

الفصل السابع: استقرارية المركبات التناسقية

شغلت الكيمياء الفراغية (stereochemistry) للمركبات التناسقية اهتمام الباحثين لسنين عديدة ، إلا أن الاهتمام الشديد للحصول على معقدات ثابتة و مستقرة حراريا للاستفادة منها في شتى أنواع الصناعة جذب انتباه الباحثين حديثا صوب طريقة تكوين المعقدات المستقرة في المحلول المائي ، و كذلك صوب الدراسات الكمية لإستقراريتها. فقد يتكون أكثر من ايزومرين من تفاعل واحد و يكون أحدهما فقط أكثر ثباتا أو استقرارا من ناحية الترموديناميكية.

ماذا تعنى كلمة استقرارية المعقدات ؟

الاستقرارية تتضمن معاني ضمنية ، فعندما تذكر لوحدها يبرز سؤال على أي شئ يعتمد استقراره؟

هل هو مستقر حراريا؟ و ماذا يعني الاستقرار الحراري؟

هل هو مستقر حركيا؟ و ماذا يعني الاستقرار حركيا؟

ماذا يعني الاستقرار من ناحية الترموديناميكية.

لابد من توضيح ماذا يعني علم الترموديناميكية؟

بشكل مختصر " فإن علم الديناميكا الحرارية يبنى فقط فيما إذا كان تغير كيميائي معين قابلا للحدوث أم لا دون أن يبين سرعة حدوث هذا التغير".

فيستطيع الكيميائي استنتاج فيما إذا كان تفاعل ما ممكن الحدوث عند ظروف معينة أم لا. و علاوة على ذلك يمكن أن يستنتج الكيميائي فيما إذا كان مركب معين ثابتا عند ظروف معينة أم لا.

هناك علاقة تربط بين التغير في الطاقة الحرة القياسية ΔG و ثابت التوازن K

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G^\circ = - RT \ln \beta$$

$$\therefore \Delta G^\circ < 0, \therefore K > 1, \therefore \ln K = +ve.$$

(التفاعل يحدث تلقائيا في الاتجاه المباشر عند الظروف القياسية)

$$\therefore \Delta G^\circ = 0, \therefore K = 1 \therefore \ln K = zero$$

(التفاعل في حالة توازن كيميائي عند الظروف القياسية)

$$\therefore \Delta G^\circ > 0, \therefore K < 1 \therefore \ln K = -ve.$$

(التفاعل غير تلقائي في الاتجاه المباشر عند الظروف القياسية)

و بالتالي فان الإستقرارية (الثبات) الترموديناميكية للمعقدات The thermodynamic stability

هو مقياس مدى تكون الأيون المعقد من مصدره أو تحلله إلى فئات مكوناته عند وصول النظام حالة التوازن .
أي يختص بتراكيز فئات مكوناته عند حالة الاتزان.

الإستقرارية الحركية للمعقد (الثبات) The kinetic stability

فهي تشير إلى سرعة تحولاته في الوصول حالة التوازن ، و يتم بدراسة معدل سرعة التفاعل . وما يعيننا في هذه الدراسة هو الإستقرارية الترموديناميكية للمعقدات.

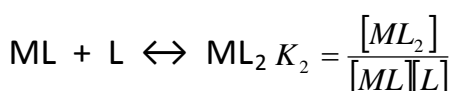
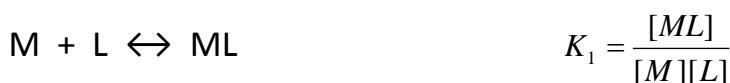
ثوابت التكوين المتعاقبة (التدريجي) للمعقدات:

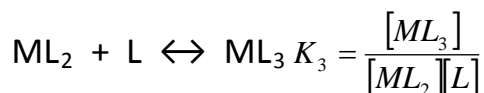
" The Stepwise Formation of Complexes "

نفترض وجود الأيون الفلزي M مع ليكاندات L وحيدة السن في محلول مائي، و نفترض تكون معقدات



حيث تحدث ازاحة تدريجية لجزيئات الماء المتأصرة تناسقيا بالليكاند ، فإن تكوين هذه المعقدات في المحلول عند التوازن يمكن توصيفها بالمعادلات و ثوابت التوازن الآتية:



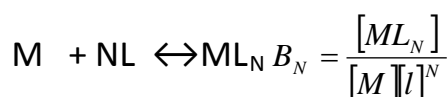
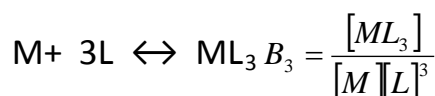
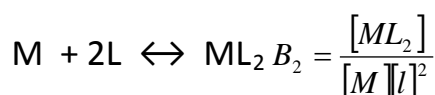
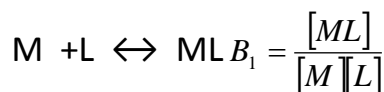


وتسمى K_1, K_2, K_3 بثوابت التكوين التدريجي (ثوابت الاستقرار التدريجية) للمعقد .

حيث N هو أقصى عدد تناسق لأيون الفلز M مع الليكاند L .

N يمكن أن تختلف من ليكاند إلى ليكاند آخر . فعلى سبيل المثال: يساوي أربعة مع Al^{3+} و يتكون $AlCl_4^-$ و يساوي أربعة مع أيون Co^{2+} ويتكون $CoCl_4^-$ ، أو يساوي ستة و يتكون $Co(NH_3)_6^{2+}$ (يلاحظ أننا قد كتبنا أيون الفلز و الليكاند بدون تحديد شحنتهما أو عدد جزيئات المذيب المرتبطة به و ذلك للتبسيط ، و من ال م عتاد عدم كتابة جزيئات الماء أيضا)

● هناك طريقة أخرى للتعبير عن ثوابت التوازن و هي كالتالي:



وتسمى B_1, B_2, B_3 بثوابت التكوين الكلي (ثوابت الاستقرار الكلية).

و تسمى B_n محصلة ثوابت الاستقرارية أو التكوين.

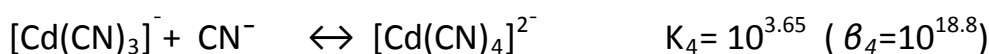
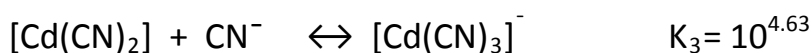
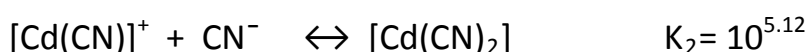
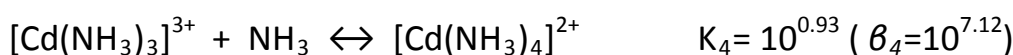
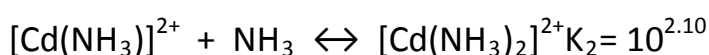
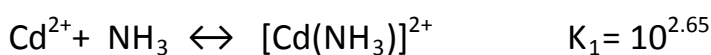
$$B_n = K_1 K_2 K_3 \dots K_n$$

وهكذا فإن :

ثابت التكوين الكلي لتكوين المعقد (ثابت الاستقرار الثيرموديناميكي الكلي) = حاصل ضرب ثوابت التكوين التدريجي

ان التعيين الدقيق لثوابت الاستقرار المتكونة في المحلول موضوع بالغ الأهمية ، فكثير من طرق الفصل و التحليل الكيميائي إضافة الى المحاولة للوصول الى مركبات ثابتة لاستخدامها في شتى المجالات الصناعية و الدوائية ، تستند الى معرفة دقيقة لثوابت استقرار المعقدات المتكونة في المحلول.

نلاحظ أنه بإستثناءات قليلة فإن قيم K_N على وجه العموم تقل في التفاعل التدريجي للفلز M مع الليكاند L . وهذا يمكن توضيحه من قيم K_N لتكوين معقدات $Cd^{II}-NH_3$ حيث الليكاند L متعادلة و معقدات $Cd^{II}-CN^-$ حيث الليكاند L سالبة الشحنة.



و القيم الكبيرة لثوابت الاستقرار للمعقد تشير إلى أن تركيز المعقد هو أكبر بكثير من تركيز المكونات التي يتكون منها المعقد عند التوازن. و تسجل عادة ثوابت الاستقرار في صورة لوغار يتم

و ثابت الاستقرار الكلي في حدود 10^4 أو أكبر يشير عادة إلى تكوين المعقد الثابت من الناحية الثيرموديناميكية . و عندما تكون ثوابت الاستقرار واطئة أو سالبة القيمة فإنها تشير إلى تكون المعقد بتركيز قليل جدا أو عدم تكونه ، مثال: تكوين $[Cu(NH_3)_5(OH_2)]$ فإن قيمة $\log K_5$ هي -0,5 تقريباً.

و اما القيم العددية لهذه الثوابت دائما فهي حسب الترتيب:

$$K_1 > K_2 > K_3 > K_4 > K_n$$

حيث يزداد تركيز النواتج كلما تقدمت خطوات التفاعل ، فتقل بالتالي قيمة ثابت التكوين (نظرا لأن تركيز المواد الداخلة في التفاعل أيضا كبير) .

هناك أسباب عديدة للتناقص المستمر في قيم K_N بزيادة عدد الليكاندات:

١. عوامل إحصائية.
٢. زيادة الإعاقة الفراغية بزيادة عدد الليكاندات عندما تكون أكبر حجما من جزيئات الماء المستبدلة.
٣. عوامل كهربية و تظهر بشكل كبير في المعقدات المحتوية على ليكاندات مشحونة.
و هناك حالات تكون فيها النسب العملية للثوابت غير ثابتة أو تتغير ، بدلا من كبر إحدى هذه الثوابت أو صغرها.