الثالثة عشر	رقم المحاضرة
الثالثة	المرحلة
اللاعضوية	اسم المادة
استقرارية الايونات المعقده في المحلول	اسم المحاضرة باللغة العربية
Ionic complexes stability in solution	اسم المحاضرة باللغة الانكليزية

استقراريه الايونات المعقدة في المحلول

شغلت الكيمياء الفراغية (stereochemistry) للمركبات التناسقية اهتمام الباحثين لسنين عديدة ، إلا أن الاهتمام الشديد للحصول على معقدات ثابتة و مستقرة حراريا للاستفادة منها في شتى أنواع الصناعة جذب انتباه الباحثين حديثا ولفهم كيمياء محاليل الفلزات يجب مع أن نعرف طبيعة و استقرارية المعقدات التي تكونها الايونات الفلزية مع المذيب و مع الليكاندات الموجودة في المحلول .أن إضافة المواد المكونة للمعقدات (Complexing agent) إلى الماء يولد مركبات معقدة ثابتة و ذائبة لايونات الفلزات ، وعند إضافة الامونيا إلى محلول ملح النحاس الثنائي يحدث تفاعل سريع تحل فيه جزيئات الامونيا محل جزيئات الماء المتناسقة مع الايون الفلزي وعلى الرغم من إن ناتج التفاعل يرمز له بالصيغة $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$ ففي الواقع تتكون عدة نواتج متنوعة و الكمية النسبية لكل نوع يعتمد على تراكيز ايون النحاسيك و الامونيا

$$Cu^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)]^{2+} \qquad K_1 = \frac{[[Cu(NH_3)]^{2+}]}{[Cu^{2+}] * [NH_3]} = 10^{4,3}$$

$$[Cu(NH_3)]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_2]^{2+} \qquad K_2 = \frac{[[Cu(NH_3)_2]^{2+}]}{[[Cu(NH_3)]^{2+}] * [NH_3]} = 10^{3,7}$$

$$[Cu(NH_3)_2]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_3]^{2+} \qquad K_3 = \frac{[[Cu(NH_3)_3]^{2+}]}{[[Cu(NH_3)_2]^{2+}] * [NH_3]} = 10^{3,0}$$

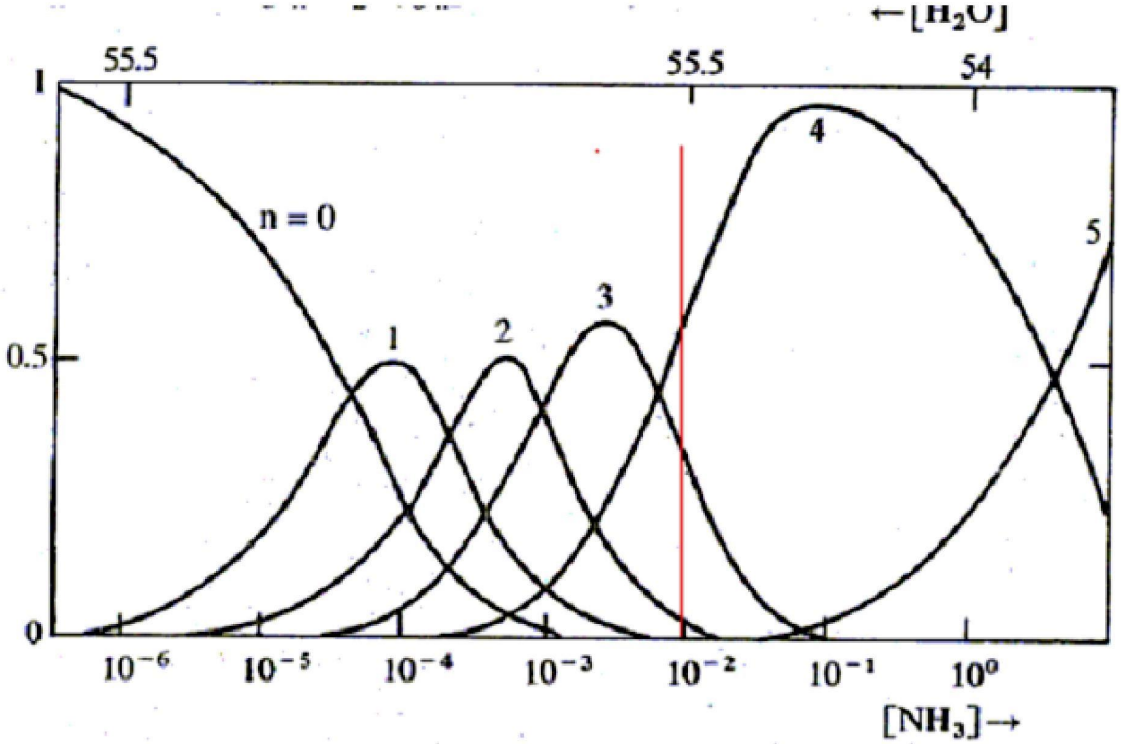
$$[Cu(NH_3)_3]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} \qquad K_4 = \frac{[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]}{[[Cu(NH_3)_3]^{2+}] * [NH_3]} = 10^{2,3}$$

أن المعلومات التي تجمعت لمثل هذه الدراسات يمكن إن يعبر عنها بثوابت الاستقرارية (Stability Constants) ولقد وجد أن حاصل ضرب تراكيز المواد الناتجة لخليط تفاعل موجود في حالة التوازن و في درجة حرارة معينة مقسمة على حاصل ضرب تراكيز المواد المتفاعلة يساوي كمية ثابتة ، وان ثوابت التوازن K_1, K_2,K_3, K_4 تسمى ثوابت الاستقرارية التدريجي (Stepwise Stability Constants).

$$[ML_{n-1}] + L \rightleftharpoons [ML_n]$$

$$K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}] * [L]}$$

وتمثل (n) أقصى عدد تناسق لأيون الفلز M مع الليكاند L ويبين الشكل أدناه العلاقة بين النسب المئوية لكل نوع من أنواع امونيات النحاس الثنائي في المحلول مقابل تركيز الامونيا الحرة غير المتحدة و يشير الرسم البياني الى أن المعقد $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$ مهم جداً و ذلك لانه هو المسيطر في المحلول .



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

$M + L \leftrightarrow ML$ $\qquad B_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$

$M + 2L \leftrightarrow ML_2$ $\qquad B_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$

$M + 3L \leftrightarrow ML_3$ $\qquad B_3 = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3}$

$M + NL \leftrightarrow ML_N$ $\qquad B_N = \frac{[ML_N]}{[M][L]^N}$

و تسمى $\beta_1 , \beta_2 , \beta_3 , ...$ بثوابت التكوين الكلي (ثوابت الاستقرار الكلية).

. و تسمى β_n محصلة ثوابت الاستقرارية أو التكوين.

مما سبق فإنه من الواضح أن هناك علاقة بين k وβ و بالتالي فإنه عموما يكون :

$$B_n = K_1 K_2 K_3 ..... K_n$$

و هكذا فإن :

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

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

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

$Cd^{2+} + NH_3 \leftrightarrow [Cd(NH_3)]^{2+}$ $K_1 = 10^{2.65}$

$[Cd(NH_3)]^{2+} + NH_3 \leftrightarrow [Cd(NH_3)_2]^{2+}$ $K_2 = 10^{2.10}$

$[Cd(NH_3)_2]^{3+} + NH_3 \leftrightarrow [Cd(NH_3)_3]^{2+}$ $K_3 = 10^{1.44}$

$[Cd(NH_3)_3]^{3+} + NH_3 \leftrightarrow [Cd(NH_3)_4]^{2+}$ $K_4 = 10^{0.93}$ ($\beta_4 = 10^{7.12}$)

.....

$Cd^{2+} + CN^- \leftrightarrow [Cd(CN)]^+$ $K_1 = 10^{5.48}$

$[Cd(CN)]^+ + CN^- \leftrightarrow [Cd(CN)_2]$ $K_2 = 10^{5.12}$

$[Cd(CN)_2] + CN^- \leftrightarrow [Cd(CN)_3]^-$ $K_3 = 10^{4.63}$

$[Cd(CN)_3]^- + CN^- \leftrightarrow [Cd(CN)_4]^{2-}$ $K_4 = 10^{3.65}$ ($\beta_4 = 10^{18.8}$)

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

و ثابت الاستقرار الكلي في حدود 10^4 أو أكبر يشير عادة إلى تكوين المعقد الثابت من الناحية الثرموديناميكية. و عندما تكون ثوابت الاستقرار واطئة أو سالبة القيمة فإنها تشير إلى تكون المعقد بتركيز قليل جدا أو عدم تكونه ، مثال: تكوين $[Cu(NH_3)_5(OH_2)]$ فإن قيمة $\log K_5$ هي -0.5 تقريبا.

و أما القيم العددية لهذه الثوابت وكقاعدة عامة و ليس إطلاقا تترتب حسب الترتيب:

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

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

جدول ٦-١: اعتماد ثوابت الاستقرار التدريجي ($\log_{10}K_n$؛ تدريج مولي) على عدد المرتبطات (n) لأنظمة نموذجية (عند ٢٩٨.٢ ك)

أيون الفلز/ المرتبط	F^- / Al^{3+}	NH_3 / Co^{2+}	NCS^- / Cr^{3+}	Cl^- / Pd^{2+}	en / Fe^{2+}
$\log_{10}K_1$	6.1	2.1	3	1.2	4.3
$\log_{10}K_2$	5	1.6	1.7	0.5	3.3
$\log_{10}K_3$	3.9	1.1	1	−0.3	2
$\log_{10}K_4$	2.7	0.7	0.3	-1.3	
$\log_{10}K_5$	1.6	0.2	-0.7		
$\log_{10}K_6$	0.5	-0.6	-1.3		

$H_2NCH_2CH_2NH_2$ = en

ماذا يعني الاستقرار من ناحية الديناميكا الحرارية .

لابد من توضيح ماذا يعني علم الديناميكا الحرارية ؟

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

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

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

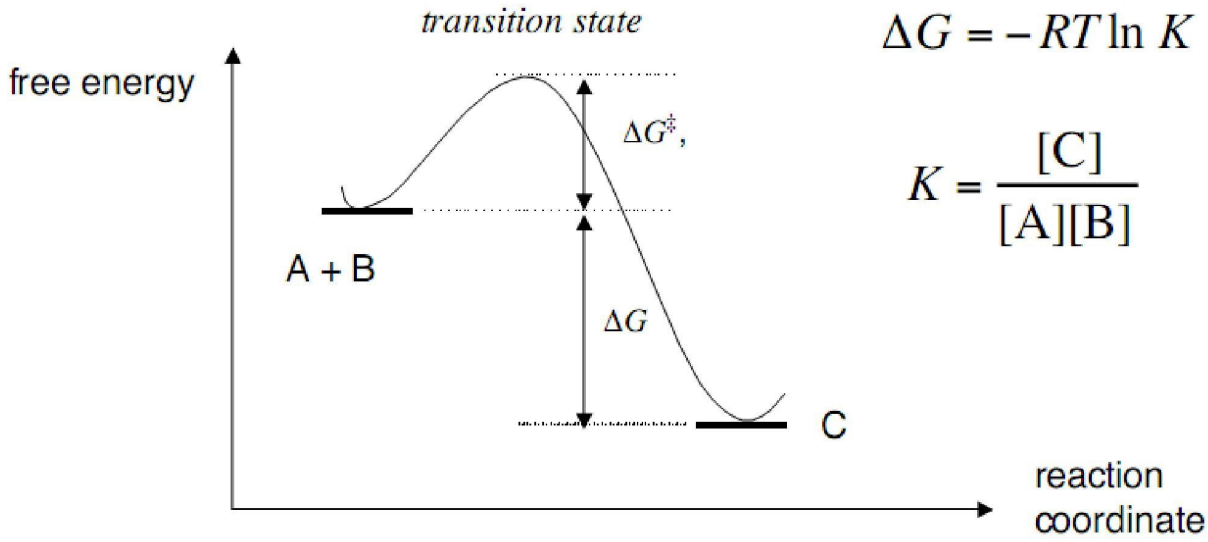
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

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

لذا عند دراسة تكوين المركبات المعقدة هناك نوعان من الاستقرارية هما:

١- الاستقرارية الثرموداينميكية Thermodynamic stability: وهي عبارة عن مقياس مدى تكون مركب معين أو مدى تحوله الى مركب اخرعند ظروف معينة و في حالة التوازن ، ويعني تهتم بثوابت التكوين للمعقدات و طاقات اصرة فلز- ليكاند وغيرها.

٢- الاسقرارية الحركية Kinetic stability : يشير هذا النوع من الاستقرارية إلى سرعة بلوغ حالة التوازن اثناء تكون مركب معين او تحوله الى مركب اخر ، ويعني إنها تهتم بمعدل سرعة التفاعلات الكيميائية و ميكانيكية التفاعلات الكيميائية .



$$\Delta G = -RT \ln K$$

$$K = \frac{[C]}{[A][B]}$$

مثال: في احدى التجارب التي أجريت على تفاعل $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ مع محلول الامونيا عند درجة حرارة 30 مئوية تم الحصول ثوابت الاستقرارية المتعاقبة التالية (بدلالة اللوغاريتم):

$logK_1$	$LogK_2$	$LogK_3$	$LogK_4$	$logK_6$	$logK_6$
2.67	2.12	1.61	1.07	0.63	-0.09

١- لماذا تتناقص قيم K_n المتعاقبة . ٢- ما هو مدلول القيمة السالبة لثابت التكوين K_6 .

٣- ما قيمة ثابت التكوين الكلي B ٤- ما هي الفصائل الأيونية المشمولة بالتوازن الذي يصاحب K_3 و K_4

٥-ما مقدار التبدل في الطاقة الحرة القياسي للتفاعل : $Ni^{2+} + 4NH_3 \longrightarrow [Ni(NH_3)_4]^{2+}$

الجواب: ١- أسهام كل من العوامل الإحصائية و الفراغية (الخاصة بالإعاقة) في تغيرات الانتروبي و هذه التغيرات هي السبب الرئيسي في تغير قيم K_n المتعاقبة .

٢- المعقد $[Ni(NH_3)_5(H_2O)]^{+2}$ هو المحبذ ثرموديناميكياً على المعقد $[Ni(NH_3)_6]^{+2}$.

٣- قيمة B = 8.01.

٤- التوازن الذي يصاحب K_3 هو : $[Ni(H_2O)_4(NH_3)_2]^{+2} + NH_3 \longleftrightarrow [Ni(H_2O)_3(NH_3)_3]^{+2} + H_2O$

التوازن الذي يصاحب K_4 هو : $[Ni(H_2O)_3(NH_3)_3]^{+2} + NH_3 \longleftrightarrow [Ni(H_2O)_2(NH_3)_4]^{+2} + H_2O$

٥- $\Delta G^{\circ} = - RT\ln \beta 4 = -2.303 \times 1.987 \times 7.47 = -10.36$ Kcal mol-1

العوامل المؤثرة في استقرار المعقدات:

تتحكم عدة عوامل في استقرار معقد يتكون من ايون فلزي و ليكاند معينين.

أولا : صفات الفلز.

استقرارية المعقدات التي تكونها الفلزات المختلفة تخضع لاتجاهات معينة التي تشمل تأثيرات حجم الايون الفلزي و شحنته فمثلاً ١- ففي حالة الايونات الفلزية ذات الشحنة المتساوية و الحجم المختلف يلاحظ أن الايونات ذات الحجم الأصغر تولد مجالاً كهربائياً اكبر وبالتالي فهي تكون مركبات أكثر استقراراً ،كما الايونات التالية:

ازدياد حجم الايون الفلزي

$BeOH^+$ $MgOH^+$ $CaOH^+$ $SrOH^+$ $BaOH^+$ ⟶

نقصان استقرارية المعقدات ⟶

نقصان قيم K ⟶

٢- أما في حالة الايونات ذات الحجم المتساوي تقريباً و الشحنات المختلفة ، فلايون ذو الشحنة الأكبر يسلط مجالاً أكبر و بالتالي تكون مركبات أكثر استقراراً.

أذن نسبة الشحنة إلى نصف القطر علاقة مهمة في تقرير استقرارية المركبات المعقدة ، لنأخذ على سبيل المثال ايونات M^{2+} للسلسلة الانتقالي الأولى (نصف القطر يقل عبر السلسلة) و بهذا فأن النسبة [شحنة \ نصف القطر] تزداد عبر السلسلة وبالتالي تزداد استقرارية المركبات المعقدة الناتجة ، و يعرف هذا الترتيب بسلسلة ايرفنك – و لياميس (Irving – Williams) .

$$Mn^{+2} < Fe^{+2} < Co^{+2} < Ni^{+2} < Cu^{+2} > Zn^{+2}$$