الكيمياء اللاعضوية

المرحلة الأولى / الفصل الثاني

المحاضرة السابعة **2017/ 2018** **د. محمد حامد سعيد**

المركبات الايونية :- Ionic Compounds

ان أساس عملية تكون المركب الايوني تعتمد على انتقال الكترون واحد او اكثر من ذرة معينة الى ذرة أخرى وبذلك فالمركب الناتج يكون محتويا على ايونين احدهما موجب cation والأخر سالب anion كما ان لهما شكلا وحجما محددين وترتبط بينهما قوى الكتروستاتيكية (تجاذب بين الشحنات المختلفة وتنافر بين الشحنات المتشابهه)يؤدي الى تكوين بلورة مرصوصة رصا محكما . تتم هذه العملية عندما يكون هناك فرق كبير في طاقات التاين والالفة الالكترونية للذرات المشاركة في المركب .

الشروط الواجب توفرها لتكوين مركب أيوني :-

1- يجب ان يكون الاحد العنصرين المشتركين في تكوين المركب الايوني طاقة تاين واطئة ,بمعنى ان له قابلية على فقدان الكترون واحد او اكثر بسهوله دون ان نحتاج الى صرف طاقة عالية

تعتبر الفلزات من احسن الامثله على العناصر التي تمتلك طاقات تاين واطئة وذلك بسبب قلة تاثير شحنة النواة على الالكترونات الخارجية لهذه العناصر لكبر حجمها وهذا يسهل عملية فقدان الالكترونات الخارجية وتكوين ايونات موجبة وفي نفس الوقت تمتلك هذه العناصر الفة الكترونية واطئة وهذا يجعل تحولها الى ايةن سالب مستحيل.

2- يجب ان يكو ن للعنصر الاخر المشترك في تكوين المركب الايوني طاقة الفة الكترونية عالية أي ان له القدرة على اكتساب الكترون واحد او اكثر وتعتبر الافلزات من الأمثلة الجيدة على العناصر ذات الالفة الالكترونية العالية وذلك بسبب صغر حجمها الناتج عن الزيادة في قيمة الشحنة المؤثرة للنواة Z^* فيها مما يؤدي الى سهولة اكتسابها للالكترونات وتكوينها ايونات سالبة .

من الملاحظ بانه ليس من المحتمل وجود جزيئة ثنائية الذرة باصرة ايونية كاملة ولكن يمكن اعتبار ان اعلى نسبة للاصرة الايونية موجود عادة في المركبات التي تتكون من اتحاد الفلزات الفعالة والتي تقع في الزمرة IIa,Ia وبعض الفلزات IIIb مع اللافلزات الفعالة التي تعود الى VIb,VIIb والنتروجين في المجموعة Vb مثلا جزيئة NaCl ان ارتباط ذرتين مختلفتين لابد ان يتم بوجود مساهمة غير متساوية بالالكترونات سببة وجود اختلاف في طاقات التاين والالفة الالكترونية للذرتين . فذرة الصوديوم لها طاقة تاين حواي (5ev) والفتها االلالكترونية قليلة (0.5ev) ولهذا فانها تفقد بسهولة الكترونا واحدا من ذرتها المتعادلة لتكوين ايون الصوديوم Na^+ اما ذرة الكلور وبسبب طاقة تاينها العالية اكثرمن(10ev) والفتها الالكترونية العالية أيضا (4ev) فانها لاتستطيع بتلك السهولة ان تفقد الكترون منها وانما على العكس من ذلك تستطيع وبسهولة ان تكتسب الكترونا واحدا من ذرة أخرى .اذا الذرة الكلور ميلا لاكتساب الكترون واحد ولذرة الصوديوم ميلا لفقدان الكترون واحد لكي يكون لغلافها الخارجي ترتيب الغلاف المغلق . حيث ينتقل الكترون التكافؤ 3S في ذرة الصوديوم الى الفراغ الوحيد في اوربتالات 3P لذرة الكلور لتكوين الاصرة الايونية في جزيئة NaCl وعند اذا فان صيغة لويس تكون

$$[Na] \quad [:\ddot{Cl}:]$$

خواص المركبات الايونية :- Properties of Ionic Compounds

1- تتميز المركبات الايونية بنقدرتها الضعيفة على التوصيل الكهربائي في الحالة الصلبة ولكن لمنصهراتها ايصالية كهربائية جيدة ويعزى ذلك الى وجود ايونات او ذرات تحمل شحنة (موجبة او سالبة) في المنصهر ويكون لها

حرية الحركة تحت تاثير مجال كهربائي . اما في الحالة الصلبة فتكون هذه الايونات مرتبطو بقوة في بنية الشبكية فلا تستطيع الحركة.

2- تتميز المركبات الايونية بان لها درجات انصهار وغليان عالية وينتج هذا عادة من قوة الروابط الايونية حيث ان القوى الالكتروستاتيكية التي تسبب تماسك البلورات الايونية كبيرة نسبيا . ارتفاع درجة انصهار NaCl ناتج عن الترتيب التشابكي لبنية كلوريد الصوديوم والذي يجعل كل ايون صوديوم متجاذبا مع ست ايونات كلوريد والتي بدورها تتجاذب مع سته ايونات صوديوم وهكذا

3- معظم المركبات الايونية مواد صلبة جدا (صلدة) ولكنها هشة . الصلابة كما تم ايضاحها في النقطة السابقة اما الهشاشة فهي نتيجة لطبيعة الترابط الايوني فعند استخدام قوة كافية مثلا لتحريك الايونات قليلا فان قوى التجاذب التي تربط بين الايونات غير المتماثلة سوف تتحول الى قوى تنافر بسبب التماس الحاصل بين الايونات السالبة والتماس الحاصل بين الايونات الموجبة (الشحنات المتماثلة) ولذلك سوف تتكسر البلورة الى أجزاء .

4- تتميز بان لها قابلية ذوبان في المذيبات المستقطبة التي لها ثابت عزل كهربائي عالي ويعبر عادة عن ثابت العزل الكهربائي بكتابة معادلة طاقة التجاذب بين جسمين مشحونين

$$E = \frac{q_+ q_-}{4\pi\varepsilon r}$$

حيث

q_+, q_- الشحنتين الموجبة والسالبة

r المسافة التي تفصل بين الايونين

ε ثابت العزل الكهربائي للوسط الذي يفصل بين الايونين

<u>طاقة الشبكية البلورية :-</u> Crystal Lattice Energy

هي الطاقة التي تتحرر عندما يترتب مول واحد من الايونات الموجبة الغازية ومول واحد من الايونات السالبة الغازية بشكل هندسي خاص يطلق علية الشبكة البلورية .

لبلورة من نوع MX يمكن تمثيلها كما يلي

$$M_g^+ + X_g^- \longrightarrow M^+X^-_S$$

حيث تمثل القوى الرئيسية في بلورة من هذا النوع يتجاذب الايونات ذات الشحنات المتعاكسة والتنافر بين الايونات المتشابهه .كل ايون في الشبكة يكون واقع تحت تاثير قوى تجاذب من الايونات المجاورة له ومخالفة لشحنته وكذلك تحت تاثير قوى تنافر من الايونات التالية للايونات المجاورة والتي لها شحنة مماثلة وتكون الطاقة الكلية ناتجة من محصلة قوى التجاذب والتنافر يمكننا اشتقاق هذه العلاقة كما يلي .

a- قوى التجاذب الكهروستاتيكية ($E_{att.}$) Force of attraction بين ايونين منفردين مختلفين في الشحنة M^+ , X^- وهما في الحالة الغازية بحيث تفصل بينهما مسافة مقدارها r

$$E = \frac{(Z^+ e)((Z^- e)}{4\pi\varepsilon_0 r} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

Z^+ , Z^- :- تمثل الشحنات الموجبة والسالبة للايونين

e:- تمثل شحنة الالكترون ويساوي $4.8x10^{-10}$e.s.u

ε_o :- ثابت العزل الكهربائي في الفراغ $8.85x10^{-12}$ كولوم^2

تكون ($E_{att.}$) عادة مقدار سالب وذلك لكون Z^- مقدارا سالبا بالإضافة الى كونها طاقة كامنة تزيد من استقرارية المزدوج الايوني وهي تتناسب عكسيا مع المسافة بين الايونين حيث تزداد القيمة السالبة ل ($E_{att.}$) (أي تزداد طاقة التجاذب) كلما قلت المسافة (r) . وتكون ($E_{att.}$) مساوية للصفر (أي لاتوجد قوى تجاذب) عندما تكون المسافة بين الايونين مساوية الى ما الانهاية .

b- قوى التجاذب الكهروستاتيكية بين مجموعة من الايونات داخل الشبكة البلورية اخذين بنظر الاعتبار جميع الايونات في البلورة حيث يتغير وضع هذه الايونات تبعا للشكل الهندسي للبلورة

$$E_{att.} = \frac{A\ Z^+Z^-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (2)$$

A :- ثابت مادلونك(Madelung Constant) تبعا لاسم العالم , وتعتمد قيمة على الشكل الهندسي للبلورة فقط ولا يعتمد على حجم او شحنة الايونات

تم تطوير المعادلة (2) بالنسبة لبلورة من نوع MX_2 كما يلي

$$E_{att.} = \frac{AZ^2 \pm e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (3)$$

حيث $Z\pm$ هو القاسم المشترك الأعظم بين شحنتي الايونين

وتكون مساوية الى واحد في كل من NaCl, CsCl , CaF_2 , CdCl مساوية الى TiO_2 , ZnS

C- لا يمكن الحصول على شبكية بلورية ثابتة اذا لم تتوافر طاقة تنافر التوازن طاقة التجاذب . وهذا هو الشرط الأساسي لاستقراريه اية منظومة وهو وجود قوى للتنافر مساوية بالمقدار ومعاكسة بالاتجاه لقوى التجاذب في تلك المنظومة .

ملاحظة :- طاقة التجاذب تصل الى ما لانهاية عندما تصبح المسافة بين الايونات الصغيرة جدا (أي تقترب من الصفر)

وعند المسافات القصيرة تنشأ قوى تنافر (E_{rep}) Force of Repulsion بين السحابات الالكترونية للايونات المكونة للشبكية البلورية مع بعضها بعضا يمكن تمثيل طاقة التنافر هذه كما يلي

$$E_{rep} = \frac{B}{r^n} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots . (4)$$

B:- ثابت يدعى بمعامل التنافر

n:- افترضه بورن أمكن إيجاد قيمتة من نتائج قياسات قابلية الانضغاط , كما احتسبة باولنك نظريا للايونات التي يتطابق تركيبها الالكتروني مع تركيب الغاز النبيل .

اما الطاقة الكلية (وسوف يرمز لها بالرمز U) والتي هي داله للمقدار (r) فتساوي حاصل جمع طاقة التجاذب ($E_{att.}$) وطاقة التنافر (E_{rep}) بين الايونات داخل البلورة .

$U_r = E_{att.} + E_{rep}$

$$U_r = \frac{A\ Z^+Z^-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{B}{r^n} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots . (5)$$

ولمول واحد من الشبكية البلورية المحتوي على عدد افوكادرو (N) من الايونات السالبة والموجبة فان (U_r) تساوي

$$U_r = \frac{AN\ Z^+Z^-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{NB}{r^n} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots . (6)$$

تكون قيمة (U_r) اصغر ما يمكن عندما يكون ($r=r_0$) وتمثل (r_0) مسافة الاتزان بين الايونات . وتكون ($U_r = U_{r0}$) عندما تتوفر الشروط اللازمة لذلك

$$\left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)_{r=r0} = 0$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)_{r=r0} = 0 = \frac{-AN\ Z^+Z^-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0^2} - \frac{nNB}{r_0^{n+1}} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (7)$$

وتمثل (U_{r0}) حالة استقرار المركب الايوني أي طاقة الشبكية البلورية وللسهولة يمكن ان يرمز لها بالرمز (U_0) اذا نعيد المعادلة (7) لتعطي قيمة B

$$B = \frac{-A\ Z^+Z^-e^2 r_0^{n-1}}{4\pi\varepsilon_0 n} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (8)$$

نعوض (8) في (6)

$$U_0 = \frac{AN\ Z^+Z^-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0} - \frac{AN\ Z^+Z^-e^2}{4\pi\varepsilon_0 n r_0} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (9)$$

وهذه المعادلة تمثل طاقة الشبكية البلورية عند نقطة الاستقرار (U_0) وعلى مسافة بين الايونات مقدارها (r_0)

$$U_0 = \frac{AN\ Z^+Z^-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \dots\dots\dots\dots\dots\dots (10)$$

تدعى المعادلة رقم (10) بمعادلة بورن-لاندي لطاقة الشبكية البلورية لمركب ايوني . ان معادلة بورن -لاندي نجحت في إعطاء نتائج دقيقة بعض الشيء ولكن في حالة الحاجة لدقة اكبر فلابد من ادخال اعتبارات أخرى للطاقة لها تاثير على النتيجة منها

1- قوى فاندرفال او قوى لندن
2- طاقة نقطة الصفر :- وتنشأ هذه الطاقة عادة نتيجة وجود الحركة البطيئة للايونات في الشبكية البلورية حتى عند نقطة الصفر المطلق مثلا بنية NaCl

$N=6.0222X10^{22}mol^{-1}$

$A=1.74756$

$Z^+=1$, $Z^-=-1$

$e=1.60210x10^{-19}$ C(Colmb)

$r_0=281p.m$(بيكوميتر) $=o.281\ A^0$(انكستروم) $= 0.281X10^{-8}$ cm

$\varepsilon_0=8.854x10^{-12}C^2/m.J$

$n = \frac{9+7}{2} = 8$

$U_0= - 753.3\ KJmol^{-1}$

الاستقطاب :- Polarization

نفرض ان الايونات كروية الشكل صلدة ان القوى التي تربط بين الشحنات هي قوى كهروستاتيكية , وان كل رابطة بين الذرتين مختلفتين قد تحتوي على نسب متفاوتة من الترابط التساهمي والايوني , ولكن جرت العادة بالتحدث عن مركب ايوني او مركب تساهمي مادام المركب الذي نتحدث عنه تغلب علية الصفة الايونية او الصفة التساهمية .ولكن من المناسب في كثير من الحالات ان يكون باستطاعتنا التحدث عن بعض الحالات الوسطية . وعلى كل حال ففي المركب الصلب الذي يحتوي على ايون موجب M^+ صغير الحجم وايون سالب X^- كبير الحجم فان استقطاب الايون السالب ينتج عن التجاذب بين السحابة الالكترونية فيه ومجال الايون الموجب وكذلك عن تنافر الأخير مع نواة الايون السالب . وبزيادة هذا التداخل نصل الى الحد النهائي من التداخل وهو تمركز الكثافة الالكترونية بين الايونين مما يؤدي الى زيادة الصفة التساهمية للأصرة . وقد يحدث استقطاب مماثل للأيون الموجب وبسبب هذا الاستقطاب المتبادل تقل قطبية الجزيئة ككل وكلما زادت شدة المجال المستقطب زادت استقطابية الايون حيث يؤدي ذلك الى الاقلال من قطبية الجزيئة.

ان أهمية اكتساب الصفة التساهمية للجزيئة تعتمد على القوة الاستقطابية التي يمتلكها الايون الموجب وكذلك على قابلية السحابة الالكترونية للايون السالب نحو الاستقطاب وقد قدم (كاشمير فاجانز) بعض القواعد التي استندت اليها نظريته والتي وضعت حلولا بسيطة لمشكلة صفة الترابط التساهمي الجزيئي في الاواصر التي تغلب عليها الصفة الايونية بالإضافة الى انها تحدد مدى استقطاب الايون السالب بفعل الايون الموجب وهذه القواعد هي .

1- يزداد الاستقطاب كلما ازدادت نسبة شحنة الايون الموجب الى حجمة وتكون هذه النسبة عادة كبيرة عندما يكون حجم الايون الموجب صغيرا وشحنته كبيرة حيث يكون للأيون الموجب الصغير الحجم قوة استقطابية عالية بسبب تمركز شحنته الموجبة على مساحة صغيرة مما يزيد في مقدرته على جذب السحابة الالكترونية للأيون السالب , تزداد الصفة التساهمية لسلسة الايونات ($Li^+ > Na^+ > K^+$) تبعا لصغر حجم هذه الايونات . ويمكننا كذلك الاعتماد على درجة الانصهار والتي توضح زيادة نسبة التساهمية في بعض المركبات الايونية نتيجة زيادة الاستقطاب فيها . نثبت الايون السالب ونغير الايونات الموجبة (ذات احجام مختلفة) مثلا في كلوريدات فلزات الاتربة القلوية نلاحظ نقصان في درجات الانصهار عند انتقالنا من اعلى الجدول الدوري الى ا سفلة مما يوضح تأثير صغر حجم الايون الموجب على عملية الاستقطاب (زيادة نسبة التساهمية وقلة نسبة الايونية)

ت	المركب	نصف القطر A^0	درجة الانصهار K
-1	$BeCl_2$	0.30	675
-2	$MgCl_2$	0.65	985
-3	$CaCl_2$	0.94	1009
-4	$BaCl_2$	1.29	1233

اما شحنة الايون الموجب فزيادتها تؤدي الى جذب اكبر عدد من الالكترونات من الايون السالب ولتوضيح تأثير هذه الشحنة على عملية الاستقطاب نأخذ مثلا هاليدات فلزات الدورة الثالثة

ت	المركب	نصف القطر A^0	درجة الانصهار K
-1	NaCl	0.98	1073
-2	$MgCl_2$	0.65	985
-3	$AlCl_3$	0.45	435

2- يزداد الاستقطاب اذا كانت شحنة الايون السالب وحجمة كبيرين ان زيادة حجم وشحنة الايون السالب يؤدي الى تقليل تأثير شحنة النواة (Z^*) على السحابة الالكترونية للأيون السالب مما يؤدي الى زيادة مرونته نتيجة زيادة في مقدار تشوه السحابة الالكترونية ولما كانت مقدرة الايون السالب على الاستقطاب تعتمد على مقدار التشوه لسحابة

الالكترونية لذلك فان زيادة حجمة وشحنته تؤديان الى زيادة مقدرته على الاستقطاب . وبناء على ذلك نتوقع للأيونات السالبة الكبيرة مثل I^{1-} , S^{2-} , Te^{2-} وللأيونات السالبة العالية الشحنة مثل As^{3-} , P^{4-} ان يكون لها ميل عال للاستقطاب وتكوين مركبات تساهمية .

3- تتأثر عملية الاستقطاب بالترتيب الالكتروني للأيون الموجب نعلم ان الاستقطاب يعتمد على شحنة الايون الموجب وعلاقتها بحجمة فقط ولكن في الحقيقة ان الاستقطاب يتأثر كذلك بالترتيب الالكتروني لهذا الايون حيث انه يزداد عندما يكون الترتيب للأيون الموجب غير الترتيب الالكتروني للغاز النبيل بعبارة أخرى انه يجب ان نأخذ بنظر الاعتبار مقدار الحجب الذي تسببه الكترونات الايون الموجب لتأثير شحنة النووية على الايون السالب ام الجزيء المستقطب . ويتبين ذلك يوضح من مقارنة ايونات العناصر الانتقالية التي لها الترتيب الالكتروني $(n-1)d^x\ ns^0$ نظرا لاحتوائها على الكترون او اكثر من نوع (d) ذي المقدرة المنخفضة على الحجب , حيث تكون اكثر مقدرة على احداث الاستقطاب من ايونات الفلزات القلوية وفلزات الاتربة القلوية والتي لها الترتيب الالكتروني $(n-1)s^2(n-1)p^6\ ns^0$.