فصل ۲- ساختارها و انرژی جامدات فلزی و یونی

جامدات بلوری

تعریف اولیه

بلورها ترکیبات جامدی هستند که در آنها اجزا تشکیل دهنده جامد بلوری اتمها ، یونها یا مولکول‌ها بصورت منظم در کنار یکدیگر آرایش یافته‌اند. ذرات تشکیل دهنده یک بلور بصورت یک طرح تکراری سه بعدی بلوری که شبکه بلور نامیده می‌شود، مرتب شده‌اند.

کوچکترین بخش یک شبکه بلور که تمام خواص بلور را داراست سلول واحد نام دارد. از لحاظ تئوری اگر سلولهای واحد را در سه بعد کنار هم قرار دهیم یک بلور تولید می‌شود.

جامدات بلوری با توجه به اینکه ذرات سازنده آنها یون ، اتم ، فلز یا مولکول باشد به بلورهای یونی ، بلورهای شبکه‌ای، بلورهای مولکولی و بلورهای فلزی تقسیم‌بندی می‌شود.

در این فصل به طور جامع در مورد جامدات فلزی و یونی بحث خواهیم کرد.

فلزات و ترکیبات یونی در حالت جامد دارای ردیف‌های منظمی از اتم‌ها و یون‌ها هستند و لذا مواد بلوری با ساختارهای شبکه‌ای تشکیل می‌دهند.

تفاوت جامدات فلزی و یونی

تفاوت در پیوند منجر به خواص کاملاً متفاوتی برای فلزات و جامدات یونی می‌شود.

پیوند فلزی به وسیله نیروهای منسجم غیرجهت‌دار قوی و هدایت الکتریکی بالا مشخص می‌شود. چنین هدایتی از حضور الکترون‌های پیوندی غیرمستقر روی تمام بلور دلالت دارد.

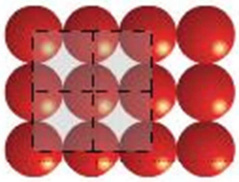
پیوند یونی در حالت جامد از برهمکنش‌های الکترواستاتیک بدون جهت بین ذرات باردار ناشی می‌شود، به عنوان مثال یون‌های Na^+ و Cl^- در نمک طعام جامد یونی عایق تشکیل می‌دهند. (جامدات یونی فقط در حالت محلول هدایت الکتریکی دارند.)

انباشت یون‌ها و اتم‌ها

انباشتگی مکعبی و شش گوشه‌ای Cubic Close Packing and Hexagonal Close Packing

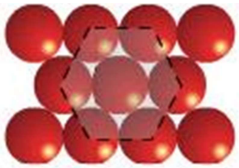
تعدادی از گوی‌های با اندازه یکسان را در یک جعبه مکعب مستطیل با محدودیت اینکه آن‌ها بایستی به طور منظم چیده شوند قرار می‌دهیم.

شکل زیر مؤثرترین راه را که کف جعبه پوشش داده شود نشان می‌دهد. یک چنین ترتیبی فشرده یا انباشته است.



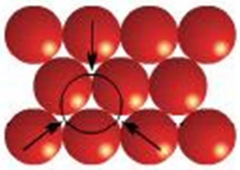
انباشتگی مکعبی

(گوی وسط در ارتباط با چهار گوی دیگر)



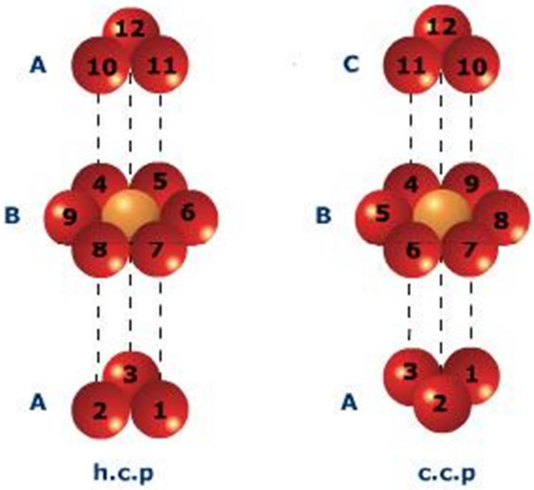
انباشتگی شش گوشه‌ای

(گوی وسط در ارتباط با شش گوی دیگر)



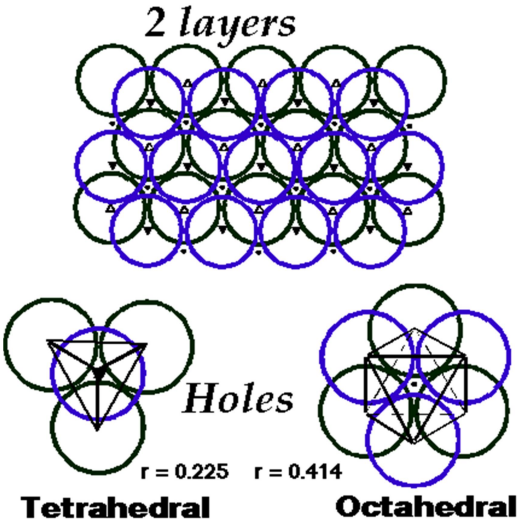
(a) Hexagonal closed packed layer

(b) Two layers togather



حفره‌های درون شبکه‌ای

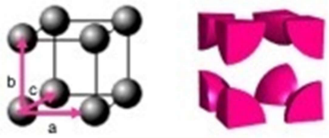
ساختارهای با انباشتگی فشرده دارای حفره‌های هشت‌وجهی و چهاروجهی هستند.



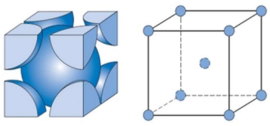
در هر آرایش انباشته به ازای هر گوی یک حفره هشت‌وجهی و دوبرابر تعداد حفره‌های هشت‌وجهی، حفره‌های چهاروجهی وجود دارد. حفره‌های هشت‌وجهی بزرگتر از حفره‌های چهاروجهی می‌باشند. یک حفره چهاروجهی می‌تواند یک گوی با شعاع کوچکتر و یا مساوی ۰٫۲۳ برابر شعاع گوی‌های انباشته را در خود جای دهد، در صورتی که یک گوی تا شعاع ۰٫۴۱ برابر گوی‌های انباشته می‌تواند در حفره هشت‌وجهی جا گیرد.

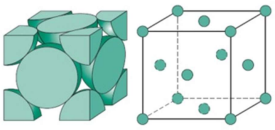
ساختارهای غیرانباشته: آرایش‌های مکعبی ساده، مکعبی مرکزپر و مکعبی با وجوه پر

گوی‌ها همیشه به صورت مؤثری مانند ساختارهای انباشته چیده نمی‌شوند، آرایش‌های منظمی را می‌توان بنا کرد که فضای اشغال شده بوسیله گوی‌ها کمتر از ۷۴٪ای باشد که در ساختارهای فشرده وجود دارد.



Simple Cubic (sc)


Body Centered Cubic (bcc)


Face Centered Cubic (fcc)

چند ریختی در فلزات

چند ریختی: تغییرات فاز در حالت جامد

عموماً مناسب است که ساختار فلزات را در رابطه با شبکه مشاهده شده در دمای ۲۹۸ کلوین و فشار اتمسفر بررسی کرد، هر چند این اطلاعات تمام مطالب را بیان نمی‌کند.

وقتی دما و یا فشار جسمی تغییر می‌کند، ممکن است ساختار فلز عوض شود، پس در این مورد فلز چند ریختی است.

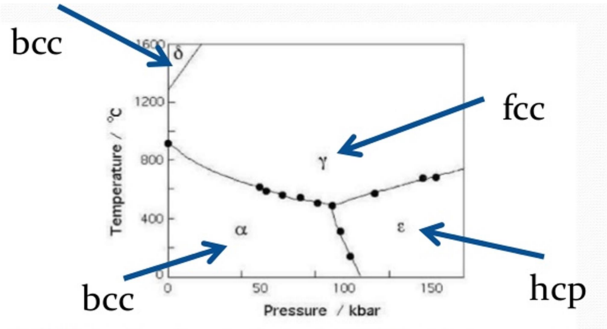
به عنوان مثال، اسکاندیم در دمای ۱۶۰ کلوین به صورت برگشت‌پذیر از یک شبکه hcp(α-sc) به شبکه bcc(β-sc) منتقل می‌شود.

اگر عنصری در بیش از یک شکل بلوری وجود داشته باشد، چند ریختی دارد.

مثال جالبی از چند ریختی در قلع مشاهده شده است. در ۲۹۸ کلوین و یک بار فشار، β-Sn (قلع سفید) از نظر ترمودینامیکی ریخت پایدار است اما با کاهش دما به ۲۶۸ کلوین یک انتقال آهسته به α-Sn (قلع خاکستری) صورت می‌گیرد. انتقال $\beta \rightarrow \alpha$ با تغییر عدد کئوردیناسیون از ۶ به ۴ همراه است، α-Sn شبکه‌ای از نوع الماس را انتخاب می‌کند. چگالی قلع در ضمن انتقال $\beta \rightarrow \alpha$ از ۷٫۳۱ gcm^{-3} به ۵٫۷۵ gcm^{-3} کاهش پیدا می‌کند، هر چند معمول‌تر است از ریختی در دمای بالا به ریختی در دمای پایین چکالی افزایش پیدا کند.

نمودارهای فاز

برای اینکه اثرات تغییر دما و فشار بر روی یک عنصر درک شود، نمودار فاز باید بررسی شود. شکل زیر نمودار فاز Fe را نشان می‌دهد؛ هر خط در نمودار، مرز یک فاز است.



به عنوان مثال آهن در ۲۹۸ کلوین و یک بار فشار، ساختار bcc (α-Fe) دارد. با افزایش دما به ۱۱۸۵ کلوین و فشار یک بار انتقال به fcc (γ-Fe) صورت می‌گیرد.

شعاع‌های فلزی

شعاع فلزی، r_m، نصف فاصله بین نزدیک‌ترین همسایه اتم‌های یک شبکه فلزی در حالت جامد تعریف می‌شود.

r_m با تغییر درجه کئوردیناسیون تغییر می‌کند.

درجه کئوردیناسیون	۱۲	۸	۶	۴
شعاع نسبی	۱٫۰۰	۰٫۹۷	۰٫۹۶	۰٫۸۸

مثال:

با در نظر گرفتن rm برای حالت ۱۲ کئوردینه برای K و Sn که به ترتیب ۲۳۵ و ۱۵۸ پیکومتر است؛

الف) r_K در پتاسیم فلزی در ۲۹۸ کلوین و فشار یک بار، ۸ کئوردینه

ب) r_{Sn} در α-Sn مشخص کنید. ۴ کئوردینه

آیا پاسخ قسمت (ب) با فاصله بین اتمی ۲۸۰ پیکومتر در α-Sn مطابقت دارد؟

آلیاژها و ترکیبات بین فلزی

خواص فیزیکی خیلی از فلزات برای اهداف مهندسی و فرآوری مناسب نیستند. با آمیختن دو یا چند فلز، یا فلزات با غیرفلزات، می‌توان آلیاژی با خواص بهینه شده مانند قدرت، چکش‌خواری، انعطاف‌پذیری، سختی یا مقاومت در برابر خوردگی تشکیل داد. به عنوان مثال، اضافه کردن Sn به Pb آلیاژهایی با پایه سرب می‌دهد که کاربردهایی در لحیم-کاری دارد. با تغییر نسبت Pb:Sn، نقطه ذوب لحیم تغییر کرده و می‌تواند برای کاربردهای خاصی طراحی و تنظیم شود.

آلیاژ یک مخلوط کاملاً یکنواخت از دو یا چندفلز، یا فلزات و غیرفلزات است. در بعضی موارد آلیاژسازی خواص فیزیکی و مقاومت در برابر خوردگی، حرارت و غیره مواد را بهینه می‌کند.

آلیاژها با آمیختن عناصر در حالت ذوب و سپس سرد کردن ساخته می‌شوند. اگر مذاب ناگهانی سرد شود، توزیع اتم-های دو فلز در محلول جامد به صورت نامنظم خواهد بود، که دیگر آلیاژ نیست. عنصر بیشتر در مخلوط را حلال و جزء کمتر را حل شده می‌نامند. سرد کردن آهسته ممکن است منجر اتم‌های حل‌شده با نظم بیشتری شود.

مباحث مربوط به آلیاژ ساده نیستند، و ما فقط در اینجا آلیاژهای استخلافی، درون شبکه‌ای و ترکیبات بین فلزی را بررسی می‌کنیم.

آلیاژهای استخلافی

در آلیاژهای استخلافی، اتم‌های حل‌شده مکان‌هایی را در شبکه فلز حلال اشغال می‌کنند. برای اینکه ساختار شبکه اصلی حفظ شود، اتم‌های هر دو جزء باید در اندازه مشابه باشند. اتم‌های حل‌شده باید قادر باشند همان محیط کئوردیناسیون اتم‌های شبکه میزبان را تحمل کنند. مثالی از آلیاژ استخلافی نقره استرلینگ است (نقره کارد و چنگال و جواهر) که دارای ۹۲٫۵٪ Ag و ۷٫۵٪ Cu هستند، هر دو عنصر نقره و مس شبکه ccp را انتخاب می‌کنند و $r_{Ag}=r_{Cu}$ است.

آلیاژهای درون شبکه‌ای

یک شبکه انباشته دازای حفره‌های درون شبکه‌ای چهاروجهی و هشت‌وجهی است. همانطور که قبلاً هم گفته شد، یک گوی تا شعاع ۰٫۴۱ برابر گوی‌های انباشته می‌تواند حفره هشت‌وجهی را اشغال کند، در صورتی که اتم‌های به مراتب کوچکتر در حفره چهاروجهی جای می‌گیرند.

آلیاژهای درون شبکه‌ای را با بحث فولادهای کربن که اتم‌های کربن بخش کمی از حفره‌های هشت‌وجهی را در شبکه آهن اشغال می‌کنند نشان می‌دهیم.

فولادهای کربن در صنعت فوق‌العاده مهم هستند و سه نوع اصلی از آن‌ها وجود دارد که با مقدار کربن آن‌ها مشخص می‌شوند.

- فولاد با کربن کم (۰٫۰۳ تا ۰٫۲۵ درصد کربن) در صنعت خودروسازی و تولید ظروف استیل
- فولاد با کربن متوسط (۰٫۲۵ تا ۰٫۷۰ درصد کربن) برای گلوله، پیچ، ابزار، اتصال میله‌ها و خطوط راه‌آهن
- فولاد با کربن بالا (۰٫۸ تا ۱٫۵ درصد) در ابزارهای مختلف برش و در مته حفاری کاربرد دارد.

خوردگی فولادهای کربن از معایب این مواد است، اما با پوشش دادن می‌توان از این عمل جلوگیری کرد. فولاد گالوانیزه دارای پوشش Zn است، Zn دارای قدرت مکانیکی کم اما دارای مقاومت بالا به خوردگی است. لذا فولاد گالوانیزه که هم از نظر مکانیکی و هم از نظر خوردگی مقاوم است تقاضای خیلی از صنعت را برطرف می‌کند. اگر

پوشش Zn تراشیده شود و آهن زیری آشکار شود، Zn است که به صورت ترجیحی اکسید می‌شود، پوشش Zn خراش برداشته مانند یک آند خود را قربانی حفظ آهن می‌کند.

روش دیگر برای بهبود خاصیت‌های فولاد، آلیاژسازی آن با فلزات دیگر است. در این روش هر دو ساختار آلیاژ استخلافی و درون شبکه‌ای را با اشغال حفره‌های شبکه آهن با کربن و اشغال مکان‌های شبکه با فلز تلفیق می‌کنند. فولاد ضدزنگ مثالی از یک آلیاژ فولاد است که کربن آن خیلی کم و دارای ۱۳ تا ۱۸ درصد کروم و ۸ تا ۱۲ درصد نیکل است. برای مقاومت بالا در برابر ساییدگی منگنز با فولاد آلیاژ می‌شود. آلیاژهای دیگر فولاد دارای تیتانیم، وانادیم، کبالت یا تنگستن است و هر حل شونده خاصیت‌های ویژه‌ای را به محصول تمام شده می‌دهد.

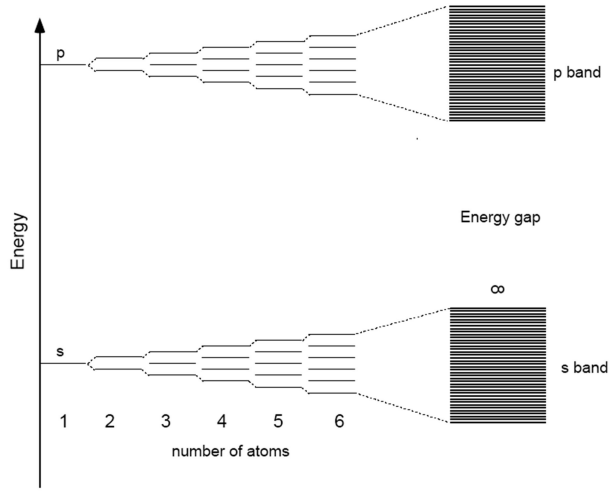
ترکیبات بین فلزی

وقتی مخلوط مذاب برخی از فلزات جامد می‌شود، آلیاژی که تشکیل می‌شود ممکن است دارای یک شبکه متفاوتی از شبکه فلزات خالص آن‌ها باشد. چنین سیستم‌هایی به عنوان ترکیبات بین فلزی طبقه‌بندی می‌شوند، مانند برنج-β، CuZn. مس در دمای ۲۹۸ کلوین دارای شبکه ccp و Zn دارای ساختار hcp است، اما برنج-β ساختار bcc را انتخاب می‌کند. سهم نسبی دو فلز در نوع آلیاژهای بین فلزی نقش اساسی دارد. آلیاژهای برنج می‌توانند درصدهای متغیری از فلزات مس و روی داشته باشند، برای مثال برنج-α یک آلیاژی است با ساختار اساسی به صورت ccp که در آن روی به صورت حل شونده عمل می‌کند. برنج-β با نسبت استوکیومتری Cu:Zn در حدود ۱:۱ وجود دارد، اما با افزایش درصد Zn انتقال به فاز برنج-γ صورت می‌گیرد. افزایش درصد روی به برنج-ε که تقریباً استوکیومتری ۱:۳ دارد را به همراه دارد.

نظریه نوار در فلزات و عایق‌ها

جامدات تحت عنوان «جامدات شبکه‌ای» از اتصال کووالانسی اتم‌ها به یکدیگر تشکیل‌می‌شوند، در نتیجه در جامدات شبکه‌ای الکترون‌ها نوارهای انرژی را اشغال‌می‌کنند.

اگر دو اتم **A** به یکدیگر پیوندیابند، تئوری ساده اوربیتال مولکولی نشان‌می‌دهد که هر سطح اتمی به دو سطح انرژی مولکولی شکافته‌می‌شود. بنابراین هنگامی که تعداد زیادی از اتم‌ها در یک جامد با یکدیگر پیونددهند، به تعداد زیادی سطوح انرژی شکافته می‌شوند که نوارهای انرژی را به‌وجودمی‌آورند. درون هر نوار جدایی انرژی میان دو سطح انرژی آنقدر کوچک است که نوار انرژی به‌صورت یک سطح انرژی پیوسته در نظر گرفته می‌شود



در لیتیم نوار 2p در واقع تا حدودی با نوار 2s همپوشانی می‌کند چون جدایی بین s-p در Li اتمی نسبتاً کم است. این نکته را در Be به وضوح می‌توان دید، چون حالت پایه آرایش الکترونی Be، $[He]2s^2$ است. اگر جدایی انرژی نوارهای 2s و 2p زیاد می‌بود نوار 2s به طور کامل اشغال می‌شد و Be یک عایق می‌بود. در واقعیت، نوارهای 2sو 2p همپوشانی کرده و یک نوار تنها و نیمه اشغال شده تشکیل می‌دهند که به Be شخصیت فلزی می‌دهد.

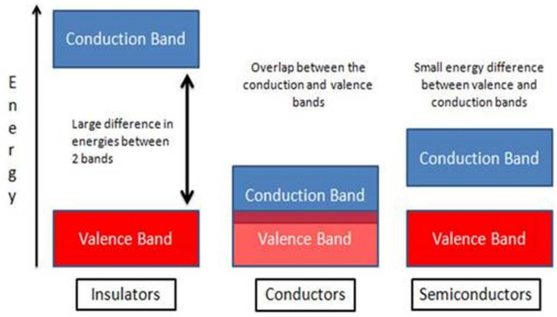
یک نوار کاملاً پر که با فاصله انرژی خیلی زیادی از نوار بعدی جدا شده (گاف انرژی) منجر می‌شود که ماده عایق باشد.

سطح فرمی

سطح انرژی بالاترین اوربیتال اشغال شده یک فلز در دمای صفر مطلق سطح فرمی نامیده می‌شود. در این دما آرایش الکترونی بوسیله اصل آفبا به دست می‌آید. برای مثال در Li، سطح فرمی دقیقاً در مرکز نوار نیمه پر و برای سایر فلزات در مرکز نوار و یا در نزدیکی آن واقع می‌شود. در دماهای بالای صفر کلوین، الکترون‌ها به صورت حرارتی اوربیتال‌های مولکولی بالای سطح فرمی را اشغال می‌کند و بعضی از سطوح انرژی زیر آن خالی باقی می‌مانند.

نظریه نوار در نیمه‌هادی‌ها

شکل زیر حالتی را نمایش می‌دهد که یک نوار کاملاً اشغال شده از نوار اشغال نشده بوسیله گاف نوار کوچکی جدا شده است. این خاصیت، یک نیمه هادی را مشخص می‌کند. در این حالت، هدایت الکتریکی بستگی به وجود داشتن انرژی حرارتی قابل دسترسی برای اشغال نوار بالایی دارد. به این ترتیب هدایت آن با افزایش دما زیاد می‌شود. در بخش بعدی، انواع نیمه‌هادی‌ها و خواص آن‌ها از نزدیک مورد بررسی قرار می‌گیرد.



نیمه هادی‌ها

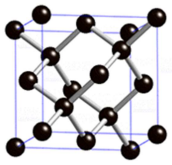
نیمه‌هادی‌ها به دو نوع، قسمت‌بندی می‌شوند:

۱- نیمه‌هادی ذاتی (خالص)

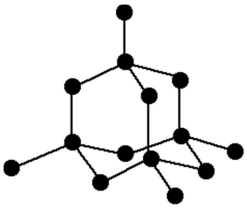
۲- نیمه‌هادی غیرذاتی (دارای ناخالصی)

نیمه‌هادی‌های ذاتی

در ساختارهای ماکرومولکولی الماس، سیلیسیم، ژرمانیم و قلع-α، هر اتم در مکان چهاروجهی قرار گرفته است. یک اتم از هر عنصر چهار اوربیتال ظرفیت و چهار الکترون ظرفیت را عرضه می‌کند.



سلول واحد شبکه الماس



شبکه الماس

این توده عنصر منجر به تشکیل یک نوار کاملاً اشغال شده و یک نوار خالی که در انرژی بالاتری قرار دارد می‌شود. گاف نوارها را می‌توان با طیف‌سنجی اندازه‌گیری کرد، چون برابر است با انرژی لازم برای بالا بردن یک الکترون در طول گاف نوار. گاف نوار برای C، Si، Ge و α-Sn به ترتیب دارای انرژی ۵۲۰، ۱۰۶، ۶۴ و ۸ کیلوژول بر مول هستند. این تغییرات در گروه ۱۴ منجر به عایق بودن C می‌شود، در حالی که برای α-Sn، ساختار نوار به یک تک نوار نیمه پر نزدیک می‌شود و این شکل از قلع تمایل به فلز بودن دارد.

هر کدام از عناصر Si، Ge و α-Sn در نیمه‌هادی‌های ذاتی طبقه‌بندی می‌شوند، با زیاد شدن دما اشغال نوار بالایی (نوار هدایت) افزایش می‌یابد. الکترون‌های حاضر در این نوار مانند حامل‌های بار عمل می‌کنند و سبب می‌شود که نیمه‌هادی قادر به هدایت الکتریسیته باشد. افزون بر آن ، با جدا شدن الکترون‌ها از نوار ظرفیت، حفره‌های مثبت در آن ایجاد می‌شود. به دلیل همین حفره‌ها الکترون‌ها می‌توانند حرکت کرده و ایجاد هدایت الکتریکی کنند.

حامل بار در یک نیمه هادی، حفره مثبت و یا الکترون می‌باشد که قادر به هدایت الکتریسیته است.

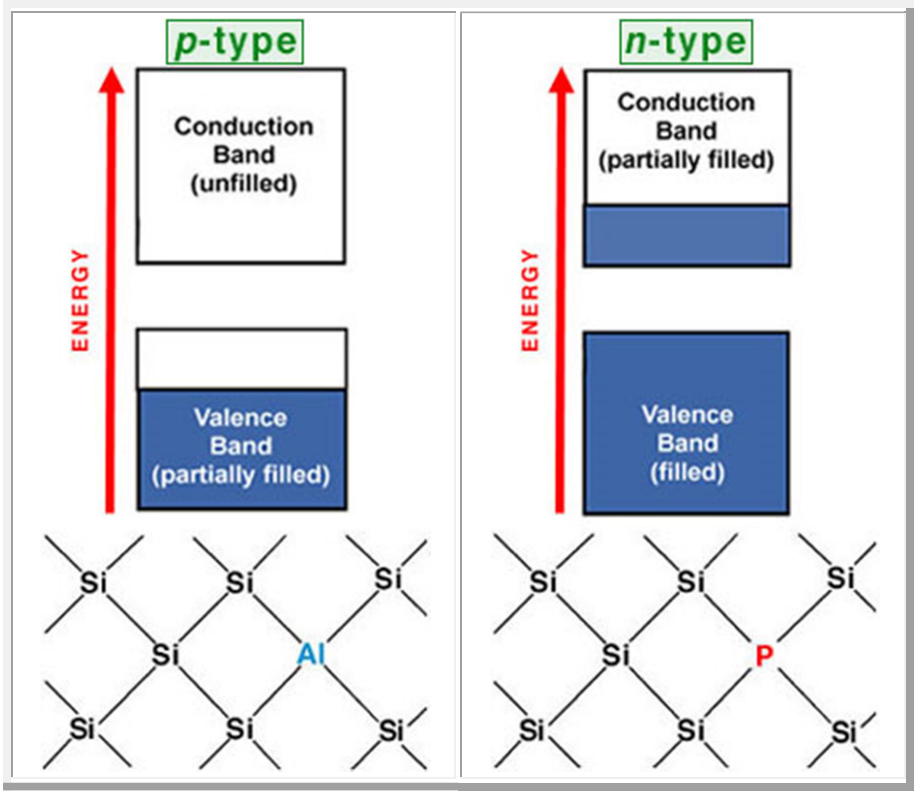
نیمه‌هادی‌های غیر ذاتی (نوع p و n)

در نیمه‌رسانای ذاتی تعداد حفره و الکترون برابر است در صورتی‌که در نیمه‌رسانای غیر ذاتی چنین نیست. نیمه‌رسانای غیرذاتی با آلاییدن نیمه‌رسانای چهار ظرفیتی با یک عنصر ۳ یا ۵ ظرفیتی پدید می‌آید. نیمه‌رساناهای غیرذاتی به دو دسته تقسیم می‌شوند:

۱- نوع pیا positive یا گیرنده‌ی الکترون آزاد (پذیرنده) که در آن تعداد حفره‌ها بیشتر است.

۲- نوع n یا negative یا دارنده الکترون آزاد (دهنده) که در آن تعداد الکترون‌ها بیشتر است.

از عناصر نیمه‌رسانا می‌توان به سیلیسیوم و ژرمانیوم که پایه‌ی الکترونیک هستند اشاره‌کرد. سیلیسیوم در حالت عادی نیمه‌رسانا است و در جدول تناوبی در گروه چهار اصلی و زیر کربن قرار دارد و چهار ظرفیتی می‌باشد. یعنی چهار الکترون در لایه ظرفیت خود دارد.



نیمه‌هادی‌های غیرذاتی دارای ناخالصی هستند، ناخالصی در حد فوق‌العاده کمی برای افزایش هدایت به نیمه‌هادی اضافه می‌شود.

شعاع‌های یونی

فاصله بین هسته کاتیون و نزدیک‌ترین آنیون در یک شبکه= $r_{کاتیون} + r_{آنیون}$

معادله بالا مدل گوی سخت را برای یون‌ها فرض می‌کند که آن‌ها با بار مخالف در شبکه بلوری با یکدیگر در تماس هستند. به کار بردن یک چنین تقریبی این معنی را می‌دهد که مشخص کردن شعاع‌های یونی تا حدودی فرضی است. از میان خیلی از روش‌ها که ما را به این مسئله نزدیک می‌کند، فقط سه تا از آن را ذکر می‌کنیم.

۱- لندی فرض می‌کند که در ساختار لیتیم هالیدها، LiX، آنیون‌ها با یکدیگر در تماس بوده‌اند. لندی نصف فاصله آنیون- آنیون را شعاع آنیون گرفته و سپس با قرار دادن مقادیر شعاع آنیون‌ها و فاصله‌های بین هسته‌ای Li-X اندازه‌گیری شده، شعاع Li^+ را به دست آورد.

۲- پاولینگ یک سری از هالیدهای فلزات قلیایی (NaF, KCl, RbBr, CsI) را که کاتیون و آنیون مربوطه نسبت به هم ایزوالکتریک است را بررسی کرد. وی برای اینکه شعاع‌های یونی را محاسبه کند فرض کرد که شعاع هر یون به دلیل اثر پوششی به صورت تناسب با با مؤثر هسته است.

۳- گلداشمیت و اخیراً شانون و پرویت با هدف به دست آوردن مجموعه‌ای از شعاع‌های یونی بر روی تجزیه و تحلیل اطلاعات تجربی متمرکز شدند (بیشتر فلوئورها و اکسیدها). بدین صورت که وقتی که آن‌ها دوباره به صورت زوج ترکیب شوند، فاصله‌های هسته‌ای مشاهده شده در تجربه به دست می‌آید.

در نتیجه با همه این تفاسیر می‌توانیم بگوییم که شعاع‌های یونی مقادیر تقریبی هستند. در کل شعاع یون با افزایش عدد کئوردیناسیون افزایش می‌یابد.

به دلیل مقدار تقریبی شعاع یونی، بحث خود را به قوانین مربوط به مقادیر نسبی شعاع‌ها محدود می‌کنیم.

شعاع نسبی r^+/r^- می‌تواند برای حدس اولیه درجه کئوردیناسیون و شکل هندسی احتمالی اطراف کاتیون با اعمال مجموعه‌ای از قوانین ساده به کار رود.

مقدار r^+/r^-	درجه‌ی کئوردیناسیون پیش‌بینی شده برای کاتیون	شکل هندسی پیش‌بینی شده برای کاتیون
<۰/۱۵	۲	خطی
۰/۱۵-۰/۲۲	۳	مثلث مسطح
۰/۲۲-۰/۴۱	۴	چهاروجهی
۰/۴۱-۰/۷۳	۶	هشت‌وجهی
>۰/۷۳	۸	مکعبی

برای یک ترکیب با استوکیومتری مشخص، پیش‌بینی نوع کئوردیناسیون کاتیون لزوماً نوع کئوردیناسیون آنیون را پیش-بینی می‌کند.

مثال: در مورد نسبت شعاع هالیدهای قلیایی

کاتیون	r^+	آنیون	r^-
Li^+	76	F-	133
Na^+	102	Cl-	181
K^+	138	Br-	196
Rb^+	149	I-	220
Cs^+	170		

نسبت شعاع‌ها برای LiF ساختار هشت وجهی را پیشنهاد می‌کند. برای LiF این مطابق یک شبکه از نوع NaCl است که با ساختار مشاهده شده توافق دارد. در حقیقت هر یک از هالیدهای گروه ۱ به غیر از CsCl، CsBr و CsI در ۲۹۸ کلوین و فشار یک بار ساختار از نوع NaCl را انتخاب می‌کنند.

نسبت شعاع‌ها، کئوردیناسیون چهاروجهی را برای کاتیون‌ها در LiBr و LiF و کئوردیناسیون مکعبی را برای NaF، KF، KCl، RbF، RbCl، RbBr و CsF به درستی پیش‌بینی می‌کند.

شبکه‌های یونی

ساختارهای شبکه‌های یونی معمولاً به وسیله روش‌های پراش اشعه ایکس تعیین شده‌اند.

یون‌های مختلف اشعه ایکس را بسته به تعداد کل الکترون‌هامتفرق می‌کنند. در نتیجه یون‌های مختلف عموماً می‌توانند از یکدیگر تمییز داده شوند.

محدودیت اشعه ایکس:

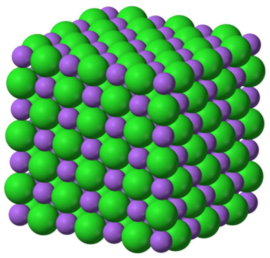
۱- نمی‌تواند محل اتم‌های سبک مانند H^+ تعیین کند. در این مورد از پراش نوترون که مربوط به هسته است استفاده می-شود.

۲- اشعه ایکس به ندرت قادر است که درجه‌ی یونش ذرات را مشخص کند.

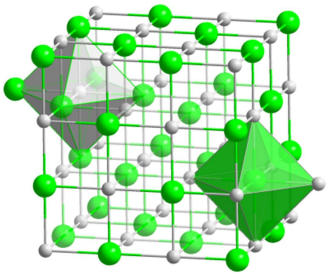
هر کدام از شبکه‌ها بوسیله اسم یکی از ترکیباتی که با آن ساختار بلور می‌شود مشخص شده است. عباراتی نظیر،CaO شبکه NaCl را اختیار می‌کند در متون شیمی خیلی رایج است.

شبکه سنگ نمک (NaCl)

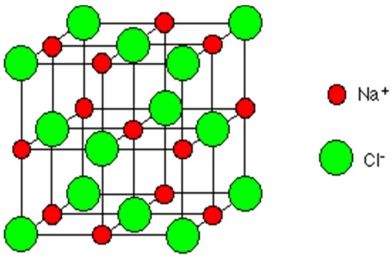
در نمک‌هایی با فرمول MX، اعداد کئوردیناسیون M و X باید مساوی باشند.



نمایش فضاپرکن



Na^+ و Cl^- در حفره‌های هشت‌وجهی



نمایش گوی و میله

تعیین استوکیومتری ترکیب از سلول واحد

چهار نوع مکان متفاوت وجود دارد که عبارتند از:

- مرکز، یون کاملاً در اختیار سلول واحد است.
- وجه، یون بین دو سلول واحد به شراکت گرفته شده است.
- لبه، یون بین چهار سلول به شراکت گرفته شده است.
- گوشه، یون بین هشت سلول واحد به شراکت گرفته شده است.

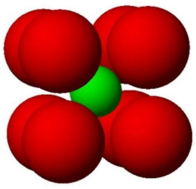
تعداد کل یون‌های Na^+ و Cl^- سلول واحد به صورت زیر محاسبه می‌شود:

مکان	تعداد یون‌های Na^+	تعداد یون‌های Cl^-
مرکز	۱	۰
وجه	۰	۶×۱/۲=۳
لبه	۱۲×۱/۴=۳	۰
گوشه	۰	۸×۱/۸=۱
کل	۴	۴

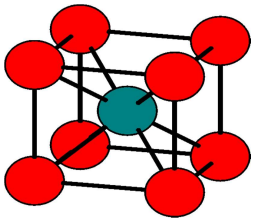
نسبت یون‌های $Na^+:Cl^-$، ۱:۱=۴:۴ است.

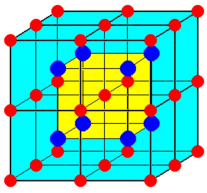
نسبت با فرمول NaCl همخوانی دارد.

شبکه سزیم کلرور (CsCl)



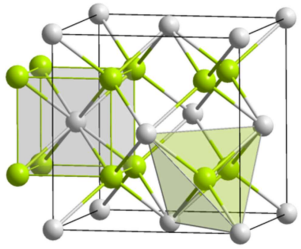
نمایش فضاپرکن





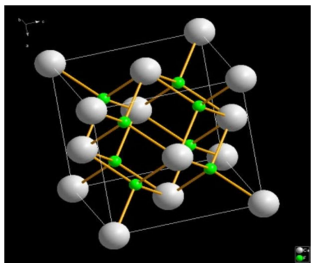
شبکه فلوئوریت (CaF_2)

در نمک‌هایی با فرمول MX_2، عدد کئوردیناسیون X باید نصف عدد کئوردیناسیون M باشد.



Ca^{2+} در حفره‌های هشت‌وجهی و

F^- در حفره‌های چهاروجهی



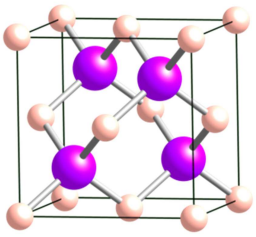
نمایش سلول واحد CaF_2

در این ساختار هر Ca^{2+}، ۸ کئوردینه و هر F^- چهار کئوردینه است. ترکیبات دیگری که این نوع ساختار را اختیار می‌کنند شامل فلوئورهای فلزات گروه ۲، $BaCl_2$ و اکسیدهای فلزات بلوک f هستند.

شبکه آنتی فلوئوریت

اگر کاتیون‌ها و آنیون‌ها در شکل بالا جاهای خود را یکدیگر عوض کنند، عدد کئوردیناسیون آنیون دو برابرعدد کئوردیناسیون کاتیون می‌شود، و بنابراین ترکیبی با فرمول M_2X ایجاد می‌شود. این ساختار بوسیله اکسیدهای فلزات گروه ۱ و سولفورهایی از نوع M_2S اختیار می‌شود (Cs_2O در این مورد یک استثناء است.)

شبکه بلاند روی (ZnS): شبکه‌ای از نوع الماس

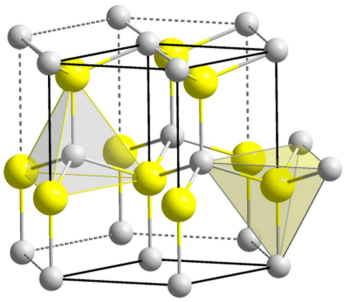


سلول واحد بلاند روی، گوی کوچکتر Zn^{2+} و گوی بزرگتر S^{2-}

در این ساختار نسبت به ساختار CaF_2 نصف آنیون‌ها جدا شده‌است. نسبت کاتیون به آنیون از ۱:۲ به ۱:۱ تغییر یافته است. هم کاتیون و هم آنیون در این ساختار کئوردیناسیون ۴ دارند و ساختار چهاروجهی را انتخاب می‌کنند. ساختاری شبیه به الماس دارد.

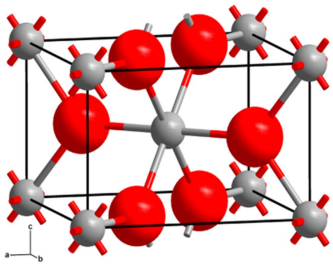
شبکه ورتزیت

ورتزیت دومین چندریختی ZnS است، برخلاف تقارن مکعبی بلاند روی، ورتزیت دارای تقارن شش گوشه‌ای است. در سلول واحد آن که در زیر نشان داده شده است، ۱۲ یون در گوشه‌ها، یک منشور شش گوشه‌ای را تشکیل می‌دهند. هر روی و یا سولفور در مرکز چهاروجهی قرار می‌گیرند.



شبکه روتایل (TiO_2)

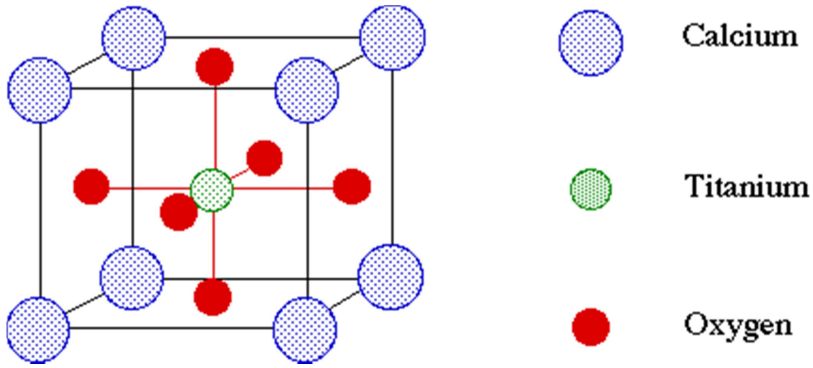
روتایل معدنی به صورت سنگ‌های گرانیت تشکیل می‌شود و یک منبع مهم صنعتی TiO_2 است. ساختار روتایل در زیر نشان داده شده است. درجه کئوردیناسیون تیتانیم و اکسیژن به ترتیب شش (آرایش هشت‌وجهی) و سه (آرایش مثلثی) هستند که با استوکیومتری ۱:۲ روتایل مطابقت دارد. همانطور که در شکل مشاهده می‌کنید، دو یون O^{2-} کاملاً در سلول واحد قرار می‌گیرند، در حالی که چهار اکسیژن دیگر در موقعیت‌های شریکی در وجه هستند. ساختار روتایل علاوه بر TiO_2 بوسیله SnO_2، MnO_2 و PbO_2 نیز اختیار می‌شوند.



شبکه پروسکیت ($CaTiO_3$): یک اکسید دوتایی

پروسکیت مثالی از یک اکسید دوتایی است و برعکس آنچه فرمول ممکن است نشان دهد که دارای واحدهای $[TiO_3]^{2-}$ است، مخلوطی از اکسیدهای Ca(II) و Ti(IV) می‌باشد. شکل زیر نمایشی از سلول واحد پروسکیت را نشان می‌دهد. سلول مکعبی است که Ti(IV)، شش کئوردینه است و در مرکز سلول واحد قرار دارد و این می‌تواند با بررسی سلول‌های واحد مجاور در شبکه بلوری مشخص شود. یون‌های O^{2-} در وسط یال‌های و یون‌های Ca^{2+}، شش کئوردینه و در رأس‌ها جا گرفته است.

خیلی از اکسیدهای دوتایی یا فلوئورها مانند $BaTiO_3$، $SrFeO_3$، $NaNbO_3$، $KMgF_3$ و $KZnF_3$ در شبکه پروسکیت بلور می‌شوند.



انرژی شبکه: محاسبه با مدل الکترواستاتیک

– انرژی آزاد شده برای تشکیل یک مول بلور جامد از یونهای گازی شکل را انرژی شبکه (U) می‌نامند.

$$M^{n+}(g) + nX^{-}(g) \rightarrow MX_n(s)$$

–به طور کلی انرژی شبکه را می‌توان با در نظر گرفتن شکل هندسی ساختمان بلور و پاره‌ای از خواص یونها محاسبه کرد برای تشکیل پیوند یونی لازم است که فاصله بین دو یون M^{z+} , X^{z-} از ∞ به r کاهش یابد. در این حالت انرژی آزاد شده از رابطه زیرمحاسبه می‌شود.

$$\Delta U = -\frac{Z^{+}Z^{-}e^{2}}{4\pi\varepsilon_{\bullet}r}$$

در این معادله Z^{+} و Z^{-} به ترتیب بار کاتیون و آنیون، e بار الکترون ($۱٫۶۰۲\times۱۰^{-۱۹}$)، ε_0 ضریب نفوذپذیری خلأ ($۸٫۸۵\times۱۰^{-۱۲}$ F/m) و r فاصله بین هسته‌ای یون‌ها (برحسب متر) است.

برهمکنش‌ها در یک شبکه یونی

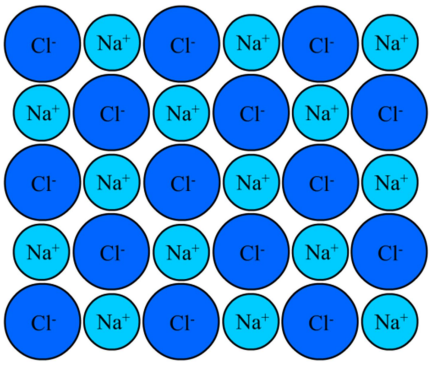
حالا نمک MX که دارای شبکه‌ای از نوع NaCl است بررسی می‌شود. مطالعه کئوردیناسیون هندسی در شکل زیر نشان می‌دهد که هر یون M^{+} احاطه شده است با:

– ۶ یون X^{z-}، هر یک در فاصله r

– ۱۲ یون M^{z+}، هر یک در فاصله $\sqrt{2}$ r

– ۸ یون X^{z-}، هر یک در فاصله $\sqrt{3}$ r

– ۶ یون M^{z+}، هر یک در فاصله 2r و غیره



وقتی یون M^{z+} از بینهایت به مکان خود در شبکه آورده می‌شود، تغییر در انرژی کلمبیک با معادله زیر نشان داده می-شود:

$$\Delta U = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} = \left[\left(\frac{6}{r}|z^+||z^-|\right) - \left(\frac{12}{\sqrt{2}r}|z^+|^2\right) + \left(\frac{8}{\sqrt{3}r}|z^+||z^-|\right) - \left(\frac{6}{\sqrt{4}r}|z^+|^2\right)\dots\right]$$

$$= -\frac{|z^+||z^-|e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left[6 - \left(\frac{12|z^+|}{\sqrt{2}\,|z^-|}\right) + \left(\frac{8}{\sqrt{3}}\right) - \left(3\frac{|z^+|}{|z^-|}\right)\dots\right]$$

نسبت بار یون‌ها برای یک ساختار مشخص ثابت است (مانند ۱ برای NaCl) بنابراین سری موجود در کروشه‌ها (که به آهستگی به هم نزدیک شده و حاصل آن را می‌توان به صورت جبری به دست آورد) در معادله بالا تابعی از شکل هندسی بلور است. سریهای مشابهی را می‌توان برای شبکه‌های بلوری دیگر نوشت، اما برای یک ساختار معین، سریها از Z^+، Z^- و r مستقل هستند. اولین بار مدلانگ مقادیر مناسب برای شبکه‌های مختلف را به صورت ثابت‌هایی، ثابت‌های مدلانگ (A)، گزارش کرد. بنابراین معادله بالا به صورت زیر ساده می‌شود که از آن انرژی شبکه برحسب ژول بر مول تخمین زده می‌شود.

$$\Delta U = \frac{LA|z^+||z^-|e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

در اینجا L عدد آووگادرو ($۶٫۰۲۲\times۱۰^{۲۳}$/mol) و A ثابت مدلانگ (بدون واحد) است.

ثابت‌های مدلانگ (A) برای برخی از شبکه‌ها. مقادیر A عددی هستند و واحد ندارند.

نوع شبکه	A
NaCl سدیم کلرید	۱/۷۴۷۶
CsCl سزیم کلرید	۱/۷۶۲۷
α-Zn ورتزیت	۱/۶۴۱۳
β-Zn بلاند روی	۱/۶۳۸۱
CaF_2 فلوئوریت	۲/۵۱۹۴
TiO_2 روتایل	۲/۴۰۸
CdI_2 کادمیم یدید	۲/۳۵۵

نیروهای بورن

در یک شبکه یونی حقیقی برهمکنش‌های حقیقی تنها نیروهای جاری نیستند. یون‌ها دارای اندازه‌های محدود هستند و دافعه‌های الکترون- الکترون و هسته- هسته نیز وجود دارد که نیروهای بورن نامیده می‌شوند.

$$\Delta U = \frac{L_B}{r_n}$$

در اینجا، B ضریب دافعه و n نمای بورن است.

جدول مقادیر نمای بورن n برای ترکیب یونی MX برمبنای آرایش الکترونی یون‌های [M+][X-] داده شده‌اند.

آرایش الکترونی یون‌ها در ترکیب یونی MX	مثالی از یون‌ها	n(بدون واحد)
[He][He]	H^+, Li^+	5
[Ne][Ne]	F^-,O^{2-},Na^+, Mg^{2+}	7
[Ar][Ar], or [$3d^{10}$][Ar]	Cl^-, S^{2-}, K^+, Ca^{2+}, Cu^+	9
[Kr][Kr], or [$4d^{10}$][Kr]	Br^-, Rb^+, Sr^{2+}, Ag^+	10
[Xe][Xe], or [$5d^{10}$][Xe]	I^-, Cs^+, Ba^{2+}, Au^+	12

تمرین:

با استفاده از مقادیر داده‌شده در جدول بالا، نمای بورن را برای BaO تعیین کنید.

معادله بورن- لندی

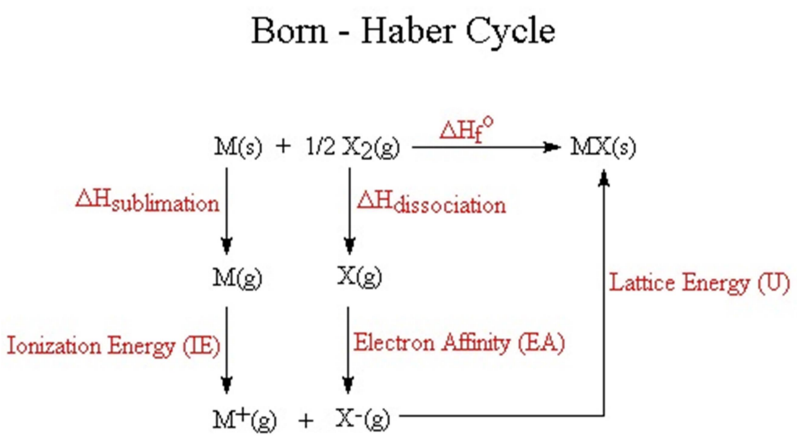
انرژی‌های تخمینی شبکه در خیلی از مسئله‌های شیمیایی به کار گرفته می‌شود، به عنوان مثال برای پیش‌بینی در امکان وجود ترکیبات فرضی. معمولاً انرژی‌های شبکه با چرخه‌های ترمودینامیکی همراه است و بنابراین تغییر آنتالپی مورد نیاز است.

$$\Delta U = -\frac{LAZ^+Z^-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}(1-\frac{1}{n})$$

تمرین:

سدیم فلوئور شبکه‌ای از نوع NaCl را اختیار می‌کند. انرژی شبکه NaF را به به کاربردن یک مدل الکترواستاتیک تخمین بزنید.

انرژی شبکه: چرخه بورن- هابر



$$\Delta H_f^o = \Delta H_{sub} + IE + \Delta H_{diss} + EA + U$$

آنتالپی اتمی شدن فلز	$\Delta H_{sublimation}$
آنتالپی تفکیک X_2	$\Delta H_{dissociation}$
انرژی یونش	Ionization Energy (IE)
انرژی الکترون‌خواهی	Electron Affinity (EA)

تغییر آنتالپی شبکه	Lattice Energy (U)
آنتالپی استاندارد تشکیل	ΔH^0_f

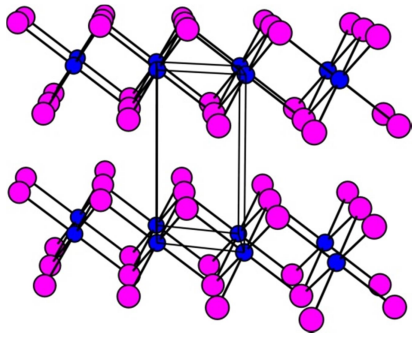
تمرین:

آنتالپی استاندارد تشکیل CaF_2 در ۲۹۸ کلوین، ۱۲۲۸- کیلوژول بر مول است، انرژی شبکه را برای CaF_2 با استفاده از اطلاعات داده شده تعیین کنید.

$\Delta_a H^0(Ca,s) = 178\ Kj/mol$
$D(F_2,g) = 2\Delta_a H^0(F,g) = 158\ Kj/mol$
$IE_1(Ca,g) = 590;\ IE_2(Ca,g) = 1145\ Kj/mol$
$\Delta_{EA} H(F,g) = -328\ Kj/mol$

انرژی شبکه با مقادیر محاسبه شده در مقابل مقادیر تجربی

اگر NaCl به عنوان یک مثال در نظر گرفته شود، $\Delta U(0K)$ با استفاده از چرخه بورن-هابر عبارت از ۷۸۳ kJ/mol- است. مقدار محاسبه شده (با استفاده از مقدار تجربی r_0 به دست آمده از داده‌های پراش اشعه X) از معادله بورن-مایر برابر با ۷۶۱ kJ/mol- است. محاسبات دقیق‌تر، مقدار ۷۶۸ kJ/mol- را به دست می‌دهد. این میزان تطابق، برای تمام هالیدهای فلزهای قلیایی (از جمله هالیدهای لیتیم) و برای فلوئوریدهای فلزهای گروه ۲ مشاهده می‌شود. با وجودی که این موضوع دلیلی برای کاملاً یونی بودن تمام این ترکیب‌ها نیست، اما تطابق نزدیک نتایج به دست آمده، استفاده از مدل الکترواستاتیک را به عنوان مبنایی برای مطالعات نرموشیمیایی این گونه ترکیب‌ها تأیید می‌کند. اما در مورد ترکیب‌های دارای ساختارهای لایه‌ای این وضعیت متفاوت است. میان مقادیر محاسبه شده (۱۹۸۶ kJ/mol-) و تجربی (۲۴۳۵ kJ/mol-) مربوط به $\Delta U(0K)$ ترکیب CdI_2 اختلاف فاحشی وجود دارد که این موضوع نشان دهنده مناسب نبودن مدل الکترواستاتیکی برای این نوع ترکیب‌هاست. می‌دانیم که در شبکه CdI_2 نیروهای واندروالس میان لایه‌های مراکز I عمل می‌کنند.



شبکه لایه‌ای CdI_2

به همین ترتیب مدل الکترواستاتیکی برای هالیدهای Cu(I) (شبکه بلاند روی) و برای AgI (شبکه ورتزیت مناسب نیست. در مورد هالیدهای Ag(I) اختلاف میان مقادیر تجربی و محاسبه شده $\Delta U(0K)$ به ترتیب AgF<AgCl<AgBr<AgI می‌باشد. سهم خصلت کوالانسی در شبکه، برای هالیدهای بزرگتر بیشتر است که این امر موجب کاهش انحلال‌پذیری هالیدهای نقره یک ظرفیتی به ترتیب AgF>AgCl>AgBr>AgI می‌شود.

نقص در شبکه جامدات:

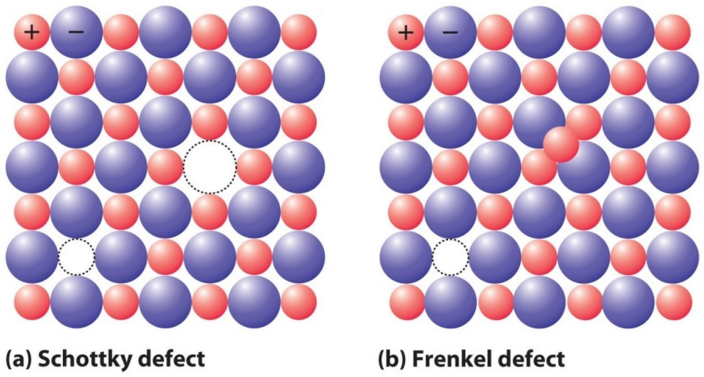
تا کنون در این فصل، ما به طور ضمنی فرض کردیم که تمام اجسام خالص مورد بررسی دارای شبکه‌های ایده‌آل هستند به طوری که هر مکان با اتم یا یون مربوطه اشغال شده‌ست. این حالت فقط در صفر کلوین ظاهر می‌شود، بالای این دما همیشه نقص‌ها وجود دارند. انرژی لازم برای ایجاد یک نقص بیشتر از آن است که با افزایش ناشی از آنتروپی در ساختار جبران شود. انواع مختلفی از نقص‌های شبکه وجود دارد، اما فقط نقص شاتکی و فرانکل را معرفی می‌کنیم.

نقص شاتکی

نقص شانکی از فقدان حداقل یک اتم یا یون در شبکه بلوری ایجاد می‌شود، به طوری که استوکیومتری ترکیب حفظ شود. در یک شبکه فلزی، یک مکان خالی اتم ممکن است حضور داشته باشد. نمونه‌هایی از نقص‌های شاتکی در شبکه‌های یونی یک مکان خالی کاتیون و یک مکان خالی آنیون در نمک MX، یا یک مکان خالی کاتیون و دو مکان خالی آنیون در نمک MX_2 هستند.

نقص فرانکل

در نقص فرانکل اتم یا یون در جایگاه خود در شبکه وجود نداردو یک جایگاه خالی موجود در شبکه را اشغال می‌کند. این نقص شبکه‌ای در بلور AgBr (شبکه NaCl) می‌تواند به وجود آید. یون‌های Br^- دارای آرایش fcc بوده و یون Ag^+ در حفره‌های هشت‌وجهی میان آنها قرار دارد. مهاجرت یون Ag^+ به حفرات چهاروجهی که قبلاً اشغال نشده، نقص فرانکل را در شبکه پدید می‌آورد. به این شکل یک یون Ag^+ یک حفره چهاروجهی را که ابتدا خالی بوده است، اشغال می‌کند و مرکز هشت‌وجهی را خالی می‌گذارد.



اگر اندازه میان کاتیون و آنیون تفاوت زیادی داشته باشد، امکان پدید آمدن این نوع نقص وجود دارد. در AgBr کاتیون باید در حفره چهاروجهی، که بطور چشمگیر کوچکتر از جایگاه هشت‌وجهی است، مستقر شود. معمولاً نقص-های فرانکل در شبکه‌هایی دیده می‌شوند که نسبتاً باز هستند و عدد کئوردیناسیون پایینی دارند.