الفصل الثالث

المركبات الايونية Ionic Compounds

خواص المركبات الايونية:-

تتميز المركبات الايونية بعدة ميزات تميزها عن غيرها من المركبات ويمكن تلخيص هذه المميزات بالتالي:-

(1) المركبات الايونية ليست موصلة جيدة للكهربائية في الحالة الصلبة الا ان منصهراتها موصلة جيدة للكهرباء ، وتعزى هذه الخاصية إلى وجود أيونات سالبة وموجبة في المنصهر (الحالة السائلة) لها حرية الحركة تحت تأثير المجال الكهربائي. أما في الحالة الصلبة فيكون ارتباط الايونات بالشبكية البلورية ارتباطاً وثيقاً وبالتالي تكون حركتها مقيدة مما يجعل المادة بالحالة الصلبة غير موصلة للكهربائية.

(2) لمعظم المركبات الايونية درجات انصهار وغليان عالية.

(3) معظم المركبات الايونية مواد صلدة جداً إلا أنها هشة.

(4) تذوب المركبات الايونية في المذيبات المستقطبة التي لها ثابت عزل كهربائي عالي.

ويمكن توضيح خاصية العزل الكهربائي من خلال المعادلة التالية:-

$$E = \frac{q^+ \times q^-}{\varepsilon_r}$$

حيث ان E تمثل طاقة التجاذب بين الايونين q^+ و q^- ، أما r فتمثل المسافة بين الايونين السالب والموجب بينما تمثل ε ثابت العزل الكهربائي للوسط الذي يفصل بين الايونين.

ان قيمة ε للفراغ وحدة واحدة وهي تساوي واحد تقريباً للهواء أيضاً الا ان قيمة ε للماء (78) وللاستونايتريل (Acetonitrile) (33) ولسائل الامونيا (25) ويتضح من هذه القيم ان طاقة التجاذب بين ايونين في سائل الامونيا تساوي حوالي (4%) من طاقتها في الفراغ وإنها في الماء تساوي ما زيد على (1%) بقليل من طاقتها في الفراغ.

يتكون أي مركب أيوني من اتحاد فلز فعلا جداً مع لا فلز فعال جداً حيث يفقد الفلز الكترون واحد او اكثر مولداً أيون موجب وبالمقابل يكتسب اللافلز الكترون واحد او اكثر مولداً أيون سالب ولذلك يعتمد تكون المركب الايوني على جهد تأين الفلز وعلى الالفة الالكترونية للافلز. ومن المحددات الواجب توفرها لتكوين المركبات الايونية الشرطين التاليين:-

(1) لا بد أن يكون للعنصر الاول (وفي العادة يكون عنصر فلزي) القابلية على فقد الكترون واحد أو الكترونين اثنين ومن النادر ثلاث الكترونات دون ان تحتاج هذه العملية إلى طاقة كبيرة جداً ((أي أن يكون للعنصر الفلزي طاقة تأين واطئة)).

(2) لابد أن يكون للعنصر الآخر (وفي العادة يكون عنصر لافلزي) القابلية على اكتساب الكترون واحد أو الكترونين ومن المستبعد ثلاث الكترونات دون ان تحتاج عملية الاكتساب هذه إلى طاقة كبيرة ((أي أن تكون طاقة الالفة الالكترونية للعنصر اللافلزي مرتفعة)).

لذلك تتألف المركبات الايونية من **الايون الموجب** الذي يكون عادةً عنصر من فلزات الزمرة الاولى أو الزمرة الثانية أو بعض فلزات الزمرة الثالثة وكذلك بعض الفلزات الانتقالية في حالات التأكسد الواطئة. أما **الايون السالب** فيكون عادةً أحد العناصر اللافلزية من الزمة السابعة أو الزمرة السادسة أو مع النتروجين من الزمرة الخامسة. مع التأكيد على ان طاقةالتأين تكون دائماً ماصة للحرارة (Endothermic) أما طاقة الالفة الالكترونية فتكون دائماً باعثة للحرارة (Exothermic) بالنسبة للهالوجينات ولكنها ماصة للحرارة (Endothermic) في حالة النتروجين.

طاقة الشبكة البلورية (Crystal Lattice Energy) :-

يمكن تعريف طاقة الشبكية البلورية بأنها الطاقة التي تتحرر عندما يترتب مول واحد من الايونات الموجبة مع مول واحد من الايونات السالبة بشكل هندسي خاص يطلق عليه الشبكية البلورية.

وبالاعتماد على الاعتبارات الالكتروستاتيكية لطاقة المزدوج الايوني $M^{z+}\ X^{z-}$ الذي يعتبر الوحدة الرئيسية المكونة للمركب الايوني فانه يكون بالاستطاعة التوصل إلى علاقة تمكننا من حساب

طاقة الشبكية البلورية لأي مركب أيوني. ففي الشبكية البلورية لأي مركب أيوني يكون أي أيون من الايونات السالبة والموجبة واقع تحت تأثيرقوى جذب الكتروستاتيكية من الايونات المجاورة لها والمخالفة لها بالشحنة وكذلك تحت تأثير قوى تنافر الكتروستاتيكية من الايونات التي تليها والتي لها شحنة مماثلة والطاقة الكلية الناتجة من محصلة قوى التجاذب والتنافر هذه ، وبذلك يمكننا اشتقاق العلاقة التالية:-

أولاً:- طاقة التجاذب الالكتروستاتيكي E_{att} بين أيونين M^{z+} و X^{z-} وتفصلهما المسافة $M^{z+}\ X^{z-}$ في مزدوج أيوني منفرد (آصرة منفردة) هي:-

$$E_{att} = \frac{Z^{+}\ Z^{-}\ e^{2}}{r} \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

ولكون Z^{-} يكون مقدار سالب دائماً فأن قيمة E_{att} تكون مقدار سالب أيضاً أي ان طاقة التجاذب بين الايونين اقل من الصفر حيث أن في حالة كون طاقة التجاذب بين الايونين مساوية إلى الصفر فهذا يعني ان المسافة بين الايون الموجب والسالب تكون مالانهاية وتزداد قيمتها السالبة كلما قلت المسافة بين الايونين.

ثانياً:- ان طاقة التجاذب الالكتروستاتيكي للمزدوج الايوني السالب والموجب ضمن الشبكية البلورية تكون هي محصلة القوى المؤثرة على هذا المزدوج ضمن الشبكية وهي:-

$$E_{att} = \frac{AZ^{+}\ Z^{-}\ e^{2}}{r} \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

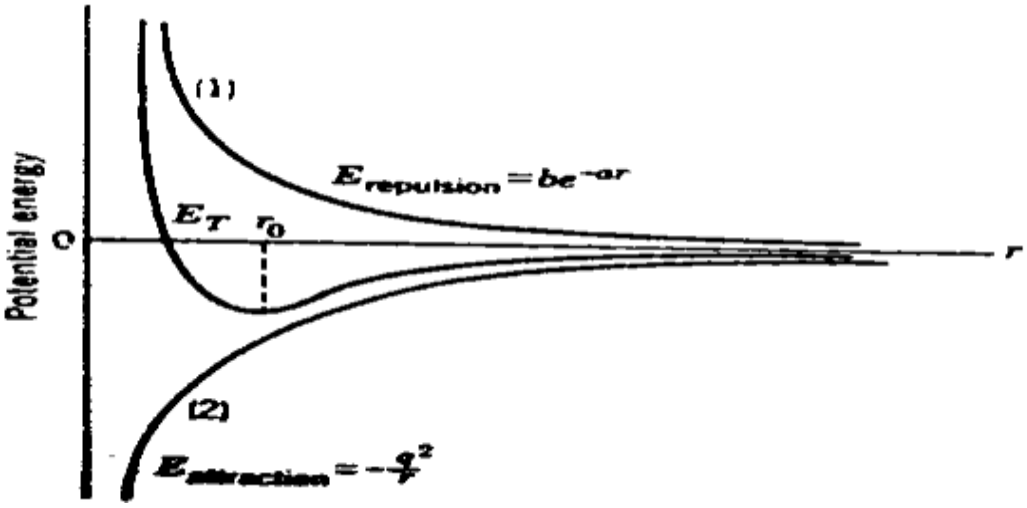
حيث أن (A) هو ثابت يسمى ثابت مادلونك ويعتمد مقداره على بنية البلورة فقط ولايعتمد على حجم أو شحنة الايونات ويمكن حساب قيمته لكل نوع من البلورات الا ان عملية حسابه معقدة نوعاً ما وسنكتفي باعطاء قيم هذا الثابت لعدد من البلورت ذات البنيات المميزة كما موضح بالجدول التالي ، كما لابد أن المعادلة رقم (2) يمكن كتابتها بالصيغة التالية:-

$$E_{att} = \frac{A Z_{-}^{2} Z_{+}^{2} e^{2}}{r} \ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

مع انها تسبب اختلاف في قيم ثابت مادلونك حيث ان Z_{+}^{2} هو القاسم المشترك الاعظم للمقدارين Z^{-} و Z^{-} ويكون في هذه الحالة مساوي إلى واحد لكل من كلوريد الصوديوم (NaCl) وفلوريد الكالسيوم (CaF_2) واوكسيد الالمنيوم (Al_2O_3) ويساوي اثنين في حالة كل من اوكسيد المغنيسيوم (MgO) واوكسيد التيتانيوم (TiO_2) واوكسيد الرينيوم (ReO_3) ولهذا تكون قيم مادلونك المحسوبة وفق المعادلة (3) مختلفة عن قيم مادلونك المحسوبة من الاعتبارات الهندسية كما يتضح بالجدول كالتالي:-

البنية		ثابت مادلونك	
باللغة العربية	باللغة الانكليزية	وفقاً للمعادلة (2)	وفقاً للمعادلة (3)
كلوريد الصوديوم	Sodium Chloride	1.74756	1.74756
كلوريد السيزيوم	Cesium Chloride	1.76267	1.76267
زنك بلند	Zinc Blend	1.63806	1.63806
فورتزايت	Wurtaite	1.64132	1.64132
فلورايت	Fluorite	2.51939	5.03878
روتايل	Rutile	2.40800	4.81600
كورندم	Corundum	4.17190	25.0312

ثالثاً:- لا يمكن لطاقة التجاذب الالكتروستاتيكي ان تكون ممثلة بمفردها لجميع القوى المؤثرة على الايونين السالب والموجب لأن ذلك لن يعطي أي استقرار للشبكية البلورية حيث ان الطاقة تقل كلما قلت المسافة بين الايونين وذلك لا توجد نهاية ضغرى أو حد أدنى للطاقة (حيث يتعبر الحد الادنى للطاقة شرط ضروري لاستقرار اي منظومة) وكما يتضح من الخط رقم (1) في الشكل التالي:-



من المعادلة رقم(2) يمكن حساب قيمة الطاقة الكلية بين الايونين السالب والموجب عندما تكون المسافة بينهما كبيرة نسبياً الا انه كلما اقترب الايونان من بعضهما تنشأ قوة جديدة ناتجة من تنافر الالكترونين لانهما متشابهان بالشحنة (الشحنات المتشابهة تتنافر والشحنات المختلفة تتجاذب) وفي هذه الحالة تصبح الطاقة الكلية (E) مساوية لحاص جمع قوتين مختلفتين هما قوة التجاذب (E_{att}) وقوة التنافر (E_{rep}) :-

$$E = E_{att} + E_{rep}$$

ويمكن حساب طاقة التنافر من خلال معادلة بورن (Born) :-

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

حيث أن (B) كمية ثابتة أما (n) فهي ثابت يعتمد على طبيعة الايونات ويمكن حسابه بحسب طريقة باولنك التي تعتمد على الترتيب الالكتروني للايون الموجب والايون السالب وكما موضح بالجدول التالي:-

الترتيب الالكتروني	(n)
He	5
Ne	7

9	Ar, Cu^+
10	Kr, Ag^+
12	Xe, Au^+

حيث يتم تعيين قيمة (n) من خلال اخذ معدل (n) للايونين فيتم تعيين قيمة (n) للايون الموجب والايون السالب كل على حدة من خلال مقارنة الترتيب الالكتروني للايون الموجب مع الترتيب الالكتروني في الجدول اعلاه ثم تعيين قيمة (n) للايون السالب من خلال مقارنة ترتيبه الالكتروني مع الترتيب الالكتروني في الجدول. ولنأخذ مثال لتوضيح الحالة هذه.

مثال (1):- أحسب قيمة (n) المستخدمة في معادلة باولنك لحساب طاقة التنافر لمركب بروميد الصوديوم (NaBr) .

الحل:- الترتيب الالكتروني للايون الموجب أيون الصوديوم هو:-

$$Na^+(10) = 1s^2 2s^2 2p^6$$

والترتيب الالكتروني المشابه لايون الصوديوم حسب الجدول هو:-

$$He(10) = 1s^2 2s^2 2p^6$$

وبحسب الجدول فأن قيمة (n) للنيون (Ne) المشابه لايون الصوديوم تساوي (7)

والترتيب الالكتروني للايون السالب البروم هو:-

$$Br^-(36) = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$$

والترتيب الالكتروني المشابه لايون البروميد حسب الجدول هو:-

$$Kr(36) = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$$

وبحسب الجدول فأن قيمة (n) للكربتون (Kr) المشابه لايون البروميد تساوي (10)

والان نحسب قيمة (n) للمركب ككل (بروميد الصوديوم):-

$$n = \frac{\left(n^{+} + n^{-}\right)}{2}$$

$$n = \frac{(7+10)}{2} = \frac{17}{2} = 8.5$$

مثال (2):- أحسب قيمة (n) المستخدمة في معادلة باولنك لحساب طاقة التنافر لمركب كلوريد الصوديوم (NaCl) .

الحل:- الترتيب الالكتروني للايون الموجب أيون الصوديوم هو:-

$$Na^{+}(10) = 1s^2 2s^2 2p^6$$

والترتيب الالكتروني المشابه لايون الصوديوم حسب الجدول هو:-

$$He(10) = 1s^2 2s^2 2p^6$$

وبحسب الجدول فأن قيمة (n) للنيون (Ne) المشابه لايون الصوديوم تساوي (7)

والترتيب الالكتروني للايون السالب الكلور هو:-

$$Cl^{-}(18) = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$$

والترتيب الالكتروني المشابه لايون الكلوريد حسب الجدول هو:-

$$Ar(18) = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$$

وبحسب الجدول فأن قيمة (n) للآرغون (Ar) المشابه لايون الكلورد تساوي (9)

والان نحسب قيمة (n) للمركب ككل (كلوريد الصوديوم):-

$$n = \frac{\left(n^{+} + n^{-}\right)}{2}$$

$$n = \frac{(7+9)}{2} = \frac{16}{2} = 8$$

والخط رقم(2) في الشكل السابق يوضح العلاقة بين طاقة التنافر (E_{rep}) والمسافة بين الايونين (r) بحسب معادلة باولنك معادلة رقم (4) .

وبالتعويض عن قيم طاقة التنافر (معادلة رقم4) وطاقة التجاذب (معادلة رقم 2) في معادلة حساب الطاقة الكلية $\left(E = E_{att} + E_{rep}\right)$ لمول واحد من المادة سوف نحصل على المعادلة التالية:-

$$E = \frac{\mathrm{NAZ^+}\ Z^-\ e^2}{r} + \frac{NB}{r^n} \ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

حيث ان (N) هو عدد افوكادرو

والخط رقم (3) في الشكل السابق يمثل العلاقة بين (E) و (r) في المعادلة رقم (5). وتكون البلورة في حالة استقرار عند النهاية الصغرى للطاقة المتمثلة بالمقدارين (U_o) طاقة الشبكية البلورية للمركب الايوني و (r_o) اقل مسافة بين الايونين الموجب والسالب واذا ادخلنا الشرط ان عند النهاية الصغرى تكون المشتقة الاولى للطاقة إلى المسافة مساوية إلى الصفر $\frac{dE}{dr} = 0$ نحصل على العلاقة التالية:-

$$U_o = \frac{\mathrm{NAZ^+}\ Z^-\ e^2}{r_o}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

والمعادلة رقم (6) يطلق عليها اسم معادلة بورن-لاندي لطاقة الشبكية البلورية لمركب أيوني. ومن الجدير بالذكر ان طاقة الشبكية البلورية (U_o) تكون مقدار سالب ويمكن حسابه لأي بلورة أيونية اذا توفرت لدينا معلومات عن بنية البلورة لتحديد قيمة ثابت مادلونك A وعن المسافة بين الايونين الموجب والسالب (r_o) ويمكن الحصول على هذه المعلومات بسهولة من قياسات حيود الاشعة السينية للبلورة (Single Crystal X-Ray Diffraction) .