

شعاع یونی

شعاع‌های یونی نیز مانند شعاع‌های کووالانسی، مقادیری نظری هستند که اختصاص به ترکیبات یونی دارند. شعاع‌های یونی با تغییر محیط یون، تغییر مختصری پیدا می‌کنند. قبلاً دیدیم که شعاع‌های کووالانسی را می‌توان با تقسیم طول پیوند بین دو اتم همانند به دو، محاسبه نمود. ولی در مورد ترکیبات یونی، از این روش نمی‌توان برای محاسبه شعاع‌های کاتیونی و آنیونی، استفاده کرد.

علت اینست که در ترکیب یونی MX بطور تجربی و با دقت زیاد می‌توان فاصله بین مراکز یون‌ها (r_{MX}) را تعیین کرد ولی تعیین دقیق مرز پایان ابرهای الکترونی و در نتیجه تعیین شعاع یونی امکان پذیر نیست. به عبارت دیگر نمی‌توانیم بگوییم ابر الکترونی کاتیوی یا آنیون در کجا ختم می‌شود. البته تحقیقات مداوم در این زمینه ادامه دارد.

در واقع چون ممکن است بین ابرهای الکترونی دو یون تا حدودی همپوشانی وجود داشته باشد (یعنی پیوند بطور نسبی کووالانسی شده باشد) تعیین دقیق شعاع‌های یونی میسر نیست و راه تجربی ساده‌ای برای تعیین این شعاع‌ها وجود ندارد.

در این قسمت یکی از روش‌هایی را که برای اندازه‌گیری شعاع‌های یونی بکار می‌رود شرح می‌دهیم. در ترکیبی مانند LiI که از یک آنیون بزرگ (I^-) و یک کاتیون کوچک (Li^+) تشکیل شده است، به دلیل کوچکی کاتیون‌ها، آنیون‌ها خیلی نزدیک به یکدیگر بوده و می‌توان فرض کرد که با یکدیگر در تماس هستند. در نتیجه با تقسیم فاصله بین I^-, I^- به دو می‌توان شعاع آنیون I^- را به دست آورد. با استفاده

از شعاع آنیون I^- که به این طریق محاسبه می شود می توان شعاع کاتیون های بزرگ تر را در ترکیبات دیگری نظیر KI, NaI و غیره نیز محاسبه کرد. به همین ترتیب با داشتن شعاع های این کاتیونها، شعاع آنیونهای دیگری مثل Cl^-, O^{2-}, \dots قابل محاسبه خواهد بود. بالاخره با داشتن شعاع های آنیونی Cl^-, O^{2-}, \dots محاسبه شعاع کاتیونی Li^+ در ترکیبات یونی ای که آنیون آنها کوچکتر از I^- است، مانند $Li_2O, LiCl$ ، امکان پذیر می گردد. گلداشمیت همین روش را با اصلاحات بیشتری مورد استفاده قرار داد و مجموعه ای از شعاع های یونی را به دست آورد. پاولینگ ولد نیز با استفاده از روش های دیگری شعاع های یونی را به دست آوردند. (جدول)



شعاع های "گلد اشمیت" (G)، "پاولینگ" (P) و "لد" (L) بر حسب pm

یون	G	P	L
Li^+	78	60	86
Na^+	98	95	112
K^+	133	133	144
Rb^+	149	148	158
Cs^+	165	169	184
Mg^{2+}	78	65	87
Ca^{2+}	106	99	118
Sr^{2+}	127	113	132
Ba^{2+}	143	135	149
O^{2-}	132	140	125
S^{2-}	174	184	170
Se^{2-}	191	198	181
Te^{2-}	211	221	197
F^-	133	136	119
Cl^-	181	181	170
Br^-	196	195	187
I^-	220	216	212
Cu^+	95	96	-
Ag^+	113	126	127
Zn^{2+}	69	74	-
Cd^{2+}	103	97	114
Tl^+	149	140	154

همچنین معدودی از شعاع های یونی، بطور تجربی با مطالعه بلورهای چند ترکیب توسط

کریستالوگرافی اشعه - X بدست آمده است (جدول)



شعاع های یونی به دست آمده از طریق مطالعه کریستالوگرافی اشعه - X

$Li^+ = 92 pm$	$F^- = 109 pm$	در LiF
$Na^+ = 118 pm$	$Cl^- = 164 pm$	در $NaCl$
$Mg^{2+} = 102 pm$	$O^{2-} = 109 pm$	در MgO
$Ca^{2+} = 126 pm$	$F^- = 110 pm$	در CaF_2

نتایج حاصله نشان می دهد که فاصله های بین هسته های، که با استفاده از این شعاع ها محاسبه می شود، با اختلاف بسیار ناچیزی با مقادیر تجربی مطابقت دارد. به عنوان مثال، مجموع شعاع های یونی Ca^{2+} , O^{2-} در ترکیب CaO برابر $240 pm$ است. این مقدار با مقدار تجربی فاصله بین هسته های CaO که برابر $235 pm$ است، تقریباً مطابقت دارد.

بطور کلی فاصله های بین اتمی یا بین یونی، یعنی طول پیوند، دقیقاً از راه تجربه قابل اندازه گیری است (معمولاً با دقتی در حدود چند دهم پیکومتر). ولی شعاع های اتمی یا یونی را نمی توان به طور دقیق از طریق تجربه اندازه گیری نمود. به همین دلیل از روش های نظری برای محاسبه آنها استفاده می شود و با در نظر گرفتن عوامل موثر و انجام تصحیح های لازم سعی می شود که مقادیر حاصله از این روش ها با مقادیر تجربی مطابقت بیشتری داشته باشد. اختلاف های کوچکی (در حدود $5 pm$) که معمولاً بین مقادیر نظری و تجربی وجود دارد قابل گذشت است. ولی اختلاف های بیش از این مقدار (در حدود $10 pm$) نشان دهنده وجود تاثیر عوامل مختلفی است که باید در نظر گرفته شوند. به عنوان مثال در ترکیبات کووالانسی، وجود پیوند چندگانه یا بالا بودن قطبیت پیوند و در ترکیبات یونی، کووالانسی شدن نسبی پیوند، سبب بروز اختلاف زیاد (در حدود $10 pm$) بین مقادیر تجربی و محاسبه شده، می گردد.

حال که شعاع‌های اتمی و یونی و چگونگی اندازه‌گیری آن‌ها را مورد بحث قرار دادیم، تغییرات

تناوبی آن‌ها را در جدول تناوبی مورد توجه قرار می‌دهیم.

تغییرات شعاع‌های اتمی و یونی

تغییر شعاع اتمی بر حسب عدد اتمی را در نمودار زیر مشاهده می‌کنید. همان طوری که از این نمودار

استنباط می‌شود، شعاع اتمی در یک دوره از جدول تناوبی بتدریج از چپ به راست کاهش می‌یابد. این

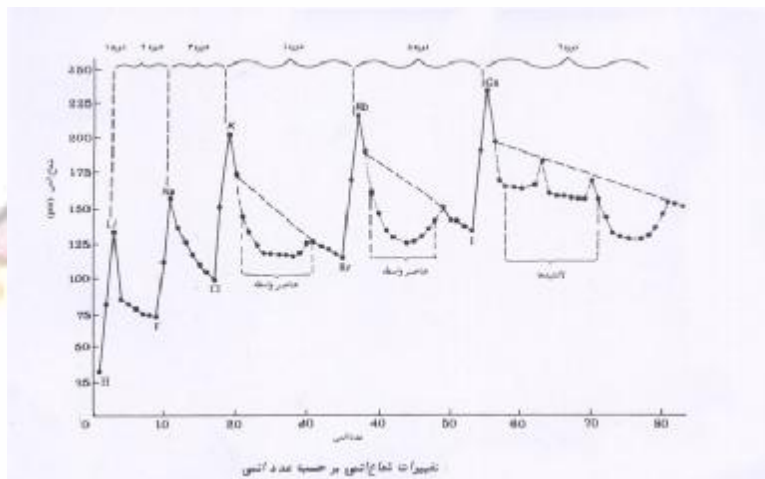
کاهش به این دلیل است که در هر دوره از چپ به راست بار موثر هسته افزایش می‌یابد و این امر سبب

می‌شود که الکترون‌های خارجی بیشتر به طرف هسته کشیده شوند. همچنان که در شکل دیده می‌شود.

تغییرات شعاع اتمی در مورد بحث مجموعه‌های f, d به آهستگی صورت می‌گیرد، که به طور قابل توجهی

متفاوت از تغییرات سریع در مجموعه‌های p, s است. تغییرات شعاع‌های اتمی این عناصر در این شکل به

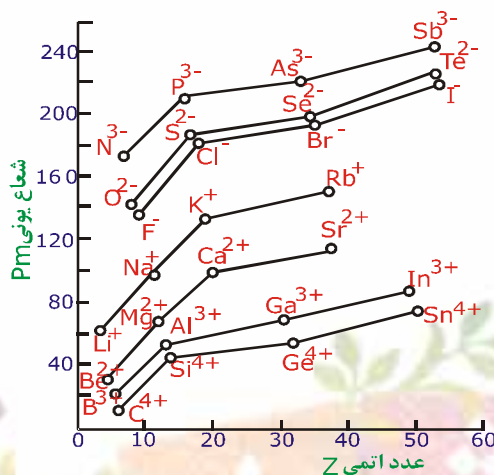
صورت نقطه چین مشخص شده است.



باید توجه داشت که در مورد عناصر فعال تر مجموعه s (عناصر پایین دو گروه مجموعه s) که پیوند کووالانسی تشکیل نمی دهند، مقادیر شعاع اتمی نشان داده شده تقریبی است. بین عنصر هالوژن هر دوره و عنصر فلز قلیایی دوره بعدی افزایش قابل ملاحظه‌ای در اندازه شعاع اتمی مشاهده می شود. این افزایش ناگهانی به این دلیل صورت می گیرد که الکترون خارجی در فلزات قلیایی دوره بعد، در پوسته اصلی جدیدی قرار می گیرد. در نتیجه به علت اثر پوششی الکترون های پوسته داخلی، تاثیر بار هسته روی این الکترون کم می شود و این امر سبب افزایش اندازه اتم (شعاع اتمی) می گردد.

نکته قابل توجه دیگری که در شکل وجود دارد، این است که در هر دوره، شعاع اتمی از چپ به راست به طور کلی کم می شود ولی در مورد عناصر مربوط به گازهای نادر هر دوره، افزایشی قابل ملاحظه در شعاع اتمی، مشاهده می شود. علت این امر این است که گازهای نادر یک اتمی هستند و در نتیجه فاصله بین

هسته‌ای



تغییرات شعاع‌های یونی یون‌های دارای آرایش الکترونی گازهای نادر را، نسبت به عدد اتمی آنها برای عناصر هر گروه اصلی نشان می دهد.

آنها عبارت از فاصله‌ای است که میان دو اتم مجاور وجود دارد، همان طور که قبلاً گفته شد، این اتم‌ها به وسیله نیروهای ضعیف وان‌دروالس گرد هم آمده‌اند و به همین دلیل فاصله بین هسته‌ای در این مورد بیشتر از فاصله بین هسته‌ای در پیوند کووالانسی است. شعاع اتمی در هر گروه، به طور کلی از بالا به پایین افزایش می‌یابد زیرا پوسته‌های الکترونی اتم‌های بزرگ‌تر یک گروه بیشتر از اتم‌های کوچک‌تر است.

نمودار زیر تغییرات شعاع یونی را بر حسب عدد اتمی، برای عناصر گروه اصلی نشان می‌دهد. این شعاع‌ها مربوط به کاتیون‌ها و آنیون‌های واقعی یا فرضی است که ساختمان گازهای نادر را دارا هستند. شعاع یونی مربوط به یونهای با آرایش الکترونی گازهای نادر، در هر دوره جدول تناوبی از چپ به راست کاهش می‌یابد. این کاهش بخاطر افزایش بار موثر هسته است. در یک گروه جدول تناوبی، شعاع یون‌های هم‌بار از بالا به پایین زیاد می‌شود. این افزایش به این دلیل است که تعداد پوسته‌های الکترونی یون‌های سنگین‌تر گروه بیشتر از یون‌های سبک‌تر همان گروه است.

