

التداخلات (التجاذبات) الأيونية

Ionic Interactions

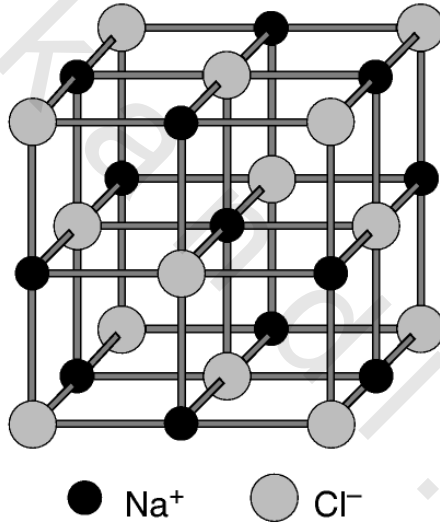
شاهدنا في الفصل السابق كيف أن التغيرات في الطاقة تكون محورية في تحديد ما إذا كان التفاعل سينطلق أم لا ، هناك مصدران رئيسيان للطاقة في التفاعلات الكيميائية. المصدر الأول هو عن طريق التداخل بين الجسيمات المشحونة (الأيونات) ، والمصدر الآخر يكمن في تكسير أو تكوين روابط تساهمية . سنبدأ بمناقشة التداخلات الأيونية لأنها الأسهل ، ثم سننتقل إلى الربط التساهمي بمواضيعه الأكثر تعقيداً. سنهتم في هذا الفصل بالتداخلات بين الأيونات في *المواد الصلبة* فقط ، للأيونات في المحاليل أهميتها الكبيرة في الكيمياء ، لكنها أكثر تعقيداً ، ومن هنا ارتأينا تأجيلها إلى الفصل الثاني عشر.

(١ ، ٣) المواد الصلبة الأيونية

Ionic Solids

الفكرة التي تقول بأن كلوريد الصوديوم الصلب مكون من أيونات صوديوم ذات شحنات موجبة إضافة إلى أيونات كلور ذات شحنة سالبة هي فكرة مألوفة لدينا. من الخطر أن نسلم بها ؛ لذا سنقضي بعض الوقت في تمحيص الأدلة ومراجعتها بخصوص وجود هذه الأيونات في المواد الصلبة من عدمها.

يأتي أفضل دليل من دراسات حيود الأشعة السينية X-ray diffraction ، حيث يمكنها تعيين مواقع النوى و معرفة الكثافة الإلكترونية لها. أوضحت هذه الدراسات أن ذرات الصوديوم والكلور تترتب في شبكة منتظمة ، كما هو موضح بالشكل رقم (٣،١). وأن الشحنة على الصوديوم والكلور قريبة من ١. إضافة الى ذلك ، وجد أن الكثافة الإلكترونية بالقرب من ذرتي الصوديوم والكلور تصل إلى قيمة منخفضة جداً.



الشكل رقم (٣،١). تمثيل الجزء من الشبكة البلورية لكلوريد الصوديوم الصلب، تم تحديدها باستخدام حيود الأشعة السينية.

تظهر هذه الملاحظات عند انتقال إلكترون من الصوديوم إلى الكلور انتقالاً شبه كامل ، حيث يؤدي هذا الانتقال إلى تكون إلكترونات بينها كثافة إلكترونية بسيطة.

تمكننا دراسات حيود الأشعة السينية من قياس المسافات بين الأيونات $r(MX)$ في الشبكة البلورية. لو أقيمت نظرة على بيانات السلسلة من الأملاح MCl ، MBr ، حيث M تمثل أي عنصر ينتمي للمجموعة الأولى من المعادلة (Li, Na, K, Rb, Cs) ، سنرى أنه بتغييرنا M بين $r(MCl)$ - $r(MBr)$ ، لا ينتج اختلاف كبير بل سيكون الفرق في نسب بسيطة. نفس الشيء ، يظهر عندما ننظر إلى الاختلاف بين $r(Rbx)$ - $r(Kx)$ ، حيث يمثل X أحد الهالوجينات ، نلاحظ أن التغيير في النسب بسيط ، يتغير نوع الهالوجين. تقودنا جميع هذه الملاحظات إلى الفكرة القائلة بأن كل أيون له نصف قطر أيوني $Ionic\ radius$ لا يعتمد على نوع الملح الذي يوجد فيه هذا الأيون ، أي أن نصف القطر الأيوني قيمة ثابتة بغض النظر عن المركب الذي يوجد فيه. لذلك وعلى سبيل المثال ، نستطيع إيجاد المسافة بين $Na-Cl$ بجمع أنصاف الأقطار الأيونية لكل من Cl^- و Na^+ ، وبإمكاننا أن نستخدم قيمة نصف القطر الأيوني لـ Cl^- لإيجاد المسافة بين $K-Cl$ في جزئ KCl الصلب. يمكن لجداول أنصاف الأقطار الأيونية أن ترسم لنا اقتراحاً بأن الأيونات ، وعلى نطاق واسع ، لها سلوك مستقل تماماً في المواد الصلبة.

هناك العديد من الخواص الفيزيائية التي تدل على وجود الأيونات في المواد الصلبة. على سبيل المثال ، المواد الصلبة تعتبر من المواد العازلة $insulator$ لكن عند إذابتها ، تزداد التوصيلية الكهربائية $electrical\ conductivity$ لها بشدة. نستطيع أن نعزو هذه الظاهرة إلى أن الأيونات في المواد الصلبة تكون مقيدة الحركة وعند تحول المواد الصلبة إلى سائلة تتحرر من قيدها. لطاقة التداخلات بين الأجسام المشحونة ، مثل الأيونات ، صيغة مبسطة ، وسوف نقوم بعمل ذلك في الفصل القادم لتطوير قوانين واضحة عن الطاقة الكلية للأيونات في الشبكة البلورية. وسوف نمضي قدماً لفهم طاقة تكوين الشبكة البلورية ، وندرك كذلك النتائج لبعض التفاعلات المتضمنة مواد صلبة.

(٣, ٢) التداخلات الإلكترونيةستاتيكية

Electrostatic Interactions

سنبدأ هذا الموضوع بحساب طاقة التداخل بين الأيونات في الشبكة البلورية على اعتبار أنه مجرد جسيمات مشحونة. كما تعرفون، فإن الجسيمات متضادة الشحنة تنجذب إلى بعضها البعض، لذلك يمكن أن نستنتج أن هناك قوة *force*، نستطيع أن نسميها التداخلات الإلكترونيةستاتيكية أو تداخلات كولومب *coulomb*.

تتناسب قوة كولومب طردياً مع الشحنات الموجودة في التفاعل وتتناسب عكسياً مع مربع المسافة بينها، r ، تعطى هذه القوة كالتالي:

$$\text{القوة} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

حيث q_1, q_2 تمثل الشحنات (بوحدة كولومب)، و ϵ_0 ثابت أساسي لنفاذية الفراغ *Vacuum permittivity* (له القيمة $8.854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$).

لكن طاقة التداخل بين الشحنتين، وهو ما يهمنا، تعطى كالتالي:

$$(٣, ١) \quad \text{الطاقة} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

ويمكن أن توصف المعادلة أعلاه على أنها الطاقة الألكتروستاتيكية الكامنة (أو طاقة كولومب الكامنة) مع ملاحظة أنها تتغير عكسياً مع المسافة في تباين واضح بينهما وبين القوة التي تتغير عكسياً مع مربع المسافة.

عندما نفكر في ماهية الشحنة على الأيون، نستطيع أن نقول إنها نتيجة اكتساب أو فقدان الذرة *atom* عدداً صحيحاً من الإلكترونات، هذا يعني إننا نستطيع

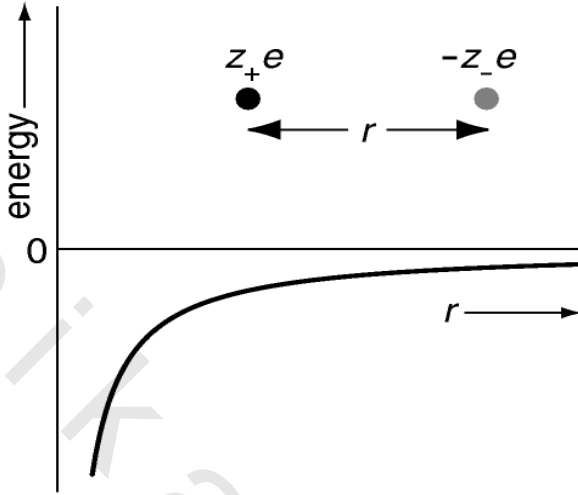
أن نعبر عن الشحنة على أنها عبارة عن مضاعفات الشحنة على الإلكترون (e) حيث لها قيمة تساوي ($1.602 \times 10^{-19} e$) لذا عندما نتحدث عن أيون ذي شحنة أحادية سالبة فإن شحنته هي ($-e$)، ولأيون ذي شحنة ثنائية هي ($-2e$) وهكذا. نفس الشيء، الأيون ذو الشحنة الأحادية أو الثنائية الموجه ستكون شحنته هي ($+e$) و ($+2e$) على التوالي.

نحتاج إلى أن نميز بين الشحنة/العديّة على الأيون (وهي عدد صحيح) وبين الفعلية على الأيون، وهي عبارة عن مضاعفات (e). الشحنة على أيون موجب ستكتب على الشكل التالي (z_+) ولأيون سالب هي (z_-)، دائماً أرقام موجبة، حتى الأيونات سالبة الشحنة. حيث إن الشحنة على الأيون الموجب هي ($+z_+$) وللأيون السالب ستكون ($-z_-$).

عندما نعوض قيم الشحنات q_1, q_2 في المعادلة رقم (٣، ١)، وبالتالي ستكون طاقة التداخل لأيون موجب وسالب مع الشحنات العديّة z_+, z_- على التوالي:

$$(٣، ٢) \quad \text{الطاقة} = -\frac{z_+ z_- e^2}{4\pi \epsilon_0 r}$$

نلاحظ أن الكسر أعلاه تسبقه إشارة سالبة، وهذا مؤشر على انخفاض في الطاقة، حيث إن التداخل بين الشحنات المختلفة تداخل مفضل من الناحية الطاقية.



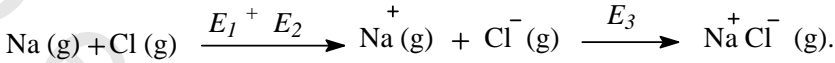
الشكل رقم (٣,٢). مخطط يوضح كيف أن طاقة التداخل بين شحنتين مختلفتين تختلف باختلاف المسافة بينهما. كلما كانت الطاقة منخفضة كان التداخل أفضل، وكلما ازداد اقتراب الأيونات من بعضها البعض ازداد انخفاض الطاقة.

يوضح الشكل رقم (٣,٢) رسماً بيانياً لهذه الطاقة على أساس أنها دالة للمسافة بين الشحنتين. وكلما اقتربت الشحنتان من بعضها ازداد الانخفاض في الطاقة. ونلاحظ أنه عند قيمة كبيرة من r تقترب الطاقة من الصفر، لكن عندما نعتمد على $1/r$ كمقياس، ستكون المقاربة إلى العنصر بطيئة. الرسم البياني يوضح أن الأيونات المختلفة ستجذب بعضها البعض، مادام ذلك سيؤدي إلى انخفاض في الطاقة. سنستخدم هذه التعبيرات من الآن فصاعداً لمناقشة طاقات التكوين للزوج الأيوني ion pair.

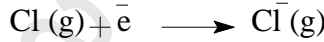
تكوين زوج أيوني Forming an ion pair

تخيل وجود ذرات صوديوم وكلوريد في حالتها الغازية. ومن المعلومات المعطاة لنا عن هذين العنصرين سنتوقع منطقياً أن ذرة الصوديوم ستفقد إلكترونات مكونة Na^+

والكلور ستأخذ إلكترونات مكونة Cl^- . ستتنجذب هاتان الشحنتان المختلفتان إلى بعضهما البعض لتكوين جزيء NaCl . وهو ما على هيئة زوج أيوني $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$. ويمكن أن تكتب العملية كاملة كالتالي:



حيث E_1 هي طاقة التأين للصوديوم ولها القيمة (٥٠٢) كيلو جول لكل مول، و E_2 هي الألفة الإلكترونية للكلور. وهي تمثل طاقة العملية التالية:



قيمة الألفة الإلكترونية هي (-٣٥٥) كيلو جول لكل مول؛ لذا فإن قيمة E_1, E_2 ستكون موجبة، هذا يعني أنه عندما تكون ذرتا الصوديوم والكلور بعيدين عن بعضهما البعض؛ فإن التفاعل لا يجذب أن يأخذ إلكترونات من الصوديوم ويضيفه إلى الكلور وعلى الرغم من ذلك، سرى أنه عند اقتراب أيونات مختلفة من الشحنة مع بعضها البعض، فإن التداخل كطاقة سيفضل هذا التفاعل، كما وضحنا بالشكل (٣،٢)، والإشارة (-) تعني أن E_3 ستكون سالبة، وكلما اقتربت الأيونات من بعضها كلما ازدادت سالبة E_3 ، وفي النهاية ستلغى القيمة ١٤٧ كيلو جول لكل مول ($E_1 + E_2$) وستكون المحصلة تفاعلاً طارداً للحرارة.

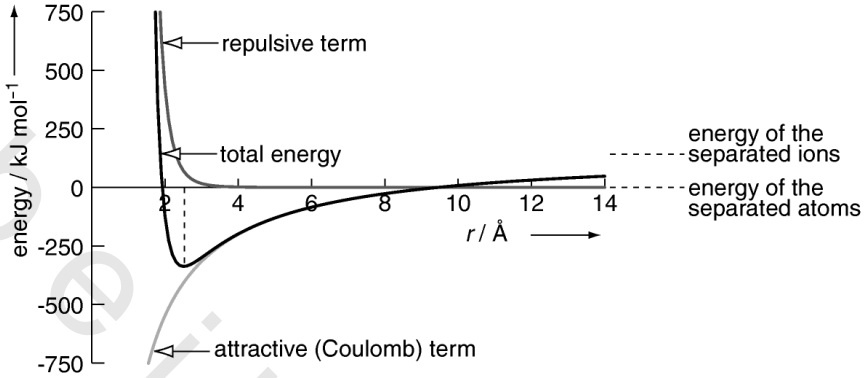
المتوقع عادةً في الجزيئات أن تكون هناك مسافة بين الذرات في الجزيء، ومسافة التوازن حيث تكون الطاقة في حدها الأدنى. لكن مع ذلك، هذه ليست الحالة بالنسبة لهذين الأيونين اللذين يتبعان تداخل كولومب، فكل ما يحدث لهما أن الطاقة تتناقص كلما اقتربا من بعضهما، ولن يكون هناك حد أدنى للطاقة، وهذا

تفسير غير منطقي. ما ينقص النموذج الذي تصورناه، أنه حتى في وجود مسافة صغيرة بين الأيونات المختلفة الشحنة سيكون هناك تنافر بينهم؛ لوجود تداخل بين إلكتروناتهم. هذا التداخل التنافري له تأثير ومدى أقل من تداخل كولومب، ويتغير عكسياً مع r مرفوعاً للقوة n .

$$\text{طاقة التنافر} = \alpha \frac{1}{r^n}$$

حيث إن n تمثل قيمة تتراوح بين ١٢.٥ ، وهي قريبة من ٨ لـ Cl, Na ، إذن نحتاج إلى موازنة بين التدخلات الإلكترونية ستاتيكية، والتي تجعل من الطاقة أكثر سالبة كلما اقتربت الأيونات من بعضها البعض، والتداخل التنافري الذي يزيد من الطاقة. وينتج من ذلك أنه ستكون هناك مسافة عندما تكون الطاقة في حدها الأدنى، وتسمى مسافة التوازن لهذين الأيونين. جميع هذه النقاط تجدها ملخصة في الشكل (٣.٣)، والذي تجاذب كولومب، والتنافر الذي بينهم والطاقة الكلية والتي تتغير بتغير المسافة بين النووية internuclear distance للزوج الأيوني Na^+Cl^- .

كما أشرنا سابقاً، تداخل كولومب دائماً ما تكون قيمته سالبة، ويزداد سالبة كلما كان الفصل في التداخل النووي بسيطاً في المقدار. التداخل النووي له مدى أقل في حالة الزوج الأيوني هذا، ولن يكون لهذا التداخل مساهمة فعالة إلا عند مسافة أقل من ٣ أنجستروم.



الشكل رقم (٣،٣). مخطط يوضح المساهمات المختلفة في طاقة الزوج الأيوني لـ Na^+Cl^- كدالة للمسافة بين الأيونين. لتجاذب كولومب دائماً قيمة سالبة، وتزداد هذه القيمة كلما قلت المسافة. وبالعكس، سنجد أن قيمة التنافر تكون معتبرة عند المسافات بين النوية الأقصر. سينتج عن إضافة هاتين المساهمتين لبعضهما بعضاً تأثير واضح على منحنى الطاقة الكلية، والذي يكون في حده الأدنى عند ٢,٥ أنجستروماً، المنحنى موضح بالخط المتقطع. الصفر على مقياس الطاقة يعني طاقة الذرتين المنفصلتين. وبما أننا نعتبر التداخل بين أيونين ستصل الطاقة عند مسافة بينية كبيرة إلى ١٤٧ كيلو جول لكل مول (الموضحة بالخط المتقطع)، وهي التي كما حسبناها في الصفحة السابقة، الطاقة اللازمة لتكوين أيونات من الذرات.

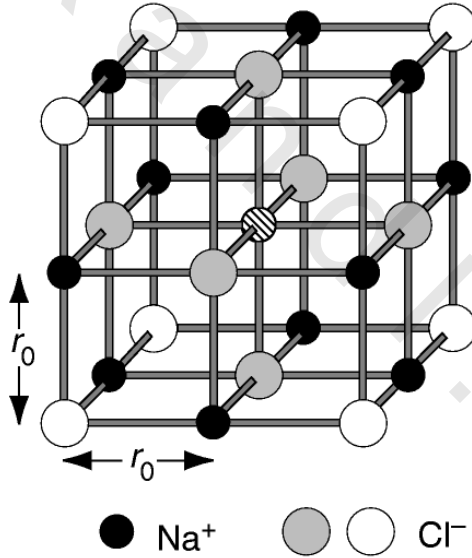
وعند ملاحظة منحنى الطاقة الكلي سنرى أنه يتبع تداخل كولومب عندما تكون المسافة كبيرة، وتختلف عنه كلما قلت المسافة. وعندما يكون للتنافر تأثير قوي يتوقف منحنى الطاقة الكلية عن الانحدار ويبدأ بالصعود عند مسافة ٢,٥ أنجستروماً، هذا يتوافق مع قيمة التوازن للزوج الأيوني عند الانفصال.

من الرسم، سنرى أن عملية تكون الزوج الأيوني من الذرات هي عملية طاردة للحرارة، بالرغم من أن التغيير في الأنثروبي لا يدعم هذه العملية، ومع ذلك سنتوقع أن التفاعل سينطلق. يبرر النموذج الإلكتروني البسيط الذي قمنا بوضعه بشكل رائع تكوّن جزيئات NaCl في الطور الغازي على أساس أنها زوج أيوني. بالرغم من أن هذا ليس الذي

نريد عمله، ما نريد عمله هو حساب طاقة الشبكة البلورية، لكن كما سنرى في الموضوع القادم، إننا نستطيع عمل ذلك عبر تحويل بسيط في حالة الزوج الأيوني.

تكوين الشبكة البلورية Forming a lattice

في الشبكة البلورية هناك العديد من التداخلات من نوع أيون-أيون، والتي يجب أن تأخذها بعين الاعتبار عند حسابنا للطاقة في هذا النموذج. وبما أن الأيونات تأخذ شكل المصفوفة المنتظمة فإنه ليس من الصعب حساب الطاقة الإلكترونية الكلية.



الشكل رقم (٤، ٣). جزء من الشبكة البلورية لجزيء NaCl الصلب. أقرب من يجاور أيون Na⁺ (الكرة ذات الشكل المخطط) هي ست أيونات من Cl⁻ (موضحة باللون الرمادي)، بعدها سيكون ١٢ أيوناً من Na⁺ - موضحة باللون الأسود) ثم ثمانية أيونات من Cl⁻ موضحة بالأبيض. يمكن استخدام تعبير المسافة، r_0 ، للدلالة على المسافات بين جميع هذه الأيونات و الذرة المركزية Na⁺.

عندما ننظر إلى جزيء NaCl كما في الشكل (٣،٤) ونركز بنظرنا على أيون Na⁺ في المنتصف (حاجب الخطوط المتوازية)، سنرى أقرب ما يجاورها على مسافة قدرها r₀ ، هي ستة أيونات من Cl⁻ مرتبة في زوايا الجسم في شكل ثماني الوجوه .Octahedron.

الطاقة الناتجة من مساهمات الستة أيونات ، هي ستة أضعاف طاقة الزوج الأيوني بمسافة قدرها r₀.

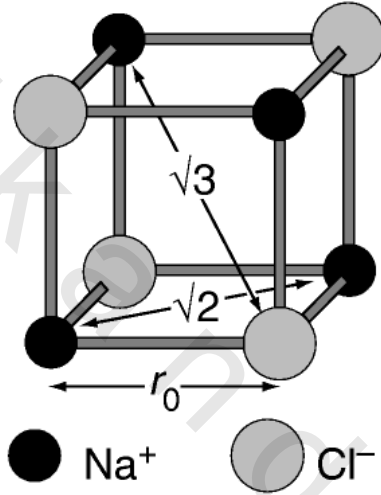
$$-6 \times \left(\frac{z+z-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \right)$$

بعد ذلك ، سيجاور ذرة Na⁺ المركزية ١٢ أيوناً من Na⁺ الموضحة باللون الأسود ، سنجدها تشكل زوايا الشكل المربع بالنسبة لـ Na⁺ المركزية ، وبالتالي ستكون المسافة $\sqrt{2}r_0$ (انظر الشكل ٣،٥) وبما أن هذه الأيونات ذات شحنة موجبة فهذا سيؤدي إلى أن تكون تداخلاتها مع Na⁺ تداخلات تزيد من الطاقة (أي تداخلات تنافرية) وتكتب كالتالي :

$$\underbrace{-6 \times \left(\frac{z+z-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \right)}_{\text{interaction with six Cl}^- \text{ at } r_0} \quad + \underbrace{12 \times \left(\frac{z+z-e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{2}r_0} \right)}_{\text{interaction with 12 Na}^+ \text{ at } \sqrt{2}r_0}$$

ما تبقى من الأيونات هي ثمانية من أيونات Cl⁻ وتقع على مسافة قدرها قطر أي وجه من أوجه المكعب بالنسبة لـ Na⁺ المركزية. وبالتالي ستكون المسافة بينهم هي $\sqrt{3}r_0$ ، وهي أيونات لها شحنة معاكسة لأيون الذرة المركزية وبالتالي مساهمتها مقدار سالب من الطاقة وتكتب كالتالي :

$$\underbrace{-6 \times \left(\frac{z+z-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \right)}_{\text{interaction with six Cl}^- \text{ at } r_0} \quad + \underbrace{12 \times \left(\frac{z+z-e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{2}r_0} \right)}_{\text{interaction with 12 Na}^+ \text{ at } \sqrt{2}r_0}$$



الشكل رقم (٣،٥). جزء من الشبكة البلورية لجزيء NaCl يوضح كيف أن المسافة يعبر عنها بـ r_0 بين الأيونات المتجاورة. ستكون أقرب مسافة بين أيونات Na^+ عبارة عن قطر وجه من وجوه المربع، أي r_0 ، وتساوي $\sqrt{2}r_0$. المسافة بين أيونات Na^+ وأيونات Cl^- ، والتي تشكل الزوايا المتقابلة للمكعب، عبارة عن طول قطر وجه من وجوه المكعب، وتساوي $\sqrt{3}r_0$.

نستطيع أن نوسط الصيغة الرياضية أعلاه، بإخراج العامل المشترك :

$$(٣،٣) \quad \text{الطاقة الإلكترونية} = -\frac{z+z-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} + \dots \right)$$

حيث إنها تعني أنه بإمكاننا أن نضيف العديد من الحدود كلما ابتعدنا أكثر عن

الذرة المركزية. يقترب مفكوك سلسلة الأقواس في المعادلة رقم (٣,٣)، من القيمة
١,٧٤٨.

يسمى هذا الرقم ثابت ماديلنج *Madelung constant*، وسنرمز له بـ M ،
تتراوح قيمة M النموذجية ما بين (١,٦ و ٢,٥). باستخدام قيمة M ، نستطيع كتابة
الطاقة الإلكترونية الكلية (طاقة كولب) كالتالي :

$$\text{الطاقة الإلكترونية الكلية} = -\frac{M N_{Az+z-e^2}}{4\pi\epsilon_0 r}$$

نلاحظ إننا ضربنا بثابت أفوجادرو N_A لنحسب الطاقة لكل مول، كذلك
وضعنا r كدلاله على المسافة في الشبكة البلورية بدلاً من مسافة التوازن r_0 .
كما فعلنا في حالة الزوج الأيوني، سندخل حداً يمثل التنافر بين الأيونات
وهذا الحد هو $+B/r^n$ ، وستكون الصيغة النهائية للطاقة كالتالي :

$$\text{الطاقة الكلية} = -\frac{M N_{Az+z-e^2}}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{B}{r^n}$$

لا نعرف على وجه التحديد قيمة الثابت B ، ولا قيمة الأس n ، ويمكننا
بسهولة أن نضع لها قيمة معقولة ومنطقية. قيمة B يمكن أن نحسبها عندما تكون الطاقة
في أدنى حالاتها عند مسافة التوازن r_0 (لن ندخل في التفصيل هنا) وستكون الصيغة
النهائية لطاقة الشبكة البلورية عند مسافة التوازن هي :

$$(٣,٤) \quad \text{الطاقة عند التوازن} = -\frac{M N_{Az+z-e^2}}{4\pi\epsilon_0 r} + \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

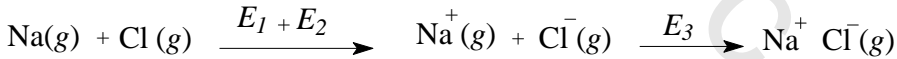
تعرف هذه المعادلة على أنها معادلة بورن-لانداي Born_Landè equation

أهمية الشبكة البلورية The importance of the lattice

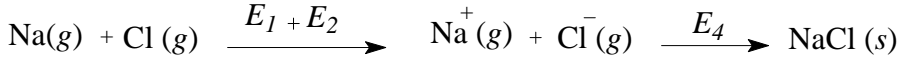
عند تكون زوج أيوني بدلاً من تكون الشبكة البلورية، ستعطي الطاقة بالمعادلة رقم (٣.٤) وستكون قيمة M هي الوحدة. والسبب أن التداخل الوحيد سيكون بين الأزواج البيئية؛ لذا ستكون الحدود داخل الأقواس في المعادلة رقم (٣.٣) هي حد واحد، ممثلاً التداخل الأيوني الأحادي بين الأيونات ذات الشحنات المختلفة.

بالنسبة للشبكة البلورية، M هي أعلى في قيمتها من واحد، هذا يعني أن تكون الشبكة البلورية هي أكثر تفضلاً من ناحية الطاقة من تكون الزوج الأيوني. والسبب هو أنه في الشبكة البلورية التداخل لا يكون بين أيونين فقط بل سيكون بين أيونات متعددة. صحيح أن التداخلات في الشبكة البلورية تكون من أيونات لها نفس الشحنة. وهذا يعني قوى تنافر، لكن وعلى نفس المقياس التداخلات من الأيونات مختلفة الشحنة تترجح كفة ميزان الطاقة لصالحها.

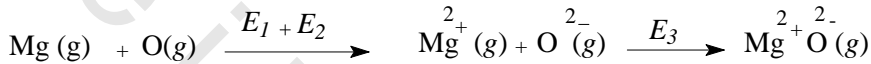
المثال السابق والذي يتكلم عن تكوين الزوج الأيوني Na^+Cl^- مثال ناقشناه سابقاً، وهذا المثال يوضح ما نتحدث عنه بشكل جميل:



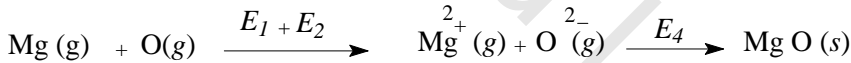
حيث وضعنا سابقاً أن $E_1 + E_2$ لهما القيمة ١٤٧ كيلوجول لكل مول، لو افترضنا أن طول الرابطة بين Na^+Cl^- هي نفسها المسافة في الشبكة البلورية (٢,٨ أنجستروماً). سيكون بمقدورنا استخدام المعادلة رقم (٣,٤) مع الأخذ بعين الاعتبار أن $M = 1$ ، سنجد أن E_3 تساوي (-٤١٧) كيلوجول لكل مول. هذه القيمة تجعل محصلة التفاعل عملية طاردة للحرارة من ناحية أخرى، لو سمحنا للشبكة البلورية لتكون:



ستكون E_4 أكبر قيمةً من E_3 ، بسبب قيمة العامل $M(1,75)$ لذا سيصبح تكوين الشبكة البلورية عملية طاردة للحرارة أكبر من عملية الزوج الأيوني. حالة تكوين MgO ، موضحة بشكل أكثر عمقاً :



الآن $E_1 + E_2$ تساوي 2870 كيلو جول لكل مول. وبالأخذ بعين الاعتبار أن المسافة بين تداخل النوى هي $2,1$ أنجستروماً ، سنجد أن E_3 تساوي (-2266) كيلو جول لكل مول . لذا ستكون المحصلة عملية ماصة للحرارة ، ولن تكون مفضلة من ناحية الطاقة على ما يبدو. ومن ناحية أخرى ، لو حصل تكون للشبكة البلورية عوضاً عن الزوج الأيوني :



سنجد أن E_4 تساوي (-3961) كيلو جول لكل مول ، جاعلاً من محصلة التفاعل عملية طاردة للحرارة. لذا ؛ فإن تكون الزوج الأيوني عملية ماصة للحرارة ، لكن تكون الشبكة البلورية عملية طاردة للحرارة ، سنجد أن هذا يلخص الانخفاض الكبير في الطاقة الناتج عن تكون الشبكة البلورية .

يجب أن ننهي الموضوع بنقطة نراها مهمة ، وهي أن الأيونات من نوع NaCl و MgO معروفة بمجالتها الغازية ، لكن المسافات بين النووية ستكون أقل منها في البلورة. هذا إشارة إلى أن الربط في الجزئيات ثنائية الذرة ليس ربطاً أيونياً بالكامل بل يلعب الربط التساهمي دوراً أساسياً فيه.

(٣,٣) تقدير طاقات الشبكة البلورية

Estimating Lattice Energies

معادلة بورن-لانداي ، معادلة رقم (٣,٤) ، هي تعبير عن طاقة التداخل بين الأيونات في الشبكة البلورية. غالباً، عندما نفكر في طاقات الشبكة البلورية الصلبة ، فنحن نتحدث عنها بمصطلح طاقة الشبكة البلورية *lattice energy* ، وهي الطاقة اللازمة لانتزاع أيون من الشبكة البلورية وتحويله إلى الحالة الغازية ، وهي الحالة التي تكون فيها الأيونات بعيدة عن بعضها البعض لدرجة عدم تداخلها . في حالة NaCl ستكون العملية كالتالي :



طاقة الأيونات في الشبكة البلورية تعطى بالمعادلة رقم (٣,٤) وبما أن الأيونات الغازية لا تتداخل مع بعضها البعض وبالتالي ستكون الطاقة الألكتروستاتيكية هي صفر. لذا ؛ تكون طاقة الشبكة البلورية سالبة ، والطاقة تعطى بالمعادلة رقم (٣,٤). والتعبير أعلاه يرمز إلى التغير فيما يسمى *الطاقة الداخلية Internal energy* أكثر منه إلى الانثالي ، وهي تعبر بشكل أكبر عن طاقة العملية كاملة عند درجة الصفر كالفن ومن الممكن تغير القيمة لتعطي الانثالي المتوقع عند ٢٩٨ كالفن ، لكن التغير بسيط وليس بذات اعتبار في الحسابات التي ستقوم بأجرائها ، هنا سنستخدم بكل بساطة (٣,٥) كتغيير عن إنثالي الشبكة البلورية ، وهو إنثالي التغير من الحالة الصلبة إلى الحالة الأيونية الغازية. دعونا نستخدم المعادلة رقم (٣,٥) ، لتقدير طاقة الشبكة البلورية لجزء NaCl . لهذه البلورة تم تحديد قيمة I_0 وهي (٢,٨١) أنجستروماً بطريقة الحيود بالسينية . وقيمة n ستكون ثمانية - كما ذكرنا سابقاً - وثابت مادنج يساوي ١,٧٤٨ .

$$(٣,٥) \quad \text{الطاقة البلورية} = \frac{M N_{Az+z-e^2}}{4\pi\epsilon_0 r_0} + \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

هذه جميع المعلومات اللازمة لحساب طاقة الشبكة البلورية ، والتي تساوي ٧٥٤ كيلوجول لكل مول. من الرائع أن لهذا النموذج البسيط إمكانية جيدة في تقدير طاقة الشبكة البلورية.

ولحسابات متشابهة لجزيء MgO حيث r_0 تساوي أنجستروماً ، سنجد أن طاقة الشبكة البلورية مساوية لـ ٤,٤٣ كيلو جولاً لكل مول. القيمة أكبر منها لجزيء NaCl نتيجة لوجود تداخل قوي بين الشحنات الثنائية للأيونات Mg^{2+} و O^{2-} في MgO ، من المدهش كيف تكون القيم الكبيرة لطاقات الشبكة البلورية ، وهذا مؤشر هام على أن التداخل بين الأيونات له أهميته الكبيرة في تغيرات الطاقة في العمليات الكيميائية.

أنصاف الأقطار الأيونية Ionic radii

ذكرنا في بداية هذا الفصل أنه من الممكن تعيين النصف القطر الأيوني لكل أيون في البلورة ، وهذه القيم لا تعتمد على نوع الشبكة البلورية الموجود فيها الأيون. هذه القيم والمعلومات مهمة بالنسبة لنا لأنها تعني لنا أننا نستطيع حساب مسافة التوازن r_0 والتي نحتاجها في المعادلة رقم (٣,٥) كمجموع لأنصاف أقطار كل من الأيونات الموجبة أو السالبة r_+ ، r_- ، على التوالي :

$$r_0 = r_+ + r_-$$

لذا ؛ إذا أردنا حساب طاقة الشبكة البلورية لمركب ما ، سنحتاج لحساب قيمة r_0 (والتي تتطلب إجراء تجارب على البلورة لحساب حيود الأشعة السينية) ويمكننا ذلك بالنظر إلى أنصاف الأقطار الأيونية ، الموجودة في الجداول العملية : بعض القيم النموذجية لأنصاف أقطار أيونية موجودة في الجدول أدناه (بوحد أُنجستروم).

كاتيونات (cations)				أنيونات (anions)			
	$z+ = 1$	$z + = 2$		$z- = 1$	$z- = 2$		
Li ⁺	٠,٦٨	Mg ²⁺	٠,٦٨	F ⁻	١,٣٣	O ²⁺	١,٤٢
Na ⁺	١,٠٠	Ca ²⁺	٠,٩٩	Cl ⁻	١,٨٢	S ²⁻	١,٨٤
K ⁺	١,٣٣	Sr ²⁺	١,١٦	Br ⁻	١,٩٨	Se ²⁻	١,٩٧
Rb ⁺	١,٤٧	Ba ²⁺	١,٣٤	I ⁻	٢,٢٠	Te ⁻²⁻	٢,١٧

هناك اتجاهات عامة نستطيع استخدامها من الجدول أعلاه:

- تزداد أنصاف الأقطار الأيونية كلما اتجهنا إلى الأسفل في المجموعة الواحدة
- لعناصر من نفس الصف في الجدول الدوري، الأيونات ذات الشحنة (2⁺) أقل في الحجم من الأيونات ذات الشحنة (1⁺).
- بشكل عام، الأيونات أكبر في نصف القطر الأيوني من الكاتيونات.
- لعناصر من نفس الصف في الجدول الدوري، الأيونات ذات الشحنة (1⁻) من المنطقي أن الأيونات ذات الشحنة الثنائية (2⁺) هي أصغر منها في (1⁺)، حيث إن مغادرة الإلكترون الذرة، تجعل من الإلكترونات المتبقية مشدودة بشكل أكبر لجذب النواة لها. نفس الشيء، زيادة حجم في الأيونات يرجع إلى الإلكترون سيكون منجذباً بشكل أقل إلى النواة في الفصل القادم، سنناقش بالتفصيل التدخلات المسؤولة عن هذه التغيرات.

يجب أن ندرك محدودية هذه الجداول لأنصاف الأقطار الأيونية. عادة، ما يكون هناك "تعديل"، لإعطاء أفضل تقدير لطاقة الشبكة البلورية. الأشخاص المختلفون لديهم أفكار مختلفة عن كيفية وضع أفضل "تعديل"؛ لذا سنجد أن قيم بعض أنصاف الأقطار الأيونية الموجودة في كتاب مختلفة عنها في كتب أخرى! ولشبكة بلورية محددة، سنجد قيمة r_0 تعين عن طريق أنصاف الأقطار الأيونية المجدولة، والتي

تعتبر الأفضل لأي حساب معقول لهذه القيمة ؛ لذا يجب أن نتعامل بحذر مع قيمة طاقة الشبكة البلورية التي أمامنا. لن تختلف في وقتها عن بضع نسب مئوية. على أفضل تقدير.

معادلة كايوستنسكي The kapustinski equation

بين العالم الروسي أ.ف كايوستنسكي ، أن النسبة M/v ، حيث M هي ثابت مادنج و v هي عدد الأيونات في المعادلة الجزئية ، يختلف من تركيب بلوري إلى تركيب بلوري آخر. قدّم كايوستنسكي تسوية جيدة باعتبار أن قيمة هذه النسبة $0,874$ ؛ لذا يمكننا أن نكتب قيمة M بالشكل التالي $(0,874v)$ كذلك اقترح كايوستنسكي أن قيمة النموذجية لـ n تساوي ٩ ونستطيع استخدامها في المعادلة رقم $(3,5)$ وبوجود هذه التعادلات نستطيع أن نعبر عن طاقة الشبكة البلورية كالتالي :

$$\text{طاقة الشبكة البلورية} = \frac{0.874 v N_{A z_+ z_- e^2}}{4 \pi \epsilon_0 (r_+ + r_-)} \left(1 - \frac{1}{9} \right)$$

حيث استبدلنا r_0 بـ $(r_+ + r_-)$. نستطيع تبسيط هذه المعادلة بتعويض هذه المعادلة بقيمها ، وستصبح معادلة طاقة الشبكة البلورية كالتالي :

$$(3,6) \quad \text{طاقة الشبكة البلورية} / \text{كيلو جول لكل مول} = \frac{1070 v z_+ z_-}{(r_+ + r_-)}$$

حيث إن أنصاف الأقطار الأيونية بوحدة (أنجستروم).

لجزيء NaCl هناك أيونان في المعدلة الجزئية ؛ لذا قيمة r تساوي ٢ ، ومن الجدول السابق نجد أن نصف قطر Na^+ هو (١ أنجستروم) و Cl^- (١,٨٢ أنجستروماً). عندما نعوض هذه القيم في المعادلة رقم (٣,٦) سنجد أن طاقة الشبكة البلورية تساوي ٧٥٩ كيلو جول لكل مول ، وهي قيمة قريبة جداً للقيمة السابقة .

تبين معادلة رقم (٣,٦) بوضوح أن طاقة الشبكة البلورية محكومة بعاملين : نوع الشحنة على الأيونات وأنصاف الأقطار للأيونات ، ستكون طاقة الشبكة البلورية كبيرة عندما تكون الشحنات أكبر أو عندما يكون حجم الأيونات أصغر. معادلة كايوستنسكي لطاقة الشبكة البلورية ، معادلة بسيطة ، وسنجد أنها مفيدة جداً في الأمثلة القادمة . من ناحية أخرى ، يجب أن نوضح أن القيم المعطاة ستكون تقريبية ؛ لذا يجب أن نكون حذرين في تفسير حساباتنا.

(٣,٤) التطبيقات

Application

تحت هذا الموضوع سنلقي نظرة على تفاعلين ، حيث يمكن فهم مساريهما باستخدام حسابات طاقات الشبكة البلورية .

الفلور كعامل استقرار في حالات الأكسدة العالية

Stabilization of high oxidation states by fluorine

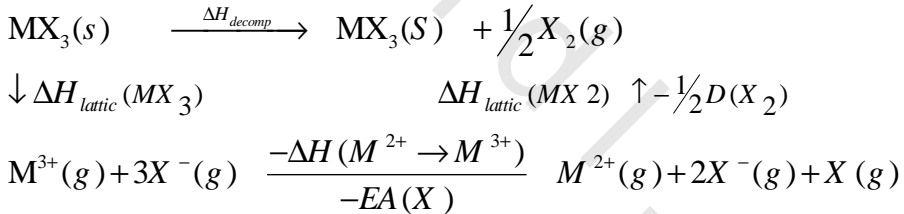
وجدنا ، وعن طريق الملاحظة ، أنه لعدة مركبات من المعادن ، وجود الفلور فيها كعنصر يجعل من تحضيرها أسهل نسبياً ، لكن وجود هاليدات أخرى غير الفلور سيجعل من تحضير هذه المركبات عملية صعبة نسبياً أو مستحيلة. على سبيل المثال CuF_2 معروف كمركب ، لكن محاولات تحضير يوديد النحاس (II) لم تنجح. نفس الشيء بالنسبة للكوبالت الثلاثي (II) والرابعي (IV) ، الفلوريدات وحدها هي التي

حُضرت. تتكرر نفس القصة للمجنزيوم الثلاثي الذي لم يتم تحضير إلا فلوريداته. هناك أمثلة كثيرة تدل على وجود حالات الأكسدة العالية فقط في شكل فلوريد. كان الاعتقاد بصعوبة تحضير هاليدات في حالات الأكسدة العالية، يعزى إلى ميل هذه الهاليدات إلى التفكك إلى حالات أكسدة أقل وانطلاق الهالوجين. بالنسبة لحالات الأكسدة الثلاثية للمعادن، سنتحدث عن التفاعل كالتالي:



حيث M تمثل المعدن و X يمثل الهالوجين.

ما نود عمله الآن هو تقدير التغير في الطاقة لهذا التفاعل وملاحظة تأثير تغير الهالوجين على مسار التفاعل. وسنستخدم الدورة أدناه في تحليلنا.



بداية من اليسار، يتفكك MX_3 الصلب إلى مكوناته الأيونية في الحالة الغازية: الطاقة اللازمة لهذه العملية هي انثالي الشبكة البلورية لـ MX_3 . سيكسب أيون M^{3+} إلكترونًا من أحد الهالوجينات X^- مكونًا M^{2+} وذرة X : الطاقة اللازمة لهذه العملية هي سالب طاقة التأين الثالثة لـ M ، ناقصاً الألفة الإلكترونية لـ X ، $EA(X)$. ختاماً، سيتحد أيوني M^{2+} مع X^- ليكونا MX_2 الصلب، وسيكون تغير الطاقة لهذه العملية هو ناقص انثالي الشبكة البلورية لـ MX_2 ، وستلتحم ذرات X لتكون جزيء X_2 ، وطاقة هذه العملية هي سالب نصف طاقة التفكك لـ X_2 ، $D(X_2)$.

وستكون محصلة اثنائي التفكك ΔH_{decomp} هي :

$$(٣,٨) \quad \Delta H_{\text{decomp}} = \Delta H_{\text{lattice}}(\text{MX}_3) - \Delta H(\text{M}^{2+} \rightarrow \text{M}^{3+}) \\ \text{EA}(\text{X}) - \Delta H_{\text{lattice}}(\text{MX}_2) - \frac{1}{2} D(\text{X}_2) -$$

نستطيع أن نوجد كلاً من طاقات التفكك وطاقات التأيين والألفة الإلكترونية من الجداول العملية. طاقات الشبكة البلورية ممكن أن تُقدر باستخدام معادلة كايوستنسكي، المعادلة رقم (٣,٦). سيكون عدد الأيونات للجزيء MX_3 هو ٤ أيونات $Z_+ = 3$ و $Z_- = 1$ ؛ لذا ستكون طاقة الشبكة البلورية كالتالي :

$$\Delta H_{\text{lattice}}(\text{MX}_3) / \text{kJ mol}^{-1} = \frac{1070 \times 4 \times 3 \times 1}{(r_{\text{M}^{3+}} + r_{\text{X}^-})} = \frac{12840}{(r_{\text{M}^{3+}} + r_{\text{X}^-})}$$

وللجزيء MX_2 $V = 3$ ، $Z_+ = 2$ و $Z_- = 1$ ؛ لذا ستكون طاقة الشبكة البلورية

كالتالي :

$$\Delta H_{\text{lattice}}(\text{MX}_2) / \text{kJ mol}^{-1} = \frac{1070 \times 3 \times 2 \times 1}{(r_{\text{M}^{2+}} + r_{\text{X}^-})} = \frac{6420}{(r_{\text{M}^{2+}} + r_{\text{X}^-})}$$

سنكمل الحسابات الخاصة بالكوبالت، حيث إن أيونه الثلاثي له نصف القطر ٠,٥٨ (أنجستروماً) وأيونه الثنائي له نصف القطر ٠,٧١ (أنجستروماً). ستمكنا هذه المعلومات من حساب طاقات الشبكة البلورية المطلوبة، وبناء على ذلك نستطيع أن نكمل الحسابات لجميع الهالوجينات كما هو موضح في الجدول أدناه.

	F	Cl	Br	I
$r X^- / \text{\AA}$	١.٣٣	١.٨٢	١.٩٨	٢.٢٠
١ $\Delta H_{\text{lattice}} (\text{CoX}_3) / \text{kJ mol}^{-1}$	٦٧٢٣	٥٣٥٠	٥٠١٦	٤٦١٩
٢ $\Delta H_{\text{lattice}} (\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}) / \text{kJ mol}^{-1}$	٣٢٣٨	٣٢٣٨	٣٢٣٨	٣٢٣٨
٣ $\text{EA}(X^-) / \text{kJ mol}^{-1}$	٣٣٤ -	٣٥٥ -	٣٣١ -	٣٠١ -
٤ $\Delta H_{\text{lattice}} (\text{CoX}_2) / \text{kJ mol}^{-1}$	٣١٤٧	٢٥٣٨	٢٣٨٧	٢٢٠٦
٥ $\frac{1}{2}D(X_2) / \text{kJ mol}^{-1}$	٧٩	١٢١	١١٢	١٠٦
٦ $\Delta H_{\text{decomp}} / \text{kJ mol}^{-1}$	٥٩٢	١٩٢ -	٣٩٠ -	٦٣١ -

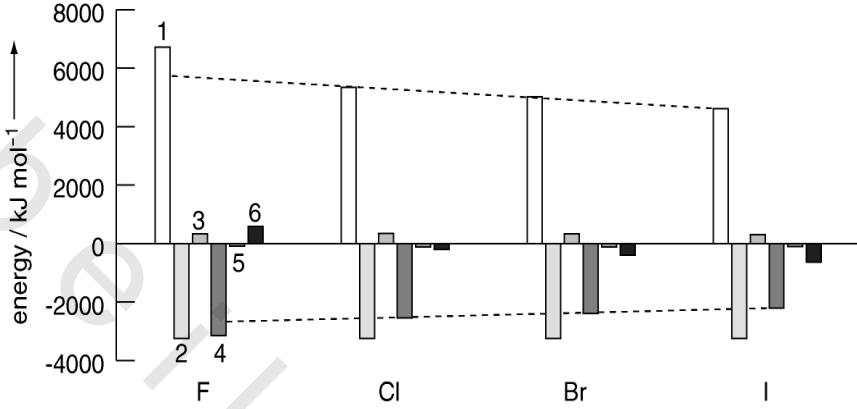
بمطابقة هذه الأرقام بالمعادلة رقم (٣.٨) ، نستطيع حساب القيمة في الصف السادس عن طريق طرح القيم الموجودة في الصفوف (٢ إلى ٥) من القيم الموجودة في الصف الأول. نستطيع أن نمثل المساهمات المختلفة في ΔH_{decomp} بالشكل رقم (٣.٦) وبإمكاننا أن نرى بوضوح من الجدول أعلاه ، أن تفاعل التفكك هذا .



هو تفاعل طارد للحرارة لجميع الهالوجينات ما عدا الفلور. هذا الشرح يبين وبشكل رائع لماذا يمكننا تحضير CoF_3 لكن ليس بإمكاننا تحضير أي من الهاليدات الثلاثة الأخرى ، حيث من تفكك إلى تفكك إلى حالات أكسدة أقل عبر تفاعل طارد للحرارة. سينتج من هذا التفاعل ، وبكل تأكيد ، زيادة في الإنتروبي نظراً لتكون غاز من المواد المتفاعلة الصلبة. من ناحية أخرى ، التغير الكبير في الإنتروبي غير محبذ من ناحية الطاقة للتغلب على القيمة الموجبة للانثالي في حالة أيون الفلور. سنجد للهالوجينات الأخرى أن كلاً من زيادة الإنتروبي وطاردية هذه التفاعلات للحرارة تبين أن التفاعل سيتجه وبقوة إلى النواتج.

لكن ، لماذا الفلور دون غيره من الهالوجينات مختلف في تفاعلاته؟ ، نستطيع

أن ندرك السبب عبر نظرنا إلى الشكل رقم (٣.٦).



الشكل رقم (٦، ٣). تصور للتأثيرات المختلفة على ΔH_{decomp} لتفاعل تفكك CoX_3 تبعاً للمعادلة رقم (٣، ٩). توضح الأعمدة حجم كل مساهمة أو تأثير كل نوع من أنواع الطاقة كما هو موجود في الجدول أعلاه، الأرقام على الأعمدة متفقة مع الأرقام الموجودة في الجدول أعلاه، تم وضع الأرقام الموجودة في الصفوف ٢ إلى ٥ على أنها سالب للقيم الموجودة في الجدول، حيث إنما ستظهر بهذه الصورة عند حساب ΔH_{decomp} نسبة إلى المعادلة رقم (٣، ٨). نلاحظ من المخطط أن طاقات الشبكة البلورية (رقم ١ و ٤) وطاقة التآين (رقم ٢) هي القيم المسيطرة. تبين الخطوط المتقطعة كيف أن طاقات الشبكة البلورية لكل من أيونات الكلور والبروم واليود تتبع مساراً ثابتاً، بينما تخرج قيم الفلوريد عن هذا الخط، لأنها أكبر من المسار المقترح. وهذا ما يجعل تفاعل تفكك الفلور ماصاً للحرارة.

يوضح المخطط أنه عند مقارنة هاليد ما مع هاليد آخر ستكون طاقات الشبكة البلورية (الصفوف ١ إلى ٤ في الجدول) هي الغالبة (طاقة التآين للكوبالت مهمة ، لكنها ثابتة لسلسلة من المركبات). سنرى أنه في اليوديد والبروميد والكلوريد هناك تصاعد ثابت في طاقة الشبكة البلورية، ونستطيع أن نرجع ذلك إلى صغر حجم الأيونات كلما ارتقينا إلى أعلى في الجدول الدوري. من ناحية أخرى، الزيادة في طاقة الشبكة البلورية

لأيون الفلور زيادة كبيرة جداً أكثر منها في حالات الهاليدات السابقة، ويمكننا أن نرجع ذلك إلى صغر حجم أيون الفلوريد بالنسبة لغيره من الهالوجينات.

يوضح الشكل رقم (٣، ٦)، بالإضافة إلى ما سبق، أن صغر حجم أيون الهاليد يزيد من طاقة الشبكة البلورية للمركب COX_3 أكبر منه للمركب COX_2 ، من السهل معرفة سبب الفرق هذا بالنظر إلى حسابات طاقة الشبكة البلورية.

$$\Delta H_{lattice}(CoX_3) = \frac{12840}{(r_{Co^{3+}} + r_{X-})}$$

$$\Delta H_{lattice}(CoX_2) = \frac{6420}{(r_{Co^{2+}} + r_{X-})}$$

عند حساب أبسط صاحب الرقم الكبير في حالة المركب CoX_3 سيكون التغيير في نصف القطر لأيون السالب يؤدي إلى تغيير أكبر في طاقة الشبكة البلورية منه في المركب CoX_2 أكبر بكثير من المركب CoF_2 ، وفي النهاية، هذا التغيير الكبير في الطاقة هو الذي يقلب التوازن ويجعل من تفاعل التفكك للفلوريد تفاعلاً ماصاً للحرارة.

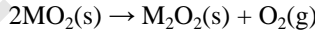
البيروكسيدات والبيروكسيدات الحارقة لمعادن المجموعة الأولى

Peroxides and super peroxides of the Group I metals

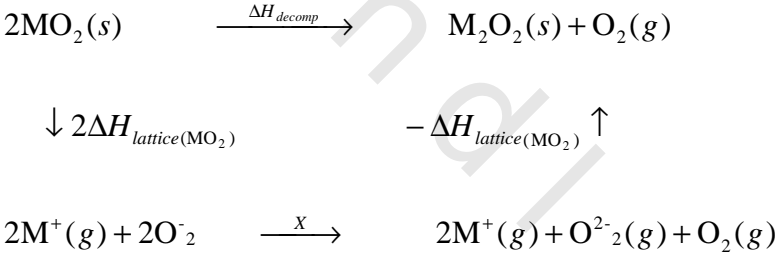
سيكون اهتمام مثلنا الأخير في هذا الموضوع بأنواع المركبات المختلفة الناتجة من اتحاد معادن المجموعة الأولى مع الأكسجين. والليثيوم يعطي الأكسيد البسيط Li_2O الصوديوم يعطي البيروكسيد Na_2O وبقية معادن المجموعة الأولى (كلما اتجهنا إلى أسفل) يعطي وبشكل رئيسي الأكسيدات الفائقة MO_2 (والأيون الموجود في البيروكسيد له الشحنة O_2^{2-} وفي الأكسيد الفائق سيكون O_2^-) حيث يمثل المعادن ذات

الحجم الكبير إلى تكوين الأكسيدات الفائقة - سنذكر الملاحظة عندما نستخدم طاقة الشبكة البلورية-.

دعونا نأخذ بعين الاعتبار تفاعلاً يتفكك فيه الأكسيد الفائق إلى بيروكسيد و أكسجين . نظرياً ، سيتفكك التفاعل الذي يكون فيه الأكسيد الفائق (صوديوم أو ليثيوم) إلى التالي :



ويمكن أن نحلل التفاعل أعلاه باستخدام الدورة التالية :



ترمز الكمية المرمزة بـ χ إلى التغير في الانتالبي عند تحول الأكسيد الحارق إلى بيروكسيد زائداً غاز الأكسجين ، لا نحتاج إلى معرفة هذه القيمة في نقاشنا هذا . التغير في الانتالبي لتفاعل التفكك ΔH_{decomp} يمكن حسابه كالتالي :

$$(٣,١٠) \quad \Delta H_{\text{decomp}} = 2\Delta H_{\text{lattice}(\text{MO}_2)} + \chi - \Delta H_{\text{lattice}(\text{M}_2\text{O}_2)}$$

كما في السابق ، يمكن استخدام معادلة كايوستنسكي معادلة رقم (٣,٦)

لحساب طاقات الشبكة البلورية :

$$\Delta H_{\text{lattice}}(\text{MO}_2) / \text{kJ mol}^{-1} = \frac{1070 \times 2 \times 1 \times 1}{(r_{\text{M}^+} + r_{\text{O}_2^-})} = \frac{2140}{(r_{\text{M}^+} + r_{\text{O}_2^-})}$$

$$\Delta H_{\text{lattice}}(\text{MO}_2) / \text{kJ mol}^{-1} = \frac{1070 \times 3 \times 1 \times 2}{(r_{\text{M}^+} + r_{\text{O}_2^{2-}})} = \frac{6420}{(r_{\text{M}^+} + r_{\text{O}_2^{2-}})}$$

بتعويض المعادلات أعلاه في المعادلة رقم (٣،١٠) نحصل على :

$$\Delta H_{\text{decomp}} = \left[\frac{4280}{\underbrace{(r_{\text{M}^+} + r_{\text{O}_2^-})}_{2\Delta H_{\text{lattice}}(\text{MO}_2)}} - \frac{6420}{\underbrace{(r_{\text{M}^+} + r_{\text{O}_2^{2-}})}_{\Delta H_{\text{lattice}}(\text{M}_2\text{O}_2)}} \right] + x.$$

أنصاف الأقطار للأيونات O_2^- و O_2^{2-} ليست مختلفة بشكل كبير ، ستكون الكمية داخل القوس كمية سالبة ؛ نظراً إلى أن البسط في الكسر الثاني كبير جداً في القيمة. الآن تخيل ماذا سيحصل عندما يزداد حجم الكاتيون M^+ ، كل الحديد لطاقات الشبكة البلورية تقل قيمتهم لكن الحد للمركب M_2O_2 يقل بشكل أكبر من MO_2 ، بسبب قيمة البسط الكبير للكسر الثاني ؛ لذلك سيكون الحد داخل القوس أقل سالبة كلما ازداد نصف قطر المعدن.

نستنتج من ذلك أن تفاعلات التفكك للأكسيدات الحارقة تميل إلى أن تكون أقل تفضيلاً من ناحية الطاقة كلما ازداد حجم المعدن. هذا السبب يؤكد الملاحظة التي

تقول إن الأكاسيدات الحارقة لا توجد في المعادن أعلى المجموعة الأولى، بل في أسفل المجموعة الأولى لكبر حجم هذه المعادن.

النقاش هنا لم يكن مفصلاً تماماً كما كان في المثال السابق، نحن لم نحسب قيمة لـ ΔH_{decomp} بدقة للمعادن المختلفة ونقارنها مع بعضهم البعض، كذلك نتذكر من المثال الأول أن التغير في طاقات الشبكة البلورية غالباً ما يكون العامل الحاسم، نحن وبساطة لاحظنا كيف تتم هذه التغيرات كلما تغير نصف القطر الأيوني.

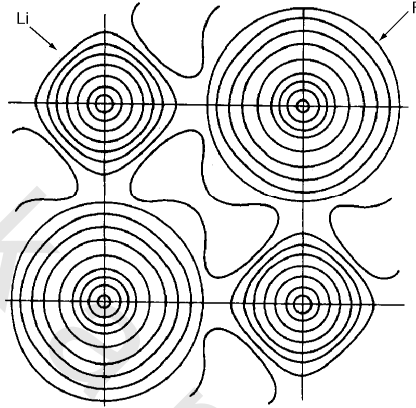
(٣,٥) أيوني أم تساهمي؟

Ionic or Covalent?

ذكرنا في بداية هذا الفصل أن دراسات انحراف الأشعة السينية للبلورات مثل NaCl توضح أن الكثافة الإلكترونية تهبط إلى قيم منخفضة بين الأيونات المتجاورة، وقلنا إن هذا دليل على وجود الأيونات في البلورات. ومن ناحية أخرى، إذا نظرنا عن قرب إلى الكثافة الإلكترونية في المواد الصلبة " الأيونية " مثل KCl, NaCl, LiF سنلاحظ نقطتين: أولاً، بالرغم من أن الكثافة الإلكترونية بين الأيونات لها قيم منخفضة، لكن هذا لا يعني أنها تصل إلى الصفر. ثانياً، المسافة بين النويات والحد الأدنى من الكثافة الإلكترونية، مع القيم المجدولة لنصف القطر الأيوني. هاتان الملاحظتين وضعت شكوكاً حول ما إذا كان هناك أيونات بالفعل في المواد الصلبة كما افترضنا.

عند التحقق من خريطة الكثافة الإلكترونية، كما في الشكل رقم (٣,٧). للجزء LiF، يكشف لنا عن مشاكل أخرى. نلاحظ أن خطوط الكثافة حول الليثيوم لا تأخذ الشكل الكروي، أي ليس أيوناً؛ لأن الأيونات عادة ما يكون حولها خطوط دائرية كروية، هذا التشوه بالشكل هو دليل على أن الليثيوم ليس أيوناً بشكل

كامل، بل يشارك الفلور الإلكترونيات، أي يمكن أن نقول إن هناك خاصية تساهمية في الربط الكيماوي.



الشكل رقم (٣،٧). يوضح خريطة معملية للكثافة الإلكترونية للجزيء LiF رسمت باستخدام تقنية الانحراف في الأشعة السينية. نستدل على الكثافة الإلكترونية بما يسمى contours، توضح الخريطة كثافة على سطح مستوى أفقي ممتدين على الشكل التخطيطي (٣،١) نلاحظ أن توزيع الإلكترونيات حول الليثيوم لا يأخذ الشكل الكروي، وهذا يؤخذ كدليل على أن هناك خاصية تساهمية في الربط.

هناك أدلة أخرى على وجود خواص تساهمية في المواد الصلبة التي تظهر وكأنها "أيونية"، وتأتي هذا الأدلة من مقارنة القيم المحسوبة والعملية لطاقات الشبكة البلورية (نتذكر أن مثل هذه الطاقات يمكن أن تحدد عملياً عن طريق دورة بورن-هابر). بينما نلاحظ أن المواد NaCl، KI، تبين توافقاً جيداً بين القيم المحسوبة والعملية، للمركبات مثل الصفة الأحادية (أي AgI) والتيتانيوم الأحادي مثل (TiBr) الحسابات التجريبية لطاقة الشبكة البلورية تتخطى وبشكل كبير قيمة طاقة الشبكة البلورية المحسوبة.

وكما أن الحسابات تشمل المساهمات الإلكترونية ستاتيكية، هذا يعني أن التعارض يرجع إلى وجود الخاصية التساهمية بشكل أكبر في هذه المركبات.

في الواقع، ما نملكه هو نوعان من الربط. أحدها الربط الأيوني والآخر الربط التساهمي. المركبات مثل LiF تقع على القرب من الربط الأيوني الذي لا يشوبه أي خاصية من الربط التساهمي. بينما المواد الصلبة مثل الألماس والجرافيت يكون الربط فيها تساهمياً بشكل كبير أي لا وجود للخاصية الأيونية فيه. وكل شيء آخر سيقع بين الربط التساهمي الأيوني أيهما له التأثير الأكبر من الصعب علينا أن نحدد!

للأسف، كل ماورد يلقي بظلال الشك على حساباتنا لطاقة الشبكة البلورية. وبالرغم من ذلك، نستطيع أن نفكر بالمواد الصلبة على أنها "أيونات" مدركين أن هذه صورة مثالية؛ لذا يجب أن نعامل هذه الاستنتاجات بمزيد من الحذر.

نحتاج الآن إلى طرح تساؤل عن كيفية وصف الربط التساهمي، والذي، بالإضافة إلى التداخلات الأيونية هو المصدر المهم الآخر للطاقة في التفاعلات الكيميائية. كما تعرفون، التداخلات بين النوى المشحونة والإلكترونات هي المسؤولة عن تكون الروابط التساهمية، والتي تمسك بالجزيئات بعضها ببعض؛ لذا أول موضوع يجب أنه نناقشه هو سلوك الإلكترونات في الذرات والجزيئات. الفصول الثلاثة التالية مكرسة لهذا الموضوع.