

## Hard and Soft Acid Base

## الحوامض والقواعد القاسية و اللينة

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

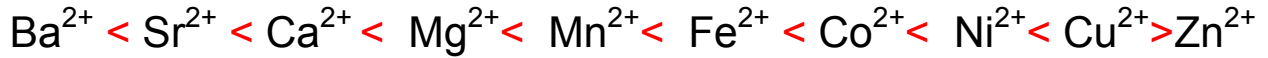
احدى التفسيرات السابقة للكيمياء التناسقية المعروفة هي سلسلة ( أرفنك - وليامز ) للثبات

### Irving -Williams

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



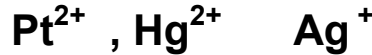
تكون ثباتية المعقد أو استقرار المركب كالآتي



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 استقراراً مع أيونات أخرى مثل :-



كما أن بعض الليكاندات الأخرى تفضل أيونات أخرى مثل :



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

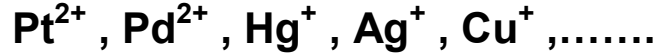
المجموعة الاولى وتشمل :- أيونات الفلزات القلوية

أيونات فلزات الاتربة القلوية

أيونات العناصر الانتقالية الخفيفة ( ذات الاعداد التأكسدية العالية )

أيون الهيدروجين الموجب

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



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

**التفاعل مع المجموعة الاولى يكون الاستقرار كما يلي :-**



**التفاعل مع المجموعة الثانية يكون الاستقرار كما يلي**



hydrogen 1 H 1.0079																	helium 2 He 4.0026	
lithium 3 Li 6.941	beryllium 4 Be 9.0122											boron 5 B 10.811	carbon 6 C 12.011	nitrogen 7 N 14.007	oxygen 8 O 15.999	fluorine 9 F 18.998	neon 10 Ne 20.180	
sodium 11 Na 22.990	magnesium 12 Mg 24.305											aluminum 13 Al 26.982	silicon 14 Si 28.086	phosphorus 15 P 30.974	sulfur 16 S 32.065	chlorine 17 Cl 35.453	argon 18 Ar 39.948	
potassium 19 K 39.098	calcium 20 Ca 40.078	scandium 21 Sc 44.956	titanium 22 Ti 47.867	vanadium 23 V 50.942	chromium 24 Cr 51.996	manganese 25 Mn 54.938	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	copper 29 Cu 63.546	zinc 30 Zn 65.39	gallium 31 Ga 69.723	germanium 32 Ge 72.64	arsenic 33 As 74.922	selenium 34 Se 78.96	bromine 35 Br 79.904	krypton 36 Kr 83.80	
rubidium 37 Rb 85.468	strontium 38 Sr 87.62	yttrium 39 Y 88.906	zirconium 40 Zr 91.224	niobium 41 Nb 92.906	molybdenum 42 Mo 95.94	technetium 43 Tc 98	ruthenium 44 Ru 101.07	rhodium 45 Rh 102.91	palladium 46 Pd 106.42	silver 47 Ag 107.87	cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82	tin 50 Sn 118.71	antimony 51 Sb 121.76	tellurium 52 Te 127.60	iodine 53 I 126.90	xenon 54 Xe 131.29	
cesium 55 Cs 132.91	barium 56 Ba 137.33	* 57-70	lutetium 71 Lu 174.97	hafnium 72 Hf 178.49	tantalum 73 Ta 180.95	wolfram 74 W 183.84	reuterium 75 Re 186.21	osmium 76 Os 190.23	iridium 77 Ir 192.22	platinum 78 Pt 195.08	gold 79 Au 196.97	mercury 80 Hg 200.59	thallium 81 Tl 204.38	lead 82 Pb 207.2	bismuth 83 Bi 208.98	polonium 84 Po 209	astatine 85 At 210	radon 86 Rn 222
francium 87 Fr [223]	radium 88 Ra [226]	** 89-102	lawrencium 103 Lr [261]	rutherfordium 104 Rf [261]	dubnium 105 Db [262]	seaborgium 106 Sg [266]	bohrium 107 Bh [264]	hassium 108 Hs [265]	meitnerium 109 Mt [268]	unnilium 110 Uun [271]	ununium 111 Uuu [272]	unbibium 112 Uub [273]	unquadrium 114 Uuq [284]					

\* Lanthanide series

lanthanum 57 La 138.91	cerium 58 Ce 140.12	praseodymium 59 Pr 140.91	neodymium 60 Nd 144.24	promethium 61 Pm [145]	samarium 62 Sm 150.36	europium 63 Eu 151.96	gadolinium 64 Gd 157.25	terbium 65 Tb 158.93	dysprosium 66 Dy 162.50	holmium 67 Ho 164.93	erbium 68 Er 167.26	thulium 69 Tm 168.93	ytterbium 70 Yb 173.04
---------------------------------	------------------------------	------------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	----------------------------------	-------------------------------	----------------------------------	-------------------------------	------------------------------	-------------------------------	---------------------------------

\*\* Actinide series

actinium 89 Ac [227]	thorium 90 Th 232.04	protactinium 91 Pa 231.04	uranium 92 U 238.03	neptunium 93 Np [237]	plutonium 94 Pu [244]	americium 95 Am [243]	curium 96 Cm [247]	berkelium 97 Bk [247]	californium 98 Cf [251]	einsteinium 99 Es [252]	fermium 100 Fm [257]	mendelevium 101 Md [258]	nobelium 102 No [259]
-------------------------------	-------------------------------	------------------------------------	------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	-----------------------------	--------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	-------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------

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



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 فإن القاعدة القاسية تفضل الارتباط مع الحامض القاسي ويكون الناتج اكثر استقرار .

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 ؟

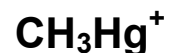
تشير القساوة الليونة لثبات خاص في الترابط بين قاسي - قاسي ، اولين - لين

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

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

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



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 :-



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



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 :



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 :



**ماهي علاقة السالبية الكهربائية بالقساوة والليونة وتحديد اتجاه التفاعل ؟**

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

أما المجاميع ذات الكهروسالبية المنخفضة فتعتبر ( لينة )

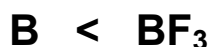
\*\*\* معظم التفاعلات تجرى كأيونات ، لذلك يجب التمييز بين كهروسالبية الذرة والايون ، فمثلاً :-  
 ذرة الليثيوم أقل كهروسالبية من أيون الليثيوم ، بسبب جهد التأين العالي جداً .  
 وعلى العكس من ذلك تكون طاقة التأين للفلزات الانتقالية في حالات تأكسدها المنخفضة مثل :-  
 $Cu^+$  ,  $Ag^+$  منخفضة . وكذلك كهروسالبيتها منخفضة أيضاً .

يمكن تطبيق ذلك على القواعد القاسية .

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



كما أن ثلاثي فلوريد البورون أصلب من البورون نفسه

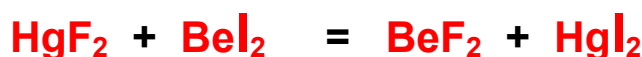


حسب تعريف ( باولنك ) للكهروسالبية :- تتناسب طاقة الرنين الايونية طردياً مع مربع الفرق في السالبية الكهربائية للذرات المتكونة للمركب .

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



حسب التعريف ما هو اتجاه التفاعل الصحيح ؟ ولماذا ؟



بصورة عامة :-

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



حيث تكون الاصرة ضعيفة

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

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

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

كما يمكن أن يحدث تآصر  $\pi$  في بعض الليكاندات مثل ( أول أكسيد الكربون 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 إضافة 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 .

H <sub>2</sub>																			He
Li	Be									B	C	N	O	F					

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 اضافة ثلاث ذرات هيدروجين سالبة لينة ، مما يجعل ذرة البورون مركزاً ليناً .وتجعله حامض ليس لين.



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



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

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



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