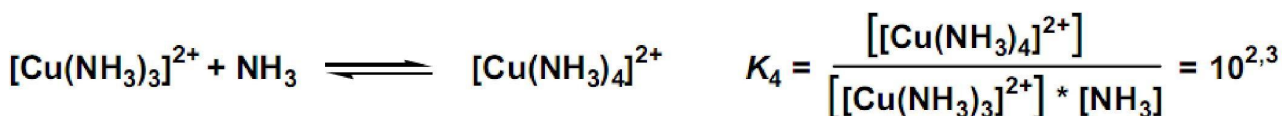
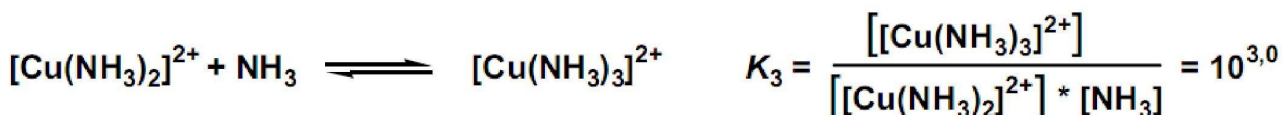
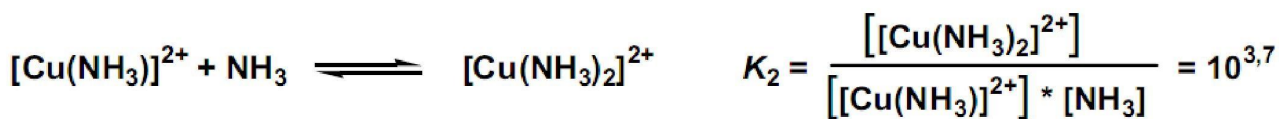
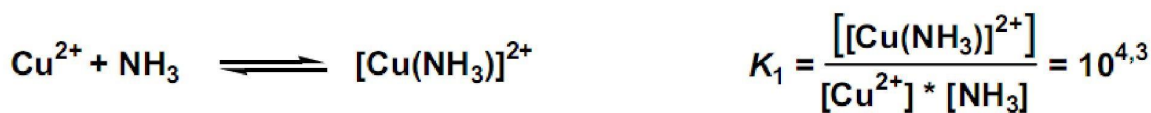


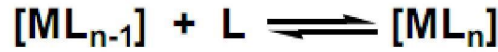
|                              |                                |
|------------------------------|--------------------------------|
| رقم المحاضرة                 | المرحلة                        |
| الثالثة                      | اسم المادة                     |
| اللاعضوية                    | اسم المحاضرة باللغة العربية    |
| العوامل المؤثرة في الاستقرار | اسم المحاضرة باللغة الانكليزية |

### استقرارية الأيونات 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

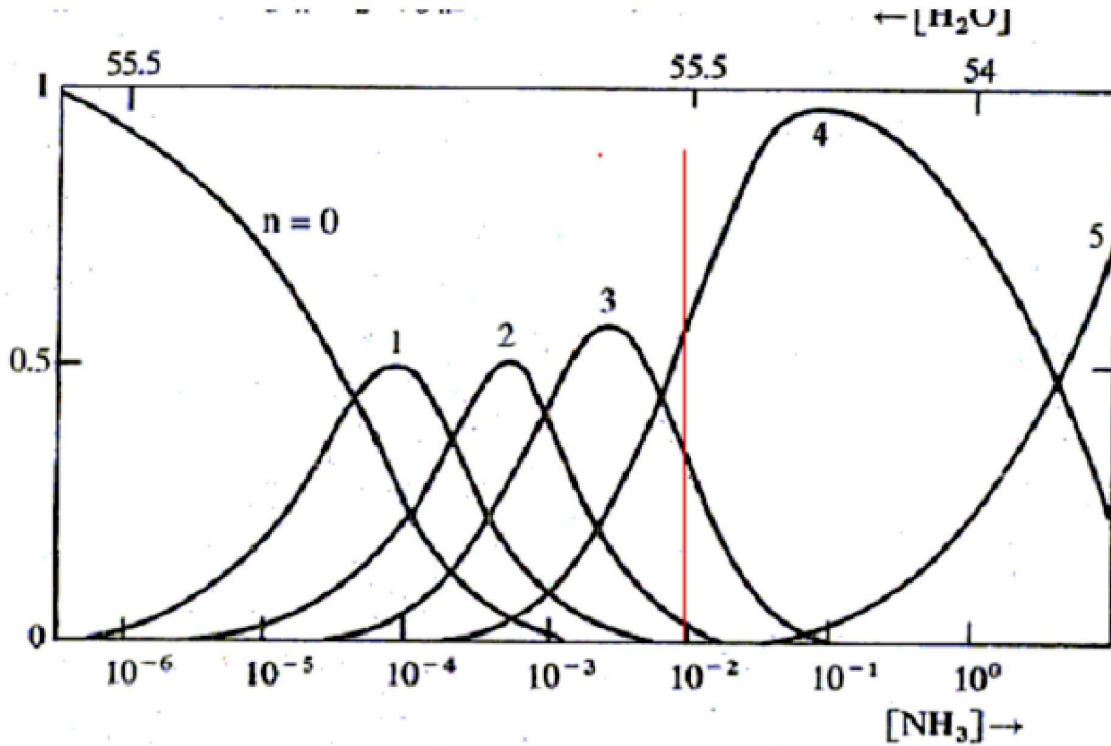


أن المعلومات التي تجمعت لمثل هذه الدراسات يمكن إن يعبر عنها بثوابت الاستقرارية (Stability Constants) ولقد وجد أن حاصل ضرب تراكيز المواد الناتجة لخليط تفاعل موجود في حالة التوازن و في درجة حرارة معينة مقسمة على حاصل ضرب تراكيز المواد المتفاعلة يساوي كمية ثابتة ، وان ثوابت التوازن  $K_1, K_2, K_3, K_4$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



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

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 المتحددة و يشير الرسم البياني الى أن المعقد  $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$  مهم جداً و ذلك لأنه هو المسيطر في المحلول .



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



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



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



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



$$B_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

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

. و تسمى  $\beta_n$  محصلة ثوابت الاستقرارية أو التكوين.

مما سبق فإنه من الواضح أن هناك علاقة بين  $\beta$  و  $k$  و بالتالي فإنه عموماً يكون :

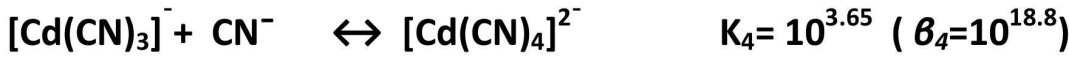
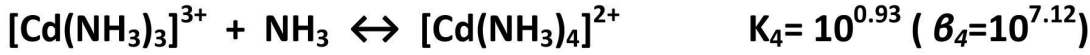
$$B_n = K_1 K_2 K_3 \dots K_n$$

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.



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 الترموديناميكية. و عندما تكون ثوابت الاستقرار واطنة أو سالبة القيمة فإنها تشير إلى تكون المعقد بتركيز قليل جدا أو عدم تكونه ، مثال: تكوين  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]$  فإن قيمة  $\log K_5$  هي -0.5 تقريبا.

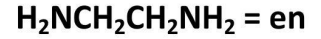
و أما القيم العددية لهذه الثوابت وكقاعدة عامة و ليس إطلاقا تترتب حسب الترتيب:

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

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 ( $\log_{10}K_n$ ؛ تدرج مولي) على عدد المرتبطات ( $n$ ) لأنظمة نموذجية (عند ٢٩٨.٢ ك)

| أيون الفلز/<br>المرتبط | F <sup>-</sup> /<br>Al <sup>3+</sup> | NH <sub>3</sub> /<br>Co <sup>2+</sup> | NCS <sup>-</sup> /<br>Cr <sup>3+</sup> | Cl <sup>-</sup> /<br>Pd <sup>2+</sup> | en /<br>Fe <sup>2+</sup> |
|------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--|---------------------------------------|--------------------------|
| $\log_{10}K_1$         | 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                                   |                                       |                          |



ماذا يعني الاستقرار من ناحية الديناميكا الحرارية .

لابد من توضيح ماذا يعني علم الديناميكا الحرارية ؟

بشكل مختصر " فإن علم الديناميكا الحرارية يبنى فقط فيما إذا كان تغير كيميائي معين قابلاً 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 ثابتاً عند ظروف معينة أم لا..

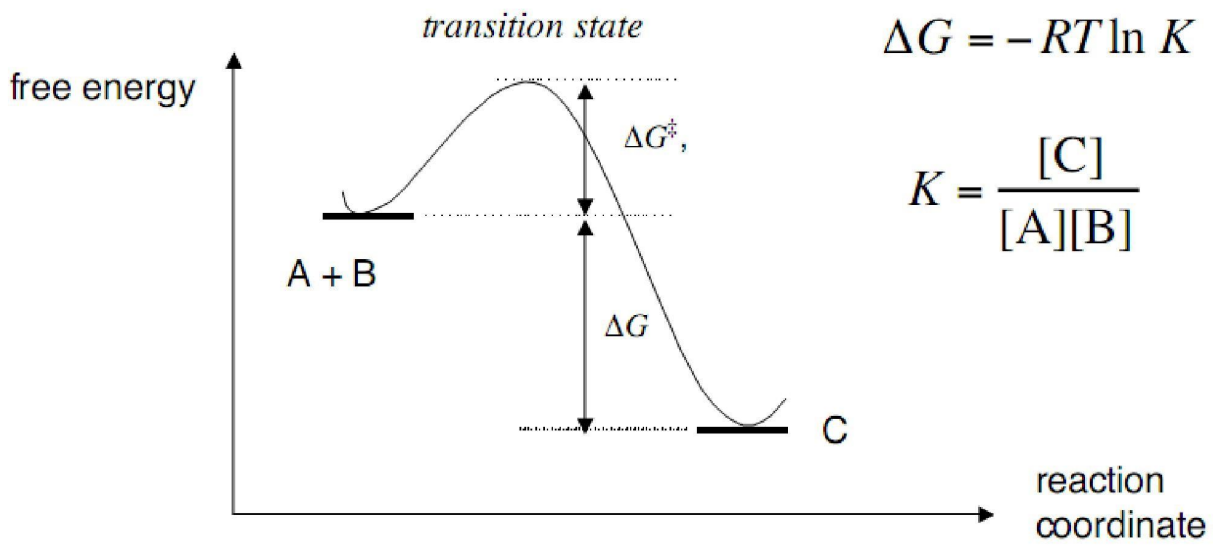
هناك علاقة تربط بين التغير في الطاقة الحرة القياسية  $\Delta G^\circ$  و ثابت التوازن K

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

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

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

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



**مثال:** في احدى التجارب التي أجريت على تفاعل  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  مع محلول الامونيا عند درجة حرارة 30 مئوية تم الحصول ثوابت الاستقرارية المتعاقبة التالية ( بدلالة اللوغاريتم ):

| $\log K_1$ | $\text{Log} K_2$ | $\text{Log} K_3$ | $\text{Log} K_4$ | $\log K_6$ | $\log K_6$ |
|------------|------------------|------------------|------------------|------------|------------|
| 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  $K_6$  .

٢- 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 :  $\text{Ni}^{2+} + 4\text{NH}_3 \longrightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

الجواب: ١- أسهم 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  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{+2}$  هو المحبذ ثرموديناميكياً على المعقد  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ .

٣- قيمة  $B = 8.01$ .

٤- التوازن الذي يصاحب  $K_3$  هو :  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]^{+2} + \text{NH}_3 \longleftrightarrow [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]^{+2} + \text{H}_2\text{O}$   
التوازن الذي يصاحب  $K_4$  هو :  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]^{+2} + \text{NH}_3 \longleftrightarrow [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{+2} + \text{H}_2\text{O}$

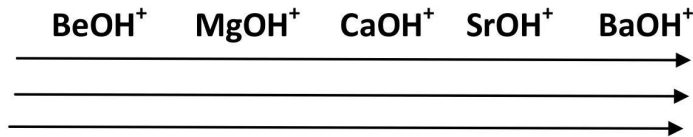
$$\Delta G^\circ = -RT \ln \beta_4 = -2.303 \times 1.987 \times 7.47 = -10.36 \text{ Kcal mol}^{-1} \quad -5$$

### العوامل المؤثرة في استقرار المعقدات:

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

أولاً : 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 أكبر وبالتالي فهي تكون مركبات أكثر استقراراً، كما الايونات التالية:



ازدياد حجم الايون الفلزي

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 ، لناخذ على سبيل المثال ايونات  $M^{2+}$  للسلسلة الانتقالي الأولى (نصف القطر يقل عبر السلسلة ) و بهذا فإن النسبة [شحنة \ نصف القطر] تزداد عبر السلسلة وبالتالي تزداد استقرارية المركبات المعقدة الناتجة ، و يعرف هذا الترتيب بسلسلة ايرفك - و ليامس (Irving – Williams) .

