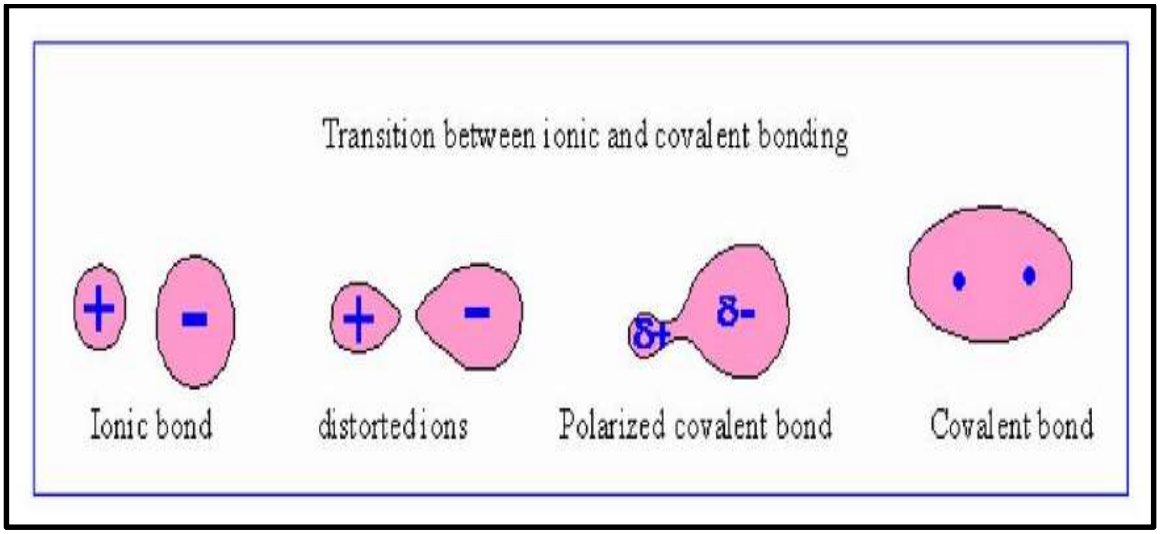
استقطاب المركبات الأيونية:-

لقد درس فايانز (Fajans) موضوع الاستقطاب أو التشوه المتبادل الذي يحدث للايونات الموجبة والسالبة في المركبات الايونية حيث افترض ان الاستقطاب الذي يحدث للايون السالب ينتج عن التجاذب بين السحابة الالمترونية فيه ومجال الايون الموجب وكذلك تنافر الايون الموجب مع نواة الايون السالب ، وقد يحدث استقطاب مماثل للايون الموجب فعندما يكون الايون السالب كبير الحجم يتمكن الايون الموجب من استقطابه بسهولة أكبر اي تتداخل السحابة الالكترونية لكلا الايونين مع بعضهما وزيادة هذا التداخل نصل إلى الحد النهائي من التداخل وهو تكوين آصرة تساهمية.



وبسبب هذا الاستقطاب تقل قطبية المزدوج ككل وكلما زادت شدة المجال المستقطِب زادت استقطابية الايون وبالتالي قلّت قطبية المزدوج الايوني (الجزيئة) وقد اقترح فايانز عدة قواعد لتعيين العوامل المؤثرة على مدى استقطاب الأيون السالب بفعل الأيون الموجب وهذه هي:-

(1) يزداد الاستقطاب عندما تكون شحنة الأيون الموجب أو الأيون السالب عالية فالتنافر الذي يحدث بين أيون سالب مشحون بشحنة سالبة واحدة مع ألكتروناته أقل مما يحدث لأيون سالب مشحون شحنتين سالبتين كما ان الايون الموجب المشحون بشحنتين موجبتين يجذب الكتروناته بشدة أكثر مما يفعله الأيون الموجب المشحون بشحنة موجبة واحدة. ويمكن دراسة

هذا التأثير من خلال مقارنة درجات الانصهار للمركبات حيث ان درجة الانصهار تقل كلما قلت أيونية المركب أي كلما زاد الاستقطاب أو زادت النسبة التساهمية في الاصرة وتزداد درجة الانصهار للمركب كلما زادت أيونية المركب و قل الاستقطاب وقلت الصفة التساهمية للمركب.

الأيون الموجب	نصف قطره (بيكومتر)	درجة الانصهار (كلفن)
Na^{+}	102	1073
Mg^{+2}	72	985
Al^{+3}	53	453

(2) يزداد الاستقطاب عندما يكون حجم الأيون السالب كبيراً وحجم الأيون الموجب صغيراً. حيث يكون الأيون السالب الكبير الحجم قابلية استقطاب عالية أن الالكترونات الخارجية محجوبة حجباً جيداً من قبل الالكترونات الداخلية عن مجال الجذب المسلط من النواة الموجبة الشحنة وكذلك الحال بالنسبة للأيون الموجب الشحنة صغير الحجم حيث تكون له قدرة استقطاب عالية بسبب تركز الشحنة الموجبة على مساحة صغيرة وهذا يتضح من مقارنة درجات انصهار هاليدات فلزات الاتربة القلوية في الجدول التالي:-

المركب	درجة الانصهار (كلفن)
CaF_2	1665
$CaCl_2$	1009
$CaBr_2$	1003
CaI_2	848
$BeCl_2$	678
$MgCl_2$	985
$CaCl_2$	1009

$SrCl_2$	1145
$BaCl_2$	1233

حيث يلاحظ في هاليدات الكالسيوم نقصان درجة الانصهار (أي زيادة الصفة التساهمية للآصرة وقلة الصفة الأيونية) عند الانتقال من الفلوريد الصغير الحجم إلى الكلوريد فالبروميد فاليوديد الكبير الحجم وهذا يوضح تأثير زيادة حجم الايون السالب على الاستقطاب. كما نلاحظ من الجدول نقصان درجة انصهار كلوريدات فلزات الاتربة القلوية من الباريوم باتجاه السنترونتيوم ثم الكالسيوم ثم المغنيسيوم ثم البريليوم أي نقصان حجم الأيون الموجب.

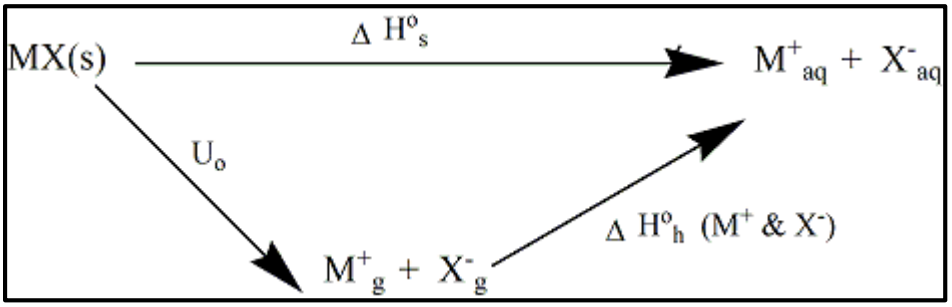
(3) يزداد الاستقطاب عندما يكون الترتيب الالكتروني للأيون الموجب غير الترتيب الالكتروني للغاز النبيل. ويمكن توضيح هذه القاعدة باجراء مقارنة لمركبات الفلزات القلوية مع مركبات فلزات عائلة النحاس (النحاس والفضة والذهب) . ان هاليدات النحاس والفضة والذهب شحيحة الذوبان في الماء ودرجات انصهارها أقل من درجات انصهار هاليدات الصوديوم والبوتاسيوم والرابديوم التي لها أيضاً قابلية ذوبان عالية في الماء كما موضح في الجدول التالي:-

المركب	درجة الانصهار (كلفن)	قابلية الذوبان في الماء (غم/100مللتر) عند 20°م
NaCl	1073	36
KCl	1044	24
RbCl	995	91.1
CsCl	918	186.5
CuCl	695	1.52
AgCl	728	$1.5x10^{-4}$
AuCl	443	-----

ومن الجدير بالذكر ان قابلية ذوبان المركب في الماء يمكن اعتباره كمؤشر للأيونية حيث بزيادة الصفة الايونية تزداد قابلية ذوبان المركب بالماء وبزيادة الاستقطاب (زيادة الصفة التساهمية) تقل قابلية ذوبان المركب في الماء.

قابلية ذوبان المركبات الأيونية:-

يتطلب ذوبان أي مركب أيوني تحطيم الشبكية البلورية لتكوين الفصائل الذائبة (الايونات السالبة والموجبة). ومصدر الطاقة اللازمة لتحطيم الشبكية البلورية الناتجة عن عملية التمذوب (Solvation). تكون المذيبات القطبية (Polar Solvents) فعّالة في اذابتها للمركبات الأيونية لأن ثابت العزل الكهربائي (Dielectric Constant) لكل منها عالي مما يتسبب في نقصان قوى التجاذب بين الايونات. ويمكن وصف عملية إذابة هاليد فلز (MX) بالاستناد إلى دورة الانثالبي حيث تتحطم الشبكية لتولد أيونات معزولة في الحالة الغازية أولا ثم تتمذوب :-



ويرتبط كل من طاقة الشبكية البلورية (U_o) وانثالبي الذوبان (ΔH_s^o) وطاقة التمذوب $(\Delta H_h^o(M^+))$ و $(\Delta H_h^o(X^-))$ بالعلاقة التالية:-

$$\Delta H_s^o = U_o + \Delta H_h^o(M^+) + \Delta H_h^o(X^-)$$

ويكون المقدار (ΔH_s^o) سالباً أو موجباً اعتماداً على المقادير الأخرى.