الباب التاسع
الفلـــــــــــزات

الباب التاسع
الفلـزات

طاقة الترابط والتركيب :

للفلزات صفات مميزة جدا تشمل ما يأتي :

(1) قابلية انعكاسية عالية، وتسمى أحياناً بالمظهر الفلزي البراق .

(2) قابلية توصيل كهربائي عالية ، وهذه تتناقص بارتفاع درجة الحرارة.

(3) قابلية توصيل حراري عالية .

(4) قابلة للطرق والسحب .

وكثير من خصائص الفلزات الأخرى ، مثل الفعالية الكيميائية ، الصلادة ، القوة ، درجة الانصهار ، ودرجة الغليان ، يمكن أن تربط بعلاقات مع القوة التي تمسك بها ذرات الفلز معا . وقوة الترابط هذه تقاس بأبسط ما يمكن بواسطة الطاقة اللازمة لتكسير الفلز إلى ذراته الغازية ، أي طاقة التذرية .

وكما قد نتوقع ، فإن الفلزات التي لها طاقات تذرية منخفضة تكون عموما هشة ولها درجات انصهار منخفضة ، والفلزات التي لها طاقات تذرية عالية تكون عموما صلدة ولها درجات انصهار عالية .

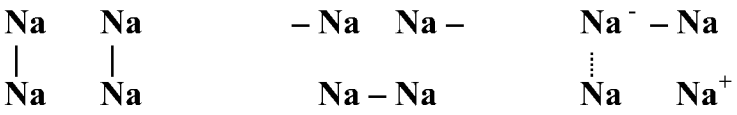
ولقد أدرجنا في الجدول التالي حرارات التذرية ودرجات انصهار الفلزات بترتيب جدولي دوري ؛ ففي حالة الفلزات غير الانتقالية (المجموعات I إلى III) تزداد طاقات التذرية من اليسار إلى اليمين .

حرارات التذرية (مقيسة بوحدة كيلو سعر / مول عند درجة حرارة 25 مئوية ، باستثناء الحال عند درجة انصهار الزئبق ودرجات انصهار الفلزات (المقياس المئوي)

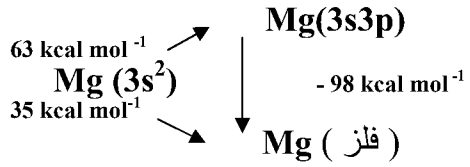
Li	**Be**										
38.6	**77.5**										
180°	**1283°**										
Na	**Mg**	**Al**									
25.9	**35**	**78**									
97.5°	**650°**	**660°**									
K	**Ca**	**Sc**	**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**
21.5	**42.5**	**90**	**112**	**123**	**95**	**68**	**99.3**	**102.4**	**102.8**	**81.1**	**31.2**
63.4°	**850°**	**1539°**	**1725°**	**1730°**	**1900°**	**1247°**	**1535°**	**1493°**	**1455°**	**1083°**	**420°**
Rb	**Sr**	**Y**	**Zr**	**Nb**	**Mo**	**Tc**	**Ru**	**Rh**	**Pd**	**Ag**	**Cd**
19.5	**39**	**101.5**	**145.5**	**172**	**157**	**158**	**153**	**133**	**91**	**68**	**26.7**
38.8°	**770°**	**1509°**	**1852°**	**2487°**	**2610°**		**2400°**	**1960°**	**1550°**	**961°**	**321°**
Cs	**Ba**	**La**	**Hf**	**Ta**	**W**	**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**	**Au**	**Hg**
18.7	**42.5**	**103**	**148**	**187**	**203**	**187**	**188**	**160**	**135**	**88**	**15.3**
28.7°	**704°**	**920°**	**2300°**	**2997°**	**3380°**	**3150°**	**2700°**	**2454°**	**1769°**	**1063°**	**-38.9°**

وهذا الميل يستمر إلى موقعين أو ثلاثة مواقع في السلاسل الانتقالية ، أي ف.ي الدورات **3، 4، 5** . يعد هذا الميل دليلاً قويا على أن طاقة الترابط الفلزية تتعلق مباشرة بعدد إلكترونات التكافؤ .

ويستطيع الصوديوم ذو الإلكترون الوحيد في مدار **S3** أن يكون فقط رابطة مزدوج إلكتروني واحد لكل ذرة . وهذه الرابطة تتوزع بالتساوي إلى روابط جزئية مع الذرات المجاورة في الشبكية ، ونستطيع أن نمثل الفلز بصورة تقريبية بمثابة هجين رنيني لتراكيب من الأنواع الآتية :



وذرة الصوديوم ذات التشكيلة الإلكترونية $s^2 3$ ، يمكن (إعدادها) لتكوين رابط تساهمي بواسطة ترقيتها إلى التشكيلة **3s، p3** المحتوية على إلكترونين منفردين. وهكذا تستطيع ذرة الماغنسيوم أن توزع رابطتين إلى جيرانها في الشبكية . وأمور الطاقة لهذا الموقف يمكن توضيحها كما يأتي :



وذرة الألمونيوم ذات حالة السكون $3p3\ s^2$ يمكن أن ترقى إلى الحالة $3p^2$، 3s، وتستطيع أن تكون ثلاث روابط لكل ذرة في شبكية الفلز . تحدث زيادة أخرى في عدد الروابط لكل ذرة عند انتقالنا من فلز للمجموعة III مثل Sc إلى سلسلة الفلزات الانتقالية ، حيث تكون إلكترونات d مشمولة في الترابط .

ومع ذلك ، فبسبب ازدواج إلكترونات d وتزايد طاقات الترقية ، يهبط في الآخر عدد الروابط للذرة الواحدة . عند هذه النقطة نتمكن أن نصيغ قاعدة أنجل وبرور الأولى : تعتمد طاقة الترابط لفلز أو سبيكة على معدل عدد الإلكترونات المنفردة للذرة الواحدة والجاهزة للترابط .

والتشكيلات الإلكترونية المثارة لدينا، التي تحتوي على إلكترونات منفردة أكثر مما عليه في تشكيلة حالة السكون، قد تكون مهمة إن كانت طاقة الترابط من روابط المزدوج الإلكترونية الإضافية تعوض عن طاقة الترقية .

إن قاعدة أنجل وبرور الثانية معنية بالتراكيب البلورية للفلزات : يعتمد التركيب البلوري على معدل عدد مدارات s و p للذرة الواحدة والمشمولة في الترابط ، أي يعتمد على معدل عدد إلكترونات S ، P المنفردة في الذرات في حالة إعدادها للترابط .

فحين يكون عدد إلكترونات S، P الرابطة أقل من 1.5 ، يلاحظ التركيب المكعبي ذو الجسم المركزي (bcc) . وسنشير إلى هذا التركيب بمثابة النوع I وحين يكون عدد إلكترونات P،S الرابطة واقعا بين 1.7 و 2.1 ، يلاحظ التركيب السداسي ذو الرص المتقارب (hcp) .

وسنشير إلى هذا التركيب بمثابة النوع II . وحين يكون عدد إلكترونات P،S واقعا في المدى المحصور بين 2.5 إلى 3.2 ، يلاحظ التركيب المكعبي ذو الرص المتقارب (ccp) . وسنشير إلى هذا التركيب بمثابة النوع III . وبالطبع ، حين

يكون عدد إلكترونات **P،S** قريبا من **4** نجد تركيبا لا فلزيا شبيها بتركيب الماس .

ولقد أدرجنا في الجدول التالي التراكيب البلورية المنظورة للفلزات ، وكما هو مخمن بواسطة القاعدة ، للفلزات القلوية جميعا تركيب (**bcc**) النوع **I** ، لكن البريليوم والماغنسيوم فقط ، من بين الفلزات القلوية الترابية ، يخضعان على نحو صارم للقاعدة بامتلاكها تركيب النوع **II** (**hcp**) فقط .

(التراكيب البلورية للفلزات)

Li **I**	**Be** **II**										
Na **I**	**Mg** **II**	**Al** **III**									
K **I**	**Ca** **I** **III**	**Sc** **I** **II**	**Ti** **I** **II**	**V** **I**	**Cr** **I**	**Mn** **I** **III** **β** **x**	**Fe** **I** **III** **I**	**Co** **III** **II**	**Ni** **III**	**Cu** **III**	**Zn** **II**
Rb **I**	**Sr** **I** **II** **III**	**Y** **I** **II**	**Zr** **I** **II**	**Nb** **I**	**Mo** **I**	**Tc** **II**	**Ru** **II**	**Rh** **III**	**Pd** **III**	**Ag** **III**	**Cd** **II**
Cs **I**	**Ba** **I**	**La** **I** **III** **II**	**Hf** **I** **II**	**Ta** **I**	**W** **I**	**Re** **II**	**Os** **II**	**Ir** **III**	**Pt** **III**	**Au** **III**	

أما تركيب النوع **I** الذي يبينه الكالسيوم والسترونتيوم والباريوم فيمكن تفسيره بواسطة القاعدة العامة التي مفادها أن الأهمية للذسبية لمدارات **d** تزداد بازدياد العدد الذري .

ولهذا السبب في هذه الحالات تحبذ معايير طاقة الحث إلى إحدى حالات **(n-1) dns** على الحث إلى إحدى حالات **nsnp** . إن نفس النوع من المناقشة يفسر تراكيب النوعين **I** و **II** التي تبينها فلزات **Sc**، **Y**، **La** ، بخلاف التركيب **III** الاعتيادي لفلز الألمنيوم .

وفي الحقيقة ، إن تركيب النوعين **I** الذي يبينه الأعضاء الأربعة الأول من كل سلسلة انتقالية يمكن تفسير بافتراض أن كل ذرة معدة للترابط عن طريق بلوغها إحدى تشكيلات إلكترون التكافؤ $d^{z-1}S$ (حيث **Z** هو عدد إلكترونات التكافؤ) .

وإذا اتجهنا مباشرة إلى يمين فلزات **Cr** و **Mo** و **W** ، نجد أن الإلكترونات المضافة توضع في مدارات **P** لكي تبقى على أقصى كمية ممكنة من ترابط مدارات **d** . ومع ذلك فباستمرار إضافة الإلكترونات ، تزدوج إلكترونات **d** ويعزى الترابط في الآخر إلى مدارات **P , S** فقط ففي فلزات **Cu** و **Ag** و **Au** .

إن الحالة الإلكترونية المعدة للترابط هي d^8Sp^2، وهذه تتفق مع تركيب النوع **III** ومع خمس روابط للذرة الواحدة . وحين نصل فلزي **Zn** و **Cd** ، تكون إلكترونات **d** ممسوكة بإحكام بحيث يصعب ترقيتها ، وإن الحالة الإلكترونية المعدة للترابط ستكون $d^{10}Sp$ ، وهذه تتفق مع تركيب النوع **Π** ومع رابطتين للذرة الواحدة .

ويمكننا بسهولة تطبيق قاعدتي أنجل وبرور على السبائك . ونجد أن فلزات النصف الأول لسلسلة عناصر انتقالية معينة لها أقل من خمسة إلكترونات **d** في حالاتها الالكترونية المعدة للترابط يمكن أن تعمل خزانات للإلكترونات إلى أن يتم بلوغ التشكيلة d^5 .

فاستنادا إلى القاعدة الثانية ، يكون لسبيكة عنصر انتقالي تركيب النوع **I(bcc)** إن كان معدل إلكترونات التكافؤ يقل عن **6.5** ، وهذه تتفق مع التشكيلة الإلكترونية $d^5S^1\ P^{0.5}$ المعدة للترابط .

وعلى هذا الأساس نخمن قابليات الذوبان القصوى لفلزات، مثل: **Re**، **Os** و **Ir** و **Pt** في طور **bcc** للتنجستن لتكون عبارة عن ذلك الكسر المولي المتفق مع **6.5** إلكترون تكافؤ للذرة الواحدة . والكسور المولية المخمنة والمنظورة .

وبالرغم من إن الانسجام بعيد عن الكمال ، إلا أنه يوضح إمكانية إجراء تخمينات وصفية أو حتى شبه كمية وذلك باستعمال قاعدتي أنجل وبرور . هنالك تطبيق ذو علاقة آخر للقاعدتين ، وهو تخمين أثر الإضافات الصغيرة للفلزات السبائكية عن الاستقرارية النسبية لتركيبين بلوريين .

ونرى من الجدول السابق أن الفلزات **Ii** و **Zr** و **Hf** يمكن أن توجد إما

بتركيب النوع I المتفق مع التشكيلة d^3s أو بتركيب النوع II وهـ.و المتف.ق مـ.ع التشكيلة d^2sp . وأن إضافة فلزات غنية بالإلكترونات d إلى يمين هـ.ذه الفل.زات تحبذ ترابط مدارات d وبذلك تزيد استقرارية تركيب النوع I .

وإضافة فلزات لا تحتوي على إلكترونات d يزيد استقرارية تركيب النوع II ؛ لأن ذلك التركيب يعاني قليلاً بواسطة اختزال في كمية ترابط مدارات d . وجميـ.ع البيانات التجريبية المتوفرة تؤيد هذه التخمينات عن تأثيرات خل.ط المعـ.ادن عـ.ن الاستقرارية النسبية لتركيبي bcc و hcp .

ولقد بين برور أن خلط فلزات فقيرة بإلكترونات d مثل Zr و Nb و Ta وHf مع فلزات غنية بإلكترونات d مثل Ru و Rh و Ir و Pt و Au يؤدي إلى تكوين سـ. ..بائك مـ. ..ستقرة للغايـ. ..ة . فعلـ. ..ى سـ. ..بيل المثـ. ..ال ، عنـ. ..دما يسخن Pt مع ZrC وهو أحد أكثـ.ر الكربيـ.دات المـ.ستقرة المعروفـ.ة ، تتكـ.ون سبيكة $Zrpt_3$ والجرافيت ، أي أن :

$$ZrC + 3Pt \xrightarrow{\Delta} ZrPt_3 + C$$

يمكن اعتبار تفاعلات الفل.زات الانتقاليـ.ة الفقيـ.رة بإلكترونـ.ات d والغنيـ.ة بإلكترونات d امتدادا لتفاعلات حامض – قاعدة وهذا وفق مفهوم لويس .

مركبات هيوم – روذيري :

أدرك هيوم روذيري منذ وقت طويل أهمية معدل عدد الكترونات التكافؤ s ، P في الربط بين مكونات السبيكة والتركيب . وتبين المخططات الطورية لصنف كبير مـ. .ن سـ. .بائك ثنائيـ. .ة الفلـ. .ز، مثـ. .لـ: سـ. .بائك النحـ. .اس، والفـ. .ضة مع فلزات عائلة الزنـ.ك، أو مـ.ع فلـ.زات عائلـ.ة الألومنيـ.وم ، تبـ.ين تـ.شكيلة واسعة من الأطوار .

ونجد أن ثلاثة من هذه الأطوار ، التي تسمى مركبات هيوم – روذيري ، لهـ.ا تراكيب تقترن مع نسب إلكترون / ذرة معينة . الطور الأول، الـ.ذي لـ.ه تركيـ.ب البراص B ، وهو تركيب النوع I(bcc) الذي ينسجم مع نسبة إلكتـ.رون s،p/ ذرة مقدارها 2/3 . والأمثلة علـ.ى هـ.ذا الطـ.ور هـ.ي: CuZn و AgCd و Cu_3Al و Cu_5Sn و NiAl .

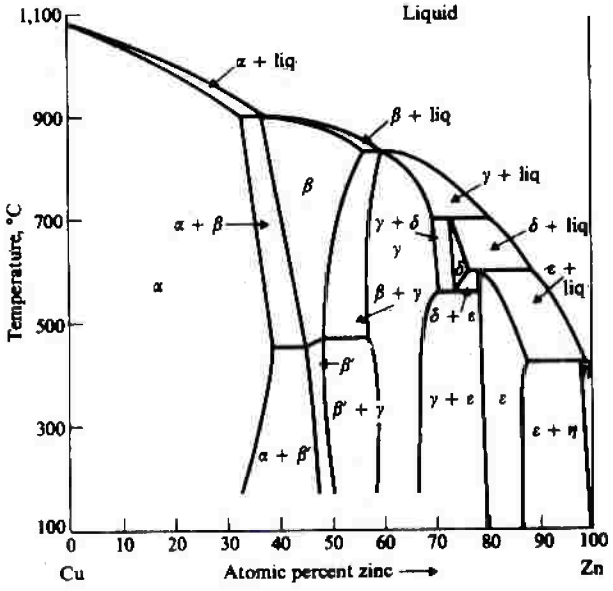
وفي هذه الأمثلة والأمثلة التي تأتي يجب اعتبار **Cu** و **Ag** بمثابة فلزات تشكيلتها $d^{10}S$ ، ويجب اعتبار **Ni** بمثابة فلز تشكيلته d^{10} والطور الثاني ، الذي له تركيب براص **y** وهو تركيب مكعبي معقد ، ينسجم مع نسبة إلكترون **p،s** / ذرة مقدارها **13/21** .

والأمثلة هي: Cu_5Zn_8 ، Ag_5Hg_8 ، $Cu_{31}Sn_8$ ، Ni_5Zn_{21}.
والطور الثالث ، الذي له تركيب براص ε [أحد أنواع التركيب **II** (تركيب **hcp**)] ، ينسجم مع نسبة إلكترون **p،s** / ذرة مقدارها **7/4** . والأمثلة هي: $Cu\,Zn_3$ و $Ag\,Cd_3$ و $Cu_3\,Sn$.

ويمكن ملاحظة أن سبائك نوع براص **β** وسبائك نوع براص d^5sp^2 على اتفاق مع قاعدة أنجل – برورر التي تربط إلكترونات **p،s** بعلاقة مع التركيب . ومع ذلك ، فلنا أن نتساءل عن هذا التخصيص الذي يبدو معدا لهذا الغرض بالذات ، وهو تخصيص أحد إلكترونات **P،S** إلى **Au , Ag , Cu** ، وعدم تخصيص إلكترونات من هذين النوعين إلى عناصر انتقالية مثل **Ni**، **Pt**، **Co**، **Fe** .

إذ إن كلا من هذه الفلزات ، وفي الحالة النقية ، له تشكيلة إلكترونية معدة للترابط وهي : d^6sp^2، d^7sp^2، d^8sp^2 ، بما ينسجم مع تركيب النوع **III** . ومع ذلك ، إذا خفف أي فلز من هذه الفلزات كفاية بفلز مثل **Zn** وتشكيلته الإلكترونية المعدة للترابط هي $d^{10}sp$ ، سيختزل عدد مدارات **d** المهيأة للترابط وتصبح الترقية إلى هذه الحالات المثارة عديمة الفائدة .

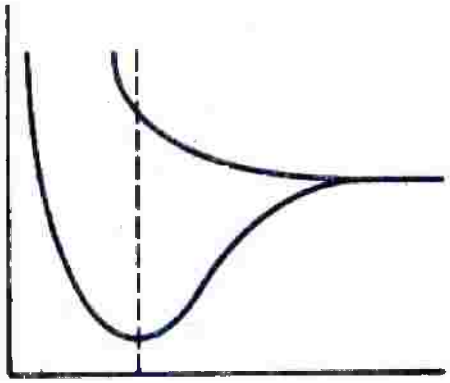
وبالتالي سيكون للفلزات ، من حيث التأثير ، تشكيلات إلكترونية معدة للترابط تحتوي على كثير من مدارات **d** الممتلئة والتشكيلات الإلكترونية الحديدة لمثل هذه الفلزات هي d^8 , d^9 , d^{10} , $d^{10}s$. لكي نوضح التعقيد النموذجي للمخططات الطورية لمثل هذه الأنظمة ، يعطي الشكل التالي المخطط الطوري للنظام **Cu - Zn** :



نظريـة الحزمـة :

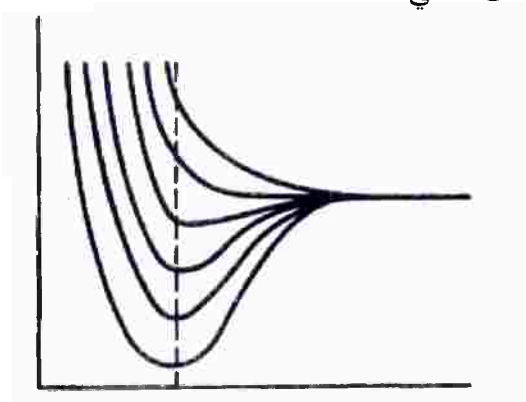
قابلية التوصيل الكهربائي :

حـ..ين تجل..ب ذرتـ..ا ليثيـ..وم معـ..ا ، ينفـ..صم مـ..ستويا المـ..دارين الـ..ذريين **1s** إلـ..ى مـ..ستويين يتفقـ..ان مـ..ع المـ..دار الجزيئـ..ي الرابطـ..ي **2s** والمـ..دار الجزيئـ..ي نقـ..يض التـ..رابط **2s*** ، كمـ..ا هـ..و مبـ..ين فـ..ي الشكل التالي :



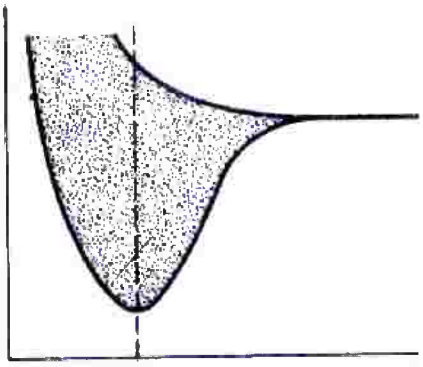
(تفاعل مداري 2s لذرتي ليثيوم . الخط المتقطع يشير إلى المسافة البينية في جزيئة Li_2)

فـ..إن كاذ..ت سـ..ت ذرات ليثيـ..وم قـ..د جلبـ..ت معـ..ا لتكـ..وين تجمـ..ع معين ، لانفصمت المـ.دارات الذريـ.ة إلـ.ى سـ.تة مـ.دارات جزيئيـ.ة ، تتـ.راوح في صفاتها بين مدارات ترابطية تامة إلـ.ى مـ.دارات نقيـ.ضة للتـ.رابط تامـ.ة ، كما هو مبين في الشكل التالي :



(المدارات الجزيئية الناتجة من تفاعل مدارات 2s لست ذرات ليثيوم . تعتمد المواقع النسبية للمستويات الستة على ترتيب الذرات في التجمع)

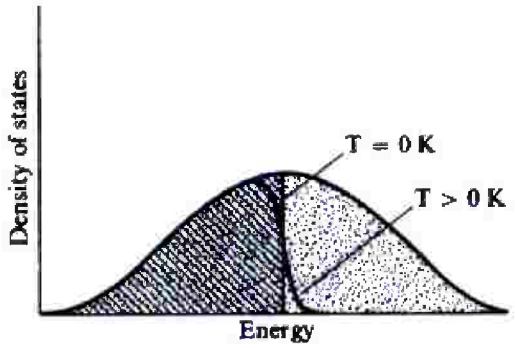
وعندما يجلب معا عدد كبير جدا ولنفرض أنه عدد أفوجادور من الذرات مـ.ن ذرات الليثيوم لكي تكون منظومة منتظمة ، كما هو الحال في التركيب الفلزي **bcc** العادي ، فإن مستويات الطاقة الناتجة تكون على درجة من التقارب بحيـ.ث إنهـ.ا تكون من حيث الجوهر حزمة طاقة مستمرة ، كما مبين في الشكل التالي :



(حزمة التكافؤ في فلز الليثيوم ، وهي موضحة دالة للمسافة البينية .
الخط المتقطع يشير إلى المسافة البينية المتوازنة في الفلز الحقيقي)

ويعد قعر الحزمة مستوى رابطاً ، وتعد قمتها مستوى نقيضا للترابط ، تتألف الحزمة من مستويات طاقة يقدر عددها بعدد الذرات ، وكل مستوى طاقة يتسع لإلكترونين ذوي بارم متعاكس . ونظرا لأن كل ذرة ليثيوم تجهز إلكترون تكافؤ واحد ، فالحزمة تعد نصف ممتلئة تماما .

وثمة طريق آخر لتوضيح زم الطاقة هو بصيغة مخطط كثافة الحالة ، كما هو مبين في الشكل التالي . وهنا يرسم عدد الإلكترونات التي يمكن اسيعابها في مجال ضيق لطاقة بمثابة دالة للطاقة . يستعمل التظليل تمثيل الجزء الممتلئ من الحزمة .

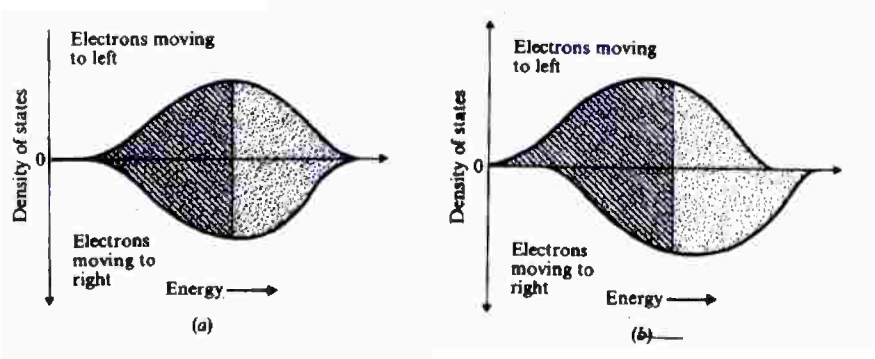


(كثافة الحالات كدالة للطاقة لحزمة تكافؤ فلز معين كفلز الليثيوم الخط الرأسي الذي يؤشر الحد بين الجزأين الممتلئ والفارغ للحزمة عند درجة حرارة الصفر المطلق ، يتفق مع طاقة فيرمي . وعند درجة حرارة معينة يصبح هذا الحد الفاصل مشوشاً كما يتضح من الشكل)

إن مستويات الطاقة الفرادي لحزمة معينة تتفق مع أوربتالات جزيئية تمتد خلال شبكية الفلز ، ويمكن تصوير إلكترونات التكافؤ بأنها تتحرك خلال البلورة بهيئة موجات . وبالطبع ، إن في أي قطعة معزولة من الفلز ، هنالك عدد من الإلكترونات المتحركة باتجاه واحد يساوي عدد الإلكترونات المتحركة في اتجاه آخر .

فعلى سبيل المثال ، إذا مد سلك بوضع أفقي من اليسار

إلـ..ى اليمـ..ين ، يكـ..ون عـ..دد الإلكترونـ..ات المتحركـ..ة إلـ..ى جهـ..ة اليـ..سار مـ..ساويا لعـ..دد الإلكترونـ..ات المتحركـ..ة إلـ..ى جهـ..ة اليمـ..ين . وهـ..ذا الموقـ..ف موضـ..ح بواسـ..طة مخطـ..ط حالـ..ة الكثافـ..ة المزدوجـ..ة فـ..ي الشكل التالي (أ) :



(مخططا كثافة الحالات لإلكترونات تتحرك إلى جهة اليسار (المنحنيات العليا) وإلى جهة اليمين (المنحنيات السفلى) . (أ) المخطط لسلك فلزي بغياب المجال الكهربائي، (ب) المخطط لسلك فلزي يقع تحت تأثير مجال كهربائي ، الموجب (+) عند النهاية اليسرى ، والسالب (-) عند النهاية اليمنى)

حيث النقاط الموجودة فوق الإحداثي الأفقي تشير إلى الإلكترونات المتحركـ..ة يسارا ، والنقاط الموجودة تحت الإحداثي الأفقي تمثل الإلكترونات المتحركة يميناً ، فإذا سلطنا مجالاً كهربائيا على السلك ، بحيث يصبح الجانب الأيسر موجب الشحنة بالنسبة إلى الجانب الأيمن ، ستختزل طاقة الإلكترونات المتحركة يسارا ، وتـ..زداد طاقة الإلكترونات المتحركة يميناً .

وكما هو مبين بواسطة الشكل السابق (ب) حيث تنحـ..رف الحزمتـ..ان فيـ..ه بالنسبة لإحداهما الأخرى . والإلكترونات تملأ أقل مستويات الطاقة المتوفرة، مما يؤدي إلى جعل الإلكترونات المتحركة إلى جهة اليسار أكثـ..ر مـ..ن الإلكترونـ..ات المتحركة إلى جهة اليمين، وهذا يؤدي إلى محصلة تيار كهربائي .

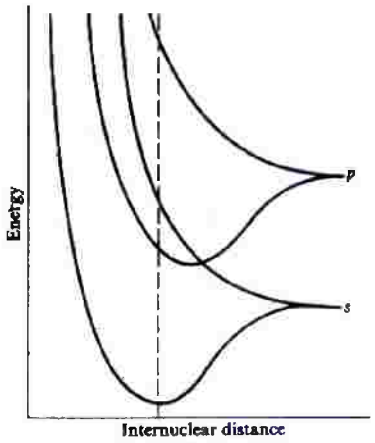
وحـ..ين تـ..زداد درجـ..ة حـ..رارة فلـ..ز مـ..ا ، تـ..صبح تـ..شوهات الـ..شبكية أكثر وضوحا بسبب تزايد الاهتزازات الذرية، وهذه التشوهات تبعثر الإلكترونات ،

وبهذا تختزل قابلية التوصيل الكهربائي .

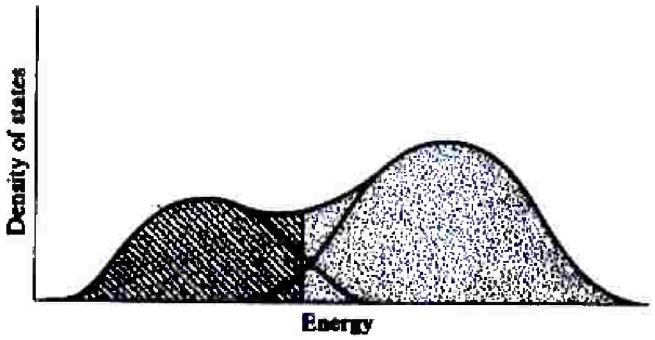
وهذا التأثير لدرجة الحرارة على قابلية التوصيل يمكن تفسيره أيضا بدلالة نظرية المدار الجزيئي . إن مدارات الإلكترونات في فلز ذي انتظام عالٍ تمتد لمسافات كبيرة خلال الشبكية ، والإلكترونات ذات قدرة حركية عالية بسبب انتشارها ، وإن وجود التشوهات يزيد كمية الترابط المتمركز وبالتالي يقلل قابلية التوصيل .

إن قابلية التوصيل الكهربائي لحزمة ممتلئة تساوي صفرا ؛ لأنه في مثل هذه الحزمة يجب أن يكون عدد الإلكترونات المتحركة باتجاه واحد مساويا على الدوام عدد الإلكترونات المتحركة بالاتجاه المعاكس ، ولهذا السبب قد تتوقع أن فلزا قلويا ترابيا مثل: الكالسيوم ، الذي تمتلك غلاف التكافؤ **s** الممتلئ أن يكون غير موصل.

ومع ذلك ، فعند المسافات البينية الموجودة في هذا الفلز ، تتشابك حزمتا التكافؤ **s**، **P**، كما مبين في الشكل التالي، ونتيجة ذلك هو مخطط كثافة الحالات المبين في الشكل الثاني، وبذلك فالفلز يظهر قابلية توصيل كهربائي نموذجية .

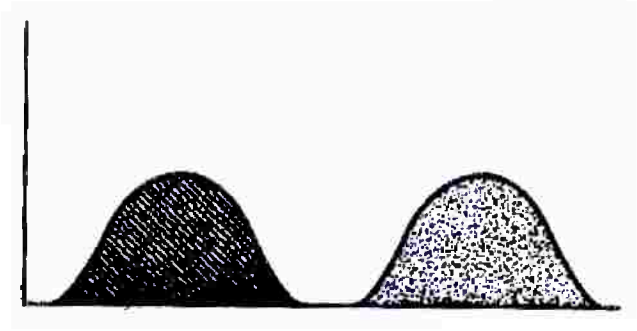


(حزمة التكافؤ لفلز قلوي ترابي مثل: الكالسيوم. الخط المتقطع يؤشر المسافة البينية المتوازنة في الفلز الحقيقي)



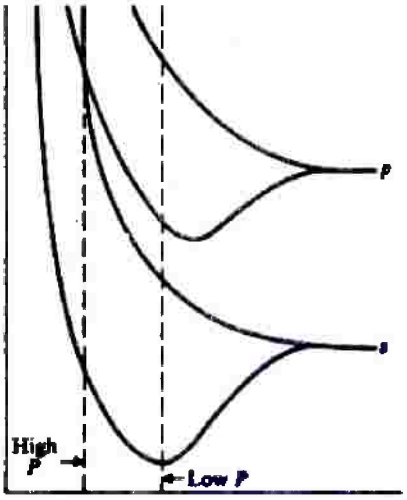
(كثافة الحالات كدالة للطاقة لفلز قوي ترابي، مثل: الكالسيوم)

إن مخطط كثافة الحالات لأحد العوازل يبدو شبيها بـ المخطط الموضـح فـي الشكل التالي ، وفيه تتفق الحزمة الفارغة ذات الطاقة العالية مع مستويات غير رابطة أو نقيضة للترابط .



(كثافة الحالات كدالة لطاقة أحد العوازل)

وفي بعض الأوقات يمكننا تحويل مثل هذه المادة إلى موصل فلزي بواسطة تسليط ضغط عال . على سبيل المثال ، **K bars 100** . نرى من الشكل التالي أنه إذا كانت المسافة البينية مختزلة كفاية بواسطة الضغط المتزايد ، يمكن للحزم أن تتشابك مؤدية إلى مخطط لكثافة الحالات شبيه بالمخطط الذي قدمناه عن الكالسيوم.



(حزمتا التكافؤ لأحد العوازل الذي يمكن تحويله إلى فلز بواسطة الضغط العالي)

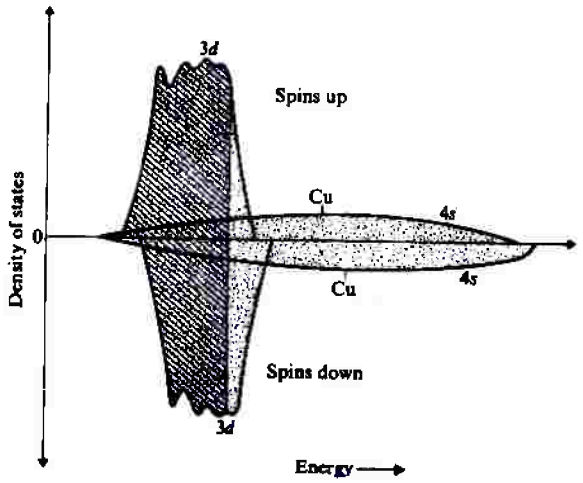
وعند النظر إلى المقاومات الكهربائية لعناصر الدورة الأولى الطويلة للجدول الدوري ، نجد أن الفلزات المحتوية على حزم **d** الممتلئة جزئيا لها عموما مقاومات أعلى من مقاومات فلزات أخرى، مثل: **K، Ca، Cu، Zn** . وهذه المقاومة الأعلى ربما تعزى إلى حقيقة أن المدار **d** (داخلية) نوعا ما ولا تتشابك بفاعلية كما تتشابك مدارات **s، p**.

ونتيجة ذلك تكون إلكترونات التكافؤ (متمركزة) نسبيا في حزم ضيقة، ولا تقفز من ذرة واحدة إلى أخرى بقدر سرعتها في حالة إشغالها حزم **S** أو **P** أعرض. إن المقاومة العالية جدا لعنصري **Ge** و **Se** متوقعة في ضوء التركيب التساهمي غير الرنيني لهذين العنصرين .

ومع ذلك ، يبدو أن المقاومة المنخفضة للعنصر **As** ذات شأن في ضوء تركيبه . إن حزمة التكافؤ الرابطة وإحدى الحزم النقيضة الترابط عريضتان، بحيث يمكن أن تتشابكا ويسمحا بقابلية توصيل فلزية .

الفيرومغناطيسيـة :

لبعض المواد عزم مغناطيسي دائم حتى في غياب مجال مغناطيسي مسلط وهي تسمى فيرومغناطيسية ، وقليل فقط من العناصر له هذه الـ.صفة : **Fe**، **Co**، **Ni** وبضعة عناصر من اللانثنيدات . وإن مخطط كثافة الحـ.الات لأغلفـ.ة **d3** و **S4** للعناصر **Fe**، **Co**، **Ni** يشبه بعض الشيء المخطط المبين في الشكل التالي :



(مخططا كثافة الحالات لفلز انتقالي فيرو مغناطيسي . الحزم العليا تتفق مع إلكترونات ذات برم متجه إلى الأعلى، والحزم السفلى تتفق مع الكترونات ذات برم متجه إلى الأسفل . النقطتان المؤشرتان بالرمز Cu تشيران إلى طاقة فيرمي للنحاس ، الذي لا توجد له إزاحة نسبية للحزمتين عندهما)

وفي هذا الشكل يتفق المخطط العلوي مع إلكترونات لها بـ.رم باتجـ.اه واحـ.د، ولنفرض أنه إلى الأعلى والمخطط السفلي مع إلكترونات لها برم بالاتجاه المعاكس (أي : إلى الأسفل) . والشيء الملفت للنظر حول هذه الفلزات هـ.و أنهـ.ا عنـ.د درجات حرارة أدنى من درجة حرارة كيوري ، تنزاح الحزمتان بـ.صورة تلقائيـ.ة ودائمية لكي تكونان ممتلئتين بصورة غير متساوية .

وبهذا يكون برم الإلكترونات في أحد الاتجاهين أكثر من الاتجـ.اه المعـ.اكس ، وبذا يكون للفلز عزم مغناطيسي دائمي . تميل الطاقة الحرارية للبلورة لإحباط هذا الاختلاف في اتجاهي البرم الإلكتروني والإبقاء على حزمتي كثافة الحالة معا .

ومن الواضح ، تلزم كمية من الطاقة لإزاحة الحـ.زمتين بالنـ.سبة لإحـ.داهما الأخرى ، ويعتقد أن مصدر هذه الطاقة هو تفاعل التبادل بين بـ.رم الإلكتروند.ات المتجاورة .

وعنـ..د درجـ..ات حراريـ..ة أعلـ..ى مـ..ن درجـ..ة حـ..رارة كيـ..وري أي **1043** ، **1404** ، **631** درجة مطلقة للفلزات **Fe**، **Co**، **Ni** ، على التوالي تكون الطاقة الحرارية للبلورة التي تميل لإحباط الاختلاف في اتجاهي البرم أكثـ.ر مـ.ن طاقة التبادل ، ولم يعد الفلز بعد ذلك فيرومغناطيسيا .

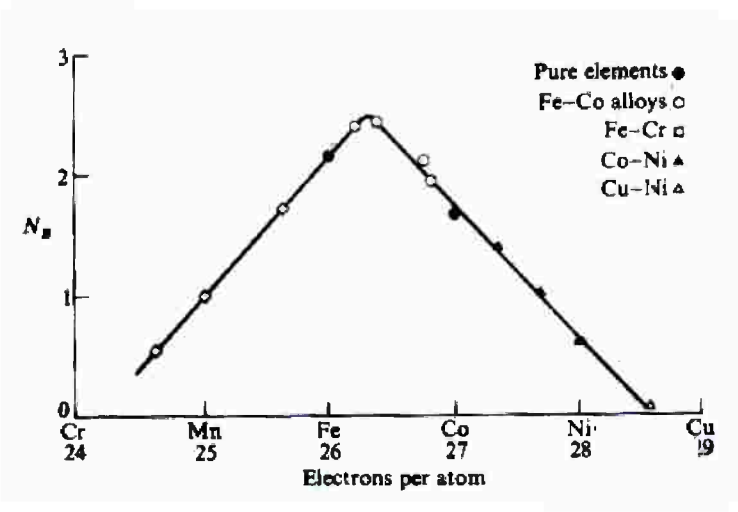
وللفلزات الفيرومغناطيسية كثافة حالات عالية عند طاقة فيرمي، أي: الطاقـ.ة التي تتفق مـ.ع أعلـ.ى مـ.ستوى ممتلـ.ئ فـ.ي الحزمـ.ة ، وبهـ.ذا تبـ.دل كثيـ.ر من الإلكترونات اتجـ.اه برمهـ.ا منتجـ.ة طاقـ.ة تبـ.ادل عنـ.د حـ.صول إزاحـ.ة صغيرة للحزمتين .

وفيما يخص الفلزات العادية ، تكون كثافة الحالات عند طاقة فيرمي أقل، وأن الطاقـ..ة اللازمـ..ة لإزاحـ..ة الحـ..زم لا يعـ..وض عنهـ..ا بواسـ..طة طاقـ..ة التبادل . فعلى سبيل المثال ، تكون المستويات في فلز النحاس ممتلئة إلـ.ى نقطـ.ة تكون عندها كثافة الحالات منخفضة جدا .

وفي النتيجة لا يعد هذا الفلز فيرومغناطيسيا . وسبب كثافة الحالات العالية في **Fe**، **Co**، **Ni** هو حقيقة أن المدارات **d3** الذرية مدارات داخلية نوعـ.ا مـ.ا ولا تتشابك بقوة مع المدارات المماثلة الموجودة على الذرات الأخرى فـ.ي الـ.شبكية ، ولهذا السبب تكون حزم **d3** لهذه الفلزات ضيقة .

وتوضح البيانات المغناطيسية لسبائك الفلزات الواقعة بجـ.وار **Fe**، **Co**، **Ni** في الجدول الدوري أن عدد برم الإلكترونات المنتظمة للذرة الواحـ.دة ، N_B وهـ.و دالة مستمرة لمعدل عدد الإلكترونات للذرة الواحدة .

ونلاحظ من الشكل التالي أن العدد الأقصى لبرم الإلكترونات المنتظمة للـ.ذرة الواحدة هو **2.4** ، وتلك قيمة تتحقق في إحـ.دى سـ.بائك **Fe-Co** ولـ.سبب غيـ.ر معروف، حين يختلف فلزا السبيكة بأكثر من إلكترونين ، تنحرف النقـ.اط بدرجـ.ة مرموقة عن المنحنى .



المركبـات الفلزيـة :

يوجد كثير من المركبات الثنائيـة العنـاصـر للفلـزات الانتقاليـة والعناصـر الكهروسالبة نسبيا التي تظهر صفة فلزية ، على الأقل بفضل قابلية توصيلها العالية للكهربائية ذات المعامل السالب لدرجة الحرارة ، وهذه تشمل بعض المركبات الصلبة ذات درجات الانصهار العالية، والخاملة كيميائيا: كالبوريدات، والكربيدات، والنتريدات ، والأوكسيدات، والكبريتيدات .

ويمكن أن توصف هذه المركبات بمثابة شبكيات ثلاثية البعد لأيونات فلزات موجبة ، ممسوكة معا بواسطة ترابط فلزي، وتشغل فجواتها بواسطة أيونات سالبة. وفي أغلب الحالات تتغاير هذه المركبات بدرجة كبيرة في نسب مكوناتها .

فعلى سبيل المثال ، أمكن في حالة نتريد النيوبيوم تشخيص أربعة أطوار مختلفة لها نسب **N/Nb** الآتية : **0.4** إلى **0.5** و **0.8** إلى **0.9** و**1.00** واحد أعلى المركبات المعروفة انصهارا هو ناتج تفاعل مزيج نسبته **1/4** من **TaC** و **ZrC** ، الذي ينصهر عند **4215** درجة مطلقة .

ويصبح كربيد النيوبيوم **NbC** موصلاً خارقًا عند درجة حرارة **10.1** مطلقة ، وهي درجة حرارة لا يتصف أي فلز نقي عندها بالإيصال الخارق. وتعد برونزات التنجستن مجموعة من مركبات لا نسبية شبيهة بالبرونز صيغتها العامة $MxWO_3$،

إذ $O < X < 1$ ، وحيث يمكن أن يكون **M** فلزا قلوي.ا أو ب.اريوم ، ورص.اص، وثاليوم، ونحاس، وفضة، أو عنصر لانثنيدي .

ويمكن تحضير برونزات صوديوم تنجستن، $(Na_x WO_3 \ (\ 0.32 < x < 0.93$) بواسطة الاختزال عند درجة حرارة عالية للمركب تنجستات الصوديوم Na_2WO_4، مع مختلف العوامل المختزلة . يمكن اعتبار تركيبها بمثابة شبكية للأوكسيد WO_3 تشغل ثقوبها عشوائيا بواسطة ذرات **Na** .

وكل ذرة صوديوم تزود إلكتروناً واحدا إلى حزمة تتك.ون بواس.طة تـ.شابك مدارات **d5** لفلز التنجستن مع المدارات الذرية للأوكسجين ؛ ولأن ه.ذه الحزم.ة مملوءة جزئيا فقط ، يظهر هذا المركب قابلية إيصال فلزية .

ولقد بين وولد إمكانية تحضير مواد من نوع $WO_{3-x}F_x$ بواسطة استبدال بعض ذرات أوكسجين WO_3 بذرات الفلور ، وهذه المواد تماثل برونزات التنجستن ، إذ إن الإلكترونات الإضافية التي تقدمها ذرات الفلور تملأ جزئيا حزمة التكافؤ وتجعل هذه المواد موصلات جيدة .

* * *

"الأسئلـة"

1- إن كبس عنصر انتقالي بواسطة تسليط الضغط يحسن تشابك مداري التكافؤ **d**، ويزيد من قابلية ترابط مدارات **d** نسبة إلى قابلية مدارات **p،s**. خمـن تـأثير الضغط على الاستقرارية النسبية لتركيبي النوع **I** و **II** للزركونيوم وطـوري النوع **I** و **II** للحديد .

2- لماذا تتوقع زيادة في درجة الحرارة لكي تجعل تركيـب **bcc** مـستقرا نـسبة للتركيب **hcp** بدلاً من العكس ؟

3- كيف تتوقع أن تتغير قابليـة التوصـيل الحـراري لمحلـول سـبيكة صـلب مثل : إحدى سبائك **Cu** ، **Au** ؟

4- ما هي أنواع التركيب (**bcc** ، **hcp** ، **ccp** ، أو شبيه بتركيب الماس) للسبائك الآتيـة : **CuBe** و **Ag_5Cd** و **AgMg** و **Ag_5In_3** و **Cu_3Ge** و **FeAl** و **InSb**؟

5- أعط الصيغ الوضعية (أو مديات التكوين التقريبية) التي يمكن توقعها لخمسة أطوار صلبة في المخطط الطوري **Ag-Al** ، ولكل طور ضمن نوع التركيـب البلوري .

6- رتب المواد الآتية حسب تسلسل صلادتها: **Cs** ، **Na** ، **C** (ماس) و **W**، **Al** ، **Fe**، **Mg** .

7- هل يمكن استعمال بودقة التانتالوم في صهر (أ) **Sr** (ب) **Re** (ج) **Pt** ؟

8- لماذا لا تحتوي السلسلتين الثانية والثالثة على أي فلز فيرو مغناطيسي ؟

9- تتغير كثافات فلزات اللانثنيدات تدريجيا من **$6.19gCu^{-1}$** لفلز **La** إلـى **9.84** لفلز **Lu** ، باستثناء **Eu** و **Yb** اللذين لهما كثافـة منخفـضة مقـدارها **5-24** و**6.98** على التوالي . فسر .

* * *