3.1 مقياس الحامضية والقاعدية

لغرض رؤية القوة النسبية للحوامض والقواعد العضوية يكون من المفيد ان ينظم مقياس PK_a للمركبات المتميزة وكما هو موضح في جدول (2) في الملاحق وهذا سوف يوفر مقياسا للقاعدية وكذلك للحامضية ولكن للأسف لا يمكن قياس القيم على طرفي المقياس(اقل من صفر واكثر من 14) مباشرة في الماء وذلك لان الماء نفسه يسلك سلوك حامض وقاعدة لذا يسمح بقياس قيم PK_a بين (صفر و14) بشكل مباشر فالحوامض القوية (صفر> PK_a) تتفاعل كليا الماء وتكون H_3O^+ وبالتالي لا يبقى هناك حامض غير متأين لقيامه بينما القواعد القوية (PK_a >14) فهي تحول الماء الى قاعدته OH^- ومع ذلك امكن الحصول على القيم الموضحة في جدول الحامضية في (2) باستخدام مذيبات الامائية وبمقارنة الحوامض والقواعد القوية ولكن ينبغي التذكر بان القيم (صفر و14) تم الحصول عليها من الماء والقيم (< صفر و > 14) ليست دقيقة .

باستخدام جدول الحامضية (الجدول رقم2) يكون من الممكن تحديد الحوامض والقواعد التي يمكن ان تتفاعل مع بعضها البعض. وحيث ان هذا الجدول منظم حسب الزيادة في الحامضية . فان كل حامض يمكن ان يتفاعل مع القواعد التي تسبقه ولا يتفاعل مع ما يأتي بعده والجدول مفيد جدا خاصة اذا كان الحامض والقاعدة غير قريبين من بعضهما وذلك للأسباب الآتية :

1. عندما يكون كل من الحامض والقاعدة على مقربة من بعضهما فان التفاعل لا يكون كاملا والتوازن يكون في موقع حيث ان الحامض الأضعف هو السائد.
2. يمكن ان يتغير التسلسل مع درجة الحرارة فمثلا عند درجة حرارة اعلى من(50) يكون تسلسل قوة القاعدة($Bu_2O < H_2O <$ BuOH) وبين(50,1) يكون التسلسل (BuOH $< Bu_2O <$ H_2O) وعندما تكون اقل من(1) يكون التسلسل (Bu_2O BuOH $< H_2O$).
3. تكون قيم PK_a للحوامض الاقوى من ايون الهيدرونيوم والاضعف من الماءغير دقيقة وكذلك موضعها النسبي. يجب التأكيد على ان تسلل قوة الحامض في الجدول (2) ينطبق عندما يتفاعل كل من الحامض والقاعدة بدون مذيب أو في الماء وفي مذيبات أخرى فان التسلسل يختلف وفي الحالة الغازية عندما تكون التأثيرات الدورانية غير موحدة لذا فان تسلسل الحامضية يختلف كثيرا فمثلا في الحالة الغازية يكون التولوين اكثر حامضية من الماء وايون البيوتاكساييد الثالثي اقل قاعدية من أيون الميثوكساييد.

4.1 الحوامض والقواعد العسرة

في الحقيقة كل تفاعل يشمل تكوين أصرة تساهمية بين نموذج يساهم بمدار ممتلئ واخر يساهم بمدار فارغ بعد تفاعل ، حامض قاعدة - لويس والسهولة التي يتم بها هكذا تفاعل يعتمد بالأساس على قوة

الحامض والقاعدة ويعتمد كذلك على صفة اخرى وهي ما يسمى بـ « صلابة ، نعومة ، أو يسرة الحامض أو القاعدة لا يمكن قياس هذه الصفة بالضبط ولكن يمكن وصفها وصف نوعي. وفيما يأتي اهم مميزاتها:

القواعد اليسرة Soft biases تكون الذرات الواهبة ذات سالبيه كهربائية واطئة وقابلية عالية على الاستقطاب ويسهل اكدتها وترتبط بإلكتروناتها برخاوة.

القواعد العسرة Hard bases تكون الذرات الواجبة ذات سالبيه كهربائية عالية وقابلية واطئة على الاستقطاب ويصعب اكدتها وترتبط بإلكتروناتها بقوة.

الحوامض اليسرة Soft acids تكون الذرات المستقبلة كبيرة وذات شحنة موجبة صغيرة وتحتوي على زوج من الالكترونات غير المشاركة ولها قابلية عالية على الاستقطاب وسالبيه كهربائية واطئة .

الحوامض العسرة Hard acids تكون الذرات المستقبلة صغيرة وذات شحنة موجبة عالية ولا تحوي على زوج من الالكترونات غير المشاركة ولها قابلية واطئة على الاستقطاب وسالبيه كهربائية عالية

تنتظم الحوامض والقواعد حسب تسلل الصلابة أو النعومة فمثلا تقل نعومة القواعد حسب التسلسل($F^- < OH^- < NH_2 < CH_3^-$)حسب التسلسل, ($F < Cl^- < Br^- < 1^-$ ولكون هذه الصفة غير محددة فانه تم تصنيف الحوامض والقواعد الى ثلاثة اصناف صلبة وناعمة وما بينهما كما هو في الجدول رقم(3).

الجدول رقم(3) تصنيف الحوامض والقواعد

Hard Bases	Soft Bases	Borderline Bases
H_2O	R_2S	$ArNH_2$
OH	RSH	C_5H_5N
F^-	RS^-	Br
ACO^-	CN	NO_2
NO_4^-	R_3P	-
Cl^-	RCN	-
CO_3^-	C_2H_4	-
NO_3^-	CO	-
ROH	H^-	-
RO	R^-	-
R_2O	I^-	-
NH_3	-	-

RNH_2	-	-
Hard Acids	Soft Acids	Borderline Acids
H^+	Cu^+	Fe^{+2}
Li^+	Ag^+	Co^{+2}
Na^+	Pd^{+2}	Cu^{+2}
Mg^+	Hg^{+2}	Zn^{+2}
Ca^{+2}	BH_4	Sn^{+2}
Al^+	$CaCl_3$	Sb^{+3}
Cr^+	Br_2	Bi^{+3}
Fe^+	CH_2(Carbenes)	BMe_3
BF_3	-	SO_2
$B(OR)_3$	-	R_3S
$AlMe_3$	-	GaH_3
$AlCl_3$	-	C_6H_5
AlH_3	-	-
SO_3	-	-
RCO^+	-	-
HX	-	-

هناك ملاحظة اخيرة يجدر ذكرها وهي أن الحوامض الصلبة تفضل الارتباط ب القواعد الصلبة والحوامض اليسرة بالقواعد اليسرة وهذا الارتباط لا علاقة له بقوة الحامض أو القاعدة لكنه يؤكد ان المعقد A - B سوف يكون اكثر استقرار عندما يكون كل من A و B صلبا او ناعما.

نجد احد تطبيقات هذه القاعدة في المعقدات المتكونة بين الالكينات او المركبات الأروماتية مع ايونات الفلزات ولكون الالكينات والحلقات الأروماتية هي قواعد ناعمة فانها تفضل ان تكون معقدات مع الحوامض الناعمة - لذا فان معقدات HA هي الأكثر شيوعا ولكن معقدات Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+} تكون نادرة.