الباب الثامن
الحالـــة الصلبـــة

الباب الثامن
الحالة الصلبة

تصنيف الروابط بين الذرات والبلورات :

يمكن تصنيف الترابط بين الذرات في الأنواع الآتية :

1- الترابط التساهمي : يوصف الترابط التساهمي بدلالة أزواج الإلكترونات التي تتشارك بها الذرات المترابطة .

2- الترابط الأيوني : وهو الترابط الذي يسببه التجاذب الكهروستاتيكي، أي تجاذب كولومب بين الذرات، أو الأيونات ذات الشحنات المتعاكسة، وفي الحد الأقصى للترابط الأيوني النقي بين الذرات .

3- ترابط فان درفال : يشار إلى هذا الترابط أحياناً بقوى تشتت لوندون ، وهو ينسجم مع التأثيرات المتبادلة الضعيفة نسبيا التي تحدث بين الذرات والجزيئات، والتي تسببها التأثيرات الآنية لقوس ثنائي قطب . ثنائي قطب محتث .

وتنشأ ثنائيات القطب الآنية حتى في الفصائل التي لا تمتلك عزم ثنائي قطب دائمي؛ وذلك بسبب اللاتناظر الخاطف في التوزيع الإلكتروني ، وهذه العزوم الثنائية القطب الآنية تحتث عزوم ثنائي قطب أخرى في الفصائل المجاورة .

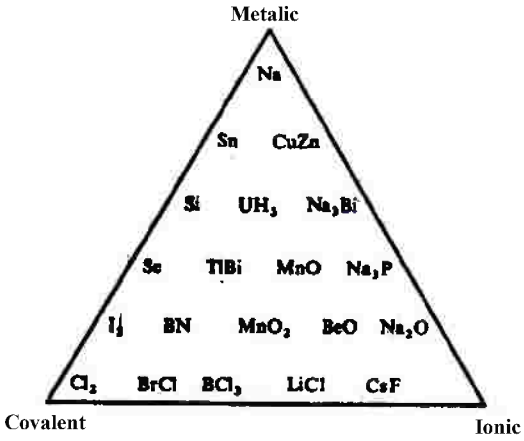
وبعبارة أخرى ، فإن الإلكترونات في الفصائل المنفصلة تميل لتوقيت حركاتها لغرض جعل التنافر إلكترون – إلكترون في حده الأدنى، ولكي تجعل التجاذب إلكترون – نواة في حده الأقصى .

وتزداد قوى فان درفال بسرعة بازدياد الحجم الجزيئي، وبازدياد عدد الإلكترونات القابلة للاستقطاب ، وهي قوى أساسية تمسك الذرات معا في الأرجون الصلب ، وهي القوى المتبادلة الرئيسة في CCl_4 الصلب واليود الصلب .

4- الترابط الفلزي : إن هذا النوع من الترابط يمسك معا شبكيات ذرات ذات نقص إلكتروني ، أو مجاميع من ذرات ، كما هو الحال في الفلزات والسبائك ، والسمة المميزة للترابط الفلزي هي أن الإلكترونات الرابطة منتشرة حول البلورة بأكملها .

وقد يبدو أن أفضل طريقة لتصنيف المواد الصلبة هي أن تكون بدلالة أنواع الروابط بين الذرات ، أي بدلالة الترابط التساهمي والأيوني وفان درفال والفلزي . وبالرغم من ذلك ، فإن الروابط النقية من نوع واحد أو آخر نادرة الوجود ، ويوجد في أغلب البلورات روابط تتصف بأكثر من نوع واحد من الروابط .

يوضح الشكل التالي كيفية امتزاج الترابط التساهمي والأيوني والفلزي معا وحتى في مركبات بسيطة، ويبين عدم إمكانية تصنيف الترابط بنقاوة في أغلب المركبات في أي واحدة من هذه المجموعات . والأكثر فائدة هو أن تصنف المواد الصلبة بدلالة سماتها التركيبية .

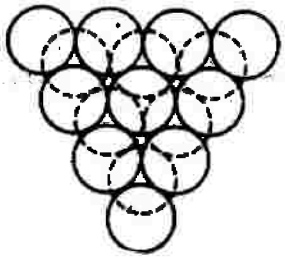


وسنبين الآن كيفية تصنيف البلورات بصورة تقريبية بدلالة الأصناف الأربعة الآتية : **(1)** بلورات تحتوي على معقدات واضحة العالم ومحدودة . **(2)** بلورات تحتوي على معقدات أحادية البعد وغير محدودة . **(3)** بلورات تحتوي على معقدات ثنائية البعد وغير محدودة . **(4)** بلورات تحتوي على معقدات ثلاثية البعد وغير محدودة .

(1) بلورات تحتوي على معقدات محدودة :

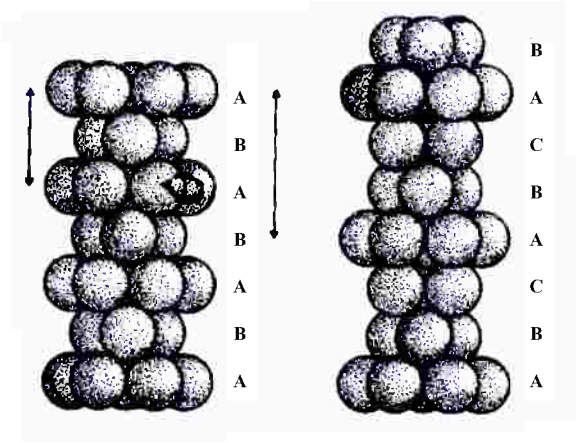
ويشمل هذا الصنف أغلب المواد الصلبة لعناصر اللافلزات، وتمسك الجزيئات معا بواسطة قوى فان درفال أو قوى ثنائي قطب – ثنائي قطب . وفي حالـ.ـة ذرات (مثل: **Ne ، Ar ، Kr، Xe**) وجزيئات ذات أشكال كروية تقريبا (مثل: **HCl** ، **SiF_4،H_2S**) ، وجد لها عموما ما يسمى بتراكيب الـ.ـرص المتقـ.ـارب والتركيـ.ـب المكعبي ذي الجسم المركزي .

ويمكن أن نفهم تراكيب الرص المتقارب بالرجوع إلى الـ.ـشكل التـ.ـالي. حـ.ـين ترص معا كرات متشابهة بصورة متقاربة قدر الإمكان على سطح مـ.ـستو؛ فهـ.ـي تترتب بحيث تمس كل كرة ست كرات أخرى ، ويمكن وضع طبقة مماثلة بالضبط من الكرات على قمة هذه الطبقة بحيث تستقر كرات الطبقة الثانية في منخفـ.ـضات الطبقة الأولى .



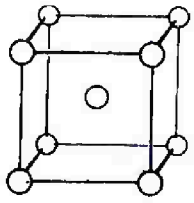
وحين توضع طبقة ثالثة على الطبقة الثانية ، فيكون هناك خيـ.ـاران : فإمـ.ـا أن توضع الكرات في المنخفضات الموجودة مباشرة فوق كرات الطبقة الأولى، أو في المنخفضات التي تقع فوق منخفضات الطبقة الأولى .

وهـ.ـذان الـ.ـسياقان البـ.ـسيطان للطبقـ.ـات يـ.ـشار إليهمـ.ـا **ABAB...** (ويـ.ـسمى رص متقـ.ـارب سداسـ.ـي) أو **ABCABC...** (ويـ.ـسمى رص متقارب مكعبي) . وكل كرة في كل حالة تمس **12** كـ.ـرة أخـ.ـرى ، وإن الجـ.ـزء الفراغي المـ.ـشغول بواسـ.ـطة الكـ.ـرات يـ.ـساوي **0.7405** إن تـ.ـصوير الكـ.ـرات المرصوصة بهاتين الطريقتين موضح في الشكل التالي :



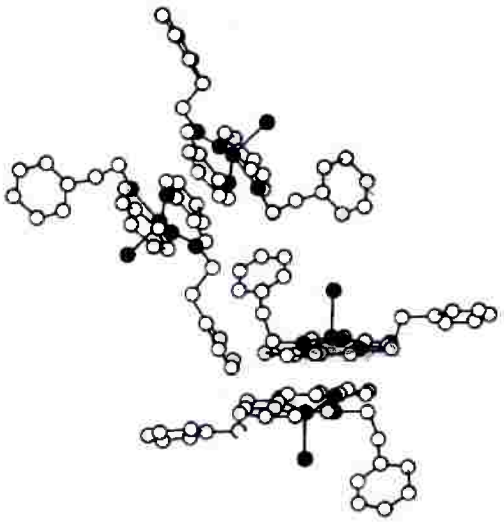
الرص السداسي المتقارب　　الرص المكعبي المتقارب

والتركيب المكعبي ذو الجسم المركزي موضح في الشكل التالي. إن هذا النوع من الرص ، في حالة البلورات الجزيئية نادر الوجود ؛ ربما لأن الرص أقل كفاءة مما عليه في تراكيب الرص المتقارب الجزء الفراغي المشغول بواسطة الكرات يساوي **0.86** .

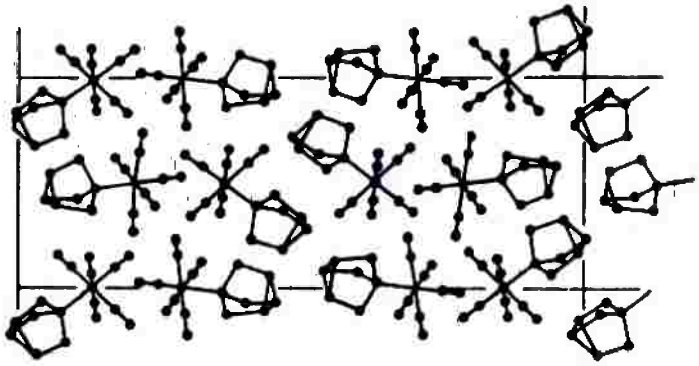


التركيب المكعبي
ذو الجسم المركزي

إن رص الجزيئات غير الكروية أو ثنائية القطب يشذ عموما عن تركيب الرص المتقارب المذ تظم والتركيب المكعبي ذي الجسم المركزي . كما أن مخططات الرص لجزيئتين معقدتين جدا [معقد لأيون **pentacarbouyl** ،Cl^{-} [1] و **Pheuyleth−2**) معقد Fe^{+3} **salicylaldimine** مبينة في الشكلين **(tetra phosphorous trisulfide) molybdenum**[2] التاليين على التوالي . ومادامت هاتان الجزيئتان غير متناظرتين كرويا ، فمن الضروري أن نعين انتظاماتها الزاوية، وكذلك مواقعها حين يوصف الرص فيهما .



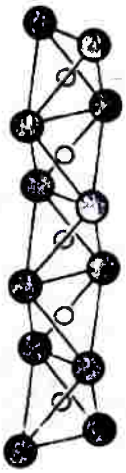
مخطط الرص للمركب $Fe(SANE)_2Cl$
SANE = (N- (2-phenylethyl) salicylaldimine



مسقط الرص البلوري للمركب $Mo(CO)_5P_4S_3$

(2) بلورات تحتوي على معقدات أحادية وغير محدودة :

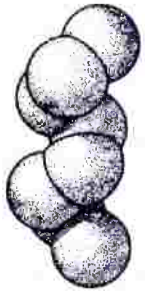
إن أبسط الأمثلة لمعقدات أحادية البعد في الحالة الصلبة تتألف م.ن جزيئ.ات خطية غير محدودة ممسوكة معا بواسطة روابط فان درفال . ويتألف تركيب SiS_2 من وحدات SiS_4 الرباعية السطوح التي تتشارك بالحافات لك.ي تك.ون سلاس.ل طويلة، كما هو مبين في الشكل التالي :



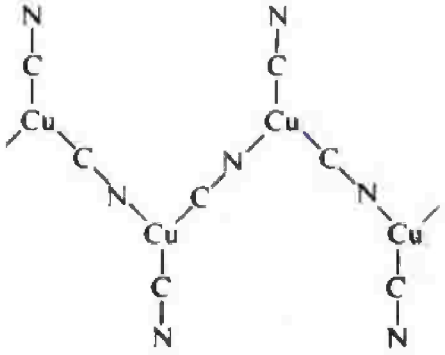
تركيب SiS_2 الدوائر الصغيرة تمثل ذرات السيليكون ،
والدوائر تمثل ذرات الكبريت

وفي كلوريد البلاديوم $PdCl_2$ تتألف السلاسل غير المحدودة م.ن مجموع.ات $PdCl_4$ المستوية، وذلك عن طريق المشاركة بحافات متقاربة ، كما هو مبين ف.ي الشكل التالي :

وفي التلوريوم العنصري ، تربط الذرات بهيئة سلاسل حلزونية م.شابهة ف.ي الهيئة " الفلزية " للسلينيوم وفي الهيئة الليفية للكبريت . إن التركيب الليفي للكبريت موضح في الشكل التالي :



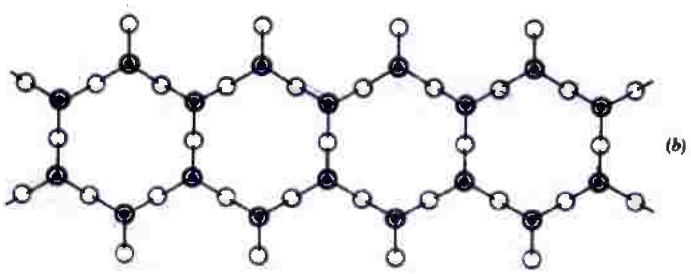
وكثير من البلورات تحتوي على سلاسل من أيونات سالبة ممسوكة معا بواسطة أيونات موجبة . وعلى سبيل المثال ، للمعقد $KCu(CN)_2$ أيون سالب لولبي وبوليمري ترتبط كل ذرة نحاس فيه إلى ذرتي كربون وذرة نيتروجين واحدة، كما يلي :



وتوجد سلاسل أيونات السليكات في صنفي الخامات الكبيرين وهما؛ البيروكسينات **pyroxenes** ، والأمفيبولات **amphiboles** . والصنف الأسبق [الذي يشمل **$LiAl(SiO_3)_2$, spodumene, $NaAl(SiO_3)_2$, jadeite,** **$CaMg(SiO_3)_2$, diopside, $MgSiO_3$, ensTaTite**] يحتوي على سلاسل بسيطة من وحدات SiO_4 الرباعية السطوح المتصلة بواسطة ذرات أوكسجين مشتركة ، كما هو مبين في الشكل التالي .

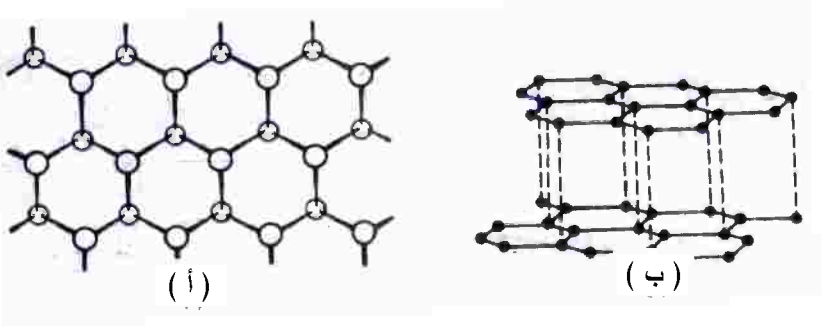
(أ)

والصنف الثاني [الذي يشمل **$Na_3Mg_4Al(OH)_2(Si_4O_{11})_2$, arfredsonite,** **$Ca_2Mg_5(OH)_2(Si_4O_{11})_2$, tremolite**] يحتوي على سلاسل مزدوجة يرتبط فيها نصف مجموعات SiO_4 بمجموعتين مجاورتين بواسطة ذرات أوكسجين مشتركة، ويرتبط النصف الآخر بثلاث مجموعات مجاورة بواسطة ذرات أوكسجين مشتركة، كما هو مبين في الشكل التالي :



(3) بلورات تحتوي على معقدات ثنائية البعد وغير محدودة :

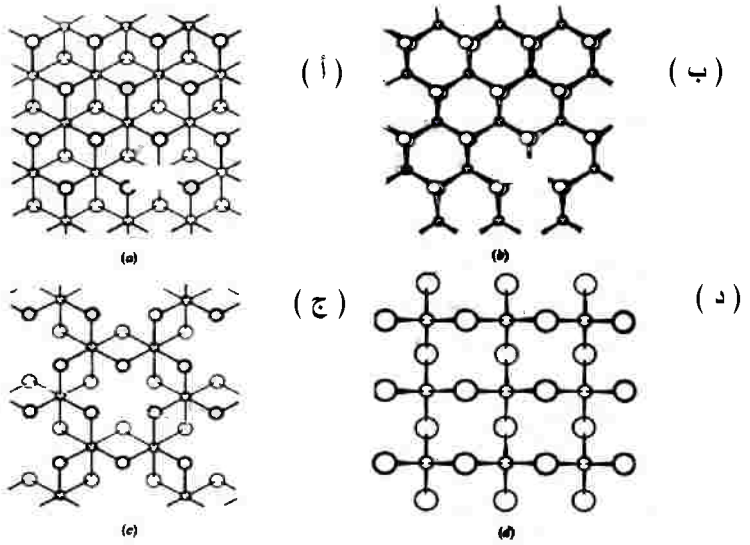
التراكيب التي تمسك فيها الطبقات معا بواسطة أواصر فان درفال موجودة في الـ . . . زرنيخ العذ . . . صري وفـ . . . ي الجرافيـ . . . ت (الـ . . . شكل التـ . . . الي): وفي $CdCl_2$، MoS_2، $CrCl_3$، HgI_2 .



تراكيب طبقية (أ) الزرنيخ ، (ب) الجرافيت

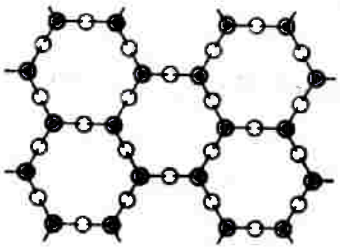
والتراكيب التي تمسك فيها الطبقات معا بواسطة روابط هيدروجينية موجـ . ودة في مركبات هيدروكسيدية مختلفة ، مثل هيدروكسيد الألمنيوم $Al(OH)_3$.

كمـ . ا أن ترتيـ . ب ذرات O،Al فـ . ي هـ . ذا المركـ . ب يـ . شابه ترتيـ . ب ذرات Cl،Cr في $CrCl_3$ ، المبين في الشكل التالي ، إذ تقوم الـ . روابط الهيدروجينيـ . ة بربط ذرات أوكسجين الطبقات المتجاورة .



تراكيب بعض الطبقات MX_3, MX_2 البسيطة . الدوائر الصغيرة تمثل ذرات الفلز في مستوى الورقة ، والدوائر الكبيرة تمثل ذرات X التي تقع في المستويين فوق وتحت مستوى ذرات الفلز . والطبقات هي :
(أ) $CdCl_2$ ، (ب) MoS_2 ، (ج) $CrCl_3$ ، (د) HgI_2

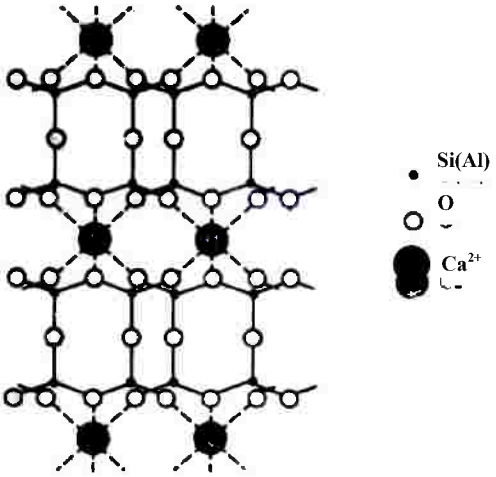
والأمثلة على طبقات من أيونات سالبة ممسوكة معا بواسطة أيونات موجبة موجودة في سليكات معينة للألمنيوم، مثل: الهيئة السداسية للمركب **$CaAl_2 Si_2O_8$**. وهذا المركب يحتوي على صفائح سليكون – ألومنيوم – أوكسجين من النوع المبين في الشكل التالي :



تركيب إحدى صفائح سليكون – ألومنيوم – أوكسجين . إن ذرات الأوكسجين الواقعة فوق الذرات Si(Al) (الدوائر السوداء الصغيرة) مرسومة بلون غامق

وهذه الصفائح ترتبط معا أزواجا بواسطة ذرات أوكسجين لكي تكون طبقات مزدوجة ذات التركيب الوضعي **$(AlSiO_4)^{n-}_n$** . وهذه الطبقات المزدوجة ممسوكة

بواسطة أيونات **Ca** ، كما هو مبين في الشكل التالي . ولأنواع المايكا تراكيب ذات صلة .

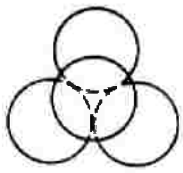


منظر جانبي للتركيب السداسي للمركب $CaAl_2Si_2O_8$ يبين الطبقات المزدوجة المرتبطة ببعضها بواسطة أيونات Ca^{+2}

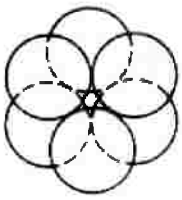
(4) بلورات تحتوي على معقدات ثلاثية البعد وغير محدودة :

إن الفلزات لها أطر ثلاثية البعد يمكن وصفها عموما بدلالة واحد من التراكيب الذرية الآتية : الرص المتقارب السداسي ، والرص المتقارب المكعبي ، والرص المكعبي ذي الجسم المركزي . وتمت ملاحظة تشكيلة واسعة من أطر ثلاثية البعد للمركبات . وفي حالة مركبات بسيطة صيغتها العامة M_mX_x ، حيث **X** ذرة كبيرة نسبيا .

إن أغلب التراكيب الملحوظة تتألف من ترتيبات ذات رص متقارب للذرات **X**؛ أما ذرات **M** فتشغل الثقوب ، وهنالك نوعان من الثقوب في التركيب ذي الرص المتقارب : رباعي السطوح، وثماني السطوح . والثقب المتكون بواسطة الترتيب الآتي للكرات هو ثقب رباعي السطوح :



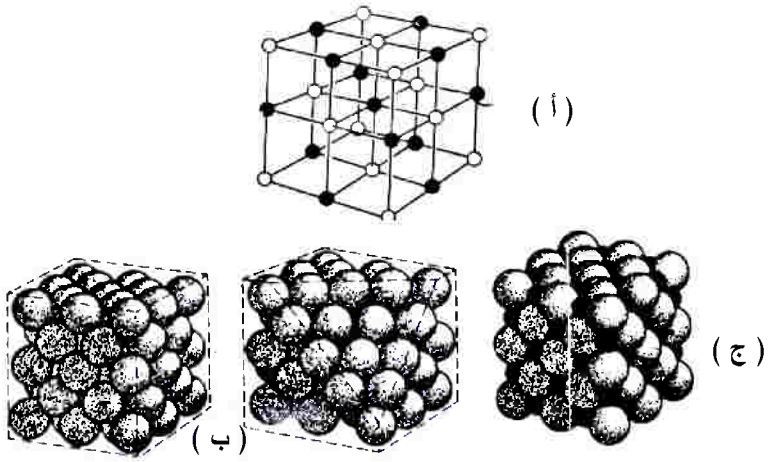
والثقب الذي يتكون بواسطة الترتيب الآتي للذرات هو ثقب ثماني السطوح :



ويمكن أن نلاحظ أن عدد الثقوب الرباعية السطوح يساوي ضعف عدد الكرات المرصوصة رصا متقاربا، وأن عدد الثقوب الثمانية السطوح يساوي عدد الكرات المرصوصة رصا متقاربا .

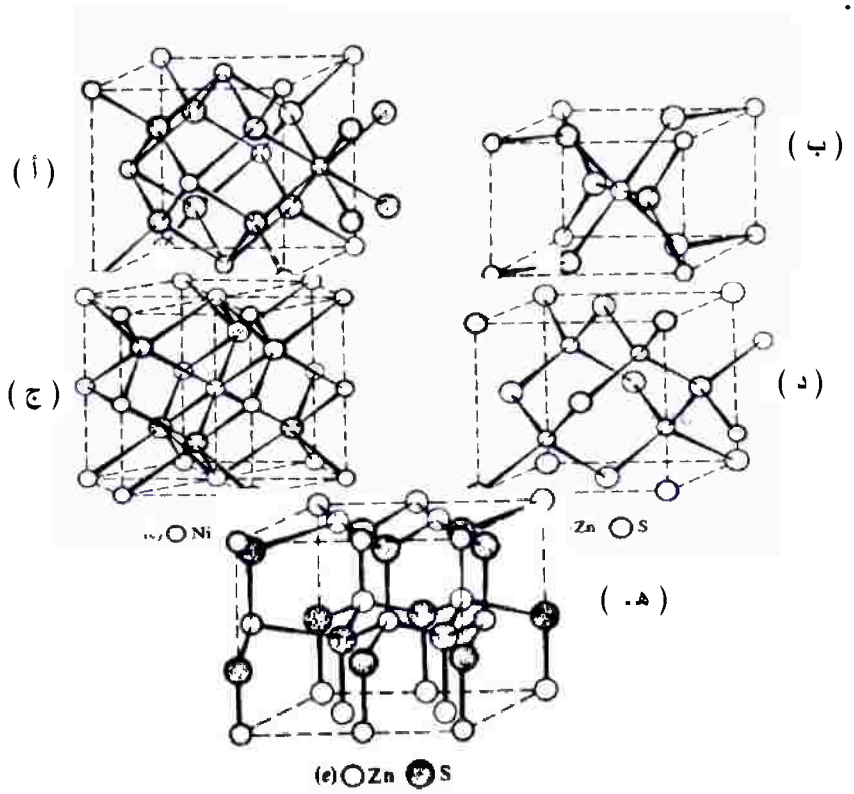
ودعنا نتصور تركيب **NaCl** ، حيث تترتب ذرات الكلور بمنظومة مكعبية ذات رص متقارب، وإن جميع الثقوب الثمانية السطوح مشغولة بواسطة ذرات الصوديوم . والثقوب الثمانية السطوح ترتيبها مكعبي ذي رص متقارب .

ولذا يمكن اعتبار شبكية **NaCl** مؤلفة من شبكتين متداخلتين ببعضهما، والتمثيل المتفق عليه لشبكية **NaCl** موضح في الشكل التالي (أ)، غير أن الرجوع إلى الشكلين (ب) ، (ج) يساعد في توضيح ترتيبي الرص المتقارب لمجموعتي الذرات المتكافئة :



تركيب NaCl التقليدي (أ) رص متقارب مكعبي للكرات (ب) ، تمثيل آخر لتركيب NaCl (ج)

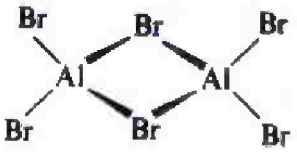
وخمسة تراكيب أخرى مبنية على الـ رص المتقـ ارب لـ ذرات **wurtzite** **X zinceblende (niekelarsenide, rutile, flurorite**، موضحة في الـ شكل التالي :



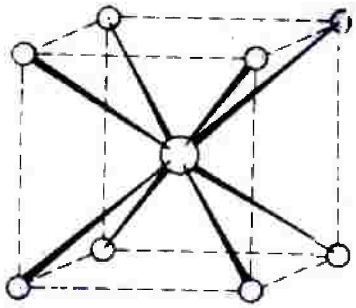
تراكيب (أ) **(CaF_2) flurorite** ، (ب) **(TiO_2) rut** ، (ج)
(NiAs) niekel arsenide ، **(ZnS)zinc blende T** ، (هـ) **(ZnS)wurtzite**

ويجب أن يلاحظ أن بضعة تراكيب لا تنسجم على نحو صارم مـع تـصنيف الأطر الثلاثية البعد غير المحدودة . فعلى سبيل المثال ، يتألف Al_2Br_6 من حيـث الجوهر من شبكية ذات رص متقارب لذرات البروم ، ويشغل سدس ثقوبها الرباعية السطوح ذات الألمنيوم بطريقة تؤمن إشغال أزواج متجاورة من الثقوب الرباعيـة السطوح .

وهكذا تكون أزواج من ذرات البروم على الحافات الرباعية السطوح مشتركة ، ويمكن أن ينظر إلى التراكيب بأنه يتألف من رص جزيئات محددة من النوع .



وثمة تركيب مهم لمركبات من نوع **MX** ، الذي لا ينسجم مع رص متقارب لذرتي **X** أو **M** كليهما ، هو تركيب كلوريد السيزيوم ، المبين في الشكل التالي . لكل ذرة ثمانية مجاورات قربي ، كما هو الحال في التركيب المكعبي ذي الجسم المركزي.



(تركيب **CsCl**)

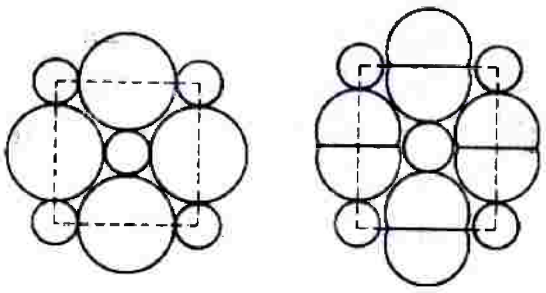
ونجد أن هنالك كثير من مركبات أيونية صلبة تستبدل ذرات **M** فيها، أو **X** ، أو كلتاهما بواسطة أيونات معقدة . وحين تكون الأيونات المعقدة كروية تقريبا؛ فالترتيب الفراغي للأيونات يكون أحياناً مشابها لترتيب أحد التراكيب المتناظرة التي شرحناها سابقاً .

وعلى سبيل المثال ، يتبنى المركبان $[Co(NH_3)_6]I_2$, $Mg(NH_3)_6]I_2$ تركيب فلورايت (CaF_2) ، ويتبنى المركبان K_2SnCl_6, $K_2ptCl_6)I_2$ تركيب نقيض – فلورايت أي ، شبه فلورايت تشغل فيه الأيونات السالبة مواقع Ca^{+2} والأيونات الموجبة مواقع **F** .

وتركيب $[Ni(H_2O)_6][SnCl_6]$ هو نسخة مشوهة قليلاً لتركيب **CsCl** . يمكن للأيونات المتعددة الذرات أن تبلغ تناظرا كرويا بواسطة الدوران الحر السريع أو بواسطة التنظيم العشوائي . كما يوجد هذا السلوك أحياناً في أملاح تحتوي على

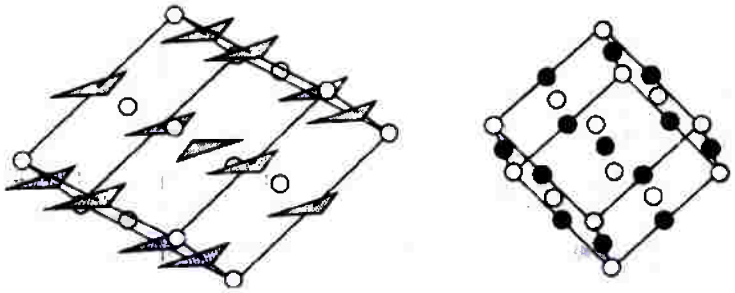
أيونات NH_4^+ , NO_3^- , CN^- , SH^- .

وهنالك أملاح تحتوي على أيونات متعددة الذرة تتبنى في بعض الأوقات تراكيب مشابهة لتراكيب المركبات البسيطة M_mX_x ، لكنها ذات تناظر أقل بسبب الأشكال غير الكروية للأيونات . فعلى سبيل المثال ، إن تركيب كربيد الكالسيوم CaC_2 يشبه من حيث الجوهر تركيب **NaCl** ، لكنه منتفخ في الاتجاه الذي تنتظم على امتداده أيونات C_2^{-2} ، كما هو مبين في الشكل التالي :



(مقطعان خلال تركيبي CaC_2, NaCl ، يبينان علاقات الرص)

وللمركب $CaCo_3$ أيضا تركيب مشابه لتركيب **NaCl**، لكنه مستطيل على امتداد إحداثي ثلاثي المرة ، كما هو مبين في الشكل التالي :



(تركيب $NaCl, CaCo_3$ ، يبينان الترتيب المتشابه)

وحين يكون أحد الأيونات المعقدة كبيرا جدا وذا شكل غير منتظم ، والأيون المقابل له صغيرا ؛ فالتركيب يحدد عادة بواسطة رص الأيونات الكبيرة ، أما الأيونات الصغيرة فتشغل الفجوات .

تأثير نسبة نصف القطر والشحنة على التركيب :

لا يوجد حد فاصل قاطع بين الترابط الأيوني والترابط التساهمي . والصفة الأيونية لرابطة معينة تزداد بازدياد فرق الكهروسالبية بين الذرتين المترابطتين . هكذا فالترابط في **NaCl** بالحالة الصلبة أيوني بدرجة رئيسة ، أما الترابط في الماس أيوني بدرجة كاملة .

ومع ذلك ، ففي مركبات مثل: **ZnO،AgBr** ، يكون الترابط ذات صفات متوسطة ، لقد فسر خطأ في بعض الأحيان أن تغييرا مفاجئًا في إحدى الصفات الفيزيائية في سلسلة من المركبات سببه تغير مفاجئ في الصفة الأيونية للترابط . فعلى سبيل المثال ، تصور درجات انصهار فلوريدات عناصر الدورة الثانية :

NaF	**MgF_2**	**AlF_3**	**SiF_4**	**PF_5**	**SF_6**
988°C	**1266°C**	**1291°C**	**– 90°C**	**– 94°C**	**– 50°C**

إن التغير الجسيم في درجتي الغليان بين **AlF_3**، **SiF_4** لا يعزى إلى تغير ملحوظ في الصفة الأيونية، حيث كهروسالبية **Al**، **Si** تساوي **1.8**، **1.5** على التوالي، وإنما إلى تغير من تركيب شبكية غير محدودة تتناسق كل ذرة ألومنيوم فيه مع ست ذرات فلور إلى شبكية تتألف جزيئات **SiF_4** المحددة التي تمسك معا بواسطة روابط فان درفال .

وفي أغلب الهاليدات الملحية، أي الهاليدات ذات الشبكات الأيونية الثلاثية البعد غير المحدودة يكون عدد أيونات الهاليد المتناسقة مع كل أيون فلز أكبر من عدد أيونات الهاليد التي تستطيع أن تترابط مع أيون الفلز في أي جزيئة محددة يمكن أن تعقل .

وعموما ، يمكن لهاليد معين أن يوجد بهيئة جزيئات فقط حين يكون عدد ذرات الهالوجين في جزيئة معينة ، مترابطة مع الذرة الكهروموجبة مساويا عدد التناسق الأقصى للذرة الكهروموجبة لذلك الهالوجين .

ويتضح أن نسبة نصف القطر للذرات هي العامل الحرج . وبواسطة

التصورات الهندسية البسيطة ، نستطيع أن نحسب أدنى القيم الممكنة للنسبة r_M / r_X لمختلف أنواع تناسق ذرات **X** حول ذرات **M** .

ومن حيث المبدأ ، إن هذه البيانات حين تدمج مع أنصاف أقطار ذرية أو أيونية، يجب أن تكون مفيدة في تخمين أعداد التناسق . ومع ذلك ، إن هذه التخمينات تقريبية جدا؛ لأن أنصاف الأقطار الذرية والأيونية ليست كميات ثابتة وغير محددة بوضوح .

وعلى سبيل المثال، باستعمال طاقم منسجم من أنصاف الأقطار الأيونية كالذي أمكن الاستدلال عليه من قبل بادنك من بيانات التركيب البلوري كما في الجدول التالي ، يمكن أن نجد علاقة لنسب أنصاف الأقطار المحسوبة مع إعداد التناسق الملاحظة في البلورات .

إن قيم r_M / r_X للفلزات في مختلف شبكيات أكاسيدها وشبكيات هاليداتها مدرجة في الجدول التالي مع إعداد التناسق المتفقة للفلزات في هذه المركبات . حيث نرى أن قيم r_M / r_X عند الخطوط الفاصلة بين مختلف إعداد التناسق تنسجم تقريبيا مع قيم r_M / r_X النظرية .

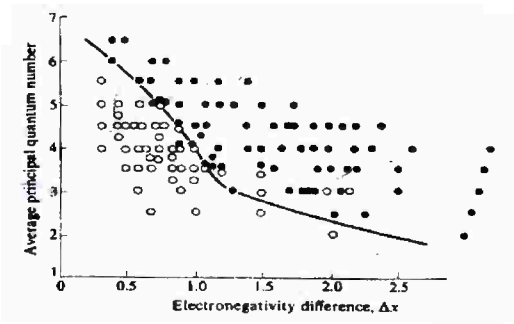
كما أن نسبة نصف القطر لذرتين ترتبط بعلاقة مع فرق كهروسالبية الذرتين وعموما ، كلما كان فرق الكهروسالبية بين **M**، **X** أكبر تكون قيمة r_M / r_X أكبر. وهكذا فليس غريبا أن يلاحظ بيرسون وسومر أنه إذا أُبقي على معدل العدد الكمي الرئيس لأغلفة تكافؤ **M**، **X** ثابتاً ، يحدث تحول من تناسق رباعي السطوح إلى تناسق ثماني السطوح حين يتعدى فرق الكهروسالبية قيما معينة .

أنصاف أقطار أيونية (باولنك) (بوحدة أنجستروم)

Ag^{+}	1.26	Fe^{2+}	0.76	Pd^{4+}	0.84
Al^{3+}	0.50	Fe^{3+}	0.64	P^{3-}	2.12
As^{3-}	2.22	Ga^{+}	1.13	P^{5+}	0.34
As^{5+}	0.47	Ga^{3+}	0.62	Pd^{2+}	0.86
Au^{+}	1.37	Ge^{2+}	0.93	Ra^{2+}	1.40
B^{3+}	0.20	Ge^{4+}	0.53	Rb^{+}	1.48
Ba^{2+}	1.35	H^{-}	1.40	S^{2-}	1.84

Be^{2+}	0.31	Hf^{4+}	0.81	Sb^{3-}	2.45
Br^{-}	1.95	Hg^{2+}	1.10	Sc^{3+}	0.81
C^{4-}	2.60	I^{-}	2.16	Se^{2-}	1.98
C^{4+}	0.15	In^{+}	1.32	Sr^{2+}	1.13
Ca^{2+}	0.99	In^{3+}	0.81	Sn^{2+}	1.12
Cd^{2+}	0.97	K^{+}	1.33	Sn^{4+}	0.71
Ce^{3+}	1.11	La^{3+}	1.15	Te^{2-}	2.21
Ce^{4+}	1.01	Li^{+}	0.60	Ti^{2+}	0.90
Cl^{-}	1.81	Lu^{3+}	0.93	Ti^{3+}	0.76
Co^{2+}	0.74	Mg^{2+}	0.65	Ti^{4+}	0.68
Co^{3+}	0.63	Mn^{2+}	0.80	Ti^{+}	1.40
Cr^{2+}	0.84	Mn^{3+}	0.66	Tl^{3+}	0.95
Cr^{3+}	0.69	Mo^{6+}	0.62	U^{3+}	1.11
Cr^{4+}	0.52	N^{3-}	1.71	U^{4+}	0.97
Cs^{+}	1.69	N^{5+}	0.11	V^{2+}	0.88
Cu^{+}	0.96	Na^{+}	0.95	V^{3+}	0.74
Cu^{2+}	0.70	NH_4^{+}	1.48	V^{4+}	0.60
Eu^{2+}	1.12	Ni^{2+}	0.72	Y^{3+}	0.93
Eu^{3+}	1.03	O^{2-}	1.40	Zn^{2+}	0.74
F^{-}	1.36	Pd^{2+}	1.20		

وفي الشكل التالي : رسم معدل العدد الكمي الرئيس مقابل فرق الكهروسالبية لعدد كبير من المركبات ذوات الصيغة **MX** . نرى أن حدا فاصلاً حادا يفصل التراكيب الرباعية السطوح (الدوائر المفتوحة) عن التراكيب الثمانية السطوح (الدوائر المغلقة) .



معدل الكمي الرئيس لأغلفة التكافؤ مقابل فرق الكهروسالبية للمركبات MX .
الدوائر المفتوحة تمثل تراكيب رباعية السطوح ، والدوائر المغلقة
تمثل تراكيب ثمانية السطوح

واقترح باولنك بضع قواعد لتخمين أنواع تناسق أيون سالب – أيون موجب في شبكيات أيونية مستقرة تحتوي على أكثر من نوعين من الأيونات ، تق.ول قاعدت.ه الأولى من حيث التأثير :

إن الشحنة على أيون سالب معين يجب أن تلغى بمشاركتها للشحنات الموجودة على الأيونات الموجبة التي تتناسق معها . وهكذا يكون أيون أوك.سيد م.ستقرا إذا تناسق مع أيون من الاتحادات الآتية للأيونات الموجبة :

(أ) أيون رب.اعي الـ.سطوح م.ن Si^{+} ، كم.ا ه.و الح.ال ف.ي كثي.ر م.ن السليكات **(2=4/4 + 4/4)** .

(ب) أيون Si^{+4} رباعي السطوح واحد ، وأيوني Al^{+3} ثماني السطوح ، كما ف.ي **$Al_2SiO_4F_2$ (2 = 4/4 +3/6 + 3/6)** .

(ج) أيون Si^{+4} رباعي السطوح واحد وثلاثة أيون.ات Mg^{+2} ثماني.ة الـ.سطوح ، **Mg_2SiO_4 (2 = 4/4 + 2/6 + 2/6 + 2/6)**.

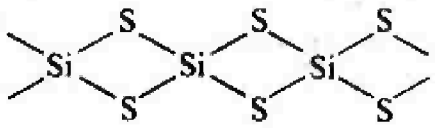
(د) أيون Si^{+4} رباعي السطوح واحد، وأيوني Be^{+2} رباعي السطوح ، كما في ، **Be_2SiO_4(2 = 4/4 + 2/4 + 2/4)** .

وقاعدة باولنك الثانية تعني بعدد الأيونات السالبة التي تتناسق آنيا مع أي.ونين موجبين مختلفين ، أي بمشاركة رءوس شكل متعدد السطوح أو حافاته أو وجوهه ، وتنص القاعدة :

بأن الحافات المشارك بها ، وبخاصة الوجوه المشارك بها تقل.ل اس.تقرارية التركيب . ويكون التأثير أكبر ما يمكن لأيونات موجبة ذات شحنة كبي.رة، وع.دد تناسق منخفض وهو ناتج بواسطة التنافر الكهروستاتيكي المتزايد ب.ين الأيون.ات الموجبة .

وبما يتفق مع هذه القاعدة ، فإن وحدات SiO_4 الرباعية السطوح تمي.ل فق.ط للمشاركة بالقسم مع بعضهما البعض، ومع أشكال متعددة السطوح أخ.رى . ف.ي مركبات الترابط فيها بكونه تساهميا نسبيا وشحناتها الذرية أقل تح.دث اس.تثناءات عن القاعدة الثانية .

وهكذا ، لاحظنا كيفية مشاركة وحدات SiS_4 الرباعية السطوح بالحافات في SiS_2 لكي تكون سلاسل غير محدودة .



إن قاعدة باولنك الثالثة التي لها أيضا أساس كهروستاتيكي ، تنص على أن البلورات المحتوية على أيونات موجبة مختلفة ، تميل الأيونات الموجبة ذات الشحنة العالية وعدد التناسق المنخفض حتي لا تشغل متعددات السطوح التي تشارك قممها أو حافات مع بعضهما بعضا ؛ فالأيونات ذات الشحنة الموجبة العالية تميل لأن تكون بعيدة عن بعضها قدر الإمكان .

طاقة الشبكية :

إن الطاقة اللازمة لتكسير بلورة إلى أيونات مفصولة عن بعضها نهائيا تسمى طاقة الشبكية **U** :

$$M_mX_x(s) \rightarrow m\,M^{z_M}(g) + x\,X^{z_M}(g)$$

فإذا كان الترابط في البلورة أيونيا تاما ، أمكن حساب طاقة الشبكية من الشحنات الأيونية والترتيب الهندسي للأيونات في الشبكية .

ومن المناسب أن نعبر عن طاقة الشبكة الكهروستاتيكية النظرية **Ue** دالة للعددين النسبيين **m x L** والشحنتين الأيونتين **zM**، **zX**، وأقصر مسافة بينية **r** ، وعامل هندسي يدعى ثابت مادلونك المختزل $\bar{M}$:

$$U_e = M' \frac{z_M z_X (m+x) e^2}{2r}$$

وفي حالة ملح له **m = x = 1** ، تعد الكمية $(M'-1)$ مقياسا أساسيا للاستقرارية في شبكية البلورة نسبة للاستقرارية في مزدوج أيوني بسيط . (M')

تساوي **1** للمزدوج الأيوني) .

ويلاحظ أن للثابت **M′** من حيث الجوهر المقدار نفسه أي **1.7** تقريبا لجميع التراكيب البلورية المدرجة ، مما يوضح أن استقرارية الشبكية ذات مقدار متقارب لهذه التراكيب .

كما أن أغلب المصادر تستشهد على ثوابت مادلونك بالحرفين **μ** أو **M** اللذين يتعلقان بالرمز **M′** ، وحين تستعمل هذه الثوابت يجب حـ.ساب طاقـ.ة الـ.شبكية الكهروستاتيكية النظرية بواسطة المعادلتين الآتيتين :

$$U_e = \mu \frac{z_M z_X e^2}{r} \qquad\qquad U_e = M \frac{e^2}{r}$$

ومادام ثابت مادلونك من النوع **M** يحتوي على العامل **zMzX** ، فهو يستعمل فقط لبلورات لها نمط شحنة معينة . والثابتان **μ,M′** هما أكثر فائدة بصورة عامة؛ لأنه يمكن تطبيقهما على بلورات لها أي نمط من أنماط الشحنة .

وهكذا **M′ = μ = 1.7476** لأي مركب من نوع $M^{+n}X^{-n}$ ويتبنـ.ى تركيـ.ب كلوريد الصوديوم (مثل **MnD**) في حين **M = 1.7476** في حالة **M = 6.9902,** **n = 1** في حالة **n = 2** .

وليست هنالك طريقة تجريبية معروفة لقياس طاقات الشبكية بصورة مباشرة ، لكنه من الممكن أن نحصل على قيم " تجريبية " لطاقـ.ات الـ.شبكية مـ.ن بياناـ.ت الديناميكا الحرارية المناسبة . وهكذا يمكن حساب طاقة الشبكية لملح مثـ.ل **NaCl** بمثابة مجموع لطاقات التفاعلات الآتية ، التي يتفق مجموعها مع تحلل البلورة إلى أيوناتها بالحالة الغازية .

$NaCl(s) \rightarrow Na(s) + \frac{1}{2}Cl_2(g)$	$-\Delta H^o_f(NaCl) = 98.2$ kcal mol^{-1}
$Na(s) \rightarrow Na(g)$	$S(Na) = 25.9$ kcal mol^{-1}
$\frac{1}{2}\, Cl_2(g) \rightarrow Cl(g)$	$\frac{1}{2}\, D(Cl_2) = 29.0$ kcal mol^{-1}
$Na(g) \rightarrow Na^+(g) + e^-(g)$	$I(Na) = 118.5$ kcal mol^{-1}
$Cl(g) + e^-(g) \rightarrow Cl^-(g)$	$-A(Cl) = -83.5$ kcal mol^{-1}

$$U(NaCl) = -\Delta H^{o}_{f}(NaCl) + S(Na) + \tfrac{1}{2} D(Cl_2) + I(Na) - A(Cl)$$
$$= 188.1 \text{ kcal mol}^{-1}$$

ولقد أمكن تقدير كل حد من حدود الطاقة المشمولة بواسطة طريقة كيميائية فيزيائية منفصلة ، وبالتالي يمكن اعتبار المجموع **188.1 Kcal mol^{-1}** بمثابة طاقة شبكية تجريبية لكلوريد الصوديوم.

ومن المسافة البينية الملاحظ في **NaCl** البلوري (**2.814** أنجستروم) نستطيع أن نحسب

$$U_e = \frac{1.7476 \times (4.803 \times 10^{-10})^2 \times 1.4394 \times 10^{13}}{2.814 \times 10^{-8}} = 206.2 \text{ kcal mol}^{-1}$$

والتناقص الذي مقداره **18–1** كيلو سعر / مول قد يرجع إلى تنافرات بين الهالات الإلكترونية للأيونات المتجاورة في الشبكية ، ويمكن تفسير هذه التنافرات تقريبا بواسطة استعمال المعادلة :

$$U = U_e \left(1 - \frac{\rho}{r}\right)$$

حيث ρ هي كمية ثابتة تساوي **0.31** أنجستروم تقريبا . وفي حالة هاليدات الفلزات القلوية ، يعد حساب طاقات الشبكية بواسطة هذه المعادلة مضبوطاً إلى حوالي **±2%** .

ومن القيم التجريبية لطاقات الشبكية والقيم المحسوبة لعدد من هاليدات القلويات الترابية ، يلاحظ أن الانسجام جيد بدرجة مقبولة للفلوريدات وضعيف للأيوديدات، وبخاصة للمركب **CaI_2** الذي تكون القيمة التجريبية له أكبر بمقدار **13.2%** من القيمة المحسوبة .

وسبب الانسجام الضعيف هو إهمال حساب قابليات استقطاب الأيونات ، إذ إن أيون الأيوديد المعروف بهشاشته ، حين يتناسق مع أيون الكالسيوم الثنائي الشحنة والصغير ، يستقطب بدرجة كبيرة .

وأن تفاعل العزم المحتث مع شحنة أيون الكالسيوم تزيد طاقة الترابط على ما فوق المقدار المتوقع للأيونات ذات التناظر الكروي . كما أن تفسير الاستقرارية المتزايدة للمركب CaI_2 بدلالة الاستقطاب مكافئ من حيث الجوهر إلى إضفاء إسهام تساهمي كبير على الترابط . وهكذا نرى أن تقدير طاقات الشبكية بواسطة المعادلة السابقة للمركبات التساهمية مثل : **InSb, ZnS** أمر متعذر تقريبا .

وأوضحت النتائج أن ΔH^o_f لفلوريدات الفلزات القلوية تتناقص من **CsF** إلى **LiF** ، في حين أن ΔH^o_f لايوديدات الفلزات القلوية تتزايد من **CsI** إلى **LiI** ، ولكي نفهم سبب هذه الميول المختلفة ، من المفيد أن نتصور المعادلة :

$$\Delta H^o_f = S(M) + \frac{1}{2} D(X_2) + I(M) - A(X) - U(MX)$$

إن الحدود الوحيدة في الجانب الأيمن من هذه المعادلة التي تتبدل في الانتقال من **CsX** إلى **LiX** هي $\mathbf{S(M), \ I(M), \ U(MX)}$ ، حيث يزداد كل منها .

ونظرا لأن التغير في ΔH^o_f يقدر بواسطة التغير في $\mathbf{[S(M) + I(M) - U(MX)]}$ ، فسواء تتزايد ΔH^o_f أن تتناقص، فإن تغيرها يقدر بواسطة المعدلات النسبية لتغير $\mathbf{S(M)}$ و $\mathbf{2I(M)}$ و $\mathbf{U(MX)}$.

يتضح أن التغير في ΔH^o_f للفلوريدات يتحقق بواسطة التغير في **[U(MF)]**، الذي يفوق التغير في **[s(M) + I(M)]**، وإن التغير في ΔH^o_f للأيوديدات يتحقق بواسطة التغير في **[S(M) + I(M)]**، الذي يفوق التغير في **[U(MI)]** . إن السبب في التغير الصغير نسبيا في **[U(MI)]** هو حقيقة أن المسافة البينية **r** تحدد بدرجة رئيسية بواسطة أيون الأيوديد الكبير .

وبالتالي فإن التغير الجزئي في **r** عند الانتقال من **CsI** إلى **LiI** يكون صغيرا نسبيا ، وأن طاقة الشبكية لا تزداد نسبيا ، ونتيجة ذلك تزداد طاقة الشبكية بدرجة مرموقة .

تطبيق مبدأ التماثل الإلكتروني :

إن مركبات العناصر التي لها كهروسالبيات وقابليات استقطاب متشابهة ، يكون لها أحياناً نفس النوع من التركيب، وذلك عندما يكون معدل عدد الكترونات التكافؤ للذرة الواحدة متشابها . كما أن صنفاً كبيرا من مركبات متماثلة تركيبيا ، لها تراكيب تشبه تركيب الماس .

ولهذه المركبات معدل مقداره أربعة إلكترونات تكافؤ للذرة الواحدة . والأمثلة على هذه المركبات المحتوية على اتحاد ذرات من المجموعتين **III** و **V** هي **BN , AlP** و **GaAs** و **InSb** . ومركبات تحتوي على اتحاد ذرات من المجموعتين **II , VI** هي **ZnSe** و **CdTe** .

ومركبات تحتوي على اتحاد ثلاث ذرات من المجموعتين **I** و **VII** هي **CuBr** و **AgI** . إن مركبات تحتوي حتى على ثلاث ذرات مثل: $ZnGeAs_2$ لها نفس تركيب الماس يمكن تبريرها على هذا الأساس .

وفي مركب يتألف من عنصرين تختلف كهروسالبيتهما ، يقوم العنصر الكهروموجب أي الفلزي ، عموما ينقل إلكتروناته إلى العنصر الكهروسالب اللافلزي ، وإذا لم ينتقل عدد كافٍ من الإلكترونات يعطي كل ذرة لافلز تركيب الغاز النبيل ، قد تقوم أيونات اللافلز السالبة بالمشاركة بالإلكترونات مع بعضها بطريقة المشاركة في اللافلز المتفق المتماثل إلكترونيا نفسها .

فعلى سبيل المثال ، تكون أيونات B^- ، في MgB_2 ، صفائح مستوية لها تركيب الجرافيت . وفي $CaGa_2$, **LiGa** ، تكون ذرات **Ga** شبكية أيونية سالبة مجهدة كما في الزرنيخ العنصري .

ورغم ذلك نلاحظ أن في CaC_2 تكون ذرات الكربون أيونات سالبة ثنائية الذرة (C_2^{-2}) المتماثلة إلكترونيا مع N_2 . وفي **LiAs** تكون ذرات الزرنيخ سلاسل أيونية سالبة حلزونية ما في السلينيوم العنصري .

* * *

"الأسئلة"

1- من حرارة تكوين هاليدات الأمونيوم ومن معلومات أخرى ، قدر الألفة البروتونية للأمونيا في الطور الغازي .

2- من حرارة تكوين **BaO** ومن معلومات أخرى ، قدر حرارة التفاعل $O(g) + 2e^-(g) \rightarrow O^{-2}(g)$. ما مدى دقة التقدير الذي قمت فيه ؟

3- قدر حرارة تكوين **CaCl(s)** . هل تعتقد أن **CaCl(s)** ، إن أمكن تحضيره يكون مستقرا ؟ فسر .

4- إذا كانت جميع ذرات **M** في المركب MX_3 متكافئة وجميع الذرات **X** متكافئة. ما هي أعداد التناسق الممكنة لكل ذرة ؟

5- في المركب $BeCl_2$ الصلب ، إن جميع ذرات **Be** وجميع ذرات **Cl** متكافئة . تتناسق كل ذرة **Be** مع أربع ذرات **Cl** بهيئة رباعية السطوح . صف التركيب المعقول .

6- احسب أدنى نسبة نصف قطر لتناسق موشوري مثلثي سداسي المرة ، كما في MoS_2 .

7- أعط صيغة نتريد البريليوم التي نتوقع له تركيب بلوري يشبه تركيب الماس .

8- إن جهد التأين الثاني للمغنيسيوم يساوي تقريبا ضعف جهد التأين الأول ، وأن تحول O^- إلى O^{-2} ماص للحرارة ، في حين أن تحول **O** إلى O^- باعث للحرارة. ومع ذلك ، نكتب صيغة **MgO** بمثابة $Mg^{+2}O^{-2}$ بدلاً من Mg^+O^- . لماذا ؟ ما هي التجربة البسيطة التي توضح أن الصيغة الأخيرة غير حقيقية ؟

9- يمكن بأي من تركيبي **CsCl** أو **NaCl** يمكن تحضير بعض الأملاح . ما هو التركيب الذي نتوقع أن يكون مفضلاً عند ضغوط عالية ؟ ولماذا ؟

10- إن أبعاد أيون موجب – أيون سالب لبضعة مركبات لها تركيب **NaCl** مدرجة أدناه :

MgO	**2.10A°**	**MgS**	**2.60A°**	**MgSe**	**2.73A°**
MnO	**2.24A°**	**Mus**	**2.59A°**	**MnSe**	**2.73A°**

كيف يمكنك أن تفسر هذه البيانات ؟ احسب نصف قطر S^{-2} من هذه البيانات .

* * *