الفصل الخامس

الأواصر(الروابط) البلورية

الأهداف :

تهدف هذه المحاضرة إلى:

- معرفة أنواع قوى الربط المختلفة الموجودة بين الذرات
- مناقشة الأنواع المختلفة من الروابط في الجسم الصلب
- معرفة الخصائص المختلفة للمركبات الايونية و التساهمية و المعدنية.

مقدمة

تتكون المواد الصلبة من ذرات أو أيونات أو جزيئات متراصة بعضها مع بعض و هذا التراص يعطي للمواد الصلبة الصفات الخاصة بها. يوجد العديد من الروابط التي تسبب تكون المواد الصلبة مثل: الروابط التساهمية و الروابط الأيونية و الروابط المعدنية و روابط الأواصر الهيدروجينية و الروابط الجزيئية أو روابط فاندروالز. وتكون البلورات المتكونة هي إما بلورات أيونية أو جزيئية أو معدنية حسب نوع الترابط الموجود بين جزيئات البلورة.

و حتى تستقر المادة في الحالة الصلبة لابد من وجود قوى تربط بين الوحدات البنائية (الذرات أو الجزيئات) عندما تقترب من بعضها نتيجة التبريد أو الضغط. و يترتب على استقرار المادة في بنائها البلوري أن تكون هذه القوى على نوعين: قوى جاذبة حتى تمنع الذرات من التباعد عن بعضها البعض، و أخرى طاردة حتى تمنع الجسيمات من الالتحام معا. و عند مسافة معينة بين ذرتين متجاورتين (r_0) تتساوى قوة التجاذب مع قوة التنافر و تصبح طاقة الوضع بينهما أقل مايمكن ويتم الإتزان. و تمثل مسافة الإتزان (r_0) أيضا طول الرابطة بين الذرتين، و هو طول يختلف بإختلاف المواد المتبلورة.

سنتعرف في هذا الفصل على كيفية تكون الروابط المختلفة و خصائص المواد الصلبة المتكونة نتيجة لهذه الروابط.

1- قوى الربط بين الذرات:

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

أ- : كرات لها محصلة شحنة موجبة ناتجة عن النواة بالإضافة إلى إلكترونات القلب الداخلي للذرة.

ب-: قليل من الإلكترونات تكون موجودة في مدار التكافؤ الخارجي.

أي أنه يجب الأخذ في الاعتبار وجود شحنات كهربية متشابهة وأخرى مختلفة. و بناءا على ما سبق، يوجد بين الذرات قوى تجاذب وقوى تنافر. كما هو معروف، تحدث قوة التجاذب بين الشحنات المختلفة، بينما تحدث قوة التنافر بين الشحنات المتشابهة.

و عليه يمكن أن نستنتج بأن وجود المادة الصلبة و تماسكها مشروط بوجود قوى رابطة داخلية بين ذرات أو جزيئات أو أيونات التركيب البلوري. و بالاضافة الى قوى التجاذب هذه، يجب توفر قوى أخرى نافرة بين ذرات المادة الصلبة تمنع من تقاربها الناتج عن قوى الجذب. عندئذ نقول بأن كل عناصر الجسم الصلب موجودة في حالة معينة من التوازن أو الاستقرار، أي أن ذرات الجسم الصلب توجد عند مواضع توازنها المشترطة بالقوتين المتعاكستين أعلاه.

و على العموم، إن طبيعة القوى بين ذرات الجسم الصلب ذات أساس كهربائي فالأساس المغناطيسي أو الثقالي لا يولد قوى بهذه الدرجة التي تعطي الصفات الميكانيكية المعروفة

للأجسام الصلبة. ندرس الموضوع على العموم من ناحية الطاقة فالمعروف من قوانين الديناميكا الحرارية أن مجموعة ذرات تكون مستقرة عندما تؤول طاقتها الحرة F إلى أقل قيمة ممكنة لها:

$$F=U-TS$$

حيث U : الطاقة الداخلية الكلية (الكامنة و الحركية)، T درجة الحرارة، S: الأنتروبيا. و عند دراسة الجسم الصلب بدرجات الحرارة المنخفضة جدا، يمكن إهمال الحد TS. معنى هذا أنه لكي يتولد جسم صلب من ذرات متفرقة يجب أن يكون مجموع الطاقات الداخلية له (الكامنة و الحركية) أقل من مجموع طاقات ذراته(الحركية) المنفصلة. و فرق الطاقة هذا يسمى طاقة الربط أو التكوين، و العكس. كما يمكننا تعريف طاقة الربط بإختصار على أنها الطاقة اللازمة لتفكيك هذه الذرات أو الجزيئات لتصبح متباعدة عن بعضها البعض، فعندما يعطى الجسم طاقة بقدر طاقة تكوينه فإنه يتحول الى ذرات منفصلة غير متفاعلة. معنى هذا أن الطاقة الكامنة للجسم الصلب عند درجات الحرارة المنخفضة جدا تساوي طاقة الربط (أي بإهمال الطاقات الحركية لذراته). تقاس طاقة الربط إما بوحدة eV/molecule أو بوحدة joule/mole.

بحيث:

$$(1eV/molecule \approx 9.65*10^4 \text{ joule/moule})$$

أمثلة على قيم طاقة الربط لبعض البلورات:

- قيمة طاقة الربط لبلورات الغازات الخاملة مثلا بالنسبة لبلورة الأرغون تساوي 0.8 eV /atom.

- قيمة طاقة الربط لبلورات العناصر (Ge, Si, C...) مثلا بالنسبة للسيليكون تساوي 4.64 eV/atom.
- قيمة طاقة الربط لبلورات العناصر القلوية (Li, k, Na...) مثلا بالنسبة للصوديوم تساوي 1.13 eV /atom .
- قيمة طاقة الربط لبلورات العناصر الإنتقالية (Fe, Co, Cu...) مثلا بالنسبة لبلورة الحديد تساوي 4.29 eV /atom .

و على أساس قوة التربط يمكن تصنيف المواد الصلبة لخمسة أنواع و هي :

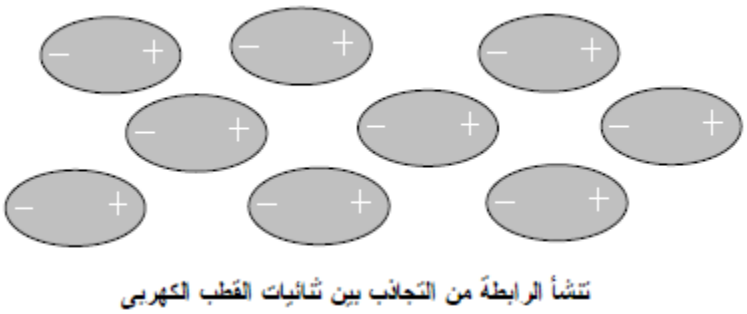
1- الروابط الجزيئية أو روابط فاندروالز
2- الروابط الأيونية
3- الروابط التساهمية
4- الروابط المعدنية
5- روابط الأواصر الهيدروجينية

2- <u>الروابط الجزيئية أو روابط فاندروالز</u>:

تتكون هذه الرابطة بشكل كبير في بلورات الغازات الخاملة أين يكون مدارها الأخير ممتلئا ويكون التجاذب بينها ضئيلا جدا في درجات الحرارة والضغط العادي .لا يمكن تكثيف هذه الغازات إلا عند درجات حرارة منخفضة .وقد أرجع بعض العلماء ذلك إلى وجود قوى ضعيفة جداً بين الذرات أو الجزيئات، تسمى قوى فاندروالز تقدر طاقة تكوينها 0.8 eV /atom.

فقد افترض العالم فاندروالز أن الذرات أو الجزيئات تكون ما يسمى بثنائي القطب الكهربي .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 أدناه. تكون

محصلة هذه القوى السابقة قوى جاذبة ضعيفة ولكنها فعالة على المدى القصير بين الذرات وتؤدى 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.



الشكل 1– رسم مبسط للرابطة الجزيئية

نتفحص الآن تفاعل ذرتين متعادلتين متماثلتين تماما، يبعدان عن بعضهما بالمسافة r الأكبر بكثير من نصف قطر أي من الذرتين المتفاعلتين. نتصور الذرة الواحدة متكونة من نواة محاطة بغيمة الكترونية بحيث أن مركز الشحنة السالبة (الالكترونات) منطبق على مركز الشحنة الموجبة (النواة). و لكن هذا الانطباق يتم في الحالة المتوسطة، فالموقع اللحظي لمركز شحنة الغمامة الالكترونية (و بسبب حركة الالكترونات) غير ثابت في نقطة واحدة بل متغير الموقع ولا ينطبق في كل اللحظات الزمنية على مركز الشحنات الموجبة (ولكن في المتوسط يكونان منطبقان على بعضهما). لذلك يظهر في أية لحظة زمنية عزم ثنائي قطب كهربائي $\vec{p}$. و الشكل 2–أ يمثل أنه في لحظة زمنية معينة يكون للذرة (1) عزم ثنائي $\vec{p}_1$. و هذا الثنائي القطب يولد مجالا كهربائيا $\vec{E}$ عند مركز الذرة (2) يساوي $\vec{E} = \frac{2\overrightarrow{p_1}}{r^3}$. و المجال الكهربائي هذا يحث في الذرة (2) عزم ثنائي قطب آني يساوي: $\overrightarrow{p_2} = \vec{E} = 2\alpha\overrightarrow{p_1}/r^3$. و في هذه اللحظة يتفاعل ثنائيا القطب $\vec{p}_1$ و $\overrightarrow{p_2}$، و طاقة التفاعل تساوي:

$$U_{12}(r) = \frac{1}{4\pi E_0}\left(\frac{\vec{p}_1 \cdot \overrightarrow{p_2}}{r^3} - \frac{3(\vec{p}_1.\vec{r})(\overrightarrow{p_2}.\vec{r})}{r^5}\right)$$

و نظرا لتوازي $\vec{p}_1$ و $\overrightarrow{p_2}$ و انطباق خط عملهما على الخط الواصل بينهما فان الطاقة الكامنة تتصف تقريبيا بالصورة التالية:

$$U_{12}(r) = \frac{1}{4\pi E_0}\left(\frac{-2\vec{p}_1 \cdot \overrightarrow{p_2}}{r^3}\right) = \frac{1}{4\pi E_0}\left(-\frac{4\alpha p_1^2}{r^6}\right)$$

حيث استعملنا الوحدات الدولية:

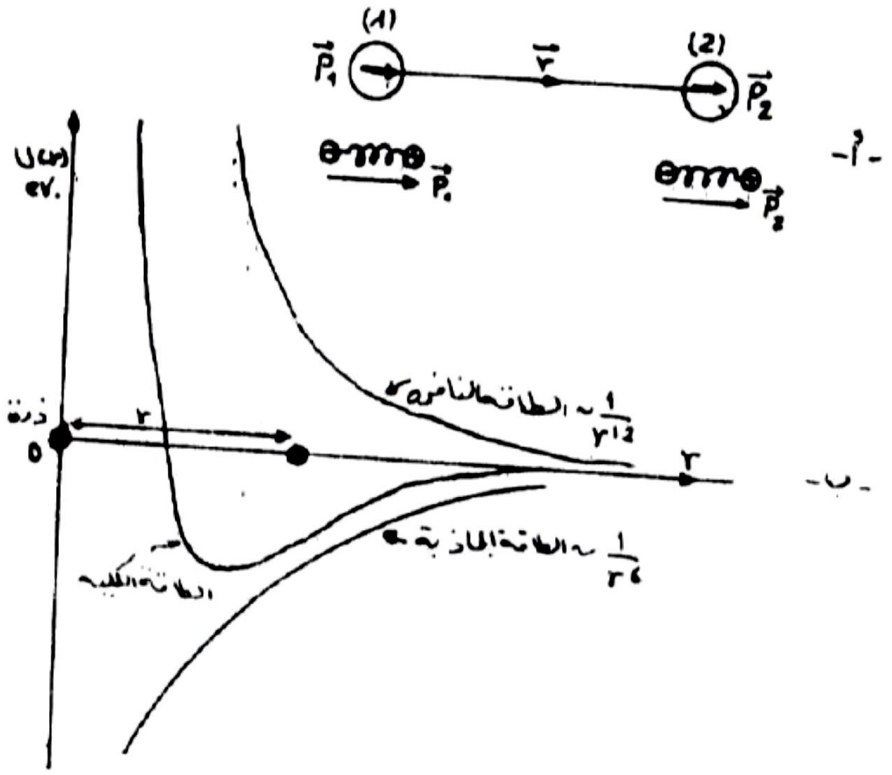
$$U_{12}(r) = -\frac{\mathrm{C}}{r^6}$$

و الاشارة السالبة دليل على أن قوة التفاعل تجاذبية (بين الذرتين المتعادلتين) و هذه الطاقة تعتمد على $-\frac{1}{r^6}$ لذلك فهي تتناقص و تختفي بسرعة فائقة بزيادة r. تعطي هذه المعادلة طاقة جذب بالمقدار $0.03\mathrm{Ev}$. و لكن هذه القيمة قليلة جدا مقارنة مع النتائج العملية، لذلك نتوقع قيمة للثابت C أكبر من القيمة المعطاة أدناه. و عاى كل حال تحسب قيمة Cعمليا.

و الآن نقيم الثابت C: $\mathrm{C}=\frac{1}{4\pi E_0}4\alpha p_1^2$: ان وحدات α هي (طول)^3 لذلك نفرض قيمتها في حدود r_0^3 (حيث r_0 نصف قطر الذرة المساوي تقريبا 1Å) و عزم ثنائي القطب يساوي er_0 لذلك نقدر قيمة C :

$$\mathrm{C} \approx 9 \times 10^9 \times 4(10^{-10})^3(1.6 \times 10^{-19} \times 10^{-10})^2 = 10^{-77} joul.m^6 = 10^{-58} erg.cm^6$$

و على أساس مسافة الجوار الأقرب في بلورة الأركون المساوية الى $\frac{a}{\sqrt{2}} = 3.7\ \text{Å}$



الشكل 2- الحالات الممكنة للتأثير المتبادل ين ذرتين

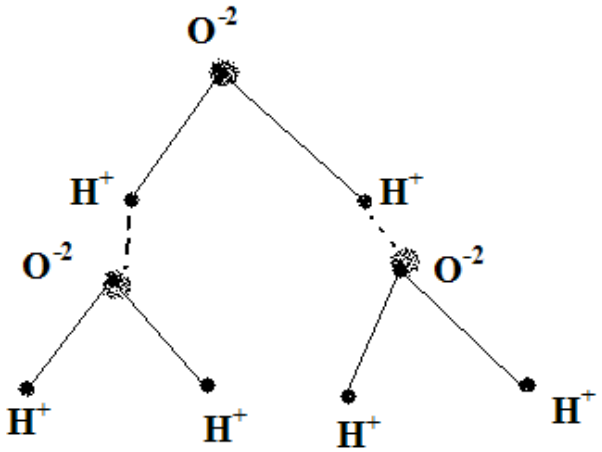
يمكن سرد بعض ملامح الرابطة الجزيئية في النقاط الآتية:

- ❖ يكون التوصيل الكهربي في المركبات الجزيئية فقير جدًا 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 3 1g/cm ، وتكون درجة حرارة انصهارها منخفضة وتزداد بزيادة الوزن الجزيئي (مع بعض الاستثناءات).

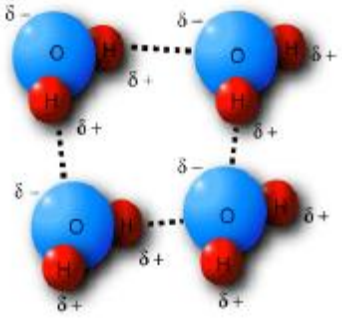
❖ تكون طاقة الربط التساهمية بين الذرات لتكوين الجزيئات قوية (100–400 kJ/mole) ، و تكون القوة بين الجزيئات لتكوين الحالة الصلبة ضعيفة (5–20 kJ/mole).

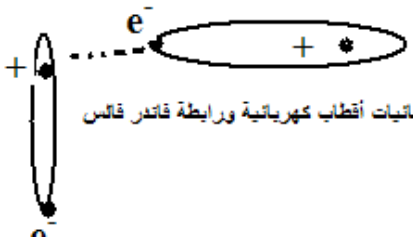
❖ قوة فاندروالز لا تخص بلورات الغازات الخاملة فقط، فهي موجودة باستمرار متراكبة مع الاواصر من الانواع الأخرى، هذه الاواصر أقوى من آصرة فاندروالز الضعيفة. و لكن قوة فاندروالز تشكل الآصرة التجاذبية الوحيدة بالنسبة للبلورات الجزيئية أو بلورات الغازات الخاملة.

أمثلة مختلفة لتشكل رابطة فاندروالز:

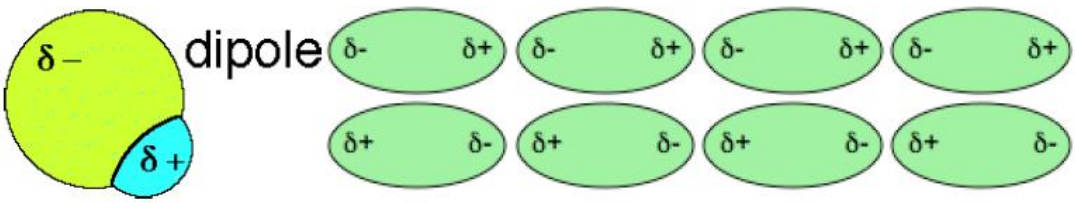


تنظيم جزيئات الماء بسبب الرابط الهيدروجينية





ثنائيات أقطاب كهربائية ورابطة فاندر فالس



3- قوة التنافر بين الذرات:

يلعب مبدأ باولي و الذي ينص على أنه لايمكن لإلكترونين أن يشغلا نفس الحالة الكمية المحددة بالاعداد الكمية (يضمها العدد الكمي البرمي–السبيني s) كأساس لوصف وجود قوة التنافر بين الذرات أو الايونات المتقاربة من بعضها بحيث تتراكب غيمها الالكترونية. و رياضيا تؤخذ طاقة التنافر متناسبة مع r^{-p} حيث p=12 للبلورات الجزيئية أو قيمة أخرى للبلورات الايونية أو تعتبر بالصورة $\lambda e^{-r/p}$ حيث λ و p ثوابت تجريبية.

طاقة التفاعل بين الذرتين j,i (فاصلتهما r_{ij}) في البلورات الجزيئية تخضع لعلاقة ليونارد–جونس:

$$U_{ij} = 4E[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{6}]$$

حيث E وσ –ثوابت تجريبية. و طاقة ربط البلورة في درجات الحرارة الواطئة تساوي:

$$U_{tot} = \frac{N}{2}\sum_{i\neq j} U_{ij}(r) = 2NE[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} A_{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{6} A_6]$$

حيثN : عدد ذرات البلورة، R: فاصلة الجوار الأقرب و$r_{ij} = Rp_{ij}$ و $A_n = \sum_{i\neq j} p_{ij}^{-n}$.

كل بلورات الغازات الخاملة جزيئية ذات التركيب المكعب الممركز الوجوه FCC حيث $A_6 = 14.45$ و $A_{12} = 12.13$. و كذلك تعتمد القيمة $\frac{R_0}{\sigma} = 1.09$ كشرط للتوازن حيثR_0 فاصلة الجوار الاقرب عند التوازن، إذن

$$U_{tot}(R) = 2NE\left[4.31\left(\frac{R_0}{R}\right)^{12} - 8.62\left(\frac{R_0}{R}\right)^{6}\right], U_{tot}(R_0) = -8.6NE$$

و يعرف معامل الانضغاط الحجمي بثبوت درجة الحرارة الواطئة و عند التوازن حيث الحجم V_0 بالعلاقة:

$$B = [V\frac{d^2U_{tot}}{dR^2}\left(\frac{dR}{dV}\right)^2]_{R_0} \quad \text{أو}$$

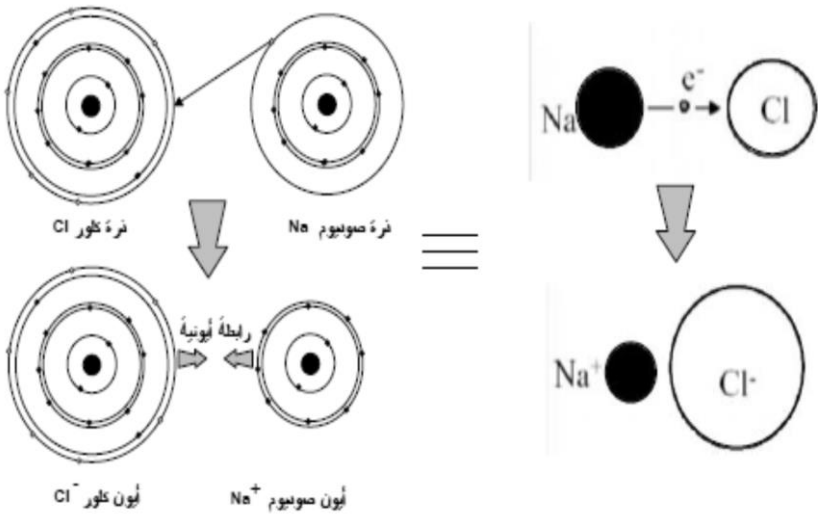
$$B = V_0(\frac{d^2U_{tot}}{dV^2})_{T,V_0}$$

في حالة التركيب FCC لدينا $V = \frac{a^3}{4}N$، $R = \frac{a}{\sqrt{2}}$ نجد : $B = 75E/\sigma^3$

4- <u>الروابط الأيونية</u>:

تتكون الرابطة الأيونية غالبا بين الفلزات و اللافلزات وتعد هذه الرابطة من أقوى الروابط الموجودة في الحالة الصلبة .تتميز ذرات الفلزات بكبر حجمها وصغر جهد تأينها وبالتالي سهولة فقد الذرة إلكترونًا والتحول إلى أيون موجب. على النقيض، تتميز ذرات اللافلزات بصغر حجمها وكبر جهد تأينها وكبر ميلها الإلكتروني وبالتالي سهولة اكتساب الذرة إلكترونًا والتحول إلى أيون سالب .تكون الأيونات السابقة أكثر استقرارًا من الذرات لأن تركيب الذرات يتحول إلى تركيب يشبه تركيب ذرات أقرب غاز خامل .

عند تقارب ذرتين، في الاولى الكترون واحد عند فقده تصبح كل مدارات الذرة معلقة مثل ($Na : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) و في الثانية نقص الكترون واحد عند اضافته تصبح كل مدارات الذرة مغلقة مثل ($Cl : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$) فإن التفاعل الذي يتم بينهما هو هذه الرغبة في كليهما بإنتقال الكترون واحد من الصوديوم إلى ذرة الكلور. فيتحول كلاهما إلى أيونان Na^+ و Cl^-، عندئذ يتجاذبان بقوة كولومبية تسمى بالآصرة الأيونية. كما يوضحها الشكل 3.



الشكل 3– تكون الرابطة الأيونية بين الصوديوم و الكلور

و الآصرة الأيونية توجد على الخصوص في بلورات هاليدات القلويات التي تأخذ التركيب البلوري ذو الفئة المكعبة تحت الضغط الإعتيادي. فالأيون الموجب هو أحد ذرات المعادن القلوية و الأيون السالب هو أحد الهالوجينات. وكل بلورات هاليدات القلويات تتبلور بصورة **NaCl** ماعدا **CsCl**، **CrBr**، **CrI** ذوات التركيب **CsCl** و ذلك في الظروف الاعتيادية.

4–أ– **<u>طاقة مدلونك</u>**:

الطاقة الكولومبية المتبادلة بين أيونين شحناتهما **g(±)** تساوي:

$$U_{ij}^{(1)} = (\pm)g^2/4\pi E_0 r_{ij}$$

حيث r_{ij} المسافة بين مركزي الأيونين **i, j** و تؤخذ الاشارة الموجبة للتنافر و السالبة لتجاذب الشحنات المختلفة الاشارة. لذلك فطاقة الأيون **i** المتبادلة مع كل أيونات البلورة **j** تساوي:

$$U_i^{(1)} = \sum_{i \neq j} (\pm)g^2/4\pi E_0 r_{ij} = g^2/4\pi E_0 R \sum_{j \neq i} \frac{(\pm)}{p_{ij}}$$

حيث جعلنا $r_{ij} = Rp_{ij}$ تحسب المسافة بين الأيون **i** و أي أيون **j** بدلالة مسافة الجوار الأقرب **R** و الطاقة الكولومبية لكل البلورة المتكونة من **2N** أيون أو **N** جزيء تساوي:

$$U_{tot}^{(1)} = -\frac{Ng^2}{4\pi E_0 R}(\alpha)$$

حيث:

$$U_i^{(1)} = \sum_j \frac{(\pm)}{p_{ij}}$$

و الطاقة $U_{tot}^{(1)}$ تسمى طاقة مدلونك، و الاشارة السالبة وضعت حتى تكون الطاقة تجاذبية.

4-ب- <u>طاقة الربط</u>:

اضافة الى القوى الكولومبية الجاذبة، توجد قوى أخرى غير كولومبية نافرة تمنع المزيد من الاقتراب بين الايونات و أساسها معتمد على نظرية باولي. توصف طاقة القوى التنافرية بالمعادلة التالية:

$$U_{ij}^{(1)} = \lambda e^{-r_{ij}/p}$$

حيث r_{ij}- المسافة بين الأيونين **i و j** المتفاعلين. λ **و** p- ثوابت تحدد من تجارب قياس ثوابت الشبكة و الإنضغاطية. و الطاقة الكامنة للأيون **i** نتيجة تفاعله مع أقرب جيرانه (r_{ij}=R) تساوي:

$$U_i^{(2)} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Z} \lambda e^{-r_{ij}/p} = Z\lambda e^{-R/p}$$

حيث Z عدد الجوار الأقرب، R فاصلة الجوار الأقرب . و الطاقة التنافرية الكلية للبلورة ذات 2N أيون تساوي:

$$\mathrm{U}_{\mathrm{tot}}^{(2)} = NZ\lambda e^{-R/p}$$

وطاقة الربط (باهمال الطاقة الحركية عند درجات الحرارة المنخفضة) تساوي:

$$U_{tot} = \mathrm{U}_{\mathrm{tot}}^{(1)} + \mathrm{U}_{\mathrm{tot}}^{(2)} = N(Z\lambda e^{-R/p} - \frac{|\alpha| g^2}{4\pi E_0 R})$$

وفي حالة الاتزان نجد:

$$(\frac{dU_{tot}}{dR})_{R=R_0} = 0; \quad R_0^2 e^{-R_0/p} = \frac{p|\alpha| g^2}{4\pi E_0 Z\lambda}$$

نحصل على طاقة البلورة الكلية عند التوازن:

$$U_{tot} = -\frac{N|\alpha| g^2}{4\pi E_0 R_0}(1 - \frac{p}{R_0})$$

و حيث أن $p<<R_0$ لذلك فالطاقة الكلية تحدد أساسا بطاقة مدلونك الكولومبية.

4-ج- <u>معامل المرونة الحجمية</u>:

بتطبيق معامل المرونة الحجمية B للتركيب NaCl حيث $V=2NR^3$، $R=a/2$ نجد

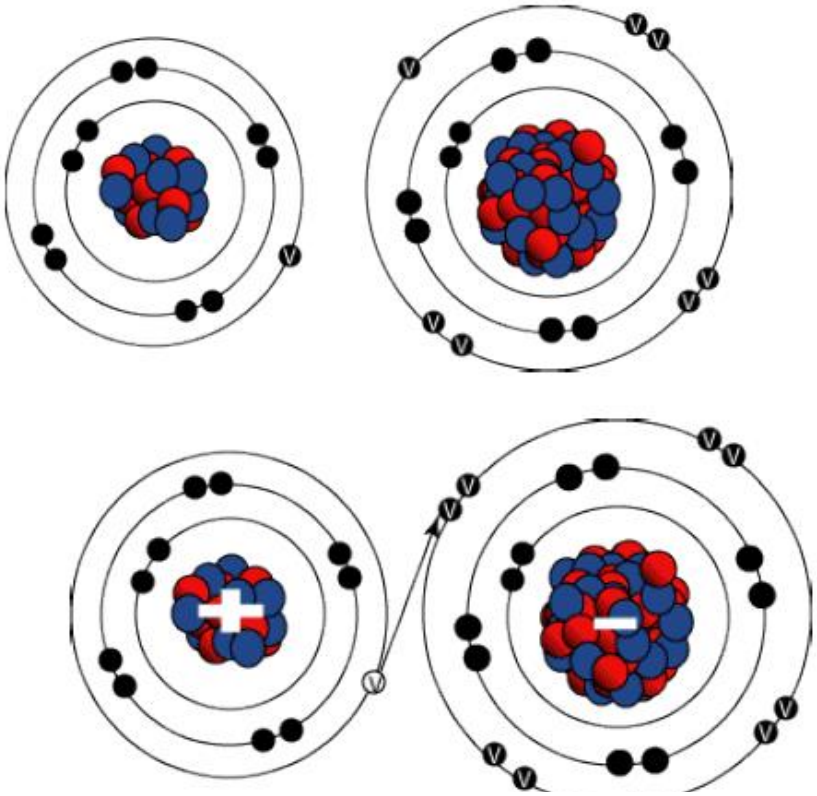
$$B = -\frac{|\alpha| q^2}{4\pi E_0 18 R_0^4}(\frac{R_0}{p} - 2)$$

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 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).

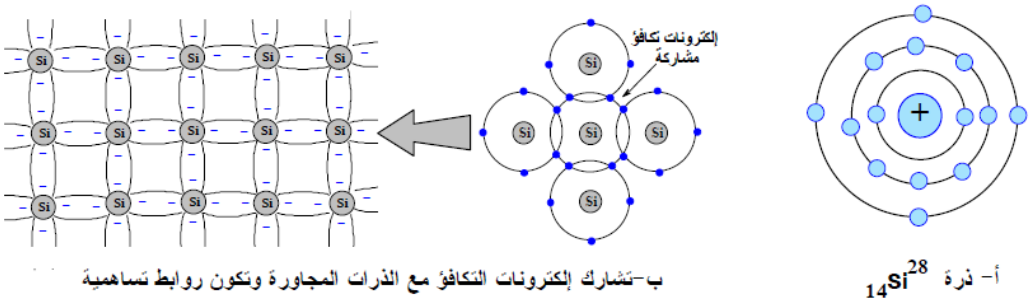
أمثلة مختلفة لتشكل الرابطة الايونية:



5- <u>الروابط التساهمية</u>:

تنشأ الرابطة التساهمية بين الذرات عندما تساهم كل ذرة، بالتساوى، بإلكترونات تكافؤ مع بعضها البعض، حيث تكتمل الاغلفة الخارجية وتصل كل من الذرتين إلى حالة أكثر استقرارًا.

تحدث هذه الرابطة بين الذرات المتشابهه (كما فى حالة جزيئات الغازات او جزيئات العنصر الصلب)، كما تحدث بين الذرات المختلفة (كما فى حالة المركبات التساهمية).



الشكل 4- الروابط التساهمية في بلورة السليكون النقية

و تتمتع البلورات أو الجزيئات ذات الأواصر التساهمية بالخصائص التالية:

1- فاصلة الجوار الأقرب تكون صغيرة جدا مقارنة ببقية الاواصر، فمثلا المسافة بين ذرتين Cl–Cl في جزيئة Cl_2 تساوي 2Å بينما المسافة بين ذرات الاركون في بلورته تساوي 3.76Å.

2- طاقة التكوين للبلورات أو الجزيئات التساهمية كبيرة و معامل المرونة الحجمية يكون كبير أيضا طبعا بالنسبة لبقية الأواصر.

3- بالنسبة للبلورات التساهمية يكون عدد ذرات الجوار الاقرب محددا و ثابتا. و هذا العدد يساوي أربع في حالة البلورات ذات التركيب الماسي. أما ذرة الهيدروجين فتشكل آصرة تساهمية مع ذرة أخرى واحدة فقط من الهيدروجين مكونة جزيئة H_2 و هذه الخاصية تسمى بالإشباع.

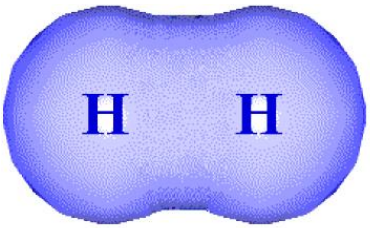
4- عند تكون آصرة تساهمية لذرة ما مع ذرة أو ذرات أخرى فإن هذه الاصرة ستتكون في تلك الاتجاهات حيث موقع أكبر جزء من الغيمة الالكترونية المحيطة بنواة الذرة. و عند

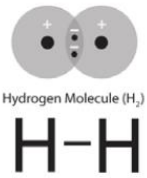
تكون الاصرة سينتج عن تراكب الغيم الالكترونية في تلك الاتجاهات كثافة الكترونية عالية.

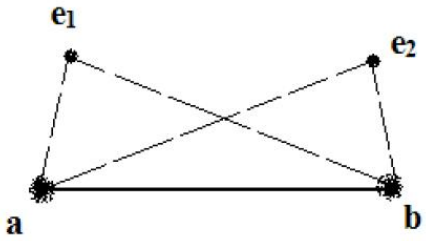
5- تتحقق الاصرة التساهمية الواحدة بالكترونين متعاكسين بالسبين، من كل ذرة للمركب أو العنصر يساهم الكترون واحد لتكوين آصرة واحدة. و الالكترونات المكونة للآصرة تحاول أن تتموضع في الفضاء بين الذرتين المتربطتين بهذه الآصرة.

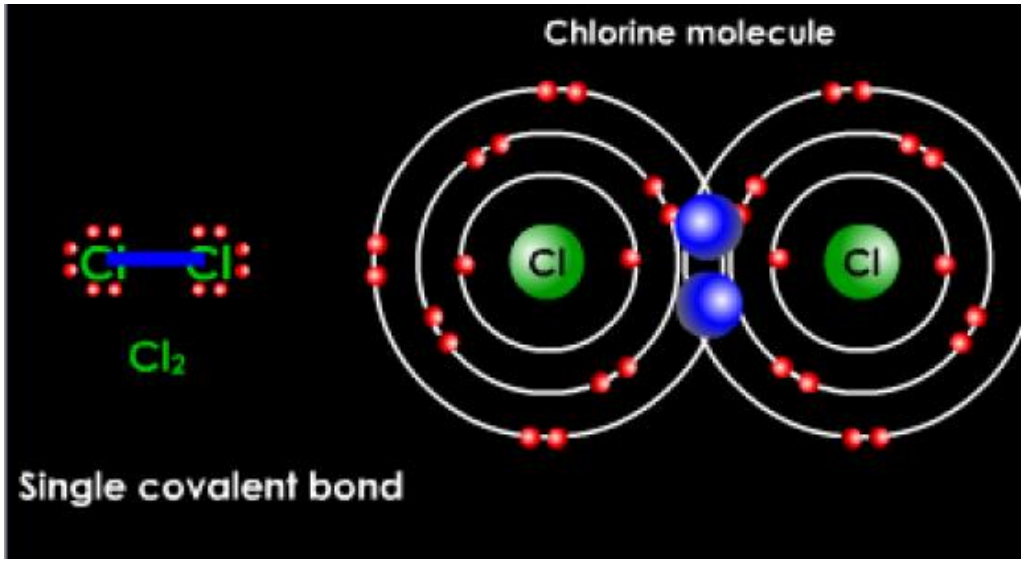
من الجدير بالذكر أنه توجد مواد تكون فيها الروابط عبارة عن خليط من الروابط الأيونية والروابط التساهمية مثل بلورات InSb و GaAs. و درجة أيونية الاصرة الايونية-التساهمية تعتمد على طاقتي التأين و الالفة للذرات المساهمة في الاصرة و كذلك تعتمد على مايسمى بالسلبية الكهربائية χ و هي الكمية الواصفة لامكانية ذرة ما على جذب الغيمة الالكترونية المشاعة عندما تدخل تلك الذرة في ذلك الجزيء أو تلك البلورة.

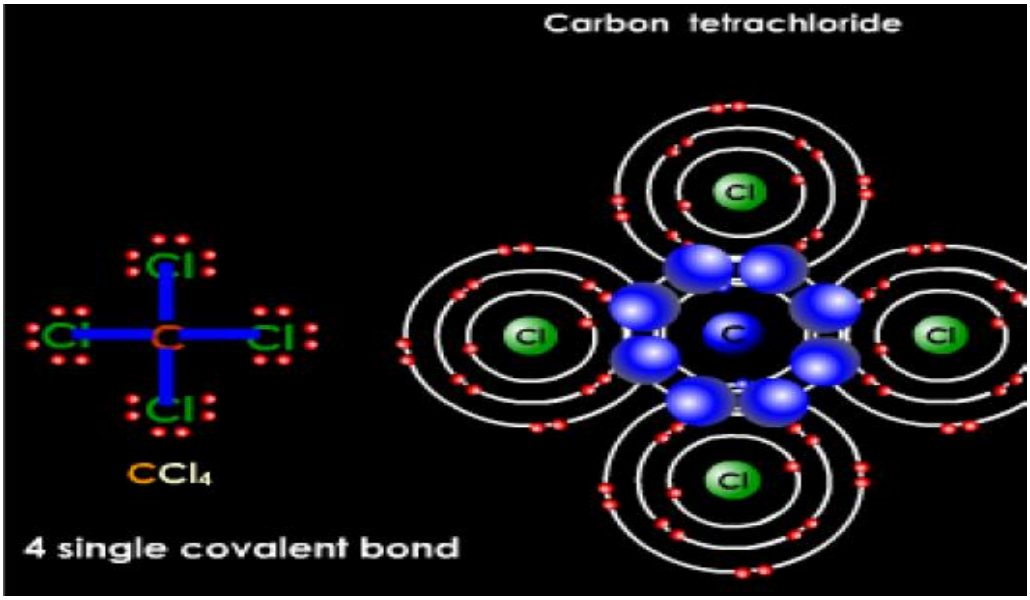
أمثلة مختلفة لتشكل الرابطة التساهمية:

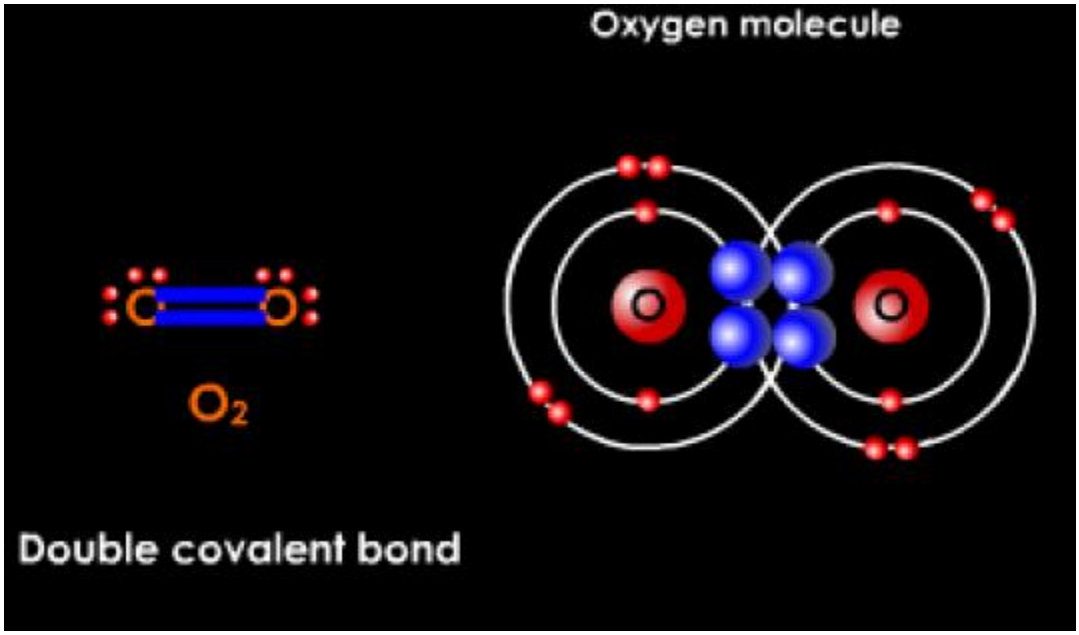


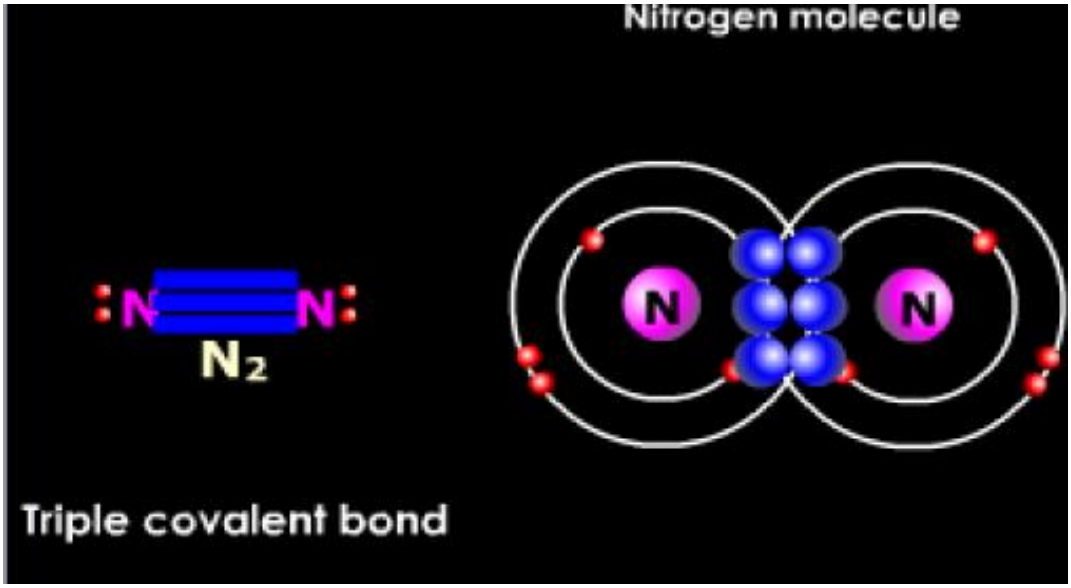







Carbon tetrachloride
Cl
Cl
C
Cl
Cl
CCl4
4 single covalent bond
Cl
Cl
C
Cl
Cl


Oxygen molecule
O
O
O2
Double covalent bond
O
O

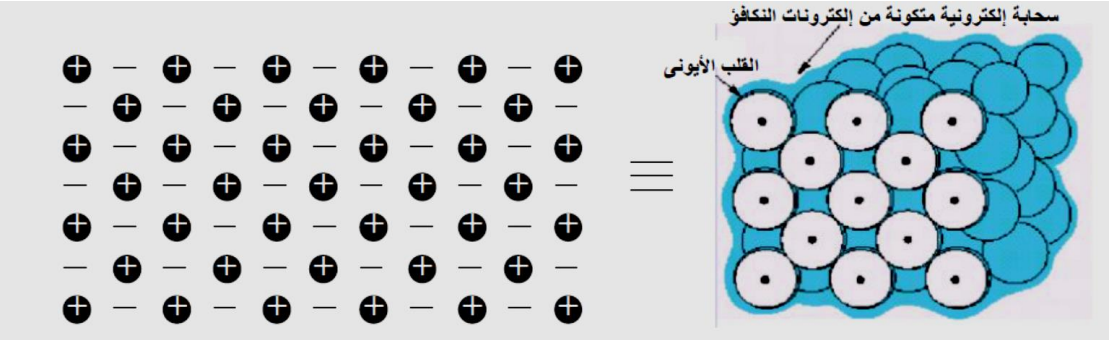


6- <u>الروابط المعدنية</u>:

أصرة المعادن لايمكن أن تكون من نوع فاندوالس و لايمكن أن تكون أيونية بسبب عدم تكوين أيونات متعاكسة الاشارة و لايمكن أن تكون تساهمية بسبب عدم امكانية الالكترونات الخارجية لتكوين أواصر تساهمية حسب العدد التناسقي إذن فهذه أرة من نوع جديد. و يمكن تصور المعدن على أنه أيونات موجبة تكون التركيب البلوري و محاطة ببحر من الالكترونات المشاعة عن كل الذرات و هذه الالكترونات تنتسب لكل البلورة.

وبذلك يمكن تخيل المعدن كما لو كان مكون من أيونات موجبة(مرتبة الشكل) تسبح في بحر من الإلكترونات السالبة .أي أن الاصرة المعدنية تنتج من السحابة المتكونة من إلكترونات التكافؤ الحرة في المعدن وايونات المعدن الموجبة وتؤدى هذه الرابطة إلى تقليل قوى التنافر بين الأيونات الموجبة في الشبيكة البلورية .وهكذا، في الشبيكة البلورية للمعدن، تنشأ الرابطة من التأثير المتبادل بين الأيونات الموجبة وبين الغاز الإلكتروني (السحابة الالكترونية) كما يبين الشكل 5 . تعزى جودة كل من التوصيل الكهربي والتوصيل الحراري في المعادن إلى السحابة الإلكترونية المتكونة من إلكترونات التكافؤ الحرة .تعتمد قوة الرابطة المعدنية على عدد إلكترونات

التكافؤ في ذرة امعدن، حيث تزداد قوة الربط كلما زاد عدد إلكترونات التكافؤ في ذرة المعدن. وبالتالي تصبح البلورة أكثر صلابة وأعلى في درجة الانصهار وفى التوصيل الكهربائي والحراري.



الشكل 5– مخطط مبسط للروابط في البلورات المعدنية

ولتقييم طاقة الرابطة المعدنية نعتبر في درجة الصفر المطلق جسما معدنيا مكونا من N أيونا موجبا و مثل هذا العدد من الالكترونات الحرة. و من وجهة نظر الكهربائية الساكنة، يمكن اعتبار هذا الجسم كبلورة أيونية مؤلفة من 2N أيونا من نوعين مختلفين. طاقة التفاعل الناتجة منسوبة لذرة واحدة تحسب من العلاقة التالية:

$$U_{es} = -\frac{Z^{*2}e^2}{2r_0}\alpha$$

حيث:

α ثابت مدلونك للتركيب البلوري المدروس

Z^* تكافؤ ذرة المعدن

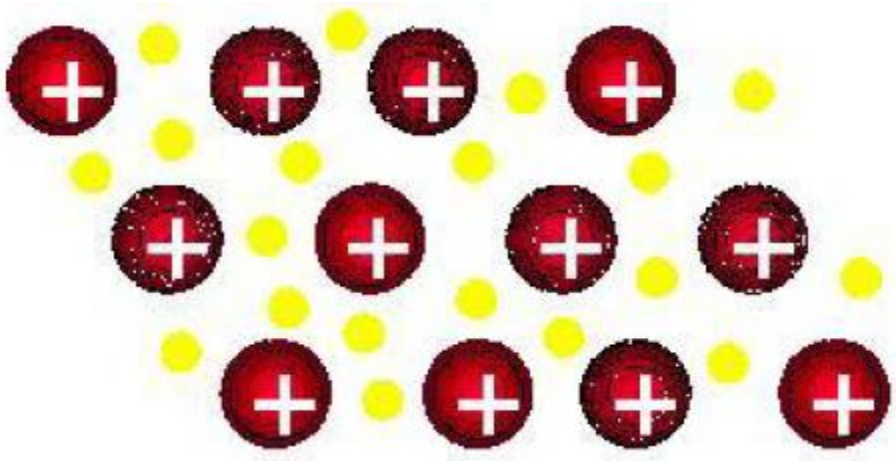
r_0 نصف قطر كرة الايون الموجب. و لكن يمكن اعتبار $R_0=2r_0$ فاصلة الجوار الاقرب بين الايونات الموجبة.

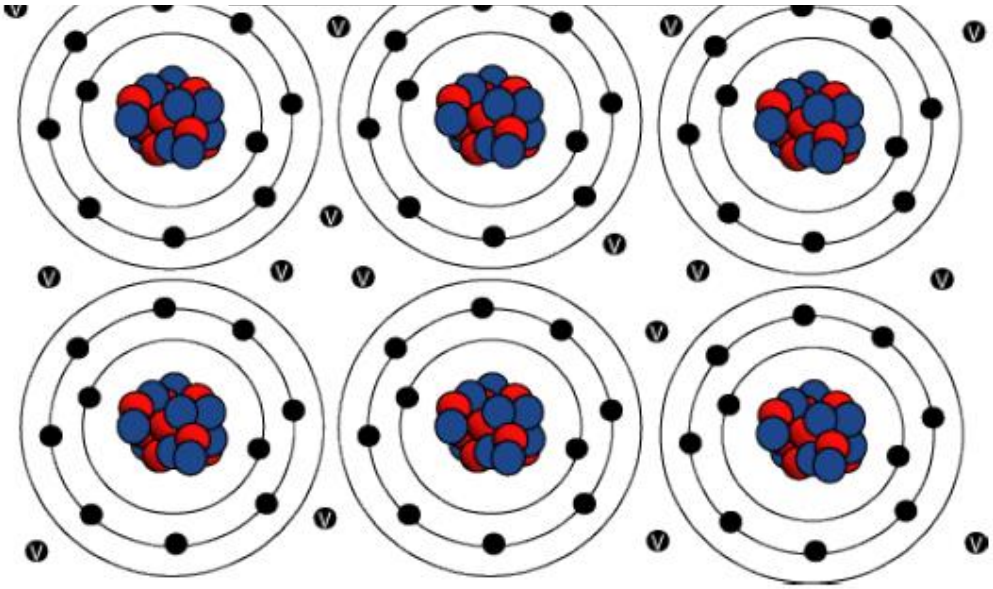
هذا النموذج يصلح للعناصر مثل K, Li, Na و لايصلح للعناصر مثل Be و سبب ذلك هو إهمالنا لطاقة التنافر بين الايونات الموجبة. بما أن كثافة الالكترونات عالية يجب أن نتعامل مع الموضوع في الفيزياء الكمية. أما بالنسبة للعناصر الانتقالية الحديدية أو الترابيات النادرة حيث تكون المدارات الداخلة 3d و 4f غير ممتلئة فأن لها خصائص مغناطيسية تؤثر بشكل كبير على طاقة الربط في الرابطة المعدنية.

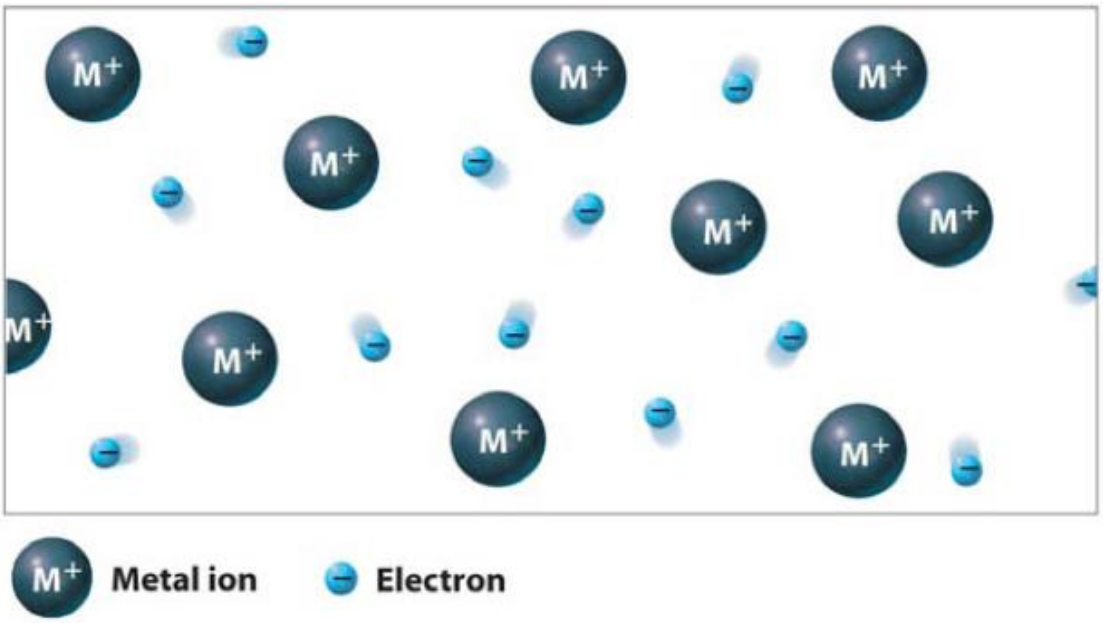
يمكن تلخيص بعض ملامح الرابطة المعدنية في النقاط الآتية:

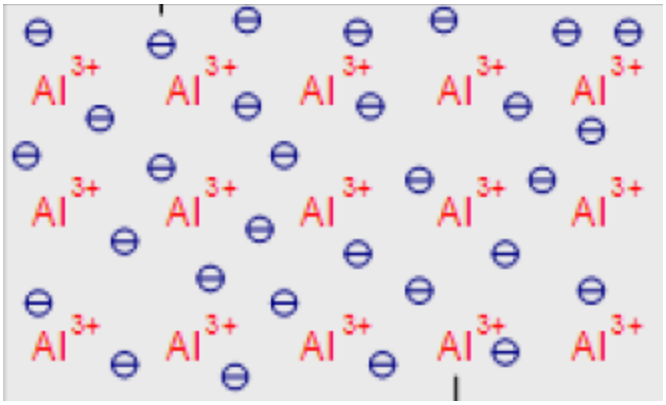
- ❖ يمكن تصور نموذج بسيط للرابطة المعدنية هو اعتبار أن أيونات المعدن تسبح فى بحر من الالكترونات.
- ❖ طبقا لنظرية الأنطقة، يولد التفاعل بين عدد لانهائي من مستويات الطاقة الذرية عدداً لانهائياً من أنطقه الطاقة الجزيئية (نصفها مترابط والنصف الأخر متنافر)، ومن ثم، يغيب مفهوم الطبيعة المقننة لمستويات الطاقة الذرية في بلورة المعدن.
- ❖ يمكن تصور بلورة المعدن كما لو كانت جزئ كبير لا تتبع الالكترونات فيه ذرة بعينها.
- ❖ تتميز المعادن بخاصية الانعكاسية الجيدة وذلك نظرا لحالات الطاقة المتصلة وبالتالي فإن جميع الفوتونات تمتص بواسطة المادة وبسرعة يعاد انبعاثها.
- ❖ عند تطبيق فرق جهد على المعدن فإن الفجوات (الأيونات الموجبة) تتحرك نحو المهبط، بينما تتحرك الالكترونات الفردية نحو المصعد. ونظرا لوجود فجوات عديدة في نطاق التوصيل جاهزة للإتحاد مع الالكترونات الفردية فإن حركة الشحنات تكون سريعة.

أمثلة مختلفة لتشكل الرابطة المعدنية:





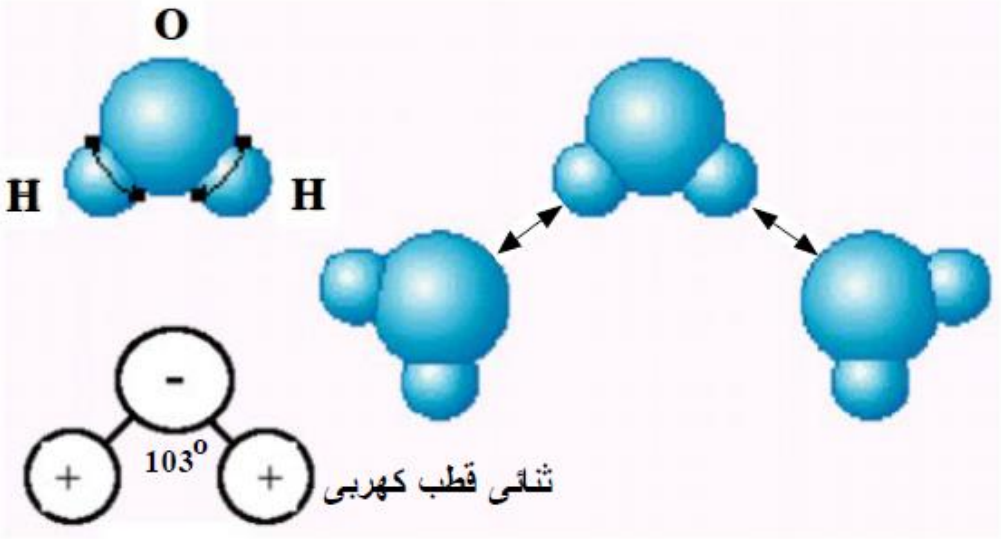




7- روابط الأواصر الهيدروجينية:

تنشأ هذه الرابطة عند إتحاد ذرتين مختلفتين في السالبية الكهربائية وتكوين رابطة تساهمية . والمثال الجيد لهذه الرابطة هو عندما تتحد ذرات الهيدروجين مع ذرات الأكسيجين لتكوين جزئ الماء .نظرًا للاختلاف الكبير في السالبية الكهربية وفى الحجم بين ذرتي الهيدروجين والأكسيجين المتصلين برابطة تساهمية فإن الإلكترونات المساهمة في الرابطة تقضى وقتا أكبر نسبيا حول نواة الذرة الأكثر سالبيه كهربية(الأكسيجين في هذه الحالة)، الأمر الذي معه تظهر على هذه الذرة شحنة سالبة جزئيا وتظهر على الذرة الأخرى شحنة موجبة جزئيا(الهيدروجين) نتيجة ظهور

هذه الشحنات ينشأ تجاذب بين ذرات الأكسيجين و ذرات الهيدروجين وتتكون الرابطة .في هذه الرابطة تقوم ذرات الهيدروجين بعمل قنطرة مع ذرة الأكسيجين ولذلك تسمى هذه الرابطة، بالرابطة الهيدروجينية .ويمكن القول أن الرابطة الهيدروجينية هي رابطة ثانوية تتكون بين ثنائيات القطب الكهربي لجزيئات الماء المتجاورة. يوضح الشكل 6 مخطط لهذه الرابطة الهيدروجينية في جزيئات الماء.



الشكل 6– الرابطة الهيدروجينية في جزيئات الماء

تتكون الرابطة الهيدروجينية عندما يتفاعل الهيدروجين مع ذرات ذات سلبية كهربائية عالية، بحيث تسلب منه الكترونه و تبقي على البروتون، تكون طاقة ربطه صغيرة في حدود 0.1Ev لكل ذرة. تعتبر الرابطة الهيدروجينية هي المسؤولة عن ترابط و تجمع جزيئات السوائل (ماء، حوامض، كحولات....الخ) و تؤدي الى ظهور اللزوجة و الى زيادة درجة الغليان و الى التغير الشاذ بالحجم عند التسخين...الخ.

ندرس البلورات ذات الاصرة الهيدروجينية من خلال المثال النموذجي – الثلج– فعند تسخينه ينقص حجمه في البداية و عند بلوغ الدرجة 4°C يبدأ الحجم في الزيادة. لانه في البداية 0 الى

4°C تيبدأ تكسر الروابط الهيدروجينية فتقترب الجزيئات من بعضها. و بالتالي ينص الحجم أما ابتداء من 4°C فصاعدا يبدأ الحجم في الازدياد الطبيعي. تحدد الاصرة الهيدروجينية أبعاد جزيئات البروتينات و أشكالها الهندسية . و هي كذلك مسؤولة عن كثير من عمليات البلمرة الكيميائية و تلعب دورا مهما في الكيمياء العضوية و في البيولوجيا مثل دراسة الاحماض النووية مثل RNA,DNA.