المركز الجامعي عبد الحفيظ بوالصوف ميلة
معهد العلوم والتكنولوجيا
قسم الهندسة الميكانيكية والكهروميكانيك

الكيمياء المعدنية

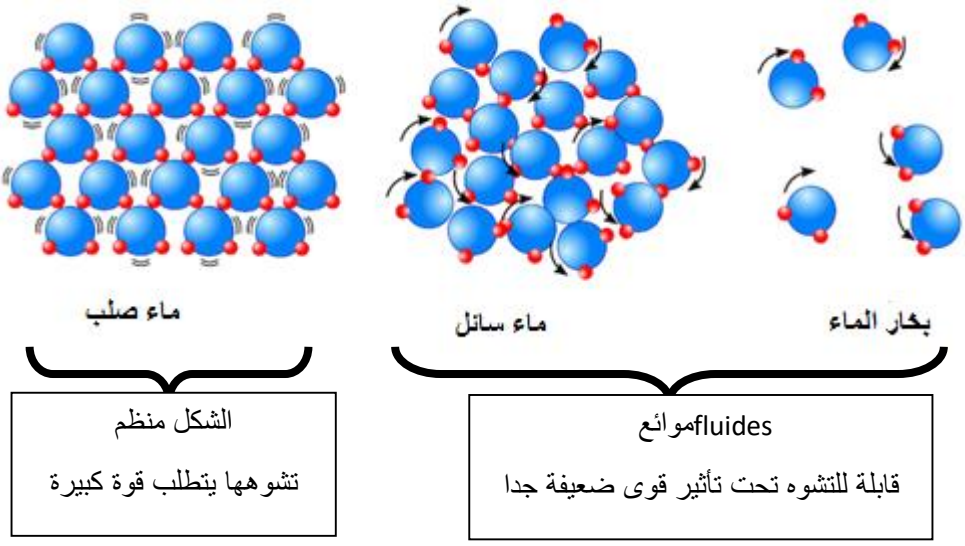
السنة الثانية هندسة طرائق

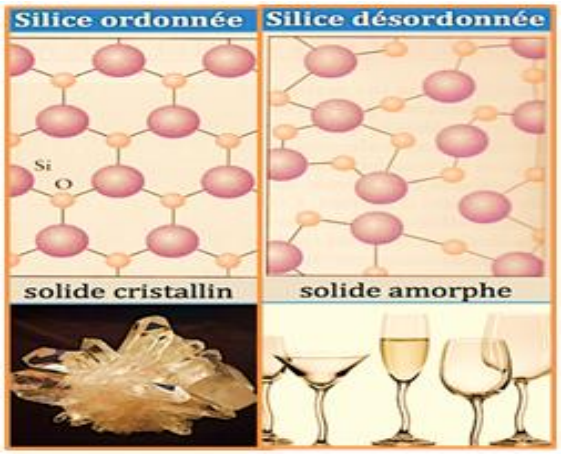
د. مرزوقي صورية

الفصل الثاني: كيمياء البلورات Cristallochimie

II.1.مقدمة:

في الطبيعة تتواجد المادة في ثلاث حالات: صلبة ، سائلة غازية (يتم تحديد الشكل الذي توجد فيه المادة من خلالالاحتكاك بين جزيئاتها)





يمكن أن توجد المواد الصلبة في حالتين مختلفتين:

-الحالة المضطربة التي تتميز بهيكل غير مرتب هذه هي حالة الأنظمة غير المتبلورة amorphe، على سبيل المثال الزجاجيات.

- الحالة المرتبة التي تتميز ببنية مرتبة تتوافق مع المواد الصلبة البلورية solides cristallin.

: يتم تصنيف المواد الصلبة البلورية الى نوعين:

1. البلورات الجزيئية cristaux moléculaires: تتكون من تراص منتظم من الجزيئات ,H_2O (glace I) CO_2, I_2…).
2. بلورات الماكروجزيئية cristaux macromoléculaires : النمط الذي يتكرر بشكل دوري يتكون من مجموعة من الذرات او الجزيئات الذي يحل محل مفهوم الجزيء كمكون كيميائي بالبلورة التي تشكل ، وهنا نعتبر النمط المتكرر بأكمله كجزيء عملاق و نجده في عدة انواع من البلورات:

بلورات أيونية critaux ioniques

بلورات تساهمية cristaux covalentes

بلورات معدنية cristaux minéraux

- من بين اللافلزات C non-métaux ، Si، Ge، P، As، Sb، Se، تعطي بلورات تساهمية.

الأجسام البسيطة الأخرى H_2 ، ثنائي الهالوجينات ، الغازات النبيلة ...) تتبلور في شكل بلورات جزيئية.

- بالنسبة للأجسام المركبة ، إذا كان الفرق في الكهرسلبية بين العناصر كبيرا ، فسيكون هناك تكوين بلورات أيونية. من ناحية أخرى، إذا كان الفرق في الكهروسلبية صغيرا، فستكون البلورات تساهمية أو جزيئية.

تختلف الخصائص الفيزيائية حسب طبيعة البلورات:

أ. درجة حرارة الانصهار: البلورات الجزيئية لها درجات حرارة انصهار منخفضة ، عادة أقل من 0 درجة مئوية. تحتوي البلورات المعدنية على مجموعة واسعة إلى حد ما من درجات حرارة الانصهار. في حين أن البلورات الأيونية والبلورات التساهمية لها درجات حرارة انصهار عالية جدا

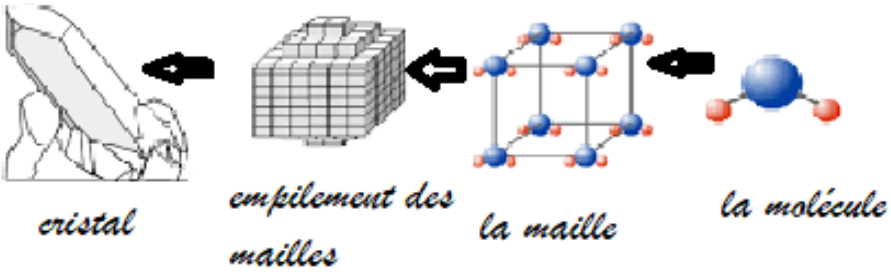
البلورات الجزيئية	البلورات الماكروجزيئية		
	معدنية	ايونية	تساهمية
He -272,2°C	Na 97.8°C	NaCl 801°C	C (diamant) < 3550°C
Cl_2 -101°C	Zn 419.6°C	CaO 2580°C	C (graphite) 3670°C (تسامي)
CO_2 -65,5°C	Cu 1083 °C	$CuCl_2$ 620°C	Si 1410
H_20 0°C	Fe 1535°C	ZnS 1020°C	SiO_2 (quartz) 1610°C

ب- الناقلية الكهربائية: البلورات المعدنية هي أفضل موصلات للكهرباء تليها البلورات الأيونية في الحالة المنصهرة. البلورات الجزيئية والبلورات الأيونية هي عوازل. يمكن أن تكون البلورات التساهمية عوازل (الماس) أو أشباه الموصلات Si، Geأو الموصلات أحادية الاتجاه (الجرافيت).

II.2. تعاريف:

II .1.2. البلور : UN CRISTAL

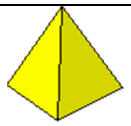
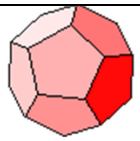
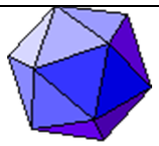
البلورة عبارة عن مادة صلبة متعددة السطوح polyèdrique تتكون من تجميع دوري للجزيئات. يمكن وصفه بالانتقال وفقا للاتجاهات المرجعية الثلاثة لطوب ذري أولي يسمى الخلية la maille.

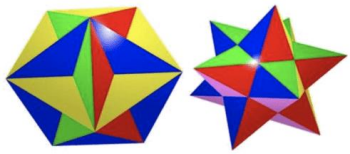
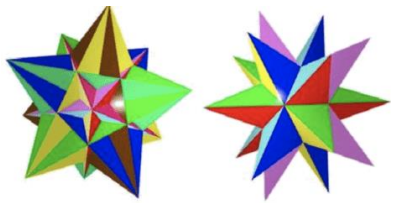
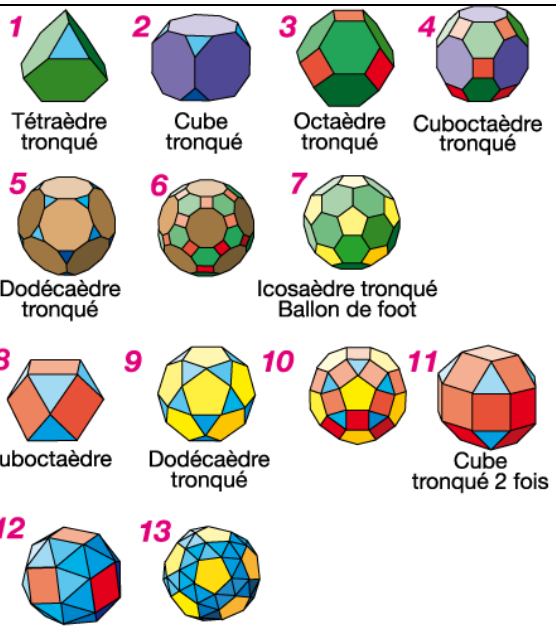


II. 2. 2. متعدد الوجوه: UN POLYÈDRE

ملاحظة الأحجار الكريمة (الكالسيت والكوارتز)تظهر أن العديد من هذه البلورات محددة بجوانب مسطحة منتظمة تتقاطع فيما بينها بزوايا حادة وفقا لتماثل غير عادي ، فهي تكشف عن مكعبات أو أهرامات أو منشورات ، أو أحجام أكثر تعقيدا ذات وجوه مسطحة تسمى متعددة السطوح .polyèdres

متعدد ال الوجوه (poly: كثير ، hèdre: وجه أو قاعدة) هو شكل هندسي ثلاثي الأبعاد مع وجوه مستوية وحواف مستقيمة.

متعددات الوجوه النظامية لPlaton				
Polyèdre	**الاسم**	**عدد الوجوه faces**	**عددالرؤوس sommets**	**عدد الحروف او الحواف d'arêtes**
	هرم راعي الوجوه Tétraèdre	4	4	6
	سداسي الوجوه مكعب Hexaèdre (cube)	6	8	12
	ثماني الوجوه ثنائي هرم مربع القاعدة Octaèdre	8	6	12
	Dodécaèdre	12	20	30
	Icosaèdre	20	12	30

متعدد الوجوه لKepler-Poinsot	متعدد الوجوه لArchimède
 Petit dodécaèdre étoilé Grand dodécaèdre étoilé  Grand icosaèdre Grand dodécaèdre	

II.3.2. الشبكة البلورة: LE RÉSEAU CRISTALLIN

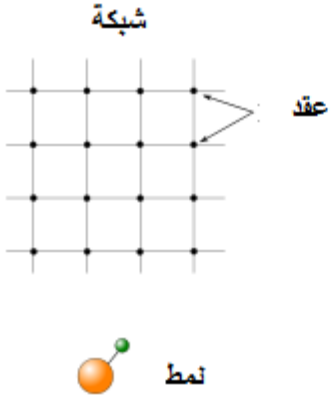
تتكون المادة الصلبة البلورية من عدد كبير من الجسيمات (الأيونات والذرات والجزيئات) الموجودة في نقاط محددة في الفضاء تسمى العقد nœuds . تتكون الشبكة البلورية من انتقال دوري للجسيمات في الاتجاهات الثلاثة للفضاء.

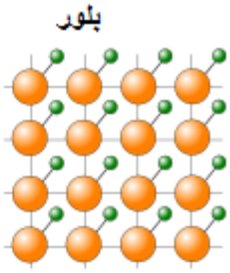
شعاع الانتقال يكتب :

$$T= u.\ a + v.\ b + w.\ c$$

حيث:

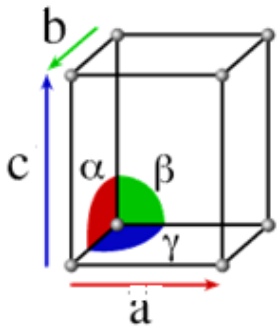
- u و v و w ثلاثة أعداد صحيحة.
- a و b و c الدورات الثلاث حسب الاتجاهات الثلاثة في الفضاء Ox و Oy و Oz ، على التوالي.





II.4.2. الخلية: LA MAILLE

الخلية هي أصغر مكون (أصغر حجم) يتوافق مع متوازي السطوح ، ويتم تعريفه بثلاثة أطوال a و b و c الدورات (périodes) حسب محاور Ox و oy و oz، على التوالي وثلاث زوايا α و β و γ. باستخدام هذه الخلية ، يمكننا ملء كامل مساحة البلورة دون ترك فجوات.

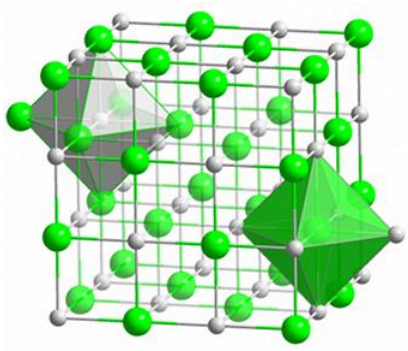


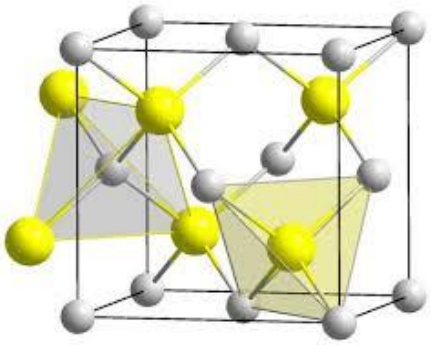
II.4.2.1. النمط : MOTIF .

النمط هو المكون الكيميائي الأساسي الذي يشكل البلورة: إنها الذرة أو الجزيء أو المجموعات الأيونية التي تحتل عقد الشبكة البلورية ، والتي تتكرر ، بشكل دوري حسب الاتجاهات الثلاثة للفضاء.

II 2.4.2. المواقع البلورية: LES SITES CRISTALLOGRAPHIQUE

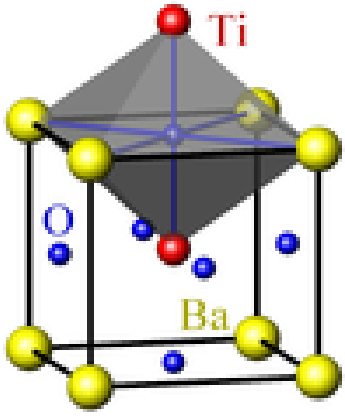
المواقع البلورية هي الفراغات التي تتخلل الذرات. الأكثر شيوعا هي مواقع tétraèdres رباعية السطوح او هرمية محددة ب 4 ذرات ومواقع octaèdres ثماني السطوح محددة ب 6 ذرات





II 3.4.2. التناسق: LA COORDINENCE

ترابط النمط المركزي في البلورة هو عدد أقرب الأنماط المجاورة في الفضاء والمتصلة بهذا النمط المركزي. ويسمى أيضا رقم التناسق أو مؤشر التناسق مثال: في تيتانات الباريوم:$BaTiO_3$



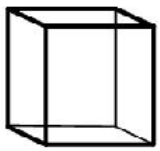
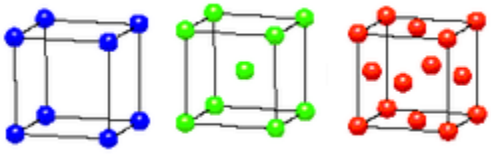
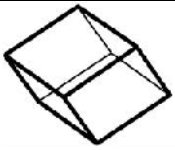
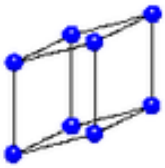
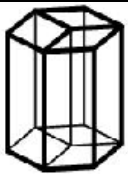
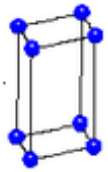
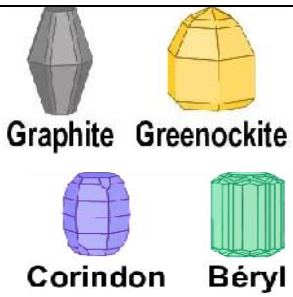
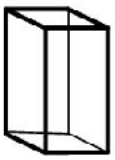
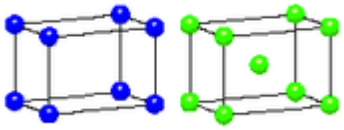
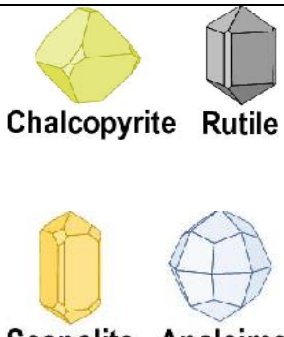
- يحتوي التيتانيوم Ti على 6 أيونات أكسجين O مجاورة على شكل اوكتآدر ثماني السطوح ، وتناسقها هو 6.
- يحتوي الباريوم Ba على اثني عشر أيونات أكسجين O مجاورة على شكل مكعبة السطوح ، وتناسقها هو 12
- يحتوي. الاكسجين O على أيونين مجاورين من Tiوأربعة أيونات Ba على شكل ثماني السطوح مشوه ، وتناسقها هو 4 + 2

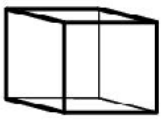
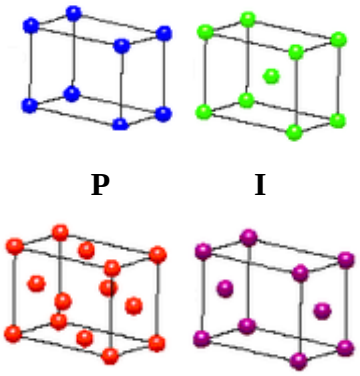
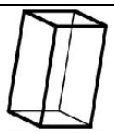
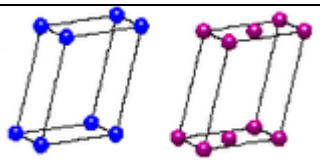
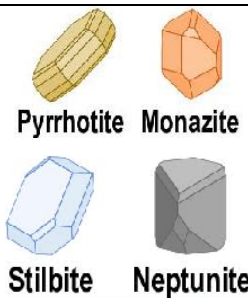
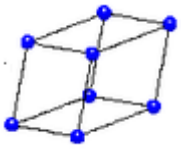
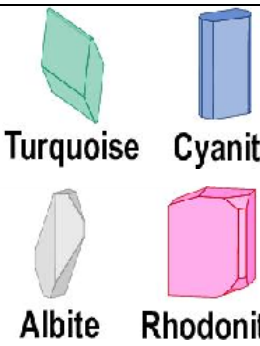
II 5.2. النظام البلوري: LE SYSTÈME CRISTALLIN

يتم وصف البلورة باستخدام نظام من ثلاثة محاور تتميز بالأطوال a و b و c على اتجاه المحاور والزوايا α و β γالتي تصنعها هذه المحاور بينهما. تمثل هذه المحاور حواف الخلية حيث يتم أخذ أصل المحاور على عقدة من الشبكة.

قبل وقت طويل من بداية دراسة البلورات، من خلال البحث الرياضي النظري عن البنية المحتملة مع الدورية في جميع الاتجاهات الثلاثة للفضاء ، أظهر أوغست برافي (1848) أنه لا يوجد سوى 14 نوعا ممكنا من البنيات التي هي متغيرات من 7 أنظمة بلورية فقط. يتم إنشاء الأنظمة البلورية 7 بواسطة وضع الاحتمالات المختلفة الممكنة على المعلمات الخطية للخلية aو b و c و بين المعلمات الزاوية α و β وγ .

في الطبيعة، لا يوجد سوى 7 أشكال أساسية متعددة السطوح (7 خلايا أولية ، تسمح ببناء اللانهاية الهيكلية للبلورات). ومع ذلك ان كانت لها نفس النظام البلوري فإنها تختلف في أبعادها. طول وعرض وارتفاع شبكة خاصة بكل شكل بلوري كيميائي.

الأنظمة البلورية	أنظمة Bravais ال (P: 14 بسيطة; I: متمركزة الوسط. C: متمركزة الوجوه؛ F: متمركزة الجوانب	امثلة
 Cubique مكعبي $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	 P I C	Galène Tétraédrite Fluorite Almandin
 Rhomboédrique ou trigonal ثلاثي $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	 P	Arsenic Cinabre Calcite Dioptase
 Hexagonal سداسي $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = 120°$	 P	 Graphite Greenockite Corindon Béryl
 Quadratique رباعي $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	 P I	 Chalcopyrite Rutile Scapolite Analcime

 **Orthorhombique** متوازي المستطيلات $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	 **P** **I** **F** **C**	Bornite Boracite Baryte Bertrandite
 **Monoclinique** احادي الميل $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90°$ $\beta \neq 120°$	 **P** **C**	 Pyrrhotite Monazite Stilbite Neptunite
Triclinique ثلاثي الميل $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	 **P**	 Turquoise Cyanite Albite Rhodonite

يمكن ان تتواجد المادة الصلبة البلورية في شكل واحد أو اكثر من شكل بلوري يتوافق مع ترتيبات مختلفة لجزيئات الذرات أو الأيونات في الشبكة. وتسمى هذه الأشكال البلورية المختلفة أصناف متآصلة **variétés allotropiques**. هذا هو الحال ، على سبيل المثال ، بالنسبة للماس والجرافيت ، وهما شكلان أو نوعان متآصلان من الكربون. تتوافق ظاهرة التآصل مع تغير في البنية البلورية تحت تأثير درجة الحرارة و الضغط.

امثلة:

- تنتمي البلورات المعدنية عموما إلى النظام المكعبي cubique (C)أو السداسي.hexagonale (H)
- تحتوي معظم المعادن على بنية بلورية متراصة compact(CFC, HC) ، أو كومة شبه متراصة semi compact (CC)

- تتبلور المعادن القلوية Li) ، Na، K، Rb، (.....Csفي النظام المكعب المركزي.(CC)
- تتبلور المعادن النبيلة مثل Au و Ag و Cu و Al و Pb و Ni و Pt في النظام المكعبي المتمركز الوجوه (CFC).
- معظم القلويات الأرضية، وكذلك بعض المعادن الانتقالية لها بنية سداسية
- تتبلور بلورات الغازات النبيلة Ne ، Ar، Kr، Xeفي النظام CFC نفس الشيء بالنسبة ل CO_2 وO_2
- إعتمادا على ظروف الضغط ودرجة الحرارة ، هناك 11 نوعا بلوريا مستقرا من الماء. من بين هذه الأصناف الجليد I نظام سداسي: إنه الشكل المستقر في ظل الظروف العادية لدرجة الحرارة والضغط. يتبلور الجليد III بنظام مكعب عند 0 درجة مئوية عند ضغوط قريبة من $3,10^8$ باسكال.

II. 3 دلائل ميلر: LES INDICES DE MILLER

يتم تقديم الاتجاهات الأساسية للشبكة الأولية التي تصف الشبكة البلورية بواسطة المؤشرات a و b و c. بينما تمثل xو y و z الإحداثيات الهندسية لعقد الشبكة.

وفقا للاتفاقيات الدولية، يتم تحديد اتجاه الصف في الشبكة البلورية بواسطة المعادلة :

$$\mathbf{R= u.a + v.b + w.c}$$

القيم الصحيحة ل u و v و w. ويرمز لها [UVW]. دون وضع الفواصل بينها. يتم تمييز المؤشرات السلبية u و v و w. بخط فوقها $\overline{U}\overline{V}\overline{W}$

يتم تعريف المستوى الشبكي (المستوى البلوري) وفقا للمعادلة:

$$\mathbf{h.x + k.y + l.z = m}\ (\ m = 0, 1, 2,\ldots\ldots\ldots)$$

و h ، k، l الأعداد الصحيحة. يرمز له (hkl) ، (بين الأقواس دون الفواصل)

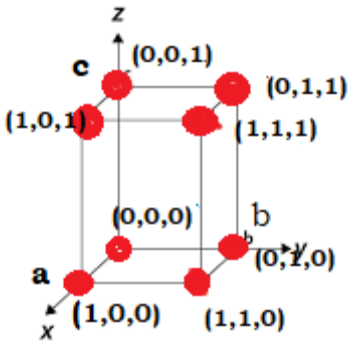
- هذه المؤشرات u و v و w للاتجاهات و h و k و l للسطوح او المستويات هي مؤشرات ميلر.
- بالنسبة u ، vو w هما ببساطة إحداثيات المستقيم الذي يربط أصل النقطة 0) O ،0،0(المركزية لنظام إحداثيات oxyz بنقطة أخرى على سطح الخلية.
- Pour h, k et l sont les inverses des longueurs découpées sur les axes ox, oy et oz respectivement par le plan noté (hkl).
- بالنسبة إلى h و k و l هي النقاط التي تقطع المحاور oz و oy و oz على التوالي بواسطة المستوى المشار إليه ب(hkl) في النقاط a/h , b/k , c/l على التوالي.

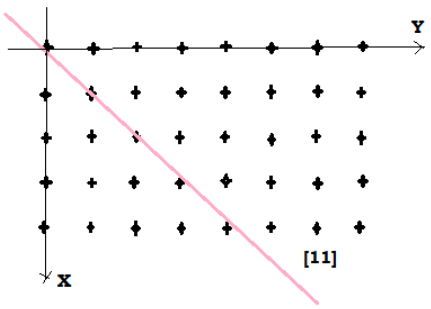
مثال: خلية بسيطة

- الإحداثيات الهندسية للذرات التي تشغل الرؤوس الثمانية هي :

(X Y Z) = (0,0,0) (1,0,0) (0,1,0) (0,0,1) (1,1,0) (1,0,1) (1,1,1)

الرؤوس الثمانية متكافئة لأنها مستنبطة من بعضها البعض عن طريق انتقال a وفقا ل x و b وفقا ل y و / أو c وفقا ل z.

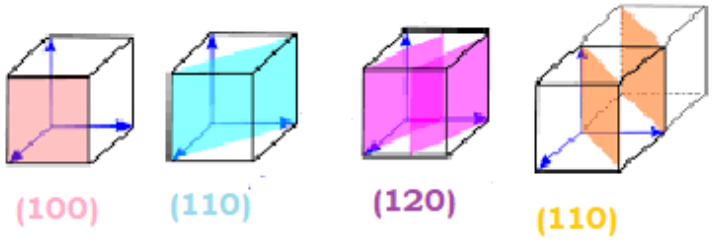




- في الشبكة ثنائية الأبعاد ، الصف [u v] هو خط يمر عبر النقطة المركزية والعقدة ذات الإحداثية (u, v). المؤشرات u ، v هي أولية فيما بينها من خلال كل عقدة من الشبكة يمر خط مستقيم مواز للصف [1 1] . كل الخطوط المتوازية والمتساوية البعد تشكل عائلة الصفوف [1 1] .و كذلك هو الحال في الشبكة ثلاثية الأبعاد (الشبكة البلورية) ، الصف [u v w] هو أي خط يمر عبر النقطة المركزية في الخلية والعقدة ذات الإحداثية (u, v, w). المؤشرات u و v و w أولية مع بعضها البعض من خلال كل عقدة من الشبكة البلورية يمر خط مواز للصف المحدد. لذلك يمكن تقسيم الشبكة البلورية إلى حزمة من الصفوف المتوازية والمرتبة بانتظام.

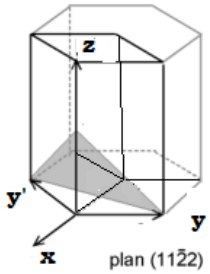
- يشار إلى المستوى الشبكي بمؤشرات ميلر .(h k l) و h و k و l أعداد صحيحة موجبة أو سالبة أو تساوي الصفر. مؤشرات ميلر (h k l) هي أن المستوى المقابل يعبر الحواف a: في a / h ، b في b / k و c في c / l. نتيجة لدورية الشبكة ، هناك عدد لا نهائي من المستويات المتطابقة المتوازية والمتساوية .

- تشكل هذه المستويات عائلة من المستويات الشبكية. يتقاطع المستوى n لعائلة المستويات الشبكية (h k l) مع محاور الثور و oy و oz الموجهة بواسطة القيم a و b و c على التوالي على النحو التالي ox: في na / h ، oy في nb / k و oz في nc / l.



ملاحظة :

تستخدم مؤشرات ميلر الثلاثة (h k l) لجميع الأنظمة البلورية (6 أنظمة) باستثناء النظام السداسي ، يتم استخدام أربعة (4) مؤشرات (h k k' l) (مؤشر Miller Bravais) ، لأسباب التماثل السداسي للشبكة ، والتي لا تظهر مع الشبكة البسيطة القائمة على الماس. يتم الحصول على المؤشر

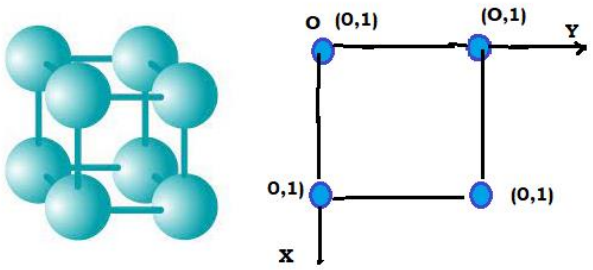


الرابع' k من خلال النظر في محور إضافي ، 'oy ، وهو المنصف الخارجي للزاوية .xôy وبالتالي فإن محاور ox ، oy ، oy' هي 120 درجة من بعضها البعض.

إسقاط الخلية على المستوى:

يتم الإسقاط في مستوى محدد (يمكن أن يكون مستوى XOY أو XOZ أو YOZ أو على مستوى شبكي ((hkl) يحدد بالاحداثيات X و Y و Z.

مثال: إسقاط الخلية المكعبة البسيطة على مستوى xoy



تمرين: إعطاء إسقاط خلية كل نظام بلوري من bravais على المستوي XOY (يتم حلها في حصة الاعمال الموجهة)

II .4.التعرف على البنية البلورية DESCRIPTION LES STRUCTURES DES CRISTAUX

تحرف البلورات الأشعة السينية في اتجاهات مميزة معينة (ظاهرة الانعكاس). تعد صورة الانعكاس (أو طيف الانعكاس) ، المطبوعة على فيلم أو تحليلها بواسطة كاشف الأشعة السينية خاصية مهمة للبلورة. يسمح :

- ✓ تحديد نوع البلورة ،اذا كان الطيف موجود مسبقا.في قاعدة البيانات
- ✓ العثور على مواضع الذرات في الخلية ، أي لتحديد البنية البلورية.
- ✓ تحليل كثافة الإلكترون في الشبكة البلورية.
- ✓ التعرف على تناظر البلورة وأبعاد الخلية الأولية.

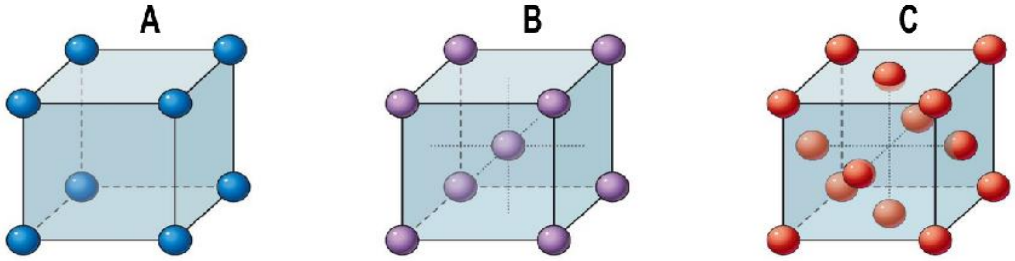
يتناقض سلوك البلورات تجاه الأشعة السينية مع سلوك المواد الصلبة غير المتبلورة (المواد الصلبة غير البلورية) أو السوائل أو الغازات .

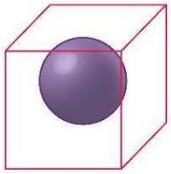
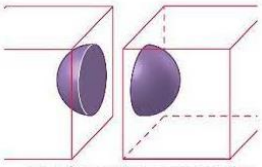
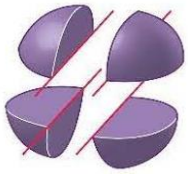
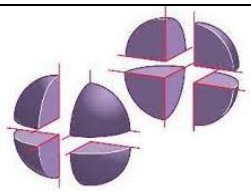
II .4. 1. كثافة التراص : LA DENSITÉ D'EMPILEMENT OU LA COMPACITÉ

II .4. 1. 1. التعدد. LA MULTIPLICITÉ :

- يمثل التعدد z للخلية البلورية عدد الأنماط التي تنتمي إلى هذه الخلية
- نقول إن الشبكة بسيطة إذا كانت تحتوي على عقدة واحدة (تحتوي فقط على عقد عند الرؤوس) .
- نقول إن الشبكة متعددة إذا كانت تحتوي على عدة عقد (تحتوي على المزيد من العقد عند الرؤوس إما في مركز الحجم ، أو في مراكز جميع الوجوه أو في مركزي وجهين متقابلين).
- أصغر خلية بلورية لوصف البلورة بأكملها تسمى الخلية الأولية..

مثال: بالنسبة للنظام المكعبي ، هناك ثلاثة هياكل:



عدد الخليات التي تشترك في الذرة	موضع الذرة في الخلية	مساهمة الذرة في الخلية
	Centre وسط	1
	Centre de la face وسط الاوجه	1/2
	Centre de l'arête وسط الاحرف (الحواف)	1/4
	Sommets الرؤوس	1/8

II.4.1.2. كثافة التراص LA COMPACITÉ OU DENSITÉ D'EMPILEMENT:

التراص C هو رقم بلا وحدة يقيس معدل الإشغال الفعلي للفضاء بواسطة الذرات أو الأيونات الممثلة في شكل كرات صلبة.او بعبارة اخرى هو نسبة الحجم الذي تشغله الانماط (ذرات' جزيئات او ايونات) z التي تنتمي إلى الخلية إلى الحجم الكلي للخلية.

$$C = \frac{\text{الحجم المشغول من طرف الذرات}}{\text{الحجم الكلي}} = \frac{\text{حجم } Z \text{ نمط من الخلية}}{\text{حجم الخلية}}$$

في علم البلورات نفترض أن مكونات البلورة (الأيونات والذرات والجزيئات ...) تمثل على شكل "كرات صلبة صلبة وغير قابلة للتشوه." ولذلك فان الاكتناز يكون:

$$C = \frac{\sum_i^z \frac{4}{3}\pi r_i^3}{(\vec{a} \times \vec{b}) \times \vec{C}}$$

بشكل عام ، يتم التعبير عن معدل التراص كنسبة مئوية

$$\tau = C \times 100$$

علاقة الكتلة الحجمية هي:

$$\rho = \frac{\text{كتلة المادة الصلبة}}{\text{حجم المادة الصلبة}} (g/cm^3)$$

و بالنسبة للخلية:

$$\rho = \frac{\text{كتلة الخلية}}{\text{حجم الخلية}} = \frac{z \times \text{كتلة النمط}}{\text{حجم الخلية}} = \frac{z \times \text{النمط } \mathcal{M}}{V_{\text{الخلية}} \mathcal{N}_A}$$

$$d = \frac{\text{كتلة حجم معين المادة الصلبة}}{\text{كتلة نفس الحجم من الماء}}$$

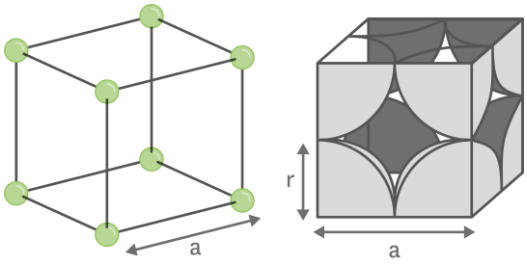
ρ (en g/cm³) = d (بدون وحدة)

الكثافة d هي من المعطيات المهمة في دراسة البنية البلورية ، فهي تتيح لنا معرفة ما هي أفضل طريقة لتكديس هذه الكرات (الذرات)؟ أو كيفية ترتيبها بطريقة تضع الحد الأقصى للأنماط في مساحة دنيا. يتم حسابه من نتائج تحليل انعكاس الأشعة السينية RX. يمكن أيضا قياسها تجريبيا. مقارنة القيمتين تؤكد البنية البلورية.

امثلة:

تظهر دراسة دقيقة للعناصر الموجودة في الطبيعة أن معظم البلورات المعدنية تنتمي إلى شبكات مكعبة أو سداسية.

❖ ***المثال الاول:***



في حالة خلية مكعبة بسيطة ، على سبيل المثال ، توجد الكرات على الرؤوس فقط ذات التعدد z=1

حجم الخلية يعطى حسب العلاقة:

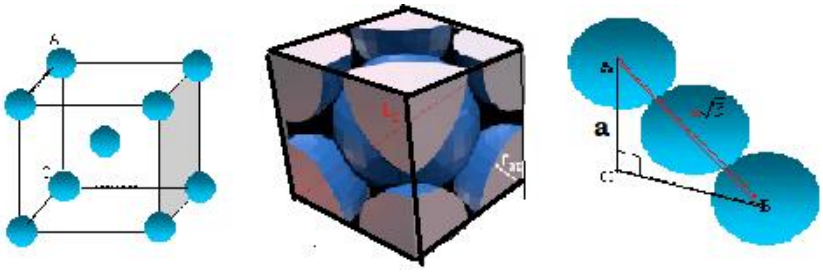
$\mathbf{V}_{\text{الخلية}} = \mathbf{a^3} = \mathbf{(2r)^3}$ (a طول الحرف المكعب=2r).

$$\mathbf{V}_{\text{الخلية}} = \mathbf{a^3} = \mathbf{(2r)^3} = \mathbf{8r^3}$$

$$C = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{8r^3} = 0,52$$

$$\tau = 0,52 \times 100 = 52\%$$

❖ **المثال الثاني :**



في حالة الشبكة المكعبة المركزية I، على سبيل المثال ، توجد الكرات رؤوس المكعب زائد واحد في المركز.**z=2** ,

تكون الكرات على اتصال وفقا للصف [111]هذا هو القطر الكبير للمكعب (الذرات في الرؤوس لا تلمس بعضها)

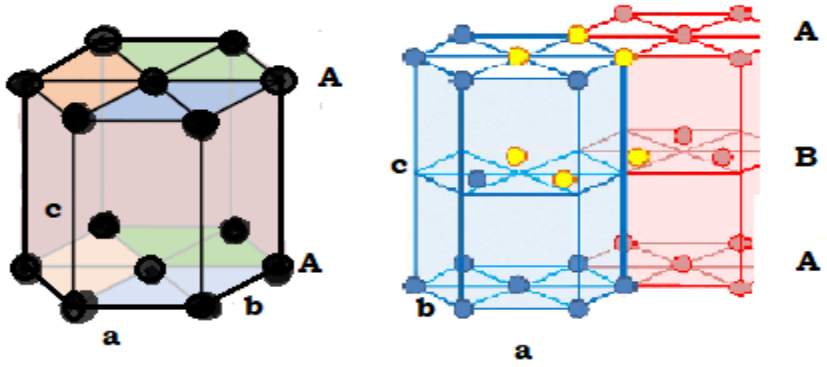
$$a\sqrt{3} = 4r \Rightarrow a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$

$$V_{\text{الخلية}} = a^3 = \left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3$$

$$C = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{\left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3} = 0,68$$

$$\tau = 0,68 \times 100 = 68\%$$

❖ **المثال الثالث:**



يجب أن نذكر هنا انه يوجود نوعين من النظام السداسي. النوع الأول هو السداسي البسيط: تسلسل الطبقات هو AAA ..... .النوع الثاني هو السداسي المكتظ حيث يكون تسلسل طبقات من نوع ..... ABAB

يتكون الشكل السداسي البسيط من ستة موشورات ذات قاعدة مثلثة أو ثلاثة موشورات ذات قاعدة معين ، وبالتالي الحجم الكلي هومجموع الأحجام.

نفترض ان **a=b= 2r**

$$V_{\text{موشور}} = a \times a \times c \times \sin 30 = \frac{ca^2}{2} =$$

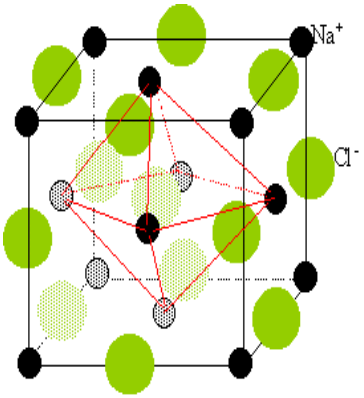
$$V_{\text{الخلية}} = 3 \times \frac{ca^2}{2}$$

تحتوي الخلية على 14 نمط ، ولكن بعض هذه الانماط مشتركة مع الخليات المجاورة: يتم مشاركة كل من الرؤوس الستة مع ست خليات ، ويتم تقاسم النمطين في وسط الوجهين السفلي و العلوي بين خليتين. وبالتالي فإن التعدد الخاص بالخلية هو :

$$Z = 12 \text{ x } (1/6) + 2 \text{ x } (1/2) = 2 + 1 = 3$$

$$C = \frac{3 \times \frac{4}{3}\pi(\frac{a}{2})^3}{3 \times \frac{ca^2}{2}} \cong 1,05\frac{a}{c} \ (c \geq 1,05a)$$

II.4.2. وصف البنية البلورية عن طريق متعدد الوجوه DESCRIPTION DES STRUCTURES À PARTIR D'UNITÉS POLYÉDRIQUES :



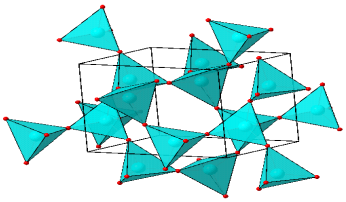
قبل التحقق من صحة هذا النهج ، يمكننا أن نسأل أنفسنا ما هو الفرق بينة الدراسة المجهرية والعينية. خذ على سبيل المثال كلوريد الصوديوم ، في الطبيعة (مناجم الملح أو المستنقعات المالحة) ، يتم اكتشاف بلورات كلوريد الصوديوم في شكل مكعبات أو ثماني السطوح Octaèdre ، وأحيانا تجمع بين الاثنين ، ولكن تطورها البلوري يكون ابتداء من شكل ثماني السطوح حسب قانون بولي Pauli (تتبنى ذرات البلورة تصرفات تتوافق دائما مع الحد الأدنى من طاقة الخلية ، لظروف ديناميكية حرارية محددة)

يوضح العرض العام لاتصال شبكة من متعدد السطوح أن:

- إذا كان الاتصال :P = 0 النقطة معزولة.
- إذا كانت :P = 1 النقطة مرتبطة بنقطة أخرى (حالة الذراتCl_2,O_2 ...)
- إذا كانت :P = 2 النقطة مرتبطة بنقطتين أخريين ، فهذه هي حالة سلاسل الذرات اللانهائية أو الحلقة S_8 أوS_n.
- إذا كانت :P = 3 النقطة مرتبطة بثلاث نقاط أخرى ، فيمكن أن يكون لدينا رباعي السطوح tétraèdre(P_4) أو كرة (C_{60}) أو طبقات جرافيت.
- إذا كانت :P = 4 تتم مشاركة كل نقطة مع أربع نقاط أخرى ، فإن التسلسل يؤدي بعد ذلك إلى شبكة ثلاثية الأبعاد (الماس)

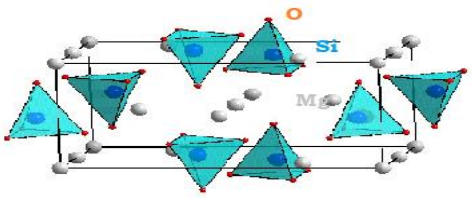
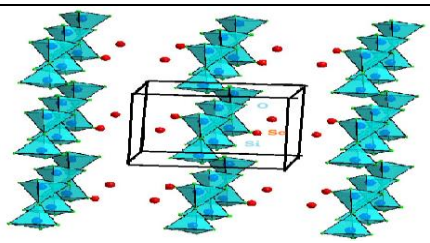
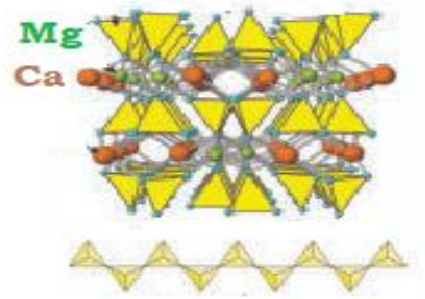
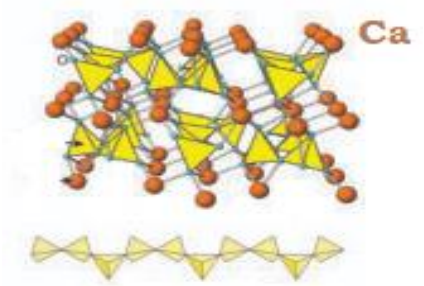
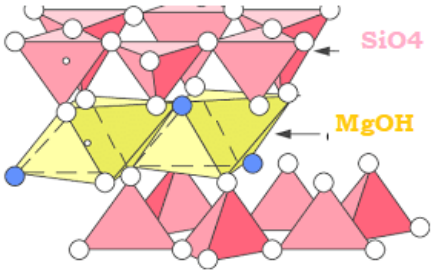
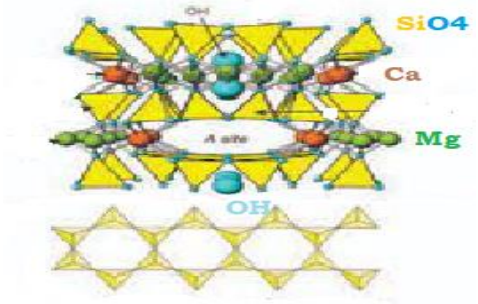
هذا المفهوم من الاتصال من متعدد السطوح يجعل من الممكن إظهار البنية البلورية بأبعاد المختلفة. ومن الأمثلة على ذلك رباعي السطوح tétraèdre وثماني السطوح octaèdre.

II.4.2.1.الوصف على أساس رباعي السطوح: DESCRIPTION BASÉE SUR LE TÉTRAÈDRE



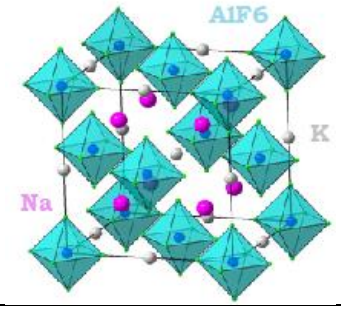
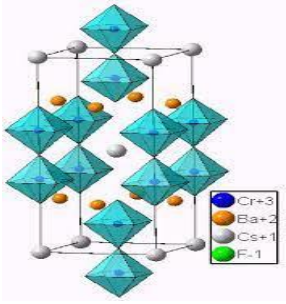
نأخذ على سبيل المثال هياكل سيليكات$[SiO_4]_4$ رباعية السطوح .-عندما تجمع رباعي السطوح جميع رؤوسها ، نحصل على شبكة ثلاثية الأبعاد من SiO_4 التي يتوافق أبسط هيكل لها مع(SiO_2).β-cristobalite

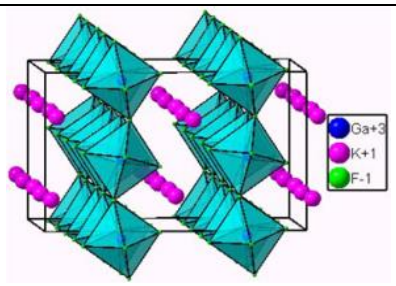
P=0	P=1
$Mg_2[SiO_4]$forsterite	$Sc_2[Si_2O_7]$ thorveitite

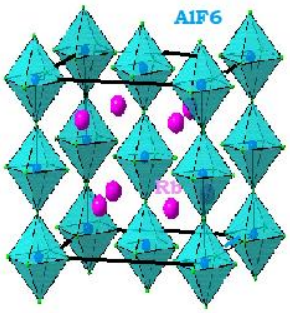
	
P=2 $CaMg[SiO_3]_2$ diopside 	**P=2** $Ca_2[SiO_3]_2$ Wollastonite 
P=3 $Mg_3[Si_2O_5]_2(OH)_2$ talc 	**P=4** $Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$ tremolite 

II.4.2.2. الوصف على أساس ثماني السطوح: DESCRIPTION BASÉE SUR L'OCTAÈDRE

نأخذ فلوريد MF_x كنقطة بداية

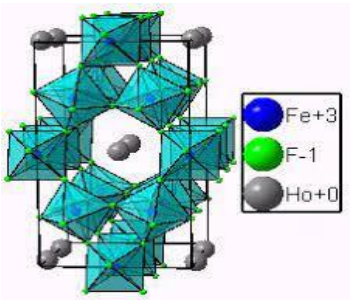
P=0 K_2NaAlF_6 	**P=1** $ScBa_2Cr_2F_{11}$ 
P=2 Rb_2AlF_5	**P=4** $KGaF_4$





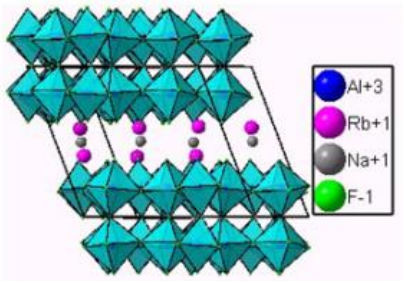
P=6

$NaFe_6F_{21}$



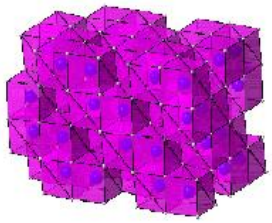
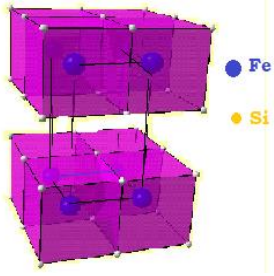
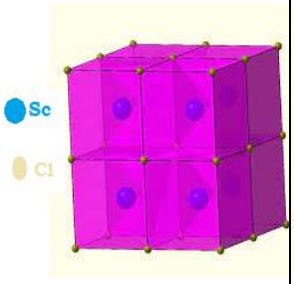
P=5

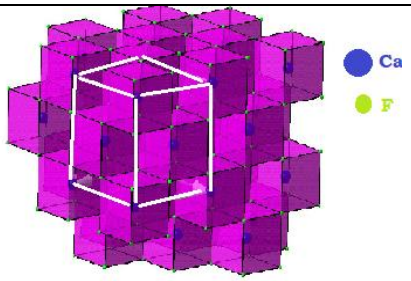
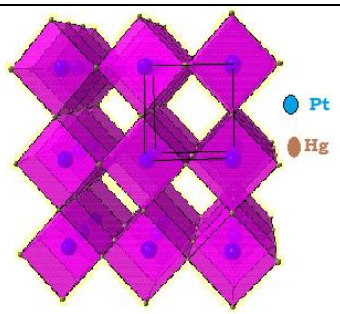
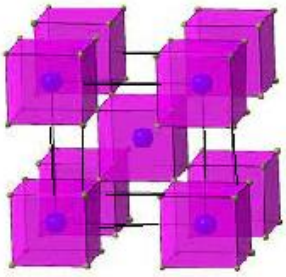
$Rb_2NaAl_6F_{21}$



ملاحظة: تم الاستشهاد بالنتائج التي تم الحصول عليها من خلال اتصال الرؤوس ، هناك مزيج كبير جدا من خلال اتصال الحواف واثنين من متعدد الوجوه (رباعي السطوح وثماني السطوح)

3. 2.4.II. الوصف على أساس سداسي السطوح او المكعب DESCRIPTION BASÉE SUR LE CUBOÈDRE :

	من المواقع مماوءة 2/3	نصف المواقع المكعبة مملوءة	جميع المواقع المكعبة مملوءة
اتصال بالسطوح الخليات	 Na_2Al_3	 $FeSi_2$	 $ScCl$

اتصال الحافة نصف المواقع المكعبة مشغولة	 CaF_2	 $PtHg_2$
اتصال الرؤوس 4/1 من المواقع مشغولة	 $PtHg_4$	

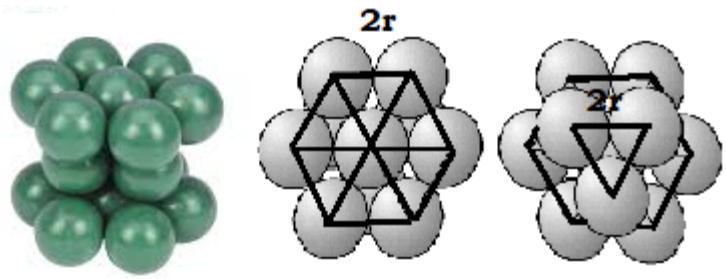
نستنتج أنه إذا تغير الاتصال نسبة (نسبة المساحة المملوءة)، فإن صيغة المادة البلورية ستكون مختلفة ..

II .5.بعض الامثلة الهياكل البلورية:

II.1.5.بلورات معدنية:

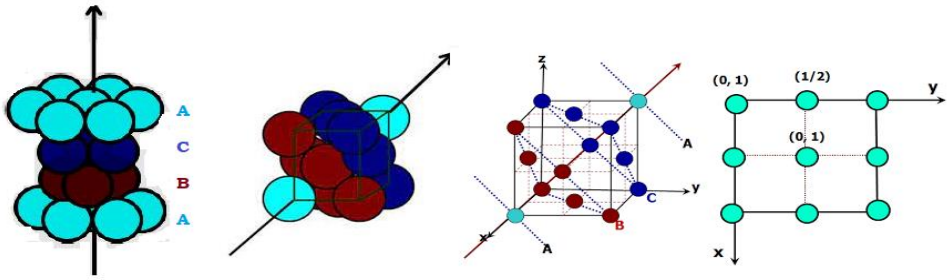
تحتوي معظم المعادن على بنية بلورية مكتضة أو شبه مكتضة من كرات متطابقة. ينتج عن هذا ثلاثة هياكل رئيسية ؛ CFC ، HC (تجميع مكتض) و(CCالتجميع شبه مكتض)

في المستوى الاول يظهر كل كرة على اتصال مع 6 جيران ويتم وضعها في وسط سداسي منتظم من طول ضلعه 2r ورؤوس السداسي تحتل العقد. تتداخل هذه الفراغات مع بعضها البعض لتشغل أصغر حجم. إذا تم تثبيت طبقة ثانية B من كرات متطابقة على الطبقة الأولى A ، فإن كل كرة من المستوى العلوي B تقع على 3 فراغات من المستوى السفلي A وتبقى 3 فراغات.



يعطي التجميع المكتظ للكرات نوعين من الهياكل: مكعب مركزي الوجوه أو سداسي مكتظ. تختلف هذان النوعان من التجميع في عدد الطبقات المتتالية. لقد رأينا تراكب طبقتين متتاليتين A و .B يمكن إضافة طبقة ثالثة C إلى هاتين الطبقتين بطريقتين مختلفتين:.

1. بنية CFC: الطبقة C هي أن الكرات التي تشكلها توضع في فراغات الطبقة B وتسقط عموديا على فراغات المتبقية للطبقة.A

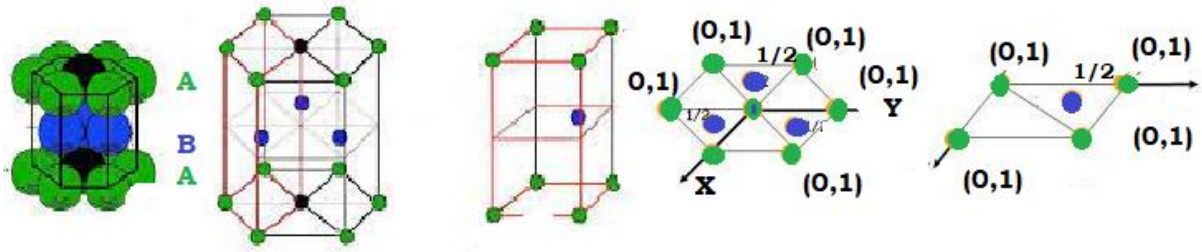


تحتوي الشبكة الأولية($a = b = c$ و $\alpha = \beta = \gamma = 90$) على ذرات في الرؤوس الثمانية للمكعب وفي مراكز الوجوه ال 6. الإحداثيات الهندسية (XYZ) لهذه المواضع هي –

(000) (100) (010) (001) (110) (101) (011) (111) - (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)

(1/2 /2 1) (1/2 1 1/2) (1 1/2 1/2)

2. بنية HC تحتل الطبقة C مواضع فراغات الطبقة B و التي تسقط عموديا فوق كرات الطبقة.A



الخلية الأولية التي تصف الشبكة السداسية المدمجة ($a = b \neq c$ ؛ $\alpha = \beta = 90°$ و $\gamma = 120°$). تحتوي هذه الخلية على ذرات في الرؤوس الثمانية وذرة واحدة بالداخل. الإحداثيات الهندسية (XYZ) لهذه الذرات هي - :

(000) (100) (010) (001) (110) (101) (011) (111) - (2/3 1/3 1/2) ou (1/3 2/3 1/2)

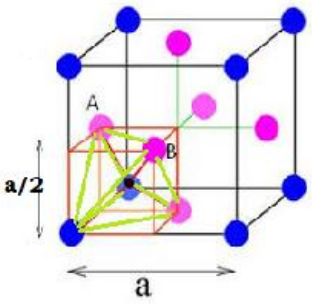
في التجميع شبه المكتظ CC ، يتم ترتيب كرات نفس المستوى بحيث تشكل مراكزها رؤوس مربع طول ضلعه .aيتم الحصول على مستوى ثان عن طريق وضع كرة في كل مساحة فارغة بين مجالات الطبقة الأولى ..

الإحداثيات الهندسية (XYZ) المحددة لمجموعة المواضع الذرية لخلية I هي (110) (001) (010) (100) (000) :
(101) (011) (111) (1/2 1/2 1/2).

الإدراج في الشبكات (إدخال ذرات اخرى داخل الشبكة)

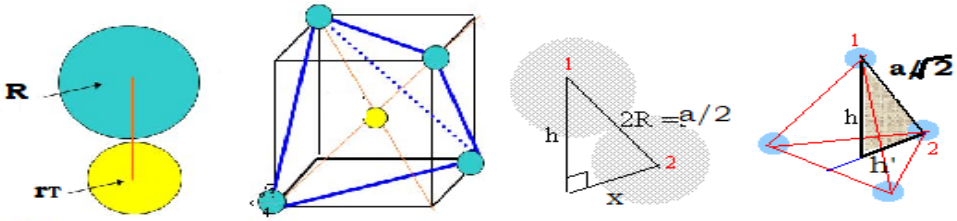
إن وجود فجوات فارغة في البلورات المعدنية يجعل من الممكن إدخال ذرات أصغر: وبالتالي الحصول على مركبات الإدراج مثل السبائك المعدنية مثل سبائك الحديد والكربون (الحديد الزهرfontes والحديد الصلب l'acier) ؛ إدخال الكربون يجعل من الممكن تعديل الخواص الميكانيكية للحديد .

المثال الاول: خلية F



تحتوي الشبكة المكعبة المركزية الوجوه على 8 مواقع رباعية السطوح tétraèdresتتوافق مع مراكز المكعبات الثمانية الصغيرة التي طول ضلعها a/ 2. هو الإحداثيات المرجعية الهندسية للمواقع هي (1/4 1/4 1/4) (1/4 1/4 3/4) (1/4 3/4 1/4) (3/4 3/4 1/4) (3/4 1/4 1/4) (1/4 3/4 3/4) (3/4 1/4 3/4) (3/4 3/4 3/4).

لنفترض أن r_T هو أقصى نصف قطر لذرة T التي يمكن إدخالها في موقع هرم tétraèdre l دون تشويه الشبكة



ليكن h هو ارتفاع الهرم و'h ارتفاع المثلث متساوي الأضلاع الذي يشكل 4 وجوه للهرم.

$$R + r_T = \frac{3}{4}h \ldots (1)$$

$$h^2 + x^2 = \frac{a^2}{2} \ldots (2)$$

$$x = \frac{2h'}{3} \ldots (3)$$

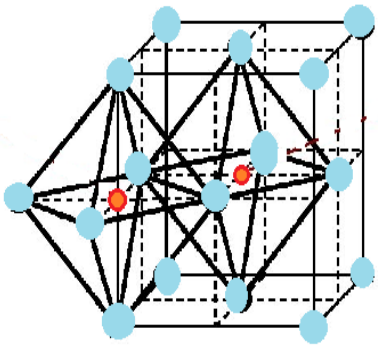
$$h'^2 + \left(\frac{a}{2\sqrt{2}}\right)^2 = \left(\frac{a}{\sqrt{2}}\right)^2 \Rightarrow h' = a\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \ldots (4)$$

$$(3) + (4) \Rightarrow : x = a\frac{\sqrt{3}}{3\sqrt{2}} \ldots (5)$$

$$(5) + (2) \Rightarrow : h = \frac{a}{2\sqrt{3}} \ldots (6)$$

$$(6) + (1) + \left(\frac{a}{\sqrt{2}} = 2R\right) \Rightarrow : r_T = 0,225R$$

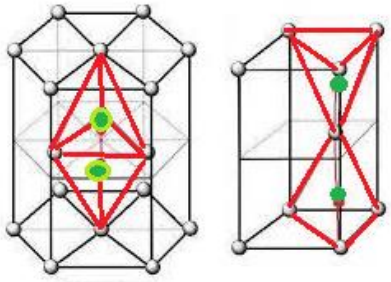
تحتوي شبكة CFC ايضا على 4 مواقع ثماني السطوح octaèdre: واحد في وسط المكعب و في منتصف الحواف ال 12.



r_O الحد الأقصى لنصف قطر ذرة O التي يمكن إدخالها في موقع ثماني السطوح (ثنائي هرم مربع القاعدة) لبنية CFC دون تشويه الخلية. الموقع في وسط الساحة.

$$r_o + R = \frac{a}{2} \; et \; 2R = \frac{a}{\sqrt{2}} => \; r_o = 0,414R$$

المثال الثاني : الخلية HC



هناك موضعين محتملين لرباعي السطوح

أقصى نصف قطر r_T لهذه الذرة سيكون بحيث:

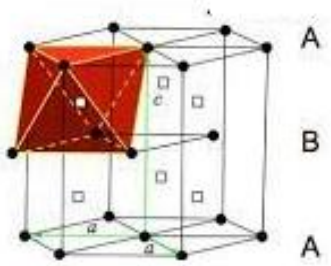
$r_T + R = 3/4h$ بحيث $h = c / 2$

$r_T + R = 3/8c$

$a = 2R$ و $c/a = \sqrt{8}/\sqrt{3}$

$r_T = 0.225R$ او $r_T / R = 0.225$

وبالمثل ، إذا كانت ذرة O يمكن أن تتناسب مع موقع ثماني السطوح دون تشويه الهيكل ، فستشغل مركز القاعدة المربعة ذات طول الضلع a يحده 6 ذرات تشكل ثماني السطوح. يجب أن يكون الحد الأقصى لنصف قطر r_O للذرة المراد إدخالها على الأكثر بحيث :



$r_O + R = a\sqrt{2}/2$

Avec $a = 2R$

$r_O = 0.414R$

$r_O / r = 041$

واجب منزلي (يحل في حصة الاعمال الموجهة) :

ماهو أقصى نصف قطر r_O et r_T للذرة المراد إدخالها من بنية CC.

II.5.2. البلورات المعدنية :

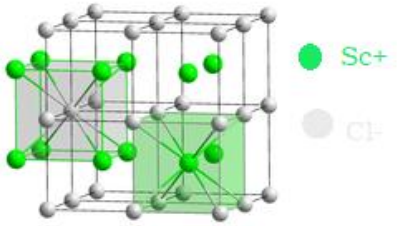
البلورات الأيونية هي عبارة عن شبكتين متباعدتين عن بعضهما البعض بطول الرابطة الايونية d: شبكة الكاتيون وشبكة الأنيون. يؤخذ طول الرابطة الأيونية على أنه مجموع أنصاف الأقطار الأيونية للكاتيون والأنيون $d = r^+ + r^-$:

II.5.2.1. الهندسة الفراغية لبعض الهياكل المكعبة من نوع MX

بما ان الأنيونات أكبر من الكاتيونات ، فهم الذين يفرضون نوع التراص ، يتم وضع الكاتيونات في فراغات الشبكة الأنيونية.

مثال 1: بنية ScCl

في بنية ScCl ، تشكل الشوارد السالبة Cl^- شبكة مكعبة بسيطة .(CP) تحتل الكاتيونات Cs^+ مركز المكعب .



يتوافق هذا الهيكل مع شبكتين مكعبتين بسيطتين متباعدتين عن بعضهما البعض بانتقال من نوع.(1/2 1/2 1/2) .

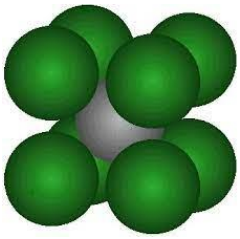
❖ ***التعدد :*** تحتوي الشبكة الأولية على 8 أنيونات Cl^- كل منها يحسب 8/1 وكاتيون واحد في الوسط :Cs^+ عدد الوحدات CsCl لكل شبكة هو.z = 1 :

❖ ***التناسق:*** كل كاتيون Cs^+ محاط ب 8 أنيونات -Cl تقع على نفس المسافة **a√3/2** .وبالمثل ، فإن كل Cl- anion محاط ب 8 كاتيونات + Cs على نفس المسافة .a√3/2 وبالتالي فإن مؤشر الترابط يساوي 8 لكلاهما. 8-8.

❖ ***التراص :*** بنفس طريقة حساب البلورات المعدنية مع حجم النمط يساوي مجموع أحجام الأيونات.

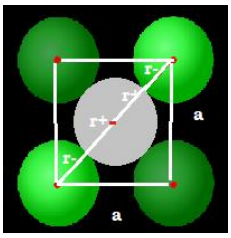
$$C = \frac{\frac{4}{3}\pi(r_{Sc}^3 + r_{Cl-}^3)}{a^3}$$

❖ ***شرط تواجد هيكل من نوع ScCl***



يجب ألا تتلامس الأيونات المتجاورة-Cl . لذلك-a ≥2r

يتم وضع الكاتيون +Csفي الفراغات التي تركتها الأنيونات.



$$2r^+ + 2r^- = a\sqrt{3}$$

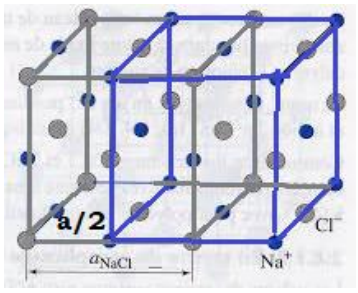
$$\Rightarrow \quad a = \frac{2(r^+ + r^-)}{\sqrt{3}} > 2r^-$$

$$\Rightarrow \quad \frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{3} - 1 \Rightarrow \frac{r^+}{r^-} \geq 0{,}732$$

$$\frac{r^+}{r^-} < 1 \Rightarrow \mathbf{1} > \frac{\boldsymbol{r^+}}{\boldsymbol{r^-}} \geq \mathbf{0{,}732}$$

مثال 2 بنية من نوع كلوريد الصوديوم NaCl

تتوافق هذه البنية مع شبكتين CFCمن طول المكعب a: واحدة أنيونية والأخرى كاتيونية ، بينهما مسافة a / 2 مع طول حرف المكعب.



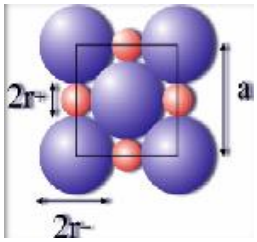
❖ ***التعدد :*** 8أنيونات -Cl عند رؤوس المكعب ، كل منها يعد ل(1/8) و 6 (2/1) في مراكز الوجوه ، أي 4 انيونات. و 12(1/4) كاتيونات + Na في منتصف الحواف وأيون +Na واحد في وسط المكعب ، أي 4 كاتيونات Na +في هذه الشبكة هناك 4 NaCl.

❖ ***التناسق:*** كل أيون محاط ب 6 أيونات متقابلة تقع على نفس المسافة a/2 الترابط 6-6.

❖ ***التراص :***

$$C = \frac{4\frac{4}{3}\pi(r_{Na+}^3 + r_{Cl-}^3)}{a^3}$$

❖ ***شرط تواجد بنية NaCl :***



بالنظر في وجه المكعب ، نلاحظ ان الأنيونات والكاتيونات متلامسة وفقا لحافة المكعب ، وهذا يتوافق مع العلاقة $a = 2r^- + 2r^+$:

يمكن أن تكون الأنيونات متلامسة فقط على طول قطر المربع :

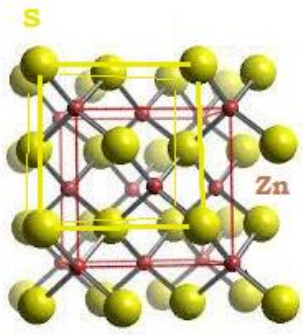
$$2r^- \leq \frac{a\sqrt{2}}{2}$$

$$2r^- \leq \frac{(r^+ + r^-)\sqrt{2}}{2} \Rightarrow \frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{2} - 1 \Rightarrow \frac{r^+}{r^-} \geq 0,414$$

ومن ثم نستنتج أن شرط وجود بنية من نوع كلوريد الصوديوم هو

$$0,732 > \frac{r^+}{r^-} \geq 0,414$$

مثال 3 : بنية من نوع بلاند ZnS blende



Blende هو الصنف المكعب من كبريتيد الزنك .ZnS تشكل أيونات S^{2-} خلية متمركزة الوجوه (CFC) طول ضلع المكعب a .وتشغل أيونات Zn^{2+} موقع هرم رباعي السطوح واحدا من اثنين في هذه الخلية (مراكز نصف 8 مكعبات صغيرة طول ضلعها a/2)

يمكن القول أيضا أن أيونات Zn^{2+} تشكل أيضا شبكة CFC. لذلك يمكن وصف بنية مزيج ZnS بواسطة CFC يتباعدان1/4 على طول قطر المكعب .

❖ ***التعدد :***

تتكون الخلية الأولية ZnS blende من: 8 أنيونات S^{2-} عند رؤوس المكعب ، كل منها يحسب 8/1 و 6 S^{2-} في مراكز الوجوه ، كل منها يحسب 2/1 ، 4 أنيونات S^{2-} . و 4 كاتيوناتZn^{2+} . وبالتالي فإن عدد الأنماط ZnSلكل خلية هو.z = 4

❖ ***التناسق:***

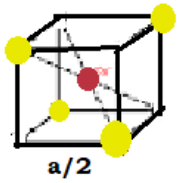
كل كاتيون $Zn2^+$ محاط ب 4 أنيونات S^{2-}تقع على نفس المسافة .a√3/4 وبالمثل ، فإن كل أنيون محاط ب 4 كاتيونات على نفس المسافة .a√3/4 وبالتالي فإن مؤشر التناسق هو 4 ل Zn^{2+} و 4 ل S^{2-} التنسيق 4-4.

❖ ***التراص :***

$$C = \frac{4\frac{4}{3}\pi(r_{Zn2+}^3 + r_{S2-}^3)}{a^3}$$

❖ ***شرط تواجد بنية بلاند ZnS:***

الكاتيونات Zn^{2+} والأنيونات S^{2-} على اتصال على طول قطر مكعب صغير من الحافة a/2.



$$r^+ + r^- = a\frac{\sqrt{3}}{4} \text{ بحيث } a = \frac{4 \times (r^+ + r^-)}{\sqrt{3}}$$

$$4r^- \leq a\sqrt{2}$$

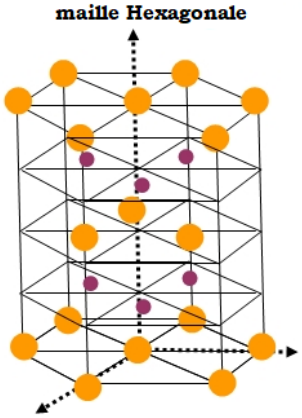
$$4r^- \leq \frac{4(r^+ + r^-)}{\sqrt{3}} => \frac{r^+}{r^-} \geq \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 => \frac{r^+}{r^-} \geq 0,225$$

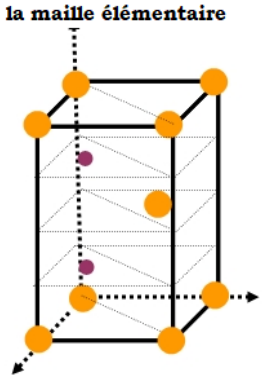
نستنتج أن شرط وجود بنية النوع ZnS بلاند هو

$$0,414 > \frac{r^+}{r^-} \geq 0,225$$

مثال 4: بنية بنية من نوع وارزيت ZnS Wurtzite

Wurtziteهو الصنف التآصلي ذو البنية السداسية من ZnS بنفس تناسق(4-4) البلاندblende ، وبالتالي فإن نسبة r + / r- مطابقة لنسبة blende. تشكل أيونات S^{2-} شبكة HC وتحتل أيونات Zn^{2+} نصف مواقع هرم رباعي السطوح.حيث تشكل كاتيونات $Zn2^{+}$ شبكة HC مماثلة لتلك الموجودة في S^{2-} الأنيونات ولكن يتم إزاحتها بمقدار الاحداثية (0,0,5/8)





❖ ***التعدد :***

تتكون الخلية الأولية ل ZnS wurtzite من كاتيونين Zn^{2+} وأنيونات 2 S^{2-} ، وبالتالي فإن عدد مجموعات الشكل ZnS لكل شبكة هو z = 2. :

❖ ***التراص :***

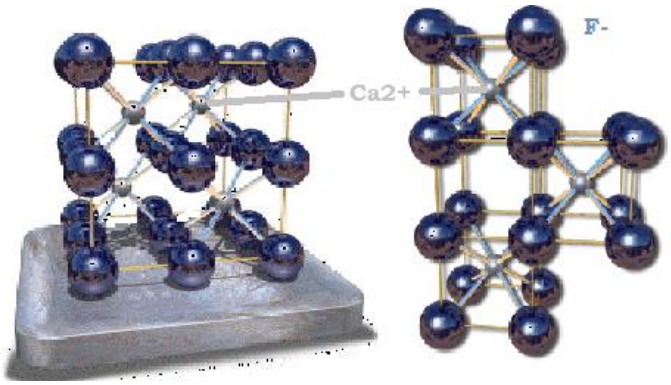
$$C = \frac{2\frac{4}{3}\pi(r^3_{Zn2+} + r^3_{S2-})}{\frac{ca^2}{2}}$$

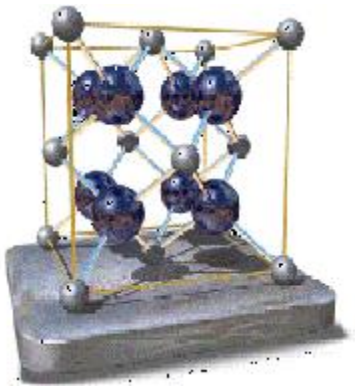
II. 2. 2.5.البنية الفراغية لبعض المركبات من نوع MX.

المثال 1: بنية من نوع الفلورين CaF_2 fluorine

أظهر تحليل الأشعة السينية RX أن بنية الفلورين CaF2 مشتقة من بنيةCsCl: (0.732 ≤ r + / r- ≤ 1)يمكن وصفها بخلية مكعبة من الحافة a حيث تشغل أيونات- Fالرؤوس ومراكز الوجوه ونقاط منتصف الحواف ومركز

المكعب: او شبكة مكعبة بسيطة (CP) بطول حرف .a/2 تشغل كاتيونات +Ca2 مراكز منتصف المكعبات الصغيرة ذات الحافة a/2





يمكن أيضا وصف بنية الفلورين بواسطة شبكة مكعبة توجد فيها كاتيونات Ca^{2+} عند رؤوس ومراكز وجوه مكعب (خلية من نوع CFC) تحتل الأنيونات F مراكز 8 مكعبات صغيرة بطول حرف .a/2 حيث تتباعد الخليتين بانتقال الى الاحداثية.(3/4 3/4 3/4)

❖ ***التعدد :***

تتكون الشبكة من 4 كاتيونات Ca^{2+} و 8 أنيونات F^- لذلك هناك 4 أنماط CaF_2 لكل خلية.

❖ ***التناسق*** :

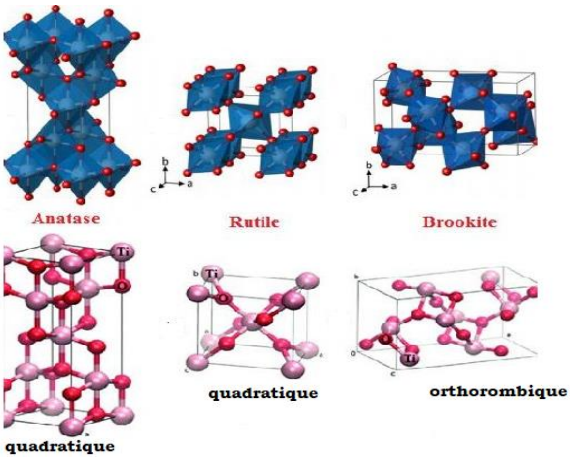
كل كاتيون Ca^{2+} محاط ب 8 أنيونات F^- تقع على نفس المسافة .a√3/4 كل أنيون محاط ب 4 كاتيونات تقع على نفس المسافة. وبالتالي فإن مؤشرات التناسق هي 8 للكاتيونات و 4 للأنيونات. 4-8.

❖ ***التعدد :***

$$C = \frac{4\frac{4}{3}\pi(r^3_{Ca2+} + r^3_{F-})}{a^3}$$

ملاحظة:بنية مضاد الفلورين anti-fluorine K_2O الأنيونات O^{2-} تحل محل الكاتيونات Ca^{2+} في بنية الفلورين والكاتيونات K^+ تحل محل الأنيونات F^-

مثال 2: بنية من نوع الروتيل TiO_2

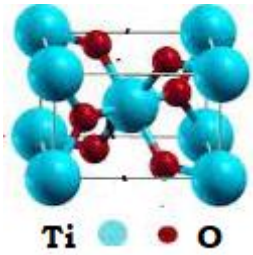


يحتوي TiO2 على ثلاثة أصناف متآصلة allotropiques :

anastasis ، brookite و rutile. صنف الروتيل هو الأكثر استقرارا. الفرق في الكهربية بين العنصرين، التيتانيوم والأكسجين هو $\Delta\chi = 1.9$ ، يتبلور هيكل نوع الروتيل ببنية رباعي حيث a=4.59Å et c=2.96 Å.

يمكن وصف بنية الروتيل بأنها تجميع منتظم من ثماني السطوح $[TiO6]_n$ ، مرتبطة بحواف مشتركة لتشكيل سلاسل لا نهائية في اتجاه محور .oz ترتبط هذه السلاسل ببعضها البعض بواسطة الرؤوس الحرة المتبقية .

❖ ***التعدد:***



تحتوي الشبكة الأولية لروتيل TiO_2 على: Tiثمانية 8/1 في الرؤوس + 1 في وسط الخلية. O 4 ؛ أربعة داخل الشبكة + 2 على القاعدتين. ومن ثم فإن عدد أنماط TiO_2 لكل شبكة هو z = 2 :

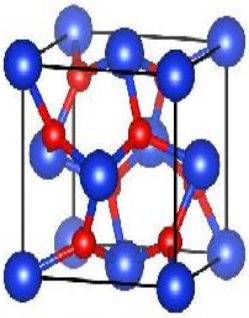
❖ ***التناسق***

يحتل Ti^{4+} مركز ثماني السطوح المشوه يحده O^{2-}6 : 4على المسافة $d_1 = 1.94Å$ و 2 على المسافة d_2 = 1.98Å O^{2-} محاط ب 3 كاتيونات Ti^{4+} تقع في المستوي (110) من الخلية. ومن ثم فإن التناسق هو 6:3

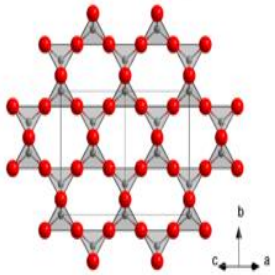
❖ ***التراص :***

$$C = \frac{2\frac{4}{3}\pi(r_{Ti4+}^3 + r_{O2-}^3)}{ca^2}$$

مثال 3: بنية من نوع كريستالوباليت SiO_2 cristobalite



السيليكا SiO_2 la sillice لديها العديد من الأصناف متآصلة. يظهر صنف كريستوباليت في درجة الحرارة العالية له تتشابه مع البنية البلورية للماس. الشبكة مكعبة a = 3.567Å، يحتل السيليكون نفس مواضع الكربون في هيكل الماس. يتم إدخال ذرة أكسجين بين ذرات Si 4 بطريقة تجعل تناسق Si يساوي 4 مسافات Si-O تساوي 1.55 Å يمكن وصف هذه البنية بشبكة من الاهرامات رباعية السطوح SiO_4 مرتبطة بالرؤوس.



❖ ***التعدد :***

$z = n(SiO_2) = 4$ motifs/maille

❖ ***التناسق***

[Si] = 2 et [O] = 4

❖ ***التراص :***

$$C = \frac{4\frac{4}{3}\pi(r_{Si4+}^3 + r_{O2-}^3)}{a^3}$$

3.5.II . البنية التكافئية:STRUCTURE COVALENTES

البلورات التكافئية او التساهمية هي بلورات جزيئية كبيرة تشغل فيها ذرات أو مجموعات من الذرات عقد الشبكة. لا توجد جزيئات أكثر تحديدا هنا. هناك ثلاثة أنواع من البلورات الجزيئية التساهمية:

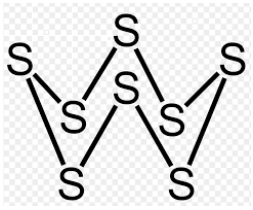
- جزيئات خطية أو أحادية البعد مثل الكبريت "الناعم "، $PdCl_2$ ، $CuCl_2$ ، $CuBr_2$ ، العديد من البوليمرات ... ترتبط السلاسل ببعضها البعض بواسطة روابط فان دير فالز Van Der Walls أو بواسطة روابط هيدروجينية.

- جزيئات كبيرة ثنائية الأبعاد أو مستوية ذات بنية تشبه الصفائح ، مثل الجرافيت .

-جزيئات ثلاثية الأبعاد ، تتطور في الاتجاهات الثلاثة للفضاء مثل : الماس والسيليكون والجرمانيوم...

مثال1: بنية أحادية البعد للكبريت« S »

يتواجد الكبريت في الطبيعة على شكل العديد من الأصناف المتآصلة، والأكثر وفرة في الطبيعة هي:

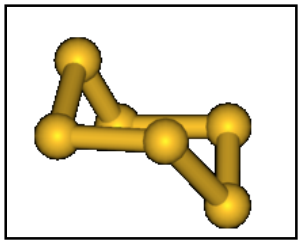


-الصنف α متوازي المستطيلات Orthorhombique

- الصنف βأحادي الميل Monoclinique

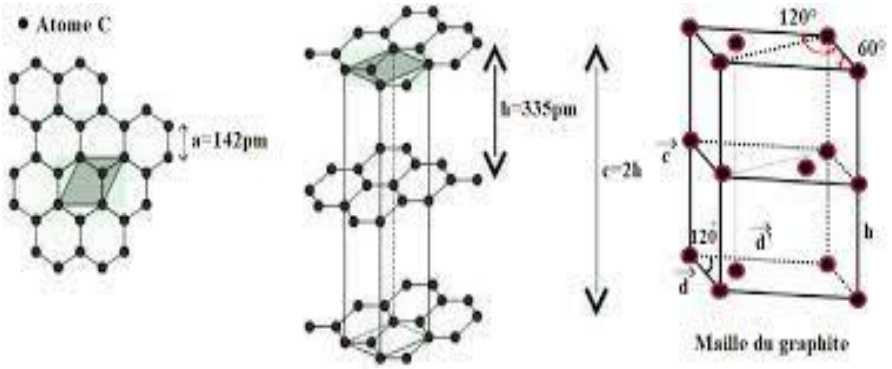
-الصنف γ السداسيHexagonale

يتميز الكبريت بظاهرة التحلق caténation: تكوين سلاسل طويلة من ذرات الكبريت والتي عند إغلاقها، تعطي حلقات من 6 إلى 20 ذرة. في النوعين α و β جزيء الكبريت (S_8) حلقة مع 8ذرات S، ولها زوايا بين الرواط تبلغ 105 °. في الصنف السداسي: الجزيء (S_6) حلقة من 6 ذرات في شكل الكرسي.



مثال 2: بنية ثنائية الأبعاد: الجرافيت ل Graphite

يحتوي الكربون على العديد من الأصناف المتآصلة: أشهرها الجرافيت والماس. يتبلور صنف الجرافيت في شكل رقائق او صفائح متباعدة بانتظام. في هذه الصفائح كل ذرة محاطة ب 3 ذرات أخرى. يتم ترتيبها عند رؤوس الأشكال السداسية العادية على الجانب.A° 1.42



تسقط 3 ذرات الحلقة المستوى B على 3 فراغات المستوى Aبنية من النوع A-B-A

المسافة بين صحيفتين تساوي 3.4 .Åيتم ضمان التماسك بين الأوراق من خلال روابط Van der Waals.

يمكن وصف بنية الجرافيت ببنية سداسية(a = 1.42 Å et c = 6.8 Å)

❖ ***التعدد :***

$$z = 12x1/6 + 2x1/2 + 3 = 6$$

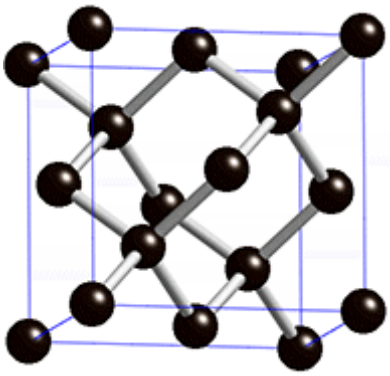
❖ ***التناسق:***

تنسيق الكربون = 3: كل ذرة كربون محاطة ب 3 ذرات تقع في نفس المستوى (تهجينsp^2) ، الزاوية بين رابطتين C--Cهي 120 °

❖ ***التراص :***

$$C = \frac{6\frac{4}{3}\pi r_c^3}{ca^2 \sin 120} \text{ و } r_c = a/2$$

مثال3: بنية ثلاثية الأبعاد: الماس



في الماس، تشكل ذرات الكربون أربع روابط تساهمية مشبعة. لا توجد إلكترونات حرة. يمكن وصف بنية الماس بأنها خلية مكعبة من ذرات الكربون متمركزة الوجوه، مع ذرات الكربون في نصف مواقع رباعي السطوح. إنها بنية مطابقة لهيكل ZnS blendeحيث يكون النوعان الكيميائيان Zn^{2+} و S^{2-}متطابقين..

❖ ***التعدد :***

$$8\times 1/8 + 6\times 1/2 + 4 = 8$$

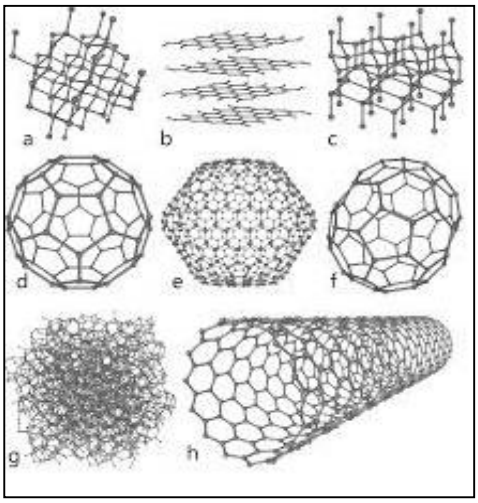
❖ ***التناسق*** :

تنسيق الكربون: كل ذرة كربون محاطة ب 4 ذرات أخرى تقع عند رؤوس رباعي السطوح. الزاوية بين رابطتين C-C تساوي 109,28 °.

❖ ***التعدد :***

$$C = \frac{8\frac{4}{3}\pi r_c^3}{a^3} \text{ حيث } 2\,r_c = a\sqrt{3}/4$$

ملاحظة:



في الآونة الأخيرة تم تصنيع أنواع جديدة من الكربون متآصلة مع الهياكل الأصلية :

- .الفوليرين عبارة عن تجميعات جزيئية بأحجام وتركيبات مختلفةC_{20} ، C_{60} ،C_{70} ... C_{540} الأشكال d,f,e,g. وهي تشبه الجرافيت (b) ، مع صفائح تتكون من حلقات سداسية مرتبطة ، ولكنها تحتوي على حلقات خماسية وأحيانا سباعية ، مما يمنع الورقة من أن تكون مسطحة .

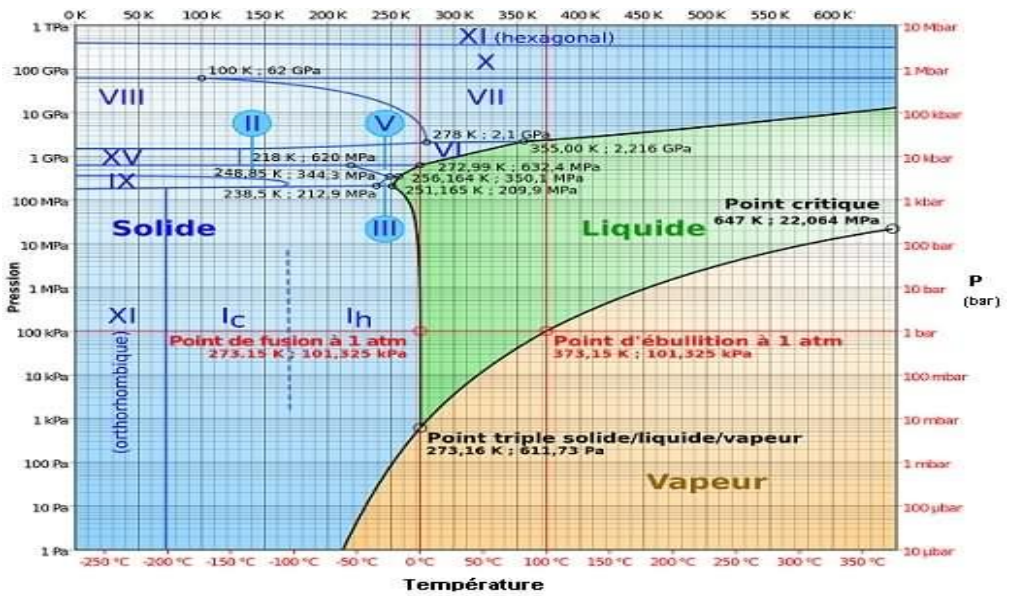
C_{60}(d)هو أول فوليرين تم اكتشافه في عام 1985 ، ويتكون من 12 خماسي و 20 سداسي: هيكله مطابق لكرة القدم.

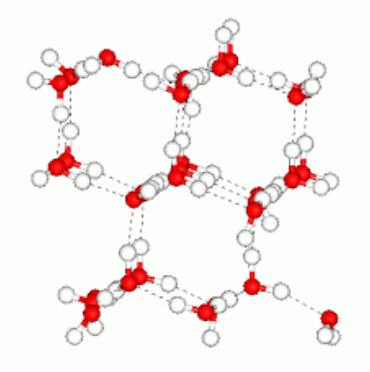
يمكن وصف الأنابيب النانوالكربونية (h) بأنها إعادة تحلق صفائح الجرافيت على نفسها لتشكيل أنابيب لا نهائية.

4.5.II بنية جزيئية : STRUCTURE MOLÉCULAIRE

البلورات الجزيئية هي مواد صلبة متبلورة تشغل العقد ذرات (غازات مثالية) أو جزيئات بسيطة (H_2، N_2، O_2، I_2، CO_2... الروابط داخل هذه الجزيئات تساهمية

مثال 1: بنية الجليد

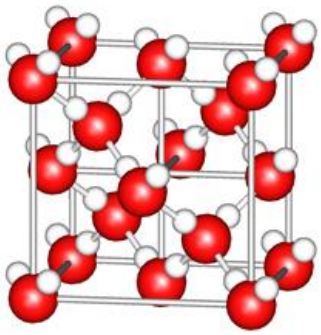




المخطط أعلاه ان للجليد 14 بنية متآصلة وذلك حسب درجة الحرارة والضغط

عند الضغط الجوي العادي وحتى ضغط يبلغ حوالي 0.2 جيغا باسكال (2000 بار)، تشكل جزيئات الماء من الجليد العادي بنية بلورية تتبع شبكة سداسية، يتم ضمان استقرارها بواسطة روابط الهيدروجين. الشكل المستقر عند 0 درجة مئوية تحت الضغط الجوي (حتى ضغط حوالي 2000 بار) هو نوع سداسي يمكن وصفه بأنه شبكة مشتقة من هيكلين سداسيين مضغوطين متباعدين ب 8/3c. شبكة سداسية:a = 452 pm، c = 737 pm

الهيكل لديه انضغاط منخفض، وبالتالي فإن كثافة الجليد العادي أقل من كثافة الماء917كغ / م^3 (للثلج النقي عند 0 درجة مئوية، الضغط الجوي العادي) .



تحت ضغط أعلى من 3 كيلوبار ، يتم الحصول على هيكل جليدي آخر (الجليد الثالث) عند درجة حرارة قريبة من 0 درجة مئوية) ، وهو مشتق من هيكل الماس. تحتل ذرات الأكسجين نفس مكان ذرات الكربون في الماس. تمثل كل كرة حمراء ذرة الأكسجين في جزيء الماء. تشغل ذرات الأكسجين شبكة مكعبة F

توضع كل ذرة هيدروجين بين ذرتي أكسجين على مسافات معينة وتكون مسافة O-H 98 أو 177 اعتمادا على ما إذا كانت رابطة 98) σ pm) أو رابطة هيدروجينية.(177 pm) .(a = 635).

واجب منزلي:

1. أعط الإسقاط على مستوى XOY لجميع الهياكل التي تم دراستها في هذا الجزء من الفصل (أمثلة على الهياكل البلورية) بالإضافة إلى الإحداثيات الهندسية المرجعية
2. احسب كتلتها الحجمية