

العنصر Element	K	Ba	La	Cr	Pb	In
نصف القطر الفلزي Metallic radii	2.31	2.17	1.88	1.59	1.38	1.62
نصف القطر التساهمي Covalent radii	2.03	1.98	1.69	1.45	1.28	1.50

### انصاف الاقطار الايونية Ionic Radii

ان انصاف الاقطار الايونية تنطبق على المركبات الايونية Ionic Compounds بنفس الطريقة التي تنطبق بها انصاف الاقطار التساهمية على المركبات الجزيئية molecular compounds . وكما بينا سابقا انه بالامكان قياس نصف القطر التساهمي من حساب اطوال الاواصر في المركبات التساهمية ، بنفس العملية ، قد تكون اكثر تعقيدا بعض الشيء ، نستطيع ايجاد انصاف الاقطار الايونية من معرفة المسافات البينية في المركبات الايونية .

تقاس عادة المسافة بين نواتي ايونين (طول الأصرة الايونية) ،  $r_0$  في الكثير من البلورات الايونية بدقة عالية بواسطة حيود الاشعة السينية X-ray diffraction . وعلى فرض ان لكل ايون يشترك في تكوين البلورة نصف قطر معين ، فان المسافة بين نواتي الايونين ( $r_0$ ) تساوي مجموع انصاف الاقطار لهذه الايونات المتماصة .

$$r_0 = r_+ + r_-$$

ولمعرفة نصف قطر احد الايونين لابد من معرفة نصف قطر الايون الاخر في حين ان المسافة بينهما ( $r_0$ ) تعيين مسبقا عن طريق استخدام الاشعة السينية .

جدول 9-2 : مسافات الاتزان (بالانكستروم) بين الايونات في هاليدات  
الفلزات القلوية .

	Li <sup>+</sup>	Δ	Na <sup>+</sup>	Δ	K <sup>+</sup>	Δ	Rb <sup>+</sup>	Δ	Cs <sup>+</sup>	mean Δ- (معدل Δ)
F <sup>-</sup>	2.01	(0.30)	2.31	(0.35)	2.66	(0.16)	2.82	(0.18)	3.00	
Δ	[0.56]		[0.50]		[0.48]		[0.46]		[0.56]	[0.51]
Cl <sup>-</sup>	2.57	(0.24)	2.81	(0.33)	3.14	(0.14)	3.28	(0.28)	3.56	
Δ	[0.18]		[0.17]		[0.15]		[0.15]		[0.15]	[0.16]
Br <sup>-</sup>	2.75	(0.23)	2.98	(0.31)	3.29	(0.14)	3.43	(0.28)	3.71	
Δ	[0.25]		[0.25]		[0.24]		[0.23]		[0.24]	[0.24]
I <sup>-</sup>	3.00	(0.23)	3.23	(0.30)	3.53	(0.13)	3.66	(0.29)	3.95	
mean Δ+ (معدل Δ)		(0.25)		(0.33)		(0.14)		(0.26)		

إن أول الدراسات لاعطاء تقديرات معقولة لانصاف الاقطار الايونية قد بدأت مع نشر قياسات براك Bragg للمسافات بين الايونات  $r_0$  ، لهاليدات الفلزات القلوية ( جدول 2-9 ) ، حيث تمثل  $\Delta$  الفروق في قيم  $r_0$  عندما نتحرك من مركب الى المركب الذي يليه .

واذا اعتمدنا على عملية جمع انصاف الاقطار الايونية التي وضحتها نتائج براك في الجدول السابق فإن :

$$r_0(\text{KCl}) = r_{(\text{K}^+)} + r_{(\text{Cl}^-)}$$

$$r_0(\text{NaCl}) = r_{(\text{Na}^+)} + r_{(\text{Cl}^-)}$$

$$\Delta_{(\text{KCl} - \text{NaCl})} = r_{(\text{K}^+)} - r_{(\text{Na}^+)}$$

$$3.14 - 2.81 = 0.33 \text{ \AA}$$

اي ان

$$r_0(\text{LiCl}) = r_{(\text{Li}^+)} + r_{(\text{Cl}^-)}$$

وبنفس الطريقة نجد:

$$r_0(\text{LiF}) = r_{(\text{Li}^+)} + r_{(\text{F}^-)}$$

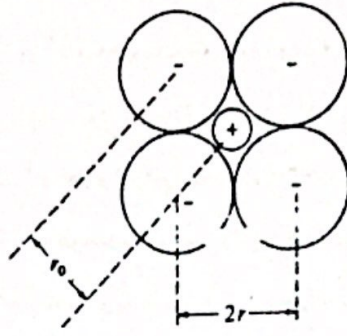
$$\Delta_{(\text{LiCl} - \text{LiF})} = r_{(\text{Cl}^-)} - r_{(\text{F}^-)}$$

$$2.57 - 2.01 = 0.56 \text{ \AA}$$

اي ان

تبين قيم  $\Delta$  ان الاختلافات بين قيم  $r_0$  لهاليدي الايون الموجب المعين مستقلة تماما عن طبيعة الايون الموجب . وبصورة مشابهة ، يكون الاختلاف بين قيم  $r_0$  لهاليدي الايون السالب المعين مستقل تماما عن طبيعة الايون السالب .

لقد قام العالم لاندي Lande في عام 1920 ، مستخدما الطريقة نفسها ، بأول محاولة للحصول على نصف القطر لايون منفرد ، حيث اتبع الطريقة التالية في دراسة بلورات هاليدات الليثيوم  $(\text{Li}^+)$  ،  $(\text{X} = \text{F}^- , \text{Cl}^- , \text{Br}^- , \text{I}^-)$  ، حيث افترض بأن ايون الليثيوم  $(\text{Li}^+)$  صغير جدا بحيث لا يمنع من تلامس ايونات الهاليدات لبعضها بعضا . ومن



شكل 7-2 : الحجم النسبية للأيونات الموجبة والسالبة كما افترضها لاندي.

الطبيعي انه كلما ازداد حجم ايون الهاليد ، كلما ازداد تلامس هذه الايونات . ويبين الشكل (7-2) تلامس ايونات اليوديد في بلورات  $\text{LiI}$  ويحتل ايون  $\text{Li}^+$  الفجوة الوسطية بين ايونات اليوديد .

وبسبب تلامس ايونات اليوديد فانه يمكننا باستعمال القوانين الهندسية من تحديد المسافة  $I-I$  ( اي  $2r$  ) . اما نصف هذه المسافة ويساوي 2.13 انكستروم فهو يمثل نصف قطر ايون  $\text{I}^-$  . ولدى استعمال هذه القيم لـ  $\text{I}^-$  وطرحها من قيمة  $r_0$  في الجدول 9-2 لجزيئة  $\text{LiI}$  نستطيع تحديد قيمة نصف قطر ايون  $\text{Li}^+$  .

وقد استطاع لاندي بهذه الطريقة من تعيين انصاف الاقطار الاحادية التكافؤ Univalent radii ( $r_+$  و  $r_-$ ) للايونات الاتية بالانكستروم :

$$\text{F}^- = 1.32 , \text{Cl}^- = 1.72 , \text{Br}^- = 1.88$$

$$\text{Na}^+ = 0.99 , \text{K}^+ = 1.42 , \text{Rb}^+ = 1.55$$

اما براك وكولدسميث (Bragg and Goldschmidt) فقد استعملوا طرقا مشابهة لتحديد انصاف اقطار ايونات ثنائية التكافؤ مثل  $\text{O}^{2-}$  ،  $\text{S}^{2-}$  ،  $\text{Se}^{2-}$  ،

$Mg^{++}$  ,  $Mn^{++}$  وطبقوا الطريقة نفسها على اكثر من 80 ايونا .  
ولا بد من الاشارة الى العوامل التي تؤثر على قيمة نصف القطر

الايوني وهذه العوامل هي :-

1- يزداد نصف قطر الايون الموجب بازيداد العدد الذري لعناصر المجموعة الواحدة ويتضح ذلك من مقارنة انصاف اقطار الايونات احادية التكافؤ للمجموعة الاولى في الجدول الدوري ويعود السبب في ذلك الى الزيادة الكبيرة الحاصلة في ثابت الحجب اذا ماقورنت بالزيادة القليلة الحاصلة في  $Z^*$

ion الايون	$Li^+$	$Na^+$	$K^+$	$Rb^+$	$Cs^+$
Z العدد الذري	3	11	19	37	55
r نصف القطر الايوني $M^+$ (A)	0.60	0.95	1.33	1.48	1.69

2- يزداد نصف قطر الايون السالب بازيداد العدد الذري لعناصر المجموعة الواحدة ويتضح ذلك من مقارنة انصاف الاقطار للايونات التالية :-

ion الايون	O <sup>2-</sup>	S <sup>2-</sup>	Se <sup>2-</sup>	Te <sup>2-</sup>
Z العدد الذري	8	16	34	52
r نصف القطر الايوني (Å)	1.4	1.84	1.98	2.21

ويعود السبب في ذلك الى الزيادة الحاصلة في قيم ثابت الحجب نسبة الى الزيادة القليلة في  $Z^*$ .

3- يقل نصف القطر الايوني بازدياد شحنة الايون الموجب (بازدياد تكافؤه) ليس فقط بسبب نقص الكثافة الالكترونية ، ولكن ايضا بسبب زيادة الشحنة المؤثرة للنواة ( $Z^*$ ) . وهذا يعني ان :

$$r_{Co^{+++}} < r_{Co^{++}} < r_{Co}$$

4- في الايونات ذات البنية الالكترونية المتماثلة isoelectronic series كما في مجاميع الايونات التالية O<sup>2-</sup> ، F<sup>-</sup> ، Na<sup>+</sup> ، Mg<sup>2+</sup> ، Al<sup>2+</sup> التي تمتلك الترتيب الالكتروني (1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup>) و S<sup>2-</sup> ، K<sup>+</sup> ، Ca<sup>2+</sup> ، Sc<sup>3+</sup> التي تمتلك الترتيب الالكتروني (1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup>) ، او Cu<sup>+</sup> ، Zn<sup>2+</sup> ، Ga<sup>3+</sup> التي تمتلك الترتيب (1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 3d<sup>10</sup>) . يقل نصف القطر الايوني بازدياد العدد الذري للايون . كما يتضح ذلك من المقارنة بين انصاف اقطار هذه الايونات في الجدول (10-2) :

جدول 10-2 : انصاف الاقطار الايونية (الكستروم)

Li <sup>+</sup>	Be <sup>2+</sup>
0.68	0.31
Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
0.95	0.65
K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
1.33	0.99
Rb <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>
1.48	1.13
Cs <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>
1.69	1.35

Sc <sup>3+</sup>	Ti <sup>2+</sup>	V <sup>2+</sup>	Cr <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
0.81	0.90	0.88	0.84	0.80	0.76	0.74	0.72	0.72	0.74

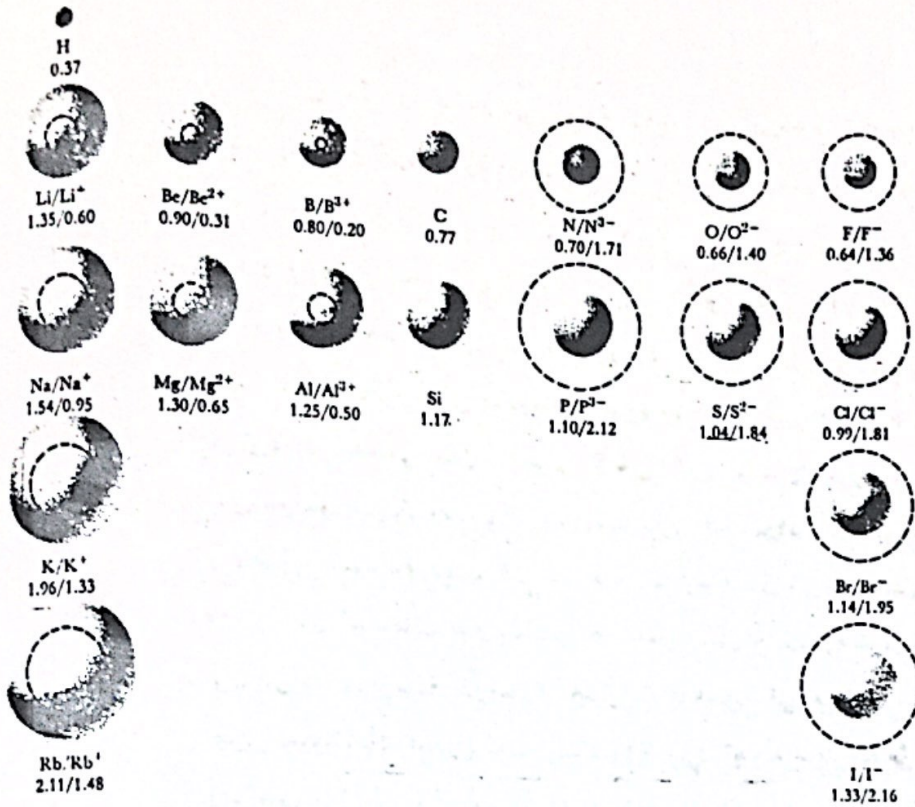
B <sup>3+</sup>	C	N <sup>3-</sup>	O <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>
0.20	-	1.71	1.40	1.36
Al <sup>3+</sup>	Si	P <sup>3-</sup>	S <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
0.50	-	2.12	1.84	1.81
			Se <sup>2-</sup>	Br <sup>-</sup>
			1.98	1.96
			Te <sup>2-</sup>	I <sup>-</sup>
			2.25	2.16

ويعود السبب في ذلك الى ان قيمة ثابت الحجب (S) لهذه الايونات يكون متساويا بسبب احتوائها جميعا على نفس العدد من الالكترونات ونفس التوزيع الالكتروني . وبذلك فان قيمة  $Z^*$  ستعتمد على قيم الاعداد الذرية فقط وبما ان العدد الذري يزداد في ايون الاوكسجين الثنائي السالب وحتى ايون الالمنيوم الثلاثي الموجب (السلسلة الاولى من الايونات المذكورة اعلاه) ، لذلك ستزداد الشحنة المؤثرة للنواة ايضا بنفس الاتجاه . بالاضافة الى ان بزيادة الشحنة الموجبة يقل الحجم وبزيادة الشحنة السالبة يزيد الحجم الايوني وهذا ما يؤدي الى تقليص حجم ايون الالمنيوم وزيادة حجم ايون الاوكسجين .

5- ان نصف قطر الايون الموجب دائما اقل من نصف قطر الذرة التي نتج منها وذلك لان ازدياد الشحنة الموجبة يتبعها زيادة في تأثير شحنة النواة . ويبين الشكل (8-2) انصاف الاقطار النسبية لبعض العناصر مقارنة مع انصاف اقطار ايوناتها .

6- ان نصف قطر الايون السالب اكبر من نصف القطر الذري ويعود ذلك الى ان عدد الالكترونات فيه يصبح اكثر من الذرة المتعادلة مما يزيد من قيمة ثابت الحجب S ويقلل من قيمة  $Z^*$  . كما ان وجود شحنة سالبة اضافية يزيد من التنافر بين الالكترونات مما يجعلها تبعد عن بعضها البعض اكثر ولهذا يزداد الحجم .





شكل 2-8 : انصاف الاقطار الذرية النسبية لبعض العناصر مع انصاف اقطار الاغلفة المغلقة للايونات المناسبة لها مقاسة بالانكستروم . تمثل الكرات الصلدة الذرات ، وتمثل الدوائر المتقطعة الايونات ، لاحظ ان الايونات الموجبة أصغر من الذرات المتعادلة وان الايونات السالبة اكبر منها .

لماذا يجب ان يكون هذا ؟

### قوى فاندرفال Van der Waal's Forces

ان العناصر اللافلزية المشاركة في تكوين مركب معين كما في الاوكسجين والنيتروجين والكلور واليود ومعظم المركبات العضوية مثل النفثالين ، تظهر في الحالة الغازية بهيئة جزيئات تساهمية منفردة

. Individual - covalently - bound molecules

ان مقدار التداخل بين مثل هذه الجزيئات وهي في الحالة الغازية قليل جدا . ولكن حقيقة كون الغازات تشذ عن قوانين الغاز المثالي يعود بعض الشيء الى وجود قوى صغيرة تربط بين جزيئات الغاز وتدعى هذه القوى بقوى فاندرفال نسبة الى العالم الذي اخذ هذه القوة في الحسبان اثناء تطويره للقانون العام للغازات  $PV = RT$  عام 1913 . وعند تبريد الغاز او البخار فان الحركة الجزيئية تميل الى الانخفاض وتزداد اقتراب الجزيئات بعضها من البعض الاخر اكثر فأكثر حتى تتكاثف متحولة اولا الى سائل ثم تتصلب . وتزداد قوى فاندرفال عادة في الحالة السائلة والصلبة للمادة عنها في الحالة الغازية . وتكون البلورات الصلبة عادة عبارة عن تجمعات لجزيئات العناصر المكونة لها وتكون الاصرة الكيميائية بين ذرات الجزيئة الواحدة أصرة تساهمية في صفاتها الى حد كبير ، في حين تتماسك الجزيئات المنفردة في تجمعاتها بفعل قوى فاندرفال . وتشغل جزيئات العنصر اللافلزي في البلورة الصلبة مواقع متساوية وتعرف نصف المسافة بين ذرتي جزيئتين متجاورتين في الموقع بنصف قطر فاندرفال . ولايمثل نصف القطر هذا أصرة كيميائية كما هو الحال في نصف القطر الايوني او التساهمي على انه يقارب في قيمته نصف القطر الايوني لنفس العنصر وذلك لان للذرات المتماسكة نفس الترتيب الالكتروني لا يوناتها السالبة .

واذا اخذنا الانظمة المشتملة على هذه القوى بعناية نستطيع ان نجد ان العديد من هذه الانظمة لاتخضع لامكانية استعمال الاواصر الايونية والتساهمية وكذلك الاصرة الفلزية لتوضيح المميزات البنائية للحالات الصلبة والسائلة والغازية لمعظم المواد ويمكن النظر الى الغازات الخاملة بكونها مثلا واضحا لذلك ، حيث تعد هذه الذرات متماثلة كرويا وليس لها القدرة على تكوين اي من الاواصر التي تم ذكرها في اعلاه . فاذا كانت ذرتا الغاز النبيل متشابهتين ، امكن تعيين المسافة الفاصلة بين النواتين لكل ذرة كما لو كانت غيرمتأصرة ( اي نصف قطر فاندرفال) . فمثلا يتكون الزينون Xenon (Xe) الصلب من ذرات الزينون موزعة على مسافة 4.36

انكستروم لتعطي نصف قطر فاندرفال مساويا الى 2.18 انكستروم للزيون مع انه ينبغي ان نتوقع تغيير انصاف اقطار فاندرفال اعتمادا على الذرات المحيطة فقد امكن استخدامها لتعيين المسافات غير التاصرية بدرجة معقولة من النجاح .

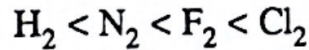
هناك ميزة مهمة لقوى فاندرفال ، هي انها ضعيفة جدا مقارنة بالقوى الايونية او التساهمية وهذا واضح من الخواص الملاحظة للمواد التي تعتمد بصورة رئيسية على هذه القوى . فالبلورات الايونية التي ترتبط فيها الايونات بواسطة التداخلات الايونية تكون درجات غليانها عالية جدا . في حين تكون المواد التي ترتبط فيها الجزيئات المتجاورة بواسطة هذه القوى الضعيفة بصورة عامة ، غازات عند درجة الحرارة الاعتيادية وفي معظم الحالات تكون درجات غليانها واطنة جدا . وتزداد درجات الغليان هذه بزيادة الوزن الجزيئي كما يتضح ذلك من المثال التالي :-

#### مثال

رتب المواد التالية حسب ازدياد درجة غليانها  $F_2$  ،  $N_2$  ،  $H_2$  ،  $Cl_2$

#### الهل

اذا افترضنا ان جميع القوى الداخلية في هذه الجزيئات هي من نوع فاندرفال ، فسوف نتوقع اذن ان تزداد درجات الغليان بازدياد الوزن الجزيئي وبذلك تكون :



ان درجات الغليان المقاسة عمليا لهذه الجزيئات هي :

( $34^\circ C$  ,  $188^\circ C$  ,  $196^\circ C$  ,  $253^\circ C$ ) على التوالي .