

# الكيمياء غير العضوية

أ. د. عمر بن علي الزين  
كلية العلوم، قسم الكيمياء  
جامعة الملك عبد العزيز، جدة



## الباب الخامس CHAPTER FIVE

"ومن آياته يريكم البرق خوفاً وطمعاً وينزل من السماء ماءً فيحيي به الأرض بعد موتها إن في ذلك لآيات لقوم يعقلون" (الروم 24)

أ.د. عمر بن علي الزين

## The Ionic Bond الروابط الكهربية

❖ عندما يكون هناك عنصر جهد إبعاده ionization potential منخفض نسبيا وعنصر آخر شراھته الكهربية electron affinity عالية نسبيا فإن كهيرب العنصر الأول ينتقل انتقالا تاما إلى الفلك الخارجي للعنصر الثاني ويتشكل لدينا مركب تكون الرابطة بين عنصريه رابطة كهربية Ionic Bond

❖ الرابطة الكهربية هي عبارة عن تجاذب بين شحنتين مختلفتين إحداهما موجبة والأخرى سالبة.



العنصر الذي يحمل الشحنة الموجبة يدعى دالفا موجبا  
.cation

والجزء الذي يحمل الشحنة السالبة يدعى دالفا سالبا anion

فلنأخذ على سبيل المثال تفاعل ذرة الصوديوم مع ذرة  
الكلور



الكهـيرب الخـارجـي لـذرة الصـوديـوم يـنتـقل انـتـقالـا تـامـا إـلى ذـرة الكلور.

يـصـبـح التـوزـيـع الكـهـيربـي للصـوديـوم هـو 1س 2س 2ب 2ب<sup>6</sup>

وبالتالي تكون شحنته الموجبة 11 وشحنته السالبة 10 وبذلك يحمل شحنة موجبة.



والتوزيع الكهيريبي للكلور يصبح يمسممسمممب  $\square$   $\square$  سم  $\square$  ب  $\square$  .

وبالتالي تكون شحنته الموجبة 17 وشحنته السالبة 18 وبذلك يحمل شحنة سالبة.

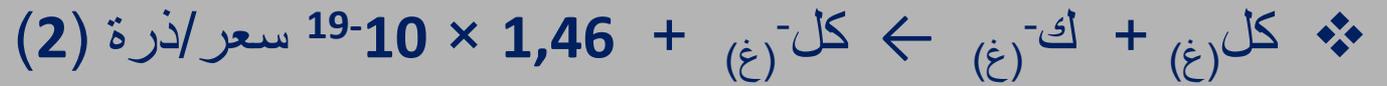
أي أن كلاهما له تركيب الغاز النبيل ويدعى أيضاً تماثلاً كهيريا  
Isoelectronic

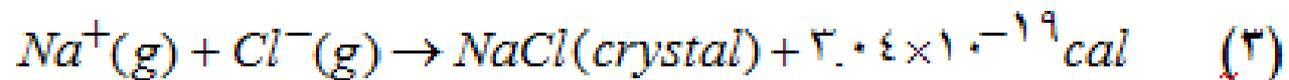
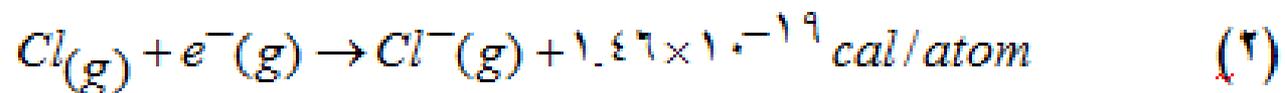
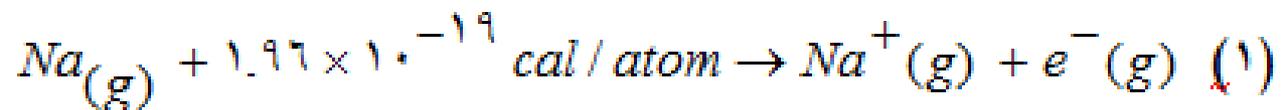
الأول دالف موجب والثاني دالف سالب cation and anion



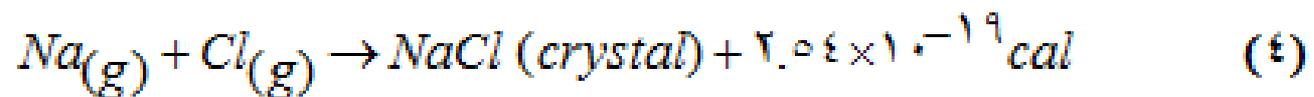
بعد ذلك تتناسق الدوائف الموجبة والسالبة مع بعضها البعض في شكل بلوري منتظم.

تنطلق عن هذه العملية طاقة سالبة الإشارة وتسمى طاقة الشبكة البلورية  $\text{crystal lattice energy}$ .



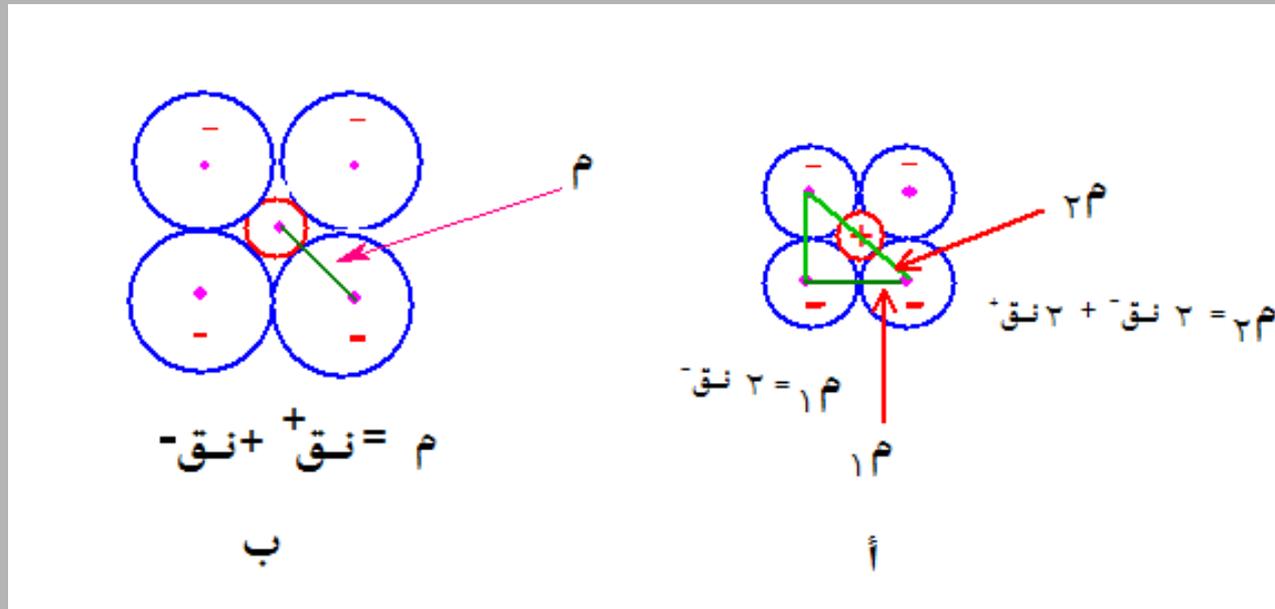


وبجمع (2)، (3) وطرح (1) من مجموعهما



# – أنصاف أقطار الدوائف

## Ionic Radii



❖ قام بولنج Pauling بحساب أنصاف أقطار بعض الدوالف معتمدا في ذلك على افتراضين:

❖ أن كلا الدالفين الموجب والسالب يفترض أنهما متلامسان حيث يمكن اعتبار المسافة بين النواتين هي مجموع نصفي قطريهما  $r^+ + r^-$  نق + نق-

❖ أن الزوجين المتماثلين كهيربيا isoelectronic ions مثل ص<sup>+</sup> فل<sup>-</sup> ،  $Na^+ F^-$  يفترض أن نصفي قطريهما يتناسبان عكسيا مع شحنة النواة الفعالة على الكهيربات الخارجية.

# المثال الأول بوكل KCl

❖ بتطبيق القاعدة الأولى نجد أن المسافة بين الدالفين تبلغ **3,14** أنجستروم.

❖ والشحنة النووية الفعالة للتوزيع الكهربي للدالفين هو **1س<sup>2</sup> 2س<sup>2</sup> 2س<sup>2</sup> ب<sup>3</sup> 3س<sup>6</sup> 3س<sup>2</sup> ب<sup>6</sup> 6س<sup>2</sup> ب<sup>6</sup> على** الكهروبات الخارجية يساوي **11,25**



❖ .: بتطبيق القاعدة الأولى نجد أن:

$$\text{❖ نق}^+ + \text{نق}^- = 3,14 \text{ أنجستروم (5)}$$

❖ وبتطبيق القاعدة الثانية :

$$\text{❖ بالنسبة للبوتاسيوم شن} = 19$$

$$7,75 = 11,25 - 19$$

$$\text{❖ بالنسبة للكـلـور شن} = 17$$

$$5,75 = 11,25 - 17$$



(٦)

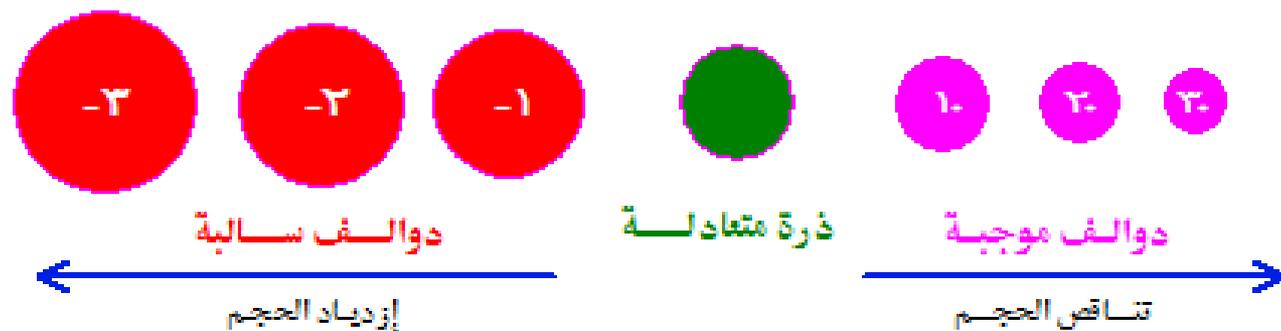
$${}_3\gamma_4 = \frac{1}{\frac{\gamma_3\gamma_5}{{}_5\gamma_5}} = \frac{\text{نقا بو}^+}{-\text{نقا كل}} \therefore$$



❖ بالتعويض بنتائج معادلة (6) في معادلة (5) نجد

❖ نقب<sub>و+</sub> = 1,33 أنجستروم

❖ نقك<sub>-</sub> = 1,81 أنجستروم



علاقة الشحنات بنصف القطر وكذلك علاقة الدوالف الموجبة والسالبة بالذرة المتعادلة

# البناء محكم التعبئة

## Closed - Packed Structures

الفلزات في حالتها الصلبة النقية وُجد أن عناصرها ترتب نفسها في طبقات منتظمة مترابطة فيما بينها عن طريق توزيع كهيرباتها على جميع ذرات البلورة (رابطة غير موضعية وترايط جماعي delocalized electrons)

عناصر اللافلزات مثل الفحم carbon والسلكون والجرمانيوم والفسفور بصِنْفِيهِ الأحمر والأسود وكذلك البورون تترايط عن طريق شبكة لانهائية من الروابط الموضعية localized bond



❖ الفلزات في الحالة الصلبة ترتب ذراتها بطريقة منظمة متراصة طبقة فوق أخرى بحيث تضم وحدة الحجم من البلورة أكبر عدد ممكن من الذرات.

❖ أطلق على مثل هذه التصاميم اسم البناء محكم التعبئة  
Close-Packed Structures



❖ هذا البناء المحكم قد يكون لعنصر نقي (سواء أكان فلزا أو لافلزا) وفي هذه الحالة تكون الذرات غير مشحونة وترابطها يكون بسيطا نتيجة لغياب قوى التنافر بين الأقطاب المتشابهة ونتعامل مع الذرات وكأنها كرات صلبة.

❖ وقد يكون البناء المحكم لمركبات تتكون من دوائف موجبة وأخرى سالبة وهنا يجب أن يتحقق في البناء المحكم غايتان:



❖ 1 - يجب أن يكون عدد الدوائف مختلفة الشحنة والمتجاذبه أكبر ما يمكن في البناء محكم التعبئة.

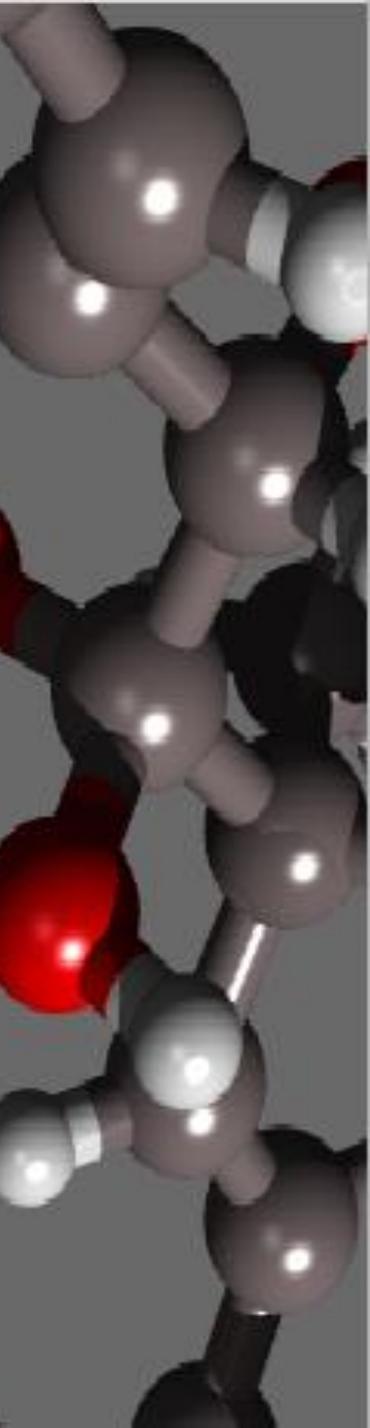
❖ 2 - يجب أن تكون الدوائف المتشابهة على بعد كاف من بعضهما البعض للتقليل من حدة التنافر بينهم.



❖ هناك عوامل تتحكم في اتخاذ العنصر أو المركب شكلاً هندسياً دون الآخر وأن من أهم تلك العوامل حجم الذرة أو الدالف وكذا عدد الشحنات التي يحملها الدالف.

❖ إن التعبئة المحكمة شوهدت على أبسط صورها في الحالة الصلبة للغازات النبيلة.

❖ بينما المركبات الكهربية الصلبة ionic solids عليها أن ننظم نفسها بدقة بحيث تقلل من حدة التنافر بين الدوالف متشابهة الشحنة.



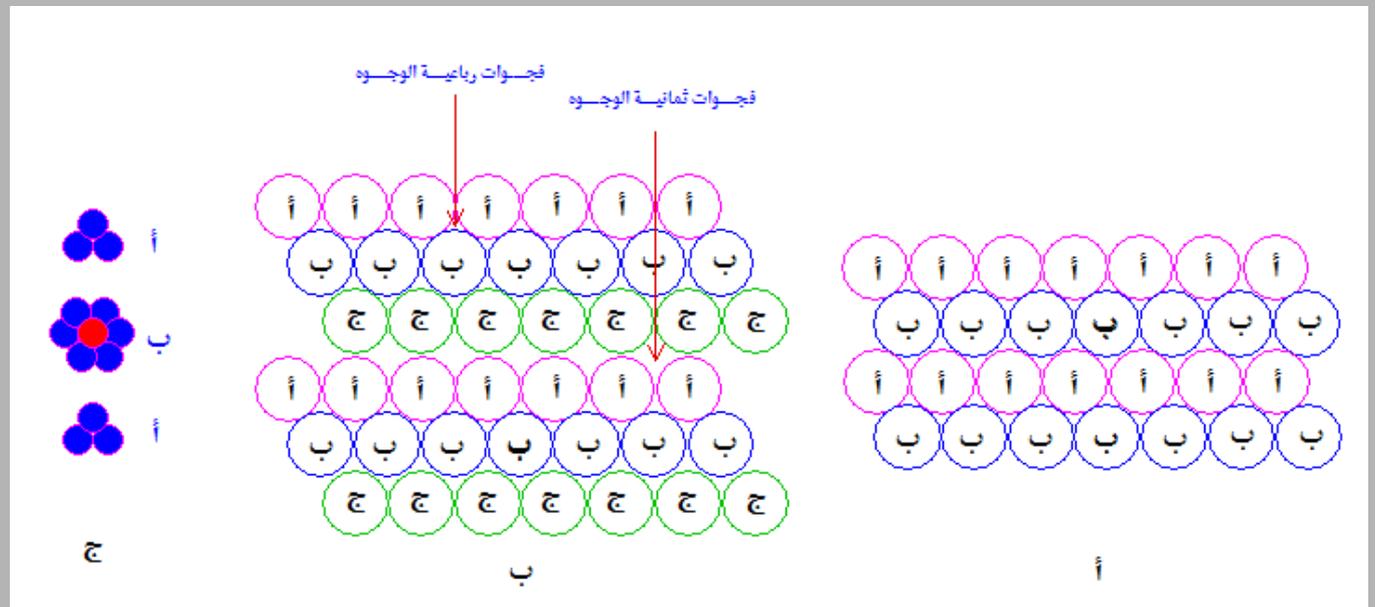
❖ هناك طريقتان لترتيب ذرات (أو دوالف) البناء المحكم التعبئة.

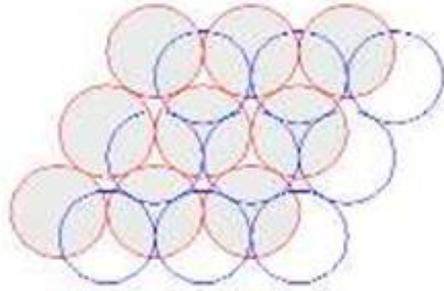
❖ الطريقة الأولى ترتب الذرات نفسها الواحدة بجانب الأخرى لِتُكوِّنَ صفاً يملأ وحدة الحجم للبلورة ثم يأتي الصف الثاني بحيث تلامس كل كرة المحيط الخارجي لكرتين (ترتيب تبادلي).

❖ يرمز للصف الأول بالحرف "أ" وللصف الثاني بالحرف "ب" ثم يتكرر ترتيب الصفوف بعد ذلك.

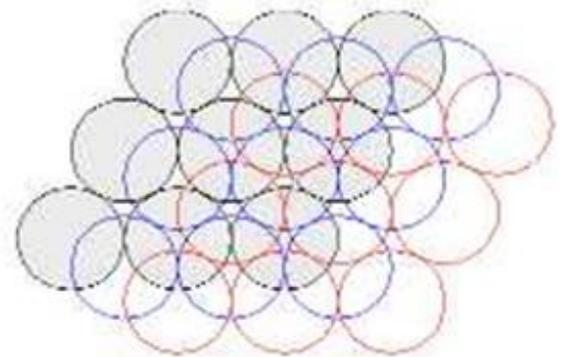


❖ أما الطريقة الثانية فيكون الصف الأول والثاني تماما مثلما هو عليه الحال في الطريقة الأولى ثم الصف الثالث لا يوازي أيًا من الصف الأول أو الثاني ولذلك يرمز لهذه الطريقة بالرمز أ ب ج أ ب ج



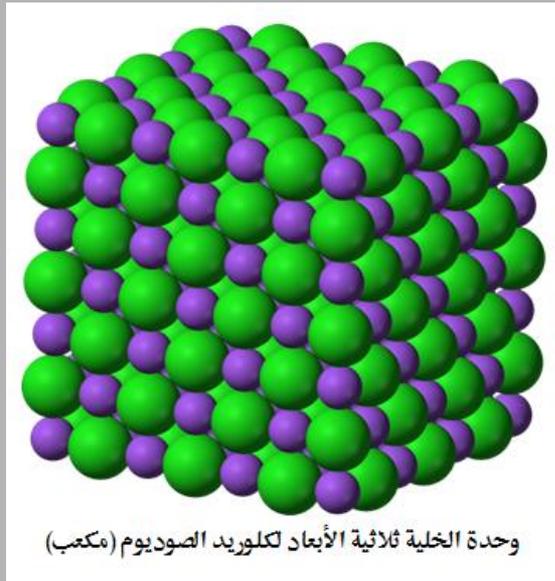
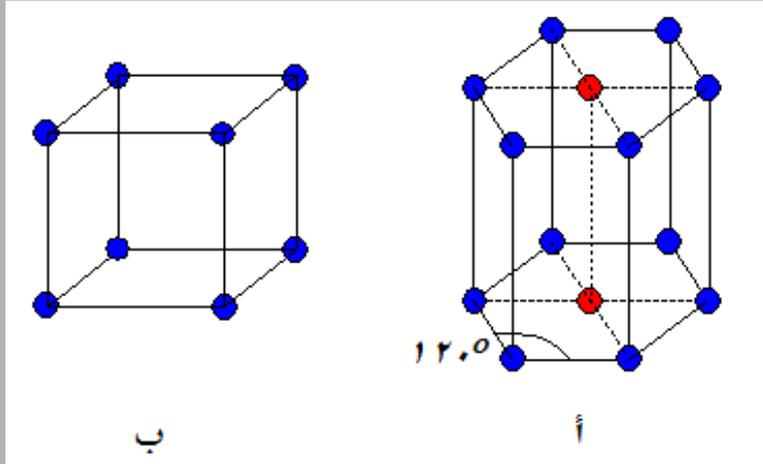


"م م ت" ثلاثي الأبعاد وتبدو فيه الفجوات رباعية وثمانية الوجوه



"س م ت" ثلاثي الأبعاد

# أ- النظام السداسي للبلورة ب- النظام المكعبي للبلورة

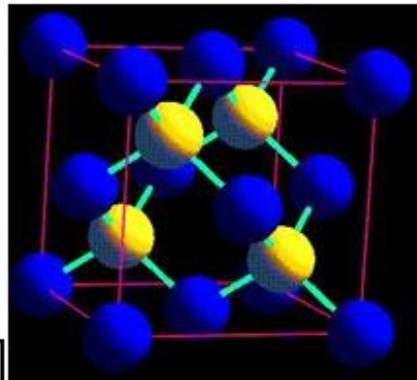


# العدد التناسقي

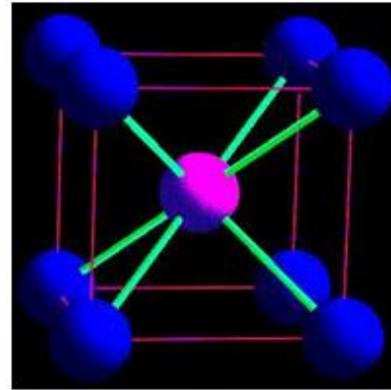
## coordination number

العدد التناسقي coordination number أي كم من الدالف السالب يستطيع أن يتناسق حول الدالف الموجب وكم من الدالف الموجب بإمكانه أن يتناسق حول الدالف السالب.

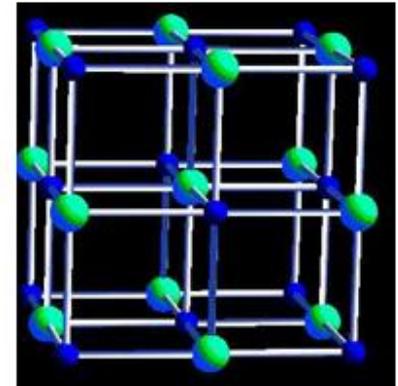
هذا العدد يتحكم فيه حجم الدالف الموجب وحجم الدالف السالب ومقدار الشحنة على كل منهما الأمر الذي يُحَتَّم اتخاذ بناء بلوري معين دون الآخر.



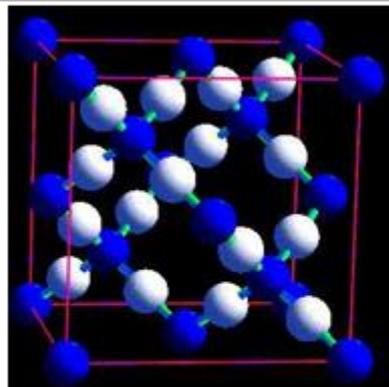
كبريتيد الزنك كبل  
Zincblend



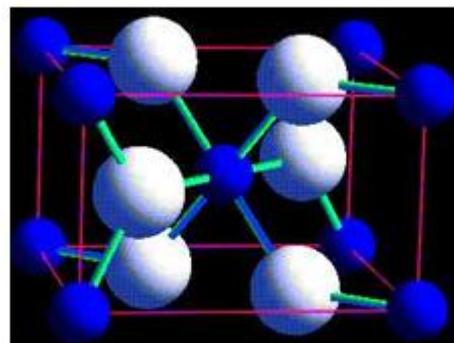
كلوريد السيزيوم سز كل  
Cesium Chloride



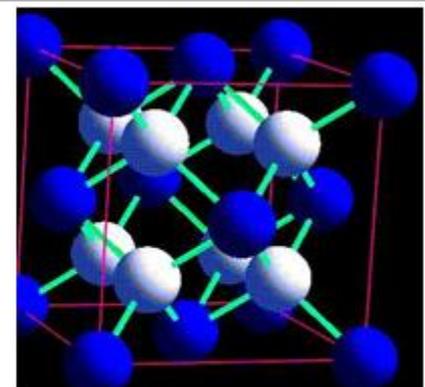
الملح الصخري ص كل  
Rock Salt



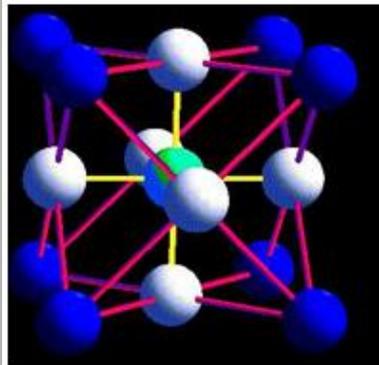
أكسيد السلكون س أ  
Cristoblite



أكسيد التيتانيوم تي أ  
Rutile

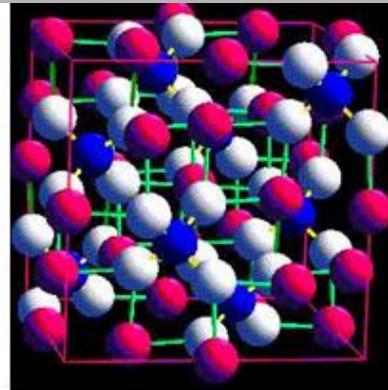


فلوريد الكالسيوم كا فل  
Fluorite



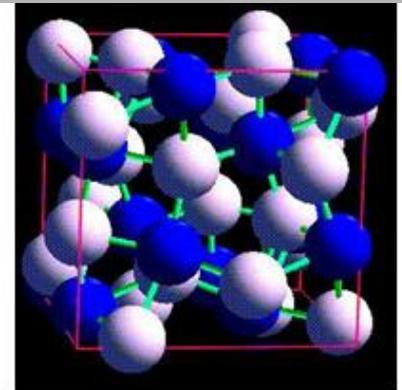
كالسوم أكسيد التيتانيوم كاتي أ

Perovskite



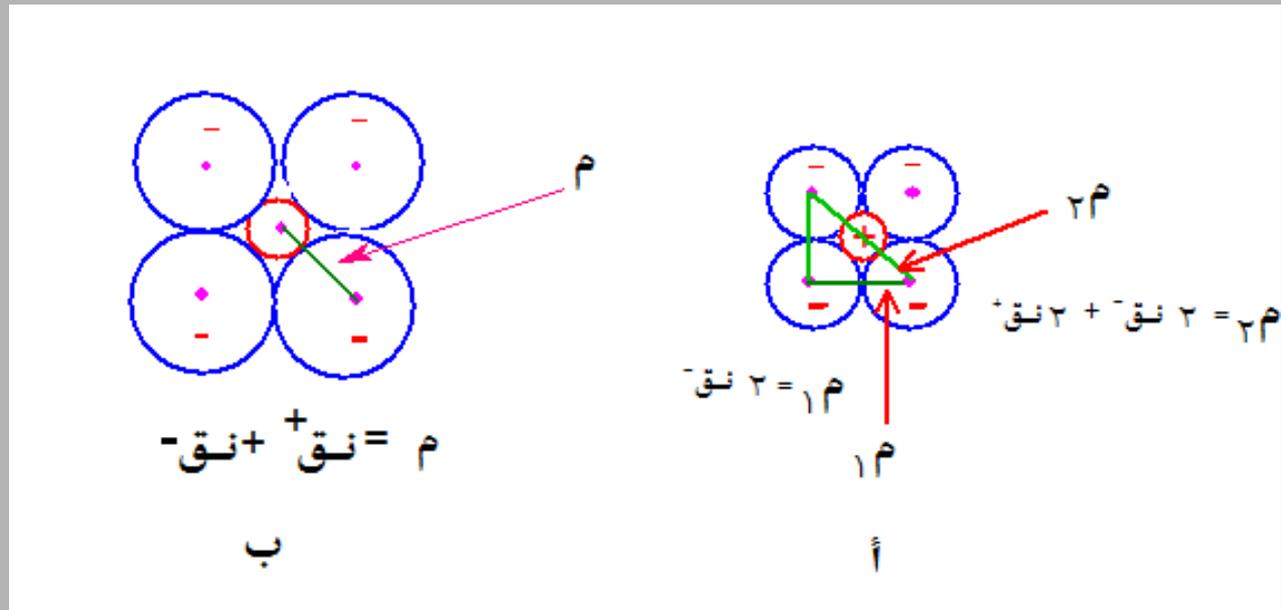
مغنسيوم أكسيد الألومنيوم مغ لو أ ، MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Spinel



أكسيد الألومنيوم لو أ ، Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
CaTiO<sub>3</sub>

Corundum





$$\frac{r^-}{r^- + r^+} = \cos 45^\circ = 0.707$$

$$0.707 = \frac{2 \text{ نق}^-}{2 \text{ نق}^+ + 2 \text{ نق}^-} \quad \therefore \text{جنا } 45^\circ$$

$$r^- = 0.707 r^- + 0.707 r^+$$

$$\text{نق}^- = 0.707 \text{ نق}^+ + 0.707 \text{ نق}^-$$

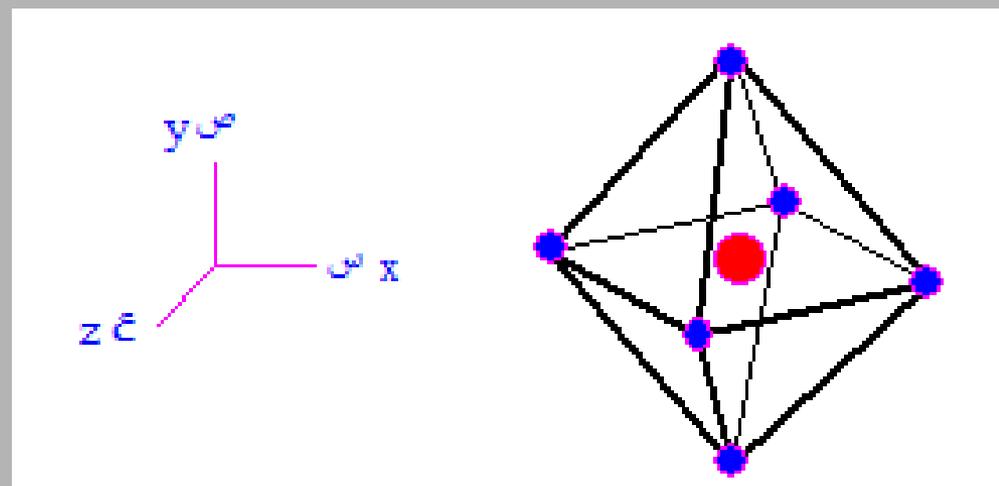
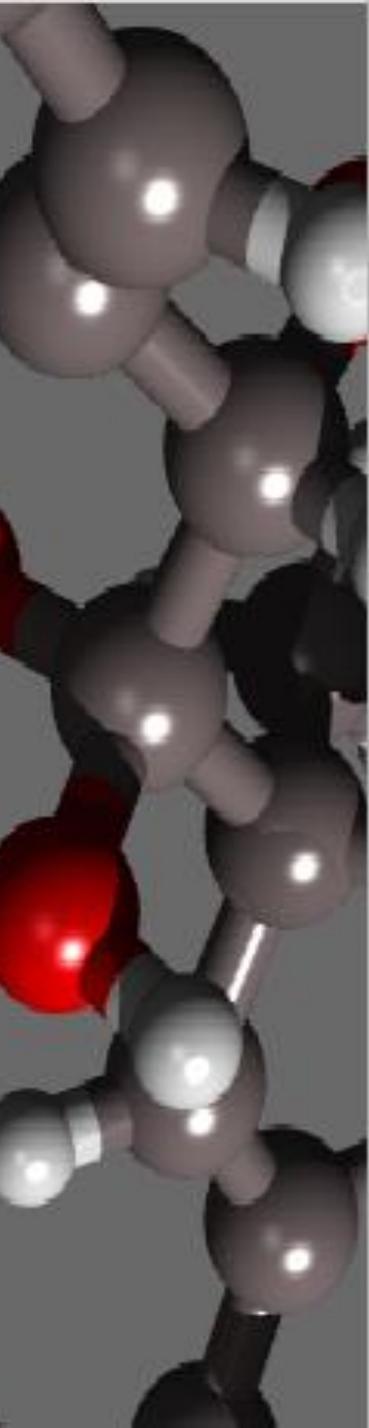
$$0.293 r^- = 0.707 r^+$$

$$0.293 \text{ نق}^- = 0.707 \text{ نق}^+$$

$$\frac{r^+}{r^-} = \frac{0.293}{0.707} = 0.414$$

$$0.414 = \frac{0.293 \text{ نق}^+}{0.707 \text{ نق}^-}$$







الجدول ٢:  $\frac{\text{نقى}^+}{\text{نقى}^-}$  لبعض التراكيب البلورية مصحوبا بالأعداد التناسقية

| العدد التناسقي | الشكل الهندسي                    | نسبة نصف القطر (نقى <sup>+</sup> / نقى <sup>-</sup> ) |
|----------------|----------------------------------|---|
| ٤              | رباعي الوجوه tetrahedral         | أقل من ٠,٤١٤  |
| ٦              | ثمانى الوجوه octahedral          | ٠,٤١٤ - ٠,٧٣٢   |
| ٨              | مكعب cube                        | ٠,٧٣٢ - ١,٠   |
| ١٢             | ذو الإثنا عشر وجهاً dodecahedral | أعلى من ١,٠   |



❖ في حالة المركبات التي تكون فيها نسبة الدالف الموجب إلى السالب كنسبة  $1 : 1$  أو  $2 : 2$  فإنه من السهل حساب نسبة أنصاف الأقطار ومن ثم معرفة العدد التناسقي ومثال ذلك كلوريد الصوديوم وكبريتيد البريليوم وكلوريد السيزيوم



❖ العدد التناسقي للصوديوم والكلور هو 6  
❖ إذن ثماني الوجوه



$$\frac{r_{\text{Be}^{2+}}}{r_{\text{S}^{2-}}} \approx \frac{59 \text{ Pm}}{170 \text{ Pm}} \approx 0.35 \quad 0.35 \approx \frac{59 \text{ مكبي}}{170 \text{ مكبي}} \approx \frac{r_{\text{بي}}}{r_{\text{كب}}}$$

❖ العدد التناسقي للبرليوم والكبريت هو 4  
❖ إذن رباعي الوجوه



العدد التناسقي للسيزيوم والكلور هو 8 إذن مكعب



❖ ولكن عندما يحتوي المركب على أعداد مختلفة من الدوال الموجبة والسالبة مثل  $\text{V}_2\text{K}$  ،  $\text{Li}_2\text{O}$  ،  $\text{SrF}_2$  ،  $\text{Na}_2\text{S}$  وغيرها فإن الأمر قد لا يكون بتلك البساطة، فلنأخذ على سبيل المثال  $\text{SrF}_2$   $\text{V}_2\text{K}$



$$\frac{r F^{-}}{r Sr^{+2}} = \frac{1.36}{113} = 1.20$$

maximum C.N.  $Sr^{+2} = 8$

$$1.20 = \frac{1.36}{113} = \frac{\text{نق فل}^{-}}{\text{نق سر}^{+2}}$$

أقصى عدد تناسقي لدالف الأسترونشيوم يكون 8

$$\frac{r Sr^{+2}}{r F^{-}} = \frac{113}{1.36} = 0.83$$

maximum C.N.  $Sr^{+2} = 8$

$$0.83 = \frac{113}{1.36} = \frac{\text{نق سر}^{+2}}{\text{نق فل}^{-}}$$

أقصى عدد تناسقي لدالف الفلوريد يكون 8



❖ يبدو واضحا من الصيغة الجزيئية للمركب أن عدد دوالف الفلور ضعف عدد دوالف الأسترونشيوم

❖ بناءً على ذلك يكون العدد التناسقي لدالف الأسترونشيوم ضعف العدد التناسقي لدالف الفلور

❖ إذن العدد التناسقي لدالف سر<sup>2+</sup> يكون ثمانية وذلك لدالف فل<sup>-</sup> يكون أربعة وهذا واقعا صحيح لأن هذا المركب يتبلور في تركيب الروتايل.

## ومثل آخر بعكس الأول ألا وهو (بوم، أ، K2O)

$$\frac{r_{K^+}}{r_{O^{2-}}} = \frac{1.33}{1.40} = 0.95$$

∴ maximum C.N.  $K^+ = 8$

$$0.95 = \frac{1.33}{1.40} = \frac{\text{نق}^+}{\text{نق}^{2-}}$$

∴ أقصى عدد تناسقي لدالف البوتاسيوم يكون 8

$$\frac{r_{O^{2-}}}{r_{K^+}} = \frac{1.40}{1.33} = 1.05$$

∴ maximum C.N.  $O^{2-} = 8$

$$1.05 = \frac{1.40}{1.33} = \frac{\text{نق}^{2-}}{\text{نق}^+}$$

∴ أقصى عدد تناسقي لدالف الأكسجين يكون 8



❖ وبنفس الطريقة السابقة المستخدمة في شرح  
سر فل  $SrF_2$  يمكن الوصول إلى أن العدد التناسقي  
لدالف البوتاسيوم هو أربعة ولدالف الأكسجين  
ثمانية ويتخذ التركيب معاكس الفلورايت  
. anti fluorite structure

# الروابط الفلزية The Metallic Bond

❖ هذه الرابطة ليست كهربية وليست تساهمية ولا يمكن لها أن تكون تناسقية.

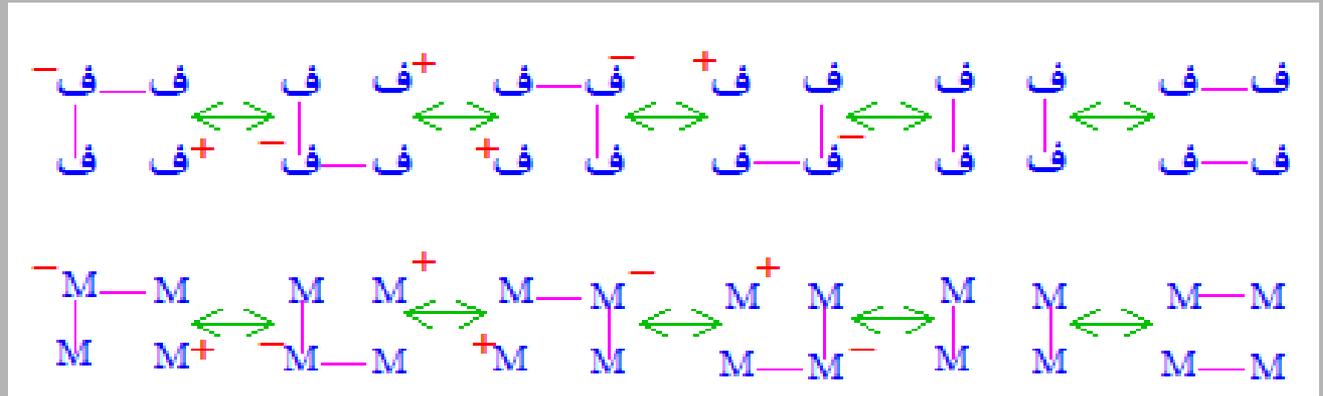
❖ الرابطة الفلزية عبارة عن أزواج من الكهروبات غير متمركزة تنتشر بين أقرب المجاورات للذرة المركزية.



❖ كنتيجة لإبعاد الكهيرات الخارجية لبعض الذرات داخل البلورة الفلزية يتكون دوالف فلزية موجبة.

❖ هذه الدوالف تمثل مواقع محددة داخل الشبكة البلورية وتتكون بذلك سحابة من الكهيرات negative bond تغطي جميع أجزاء البلورة وبحرية تامة.

❖ يطلق عليها أحيانا أخرى غاز الكهيرات electron gas وأحيانا بحر الكهيرات sea of electrons ، وذلك لحركتها الواسعة والشاملة لجميع أجزاء البلورة الفلزية.



طريقة توزيع السحابة الكهربية للرابطة الفلزية

أ.د. عمر بن علي الزين

# ما هي الخواص المميزة للرابطة الفلزية؟

❖ رابطة قوية وهي التي تكسب الفلزات صلابتها  
ومتانتها.

❖ تكسب الفلزات خاصية ارتفاع نقطة الانصهار  
والكثافة العالية.

❖ هي التي تصنع الشبكة البلورية المتماسكة محكمة  
التعبئة والبناء closed – packed arrangements

❖ هذا البناء محكم التعبئة متميز عن سابقه من بناء محكم التعبئة.

❖ حيث أن السابق نتيجة لوجود دوائف موجبة وأخرى سالبة فإن أي حركة لأي مستوى من مستوياتها قد يجعل الدوائف المتشابهة متقابلة (سالبة أمام سالبة أو موجب أمام موجب) مما ينتج عنه تحطم البلورة وتفتيتها إلى أجزاء صغيرة.

❖ أما بلورة الفلز فإن حركة أي مستوى لا يؤثر على البلورة لأن السحابة الكهربية تغطي جميع أجزاء البلورة بحرية تامة.

أ.د. عمر بن علي الزين



❖ الفلزات موصلات جيدة للكهرباء والحرارة.

❖ سحابة الكهيرات المنتشرة داخلياً تمتص بعض الطاقة في صورة أو أخرى فترقى بذلك بالطاقة من مستوى الدرك إلى مستوى أعلا (مستوى الإثارة) ثم تعود ثانية إلى مستوى الدرك مطلقة طاقة ضوئية تكسب الفلز بريقه ولمعانه.

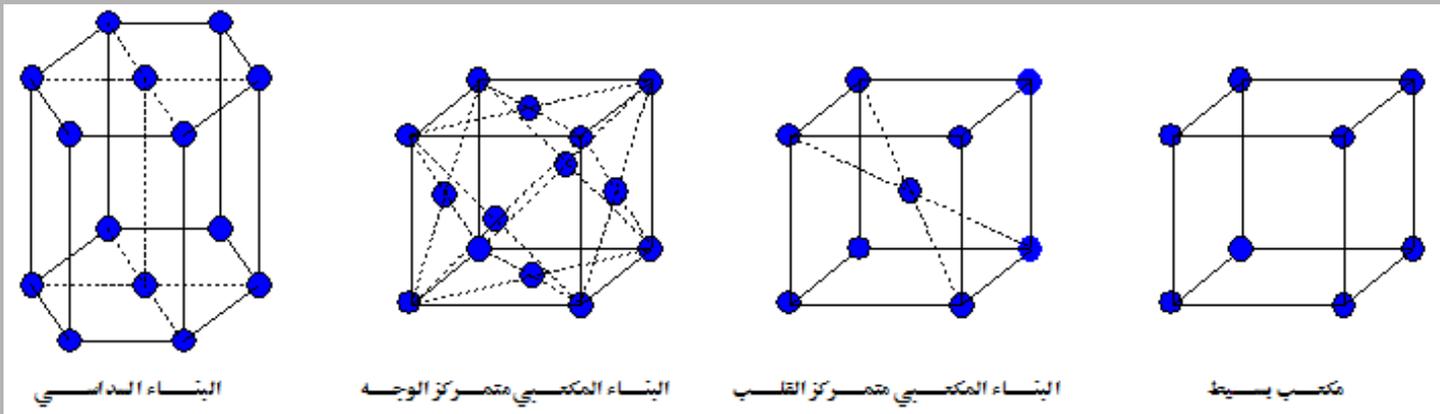
❖ تتبلور الفلزات عموماً في ثلاثة أشكال بلورية.



❖ 1 - البناء المكعبي متمركز القلب محكم البناء body - centered cubic closed packing و هذا البناء تتخذه المجموعات الأولى والخامسة والسادسة وعنصري الباريوم والحديد ويكون العدد التناسقي لها ثمانية.

❖ 2 - البناء السداسي محكم التعبئة hexagonal closed packing ويتخذ هذا البناء العديد من العناصر مثل الماغنيسيوم والباريوم والإسكانديوم والكاديوم وغيرها والعدد التناسقي لهذا البناء اثنا عشر.

❖ 3 - البناء المكعبي متمركز الوجه محكم التعبئة face - centered cubic closed packing ويتخذ هذا البناء العديد من العناصر الانتقالية مثل الذهب والفضة والنحاس والنيكل وغيرها والعدد التناسقي لهذا البناء اثنا عشر.



أ.د. عمر بن علي الزين

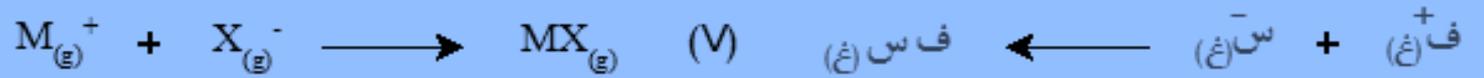
## الطاقة الشبكة Lattice Energy

❖ التغير في الطاقة المصاحبة لتكوين بلورة من  
دوالف موجبة وأخرى سالبة يسمى بالطاقة  
الشبكية Lattice energy أو الطاقة البلورية  
Crystal energy

❖ للوقوف على طريقة حساب الطاقة الشبكية نختار أحد  
التراكيب البلورية ولتكن بلورة كلوريد الصوديوم ونفترض أن  
لدينا التفاعل التالي:

أ.د. عمر بن علي الزين

# الطاقة الشبكة Lattice Energy



$$U = N Z^{+} Z^{-} A \frac{e^2}{r_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right) \quad (11) \quad \left( \frac{1}{n} - 1 \right) \frac{K}{M} \quad \text{طش} = \text{ن ش}^{+} \text{ش}^{-} \text{أ}$$

هذه المعادلة تمثل بدقة حساب الطاقة للتفاعل

أ.د. عمر بن علي الزين

## الطاقة الشبكة Lattice Energy

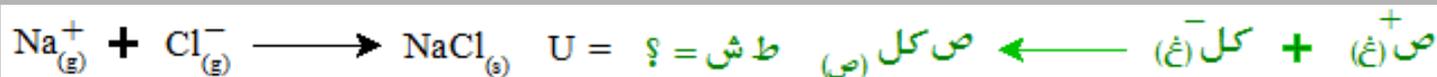
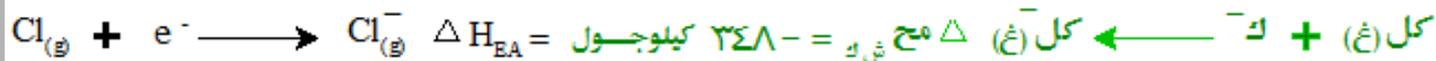
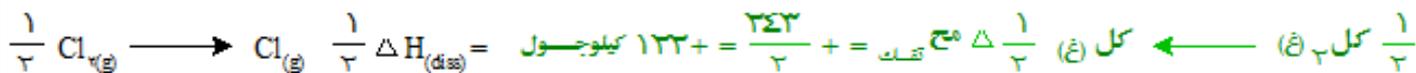
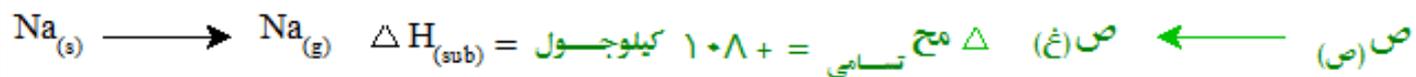
❖ حيث أن  $b$  ،  $n$  ،  $B$  ثوابت ،  $N$  تمثل عدد الجزيئات ،  $A$  يمثل ثابت ميدينج.

## دورة بورن - هيبير Born - Haber Cycle

❖ لا توجد هناك طريقة عملية مباشرة يمكن من خلالها حساب الطاقة الشبكية ولكن يمكننا حسابها عن طريق دورة بورن-هيبير.

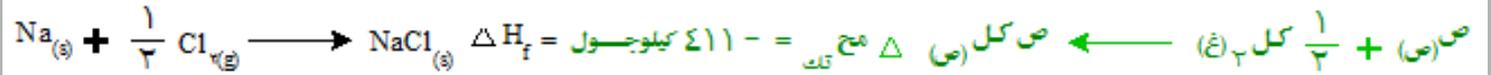
أ.د. عمر بن علي الزين

# بلورة كلوريد الصوديوم



أ.د. عمر بن علي الزين

# بلورة كلوريد الصوديوم



$$\therefore \Delta H_{\text{مح تك}} = \Delta H_{\text{مح تامي}} + \Delta H_{\text{مح !ع}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{مح تك}} + \Delta H_{\text{مح شك}} + \text{ط ش}$$

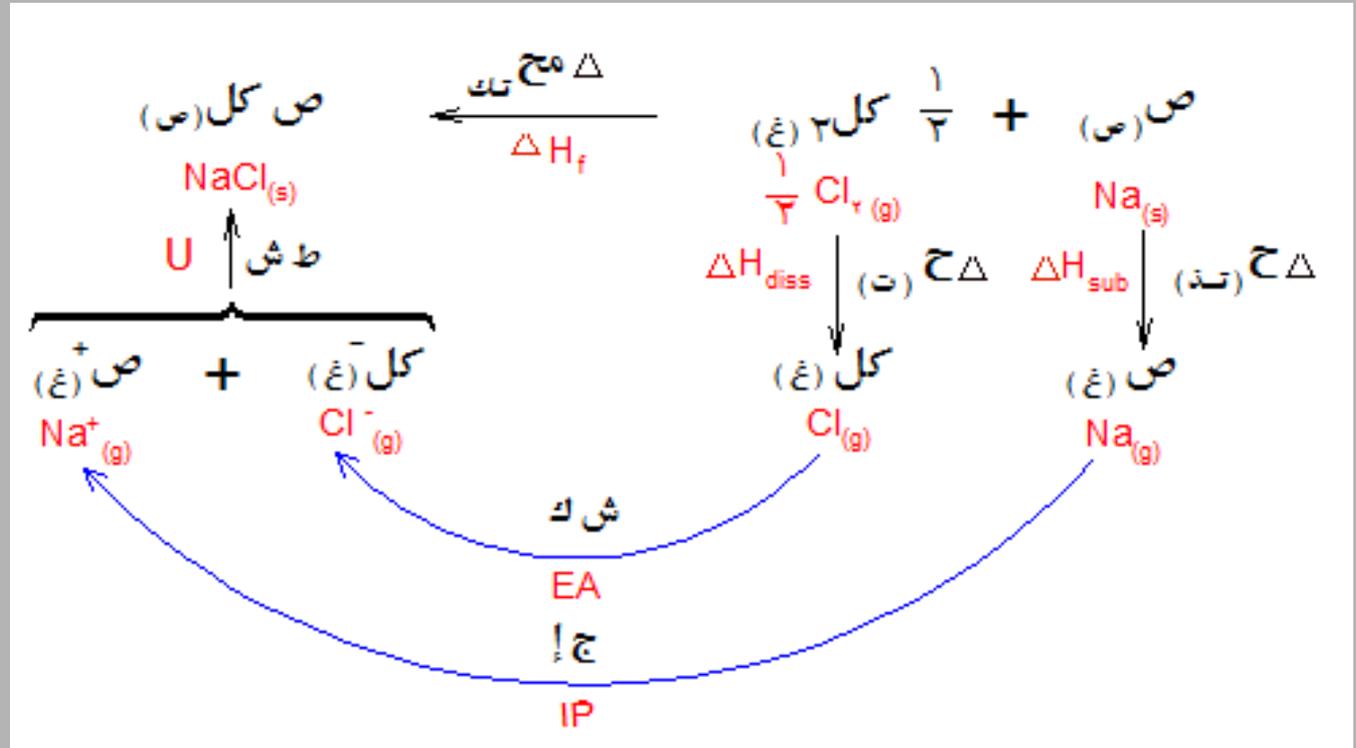
$$\Delta H_f = \Delta H_{\text{(sub)}} + \Delta H_{\text{IP}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{(diss)}} + \Delta H_{\text{EA}} + U$$

$$-411 = 108 + 496 + 122 - 348 + \text{ط ش}$$

$$\text{إذن ط ش} = -789 \text{ كيلوجول / جزيء}$$

أ.د. عمر بن علي الزين

# دورة بورن - هيبير Born - Haber Cycle



أ.د. عمر بن علي الزين

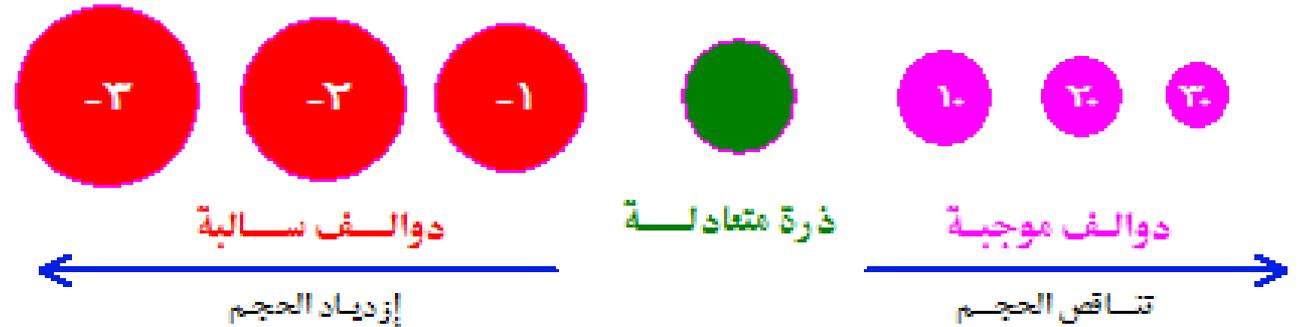
# ملخص الباب الخامس

## The Ionic Bond الروابط الكهربية

❖ عندما يكون هناك عنصر جهد إبعاده ionization potential منخفض نسبيا وعنصر آخر شراسته الكهربية electron affinity عالية نسبيا فإن كهيرب العنصر الأول ينتقل انتقالا تاما إلى الفلك الخارجي للعنصر الثاني ويتشكل لدينا مركب تكون الرابطة بين عنصريه رابطة كهربية Ionic Bond

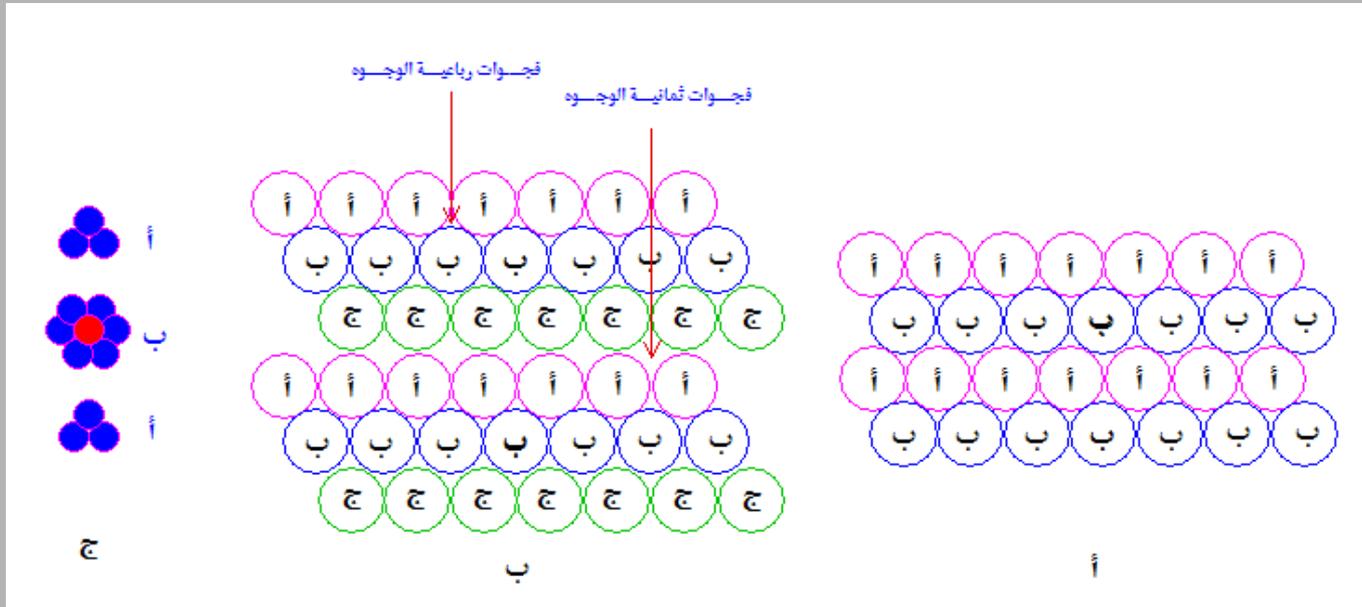
❖ الرابطة الكهربية هي عبارة عن تجاذب بين شحنتين مختلفتين إحداهما موجبة والأخرى سالبة.

# ملخص الباب الخامس

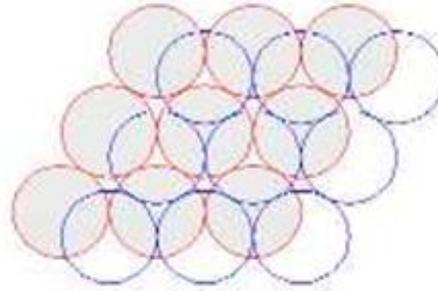


علاقة الشحنات بنصف القطر وكذلك علاقة الدوالف الموجبة والسالبة بالذرة المتعادلة

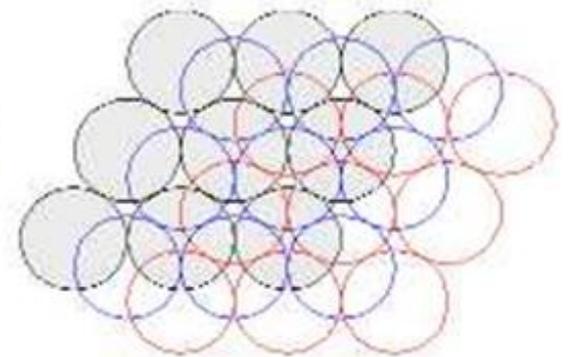
# ملخص الباب الخامس



# ملخص الباب الخامس



"م م ت" ثلاثي الأبعاد وتبدو فيه الفجوات رباعية وثمانية الوجوه

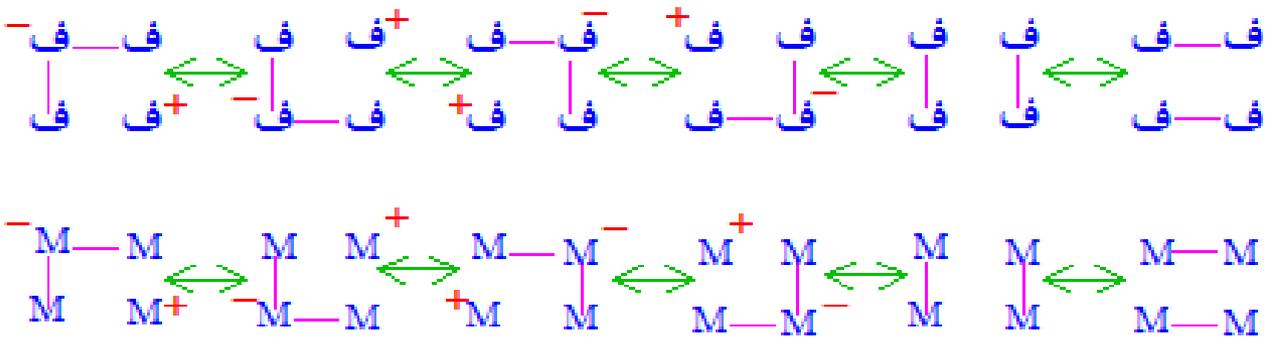


"س م ت" ثلاثي الأبعاد

# ملخص الباب الخامس



# ملخص الباب الخامس



طريقة توزيع السحابة الكهربية للرابطة الفلزية

أ.د. عمر بن علي الزين

