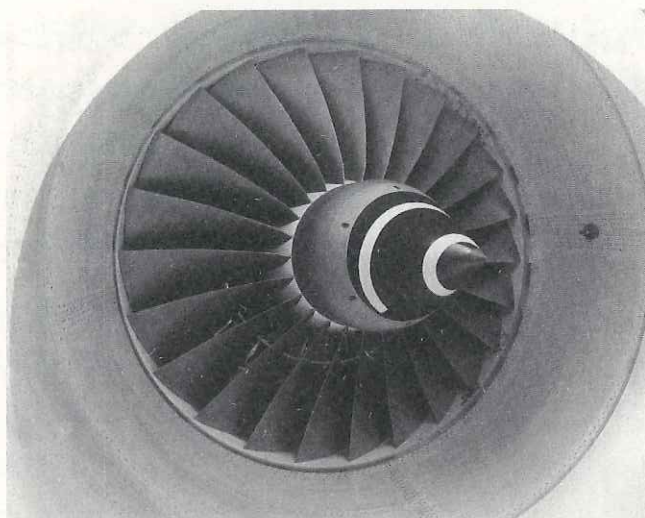


מתכות: מה גורם להן להיות פעילות?

מעובד לפי:

M. Laing, "Metals: what makes them react?", Education in Chemistry, May 2001. Pp. 77-79



להבים של מנוע סילון עשוי מטיטניום - מתכת בעלת טמפרטורת היתוך גבוהה

אילו שתי תכונות פשוטות של מתכות, המוכרות היטב לתלמידים, מלמדות על הפעילות הכימית של המתכות?

בספרי הלימוד, הפרק על המערכה המחזורית והמחזוריות בתכונות הכימיות מופיע, בדרך כלל, אחרי מבנה האטום והיערכות האלקטרונים. בספרים רבים מוצגים ערכי הרדיוס האטומי והיוני, אנרגיות היינון, ואפילו האלקטרו-שליליות של המתכות השונות. אלה הם, כמובן, נתונים חשובים, אך נשאלת השאלה: האם יש קשר בין ערכים אלה, הנמדדים בעבור אטומי המתכות בפאזה הגזית, ובין התכונות של המתכות שבהן אנו ותלמידינו נתקלים בחיי היומיום? האם יש תכונות פיזיקליות אחרות של מתכות, שהתלמידים מיטיבים להכיר - קלות להבנה ופשוטות למדידה - שיכולות לתת מושג על הפעילות (האקטיביות) היחסית של המתכות? ובכן, קיימות תכונות כאלה - נקודת ההיתוך והצפיפות של המתכת. הדבר היה ברור ללותר מייר (Luther Mayer) כבר בשנת 1869, כאשר שרטט את גרף הנפחים האטומיים שלו כנגד הערכים הופכיים של צפיפות המתכת. הוא מצא, שכלל שצפיפות המתכת נמוכה יותר, המתכת פעילה יותר; מתכות שצפיפותן גבוהה הן אדישות.

פעילות של מתכות

לא קל להגיע להסכמה על פירוש המונח "פעילות". רובנו חשים אינטואיטיבית, ש"פעילות של מתכות" מתייחסת להתנהגותן בנוכחות חמצן ומים. אנו אומרים "מתכות פעילות", תגובה "נמרצת" ותגובה "איטית" ו"הפעילות עולה עם עליית הטמפרטורה". בדמיונו עולה התמונה של חתיכת הנתרן הנופלת למים, אפילו קרים, בלוויית קולות נפץ וזיקוקי אש. לעומתה, חתיכת כסף, שגם במים חמים אינה מעוררת אלא קצת גלים. יש המשתמשים במונח "פעילות" או "אקטיביות", ויש המשתמשים במונח "זיקה"; אחרים מתייחסים ל"כוח מניע", ויש שמדברים על נטיית המתכת לדחות יוני מתכת אחרת מתוך תמיסה. אכן ריבוי מונחים.

אחת הדרכים המקובלות לקבוע אם מתכת היא פעילה או לא היא לבדוק את מהירות התגובה ואת הטמפרטורה שבה היא מתרחשת. במתכות, נהוג לבדוק שלושה תהליכים: תגובה עם מים, תגובה עם חמצן ותגובת דחייה של יוני המתכות אחרות מתמיסה מימית. אלא שלתוצאות שאנו רואים ולנתונים שאנו מודדים בכל אחד מהתהליכים יש שני היבטים: הקינטיקה - קצב התגובה, והתרמודינמיקה - יציבות התוצרים המתקבלים. הבעייתיות נובעת מכך שלעיתים אין הם מתיישבים זה עם זה. נשתמש במעגלי בורן-האבר כדי לבחון את ההיבט התרמודינמי של שתיים מהתגובות המקובלות כקריטריונים לפעילות (לשם פשטות, נניח שהמתכת היא דו-ערכית).

1. מתכת + חמצן ← מתכת חמצנית

ΔH_f , אקסותרמי	$M_{(s)} + 1/2 O_{2(g)} \rightarrow MO_{(s)}$
ΔH המראה, אנדותרמי	$M_{(s)} \rightarrow M_{(g)}$
$IE_1 + IE_2$, אנדותרמי	$M_{(g)} - 2e \rightarrow M^{2+}_{(g)}$
$1/2 \Delta H_{\text{קשר}} = \Delta H$ אטומיזציה, אנדותרמי	$1/2 O_{2(g)} \rightarrow O_{(g)}$
$EA_1 + EA_2$, אנדותרמי	$O_{(g)} + 2e \rightarrow O^{2-}_{(g)}$
ΔH סריג, אקסותרמי	$M^{2+}_{(g)} + O^{2-}_{(g)} \rightarrow MO_{(s)}$

$$\Delta H_{\text{תהליך}} = \Delta H_{\text{המראה}} + IE_1 + IE_2 + 1/2 \Delta H_{\text{קשר}} + EA_1 + EA_2 + \Delta H_{\text{סריג}}$$

2. פוטנציאל חימצון - הנטייה לדחות מתכת אחרת:

חימצון E	$M_{(s)} \rightarrow M_{(aq)}^{2+} + 2e$
המראה ΔH , אנדותרמי	$M_{(s)} \rightarrow M_{(g)}$
אנדותרמי $IE_1 + IE_2$	$M_{(g)} \rightarrow M_{(g)}^{2+} + 2e$
מיום ΔH , אקסותרמי	$M_{(g)}^{2+} + nH_2O \rightarrow M_{(aq)}^{2+}$

$$\Delta H_{\text{המראה}} + IE_1 + IE_2 + \Delta H_{\text{מיום}} \propto \text{פוטנציאל חימצון}^*$$

בין אם חושבים על פעילות המתכת במונחים של קלות ההיווצרות של תחמוצת יציבה, ובין אם במונחים של שליליות פוטנציאל האלקטרודה שלה, בשני המקרים מדובר במדדים המבוססים על אותם שני תהליכים אנרגטיים המאפיינים את המתכת: אנתלפיית ההמראה ($\Delta H_{\text{המראה}}$) ואנרגיית היינון (IE). תהליכים אלה משתקפים, איכותית, בטמפרטורת ההיתוך ובצפיפות המתכת.

טמפרטורת ההיתוך

אנתלפיית ההמראה היא האנרגיה הדרושה כדי לתלוש את האטומים מהמוצק ולהעביר אותם לפאזה הגזית. אם צריך להשקיע אנרגיה רבה (התהליך מאוד אנדותרמי), המתכת לא פעילה. התלמידים מבינים שכדי להפוך את המתכת לגזית יש לפרק קשרי מתכת-מתכת. המראה היא, למעשה, היתוך + אידוי. ברור, שככל שהקשר מתכת-מתכת חזק יותר, טמפרטורת ההיתוך גבוהה יותר, ועל כן גם, ככל שטמפרטורת ההיתוך גבוהה יותר, המתכת פעילה פחות. מגמה זו ניכרת בטמפרטורות ההיתוך של

מתכת	Z	mp ($^{\circ}\text{C}$)	$\Delta H_{\text{המראה}}$ (kJ mol^{-1})	E^0 (וולט)
K	19	64	90	-2.92
Ca	20	850	155	-2.87
Sc	21	1539	376	-2.08
Ti	22	1668	469	-1.63

טבלה 1. טמפרטורת היתוך של כמה מתכות

* מקובל לתת את ערכי E^0 - פוטנציאל חיזור תיקני של יוני מתכת: $M_{(s)}^{2+} + 2e^- \rightarrow M_{(aq)}$. בטבלאות 1-6 נתונים ערכי E^0 של היונים המתאימים.

סדרת המתכות, מאשלגן עד טיטניום, המוצגות בטבלה 1. תצפיותינו אכן מאששות את ניבוי סדר הפעילות היורד: אשלגן מגיב עם מים בעוצמה רבה, ואילו טיטניום משמש לבניית להבים של מנועי סילון.

הצפיפות

מתכת	Z	צפיפות (גר' ס"מ ⁻³)	IE ₁ (kJ mol ⁻¹)	E ⁰ (וולט)
Rb	37	1.53	403	-2.93
Sr	38	2.60	549	-2.89
Y	39	4.47	616	-2.37
Zr	40	6.45	660	-1.53

טבלה 2. צפיפות של כמה מתכות

במתכת פעילה מבחינה כימית, האטומים מוסרים בקלות אלקטרון אחד לפחות והופכים לקטיונים. ככל שהם מוסרים את האלקטרון/ים) בקלות רבה יותר, המתכת פעילה יותר. הכוח שבו האלקטרון נמשך לגרעין האטום מציית לחוק קולון: ככל שהאלקטרון רחוק יותר מהגרעין, המשיכה חלשה יותר. אם נעבור על הטבלה המחזורית ונבחן מתכות בעלות מספר אטומי דומה, נגלה שככל שהרדיוס האטומי גדול יותר, הצפיפות נמוכה יותר. אם כן, **ככל שהצפיפות נמוכה יותר, אנרגיית היינון נמוכה יותר, והמתכת פעילה יותר.**

בטבלה 2 ניתן לראות את התופעה במתכות מן המחזור החמישי. פעילות המתכות במחזור זה יורדת עם העלייה בצפיפות. זירקוניום, שצפיפותו גבוהה מאוד, משמש לציפוי מוטות האורניום בכורים גרעיניים בשל עמידותו הגבוהה בפני קורוזיה (שיתוך) והאינרסיות (האדישות) שלו למים ולחמצן.



האדישות של הזירקוניום הנובעת מהצפיפות-מיושמת בכור גרעיני

אנומליות בתוך מחזור

ערכי הצפיפות וטמפרטורת הרתיחה של מתכות משתנים בהדרגתיות לאורך השורה, אך פה ושם יש חריגות. דווקא בחריגות יש עניין רב, שכן הן מצביעות על תכונות כימיות יוצאות דופן ולא צפויות.

מנגן ומתכות המחזור הרביעי (3d)

כרום משמש לציפוי בגלל קשיותו והאינרסיות שלו; ברזל הוא המתכת הנפוצה ביותר בשימוש בתחום הבנייה; אך לעולם לא נמצא חפצים עשויים מנגן. זאת, משום שמנגן היא מתכת פעילה מאוד בעלת חוזק מתיחה נמוך. בטבלה 3 מוצגות טמפרטורות ההיתוך של כרום, מנגן וברזל.

מתכת	Z	mp ($^{\circ}\text{C}$)
Cr	24	1875
Mn	25	1244
Fe	26	1535

טבלה 3. טמפרטורות היתוך של כמה מתכות מעבר מהשורה השלישית

האנומליה בטמפרטורת ההיתוך של המנגן מעידה, שגם הפעילות הכימית שלו אינה כמצופה בהשוואה לכרום ולברזל. ואכן, גם כרום (II) וגם ברזל (II) הם חומרים מחזירים, ואילו מנגן (II) הוא אדיש. מצד שני, מנגן (III) הוא מחמצן חזק, ואילו כרום (III) וברזל (III) אינם כאלה.

אירופיום והלנתנידים

טמפרטורות ההיתוך והצפיפויות של הלנתנידים הראשונים מוצגות בטבלה 4. התכונות הפיזיקליות של האירופיום חורגות, בבירור, מן המגמה הכללית, וניתן לצפות שגם תכונותיו הכימיות יהיו חריגות. דרגת החמצון האופיינית ללנתנידים היא +3, ואילו דרגת החמצון השכיחה של האירופיום בתמיסות מימיות היא +2, והוא יוצר מלחים יציבים יחסית, כגון EuSO_4 . התנהגותו הלא צפויה באה לידי ביטוי גם בצפיפות ובטמפרטורת ההיתוך, הנמוכות בהשוואה ללנתנידים השכנים.

את החריגות של המנגן והאירופיום אפשר לקשר אל היערכות האלקטרונים שלהם, שהיא בעלת סימטריה כדורית עם ענן s^2 מלא במנגן d^5s^2 ובאירופיום f^7s^2 . כדי לענות על השאלה, מדוע היערכות אלקטרונית זו מובילה לתכונות הכימיות הנצפות של המתכות, יש להעמיק בתיאוריית הקשר הכימי, ולא נעשה זאת במאמר זה.

מתכת	Z	mp ($^{\circ}\text{C}$)	צפיפות (גר' ס"מ ⁻³)
Pm	61	1050	7.20
Sm	62	1072	7.53
Eu	63	826	5.25
Gd	64	1312	7.89
Tb	65	1356	8.25

טבלה 4. טמפרטורת היתוך וצפיפות של כמה לנתנידים

האם המיתאם איכותי בלבד?

האם אפשר לכמת את המיתאם בין הפעילות ובין הצפיפות ונקודת ההיתוך? ובכן, התשובה היא לא. תהליך ההיתוך איננו תהליך ההמראה. לא טמפרטורת היתוך, ואף לא טמפרטורת רתיחה, שקולות לאנרגיית ההמראה. אולם, טמפרטורת ההיתוך יכולה לתת לנו הערכה די טובה.

אנרגיית היינון של אטום קשורה באופן מורכב להיערכות האלקטרונים ולמטען האפקטיבי של הגרעין, וכן לרדיוס האטום. צפיפות המתכת אינה מתייחסת לכל הפרמטרים הללו, אך עדיין יכולה לתת לנו מידע חיוני על הפעילות.

המדדים הכמותיים של הפעילות התרמודינמית של מתכת, ΔH_f של התחמוצת ופוטנציאל החיזור התקני E^0 , מושפעים, שניהם, על-ידי גורמים אנרגטיים שאינם קשורים אך ורק למתכת עצמה. לדוגמה, אנרגיית הסריג, U , של התחמוצת, היא הקובעת את ערך ΔH_f . אנרגיית הסריג תלויה בצורת האריזה של הקטיונים והאניונים בגביש. אנרגיית המיום של הקטיון, $\Delta H_{\text{מיון}}$, תלויה בהיערכות האלקטרונים של הקטיון ובמספר הקואורדינציה שלו. שימוש במעגלי בורן-הבר מאפשר להעריך נכונה את הערכים המספריים של E^0 של המתכת ושל ΔH_f של התחמוצת, אך נתונים תרמודינמיים אלה אינם יכולים לספק מדד אמיתי לפעילות, משום שאין בהם מידע על מהירות התגובה. לעתים נוצרת על המתכת שכבת מגן אינרטי שבגינה המתכת אינה מגיבה, ולאו דווקא מפני שאינה פעילה.

אפשר לסכם ולומר, שצפיפות נמוכה וטמפרטורת היתוך נמוכה מצביעות על פעילות גבוהה; צפיפות גבוהה וטמפרטורת היתוך גבוהה מצביעות על פעילות נמוכה; ערכים חריגים של צפיפות או טמפרטורת היתוך בתוך מחזור מסוים מרמזים על התנהגות כימית לא צפויה.

מתכות אחרות

נוכל ליישם את הרעיונות הפשוטים הללו גם למתכות מאזורים שונים במערכה המחזורית.

אלומיניום

בטבלה 5 נעשית השוואה של תכונות מתכת זו לאלה של שכנותיה, מגנזיום ונתרן. העלייה ההדרגתית בצפיפות מראה על ירידה הדרגתית בפעילות, אך טמפרטורת ההיתוך הנמוכה יחסית למגנזיום מצביעה על חריגות. עם זאת האלומיניום, כמו מגנזיום, בוער באדי מים. דוגמה להשפעה הקינטית נראתה במלחמה באיי פוקלנד. אוניות בריטיות, שהמרכב שלהן היה עשוי אלומיניום, התפוצצו כאשר התיזו עליהם מים בניסיון לכבות את הלהבות. הבעיה אינה קיימת בבישול במחבתות ובסירי אלומיניום, משום שהם מצופים בשכבה אינרטית של Al_2O_3 , שמגינה על המתכת מתגובה עם חמצן או מים.

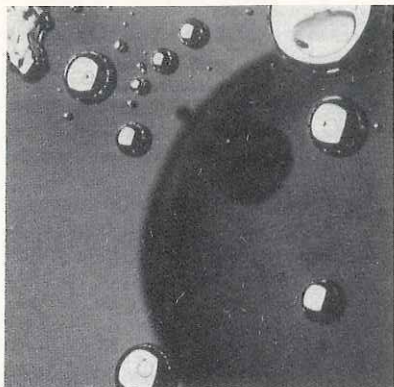
Al	Mg	Na	
660	644	98	mp ($^{\circ}C$)
2.74	1.74	0.97	צפיפות (גר' ס"מ ³)
-1.66	-2.37	-2.71	E^0 (וולט)
578	738	496	IE_1 (קג'אול מול ⁻¹)
326	146	107	המראה ΔH (קג'אול מול ⁻¹)

טבלה 5. תכונות פיזיקליות של אלומיניום ושכניו

כספית

את המתכת הזו יש להשוות למתכות המוכרות המקיפות אותה: אבץ מעליה (קבוצה 12), זהב ועופרת משני צדיה (קבוצות 11 ו-14, בהתאמה). הנתונים מוצגים בטבלה 6. צפיפות של 13.5 ג' ס"מ³ מעידה שהכספית תהיה פעילה יותר מזהב אך פחות מעופרת. ערכי E^0 תואמים נתונים אלה. כמו כן ידוע, ש- HgO מתפרקת בקלות בחימום לכספית וחמצן, ואילו PbO יציבה עד לטמפרטורה של $900^{\circ}C$.

טמפרטורת ההיתוך של כספית היא $-39^{\circ}C$. מהי משמעות הטמפרטורה הנמוכה הזו בהשוואה ל- $419^{\circ}C$ של אבץ ו- $1064^{\circ}C$ של זהב? באטום הכספית, אלקטרוני s^2 קשורים לאטום חזק כל כך, עד שאינם חופשיים לנוע וליצור את "ים האלקטרונים" הלא מאוחד של הקשר המתכתי הטיפוסי. מאפיין ייחודי זה של הכספית מסביר מדוע האטומים לא מוסרים בקלות את האלקטרונים שלהם ליצירת קטיון, ולכן, כצפוי, פעילות הכספית נמוכה.



כספית - צפויה פעילות נמוכה

Zn	Pb	Hg	Au	
419	327	-39	1064	mp(°C)
7.1	11.3	13.5	19.3	צפיפות (גר' ס"מ ⁻³)
-0.76	-0.13	0.82	1.68	E ⁰ (וולט)
906	716	1007	890	I _E (קג'אול מול ⁻¹)
131	195	64	368	ΔH _{המראה} (קג'אול מול ⁻¹)

טבלה 6. תכונות פיזיקליות של כספית ושכניה

תוריום ואורניום

תוריום מתכתי הופק לראשונה על ידי ברצליוס בשנת 1828, ואורניום מתכתי על ידי פליגוט בשנת 1841. בשנת 1869 מיקם מנדלייב את היסודות האלה בקבוצות IV ו-V בטבלה המחזורית שלו, בהתבסס על ההקבלה הסטוכיומטרית בין תרכובותיהם לאלה של זירקוניום וטונגסטן. התכונות הפיזיקליות של תוריום, אורניום ושכניהם מוצגים בטבלה 7.

U	W	Mo	Th	Hf	Zr	
92	74	42	90	72	40	Z
1180	3380	2160	1750	2220	1857	mp (°C)
19	19.3	10.3	11.8	13.3	6.5	צפיפות (גר' ס"מ ⁻³)
590	770	685	596	654	660	E _I (קג'אול מול ⁻¹)
482	860	659	575	621	605	ΔH _{המראה} (קג'אול מול ⁻¹)

טבלה 7. תכונות פיזיקליות של תוריום ואורניום וכמה מהשכנים בטבלה המחזורית

אם תוריום היה היסוד הכבד הבא בקבוצה IV, היינו מצפים שטמפרטורת ההיתוך תהיה בערך 3000°C, והצפיפות בסביבות 20 גר' x ס"מ⁻³. באופן דומה, טמפרטורת ההיתוך של אורניום הייתה אמורה להיות בערך 4000°C והצפיפות כ- 25 גר' x ס"מ⁻³. הערכים במציאות נמוכים הרבה יותר. עובדה זו נובעת מכך שהאטומים גדולים יותר, ולפיכך הקשר M-M חלש הרבה יותר מהמצופה. אפשר

לנבא אפוא, שתוריום ואורניום יהיו מתכות פעילות מאוד, שיגיבו במהירות עם החמצן שבאוויר לקבלת תחמוצות ושיגיבו במים. כך קורה במציאות- ThO_2 הוא אינרטי ומצוי בטבע, ואילו UO_3 נוצר בקלות והוא יציב ב- 600°C . שתי המתכות "אוהבות חמצן", כצפוי לאור מיקומן בחלק השמאלי של הטבלה המחזורית.

ולבסוף

מטרתנו היא לעזור לתלמידים לנבא נכונה תכונות כימיות של מתכות, תוך שימוש במעט מידע המובן ומוכר להם היטב. יחד, שתי תכונות מאקרוסקופיות אלו, צפיפות וטמפרטורת רתיחה, יכולות לתת תמונה איכותית על הפעילות של המתכת, מכיוון שהן מקשרות בין העולם המאקרוסקופי לעולם המיקרוסקופי-האטומי.

הקישור בין מגמת ההשתנות של הפרמטרים האטומיים ובין מגמת ההשתנות של התכונות המאקרוסקופיות הוא אתגר לכל מורה. המלצת מאמר זה היא להתחיל בעולם המאקרוסקופי-העולם הנתפס בחושים (טמפרטורות היתוך וצפיפות), ורק אחר כך להיכנס לעולם המיקרוסקופי - (אנרגיית יינון, זיקה אלקטרונית וכו')-עולם האטום. זה היה גם סדר ההתפתחות ההיסטורי.