الكيمياء اللاعضوية

Inorganic Chemistry

المحاضرة التاسعة/ 2021-2020

الصف الاول -قسم الكيمياء-

كلية التربية للبنات/ جامعة الموصل

الدكتور

أحمد مظفر مُحَمَّد

المركبات الايونية Ionic Compounds

عندما يتجاذب عنصر ذو **سالبية كهربائية عالية** مع عنصر ذو **سالبية كهربائية واطئة** تتكون بينهما قوة جذب وهي ما تعرف **بالاصرة الايونية** والمركب الناتج يعرف **بالمركب الايوني.**

اذاً المركب الايوني يتكون من اتحاد **فلز فعال جداً (ذو كهروسالبية واطئة) مع لافلز فعال ايضاً (ذو كهروسلبية عالية)**، حيث يفقد الفلز الكترونات مكوناً ايوناً موجباً، ويكتسب اللافلز الكترونات مكوناً ايوناً سالباً، **ولذلك يعتمد تكون المركب الايوني على جهد تأين الفلز وعلى الالفة الالكترونية للافلز، ولهذا من الضروري توفر شرطين أساسيين لتكون المركب الايوني:**

1- لابد ان يكون لاحد العنصرين القابلية على فقدان الكترون واحد او الكترونين (ونادراً ثلاث الكترونات) دون ان تحتاج هذه العملية الى طاقة كبيرة جداً، أي ان يكون للعنصر طاقة تأين واطئة.

2- لابد ان يكون للعنصر الاخر القابلية على أكتساب الكترون واحد او اثنين (ومن المستبعد جداً) دون ان تحتاج عملية الاكتساب الى طاقة كبيرة اي ان تكون طاقة الالفة الالكترونية لهذا العنصر مرتفعة.

مثال لمركب ايوني: كلوريد الصوديوم

مثال ذلك/ الكلور ذو السالبية الكهربائية العالية والصوديوم ذو السالبية الكهربائية الواطئة، تحصل بينهما قوة تجاذب فتتكون الاصرة الايونية وبذلك يتكون مركب كلوريد الصوديوم.

$^{11}Na\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$ ⟹ $Na^{+1}\ \ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6$

$^{17}Cl\ \ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3P^5$ ⟹ $Cl^{-1}\ \ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3P^6$

اذا نظرنا الى التراتيب الالكترونية اعلاه نجد ان:

الصوديوم فقد الكترون واحد وتحول الى ايون الصوديوم Na^{+1} وحصل على نفس ترتيب الغاز النبيل لعنصر النيون [Ne].

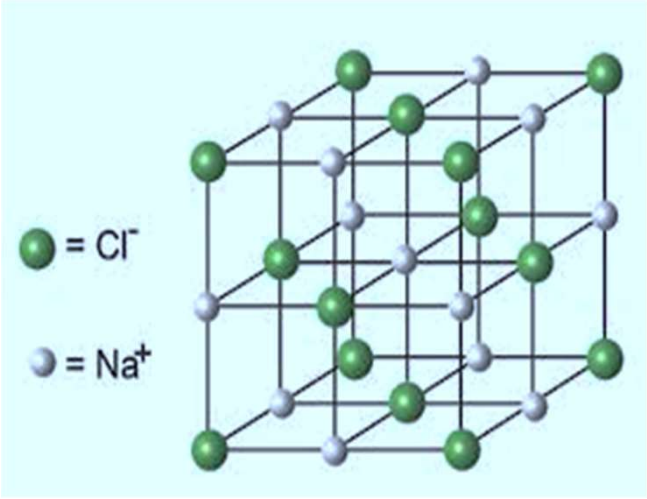
بينما **الكلور ولانه ذات كهروسالبية عالية اكتسب الكترون وتحول الى ايون الكلوريد السالب Cl^{-1}** وحصل على نفس ترتيب الغاز النبيل لعنصر الاركون[Ar].

الشبكية البلورية Crystal lattice

إن اهم خاصية تميز المركبات الايونية هي بُنيَتُها (Structure)، والتي تسمى **بالشبكية البلورية** المتكونة من الايونات الموجبة والسالبة متاصرة ومتراصة مع بعضها البعض بحيث تنتج قوة التجاذب بين الايونات ذات الشنحات المتعاكسة اكبر ما يمكن وتصبح قوة التنافر بين الايونات ذات الشحنات المتشابهة اقل ما يمكن لذا تكون صلبة ومتراصة جداً.

فالمركبات الأيونية هي عبارة عن تجمعات للأيونات السالبة (الانيونات) والأيونات الموجبة (الكاتيونات) داخل شكل هندسي معين يطلق عليه اسم **بلوُرَة او الشبكة البلورية.**

مثال ذلك/ البنية البلورية لكلوريد الصوديوم



خواص المركبات الايونية

من اهم الخواص التي تميز المركبات الايونية عن غيرها من المركبات هي:

1- ليست موصلة جيدة للكهربائية في الحالة الصلبة الا ان لمنصهراتها ايصالية كهربائية جيدة. علل ذلك؟

يعزى التوصيل الكهربائي الجيد لمنصهرات المركبات الايونية الى وجود ايونات موجبة وسالبة في المنصهر لها حرية الحركة تحت تأثير المجال الكهربائي. أما في حالتها الصلبة فيكون ارتباط الايونات في بالشبكة البلورية ارتباطاً وثيقاً وبالتالي حركتها مقيدة مما يجعل المادة الصلبة غير موصلة للكهربائية.

2- لمعظم المركبات الايونية درجات انصهار وغليان عالية. علل ذلك؟

نتيجة لقوة الاصرة الايونية والتي تحتاج الى مقدار كبير من الطاقة لكسرها.

3- معظم المركبات الايونية مواد صلدة جداً الا انها هشة. علل ذلك؟

تكون صلدة جداً نتيجة لقوة تجاذب الايونات الموجبة والسالبة بين بعضها البعض وصعوبة الفصل بينها فان البلورات الايونية تكون قاسية.

وتكون هشة تحت تأثير قوة تنافر كهربائية تكون كافية لفصل البلورة (ازالة الايونات وزحزحتها من مواقعها).

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

$$E = q+ \ q- \ / \ \varepsilon \ r$$

حيث ان:

E هي طاقة التجاذب بين أيونين.

q+ ، q-: ايونين موجب وسالب.

ε ثابت العزل الكهربائي للوسط الذي يفصل بين الايونين.

من المعادلة اعلاه يتضح ان قيمة ثابت العزل الكهربائي ε تتناسب عكسياً مع طاقة التجاذب بين الايونين.

اي انه كلما كانت قيمة ثابت العزل الكهربائي للوسط عالية كلما كانت طاقة التجاذب بين الايونين E قليلة وبذلك تتفكك الايونات وتذوب المادة في الوسط.

قيم ثوابت العزل الكهربائي ε لبعض الأوساط:

الهواء=1، الايثر= 15، الامونيا= 25، الاسيتوناتريل= 33، الماء= 78

عللي/ يذوب ملح كلوريد الصوديوم في الماء ولايذوب في الايثر؟

طاقة الشبكية البلورية Crystal lattice Energy

تُعرف بأنها الطاقة المتحررة عندما يترتب مول واحد من الايونات الموجبة ومول واحد من الايونات السالبة بشكل هندسي خاص يطبق عليه الشبكة البلورية.

ويمكن التعبير عنها بالعلاقة الاتية:

$$E_{att} = z^+ z^- e^2 / r$$

حيث ان:

E هي طاقة التجاذب الالكتروستاتيكي بين أيونين الموجب والسالب.

r المسافة بين الايونين الموجب والسالب.

$z^+ z^-$: شحنة الايونات الموجب والسالب.

e : ثابت مقداره 1.6021×10^{-19}

ثم أدخل العالم مادلونك الثابت A الذي سمي بأسمه لتصبح المعادلة بالشكل الاتي:

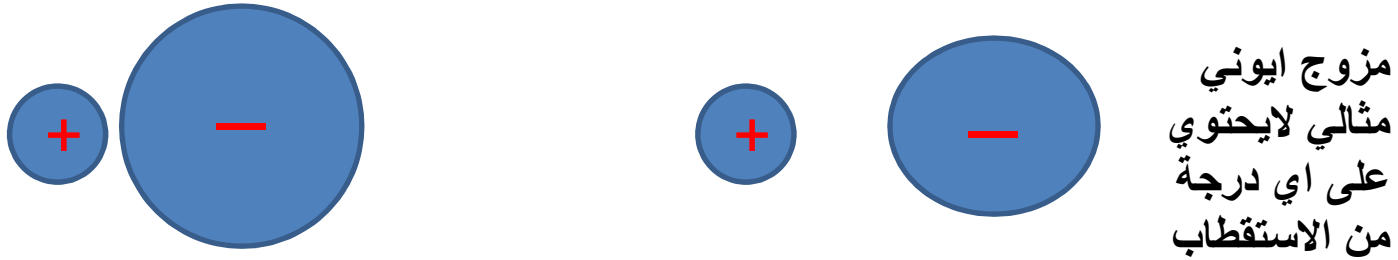
$$E_{att} = A\ z^+ z^- e^2 / r$$

A : ثابت مادلونك ويعتمد مقداره على بنية البلورة ولايعتمد على حجم او شحنة الايونات ويمكن حسابه لكل نوع من البلورات.

مثلاً لـ NaCl = 1.74756 و CsCl= 1.76267 و ZnS =1.63806

استقطاب المركبات الايونية

لقد درس فايانز **الاستقطاب** او التشوه المتبادل الذي يحدث لآيوني المزدوج (A^+B^-) فأفترض ان الاستقطاب **Polarization** الذي يحدث للآيون السالب ينتج عن التجاذب بين السحابة الالكترونية فيه ومجال الآيون الموجب وكذلك عن تنافر الاخير مع نواة الآيون السالب.
وقد يحدث استقطاب مماثل للآيون الموجب عندما يكون الآيون السالب كبير الحجم يتمكن الآيون الموجب من استقطابه بسهولة اكبر اي تتداخل السحابة الالكترونية لكلا الايونين مع بعضهما، وبزيادة هذا التداخل نصل الى الحد النهائي من التداخل وهو تكوين اصرة تساهمية.
ويمكن توضيح الحالة المثالية والاستقطاب في الشكل ادناه:



ملاحظات مهمة حول استقطاب المركبات الايونية

1- تقل قطبية المزدوج للمركب الايوني ككل بسبب الاستقطاب.

2- كلما زادت شدة المجال المُستقطِب زادت استقطابية الايون وبالتالي قلت قطبية المزدوج (الجزيئة).

ما هي العوامل المؤثرة على استقطاب الايون السالب من قبل الايون الموجب؟

أقترح فايانز عدة قواعد لتعيين العوامل المؤثرة على مدى استقطاب الآيون السالب بفعل الآيون الموجب.

1- يزداد الاستقطاب عندما تكون شحنة الايون الموجب أو السالب عالية.

فالتنافر الذي يحدثه آيون سالب ذو شحنة ايونية سالب واحد (-1) لالكتروناته أقل مما يحدثه آيون سالب آخر ذو شحنة سالب اثنين (-2). والآيون الموجب الذي **تزيد شحنته على واحد** يجذب الالكترونات بشدة اكثر مما يفعله آيون ذو شحنة (+1).

وهذا سيؤثر على درجات انصهار بعض الكلوريدات اللامائية للايونات الفلزية، فدرجة الانصهار سوف تقل كلما قلت ايونية المركب او بمعنى اخر ازداد الاستقطاب او زادت النسبة التساهمية في الاصرة، وهذا يتضح في الامثلة المبينة ادناه:

المركب الآيوني	الايون الموجب	نصف قطر الايون الموجب (بيكومتر)	درجة انصهار المركب (درجة سيليزية)
NaCl	Na^{1+}	102	801
$MgCl_2$	Mg^{2+}	72	714
$AlCl_3$	Al^{3+}	53	192

تقصان ايونية الاصرة

تقصان درجة الانصهار

عللي/ درجة انصهار مركب كلوريد المغنيسيوم اعلى من درجة انصهار مركب كلوريد الالمنيوم ؟

2- يزداد الاستقطاب عندما يكون حجم الايون الموجب صغيراً وحجم الآيون السالب كبيراً.

ان الآيون الموجب الصغير الحجم له قدرة استقطاب عالية بسبب تركز شحنته الموجبة على مساحة صغيرة، وفي الجدول ادناه نلاحظ نقصان درجة انصهار كلوريدات فلزات الاتربة القلوية من الباريوم وباتجاه البريليوم وذلك بسبب نقصان حجم الايون الموجب.

المركب الآيوني	درجة انصهار المركب (كلفن)
$BeCl_2$	678
$MgCl_2$	985
$SrCl_2$	1145
$BaCl_2$	1233

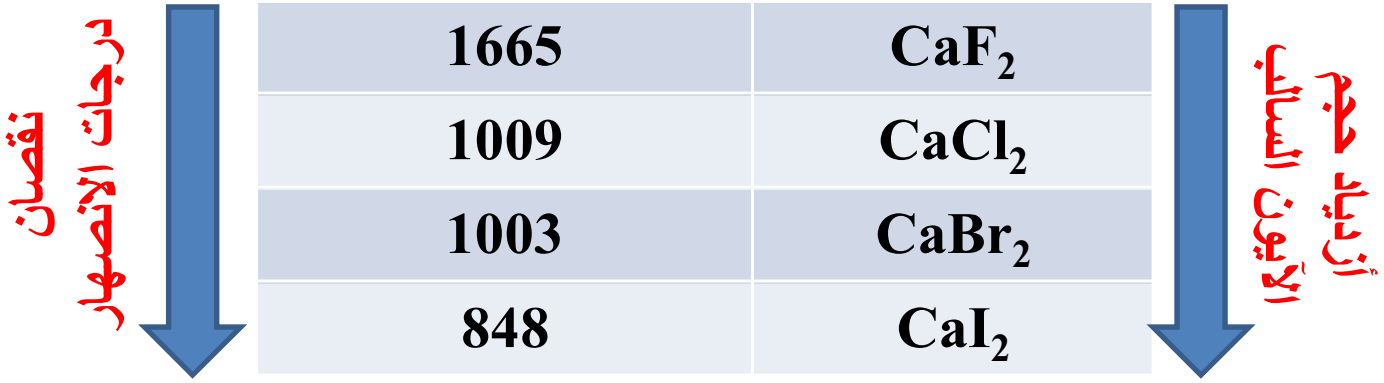
نقصان حجم الايون الموجب

نقصان درجات الانصهار

زيادة الاستقطاب تؤدي الى نقصان درجة الانصهار

ويكون للايون السالب الكبير الحجم قابلية استقطاب عالية بسبب كون الالكترونات الخارجية محجوبة حجباً جيداً عن مجال نواته بواسطة الالكترونات الداخلية. يبين الجدول ادناه درجات انصهار هاليدات الكالسيوم موضحاً بذلك هذه القاعدة.

المركب الآيوني	درجة انصهار المركب (كلفن)
CaF_2	1665
$CaCl_2$	1009
$CaBr_2$	1003
CaI_2	848



نلاحظ من الجدول اعلاه، نقصان درجات الانصهار عند الانتقال من الفلوريد الى الكلوريد فالبروميد ثم اليوديد مما يعني زيادة النسبة التساهمية للآصرة وقلة النسبة الآيونية مما يوضح تأثير أزدياد حجم الآيون السالب على الاستقطاب.

3- يزداد الاستقطاب عندما يكون الترتيب الالكتروني للايون الموجب غير الترتيب الالكتروني للغاز النبيل.

لتوضيح ذلك يمكننا مقارنة العناصر في الجدولين الاتيين:

مركبات فلزات عائلة النحاس

مركبات فلزات عائلة النحاس	درجة انصهار المركب (كلفن)	قابلية الذوبان في الماء غم /100مل
AgCl	728	1.5×10^{-4}
CuCl	695	1.52
AuCl	443	---

مركبات الفلزات القلوية

مركبات الفلزات القلوية	درجة انصهار المركب (كلفن)	قابلية الذوبان في الماء غم /100مل
NaCl	1073	36
KCl	1044	23
RbCl	995	91.5
$CsCl_2$	918	186.5

- هاليداتها شحيحة الذوبان في الماء.
- درجة أنصهارها أقل.
- أيوناتها ليس لها ترتيب الغاز النبيل.
- ايوناتها الموجبة لها تأثير استقطابي اكبر.

- هاليداتها لها قابلية ذوبان عالية في الماء.
- درجة أنصهارها أعلى.
- أيوناتها لها ترتيب الغاز النبيل.
- ايوناتها الموجبة لها تأثير استقطابي أقل.

ملاحظات مهمة :

1- زيادة الاستقطاب لمركب معين تعني قلة أيونية المركب.

2- زيادة الاستقطاب لمركب معين تؤدي الى نقصان في قابلية ذوبان المركب في المذيبات المستقطبة ومنها الماء.

و بالرجوع الى الجدولين السابقين يمكننا الاستدلال على صحة هذه الملاحظة.

3- فلوريد الفضة هو مركب ايوني نسبة أيونيته عالية فهو كثير الذوبان في الماء،

أما كلوريد الفضة فهو مركب أيوني نسبة ايونيته أقل من فلوريد الفضة فهو لايذوب في الماء الا بوجود عوامل كالامونيا حيث تكون ايونات معقدة ذائبة مع ايون الفضة.

كما ان نسبة الايونية في المركبين بروميد الفضة ويوديد الفضة قليلة جداً فلا يذوبان في الماء حتى بوجود الامونيا.

4- زيادة الصفة الايونية تؤدي الى زيادة درجة الانصهار.

5- زيادة الاستقطاب تؤدي زيادة الصفة التساهمية والتي تؤدي الى نقصان درجة الانصهار.

قابلية ذوبان المركبات الايونية :

تتطلب عملية ذوبان مركب ايوني بالضرورة تحطيم الشبكة البلورية لتكوين الفصائل (Species) الذائبة.

ان مصدر الطاقة اللازمة لتحطيم الشبكية هو الطاقة الناتجة عن عملية التمذوب (Solvation).

عللي/

ما سبب كون المذيبات المستقطبة (Polar Solvents) فعالة في اذابتها للمركبات الايونية ؟

الجواب/

لان ثابت العزل الكهربائي للمذيبات المستقطبة عالٍ مما يؤدي الى نقصان قوى التجاذب بين الايونات.

المصادر:

1-الكيمياء اللاعضوية القسم الأول

تأليف د. نعمان النعيمي وجماعته ، 1976 .

2- Inorganic chemistry, third edition, Catherine E. and others, 2008.