وهذه الخاصية مهمة جدا عند دراسة التوصيلية الكهربائية كما سيتضح في الابواب القادمة.



الشكل 13-1 التغير في مستويات الطاقة لإلكترونات التكافؤ في السليكون.

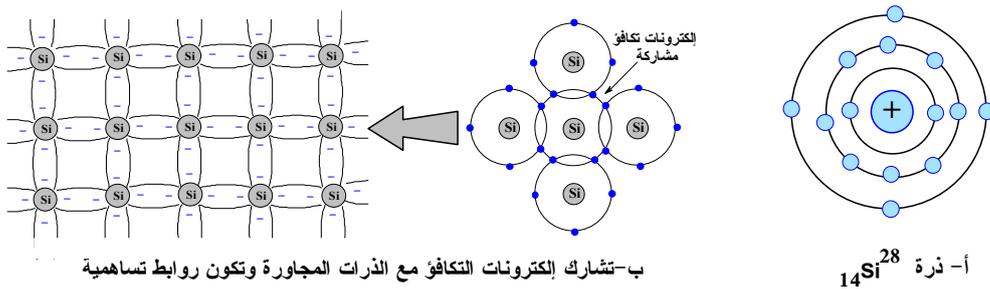
ويمكن استخدام لنظرية الثمانيات لمعرفة عدد الذرات اللازمة لعمل روابط

تساهمية مع ذرة السليكون. وطبقا لهذه النظرية فإن عدد الذرات اللازمة لعمل روابط

تساهمية مع ذرة السليكون هو اربعة (4 = 8 - 4)، وبذلك، تشارك كل ذرة سليكون أربع

ذرات أخرى في الجوار كل إلكترون واحد من إلكترونات تكافؤها الأربعة، كما يوضح

الشكل 14-1 (أ).



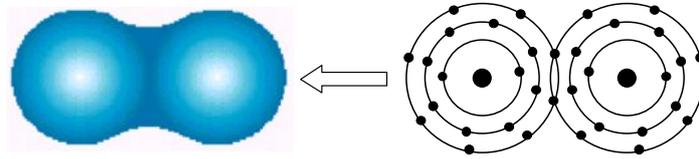
الشكل 14-1 الروابط التساهمية في بلورة السليكون النقية.

تؤدي هذه المشاركة إلى وجود 8 إلكترونات تكافؤ في المدار الخارجي لكل ذرة

سليكون مما يخلق حالة ثبات كيميائي في البلورة نتيجة تكون أربعة روابط تساهمية وهذه

الروابط تجعل ذرات السيليكون متماسكة بعضها مع بعض داخل البلورة، كما يبين الشكل 14-1 (ب).

يبين الشكل 15-1 مثلاً آخرًا للرابطة التساهمية وهو تكون جزيء الكلور. يكون التركيب الذري لذرة الكلور ($_{17}\text{Cl}^{35}$) هو $(1\text{S}^2 2\text{S}^2 2\text{P}^6 3\text{S}^2 3\text{P}^5)$ ويتضح أن المدار الأخير يحتوي على 7 إلكترونات $(2+5)$ وبذلك فإنه طبقاً لنظرية الثمانية نجد أن $(8-7=1)$ ، أي أن ذرة الكلور تحتاج إلى ذرة أخرى لتكوين رابطة تساهمية تتكون كما يتضح فيما يلي. عند ارتباط ذرتين من الكلور تساهم كل ذرة بإلكترون واحد من المدار الأخير، وبذلك يصبح المدار الأخير في كلتا الذرتين ممتلئاً (أي يحتوي على 8 إلكترونات) وهكذا يتكون جزيء الكلور (Cl_2).



الشكل 15-1 تكون جزيء كلور، Cl_2 .

يمكن تلخيص ملامح الرابطة التساهمية في النقاط الآتية:

- لا تتكون الرابطة التساهمية عن طريق انتقال إلكترونات من ذرة إلى أخرى ولكن تتكون عن طريق تداخل أحد المدارات الخارجية لأحدى الذرتين الذي به إلكترون واحد مفرد مع أحد المدارات الخارجية في الذرة الأخرى والذي به إلكترون واحد أيضاً ويشار إلى هذه العملية بالتهجين (hybridization).
- يتحدد عدد الذرات اللازمة لعمل روابط تساهمية مع ذرة طبقاً لقاعدة الثمانية.

➤ توصف الرابطة التساهمية بأنها نقية إذا ما كانت الذرتين المرتبطتين متماثلتين تماماً كما في حالة بلورة السليكون والعكس صحيح.

➤ لا تعتمد طاقة وضع النظام الذي يتكون من روابط تساهمية على المسافة بين الذرات فقط ولكن على الزوايا المتكونة بين الروابط.

➤ من أمثلة الروابط التساهمية غير النقية منها الروابط الجزيئية والروابط التناسقية وهي روابط أقل قوة من الروابط النقية.

➤ يكون التوصيل الكهربائي للمركبات التساهمية ضعيف بشكل عام (ماعدا بعض الاستثناءات)، ويتفاوت معامل الصلابة ودرجة حرارة الانصهار للمواد تفاوتاً كبيراً نظراً لتباين التراكيب البلورية للمادة الواحدة .

➤ تتميز المواد الصلبة التي تتكون عن طريق الروابط التساهمية بأنها تتخذ أشكالاً بلورية مختلفة من المادة نفسها، مثل أشباه الموصلات وأكسيد الألمونيوم والسليكون وتعتمد خصائص المادة إلى حد كبير على الشكل البلوري الذي انتهت إليه المادة بعد ارتباطها بهذه الطريقة. فعلى سبيل المثال، رغم أن التركيب الكيميائي لكل من الماس والجرافيت واحد (كل منهما عبارة عن كربون) إلا أنه يوجد تباين كبير في خصائصهما نظراً لاختلاف الشكل البلوري لكل منهما، حيث تكون الشبكة البلورية للماس ثلاثية الأبعاد بينما يكون الجرافيت على شكل صفائح سداسية متوازية توجد بينها قوى ربط ضعيفة.

من الجدير بالذكر أنه توجد مواد تكون فيها الروابط عبارة عن خليط من الروابط

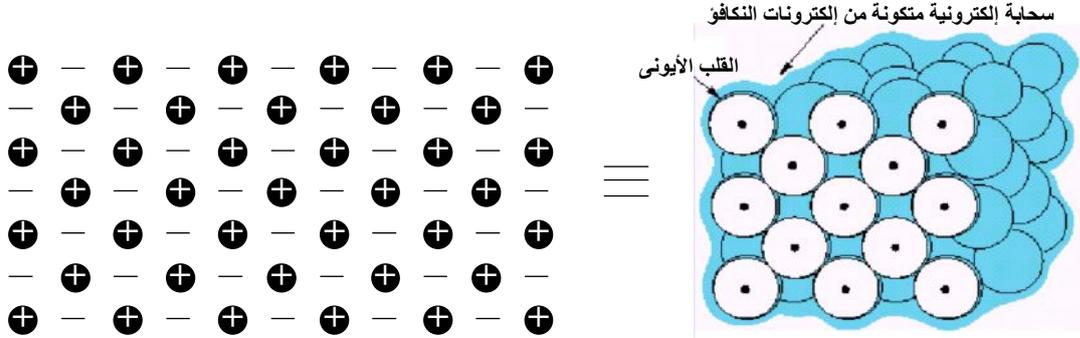
الأيونية والروابط التساهمية مثل بلورات GaAs و InSb.

1-5-3 الرابطة الفلزية METALLIC BOND

عند تجمع ذرات الفلز معا في شبكة بلورية تنشأ بين الذرات رابطة من نوع جديد (تسمى الرابطة الفلزية) تجعل هذه الرابطة أيونات الفلز الموجبة تترتب على شكل شبكة بلورية وتجعل إلكترونات مستوى الطاقة الخارجي تتجمع معا مكونة سحابة إلكترونية حرة الحركة تغمر كل تجمع أيونات الفلز الموجبة. وبذلك يمكن تخيل المعدن كما لو كان مكون من أيونات موجبة (مرتبة الشكل) تسبح في بحر من الإلكترونات السالبة. أي أنّ الرابطة الفلزية تنتج من السحابة المتكونة من إلكترونات التكافؤ الحرة في الفلز وإيونات الفلز الموجبة وتؤدي هذه الرابطة إلى تقليل قوى التنافر بين الأيونات الموجبة في الشبكة البلورية. وهكذا، في الشبكة البلورية للفلز، تنشأ الرابطة من التأثير المتبادل بين الأيونات الموجبة وبين الغاز الإلكتروني (السحابة الإلكترونية)، كما يبين الشكل 1-16. تعزى جودة كل من التوصيل الكهربى والتوصيل الحرارى في الفلزات إلى السحابة الإلكترونية المتكونة من إلكترونات التكافؤ الحرة. تعتمد قوة الرابطة الفلزية على عدد إلكترونات التكافؤ في ذرة الفلز، حيث تزداد قوة الربط كلما زاد عدد إلكترونات التكافؤ في ذرة الفلز وبالتالي تصبح البلورة أكثر صلابة وأعلى في درجة الانصهار وفى التوصيل الكهربى والحرارى. فعلى سبيل المثال، فلز الصوديوم أحادى التكافؤ يكون لين ودرجة انصهاره تكون 98°C ، ويكون فلز الماغنسيوم ثنائى التكافؤ طرياً ودرجة انصهاره 650°C ، فى

حين يكون الالومنيوم ثلاثي التكافؤ صلب ودرجة انصهاره 660°C ومما سبق نلاحظ

تدرج الخصائص مع زيادة تكافؤ الفلز.



الشكل 1-16 مخطط مبسط للروابط في البلورات الفلزية.

يبين الجدول 1-3 أن نوع الرابطة التي تتكون بين مدارين في ذرتين يتحدد بما

تمليه كمية تداخل المدارين بالنسبة إلى المسافة الفاصلة بين الذرتين a وبالتالي نوع

التركيب البنائي (التعبئة).

جدول 1-3 اعتماد أنواع الروابط المتكونة بين الذرات على المسافة الفاصلة a .

نوع المكونات	نوع تعبئة الشبكة	مقدار التداخل بين المدارات	نوع الرابطة
مختلفة	تعبئة متراسة مشجعة	صغير جدا (أصغر من a)	أيونية
متشابهة	يتحدد بواسطة تركيب المدارات	صغير ($\sim a$)	تساهمية
مدارات التكافؤ غير الممتلئة	تعبئة متراسة	كبير جدا (أكبر بكثير من a)	فلزية

يمكن تلخيص بعض ملامح الرابطة الفلزية في النقاط الآتية:

➤ يمكن تصور نموذج بسيط للرابطة الفلزية هو اعتبار أن أيونات الفلز تسبح في بحر من الإلكترونات.

➤ طبقا لنظرية الأنطقة، يولد التفاعل بين عدد لانهائي من مستويات الطاقة الذرية عدداً لانهائياً من أنطقه الطاقة الجزيئية (نصفها مترابط والنصف الآخر متنافر)، ومن ثم، يغيب مفهوم

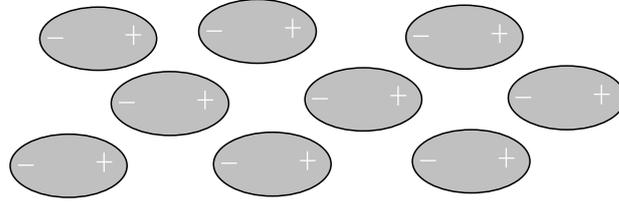
الطبيعة المقننة لمستويات الطاقة الذرية في بلورة الفلز.

- يمكن تصور بلورة الفلز كما لو كانت جزئ كبير لا تتبع الإلكترونات فيه ذرة بعينها.
- تتميز الفلزات بخاصية الانعكاسية الجيدة وذلك نظراً لحالات الطاقة المتصلة وبالتالي فإن جميع الفوتونات تمتص بواسطة المادة وبسرعة يعاد انبعاثها.
- عند تطبيق فرق جهد على الفلز فإن الفجوات (الأيونات الموجبة) تتحرك نحو المهبط، بينما تتحرك الإلكترونات الفردية نحو المصعد. ونظراً لوجود فجوات عديدة في نطاق التوصيل جاهزة للإتحاد مع الإلكترونات الفردية فإن حركة الشحنات تكون سريعة.

1-5-4 الرابطة الجزيئية MOLECULAR BOND

تتكون هذه الرابطة في كثير من المواد التي لا تحتوي على أي من الروابط السابقة، كما هو الحال في الغازات الخاملة. في هذه الغازات نجد أن المدار الأخير يكون ممتلئاً ويكون التجاذب بينها ضئيلاً جداً في درجات الحرارة والضغط العادي. لا يمكن تكثيف هذه الغازات إلا عند درجات حرارة منخفضة. وقد أعزى بعض العلماء ذلك إلى وجود قوى ضعيفة جداً بين الذرات أو الجزيئات وتسمى قوى فان درفال (Van Der Waal). فقد افترض العالم فان درفال أن الذرات أو الجزيئات تكون ما يسمى بثنائي القطب الكهربائي. تنشأ قوى جاذبة بين الذرات نتيجة التجاذب الكهروستاتيكي بين نواة ذرة ما وإلكترونات ذرة أخرى، كما توجد قوى تنافر بين نواة ذرة ما ونواة الذرة الأخرى، كما يوضح الشكل 1-17. تكون محصلة هذه القوى السابقة قوى جاذبة ضعيفة ولكنها فعالة على المدى القصير بين الذرات وتؤدي إلى ترابط ضعيف وتكوين ثنائي قطب ولذلك تكون الرابطة طويلة. من أمثلة المواد التي تتضمن هذه الروابط: الجرافيت

وبلورات الغازات الخاملة، كما تتواجد هذه الروابط بين أسطح طبقات مادة المايكا. تتميز المركبات التي تتضمن هذه الروابط بمعامل تمدد كبير.



تنشأ الرابطة من التجاذب بين ثنائيات القطب الكهربى

الشكل 17-1 رسم مبسط للرابطة الجزيئية.

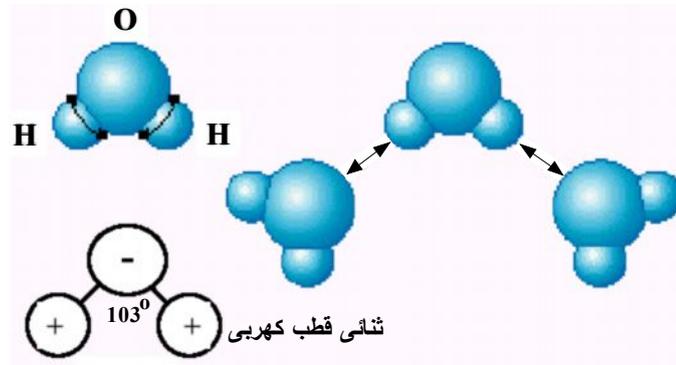
يمكن سرد بعض ملامح الرابطة الجزيئية في النقاط الآتية:

- يكون التوصيل الكهربى في المركبات الجزيئية فقير جداً ويمكن اعتبارها مواد عازلة (ما عدا بعض الاستثناءات).
- يكون معامل الصلابة للمركبات الجزيئية صغير ومعظمها لين، كما يكون لمعان هذه المركبات باهت وغير واضح.
- تتفاوت كثافة المركبات الجزيئية و معظمها يكون أقل من 1 g/cm^3 ، وتكون درجة حرارة انصهارها منخفضة وتزداد بزيادة الوزن الجزيئي (مع بعض الاستثناءات).
- تكون طاقة الربط التساهمية بين الذرات لتكوين الجزيئات قوية ($100-400 \text{ kJ/mole}$)، وتكون القوة بين الجزيئات لتكوين الحالة الصلبة ضعيفة ($5-20 \text{ kJ/mole}$).

5-5-1 الرابطة الهيدروجينية HYDROGEN BOND

تنشأ هذه الرابطة عند اتحاد ذرتين مختلفتين في السالبية الكهربائية وتكوين رابطة تساهمية. والمثال الجيد لهذه الرابطة هو عندما تتحد ذرات الهيدروجين مع ذرات الأكسجين لتكوين جزئ الماء. نظراً للاختلاف الكبير في السالبية الكهربائية وفى الحجم

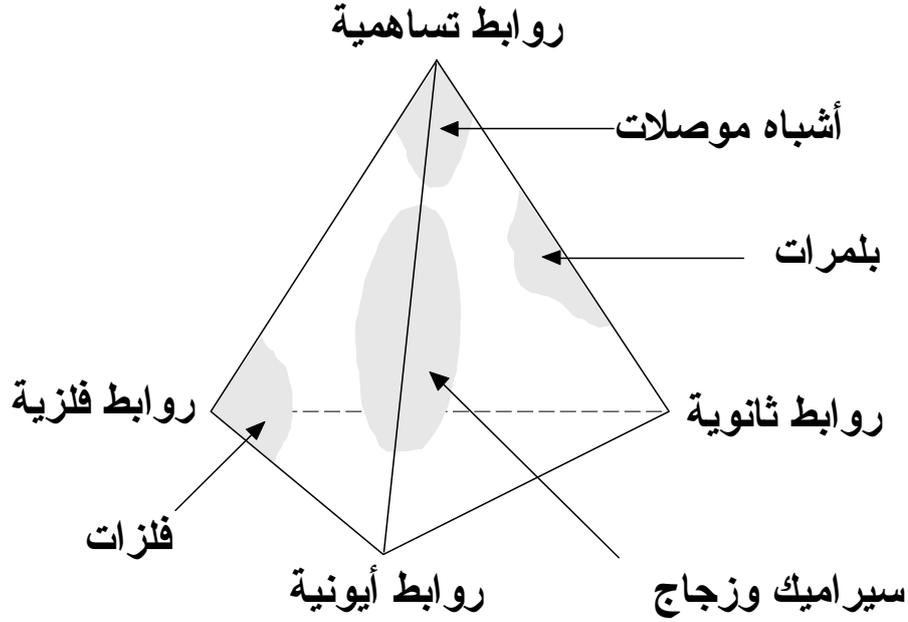
بين ذرتي الهيدروجين والأكسجين المتصلين برابطة تساهمية فإن الإلكترونات المساهمة في الرابطة تقضى وقتاً أكبر نسبياً حول نواة الذرة الأكثر سالبية كهربية (الأكسجين في هذه الحالة)، الأمر الذي معه تظهر على هذه الذرة شحنة سالبة جزئياً وتظهر على الذرة الأخرى شحنة موجبة جزئياً (الهيدروجين). نتيجة ظهور هذه الشحنات ينشأ تجاذب بين ذرات الأكسجين و ذرات الهيدروجين وتتكون الرابطة. في هذه الرابطة تقوم ذرات الهيدروجين بعمل قنطرة مع ذرة الأكسجين ولذلك تسمى هذه الرابطة، بالرابطة الهيدروجينية. ويمكن القول أن الرابطة الهيدروجينية هي رابطة ثانوية تتكون بين ثنائيات القطب الكهربى لجزيئات الماء المتجاورة. يوضح الشكل 1-18 مخطط لهذه الرابطة الهيدروجينية في جزيئات الماء.



الشكل 1-18 الرابطة الهيدروجينية في جزيئات الماء.

يلخص الشكل 1-19 مخطط الطور لأنواع الروابط المختلفة في المواد الصلبة،

كما يتضمن الجدول 1-4 بعض الخصائص الفيزيائية مثل طاقة الربط ودرجة حرارة الانصهار لبعض المركبات المختلفة.



الشكل 1-19 مخطط الطور لأنواع الروابط المختلفة في المواد الصلبة.

الجدول 1-4 بعض الخصائص الفيزيائية مثل طاقة الربط ودرجة حرارة الانصهار للمركبات.

درجة الانصهار (°C)	طاقة الربط		المركب	نوع الربط
	eV/atom	KJ/mol		
801	3.3	640	NaCl	أيونية
2800	5.2	1000	MgO	
1410	4.7	450	Si	تساهمية
>3550	7.4	713	C (الماس)	
-39	0.7	68	Hg	
660	3.4	324	Al	فلزية
1538	4.2	406	Fe	
3410	8.8	849	W	
-189	0.08	7.7	Ar	فان در فال
-101	0.32	31	Cl ₂	
-78	0.36	35	NH ₃	
0	0.52	51	H ₂ O	هيدروجينية

1-6 حركية التنوى والإنماء البلوري NUCLEATION AND GROWTH KINETIC

تبدأ عملية تكون البلورة بما يسمى بالنواة وهى عبارة عن مجموعة من الذرات أو الجزيئات لها تركيب ذرى منتظم (بلورة دقيقة). تعتبر نواة البلورة بمثابة البذرة التي يتم إنمائها بالشكل المناسب حتى تصبح بلورة كبيرة تصلح لأجراء التجارب المعملية. وتعتمد حركية التنوى (تكون النويات) والإنماء البلوري على العديد من العوامل مثل: شكل النويات من حيث التجانس، نصف قطر النويات ومعدل التنوى، بيئة التنوى (من مصهور أو من البخار)، ميكانيكية الإنماء ومعدل التحول الطوري (من حالة إلى أخرى). في هذا الفصل سوف نتحدث بشئ من التفصيل عن بعض هذه العوامل.

عند تبريد السائل (المصهور) إلى درجة حرارة أسفل درجة حرارة الانصهار فإنه توجد قوة تدفع السائل إلى التجمد. يمكن التعبير عن التغير في الطاقة الحرة للنظام بدلالة الطاقة الحرة لجيبس (Gibbs free energy) لكل من الطور السائل والطور الصلب على النحو الآتي.

$$\Delta G_V = G_V^L - G_V^S \quad 8-1$$

حيث G_V^L و G_V^S هما الطاقة الحرة لوحدة الحجم من النظام لكل من الطور السائل والطور الصلب على الترتيب. عند درجة الحرارة T^* فإن

$$G_V^L = H_V^L - T^* S_V^L \quad \& \quad G_V^S = H_V^S - T^* S_V^S \quad 9-1$$

حيث H_V و S_V هما المحتوى الحراري (الانتالبي enthalpy) والأنتروبيا (أو الفوضى entropy) لوحدة الحجم على نحو الترتيب. بالتعويض بالمعادلة 9-1 في المعادلة 8-1 نحصل على مقدار التغير في الطاقة الحرة للنظام على الصورة،

$$\Delta G_V = H_V - T^* S_V \quad 10-1$$

وعند درجة حرارة التحول (من سائل إلى صلب أو العكس)، T_m ، وعند الاتزان الديناميكي فإن التغير في الطاقة الحرة للطور السائل يساوى التغير في الطاقة للطور الصلب، أي أن التغير الكلى في الطاقة الحرة يساوى صفراً، وتصبح المعادلة 10-1 على الصورة،

$$\Delta G_V = H_V^m - T_m S_V^m = 0،$$

ومنها نحصل على،

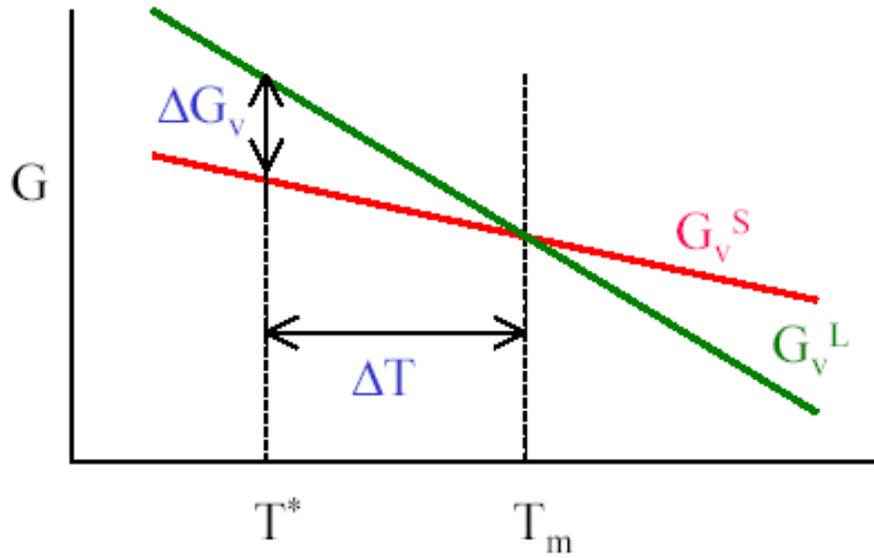
$$\Delta S_V^m = \frac{\Delta H_V^m}{T_m}. \quad 11-1$$

يبين الشكل 20-1 اعتماد الطاقة الحرة على درجة حرارة النظام. عند التغير الطفيف في درجة الحرارة، ΔT ، يمكن افتراض أن كل من ΔH_V و ΔS_V لا تعتمد على درجة الحرارة (وذلك بإهمال الفرق في الحرارة النوعية C_p بين السائل والصلب). يمكن الحصول على التغير في الطاقة الحرة نتيجة التغير في كل من H و S واستخدام المعادلة 11-1 على الصورة،

$$\Delta G_V \approx \Delta H_V^m - T^* \Delta S_V^m = \Delta H_V^m - T^* \frac{\Delta H_V^m}{T_m} = \frac{\Delta H_V^m \Delta T}{T_m}, \quad 12-1$$

حيث

$$\Delta T = T_m - T^*$$



الشكل 1-20 اعتماد الطاقة الحرة على درجة حرارة النظام

يتضح من هذه المعادلة أنه عند أي درجة حرارة أقل من T_m فإنه توجد قوة تدفع

السائل إلى التجمد. بالرغم من ذلك فإن السائل عادة لا يتجمد عند الدرجة T_m . إذا تم

إضافة أو سحب طاقة من النظام بمعدل سريع فإن النظام يمكن أن يبرد بشكل فائق

(مفاجئ) (supercooled). للإجابة على تساؤل لماذا يحدث هذا، يجب أخذ حركية التحول

الطوري في الاعتبار، كما سنبين فيما يلي.

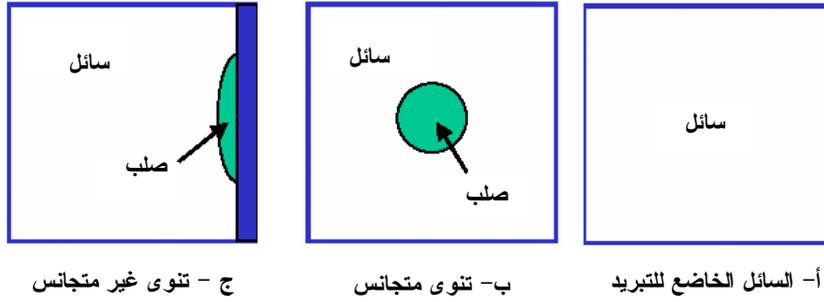
يحتاج التحول من الطور السائل إلى الطور الصلب إلى عمليتين أساسيتين هما:

أولاً، عملية تنوى لطور جديد (الطور الصلب)، ثانياً، عملية تنمية هذا الطور. يمكن أن

تكون عملية التنوى غير متجانسة (حيث يظهر الطور الجديد على الجدار الداخلي للإناء

الذي يحوى المصهور نتيجة وجود جسيمات شائبة)، كما يمكن أن تكون متجانسة (حيث

تظهر النويات الصلبة تلقائياً خلال الطور الخاضع للتبريد)، كما هو موضح في الشكل 1-



الشكل 21-1 حالات التنوى المتجانس وغير المتجانس.

1-6-1 التنوى المتجانس HOMOGENOUS NUCLEATION

يمكن التعبير عن الطاقة الحرة للنظام السائل الذي يحتوى على عناقيد (تجمعات)

كروية صغيرة من الصلب بالعلاقة الآتية.

$$G_2 = V_S G_V^S + V_L G_V^L + A^{SL} \gamma^{SL} \quad 13-1$$

حيث V_S هو حجم الكرة الصلبة و V_L هو حجم السائل و A^{SL} هي مساحة السطح الجانبية

بين الصلب والسائل و G_V^L و G_V^S هما الطاقة الحرة لوحدة الحجم للصلب والسائل على

الترتيب و γ^{SL} هي طاقة السطح الجانبية بين الصلب والسائل، كما فى الشكل 21-1 (ب).

عند نفس درجة الحرارة إذا كان لدينا سائل مبرد تبريد فائق ولا يحتوى على أي أنوية

صلبة (الشكل 21-1 (أ)) فإن الطاقة الحرة للنظام ستكون على الصورة،

$$G_1 = -(V_S + V_L) G_V^L. \quad 14-1$$

ويؤدى تكون النواة الصلبة إلى تغير في الطاقة الحرة بمقدار،

$$\Delta G_2 = G_2 - G_1 = -V_S (G_V^L - G_V^S) + A^{SL} \gamma^{SL}. \quad 15-1$$

يكون الحد الثاني في هذه المعادلة دائماً موجبا، بينما يكون الحد الأول سالبا فقط عند

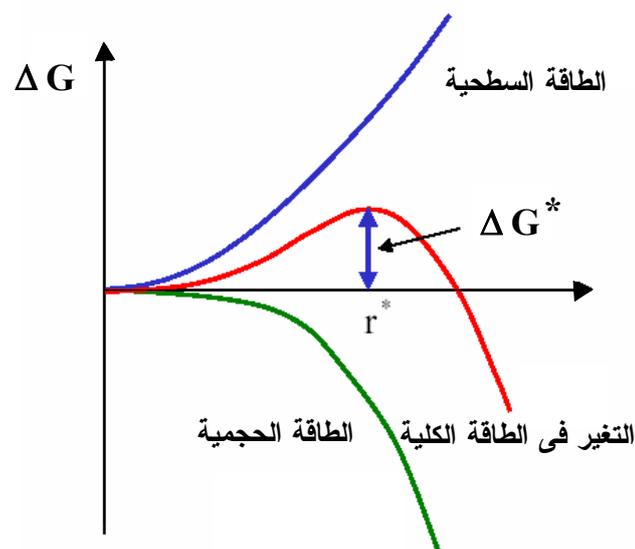
درجات الحرارة الأقل من T_m ، حيث

$$G_V^L - G_V^S = \Delta G_V = \frac{\Delta H_V^m \Delta T}{T_m} . \quad 16-1$$

بفرض أن النواة كروية ولها نصف القطر r ، فإن التغير الكلي في الطاقة الحرة هو مجموع التناقص في الطاقة الحجمية الحرة والتزايد في الطاقة السطحية للنواة ويكون على الصورة الآتية،

$$\Delta G_r = -\Delta V_S \Delta G_V + A^{SL} \gamma^{SL} = -\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4 \pi r^2 \gamma^{SL} . \quad 17-1$$

يبين الشكل 22-1 التغير في الطاقة الحرة للنظام على نصف قطر النواة. من المعادلة السابقة يتبين أنه بالنسبة للنواة ذات نصف قطر أكبر من نصف القطر الحرج (r^*)، فإن الطاقة الحرة الكلية للنظام تتناقص مع نمو النواة، كما يبين الشكل 22-1. يحدث التنوى المتجانس عندما تتجمع الذرات تلقائياً وتكون نواة ذات حجم مساوياً أو أكبر من الحجم الحرج (r^*)، حيث أن التغير الكلي في الطاقة الحرة يتناقص مع نمو البلورة ويستمر الإنماء حتى نهاية التجمد.



الشكل 22-1 اعتماد التغير في الطاقة الحرة للنظام على نصف قطر النواة.

من المعادلة السابقة (17-1)، عند نصف القطر الحرج، $r = r^*$ ، نحصل على

$$\frac{d\Delta G_r}{dr} = -4\pi r^2 \Delta G_V + 8\pi r \gamma^{SL} = 0$$

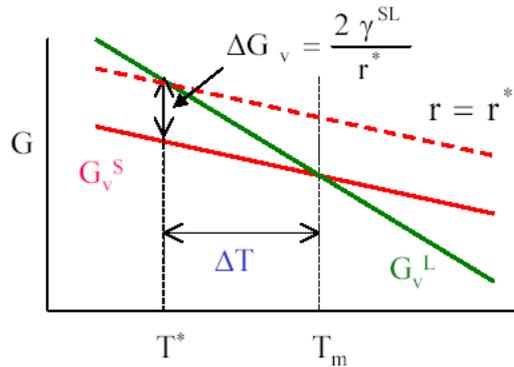
$$\therefore r^* = \frac{2\gamma^{SL}}{\Delta G_V} \quad \& \quad \Delta G^* = \frac{16\pi(\gamma^{SL})^3}{3(\Delta G_V)^2} \quad 18-1$$

وحيث أن $\Delta G_V = \frac{\Delta H_V^m \Delta T}{T_m}$ (من المعادلة 16-1)، فإن

$$\therefore r^* = \left(\frac{2\gamma^{SL} T_m}{\Delta H_V^m} \right) \frac{1}{\Delta T} \quad \text{و} \quad \Delta G^* = \left(\frac{16\pi(\gamma^{SL})^3 T_m^2}{3(\Delta G_V)^2} \right) \frac{1}{(\Delta T)^2} \quad 19-1$$

من هذه المعادلة، نلاحظ أن كل من r^* و G^* تتناقصان مع زيادة التبريد، كما هو مبين

بالشكل 23-1.



الشكل 23-1 اعتماد الطاقة الحرة للنظام على درجة الحرارة.

يعتمد معدل التنوى المتجانس بشدة على معدل تبريد السائل، كما سوف نبين الآن.

توجد قيمة حرجة للطاقة الحرة تسمى حاجز الطاقة (G^*) وذلك عند تكون نواة صلبة ذات

الحجم الحرج، r^* . يعتمد معدل التنوى المتجانس (I^{hom}) على احتمال التموج في طاقة

الحجم الحرج (G^*) ويعطى بعلاقة أرهينيوس (Arrhenius) التالية.

$$I^{\text{hom}} = I_o \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right), \quad 20-1$$

حيث يقاس معدل التتوي بوحدات نواة لكل متر مكعب لكل ثانية. بالتعويض عن ΔG^* من

المعادلة 19-1 في المعادلة 20-1 نحصل على معدل التتوي المتجانس على الصورة،

$$I^{\text{hom}} = I_o \exp\left(-\frac{A}{(\Delta T)^2}\right). \quad 21-1$$

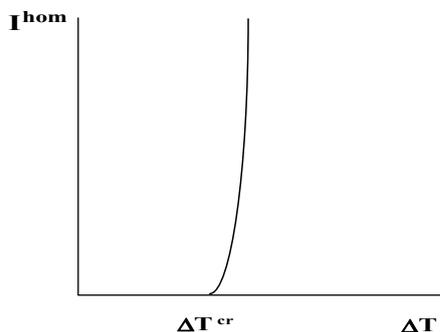
يتضح من هذه المعادلة أن معدل التتوي المتجانس يعتمد بشدة على درجة الحرارة

بالرغم من الاعتماد الضعيف للمساحة الجانبية A على درجة الحرارة (مقارنة مع ΔT^2)

(. وهكذا، يوجد معدل تبريد حرج، ΔT^{cr} ، لعملية التتوي المتجانس، حيث لا يحدث تتوي

عمليا قبل الوصول إلى معدل التبريد هذا، بمعنى أنه توجد عملية تتوي متفجرة عند

الوصول إلى معدل التبريد الحرج، ΔT^{cr} ، كما يوضح الشكل 24-1.



الشكل 24-1 اعتماد معدل التتوي المتجانس على معدل تبريد السائل.

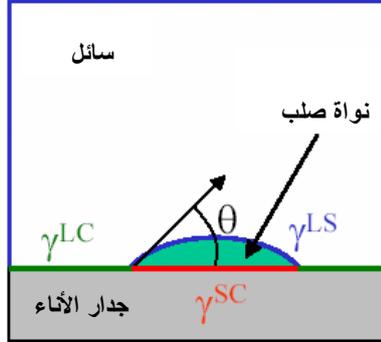
1-6-2 التتوي متعدد التجانس HETEROGENEOUS NUCLEATION

لفهم عملية التتوي المتعدد التجانس والعوامل التي تعتمد عليها، سوف نعتبر مثالا

بسيطا وهو تكون نواة على جدار الإناء الذي يحتوي السائل لها شكل طاقة كروية. توجد

في هذه الحالة ثلاثة أنواع من الطاقة السطحية هي: γ^{LC} ، γ^{LS} و γ^{SC} وتمثل طاقة السطح

بين السائل والإناء، طاقة السطح بين السائل والصلب و طاقة السطح بين الصلب والإناء على الترتيب، كما يوضح الشكل 1-25.



الشكل 1-25 قوى الأسطح البينية في التنوى المتعدد التجانس.

من اتزان قوى الشد (التوتر) السطحي في مستوى جدار الإناء نحصل على،

$$\gamma^{LC} = \gamma^{SC} + \gamma^{LS} \cos(\theta), \quad 22-1$$

حيث θ هي زاوية البلل (التلامس) ويمكن التعبير عنها على الصورة الآتية،

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma^{LC} - \gamma^{SC}}{\gamma^{LS}}. \quad 23-1$$

يؤدي تكون النواة إلى تغير في الطاقة الحرة للنظام يعطى بالمعادلة الآتية،

$$\Delta G = -V_s \Delta G_V + A^{SL} \gamma^{SL} + A^{SC} \gamma^{SC} - A^{SC} \gamma^{LC}, \quad 24-1$$

حيث :

$$V_s = \pi r^3 (2 + \cos(\theta))(1 - \cos(\theta))^{2/3} \quad \& \quad A^{SL} = 2\pi r^2 (1 - \cos(\theta)) \quad \& \quad A^{SC} = \pi r^2 \sin^2(\theta) \quad 25-1$$

الآن يمكن كتابة التغير في الطاقة الحرة للتنوى متعددة التجانس كدالة في نصف

قطر النواة على الصورة ،

$$\Delta G_r^{het} = \left\{ -\frac{3}{4} \pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma^{SL} \right\} S(\theta) = \Delta G_r^{hom} S(\theta), \quad 26-1$$

حيث ΔG_r^{hom} التغير في الطاقة الحرة للنظام للتوى المتجانس و $S(\theta)$ مقدار يعتمد على زاوية البلل ويعطى بالعلاقة،

$$S(\theta) = (2 + \cos\theta)(1 - \cos^2\theta)/4. \quad 27-1$$

عند نصف القطر الحرج ($r = r^*$) يكون التغير في الطاقة الحرة قيمة عظمى وبالتالي من المعادلة 1-26 نحصل على ،

$$\frac{d\Delta G_r}{dr} = (-\pi r^2 \Delta G_V + 8\pi r \gamma^{SL}) S(\theta) = 0.$$

ويكون

$$\therefore r^* = \frac{2\gamma^{SL}}{\Delta G_V} \quad \& \quad \Delta G_{het}^* = S(\theta) \frac{16\pi(\gamma^{SL})^3}{(\Delta G_V)^2} = S(\theta) \Delta G_{\text{hom}}^* .$$

ويمكن كتابة المعادلة السابقة على الصورة،

$$\therefore r^* = \frac{2\gamma^{SL}}{\Delta G_V} \quad \& \quad \Delta G_{het}^* = S(\theta) \Delta G_{\text{hom}}^* . \quad 28-1$$

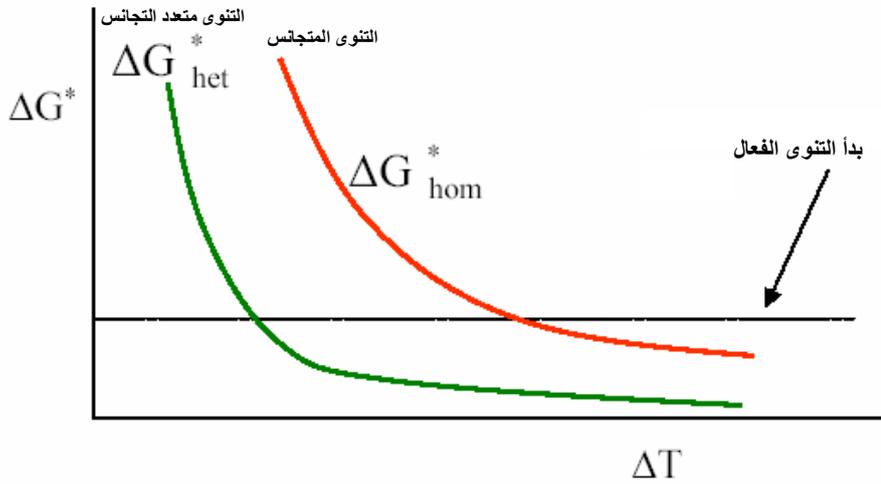
يبين الشكل 1-26 اعتماد التغير في الطاقة الحرة الحرجة على التغير في درجة الحرارة (التبريد) و يشير الخط الصلب الأفقي إلى قيمة التغير في الطاقة الحرة التي يبدأ عندها عملية التتوى نشطة. من الشكل يتبين أيضا، وجود معدلات تبريد مختلفة لكل من التتوى المتجانس والمتعدد التجانس.

من المعادلة 1-27 وبفرض أن زاوية البلل تساوى 10° نجد أن المقدار $S(\theta) \approx 10^{-4}$ ويبين الشكل 1-27 اعتماد التغير في الطاقة الحرة للنظام نتيجة عملية التتوى على نصف قطر النواة ومنه يتضح أن التغير الحرج للطاقة الحرة للتتوى المتجانس اكبر

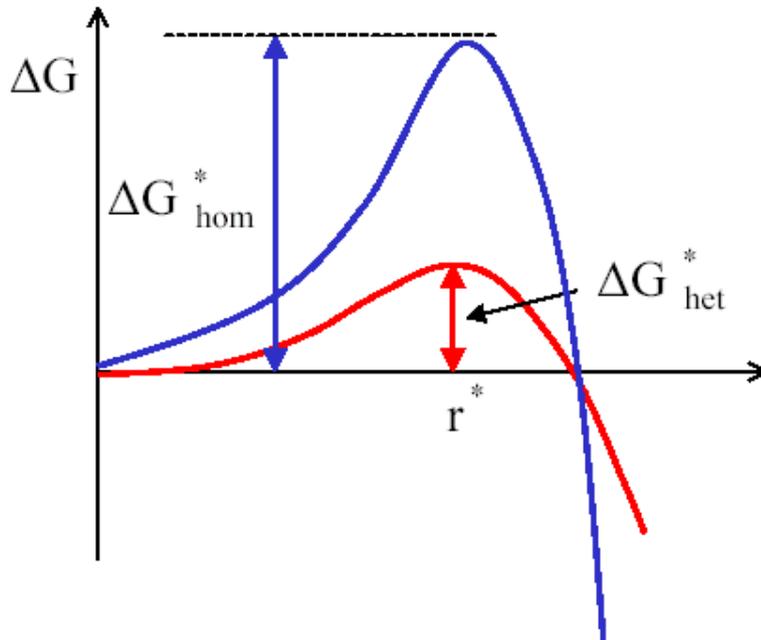
منه في حالة التنوى متعدد التجانس. وكما فعلنا في حالة التنوى المتجانس (المعادلة 1-20)، يمكن الحصول على العلاقة الرياضية التي تصف معدل التنوى متعدد التجانس

وتكون على الصورة

$$I^{\text{hom}} = I_o \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{hom}}^*}{kT}\right) \quad \& \quad I^{\text{het}} = I_o \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{het}}^*}{kT}\right). \quad 29-1$$

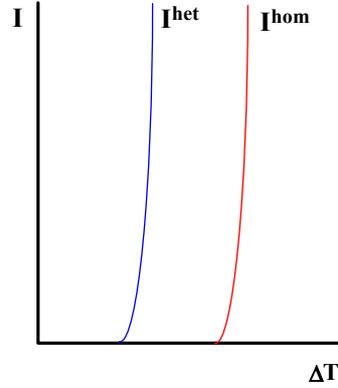


الشكل 1-26 اعتماد التغير في الطاقة الحرة للتنوى على تبريد السائل.



الشكل 1-27 اعتماد التغير في الطاقة الحرة للنظام على نصف قطر النواة.

يبين الشكل 1-28 اعتماد معدل التنوى المتجانس ومتعدد التجانس على تبريد السائل.



الشكل 1-28 اعتماد معدل التنوى المتجانس ومتعدد التجانس على تبريد السائل.

1-6-3 الإنماء و معدل التحول الطوري

GROWTH AND THE RATE OF A PHASE TRANSFORMATION

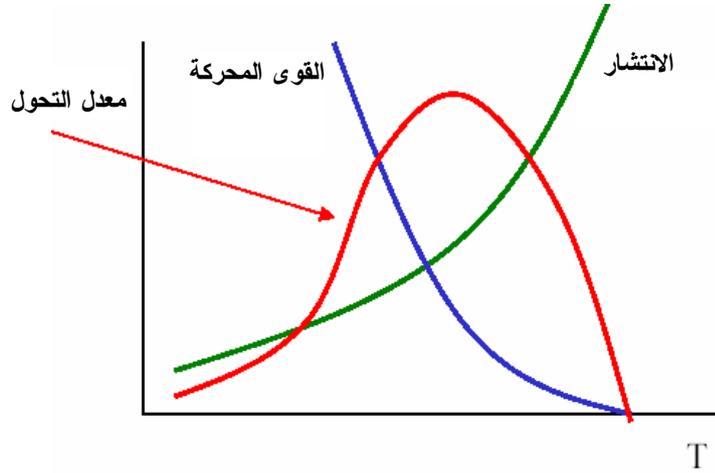
تكون الخطوة التالية لعملية التنوى هي عملية الإنماء. وتكون عبارة عن عملية نمو الطور الجديد والتي تكون محكومة بالانتشار والذي يصبح أكثر نشاطا مع زيادة درجة الحرارة، طبقا للمعادلة،

$$D = D_o \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right). \quad 1-30$$

يكون المعدل الكلى للتحول الطوري عبارة عن حاصل ضرب معدل التنوى (حيث تزداد القوى المحركة ومع التبريد، بينما يقل الانتشار المطلوب لترتيب الذرات مع انخفاض درجة الحرارة) ومعدل الإنماء (المحكوم بالانتشار)، كما يوضح الشكل 1-29.

يعجل السطح الناعم الموجود بين الصلب والسائل النمو جانبي (سطحي) لعروق صلبة. يمكن أن تنتج العروق من التنوى السطحي أو من الانخلاعات التي تتقاطع مع

السطح البيني. يبين الشكل 1-30 نمو حلزوني متكون على انخلاعات في بلورة فوسفات البوتاسيوم ثنائي الهيدروجين.



الشكل 1-29 اعتماد كل من معدل التحول، القوى المحركة ومعدل الانتشار على درجة الحرارة.



الشكل 1-30 نمو حلزوني على إنخلاعات في بلورة فوسفات البوتاسيوم ثنائي الهيدروجين.

مثال 1-1

احسب الحجم اللازم للنواة لكي يستمر النحاس السائل في التجمد، مستعينا

بالمعلومات الآتية: درجة انصهار النحاس هي $T_m = 1083 \text{ } ^\circ\text{C} = 1083 + 273 = 1358 \text{ } ^\circ\text{K}$ ،

الطاقة السطحية هي $\sigma = 177 \times 10^{-3} \text{ joule/m}^2$ والحرارة الكامنة (طاقة التحول الطوري) هي

$$\cdot \Delta H = 1628 \times 10^6 \text{ joule/m}^3$$

الحل

عند تجمد معظم السبائك قد يكون المعدن في الحالة السائلة عند درجة حرارة أقل

من درجة التجمد T_m ويعرف الفرق بين درجة الحرارة ودرجة التجمد بالتبريد الفائق، أي

أن

$$\cdot \Delta T = T_m - T$$

للعديد من السبائك المعدنية قد وجد أن التبريد الفائق هو

$$\Delta T = 0.2T_m$$

$$\therefore \Delta T = 0.2T_m = 0.2 \times 1358 = 272 \text{ }^\circ\text{K} .$$

ويكون نصف القطر الحرج للنواة هو

$$r^* = \frac{2\sigma T_m}{\Delta H \Delta T}$$

$$\therefore r^* = \frac{2(177 \times 10^{-3})(1358)}{1628 \times 10^6 (272)} = 10.85 \times 10^{-10} \text{ m} .$$

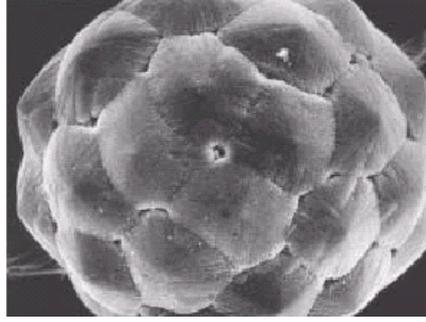
وبالتالي يكون حجم النواة هو

$$V^* = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4 \times 3.14 \times (10.85 \times 10^{-10} \text{ m})^3}{3} = 5.35 \times 10^{-27} \text{ m}^3 .$$

7-1 الطرق المعملية للإتماء البلوري EXPERIMENTAL METHODS OF CRYSTAL

GROWTH

نعلم أن الذرات أو الجزيئات أو المجموعات الجزيئية في مصهور الفلز تكون موزعة بشكل عشوائي نظراً للحركة المستمرة للذرات، كما في الحالة السائلة. عند تبريد المصهور تقل حركة الذرات ويستمر ذلك مع استمرار التبريد. عند نقطة تجمد المصهور يبدأ ظهور الطور المتجمد من المادة موزعاً في الطور السائل وينمو هذا الطور المتجمد مع استمرار التبريد. يكون الصلب الناتج مادة غير متبلورة عندما يكون معدل التبريد عالياً، بينما يمكن الحصول على صلب متبلور عند جعل معدل التبريد صغيراً. وحيث أن عملية التبلور هي العملية التي ترتب فيها الذرات أو الجزيئات أو المجموعات الجزيئية نفسها في شكل متكرر، فإن معدل التبريد الصغير يعطي الفرصة للذرات للبحث عن الموضع أو المكان الذي تكون فيه أكثر استقراراً. تبدأ عملية التبلور بظهور نويات بلورية (ذات ترتيب منتظم) تأخذ في النمو بشكل متشعب مكونة حبيبات (dendrite) (وهي عبارة عن الطور المتجمد) وتستمر الحبيبات في النمو حتى تتلامس كل حبيبة مع حبيبة أخرى ويعم الطور الصلب كل المادة. يعتمد حجم الحبيبة المتكونة على عدد أنوية البلورات (البذور)، فكلما كانت عدد الانوية كبير كانت الحبيبات ذات حجم صغير والعكس صحيح. يكون تركيب الصلب عبارة عن أطوار متعددة التركيب البلوري والتي هي عبارة عن الحبيبات المتكونة (كما يبين الشكل 1-31).

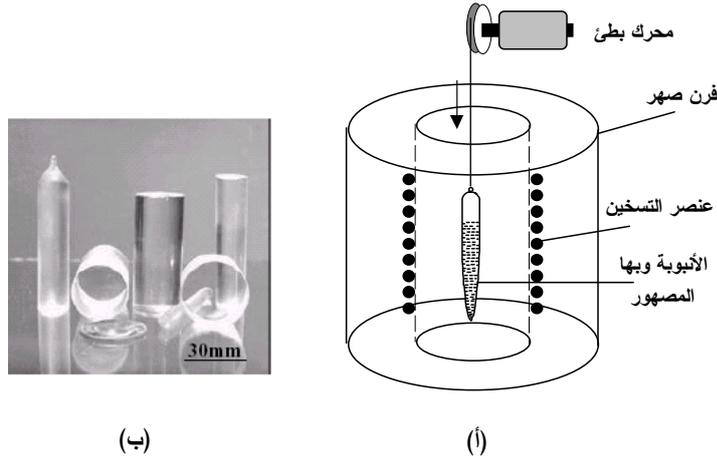


الشكل 1-31 جزئ أكسيد الألمونيوم المتكون بواسطة إعادة الانصهار يبين نمو متشعب.

في مصهور الفلزات، تختلف الحبيبات بعضها عن بعض في التوجيه البلوري. ولكي تصلح المادة لفحوصات الأشعة السينية يجب أن تكون المادة متبلورة، كما يجب أن تكون أبعاد البلورات كبيرة (تتراوح من 0.1 إلى 0.5 مم)، ويفضل أن تكون على شكل بلورة أحادية و قريبة من الشكل الكروي. لذلك يجب معالجة المادة المتعددة التبلور معالجة حرارية لزيادة درجة تبلورها وتنقيتها من الشوائب الغريبة. يوجد العديد من الأساليب المستخدمة لتنمية البلورات والتي بواسطتها يمكن الحصول على مثل هذه البلورة، ومعظمها يعتمد على تنمية بذرة البلورة من المصهور أو إعادة صهر المادة المتعددة التبلور ثم تبريدها ببطء. يبين الشكل 1-31 نمو متشعب (dendrite) لبلورة أكسيد الألمونيوم بواسطة إعادة الصهر.

1-7-1 طريقة بريدجمان BRIDGMAN METHOD

تتلخص طريقة بريدجمان في أنه توضع المادة في أنبوبة من زجاج كوارتز ذات نهاية مخروطية مغلقة ومفرغة من الهواء أو في وجود غاز معين يوضع قبل الإغلاق. توضع الأنبوبة معلقة رأسياً في فرن رأسي مفتوح الطرفين، كما هو موضح بالشكل 1-32.



الشكل 1-32 طريقة بريدجمان لتنمية البلورات.

يفضل استخدام الكوارتز كوعاء لأن درجة حرارة انصهاره عالية بالإضافة إلى عدم تفاعله مع المصهور. بعد صهر المادة يتم إنزال الأنبوبة ببطء شديد (0.5 سم في ساعة) وبذلك فإن الجزء المخروطي من المصهور يصل أولاً إلى نهاية المنطقة المرتفعة الحرارة ويبرد أولاً وتتكون عنده بلورة صغيرة تعتبر بمثابة نواة تبلور (بذرة) والتي تنمو مع استمرار نزول الأنبوبة حتى يتحول كل المصهور. بعد وصول درجة حرارة الأنبوبة ومكوناتها إلى درجة حرارة الغرفة يتم كسر الأنبوبة الزجاجية برفق وإخراج البلورة المتكونة. يبين الشكل 1-32 (ب) بلورات فلوريد الكالسيوم متكونة بهذه الطريقة.

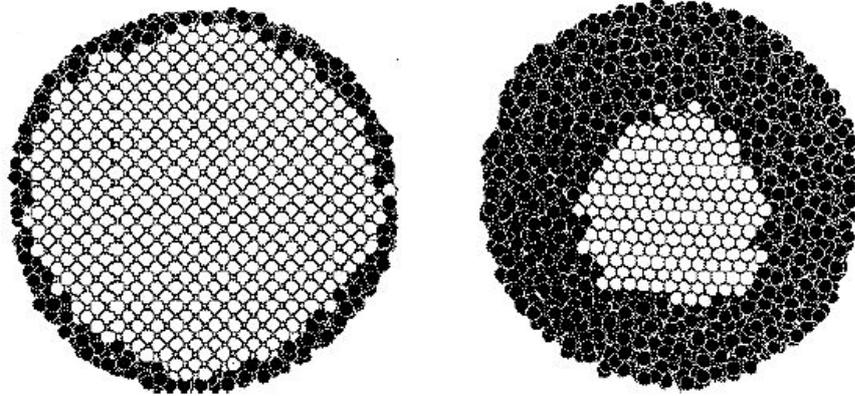
2-7-1 طريقة التنمية من المصهور GROWING FROM THE MELT

بالنسبة للأسطح البينية سطح/سائل/بخار تكون القوى السطحية $\gamma^{LV} < \gamma^{SL} < \gamma^{SV}$

وبالتالي لا توجد حاجة للتبريد الفائق لحدوث التنوى في السائل عند سطح المصهور لأنه موجودا عند درجة حرارة أسفل T_m . تبدأ عملية التنوى عند الأسطح الحرة. يبين الشكل

33-1 محاكاة عملية صهر عناقيد ذرية صغيرة حيث يبين مقطع يمر خلال مركز

العنقود.



(أ)

(ب)

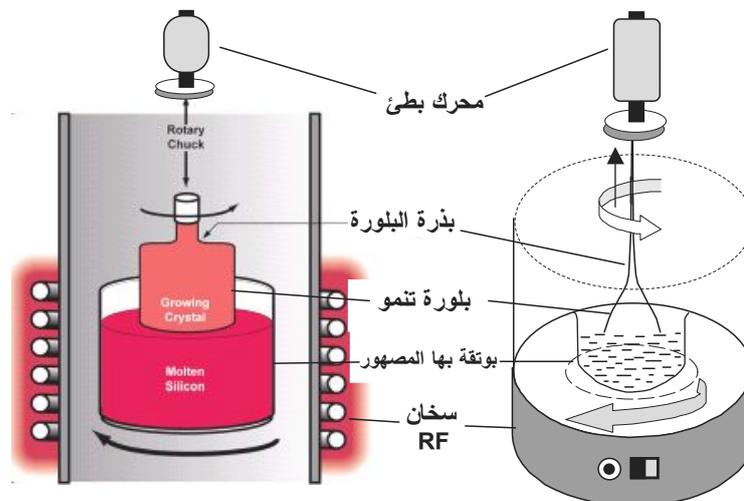
الشكل 33-1 محاكاة عملية صهر عناقيد ذرية صغيرة. يبين الشكل (أ) بداية الصهر و الشكل (ب) مقطع يمر خلال مركز العنقود

تستخدم طريقة زوخرالسكى (Zochralski) للإنماء البلوري والمفهوم السابق

وتعتمد على إنزال بلورة صغيرة (بذرة) يراد تتميتها لتلامس طرف مصهور موضوع

داخل وعاء موضوع في فرن صهر (سخان تردد راديوى RF)، كما هو موضح بالشكل

34-1.



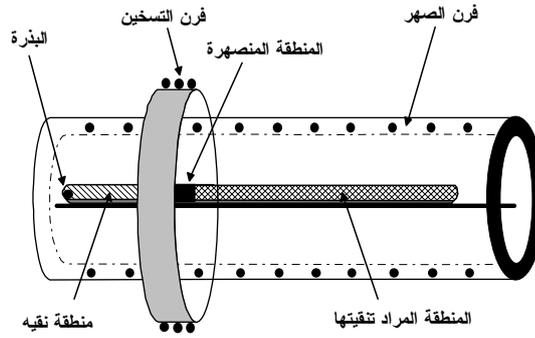
الشكل 34-1 طريقة زوخرالسكى لتنمية البلورات.

يراعى في هذه الطريقة ألا تكون درجة حرارة المصهور أعلى من اللازم. يتم تدوير البلورة حول نفسها وسحبها إلى أعلى ببطء شديدين. تعتمد فكرة هذه الطريقة على إضافة جزيئات إلى سطح مشابه في التركيب الكيميائي. يؤدي السحب والتدوير إلى تجمع ذرات المادة على البذرة وتتميتها إلى الحجم المطلوب ونحصل في النهاية على بلورة أحادية كبيرة.

3-7-1 طريقة الصهر النطاقي ZONE MELTING METHOD

تستخدم هذه الطريقة لتحضير البلورات من مادة متعددة التبلور. تتميز هذه الطريقة بأنه بواسطتها يمكن التحكم في نسبة الشوائب في البلورة. في هذه الطريقة توضع العينة في وعاء طويل على شكل قارب أو أنبوبة أفقية في فرن صهر، كما هو مبين بالشكل 1-35. وبواسطة فرن آخر ذات أبعاد صغيرة (فرن تسخين) يتحرك أفقياً حول الأنبوبة يمكن تسخين جزء صغير (نطاق) من العينة إلى درجة حرارة أعلى من درجة حرارة الانصهار. توضع بذرة البلورة عند أحد طرفي الوعاء وتوضع في الفرن الكبير عند درجة حرارة أقل من درجة الانصهار بقليل ثم يضبط فرن التسخين عند درجة حرارة أعلى من درجة الانصهار ويتم تحريك فرن التسخين على طول الوعاء ببطء شديد مبتعدين عن البذرة (المنطقة التي انصهرت). بهذه الطريقة فإن منطقة صغيرة سوف تتصهر وتتجمد المنطقة السابقة ببطء. يؤدي هذا الأسلوب إلى نمو البلورة في المنطقة التي تبرد وتستمر حركة الفرن إلى نهاية الأنبوبة. وحيث أن للشوائب قابلية أكبر للانتقال

من المادة الصلبة إلى المادة السائلة نجد أن تركيز الشوائب في المنطقة التي تبرد تكون أقل منه في المنطقة المنصهرة، أي أن الشوائب سوف تتحرك مع فرن التسخين بعيدا عن البذرة إلى النهاية الطرفية للوعاء (بعيدا عن البذرة).



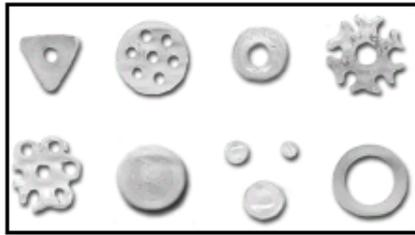
الشكل 1-35 طريقة الصهر النطاقي.

للحصول على بلورة ذات درجة نقاء أكبر يمكن تكرار العملية السابقة عند درجة حرارة أعلى بقليل لدرجة التبلور فيحرك ما تبقى من الشوائب مع فرن التسخين الصغير إلى نهاية الوعاء وتكون البلورة الناتجة أعلى نقاء. بعد الانتهاء وتبريد البلورة يمكن التخلص من الجزء الذي يحتوي على الشوائب بالقطع والحصول على بلورة أحادية من المادة.

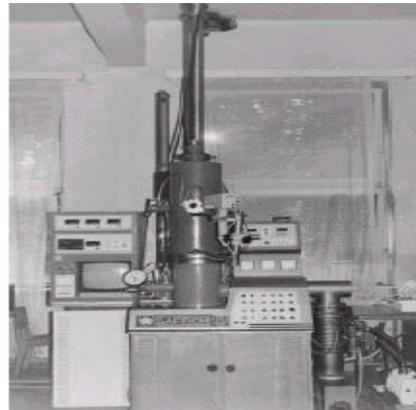
4-7-1 طريقة نمو الغشاء المحدد الحدود بواسطة تغذية EFG METHOD

هي طريقة تم تصميمها بواسطة نيكوارا (Nicoara) عام 1987 للحصول على بلورات ياقوت ذات أشكال محددة. تتلخص هذه الطريقة في أنه يتم تنمية البلورة بواسطة تغذية غشاء محدد الحدود (Edge-defined Film-fed Growth, EFG). في هذه الطريقة يتم استخدام سخان جرافيت محدد الشكل في جو مفرغ وهي طريقة تختلف بشكل جوهري

عن طريقة بريدجمان. بواسطة طريقة بريدجمان يتم الحصول على كتل بلورية تقطع فيما بعد إلى الحجم المطلوب، بينما في طريقة EFG يمكن الحصول على بلورات ذات الأشكال الداخلية والخارجية المطلوبة (باستخدام قوالب لها شكل محدد). يبين الشكل 1-36 الجهاز المستخدم وبعض أشكال بلورات الياقوت المتكونة بهذه الطريقة. في هذه الطريقة، يملأ قالب مصنوع من مادة معينة بالمصهور وذلك بواسطة الخاصية الشعرية خلال فتحة ضيقة جدا في القالب وتكوين سطح سائل مقعر (على شكل غشاء) أعلى القالب. يتم وضع بذرة البلورة لتلامس سطح السائل وتكون على اتصال مع القالب. عند جذب البذرة إلى أعلى فإن البلورة تبدأ في التكون على البذرة. يدفع الضغط الشعري (الرفيع) عمود المصهور إلى أعلى ليغذى نمو البلورة. يتحدد شكل البلورة الناتجة بالحدود العلوية للقالب ومن هنا جاءت تسمية هذه الطريقة. تم تعديل هذه التقنية، لاحقا، بتطبيق مجال مغناطيسي يتحكم في معدل تدفق المصهور والتحكم في معدل الإنماء.



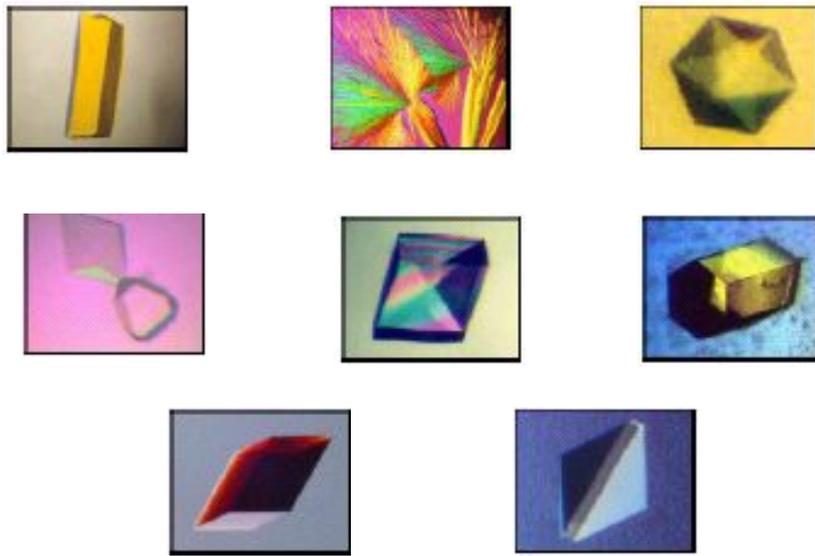
(ب)



(أ)

الشكل 1-36 (أ) الجهاز المستخدم، (ب) قطاع مستعرض بسماكة 1.5 مم لبلورات ياقوت مشكلة.

بالإضافة إلى الطرق السابقة توجد طرق كثيرة أخرى للحصول على بلورات ذات حجم وجودة مناسبين تصلح لتجارب حيود الأشعة السينية. وتتضمن هذه الطرق أساليب التسامي، الحمل والتبريد المنضبط لمصهور الصلب وطرق أخرى تعتمد على إذابة مادة في مادة أخرى. يبين الشكل 1-37 بعض الصور لبلورات متنوعة للعرض فقط وللاطلاع على الجمال الذي يكتنف التركيب البلوري.



الشكل 1-37 صور لبعض البلورات المتنوعة.

ملخص الباب

☒ تقسم المواد الصلبة على قسمين رئيسيين وهما المواد الصلبة المتبلورة والمواد الصلبة غير المتبلورة.

يعرف العدد الذري (Z) بأنه عدد البروتونات أو عدد الإلكترونات في الذرة

المتعادلة كهربيا. كما يعرف الوزن الذري (A) بأنه مجموع عدد البروتونات والنيوترونات في الذرة.

تعرف وحدة الكتل الذرية بأنها تساوي $\frac{1}{12}$ من الوزن الذري للكربون 12.

☒ يعرف المول بأنه كمية من المادة لها كتلة بالجرامات تساوي الوزن الذري للمادة.

☒ يمكن حساب عدد ذرات العنصر لكل سم³ بمعرفة كثافة العنصر والوزن الذري له.

☒ يمكن وصف الأغلفة الذرية بواسطة مجموعة من الأعداد الكمية هي : العدد

الكمي الأساسي، العدد الكمي المداري، العدد الكمي المغناطيسي، والعدد المغزلي.

☒ يعرف الميل الإلكتروني بأنه مقدار الطاقة المنطلقة عندما تكتسب الذرة المنفردة إلكترونًا.

☒ تعرف السالبية الكهربائية بأنها مقدرة الذرة على جذب الإلكترونات عند عمل رابطة كيميائية.

☒ تتكون الأنطقة في المادة الصلبة بسبب التداخل بين مستويات الطاقة للذرات المختلفة عند ارتباطها.

☒ يوجد بين الذرات في الحالة الصلبة قوى تجاذب وقوى تنافر.

☒ تتعدد أنواع الروابط بين ذرات العناصر طبقا لأنواع الذرات وظروف الارتباط.

☒ الرابطة الأيونية هي رابطة تنشأ نتيجة انتقال إلكترون من ذرة إلى أخرى.

☒ تحدث هذه الرابطة الأيونية في مركبات المواد الصلبة وليست بين ذرات العنصر الواحد.

☒ الرابطة الأيونية هي رابطة غير موجهة (not directional) ولذلك تتمتع مركباتها بكثافة عالية وعدد تناسقي كبير.

☒ الرابطة الأيونية هي رابطة قوية ولذلك تتمتع مركباتها بنقطة انصهار عالية ومعامل صلابة كبير.

☒ الإلكترونات في الرابطة الأيونية تحتاج كمية طاقة كبيرة جدا لكي تتحرر.

☒ تكون المركبات الأيونية عازلة للكهرباء (ماعدا بالقرب من نقطة الانصهار) وشفافة

للأشعة فوق البنفسجية (UV).

لا تتكون الرابطة التساهمية عن طريق انتقال إلكترونات من ذرة إلى أخرى ولكن

تتكون عن طريق تداخل أحد المدارات الخارجية للذرات.

تحدد عدد الذرات اللازمة لعمل روابط تساهمية مع ذرة طبقا لقاعدة الثمانية.

توصف الرابطة التساهمية بأنها نقية إذا ما كانت الذرتين المرتبطتين متماثلتين

تماما كما في حالة بلورة السليكون.

☒ لا تعتمد طاقة وضع النظام الذي يتكون من روابط تساهمية على المسافة بين الذرات فقط ولكن على الزوايا المتكونة بين الروابط.

☒ توجد روابط تساهمية غير النقية منها الروابط الجزيئية والروابط التناسقية وهي روابط أقل قوة من الروابط النقية.

☒ تنشأ الرابطة الفلزية من التأثير المتبادل بين الأيونات الموجبة وبين الغاز الإلكتروني وتؤدي هذه الرابطة إلى تقليل قوى التناثر بين الأيونات الموجبة في الشبكة البلورية.

- ✘ تعتمد قوة الرابطة الفلزية على عدد إلكترونات التكافؤ في ذرة الفلز، حيث تزداد قوة الربط كلما زاد عدد إلكترونات التكافؤ في ذرة الفلز.
- ✘ توجد بين الذرات أو الجزيئات التي تكون ما يسمى بثنائي القطب الكهربائي قوى تسمى بقوى فان درفال.
- ✘ تنشأ الرابطة الهيدروجينية عند اتحاد ذرتين مختلفتين في السالبية الكهربائية وتكوين رابطة تساهمية وهي رابطة ثانوية تتكون بين ثنائيات القطب الكهربائي لجزيئات الماء المتجاورة.
- ✘ توجد طرق عدة لتنمية البلورات منها طريقة بريدجمان، طريقة الإنماء من المصهور، طريقة الصهر النطاقي، وطريقة نمو الغشاء المحدد الحدود بواسطة تغذية.
-

أسئلة وتمارين

1. ما هي الأعداد الكمية الأربعة وما مدلول كل منها؟
2. أشرح البنية الإلكترونية للذرات الحرة؟
3. قارن بين خصائص المركبات الأيونية والمركبات التساهمية؟
4. ناقش كل من الروابط الأيونية و التساهمية موضحا أهميتها ومدللا بأمثلة لهذه الروابط؟
5. أكتب نبذة مختصرة عن أنواع الروابط الثانوية؟
6. لماذا تكون درجة انصهار المركبات الأيونية أعلى منها في حالة المركبات التساهمية؟
7. حدد نوع الرابطة المتكونة في كل من المواد الآتية:
(أ) عنصر عدده الذرى 9. (ب) الجرافيت. (ج) كلوريد البوتاسيوم.
(د) بلورات الجرمانيوم. (هـ) ملح الطعام. (و) الماء
(ز) أكسيد الكالسيوم.
8. قارن بين الروابط التساهمية والروابط الأيونية من حيث طريقة التكوين والخصائص؟
9. قارن بين الأنواع المختلفة للروابط التي تتكون في الجسم الصلب من حيث شدتها النسبية وأهميتها؟
10. قارن بين الرابطة الفلزية والرابطة التساهمية.
11. ما هي الأسس المستخدمة لتصنيف الجسم في الحالة الصلبة؟
12. أشرح طريقة بريدجمان لتنمية البلورات؟
13. ما فائدة الصهر الجزئي؟
14. قارن بين الطرق المختلفة لتنمية البلورات؟