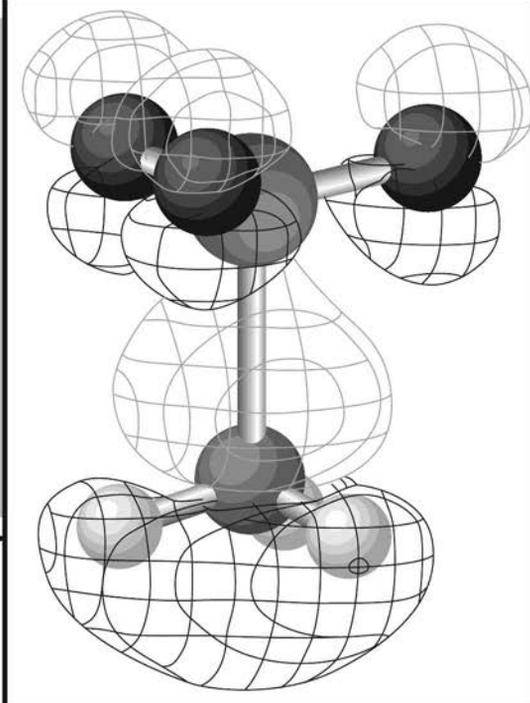


## الفصل

# 6

## كيمياء الأحماض والقواعد والمناح والمستقبل



يعدّ مفهوم الأحماض والقواعد مهماً منذ العصور القديمة. حيث استعمل لربط كمية كبيرة من البيانات وللتنبؤ بالتوجهات. وقد وصف جنسن<sup>1</sup> نهجاً مفيداً في مقدمة كتابه عن مفهوم الحمض وقاعدة لويس.

### 1-6

#### مفاهيم الأحماض والقواعد كمفاهيم منظمة

..... تحتل مفاهيم الأحماض والقواعد مكانة ضبابية نوعاً ما في البناء المنطقي للكيمياء. فهي ليست حقائق أو نظريات بالمعنى الدقيق للكلمة، كما أنها ليست «صحيحة» أو «خطأ» بصورة قاطعة، وإنما هي تعريفات تصنيفية أو تشبيهات تنظيمية. وقد تكون مفيدة، أو غير مفيدة. وتعريفات الأحماض والقواعد تعكس دائماً الحقائق والنظريات الحالية في الكيمياء عند صياغتها. ومن الضرورة أن تتطور وتتغير كلما تطورت وتغيرت الحقائق والنظريات نفسها.

وقد أدى تغيير التعريفات المشروحة في هذا الفصل عموماً إلى نهج مفيد أكثر شمولية لمفاهيم الأحماض والقواعد. ويهتم معظم هذا الفصل بتعريف لويس وتفسيره الأكثر حداثة على أساس المدارات الجزيئية وتطبيقه في الكيمياء غير العضوية.

### 1-1-6 نبذة تاريخية

عرفت كيمياء الأحماض والقواعد عملياً في العصور القديمة، وتطورت تدريجياً خلال زمن الكيمائيين القدماء. وقد اشتملت الملاحظات التجريبية خلال المراحل المبكرة لتطوير نظرية الأحماض والقواعد، على مذاق الحمض للأحماض، والمذاق المر للقواعد، وتغيرات ألوان الكواشف بسبب الأحماض والقواعد، وكذلك تفاعلها لتكوين أملاح. وتضمنت التفسيرات الجزيئية فكرة أن الأحماض جميعها تحتوي على أكسجين (تكون أكاسيد النيتروجين، والفسفور، والكبريت، والهالوجينات أحماضاً في الماء). ولكن بحلول القرن التاسع عشر، تم معرفة العديد من الأحماض التي لا تحتوي على أكسجين. وقد عرف ليبيج عام 1838 الأحماض بأنها "مركبات تحتوي على هيدروجين، بحيث يستبدل بفلز"<sup>2</sup>، وهذا التعريف ما يزال يعمل بشكل جيد في أحيان عديدة.

<sup>1</sup>W. B. Jensen, *The Lewis Acid-Base Concepts*, Wiley-Interscience, New York, 1980, p.vii.

<sup>2</sup>R. P. Bell, *The Proton in Chemistry*, 2nd ed., Cornell University Press, Ithaca, Ny, 1973. p. 9.

**الجدول 1-6**  
**مقارنة بين تعريفات الأحماض والقواعد.**

أمثلة		التعريفات		التاريخ	الوصف
قاعدة	حمض	قاعدة	حمض		
NaOH	SO <sub>3</sub>	تتفاعل مع الحمض	أكسيد N أو P أو S	~1776	لافوزيه
NaOH	HNO <sub>3</sub>	تتفاعل مع الحمض	إمكانية إحلال فلز مكان H	1838	ليبيج
OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	يكون أيون الهيدروكسيد	يكون أيون الهيدرونيوم	1894	أرهينيوس
H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	مستقبل لأيون الهيدروجين	مانح لأيون الهيدروجين	1923	برونستد - لوري
OH <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O				
NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>				
NH <sub>3</sub>	Ag <sup>+</sup>	مانح لزوج إلكترونات	مستقبل لزوج إلكترونات	1923	لويس
NH <sub>3</sub>	BF <sub>3</sub>	نيوكليوفيل (مانح لزوج إلكترونات)	إلكتروفيل (مستقبل لزوج إلكترونات)	1932	أنجولد - روبنسون
CaO	SiO <sub>2</sub>	مانح لأيون الأكسيد	مستقبل لأيون الأكسيد	1939	لويس - فلود
Na	Cl <sub>2</sub>	مانح للإلكترونات	مستقبل للإلكترونات	1939	أوزانوفيتش
BrF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	BrF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	أيون مذبذب سالب	أيون مذبذب موجب	1950s	نظام المذبذب
NH <sub>3</sub>	BF <sub>3</sub>	HOMO للمستقبل	LUMO للمانح	1960s	المدارات الأمامية

وعلى الرغم من اقتراح العديد من تعريفات الأحماض والقواعد التي أثبتت أنها مفيدة في أنواع محددة من التفاعلات، إلا أنه قد تم تبني القليل منها فقط للاستعمال العام. ومنها المنسوبة إلى أرهينيوس (والمستندة إلى تكوين أيونات الهيدروجين والهيدروكسيد) وبرونستد - لوري (المانح والمستقبل لأيون الهيدروجين) ولويس (المانح والمستقبل لزوج إلكترونات). ولم يحظ إلا القليل من التعريفات الأخرى بالاهتمام، أو أنها كانت مفيدة فقط في نطاق ضيق من الحالات. فمثلاً، استند تعريف لويس - فلود<sup>3</sup> إلى أيون الأكسيد O<sup>2-</sup> بوصفه الوحدة المنقولة بين الأحماض (المستقبل لأيون الأكسيد) والقواعد (المانحة لأيون الأكسيد). واقترح تعريف أوزانوفيتش<sup>4</sup> أن أي تفاعل يؤدي لملح (بما فيها تفاعلات الأكسدة والاختزال) يجب اعتباره كتفاعل حمض وقاعدة. وشمل هذا التعريف التفاعلات جميعها تقريباً، وتم انتقاده بسبب هذا المنهج الشامل. ونادراً ما يستعمل تعريف أوزانوفيتش هذه الأيام، لكنه يوائم طريقة المدارات الأمامية المشروحة في البند 2-6-5. إن نهج أنجولد<sup>5</sup> وروبنسون<sup>6</sup> للإلكترونات والنيوكليوفيلات، المستخدم في الكيمياء العضوية، هو في الأساس نظرية لويس بمصطلحات تتعلق بالتفاعلية (المواد الإلكترونية هي أحماض والمواد النيوكليوفيلية هي قواعد). وسيتم لاحقاً في هذا الفصل شرح طريقة أخرى وهي امتداد لنظرية لويس اعتماداً على المدارات الأمامية. ويلخص جدول 1-6 بعض هذه التعريفات للأحماض والقواعد.

## 2-6 1-2-6 مفهوم أرهينيوس

تم تفسير كيمياء الأحماض والقواعد أولاً بصورة مرضية اعتماداً على المصطلحات الجزيئية بعد أن أثبت استوالد وأرهينيوس وجود الأيونات في المحاليل المائية في 1880 - 1890 (حاز أرهينيوس على جائزة نوبل في الكيمياء عام 1903 تقديراً لنظريته، وذلك بعد جدل كبير وصعوبات مهنية). وتكون أحماض أرهينيوس - كما عرفت في ذلك

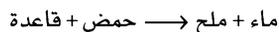
<sup>3</sup>H. Kux, *Z. Electrochem.*, 1939, 45, 303; H. Flood and T. Förland, *Acta Chem. Scand.*, 1947, 1, 592, 718; W. B. Jensen, *The Lewis Acid-Base Concepts*, Wiley-Interscience, New York, 1980, pp. 54-55.

<sup>4</sup>M. Usanovich, *Zh. Obshch. Khim.*, 1939, 9, 182; 182; H. Gehlen, *Z. Phys. Chem.*, 1954, 203, 125; H.L. Finston and A.C. Rychman, *A New View of Current Acid-Base Theories*, John Wiley & Sons, New York, 1982, pp. 140-146.

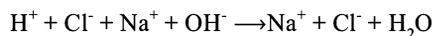
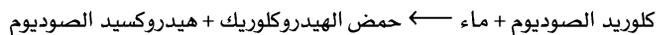
<sup>5</sup>C.K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1933, 1120; *Chem. Rev.*, 1934, 15, 225; *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953, Chapter V; W. B. Jensen, *The Lewis Acid-Base Concepts*, Wiley-Interscience, New York, 1980, pp. 58-59.

<sup>6</sup>R. Robinson, *Outline of an Electrochemical (Electronic) Theory of the Course of organic Reactions*, Institute of Chemistry, London, 1932, pp. 12-15; W. B. Jensen, *The Lewis Acid-Base Concepts*, Wiley-Interscience, New York, 1980, pp. 58-59.

الوقت - أيونات الهيدروجين (غالباً ما تدعى حالياً بأيونات الهيدرونيوم أو الأكسونيوم  $H_3O^+$ ) في المحاليل المائية، في حين تكون قواعد أرهينيوس أيونات الهيدروكسيد في المحاليل المائية. كما أن تفاعل أيونات الهيدروجين مع أيونات الهيدروكسيد يكون الماء، وهو التفاعل الكوني بين الأحماض والقواعد المائية. وتكون الأيونات المصاحبة لأيونات الهيدروجين والهيدروكسيد ملحاً. لذا يكتب تفاعل أحماض وقواعد أرهينيوس كما يلي:



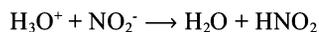
فعلى سبيل المثال:



ويعمل هذا التفسير جيداً في المحاليل المائية، ولكنه غير كافٍ للمحاليل غير المائية، ولا لتفاعلات الغازات والحالة الصلبة التي قد لا يوجد فيها  $H^+$  أو  $OH^-$ ، فتكون تعريفات برونستد وليس مناسبة أكثر للاستخدام العام.

## 2-2-6 مفهوم برونستد - لوري

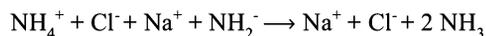
عرف برونستد<sup>8</sup> ولوري<sup>9</sup> في 1923 الحمض بأنه: النوع الذي لديه قابلية فقد أيون من الهيدروجين، والقاعدة بأنها: النوع الذي لديه قابلية كسب أيون من الهيدروجين<sup>7</sup>. وقد وسع هذا التعريف من قائمة أرهينيوس للأحماض والقواعد لتشمل الغازات HCl و  $NH_3$  إضافة للعديد من المركبات الأخرى. وقدم هذا التعريف أيضاً مفهوم الأحماض والقواعد المرافقة باختلافها فقط في وجود أو عدم وجود بروتون، كما وصف التفاعلات جميعها التي تحدث بين حمض قوي وقاعدة لتكوين حمض ضعيف وقاعدة:



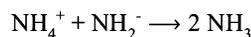
حمض 2 قاعدة 1 حمض 1 قاعدة 2 حمض 1

القاعدة	الحمض	القواعد المرافقة - الأحماض المرافقة:
$H_2O$	$H_3O^+$	
$NO_2^-$	$HNO_2$	

فيتفاعل HCl و NaOH في الماء كتفاعل الحمض  $H_3O^+$  والقاعدة  $OH^-$  لتكوين الماء الذي هو القاعدة المرافقة لـ  $H_3O^+$  والحمض المرافق لـ  $OH^-$ . توازي التفاعلات في المذيبات غير المائية تلك المائية باحتوائها على هيدروجينات قابلة للتأين. ففي الأمونيا السائلة، بوصفها مثلاً على هذه المذيبات، يتفاعل مع  $NH_4Cl$ ، أي  $NH_4^+$  كحمض و  $NH_2^-$  كقاعدة لتكوين  $NH_3$  التي تتصرف كحمض مرافق وقاعدة مرافقة.



والتفاعل النهائي:



قاعدة مرافقة قاعدة حمض  
وحمض مرافق

<sup>7</sup> يدعى  $H_3O^+$  بأيون الهيدرونيوم، وذلك في الممارسات الأمريكية. ويوصي الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية IUPAC حالياً باستخدام اسم الأكسونيوم. استعملت الصيغة المختصرة  $H^+$  في العديد من المعادلات والتي يوصي IUPAC باستعمال مصطلح هيدرون أو أيون هيدروجين لها وليس بروتوناً.

<sup>8</sup>J. N. Bronsted, Rec. Trav. Chem., 1923, 42, 718.

<sup>9</sup>T. M. Lowry, Chem. Ind. (London), 1923, 42, 43.

ويفضل اتجاه التفاعل في أي مذيب دائماً تكون أحماض وقواعد أضعف من تلك المتفاعلة. ففي المثالين أعلاه، فإن  $\text{H}_3\text{O}^+$  هو حمض أقوى من  $\text{HNO}_2$  وأيون الأميد هو قاعدة أقوى من الأمونيا (وأيون الأمونيوم حمض أقوى من الأمونيا). لذا تفضل هذه التفاعلات تكوين  $\text{HNO}_2$  وأمونيا.

### 3-2-6 مفهوم نظام المذيب

تطلب المحاليل غير المائية اللابروتونية نهجاً مشابهاً، ولكن بتعريف مختلف للحمض والقاعدة. وينطبق تعريف نظام المذيب على أي مذيب قد يتفكك إلى أيون موجب (cation، كاتيون) وأيون سالب (anion، أنيون) (تفكك ذاتي)، حيث يكون الأيون الموجب الناتج من التفكك الذاتي للمذيب حمضاً، في حين يكون الأيون السالب الناتج من التفكك للمذيب قاعدة. وتعدّ المواد المذابة التي تزيد تركيز الأيون الموجب أحماضاً، أما المواد المذابة التي تزيد تركيز الأيون السالب فتعدّ قواعد. والماء هو نظام المذيب التقليدي الذي يخضع لتفكك ذاتي:



وبحسب تعريف نظام المذيب، فإن الأيون الموجب  $\text{H}_3\text{O}^+$  هو الحمض، والأيون السالب  $\text{OH}^-$  هو القاعدة. فمثلاً في التفاعل:

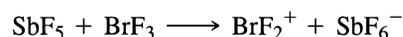


يزيد حمض الكبريتيك تركيز أيون الهيدرونيوم، ويكون حمضاً بحسب أي من التعريفات الثلاثة المعطاة.

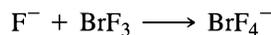
ويمكن استخدام نهج نظام المذيب مع المذيبات التي لا تحتوي على هيدروجين. فعلى سبيل المثال، يخضع  $\text{BrF}_3$  أيضاً للتفكك الذاتي:



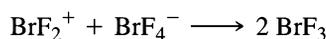
وتعدّ المواد المذابة التي تزيد تركيز الحمض  $\text{BrF}_2^+$  أحماضاً. فمثلاً يكون  $\text{SbF}_5$  حمضاً في  $\text{BrF}_3$ :



في حين تعدّ المواد المذابة التي تزيد تركيز  $\text{KF}$  قواعد مثل  $\text{BrF}_4^-$ :



وتكون تفاعلات الأحماض والقواعد في مفهوم نظام المذيب معكوس التفكك الذاتي:



ويمكن مقارنة تفاعلات أرهينيوس وبرونستد - لوري، ونظام المذيب كما يلي:

أرهينيوس: حمض + قاعدة ← ملح + ماء.

برونستد: حمض + 1 قاعدة 2 ← قاعدة + 1 حمض 2.

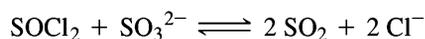
نظام المذيب: حمض + قاعدة ← مذيب.

## تمرين 1-6

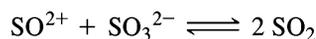
يخضع  $IF_5$  للتفكك الذاتي إلى  $IF_4^+$  و  $IF_6^-$ . وقد يتصرف  $SbF_5$  كحمض و  $KF$  كقاعدة عند ذوبانه في  $IF_5$ . اكتب معادلات كيميائية موزونة لهذه التفاعلات.

يعطي جدول 2-6 بعض الخصائص للمذيبات المألوفة، بحيث إن  $pK_{ion}$  هو ثابت التفكك الذاتي للمذيب النقي. وهو يشير من بين هذه الأحماض إلى أن حمض الكبريتيك يتفكك بشكل أكبر من أي من الأحماض الأخرى، وأن الأسيتونيتريل يتفكك ذاتياً بشكل أقل من المذيبات الأخرى. وتوفر درجات الغليان المعطاة تقديراً للظروف التي يستعمل عندها كل مذيب.

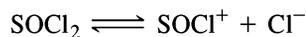
وينبغي توخي الحذر عند تفسير هذه التفاعلات؛ فعلى سبيل المثال، يتفاعل  $SOCl_2$  و  $SO_3^{2-}$  كحمض وقاعدة في المذيب  $SO_2$ ، بحيث يكون التفاعل على الأرجح:



وقد كان الاعتقاد في البداية أن  $SOCl_2$  يتفكك، ويتفاعل  $SO_3^{2-}$  الناتج مع  $SO_3^{2-}$



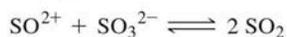
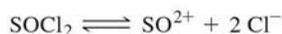
ومع ذلك، يجب أن يؤدي التفاعل العكسي إلى تبادل ذرات الأكسجين بين  $SO$  و  $SOCl_2$  ولكن لم تتم ملاحظة أي منها<sup>10</sup>. وما تزال تفاصيل تفاعل  $SOCl_2$  مع  $SO_3^{2-}$  مشكوكاً بها. ولكنها قد تشمل تفكك كلوريد واحدة فقط، مثل:

الجدول 2-6  
خواص المذيبات

المذيبات البروتينية				
المذيب	الأيون الموجب الحمضي	الأيون السالب القاعدي	$pK_{ion}$ (25° C)	درجة الغليان (° C)
حمض الكبريتيك $H_2SO_4$	$H_3SO_4^+$	$HSO_4^-$	3.4 (10°)	330
فلوريد الهيدروجين HF	$H_2F^+$	$HF_2^-$	~12 (0°)	19.5
الماء $H_2O$	$H_3O^+$	$OH^-$	14	100
حمض الخل $CH_3COOH$	$CH_3COOH_2^+$	$CH_3COO^-$	14.45	118.2
ميثانول $CH_3OH$	$CH_3OH_2^+$	$CH_3O^-$	18.9	64.7
أمونيا $NH_3$	$NH_4^+$	$NH_2^-$	27	-33.4
أسيتونيتريل $CH_3CN$	$CH_3CNH^+$	$CH_2CN^-$	28.6	81
المذيبات البروتينية				
المذيب	درجة الغليان (° C)			
ثاني أكسيد الكبريت $SO_2$	-10.2			
رابع أكسيد ثنائي النيتروجين $N_2O_4$	21.2			
بيرادين $C_5H_5N$	115.5			
ثالث بروميد البروم $BrF_3$	127.6			
ديجاليم $CH_3(OCH_2CH_2)_2OCH_3$	162			

المصدر: W. L. Jolly, *The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1970, pp. 99–101. Data for many other solvents are also given by Jolly.

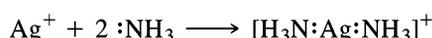
<sup>10</sup>W. L. Jolly, *The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1970, pp. 108–109; R. E. Johnson, T. H. Norris, and J. L. Huston, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 3052.

**تمرين 6-2: أثبت أن عكس التفاعلات:**


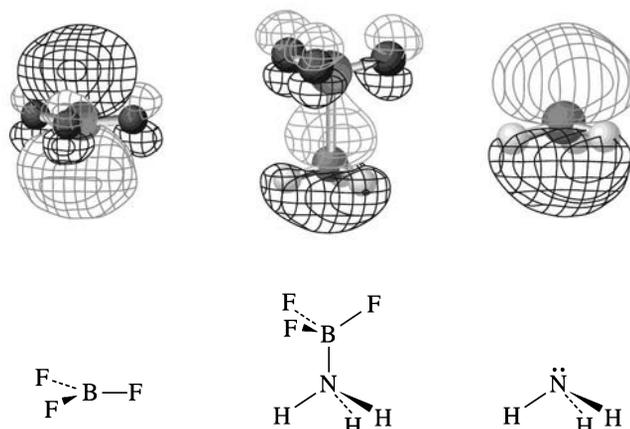
يجب أن يؤدي إلى تبادل ذرة أكسجين بين  $\text{SOCl}_2$  و  $\text{SO}_2$  إذا احتوت أي منها ابتداءً على  $^{18}\text{O}$ .

**4-2-6 مفهوم لويس**

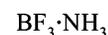
عرف لويس<sup>11</sup> القاعدة بأنها مانحة لزوج الإلكترونات، والحمض بأنه مستقبل لزوج الإلكترونات. يوسع هذا التعريف القائمة لتشمل أيونات الفلزات وغيرها من مستقبلات زوج الإلكترونات كأحماض، كما توفر إطاراً مفيداً للتفاعلات غير المائية. وستستخدم معظم أوصاف الأحماض والقواعد في هذا الكتاب تعريف لويس الذي يشمل تعريفات برونستد - لوري ونظام المذيب. يتضمن تعريف لويس التفاعل التالي، إضافة لكل التفاعلات التي تم مناقشتها سابقاً:



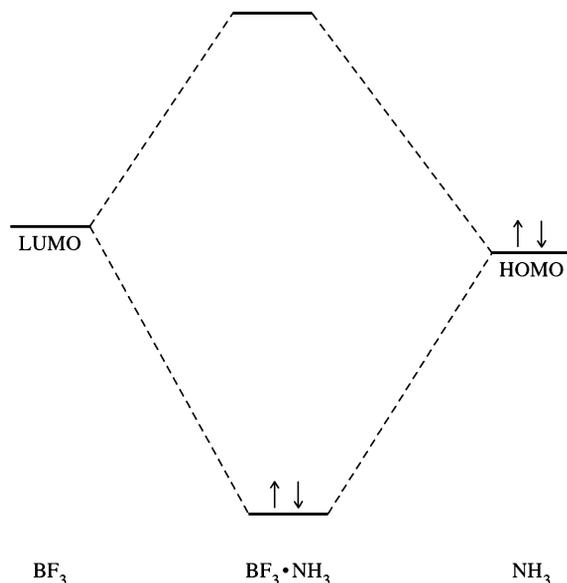
بحيث يكون أيون الفضة (أو أي أيون موجب آخر) حمضاً، ويكون الأمونيا (أو أي مانح آخر لزوج الإلكترونات) قاعدة. ويدعى ناتج مثل هذا التفاعل بناتج الإضافة (adduct)، وهو ناتج تفاعل حمض وقاعدة لويس لتكوين تركيبية جديدة. ويعدّ ناتج الإضافة بين ثلاثي فلوريد البورون - الأمونيا  $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$  مثلاً آخر. إن لجزيء  $\text{BF}_3$  الموصوف في البنود 3-1-4 و 3-2-3 و 5-4-5، بناءً مثلثاً مستويًا مع القليل من صفة الرابطة المضاعفة في كل رابطة B-F. وتكون ذرة البورون في  $\text{BF}_3$  موجبة تماماً؛ بسبب أن الفلور هو العنصر الأكثر كهروسالبية، وكثيراً ما توصف بأنها ناقصة إلكترونياً. ويختلط الزوج الحر في HOMO لجزيء الأمونيا مع LUMO الفارغ في  $\text{BF}_3$ ، والذي يحتوي على فصوص مدار فارغة كبيرة جداً على البورون، لتكوين ناتج إضافة. ويبين الشكل 6-1 رسماً للمدارات الجزيئية المشتركة، أما الشكل 6-2 فيظهر مستويات الطاقة لهذه المدارات. وتكون روابط B-F في المركب الناتج منحنية بعيداً عن الأمونيا بشكل رباعي الأوجه تقريباً حول البورون. وتوصف البنود 6-2-5 ولغاية 6-2-8 تأثيرات مشابهة، بحيث يتم منح الإلكترونات أو استقبالها بشكل كلي (تفاعلات الأكسدة والاختزال) أو بشكل مشترك، كما في هذا التفاعل.



**الشكل 6-1** ترابط المانح والمستقبل في



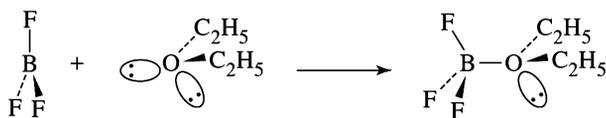
<sup>11</sup>G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalog, New York, 1923, pp. 141-142; *J. Franklin Inst.*, 1938, 226, 293.



الشكل 2-6 مستويات الطاقة في ناتج الإضافة  $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$

إن ناتج الإضافة ثلاثي فلوريد البورون - ثنائي إيثيل أثير  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  هو مثال آخر لنواتج الإضافة الشائعة، ويستعمل عادة في التحضير. وترتبط أزواج الإلكترونات الحرة على أكسجين ثنائي إيثيل أثير مع البورون. وتكون النتيجة ارتباط أحد الأزواج الحرة مع البورون، مغيراً الشكل حول ذرة B من مستوي رباعي الأوجه تقريباً، كما يبين ذلك الشكل 3-6. ونتيجة لذلك فإن  $\text{BF}_3$  بدرجة الغليان  $99.9^\circ\text{C}$ ، وثنائي إيثيل أثير، بدرجة غليان  $34.5^\circ\text{C}$ ، يكونان ناتج إضافة بدرجة غليان تتراوح بين  $125^\circ\text{C}$  و  $126^\circ\text{C}$  (يتفكك إلى مكوناته عند هذه الدرجة). فالنتيجة الشائعة لمثل هذه التفاعلات هي رفع درجة الغليان بصورة كبيرة.

تدعى نواتج إضافة حمض وقاعدة لويس بالمركبات التناسقية (تدعى الروابط المتكونة من إلكترونين من ذرة واحدة بالروابط التناسقية). وستناقش كيمياء هذه المركبات في الفصول من التاسع وحتى الرابع عشر.

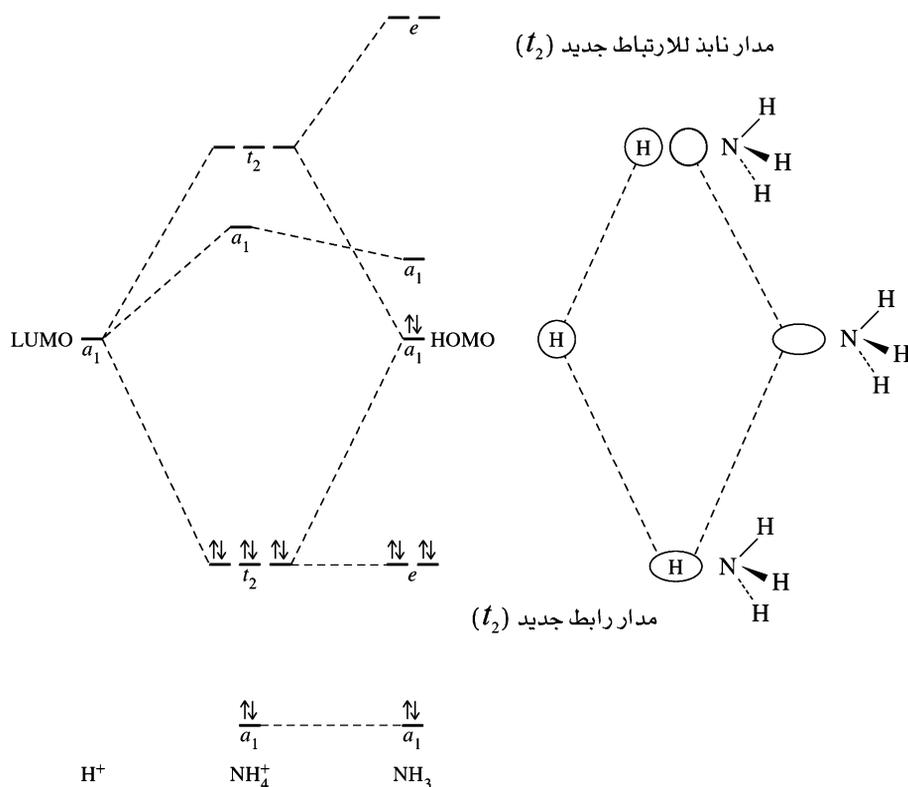


الشكل 3-6 ناتج إضافة ثلاثي فلوريد البورون - إثير

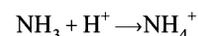
## 5-2-6 المدارات الأمامية وتفاعلات الأحماض والقواعد<sup>12</sup>

يستعمل وصف المدارات الجزيئية لتفاعلات الأحماض والقواعد المذكورة في البند 4-2-6. المدارات الجزيئية الأمامية (وهي الحدود المأهولة والخالية) ويمكن توضيحها بالتفاعل البسيط  $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \longrightarrow \text{NH}_4^+$ . ففي هذا التفاعل، يتحد مدار a1 المحتوي على زوج حر من الإلكترونات في جزيء الأمونيا (انظر الشكل 5-31) مع مدار 1s فارغ من أيون الهيدروجين ليكون مدارات الربط وناطقة للارتباط. ويستقر الزوج الحر في مدار a1 في  $\text{NH}_3$  بهذا التأثير، كما يبين ذلك الشكل 4-6. لأيون  $\text{NH}_4^+$  بناء المدارات الجزيئية للميثان  $\text{CH}_4$  نفسه بأربعة مدارات ربط  $\text{NH}_3$  وأربعة مدارات ناطقة للارتباط ( $a_1$  و  $t_2$  أيضاً). ويعطي ائتلاف مدارات  $\text{NH}_3 + \text{H}^+$  السبعة مدار H الحر مصاحباً

<sup>12</sup>W. B. Jensen, *The Lewis Acid-base Concepts*, Wiley-Interscience, New York, 1980, pp. 112-155.



الشكل 4-6 مستويات طاقة المدارات :-



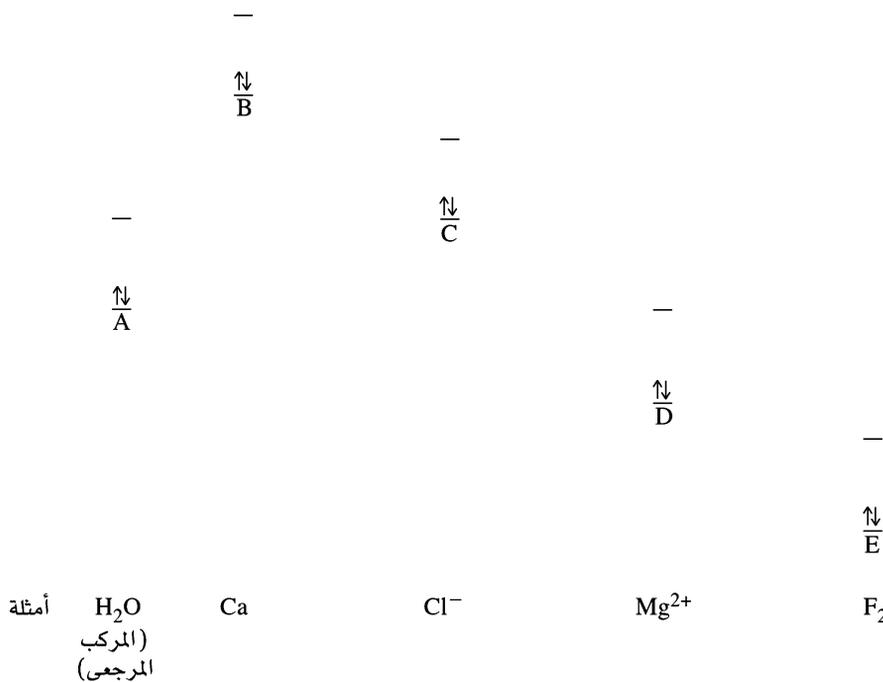
لتغير التماثل من  $a_1$  إلى  $a_2$  مدارات  $\text{H}^+$  الثمانية. وعندما توضع إلكترونات التكافؤ الثمانية في هذه المدارات، يدخل زوج واحد في مدار الربط  $a_1$ . وثلاثة أزواج في مدارات الربط  $t_2$ . وتكون النتيجة تقليل الطاقة؛ لأن نابتاً للارتباط  $a_1$  يصبح  $t_2$  الرباط، مما يجعل  $\text{NH}_3$  الناتج أكثر استقراراً من كل من  $\text{H}_3$  و  $\text{NH}_3$  منفردين. ويعد هذا مثالاً على ائتلاف HOMO من القاعدة  $\text{NH}_3$  مع LUMO من الحمض  $\text{H}^+$ ، مصحوباً بتغير في التماثل لتكوين مجموعة جديدة من المدارات أحدها رباط والآخر نابذ للارتباط.

وفي معظم تفاعلات الأحماض والقواعد يكوّن ائتلاف HOMO – LUMO مدارات HOMO و LUMO جديدة للناتج.

يمكننا أن نرى المدارات التي يسمح شكلها بالتداخل بشكل كبير، والتي تكون طاقتها متماثلة، وتكوّن مدارات ربط مفيدة ومدارات أخرى مضادة للربط. ومن جهة أخرى، إذا لم يكن ائتلاف المدارات ذا ائتلاف مفيد، فلن تكون هناك إمكانية للترابط أبداً (كما هو مبين في الفصل الخامس). وبالتالي لا يستطيعان تكوين نواتج أحماض وقواعد<sup>13</sup>. وحتى بتطابق أشكال المدارات، فقد يحدث العديد من التفاعلات، اعتماداً على الطاقات النسبية. فقد تتصرف مادة ما بوصفها مؤكسداً أو حمضاً، أو قاعدة، أو مختزلاً، اعتماداً على المادة المتفاعلة الأخرى.

ويبين الشكل 5-6 هذه الاحتمالات. وعلى الرغم من أن التوقعات على أساس هذه التفاعلات قد تكون صعبة عندما لا تكون طاقات المدارات معروفة، إلا أنها ما تزال قادرة على توفير خلفية مفيدة لهذه التفاعلات.

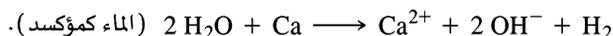
<sup>13</sup> في بعض الحالات، قد لا تحتوي المدارات ذات الشكل والطاقة المطلوبين على HOMO. ويجب تذكر هذه الإمكانية دائماً. فعندما يحدث هذا، فإن HOMO يكون عادة زوجاً جزئياً، وليس له الشكل المطلوب للترابط مع الحمض.



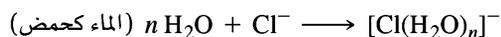
**الشكل 5-6** تأثيرات HOMO – LUMO

المرجع: (Adapted with permission from W. B. Jensen, *The Lewis Acid-Base Concepts*, Wiley-Interscience, New York, 1980, Figure 4-6, p. 140. Copyright © 1980, John Wiley & Sons, Inc. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

تم أخذ المادة المتفاعلة A كمرجع؛ والماء مثال جيد. إن مدارات B في التركيبة الأولى من المواد المتفاعلة A + B جميعها لها طاقة أعلى من طاقة الماء (مثلاً في حالة Ca، تتفاعل العناصر القلوية بشكل مماثل، لكنها تحتوي على إلكترون واحد في أعلى مدار s) وتكون الطاقات مختلفة بحيث لا يتكون أي ناتج إضافة، ولكن قد ينتقل إلكترون من B إلى A. عندها نستطيع توقع تكون H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> من انتقال الإلكترون البسيط. ولكن اختزال الماء ينتج غاز الهيدروجين بدلاً منه. وكنتيجة لذلك، يختزل الماء إلى H<sub>2</sub> و OH<sup>-</sup>، ويتأكسد Ca إلى Ca<sup>2+</sup>.



إذا كانت للمدارات أشكال وطاقات متماثلة، فإن طاقة مدارات الربط الناتجة ستكون أقل من طاقة مدارات HOMO للمواد المتفاعلة، وتقل الطاقة النهائية (استقرار الإلكترونات في مدارات HOMO الجديدة). ويتكون ناتج إضافة يعتمد استقراره على الفرق بين كل من الطاقة الكلية للناتج والطاقة الكلية للمواد المتفاعلة. ويعدّ تفاعل الماء مع أيون الكلوريد (C في الشكل 5-6) مثلاً على تصرف الماء كمستقبل (بمدارات ذات طاقة منخفضة).



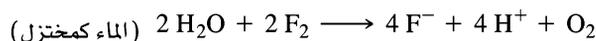
يكون الماء مستقبلاً في هذا التفاعل، و LUMO المستخدم هو مدار نابذ للارتباط المتمركز بشكل أساسي على ذرات الهيدروجين (HOMO للكلوريد هو أحد الأزواج الحرة من مدار 3p). إن المادة المتفاعلة التي لها طاقة مداراتها أقل من طاقة المدارات في الماء (مثل Mg<sup>2+</sup> أو D في الشكل 5-6) تسمح للماء بأن يتصرف كمانح:



هنا يكون الماء مانحاً، ويساهم بزوج حر بشكل أساسي من HOMO، والذي يساهم به مدار p<sub>x</sub> من ذرة الأكسجين بشكل كبير (LUMO لأيون المغنيسيوم هو مدار 3s الفارغ). وتكون مستويات المدارات الجزيئية الناتجة من

التفاعلات مع B، أو C مماثلة لتلك الموجودة في الأشكال 6-7 و 6-8 للترابط الهيدروجيني.

وأخيراً إذا كانت للمادة المتفاعلة مدارات أقل بكثير من مدارات الماء ( $F_2$  مثلاً أو E في الشكل 5-6)، فإن الماء قد يتصرف كمختزل، وينقل إلكترونات إلى المادة المتفاعلة الأخرى. ولا يكون الناتج مجرد نتيجة بسيطة لانتقال إلكترون  $H_2O^+$ ، بل تكون النتيجة تفكك جزيء الماء للأكسجين الجزيئي، وأيونات الهيدروجين.



قد توصف تفاعلات مشابهة لمواد أخرى، وقد تكون نواتج الإضافة الناتجة في تفاعلات الأحماض والقواعد مستقرة أو غير مستقرة، اعتماداً على العلاقة المحددة بين طاقات المدارات.

نحن الآن في موقف يسمح لنا بإعادة صياغة تعريف لويس للأحماض والقواعد على أساس المدارات الأمامية. فالقاعدة لها زوج إلكترونات في HOMO ذات تماثل مناسب للتأثر مع LUMO من الحمض (مع أن مدارات الأزواج الحرة بالشكل غير المناسب قد يتم إهمالها). وكلما كان تطابق الطاقة بين HOMO للقاعدة، و LUMO للحمض أفضل، كان التأثير أقوى.

### 6-2-6 الترابط الهيدروجيني

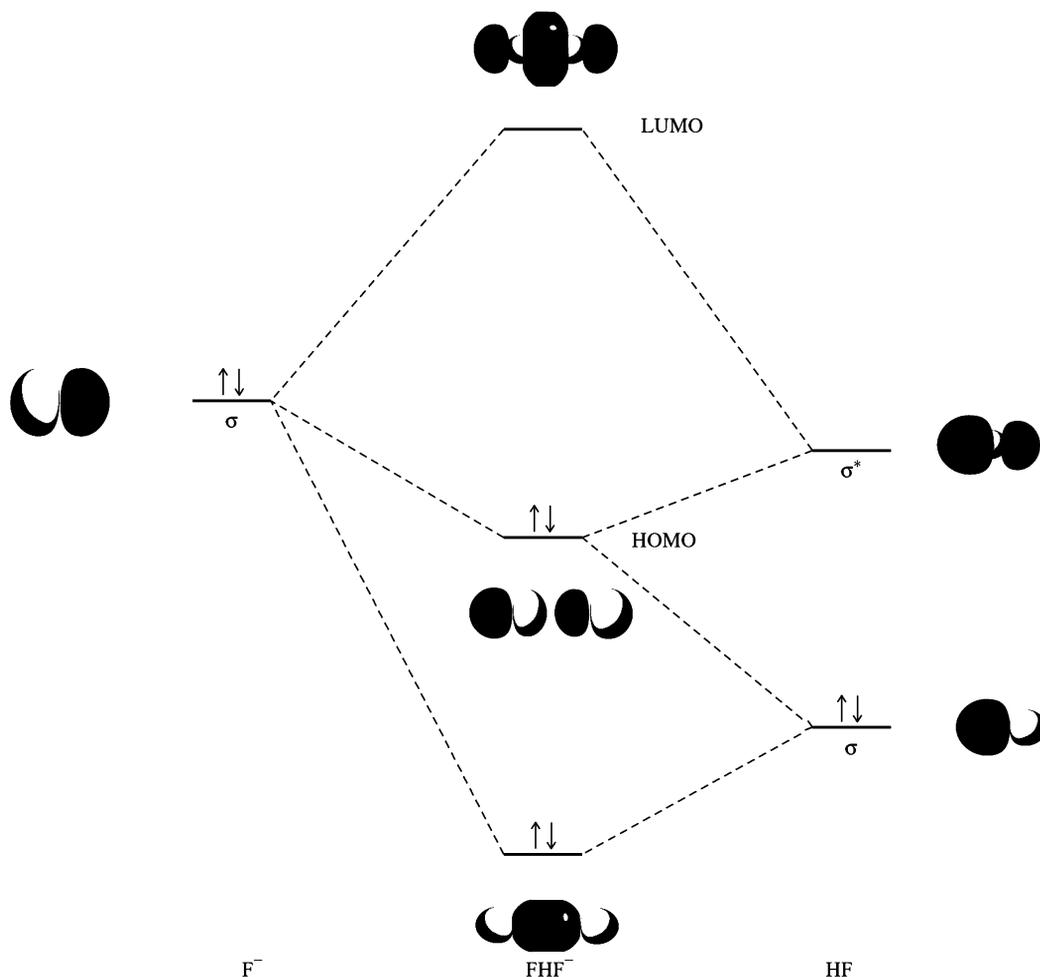
تم وصف تأثيرات الترابط الهيدروجيني في بند 3-4. وفي هذا القسم، سيتم وصف أساس المدارات الجزيئية للترابط الهيدروجيني كمقدمة لطريقة المدارات الجزيئية الأمامية في تصرف الأحماض والقواعد.

تم وصف المدارات الأمامية للأيون المتماثل  $FHF^-$  في الفصل الخامس (الشكل 5-18) كخليط من المدارات الذرية. ويمكن أن تتولد أيضاً بخلط المدارات الجزيئية ( $MO$ ) لـ  $HF$  مع  $F^-$  كما يبين ذلك الشكل 6-6. ويمكن إهمال مدارات الأزواج الحرة  $p_x$  و  $p_y$  على ذرات الفلور في كل من  $F^-$ ، و  $HF$ ، وذلك بسبب عدم توافر مدارات مطابقة على ذرة الهيدروجين. وتكون أشكال المدارات الأخرى مناسبة للترابط، حيث يكون اثنان من مدارات  $\sigma F^-$  مع مدارات  $\sigma$  و  $\sigma^*$  في  $HF$  الناتج الثلاثة. وهذه المدارات الثلاثة جميعها متماثلة حول نواة ذرة الهيدروجين المركزية. وتكون المدارات الدنيا رابطة بشكل واضح، بمساهمة مكونات المدارات الثلاثة جميعها، ودون عقد بين الذرات. ويكون مدار HOMO الأوسط بالضرورة غير رابط، بعقد بين كل زوج من الذرات. ويجبر تماثل الجزيء على وجود النمط العقدي، بزيادة العقد من اثنتين إلى ثلاث إلى أربع وذلك بزيادة الطاقة. وبشكل عام، تكون المدارات ذات العقد بين الذرات المجاورة النابذة للارتباط؛ حيث قد تكون المدارات ذات العقد بين الذرات إما رابطة أو غير رابطة. وذلك اعتماداً على المدارات المعنية.

وعندما تستعمل ثلاثة مدارات (مدارات 2p من كل  $F^-$ ، ومدار 1s من  $H^+$ )، فيكون النمط الناتج مداراً جزيئياً واحداً ذا طاقة منخفضة، وكذلك مداراً جزيئياً واحداً ذا طاقة عالية، وأيضاً مداراً جزيئياً واحداً ذا طاقة متوسطة. مبدئياً، قد يكون المدار الأوسط رابطاً بشكل قليل، أو مضاد ربط بشكل قليل، أو غير رابط. وعادة ما نصف مثل هذه المدارات بأنها غير رابطة. ومبدئياً كذلك، يكون المداران الأقل طاقة في الشكل 5-18 غير رابطتين، بحيث تساهم مدارات الفلور 2s بشكل أساسي. كما أن طاقة مدار الهيدروجين 1s عالية جداً، ولا يساهم بفعالية في هذه المدارات الجزيئية.

يكون النمط مشابهاً في الترابط الهيدروجيني غير المتماثل مثل  $BHA \rightleftharpoons B + HA$  المبين في الشكل 6-7. ويمتلك زوجا الإلكترونات في المدارات الدنيا طاقة كلية أقل من الطاقة الكلية للإلكترونات في المادتين المتفاعلتين.

وبغض النظر عن الطاقات المحددة وموقع العقد، فإن النمط العام هو نفسه. فالطاقة الكلية للبناء الناتج  $FHF^-$  أو  $BHA$  أقل من مجموع طاقات المواد المتفاعلة. وتوجد ثلاثة احتمالات للحالة العامة  $B+HA$ ، لكنها تختلف عن توضيح HOMO - LUMO السابق (انظر الشكل 5-6)؛ بسبب إمكانية انتقال أيون الهيدروجين. ويوضح الشكل 6-8 هذه الاحتمالات.



الشكل 6-6 المدارات الجزيئية للترابط الهيدروجيني في  $FHF^-$ . تم حذف مدارات  $1s$ ، و  $2p$  غير الرابطة في  $F^-$ . يبين الشكل 5-18 المجموعة الكاملة للمدارات الجزيئية.

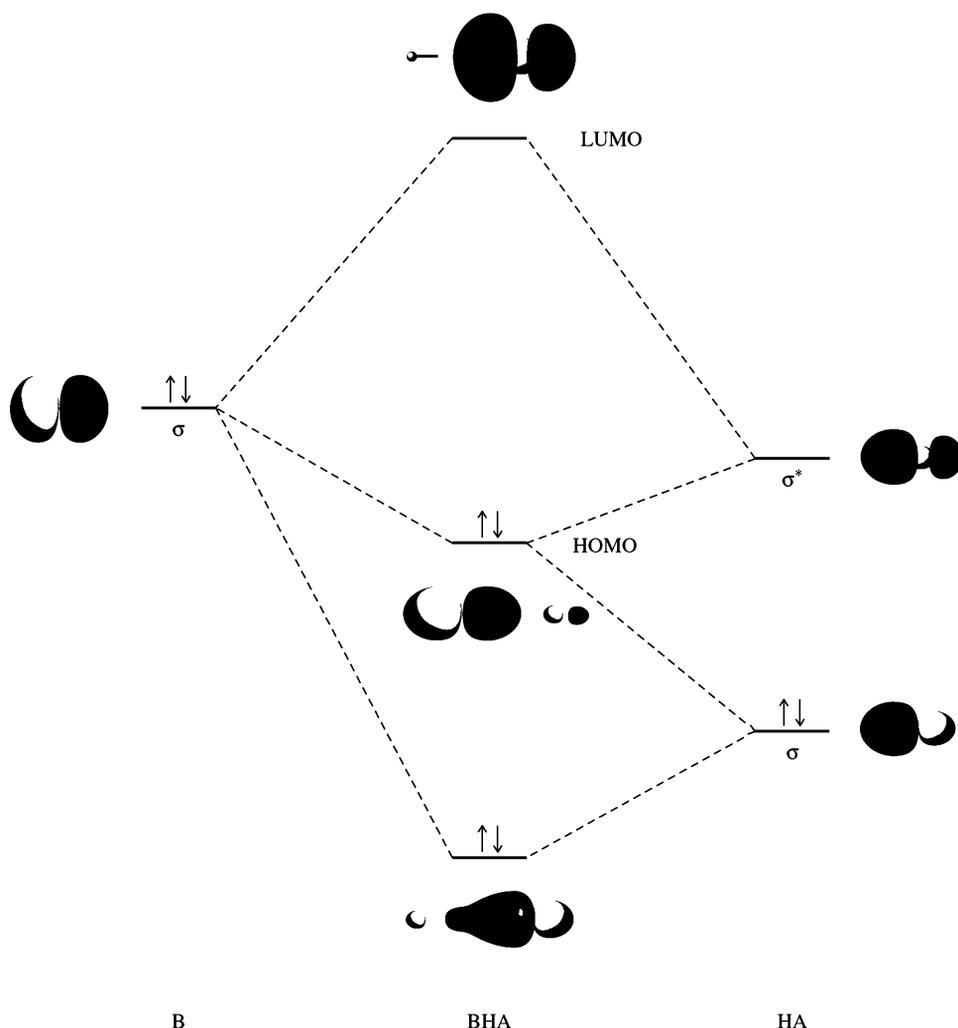
تطابق سيء لطاقات  $LUMO - HOMO$ ، مع القليل من الترابط الهيدروجيني أو دونه ( $HOMO \downarrow B$  أقل بكثير من  $LUMO \downarrow HA$ ؛ طاقات المواد المتفاعلة أقل من  $BHA$ ).

تطابق جيد للطاقات، وترابط هيدروجيني جيد (طاقة  $HOMO \downarrow B$  تماثل طاقة  $LUMO \downarrow HA$  تقريباً؛ طاقة  $BHA$  أقل من المواد المتفاعلة).

تطابق سيء جداً للطاقات، وانتقال لأيون الهيدروجين (طاقة  $HOMO \downarrow B$  أقل من كل من  $HOMO$  و  $LUMO \downarrow HA$ ؛ طاقة أقل من  $B+HA$  أو  $BHA$ ).

أولاً: عند وجود تطابق سيء للطاقات عندما تكون الطاقة الكلية لمدارات المواد المتفاعلة المأهولة أقل من تلك للنتائج المحتملة المرتبط هيدروجينياً سوف لن يتكون ناتج جديد؛ أي لا يوجد ترابط هيدروجيني. ثانياً: عند وجود تطابق جيد للطاقات، تكون طاقة المدارات المأهولة أقل، ويتكون ناتج مترابط هيدروجينياً. وكلما قلت طاقات هذه المدارات بشكل أكبر، تزداد قوة الترابط الهيدروجيني. وأخيراً وعند وجود تطابق سيء للغاية للطاقات، فإن طاقات المدارات المأهولة للمواد  $BH+A$  تكون أقل من تلك لـ  $B+HA$ ، ويتم انتقال أيون الهيدروجين بشكل كامل.

إن طاقة  $HOMO \downarrow B$  أقل بكثير من طاقة  $LUMO \downarrow HA$  في الشكل 6-8 (أ). لن يحدث أي تفاعل، أو يحدث القليل منه؛ وذلك لأن أقل مدار جزيئي هو أقل بقليل فقط من مدار  $HA$ ، والمدار الأوسط أعلى من مدار  $B$ . وفي المحاليل المائية، فإن التآثرات بين الماء والجزيئات عديمة الصفات الحمضية والقاعدية، مثل  $CH_4$ ، ملائم لهذه المجموعة. ويحدث تأثير قليل أو معدوم بين ذرات الهيدروجين لجزيء الميثان والأزواج الحرة المحيطة بجزيئات الماء.

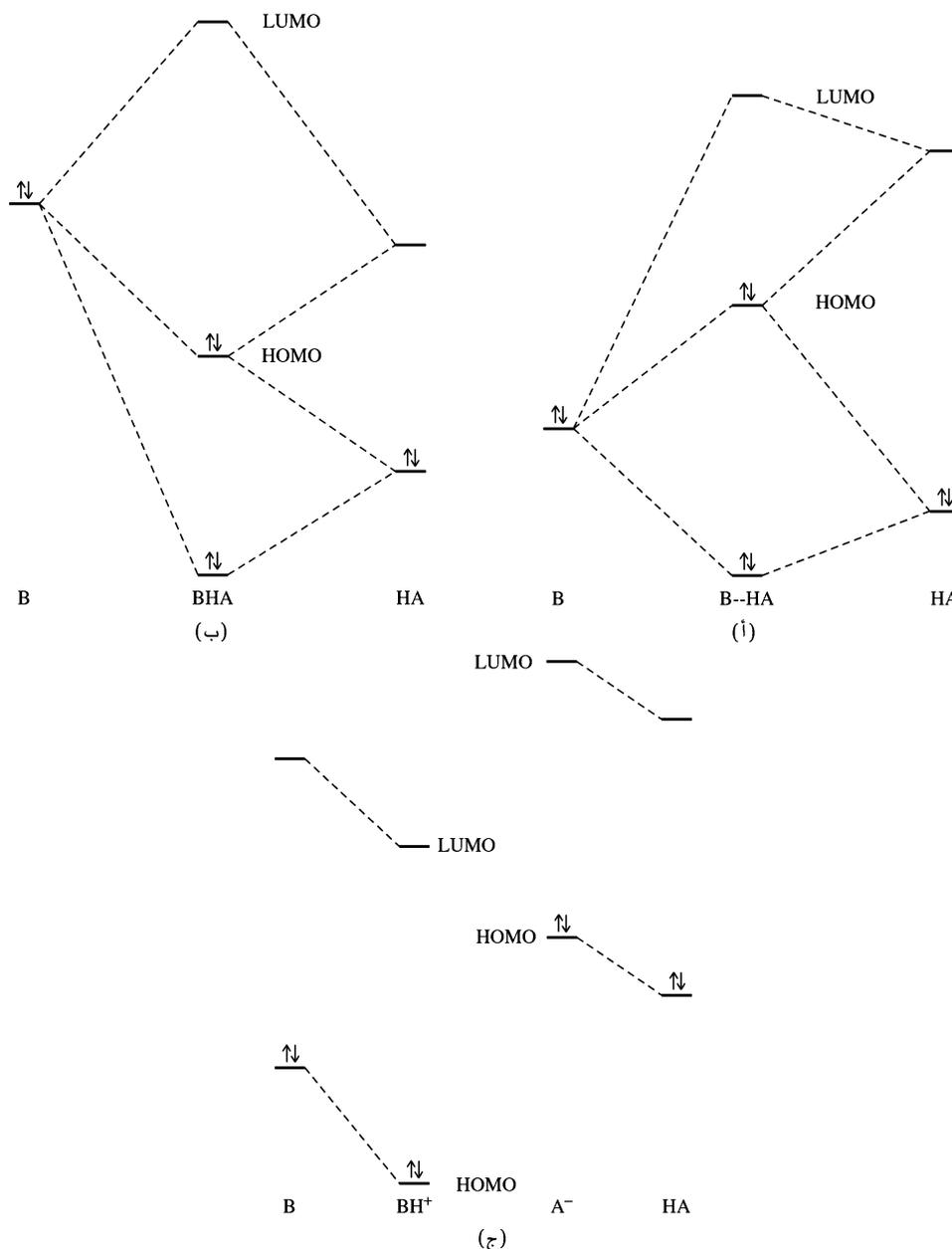


الشكل 6-7 المدارات الجزيئية للترابط الهيدروجيني غير المتماثل

ويبين الشكل 6-8 (ب) أن طاقات  $LUMO \downarrow HA$  و  $HOMO \downarrow B$  متماثلة، ويحتل كل منها مدارات أقل من مدارات المادة المتفاعلة الأخرى، ويتكون ناتج مرتبط هيدروجينياً ذو طاقة أقل من الذي للمواد المتفاعلة. وتكون العقدة في  $HOMO$  للناتج قريبة من ذرات الهيدروجين. وتشابه قوة رابطة  $B-H$  في الناتج المرتبط هيدروجينياً مع رابطة  $H-A$ . وإذا كان  $HOMO \downarrow B$  أعلى بقليل من  $LUMO \downarrow HA$ ، كما في الشكل، يكون الجزيء الخاص برابطة  $H-A$  في الرابطة الهيدروجينية أقوى. وإذا كان  $HOMO \downarrow B$  أقل من  $LUMO \downarrow HA$ ، يكون جزيء  $B-H$  هو الأقوى (يتكون  $HOMO$  الناتج من مدار  $B$  أكثر من  $A$ ).

إن الأحماض الضعيفة مثل حمض الخل هي أمثلة لمواد مذابة في الماء ومرتبطة هيدروجينياً. ويرتبط حمض الخل هيدروجينياً مع الماء (وإلى حد ما مع جزيئات حمض الخل الأخرى)، مع انتقال كمية قليلة من أيون الهيدروجين إلى الماء لإعطاء أيونات الهيدروجين والخلات.

يبين الشكل 6-8 (ج) أن تطابق  $HOMO$  و  $LUMO$  سيء لدرجة عدم إمكانية تكوين مدارات ناتج إضافية. وتكون المدارات الجزيئية هي لكل من  $A^-$  و  $BH^+$ ، وينتقل أيون الهيدروجين من  $A$  إلى  $B$ . فتمنح الأحماض القوية مثل  $HCl$  أيون الهيدروجين الخاص بها للماء بشكل كامل بحيث يتكون بعدها  $H_3O^+$  ويرتبط هيدروجينياً مع جزيئات الماء الأخرى. وفي هذه المخططات جميعها، يكون لأي من  $HA$ ، أو  $BH$  (أو كليهما) شحنة موجبة، وكذلك شحنة سالبة لأي من  $A$ ، أو  $B$  (أو كليهما) اعتماداً على الظروف.



**الشكل 8-6** احتمالات المدارات للترابط الهيدروجيني (أ) تطابق سيء لطاقات HOMO – LUMO، مع القليل من الترابط الهيدروجيني أو دونه (HOMO لـ B أقل كثيرًا من LUMO لـ HA؛ طاقات المواد المتفاعلة أقل من BHA). (ب) تطابق جيد للطاقات، وترابط هيدروجيني جيد (طاقة HOMO لـ B تماثل طاقة LUMO لـ HA تقريبًا؛ طاقة BHA أقل من المواد المتفاعلة). (ج) تطابق سيء جدًا للطاقات، وانتقال لأيون الهيدروجين (طاقة HOMO لـ B أقل من كل من HOMO و LUMO لـ HA؛ طاقة أقل من B+ HA أو BHA).

فعندما يكون A عنصرًا ذا كهروسالبية عالية، مثل F، أو O، أو N، فإن طاقة المدار الأعلى المأهولة لـ A تكون أقل من طاقة مدار 1s للهيدروجين. وتكون رابطة H-A ضعيفة نسبيًا، وتتركز معظم الكثافة الإلكترونية قريبًا من A، في حين تكون H مشحونة بشحنة موجبة إلى حد ما. وهذا يفضل تأثر الترابط الهيدروجيني بتقليل الطاقة الكلية لمدار HA الرابطة، ويحسن من التداخل مع مدار B. وبعبارة أخرى، عندما يكون بناء المادة المتفاعلة قريبًا من  $H^+ \cdots A^-$

فإن الترابط الهيدروجيني يكون أكثر احتمالاً. وهذا يفسر الترابط الهيدروجيني القوي في الحالات التي يربط بها الهيدروجين بين ذرات F، O، و N في الجزيئات، كما يفسر الترابط الهيدروجيني الضعيف أو المعدوم بين الذرات الأخرى. ويمكن اعتبار هذا الوصف أعلاه نموذجاً ثلاثي المركز رباعي الإلكترونات<sup>14</sup>، والذي يسبب تكوين زوايا على ذرة الهيدروجين بين 10°، و 15° من الزاوية الخطية 180°.

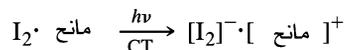
## 6-2-7 الأطياف الإلكترونية (بما فيها نقل الشحنة)

واحد من التفاعلات التي تبين تأثير تكون ناتج الإضافة بشكل واضح هو تفاعل I<sub>2</sub> كحمض مع مذيبيات وأيونات أخرى تتصرف كقاعدة. وتكون التغيرات في الأطياف واللون المرئي بسبب تغيرات في مستويات الطاقة الإلكترونية لافتة للانتباه (كما في الأشكال 6-9 و 6-10).

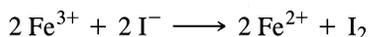
يبين الجزء الأيسر من الشكل 6-9 المدارات العليا لـ I<sub>2</sub>، وجود رابطة أحادية صافية نتيجة لمدارات 9σ<sub>g</sub> المملوءة، والأزواج الحرة في مدارات 4π<sub>u</sub>\* و 4π<sub>g</sub>\*. وفي الحالة الغازية، يمتص اليود I<sub>2</sub> ذو اللون البنفسجي الضوء عند 500 nm تقريباً بسبب ترفيع إلكترون من سطح 4π<sub>g</sub>\* إلى سطح 9σ<sub>u</sub>\* (كما هو مبين في الشكل 6-9). ويزيل هذا الامتصاص أجزاء الألوان المتوسطة وهي: الأصفر، والأخضر، والأزرق من الطيف المرئي، تاركاً اللونين الأحمر والبنفسجي على نهايات الطيف المتضادة لتتحد باللون البنفسجي الذي يمكن رؤيته.

ويبقى لون اليود كذلك بنفسجياً بشكل أساسي في المذيبيات غير المانحة مثل الهكسان، ولكنه يصبح بنفسجياً أكثر إحمراراً في البنزين والمذيبيات ذات إلكترونات π الأخرى، ويكون بنياً بشكل واضح في المذيبيات الجيدة المنح مثل: الإثيرات، والكحولات، والأمينات. وتزداد ذائبية اليود أيضاً بزيادة صفة المنح للمذيب. وتسبب تأثيرات المدار المانح في المذيب مع مدار 9σ<sub>u</sub>\* تقليل طاقة المدار الأدنى المأهول، وزيادتها مدار نابذ للارتباط غير المأهول. ونتيجة لذلك فإن طاقة الانتقال (σ<sub>u</sub>\* → π<sub>g</sub>\* + I<sub>2</sub>) المانح (قاعدة لويس) تكون أعلى، وتُزاح قمة الامتصاص نحو اللون الأزرق. ويميل اللون المنبعث نحو البنني (اقتلاف الأحمر والأصفر والأزرق) كلما مر المزيد من الضوء الأصفر والأخضر من خلاله. الماء أيضاً مانح، ولكن بصورة غير جيدة؛ حيث تكون ذائبية اليود شحيحة في الماء، ويكون المحلول أصفر بنياً. وتسبب إضافة I<sup>-</sup> (مانح جيد جداً) تكوين I<sub>3</sub><sup>-</sup> ذي اللون البنني والذائبية العالية في الماء كونه أيونياً. وعندما يكون التأثير بين المانح و I<sub>2</sub> قوياً، فإن طاقة LUMO لناتج الإضافة تكون عالية، وتزداد طاقة انتقال المانح - المستقبل (π<sub>g</sub>\* → σ<sub>u</sub>\*).

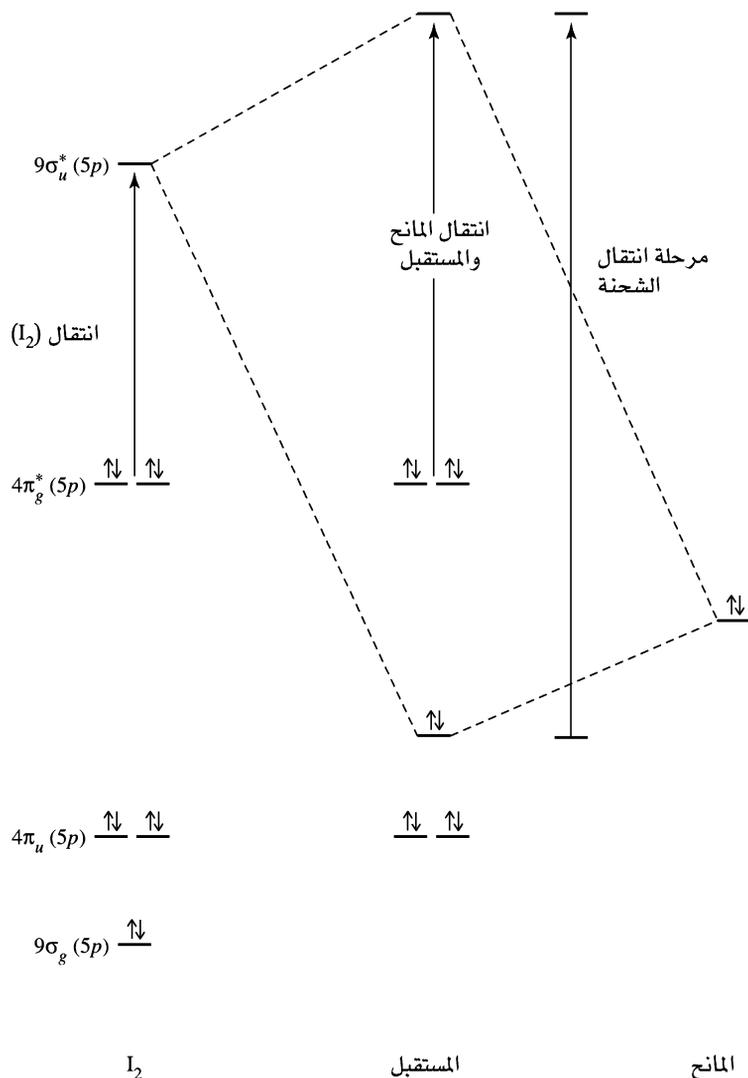
إضافة لهذه الإزاحات، تظهر حزمة نقل شحنة جديدة على حافة منطقة فوق البنفسجي (230 - 400 nm، المعلمة بـ CT في الشكل 6-10). ويعزى سبب هذه الحزمة لانتقال σ\* → σ بين المدارين الجديدين المتكونين نتيجة التأثير. ولأن مدار σ يشكل نسبة كبيرة من مدار المانح (المذيب أو I<sup>-</sup>)، في حين يشكل مدار σ\* نسبة كبيرة من مدار I<sub>2</sub>، فإن إلكترونات تنتقل من مدار يشكل المانح تركيبه الأساسي إلى مدار يشكل المستقبل تركيبه الأساسي. لذلك يسمى هذا الانتقال بنقل الشحنة. وتكون القدرة على التنبؤ بطاقة هذا الانتقال قليلة؛ بسبب اعتمادها على طاقة مدار المانح. ويمكن تمثيل هذا الانتقال على الشكل التالي:



وتوجد ظاهرة نقل الشحنة أيضاً في العديد من نواتج الإضافة الأخرى. وإذا كان نقل الشحنة في الواقع يسبب نقل إلكترون بشكل دائم، فإن النتيجة تكون تفاعل تأكسد واختزال. حيث يتأكسد المانح، ويختزل المستقبل. ويوضح تسلسل تفاعلات [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> (الحمض) مع أيونات الهاليد المميهة (القواعد) لتكوين [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>X]<sup>2+</sup> المدى الكامل للاحتمالات مع زيادة طاقة HOMO لأيون الهاليد من F<sup>-</sup> إلى I<sup>-</sup>. ويظهر جميعهم انتقال نقل الشحنة. ويبين التفاعل التالي انتقالاً كاملاً للإلكترون في اليوديد المركز



<sup>14</sup>R. L. DeKock and W. B. Bosma, *J. Chem. Educ.*, 1988, 65, 194.

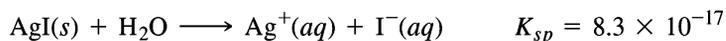
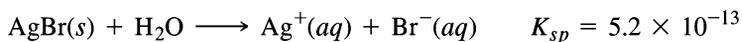
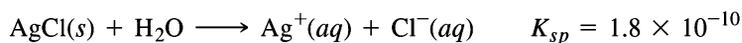
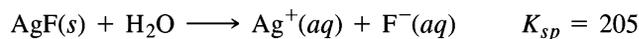


الشكل 9-6 الانتقال الإلكتروني في نواتج إضافة  $I_2$ .

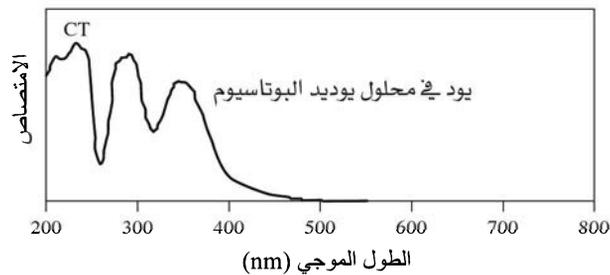
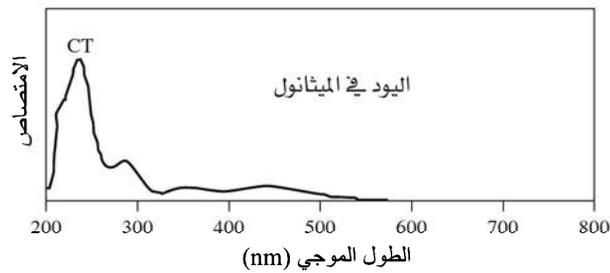
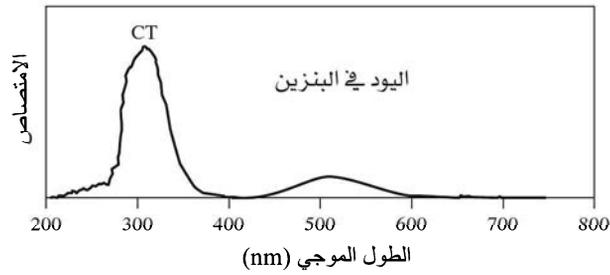
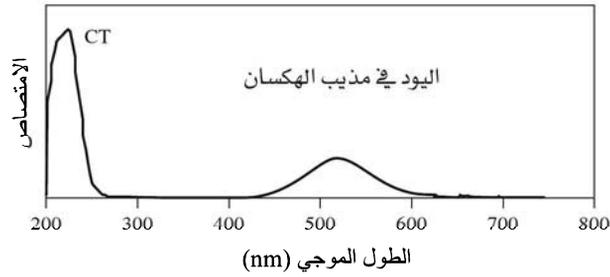
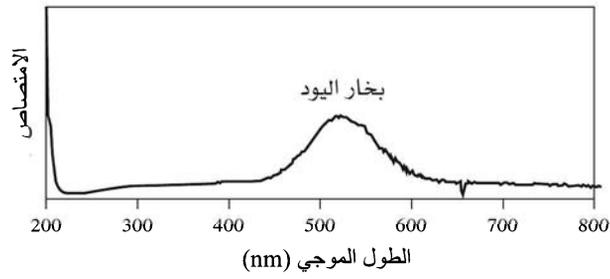
### 3-6

#### الأحماض والقواعد القاسية والليينة

تمتلك الأحماض والقواعد، بالإضافة لقوتها الجوهرية، خواص أخرى تحدد مدى التفاعل. فمثلاً لهاليدات الفضة مدى من الذائبية في المحاليل المائية. وتبين هذه السلاسل البسيطة هذا التوجه:



تعدّ إذابة الأيونات عاملاً أكيداً في هذه التفاعلات، حيث تكون إذابة أيون الفلوريد أقوى من إذابة الأيونات الأخرى. ومع ذلك يرتبط هذا التوجه مع التغيرات في درجة التأثر بين الهاليدات وأيون الفضة. ويمكن أن يعبر عن هذه التأثيرات بالأحماض والقواعد القاسية والليينة (HSAB)، بحيث يكون أيون الفلز الموجب هو حمض لويس، وأيون الهاليد هو قاعدة لويس. الأحماض والقواعد القاسية صغيرة وغير مستقطبة، في حين تكون الأحماض والقواعد الليينة كبيرة وأكثر استقطاباً. تكون التأثيرات بين نوعين قاسيين أو لينين أقوى من تلك التأثيرات بين نوع قاسٍ وآخر



الشكل 10-6

يمتص بخار  $I_2$  وهو بنفسجي أو أرجواني، من 520 نانومتراً تقريباً، دون حزم نقل الشحنة. يمتص  $I_2$  في الهكسان، وهو بنفسجي أو أرجواني 520 nm تقريباً، بوجود حزمة نقل الشحنة عند 225 nm تقريباً. يمتص  $I_2$  في البنزين، وهو أحمر بنفسجي 500 nm تقريباً، بوجود حزمة نقل الشحنة عند 300 nm تقريباً. يمتص  $I_2$  في الميثانول  $I_2$ ، وهو أصفر بني 450 nm تقريباً، بوجود حزمة نقل الشحنة عند 240 nm وكتف عند 290 nm. يمتص  $I_2$  في KI المائي، وهو بني 360 nm تقريباً، بوجود حزم نقل الشحنة ذات طاقة عالية.

لين. وفي سلسلة تفاعلات أيون الفضة مع الهاليدات، يكون أيون اليوديد أكثر ليونة (أكثر استقطاباً) من الأيونات الأخرى، ويتأثر بقوة أكبر مع أيون الفضة، وهو أيون موجب لين، مما ينتج عنه رابطة تساهمية. وتجدر ملاحظة لون الأملاح أيضاً، حيث إن لون يوديد الفضة أصفر، ولون بروميد الفضة أصفر باهت، ولون كلوريد الفضة وفلوريد

الفضة أبيض. ويعتمد اللون على الفرق في الطاقة بين المدارات الممتلئة وغير الممتلئة.

وينتج فرق كبير في الامتصاص في منطقة الطيف فوق البنفسجي؛ في حين ينتج فرق أصغر في مستويات الطاقة يحرك الامتصاص لمنطقة الضوء المرئي. وتظهر المركبات التي تمتص البنفسجي باللون الأصفر؛ فكلما تحركت حزمة الامتصاص نحو طاقة أقل، يتم إزاحة اللون ويصبح أكثر حدة. ويشير اللون الأسود إلى امتصاص عريض جداً وقوي جداً. ويتزامن كل من اللون والذائبية القليلة عادة مع التأثيرات اللينة - اللينة؛ حيث إن المركبات العديمة اللون وذات الذائبية العالية بشكل عام تكون مع التأثيرات القاسية - القاسية، على الرغم من وجود بعض التركيبات القاسية - القاسية بذائبية قليلة. فعلى سبيل المثال، تكون ذائبية هاليدات الليثيوم بالترتيب العكسي تقريباً:

$\text{LiF} > \text{LiI} > \text{LiCl} > \text{LiBr}$  وتظهر الذائبيات تأثيرات قاسية - قاسية قوية في  $\text{LiF}$  والتي تتغلب على إذابة الماء، في حين لا تكون التأثيرات القاسية - اللينة الأضعف للهاليدات الأخرى بتلك القوة لمنع الإذابة، حيث تكون هذه الهاليدات أكثر ذائبية من  $\text{LiF}$ . ويشد  $\text{LiI}$  عن الترتيب، ربما بسبب الإذابة القليلة لأيون اليوديد الكبير الحجم، ولكنها ما تزال أكثر ذائبية من  $\text{LiF}$  بمئة مرة على أساس جزيئي.

توضح هذه التفاعلات القواعد العامة الأربعة التي وضعها فاجانز عام 1923<sup>15</sup> حيث إن زيادة الصفة التساهمية يعني ذائبية أقل، ولون أكثر، ومسافة بين الأيونات أقصر:

- (1) تزيد الصفة التساهمية لأيون موجب ما بزيادة حجم الأيون السالب.
- (2) تزيد الصفة التساهمية لأيون سالب ما بتقليل حجم الأيون الموجب.
- (3) تزيد الصفة التساهمية بزيادة الشحنة على أي من الأيونات.
- (4) تكون الصفة التساهمية أكبر للأيونات الموجبة ذات التوزيع الإلكتروني المختلف عن الغاز النبيل.

#### مثال

فسر كلاً مما يلي، باستخدام قواعد فاجانز:

(أ) يذوب  $\text{Ag}_2\text{S}$  بشكل أقل بكثير من  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

- القاعدة 1:  $\text{S}^{2-}$  أكبر من  $\text{O}^{2-}$ .

(ب) يذوب  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  بشكل أقل كثيراً من  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

- القاعدة 3:  $\text{Fe}^{3+}$  له شحنة أكبر من  $\text{Fe}^{2+}$ .

تمرين 3-6: فسر كلاً مما يلي:

(أ) يذوب  $\text{FeS}$  بشكل أقل بكثير من  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

(ب) يذوب  $\text{Ag}_2\text{S}$  بشكل أقل بكثير من  $\text{AgCl}$ .

(ج) تذوب أملاح الفلزات الانتقالية عادة بشكل أقل من أملاح العناصر القلوية والقلويات الترابية المقابلة.

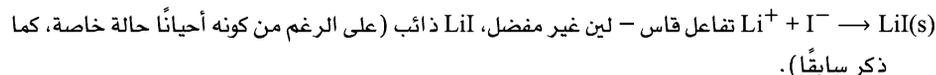
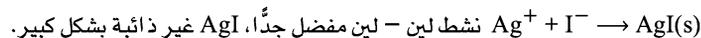
تفيد هذه القواعد في التنبؤ بتصرف تركيبات معينة من الأيون الموجب والأيون السالب مقارنة بغيرها، على الرغم من عدم كفايتها لتفسير التفاعلات المشابهة جميعها. فعلى سبيل المثال، لا تتلاءم سلسلة الليثيوم (مع حذف  $\text{LiI}$ ) مع القواعد، وتتطلب تفسيراً آخر، والذي توفره نقاشات HSAB (الأحماض والقواعد القاسية والليينة). إن ذائبية كربونات العناصر القلوية الترابية هي بالترتيب:  $\text{BaCO}_3 > \text{SrCO}_3 > \text{CaCO}_3 > \text{MgCO}_3$ . وتتنبأ القاعدة 2 بعكس هذا الترتيب. ويظهر أن الفرق سببه الاستبدال المائي لأيونات الفلز. فيجذب  $\text{Mg}^{2+}$  (صغير الحجم، ذو كثافة شحنة أعلى) جزيئات الماء بشكل أقوى بكثير من الأيونات الأخرى، ويكون  $\text{Ba}^{2+}$  (كبير الحجم، ذو كثافة شحنة أقل) أقلها إذابة.

<sup>15</sup>K. Fajans, *Naturwissenschaften*, 1923, 11, 165.



## 1-3-6 نظرية الأحماض والقواعد القاسية والليينة

أشار بيرسون<sup>17</sup> لأيونات المجموعة (a) بالأحماض القاسية، وأيونات المجموعة (b) بالأحماض الليينة. وكذلك تم تصنيف القواعد إلى قاسية وليينة. وتمتد أيونات الهاليدات من  $F^-$  وهي قاعدة قاسية جداً، مروراً بالأقل قساوة  $Cl^-$  ثم  $Br^-$  ثم  $I^-$  (قاعدة ليينة). تفضل التفاعلات بشكل أكبر التأثيرات القاسية - القاسية، والتأثرات الليينة - الليينة بصورة أكبر من التأثيرات التي تكون خليطاً من المواد المتفاعلة القاسية والليينة. فمثلاً في محلول مائي:



يعتمد معظم تميز القاسي واللين على القابلية للاستقطاب، وهي الدرجة التي يتشوه بها الجزيء أو الأيون بسهولة بتأثره مع جزيئات أو أيونات أخرى. قد تتجذب الإلكترونات في الجزيئات القابلة للاستقطاب أو تتناثر مع الشحنات على الجزيئات الأخرى، مكونة مواد قليلة الاستقطاب قد تتأثر مع الجزيئات الأخرى.

إن الأحماض والقواعد القاسية صغيرة الحجم نسبياً، ومتراسة، وغير قابلة للاستقطاب. في حين تكون الأحماض والقواعد الليينة أكبر حجماً وأكثر استقطاباً (لذا كان الاسم أليين). ولذلك فإن الأحماض القاسية هي أي أيون موجب ذي شحنة موجبة كبيرة (+3 أو أكبر) أو تلك التي تكون إلكترونات d فيها غير متاحة لترابط  $\pi$  (مثل أيونات العناصر القلوية الترابية و $Al^{3+}$ ). ومن الأحماض القاسية الأخرى التي لا تطابق هذا الوصف  $Cr^{3+}$  و $Mn^{2+}$  و $Fe^{3+}$  و $Co^{3+}$ . كذلك، فإن الأحماض الليينة هي ذات مدارات أو إلكترونات d متاحة لترابط  $\pi$  (أيونات I+ الموجبة وأيونات +2 الأثقل). إضافة إلى ذلك، كلما زاد حجم الذرة، زاد احتمال ليونتها؛ لأن العدد الكبير من الإلكترونات الداخلية يحجب الإلكترونات الخارجية منها مما يجعل الذرة أكثر استقطاباً. ويلتزم هذا الوصف أيونات المجموعة (b) جيداً؛ لأنها أساساً أيونات I+ أو +2 بمدارات d ممتلئة، أو ممتلئة تقريباً، ومعظمها في الصنفين الثاني أو الثالث من العناصر الانتقالية، ولها 45 إلكترونًا أو أكثر. ويرتب الجدولان 3-6، و 6-4 القواعد والأحماض بحسب قساوتها أو لينتها.

## الجدول 3-6

## القواعد القاسية والليينة

القواعد القاسية	القواعد على الحد الفاصل	القواعد الليينة
$H^-$		
$I^-$	$Br^-$	$F^-, Cl^-$
$H_2S, HS^-, S^{2-}$		$H_2O, OH^-, O^{2-}$
$RSH, RS^-, R_2S$		$ROH, RO^-, R_2O, CH_3COO^-$
$SCN^-, CN^-, RNC, CO$	$NO_2^-, N_3^-$	$NO_3^-, ClO_4^-$
$S_2O_3^{2-}$	$SO_3^{2-}$	$CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}$
$R_3P, (RO)_3P, R_3As, C_2H_4, C_6H_6$	$C_6H_5NH_2, C_5H_5N, N_2$	$NH_3, RNH_2, N_2H_4$

المصدر: R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, **1968**, 45, 581.

<sup>17</sup>R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3533; *Chem. Br.*, **1967**, 3, 103; R. G. Pearson, ed., *Hard and Soft Acids and Bases*, Dowden, Hutchinson & Ross, Stroudsburg, PA, 1973. The terms *hard* and *soft* are attributed to D. H. Busch in the first paper of this footnote.

## الجدول 4-6

## الأحماض القاسية والليينة

الحمض القاسي	الحمض على الحد الفاصل	الحمض الليين
H <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> Be <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> BF <sub>3</sub> , BCl <sub>3</sub> , B(OR) <sub>3</sub> Al <sup>3+</sup> , Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub> , AlH <sub>3</sub> Cr <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Co <sup>3+</sup>	B(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> Rh <sup>3+</sup> , Ir <sup>3+</sup> , Ru <sup>3+</sup> , Os <sup>2+</sup>	BH <sub>3</sub> , Tl <sup>+</sup> , Tl(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Au <sup>+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> , [Co(CN) <sub>5</sub> ] <sup>3-</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup> , Pt <sup>4+</sup> , Br <sub>2</sub> , I <sub>2</sub>
أيونات لها عدد تأكسد مقداره 4 أو أكبر جزينات تحتوي روابط هيدروجينية		الفلزات التي عدد تأكسدها صفر مستقبلات π مثل: ثلاثي نيتروالبنزين، كوينينز، رابع سيانو الإيثيلين

المصدر: Adapted from R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, **1968**, *45*, 581.

ويمكن رؤية التوجهات في القواعد بشكل أسهل، حيث يكون الفلوريد قاسياً، واليوديد ليناً. ومرة أخرى فإن زيادة الإلكترونات والحجم الأكبر يؤديان لتصرف أكثر ليونة. وفي مثال آخر فإن S<sup>2-</sup> هو أكثر ليونة من O<sup>2-</sup> بسبب احتوائه على توزيع أوسع للإلكترونات في مساحة أكبر نوعاً ما، مما يجعل S<sup>2-</sup> أكثر استقطاباً. وتكون هذه المقارنات سهلة ضمن مجموعة ما؛ فعند تغير البناء الإلكتروني والحجم، تصبح المقارنات أكثر صعوبة، لكنها ممكنة على الرغم من ذلك. لذلك فإن S<sup>2-</sup> هو أكثر ليونة من Cl<sup>-</sup>. ذي البناء الإلكتروني نفسه؛ لأن S<sup>2-</sup> لها شحنة نووية أقل، وحجم أكبر قليلاً. ونتيجة لذلك تكون الشحنة السالبة متاحة بشكل أكبر للاستقطاب.

الأحماض الليينة تميل إلى التفاعل مع القواعد الليينة، وتميل الأحماض القاسية للتفاعل مع القواعد القاسية، حيث تنتج التفاعلات تراكيب قاسية - قاسية، وليينة - ليينة. تم وصف القياسات الكمية للمعاملات القاسية والليينة في بند 2-3-6.

## مثال

هل يكون OH<sup>-</sup> أكثر احتمالاً من S<sup>2-</sup> ليكون أملاحاً غير ذائبة مع أيونات الفلزات الانتقالية 3+ أو 2+؟ لأن OH<sup>-</sup> قاسي و S<sup>2-</sup> لين، فإن OH<sup>-</sup> هو أكثر احتمالاً لتكوين أملاح غير ذائبة مع أيونات الفلزات الانتقالية 3+ (قاسية). في حين يكون S<sup>2-</sup> أكثر احتمالاً لتكوين أملاح غير ذائبة مع أيونات الفلزات الانتقالية 2+ (ليينة أو على الحد الفاصل).

## تمرين 4-6:

ستكون بعض نواتج التفاعلات التالية غير ذائبة، وبعضها تكون نواتج إضافة ذائبة. خذ مميزات HSAB (الأحماض والقواعد القاسية والليينة) فقط بعين الاعتبار عند إجابتك:

(أ) هل سيتفاعل Cu<sup>2+</sup> بشكل أقوى مع OH<sup>-</sup> أو NH<sub>3</sub> مع O<sup>2-</sup> أو S<sup>2-</sup>؟

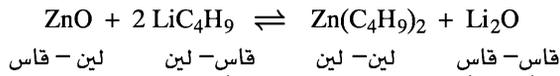
(ب) هل سيتفاعل Fe<sup>3+</sup> بشكل أقوى مع OH<sup>-</sup> أو NH<sub>3</sub> مع O<sup>2-</sup> أو S<sup>2-</sup>؟

(ج) هل سيتفاعل Ag<sup>+</sup> بشكل أقوى مع NH<sub>3</sub> أو PH<sub>3</sub>؟

(د) هل سيتفاعل Fe أو Fe<sup>2+</sup> أو Fe<sup>3+</sup> بشكل أقوى مع CO؟

ويمكن إجراء المزيد من المقارنات، ولكن يجب أن يوضع عامل آخر في الحسبان أيضاً، وهو القوة الجوهريّة للأحماض والقواعد عند إجراء هذه المقارنات. فمن الممكن أن يكون الحمض أو القاعدة قاسياً أو ليناً، وفي الوقت نفسه قوياً أو ضعيفاً. وقد تكون قوة الحمض أو القاعدة أكثر أهمية من ميزات التساوة والليونة؛ بحيث يجب أخذ كليهما بعين الاعتبار في الوقت نفسه. وإذا تناقضت قاعدتان على الحمض نفسه، فإن القاعدة ذات القوة الجوهريّة

الأكثر سيتم تفضيلها، إلا إذا كان هناك فرق ملحوظ في الليونة. ويمكن اعتبار التفاعل التالي مثلاً، والذي يشمل تفاعل تركيبين؛ قاس - لين لإعطاء تراكيب قاس - قاس و لين - لين أعلى، على الرغم من أن ZnO يتكون من الحمض الأقوى (Zn<sup>2+</sup>) والقاعدة الأقوى (O<sup>2-</sup>).



ففي هذه الحالة تكون معاملات HSAB أكثر أهمية من قوة الحمض والقاعدة؛ لأن Zn<sup>2+</sup> أكثر ليونة بكثير من Li<sup>+</sup>. وكقاعدة عامة فمن حيث الطاقة، يتم تفضيل تراكيب قاس - قاس أكثر من تراكيب لين - لين.

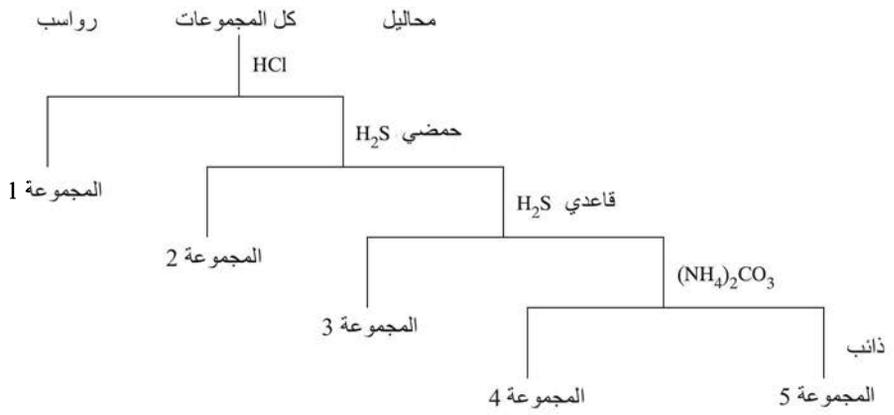
**مثال**

التحليل النوعي:

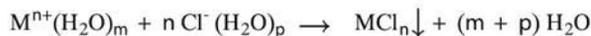
**الجدول 5-6**  
HSAB والتحليل النوعي

الفصل بناءً على التحليل النوعي

المجموعة 1	المجموعة 2	المجموعة 3	المجموعة 4	المجموعة 5
لين	على الحد الفاصل ولين	على الحد الفاصل	قاسي	قاسي
HCl	H <sub>2</sub> S (حامض)	H <sub>2</sub> S (قاعدة)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ذائب
رواسب	رواسب	رواسب	رواسب	رواسب
AgCl	HgS	MnS	CaCO <sub>3</sub>	Na <sup>+</sup>
PbCl <sub>2</sub>	CdS	FeS	SrCO <sub>3</sub>	K <sup>+</sup>
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CuS	CoS	BaCO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
	SnS	NiS		
	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	ZnS		
	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>		
	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Cr(OH) <sub>3</sub>		

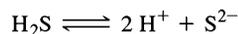


يمكن استخدام المخطط التقليدي للتحليل النوعي لإظهار كيفية استعمال نظرية HSAB لربطها مع سلوك الذائبة، حيث قد تظهر بعض المشاكل في عمليات الربط هذه. وفي التحليل النوعي لأيونات الفلز، يتم فصل الأيونات الموجبة بنجاح إلى مجموعات بالترسيب لاستخدامها في مزيد من التحاليل المفصلة. وتختلف التفاصيل باختلاف الكاشف (reagent) المستخدم، ولكنها تقع ضمن التصنيفات الموجودة في الجدول 5-6 بشكل عام. وتستخدم الكواشف في التحليل العادي، بحسب الترتيب المذكور من اليسار إلى اليمين. إن أيونات الفلز الحرة التي تترسب مع الكلوريد هي Ag<sup>+</sup> و Pb<sup>2+</sup> و Hg<sup>2+</sup> (المجموعة 1) على الرغم من اعتبارها أحماضاً ليونة، والكلوريد هو قاعدة قاسية إلى حد ما. ويظهر أن أحجام الأيونات تسمح بترايط قوي في الشبكة البلورية على الرغم من عدم التطابق هنا، ويعزى السبب جزئياً إلى أن تأثرها مع الماء (وهو قاعدة قاسية أخرى) ليس بالقوة الكافية لمنع الترسيب. ويفضل التفاعل:



على الرغم من ذوبان PbCl<sub>2</sub> بقدر كبير في الماء الساخن.

تتكون المجموعة 2 من أحماض لينة وعلى الحد الفاصل، والتي تكون قابلة للتسرب في محلول  $H_2S$  الحمضي، والذي يكون تركيز  $S^{2-}$  فيه قليلاً جداً بسبب وقوع الاتزان:



بعيداً إلى اليسار في محلول حمضي. تكون أيونات الفلزات في هذه المجموعة لينة بشكل كافٍ بحيث يكون تركيز قليل من الكبريتيد اللين كافياً لترسيبها.

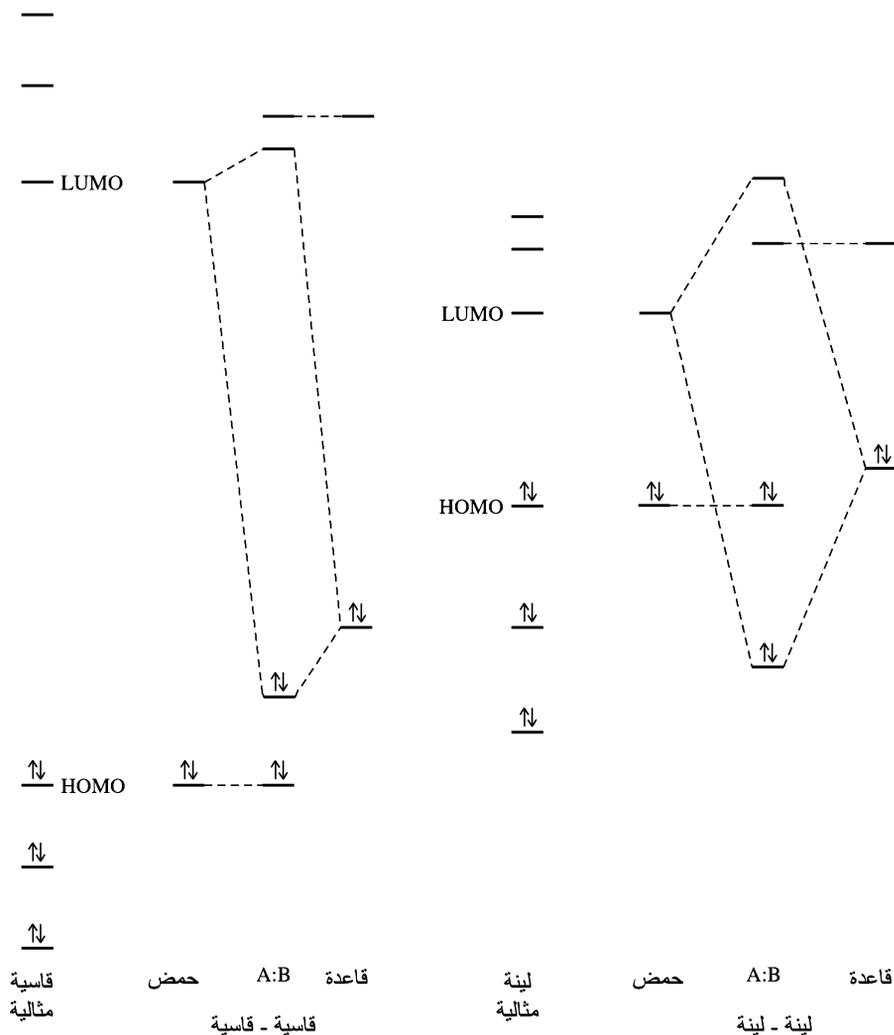
وتشمل المجموعة 3 الفلزات الانتقالية المتبقية في القائمة، وكلها أحماض على الحد الفاصل. ويقع الاتزان أعلاه بعيداً إلى اليمين في محلول  $H_2S$  القاعدي، حتى أن أيون الكبريتيد عالي التركيز يرسب هذه الأيونات الموجبة. وتكون  $Al^{3+}$  و  $Cr^{3+}$  قاسية بشكل كافٍ لدرجة تفضيلها  $OH^-$  على  $S^{2-}$ ، وتترسب على شكل هيدروكسيدات. ويمكن أن يكون  $Fe^{3+}$  حمضاً قاسياً كذلك، لكنه يختزل من قبل  $S^{2-}$  ويتسرب الحديد على شكل  $FeS$ . كما أن المجموعة 4 هي حالة واضحة للغاية من التأثيرات القاسية - القاسية، وتكون أيونات المجموعة 5 الموجبة أكبر حجماً، بشحنة إلكترونية واحدة فقط. لذلك يكون تأثيرها الكهروستاتيكي مع الأيونات السالبة قليلاً. ولهذا السبب لا تترسب إلا بوجود كواشف محددة للغاية مثل البيركلورات  $ClO_4^-$  للبتواسيوم، ورباعي فينيل البورات  $[B(C_6H_5)_4]^-$  أو أسيتات يورانيل الزنك  $[Zn(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_9]$ ، للصدويوم.

يبين هذا الملخص السريع لمخطط التحليل التراكيبي القاسية - القاسية، أو اللينة - اللينة التي تؤدي لأملاح غير ذائبة. ويبين أيضاً وجود قيود على هذه القواعد. فتترسب بعض الأيونات الموجبة التي تعد قاسية تحت الظروف نفسها لترسيب أيونات هي قطعاً لينة. ولهذا السبب يجب اعتبار أن أي تبيؤات للذائبة بناءً على اعتبارات HSAB مؤقتة، ويجب أخذ المذيب وتأثيرات أخرى بعين الاعتبار بعناية.

وتفسر نقاشات HSAB الشبيهة بهذه تكوين بعض الخامات الفلزية الموصوفة في الفصل الأول (تكون أيونات الفلزات اللينة التي على الحد الفاصل خامات الكبريتيد، وتكون أيونات الفلزات القاسية خامات الأكسيد، وتتج بعض الخامات مثل البوكسايت من رشح الأملاح الذائبة بعيداً). كما تفسر أيضاً بعض تفاعلات الليجنات مع الفلزات (تميل أيونات الأحماض التي على الحد الفاصل الموجبة لـ Co، Ni، و Cu، و Zn لتكوين معقدات -NCS، في حين تميل أيونات الأحماض الأكثر ليونة الموجبة لـ Rh، Ir، و Pd، و Pt، و Au، و Hg لتكوين معقدات -SCN). وتشمل بعض هذه الحالات عاملاً واحداً فقط؛ لكنه مهم في تفسير التوجهات في العديد من التفاعلات، وتوجد أمثلة على كل من ترابط -SCN و -NCS مع الفلز نفسه (البند 9-3-7)، جنباً إلى جنب مع مركبات تحتوي على نوعي الترابط، بحيث تربط النيوسيانات بين ذرتي فلز.

ويتبسط شديد إلى حد ما، يمكن التعامل مع مسألة المساواة والليونة بالنظر إلى التأثيرات القاسية - القاسية على أنها تأثيرات كهروستاتيكية بسيطة، بحيث يكون LUMO للحمض أعلى من HOMO للقاعدة، وكذلك تغير قليل نسبياً لطاقات المدارات عند تكوين ناتج الإضافة<sup>18</sup>. ويتضمن التأثير اللين - اللين طاقات HOMO، و LUMO أكثر تقارباً، وتعطي تغيراً كبيراً في طاقات المدارات عند تكوين ناتج الإضافة. ويبين الشكل 6-12 مخططات لمثل هذه التأثيرات، ولكنها تتطلب الحذر عند استخدامها. ويبدو أن الهبوط القليل في الطاقة في حالة التأثير القاسي - القاسي يشير إلى تأثيرات صغيرة فقط، ولا يعكس بالضرورة القضية كلها. وتعتمد التأثيرات القاسية - القاسية على قوة كهروستاتيكية طويلة المدى. ويمكن أن يكون هذا التأثير قوياً جداً. وتشير العديد من التأثيرات القاسية - القاسية، والليونة - اللينة، إلى أن التراكيبي القاسية - القاسية أقوى، وهي الدافع الأساسي للتفاعل. ويوفر التباين بين ناتج التأثير القاسي - القاسي والمواد المتفاعلة القاسية - اللينة في هذه الحالات فرق الطاقة الصافي الذي يدل على النواتج. ويجب أن نتذكر أن العديد من التفاعلات التي تطبق بها نهج HSAB تتضمن تنافساً بين زوجين مختلفين من مرافقات الأحماض والقواعد؛ حيث إن عدداً محدوداً فقط من الحالات هو متأثر واحد كبير بما فيه الكفاية للتغلب على التأثيرات الأخرى، ويحدد ما إذا كان التفاعل سيمضي قدماً.

<sup>18</sup>Jensen, pp. 262-265; C. K. Jørgensen, *Struct. Bonding (Berlin)*, 1966, 1, 234.



### الشكل 12-6 مخططات - LUMO

HOMO للتأثرات القاسية - القاسية،

والليينة - الليينة. المرجع:

permission from W. B. Jensen, *The Lewis Acid-Base Concepts*, Wiley-Interscience, New York, 1980, pp. 262-263. Copyright © 1980, John Wiley & Sons, Inc. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

### 2-3-6 القياسات الكمية

يوجد نهجان رئيسان للقياسات الكمية لتفاعلات الأحماض والقواعد؛ أحدهما تم تطويره من قبل بيروسون<sup>19</sup>، ويستخدم مصطلحات القاسي واللين ويعرف القساوة المطلقة  $\eta$  بأنها نصف الفرق بين طاقة التآين والألفة الإلكترونية (كلاهما بوحدة eV).

$$\eta = \frac{I - A}{2}$$

ويرتبط تعريف القساوة هذا بتعريف ميليكان للكهروسالبية، والذي دعاه ميليكان بالكهروسالبية المطلقة:

$$\chi = \frac{I + A}{2}$$

ويصف هذا النهج الحمض القاسي أو القاعدة القاسية بأنها مادة ذات فرق كبير بين طاقة تأينها وألفتها الإلكترونية. ويفترض أن طاقة التآين تقيس طاقة HOMO، في حين تقيس الألفة الإلكترونية طاقة LUMO لجزيء ما.

<sup>19</sup>R. G. Pearson, *Inorg. Chem.*, 1988, 27, 734.

$$E_{HOMO} = -I, E_{LUMO} = -A$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta}$$

وتعرف الليونة بأنها مقلوب القساوة  $\sigma = \frac{1}{\eta}$  وقد استخدم بيرسون القيم الخاصة بالذرات كقيم مكافئة تقريبية بسبب عدم وجود ألفة إلكترونية للأيونات السالبة.

توفر جزيئات الهالوجينات مثلاً جيداً لاستخدام نقاشات المدارات هذه لتوضيح HSAB. فكما يبين الشكل 6-13 يكون التوجه في  $\eta$  بالنسبة للهالوجينات موازياً للتغير في طاقات HOMO بسبب أن طاقات LUMO متساوية تقريباً. ويكون الفلور أكثر الهالوجينات كهروسالبية، كما أنه الهالوجين الأصغر والأقل استقطاباً، لذا فهو الأقسى. وباستخدام مصطلحات المدارات، فإن مدارات LUMO جميعها للهالوجينات كلها متماثلة تقريباً، وتزداد طاقات مدارات HOMO من  $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$ . كما تقل الكهروسالبية المطلقة بحسب الترتيب  $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$  وذلك بازدياد طاقات HOMO. وتقل القساوة كذلك بحسب الترتيب نفسه، وذلك بنقصان الفرق بين HOMO و LUMO. ويعطي جدول 6-6 بيانات لعدد من المواد الأخرى، ويمكن الرجوع إلى الملحق B-5.

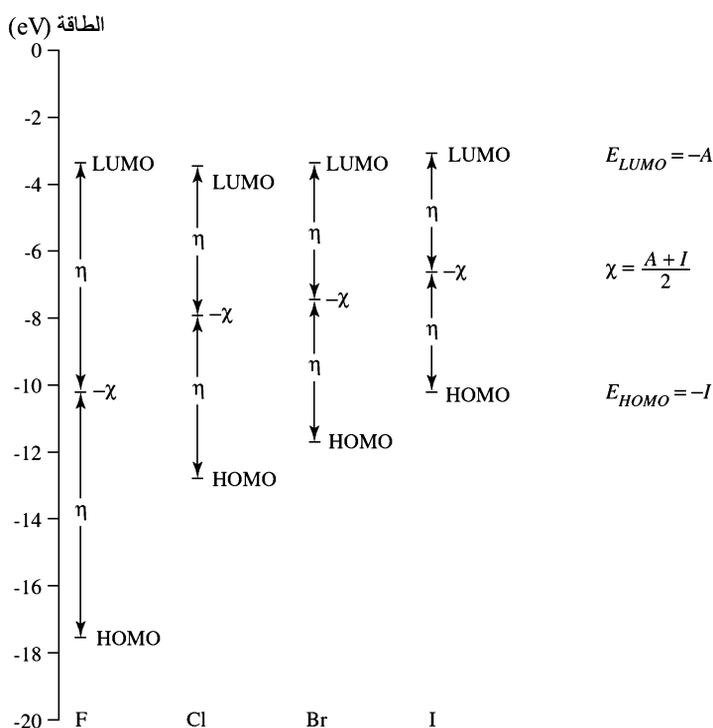
### تمرين 5-6

أكد على قيم الكهروسالبية المطلقة، والقساوة المطلقة للمواد التالية باستخدام البيانات من جدول 6-6 والملحق B-5.

أ)  $Al^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}$

ب)  $OH^-, Cl^-, NO_2^-$

ج)  $H_2O, NH_3, PH_3$



الشكل 6-13 مستويات الطاقة للهالوجينات. العلاقة بين الكهروسالبية المطلقة ( $\chi$ ) والقساوة المطلقة ( $\eta$ ) وطاقات HOMO و LUMO للهالوجينات.

الجدول 6-6  
معاملات التساوة (eV)

$\eta$	$\chi$	$A$	$I$	الأيون
45.77	74.22	28.45	119.99	Al <sup>3+</sup>
35.12	40.52	5.39	75.64	Li <sup>+</sup>
32.55	47.59	15.04	80.14	Mg <sup>2+</sup>
21.08	26.21	5.14	47.29	Na <sup>+</sup>
19.52	31.39	11.87	50.91	Ca <sup>2+</sup>
16.3	27.3	11.03	43.6	Sr <sup>2+</sup>
13.64	17.99	4.34	31.63	K <sup>+</sup>
10.88	28.84	17.96	39.72	Zn <sup>2+</sup>
7.7	26.5	18.76	34.2	Hg <sup>2+</sup>
6.96	14.53	7.58	21.49	Ag <sup>+</sup>
6.75	26.18	19.43	32.93	Pd <sup>2+</sup>
6.49	24.57	18.08	31.06	Rh <sup>2+</sup>
6.28	14.01	7.73	20.29	Cu <sup>+</sup>
5.98	18.78	12.80	24.76	Sc <sup>2+</sup>
5.86	22.62	16.76	28.47	Ru <sup>2+</sup>
5.6	14.90	9.23	20.5	Au <sup>+</sup>
9.7	6.2	- 3.5	15.81	BF <sub>3</sub>
9.5	3.1	- 6.4	12.6	H <sub>2</sub> O
8.2	2.6	- 5.6	10.7	NH <sub>3</sub>
6.7	5.7	- 1.0	12.3	PF <sub>3</sub>
6.3	1.5	- 4.8	7.8	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N
6.0	4.1	- 1.9	10.0	PH <sub>3</sub>
5.9	2.8	- 3.1	8.6	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> P
5.6	6.7	1.1	12.3	SO <sub>2</sub>
5.3	4.1	- 1.2	9.3	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
5.0	4.4	- 0.6	9.3	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N
7.01	10.41	3.40	17.42	F <sup>-</sup>
5.67	7.50	1.83	13.17	OH <sup>-</sup>
5.10	8.92	3.82	14.02	CN <sup>-</sup>
4.70	8.31	3.62	13.01	Cl <sup>-</sup>
4.24	7.60	3.36	11.84	Br <sup>-</sup>
> 3.9	> 6.2	2.30	> 10.1	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
3.70	6.76	3.06	10.45	I <sup>-</sup>

المصدر: R. G. Pearson, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 734.

ملاحظة: تم حساب قيم الأيونات السالبة من البيانات الخاصة بالجذور الكيميائية أو الذرات. ولا تكفي التساوية المطلقة لوصف التفاعلية بالكامل (فعلى سبيل المثال، فإن بعض الأحماض القاسية هي أحماض ضعيفة وبعضها قوي)، وتتعامل فقط مع ظروف الحالة الغازية. وقد اقترح دراغو ووايلاند<sup>20</sup> نظاماً كمياً لمعاملات الأحماض والقواعد كنهج آخر يأخذ بالحسبان التفاعلية بشكل كامل، وذلك بتضمين العوامل الكهروستاتيكية والتساهمية. ويستخدم هذا النهج المعادلة التالية:

$$-\Delta H = E_A E_B + C_A C_B$$

حيث  $\Delta H$  هي انثالبي التفاعل  $A + B \rightarrow AB$  في الحالة الغازية أو في مذيب خامل، و  $C$  و  $E$  هي معاملات يتم حسابها من بيانات تجريبية.  $E$  هو مقياس لسعة التأثيرات الكهروستاتيكية (الأيونية). و  $C$  هو مقياس القابلية

<sup>20</sup>R. S. Drago and B. B. Wayland, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 3571; R. S. Drago, G. C. Vogel, and T. E. Needham, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 6014; R. S. Drago, *Struct. Bonding (Berlin)*, **1973**, 15, 73; R. S. Drago, L. B. Parr, and C. S. Chamberlain, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 3203.

لتكوين روابط تساهمية، وتشير اللواحق السفلية لقيم مسندة للحمض والقاعدة، باختيار  $I_2$  كحمض مرجعي و  $N,N$ -

$E_B$	$C_B$	$E_A$	$C_A$
1.32		1.00	1.00
	7.40		

يود  $I_2$   
ثنائي ميثيل أسيتامين  $N,N$ -  
ثنائي إيثيل الكبريت

ثنائي ميثيل أسيتاميد وثنائي إيثيل كبريتيد كقواعد مرجعية. وتكون القيم المعرفة (بوحدة kcal/mol) هي:

يظهر جدول 6-7 بيانات ( $E_A$ ) و ( $C_A$ ) لأحماض مختارة وكذلك ( $C_B$ ) و ( $E_B$ ) لقواعد مختارة، كما توجد قائمة أطول في الملحق B-6. وبدمج قيم هذه المعاملات لأزواج الأحماض والقواعد، نحصل على انثاليبي التفاعل بوحدة kcal/mol، ويضربها في 4.184J/cal، نحصل على وحدة الجول (على الرغم من استخدامنا مقياس الجول في هذا الكتاب، فإن هذه الأرقام قد تم اشتقاقها بالأصل بوحدة الكلوري، وقد اخترنا الإبقاء عليها دون تغيير).

### الجدول 6-7

قيم ( $E_B$ ) و ( $C_B$ ) و ( $E_A$ ) و ( $C_A$ ) (kcal/mol)

$E_A$	$C_A$	الحمض
6.14	1.70	ثلاثي ميثيل البورون $B(CH_3)_3$
9.88	1.62	ثلاثي فلوريد البورون $BF_3$
16.9	1.43	ثلاثي إيثيل الألومنيوم $Al(CH_3)_3$
1.00*	1.00*	يود $I_2$
13.3	0.881	ثلاثي ميثيل الجاليوم $Ga(CH_3)_3$
5.10	0.830	أحادي كلوريد اليود $ICl$
0.920	0.808	ثاني أكسيد الكبريت $SO_2$
4.33	0.442	فيتول $C_6H_5OH$
2.04	0.300	كحول البيوتل الثلاثي $C_4H_9OH$
2.54	0.295	البيروكس $C_4H_4NH$
3.02	0.159	كلورفلور $CHCl_3$

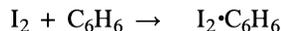
$E_B$	$C_B$	القاعدة
0.704	13.2	أزا ثنائي [2.2.2] الأوكتان الحلقي كوبونوكلازين $HC(C_2H_4)_3N$
0.808	11.54	ثلاثي ميثيل أمين $(CH_3)_3N$
0.991	11.09	ثلاثي إيثيل أمين $(C_2H_5)_3N$
1.09	8.73	ثنائي ميثيل أمين $(CH_3)_2NH$
0.399	7.40*	ثنائي إيثيل الكبريت $(C_2H_5)_2S$
1.17	6.40	بيريدين $C_5H_5N$
1.30	5.88	ميثل أمين $CH_3NH_2$
1.36	3.46	أمونيا $NH_3$
0.963	3.25	ثنائي إيثيل إيثر $(C_2H_5)_2O$
1.32*	2.58	ثنائي إيثيل أسيتاميد $N,N$ - $(CH_3)_2NCOCH_3$
0.525	0.681	بنزين $C_6H_6$

المصدر: R. S. Drago, *J. Chem. Educ.*, 1974, 51, 300.

ملاحظة: \* قيم مرجعية

ويظهر فحص هذه البيانات أن معظم الأحماض لها قيم  $C_A$  أقل، وقيم  $E_A$  أكبر من  $I_2$ . وبسبب أن  $I_2$  لا يمتلك ثنائي قطب دائماً، فإن له جذباً كهروستاتيكيةً قليلاً للقواعد و  $E_A$  قليلة. ومن ناحية أخرى فإن له ميلاً قوياً للترابط مع بعض القواعد الأخرى ذات  $C_A$  كبيرة نسبياً، ولأنه تم اختيار 1.00 كقيمة مرجعية لكلا المعاملين ل  $I_2$ ، فإن معظم قيم  $C_A$  تكون أقل من 1، ومعظم قيم  $E_A$  أكبر من 1. وتكون العلاقة معكوسة بالنسبة ل  $C_B$  و  $E_B$ .

يبين مثال اليود والبنزين كيفية استخدام هذه الجداول:



قاعدة حمض

$$-\Delta H = E_A E_B + C_A C_B \quad \text{أو} \quad \Delta H = -(E_A E_B + C_A C_B)$$

$$\Delta H = -([1.00 \times 0.681] + [1.00 \times 0.525]) = -1.206 \text{ kcal/mol, أو } -5.046 \text{ kJ/mol}$$

في حين تكون القيم التجريبية  $\Delta H$  هي  $-1.3 \text{ kcal/mol}$  أو  $-5.5 \text{ kJ/mol}$ ، أي أكبر بنسبة 10%<sup>21</sup> وهذا الناتج هو ناتج إضافة ضعيف (حيث يكون للقواعد الأخرى المتحدة مع  $I_2$  انتالبي أكبر بعشر مرات) ولا تتفق الحسابات مع التجربة وغيرها أيضاً. وبسبب وجود مجموعة واحدة فقط من الأرقام لكل مركب، فقد طور دراجو طرقاً إحصائية لحساب معدل البيانات التجريبية من تراكيب مختلفة. ويكون الاتفاق بين الانتالبي المحسوبة والتجريبية ضمن 5% في العديد من الحالات.

ويمكن رؤية ظاهرة لم يتم أخذها بالحسبان من قبل الطرق الأخرى في جدول 6-8<sup>22</sup> والتي تبين سلسلة من أربعة أحماض وخمسة قواعد بحيث تزداد كل من E، وC. وفي معظم وصفات الترابط، كلما زاد الترابط الكهروستاتيكي (الأيوني)، قل الترابط التساهمي. ولكن تبين هذه البيانات أن كليهما يزداد في الوقت نفسه. وقال دراجو إن ذلك يعني أن منهج E، وC يفسر ناتج إضافة الأحماض والقواعد بشكل أفضل من نظرية HSAB الموصوفة سابقاً.

### مثال

احسب انتالبي تكوين ناتج الإضافة بحسب معادلة دراجو ل E، وC لتفاعلات  $I_2$  مع ثنائي إيثيل إيثروثنائي إيثيل كبريتيد:

$\Delta H$ العملية	$E_A$	$E_B$	$C_A$	$C_B$	$\Delta H$ (kcal/mol)
-4.2					$([1.00 \times 0.963] + [1.00 \times 3.25]) = -4.21$
-7.8					$([1.00 \times 0.339] + [1.00 \times 7.40]) = -7.74$

يتضح أن التوافق جيد جداً، حيث يكون حاصل ضرب  $C_A \times C_B$  هو العامل الرئيس. ويتفاعل الكبريت الأكثر ليونة مع  $I_2$  اللين بشكل قوي.

### تمرين 6-6

احسب انتالبي تكوين ناتج الإضافة المتوقعة بحسب معادلة دراجو ل E، وC للتراكيب التالية. وفسر التوجهات بناءً على المشاركات الكهروستاتيكية والتساهمية.

(أ) تفاعل  $BF_3$  مع الأمونيا، ميثيل أمين، ثنائي إيثيل أمين، وثلاثي إيثيل أمين.

(ب) تفاعل البيريدين مع ثلاثي ميثيل البورون، ثلاثي ميثيل الألمنيوم، وثلاثي ميثيل الجاليوم.

### الجدول 8-6

تغيرات E، وC الموازية في الأحماض والقواعد

$E_A$	$C_A$	حمض
3.02	0.154	$CHCl_3$
4.33	0.442	$C_6H_5OH$
4.48	0.530	$m-CF_3C_6H_4OH$
6.14	1.70	$B(CH_3)_3$
$E_B$	$C_B$	القاعدة
0.525	0.681	$C_6H_6$
0.886	1.34	$CH_3CN$
0.987	2.33	$(CH_3)_2CO$
1.34	2.85	$(CH_3)_2SO$
1.36	3.46	$NH_3$

<sup>21</sup>R. M. Keefer and L. J. Andrews, J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 2164.

<sup>22</sup>R. S. Drago, J. Chem. Educ., 1974, 51, 300.

وقد أكد نظام دراجو على عاملين لهما علاقة بقوة الحمض والقاعدة (الكهروستاتيكي والتساهمي) بحدي هذه المعادلة الخاصة بانثالبي التفاعل. وقد وضع نظام بيرسون تأكيداً واضحاً على العامل التساهمي. وقد اقترح بيرسون<sup>23</sup> المعادلة:  $K = S_A S_B + \sigma_A \sigma_B$  بتعديل القوة الذاتية S بعامل ليونة  $\sigma$ . وتؤدي قيم أكبر للقوة والليونة بعد ذلك إلى ثوابت اتران أو ثوابت سرعة تفاعل أكبر. وعلى الرغم من أن بيرسون لم يضم أي أرقام لهذه المعادلة، إلا أنه تبين الحاجة للأخذ بعين الاعتبار أكثر من المساواة والليونة عند التعامل مع تفاعلات الأحماض والقواعد. ومع ذلك فإن تطويره الأكثر حداثة للمساواة المطلقة قد استند إلى طاقات المدارات، وينتج معاملات واحداً يأخذ بالاعتبار تفاعلات الحالة الغازية فقط. وتعد معاملات دراجو E، و C ومعاملات HSAB لبيرسون مفيدة، ولكنها لا تشمل الحالات جميعها، بحيث يكون من الضروري عادة الحكم على التفاعلات ذات المعلومات غير المكتملة. ومن الممكن إجراء مقارنات كمية عند توافر أرقام (قيم) E، و C. في حين قد يوفر نهج HSAB النوعي دليلاً تقريبياً لتوقع التفاعلات عند عدم توافر أرقام (قيم) E، و C. ويبين فحص هذه الجداول تداخلاً قليلاً للأمتثلة التي اختارها كل من دراجو وبيرسون.

وقد تم ذكر عامل إضافي بشكل متكرر في هذا الفصل وهو الإذابة، ولم تحسب حساب هذا العامل أي من النظريتين الكميتين. وتتأثر التفاعلات في معظم الحالات بتأثيرات المذيب والتي قد تشجع التفاعلات أو تعيقها، اعتماداً على تفاصيل هذه التأثيرات.

#### 4-6 1-4-6 قياس تأثيرات الأحماض والقواعد

##### قوة الأحماض والقواعد

من الممكن قياس التأثيرات بين الأحماض والقواعد بعدة وسائل هي:

- (1) قد تدل التغيرات في درجتي الغليان أو الانصهار على وجود نواتج الإضافة، فتكون درجتا الغليان والانصهار أعلى مما هو متوقع للمذيبات المرتبطة بروابط هيدروجينية كالماء، والميثانول، ونواتج الإضافة مثل  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .
- (2) قد تستخدم طرق القياس الحرارية المباشرة أو الاعتماد الحراري على ثوابت الاتزان لقياس الانثالبي والأنتروبي لتفاعلات الأحماض والقواعد. ويوفر القسم التالي مزيداً من التفاصيل عن كيفية استخدام البيانات من هذه القياسات.
- (3) قد توفر قياسات الحالة الغازية لتكوين المواد المبرتنة بيانات ديناميكية حرارية مماثلة.
- (4) قد توفر الأطياف تحت الحمراء قياساً غير مباشر للترابط في نواتج إضافة الأحماض والقواعد بإظهار التغيرات في ثوابت قوة الرابطة. فعلى سبيل المثال فإن لـ CO الحرة حزمة C-O ممتدة عند  $2143 \text{ cm}^{-1}$ ، أما حزمة C-O لـ CO فتوجد في  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  عند  $2058 \text{ cm}^{-1}$ .
- (5) توفر ثوابت اقتران الطنين النووي المغناطيسي قياساً غير مباشر لتغيرات الترابط في تكوين ناتج الإضافة.
- (6) قد تبين الأطياف فوق البنفسجية أو المرئية تغيرات في مستويات الطاقة في الجزيئات عند اتحادها.

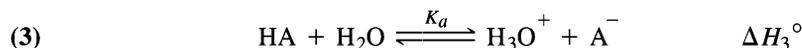
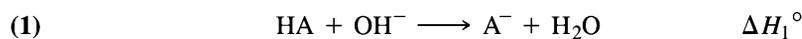
تعطي الطرق المختلفة لقياس قوة الأحماض والقواعد نتائج مختلفة، وهذا ليس مفاجئاً عندما نأخذ بعين الاعتبار الخواص الفيزيائية التي يجري قياسها. ويفسر القسم التالي بعض نواحي قوة الأحماض والقواعد، إضافة لتفسيرات مختصرة للطرق التجريبية المستخدمة.

<sup>23</sup>R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, 1968, 45, 581.

## 2-4-6 القياسات الديناميكية الحرارية (الثرموديناميكا)

قد يتم قياس تغير الإنتالبي لبعض التفاعلات بشكل مباشر. ولكن بالنسبة للتفاعلات التي لا تكون مكتملة (كما في تفاعلات الأحماض والقواعد الشائعة)، فقد يتم جمع بيانات الديناميكا الحرارية لها باستخدام قانون (هس) للحصول على البيانات المطلوبة. فعلى سبيل المثال من الممكن إيجاد الإنتالبي والأنتروبي لتأين حمض ضعيف، HA، بقياس:

التغير في المحتوى الحراري



ومن العلاقات الينامية الحرارية الاعتيادية:

$$(4) \quad \Delta H_3^\circ = \Delta H_1^\circ - \Delta H_2^\circ$$

لأن التفاعل 3 = التفاعل 1 - التفاعل 2:

$$(5) \quad \Delta S_3^\circ = \Delta S_1^\circ - \Delta S_2^\circ$$

$$(6) \quad \Delta G_3^\circ = -RT \ln K_a = \Delta H_3^\circ - T\Delta S_3^\circ$$

وبإعادة ترتيب 6:

$$(7) \quad \ln K_a = -\Delta H_3^\circ/RT + \Delta S_3^\circ/R$$

وبشكل طبيعي قد تكون الحسابات النهائية أكثر تعقيداً من هذه عندما يتفكك HA بشكل جزئي في التفاعل الأول، مع بقاء النهج نفسه. ومن الممكن أيضاً قياس ثابت الاتزان عند درجات حرارة مختلفة، واستخدام معادلة (6) لحساب  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$ . ويكون ميل الخط عند رسم  $\ln K_a$  مع  $1/T$  مساوياً لـ  $-\Delta H_3^\circ/R$  ويكون التقاطع مساوياً لـ  $\Delta S_3^\circ/R$ . وتنجح هذه الطريقة طالما لم تتغير  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  بصورة كبيرة ضمن مدى درجة الحرارة المستخدم، ويكون هذا الشرط صعباً في بعض الحالات. ويبين جدول 6-9 بيانات  $\Delta H_3^\circ/R$  و  $\Delta S^\circ$  و  $\Delta H^\circ$  لحمض الخل.

## الجدول 6-9

الديناميكا الحرارية لتفكك حمض الخل

	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )		$\Delta S^\circ$ (JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )		
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$	-55.9		-80.4		
$\text{HOAc} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{OAc}^-$	-56.3		-12.0		
$\text{HOAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OAc}^-$					
$T$ (K)	303	308	313	318	323
$K_a$ ( $\times 10^{-5}$ )	1.750	1.728	1.703	1.670	1.633

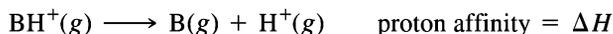
ملاحظة: تتغير  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  لهذه التفاعلات بصورة سريعة مع تغير درجة الحرارة، وتكون الحسابات المستندة إلى هذه البيانات صالحة فقط في مدى درجة الحرارة المحدود والمبين أعلاه.

## تمرين 6-7

استخدم البيانات الموجودة في الجدول 6-9 لحساب الانتالبي والأنثروبي لتفاعل تفكك حمض الخل باستخدام: (أ) معادلات (4) و (5)، (ب) الاعتماد الحراري لـ  $Ka$  للمعادلة (7) برسم  $\ln Ka$  مع  $1/T$ .

## 3-4-6 الألفة البروتونية

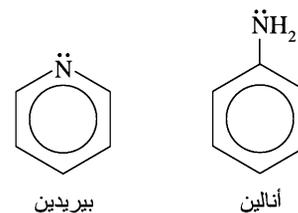
تعد الألفة البروتونية في الحالة الغازية واحدة من أكثر قياسات قوة الأحماض والقواعد نقاءً، ولكنها صعبة لتفاعلات المعاليل.<sup>24</sup>



وتعني الألفة البروتونية الكبيرة صعوبة إزالة أيون الهيدروجين؛ وهذا يعني أن B هي قاعدة قوية، وأن  $BH^+$  حمض ضعيف في الحالة الغازية. ومن الممكن استخدام طيف الكتلة وطيف الطنين السيكلوتروني للأيون<sup>25</sup> في الحالات المفضلة لقياس التفاعل بشكل غير مباشر.

يتغير جهد الحزمة الإلكترونية المتأينة بخليط من B و  $H_2$  حتى ظهور  $BH^+$  في الناتج من جهاز قياس الطيف. ويمكن حينها حساب انتالبي التكوين  $BH^+$  من جهد الحزمة الإلكترونية، وتجمع مع انتالبي تكوين كل من B و  $H^+$  لحساب تغير الانتالبي للتفاعل.

وعلى الرغم من المفهوم البسيط، إلا أن لقيم الألفة البروتونية المقاسة عدم دقة كبيرة؛ وذلك بسبب أن الجزيئات المعنية تكون عادة في الحالة المتهيجة (بوجود زيادة في الطاقة فوق الحالة الأرضية العادية) وأن بعض المواد لا تنتج  $BH^+$  كشيئية. إضافة إلى ذلك وتحت الظروف التجريبية الشائعة، يجب أن يتم جمع الألفة البروتونية مع تأثيرات المذيب، أو أي تأثيرات بيئية أخرى لتلائم التفاعلات الفعلية. ومع ذلك فإن الألفة البروتونية في الحالة الغازية تكون مفيدة في تحديد العوامل المختلفة التي تؤثر في تصرف الأحماض والقواعد وأهميتها. فعلى سبيل المثال فإن لهيدروكسيدات الفلزات القلوية، والتي تتساوى بقاعدتها في المحلول المائي، قاعدية في الحالة الغازية بالترتيب التالي  $CsOH < KOH < NaOH < LiOH$ . ويطلق هذا الترتيب زيادة القدرة على إطلاق إلكترونات الأيون الموجب لهذه الهيدروكسيدات. وقد أظهرت دراسات الألفة البروتونية أيضاً أن البيريدين، والأنيلين، المينين في الشكل 6-14، هي قواعد أقوى من الأمونيا في الحالة الغازية، ولكنها أضعف من الأمونيا في المحلول المائي<sup>26</sup>. ومن المفترض أن ذلك بسبب أن تأثر أيون الأمونيا مع الماء يكون مفضلاً أكثر من تأثر أيونات البيريدينيوم أو الأنيلينوم. وتسمح مقارنات أخرى لبيانات الحالة الغازية مع المحلول بفصل جزئي على الأقل بين العوامل المختلفة التي تؤثر في التفاعلات.



الشكل 6-14 بناءات البيريدين والأنيلين.

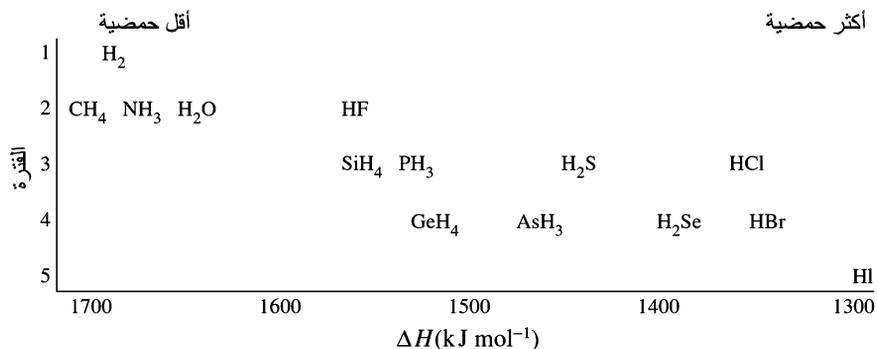
## 4-4-6 الحمضية والقاعدية لمركبات الهيدروجين الثنائية

تتراوح مركبات الهيدروجين الثنائية (المركبات المحتوية على هيدروجين وعنصر آخر فقط) بين الأحماض القوية  $HCl$ ، و  $HBr$ ، و  $HI$  والقاعدة الضعيفة  $NH_3$ . لا تظهر المركبات الأخرى مثل  $CH_4$  أي خواص حمضية أو قاعدية تقريباً. ويبين الشكل 6-15 بعض هذه المركبات مرتبة بحسب زيادة الحمضية في الحالة الغازية من اليسار إلى اليمين.

<sup>24</sup>H. L. Finston and A. C. Rychman, *A New View of Current Acid-Base Theories*, John Wiley & Sons, New York, 1982, pp. 53-62.

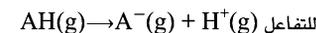
<sup>25</sup>R. S. Drago, *Physical Methods in Chemistry*, W. B. Saunders, Philadelphia, 1977, pp. 552-565.

<sup>26</sup>H. L. Finston and A. C. Rychman, *A New View of Current Acid-base Theories*, John Wiley & Sons, New York, 1982, pp. 59-60.



الشكل 6-15: حمضية مركبات الهيدروجين

النشائية. انثالي التملك بوحدة KJ/mole



(وهي رقمياً الألفة البروتونية نفسها) المرجع:

J.E.Bartmess

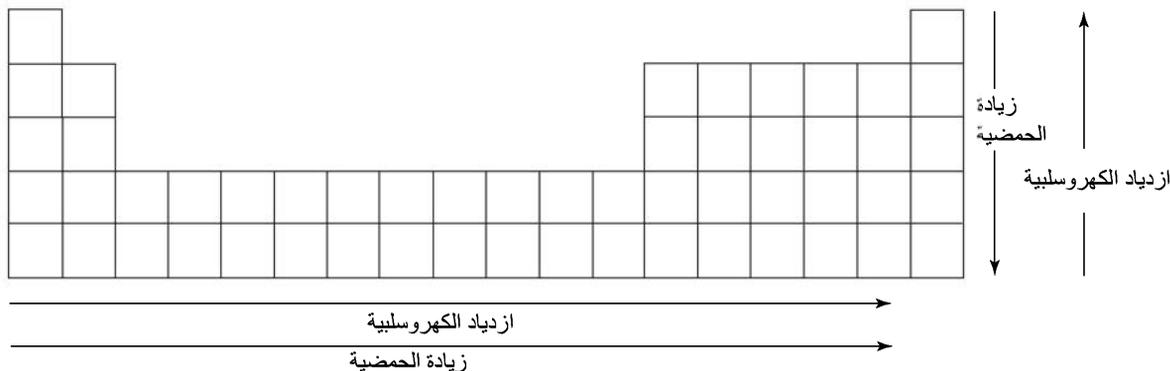
J. A. Scott, and R. T. McIver, Jr.,  
*J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 6046;  
 AsH<sub>3</sub> value from J. E. Bartmess and  
 R. T. McIver, Jr., *Gas Phase Ion  
 Chemistry*, M. T. Bowers, ed., Academic  
 Press, New York, 1979, p. 87.)

يظهر وجود توجيهين متضادين بشكل ظاهري، حيث تزداد الحمضية بزيادة عدد الإلكترونات في الذرة المركزية، في كلا الاتجاهين؛ الأفقي والعمودي في الجدول، ولكن تأثيرات الكهروسالبية تكون معكوسة للاتجاهين، كما يبين ذلك الشكل 6-16.

تزداد الحمضية لمجموعة ما (عمود في الجدول الدوري) في اتجاه أسفل السلسلة كما في  $\text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{S} > \text{H}_2\text{O}$  ويكون الحمض الأقوى هو العضو الأكبر حجماً، والأثقل والأدنى في الجدول الدوري الذي يحتوي على اللافلز ذي الكهروسالبية الأقل في المجموعة. وتفسير هذا أن كثافة شحنة القواعد المرافقة ( $\text{SeH}^-$ ,  $\text{SH}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ) للجزيئات الأكبر حجماً أقل، وبالتالي يكون جذبها لأيونات الهيدروجين أقل كذلك (فتكون رابطة H-O أقوى من رابطة H-S، والتي بدورها أقوى من رابطة H-Se). وكنتيجة لذلك فإن الجزيئات الأكبر حجماً هي أحماض أقوى وقواعدها المرافقة أضعف.

ومن ناحية أخرى تزداد حمضية مركبات العناصر ذات الكهروسالبية الأكبر في اتجاه اليمين. ولا يمكن استخدام نقاش الكهروسالبية، لأن العناصر الأكثر كهروسالبية في هذه السلسلة تكون أحماضاً أقوى. وعلى الرغم من عدم وجود أي أهمية أساسية، فإن أحد التفسيرات التي تساعد في تذكر الاتجاهات يقسم شحنة -1 لكل قاعدة مرافقة بشكل متساو بين الأزواج الحرة. لذلك فإن  $\text{NH}_2^-$  له شحنة -1 موزعة على زوجين حرين، أو  $-\frac{1}{2}$  لكل منهما. كذلك فإن  $-\frac{1}{3}$  لها شحنة -1 موزعة على أربعة أزواج حرة، كل منها بشحنة  $-\frac{1}{4}$ . فيكون لأيون الأميد،  $\text{NH}_2^-$ ، قوة الجذب الأكبر للبروتونات. لهذا يكون أيون الأميد الأقوى من بين هذه القواعد المرافقة الثلاثة، ويكون الأمونيا الحمض الأضعف من بين الثلاثة. ويكون ترتيب قوة الحمض بحسب التوجه التالي:  $\text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O} < \text{HF}$ .

وما تزال التوجهات نفسها عند قياس حمضية هذه المركبات في محلول مائي. وتكون التفاعلات أكثر تعقيداً، مكونة أيونات مميهة، ولكن التأثيرات الكلية هي نفسها. وتتساوى أحماض الهيدروهاليك الثلاثة الأثقل ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ) بقوتها في الماء بسبب التسوية للماء. (هناك شرح مفصل أكثر لتفاصيل التسوية



الشكل 6-16 توجهات الحمضية والكهروسالبية في الهيدريدات النشائية.

وتأثيرات المذيب الأخرى في الأقسام 6-4-9 و 6-4-10). إن كل مركبات الهيدروجين الثنائية الأخرى هي أحماض أضعف، حيث تقل قوتها الحمضية في اتجاه اليسار في الجدول الدوري. فلا يبدي أي من الميثان أو الأمونيا أي سلوك حمضي في المحلول المائي، وكذلك السيلان ( $\text{SiH}_4$ ) و الفوسفين ( $\text{PH}_3$ ).

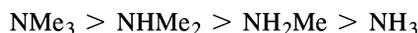
### 5-4-6 التأثيرات التحريضية

إن إحلال الذرات أو المجموعات الكهروسالبية مثل الفلور أو الكلور بدلاً من الهيدروجين في الأمونيا أو الفوسفين ينتج قواعد أضعف؛ لأن الذرة الكهروسالبية تسحب الإلكترونات في اتجاهها، مما يجعل الشحنة السالبة على ذرة النيتروجين أو الفسفور أقل، إضافة إلى أن زوجها المفرد قد تم منحه أصلاً للحمض. فعلى سبيل المثال، يكون  $\text{PF}_3$



قاعدة أضعف بكثير من  $\text{PH}_3$ .

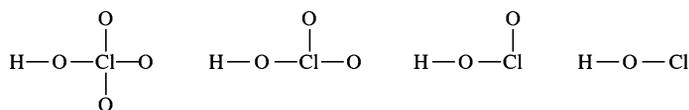
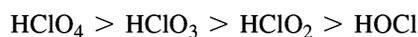
وينتج تأثير مماثل في الاتجاه العكسي من إحلال مجموعات الألكيل مكان الهيدروجين. فمثلاً تساهم مجموعات الألكيل في الأمينات بإلكترونات للنيتروجين، مما يزيد من صفتها السالبة ويجعلها قاعدة أقوى. وتزيد إحلالات إضافية من هذا التأثير بحسب الترتيب التالي لقوة القواعد في الحالة الغازية:



تشابه التأثيرات التحريضية تلك التأثيرات التي توجد في الجزيئات العضوية المحتوية على مجموعات تساهم بإلكترونات أو تسحبها. ومرة أخرى يجب توخي الحذر عند تطبيق هذه الفكرة على مركبات أخرى. فإن هاليدات البورون لا تتبع هذا المنحى في التفسير؛ لأن  $\text{BF}_3$  و  $\text{BCl}_3$  تحتوي على ترابط  $\pi$  كبير، مما يزيد الكثافة الإلكترونية على ذرة البورون. وتجعل التأثيرات التحريضية  $\text{BF}_3$  الحمض الأقوى؛ لأن الكهروسالبية العالية لذرات الفلور تسحب الإلكترونات بعيداً عن ذرة البورون. وفي حقيقة الأمر، فإن قوة الحمض تكون بحسب الترتيب  $\text{BF}_3 > \text{BCl}_3 \leq \text{BBR}_3$ .

### 6-4-6 قوة الأحماض الأكسجينية

تكون قوة الحمض في محلول مائي لسلسلة من الأحماض الأكسجينية للكلور بحسب الترتيب التالي:



وقد اقترح باولنج قاعدة تتنبأ بقوة مثل هذه الأحماض بشكل شبه كمي، اعتماداً على  $n$ ، أي عدد ذرات الأكسجين غير المهدرجة لكل جزيء. وقد وصفت معادلة باولنج الحمضية عند  $25^\circ\text{C}$  بأنها  $pK_a \approx 9 - 7n$ . ولقد اقترحت معادلات عديدة أخرى مثل:  $pK_a \approx 8 - 5n$ ، والتي تلائم الأحماض بشكل أفضل. (تذكر: كلما زادت قوة الحمض، قلت قيمة  $pK_a$ ). وتكون قيم  $pK_a$  للأحماض أعلاه هي:

الأضعف			الأقوى	الحمض
HOCl	HClO <sub>2</sub>	HClO <sub>3</sub>	HClO <sub>4</sub>	
0	1	2	3	<i>n</i>
9	2	-5	-12	<i>pK<sub>a</sub></i> (المحسوبة) (9 - 7 <i>n</i> )
8	3	-2	-7	<i>pK<sub>a</sub></i> (المحسوبة) (8 - 5 <i>n</i> )
7.2	2	-1	(-10)	<i>pK<sub>a</sub></i> (التجريبية)

حيث إن القيمة التجريبية له HClO<sub>4</sub> غير مؤكدة إلى حد ما. ليس لأي من المعادلتين صحة عالية، لكنهما توفران قيمة تقريبية. تزداد قيم *pK<sub>a</sub>* بحوالي 5 مقياس مع كل إزالة لبروتون من الأحماض الأوكسجينية التي لديها أكثر من ذرة هيدروجين قابلة للتأين:

	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
<i>pK<sub>a</sub></i> (by 9 - 7 <i>n</i> )	2	7	12	-5	0
<i>pK<sub>a</sub></i> (by 8 - 5 <i>n</i> )	3	8	13	-2	3
<i>pK<sub>a</sub></i> (التجريبية)	2.15	7.20	12.37	<0	2

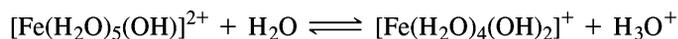
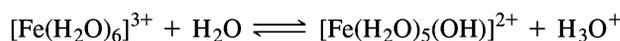
يتوقف التفسير الجزيئي لهذه التقريبات على الكهروسالبية؛ وذلك لأن كهروسالبية كل ذرة أكسجين غير مهدرجة تكون عالية، فتسحب الإلكترونات بعيداً عن الذرة المركزية، مما يزيد في الشحنة الموجبة على الذرة المركزية. وتسحب هذه الشحنة الموجبة بدورها الإلكترونات من ذرة الأكسجين غير المهدرجة ذاتها. وتكون المحصلة النهائية رابطة O-H أضعف (تكون الكثافة الإلكترونية أقل في هذه الروابط)، مما يسهل على الجزيء أن يتصرف كحمض بخسارة H<sup>+</sup>. فكلما ازداد عدد ذرات الأكسجين ذات الكهروسالبية العالية، تزداد القوة الحمضية للجزيء أيضاً. ويمكن رؤية النقاش نفسه من وجهة نظر القاعدة المرافقة، فتتوزع الشحنة السالبة للقاعدة المرافقة على ذرات الأكسجين غير المهدرجة جميعها. وكلما زاد عدد ذرات الأكسجين التي تشارك بالشحنة السالبة، زاد استقرار القاعدة المرافقة وضعفت، وزادت قوة الحمض المهدرج. ويعطي هذا التفسير النتيجة نفسها كأولى؛ كلما زاد عدد ذرات الأكسجين غير المهدرجة، زادت قوة الحمض.

### تمرين 6-8:

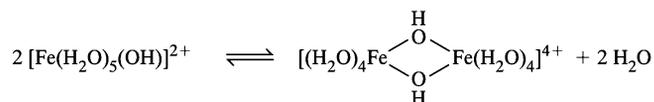
- (أ) احسب قيم *pK<sub>a</sub>* التقريبية لـ H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> باستخدام كلا المعادلتين أعلاه.
- (ب) توجد ذرة هيدروجين واحدة مرتبطة مع الفسفور في H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>. احسب قيم *pK<sub>a</sub>* التقريبية لـ H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> باستخدام كلا المعادلتين أعلاه.

### 7-4-6 حمضية الأيونات الموجبة (Cations) في المحلول المائي

تبدى العديد من الأيونات الموجبة تصرفاً حمضياً في المحلول. فعلى سبيل المثال، يكون Fe<sup>3+</sup> محلولاً حمضياً في الماء، بحيث تتكون أيونات الحديد الصفراء أو البنية بحسب التفاعلات التالية:



تجسر الهيدروكسيد أو الأكسيد ذرات الفلز في المحاليل الأقل حمضية (أو الأكثر قاعدية)، حيث تشجع الشحنة الموجبة العالية على تفكك المزيد من أيونات الهيدروجين، وترسب تكتلات هيدروكسيد الفلز المميهة. وتكون الخطوة الأولى المحتملة في هذه العملية هي:



وبشكل عام، تكون أيونات الفلزات ذات الشحنات الكبيرة وأنصاف الأقطار الأصغر أحماضاً أقوى. ولا تظهر الفلزات القلوية أساساً أي حمضية، في حين تظهر الفلزات القلوية الترابية بعضاً منها فقط. كما تكون الفلزات الانتقالية ذات الشحنة  $2+$  أحماضاً ضعيفة، وأيونات الفلزات الانتقالية ذات الشحنة  $3+$  أحماضاً متوسطة القوة. أما الأيونات التي قد تكون شحنتها  $4+$  أو أكثر، كأيونات ذرة واحدة، فتكون أحماضاً قوية في المحاليل المائية لدرجة أنها توجد فقط كأيونات مؤكسجة. ويبين جدول 6-10 بعض الأمثلة على ثوابت تفكك الأحماض.

### الجدول 6-10

#### حمضية أيونات الفلزات المميهة،

$K_a$	أيون الفلز	$K_a$	أيون الفلز
$5 \times 10^{-9}$	$\text{Fe}^{2+}$	$6.7 \times 10^{-3}$	$\text{Fe}^{3+}$
$5 \times 10^{-9}$	$\text{Cu}^{2+}$	$1.6 \times 10^{-4}$	$\text{Cr}^{3+}$
$5 \times 10^{-10}$	$\text{Ni}^{2+}$	$1.1 \times 10^{-5}$	$\text{Al}^{3+}$
$2.5 \times 10^{-10}$	$\text{Zn}^{2+}$	$1.1 \times 10^{-5}$	$\text{Sc}^{3+}$

ملاحظة: هنا ثوابت الاتزان لـ  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_m]^{n+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{m-1}(\text{OH})]^{(n-1)+} + \text{H}_3\text{O}^+$ .

وتعدّ ذاتية هيدروكسيد الفلز أيضاً قياساً لحمضية الأيون الموجب. فكلما زادت القوة الحمضية للأيون الموجب، قلّت ذاتية الهيدروكسيد. وبشكل عام، فإن أيونات  $3+$  للفلزات الانتقالية هي حمضية بشكل كاف لتكوين هيدروكسيدات ترسب حتى في المحاليل قليلة الحمضية المتكونة عند ذوبان أملاحها في الماء. ويُعدّ اللون الأصفر لمحاليل الحديد III المذكورة سابقاً كمثال. كما يتكون راسب قليل أيضاً في المحاليل المركزة. ولكن إذا أضيف حمض فإن الراسب يذوب، ويختفي اللون (يكون لون (Fe(III)) بنفسجياً في المحاليل المركزة، وعديم اللون في المحاليل المخففة)، وترسب أيونات المقطع-d ذات الشحنة  $2+$  و  $\text{Mg}^{2+}$  كهيدروكسيدات في المحاليل المتعادلة، أو الحمضية الضعيفة. وتكون أيونات العناصر القلوية الترابية حمضية بشكل ضعيف، لدرجة أنه لا يمكن قياس أي تأثيرات لـ pH. ويبين جدول 6-11 بعض ثوابت حاصل الذائبية.

### الجدول 6-11

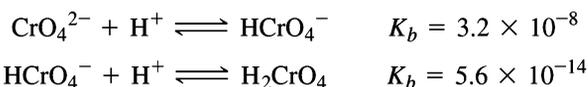
#### ثوابت حاصل الذائبية

$K_{sp}$	هيدروكسيد الفلز	$K_{sp}$	هيدروكسيد الفلز
$8 \times 10^{-16}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$6 \times 10^{-38}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
$2.2 \times 10^{-20}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$7 \times 10^{-31}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$
$2 \times 10^{-15}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$1.4 \times 10^{-34}$	$\text{Al}(\text{OH})_3$
$7 \times 10^{-18}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$		
$1.1 \times 10^{-11}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$		

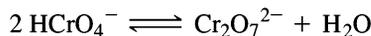
ملاحظة: هنا ثوابت الاتزان للتفاعل  $\text{M}(\text{OH})_n(\text{s}) \rightleftharpoons \text{M}^{n+}(\text{aq}) + n \text{OH}^-$ .

لا يمكن الكشف عن أيون الفلز الموجب الحر عندما تكون شحنته عالية جداً. وبدلاً من ذلك، تتكون أيونات مثل البيرومنجنات ( $\text{MnO}_4^-$ ) والكرومات ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) واليورانييل ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) وثنائي أكسو الفاناديوم ( $\text{VO}_2^+$ ) والفانديل ( $\text{VO}^{2+}$ )، ذات أرقام تأكسد 7، و6، و5، و5، و4، على الترتيب. البيرومنجنات والكرومات عاملان مؤكسدان قويان

وخصوصاً في المحاليل الحمضية. وهذه الأيونات أيضاً قواعد ضعيفة جداً. فمثلاً:



يتكون أيون ثنائي الكرومات في الحمض المركز بفقدانه لجزيء ماء:



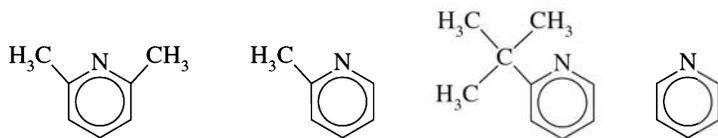
### 8-4-6 التأثيرات الحجمية

توجد أيضاً تأثيرات حجمية تؤثر في تصرف الأحماض والقواعد، فعندما تجبر المجموعات كبيرة الحجم على الاقتراب من بعضها عند تكوين ناتج الإضافة، فإن تناظرها المتبادل يجعل التفاعل غير مفضل. ساهم براون بشكل كبير في هذه الدراسات<sup>27</sup>. وقد وصف الجزيئات بأن لها شدةً أمامياً (F) وشدةً خلفياً (b)، اعتماداً على ما إذا كانت المجموعات الكبيرة الحجم تؤثر بشكل مباشر في مقارنة الحمض والقاعدة لبعضهما، أو أن هذه المجموعات الكبيرة الحجم تؤثر في بعضها عندما تجبرها تأثيرات VSEPR على الانحناء بعيداً عن الجزيء الآخر المكون لناتج الإضافة. ودعا أيضاً التأثيرات الناتجة عن الاختلافات الإلكترونية بين الجزيئات المتشابهة بالشد الداخلي (I). وقد استخدم العديد من التفاعلات المتضمنة أمينات وبيريدينات مستبدلة، لتحديد هذه التأثيرات.

#### مثال

ظهر تفاعلات سلسلة من البيريدينات المستبدلة مع أيونات الهيدروجين ترتيب القوة القاعدية التالي:

البيريدين > t-2- بيوتيل البيريدن > 2- ميثيل البيريدن > 6،2- ثنائي ميثيل البيريدن



والتي تطابق الترتيب المتوقع للمنع الإلكتروني (التحريض) من قبل مجموعات الألكيل (لمجموعة t- بيوتيل تأثيرات تحريضية وحجمية متضادة ومتوازنة). وعلى الرغم من ذلك، فإن التفاعل مع الأحماض الأكبر حجماً مثل  $\text{BF}_3$  و  $\text{BMe}_3$  يظهر الترتيب التالي للقاعدية:

t-2- بيوتيل البيريدن > 2، 6- ثنائي ميثيل البيريدن > 2- ميثيل البيريدن > البيريدن

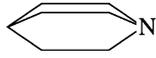
فسر الاختلاف بين هاتين السلسلتين.

تؤثر ذرات الفلور الأكبر حجماً، ومجموعات الميثيل الليجاند مع البورون، وكذلك المجموعة على موقع أورثو (ortho) للبيريدينات المستبدلة في بعضها عند اقتراب الجزيئات من بعضها. لذلك يكون التفاعل مع البيريدينات المستبدلة أقل تفضيلاً. ويكون التأثير أكبر بحالة البيريدن 2، 6- المستبدل، وكذلك في البيريدن t- بيوتيل المستبدلة. ويمثل هذا الشد الأمامي ل (F).

### تمرين 6-9:

اعتماداً على النقاشات الخاصة بالتحريضية، هل تتوقع أن يكون ثلاثي فلوريد البورون أقوى حمضية من ثلاثي ميثيل البورون بتفاعله مع  $\text{NH}_3$ ؟ هل هذا هو الترتيب نفسه المتوقع لتفاعل القواعد الكبيرة الحجم في المثال السابق؟

الجدول 6-12  
تفاعلات الميثيل أمين

التغير الحراري $\Delta H$ لإضافة			التغير في المحتوى الحراري ( $\Delta H$ ) ولإضافة أيون الهيدروكسيد		الأمين
B( <i>t</i> -Bu) <sub>3</sub> (Order)	BMe <sub>3</sub> (kJ/mol)	BF <sub>3</sub> (Order)	pK <sub>b</sub> (Aqueous)	(kJ/mol)	
2	- 57.53	4	4.75	- 846	NH <sub>3</sub>
1	- 73.81	2	3.38	- 884	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>
3	- 80.58	1	3.23	- 912	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH
4	- 73.72	3	4.20	- 929	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N
	~ - 42			- 958	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N
	- 84			- 967	Quinuclidine
					
	- 74.9			- 912	Pyridine

المصدر: Hydrogen ion addition: P. Kebarle, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1977, 28, 445; aqueous pK values: N. S. Isaacs, *Physical Organic Chemistry*, Longman/Wiley, New York, 1987, p. 213; adduct formation: H. C. Brown, *J. Chem. Soc.*, 1956, 1248.

تظهر قياسات الحالة الغازية للألفة البروتونية ترتيب القوة القاعدية:

$\text{Me}_3\text{N} > \text{Me}_2\text{NH} > \text{MeNH}_2 > \text{NH}_3$  كما هو متوقع، وذلك بناءً على المنح الإلكترونية (التحريض) من قبل مجموعات الميثيل والنيروجين الناتجة ذات الكثافة الإلكترونية والقاعدية المتزايدتين<sup>28</sup>.

يتغير الترتيب عند استخدام أحماض ذات حجم كبير، كما يبين ذلك جدول 6-12. فمع كل من BF<sub>3</sub> و BMe<sub>3</sub> تكون Me<sub>3</sub>N قاعدة أكثر ضعفاً ومشابها تقريباً MeNH<sub>2</sub>. وينعكس ترتيب الألفة البروتونية تقريباً بوجود الحمض الأكبر حجماً ثلاثي (t-بيوتيل) البورون، على الرغم من أن الأمونيا ما تزال أضعف من الميثيل أمين. وقال براون: إن هذه التأثيرات هي بسبب ازدحام مجموعات الميثيل خلف ذرة النيتروجين عند تكوين ناتج الإضافة (شد B الخلفي). ويمكن القول أيضاً بوجود بعض من التأثير المباشر كذلك.

عند استخدام ثلاثي إيثيل أمين كقاعدة، لا يتكون ناتج إضافة مع ثلاثي ميثيل البورون، على الرغم من أن تغير الانتالبي لهذا التفاعل مفضل بشكل قليل. ومبدئياً، يبدو هذا مثلاً آخر على شد B، ولكن فحص النماذج الجزيئية يبين أن مجموعة إيثيل واحدة تنشأ عادة خارج مقدمة الجزيء، حيث تتدخل في تكوين ناتج الإضافة. ويكون تكوين ناتج الإضافة أفضل عند ربط سلاسل الألكيل في حلقات، كما في كوينوكليدين (1- أزا ثنائي حلقي [2.2.2] أوكتان)، ويعود ذلك لأن السلاسل المحتملة تأثيرها قد تثبت إلى الداخل، ولا تتغير عند تكوين ناتج الإضافة. وتكون الألفة البروتونية متطابقة تقريباً من الكوينوكليدين، وثلاثي إيثيل أمين، بقيمة 967، و 958 KJ/mol. وعند ائتلاف الكوينوكليدين مع ثلاثي ميثيل البورون الذي يحتوي على مجموعات ميثيل كبيرة الحجم كافية للتأثير في مجموعات الإيثيل في ثلاثي إيثيل أمين، فإن تفاعل الكوينوكليدين مفضل مرتين من تفاعل ثلاثي إيثيل أمين (84- مقابل -42 KJ/mol لتكوين ناتج الإضافة).

ويبقى السؤال المحير، ما إذا كان تأثير ثلاثي إيثيل أمين يعود إلى التأثير عند مقدمة الأمين أم خلفه؛ لأن التأثير عند المقدمة يعود بشكل غير مباشر لتأثير حجمي آخر عند الخلف بين مجموعات الإيثيل.

## 6-4-9 الإذابة وقوة الأحماض والقواعد

ينشأ تعقيد آخر في مجموعة الأمين، ففي المحلول المائي يكون للأمينات المستبدلة بمجموعات ميثيل قاعدية بحسب الترتيب  $\text{Me}_2\text{NH} > \text{MeNH}_2 > \text{Me}_3\text{N} > \text{NH}_3$ ، كما يبين ذلك الجدول 6 - 12 (تدل قيم pK<sub>b</sub> الأصغر على قاعدة أقوى)؛ وكذلك تكون الأمينات المستبدلة بمجموعات إيثيل بحسب الترتيب:  $\text{Et}_2\text{NH} > \text{EtNH}_2 = \text{Et}_3\text{N} > \text{NH}_3$ .

<sup>28</sup>M. S. B. Munson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, 87, 2332; J. I. Brauman and L. K. Blair, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90, 6561; J. I. Brauman, J. M. Riveros, and L. K. Blair, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, 3914.

تكون الأمينات المستبدلة في كلا السلسلتين قواعد أضعف من المتوقع، وذلك يعود للإذابة المنخفضة لأيوناتها الموجبة المبرنتة. وتترتب طاقات الإذابة (القيم المطلقة) للتفاعل:



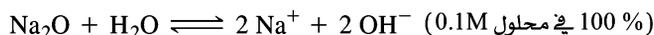
بحسب الترتيب  $R_3NH^+ > R_2NH_2^+ > RNH_3^+$ <sup>29</sup>. وتعتمد الإذابة على عدد ذرات الهيدروجين المتاحة للترابط الهيدروجيني مع الماء لتكوين روابط  $H-O \cdots H-N$  الهيدروجينية. وتكون الجزيئات كثيرة الاستبدال أقل قاعدية عند وجود عدد أقل من ذرات الهيدروجين المتاحة لمثل هذا الترابط الهيدروجيني. ويؤدي التنافس بين التأثيرين (التحريضي والإذابة) إلى الترتيب المبعثر لقاعدية المحلول.

#### 10-4-6 المذيبات غير المائية وقوة الأحماض والقواعد

تشكل تفاعلات الأحماض والقواعد مع الماء جانباً واحداً من تأثيرات المذيب. فيتفاعل أي حمض مع مذيب قاعدي، وتتفاعل أي قاعدة مع مذيب حمضي، حيث يتراوح مدى التفاعل بحسب قوتها النسبية. فعلى سبيل المثال يتفاعل حمض الخل (حمض ضعيف) مع الماء إلى حد قليل نوعاً ما، ولكن حمض الهيدروكلوريك (حمض قوي) يتفاعل بشكل كامل مع الماء، مكوناً كلاهما  $H_3O^+$ ، إضافة إلى أيونات الخلات والكلوريد، بالترتيب.

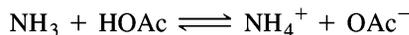


وبشكل مماثل يتفاعل الماء بشكل قليل مع القاعدة الضعيفة، الأمونيا. إلا أنه يتفاعل بشكل كامل مع القاعدة القوية، أكسيد الصوديوم، مكوناً أيون الهيدروكسيد في كلا الحالتين، إضافة إلى أيونات الأمونيا والصوديوم:



تبين هذه التفاعلات أن الماء هو أمفوتيري، بخواص حمضية وقاعدية على حد سواء.

يكون أيون الهيدرونيوم (الأكسونيوم) هو الحمض الأقوى المحتمل وجوده في الماء، وأيون الهيدروكسيد القاعدة الأقوى، ويتكونان في التفاعلات بين حمض HCl القوي، والقاعدة  $Na_2O$  القوية على الترتيب. تتفاعل الأحماض والقواعد الضعيفة بشكل مماثل، ولكن بشكل أقل إلى حد ما. وعندما يكون المذيب هو حمض الخل الجليدي (100% حمض الخل)، فإن الأحماض القوية وحدها قد أن تجبر جزيء حمض الخل على أخذ أيون هيدروجين آخر، ولكن حمض الخل يتفاعل مع أي قاعدة، لتكوين الحمض المرافق للقاعدة، وأيون الخلات:



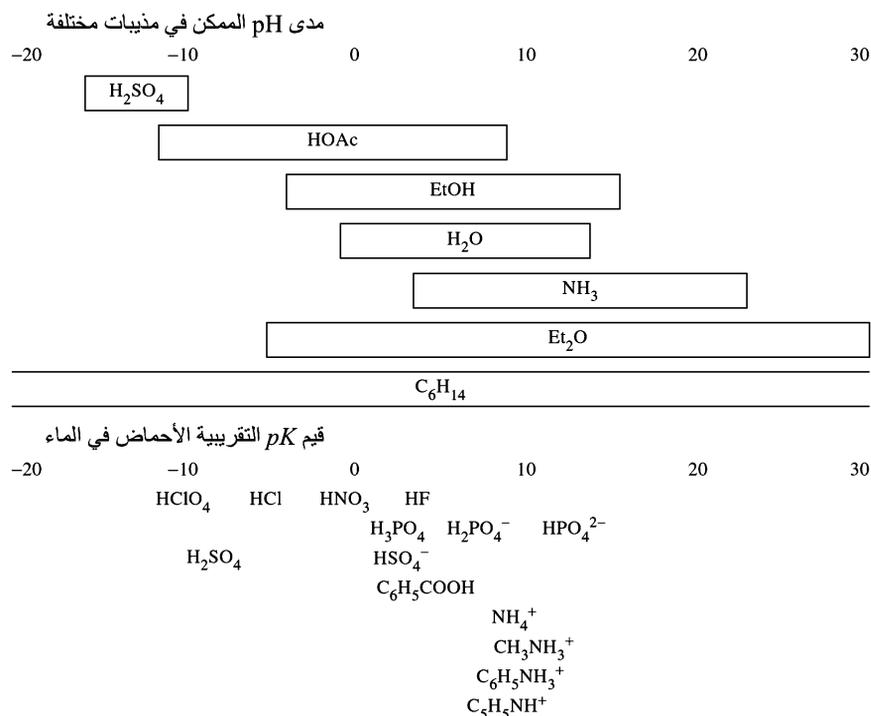
فيكون أيون الخلات هو القاعدة الأقوى المحتمل وجودها في حمض الخل النقي؛ بحيث تتفاعل أي قاعدة أقوى مع مذيب حمض الخل لتكوين أيون الخلات، كما في:



ويدعى هذا بالتسوية، بحيث تقل كمية الأحماض والقواعد لتصل إلى ما يحده الحمض المرافق، أو القاعدة المرافقة للمذيب. وبسبب هذا تتساوى كل من أحماض النيتريك، والكبريتيك والهيدروكلوريك، والبيركلوريك؛ لأنها أحماض قوية في المحاليل المائية المخففة، ولأنها تتفاعل لإنتاج  $H_3O^+$ ، الحمض الأقوى المحتمل وجوده في الماء. وتكون القوى الحمضية في حمض الخل بحسب الترتيب:  $HClO_4 > HCl > H_2SO_4 > HNO_3$  اعتماداً على

ويوفر هذا المفهوم بشكل متكرر معلومات مفيدة في اختيار المذيبات لتفاعلات معينة، وكذلك في وصف

<sup>29</sup>E. M. Arnett, *J. Chem. Educ.*, 1985, 62, 385 reviews the effects of solvation, with many references.



الشكل 6-17 التسوية وخواص المذيب. المرجع:

(Adapted from R. P. Bell, *The Proton in Chemistry*, 2nd edition, 1973, p. 50. Second edition, copyright © 1973 by R. P. Bell. Used by permission of Cornell University Press.)

مدى pH الممكن لمذيبات مختلفة. كما يبين ذلك الشكل 6-17 قدرتها على إجبار حمض الكاربوكسيليك أخذ أيون هيدروجين، وتكوين  $\text{H}_2\text{OAc}^+$ . لذلك تسمح المذيبات الحمضية بفصل الأحماض القوية بحسب قوتها؛ وتسمح المذيبات القاعدية بفصل مشابه للقواعد بحسب قوتها كذلك. ومن ناحية أخرى فإن القواعد الضعيفة تتصرف على أنها قوية في المذيبات الحمضية، وكذلك تظهر الأحماض الضعيفة أنها قوية في المذيبات القاعدية.

تسمح المذيبات الخاملة التي لا تحمل أي خواص حمضية أو قاعدية بوجود مدى أوسع لسلوك الأحماض والقواعد. فعلى سبيل المثال، لا تحد المذيبات الهيدروكربونية من قوة الأحماض أو القواعد؛ لأنها لا تكون جزيئات مذيب حمضية أو قاعدية. وفي مثل هذه المذيبات تحدد القوى التفاعلية الحمضية أو القاعدية للمذاب، ولا يظهر أي تسوية. وتعد موازنة التأثيرات الحمضية والقاعدية لمذيب ما ذات متطلبات للذائبية وللأمان والتوفر هي إحدى التحديات للكيميائيين التجريبيين.

#### مثال

ما التفاعلات التي تحدث؟ وما المواد الرئيسية في المحلول عند بداية المعايرة، ووسطها ونهايتها لمحلول من الأمونيا في الماء مع حمض الهيدروكلوريك في الماء؟  
نقطة البداية: يوجد  $\text{NH}_3$  وكمية قليلة من كل من  $\text{NH}_4^+$  و  $\text{OH}^-$ . تتفكك الأمونيا بشكل قليل جداً كقاعدة ضعيفة.

نقطة الوسط: يكون التفاعل خلال المعايرة:  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$ ؛ لأن  $\text{HCl}$  حمض قوي يتفكك بشكل كلي. فعند نقطة الوسط، توجد كميات متساوية من كل من  $\text{NH}_3$  و  $\text{NH}_4^+$ . إضافة إلى حوالي  $5.4 \times 10^{-10} \text{M}$   $\text{H}_3\text{O}^+$  من  $1.8 \times 10^{-5} \text{M}$   $\text{OH}^-$  (لأن  $\text{pH} = 9.3$  عند نقطة الوسط،  $\text{pH} = 9.3$ ). ويكون  $\text{Cl}^-$  هو الأيون السالب الموجود بشكل رئيس.

نقطة النهاية: جميعها تم تحويل كمية  $\text{NH}_3$  إلى  $\text{NH}_4^+$ . لذلك، توجد أيونات  $\text{Cl}^-$  و  $\text{NH}_4^+$  بشكل رئيس في المحلول إضافة إلى  $2 \times 10^{-6} \text{ M H}_3\text{O}^+$  تقريباً (pH تساوي 5.7 تقريباً).  
بعد نقطة النهاية: تم إضافة كمية فائضة من  $\text{HCl}$ . لذلك يكون الآن تركيز  $\text{H}_3\text{O}^+$  أعلى، وتكون pH أقل. وما تزال أيونات  $\text{Cl}^-$  و  $\text{NH}_4^+$  موجودة بشكل رئيس.

### تمرين 10-6

ما التفاعلات التي تحدث؟ وما المواد الرئيسية في المحلول عند بداية المعايرات التالية ووسطها، ونهايتها؟ ضمن تقديرات لحدود التفاعل (مثلاً: يتفكك الحمض بشكل كلي، إلى حد كبير، قليلاً جداً).  
(أ) معايرة محلول حمض الخل في الماء مع هيدروكسيد الصوديوم في الماء.  
(ب) معايرة محلول حمض الخل في البيريدين مع هيدروكسيد رباعي ميثيل الأمونيوم في البيريدين.

### 11-4-6 الأحماض الفائقة

تدعى المحاليل الحمضية الأكثر حمضية من حمض الكبريتيك بالأحماض الفائقة (Superacids)<sup>30</sup>، والتي حاز بسببها جورج أولاه جائزة نوبل في الكيمياء عام 1944 وعادة ما تقاس الحمضية لمثل هذه المحاليل باستخدام دالة حمضية هاميت<sup>31</sup>:

$$H_0 = pK_{\text{BH}^+} - \log \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$$

حيث B و  $\text{BH}^+$  هي كاشف النيتروأنيلين وحمضه المرافق.

كلما زادت قوة الحمض، زادت سالبية قيمة  $H_0$  الخاصة به. إن قيمة  $H_0$  لحمض الكبريتيك النقي، باستخدام هذا المقياس، هي -11.9. يحضر حمض الكبريتيك المدخن (المبخّر) (Oleum) بإذابة  $\text{SO}_3$  في حمض الكبريتيك. ويحتوي هذا المحلول على  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  وأحماض متعددة الكبريتيك الأعلى، وكلها أحماض أقوى من  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . ويبين جدول 13-6 محاليل أحماض فائقة أخرى وحمضيتها.

### الجدول 13-6

#### الأحماض الفائقة

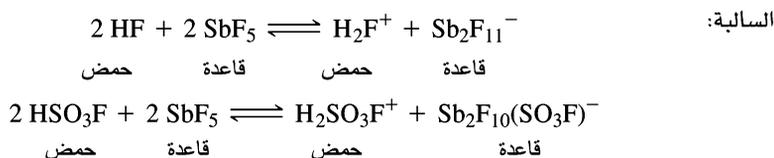
$H_0$	الحمض
-11.9	$\text{H}_2\text{SO}_4$ حمض الكبريتيك
-11.0	HF حمض الهيدروفلوريك
-13.0	$\text{HClO}_4$ حمض الكلوريك
-15.6	$\text{HSO}_3\text{F}$ حمض فلوروسلفونيك
-14.6	$\text{HSO}_3\text{CF}_3$ حمض ثلاثي فلوروميثان سلفونيك أسيد
-21.0 إلى -25	$\text{HSO}_3\text{F-SbF}_5$ (الحمض السحري)
-28 إلى -21	HF-SbF <sub>5</sub> حمض فلوروانتيمونيك
(اعتماد على التركيز)	
(اعتماد على التركيز)	

\* Magic Acid is a registered trademark of Cationics, Inc., Columbia, SC. ملاحظة:

<sup>30</sup>G. Olah and G. K. S. Prakash, *Superacids*, John Wiley & Sons, New York, 1985; G. Olah, G. K. S. Prakash, and J. Sommer, *Science*, 1979, 206, 13; R. J. Gillespie, *Acc. Chem. Res.*, 1968, 1, 202

<sup>31</sup>L. P. Hammett and A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, 54, 2721.

تتكون أحماض لويس الفائقة من الفلوريدات نتيجة انتقال الأيونات السالبة لتكوين أيونات الفلورو المعقدة



وهذه الأحماض - محفزات فريدل كرافتس - قوية جداً. ولهذا الغرض ينطبق مصطلح الأحماض الفائقة على أي حمض أقوى من  $\text{AlCl}_3$ ، وهو محفز فريدل كرافتس الأكثر شيوعاً. تُعرف الفلوريدات الأخرى مثل فلوريدات الزرنيخ، والتانتالام، والنيوبيوم، والبيزموث أيضاً بالأحماض الفائقة. وتبدي العديد من المركبات الأخرى سلوكاً مشابهاً، فتشمل الإضافات لهذه القائمة  $\text{HSO}_3\text{F}-\text{Nb}(\text{SO}_3\text{F})_5$  و  $\text{HSO}_3\text{F}-\text{Ta}(\text{SO}_3\text{F})_5$  المحضرين بأكسدة النيوبيوم، والتانتالام في  $\text{HSO}_3\text{F}$  بواسطة  $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ ،<sup>32</sup> وتفسر حمضيتها بتفاعلات مماثلة لتفاعلات  $\text{SbF}_5$  في حمض الفلوروسلفونيك. وقد تم حديثاً تحديد البناءات البلورية لعدد من أملاح الأكسونيوم وأملاح السيزيوم لعدد من أيونات الفلوروسلفونيك<sup>33</sup> وتم أيضاً استخدام  $\text{AsF}_5$  و  $\text{SbF}_5$  في  $\text{HF}$  لبرنتة  $\text{H}_3\text{As}$  و  $\text{H}_2\text{Se}$  و  $\text{H}_3\text{Sb}$  و  $\text{H}_2\text{Se}$  و  $\text{H}_4\text{P}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}_2$ .<sup>34</sup>

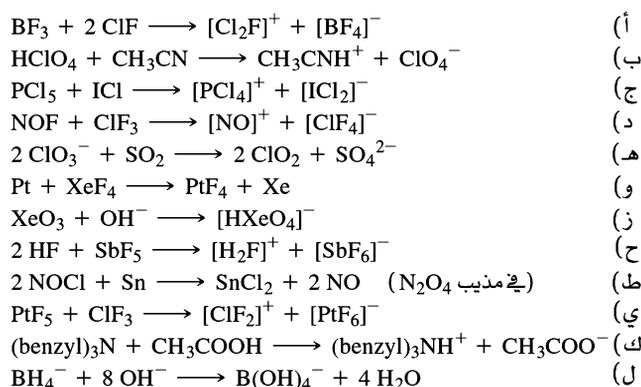
## مراجع عامة

توفر المراجع التالية نظرة شاملة لتاريخ نظريات الأحماض والقواعد، ونقاشات نقدية للنظريات المختلفة: - W.B. Jensen, *The Lewis Acid - Base Concepts: An Overview*, Wiley - Interscience, New York, 1980. - H.L.Finston and Allen C. Rychtman, *A New View of Current Acid-Base Theories*, R.G.Pearson, Hard and Soft Acids and Bases, Dowden, Hutchinson & Ross, Stroudsburg, PA, 1973. رواد المناصرين لـ HSAB. ولوجهات نظر أخرى، يجب الرجوع إلى المراجع المذكورة في هذا الفصل.

## المسائل

يمكن الرجوع إلى أسئلة إضافية عن الأحماض والقواعد في نهاية الفصل الثامن.

1-6 حدد الحمض والقاعدة في كل من التفاعلات التالية: بين أي من تعريفات الأحماض والقواعد ينطبق عليها (لويس، نظام المذيب، برونستد). يمكن أن ينطبق أكثر من تعريفين في بعض الحالات.



2-6 مسحوق الخبيز مزيج من كبريتات الألومنيوم، وكربونات هيدروجين الصوديوم، والتي تطلق غازاً وفقاعات في عجينة البسكويت، فسّر التفاعلات التي تحدث.

<sup>32</sup>W. V. Cicha and F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 4328.

<sup>33</sup>D. Zhang, S. J. Rettig, J. Trotter, and F. Aubke, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 6113.

<sup>34</sup>R. Minkwitz, A. Kormath, W. Sawodny, and J. Hahn, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 3622, and references therein.

3-6 تزداد توصيلية  $\text{BrF}_3$  بإضافة أي من  $\text{AgF}$  أو  $\text{SnF}_4$ . فسّر هذه الزيادة باستخدام المعادلات الكيميائية المناسبة.  
 4-6 تزداد توصيلية  $\text{ICl}$  بإضافة أي من  $\text{NaCl}$  أو  $\text{AlCl}_3$ .  
 (أ) اقترح معادلة لوصف التفكك الذاتي لـ  $\text{ICl}$ .  
 (ب) فسّر سبب زيادة التوصيلية بوجود المادتين المذابتين.

5-6 تتطلب معايرة  $\text{NH}_4\text{Cl}$  مع  $\text{SnCl}_4$  في  $\text{ICl}$  مولين  $\text{NH}_4\text{Cl}$  لكل مول من  $\text{SnCl}_4$  للوصول إلى نقطة النهاية. فسّر باستخدام المعادلات الكيميائية.

6-6 تزداد إذابة  $\text{KF}$  في  $\text{IF}_5$  من توصيلية الأخير. اقترح تفسيراً.

7-6 فسّر وجود توصيلية كهربائية عالية لكل من  $\text{H}_2\text{SO}_4$  اللامائي و  $\text{H}_3\text{PO}_4$  اللامائي.

8-6 تم نشر بناء أشعة إكس لـ  $\text{Br}_3\text{As.C}_6\text{Et}_6.\text{AsBr}_3$  (إيثيل = Et).

المصدر: H. Schmidbauer, W. Bublak, B. Huber, and G. Müller, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1987**, 26, 234).

(أ) ما المجموعة النقطية لهذا البناء؟

(ب) اقترح تفسيراً لكيفية تأثير المدارات الأمامية لكل من  $\text{AsBr}_3$  و  $\text{C}_6\text{Et}_6$  لتكوين روابط كيميائية تجعل البناء مستقراً.

9-6 ينتج  $\text{AlCl}_3$  عند ائتلاف  $\text{OPCl}_3$  و  $\text{Cl}_3\text{Al-O-PCl}_3$ . ويكون ترتيب  $\text{Al-O-P}$  قريباً من الخطي (زاوية تساوي  $176^\circ$ ). اقترح تفسيراً لهذه الزاوية الكبيرة غير المعتادة.

المرجع: N. Burford, A. D. Phillips, R. W. Schurko, R. E. Wasilishen, and J. F. Richardson, *Chem. Commun. (Cambridge)*, **1997**, 2363.)

10-6 فيما يتعلق بمعدقات المانح والمستقبل  $(\text{CH}_3)_3\text{N-SO}_3$  و  $\text{H}_3\text{N-SO}_3$  في الحالة الغازية، أيهما له:

(أ) رابطة N-S أطول؟

(ب) زاوية N-S-O أكبر؟ فسّر إجابتك بشكل مختصر. المرجع:

المرجع: D. L. Fiacco, A. Toro, and K. R. Leopold, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 37.)

11-6 قد يتفاعل أيون  $\text{NO}^-$  مع  $\text{H}^+$  لتكوين رابطة كيميائية. ما البناء الأكثر احتمالاً:  $\text{HON}$  أم  $\text{HNO}$ ؟ فسّر استنتاجك.

12-6 تكون أطيايف الامتصاص للمحاليل المحتوية على  $\text{Br}_2$  معتمدة على المذيب. فعندما يذوب عنصر البروم في المذيبات غير القطبية مثل الهكسان، تظهر حزمة امتصاص واحدة في منطقة الطيف المرئي قريباً من 500 nm. ومن جهة أخرى عندما يذوب  $\text{Br}_2$  في الميثانول، تتم إزاحة هذه الحزمة، وتظهر حزمة جديدة.

(أ) فسّر ظهور الحزمة الجديدة.

(ب) هل تتم إزاحة الحزمة عند 500 nm إلى طول موجي أطول أم أقصر في الميثانول؟ لماذا؟ وضح في إجابتك كيفية تأثير المدارات المناسبة في كل من  $\text{Br}_2$  والميثانول.

13-6 لا يذوب  $\text{AlF}_3$  في  $\text{HF}$  السائل، ولكن يذوب بوجود  $\text{NaF}$ . ويترسب  $\text{BF}_3$  عند إضافة  $\text{AlF}_3$  للمحلول. فسّر.

14-6 لماذا كانت معظم الفلزات المستخدمة في عصور ما قبل التاريخ من عناصر المجموعة (b)؟ (لينة باستخدام مصطلحات HSAB).

15-6 إن أكثر المصادر شيوعاً للزئبق هو السينبار (cinnabar) ( $\text{HgS}$ )، في حين يوجد كل من  $\text{Zn}$  و  $\text{Cd}$ ، في

المجموعة نفسها على شكل كبريتيد، وكربونات، وسيليكات، وأكسيد. لماذا؟

16-6 يبين الجدول التالي الفرق بين درجتي الانصهار والغليان ( $^\circ\text{C}$ ) لكل من هاليدات المجموعة IIB:

ما الاستنتاجات التي يمكنك الوصول إليها؟

	$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$
$\text{Zn}^{2+}$	630	405	355	285
$\text{Cd}^{2+}$	640	390	300	405
$\text{Hg}^{2+}$	5	25	80	100

17-6 (أ) استخدم معاملات دراجو E، و C لحساب  $\Delta H$  لتفاعلات البيريدين مع  $\text{BF}_3$  وكذلك البيريدين مع

$\text{B}(\text{CH}_3)_3$ . قارن نتائجك مع القيم التجريبية المنشورة وهي -71.1 و -64 KJ/mol للبيريدين -  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$

و -105 KJ/mol للبيريدين -  $\text{BF}_3$ .

ب) فسّر الفروقات الموجودة في الجزء (أ) بدلالة بناءات  $BF_3$  و  $B(CH_3)_3$ .

ج) فسّر الفروقات بدلالة نظرية HSAB.

18-6 أعد الحسابات للسؤال السابق باستخدام  $NH_3$  كقاعدة. وضح التفاعلات الأربعة بحسب ترتيب مقدار قيم  $\Delta H$  الخاصة بها.

19-6 قارن نتائج سؤالي 17 و 18 مع معاملات المساواة المطلقة في الملحق B-5 لكل من  $BF_3$  و  $NH_3$  والبيريدين  $(C_5H_5N)$ . ما قيمة  $\eta$  التي تتوقعها لـ  $B(CH_3)_3$ ؟ (قارن بين  $N(CH_3)_3$  و  $NH_3$  كدليل).

20-6 يذوب CsI بشكل أقل بكثير من CsF في الماء، ويذوب LiF بشكل أقل كثيراً من LiI. لماذا؟

21-6 برّر البيانات التالية استناداً إلى HSAB:

	$\Delta H (kcal)$
$CH_3CH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3OH + CH_4$	12
$CH_3COCH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + CH_4$	-13

22-6 تتباً بترتيب الذائبية في الماء لكل من المجموعات التالية، وفسّر العوامل المعنية:

MgSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>	SrSO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub> (أ)
PbCl <sub>2</sub>	PbBr <sub>2</sub>	PbI <sub>2</sub>	PbS (ب)

23-6 اختر وفسّر:

أ) حمض برونستد الأقوى:  $TeH_2$      $SbH_3$      $SnH_4$

ب) قاعدة برونستد الأقوى:  $SbH_3$      $PH_3$      $NH_3$

ج) القاعدة الأقوى لـ  $H^+$  (الحالة الغازية):  $(CH_3)_3N$      $(CH_3)_2NH$      $CH_3NH_2$      $NH_3$

د) القاعدة الأقوى لـ  $BMe_3$ : البيريدين 2- ميثيل البيريدين 4- ميثيل البيريدين.

24-6 إن  $B_2O_3$  حمضي، و  $Al_2O_3$  أمفوتيري، في حين  $Sc_2O_3$  قاعدي. لماذا؟

25-6 تتباً بتفاعلات مركبات الهيدروجين التالية مع الماء، وفسّر استنتاجك.

أ)  $CaH_2$  (ب)  $HBr$  (ج)  $H_2S$  (د)  $CH_4$

26-6 رتبّ الأحماض التالية بحسب قوتها الحمضية عند تفاعلها مع  $NH_3$ :

$BF_3$      $B(CH_3)_3$      $B(C_2H_5)_3$      $B(C_6H_2(CH_3)_3)_3$      $(C_6H_2(CH_3)_3)$  is 2,4,6-trimethylphenyl

27-6 اختر الحمض أو القاعدة الأقوى في كل من الأزواج التالية، وفسّر اختيارك.

أ)  $CH_3NH_2$  أو  $NH_3$  بتفاعلها مع  $H^+$ .

ب) البيريدين أو 2- ميثيل البيريدين بتفاعلها مع ثلاثي ميثيل البورون.

ج) ثلاثي فينيل البورون أو ثلاثي ميثيل البورون بتفاعلها مع الأمونيا.

28-6 رتبّ الأحماض التالية بحسب قوتها الحمضية في المحلول المائي:

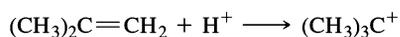
$Hmno_4$	$H_3AsO_4$	$H_2SO_3$	$H_2SO_4$ (أ)
$HClO$	$HClO_4$	$HClO_2$	$HClO_3$ (ب)

29-6 قد تغير المذيبات من السلوك الحمضي والقاعدي للمواد المذابة. قارن بين الخواص الحمضية والقاعدية

لثنائي ميثيل أمين في كل من الماء، وحمض الخل، و 2-بيوتانول.

30-6 قيمة  $H_0$  لـ  $HF$  تساوي 11.0-. تنقل  $SbF_5$  إلى 21.0- بإضافة 4% من  $H_0$ . فسّر لماذا يجب أن يكون هذا

صحيحاً؟ ولماذا يكون المحلول الناتج حمضياً بصورة قوية لدرجة أنه قد يبرتن الألكينات؟



تستخدم الأسئلة التالية برمجيات النمذجة الجزيئية:

31-6 (أ) احسب واعررض المدارات الجزيئية لـ  $NO^-$ . بين كيف يمكن وصف تفاعل  $H^+$  و  $NO^-$  كتأثر HOMO-LUMO.

ب) احسب واعررض المدارات الجزيئية لـ  $HNO$ ، و  $HON$ . ما البناء المفضل استناداً إلى حساباتك وإجابتك

على الجزء (أ)؟

32-6 احسب واعررض المدارات الأمامية لـ  $Br_2$  والميثانول، ونتاج الإضافة ميثانول  $Br_2^-$  لإظهار كيفية تأثر مدارات

المواد المتفاعلة.