الحوامض والقواعد القاسية و اللينة Hard and Soft Acid Base

يتعلق هذا الموضوع بشكل خاص بالمعقدات وكيفية ارتباطاتها ،كما يفسر الكثير من التفاعلات الكيمائية

احدى التفسيرات السابقة للكيمياء التناسقية المعروفة هي سلسلة (أرفنك – وليامز) للثبات

Irving –Williams

مثال : اذا كان المعقد أو المركب مكون من ليكاند وذرة مركزية ذات حالة تأكسدية ثنائية حسب :

$$[\ M^{2+}L]\ ,\ [\ ML]^{2+}$$

تكون ثباتية المعقد أو استقرار المركب كالاتي

$$Ba^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$$

ويعود السبب الى حد ما الى تناقص الحجم على طول السلسلة ، كما ان الاستقرار يعود الى تأثير مجال الليكاند (يان تيلر).

ملاحظة أخرى

أن بعض الليكاندات تكون معقداتها أكثر أستقرار وثباتاً مع أيونات اخرى مثل :-

$$Pt^{2+}\ ,\ Hg^{2+} \qquad Ag^{+}$$

كما أن بعض الليكاندات الآخرى تفضل أيونات أخرى مثل :

$$Co^{3+} \qquad Ti^{4+} \qquad Al^{3+}$$

لذلك صنفت الليكاندات والايونات الفلزية الى نوعين حسب افضلية ترابطها الى مجموعتين :-

المجموعة الاولى وتشمل :- أيونات الفلزات القلوية

أيونات فلزات الاتربة القلوية

أيونات العناصر الانتقالية الخفيفة (ذات الاعداد التأكسدية العالية)

أيون الهيدروجين الموجب

المجموعة الثانية

وتشمل أيونات العناصر الانتقالية الثقيلة (ذات الاعداد التأكسدية المنخفضة) مثل

$$Pt^{2+} , Pd^{2+} , Hg^{+} , Ag^{+} , Cu^{+} ,.....$$

كما يمكن تقسيم الليكاندات الى نوعين حسب ترابطها مع المجموعة الاولى أو الثانية الى :-

التفاعل مع المجموعة الاولى يكون الاستقرار كما يلي :-

N >> P > As > Sb

O >> S > Se > Te

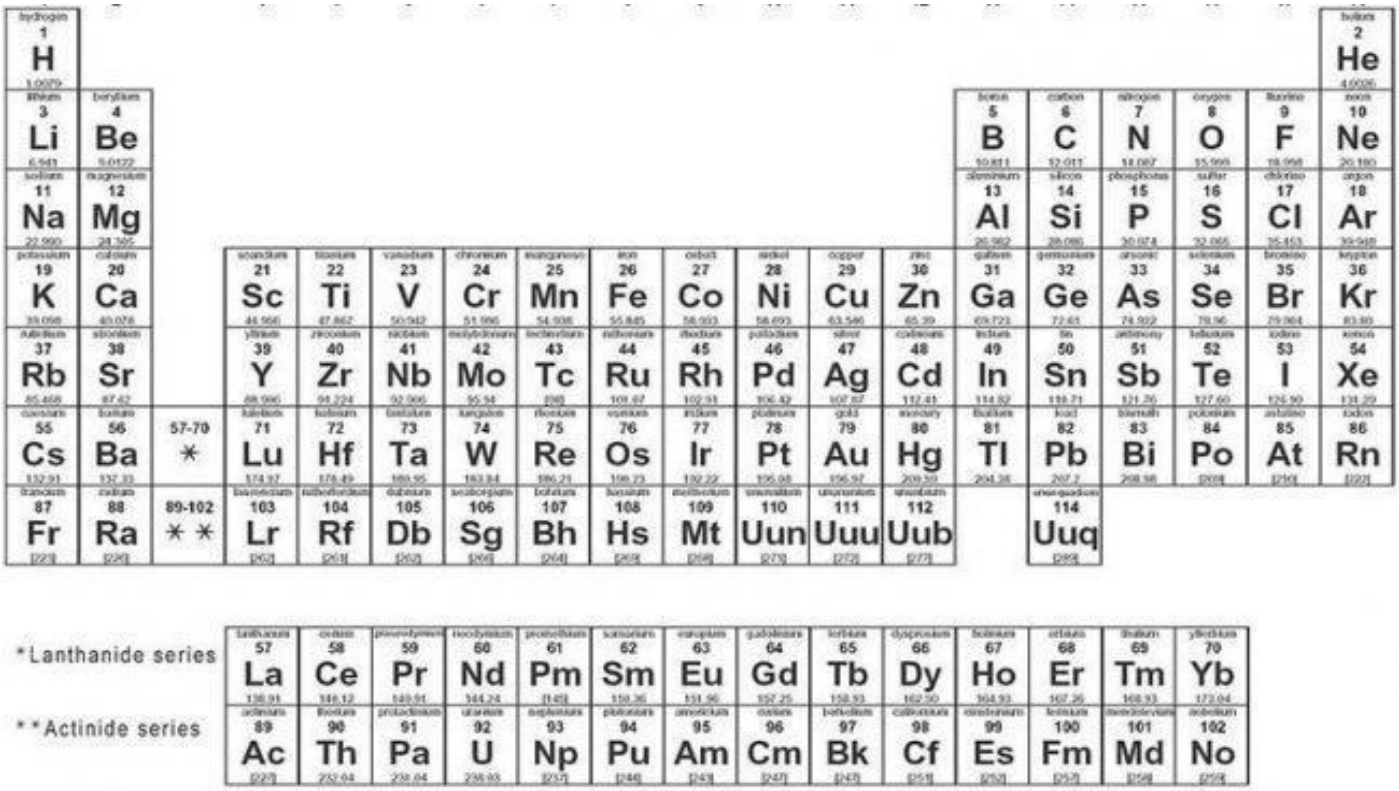
F > Cl > Br > I

التفاعل مع المجموعة الثانية يكون الاستقرار كما يلي

N << P < As < Sb

O << S < Se ~ Te

F < Cl < Br < I



فمثلا : يلاحظ ان الفوسفينات والثيو أيثرات لها ميل كبير للترابط مع العناصر الثقيلة (المجموعة الثانية)

R_3P , R_2S

في حين أن الامونيا والامينات والماء وأيونات الفلورايد تفضل الترابط مع المجموعة الاولى

وقد تبين من خلال التجارب العملية للعديد من التفاعلات أن هذا التقسيم مفيد جداً للتنبؤ بثبات المركبات الناتجة ، لذلك أقترح العالم بيرسون المصطلحين القاسي واللين لوصف المجموعة الاولى والثانية

Bersone العالم الذي قسم الليكاندات والايونات الى :

قاسي Hard

لين Soft

لذلك تكون أيونات المجموعة الاولى حوامض قاسية ، بالتالي فأن القاعدة القاسية تفضل الارتباط مع الحامض القاسي ويكون الناتج اكثر أستقرار .

في حين تكون أيونات المجموعة الثانية ، حوامض لينة . والقاعدة اللينة تزداد ثبات مع الحامض اللين

تمتاز الحوامض القاسية بحجم .....

في حين الحوامض اللينة بحجم .....

س: ماهي علاقة قوة الحامض والقاعدة الذاتية بالقساوة والليونة ؟

تشير القساوة الليونة لثبات خاص في الترابط بين قاسي – قاسي ، اولين – لين

يجب التمييز بين القوة الذاتية للحامض او القاعدة كما مبين في :-

F^- , OH^- يعتبران قواعد (.....) ، ومع ذلك نجد أن قاعدية الهيدروكسيد أقوى من قاعدية الفلورايد

Et_3P , $SO_3^=$ يعتبر كل من السلفات والفوسفينات قواعد (.....) ، مع ذلك نجد أن

قاعدية الفوسفينات اقوى 10^7 مرات تجاه تفاعلاتها مع الحوامض اللينة للعناصر الثقيلة مثل

CH_3Hg^+

حيث يمكن لحامض قوي أزاحة حامض أضعف منه في التفاعلات ، وكذلك القواعد .

كما يمكن لقاعدة لينة قوية أزاحة قاعدة قاسية أضعف منها ومن الامثلة على التفاعل التالي :-

$SO_3^{=} + HF \longrightarrow HSO_3^{-} + F^{-}$ H^{+} يعتبر حامض قاسي

كما يمكن لقاعدة قوية وقاسية أزاحة قاعدة أضعف ولينة في التفاعل مع حامض لين كما في التفاعل :

$OH^{-} + CH_3HgSO_3^{-} \longrightarrow CH3HgOH + SO_3^{=}$

$OH^{-} > SO_3^{=}$, $F^{-} < SO_3^{=}$

تظهر أهمية كل من الحامضية الذاتية وعامل القساوة والليونة في بيان أستقرارية المركبات الناتجة لكل تفاعل ، حيث يلعب حجم الايون الموجب (الحامض) دور كبير في الاستقرارية . كما يلعب اوربيتال d دور في تحديد اتجاه التفاعل والناتج الاكثر أستقرار وكما يلي :-

حيث كلما زادت عدد الالكترونات في هذا الأوربيتال كان الترتيب كالاتي :

$O < N < S$

أما الفلزات القلوية وفلزات الاتربة القلوية وأيونات العناصر الانتقالية ذات عدد الالكترونات القليلة فأنها تفضل التفاعلات مع أيونات المحتوية على النتروجين أو الاوكسجين أو الكبريت كالاتي :

$S < N < O$

ماهي علاقة السالبية الكهربائية بالقساوة والليونة وتحديد أتجاه التفاعل ؟

من الناحية العملية ، وجد أن الليكاندات (المجاميع) ذات الكهروسالبية العالية تعتبر (قاسية)

أما المجاميع ذات الكهروسالبية المنخفضة فتعتبر (لينة)

*** معظم التفاعلات تجرى كأيونات ، لذلك يجب التمييز بين كهروسالبية الذرة والايون ، فمثلاً :-

ذرة الليثيوم أقل كهروسالبية من أيون الليثيوم ،بسبب جهد التأين العالي جداً .

وعلى العكس من ذلك تكون طاقة التأين للفلزات الانتقالية في حالات تأكسدها المنخفضة مـثل :-

Ag^{+} , Cu^{+} منخفضة . وكذلك كهروسالبيتها منخفضة أيضاً.

يمكن تطبيق ذلك على القواعد القاسية .

هذه العلاقة بين الكهروسالبية والقساوة تساعد في تفسير القساوة لمجموعة المثيل في الحالتين :-

$$CH_3 < CF_3$$

كما أن ثلاثي فلوريد البورون أصلب من البورون نفسه

$$B < BF_3$$

حسب تعريف (باولنـك) للكهروسالبية : - تتناسب طاقة الرنين الايونية طردياً مع مربع الفرق في السالبية الكهربائية للذرات المتكونة للمركب .

حسب التعريف :- فأن الثبات الاكبر يحدث عندما تتكون آواصر بين ذرات وأيونات بعيدة عن بعضها في السالبية الكهربائية .

$$CsI_{(aq)} + LiF_{(aq)} = LiI + CsF$$

حسب التعريف ما هو أتجاه التفاعل الصحيح ؟ ولماذا ؟

$$HgF_2 + BeI_2 = BeF_2 + HgI_2$$

بصورة عامة :-

نجد أن الذرات الصغيرة تكُون أواصر تساهمية قوية ، في حين الذرات الكبيرة تكُون أواصر تساهمية أضعف ، ومن الحالات التي يشذ عن هذا النمط من الترابط وبوضوح هي أواصر :-

حيث تكون الاصرة ضعيفة $F - F$, $N - N$, $O - O$

سبب الضعف في قوة الاصرة ، يعود الى المزدوجات الالكترونية الموجودة في هذه الذرات .

كلما كان حجم الآيونات القاسية المتفاعلة صغيرة ، كلما زاد الترابط بينهما .

في حالة وجود تآصر من نوع باي π في الترابط بين (لين – لين) ، حيث يحدث تآصر π كثيراً في حالة أيونات الفلزات ذات أعداد التأكسد المنخفضة وذات الاعداد المرتفعة في أوربيتال التآصر d .

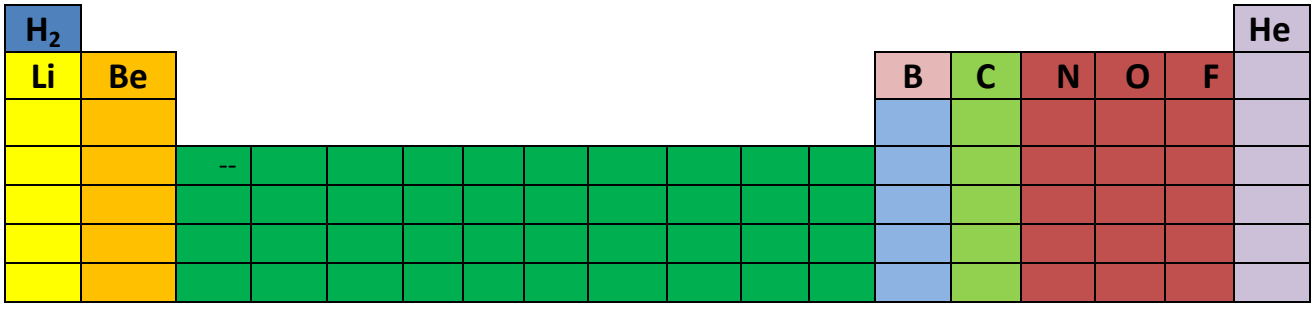
كما يمكن أن يحدث تآصر π في بعض الليكاندات مثل (أول أوكسيد الكاربون و الفوسفينات والهالوجينات الثقيلة).

حيث تكون هذه الليكاندات قواعد لينة ،

التكافل Symbiosis

صنفت الذرات والايونات الى حوامض وقواعد لينة وقاسية ، وهذا التصنيف لا يكون خاص بذرة معينة في ذلك المركز ، بل يمكن التأثير عليها من قبل الذرات المتصلة معها .

عند أضافة مجموعات بديلة لينة قابلة للاستقطاب يمكن أن تجعل المركز القاسي مركزاً ليناً .
كما أن وجود مجموعات ساحبة للالكترونات يمكن ان ينقص من ليونة مركز ما .



حيث يقع أيون ذرة البورون الحامضية (لماذا) على الخط الحدودي الفاصل بين القساوة والليونة .

ولكن عند اضافة ثلاث ذرات فلورايد ذات الكهروسالبية العالية فأنها سوف تزيد من قساوة البورون ، وتجعل منها حامض لويس قاسي .

بينما في حالة أضافة ثلاث ذرات هيدروجين سالبة لينة ، مما يجعل ذرة البورون مركزاً لين .وتجعلة حامض ليس لين.

$$B + 3F^- \longrightarrow BF_3$$

$$B + 3H^- \longrightarrow BH_3$$

ومن الامثلة على بعض التفاعلات التي يمكن فيها توضيح المركز القاسي واللين :-

$$\bar{R}_2SBF_3 + R_2O \longrightarrow R_2OBF_3 + \bar{R}_2S$$

$$\bar{R}_2OBH_3 + R_2S \longrightarrow R_2SBH_3 + \bar{R}_2O$$

BF_3 يعتبر مركز قاسي ، لذلك يفضل الارتباط مع الاوكسجين اكثر من الكبريت .

BH_3 يعتبر حامض لين ، لذلك يفضل الارتباط مع الكبريت اكثر من الاوكسجين .

$$BF_3 + F^- \longrightarrow BF_4^-$$

$$B_2H_6 + 2H^- \longrightarrow 2B_2H^-$$

$$BF_3H^- + BH_3F^- \longrightarrow BF_4^- + BH_4^-$$

$$CHF_3 + CH_3F \longrightarrow CH_4 + CF_4$$

عند خلط ثلاثي فلوريد الميثان مع فلورو ميثان ، يكون الناتج غاز الميثان + رباعي فلوريد الميثان .