

سلسلة أكسفورد لمبادئ الكيمياء

# المذيبات الالامائية

Non-aqueous Solvents

تأليف

جون آر. شيبيرفيلد

John R. Chipperfield

ترجمة

أ. حسني حسن يحيى

د. رضا عبدالله عمار

(منشورات أكسفورد العلمية)





سلسلة أكسفورد لمادى الكيمياء

# المذيبات الالامائية

## Non-aqueous Solvents

تأليف

جون آر. شيرفيلد  
John R. Chipperfield

ترجمة

د. رضا عبد الله عمار      أ. حسنى حسن يحيى

قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة الملك سعود

منشورات أكسفورد العلمية

ترجمة معتمدة من مركز الترجمة بجامعة الملك سعود

النشر العلمى والمطابع - جامعة الملك سعود

ص.ب. 78903 - الرياض 11537 - المملكة العربية السعودية



ج جامعة الملك سعود، ١٤٣٣هـ/٢٠١١ م

هذه ترجمة مصرح بها من مركز الترجمة بالجامعة لكتاب:

*Non-aqueous Solvents*  
By: John R. Chipperfield  
© John R. Chipperfield, 1999

فهرسة مكتبة الملك فهد الوطنية للطباعة والنشر

شبيرفيلد، جون آر

المذيبات اللامائية. / جون آر شبيرفيلد؛ رضا عمار؛ حسني يحيى.

الرياض، ١٤٣٢هـ

٢٠٣ ص؛ ٢٤×١٧ سم

ردمك: ٩٧٨-٩٩٦٠-٥٥-٩٢٩-٢

١- الكيمياء التحليلية ٢- المذيبات الكيميائية أ. عمار، رضا

(مترجم) ب. يحيى، حسني (مترجم) ج. العنوان

١٤٣٢/١٠٤٩١

ديوي ٥٤٦

رقم الإيداع: ١٤٣٢/١٠٤٩١

ردمك: ٩٧٨-٩٩٦٠-٥٥-٩٢٩-٢

حكمت هذا الكتاب لجنة متخصصة شكلها المجلس العلمي، وقد وافق المجلس على

نشره في اجتماعه العشرين للعام الدراسي ١٤٣١/١٤٣٢هـ المعهود بتاريخ

٢٤/٧/١٤٣٢هـ الموافق ٢٦/٦/٢٠١١م

إدارة النشر العلمي والمطابع ١٤٣٣هـ



## مقدمة المترجمين

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على أشرف الأنبياء والمرسلين ، سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم ، وبعد :

لقد اخترنا ترجمة هذا الكتاب لما لمسناه من أهمية المذيبات اللامائية في التفاعلات الكيميائية. وقد تضمن الفصل الأول المذيبات اللامائية ودورها في التفاعلات الكيميائية ، وقطبية جزيئات المذيب وقدرتها على الاستقطاب ، والخواص الفيزيائية والكيميائية للمذيب. وتضمن الفصل الثاني الكيمياء في المذيبات اللامائية ، وتفاعلات الأحماض والقواعد في المذيبات اللامائية ، وتفاعلات الأكسدة والاختزال في المذيبات اللامائية ، والتذابوب والذوبانية. وتضمن الفصل الثالث بعض المذيبات الجزئية منها حامض الخليك ، والأسيتونيتريل ، والنشادر ، وغيرها. وتضمن الفصل الرابع المواد الصلبة في الهكل المصهور ، والأملاح المصهورة والأكاسيد ، والهاليدات المصهورة ، والفلزات في الأملاح المصهورة ، ومصاهير نترات فلزات المجموعة الأولى ، ومصاهير الفلزات كمذيبات ، والأكاسيد كمذيبات.

وإننا لندعو الله أن نكون قد وفقنا في إثراء المكتبات العربية بهذا الكتاب لتعم الفائدة على كل من يقرؤه. والله الموفق.

المترجمان

## هدف هذه السلسلة

### Series Editor's Foreword

من المفترض أن تكون أوساط التفاعل وأنظمة المذيبات في الكيمياء مفهومة جيدا قبل إجراء أي تشييدات منطقية يمكن تطويرها. تحدد درجة الحموضة وجهود الأكسدة والاختزال مدى توافقها مع الكواشف المطلوبة والنواتج. وبالمثل، فإن درجة الإذابة تحدد أن هذه الكواشف يمكن أن تدخل إلى المذيب بدرجة ملموسة. يمتد السلوك المتنوع للمذيبات اللامائية إلى معرفة الحموضة والقاعدية.

سلسلة كتب أكسفورد التجريبية مصممة لإعطاء مقدمة موجزة لجميع طلاب الكيمياء من خلال توفير المواد التي من شأنها أن تشكل عادة 8-10 محاضرات من المنهج، فضلا عن توفير ما يصل إلى معلومات حديثة. وتعتبر هذه السلسلة عن التفسيرات والمبررات التي تشكل إطارا من الفهم الحالي للكيمياء غير العضوية. يربط جون شيرفيلد بين المفاهيم وتفاصيل لأنظمة المذيبات بطريقة مفيدة للغاية؛ سواء استخدمت مع منهج محدد بشأن المذيبات اللامائية، أو كنص مصاحب للكثير من الكيمياء الوصفية والعملية. ويرشدنا هذا الكتاب إلى توجهات ممتازة لكل من طلاب الدراسات الجامعية الحديثة وطلاب الدراسات العليا.

جون إيفانز

قسم الكيمياء

جامعة ساوثبتون

## تمهيد

### Preface

استخدمت مذييات أخرى غير الماء على نطاق واسع من قِبل الكيميائيين. تُخصّص مناهج الكيمياء الجامعية عادةً بعض الوقت لمناقشة الكيمياء في المذييات اللامائية. وتقتصر النصوص الجامعية عادةً في تغطيتها الموضوع، والنشاور ضروري مع كل من العاملين في الكيمياء العضوية وغير العضوية للحصول على رؤية أكثر اكتمالا للمذييات اللامائية. هذا وقد كُتب هذا الكتاب التمهيدي للعمل معا في كيمياء المذييات اللامائية على مستوى مناسب للجامعيين. إنها مناسبة جدا لمرافقة وحدة نمطية عن المذييات اللامائية، كما وُجدت في العديد من مناهج الكيمياء الجامعية بالملكة المتحدة. أمل أن يقدم ذلك أيضا موضوعا مفيدا لجميع الكيميائيين الذين يستخدمون مذييات لامائية في عملهم.

أود أن أشكر جون شورتر *John Shorter* وبيتر نيلسن *Peter Nelson* اللذين قاما بقراءة الكتاب وقدموا اقتراحات مفيدة جدا لتحسينه. وأخيرا، أود أن أهدي هذا الكتاب إلى زوجتي، باربرا، لحبها وتشجيعها ودعمها.

هال

جي. آر. سي.

أغسطس ١٩٩٨ م.

## المحتويات

هـ	مقدمة المترجمين.....
ز	هدف السلسلة.....
ط	تمهيد.....
١	الفصل الأول: الخواص العامة.....
١	(١,١) المقدمة.....
١	(١,١,١) من يستخدم المذيبات اللامائية؟.....
٣	(١,١,٢) ما دور المذيبات؟.....
٤	(١,١,٣) نطاق المذيبات اللامائية؟.....
٧	(١,٢) القطبية، الاستقطاب، القدرة على الاستقطاب.....



- ٧ ..... (١,٢,١) ماذا تعني "القطبية" و"قطبي"؟
- ٧ ..... (١,٢,٢) القطبية في الجزئيات
- ٨ ..... (١,٢,٣) قوى التشتت (التفريق)
- ٩ ..... (١,٢,٤) الاستقطاب والقدرة على الاستقطاب
- ١٠ ..... (١,٢,٥) قطبية المذيب
- ١١ ..... (١,٣) تقييم قطبية المذيب
- ١٢ ..... (١,٤) تقييم القطبية من الخواص الفيزيائية
- ١٢ ..... (١,٤,١) الضغط المتماسك للمذيب ومتغير الذوبانية
- ١٥ ..... (١,٤,٢) ثابت العزل الكهربائي (النفذية الكهربائية النسبية)،  $\epsilon_r$
- ١٩ ..... (١,٤,٣) معامل الانكسار
- ٢٠ ..... (١,٤,٤) العزم ذو القطبين أو العزم المغناطيسي
- ٢٢ ..... (١,٥) تقييم القطبية من الخواص الكيميائية
- ٢٢ ..... (١,٥,١) العدد المانح
- ٢٤ ..... (١,٥,٢) العدد المستقبل وتدرج  $E_T^N$

- ٢٦..... (١,٥,٣) طرق متداوية لونية أخرى لتقييم المذيب
- ٢٨..... (١,٥,٤) القساوة (الصلابة) والليونة في المذيبات
- ٣٠..... (١,٥,٥) ملخص
- ٣٠..... (١,٦) ارتباط الخواص الفيزيائية للمذاب مع المذيب
- ٣١..... (١,٦,١) الذوبانية
- ٣٤..... (١,٦,٢) تصنيف (نمذجة) المذيبات
- ٣٥..... (١,٧) تصنيف المذيبات الجزيئية
- ٣٦..... (١,٧,١) المذيبات الإلكترونية وغير الإلكترونية
- ٣٨..... (١,٧,٢) المذيبات غير البروتونية - مصطلح تضليلي
- ٣٩..... (١,٧,٣) المذيبات الإلكترونية
- ٤١..... (١,٧,٤) المذيبات غير الإلكترونية
- ٤١..... (١,٧,٥) الرابطة الهيدروجينية
- ٤٣..... (١,٧,٦) تكوين الأزواج الأيونية وتفككها
- ٤٦..... (١,٨) مسائل

- ٤٧..... الفصل الثاني: الكيمياء في المذيبات اللامائية
- ٤٧..... (٢، ١) تفاعلات الأحماض والقواعد في المذيبات اللامائية
- ٥٥..... (٢، ١، ١) أحماض وقواعد لويس - الأحماض والقواعد المانحة والمستقبلة
- ٥٧..... (٢، ١، ٢) الاستواء (أو التعلية) وتمييز الأحماض والقواعد
- ٦٢..... (٢، ١، ٣) الحموضة النسبية في المذيبات اللامائية
- ٦٧..... (٢، ١، ٤) معايير الحمض والقاعدة في المذيبات اللامائية
- ٧٠..... (٢، ٢) تفاعلات الأكسدة والاختزال في المذيبات اللامائية
- ٧٠..... (٢، ٢، ١) أكسدة واختزال المذيبات
- ٧٨..... (٢، ٣) التذاب، والتحليل بالمذيب، والذوبانية، والتذابوات
- ٧٨..... (٢، ٣، ١) التذاب
- ٨١..... (٢، ٣، ٢) التفاعلات محكومة الذوبانية
- ٨٢..... (٢، ٣، ٣) التحلل بالمذيب
- ٨٤..... (٢، ٣، ٤) التذابوات
- ٨٥..... (٢، ٤) مسائل

٨٧.....	الفصل الثالث: بعض المذيبات الجزيئية
٨٧.....	(٣, ١) حامض الخليك
٨٩.....	(٣, ٢) الأستونيتريل
٩١.....	(٣, ٣) النشادر
٩٦.....	(٣, ٣, ١) الفلزات في سائل النشادر
٩٨.....	(٣, ٣, ٢) تفاعلات الإلكترونات النشادرية
١٠٠.....	(٣, ٣, ٣) الإلكتريدات والألكاليدات
١٠٢.....	(٣, ٣, ٤) تفاعلات الأحماض والقواعد في سائل النشادر
١٠٥.....	(٣, ٣, ٥) الترابط بجزيئات المذيب والتداوب في النشادر
١٠٥.....	(٣, ٤) ثلاثي فلوريد البروم
١٠٧.....	(٣, ٥) N.N-ثنائي ميثيل فورماميد
١٠٨.....	(٣, ٦) ثنائي ميثيل سلفوكسيد
١١٠.....	(٣, ٧) ثنائي النيتروجين رباعي الأكسيد
١١٢.....	(٣, ٨) الإيثانول (الكحول الإيثيلي)

- ١١٣ ..... (٣، ٩) الإيثيلين ثنائي الأمين (١، ٢-ثنائي أمينو إيثان).....
- ١١٤ ..... (٣، ١٠) سداسي ميثيل فسفوريك ثلاثي أميد .....
- ١١٦ ..... (٣، ١١) فلوريد الهيدروجين .....
- ١٢٠ ..... (٣، ١٢) ثاني أكسيد الكبريت .....
- ١٢١ ..... (٣، ١٣) حامض الكبريتيك .....
- ١٢٤ ..... (٣، ١٣، ١) الذوبانية والتفاعلات .....
- ١٢٨ ..... (٣، ١٤) الأحماض فائقة الحمضية .....
- ١٣٠ ..... (٣، ١٤، ١) التفاعلات في الأحماض فائقة الحمضية .....
- ١٣١ ..... (٣، ١٥) رباعي هيدرو فيوران .....
- ١٣٢ ..... (٣، ١٦) السوائل فوق الحرجة .....
- ١٣٥ ..... (٣، ١٧) مسائل .....
- ١٣٧ ..... الفصل الرابع: المواد الصلبة في الهيكل المصهور .....
- ١٣٧ ..... (٤، ١) الأملاح المصهورة والأكاسيد .....
- ١٣٨ ..... (٤، ١، ١) التعاريف للمواد الصلبة في الهيكل المصهور .....

المحتويات

ف

- ١٤٠ ..... (٤,٢) الهاليدات المصهورة
- ١٤٢ ..... (٤,٣) الفلزات في الأملاح المصهورة
- ١٤٢ ..... (٤,٣,١) التطور المهمل بين المذاب والمذيب
- ١٤٣ ..... (٤,٣,٢) التداخل الذي يمكن تقديره بين المذاب والمذيب
- ١٤٤ ..... (٤,٣,٣) أملاح الفلزات عندما تكون القوى التساهمية سائدة
- ١٤٥ ..... (٤,٣,٤) اللافلزات في المصاهير
- ١٤٥ ..... (٤,٤) الأملاح منخفضة الانصهار
- ١٤٧ ..... (٤,٤,١) أملاح كلورو نحاسات الأحادية عند درجة حرارة الغرفة
- ١٤٨ ..... (٤,٤,٢) البروتونات في المصاهير الحمضية
- ١٤٩ ..... (٤,٤,٣) رباعي أنكيل النشادر رباعي أكليل البورات
- ١٤٩ ..... (٤,٥) مصاهير نترات فلزات المجموعة الأولى
- ١٥١ ..... (٤,٦) مصاهير الهيدروكسيدات كفلزات
- ١٥١ ..... (٤,٧) الأكاسيد كفلزات

١٥٣ .....	(٤,٧,١) الزواج
١٥٣ .....	(٤,٨) مسائل
١٥٥ .....	المسرد والاختصارات
١٦١ .....	إجابات المسائل
١٦٣ .....	ثبت المصطلحات
١٦٣ .....	أولاً: عربي-إنجليزي
١٧٩ .....	ثانياً: إنجليزي-عربي
١٩٥ .....	كشاف الموضوعات

## الخواص العامة

### General properties

#### (١, ١) المقدمة

##### Introduction

رغم كون الماء من أكثر السوائل وفرة على كوكب الأرض ، ورغم ضرورته للحياة ؛ إلا أن السوائل الالامائية تستخدم بشكل كبير كمذيبات كيميائية. ويتناول هذا الفصل مدى صلاحية المذيبات السائلة المتاحة للقيام بذلك ، وكيفية اختيار المذيبات وفقا لخصائصها المتعددة.

#### (١, ١, ١) من يستخدم المذيبات الالامائية؟ Who uses non-aqueous solvents

يستخدم معظم الكيميائيين ، بشكل روتيني ، مذيبات أخرى غير الماء أثناء عملهم. ويبين الجدول رقم (١, ١) بعض هذه التطبيقات.

الجدول رقم (١, ١). بعض تطبيقات المذيبات الالامائية.

الاستخدام	مجال التطبيق
تستخدم أنواع متعددة من المذيبات في الأبحاث المعملية ، وكوسط للتفاعل في الإنتاج الصناعي.	الكيمياء التشيدية (البنائية)



تابع الجدول رقم (١، ١).

مجال التطبيق	الاستخدام
الكيمياء التحليلية	تستخدم المذيبات اللامائية في عملية استخلاص وتحضير العينات بشكل كبير، وتستخدم كذلك في الطرق التحليلية.
علم الأطياف	يتطلب علم الأطياف الروتيني (مثل الأشعة فوق البنفسجية (UV) والأشعة تحت الحمراء (IR) وأشعة رامان Raman وأشعة الرنين النووي المغناطيسي Nuclear Magnetic Resonance (NMR)، وأشعة الرنين المغزلي الإلكتروني Electron Spin Resonance (ESR) عينات ليتم إذابتها في المذيب المناسب. وقد يكون اختيار المذيب المناسب غير المتفاعل حرجاً.
علم التحليل الكروماتوجرافي	في الفصل باستخدام أعمدة الكروماتوجرافيا السائلة ذات الأداء العالي High Performance Liquid Chromatography (HPLC)، وبشكل عام في التحليل الكروماتوجرافي الصلب/ والسائل.
علم دراسة البلورات	تأتي العديد من النتائج في الكيمياء الحديثة عن طريق استخدام حيود الأشعة السينية لدراسة التركيب البنائي البلوري لكل بلورة على حدة، ولعرفة البلورات المناسبة لمثل هذه التحاليل؛ ينبغي القيام بعملية إعادة بلورة باستخدام المذيبات اللامائية المختلفة حتى يتم الحصول على بلورة مناسبة خالية من العيوب.
الكيمياء الكهربية	تستخدم المذيبات اللامائية في الكيمياء الكهربية (مثل الكيمياء الكهربية التحضيرية، ومقياس الفولت الدائري، وعلم الاستقطاب) عند دراسة المركبات التي تتفاعل مع الماء، أو في التفاعلات التي يجب تجنب عمليات الأكسدة والاختزال مع الماء فيها.

(١، ١، ٢) ما دور المذيبات؟ What are solvents for?

وسط التفاعل *reaction medium*: تستخدم المذيبات الكيميائية لتحماد المواد المتفاعلة معا عند تركيز مناسب؛ ففي التفاعلات الماصة للحرارة يمكن إمداد الحرارة بسهولة عن طريق تسخين المذيب، أما في التفاعلات الطاردة للحرارة، فيعمل المذيب

كخافض للحرارة. فمن الإمكان، عند الضرورة، إزالة أو منع الحرارة الزائدة في التفاعل عن طريق السماح للمذيب بالوصول لدرجة الغليان. وبعد التفاعل ينبغي التخلص من المذيب بفصله عن النواتج. فالمواد الصلبة لا تتفاعل مع بعضها بصورة جيدة. وكما سنرى في الجزئيات الأرضية الدقيقة (التي يكون قطرها ١ ميكرومتر  $\mu\text{m}$ ) لا يزال بها جزئيات تحتوي على  $10^4$  من وحدات المركب الكيميائي (إذا كانت الكتلة المولية النسبية "RMM" *Relative Molar Mass* تقريبا 100-)، ويعد من الصعب خلط المواد المتفاعلة بشكل كامل<sup>\*</sup>. ونظرا لأن الانتشار خلال المواد الصلبة بطيء، فإن التفاعلات التي تتم بين المركبات الصلبة تعتبر بطيئة في درجة حرارة الغرفة. ومن أجل خلط المواد المتفاعلة عند مستوى جزيئي معين؛ ينبغي استخدام الحالة الغازية (الطور الغازي)، أو المحلول<sup>♥</sup>. وتعتبر تفاعلات المواد في الحالة الغازية مقصورة على المواد التي تحتوي على المواد المتفاعلة القابلة للتطاير، كما تستلزم وجود ضغط مرتفع لتتمكن من زيادة تركيز المواد المتفاعلة. فينبغي أن يكون معدل ضغط الغاز 24 atm عند درجة حرارة  $25^\circ\text{C}$  للحصول على التركيز المكافئ الذي يعطيه جزيء واحد (١ مول) من السائل في المذيب. وعند استخدام المحاليل، فإن تركيز المواد المتفاعلة يمكن ضبطها بسهولة لتفوق مقدار عشرة أضعاف قيمتها. ويمكن دراسة المركبات الأكثر تفاعلا مع مذيب واحد عن طريق استخدامها مع مذيب آخر.

**المادة المتفاعلة reactant:** كثيرا ما تتفاعل المذيبات بشكل متكرر مع المواد المذابة. وأحيانا تكون بعض المواد غير قابلة للذوبان في مذيب ما، ولكنها تكون قادرة على التفاعل في مذيب آخر عن طريق التفاعل معه. ولهذا فإن الفحم الحجري (الهيدروكسي أبائيت،  $\text{Ca}_3(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ ) لا يذوب في معظم المذيبات، لكنه يتحلل في

<sup>\*</sup> في المحلول، يمكن أن تختلط المواد المتفاعلة عند مستوى جزيئي.

<sup>♥</sup> يمكن أن تتغير تراكيز المذاب عموما.

حمض الكبريتيك المركز بنسبة ١٠٠ ٪ ، وذلك عن طريق اكتساب مجموعة الفوسفات للبروتونات. وعند إذابة مذاب ما في مذيب ، فيجب النظر في تفاعلات المذيب والمذاب. وقد تستخدم المذيبات في تعديل خواص المذاب. فمثلا ، يتصرف حامض النيتريك في الماء بطريقة مختلفة تماما عند إذابته في حامض الكبريتيك المركز.

**الناقل carrier:** تعتبر المحاليل طريقة مناسبة لنقل وتوصيل المركبات الكيميائية حسب الكميات المطلوبة\* . ويتم قياس أطيف العينات المذابة في المذيبات وذلك عن طريق حقنها في جهاز الطيف الكتلي وجهاز التحليل الكروماتوجرافي ؛ وجهاز الرنين النووي المغناطيسي وجهاز الأشعة فوق البنفسجية/الضوء المرئي. وتقوم عملية إزالة المذيب عن طريق تبخير المادة السائلة تاركة المواد المذابة ، ويمكن الاستفادة من هذا في عملية الطلاء (مثل الدهانات والمواد اللاصقة) بعد إزالة المذيب. وفي عملية الاستخلاص بالمذيب ؛ تُذاب المركبات في مذيب واحد (مثل الماء) وتُخلط مع مذيب آخر غير قابل للامتزاج مع الماء. وتتركز المواد المذابة التي تذوب في المذيبات اللامائية بشكل أكبر في الماء عنها في الطور اللامائي.

### (١،١،٣) نطاق المذيبات اللامائية Scope of non-aqueous solvents

هناك ثلاثة أنواع مختلفة من المذيبات اللامائية ، يعمل كل منها كمذيب مع مواد مذابة مختلفة إلى حد ما عن الآخر. ويبين لنا الجدول رقم (١،٢) هذه التصنيفات. للمركبات الجزيئية درجات (نقاط) انصهار وجليان منخفضة. بينما تتراوح الفلزات من الزئبق ، الذي يمتاز بدرجة انصهار منخفضة ( $-38.9^{\circ}\text{C}$ ) ودرجة جليان منخفضة ( $356.6^{\circ}\text{C}$ ) ، وحتى التنجستن الذي يمتاز بدرجة انصهار مرتفعة ( $3410^{\circ}\text{C}$ )

\* تستطيع المذيبات أن تنقل المذاب كلما دعت الحاجة لذلك.

ودرجة غليان مرتفعة ( $5660^{\circ}\text{C}$ ). بينما تمتاز المواد الصلبة القطبية عادة بتقاط انصهار وغليان مرتفعة، ولكن المركبات الأيونية تكون سائلة عند درجة حرارة الغرفة. وهذه بعض الأمثلة من المذيبات والمذابات في الجدول رقم (١،٣)، وهناك ثلاثة أمثلة منها موضحة بالرسم البياني في الشكل رقم (١،١).

الجدول رقم (١،٢). تصنيف المذيبات.

نوع المذيب	الخواص	الدوبان النموذجي / سلوك الغليان
جزئي	هذه هي المذيبات المعتادة، وربما تلتحم جزيئات المذيب معا عن طريق قوى جذب فان دير فال فقط، أو قد تشتمل على رابطة أقوى بين الجزيئات.	تكون تقاط الانصهار والغليان منخفضة.
المعادن	تُذيب المعادن المنصهرة المعادن الأخرى بشكل جيد مكونة السبائك، ولكنها تُذيب أيضا المركبات الأخرى غير المعدنية مثل الكربون والتروجين والفسفور واليورون.	تختلف نقطة الانصهار بين الانخفاض (مثل الزئبق Hg) والارتفاع (مثل التنجستن W). ولكن تقاط الغليان مرتفعة.
المركبات ذات البناء القطبي	لا تحتوي تلك المركبات على جزيئات أحادية، وتدخل في نطاق المركبات الأيونية مثل كلوريد الصوديوم، من خلال المركبات الأيونية جزئيا، المركبات التساهمية جزئيا مثل أكسيد الألمنيوم، إلى المركبات الصلبة القطبية مثل ثاني أكسيد السليكون.	تكون تقاط الانصهار والغليان مرتفعة غالبا، ولكن تعرف المركبات الأيونية بانخفاض نقطة انصهارها.



الشكل رقم (١،١). تمثيل تخطيطي لأنواع المذيب الثلاثة. حيث يمثل كل ركن نوعاً من المذيب، كما تبين الجوانب المكان الذي سوف يذوب فيه كل نوع في الآخر.

تذوب المركبات الجزيئية غير القطبية في المذيبات غير القطبية. تذوب المركبات الجزيئية القطبية والمركبات الأيونية في المذيبات القطبية. تذوب المعادن في المعادن المنصهرة الأخرى. ولهذا يذوب النحاس والفضة والذهب والمعادن القلوية في الزئبق عند درجة حرارة الغرفة، وحتى الكروم والموليبيديوم والتنجستين فإنها تذوب في الحديد المنصهر. كما يستخدم الكريوليت المنصهر ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) كمذيب لأكسيد الألمونيوم ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) المستخدم في تصنيع الألمونيوم عن طريق التحليل الكهربائي.

الجدول رقم (١،٣). المذيبات والمذابات.

نوع المذيب	المذيبات النموذجية	المذابات النموذجية *
جزيئي	هكسان	اليود $\text{I}_2$ ، النفتالين
معدني	إيثانول	الأسيتاميد، $\text{CaCl}_2$
بنائي قطبي	زئبق	الصوديوم
	حديد	الكربون
	كلوريد البوتاسيوم	كلوريد الكاديوم، $\text{CdCl}_2$
	ثاني أكسيد السليكون	أكسيد البورون، $\text{B}_2\text{O}_3$

\* قد يحدث التفاعل عند التحلل.

ويستمر البحث عن الأملاح منخفضة الانصهار. وتلعب المواد الصلبة المنصهرة (مثل السيليكا) دورا كبيرا في الكيمياء حول العالم، فتدخل في مجال صناعة الزجاج والسيراميك والكيمياء الأرضية. وتعطي الحمم البركانية السائلة التي تقذفها البراكين نافذة عن كيمياء المحلول المعقد الموجود في أعماق الأرض حيث توجد شبكة من المواد الصلبة المنصهرة والمعادن مثل الحديد.

ولا يتناول هذا الكتاب شرح المعادن بصورة تفصيلية (لمعرفة المزيد انظر النصوص الخاصة بعلم المعادن). يوضح الفصل الرابع مبادئ وأساسيات المواد ذات الهيكل أو البناء القطبي كالمذيبات. وتم تكريس باقي هذا الفصل والفصل الثاني والثالث لأكثر المذيبات شيوعا - وهي المذيبات الجزيئية.

### (١, ٢) القطبية، الاستقطاب، القدرة على الاستقطاب

#### Polarity, polarization, and polarizability

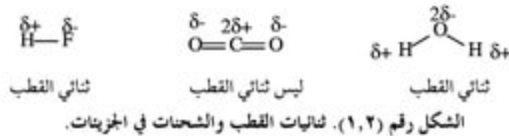
#### (١, ٢, ١) ماذا تعني القطبية وقطبي؟ What do "polar" and "polarity" mean?

تستخدم كلمة "قطبي" بشكل كبير عند الإشارة إلى المذيبات. ونريد أن نفحص باهتمام مفهوم القطبية، حيث إنه يمكن تطبيقها على الروابط المنفردة أو الجزيئات المنفردة أو على كتلة المذيب.

#### (١, ٢, ٢) القطبية في الجزيئات Polarity in molecules

ففي الجزيء البسيط متماثل النواة ثنائي الذرة، مثل الهيدروجين الثنائي أو النيتروجين الثنائي، يتوزع الإلكترون بشكل متماثل، فكلا الذرتين لديهما نفس الكثافة الإلكترونية. وتعد الرابطة والجزيء غير قطبيين *non-polar*. وفي الجزيء ثنائي الذرات المختلفة، يوجد اختلاف في الشحنة، مثل فلوريد الهيدروجين. ولهذا تنجذب الإلكترونات نحو ذرة الفلور سالبة الشحنة، ومن ثم تصبح ذرة الهيدروجين موجبة

بعض الشيء. وتعتبر رابطة فلوريد الهيدروجين H-F قطبية، وحيث إن الجزيء له قطبين فهو جزيء ثنائي القطب *dipolar* (وعادة ما يسمى قطبياً). وفي الجزيئات متعددة الذرات؛ يتم تحديد قطبية الجزيء بشكل كبير عن طريق التأثير الجماعي لكل الروابط ثنائية القطب الموجودة. وقد تكون الجزيئات متعددة الذرات ثنائية القطب، مثل الماء، ذي شبكة ثنائية القطب، أو مثل ثاني أكسيد الكربون، بدون شبكة ثنائية القطب. وتوزيع الشحنات في ثاني أكسيد الكربون غير متجانس نظراً لأن ذرات الأكسجين تكون سالبة الشحنة، تاركة ذرة الكربون موجبة الشحنة. فبرغم أن ثاني أكسيد الكربون يعد جزيئاً غير مزدوج الأقطاب، إلا أن الروابط بين الأكسجين والكربون-C-O مازالت قطبية.



### (١،٢،٣) قوى التشتت Dispersion forces

تظل الإلكترونات في حركة مستمرة في الجزيئات التي ليس لها قطبية مزدوجة دائمة. وبالرغم من أن المعدل الزمني لتوزيع الإلكترونات يعتبر متماثلاً، إلا أنه في أي لحظة قد لا يتم توزيع الإلكترونات بشكل منتظم، ولذلك يكون للجزيء ازدواج قطبي لحظي صغير ( $\mu$ ). وقد يستقطب هذا الازدواج اللحظي الإلكترونات في جزيء مجاور، معطياً ازدواجاً قطبياً لحظياً صغيراً في الجزيء المجاور، وينتج عن ذلك تجاذباً بين الجزيئات. وهذا هو التجاذب التفريقي المسئول عن التصاق الجزيئات ببعضها. وتعد قوى التفريق هذه (التي تدعى أحياناً "قوى لندن" نسبة إلى صاحب النظرية F. London) هي الأضعف بين كل القوى الجزيئية. إذا كانت المسافة بين جزيئين هي ( $r$ ) فإن طاقة قوة

التشتت متناسب طردياً مع  $(1/r^6)$ ، لذا فإن قوى التشتت تعمل في مدى المسافات القصيرة للغاية. ولهذا تشكل قوى "فان دير فال" القوى المتنافرة بين الإلكترونات والنواة في الجزيئات المجاورة، وكذلك التجاذب التفريقي.

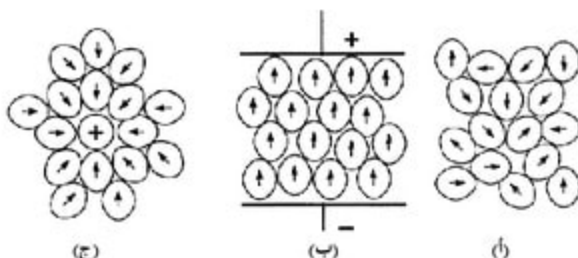
#### (٤، ٢، ١) الاستقطاب والقدرة على الاستقطاب Polarization and polarizability

في معظم السوائل؛ تترتب الجزيئات ترتيباً عشوائياً وتكون حركتها ثابتة. فإذا كانت الجزيئات مزدوجة القطبية، في حالة عدم وجود مجال كهربائي محدد؛ تتفرق الجزيئات المزدوجة بشكل عشوائي (كما في الشكل رقم ١، ٣ أ). وتعتبر التفاعلات مزدوجة القطبية قليلة بين الجزيئات القطبية الدائرية. بينما يساهم الانجذاب بين الأقطاب بشكل كبير في تكوين الجزيء، وذلك فقط في الجزيئات الكبيرة مزدوجة القطبية، حيث لا توجد بها رابطة هيدروجينية، مثل ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO) والأسيتونتريل، حيث تساهم التجاذبات ثنائية القطب-ثنائية القطب بشكل ملموس في التفكك الجزيئي. الاستقطاب *polarization*، متوسط ثنائي القطب الكهربائي لكل وحدة حجمية، ويساوى صفراً. وفي المجال الكهربائي، مثل الذي يحدثه أيون المذاب، تخضع الاتجاهات العشوائية للجزيئات ثنائية القطب وذلك بسبب اصطفاغ الجزيئات المزدوجة القطبية على طول اتجاه المجال الكهربائي (الشكل رقم ١، ٣ ب). وينتج عن ذلك الاستقطاب التوجيهي *orientation polarization* للسائل في المجال الكهربائي حول الأيون (الشكل رقم ١، ٣ ج).

حتى وإن كانت جزيئات السائل لا تحتوي على شبكة قطبية مزدوجة، فإن الإلكترونات في الجزيء سوف تتأثر بالمجال الكهربائي. تسمى قدرة الإلكترونات على الحركة في وجود مجال كهربائي بالقدرة على الاستقطاب *polarizability*. وينتج



الاستقطاب المستحث أو المحفز *induced polarization* عن حركة الإلكترونات في المجال ثنائي القطب المستحث (المحفز)، ويكون في وضع المحاذاة مع المجال الكهربائي.

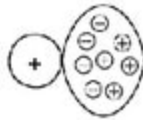


الشكل رقم (١،٣). (أ) جزيئات المذيب ثنائية القطب المتفرقة عشوائياً في غياب المجال الكهربائي. (ب) جزيئات المذيب ثنائية القطب المنجبهة والمصطفة على طول المجال الكهربائي في وضع المحاذاة. (ج) جزيئات المذيب ثنائية القطب تنجبه حول الكاتيون الموجب في وضع المحاذاة.

#### (١، ٢، ٥) قطبية المذيب Polarity of a solvent

تسيطر فكرة قطبية المذيب *polarity* في حالة مناقشة المذيبات الجزيئية اللامائية. حيث إن فكرة قطبية المذيب لا تشير إلى الروابط ولا إلى الجزيئات، ولكن تشير إلى المذيب كـمجموع للجزيئات. تعزز المذيبات القطبية كميًا من قدرة فصل المواد المذابة مختلفة الشحنة، وتعمل أيضاً على التقريب بين مواد المذاب متماثلة الشحنة. وطبقاً لمفهوم السالبية الكهربائية، هناك حاجة لتعريف القطبية بدقة. إنه يشمل القدرة على التذابب الأعلى للمذيب (قوة التذابب للمذيبات). تعتمد القطبية على تأثير جميع التفاعلات الممكنة، المحددة وغير المحددة، بين أيونات أو جزيئات المذاب وجزيئات المذيب. كما أنها تشمل الكهربياء الساكنة (الكهروستاتيكية)، الموجهة، والمستحثة

والمشتتة وقوى نقل الشحنة ، وكذلك قوى الرابطة الهيدروجينية ، ولكن يستثنى منها التفاعلات التي تؤدي إلى بدائل كيميائية محددة للأيونات أو جزيئات المذاب.



قطبية مستحثة

جزيء غير قطبي مع إلكترونات مستقطبة بواسطة أيون موجب. الجانب الأيسر أكثر سالبية من الجانب الأيمن ، ومن ثم ثنائي القطب مستحث.



جزيء غير قطبي

جزيء بتوزيع إلكتروني منظم. ثنائي القطبية غير دائم.

الشكل رقم (١،٤). ثنائي القطب مستحث بمجال كهربائي من الكاتيون. تتحرك الشحنات فقط ولا تتحرك الأنوية.

### (١،٣) تقييم قطبية المذيب

#### Assessment of solvent polarity

تعد عملية تقييم قطبية المذيب كيميا من المواضيع المثيرة للبحث. استخدمت المقاييس القطبية الخواص الفيزيائية للمذيب. ويتضمن ذلك كلا من الخواص الكتلية ، مثل ثابت العزل الكهربائي (النفاذية الكهربائية) ومعامل الانكسار والحرارة الكامنة للانصهار والتبخير والخواص الجزيئية مثل العزم المغناطيسي (عزم القطب الثنائي). كما تستخدم المجموعة الثانية من تقييم القطبية مقياس التفاعلات الكيميائية بين المذيبات والمواد المذابة المرجعية (الملائمة)\*. وما يعوق شرح القطبية هو اختلاف وجهة نظر المستخدم. فمن وجهة نظر عالم الكيمياء العضوية في مجال التشديد ؛ يعتبر ثنائي كلورو ميثان مذيباً قطبياً (باعتبار علاقته بالتولوين والهكسان) ، بينما عند عالم الكيمياء غير

\* القطبية مقياس لقابلية المذيب للتداوب.

العضوية، المعتاد على استخدام الماء وسائل النشادر وحمض الكبريتيك المركز، فإن ثنائي كلورو الميثان يعد مركبا ذا قطبية منخفضة<sup>٤</sup>.

سوف نناقش طرق تقييم القطبية عن طريق القياسات الكيميائية والفيزيائية لمعرفة أي مقياس للقطبية هو الأنسب في اختيار مذيب لتطبيق ما. يبين الجدول رقم (١,٤) بعض طرق تقييم قطبية المذيب.

الجدول رقم (١,٤). الخواص المستخدمة لتقييم قطبية المذيب.

الخواص الكيميائية	الخواص الفيزيائية
الأعداد المانحة للبروتونات	خواص الكتلة
الأعداد المستقبلة للبروتونات	الضغط المتماسك
خواص التذبذب اللونية	ثابت العزل الكهربائي
مقياس $E_T^{30}$	معامل الانكسار
مقياس بيتا $\beta$	الخواص الجزيئية
مقياس ألفا $\alpha$	العزم المغناطيسي
مقياس باي $\pi^*$	

#### (١,٤) تقييم القطبية من الخواص الفيزيائية

##### Polarity assessment from physical properties

#### (١,٤,١) الضغط المتماسك للمذيب والعوامل المؤثرة على الذوبان

##### Cohesive pressure of a solvent and solubility parameter

ينبغي فتح فجوة في المذيب لإدخال المذاب، حتى تكون قوة رابطة جزيئات المذيب عاملا مؤثرا في تحديد الذوبانية. ويتم تعريف الضغط المتماسك *cohesive pressure* عن طريق المعادلة رقم (١,١)<sup>٥</sup>.

<sup>٤</sup> يمكن تقدير قطبية المذيب من خواصه الفيزيائية والكيميائية.

<sup>٥</sup> الضغط المتماسك مقياس للزوجة المذيب، السهولة التي يمكن بها إنشاء تجويف للمذيب.

$$(١,١) \quad c = \frac{\Delta H_{vap} - RT}{V_m}$$

حيث إن  $(\Delta H_{vap})$  المحتوى الحراري للمول الناتج عن التبخير، وأن  $(V_m)$  تمثل الحجم المولاري. وتشير المعادلة إلى أنه لا توجد روابط بين جزيئات المذيب وبعضها في حالة البخار الغازي (التبخير)، أما في حالة السائل فتكون قوة الترابط بين الجزيئات أكثر قوة. وفي حالة القياس لقطبية المذيب فإنها تهمل جميع تداخلات المذيب مع المذاب، ولذا فإنها تعمل بصورة أفضل عندما تكون التفاعلات صغيرة، أما بالنسبة إلى المواد المذابة غير القطبية فهي تنفك أو تتحلل في المذيبات منخفضة القطبية. عُرِف العالم Hildebrand متغير الذوبانية  $\delta$ , *solubility parameter*، على أنه الجذر التربيعي للضغط المتناسك،  $(\delta = \sqrt{C})$  كما يتضح أن السوائل التي لها عوامل ذوبانية مماثلة (عمليا خلال  $\pm 3$  مع بعضها) قابلة للامتزاج بأي نسبة، بينما تلك السوائل التي لها متغيرات ذوبانية غير متشابهة تعتبر غير قابلة للامتزاج بأي نسبة. وتعتبر الفكرة مفيدة جدا وناجحة في اكتشاف وتنبؤ قابلية الذوبان للمواد المذابة غير الإلكترونية (غير الموصلة للكهرباء) في المذيبات منخفضة القطبية\*. وتتألف الطاقة المتناسكة  $(\Delta E)$  من مركب غير قطبي  $(\Delta E_{np})$  ناتج من قوى التشتت بين جزيئات المذيب، والمكون القطبي  $(\Delta E_p)$ ، ناتج عن تداخل ثنائي الأقطاب، ومكون رابطة هيدروجينية  $(\Delta E_H)$ ، إذا حدث تكوين للرابطة الهيدروجينية (المعادلة رقم ١,٢).

$$(١,٢) \quad \Delta E = \Delta E_{np} + \Delta E_p + \Delta E_H$$

ووفقا لذلك، يتألف عامل الذوبانية،  $\delta$ ، من جزء غير قطبي،  $\delta_{np}$ ، وجزء قطبي،  $\delta_p$ ، والجزء الخاص بالرابطة الهيدروجينية،  $\delta_H$  (المعادلة رقم ١,٣)\*.

$$(١,٣) \quad \delta^2 = \delta_{np}^2 + \delta_p^2 + \delta_H^2$$

\* لإدخال المذاب، ينبغي عمل تجويف داخل المذيب.

\*\* الطاقة المتناسكة،  $\Delta E$ ، هي الطاقة المصاحبة للتداخلات المتجاذبة النهائية للمادة.

يبين الجدول رقم (١,٥) القيم النموذجية لبعض المذيبات.



الشكل رقم (١,٥). جوف المذيب.

الجدول رقم (١,٥). متغيرات الذوبانية.

$\delta_D/\text{MPa}^{1/2}$	$\delta_P/\text{MPa}^{1/2}$	$\delta_{HP}/\text{MPa}^{1/2}$	$\delta/\text{MPa}^{1/2}$	المذيب
0	0	14.9	14.9	هكسان
20.0	11.2	12.6	26.1	إيثانول
18.9	12.2	13.9	26.5	حمض الخليك
40.4	22.8	12.2	48.0	الماء
11.0	9.8	13.0	19.7	الأسيتون

يمكن الحصول على  $\delta$  من  $\Delta H_{vap}$  و  $V_m$ . ويمكن تخمين  $\delta_D$  و  $\delta_P$  من التحليل التراجعي للبيانات على سلاسل من المركبات ذات العلاقة. ويمكن الحصول على  $\delta_{HP}$  بواسطة الفرق.

عمليا ؛ يعتمد اختيار المذيب الجيد للمذاب على التوافق والمضاهاة للمتغيرات  $\delta_D$ ،  $\delta_P$ ،  $\delta_{HP}$  بشكل فردي بين المذيب والمذاب. وتستخدم متغيرات الذوبانية في صناعة الدهانات لاختيار المذيبات المناسبة لتغطية الأسطح ؛ وفي اختيار المذيبات للبوليمرات وكذلك للمستحضرات والأدوية الطبية، ولحساب ذوبانية الغازات، ومن أجل التغطية المثلى للعمود الكروماتوجرافي.

وبينما يتم جدولة العديد من متغيرات الذوبانية، تعد بيانات المواد الصلبة المذابة محدودة جداً. وتم تصميم النظرية لاستخدام المذيبات مع مخاليط السوائل. وتم اعتبار متغيرات الذوبانية الخاصة بالمواد الصلبة كما لو كانت المادة الصلبة سائل مبرد بشدة عند درجة حرارة الغرفة. ليس من السهل قياس  $\Delta H_{vap}$  (معامل التبخر) للمواد المذابة منخفضة التبخر للحصول على معامل الذوبانية (δ). وهناك طريقة ناجحة لتوزيع قيم معامل الذوبانية (δ) على قيم مجموعة معامل الذوبانية (δ) من أجل المجموعات المكونة للجزيء. وتستخدم هذه القيم للتنبؤ بمعامل الذوبانية (δ) لمركب يكون صلباً عند درجة حرارة الغرفة.

يوضح الجدول رقم (١,٦) أن معامل الذوبانية (δ) الخاص باليود يعتبر قريباً من ذلك الخاص بالإيثانول (26.1)، كما أن اليود يُذاب بشكل كبير في الإيثانول (ويباع اليود مع الإيثانول في الصيدليات على أنه "صبغة اليود"). وتعتبر قيمة اليود أكبر من قيمة الماء (48) أو من قيمة الهكسان (14.9)، وأنه فقط قابل للذوبان في أي من هذه المركبات.

الجدول رقم (١,٦). متغيرات الذوبانية، (δ)، لبعض المواد الصلبة.

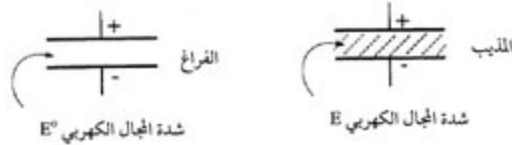
المادة	$\delta/\text{MPa}^{1/2}$
حمض البنزويك	23
اليود	29
فيتوباريتون	27
الكبريت	25
رباعي يوديد الحارصين	23

(١,٤,٢) ثابت العزل الكهربى (النفاذية الكهربائية النسبية),  $\epsilon_r$

**Dielectric constant (relative permittivity),  $\epsilon_r$**

يُقاس ثابت العزل الكهربى (ويسمى أيضا النفاذية الكهربائية),  $\epsilon_r$ , الخاصة بالمذيب عن طريق وضعها بين لوحى المكثف، فإذا كانت قوة المجال الكهربى بين لوحى المكثف فى الفراغ هي  $E_0$  وتنخفض إلى  $E$  عندما يتم إدخال المذيب (الشكل رقم ١,٦)، فإنه يُعطى العزل الكهربى عن طريق المعادلة رقم (١,٤).

$$(١,٤) \quad \epsilon_r = \frac{E_0}{E}$$



الشكل رقم (١,٦). ثابت العزل الكهربى.

يبدأ مدى ثابت العزل الكهربى من 2 (الألكانات) إلى ما يفوق 100 (N-ميشيل أسيتاميد، 191). وبين اللوحين المشحونين، فإن الجزيئات دائمة القطبية المزوجة أو المستحثة ترتب نفسها فى تنظيم مرتب. ويمثل معدل العزل الكهربى قدرة المذيب على فصل شحناته، وتوجيهها إلى قطبيه. يوضح الجدول رقم (١,٧) بعض القيم النموذجية.

الجدول رقم (١,٧). ثوابت العزل الكهربائية، ( $\epsilon_r$ ), لبعض المذيبات عند درجة حرارة ٢٥°م.

$\epsilon_r$	المذيب	$\epsilon_r$	المذيب
24.55	إيثانول	1.88	هكسان
29.6	HMPA, HMTA	2.02	هكسان حلقي
32.66	ميثانول	2.27	بنزين
35.94	أسيتونتريل	4.20	ثنائي إيثيل الإيثر

تابع الجدول رقم (١,٧).

$\epsilon_r$	المذيب	$\epsilon_r$	المذيب
36.71	ثنائي ميثيل فورماميد	4.81	كلوروفورم
46.45	ثنائي ميثيل سلفوكسيد	6.17	حمض الخليك
78.3	الماء	7.58	رباعي هيدرو فيوران
100	حمض الكبريتيك	8.93	ثنائي كلورو ميثان
		20.56	أستون

وتستخدم النظرية الكهربية الساكنة (الإستاتيكية) لحساب الطاقات الناتجة عن التفاعلات التبادلية بين المذيب والمذاب.\*

تداخلات المذيب - الأيون *Ion-solvent interactions*: وطبقا للنظرية الكهربية الساكنة، فإن القوة بين شحنتين  $q_1$  و  $q_2$  تعتمد بشكل مستقل على مربع المسافة بينهما،  $r$ ، وثابت العزل الكهربي للوسط الموضوع فيه الشحنات،  $\epsilon_r$  (المعادلة رقم ١,٥).

$$Force \propto \frac{q_1 q_2}{r^2 \epsilon_r} \quad (١,٥)$$

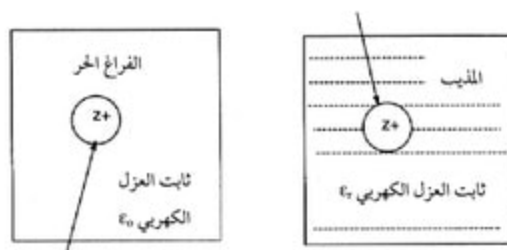
وهكذا، فإن قوة الجذب بين أيونين من وحدة الشحنة المتضادة تكون أقل ٤٠ مرة إذا كانا في الماء.  $\epsilon_r = 79$  مقارنة بالألكان (هكسان)  $\epsilon_r = 2$ . ويعتبر الزوج الأيوني أمرا شائعا في المذيبات منخفضة القطبية (انظر القسم ١,٧) ويتضح من ثابت العزل الكهربي للمذيب في معادلة بورن (المعادلة رقم ١,٦). واستخدامه في حساب طاقة جيبس الحرة المنطلقة من التذاب،  $\Delta G_s^\circ$ ، لمول من أيونات شحنتها  $ze$  (حيث  $z$  هي عدد الشحنات،  $e$  هي شحنة الإلكترون الأولية) التي تنقلها من الفراغ الحر،  $\epsilon_0 = 1$ ، إلى المذيب الذي يكون لديه ثابت العزل الكهربي  $\epsilon_r$  ( $N_A$  هو ثابت أفوجادرو).

\* ثابت العزل الكهربي عبارة عن خاصية الكتلة التي تعكس التداخلات التي تحدث عند المستوى الجزيئي.



$$(١,٦) \quad \Delta G_s^0 = -\frac{NAz^2e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right)$$

وأنصاف الأقطار الأيونية مشتقة من المسافات بين الأيونات في المواد البلورية الصلبة ولا يمكن الاعتماد عليها في نماذج التذبذب. ويختلف أيضا ثابت العزل الكهربائي للمحلول القريب من الأيون عن كتلة السائل. ورغم أن معادلة بورن هي عبارة عن معادلة تقريبية فقط، إلا أنها تؤكد أن الطاقات الحرة الناتجة عن تذبذب الأيونات تزيد كلما زاد ثابت العزل الكهربائي للمذيب.



نحسب معادلة بورن التغير في الطاقة الحرة لأيون ذاهب من فراغ حر إلى المذيب.  
الشكل رقم (١,٧). معادلة بورن.

المواد المذابة (المذابات) ثنائية القطب والمذيبات *Dipolar solutes and solvents*:

وبطريقة مشابهة؛ قام العالم الكيميائي كيركوود Kirkwood بحساب معدل تغير طاقة جيبس الحرة للجزيء (بفرض أنه كروي ونصف قطره  $r$ ، وعزمه المغناطيسي  $\mu$ ) الخارجة من الفراغ متوجهة إلى المذيب بثابت عزل كهربائي  $\epsilon_r$  بواسطة المعادلة رقم (١,٧).

$$(١,٧) \quad \Delta G_s^0 = -\frac{NA\mu^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \frac{(\epsilon_r - 1)}{(2\epsilon_r + 1)}$$

ومن ثم ، وكما تتأثر الطاقة الحرة المنطلقة عن التذاب من كلا الأيونات والجزئيات ثنائية القطب ، فإن ثابت العزل الكهربائي يستخدم بشكل كبير كمقياس للقطبية. ولمثل هذه المفهوم البسيط بعض التحفظات ؛ حيث يتعامل المفهوم الكهربائي الساكن مع المذيب على أنه وحدة متتالية أو سلسلة ؛ وليس على أنها جمع من الجزئيات المتفاعلة. ونتيجة لذلك ، فإن التفاعلات التبادلية بين جزئيات المذيب ، مثل الرابطة الهيدروجينية ، لم تؤخذ بالاعتبار. وبالمثل فإن التفاعلات الخاصة بين المذيب والمذاب مثل الرابطة الهيدروجينية ، أو التفاعلات بين الأزواج الإلكترونية على جزئيات المذيب والمناطق قليلة الإلكترونات للمذاب يتم إهمالها.

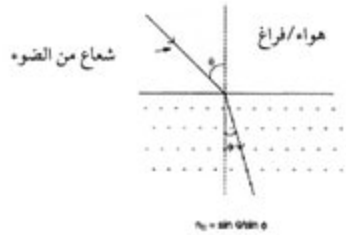
يعتبر ثابت العزل الكهربائي مقياسا لاستقطاب المذيب. فهو يقيس كيف أن المذيب ثنائي القطب يتحاذى مع المجال الكهربائي ، وتشتمل أيضا على جزئيات المذيب ثنائية القطب المستحثة في المجال الكهربائي.

### (١, ٤, ٣) معامل الانكسار Refractive index

يعتبر معامل الانكسار ،  $n_D$  ، مقياسا لقدرة الاستقطاب المستحثة. وتعتبر قوى التشتت عالية بالنسبة للهيدروكربونات الأروماتية التي بها إلكترونات باي  $\pi$  عالية الاستقطاب. وينعكس هذا على معامل الانكسار للمركبات الأروماتية ؛ وغالبا ما تكون أكبر بمقدار 0.1 إلى 0.2 وحدة من المركبات غير الأروماتية الأخرى (الأليفاتية). (انظر الجدول رقم ١, ٨). وتعتبر المذيبات ذات القدرة الاستقطابية العالية مذيبات جيدة للأيونات اللينة *soft* البسيطة (تلك الأيونات ذات قدرة استقطابية عالية) مثل  $SCN^-$  ،  $I_3^-$  ،  $\Gamma^-$ .

الجدول رقم (١,٨). مقارنة بين معامل الانكسار،  $n_D$ ، للمركبات الأروماتية وغير الأروماتية.

الأروماتية		غير الأروماتية	
معامل الانكسار $n_D$	المركب	معامل الانكسار $n_D$	المركب
1.501	بنزين	1.426	هكسان حلقي
1.584	أنيلين	1.456	هكسيل أمين حلقي



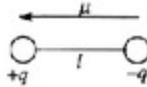
الشكل رقم (١,٨). يحدد معامل الانكسار مقدار انحناء الضوء عندما يمر من الفراغ/الهواء إلى المذيب. وهو معدل أو نسبة سرعة الضوء في الفراغ/الهواء إلى سرعته في المذيب.

#### (١,٤,٤) العزم ذو القطبين أو العزم المغناطيسي Dipole moment

قد يعتقد أن الخاصية الجزيئية، العزم المغناطيسي،  $\mu$ ، تعد مقياساً جيداً للقطبية. ومع ذلك، يتم حساب العزم المغناطيسي للجزيئات المنفردة. وقليلاً ما يتم حساب تفاعلات المذيب مع المذيب وتفاعلات المذيب مع المذاب عن طريق العزم المغناطيسي  $\mu$ . وتفترض النماذج نقاط ثنائية القطب بشكل عام.

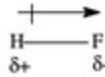
ويتم تحديد العزم المغناطيسي عن طريق قياس ثابت العزل الكهربائي ومعامل الانكسار. كما يعطى ثابت العزل الكهربائي،  $\epsilon_r$ ، مقياساً للاستقطاب (المستحث) + الاستقطاب (التوجيهي). يعطى معامل الانكسار،  $n_D$ ، مقياساً للاستقطاب (المستحث)، وفي حالة عدم وجود الاستقطاب التوجيهي في الترددات المرتفعة للضوء

المرئي ، عندئذ تعطى هذه القياسات (بالفرق) الاستقطاب (التوجيهي) ، وعندئذ يتم قياس العزم المغناطيسي.



الشكل رقم (١,٩). العزم المغناطيسي. شحنتين  $+q$  ،  $-q$  ، مسافة لعسل الازدواج الكهربائي. العزم المغناطيسي  $\mu$  عبارة عن متجه  $ql$  مشيراً من  $-q$  إلى  $+q$ .

تقدير: من المؤلف رسم ازدواج مع السهم يشير من النهاية الموجبة إلى النهاية السالبة للجزيء.



يبين الجدول رقم (١,٩) العزم المغناطيسي لبعض جزيئات المذيبات الشائعة. فبينما يكون العزم المغناطيسي مرتفعاً لدى ثنائي ميثيل سلفوكسيد DMSO ، سداسي ميثيل فسفور أميد HMPA ، فإن قيمته للماء وفلوريد الهيدروجين HF ورباعي هيدرو فيوران THF كلها تكون متشابهة. يكون الماء وفلوريد الهيدروجين HF ذوا قدرة على ذوبان المواد الأيونية بسهولة ، ويعتبران مذيبان قطبيين أكثر من THF. إن استخدام العزم المغناطيسي كمؤشر للقلبية ، يقدر بصورة شديدة قطبية الماء ، و HF وكمحالييل كيميائية.

الجدول رقم (١,٩). العزم المغناطيسي لبعض المذيبات.

العزم المغناطيسي $\mu/D$	المذيب
0	بنزين
5.54	سداسي ميثيل فسفور أميد ، HMPA
3.9	ثنائي ميثيل سلفوكسيد ، DMSO
2.69	أستون
1.83	فلوريد البيروجين
1.83	الماء
1.75	ثلاثي هيدرو فيوران THF

### (١,٥) تقييم القطبية من الخواص الكيميائية

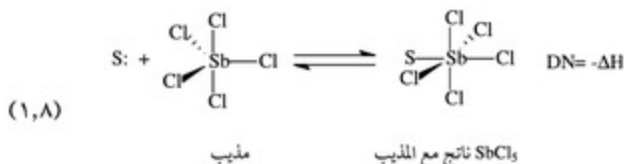
#### Polarity assessment from chemical properties

يُعد تقييم القطبية عن طريق الخواص الفيزيائية للمذيب فكرة جيدة، ولكنها تهمل دائما التفاعلات الكيميائية بين المذيب والمذاب. فقد تمت العديد من المحاولات لتقييم قطبية المذيب بطريقة أكثر كيميائية. وأهم هذه الطرق ما يلي :

#### (١,٥,١) العدد المانح Donor number

يعتبر العدد المانح ، DN ، مقياساً كيميائياً هاماً لقطبية المذيب ، DN ، تم اكتشافه من قبل العالم فيكتور جوتمان Viktor Guttmann. فهو عبارة عن مقياس قوة المنح لقاعدة لويس الخاصة بالمذيب. وتعرف قدرة المنح DN بأنها المحتوى الحراري السالب لتفاعل المذيب مع حمض لويس القياسي  $SbCl_5$  (المعادلة رقم ١,٨). تُجرى قياسات المحتوى الحراري في مذيب خامل ، مركب ١ ، ٢-ثنائي كلورو إيثان ، حيث إن العدد

المانح له يساوي صفرا. ونرمز لوحدها هذه القدرة بوحدة كيلو كالورى /مول (kcal/mol) ، وذلك لأسباب تاريخية (1 kcal = 4.18 kJ).



يتراوح مدى الأعداد المانحة  $\text{DN}_s$  من الصفر إلى 38.8 (ففي المذبذبات مثل الهكسان ورباعي كلورو ميثان) مروراً بالأعداد المانحة المتوسطة (مثل الأستونيترييل 14.1 ، والأستون 17) ، وحتى بالأعداد المانحة الجيدة مثل الماء (18) ، إلى الأعداد المانحة الممتازة ثنائي ميثيل السلفوكسيد، DMSO (29.8) والأفضل من كل ذلك HMPA (38.8) كما هو مبين في الجدول رقم (١,١٠). وفي الحقيقة ، فإن المذبذبات التي تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل ، مثل الكحولات والماء وكلوريد الأنتيمون المتأين ( $\text{SbCl}_5$ ) ، يتم تحديدها بطرق غير مباشرة. وتعكس قدرة المنح قدرة المذبذب على تذاب الكاتيونات (الأيونات الموجبة)  $\text{M}^{3+}$  وأحماض لويس الأخرى.

كما أن العدد المانح يمكننا من أن نعقل لماذا يعتبر مذبذب مثل النيتروميثان ( $e_s = 35.8$ ) غير قطبي ، بالرغم أن له ثابت عزل كهربائي أعلى من ثنائي إيثيل الإيثير ( $e_s = 4.2$ ) ، ورباعي هيدروجين الفيوران ( $e_s = 7.6$ ) ، الذي يعتقد أنهما مذبذبان أكثر قطبية طبقاً لما تشير إليه معدلات العزل الكهربائي الخاص بهم. ويعد معدل قدرة المنح الخاص بمركب نيتروميثان هو 2.7 فقط مقارنة بالرقم 19.2 لثنائي إيثيل الإيثير ، و 20.0 لرباعي هيدرو فيوران. وتعتبر القدرة على منح الزوج الإلكتروني لدى مذبذبات الإيثير أفضل بكثير منها لدى النيتروميثان.

في  $SbCl_5$  فإن لذرة الأنتيمون عشر إلكترونات تكافؤ. ويمكنها أن تصل إلى اثني عشر إلكترون تكافؤ وتصبح أيزوإلكترونية مع ذرة الكبريت في سداسي فلوريد

الكبريت بتكوين الناتج  $S-SbCl_5$  مع جزيء المذيب ، S.



$$DN = -\Delta H^\circ$$

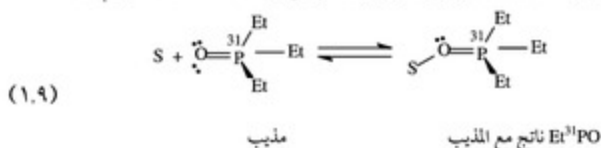
الجدول رقم (١,١٠). أعداد المنح لبعض المذيبات.

عدد المنح DN /kcal mol <sup>-1</sup>	المذيب
*18-33	الماء
17	الأسيتون
29.8	ثنائي ميثيل سلفوكسيد
38.8	سداسي ميثيل فسفور أميد ، HMPA
0	الهكسان
0	رباعي كلورو ميثان
32	الإيثانول

♦ تعتمد كيفية التقييم على تفاعل الماء مع خامس كلوريد الأنتيمون

### (١,٥,٢) العدد المستقبل وتدرج $E_T^N$ scale $E_T^N$ Acceptor number and the

يعتبر العدد المستقبل (معدل قدرة الاستقبال)، AN، *acceptor number* معكوس العدد المانح للمحلول. وهذا مقياس لقدرة على استقبال زوج من الإلكترونات مثل حمض لويس. هناك عدد من الطرق لتقييم مقدرة المستقبل. وأحد هذه الطرق المناسبة هي استخدام أشعة الرنين النووي المغناطيسي NMR لقياس التفاعل بين قاعدة لويس القياسية المرجعية  $(C_2H_5)_3PO$  وبين المذيب بالنظر إلى إزاحة  $^{31}P$  (المعادلة رقم ١,٩).



وتكون المعايير صفرا لمذيب الهكسان، 100 للمذيب (SbCl<sub>5</sub>)، ويعتبر مدى الأعداد المستقبلية مشابها لمدى الأعداد الماخحة.

كما يتم استخدام متغير آخر للمذيب بمدى واسع، ويكون استخدامه شائع مع العاملين في الكيمياء العضوية، وهو المتغير  $E_T^N$  المقترح بواسطة العالمين ديمروث وريتشارد Dimroth & Richard. ويتوقف طيف الأشعة فوق البنفسجية للصبغة I.1 على طبيعة المذيب. هناك تغير في توزيع الإلكترون في حالته الأرضية المستقرة وفي الحالات المثارة. ومن ثم فكلتا الحالتين لهما عزم مغناطيسي مختلف. وتقع أطول حزمة الطول الموجي  $\lambda_1$ ، ومنطقة الضوء المرئي. وهكذا فإن الطول الموجي لثنائي فينيل الأثير  $\lambda_1 = 810 \text{ nm}$ ، بينما يبلغ في الماء  $453 \text{ nm}$ . وللصبغة لون مختلف طبقا للتفاعل مع المذيب فهو متذبذب لوني *Solvatochromic*. وتقوم الطاقة الانتقالية لأطول طول موجي في مجال امتصاص التذبذب اللوني (بالوحدات kcal/mol) بإعطاء متغير المذيب  $E_T$  (وتكتب أحيانا  $E_T(30)$ ). وهذا المدى يتراوح من 30.7 لرباعي ميثيل سيلان، TMS، بتفاعل القليل مع I.1 حتى 63.1 (للماء). ويعتبر المتغير المتعادل،  $E_T^N$ ، الواقع بين صفر (لرباعي ميثيل سيلان TMS) وواحد (للماء) ملائم أكثر للاستخدام من  $E_T$ . حيث يقيس المتغير  $E_T^N$  للمذيب مفهومين للمذيبات: الأول، يقيس تفاعلات غير محددة بين الصبغة I.1 والمذيب. الثاني، بسبب وجود ذرة الأكسجين السالبة في الفينول للصبغة I.1، ويؤدي ذلك إلى قياس نسبة الحموضة لمذيب لويس. لا تُقاس خواص قاعدة لويس للمذيب، حيث إن الشحنة الموجبة ترتبط بنيتروجين البريدين وتعتبر كامنة داخل الجزيء، وتتحرك عن مواضعها بشكل كبير.



الجدول رقم (١٠١١). الأعداد المستقلة ومقياس  $E_T^N$  للمذيبات الشائعة

$E_T^N$	العدد المستقل AN	المذيب
0.006	0	هكسان حلقي
0.111	8.2	البنزين
0.47	18.9	الأسيتونيترييل
0.444	19.3	ثنائي ميثيل سلفوكسيد DMSO
0.654	37.9	الإيثانول
0.82	52.9	حمض الخليك
1.000	54.8	الماء

يعتبر استخدام جزئيات مشابهة ضروري لقياس  $E_T^N$  للمذيبات الحمضية التي تكون عن طريق منح بروتون (Protonation) لأكسجين الفينول ، حيث يتغير الطيف لصبغة 1.1 ، وهناك ارتباط خطي جيد بين AN و  $E_T^N$  على نطاق واسع من المذيبات ، مؤكداً على أن كلتا التقنيتين تقومان بتقييم نفس خاصية المذيب. وسوف يكون كل من  $E_T^N$  و AN عبارة عن مؤشرين لبيان كيفية قدرة المذيب على تذاوب قواعد لويس (بإعطاء زوجين من الإلكترونات). ومن ثم ، يمكن تطبيقهما على كل من الأيونات غير العضوية والمركبات العضوية المحتوية على ذرات الأكسجين والنتروجين مع زوج واحد من الإلكترونات.



مركبات لونية متداوية تغير لونها كلما تغيرت قطبية المذيب.

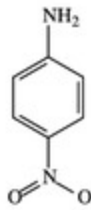
## (١, ٥, ٣) طرق متداوية لونية أخرى لتقييم المذيب

**Other solvatochromic methods of solvent assessment**

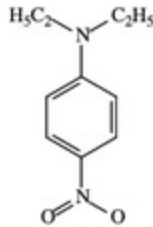
وبما أن تقييم قدرة مستقبل المذيب بواسطة طريقة  $E_T^N$  قد أثبتت صحة وسهولة تطبيقها، فقد تطلب جزئيات المذاب التي قد تعطي تغيرات في اللون معتمدة على خواص حمض وقاعدة لويس للمذيب، وقطبية المذيب العامة بخلاف خواص حمض وقاعدة لويس. ويعتبر هذا العمل، بالرغم أنه لم يقبل  $E_T^N$  لتقييم حمضية لويس للمذيب ناجحاً.

يعمل كل من الجزئين 1.2 و 1.3 كقواعد لويس للمذيب (مستقبل الرابطة الهيدروجينية *hydrogen bond acceptor*, HBA) عن طريق ذرات الأكسجين من مجموعة النيترو. ويمكن للجزء 1.2 أن يكون رابطة هيدروجينية مع مذيب مستقبل لرابطة هيدروجينية (انظر القسم ١,٧) وذلك عن طريق  $NH_2$ ، بينما لا يمكن للجزء 1.3 عمل ذلك. وبمقارنة طرق الأطياف فوق البنفسجية والضوء المرئي لأطياف الجزئين 1.2 و 1.3 فإنها تتغير عندما توضع في سلسلة من المذيبات القاعدية (قواعد لويس)، كما يمكن تحديد خواص HBA للمذيب (مقياس  $\beta$ ). وبالمثل، كلٌّ من الجزئين 1.1 و 1.4 به ذرات أكسجين ونيتروجين، ولكن البيتان 1.1 الذي به ذرة أكسجين سالبة  $O^-$  عبارة عن مذيب ذي روابط هيدروجينية لديه الميل للتحويل إلى مذيب مانح للرابطة الهيدروجينية *hydrogen bond donor*, HBD. تعتبر الدراسات على الأطياف فوق البنفسجية والضوء المرئي لأطياف الجزئيات في المذيبات تعطي تقييماً كمياً لقدرة الرابطة الهيدروجينية المعطية للمذيب (مقياس ألفا  $\alpha$ ). وأخيراً، يمكن قياس القطبية الثنائية/القدرة الاستقطابية للمذيب (مقياس  $\pi$ ) مشتقاً على القطبية والقدرة الاستقطابية بالنظر إلى الانتقالات الإلكترونية للأطياف فوق البنفسجية والضوء المرئي لأطياف الجزئيات 1.2 و 1.3 و 1.4 في مذيبات عديدة؛ حيث تتوقف هذه الانتقالات

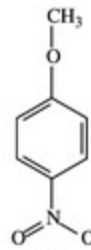
على حركة الإلكترونات  $\pi$ ، وتنفصل أو تنعزل عن مقاييس حمض وقاعدة لويس. يبين الجدول رقم (١,١٢) قيم  $\alpha$  و  $\beta$  و  $\pi^*$  لبعض المذيبات\*.



1.2



1.3



1.4

الجدول رقم (١,١٢). معغيرات القطبية المتداوية اللونية لبعض المذيبات.

$\pi^*$ الاستقطاب والقدرة على الاستقطاب	$\beta$ طاقة قاعدة لويس/ HBA	$\alpha$ طاقة HBD	المذيب
0	0	0	الهكسان الخلفي
0.59	0	0.1	البنزين
0.75	0.19	0.31	الأسيتونتريل
1.00	0	0.76	ثنائي ميثيل سلفوكسيد
0.54	0.83	0.77	الإيثانول
0.64	1.12		حمض الخليك
1.09	1.17	0.47	الماء

\* HBA - مستقبل الرابطة الهيدروجينية، HBD - مانح الرابطة الهيدروجينية. انظر القسم (١.٧).

قد ينظر إلى المذيبات المترددة (ذاتية التآين) Amphiprotic على أن لديها قيماً حقيقة لجميع المتغيرات الثلاثة (انظر القسم ١,٧). ولا يعطي البنزين أي خواص حمض أو قاعدة لويس ولكن تنعكس قدرته على الاستقطاب في قيمة  $\pi^*$  (وذلك كنتيجة لطبيعته الأروماتية).

#### (١,٥,٤) القساوة (الصلابة) والليونة في المذيبات Hardness and Softness in solvents

مبدأ الأحماض والقواعد القاسية واللينة (*hard and soft acids and base*, HSAB) تفضل الأحماض القاسية أن تتفاعل مع القواعد القاسية، كما تفضل الأحماض اللينة أن تتفاعل مع القواعد اللينة. والقواعد القاسية أكثر قابلية للاستقطاب، وتشتمل على ذرات الأكسجين O المانحة. ولكن القواعد اللينة أكثر قابلية للاستقطاب، وتتضمن القواعد المانحة لذرة الكبريت S في حالة تقييم المذيبات، تتضح فكرة القساوة (الصلابة) والليونة، ولكنها لا تطبق بشكل واسع. ويمكن تقييم صلابة وليونة المذيب عن طريق مقارنة طاقة جيبس الحرة عند نقل الكاتيون اللين مثل  $Ag^+$  من الماء القاسي إلى المذيب مع طاقة طاقة جيبس الحرة لانتقال كاتيون من نفس الحجم مثل  $Na^+$ ,  $K^+$ . يبين الجدول رقم (١,١٣) بعض المذيبات المدرجة لزيادة "الليونة".

تعتبر المذيبات المانحة للأكسجين أكثر قساوة من المذيبات المانحة للنتروجين حيث يزيد وجود الحلقات الأروماتية من الليونة. وتدمج المذيبات اللينة Tailor-made ذرات الكبريت بدلا من ذرات الأكسجين. ولهذا، فإن N,N-dimethylthioformamide و hexamethylthiophosphoric triamide أكثر ليونة من أي من المدخلات المدرجة في الجدول رقم (١,١٣).

الجدول رقم (١٠١٣). المذيبات مذونة بواسطة زيادة الليونة.

الماء	قاسي
الميثانول	
نيتروميثان	
أسيتون	
إيثانول	
ثنائي ميثيل فورماميد DMF	
ثنائي ميثيل سلفوكسيد DMSO	
سداسي ميثيل فوسفور أميد HMPA	
أستونيترييل	
بيريدين	
نشادر	أكثر ليونة

### (١,٥,٥) ملخص Summary

عند اختيار المذيبات لأي تطبيق، يعتبر تقييم قطبية المذيب ضرورياً. وتصبح المقاييس الكمية للقطبية أكثر تعقيداً لاعتبار الطبيعة الكيميائية للمذيب. وإذا اشتمل التطبيق على مواد مذابة منخفضة القطبية، فإن ثابت العزل الكهربائي مع الضغط المتناسك يمكن أن من الاختيار المناسب للمذيبات. المذيبات ذات القطبية العالية مطلوبة لتحليل المركبات الأكثر قطبية أو المركبات الأيونية. وتحتاج مفاهيم بسيطة مثل ثابت العزل الكهربائي أن تكون متوفرة عن طريق تقييمات دقيقة لقوى مذيب حمض وقاعدة لويس. وقد يكون الاختيار عن طريق الجمع بين ثابت العزل الكهربائي كمقياس للقطبية العريضة. يليه تقييم التفاعلات التي تتم بين المذاب والمذيب المانح والمستقبل. وعندئذ يمكن تطبيق استخدام DN و AN (أو  $E_T^N$ ). وتعتبر تقييمات قطبية المذيب مساعدة،

فمن المهم أن نأخذ في الاعتبار وجود تفاعلات المذيب مع المذاب، والتفاعل الكيميائي المحتمل للمذاب مع المذيب.

### (١,٦) ارتباط الخواص الفيزيائية للمذاب مع المذيب

#### Correlation of physical properties of solute with solvent

بعض الخواص الفيزيائية للمركبات تكون حساسة للمذيب الذي يتحلل. وببساطة يؤثر المذيب على المذاب معتمدا فقط على خواص حمض وقاعدة لويس. وهذا يعطي المعادلة رقم (١,١٠).

$$(١,١٠) \quad Q = Q_0 + a(\text{حمضية لويس}) + b(\text{قاعدية لويس})$$

حيث إن  $Q$  عبارة عن قيمة الخاصية الفيزيائية في المذيب، بينما  $Q_0$  تعتبر قيمتها في المذيب بالصفر لخواص حمض وقاعدة لويس. وإذا استخدمنا  $E_T^N$  كمقياس لحمضية لويس للمذيب واستخدام العدد المانح كمقياس لقاعدية لويس للمذيب، نستطيع أن نكتب المعادلة رقم (١,١١).

$$(١,١١) \quad Q = Q_0 + \alpha E_T^N + \beta DN$$

ويحسب هذا المفهوم بنجاح تأثيرات المذيب على مثل هذه الخواص المختلفة.

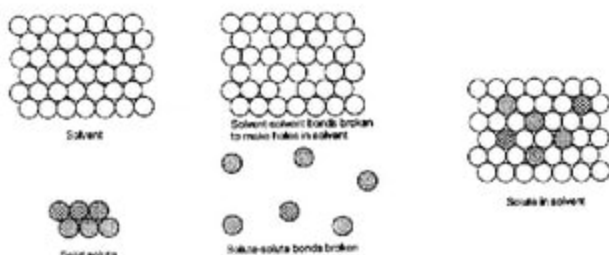
معاملات الفعالية للكاتيونات  
جهود الأكسدة والاختزال للجزيئات  
العضوية

الإزاحات الكيميائية  $^{23}\text{Na}$  NMR  
المحتوى الحراري (الإنتالبي) للتناوب

وامتد هذا النوع من المفاهيم بإضافة مصطلحات أكثر للمعادلة رقم (١,١١) مشتملة على مواصفات المذيب اللقطبية (وتحسب من  $\epsilon_r$ ) والقدرة على الاستقطاب (وتحسب من  $n_D$ ).

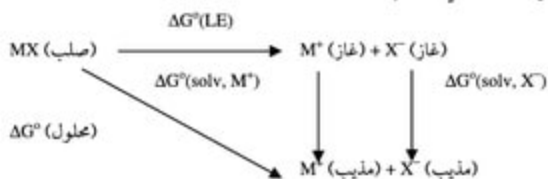
## Solubility (١, ٦, ١)

لكي تُذاب المادة المذابة A في المذيب S، يجب أن تتكسر القوى بين الجزيئات S-S لعمل فجوة في المذيب. كما يجب أن تتكسر القوى بين الجزيئات A-A (أو البينية-الأيونية) لفصل أو قسمة المذاب إلى مكونين وتتطلب كلٌّ من هاتين العمليتين طاقة. وتحدث تفاعلات S-A عندما يكون المحلول في المذيب. وإذا كانت هذه المركبات كبيرة بالصورة الكافية، فإنها تعوض لتكسير الروابط بين S-S، A-A.



الشكل رقم (١, ١٠). مراحل الرسم التخطيطي للذوبان للمادة الصلبة في مذيب.

تعتبر المركبات الأيونية مجموعة هامة من المركبات. ويمكننا استخدام طاقة جيبس المتحررة لتحليل ذوبان الأيون الصلب، حيث تتكون MX المستحثة على الكاتيونات  $M^+$  والانيونات  $X^-$  في المذيب.



الشكل رقم (١, ١١). دورة طاقة جيبس الحرة لتفكك مادة صلبة أيونية.

تتجمع طاقة جيبس الحرة للمحلول،  $\Delta G^{\circ}_{(solution)}$ ، الخاصة بالمركب الصلب MX فتقوم بتفكيك الشبكة إلى أيونات غازية أولاً، (طاقة جيبس الحرة  $\Delta G^{\circ}_{(L,E)}$ ) ومن ثم تتذاب الأيونات (طاقة جيبس الحرة  $\Delta G^{\circ}_{(soln, ion)}$ ). وحصلنا على المعادلة رقم (١, ١٢) من دورة طاقة جيبس الحرة .

$$(١, ١٢) \quad \Delta G^{\circ}_{(solution)} = \Delta G^{\circ}_{(L,E)} + \Delta G^{\circ}_{(soln, M^+)} + \Delta G^{\circ}_{(soln, X^-)}$$

عادة ما يتم قياس ذوبانية المركب MX في المذيب بناءً على حاصل الذوبانية (الإذابة)  $K_{sp}$ . في المحلول المشبع للمركب MX، كان الناتج  $[M^+]$  و  $[X^-]$  مقنعا، كما في المعادلة رقم (١, ١٣).

$$(١, ١٣) \quad K_{sp} = [M^+][X^-]$$

ويمكن الربط بينها وبين طاقة جيبس الحرة  $\Delta G^{\circ}_{(solution)}$  عن طريق المعادلة رقم (١, ١٤).

$$(١, ١٤) \quad \Delta G^{\circ}_{(solution)} = -RT \log_e K_{sp}$$

إذا كان المركب قابلاً للذوبان تماماً، يكون تركيز المحلول المشبع 0.1 M، وتكون قيمة  $K_{sp} = 10^{-2} M^2$ . أما إذا كان المركب غير قابل للذوبان تماماً، يكون تركيز المحلول المشبع  $1 \times 10^{-6} M$ ، وتكون قيمة  $K_{sp} = 10^{-12} M^2$ . ويقدر فارق طاقة جيبس الحرة بين الناتجين بمقدار  $57 \text{ kJ mol}^{-1}$  عندما تبلغ درجة الحرارة  $25^{\circ}C$ .

لكلوريد الصوديوم NaCl،  $\Delta G^{\circ}_{(L,E)}$  تكون  $763 \text{ kJ mol}^{-1}$ . ومجموع طاقات الإماهة الأيونية الحرة يكون  $722 \text{ kJ mol}^{-1}$  (منها  $375 \text{ kJ mol}^{-1}$  لأيون الصوديوم  $Na^+$  والباقي  $347 \text{ kJ mol}^{-1}$  لأيون الكلور  $Cl^-$ ). الفرق بين  $\Delta G^{\circ}_{(L,E)}$  و  $\Delta G^{\circ}_{(soln, Na^+)} + \Delta G^{\circ}_{(soln, Cl^-)}$  يكون  $41 \text{ kJ mol}^{-1}$ . ويتم قياس الطاقات الحرة لمحلول المركبات الأيونية عن طريق



حساب الفرق بين كميتين كبيرتين ، مع العلم أن الفارق البسيط في الطاقات الحرة للمحلول ينتج عنه فارق كبير في درجة الذوبانية الملحوظة<sup>٧</sup> .

وبتغيير المحاليل من الماء إلى مذيب لامائي ؛ تتأثر درجة الذوبانية بذلك حيث تتغير الطاقات الحرة لتذاب الأيونات. وتستخدم معادلة بورن ( المعادلة رقم ٦, ١) لحساب الطاقات الحرة لتذاب الأيون من ثابت العزل الكهربائي وحجم الأيون. وتعد نتائج تقريبية غير دقيقة ، وتكون مرضية عندما تستلزم معرفة قيمة  $\Delta G^{\circ}_{(sol, ion)}$  ، ولكن المجهول في  $\Delta G^{\circ}_{(sol, M^+)}$  للأيون  $M^+$  يكون معرفة ترتيب الناتج  $57 \text{ kJ mol}^{-1}$  مقارنة مع  $\Delta G^{\circ}_{(sol, X^-)}$  لمركب يمكن إذابته و آخر لا يمكن إذابته. وتشير معادلة بورن التقريبية إلى أنه كلما انخفضت  $\epsilon_r$  ، انخفضت طاقات التذاب الحرة. فإذا كان مجموع  $\Delta G^{\circ}_{(sol, X^-)} + \Delta G^{\circ}_{(sol, M^+)}$  أقل من السالب ، سوف تُصبح  $\Delta G^{\circ}_{(solution)}$  موجبة أكثر- وينخفض معدل ذوبان MX في المذيب الأقل قطبية من الماء (حيث  $\epsilon_r$  للماء عالية).

بشكل عام ، المركبات الأيونية أكثر ذوبانية في المذيبات ثنائية القطب مع  $\epsilon_r$  عالية. أنها تذوب عادة في المذيبات الهيدروكسيلية المترددة مثل الماء والميثانول بشكل أسرع منها في المحاليل غير البروتونية مثل الأسيتونيتريل. ويجب توافق المركبات الجزيئية مع مذيباتها. فتتم إذابة المركبات الجزيئية التي ليس لها تفاعلات ثنائية القطب بين جزيئاتها أو تكون ضعيفة في مذيبات تكون التفاعلات بين جزيئاتها أيضا ضعيفة. فنرى أن الشموع و الدهون غير القطبية يمكن إذابتها في هيدروكربونات منخفضة القطبية. بينما يتم إذابة الجزيئات القطبية التي بها روابط هيدروجينية بين الجزيئات ، مثل السكر ، في مذيبات بها روابط هيدروجينية بين الجزيئات.

<sup>٧</sup> تعتمد ذوبانية المركب الأيوني على الفرق بين الكميات الكبيرة طاقة جيبس الحرة للترابط البلوري وطاقات التذاب الحرة للتذاب. وتسبب التغيرات البسيطة في الطاقات الحرة للمحلول تغيرات كبيرة في الذوبانية.

**Modelling solvents (١, ٦, ٢) نمذجة المذيبات**

يسعى العديد من النظريين إلى تصنيف المذيبات. والنموذج الشائع متوسط المجال الكروي التقريبي الذي يتعامل مع جزيئات المذيب على أنها مجالات كروية لديها نقطة ثنائية القطب في المركز. وينبغي أن يحتوي النموذج على معلومات جزيئية عبارة عن:

(أ) العزم ذي القطبين.

(ب) القطر الجزيئي (مشتق من ذوبانية الغازات).

(ج) القابلية للاستقطاب الجزيئي.

ويُعدُّ الهدف من هذه الحسابات هو توقع بعض الخواص عن المذيب مثل الكثافة، والمحتوى الحراري (الإنشالي) للتبخير، والسعة الحرارية، وثابت العزل الكهربائي وذلك لتكوين قاعدة بيانات له. ورغم أن هذا التصنيف يعد ناجحاً إلى حد ما لتحديد العديد من الخواص، إلا أنه لا يزال من الصعب توقع ثابت العزل الكهربائي بنجاح. فهذه النماذج تشير إلى أن ثابت العزل الكهربائي للماء يعد أعلى من المعدل الحقيقي لها. ومن الواضح أن بعض المذيبات مثل الإيثانول والأسيتونيترييل لا تعد مجالات كروية قاسية مع قطب ثنائي مركزي. وامتدت النماذج لتشمل متغير رابع، "اللزوجة". وتسمح (أ) بوجود مواد كهربية ساكنة رباعية الأقطاب وكذلك ثنائية الأقطاب (ب) وتحويل جزيء المذيب عن كونه كروياً. وبناءً على هذا المتغير الرابع، تم التوافق بين ثوابت العزل الكهربائي المقاسة والمتوقعة لكل من المذيبات القطبية وغير القطبية. وبما أن الحسابات الآلية أصبحت أكثر قوة ودقة؛ أصبح من الممكن اكتشاف كميات أكبر من الخواص عن جزيئات المذيب وحسابات دقيقة عن التفاعلات بينهم.

**(١, ٧) تصنيف المذيبات الجزيئية****Classification of molecular solvents**

يحاول الكيميائيون منذ سنوات عديدة التوصل إلى تصنيف مناسب للمذيبات الجزيئية. على أن هذا التصنيف يربط بين قطبية المذيب وخواصه الحمضية والقاعدية.

وإذا نظرنا بدقة إلى سلوك المذيب ، نجد أن بعض التصنيفات القديمة لم تعد ذات جدوى. ويبين الشكل رقم (١,١٢) تصنيفاً قدمه العالم الكيميائي كولثوف Kolthoff وهذا التصنيف من أوائل التصنيفات في هذا المجال.

	عالي القطبية $\epsilon_r > 30$	منخفض القطبية $\epsilon_r < 20$
	إلكتروليتي	غير إلكتروليتي
متعدد	مولد للبروتونات ( $H_2SO_4$ )	مانح زوج إلكتروني (THF)
	متعادل - مولد للبروتونات ويألفها بالتساوي ( $EtOH, H_2O$ )	قابل للاستقطاب (البتزين)
غير مولد للبروتونات	محب للبروتونات ( $NH_3$ )	خامل (هكسان حلقي)
	محب للبروتونات (DMSO)	
	يكوه البروتونات (الأسيتونيترييل)	
	غير بروتونية (متعادلة) ( $BrF_3$ )	

الشكل رقم (١,١٢). تصنيف المذيبات الجزيئية (مع أمثلة نموذجية).

### (١,٧,١) المذيبات الإلكتروليتية وغير الإلكتروليتية

#### Electrolytic and non-electrolytic solvents

تقوم المذيبات ذات القطبية المرتفعة (مثل الماء وثنائي ميثيل سلفوكسيد ... إلخ) بتفكيك الروابط الأيونية لإنتاج محاليل قادرة على توصيل الكهرباء بشكل جيد. ومن ثم ؛ فإنها مذيبات مناسبة لإجراء التفاعلات الكيميائية الكهربية ويطلق عليهم مذيبات إلكتروليتية *electrolytic* (وفي بعض النصوص القديمة يطلق عليها المذيبات الأيونية). تحتوي هذه المذيبات على جزيئات ثنائية الأقطاب وعادة ما يطلق عليها ثنائية الأقطاب *dipolar*. بينما تقوم المذيبات ذات القطبية المنخفضة (مثل الهكسان ورباعي كلور

ميثان) بتفكيك المركبات الأيونية بشكل ضئيل. حتى وإن أصبحت هذه المركبات الأيونية ( مثل رباعي بيوتيل الأمونيوم ورباعي فينيل البورات العادي) قابلة للذوبان - عن طريق تصميم جزيئي معين- في مثل هذه المذيبات، فتكون درجة توصيل الكهرباء ضعيفة للغاية، وذلك لأن الأيونات تتجمع على هيئة أزواج من الأيونات الموجبة والسالبة، انظر القسم (١,٧). وتسمى هذه المذيبات بالمذيبات غير الإلكترونية *non-electrolytic* (ويستخدم بعض المؤلفين مصطلح المذيبات المقترنة، إذ إن الأيونات تتجمع بها). وتعد المذيبات التي لها ثابت عزل كهربي حوالي ٢٠ غير إلكترونيّة عادة\*.

**المذيبات الإلكترونية *Electrolytic solvents*:** تنقسم المذيبات الشائعة إلى قسمين، مذيبات مولدة للبروتونات (بروتونية) وأخرى غير مولدة للبروتونات. ويُعد المذيب المولد للبروتون (يسمى أحياناً مذيباً بروتونياً) الذي يفقد البروتون أثناء عملية التأين (مثل الميثانول)، (المعادلات من رقم ١,١٥ حتى رقم ١,١٧). وعادة ما تكتب HS.



عادة، يتم استقبال مثل هذه البروتونات من قبل جزيئات مذيب آخر، وهو ما يطلق عليه المذيب الذي يألف البروتونات (المحب للبروتونات) (المعادلتان رقم ١,١٨ ورقم ١,١٩).

\* عند الحديث عن المذيبات، من المؤلف أن نستخدم HS للتعبير عن المذيب المولد للبروتونات، بينما تستخدم S لأي مذيب. نادراً ما يوجد أي غموض أو تشويش مع S، ذرة الكبريت!



عموماً، يطلق على المذيب أنه متردد *amphiprotic* ويشمل ذاتية التأيين *self-ionization* أو الانتقال الذاتي للبروتون *autoprotolysis*، وغالباً ما تكون المذيبات المؤلدة للبروتونات مذيبات ذاتية التأيين. يتكون الكاتيون،  $\text{H}_2\text{S}^+$ ، الناتج عن التأيين الذاتي (المعادلة رقم ١, ٢٠) بأيون الليونيوم *lyonium*، بينما يسمى الأنيون المتكون بأيون اللايات *lyate* (المعادلة رقم ١, ٢١).



ويسمى ثابت التوازن للتفاعلات ذاتية التأيين للمذيبات المترددة بثابت الانتقال الذاتي للبروتون *autoprotolysis constant*،  $K_{\text{auto}}$  (المعادلة رقم ١, ٢٢).



مع التعريف اللوغاريتمي المعتاد فإن  $\text{p}K_{\text{auto}} = -\log_{10} K_{\text{auto}}$  ومن الصعب توقع الانتقال الذاتي للبروتون إذا كان  $\text{p}K_{\text{auto}} > 35$ . ويعتبر المذيب غير مؤلّد للبروتونات (يسمى أحياناً مذيب غير بروتوني) عندما يكون غير قادر على منح أيونات الهيدروجين بسهولة (مثل البنزين).

### (١, ٧, ٢) المذيبات غير البروتونية - مصطلح تضليلي

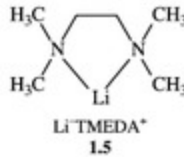
#### **Aprotic solvents - a misleading term**

يطلق مصطلح المذيبات غير البروتونية *aprotic solvents* لوصف كلي من المذيبات عالية القطبية ومنخفضة القطبية التي تُعد غير قادرة على منح بروتون للقاعدة، B (المعادلة رقم ١, ٢٣).



ومن أمثلة هذه المذيبات: N,N-ثنائي ميثيل فورماميد (DMF)، وثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO)، والأسيتونتريل AN (والتي تُعد مذيبات عالية القطبية جدا)، ورباعي هيدرو فيوران (THF)، وثنائي إيثيل الإيثر (التي تُعد مذيبات منخفضة القطبية جدا)، والبنزين، والهكسان الحلقي، والألكانات (وهي مذيبات غير قطبية). جميع هذه المذيبات تحتوي على بروتون، وتفقده عندما تتفاعل مع قاعدة فائقة القلوية - حتى وإن لم يكن ذلك سهلا.

وهكذا، يمكن أن يستقبل البنزين بروتونا من حامض فائق الحمضية (انظر القسم ١٤، ٣) ويمكنه أيضا فقد بروتون عند تفاعله مع BuLi + TMEDA (ليجاندا يكون معقدات مع أيون الليثيوم ليعطي المركب 1.5) (المعادلة رقم ١، ٢٤).



ومن ثم، لا يعد مذيبا غير مؤد للبروتونات فحسب، ولكن أيضا مؤد ضعيف للبروتونات ويألفها بدرجة يصعب معها الكشف عن الانتقال الذاتي للبروتون، مع  $pK_{\text{auto}} >> 35$ . ربما يكون هناك العديد من المذيبات غير الإلكترونية التي تشبه البنزين في تفاعلاته. إنها مذيبات مؤدة للبروتونات، ولكن لا تتضح بها عملية التآين الذاتي، إنها تسلك سلوك المذيبات غير المؤدة للبروتونات\*.

\* على الرغم من اقتناعنا باستخدام مصطلح المذيب "غير البروتوني" للمذيبات التي لا تحتوي على ذرات الهيدروجين، إلا أن الكيميائيين يستخدمون "غير بروتوني" للإشارة إلى المذيبات المؤدة للبروتونات الضعيفة مثل البنزين، ثنائي إيثيل الإيثر والأسيتونتريل.

ومن الأفضل تجنب استخدام مصطلح غير بروتوني *aprotic* لأي مذيب يحتوي على ذرات الهيدروجين، ونطلقه فقط على المذيبات مثل ثاني أكسيد الكبريت  $SO_2$ ، وثلاثي فلوريد البروم  $BrF_3$ ، وهذه المذيبات لا تحتوي على ذرات هيدروجين.

### (١,٧,٣) المذيبات الإلكتروليتية Electrolytic solvents

استخدمت الخواص الحمضية والقاعدية للمذيبات الإلكتروليتية المترددة في تصنيف المذيبات. القدرة النسبية للمذيب المتردد علمي منح البروتونات (توليد البروتونات *protogenicity*) أو اكتساب البروتونات (ألفة البروتونات *protophilicity*) تعتمد على الشكل البنائي الجزيئي. ويمكن رؤية هذه الأنواع الثلاث من خلال الجدول رقم\* (١,١٤).

الجدول رقم (١,١٤). أصناف المذيبات الإلكتروليتية المترددة.

الأمنلة	الصف
$H_2SO_4, CH_3CO_2H, HCO_2H$	مولدة للبروتونات بصفة أساسية
$C_2H_5OH, CH_3OH, H_2O$	متعادلة - متكافئة في توليدها للبروتونات وحبها لها
$NH_3$ , إيثيلين ثنائي الأمين	محب للبروتونات بصفة أساسية

بعض المذيبات المحتوية على الهيدروجين غير مولدة للبروتونات، ولكن لديها قيم  $\epsilon_r$  عالية. ويمكن توظيفها على أنها مذيبات إلكتروليتية، ويمكن تقسيمها إلى محبة للبروتونات *protophilic* وكارهة للبروتونات *protophobic*. وقد تحتوي على ذرات سالبة الشحنة الكهربية مثل النيتروجين N، والأكسجين O، التي تستقبل البروتونات. وتكون القدرة على اكتساب البروتونات (عند المذيبات المحبة للبروتونات *protophilic*) هامة، أو إهمالها (عند المذيبات الكارهة للبروتونات *protophobic*).

\* مولدة للبروتونات - مانحة للبروتونات، محبة للبروتونات - تقبل البروتونات.

الجدول رقم (١,١٥). أصناف المذيبات الإلكترونية غير المؤلفة للبروتونات.

الأمثلة	الصف
DMF, HMPA, بيريدين, DMSO	محببة للبروتونات
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> , نيتروميثان, أسيتون, أسيتونيتريل, أسيتونيتريل	كارهة للبروتونات

#### (١,٧,٤) المذيبات غير الإلكترونية Non-electrolytic solvents

المذيبات غير الإلكترونية هي المذيبات التي لها ثابت عزل كهربائي منخفض التي لا تُعد مترددة. وتتضمن هذه المذيبات الأثيرات، والمعروفة بقدرتها على منح الزوج الإلكتروني (مكونة تزاويات مع الأيونات الفلزية) أكثر من قدرتها على ألفة البروتونات. وتعد المذيبات التي لا تحتوي على ذرات سالبة الشحنة الكهربائية مذيبات خاملة *inert*. ويمكن استقطاب بعض المذيبات غير الإلكترونية، وخاصة المحتوية على حلقات عطرية (أروماتية) أو هالوجينات أثقل، والبعض الآخر غير قابل للاستقطاب مثل الألكان.

الجدول رقم (١,١٦). أصناف المذيبات غير الإلكترونية.

الأمثلة	الصف
THF, SO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , ثنائي إيثيل الإيثر	ε منخفضة، مائجة لزوج إلكتروني
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CCl <sub>4</sub> , CHCl <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	ε منخفضة، قابلة للاستقطاب
هكسان، هكسان حلقي	ε منخفضة، خاملة

#### (١,٧,٥) الرابطة الهيدروجينية

##### Hydrogen bonding

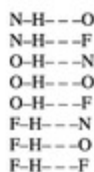
تتكون الروابط الهيدروجينية عندما تقترب مجموعة لها القدرة على منح الهيدروجين *hydrogen-bond donor* (HBD) من الذرة أو الأيون القادر على استقبال الهيدروجين *hydrogen-bond acceptor* (HBA). وتتكون الرابطة الهيدروجينية داخل



الجزيء نفسه (*intramolecular hydrogen bonding*) أو بين الجزيئات (*intermolecular hydrogen bonding*). وتعد الروابط الهيدروجينية أضعف من الروابط التساهمية العادية، إذ تتراوح طاقات تفكك الرابطة الهيدروجينية في المدى  $15-60 \text{ kJ mol}^{-1}$  (بالمقارنة مع ترابط ذرات الكربون C-C في الألكان الذي يبلغ  $347 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

الجدول رقم (١٠١٧). مانحات ومستقبلات الرابطة الهيدروجينية.

ذرة مستقبلة للرابطة الهيدروجينية (HBA)	مجموعة مانحة للرابطة الهيدروجينية (HBD)
N	N-H
O	O-H
F	F-H
(روابط هيدروجينية ضعيفة) Cl	



الشكل رقم (١٠١٣). معظم السيناريوهات الشائعة للرابطة الهيدروجينية.

المذيبات المحتوية على ذرات مستقبلة للرابطة الهيدروجينية HBA مذيبات قاعدة لويس تعتبر جيدة. وتعتبر المذيبات المحتوية على مجموعات قادرة على منح الروابط الهيدروجينية HBD أيضا مذيبات قاعدة لويس مستقبلة للرابطة الهيدروجينية HBA حيث إنها تحتوي على ذرات نيتروجين N، وأوكسجين O، وفلور F، التي بها أزواج منفردة. تعمل الأيونات  $\text{R}_3\text{NH}^+$  فقط كما مانحة للرابطة الهيدروجينية بدون وجود

مستقبل حيث إن النيتروجين الرباعي لا يحتوي على أزواج منفردة حرة. في حين أن أيونات  $F^-$  تعد مستقبلة جيدة للرابطة الهيدروجينية ؛ أما ذرة الفلور في الرابطة C-F فغير قوية، ومن ثم ؛ لا توجد رابطة هيدروجينية في مذيبات الفلورو كربون.

تتدخل المذيبات المتردة بشكل كبير في تكوين الرابطة الهيدروجينية، بينما لا تتدخل المذيبات المولدة للبروتونات. ويمكن أن تؤثر الرابطة الهيدروجينية على التفاعلات بين المذيب والمذيب، وأيضا بين المذيب والمذاب. وتعد الرابطة الهيدروجينية بين جزئيات المذيب والمذيب شائعة. وتنشأ الرابطة الهيدروجينية بين الجزئيات برفع درجة غليان المذيبات المتردة فوق المتوقع من جزيء المذيب القابل للاستقطاب. تحتوي كل المذيبات الإلكتروليتية المتردة على رابطة هيدروجينية بين جزئيات المذيب، وتقوم بتكوين روابط هيدروجينية مع جزئيات أو أيونات المذاب المناسب.

تقوم المذابات المانحة للرابطة الهيدروجينية، على سبيل المثال المواد الكربوهيدراتية ( مثل السكروز) أو  $NH_4^+$  بإعطاء الروابط الهيدروجينية للمذبات المستقبلة لها. في حين أن المذابات المستقبلة للروابط الهيدروجينية HBA، مثل الأثيرات، و الأوكسو أنيونات، تقوم بتكوين روابط هيدروجينية عن طريق المجموعات المانحة للروابط الهيدروجينية للمذيب.

ويمكن أن تتدخل المذيبات غير الإلكتروليتية ( مثل رباعي هيدرو فيوران والأثيلين) في تكوين الرابطة الهيدروجينية. وتتعامل الذرات سالبة الشحنة الكهربائية مثل الأوكسجين O أو النيتروجين N على أنها مستقبلة للروابط الهيدروجينية HBA.

وهذه المذيبات يمكنها تكوين روابط هيدروجينية مع المذابات مثل:  $NH_4^+$  أو مركبات .ROH

### (١,٧,٦) تكوين الأزواج الأيونية وتفككها Dissociation and ion pairs

عندما تتفكك المركبات الأيونية في الماء أو في المذيبات الأخرى التي لها ثابت عزل كهربائي مرتفع ( $\epsilon_r > 40$ )؛ يتم كبح القوة بين أيونات الشحنات المتضادة، وحيث يمكن فصل الأيونات المذابة.

تعد كلا من الأيونات المذابة (الموجبة والسالبة) مستولة عن توصيل الكهرباء في المحلول (الشكل رقم ١٤، د). ولا تقوم المذابات الأيونية المذابة في مذيبات ذات ثابت عزل كهربائي منخفض (10-15  $\epsilon_r <$  بمنح أيونات حرة، ولكنها موجودة كأزواج أيونية متلامسة مع المذيب الحر بين الأيونات (الشكل رقم ١٤، أ). وبما أن الزوج الأيوني لا يحتوي على شحنة معينة، فإن توصيله للكهرباء منخفض. أما في المذيبات ذات ثابت عزل كهربائي متوسط (40  $\epsilon_r <$  10)؛ فيمكن تكوين أزواج أيونية مع جزيئات المذيب بين الأيونات. ويمكن أن تكون هذه الأزواج الأيونية أزواجا مشاركة لجزيئات المذيب (الشكل رقم ١٤، ب) أو أن تكون أزواجا منفصلة لجزيئات المذيب (الشكل رقم ١٤، ج). ويمكن استخدام قاعدة بيانات التوصيل الكهربائي للتمييز بين الأيونات الحرة والأزواج الأيونية، بينما يمكن استخدام الأشعة فوق البنفسجية/الضوء المرئي في بعض الحالات، لتمييز الأزواج الأيونية المتصقة، عندما يكون التفاعل بين الكاتيون والانيون قوي للغاية، وأيضا للتمييز بين الأزواج الأيونية وجزيئات المذيب.



(أ) زوج أيوني متلاصق (ب) زوج أيوني مشترك مع المذيب (ج) زوج أيوني منفصل بالمذيب



(د) أيونات منفصلة ومتداوية

الشكل رقم (١،١٤). تكوين الأزواج الأيونية: (أ) الأيونات المتلاصقة، (ب) طبقة المذيب المنفردة بين الأيونات، (ج) طبقة المذيب الثابتة بين الأيونات، (د) أيونات منفصلة ومتداوية.

يُعد النموذج البسيط لتفكك الزوج الأيوني المنتصق،  $A^+B^-$ ، نموذجاً بسيطاً للأيونات المنفصلة المتداوية (المعادلة رقم ١،٢٥). تم موازنة ممول الأيونات المتداوية إلى التفكك عن طريق الانجذاب الكهربائي الساكن بينهم.



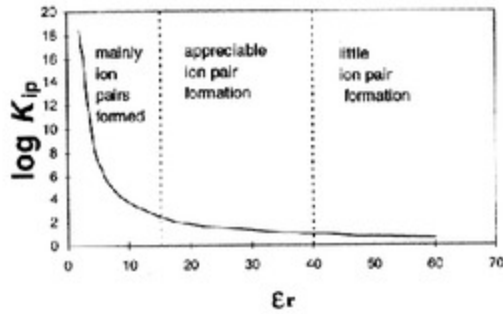
زوج أيوني

يُعطى حجم  $K_{ip}$ ، ومن ثم توصيلية المحلول، عن طريق المعادلة (١،٢٦)، حيث إن  $z_A$  و  $z_B$  أعداد الشحنة الموجبة والسالبة على  $A^+$  و  $B^-$ ، بينما تشير  $T$  إلى درجة الحرارة المطلقة، و  $r$  إلى مجموع أنصاف أقطار الأيونات،  $r_A + r_B$ ، في الزوج الأيوني المنتصق.

$$(1,26) \quad \log K_{ip} = \frac{N_A z_A z_B}{2.3RT\epsilon_r r} + \log \frac{4\pi V_A r^3}{3000}$$

يوضح الشكل رقم (١،١٥) كيف أن  $K_{ip}$  تتغير مع  $\epsilon_r$  للإلكتروليت 1:1 مع

650 nm عند 25°C.



الشكل رقم (١,١٥). اعتماد تفكك الأيون على ثابت العزل الكهربي. يُظهر الخط المنصل  $K_{ip}$  (المعادلة رقم ١,٢٦) مرسوماً مقابل  $\epsilon_r$ ، للإلكتروليت 1:1.

### (١,٨) مسائل

#### Problems

(١,١) ثابتي العزل الكهربي للأسيتونيتريل والبيريدن (36 و 19 على التوالي) أقل منه للماء (79)، ولكنهما أفضل كمذيبات لكلوريد النحاس الأحادي CuCl.

كيف ينشأ ذلك؟

(١,٢) لفلوريد الهيدروجين ثابت عزل كهربي أعلى (84) من حمض الخليك (6.2)، على الرغم من أن  $pK_a$  لحمض الهيدروفلوريك في الماء تكون نفسها لحمض الخليك. كيف يحدث ذلك؟

## الكيمياء في المذيبات اللامائية Chemistry in non-aqueous solvents

### مقدمة Introduction

تستخدم المذيبات اللامائية كأوساط مناسبة لإجراء التفاعلات، وأيضا كمواد ناقلة لتوصيل المواد المذابة المراد استعمالها. في هذا الفصل؛ سنتقابل العديد من التفاعلات التي تشارك فيها هذه المذيبات.

### (٢,١) تفاعلات الأحماض والقواعد في المذيبات اللامائية

#### Acid-base reactions in non-aqueous solvents

يمكن حدوث تفاعلات الأحماض والقواعد في الطور الغازي، فعند خلط كل من كلوريد الهيدروجين (HCl) وغاز النشادر (الأمونيا)  $\text{NH}_3$  يتكون كلوريد الأمونيوم (المعادلة رقم ٢,١)



وتحدث نفس التفاعلات في حالة ذوبان هذه الغازات في المذيبات، ولكن يعتمد ذلك على طبيعة المذيب، وسوف يتم دراسة دور المذيبات في تفاعلات الأحماض والقواعد بشكل أكثر تفصيلا\*.

\* تعطي أحماض أرهينبوس أيونات هيدروجين في الماء، وتعطي القواعد أيونات الهيدروكسيد.

وقد تم دراسة تفاعلات الأحماض والقواعد في الماء بشكل مستفيض ، وذلك لإلقاء الضوء على طبيعة الحمضية. وقد عرف أرهينيوس (١٨٨٧م) الأحماض على أنها أنواع من المواد المحتوية على الهيدروجين التي تنفك في الماء لتعطي أيونات الهيدروجين. وعلى العكس ؛ فإن القواعد عبارة عن المواد المحتوية على الهيدروكسيد التي تعطي أيونات الهيدروكسيد عند ذوبانها في الماء. ومعادلة الأحماض بالقواعد ناتج عن اتحاد أيونات الهيدروجين مع أيونات الهيدروكسيد ليعطي الماء. وهناك العديد من الأحماض والقواعد (مثل  $\text{SO}_3$  و  $\text{NH}_3$ ) لا تتوافق مع هذا التصنيف. ولذلك اقترح كل من برونستد ولوري (١٩٢٣م) حلا مستقلا لهذه المشاكل\*.

عرّفت نظرية برونستد-لوري (تُدعى غالبا نظرية برونستد) الحمض (HA) على أنه المادة التي لها القدرة على منح (إعطاء) البروتون للقاعدة المناسبة، (B)، (المعادلة رقم ٢،٢).



تُعد  $\text{A}^-$  القاعدة المقترنة (المترافقة) *conjugate base* للحمض HA، بينما يعد  $\text{HB}^+$  الحمض المقترن (المترافق) *conjugate acid* للقاعدة B. ومن ثم فإن الماء يعتبر كمذيب ويعمل كمقاعدة تتفاعل مع الأحماض، على سبيل المثال ؛ لتنظر تفاعل كلوريد الهيدروجين HCl كما في المعادلة رقم (٢،٣).



يُعد أيون الكلوريد هو القاعدة المقترنة بكلوريد الهيدروجين. وباستقبال البروتون في الماء ينتج أيونات الهيدرونيوم ( $\text{H}_3\text{O}^+$ )، الحمض المقترن للماء. وبشكل فعال ؛ تنتج الأحماض أيونات الهيدرونيوم ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ). وتعتبر القواعد المواد المستقبلة

\* تمنح أحماض برونستد-لوري البروتونات للقاعدة. وتقبل القواعد البروتونات من الحمض.

للبروتونات، ويعتبر الماء مذيباً يعمل كحامض يمنح البروتون للقاعدة. ويتم توضيح ذلك المعادلة رقم (٢,٤) بتفاعل النشادر (كقاعدة) مع الماء.



فقد استقبلت النشادر البروتونات، وتكونت أيونات الهيدروكسيد نتيجة لفقدان الماء  $\text{H}_2\text{O}$ . ويتحول الماء نتيجة لذلك إلى أيونات الهيدروكسيد. وهكذا تُنتج القواعد أيونات هيدروكسيد في الماء. والماء قادر على منح أو استقبال البروتون في نفس الوقت، أي له صفات حمضية وقاعدية مترددة *amphiprotic*. وتنتج معادلة الحمض بالقاعدة في الماء عن طريق اتحاد أيونات الهيدرونيوم  $\text{H}_3\text{O}^+$  الناتجة عن تفاعل الحمض بالماء، ومع أيونات الهيدروكسيد  $\text{OH}^-$  الناتجة عن تفاعل القاعدة بالماء (المعادلة رقم ٢,٥).



هناك العديد من المواد التي تلعب دور الأحماض في الماء؛ لكنها لا تكتب على أنها HA مثل ثالث أكسيد الكبريت  $\text{SO}_3$ . تتفاعل هذه المركبات أولاً مع الماء  $\text{H}_2\text{O}$  لتنتج مركب يمكنه منح البروتونات (المعادلة رقم ٢,٦) وبالتالي تنتج أيونات الهيدرونيوم  $\text{H}_3\text{O}^+$  (المعادلة رقم ٢,٧)\*.



ويتم تطبيق نفس المبادئ بسهولة على المذبيات اللامائية التي لها صفات حمضية وقاعدية (أي التي تلعب دور الحمض والقلوي في آن واحد) مثل سائل النشادر. ويُعد سائل النشادر مادة ذاتية التأين مثل الماء (المعادلة رقم ٢,٨)\*.

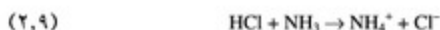
\* يمكن أن تمتد نظرية برونستد لمذبيات أخرى ذاتية التأين.

\* في سائل النشادر يكون الأيون  $\text{NH}_4^+$  مشابهاً للأيون  $\text{H}_3\text{O}^+$  في الماء، والأيون  $\text{NH}_2^-$  مشابهاً للأيون  $\text{OH}^-$  في الماء.





إن أي مركب مثل كلوريد الهيدروجين HCl بإمكانه منح البروتون للنشادر  $\text{NH}_3$ ، لأنه يعمل عمل الحمض في سائل النشادر، ويزيد تركيز أيونات النشادر  $\text{NH}_4^+$  (المعادلة رقم ٢,٩).



أيضا؛ أي مركب يذوب في سائل النشادر، يتفاعل ليكون مركبا وسطيا يمكنه أن يمنح البروتون لجزيء النشادر فيصبح مركبا حمضيا. ومن ثم، وكما في المعادلة رقم (٢,١٠)، فإن ثاني أكسيد الكربون يتفاعل مع سائل النشادر أولا ليعطي حمض الكرباميك غير الثابت.



وبعد ذلك يتفاعل الناتج ليكون كربامات الأمونيوم (المعادلة رقم ٢,١١).



وفي حالة سائل النشادر؛ تعطي القواعد أيونات الأميد مباشرة (المعادلة رقم ٢,١٢).



أو عن طريق التفاعل مع المذيب، باستقبال البروتون (المعادلة رقم ٢,١٣).



وتعد معادلة الحمض بالقاعدة في سائل النشادر اتحاد أيونات  $\text{NH}_2^-$  و  $\text{NH}_4^+$  لإنتاج النشادر. على سبيل المثال؛ سوف يتعادل كلوريد الأمونيوم مع أميد الصوديوم لإنتاج كلوريد الصوديوم (المعادلة رقم ٢,١٤).



ويمكن تعميم نظرية برونستد، الخاصة بالأحماض والقواعد التي تختص في الأصل بالمحاليل المائية، على أي تفاعلات للأحماض والقواعد في أي مذيب ذاتي التأين متردد، أي له صفات حمضية وقاعدية، HS. ويتضح هذا التفاعل ذاتي التأين من المعادلة رقم (٢، ١٥).



تفاعل أحماض برونستد لتعطي أيونات كبريتيد الهيدروجين  $H_2S^+$ ، بينما تعطي القواعد أيونات الكبريتيد  $S^-$ . ويطلق على أيونات كبريتيد الهيدروجين  $H_2S^+$  التي تنتج عن الأحماض (أيونات الهيدرونيوم  $H_3O^+$  في الماء، وأيونات الأمونيوم  $NH_4^+$  في سائل النشادر) أيونات ليونيوم *lyonium ions*، بينما يطلق على أيونات الكبريتيد  $S^-$  التي تنتج عن القواعد (أيونات  $OH^-$  في الماء وأيونات  $NH_2^-$  في سائل النشادر) أيونات لايات *lyate ions*. ويمكن اعتبار تفاعلات تعادل الأحماض والقواعد على أنها تفاعلات أيونات ليونيوم الموجبة مع أيونات لايات السالبة وذلك لإنتاج مذيب متفكك (المعادلة رقم ٢، ١٦)\*.



هناك بعض المذيبات التي تعد ذاتية التأين لكنها لا تحتوي على بروتونات مثل ثلاثي كلوريد الفوسفور ( $POCl_3$ )، وأوكسي كلوريد السيلينيوم ( $SeOCl_2$ )، وكلوريد النتروسيل ( $NOCl$ )، وثلاثي كلوريد الأنتيمون  $SbCl_3$ ، وثلاثي فلوريد البروم  $BrF_3$ . ويعد أوضح مثال على التأين الذاتي ثلاثي فلوريد البروم  $BeF_3$  (المعادلة رقم ٢، ١٧).



\* المصطلحان ليونيوم *lyonium* ولايات *lyate* مشتقان من النهايتين القياسيتين 'omium' للكاتيون و 'ate' للأيون معا من الأصل الإغريقي.

الجدول رقم (٢، ١). أيونات الليونيوم واللايات لأيونات بعض المذيبات ذاتية التأيين.

أيون الليونيوم	أيون اللايات	المذيب
OH <sup>-</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O
EtO <sup>-</sup>	EtOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	EtOH
AcO <sup>-</sup>	AcOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	AcOH
NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
BrF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	BrF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	BrF <sub>3</sub>

وقد أثبتت دراسات التوصيلية والدراسات الأخرى أن حمض لويس (خماسي فلوريد الأنتيمون) SbF<sub>5</sub> يتفاعل مع ثلاثي فلوريد البروم BrF<sub>3</sub> عن طريق استقبال أيونات الفلوريد من ثلاثي فلوريد البروم (المعادلة رقم ١٨، ٢).



ويمكن إذابة الفلوريدات المتأينة البسيطة (فلوريد الفضة AgF) في ثلاثي فلوريد البروم لتعطى أيونات الفلوريد (المعادلة رقم ١٩، ٢).



وفي حالة تفاعل فلوريد الفضة AgF مع خماسي فلوريد الأنتيمون SbF<sub>5</sub> في ثلاثي فلوريد البروم BrF<sub>3</sub> تكون النتيجة المعادلة رقم (٢، ٢٠).



ولكن حقيقة جاء ذلك من تفاعل أيونات ثنائي فلوريد البروم BrF<sub>2</sub><sup>+</sup> مع أيونات رباعي فلوريد البروم BrF<sub>4</sub><sup>-</sup> لإنتاج مذيب غير متأين.

#### التعريفات الأساسية لمذيبات الأحماض والقواعد

##### *Solvent-based definitions of acids and bases*

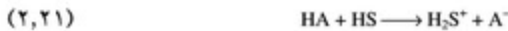
ساعدت مثل هذه التفاسلات على التوسع في تعريف برونستد ليشمل

التعريفات الأساسية للمذيبات الآتية:

الحمض *acid* هو مادة توجد منفردة أو نتيجة للتفاعل مع المذيب لتعطي الكاتيون المتكون في المذيب ذاتي التأين {أيون ليونيوم الموجب *lyonium ion*} القاعدة *base* هي مادة توجد منفردة أو نتيجة للتفاعل مع المذيب لتعطي الأنيون المتكون في المذيب ذاتي التأين {أيون لايات السالب *lyate ion*}.

هذه التعريفات تكون مناسبة لجميع المذيبات ذاتية التأين. ويوجد العديد من المذيبات مثل الهكسان ، الأستون ، الأستونتريل ، ثنائي ميثيل سلفوكسيد DMSO ، وثنائي أكسيد الكبريت السائل وهذه المذيبات لا تتأين ذاتياً ، ولكن يمكن لتفاعلات الأحماض والقواعد أن تحدث بها.

المذيب الذي لا يتأين ذاتياً، ولكن ربما يكون مستقبلاً للبروتونات. وتكون المذيبات (HS) ، مثل الأستونتريل وثنائي ميثيل سلفوكسيد مستقبلاً للبروتونات بواسطة الأحماض القوية (HA) ، مثل  $\text{HClO}_4$  ( المعادلة رقم ٢,٢١).



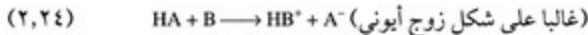
ولكن هذه المذيبات لا تستقبل البروتونات بواسطة معظم القواعد (معادلة رقم ٢,٢٢).



وهكذا يمكن وصف تفاعلات الحامض القوي (HA) مع القاعدة (B) بواسطة المعادلة رقم (٢,٢٣) تليها المعادلة رقم (٢,٢٣).



المذيب الذي لا يتأين ذاتياً ولا يكون مستقبلاً للبروتون يكون مذيباً خاملاً. في المذيبات الخاملة التي لا تستطيع أن تستقبل بروتونا، مثل البنزين والهكسان الحلقي، تحدث تفاعلات الأحماض والقواعد (المعادلة رقم ٢,٢٤).



لا يشارك المذيب في تفاعل الحمض والقاعدة بين المتفاعلات، ولكن يعمل كوسط تذاب للمواد الداخلة في التفاعل والنتيجة عنه. ملاحظته تحذيرية: تكون قيم  $pK_{\text{amo}}$  المدونة (انظر المعادلة رقم ١,٢٢) لكل من المذيب ثنائي ميثيل سلفوكسيد والأسيتونتريل كبيرة (33.5). وهذه تحتوي على تراكيز منخفضة من أيونات الليونيوم الموجبة وأيونات اللايات السالبة في المذيب النقي، حوالي  $2 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ .

الجدول رقم (٢,٢). تأثير نوع المذيب على التفاعلات بين الأحماض القوية والقواعد القوية.

تفاعل الحمض والقاعدة	قاعدة قوية تعطي B	حمض قوي يعطي HA	أمثلة المذيب	نوع المذيب
$\text{H}_2\text{S} + \text{S}^- \rightarrow 2\text{HS}$	$\text{S}^-$	$\text{H}_2\text{S}^+$	$\text{H}_2\text{O}$ , $\text{HOAc}$ , $\text{NH}_3$ , $\text{MeOH}$	ذاتي التأين ومتردد
$\text{HS}^+ + \text{B} \rightarrow \text{S} + \text{HB}^+$	B	$\text{HS}^+$	DMSO, DMF	غير ذاتي التأين ولكنّه يألّف البروتونات
$\text{HA} + \text{B} \rightarrow \text{A}^- + \text{HB}^+$	B	HA	أسيتونتريل بنزين	غير ذاتي التأين ولكنّه كاره للبروتونات

تُعد قياسات  $pK_{\text{amo}}$  المرتفعة صعبة للغاية، لأن النتائج ستأثر بالشوائب الدقيقة الموجودة في المذيب. فيكون من الصعب أن نذكر الفرق بين مذيب غير ذاتي التأين وآخر تكون قيمة ( $pK_{\text{amo}}$ ) به ذات زيادة صغيرة للغاية (أي  $pK_{\text{amo}} > 35$ ). فإذا تم إضافة قاعدة للمذيب بمعدل  $pK_{\text{amo}}$  يعادل 33.5 ومن ثم؛ سيكون تركيز أيون اللايات layate

السالب مساويا  $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$  ويكون تركيز أيون الليونيوم  $\text{lyonium}$  الموجب مساويا  $3 \times 10^{31} \text{ M}$ . وإذا كانت الكتلة المولية النسبية RMM للمحلول تقريبا ١٠٠ وكثافته حوالي  $1 \text{ g cm}^{-3}$ ، إذن فإن اللتر الواحد سيحتوي على  $10 \text{ mol}$ ، أو  $6 \times 10^{24}$  من جزيئات المذيب. وبذلك يحتوي حجم خمسة ملايين لتر من المذيب على جزيء واحد يوجد على هيئة أيون ليونيوم. ومن الواضح أن هذه الحسابات تعد نظرية أكثر منها عملية <sup>♥</sup>.

### (٢، ١، ١) أحماض وقواعد لويس – الأحماض والقواعد المانحة والمستقبلة

#### Lewis acids and bases – donor and acceptor acids and bases

في نظرية تكاملية لنظرية برونستد؛ عرف لويس سلوك الحمض والقاعدة على أنه القدرة على منح أو استقبال زوج من الإلكترونات. يعد الحمض في تعريف لويس أنه المستقبل لزوج من الإلكترونات، والقاعدة هي المانحة لزوج من الإلكترونات. ومثال ذلك في المعادلة رقم (٢، ٢٥) <sup>♦</sup>.



ناتج أو معقد حمض لويس قاعدة لويس

وتعد الصلة بين نظرية لويس ومفهوم برونستد هي أن البروتون  $\text{H}^+$  يعتبر حمضي لويس، بينما كلا من قواعد برونستد والقواعد المقترنة تعتبر قواعد في نظرية لويس. بينما تقوم نظرية برونستد على أن البروتون ينتقل من المادة التي لها القدرة على منح البروتون (الحمض) HA إلى المادة المستقبلة للبروتون (القاعدة) B (المعادلة رقم

<sup>♥</sup> عندما تكون  $\text{pK}_{\text{acid}}$  كبيرة، فإن التراكيز المحسوبة للأنواع في المحلول تكون ذات قيمة محدودة.

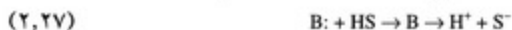
<sup>♦</sup> في BF<sub>3</sub>، تحتوي الذرة B شكلا على ست إلكترونات تكافؤ. إنها تستطيع أن تكمل الثمانية بقبول إلكترونين من ذرة مانحة لزوج إلكتروني.

(٢,١)، ويصف ذلك لويس على أنه تسابق (تنافس) بين قاعدتي لويس؛ هما  $A^-$  و  $B$ ، على حمض  $H^+$ .

في المذيبات المولدة لأيون الهيدروجين ذاتية التأيين؛ تعمل أحماض لويس، مثل خماسي فلوريد الأنتيمون  $SbF_5$ ، عمل أحماض برونستد. وتزيد هذه المذيبات من تركيز أيون الليونيوم الموجب  $H_2S^+$  بالتناسق مع أيونات لايات السالبة  $S^-$  (المعادلة رقم ٢,٢٦).



وفي المذيبات المولدة لأيون الهيدروجين ذاتية التأيين، تستطيع قواعد لويس،  $B$ ، أن تعمل عمل قواعد برونستد. أي أنها تعمل على زيادة تركيز أيون اللايات السالبة،  $S^-$ ، وذلك بالتناسق مع البروتون  $H^+$ . (المعادلة رقم ٢,٢٧).



وهكذا، يمكن تقسيم الأحماض إلى مجموعتين: أحماض مانحة للبروتونات *proton-donor acids*، وأحماض مستقبلة لزوج من الإلكترونات *electron-pair acceptor acids*. ويعد الحمض المانح للبروتون *proton donor acid* هو حمض برونستد الذي يمنح البروتون للمذيب، وينتج عن ذلك أيون الليونيوم الموجب (المعادلة رقم ٢,٢٨).



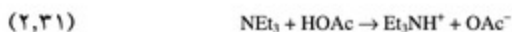
بينما يعد الحمض الذي يستقبل زوج من الإلكترونات *electron-pair acceptor acid* حمض لويس؛ إذ إنه يستقبل أيون اللايات السالبة من المذيب، تاركاً أيون الليونيوم الموجب (المعادلة رقم ٢,٢٩).



وينفس الشكل ؛ تُعرف القاعدة المانحة *donor base* بأيون اللايات ، مثل أميدات الصوديوم في سائل النشادر التي تعتبر القاعدة المانحة (معادلة رقم ٢,٣٠).



بينما القواعد المستقبلية *acceptor bases* (قواعد برونستد) هي التي تقبل البروتون من المذيب (المعادلة رقم ٢,٢٧) ، تاركة أيون اللايات السالب. وهكذا فإن ثلاثي إيثيل الأمين يعمل كقاعدة مستقبلية في مذيب حمض الخليك (المعادلة رقم ٢,٣١).



الجدول رقم (٢,٣). الأحماض والقواعد المستقبلية والمانحة في المذيب HS.

ناتج	مستقبل	ناتج	مانح	
$\text{H}_2\text{S}^+ + \text{S}:\text{LA}^-$	حمض لويس LA	$\text{H}_2\text{S}^+ + \text{A}^-$	HA	أحماض
$\text{H}_2\text{F}^+ + \text{SbF}_6^-$	$\text{SBF}_6/\text{HF}$	$\text{H}_2\text{OAc}^+ + \text{ClO}_4^-$	$\text{HClO}_4/\text{HOAc}$	أمثلة
$\text{HB}^+ + \text{S}^-$	قاعدة لويس B	$\text{Na}^+ + \text{S}^-$	NaS	قواعد
$\text{Et}_3\text{NH}^+ + \text{OAc}^-$	$\text{NEt}_3$	$\text{Na}^+ + \text{NH}_2^-$	$\text{NaNH}_2/\text{NH}_3$	أمثلة

(٢,١,٢) الاستواء (أو التعلية) وتمييز الأحماض والقواعد

#### Levelling and differentiation of acids and bases

لا يوجد كيميائيون يشاهدون صفا من زجاجات الأحماض السائلة في المعمل ؛ إلا وغالبا يسألون "أي منها الحمض الأقوى؟" غالبا ولسوء الحظ الإجابة



تكون سريعة. في المحلول المائي، نجد أن قوة الحمض تقاس بـ ( $K_a$ )، وهو ثابت الاتزان لتفاعل أي حمض، HA، مع الماء (المعادلتان رقم ٢,٣٢ ورقم ٢,٣٣).



$$(٢,٣٣) \quad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[H_2O][HA]}$$

وذلك عندما تمتد قيم ( $K_a$ ) أعلى عديد من أس القوى ١٠، يستخدم مقياس لوغاريتمي (مشابه لمقياس الرقم الهيدروجيني pH) وهو موضح في المعادلة رقم (٢,٣٤).

$$(٢,٣٤) \quad pK_a = -\log_{10} K_a$$

قيم  $pK_a$  للأحماض القوية سالبة، بينما تكون عادة موجبة في الأحماض الضعيفة تصل إلى أقل من 14 (حمض الخليك 4.7، حمض البوريك 9.1). عموماً، أي حمض يكون ضعيفاً في منحه للبروتون عن الماء نفس ( $pK_a = 14$ )، سوف لا يكون له خواص حمضية واضحة في الماء.

الجدول رقم (٢,٤). الحمضية في الماء.

مثال	$pK_a$	نوع الحمض
HClO <sub>4</sub>	<0	حمض قوي
AcOH	0 - 6	حمض ضعيف
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	6 - 14	حمض ضعيف جداً
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	>14	ليس هناك خواص حمضية

يمكن حساب قيمة pH التقديرية باستعمال قواعد الاتزان الكيميائي في المحاليل المائية بتركيز 1 M من الأحماض مع قيم  $pK_a$  المختلفة (انظر الجدول رقم (٢,٥)).

الجدول رقم (٢,٥). قيم الرقم الهيدروجيني (درجة الحموضة) في الأحماض التي تحتوي على كتلة جزيئية واحدة بقوى مختلفة.

الخلول	$pK_a$	$[H^+]$ تقريبا /mol dm <sup>-3</sup>	pH تقريبا	تميز
١	7	0.0003	3.5	مميز
٢	5	0.003	2.5	مميز
٣	3	0.03	1.5	مميز
٤	1	0.27	0.57	مميز
٥	-1	0.92	0.04	متساوٍ
٦	-3	0.999	0	متساوٍ
٧	-5	1.000	0	متساوٍ

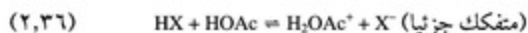
باستخدام جهاز قياس الرقم الهيدروجيني pH (درجة الحموضة) يمكنك استنتاج السوائل الأربعة الأوائل كل على حده. بينما السوائل من ٥ إلى ٧ فنتائجهم تبدو واحدة تقريبا. ومن ثمّ فيمكننا التمييز *differentiate* بين المحاليل من ١ إلى ٤، نسبة إلى اختلاف تركيز أيون الهيدرونيوم  $H_3O^+$  بهم. ولكن المحاليل من ٥ إلى ٧؛ تعد الأحماض HA منعزلة تماما تقريبا وتساوي *levelled* المحاليل عند الرقم الهيدروجيني نفسه. ومن ثمّ؛ فإن الماء يعتبر مذيبا متساويا *leveling solvent* مع كل الأحماض التي تبلغ قيمة  $pK_a$  لديها أقل من صفر، بينما يعد الماء مذيبا مميزا *differentiating solvent* للأحماض التي يتراوح معدل القلوية  $pK_a$  لها من صفر إلى

١٤. بينما الأحماض التي تكون قيمة  $pK_a$  لها أكبر من ١٤ ، لا يمكن التمييز بينها وبين المذيب نفسه. وفي الماء ؛ تتحول جميع الأحماض التي لها قيمة  $pK_a$  لها أقل من صفر إلى أيونات الهيدرونيوم  $H_3O^+$ . ومن ثم ؛ فإنهم متساوون *levelled* فيظهروا متساوين في القوة.

الجدول رقم (٢،٦). تساوي الأحماض والقواعد القوية.

نوع المذيب	أحماض قوية	قواعد قوية	أمثلة للمذيبات
متعدد	مساو لـ $H_2S^+$	مساو لـ $S^-$	$H_2O, NH_3, HOAc, EtOH$
غير متعدد ويألف البروتونات	مساو لـ $H_2S^+$	لا يتفاعل مع المذيب	$DMSO, Et_2O$
غير متعدد وكاره للبروتونات	لا يتفاعل مع المذيب	لا يتفاعل مع المذيب	$SO_2, \text{هكسان}, \text{هكسان حلقي}, \text{بنزين}$

وينفس الشكل ؛ يمكن للمذيبات المترددة الأخرى (لها صفات حمضية وقاعدية) أن تعمل كمذيبات تتساوى فيها درجة الحموضة أو تختلف. وعلى سبيل المثال فإن مذيبا مثل حمض الخليك الذي يعد أكثر حموضة من الماء ، سوف يقوم بتمييز الأحماض المتساوية في الماء. ولهذا ؛ في حالة حمض الخليك ، يعد حمض البيركلوريك  $HClO_4$  حمضا قويا (المعادلة رقم ٢،٣٥) ، بينما لا يمكن تفكك كلوريد الهيدروجين  $HCl$  ، ويروميد الهيدروجين  $HBr$  ، ويوديد الهيدروجين  $HI$  بشكل تام (المعادلة رقم ٢،٣٦).



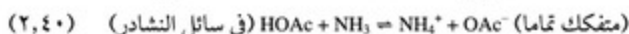
في حالة حمض الخليك ؛ يمكن تمييز قوة أو درجة الحموضة لدى هاليدات الهيدروجين. الأحماض التي تكون ضعيفة في الماء ، يمكن إهمال خواصها الحمضية في حمض الخليك. في الماء ؛ تُعد الأمينات قواعد ضعيفة (المعادلة رقم ٢,٣٧).



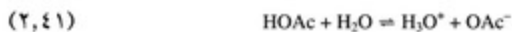
بينما في حمض الخليك ؛ تتساوى القواعد الأمينية لتصبح قواعد قوية بعدما استقبلت البروتونات من المذيب وأنتجت أيون اللالات السالب (المعادلة رقم ٢,٣٨).



ستقوم المذيبات القلوية ، مثل سائل النشادر أو الإيثيلين ثنائي الأمين ، بمساواة الأحماض - التي تعد ضعيفة مع الماء - (المعادلة رقم ٢,٣٩) لتصبح أحماضا قوية (المعادلة رقم ٢,٤٠).



ويوجد في كيمياء حمض الخليك مثال آخر جيد على عملية التمييز والتساوي. ففي الماء ؛ يُعد حمض الخليك ضعيفا ، ويمكن تفككه جزئيا (المعادلة رقم ٢,٤١).



كما يمكن التمييز بينه وبين الأحماض الضعيفة الأخرى عن طريق قياسات pH. ويصبح حمض الخليك قويا ويمكن عزلة بشكل كامل في حالة المذيب القاعدي ، مثل سائل النشادر أو الإيثيلين ثنائي الأمين (المعادلة رقم ٢,٤٢).



أما في حالة حمض الكبريتيك المركز ، المذيب الأكثر حموضة من حمض الخليك ، تخفسي الخواص الحمضية. إنه يعمل كقاعدة تستقبل البروتونات بواسطة حمض الكبريتيك (المعادلة رقم ٢,٤٣).

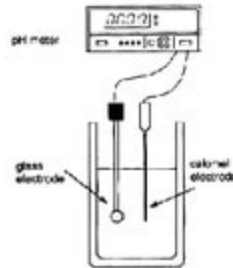


## (٢, ١, ٣) الحموضة النسبية في المذيبات الالمانية

**Relative acidities of non-aqueous solvents**

يُعد الماء مذيباً مألوفاً في مقياس pH. يتراوح مدى المذيبات الالمانية بين المحاليل الحمضية (مثل حمض الكبريتيك  $H_2SO_4$ ) إلى المحاليل القاعدية (مثل سائل النشادر أو الإيثيلين ثنائي الأمين). وعادة ما يتم استخدام مفهوم الرقم الهيدروجيني مع الماء فقط. ويعد التعريف الجازم للرقم الهيدروجيني التعريف العملي؛ حيث يتم تعريف الرقم الهيدروجيني على أنه القوة الدافعة الكهربائية *electromotive force*, EMF الناتجة عن التقاء الأقطاب الكهربائية في ظروف معينة (الشكل رقم ٢, ١). ويمكن التعبير عن هذا التعريف العملي على أنه اللوغاريتم السالب لفعالية (لنشاط) أيون الهيدروجين،  $a_{H^+}$ ، وهو عبارة عن حاصل ضرب تركيز أيون الهيدروجين  $H^+$  في معامل الفعالية (النشاط)،  $\gamma_{H^+}$  (المعادلة رقم ٢, ٤٤).

$$(٢, ٤٤) \quad pH = -\log_{10} (a_{H^+}) = -\log_{10} (\gamma_{H^+} [H^+]/M)$$



الشكل رقم (٢, ١). قياس الرقم الهيدروجيني.

من الضروري أن تقسمه بالمولار  $M$  ( $mol\ dm^{-3}$ ) للحصول على كمية عديمة الوحدة. يمكنك أخذ اللوغاريتم فقط للعدد، وليس للتركيز.

ومن الشائع في الحسابات التقريبية افتراض أن معامل الفعالية مقربة للوحدة (خاصة في المحلول المخفف)، وذلك عند تبسيط المعادلة رقم ٢،٤٤ إلى المعادلة رقم (٢،٤٥).

$$(٢،٤٥) \quad \text{pH} = -\log_{10} ([\text{H}^+]/M)$$

يمكن إجراء قياسات pH في المذبيبات بخلاف الماء باستخدام قطب زجاجي وقطب مرجعي (دليلي) كما في الماء؛ في الماء؛ ويمتد تدريج pH الطبيعي من حمض قوي تركيزه 1 M (pH = 0) لقاعدة قوية تركيزها 1 M، pH ،  $[\text{OH}^-]=1\text{M}$ ،  $[\text{H}^+]=10^{-14}\text{M}$ ، وهو نفسه  $\text{pK}_{\text{auto}}$  (14) وأصبح معدل طول درجة الحموضة في الماء هو ١٤ وحدة، وفي سائل النشادر عند درجة حرارة  $-33^\circ\text{C}$ ، وقيمة  $\text{pK}_{\text{auto}}$  تساوي 33، يُعد طول مقياس pH مع المذبيبات المترددة مرتبطاً بثابت التحلل الجزيئي الآلي  $\text{pK}_{\text{auto}}$ . وفي سائل النشادر عند درجة حرارة  $-33^\circ\text{C}$ ، وقيمة  $\text{pK}_{\text{auto}}$  تساوي 33، ومقياس pH حوالي 33 وحدة، يتراوح من 1 M لحمض قوي ( $[\text{NH}_4^+]=1\text{M}$ ،  $\text{pH}_{\text{am}}=0$ ) إلى 1 M لقاعدة قوية ( $[\text{NH}_4^+]=10^{-33}\text{M}$ ،  $\text{pH}_{\text{am}}=33$ ). ويوضح الشكل رقم (٢،٢) هذه العملية في المذيب، HS.

والسؤال هنا هو عن كيفية الربط بين مقاييس قيم pH في المذبيبات المختلفة، أي كيف يتم المقارنة بين حموضة محلول حمض قوي في الماء مع حموضة نفس تركيز الحمض القوي في سائل النشادر أو حمض الخليك؟ فهناك طرق متعددة منها.

$\text{pH}_S = 0$	$\text{pH}_S = \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{auto}}$	$\text{pH}_S = \text{pK}_{\text{auto}}$
حامضي بقوة $[\text{H}_2\text{S}^+] \gg [\text{S}^-]$	متعادل	قاعدي بقوة $[\text{S}^-] \gg [\text{H}_2\text{S}^+]$
	حامضي بضعف	قاعدي بضعف

الشكل رقم (٢،٢). تدريج  $\text{pH}_S$  في المذيب المتردد HS.

\* في الماء، تعطي الأحماض القوية عند تركيز أعلى من 1 M قيمة pH سالبة. ومن ثم، فإن الحمض القوي 10 M سوف يعطي pH تقريباً  $-\log(10)$ ؛ أي -1.

معاملات انتقال الفعالية *Transfer activity coefficients*: يمكن أن يكون للرقم الهيدروجيني pH في المذيبات اللامائية المترددة، (S)، علاقة بتركيز أيون الهيدروجين في الماء عن طريق المعادلة رقم (٢، ٤٦).

$$\text{pH}_S = \text{pH} + -\log_{10} \Gamma_1(\text{H}^+)_{S \rightarrow \text{water}} \quad (٢, ٤٦)$$

يُعد مصطلح انتقال الفعالية  $\Gamma_1(\text{H}^+)_{S \rightarrow \text{water}}$  لنقل أيون الهيدروجين من المذيب اللامائي، S، إلى الماء. وهذا المعامل لفعالية حركة الأيون المنفردة لا يمكن قياسه بشكل مباشر، وذلك لوجود كل من الكاتيون والأنيون بشكل دائم. وتعتمد القيم المقدرة على التقنية المستخدمة للقياس. ويلزم لذلك دراسات كهروكيميائية عن طريق الخلايا حيث تنخفض تأثيرات الأنيونات السالبة وجهود اتصال السوائل بها.

الرقم الهيدروجيني المؤثر (درجة الحموضة الفعالة) *Effective pH*: يعد قياس الرقم الهيدروجيني أسلوبا غير دقيق ولكنه مناسب للغاية. فهو يعمل على مد تدرج الرقم الهيدروجيني في طرقي المحتوى المائي، ويسمح بمقارنة الحموضة في العديد من المذيبات. الرقم الهيدروجيني المؤثر هو pH للمحلول المائي إذا تم عمله. يعد الرقم الهيدروجيني المؤثر مقياسا تجريبيا لتخمين  $\text{pH}_S$ . ومن ثم؛ فإذا كانت pH المؤثرة تساوي 10-، فإن ذلك يشير إلى نفس درجة الحموضة مثل المحلول المائي الذي يحتوي على أيونات هيدروجين بتركيز  $10^{10} \text{ mol dm}^{-3}$ . ومن الواضح أن ذلك هو فكرة نظرية فقط إذ إنه قد لا يمكن تحضير المحلول المائي.

قاعدية المذيب *Solvent basicity*: بينما تحدد القياسات الكهروكيميائية معامل انتقال الفعالية  $\Gamma_1(\text{H}^+)_{S \rightarrow \text{water}}$ ؛ فهناك طريقة أخرى أيضا باستخدام قيم  $\text{pK}_a$  لأيونات الليونيوم الموجبة في الماء. إن قيمة  $\text{pK}_a$  لأيونات الأمونيوم  $\text{NH}_4^+$  في الماء 9.3، ومن المفترض (أجريت على العديد من المذيبات) أن، قيم  $\text{pK}_a$  تعتمد تقريبا على المذيب طبقا للمعادلة رقم (٢، ٤٧).

$$(٢,٤٧) \quad pK_{a(solv)} = pK_{a(abs)} + \text{قاعدية المذيب}$$

لا يعتمد الترتيب النسبي على المذيب. اعتبر قاعدية المذيب للماء تساوي صفرا، ومن ثم  $pK_{a(water)} = pK_{a(abs)}$ ، ومن التعريف،  $pK_{a(ammonia)}$  للأيون  $NH_4^+$  تساوي صفرا، ومن ثم، معامل قاعدية المذيب للنشادر السائلة 9.3 - 0.  $pH_{ammonia}$  تقابل  $pH_{water}$  9.3.

**دوال الحمضية *Acidity functions*:** من السهل قياس pH في المحاليل المائية. ولكن في حالة المحاليل المائية المركزة جدا يكون أصعب (الأقطاب الزجاجية غير موثوق بها). طُرحت هذه المشكلة عام 1٩٣٢م بواسطة العالمين Hammet & Deyrup. لقد اقتبسا الطريقة المعروفة جيدا باستخدام الأدلة الملونة في المحلول المائي. إن دليل الحمض والقاعدة مركب ملون، HIn، والذي يُعطي عند فقد البروتون قاعدة مقترنة مختلفة اللون،  $In^-$  (المعادلة رقم ٢,٤٨).



اللون الأول                      اللون الثاني

القياسات الطيفية لتراكيز  $In^-$  و HIn لمحلول معلوم pH له، تمكننا من تعيين قيمة  $pK_a$  للدليل (المعادلة رقم ٢,٤٩).

$$(٢,٤٩) \quad pH = pK_a + \log \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

عُرّف العالمان Hammet & Deyrup دالة الفعالية  $H_0$  بالمعادلة رقم (٢,٥٠).

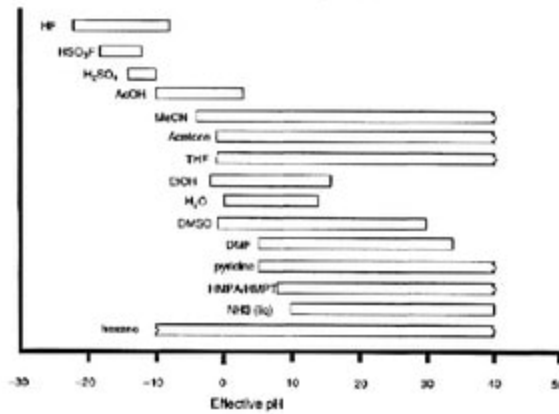
$$(٢,٥٠) \quad H_0 = pK_a + \log \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

إنها تُقدَّر استقرائيا من حمض الكبريتيك المخفف إلى حمض الكبريتيك النقي بواسطة سلسلة من الأدلة. بدء من الدليل 1، بقيمة  $pK_{a1}$  معروفة في الماء، يمكن حساب  $H_0$  في حامض الكبريتيك المركز بقياس  $[HIn_1]$  و  $[In_1^-]$  بالمطيف. ثم  $[HIn_2]$  و  $[In_2^-]$  للدليل الثاني مع  $pK_a$  أكثر سالبية مقاسة في نفس محلول حمض الكبريتيك. وحيث إن  $H_0$



معروفة يمكن حساب  $pK_{a2}$ . ثم إذا استخدم حمض أكثر تركيزاً استخدمت  $[HIn_2]$  و  $[In_2^-]$  [ للدليل الثاني لحساب  $H_0$  لمحلول هذا الحمض. أيضاً، يمكن حساب  $pK_{a3}$  للدليل الثالث من  $[HIn_3]$  و  $[In_3^-]$ . وفي النهاية، استخدام أدلة بقيم  $pK_b$  سالبة أكثر فأكثر، يمكن تعيين حمضية حمض الكبريتيك النقي. هذه لها  $H_0$  مقدارها -11.9.

حموضة المحاليل الأكثر حمضية pH 0 يكون وصفها أفضل بواسطة قيم  $H_0$  لها. استخدم تدرج مناسب، مقياس H، لوصف حموضة المحاليل الأكثر قاعدية من pH 14 في الماء. يعتمد تعريف  $H_0$  و H على الأدلة المستخدمة، وقد اقترح مقاييس حمضية أخرى. ولا يزال هدف البحث هو تعريف pH وقياسها الكمي في المحاليل اللامائية، ويرشدنا إلى ذلك الشكل رقم (٢،٣). قيم pH المؤثرة سالبة في المذيبات الحمضية مثل حمض فلوريد الهيدروجين HF، وحمض الكبريتيك  $H_2SO_4$  وحمض الخليك AcOH. بينما تحتوى المذيبات القاعدية على قيم pH المؤثرة أكبر من ١٤. لا يحتوي الهكسان على خواص حمضية وقاعدية، وبالتالي فإن pH المؤثر يُحدد عن طريق المواد المذابة الموجودة به. ويُعرف مدى pH المؤثر لكل مذيب بـ  $pK_{obs}$ .



الشكل رقم (٢،٣). مدى pH المؤثر لبعض المذيبات الشائعة المتدرجة والتي تألف الماء (الجهة للماء).

محلول تركيزه 1 M من حمض البيركلوريك  $\text{HClO}_4$  في الماء له  $\text{pH}(\text{water})$  يساوي صفراً. بينما في مذيب حمض الخليك - رغم أن حمض البيركلوريك هو أقوى من حمض الخليك - كما أن ثابت العزل الكهربائي منخفض (فهو 6.2). ولذلك فإن حمض البيركلوريك - رغم تمام تفككه في حمض الخليك - يوجد بشكل كبير على هيئة أزواج من الأيونات  $[\text{AcOH}_2]^+[\text{ClO}_4]^-$  (أي أيونات حمض الخليك الموجبة وأيونات البيركلوريك السالبة) وجزء صغير فقط منه على هيئة أيونات حرة. ومن ثم ؛ ينخفض تركيز  $\text{AcOH}_2^+$  المؤثر. ويصبح مدى  $\text{pH}$  المؤثر أقصر من  $\text{pH}_{\text{max}}$  وذلك عن طريق وجود وحدتين عند كل طرف.

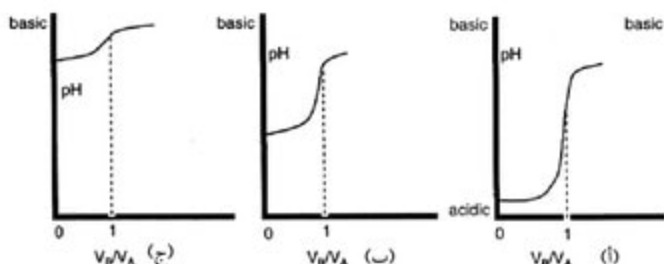
تحتوي مذيبات الأسيتونيتريل، وثنائي ميثيل سلفوكسيد DMSO وسداسي ميثيل فوسفوريك ثلاثي الأמיד HMPT والبيريدين على ذرات سالبة الشحنة الكهربائية، وقد تم استقبالهم للبروتونات عن طريق أحماض قوية (مثل حمض البيركلوريك  $\text{HClO}_4$ ) وتنتج عن ذلك أيونات الليونيوم الموجبة،  $\text{HS}^+$ . فهذه المحاليل المذكورة تقاوم فقدان البروتونات، وتعد عملية نقل البروتونات الآلية محدودة أو غير موجودة. ويعد ذلك مفيداً في دراسة المحاليل ذات القلوية المرتفعة (القواعد فائقة القاعدية). وبالمثل ؛ يمكن نقل البروتونات إلى المذيبات ذات القطبية المنخفضة مثل THF و  $\text{SO}_2$ . ولكن تُعد عملية نزع البروتونات صعبة (أو مستحيلة في حالة  $\text{SO}_2$ ).

#### (٤، ١، ٢) معايرات الحمض والقاعدة في المذيبات اللامائية

##### Acid-base titrations in non-aqueous solvents

تستخدم المذيبات اللامائية كأوساط للمعايرة لأسباب عديدة هي :

- لتسمح باستخدام المواد غير القابلة للذوبان في الماء.
- لتسمح باستخدام المواد التي تتفاعل مع الماء.
- لتغيير أنماط الحموضة-القاعدية للحصول على نقطة نهاية واضحة.

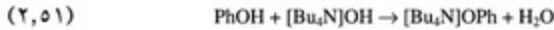


الشكل رقم (٢, ٤). منحنيات المعايرة: (أ) حمض قوي مع قاعدة قوية؛ (ب) حمض ضعيف مع قاعدة قوية؛ (ج) حمض ضعيف جدا مع قاعدة قوية. يُعابير حجم الحمض  $V_A$  مع حجم القاعدة  $V_B$  لقاعدة قوية مكافئة مولية.

تعد معايرات الأحماض القوية والقواعد القوية من أسهل المعايرات التي يمكن إجراؤها في الماء. ونلاحظ عند نقطة نهاية التفاعل (أو التعادل) تغيرا كبيرا في الرقم الهيدروجيني pH عند إضافة حجم صغير من المادة المعايرة (الشكل رقم ٤, ١٢)، ويصبح من السهل تحديد نقطة التعادل (نقطة الانعطاف). وينتج عن معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية أو قاعدة ضعيفة مع حمض قوي تغيرا بسيطا في الرقم الهيدروجيني pH عند نقطة النهاية. (الشكل رقم ٤, ٢ب). وتكون النتائج مبهمه عند معايرة الأحماض الضعيفة للغاية والقواعد، ويصبح تحديد النتيجة النهائية تقريبي فقط وليس دقيقا (الشكل رقم ٤, ٢ج).

يمكن استغلال تأثيرات الاستواء والتميز للمؤشرات في تغيير معايرات الحمض الضعيف والقاعدة القوية أو معايرات الحمض القوي والقاعدة الضعيفة إلى معايرات الحمض القوي والقاعدة القوية المرغوب فيها، وأيضا لتمييز الأحماض أو القواعد بعضها عن بعض.

الاستواء (التعليق لمرتبة أعلى) *Levelling*: تعد الفينولات من الأحماض الضعيفة في الماء. ولمعايرتهم على أنهم أحماض قوية ؛ فمن الضروري استخدام مذيب قاعدي لجعلهم أحماض قوية. ويمكن معايرة الفينولات (حامض الكربوليك) بشكل ناجح مع قاعدة قوية في الإيثيلين ثنائي الأمين كمذيب. ويفضل أن تكون هذه القاعدة القوية رباعي بيوتيل هيدروكسيد الأمونيوم  $[Bu_4N]OH$ . وهذا لإمكانية إذابته في مذيب الإيثيلين ثنائي الأمين، وتعد المواد الناتجة من فينولات رباعي الكيل الأمونيوم قابلة للذوبان أيضا (المعادلة رقم ٢،٥١).



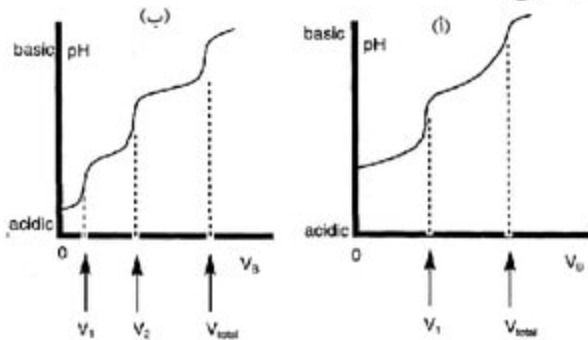
وبنفس الطريقة ؛ تعد الأمينات قواعد أضعف من أيون الهيدروكسيد، ومن الصعب معايرة الأمينات مع أحماض قوية في الماء. ولكن في حالة مذيب حامض الخليك أو حامض الفورميك، تتحد تلك الأمينات لتصبح قواعد قوية، ويمكن إذن معايرتها مع حامض البيركلوريك (المعادلة رقم ٢،٥٢).



في هذه الأمثلة ؛ تستخدم المذيبات اللامائية لرفع الأحماض والقواعد الضعيفة لتصبح أحماض وقواعد قوية. ويمكن تحديد نقاط نهاية المعايرة في معايرات حمض قوي وقلوي قوي بشكل أكثر دقة.

**التمييز *Differentiation***: تساعد المذيبات اللامائية في التمييز بين الأحماض والقواعد الضعيفة المختلفة. فإذا تم معايرة خليط من حمض الهيدروكلوريك ، وحمض الكربوكسيليك، والفينول مع قاعدة قوية في مذيب الإيثيلين ثنائي الأمين سيكون هناك نقطتان توضحان نهاية التفاعل (كما في الشكل رقم ١٢،٥). فنرى أن كلا من حمض الهيدروكلوريك وحمض الكربوكسيليك يتصرفان على أنهما أحماض قوية لا يمكن

التمييز بينهما، بينما يتصرف الفينول على أنه حمض ضعيف. وباستخدام مذيب غير متردد، مثل الأسيتون أو الأسيتونتريل، جعل من الممكن معايرة الخليط مع قاعدة قوية وتحديد تركيز كل مادة منهم (الشكل رقم ٢,٥ ب). ومن ثم أصبحت المذيبات تستخدم على نطاق أوسع.



الشكل رقم (٢,٥): منحنى معايرة مخلوط من حمض الهيدروكلوريك، وحمض الكربوكسيليك، والفينول مع قاعدة قوية (الحجم  $V_0$ ). (أ) المذيب إيثيلين ثنائي الأمين. عند  $V_1$  فإن HCl والحمض الكربوكسيليك (يتصرفان كأحماض قوية) يمكن معايرتهما. عند  $V_{total}$ ، تم معايرة الأحماض الثلاثة. (ب) المذيب أسيتونتريل. عند  $V_1$  فإن HCl يمكن معايرته، وعند  $V_2$  الحمض الكربوكسيليك وHCl، وعند  $V_{total}$  الأحماض الثلاثة.  $V_2$  في الشكل رقم (٢,٥ ب) =  $V_1$  في الشكل (٢,٥ أ).

## (٢,٢) تفاعلات الأكسدة والاختزال في المذيبات الالمانية

### Redox reactions in non-aqueous solvents

#### (٢,٢,١) أكسدة واختزال المذيبات Oxidation and reduction of the solvent

تحدث العديد من تفاعلات الأكسدة والاختزال في الماء. إذ إن أكسجين الهواء الجوي في حالة اتزان مع المياه الطبيعية ومحتوياتها. ومع ذلك فإن عوامل الاختزال مثل

معدن الصوديوم Na وهيدريد الليثيوم والألمنيوم (LiAlH<sub>4</sub>)، لا يمكن استخدامها مع الماء. إذ أنها تختزل الأكسجين من الماء لينتج غاز الهيدروجين (المعادلة رقم ٢,٥٣).



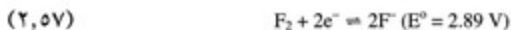
وبالمثل؛ فإن العوامل المؤكسدة القوية، مثل الفلور، لا يمكن استخدامها مع الماء، لأنها تعمل على أكسدة الماء لينتج غاز الأكسجين (المعادلة رقم ٢,٥٤).



ويمكننا فهم هذه التفاعلات عن طريق معرفة معيار جهود القطب القياسية E<sup>0</sup>. pH = 0 (حمض 1 M)، تكون نصف معادلة الاختزال لأيون الهيدروجين H<sup>+</sup> في الماء، ونصف معادلة الأكسدة للماء إلى الأكسجين هما المعادلة رقم ٢,٥٥ وعكسها، المعادلة رقم ٢,٥٦.



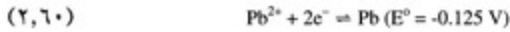
يعمل أي عامل مختزل مع جهد قطب قياسي أقل من صفر فولت على اختزال أيونات الهيدروجين وتحويلها إلى غاز الهيدروجين. كما أن أي عامل مؤكسد مع جهد قطب قياسي أكبر من 1.23 V يعمل على أكسدة الماء في الحمض المائي 1 M وتحويله إلى غاز الأكسجين. ومثال على ذلك الفلور الذي له جهد قطب قياسي أعلى من المعدل المطلوب لأكسدة الماء (المعادلة رقم ٢,٥٧)، ومن ثم؛ فإن الفلور يعمل على أكسدة الماء وتحويله إلى أكسجين (المعادلة رقم ٢,٥٤).



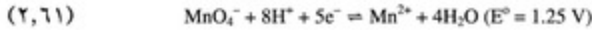
وبالمثل مع الحديد؛ عند جهد قطب قياسي أقل من صفر فولت (المعادلة رقم ٢,٥٨)، فإنه يعمل على اختزال الحمض 1 M من الحمض إلى الهيدروجين (المعادلة رقم ٢,٥٩).



نظريا ؛ نجد أن الرصاص المعدني ، مع جهد قطب قياسي أقل من صفر فولت سوف يختزل 1 M من الحمض إلى الهيدروجين (المعادلة رقم ٢, ٦٠).



بينما تعمل البرمنجنات ، مع جهد قطب قياسي أعلى من 1.2 V على أكسدة الماء لتكوين الأوكسجين (المعادلة رقم ٢, ٦١).



تكون هذه التفاعلات ذات ديناميكية حرارية ممكنة ، ولكن نتائجها تعد بطيئة للغاية. عمليا ؛ ويوجد ما يسمى "منطقة الاستقرار (الثبات) الحركي" بقوة 0.5 V حيث تحدث التفاعلات عندها ، لكنها من الممكن أن تكون بطيئة للغاية. ومن ثم ؛ عند pH 0 فإنه يمكن دراسة نظام الاختزال والأكسدة عند جهود قطب قياسية بين 0.5 V إلى +1.7 V ، وكذلك عند مدى أعلى من 2 V .

وتختلف جهود القطب القياسية في الماء باختلاف pH إذا تكونت أيونات الهيدروجين في النصف الأول من التفاعل (الجزء الخاص بالاختزال). وبناءً على تطبيق معادلة نيرنست على عمليات تفاعلات أكسدة واختزال الماء ؛ تعطي القوة الدافعة الكهربية EMF ،  $E_{pH}^*$  ، عند قيم pH مختلفة (المعادلة رقم ٢, ٦٢).

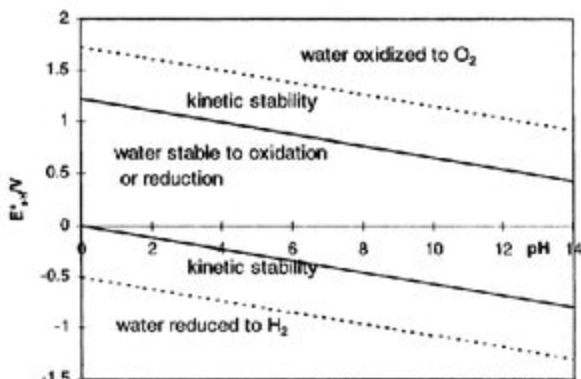
$$(٢, ٦٢) \quad E_{pH}^* = E_o + \frac{RT}{F} \log[H^+] = E_o - 0.057 \text{ pH}$$

\*  $E_{pH}^*$  هي جهد القطب القياسي مع جميع المواد عند حالتها القياسية ما عدا  $[H^+]$  ، التي يتم توصيلها بواسطة pH.

ومن ثم؛ عند pH 14 (1 M OH<sup>-</sup>)، تكون جهود القطب القياسية في عمليتي الأكسدة والاختزال في الماء كما هو موضح في المعادلتين رقم (٢, ٦٣) ورقم (٢, ٦٤).



ويتراوح معدل الاستقرار الحركي من -1.3 V إلى +0.9 V. ويوضح الشكل رقم (٢, ٦) اعتماد pH على جهود القطب أثناء عمليتي الأكسدة والاختزال في الماء.



الشكل رقم (٢, ٦). مناطق الاستقرار (الثبات) للماء وتغيرها مع pH.

وتم دراسة جهود الأقطاب بشكل مستفيض في سائل النشادر. عندما تكون  $\text{pH}_{\text{sol}}$  تساوي صفراً (1M  $\text{NH}_4^+$ )، يمكن اختزال أيونات الأمونيوم  $\text{NH}_4^+$  لإنتاج هيدروجين (المعادلة رقم ٢, ٦٥).

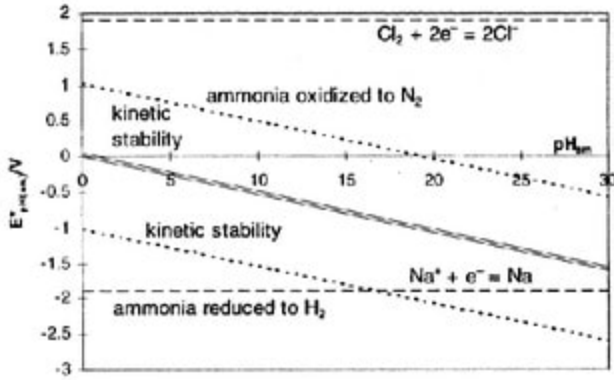


أو أكسدتها لإنتاج غاز النيتروجين (المعادلة رقم ٢, ٦٦).





في النهاية ؛ فإن الفارق الطفيف (0.04 V) بين جهود الأقطاب في حالة أكسدة واختزال سائل النشادر لا يعد واعدًا لاستخدام سائل النشادر كمذيب لتفاعلات الأكسدة والاختزال. ومع ذلك نلاحظ أن "منطقة الاستقرار الحركي" أكبر منها في الماء بحوالي 1 V. ومن ثم ؛ فإن هناك منطقة استقرار حوالي 2 V للنشادر السائلة ، مشابهة للماء.



الشكل رقم (٢,٧). مناطق الثبات للنشادر السائلة وتغيرها مع  $pH_m$ .

وكما هو موضح في القسم (٢,١) ؛ يبلغ معدل سائل النشادر ٣٠ وحدة على تدرج ( $pH_m$ ). وتختلف جهود الأقطاب في معادلات الأكسدة والاختزال مع أيون الهيدروجين  $H^+$  (أو  $NH_4^+$ ) باختلاف  $pH_m$  تماما مثل الوضع مع الماء. وتوضح نتائج عمليات الأكسدة والاختزال للنشادر السائلة المحتوية على  $1M NH_2^-$  في المعادلتين رقم (٢, ٦٧) ورقم (٢, ٦٨).



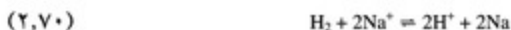
مع مدى الاستقرار الحركي تقريبا بين  $-2.5 \text{ V}$  و  $-0.5 \text{ V}$ .

في الماء ؛ جهد القطب القياسي لاختزال أيون الصوديوم  $\text{Na}^+$  (المعادلة رقم

(٢, ٦٩) يساوي  $-2.7 \text{ V}$ .



إذن ؛ حتى في  $1 \text{ M}$  من هيدروكسيد الصوديوم ؛ يعد الصوديوم المعدني قادرا على اختزال الماء بسهولة (ولكن بعواقب شديدة)\*. في سائل النشار ، يكون جهد القطب  $1.9 \text{ V}$ . ويظل هذا ثابتا مع  $\text{pH}_{\text{سم}}$  ، وفي حالة ازدياد  $\text{pH}_{\text{سم}}$  يتخفف هذا الجهد إلى منطقة الاستقرار الحركي للنشار السائلة. ويؤكسد الصوديوم عن طريق سائل النشار ، ولكن بلا عواقب شديدة. يُعد اختزال المذيب بطيئا حركيا وبالكاد يتعدى السرعة المحددة في وجود مادة كيميائية محفزة له (مثل البلاطين الأسود). ومن أجل اختزال أيونات الصوديوم بغاز الهيدروجين في  $1 \text{ M}$  من أميد الصوديوم في سائل النشار (المعادلة رقم (٢, ٧٠).



فيجب جعل جهد اختزال أيونات وغاز الهيدروجين  $\text{H}^+/\text{H}_2$  أقل بمعدل  $0.4 \text{ V}$ .

وينبغي وجود قوة ضغط للهيدروجين بمعدل  $10^{13} \text{ atm}$  !

جهد أكسدة الكلور أكثر بمعدل  $1.9 \text{ V}$  من أكسدة النشار. ومن ثم ؛ يتم أكسدة

النشار بالكلور من خلال الكلور أمين لتصبح ثلاثي كلوريد النيتروجين عند جميع

قيم  $\text{pH}_{\text{سم}}$ .

\* كيمياء الصوديوم في سائل النشار موصوفة في القسم (٣.٣).

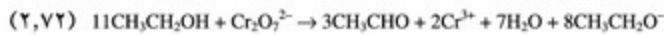
الجدول رقم (٢,٧). مقارنة جهود الأقطاب في الماء وسائل النشادر.

E°N النشادر 1M H <sup>+</sup> 25°C	E°N الماء 1M H <sup>+</sup> 25°C	زوج الأكسدة والاختزال
1.91	1.36	Cl <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2Cl <sup>-</sup>
1.73	1.06	Br <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2Br <sup>-</sup>
0.4	0.34	Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Cu
-0.54	-0.76	Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Zn
-1.74	-2.36	Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Mg
-1.89	-2.71	Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Na
-2.04	-2.93	K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ K
-2.34	-3.04	Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Li
0.00	0.00	2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ H <sub>2</sub>

بالرغم من أن التفاعلات في سائل النشادر قد تم تناولها بشكل كبير ومفصل أكثر من التفاعلات في المحاليل اللامائية الأخرى، ولكن المبادئ المذكورة آنفاً يمكن تطبيقها على جميع المذيبات. تقوم جميع المذيبات بعملية اختزال وأكسدة المذيب للحد من التفاعلات التي يمكن إجراؤها. ويتم اختزال الهيدروجين في مجموعة الهيدروكسي من الإيثانول لتصبح غاز هيدروجين وذلك عن طريق معظم العوامل التي تختزل الماء. وتطلق الفلزات القاعدية الهيدروجين (المعادلة رقم ٢,٧١).



ويتم بسهولة أكسدة الإيثانول لينتج الأسيتالدهيد (الإيثانال). وتعمل ثنائي الكرومات  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ، الذي يُعد مستقراً مع الماء، على أكسدة الإيثانول بسهولة (المعادلة رقم ٢,٧٢).



وهناك المزيد من الدراسات الكيميائية الكهربائية الحديشة التي أجريت على المحاليل اللامائية؛ وذلك لدراسة المواد التي يمكن أن تتفاعل مع الماء. ونلاحظ أن

تقنيات التحليل الكروماتوجرافي والفولتامتري الدورية تهتم بفحص عمليات الأكسدة والاختزال للمواد المذابة. ومن الضروري تجنب حدوث الأكسدة والاختزال للمذيب. وبعد القياس الجيد لصلاحية المحلول مقياساً لمدى الجهد الكهربائي الذي لا يتم عنده عمليتي الأكسدة والاختزال. وكما أوضحنا آنفاً؛ فإن المدى العملي أكبر من النظري لأن لكل مذيب معدل استقرار حركي يتم عنده حدوث عملية الأكسدة والاختزال (وذلك طبقاً لجهود الأقطاب)، ولكن هذه التفاعلات تعد بطيئة. عند اختيار مذيب ما للكيمياء الكهربائية، ينبغي معرفة تركيب المذيب والإلكتروليت الداعم له. ومن الضروري إضافة الإلكترونيات الداعمة غير الفعالة، مثل بيركلورات الصوديوم (في الماء) أو الليثيوم أو أملاح رباعي ألكيل الأمونيوم (في مذيبات أقل قطبية من الماء) وذلك للتمكن من توصيل الكهرباء بشكل مرضٍ.

الجدول رقم (٢،٨). مدى الجهود (بالفولت) للمذيبات اللامائية مع الإلكترونيات الداعمة (مقاسة مقابل جهد الكالوميل القياسي).

أكسدة المذيب N	اختزال المذيب N	الإلكتروليت	المذيب
2.0	-1.0	NaOAc	حمض الخليك
1.6	-1.0	Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	الأسيتون
2.5	-3.0	LiClO <sub>4</sub>	الأسيتونيتريل
1.8	-1.7	Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	ثنائي كلورو ميثان
1.6	-2.8	Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	ثنائي ميثيل فورماميد، DMF
1.3	-3.4	LiClO <sub>4</sub>	ثنائي ميثيل سلفوكسيد، DMSO
1.0	-3.3	LiClO <sub>4</sub>	سداسي ميثيل فسفور أميد، HMPA
0.6	-1.0	LiClO <sub>4</sub>	الميثانول
1.6	-3.2	LiClO <sub>4</sub>	رباعي هيدرو فيوران، THF

### معايير الأكسدة والاختزال في المذيبات اللامائية - *Redox titrations in non-*

*aqueous solvents*: تُعد العوامل المؤكسدة القوية، مثل الكلور واليود وبرمنجنات البوتاسيوم، غير مستقرة في الماء؛ بل تعمل على أكسدته ببطء. ومن أجل استخدام العوامل المؤكسدة القوية للمعايرة، ينبغي استخدام مذيبات لها القدرة على مقاومة الأكسدة. ومن أحسن هذه المحاليل هو حمض الخليك، بالرغم من أن قطبيته منخفضة، ويمكن الأكسدة بالبروم في حمض الخليك لمعرفة عقاقير السلفانيلاميد. ويعد الأسيتونيريل، أكثر قطبية من حمض الخليك، ويعتبر مذيباً آخر مضاداً للأكسدة ومن ثم يمكن استخدامه مع عوامل مؤكسدة قوية.

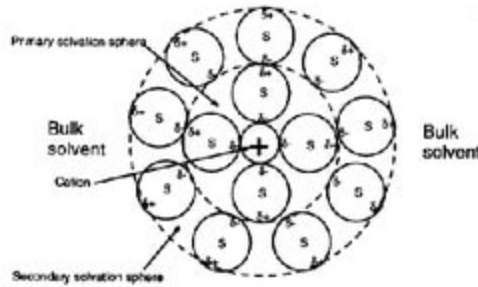
### (٢,٣) التذاب، والتحلل بالمذيب، والذوبانية، والتذابوات

#### Solvation, solvolysis, solubility, and solvates

#### (٢,٣,١) التذاب Solvation

عند ذوبان الكاتيون (الأيون الموجب) في الماء، وهو محلول قطبي، تلتف جزيئات الماء حول الكاتيون مكونة أغلفة إمامة. وتعد أقرب جزيئات الماء من الأيون الموجب (غلاف الإمامة الأولي) أكثرها التصاقاً به. ويُعد الغلاف الثاني لجزيئات الماء (غلاف الإمامة الثانوي) هاماً للكاتيونات عالية الشحنة (+2 فيما أعلى)، ومع الكاتيونات الصغيرة مثل أيون الليثيوم  $Li^+$  وأيون البريليوم  $Be^{2+}$ . ومن الصعب تحديد عدد جزيئات الماء المتصقة بأغلفة الإمامة. ومع ذلك، يستخدم الرنين النووي المغناطيسي للتمييز بين معظم كتلة المذيب وجزيئات الماء في غلاف الإمامة الأولي، وهي أفضل طريقة لتحديد عدد الإمامة الأولي. وبالرغم من أن الجدول الزمني لتجارب الرنين النووي المغناطيسي يعد أبطأ ( $10^{-9}$  s) من معدل تبادل الماء بين كتلة المذيب وأغلفة إمامة الكاتيون للعديد من الكاتيونات. وتعد تجارب الرنين النووي المغناطيسي عند درجات حرارة منخفضة في الأسيتون المائي ضرورية للتمييز بين معظم

كتلة المحلول ومجال الإماهة الكروي الأولي لجزيئات الماء. ويقترح الرنين النووي المغناطيسي إلى أن هناك ستة جزيئات ماء في مجال الإماهة الكروي الأولي وذلك في العديد من الكاتيونات، بعيدا عن أيون الليثيوم  $Li^+$  وأيون البريليوم  $Be^{2+}$  التي تتكون من أربعة جزيئات فقط.



الشكل رقم (٢،٨). منظر رسم تخطيطي لأيون فلز متذاوب.

وقد تم دراسة تذاوب الكاتيونات في المذيبات اللامائية أبعد بقليل عن عملية الإماهة. وتم تطبيق طريقة الرنين النووي المغناطيسي على الكاتيونات في الميثانول، والإيثانول، والنشادر، والأسيتونيريل، وثنائي ميثيل فورماميد، وثنائي ميثيل سلفوكسيد. وقد أوضحت النتائج أنه يوجد ستة جزيئات من المذيب في مجال التذاوب الكروي الأولي حول الكاتيونات، فيما عدا أيون الليثيوم  $Li^+$ ، وأيون الصوديوم  $Na^+$ ، وأيون البريليوم  $Be^{2+}$  التي لديها أربعة فقط.

ويتم تبادل مواقع جزيئات المذيب في مجالي التذاوب الكرويين الأول والثاني باستمرار مع جزيئات المذيب التي في معظم كتلة المذيب (المعادلة رقم ٢،٧٣).



معظم المذيب كاتيون متذاوب

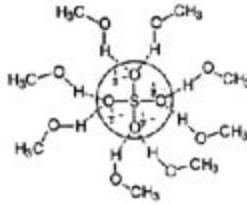
وتقاس معدلات التبادل للكاتيونات المائية بواسطة الرنين النووي المغناطيسي. وهناك دراسات قليلة أخرى أجريت على المذيبات اللامائية. وتم استنتاج أن جزئيات المذيب الأكبر من الماء (مثل الميثانول، والإيثانول، والأسيتونيتريل، وثنائي ميثيل فورماميد، وثنائي ميثيل سلفوكسيد) يتبادل حتى ١٠ مرات أبطأ من الماء، لكن النشادر تتبادل بشكل أسرع إلى حد ما (انظر الجدول رقم ٢،٩).

الجدول رقم (٢،٩). لوغاريتم (معامل معدل تبادل المذيب) في النائية لأيونات فلزية منتظمة في مذيبات مختلفة عند ٢٥°م.

Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	
-0.8	-6.3	3.9	4.4	6.2	6.5	7.4	5.2	الماء
3.6		3.5	3.0	4.3	4.7	5.6	3.7	الميثانول
		4.3	4.0				6.4	الإيثانول
	-5.1		5.0	6.9				النشادر
		1.6	3.8	5.3		6.9		الأسيتونيتريل
1.2	-7.5	1.7	3.7	5.3	4.0	6.8		ثنائي ميثيل سلفوكسيد
-0.8	-7.3	1.5	3.7	5.5	5.7	6.4		ثنائي ميثيل فورماميد

ويتم أيضا تزاوب الأيونات بواسطة جزئيات المذيب ثنائية القطبية. فتجذب المناطق الموجبة من المذيب إلى الأيون. وتعد الدراسات عن أعداد التزاوب للأيونات أقل من التي تمت على الكاتيونات، ولكن تشير البيانات التيرموديناميكية إلى أن أعداد تزاوب الأيونات أقل منها للكاتيونات. تعمل الأيونات كمستقبل للرابطة الهيدروجينية وذلك مع المذيبات المائحة لها (المحاليل المترددة بصفة رئيسية) (الشكل رقم ٢،٩). تعد طاقات التزاوب الحرة للأيونات مرتفعة بالمقارنة مع الكاتيونات المشابهة لها

في الحجم. على سبيل المثال،  $\Delta G^{\circ}_{\text{hydration}}$  لأيون الصوديوم  $\text{Na}^+$  وأيون الفلوريد  $\text{F}^-$  تساوي  $-378 \text{ kJ mol}^{-1}$  و  $-459 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، على التوالي.



الشكل رقم (٢،٩). مذيب مانح للرابطة الهيدروجينية (الميثانول) متذاب مع أنيون  $(\text{SO}_4^{2-})$ . تفسر الحسابات أن الكبريتات أكثر قطبية منه، مع ذرة الكبريت S مثل  $\text{S}^{2+}$  ومع الأكسجين مثل  $\text{O}^{1.25-}$ .

### (٢،٣،٢) التفاعلات محكومة الذوبان Solubility-governed reactions

يُعد من الصعب التنبؤ بذوبان المواد الكيميائية في المذيبات. تذوب المواد الجزيئية لتعطي جزيئات ذائبة بواسطة المذيب، بدلا من تجمعها مع بعضها في كتلة صلبة. وتذوب المركبات الأيونية لتكسر القوي الكهربية الساكنة بين الأيونات السالبة والكاتيونات الموجبة، ويتم إذابة كل على حدة في المذيب (القسم ١،٦).

من أجل ذوبان المذاب؛ يجب أن تكون طاقة التذوب الحرة أكبر من الطاقة الحرة المستخدمة في كسر الروابط بين المذيب والمذيب والروابط بين المذاب والمذاب. ومن الممكن اختيار أحد المذيبات بحيث لا تذوب أحد هذه النواتج بها. وتعد هذه هي تفاعلات التفكك المزدوج (تسمى أحيانا التفكك الثنائي).

ويمكن عمل ترسيب كلوريد الفضة (المعادلة رقم ٢،٧٤) في المذيبين، حمض الكبريتيك وحمض الخليك، تماما مثل الماء.





بالرغم من أن كلوريد الفضة يذوب في سائل النشادر (انظر القسم ٣,٣) إلا أن سائل النشادر تعد غير مناسبة هنا للاستخدام. ويسهل الاختيار المناسب للمذيب لتحضير المركبات التي تذوب في الماء بسهولة. وبالتالي ؛ فإن كبريتات النحاس الثنائي اللامائية يمكن تحضيرها في حمض الخليك (المعادلة رقم ٢,٧٥) وأيضا تحضير كلوريد النحاس الثنائي في حمض الكبريتيك (المعادلة رقم ٢,٧٦).



وتعد الأمينات الثالثية،  $\text{R}_3\text{N}$ ، وهاليدات الألكيل،  $\text{RX}$ ، قابلة للذوبان في المذيبات غير القطبية مثل ثنائي إيثيل الإيثر، ولكنها تتفاعل سويا لتعطي راسبا من أملاح رباعي الكيل الأمونيوم الأيونية غير القابلة للذوبان (المعادلة رقم ٢,٧٧).

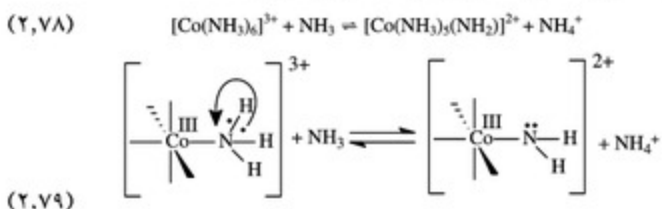


### (٢,٣,٣) التحلل بالمذيب Solvolysis

عندما يتفاعل المذيب بدون أن يحدث له عملية الأكسدة أو الاختزال يسمى ذلك "التحلل بالمذيب". وفي بعض الأحيان يرتبط اسم المذيب بوصفه مثل تحليل الإيثانول (يعني ذلك التفاعل مع الإيثانول)، وأيضا النشدر (إزالة ذرة هيدروجين من جزيء النشادر) (يعني ذلك التفاعل مع النشادر). وتتفاعل المواد المتفاعلة التي قد تكون كاتيونات موجبة أو أنيونات سالبة أو جزيئات متعادلة مع المذيب\*.

\* يتضمن التحلل بالمذيب تقسيم جزيئات المذيب، ومن ثم استبعاد عمليات التداوب البسيطة.

الكاتيونات (الأيونات الموجبة) *Cations*: تتفاعل الكاتيونات الموجبة عموماً مع رابطة مجال التناوب الخاص بها، فمع كاتيونات الكوبالت الثلاثي في سائل النشادر؛ تُعد حمضية (كما في المعادلتين رقم ٢,٧٨ ورقم ٢,٧٩).



وهذا ما يكافئ التحلل المائي للكاتيون في الماء. ويفضل تطبيق العوامل نفسها الخاصة بالتحليل المائي (كاتيون صغير الحجم، وشحنته كبيرة) بطريقة مشابهة. الأنيونات (الأيونات السالبة) *Anions*. يتم تحلل الأنيونات السالبة وذلك بناء على خواصها، فتعطي (في الغالب) أنيون المذيب (أيونات لايات) أو كاتيونات المذيب (أيونات ليونوم موجبة). ومن ثم، في حمض الخليك؛ تستقبل أيونات الهيدروكسيد البروتون من المذيب وتعطي الخلات (المعادلة رقم ٢,٨٠).



بينما في سائل النشادر، تفقد كبريتات الهيدروجين بروتوناً للمذيب معطية الأمونيوم (المعادلة رقم ٢,٨١).



الجزئيات المتعادلة *Neutral molecules*. هي جزئيات ذات روابط غير مستقرة يمكن تحللها بالمذيب. وتعرف بالهاليدات الجزئية. ويمكن توقع النتائج من هذا التفاعل عن طريق معرفة استقطابات الرابطة (انظر الشكل رقم ٢,١٠). ومن ثم فإن

أوكسوهاليد كلوريد السلفوريل يمكن تحليله في مذيبات حمضية، ومتعادلة، وقاعدية ومتردة، وفي كل منها تعطي أيون الليونيوم الموجب (المعادلات من ٢,٨٢ إلى ٢,٨٤).



#### (٢,٣,٤) التذاويات Solvates

هي عبارة عن تكون مركبات مائية عن طريق ماء التبلور، وتحدث عند إجراء التحضيرات في الماء. وتحدث الظاهرة نفسها عند استخدام مذيبات أخرى كمذيبات تحضيرية. وتحافظ جزيئات المذيب التي تحلل الأيونات المتداوية والجزيئات القطبية في المحلول على وجودها في الكتل الصلبة. ويعد معرفة الشكل البنائي لهذه الكتل الصلبة مفيدا في معرفة سلوك التذاوب في المحلول. وتشرح الصيغة الوضعية (التجريبية) في الجدول رقم (٢,١٠) بعض التعقيدات الخاصة بذلك.

الجدول رقم (٢,١٠). بعض التذاويات التي يمكن فصلها.

الصيغة البنائية	أمثلة للتذاويات - الصيغة الوضعية	المذيب
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{BF}_4)_2$	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ ; $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{NH}_3$	$\text{NH}_3$
	$\text{NaOAc} \cdot 2\text{HOAc}$ ; $\text{Ca}(\text{OAc})_2 \cdot \text{HOAc}$	$\text{HOAc}$
$2[\text{KHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4]$ ; $\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$ ; $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_4$
$(\text{NO}_3)_3[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4] \cdot 2\text{NO}_3$ ; $(\text{NO}_3)_2[\text{Sc}(\text{NO}_3)_3]$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 1.5\text{N}_2\text{O}_4$ ; $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{N}_2\text{O}_4$
	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ; $\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{CH}_3\text{CN}$
	$\text{NaI} \cdot 2\text{SO}_2$ ; $\text{KBr} \cdot 4\text{SO}_2$	$\text{SO}_2$

يعد حوالي ١٠٪ من التراكيب البلورية المذكورة للمركبات العضوية والمركبات العضو معدنية يمكن تذاوبها. ومن أشهر جزيئات المذيب الموجودة: ثنائي كلور ميثان، البنزين، الميثانول، الأستونيترييل، رباعي هيدرو فيوران، التولوين، الكلوروفورم والأستون.

### (٢, ٤) مسائل

#### Problems

(٢, ١) تعرف على المذيبات التي تسمح بالتمييز بين الأحماض ولها قيم  $pK_a$  مطلقة (أ) 0 و 7 ؛ (ب) 20 و 27.

(٢, ٢) أي مما يلي يزيد أو يُنقص أو ليس له تأثير على حمضية المحلول؟

(أ) إضافة  $LiN_3$  إلى  $NH_3$  السائلة.

(ب) إضافة  $KOAc$  إلى  $NH_3$  السائلة.

(ج) إضافة  $NaHSO_4$  إلى حمض الكبريتيك.

## الفصل الثالث

### بعض المذيبات الجزيئية

#### Some molecular solvents

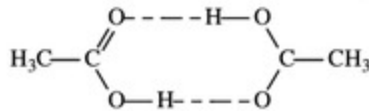
نُوقشت في هذا الفصل الكيمياء لعدد من المذيبات الجزيئية الإلكترونية. اشتمل هذا الفصل على السوائل فوق الحرجة، التي - على الرغم من أنها ليست سوائل بنحو صارم - تشترك في العديد من خواص السوائل الجزيئية.

#### (٣، ١) حامض الخليك

##### Acetic acid

حامض الخليك (حامض الإيثانويك) سائل يشبه الماء إلى حد كبير. له ثابت ثنائي الكهربية،  $\epsilon_r$ ، مقداره ٦,٢، وحامض الخليك مذيب أقل قطبية بكثير من الماء ( $\epsilon_r = ٧٨,٣$ ).

يُعد حامض الخليك، (٣، ١)، من المركبات مزدوجة الصيغة الجزيئية لقسم كبير من السوائل. يغلي حامض الخليك عند نفس درجة الحرارة التي يغلي عندها تقريبا الجزيئات المشابهة له في الحجم مثل الأوكتان.



(٣، ١)

## حقائق رئيسية

117.9°C	نقطة الغليان (bp)	16.7°C	نقطة الانصهار (mp)
1.3719	معامل الانكسار ( $n_D$ )	6.15	ثابت ثنائي الكهربية ( $\epsilon_r$ )
$5.8 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$	التوصيل النوعي (K)	1.68 D	العزم ثنائي القطب ( $\mu$ )
20	العدد المائع (DN)	$1.314 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$ (15°C)	اللزوجة ( $\eta$ )
0.82	التغير المتبادل ( $E_T^N$ )	52.9	العدد المستقبل (AN)
14.45	( $pK_{\text{acid}}$ ) الآلية		اللوغاريتم السالب لثابت تفاعلات انتقال البروتون الآلية

إن ذوبانية المركبات الأيونية في حامض الخليك أعلى من المتوقعة لثوابت ثنائي الكهربية. والسبب في ذلك أن أحادييات (مونومرات) حامض الخليك تستطيع أن تتذوب مع الكاتيونات، وتكون الروابط الهيدروجينية مع الأنيونات المناسبة. وهكذا، فإن الكلوريدات مثل كلوريد الكالسيوم  $\text{CaCl}_2$  وكلوريد الحارصين  $\text{ZnCl}_2$  قابلة للذوبان تماما، مثل النترات والخلات المقابلة. الكلوريدات أحادية التكافؤ والنترات والخلات أقل ذوبانا. وبعض المركبات مثل كلوريد الفضة  $\text{AgCl}$  وكربونات الكالسيوم  $\text{CaCO}_3$ ، التي لا تذوب في الماء، ولا تذوب في حامض الخليك، وكذلك العديد من الكبريتات.

من الصعب أكسدة حامض الخليك، ومن ثم فإنه مذيب جيد لدراسة عمليات الأكسدة مع عوامل مؤكسدة قوية مثل رباعي خلات الرصاص، خلات الكوبالت الثلاثي وثاني أكسيد الكلور. إنها تُستخدم تجاريا كمذيبات للأكسدة الآلية للبارا-زايلين إلى حامض التيرفينثاليك، المحفزة بأيونات الكوبالت الثلاثي والبروميدي. وتعني مقاومتها للأكسدة أنها مفيد أيضا لدراسة تفاعلات الهالوجينات والهالوجينات البيئية مثل الكلور  $\text{Cl}_2$  والبروم  $\text{Br}_2$  والكلورويوديد  $\text{ICl}$ ، واستخدم كذلك في توضيح ميكانيكيات تفاعل لهلجنة أريل الهيدروكربونات.

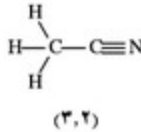
يعمل حامض البيركلوريك وخلات الصوديوم كحامض قوي وقاعدة قوية، على التوالي، في حامض الخليك. ومع ثابت ثنائي الكهربية المنخفض لحامض

الخليك ، فإن تلك الأحماض والقواعد القوية موجودة بقدر كبير كأزواج أيونية  $[H_2OAc]^+ [ClO_4]^-$  و  $Na^+OAc^-$  (انظر القسم ١,٧). في محلول تركيزه 0.1 M ، يوجد فقط حوالي 0.1% كأيونات حرة. كما أوضحنا في القسم (٢, ١) ، فإن حامض الخليك قادر على التفريق بين الأحماض التي تكون قوية في الماء. كما في المذيب الحمضي فإن القواعد التي تكون ضعيفة في الماء تُصبح أقوى. وهكذا ، فإن القواعد الضعيفة مثل ثنائي فينيل أمين يمكن معايرتها مع حامض البيركلوريك في حامض الخليك. يتذاب حامض الخليك بسهولة مع كل من المركبات الأيونية والجزيئية. حقا ، ويبدو أن إزالة الآثار النهائية للمذيب من المركب المشدّد في حامض الخليك معقّد للغاية ، والعديد من الأشكال البنائية البلورية المحتوية على حامض الخليك المتذاب المقيدة من الاستخدام في التشييد مدونة.

### (٣, ٢) الأسيتونيترييل

#### Acetonitrile

الأسيتونيترييل ، (٣, ٢) ، مذيب ثنائي القطبية شائع ويشترك في العديد من الخصائص المرغوبة. له ثابت ثنائي الكهربية عالي ( $\epsilon_r = 37,5$ ) التي تضعه ناحية النهاية الأقل قطبية للمذيبات الإلكترونية. إنه مذيب إلكتروني معتدل وسوف يذوب في العديد من المركبات الأيونية. له قوة مانحة *Donor power* بسيطة ( $DN = 14,1$ ) ، مع نيتروجين أقل قاعدية من أي أنواع أخرى تحتوي على النيتروجين. ولكونه مذيب مانح أكثر يسرا من الماء فإنه جيد خاصة عند الكاتيونات اليسرة المتذابة مثل النحاس الأحادي  $Cu^+$  والفضة  $Ag^+$  والزنق الثنائي  $Hg^{2+}$ . ويعني يسره أيضا أنه يعمل على تذاب الأيونات القابلة للقطبية مثل اليوديد  $I^-$  والثيوسيانات  $SCN^-$  ورباعي فينيل البورون  $BPh_4^-$ . ويوضح الجدول رقم (١,٣) تلك التأثيرات.



## حقائق رئيسية

81.6°C	نقطة الغليان (bp)	-43.8°C	نقطة الانصهار (mp)
1.3444	معامل الانكسار (n <sub>D</sub> )	35.9	ثابت ثنائي الكهربية (ε <sub>r</sub> )
0.341	اللزوجة (η)	3.44 D	العزم ثنائي القطب (μ)
18.9	العدد المستقبل (AN)	14.1	العدد المانح (DN)
		0.47	التغير المتبادل (E <sub>T</sub> <sup>N</sup> )
>33	(pK <sub>sum</sub> )		اللوغاريتم السالب لثابت تفاعلات انتقال البروتون الآلية

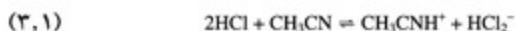
## الجدول رقم (٣,١). اللوبانية في الأستونيترييل

اللوبانية (جرام لكل مائة جرام أستونيترييل)	المركب
0.14	LiCl
8.8	LiBr
154	LiI
0.0024	KF
0.0024	KCl
0.24	KBr
2.1	KI

يُعد الأستونيترييل مذيباً متردداً (ذو خصائص حمضية وقلوية) غير ذاتي التآين. إنه كاره للبروتونات وغير مؤد للبروتونات ولا يعمل كمناح للرابطة الهيدروجينية. ومن ثم، يتذوب بقلة مع الأنيونات المستقبلة للرابطة الهيدروجينية مثل الفلوريد F<sup>-</sup> والأوكسوأنيونات. ويُعد حامض البيركلوريك في الأستونيترييل أكثر حمضية منه في الماء، بينما القواعد القوية في الأستونيترييل تكون أكثر قاعدية في الماء. مداه في pH المؤثر (الشكل رقم ٢,١) أكثر من ٣٣، عندما تذوب الأحماض الهالوجينية مثل حامض



الهيدروكلوريك HCl في الأسيتونيتريل ، فإنه يكتسب بروتون ويتحول إلى  $\text{CH}_3\text{CNH}^+$ . ومع ذلك ، يتذاب أنيون الهاليد بفضالة بالحامض الهالوجيني غير المتفكك (المعادلة رقم ٣,١).



هذا الثبات لأنيون المذاب بواسطة المذاب غير المتفكك يسمى الاقتران المتجانس

*.homoconjugation*

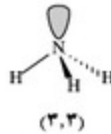
يُعد الأسيتونيتريل مذيب كهروكيميائي جيد ، كما أنه يصعب اختزاله وأكسدته. جهود الأكسدة والاختزال مشابهة لقيمها في الماء. بينما أملاح فلزات المجموعتين الأولى والثانية لا نستطيع اختزالها إلى الفلزات ، فإن كلوريد النحاس الأحادي CuCl ونترات الفضة  $\text{AgNO}_3$  ويوريد المنجنيز  $\text{MnI}_2$  وكلوريد الكوبالت  $\text{CoCl}_2$  وبروميد النيكل  $\text{NiBr}_2$  وكلوريد الكادميوم  $\text{CdCl}_2$  وكلوريد القصدير الثنائي  $\text{SnCl}_2$  وكلوريد الزرنيخ  $\text{AsCl}_3$  وكلوريد الأنثيمون  $\text{SbCl}_3$  جميعها يمكن اختزالها إلى الفلزات في الأسيتونيتريل. إنه يستخدم بتوسع كمذيب للكيمياء التحليلية مثل الجهدية الحلقية *cyclic voltammerty* وتُضاف الذوبانية المتأهبة للإلكتروليتات الداعمة مثل أملاح رباعي ألكيل الأمونيوم إلى جاذبيته. إنه يرتبط بسرعة ويضعف كل من الجزئيات القطبية والمركبات الأيونية معطيا مركبات متداوية. وهناك العديد من الأشكال البنائية البلورية المدونة للأسيتونيتريل المتداوب للمركبات المحضرة في المذيب.

### (٣, ٣) النشادر

#### Ammonia

تغلي النشادر، (٣,٣) ، عند  $-33^\circ\text{C}$  وعند الضغط الجوي. وتعني الحرارة الكامنة للتبخير المرتفعة ( $\Delta H_v = 23.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) أنه يمكن حملها بسهولة في دوارق دور

*Dewar flasks* قريبا من نقطة غليانها في خزانة الغازات. يمكن بسهولة الحصول على السائل بواسطة أسطوانات تحويل النشادر (انظر الشكل رقم ٣،١)، وعلى الرغم من أن سائل النشادر المتحصّل عليه بهذه الطريقة، من المحتمل أن يحتوي على شوائب (على سبيل المثال، أملاح الحديد من الإناء). يمكن الحصول على سائل النشادر الأنقى بتكاثف بخار النشادر من الأسطوانة.



## حقائق رئيسية

-33.5°C	نقطة الغليان (bp)	-77.7°C	نقطة الانصهار (mp)
1.325 (16°C)	معامل الانكسار ( $n_D$ )	23.9	ثابت ثنائي الكهربائية ( $\epsilon_r$ )
$0.25 \times 10^{-3}$ Pa s (-33°C)	اللزوجة ( $\eta$ )	1.82 D	العزم ثنائي القطب ( $\mu$ )
		-50	العدد المانتج (DN)
33 (-33°C)	( $pK_{\text{am}}$ )		اللوغاريتم السالب لثابت تفاعلات انتقال البروتون الآلية



(ب)



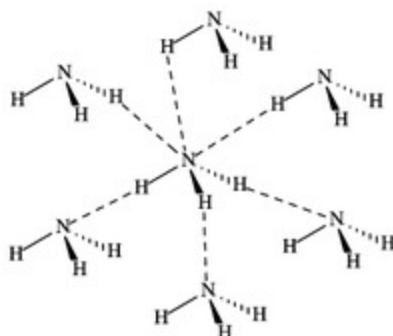
(أ)

الشكل رقم (٣،١). سائل النشادر من الأسطوانة.

(أ) وضع التخزين. (ب) وضع التسليم.

تحت الضغط، يمكن استخدام سائل النشادر عند درجة حرارة الغرفة. عند صفر°م يكون ضغطها البخاري ٤ جوي، بينما عند ٢٠°م يكون ٨ جوي، كلاهما ضغط بسيط لحملها. والنشادر تشبه الماء إلى حد بعيد في الروابط الهيدروجينية، ولكن الروابط الهيدروجينية تجاه النيتروجين أضعف منها تجاه الأكسجين. النشادر أقل قطبية من الماء، كما تبدو من خواصها الفيزيائية ( $\epsilon_r = 23.9$  عند نقطة الغليان). كيميائياً، إنها مذيب مانح جيد ( $DN = 50$ ) وتتكون أمينات الفلزات الانتقالية بسهولة في سائل النشادر. إنها تتكون حتى في المحاليل المائية للنشادر حيث أن تركيز الماء  $H_2O$  أكبر بعدة مرات من النشادر  $NH_3$ . نصف التماذج الحالية للنشادر السائلة أنها تتكون من وحدات محتوية على سبع جزيئات نشادر، مشابهة لتلك الموجودة في النشادر الصلبة. في النشادر الصلبة، كل ذرة نيتروجين محاطة بأقرب ست ذرات نيتروجين مجاورة لها، مع شكل بنائي مرتبط معاً بطريقة متماثلة، روابط هيدروجينية غير خطية (الشكل رقم ٣.٢).

كل ذرة هيدروجين مرتبطة تساهمياً بذرة نيتروجين واحدة وذرة الهيدروجين مرتبطة بالأخرى.



الشكل رقم (٣،٢). مخطط تمثيلي للنشادر الصلبة، موضحاً أن كل ذرة هيدروجين مرتبطة تساهمياً بثلاث ذرات هيدروجين أخرى على جزيئات النشادر الملاصقة (المجاورة).

إن الذوبان في سائل النشادر مفضل للمركبات الجزيئية غير القطبية، والمركبات غير العضوية حيث يمكن أن يتكون الأمين. بعض قيم الذوبانية النموذجية في سائل النشادر موضحة في الجدولين رقم (٣،١) ورقم (٣،٤). وتشمل المركبات العضوية القابلة للذوبان الألدهيدات منخفضة الكتلة المولية النسبية *relative molar mass* (RMM)، والكي-tonات والأميدات والأمينات والكحولات. الأحماض الكربوكسيلية منخفضة الكتلة المولية النسبية والإيميدات والفينولات، والتي لها بروتونات حمضية، تذوب في تفاعلها لتعطي أملاح النشادر الملائمة. ويُعد كلٌّ من التجاذب ثنائي القطب والروابط الهيدروجينية بين المذاب والمذيب من العوامل الهامة.

من المفيد أن نأخذ في الاعتبار عائلة المركبات المبنية على النشادر مقارنة مع تلك المبنية على الماء  $H_2O$ . أيون  $N^3-$  في نظام النشادر تكافئ  $O^{2-}$  في الماء، والأيون  $NH_2^-$  تكافئ  $OH^-$  (انظر الجدول رقم ٣،٣).

الجدول رقم (٣،٢). مركبات عضوية نموذجية قابلة للذوبان/قابلة للامتزاج في سائل النشادر.

$C_2H_5CHO$	$CH_3CONH_2$	$CH_3COCH_3$
$C_2H_5OH$	$CH_3NH_2$	$(CH_3)_3N$
$C_2H_5N$	$C_2H_5OC_2H_5$	

الجدول رقم (٣،٣). المركبات المبنية على النشادر،  $NH_3$ ، مقارنة مع تلك المبنية على الماء،  $H_2O$ .

المركبات المبنية على الماء	المركبات المبنية على النشادر
$H_2O$	$NH_3$
$NaOH$	$NaNH_2$
$[H_3O]^+[ClO_4]^-$	$[NH_4]^+[ClO_4]^-$
$Cl_2O$	$NCl_3$
$Li_2O$	$LiN_3$
$H_2O_2$	$N_2H_4 (H_2NNH_2)$
$R-O-R$	$R_3N$
$ROH$	$RNH_2$
$R-\overset{O}{\parallel}NH_2$	$R-\overset{O}{\parallel}OH$

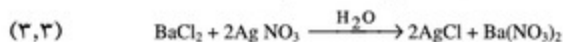
الجدول رقم (٣،٤). الذوبانية في سائل النشادر.

المركب	سائل النشادر (صفر <sup>°</sup> م) (الذوبانية mol/kg)	الماء (٢٥ <sup>°</sup> م) (الذوبانية mol/kg)
AgCl	0.02	10 <sup>-5</sup>
BaBr <sub>2</sub>	0.00057	3.5
LiCl	0.36	10.8
NaCl	0.48	6.2
NaNH <sub>2</sub>	0.036	تفكك
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	36	8.5

إن الغالبية العظمى من الأملاح المحتوية على أنيونات أكسجينية عالية مثل الكبريتات  $SO_4^{2-}$  والفوسفات  $PO_4^{3-}$  والكربونات  $CO_3^{2-}$ ، لا تذوب في الماء فعليا، وكذلك العديد من الأكاسيد والهيدروكسيدات. وتعزز الكاتيونات أحادية السالبة مثل النترات  $NO_3^-$  والبيركلورات  $ClO_4^-$  الذوبانية أكثر. عموما، وعلى الرغم من أن الكاتيونات أقل تذاوبا بواسطة النشادر عن الماء، إلا أن الكاتيونات التي لها كثافة شحنة عالية، مثل أيون الليثيوم  $Li^+$  والمغنيسيوم  $Mg^{2+}$ ، تتذاب جيدا. وتميل الأملاح المحتوية على أنيونات قابلة للاستقطاب، مثل يوديد الصوديوم NaI ويوديد البوتاسيوم KI، إلى القابلية للذوبان. وتذوب الأملاح لتعطي محاليل محتوية على أزواج أيونية بدلا من الأيونات المنفصلة. ووجد أن الفروق في الذوبانية بين الماء وسائل النشادر مبينة بتكوين كلوريد الباريوم غير الذائب من كلوريد الفضة ونترات الباريوم الذائبين (المعادلة رقم ٣،٢).



وفي الماء يحدث التفاعل العكسي (المعادلة رقم ٣،٣).



ويمكن جعل سائل النشادر قاعدي جدا. فمحلول تركيزه 1 M من أميد الصوديوم،  $\text{NaNH}_2$ ، في سائل النشادر، قيمة pH له حوالي ٣٥ مقارنة مع تدرج pH للماء. مثل هذه المحاليل القاعدية (انظر القسم ١، ٢) مقاومة للاختزال بفلزات المجموعة الأولى، وبالتالي فإنها مفيدة جدا كأوساط لاختزال فلزات المجموعة الأولى.

### (٣،٣،١) فلزات في سائل النشادر *Metals in liquid ammonia*

عندما تُضاف فلزات المجموعة الأولى، الصوديوم على سبيل المثال، إلى سائل النشادر فإنها تذوب بدون تفاعل عنيف مثلما يحدث مع الماء. ومع كميات صغيرة من الفلز، فإن المحاليل المتكونة يكون لونها أزرق غامق، بسبب امتصاص الضوء الأحمر بواسطة آخر الطول الموجي القصير للحزمة العريضة الكثيفة في منطقة الأشعة تحت الحمراء، بنهاية عظمى عند  $\lambda = 1500 \text{ nm}$  ( $6700 \text{ cm}^{-1}$ ). ولا يعتمد امتصاص الطيف على الفلز، مؤكداً أنه بواسطة أنواع مشتركة. يتم أكسدة الفلز بفعالية عن طريق فقد إلكترون (المعادلة رقم ٣، ٤).



ويتأوب الإلكترون المنطلق بواسطة النشادر (المعادلة رقم ٣، ٥) ويكون المسؤل عن اللون الأزرق.



إن محاليل الفلز-النشادر موصلة جيدة الكهرباء. عند جميع التراكيز تكون التوصيلية المولية أكبر من الموجودة لأي إلكتروليت معروف آخر في أي مذيب. الإلكترون مشترك بين عدد من جزيئات المذيب في حالتها المستقرة. توصيل الإلكترون النشادري في بعض الأحيان ثلاثة أضعاف أيون الهيدرونيوم في الماء. ويُفقد الإلكترون الشكل البنائي للمذيب، ويُعتقد أن الإلكترونات تكمن في تجاوب المذيب، نصف قطرها 3.2-3.4 Å.

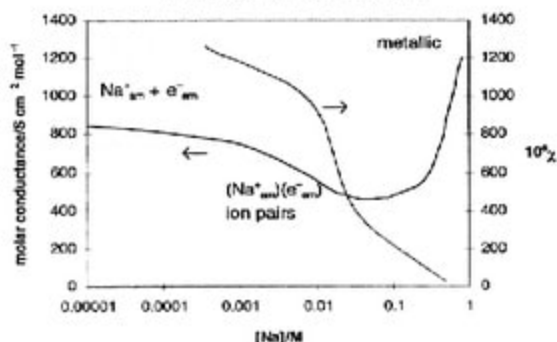
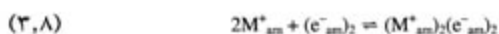
إذا أضيف المزيد من الفلز إلى المحلول فإن التوصيل المولاري يقل أولاً (بسبب تجميع الأيون) (المعادلة رقم ٣,٦) ولكنه يزداد بسرعة.



وفي نفس الوقت يصبح المحلول فلزيًا في مظهره، اللون الأزرق الغامق يعطي الطريق ليصبح اللون فلزيًا برونزيًا مفاهيم التوصيلية الموجودة في الفلزات، مع معامل درجة الحرارة السالب المميز للفلزات الموصلة. المحاليل الزرقاء الغامقة بارا مغناطيسية، مع قابلية مغناطيسية مدعمة لوجود الإلكترونات الشاذية غير المزدوجة (المتفردة). كلما ازداد تركيز الفلز، قلت القابلية المولية، ولهذا يحدث الازدواج المغزلي (المعادلة رقم ٣,٧).



سوف تكون الإلكترونات مضاعفة الشحنة، مغزلية الازدواج أزواجًا أيونية بسهولة (المعادلة رقم ٣,٨) تعزيزًا لاختزال التوصيلية المولية في منطقة التركيز حيث تقل القابلية المولية.



الشكل رقم (٣,٣). التوصيلية والخواص المغناطيسية للصوديوم في سائل الشاذ.

عند إضافة فلز آخر من المجموعة الأولى للنشادر السائلة، تتكون أنظمة ثنائية الطور. البيرونز الأقل كثافة، الطور الفلزي الطافي على قمة اللون الأزرق، هو الطور الأكبر كثافة (ولكنه الأقل تركيزاً في الفلز). إذا بُخِّرت النشادر من تلك المحاليل، يمكن استعادة الفلز.

محاليل الصوديوم في سائل النشادر شبه مستقرة. المعادلة رقم (٣،٩).



إنها تحفّز بمركبات الفلزات الانتقالية عالية السطح، وعلى وجه الخصوص الصدا، (ومن ثم تحتاج إلى العناية بسائل النشادر من أسطوانات الحديد)، وبواسطة البلاتين الأسود أيضاً.

بينما جذب الصوديوم في سائل النشادر الاهتمام الأكبر، فإن فلزات المجموعة الأولى الأخرى وفلزات المجموعة الثانية (ما عدا البريليوم)، تنصرف بطريقة مشابهة مثل الأيوروبيوم واليتريوم.

### (٣،٣،٢) Reactions of ammoniated electrons تفاعلات الإلكترونات النشادرية

تُعد المحاليل ذات اللون الأزرق الغامق والمحتوية على إلكترونات نشادرية من العوامل المختزلة الممتازة، والموجودة في محلول قاعدي قوي.

ومن أبسط التفاعلات اختزال الأنواع المنفردة. وهكذا يمكن اختزال الأكسجين الثنائي،  $O_2$ ، على مرحلتين، الأولى إلى فوق الأكسيد (المعادلة رقم (٣،١٠).



ثم إلى فوق الأكسيد (المعادلة رقم (٣،١١).





تختزل الإلكترونات النشادرية البرمنجنات إلى المنجنات (المعادلة رقم ٣, ١٢).



كما يمكن إنتاج حالات الأكسدة غير العادية للفلزات الانتقالية (المعادلة رقم

(٣, ١٣).



كما يمكن اختزال المركبات التي تحتوي على روابط بين الفلز والفلز النووي

المتجانس (المعادلتان رقم ٣, ١٤ ورقم ٣, ١٥).



تتفاعل هاليدات الألكيل والأريل بسهولة. المرحلة الأولى اختزالها إلى جذر

(المعادلة رقم ٣, ١٦).



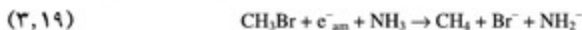
وهذا الجذر إما أن يزدوج (المعادلة رقم ٣, ١٧).



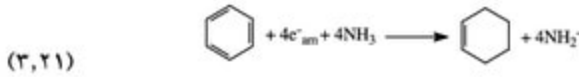
أو يُختزل ويتفاعل مع المذيب (المعادلة رقم ٣, ١٨).



هذان مثالان يوضحان هذين المسارين (المعادلتان رقم ٣, ١٩ ورقم ٣, ٢٠).



سوف تُختزل الإلكترونات النشادرية الروابط المضاعفة (المعادلة رقم ٣, ٢١).



مثل هذه الاختزالات بواسطة الصوديوم في سائل النشادر تسمى اختزالات

بيرش *Birch reductions*.

تحتزل العناصر من المجموعات ١٤ حتى ١٦ بالإلكترونات النشادرية لتكوين أنيونات عديدة الأنوية، على سبيل المثال، (٣،٤) و (٣،٥)، والمعروفة بأيونات زيتل *Zintl ions* نسبة إلى مكتشفها (المعادلتان رقم ٣،٢٢ ورقم ٣،٢٣).



(٣،٥)



(٣،٤)



يمكن الآن التأكد من الأشكال البنائية لمثل هذه الأيونات ببلورتهم مع كاتيون

فلز من المجموعة الأولى معقد بواسطة ليجاند كريبتات *cryptate* حلقي ضخمة.

### (٣،٣،٣) الإلكتريدات والألكاليدات *Electrides and alkaldes*

تذوب الفلزات القاعدية في بعض الأمينات (مثل: ثنائي ميثيل أمين أو إيثيل ثنائي الأمين) وبعض الإثيرات (مثل: رباعي هيدروفيوران) بثوابت ثنائي الكهربية أقل من ١٠ لتكوين محاليل لونها أزرق غامق مختلفة الثبات. درجة ذوبان الفلزات أقل بكثير في سائل النشادر، وعموماً، تزداد مع العدد الذري. في تلك المذيبات، الخطوة الأولى هي إنتاج الإلكترونات المتزاوية (المعادلة رقم ٣،٢٤).



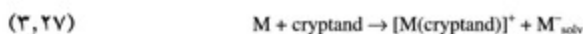
إن سلوك فلزات المجموعة الأولى في النشادر ليس مثل سلوكها في الأمينات والإثيرات. ويتذابوب سائل النشادر جيدا مع كل من كاتيونات  $M^+$  والإلكترونات وبالتالي لا يحدث تفاعل. يمكن أن تنتج مذبيبات الأمين والإيثر ذرة فلزية تؤدي إلى ألكاليد  $M^-$  (المعادلة رقم ٣,٢٥).



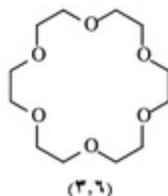
التوازن رقم (٣,٢٦) ملحوظ وتعكس خواص المحاليل مخلوط الأنواع  $M^-_{\text{solv}}$  و  $M^+_{\text{solv}}$  و  $e^-_{\text{solv}}$ .



سوف تكون الأنيونات،  $M^-_{\text{solv}}$ ، دايا مغناطيسية (مدار s ممتلئ)، ومع تكوين  $M^-_{\text{solv}}$  سوف تقل صفة البارامغناطيسية للمحلول. المحاليل المحتوية على الألكاليدات لها درجة توصيل أقل بكثير من تلك المحتوية على الإلكترونات المتناوبة بسبب تكوين الأزواج الإلكترونية  $(M^-_{\text{solv}})(M^+_{\text{solv}})$ . وللأهمية الكبيرة في فهم ذلك يتم إضافة ليجاند كريبتاند cryptand عديد السن للمحلول المحتوي على الألكاليدات. في حالة إضافة بنسبة مولية 2:1 للفلز إلى الليجاند فإن الكريبتاند يثبت الكاتيون (المعادلة رقم ٣,٢٧).



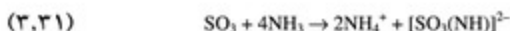
حيث  $M = K$  والكريبتاند = ١٨-تاج-٦، (٣,٦)، ويمكن أن تنمو بلورات الألكاليد  $[M(\text{cryptand})]^+ M^-$ ، ويظهر الشكل البنائي البلوري أن الكاتيونات الضخمة مغلقة تماما تقريبا، مع الأنيونات  $M^-$  في الثقوب ثمانية السطوح. ومع زيادة ليجاند الكريبتاند، تتعقد جميع الأيونات  $M^+$ ، وينتج الإلكتريد  $electride$ ،  $[M(\text{cryptand})]^+ e^-_{\text{solv}}$ . تم عمل أمثلة من هذه البلورات وأظهرت أن الكاتيونات الضخمة تحتوي على إلكترونات داخل التجاويف التي بينها.



## (٣,٣,٤) تفاعلات الأحماض والقواعد في سائل النشادر

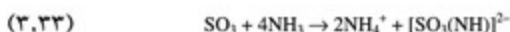
**Acid-base reactions in liquid ammonia**

كما شاهدنا في الفصل الثاني، أن أي نوع من الأنواع التي تذوب في سائل النشادر لإنتاج بروتون نشادري (أيون الأمونيوم) سوف تتصرف كأنها حامض، مثل هذه المركبات سوف يكون مداها يمتد من أملاح الأمونيوم (المعادلة رقم ٣,٢٨) إلى أحماض قوية تقليدية مثل حامض البيركلوريك  $\text{HClO}_4$  وهاليدات الهيدروجين،  $\text{HX}$  (المعادلتان ٣,٢٩ و ٣,٣٠) وأكاسيد حامضية مثل ثالث أكسيد الكبريت  $\text{SO}_3$  (المعادلة رقم ٣,٣١).



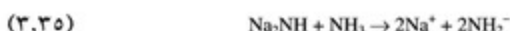
الكاتيونات النشادرية (المعادلة رقم ٣,٣٢) والأنيونات مثل السلفامات (المعادلة

رقم ٣,٣٣) تعمل أيضا كأحماض.



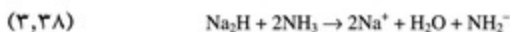
تعطي القواعد أيون الأميد. يتراوح مداها من أميدات فلزات المجموعة الأولى

والإيميدات والنيتريدات (المعادلات من رقم ٣,٣٤ إلى رقم ٣,٣٦)،



إلى الكثير من المواد التي تكون قواعد في الماء (المعادلتان رقم ٣,٣٧ ورقم

٣,٣٨).



يمكن معادلة أي من الأحماض مع قاعدة ليعطي الملح والمذيب (المعادلتان رقم

٣,٣٩ ورقم ٣,٤٠).



تفاعلات الأحماض والقواعد، مثل تعادل كلوريد النشادر مع أميد البوتاسيوم

(المعادلة رقم ٣,٣٩)، متبوعا بقياسات التوصيل، بواسطة الجهد (باستخدام أقطاب

pH)، أو باستخدام دليل حامض-قاعدة مثل الفينولفثالين.

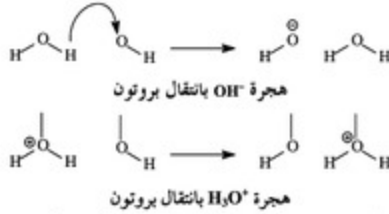
في سائل النشادر، فإن الأيونين  $\text{NH}_4^+$  و  $\text{NH}_2^-$  هما المستولان عن الحامضية

والقاعدية لهما حركات (أو تذبذبات) مشابهة للكاتيونات والأيونات، كاتيونات

المجموعة الأولى وأنيونات الهاليد، على التوالي. وهذا مخالف لكل من  $\text{H}_3\text{O}^+$  و  $\text{OH}^-$  في

الماء اللذان لهما حركة (أو اهتزاز) أكبر بكثير من الأيونات الأخرى، مثل التوصيل

الذي يسببه تحولات البروتون (شكل رقم ٣,٤) وليس بحركة الأنيون/الكاتيون.

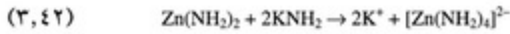


الشكل رقم (٣،٤). حركة H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> و OH<sup>-</sup> في الماء بانتقال البروتون أسرع بكثير من حركة NH<sub>4</sub><sup>+</sup> و NH<sub>2</sub><sup>-</sup> في سائل النشادر.

ويمكن أن تُظهر الفلزات سلوكاً متردداً، كما يحدث في الماء. فمثلاً إذا عُوملت نترات الخارصين مع أميد البوتاسيوم في سائل النشادر، يتكون أولاً راسب أميد الخارصين (المعادلة رقم ٣،٤١).



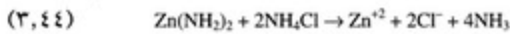
عند إضافة المزيد من أميد البوتاسيوم يذوب أميد الخارصين، مكوناً أنيون الخارصينات (المعادلة رقم ٣،٤٢).



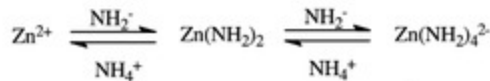
وعند إضافة كلوريد النشادر يُعيد ترسيب أميد الخارصين أولاً (المعادلة رقم ٣،٤٣).



ثم بعد ذلك يُعيد كلوريد النشادر ذوبان أميد الخارصين (المعادلة رقم ٣،٤٤).



وهذا مشابه تماماً لهيدروكسيد الخارصين في الماء الذي يُظهر خواصه المترددة بذوبانه في كل من الأحماض والقواعد.

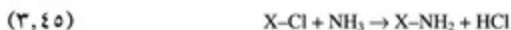


الشكل رقم (٣،٥). الخارصين متردد في سائل النشادر.

## (٣,٣,٥) الترابط بجزيئات المذيب والتذابوب في النشادر

**Solvolyis and solvation in ammonia**

يناقش القسم (٢,٣) مبادئ النشدر (إزالة ذرة هيدروجين من جزيء النشادر). كسر الروابط بواسطة النشادر واضح في نشدر الهالوجينات المرتبطة بالفلزات، X (المعادلة رقم ٣,٤٥). ومن أمثلة ذلك نشدر كلوريد البورون  $BCl_3$ ، كلوريد السيليكون  $SiCl_4$ ، كلوريد الجرمانيوم  $GeCl_4$ ، كلوريد القصدير الرباعي  $SnCl_4$  وكلوريد الفسفور الثلاثي  $PCl_3$ .



تم نشدر هيدريدات المجموعتين الأولى والثانية إلى الهيدروجين (معادلة ٣,٤٦).



يمكن تحفيز نشدر الإسترات (مثل الدهون) بواسطة أملاح النشادر تحت ضغط وعند درجة حرارة عالية ( $165^\circ M$ ) (المعادلة رقم ٣,٤٧).



## (٣,٤) ثلاثي فلوريد البروم

**Bromine trifluoride**

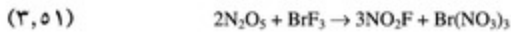
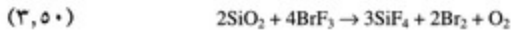
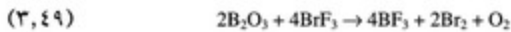
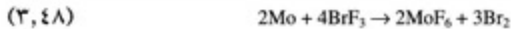
ثلاثي فلوريد البروم، (٣,٧)، سائل بلون القش (التين) وهو عامل فلورة قوي. لذلك يتفاعل بسهولة مع الفلزات والأكاسيد والمركبات الأخرى ليعطي الفلوريدات (المعادلات من رقم ٣,٤٨ إلى رقم ٣,٥١).



(٣,٧)

## حقائق رئيسية

125.8°C	نقطة الغليان (bp)	8.8°C	نقطة الانصهار (mp)
1.19 D	العزم ثنائي القطب (μ)	107	ثابت ثنائي الكهربية (ε)
2.2×10 <sup>-3</sup> Pa s (25°C)	اللزوجة (η)	8×10 <sup>-3</sup> S cm <sup>-1</sup>	التوصيل النوعي (K)



إنه مذيب ذاتي التآين (المعادلة رقم ٣,٥٢) ويؤكد توصيله النوعي وتوصيل أملاحه تأينه الممكن تقديره.



تذوب أحماض لويس مثل خماسي فلوريد الأنتيمون SbF<sub>5</sub> ورباعي فلوريد القصدير SnF<sub>4</sub> في ثلاثي فلوريد البروم BF<sub>3</sub> لتعطي BrF<sub>2</sub><sup>+</sup> (المعادلة رقم ٣,٥٣).



يُظهر شكل [BrF<sub>2</sub>][SbF<sub>6</sub>] البنائي البلوري كاتيون زاوي وأنيون ثماني السطوح. تعمل الفلوريدات الأيونية البسيطة مثل فلوريد الصوديوم NaF وفلوريد الفضة AgF كتقواعد (المعادلة رقم ٣,٥٤)،



أظهرت المعايرة التوصيلية لفلوريد الفضة AgF مع خماسي فلوريد الأنتيمون SbF<sub>5</sub> وثلاثي فلوريد البروم نقطة نهاية واحدة عند نسبة اتحاد عنصري *Stoichiometry* ١:١. يمكن كتابة معادلة التفاعل مثل المعادلة (٣,٥٥).





مثل هذه التفاعلات للأحماض والقواعد تجعل نظرية برونستد قادرة على تغطية المذيبات التي لا تحتوي على بروتون ويمكنها أن تتأين ذاتياً. يتكون ثلاثي فلوريد البروم بالتحاد البروم والفلور عند درجة حرارة الغرفة. وحيث أنه عامل فلورة قوي، لذا ينبغي حمله في معدات مصنوعة من النحاس أو النيكل أو معدن مونيل *Monel metal* (خليط من المعادن) حيث أن تكوين غطاء سطح الفلوريد المتبع يمنع المزيد من التفاعل.

ينتج عن التحليل الكهربائي لثلاثي فلوريد البروم  $\text{BrF}_3$  اختزاله إلى فلوريد البروم  $\text{BrF}$  (والذي تتغير نسبته إلى  $\text{BrF}_2$  و  $\text{BrF}_3$  عند درجة حرارة الغرفة) عند المصعد والأكسدة إلى  $\text{BrF}_5$  عند المهبط (المعادلتان رقم ٣,٥٦ ورقم ٣,٥٧).

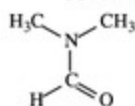


### (٣,٥) N,N-ثنائي ميثيل فورماميد

#### N,N-Dimethylformamide (DMF)

يُعد ثنائي ميثيل فورماميد، (٣,٨)، مذيباً مائحاً جيداً مع  $\epsilon$  عند الطرف الأقل من المذيبات الإلكترونية. إنه يمتزج تماماً مع الماء، ومع العديد من المذيبات العضوية مثل الإثيرات والكحولات والإسترات والكيونات والهيدروكربونات الأروماتية. وتكمن المشكلة الرئيسية في استخدامه مع الاحتفاظ به خالياً من الماء. إنه مذيب كهروكيميائي جيد حيث يمكنه اختزال أيونات الليثيوم  $\text{Li}^+$  والصوديوم  $\text{Na}^+$  والبوتاسيوم  $\text{K}^+$  إلى الفلزات بدون اختزال المذيب. وتعزز الأحماض القوية التحلل المائي للمذيب، وتفكك القواعد القوية المذيب. إنه مفيد كمذيب في معايرة الأحماض الضعيفة مع القواعد القوية مثل ميثوكسيد الصوديوم  $\text{NaOMe}$ . إنه يُذيب الكثير من

أملاح الفلزات الانتقالية ويتذاب بسهولة. الروابط الهيدروجينية مهملة، ونقطة الغليان المرتفعة ناتجة عن التجاذب ثنائي القطب-ثنائي القطب. ويُعد DMF من المذيبات الجيدة المستقبلة للرابطة الهيدروجينية.



(٣,٨)

## حقائق رئيسية

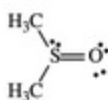
153.0°C	تقطعة الغليان (bp)	-60.4°C	تقطعة الانصهار (mp)
1.4305	معامل الانكسار ( $n_D$ )	36.7	ثابت ثنائي الكهربية ( $\epsilon_r$ )
$0.4 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$	التوصيل النوعي (K)	3.86 D	العزم ثنائي القطب ( $\mu$ )
26.6	العدد المانح (DN)	$0.976 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$	اللزوجة ( $\eta$ )
		0.404	المتغير المتعادل ( $E_t^{29}$ )
-29	( $pK_{\text{acid}}$ )		اللوغاريتم السالب لثابت تفاعلات انتقال البروتون الآلية

## (٣,٦) ثنائي ميثيل سلفوكسيد

## Dimethyl sulfoxide

ثنائي ميثيل سلفوكسيد، DMSO، (٣,٩)، مذيب شائع، عندما يتطلب الأمر مذيب قطبي غير هيدروكسيلي. مدى pH المؤثر له طويل، بعض ٣٣ وحدة، مثل سائل النشادر. يسهل إضافة بروتون إلى DMSO على أكسجين السلفوكسيد ليعطي الكاتيون  $(\text{CH}_3)_2\text{SOH}^+$ ، ولكن يصعب بإضافة بروتون إلى  $\text{CH}_3\text{S(O)CH}_2^-$  (أنيون الديمثيل dimsyl). للمعايير في DMSO، عادة يستخدم حامض البيركلوريك ورباعي ألكيل هيدروكسيد النشادر كحامض قوي وقاعدة قوية. ويكون DMSO مصحوبا

بتداخلات ثنائية القطب-ثنائية القطب وفان درفال، التي ينتج عنها درجة غليان عالية، ولكن الرابطة الهيدروجينية بين الجزيئات، حتى لو كانت ضعيفة إلى أبعد حد، فله عدد مانح عالي (29.8) ولهذا يتفاعل مع العديد من أحماض لويس ليعطي نواتج إضافية ويتداوب. إنه مثال لمذيب يحتوي على ذرة أكسجين "قاسية" *hard* وذرة كبريت "لينية" *soft*. سوف تتناسق ذرة الأكسجين بالأيونات الفلزية لحامض لويس "القاسية" العادية، بينما تتناسق ذرة الكبريت بالأيونات الفلزية "اللينية" مثل البلاتين الثنائي  $Pt^{2+}$ . الكثير من المركبات الجزيئية والأيونية يمكن أن تتبلور مع DMSO المتداوب.



(٣،٩)

## حقائق رئيسية

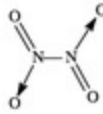
189°C	نقطة الغليان (bp)	18.5°C	نقطة الانصهار (mp)
1.4793	معامل الانكسار ( $n_D$ )	46.45	ثابت ثنائي الكهربية ( $\epsilon_r$ )
$1.9796 \times 10^{-3}$ Pa s	اللزوجة ( $\eta$ )	3.9 D	العزم ثنائي القطب ( $\mu$ )
19.3	العدد المستقبل (AN)	29.8	العدد المانح (DN)
		0.444	التغير المتبادل ( $E_{30}^{21}$ )
33.3	( $pK_{\text{acid}}$ ) الآلية		اللوغاريتم السالب لثابت تفاعلات انتقال البروتون الآلية

يُعد DMSO مذيب إلكتروني جيد، بمدى جهد حوالي V 4.5 بين اختزال وأكسدة المذيب، ويعكس هذا المدى الواسع للجهد صعوبة اختزال DMSO.

## (٣,٧) ثنائي النيتروجين رباعي الأكسيد

## Dinitrogen tetroxide

ثنائي النيتروجين رباعي الأكسيد، (٣,١٠)، مذيب مفيد في بحث عمليات النيترة. إنه سائل ضيق المدى نوعا ما عند ٣٠°م، بينما نقطة غليانه المنخفضة تعني أنه يسهل إزالته من النواتج.



(٣,١٠)

## حقائق رئيسية

21.15°C	نقطة الغليان (bp)	-11.2°C	نقطة الانصهار (mp)
0 D	العزم ثنائي القطب (μ)	2.42	ثابت ثنائي الكهربية (ε <sub>r</sub> )
0.53×10 <sup>-3</sup> Pa s (0°C)	اللزوجة (η)	10 <sup>-12</sup> S cm <sup>-1</sup> (°C)	التوصيل النوعي (K)

لا يُعقد توازن التفكك (المعادلة رقم ٣,٥٨) من الدراسات، كلما كانت كميات NO<sub>2</sub> الموجودة في السائل صغيرة، من 0.01% عند نقطة الانصهار إلى 0.1% عند نقطة الغليان.



ويدل التوصيل النوعي المنخفض أن التأين الذاتي صغير جدا. لتجنّب تضمين الماء لا بد من الدقة. يوجد تأينان ذاتيان محتملان (المعادلة رقم ٣,٥٩ ورقم ٣,٦٠).



إن إضافة مانح زوج إلكتروني تشجع التأين الأول ببيات الأيون  $\text{NO}^+$  (معادلة ٣, ٦١). مثل هذه المناحجات يمكن أن تكون مذيبات مثل ثنائي إيثيل إشر أو ثنائي ميثيل سلفوكسيد.



المذيبات ذات ثابت ثنائي الكهربية الأعلى، مثل النيتروميثان ( $\epsilon_r = 37$ ) تعزز التأين. وتشجع مستقبلات الزوج الإلكتروني التأين الثاني بالارتباط مع  $\text{NO}_2^-$ ، ولهذا فإن التفاعل مع  $\text{BF}_3$  يكون طبقاً للمعادلة رقم (٣, ٦٢).



ومع القيمة المنخفضة لثابت ثنائي الكهربية، المشابه للبنزين، فإن  $\text{N}_2\text{O}_4$  مذيب رديء للمركبات الأيونية، ولا توجد أملاح فلزية قابلة للذوبان في السائل النقي. وهناك مدى واسع من الهيدروكربونات الأليفاتية والأروماتية، والمشتقات الوظيفية مثل الأحماض الكربوكسيلية والإسترات والهاليدات ومركبات النيترو، جميعها قابلة للامتزاج.

ويُعد الترابط بجزيئات المذيب والتذبذب من التفاعلات الهامة. الكثير من الكلوريدات تتذبذب مع السنترات، ومع  $\text{N}_2\text{O}_4$  يتذبذب الناتج غالباً (المعادلة رقم ٣, ٦٣).



تتفاعل الفلزات مع  $\text{N}_2\text{O}_4$ ، إما مع المذيب النقي (فلزات المجموعة الأولى والفضة Ag والخارصين Zn والزرنيق Hg) أو عندما يُخلط  $\text{N}_2\text{O}_4$  مع مانح مثل خلاات الإيثيل (اليورانسيوم U والمنجنيز Mn والكوبالت Co والنيحاس Cu والكادميوم Cd والإنديوم In).

يمكن اعتبار التفاعل كما في المعادلة رقم (٣, ٦٤).



ويمكن مقارنة ذلك بالتفاعلات مع الحامض في الماء (المعادلة رقم ٣, ٦٥).



أسوة بالماء، بعض الفلزات مقاومة (الحديد Fe والنيكل Ni والكروم Cr والبلاتين Pt والذهب Au والبريليوم Be والألمنيوم Al).

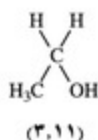
التجهيز (أو الاستعداد) لأكسدة الكثير من المركبات العضوية يمكن أن يكون مسبقاً متناسق المحاور. وهكذا، ظهر ثنائي ميثيل أنيلين تكوين  $[PhMe_2NNO]^+ NO_2^-$ . مثل هذه النواتج يمكن تفككها بسرعة. استخدم تفاعل ثنائي ميثيل هيدرازين مع  $N_2O_4$  كوقود صاروخي في البرنامج الفضائي.

### (٣, ٨) الإيثانول (الكحول الإيثيلي)

#### Ethanol (Ethyl alcohol) EtOH

الإيثانول، (٣, ١١)، له قطبية وسط بين المذيبات الإلكترونية وغير الإلكترونية (ε<sub>r</sub> = 24.55). إنه مذيب متردد (بين الحامضية والقاعدية)، قيمة pK<sub>acid</sub> له 18.88، أكبر قليلاً من الماء. ومن ثم (انظر الشكل رقم ٢, ٣) فإن  $EtOH_2^+$  أكثر حامضية من  $H_3O^+$ ، بينما  $OEt^-$  أكثر قاعدية من  $OH^-$ . إنه مذيب مانح جيد مثل الماء، ويعمل بسهولة على تذاب الكاتيونات ويتفاعل مع أحماض لويس. إنه مذيب مانح جيد للرابطة الهيدروجينية، سوف يعمل على تذاب الأوكسوأنيونات بصورة جيدة. العديد من هاليدات المجموعتين الأولى والثانية قابلة للذوبان (مثل كلوريد الليثيوم LiCl وكلوريد الكالسيوم  $CaCl_2$ ). تذكر، هذا ليس دليل على أنها تساهمية! وثابت العزل

الكهربي يساوي 24.55 وهذا يعني أن تكوين الزوج الأيوني شاملا، ويحد من استخدامه كمذيب إلكتروليتي.



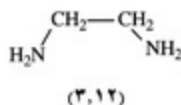
## حقائق رئيسية

78.3°C	نقطة الغليان (bp)	-114.5°C	نقطة الانصهار (mp)
1.3614	معامل الانكسار ( $n_D$ )	24.55	ثابت ثنائي الكهربية ( $\epsilon_r$ )
$1.35 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$	التوصيل النوعي (K)	1.66 D	العزم ثنائي القطب ( $\mu$ )
32	العدد المانح (DN)	$1.078 \times 10^{-4} \text{ Pa s}$	اللزوجة ( $\eta$ )
0.654	المتغير المتبادل ( $E_T^N$ )	37.9	العدد المستقبل (AN)
18.88	( $pK_{\text{amino}}$ ) الآلية		اللوغاريتم السالب لثابت تفاعلات انتقال البروتون الآلية

## (٣، ٩) الإيثيلين ثنائي الأمين (٢، ١)-ثنائي أمينو إيثان

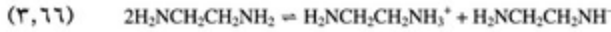
## Ethylene diamine (1,2-diaminoethane)

بينما سائل التشادر مذيب قاعدي جيد، إلا أن نقطة غليانه المنخفضة تسبب التعقيدات في استخدامها. الإيثيلين ثنائي الأمين، الذي مداه (٣، ١٢)، يكون مناسباً أكثر عند إضافة البروتون الآلية للإيثيلين ثنائي الأمين (المعادلة رقم ٣، ٦٦) بنفس درجة إضافته للماء ( $pK_{\text{amino}} = 15.2$ ).



## حقائق رئيسية

118°C	نقطة الغليان (bp)	8.5°C	نقطة الانصهار (mp)
1.4543	معامل الانكسار ( $n_D$ )	12.9	ثابت ثنائي الكهربية ( $\epsilon_r$ )
$3.8 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ (25°C)	التوصيل النوعي (K)	1.90 D	العزم ثنائي القطب ( $\mu$ )
55	العدد المانح (DN)	$1.26 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$	اللزوجة ( $\eta$ )
		0.35	المتغير المتعاقل ( $E_r^{20}$ )
15.2	( $\text{pK}_{\text{am}}$ ) الآلية		اللوغاريتم السالب لثابت تفاعلات انتقال البروتون الآلية



الإيثيلين ثنائي الأمين قاعدة أقوى من النشادر. في الماء، قيمة  $\text{pK}_a$  للإيثيلين ثنائي الأمين مقدارها 3.96، مقارنة مع 4.75 للنشادر. الإيثيلين ثنائي الأمين عامل ممتص للرطوبة من الهواء ويمتص الماء بسهولة من الهواء الجوي. ولكونه قاعدي فإنه يمتص ثاني أكسيد الكربون الجوي أيضا. عند استخدامه كمذيب لامائي، ينبغي أن يكون خاليا من مكونات الهواء الجوي ومحمي مقابلها. تذوب فلزات المجموعة الأولى في الإيثيلين ثنائي الأمين مثلما تذوب في النشادر. أظهرت قياسات التوصيل أن الصوديوم يذوب ليعطي أساسا مخلوط من  $\text{Na}^+$  و  $\text{Na}^-$  (المعادلة رقم 3, 67) بينما يعطي السيزيوم إلكترونات متداوية (المعادلة رقم 3, 68).



يسبب الاختلاف في السلوك القدرة المختلفة على التعقيد لكل من  $\text{Na}^+$  و  $\text{Cs}^+$  مع المذيب. ولا يمكن تركيز محاليل الصوديوم في الإيثيلين ثنائي الأمين مثلما يمكن تركيزها في سائل النشادر، واختزال المذيب تفاعل جانبي غير مرغوب فيه.

الإيثيلين ثنائي الأمين مذيب جيد للتشويه، ومن ثم يمكن استخدامه كمذيب لمعايرة الأحماض وكأنها ضعيفة مثل الفينولات.

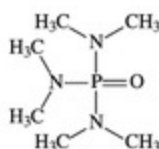


(٣, ١٠) سداسي ميثيل فسفور أميد  
Hexamethylphosphoramide (HMPA)

سداسي ميثيل فوسفوريك ثلاثي أميد

Hexamethylphosphoric triamide (HMPT)

هذا المذيب، (٣, ١٣)، أكثر المذيبات القطبية شيوعاً في الاستخدام. له عزم ثنائي القطب عالٍ (5.54 D)، وله أعلى عدد مانح للمذيبات الجزيئية (DN = 38.8)، مكوناً النقطة المرجعية الأعلى لتدرج العدد المانح. له مدى سائل جيد، ومع قطبيته العالية يكون المذيب الإلكتروليتي الممتاز. إنه يُذيب المركبات الأيونية بسهولة. بينما الكثير من كاتيونات المذيبات سداسية التناسق، فإن HMPA المعاق فراغياً يكون أنواع معقدات رباعية السطوح. وهكذا فإن الخارصين الثنائي والكوبلت الثنائي والحديد الثنائي والنيكل الثنائي والكالسيوم الثنائي والمغنيسيوم الثنائي والألمنيوم الثلاثي جميعها تكون أيونات متداوية رباعية السطوح، تذاب الأيونون ضعيف جداً في كثير من المحاليل.



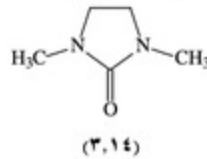
(٣, ١٣)

حقائق رئيسية

233°C	نقطة الغليان (bp)	7.2°C	نقطة الانصهار (mp)
1.457	معامل الانكسار ( $n_D$ )	30.0	ثابت ثنائي الكهربية ( $\epsilon_r$ )
3.245 Pa s	اللزوجة ( $\eta$ )	5.54 D	العزم ثنائي القطب ( $\mu$ )
0.315	المتغير المتبادل ( $E_T^N$ )	38.8	العدد المانح (DN)

HMPA مذيب غير مؤلّد للبروتونات، وخصوصا المترددة ذات الخواص الحامضية والقاعدية، مع  $pK_{\text{a}} > 33.5$ ، لاحتوائه على ذرات النيتروجين والأكسجين، فإنه مستقبّل للرابطة الهيدروجينية ولكنه غير مانح للرابطة الهيدروجينية. وحيث إن له مدى حامضية عريض فإنه مذيب مفيد للتفريق بين معايرات الأحماض والقواعد. يُذيب HMPA فلزات المجموعة الأولى بطريقة مشابهة للنشادر، والأمينات والإثيرات، مكونا محاليل لونها أزرق غامق، ولكن يمكن تحضير التراكيز المنخفضة فقط للإلكترونات المتزاوية. ويسمح تجميد مثل هذه المحاليل لإجراء فحوصات ESR للإلكترونات المتزاوية.

HMPA له خواص قيّمة ولكن عيبه أنه يمكن أن يسبب السرطان ويدمر الجينات الوراثية. لذا ينبغي التعامل معه بعناية شديدة. الآن يوجد عدد من المذيبات الأخرى التي تشترك في نفس الخواص مع HMPA ولكنها أقل ضررا. أحد البدائل هو DMI، (٣، ١٤)، ١، ٣-ثنائي ميثيل-٢-إيميدازوليدينون.



#### حقائق رئيسية

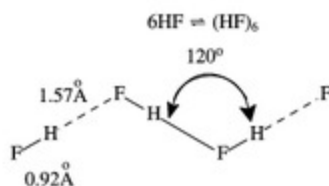
-83.36°C	تقطعة الغليان (bp)	19.51°C	تقطعة الانصهار (mp)
5.54 D	العزم ثنائي القطب (μ)	80	ثابت ثنائي الكهربية (ε <sub>r</sub> )
		3.245 Pa s	اللزوجة (η)
14.45	(pK <sub>a</sub> ) الآلية البروتون الألية		اللوغاريتم السالب لثابت تفاعلات انتقال البروتون الألية

## (٣,١١) فلوريد الهيدروجين

## Hydrogen fluoride

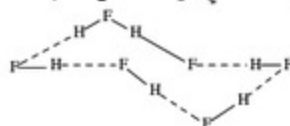
إن فلوريد الهيدروجين اللامائي مذيب حامضي مفيد جدا، على الرغم من أن حملة ونقله يتطلب استعمال جهاز خاص وقياسات آمنة. ويهاجم فلوريد الهيدروجين اللامائي الزجاج ومن ثم يجب وضعه في جهاز معدني أو بلاستيكي. ولا يتفاعل مع البلاتين، بينما مع النحاس والنيكل والمغنيسيوم والألمنيوم يكون طبقة حماية من الفلوريد غير الذائب، ومن ثم يصبح مقاوما. يمكن أيضا استخدام البولي إيثيلين، البولي بروبيلين، PTEF (التيفلون) و Kel-F (بولي فلورو ثلاثي فلورو إيثيلين). على الرغم من أنه سائل عند درجة حرارة الغرفة (نقطة الغليان =  $19.5^{\circ}\text{C}$ )، إلا أنه بالنظر إلى سميته الكبرى من الأفضل استعماله في خطوط تفريغ. ويرتبط فلوريد الهيدروجين بقوة بروابط هيدروجينية. تحتوي السلاسل المتعرجة (شكل رقم ٣,٦) على وحدات F-H-F خطية. أمكن تفسير خواص فلوريد الهيدروجين السائل بمصطلحات توازن الأحادي/السداسي رقم (٣,٦٩).

(٣,٦٩)



الشكل رقم (٣,٦). الروابط الهيدروجينية في فلوريد الهيدروجين HF.

يمكن بسهولة تشييد السداسي من السلاسل المتعرجة (شكل رقم ٣,٧).



الشكل رقم (٣,٧). السداسي HF.

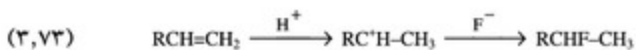
أبسط أشكال التأيّن الذاتي لفلوريد الهيدروجين معطاة في المعادلة رقم (٣,٧٠).



تمّ التحقق من البروتون المتزاوب،  $\text{H}_2\text{F}^+$ ، والأنيون المتزاوب،  $\text{HF}_2^-$ ، بواسطة دراسات الأشكال البنائية، ومن الأدق أن نكتب تفاعل إضافة البروتون الآلي كما في المعادلة رقم (٣,٧١) أو رقم (٣,٧٢).



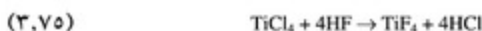
يُعد فلوريد الهيدروجين اللامائي مانح بروتون قوي مع دالة هامت الحامضية - 51.1 (انظر القسم ١,٢). ومن ثم HF اللامائي أفضل مانح بروتون من أي حامض في المحلول المائي. تحدث إضافة البروتون بسهولة للمركبات العضوية مثل  $\text{RCH}_2\text{OH}$  و  $\text{RCO}_2\text{H}$ ، معطية  $\text{RCH}_2\text{OH}_2^+$  و  $\text{RC(OH)}_2^+$ . يمكن أن يحدث أولاً إضافة البروتون للأكليينات، ثم يُضاف أيون الفلوريد إلى كاتيون الكربون معطياً ناتج إضافة HF عبر الرابطة المضاعفة (المعادلة رقم ٣,٧٣).



ويسبب ثابت ثنائي الكهربية العالي له، فإن فلوريد الهيدروجين اللامائي مذيب جيد للمركبات الأيونية. عملية التزاوب شائعة. الكثير من فلوريدات الفلزات MF و MF<sub>2</sub> و MF<sub>3</sub> ذائبة، مع ذوبانية أعلى منها في الماء بسبب تزاوب أيون الفلوريد (المعادلة رقم ٣,٧٤).



تتزاوب أيونات الفلزات  $\text{M}^{2+}$  و  $\text{M}^{3+}$  لتعطي  $\text{M}(\text{HF})_6^{2+}$  و  $\text{M}(\text{HF})_6^{3+}$ . تتزاوب الكلوريدات والهالوجينات الأخرى بسهولة إلى الفلوريدات (المعادلة رقم ٣,٧٥).



سوف تتفاعل الفلوريدات التساهمية حيث تعمل كمانحات لأيون الفلوريد ليعطي الأيون  $\text{HF}_2^-$  (المعادلة رقم ٣,٧٦).



سوف تقبل أحماض لويس القوية جدا مثل  $\text{SbF}_5$  و  $\text{BF}_3$  أيون الفلوريد من HF (انظر الأحماض فائقة الحمضية، القسم ١٤، ٣) (المعادلتان رقم ٣,٧٧ ورقم ٣,٧٨).



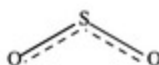
من السهل اختزال HF إلى الهيدروجين مثل اختزال الماء إلى الهيدروجين. ومن ثم، الفلزات الموجبة كهربيا سوف تفعل ذلك بسهولة، مثل الأيونات الأخرى، على سبيل المثال،  $\text{Cr}^{2+}$ ، الذي يختزل الماء. يصعب أكسدة HF إلى الفلور، حيث جهد القطب القياسي 1.5 V أعلى من تأكسد الماء إلى أكسجين (المعادلة رقم ٣,٧٩) ولهذا فإن أكسدة المذيب غير محدودة.



وهكذا، فإن المركبات التي سوف تؤكسد الماء تكون ثابتة في HF. على سبيل المثال، يمكن تحضير  $\text{NiF}_2$  في HF بتعامل حذر من  $\text{K}_3\text{NiF}_6$  مع  $\text{SbF}_5$ . وتنتج الأكسدة المهبطية في HF الفلور  $\text{F}_2$  الذي يمكن استخدامه لإجراء الفلورة. وهكذا، فإن أكسدة  $\text{NMe}_3$  المهبطية في HF تعطي  $\text{N}(\text{CF}_3)_3$ ، بينما أكسدة  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  المشابهة تعطي  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ .

## (٣، ١٢) ثاني أكسيد الكبريت

## Sulfur dioxide

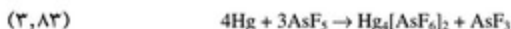
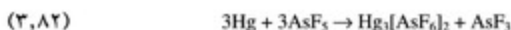


(٣، ١٥)

يغلي ثاني أكسيد الكبريت، (٣، ١٥)، عند  $10.1^{\circ}\text{C}$ - ويمكن استخدامه في محيط (أو محتوى) ديور Dewar ذات بيئة جيدة التهوية، ولكن من الأفضل استخدامه في خطوط تفريغ مجهزة بتجهيزات خالية من الشحوم أو الدهون. ومع درجة غليانه المنخفضة يمكن بسهولة إزالة الزيادة منه. قيمة  $\eta$  له 15.4 عند صفر<sup>م</sup>، ومن ثم قطبية أقل من النشادر. ويوجد مدى واسع من الكحولات والألدهيدات والأمينات والأسترات والمركبات الأروماتية والأحماض قابلة للذوبان. إن الهيدروكربونات الأليفاتية غير قابلة للذوبان عموماً، الأملاح غير قابلة للذوبان، ولكن الأملاح مع أنيونات قابلة للاستقطاب مثل اليوديد  $\text{I}^-$  والثيوسيانات  $\text{SCN}^-$  تكون غالباً قابلة للذوبان. يعمل ثاني أكسيد الكبريت كحامض لويس، ومن ثم فإنه مذيب مستقبل للزوج الإلكتروني. ويُعد ثاني أكسيد الكبريت السائل وسط تفاعل شامل نوعاً ما. لقد استخدم بنجاح لتفاعلات  $\text{SO}_3$  وتفاعلات أكاسيد النيتروجين. استخدم كمذيب لعمليات البلمرة، حيث يمكن إزالته بسهولة من البوليمر. إنه مخفف جيد للأحماض فائقة الحمضية وأحماض لويس الأخرى، حيث لا يمكن انتقال بروتون له بسهولة. هذا، ويسهل تفكك الكاتيونات غير العادية مثل  $\text{I}_3^+$  و  $\text{Bi}_3^+$  و  $\text{Hg}_2^{2+}$ ، في المذيبات الأكثر قاعدية، ويمكن تحضيرها في ثاني أكسيد الكبريت بأكسدة العناصر بواسطة  $\text{AsF}_5$  (المعادلات من رقم ٣، ٨٠ إلى رقم ٣، ٨٣).

## حقائق رئيسية

-10.1°C	نقطة الغليان (bp)	-75.5°C	نقطة الانصهار (mp)
1.357 (13°C)	معامل الانكسار ( $n_D$ )	1.62 D	العزم ثنائي القطب ( $\mu$ )
		20 (-40°C)	ثابت ثنائي الكهربية ( $\epsilon_r$ )



اعتقد الباحثون القدامى أن ثاني أكسيد الكبريت ذاتي التأين (المعادلة رقم ٣,٨٤).



ودونوا التفاعل بين كلوريد الثيونيل وكبريتيت الصوديوم (المعادلة رقم ٣,٨٥)

كدليل على ذلك.



وقد أظهرت قياسات التوصيل الدقيقة أنه لا يوجد تأين ذاتي يمكن التحقق منه في ثاني أكسيد الكبريت، بينما أظهرت النظائر المعلّمة (الموسومة) أنه ليس هناك تبادل إما بين  $S^*$  أو  $^{18}O$  في  $SO_2$  وثنائي أكسيد الكبريت السائل. إذا أذيب  $SOCl_2$  في  $SO_2$  ليعطي  $SO_3^{2+}$  و  $Cl^-$ ، نشاهد تبادل سريع بين  $S^*$  و  $^{18}O$ .

## (٣,١٣) حامض الكبريتيك

## Sulfuric acid

حامض الكبريتيك النقي، (٣,١٦)، سائل كثيف لزج موجود في مدى درجة حرارة ثلاثة أضعاف الماء تقريبا. تفاعله مع الماء طارد جدا للحرارة ( $-880 \text{ kJ mol}^{-1}$ )

ومعروف جيدا. يُنتج بالأكسدة الحفزية لثاني أكسيد الكبريت إلى ثالث أكسيد الكبريت. واستخدامه الرئيسي في إنتاج الأسمدة (الفوسفات وكبريتات النشادر).



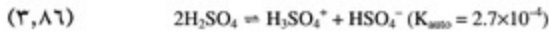
(٣,١٦)

## حقائق رئيسية

-290°C	نقطة الغليان (bp)	10.4°C	نقطة الانصهار (mp)
$24.6 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$ (25°C)	اللزوجة ( $\eta$ )	100	ثابت ثنائي الكهرية ( $\epsilon_r$ )
		$1.044 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ (25°C)	التوصيل النوعي (K)
3.6	( $\text{pK}_{\text{a}00}$ )		اللوغاريتم السالب لثابت تفاعلات انتقال البروتون الآلية

وقد أظهرت دراسات التوصيل أن تفاعل انتقال البروتون الآلي (المعادلة رقم

(٣,٨٦) شامل.

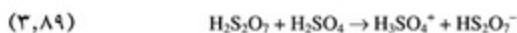


بالمقارنة مع الماء النقي، التركيز الكلي للأنواع الأيونية  $2 \times 10^{-7} \text{ M}$ ، في حامض الكبريتيك النقي يكون تركيز الأيونات  $0.04 \text{ M}$ .

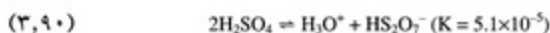
تحدث تفاعلات جانبية في حامض الكبريتيك. يمكن أن يُنتزع منه الماء ليعطي حامض البيروكبريتيك،  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . يمكن إضافة بروتون إلى الماء الناتج بواسطة حامض الكبريتيك، بينما يفقد  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  بروتونا (المعادلات من رقم ٣,٨٧ إلى رقم ٣,٨٩).







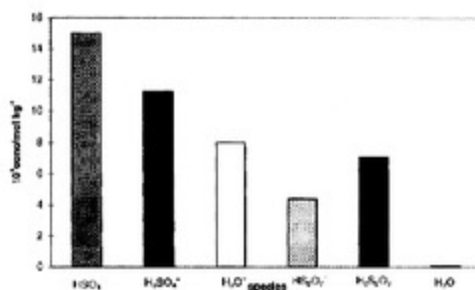
النتيجة النهائية في المعادلة رقم (٣,٩٠).



من الصعب الحصول على حامض كبريتيك نقي. ويؤدي تكالبه على الماء إلى زيادة ملموسة في توصيله للكهرباء.



سوف تتفاعل الزيادة الطفيفة من  $\text{SO}_3$  مع  $\text{H}_2\text{SO}_4$  لتعطي حامض البيروكبريتيك،  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ، الذي يتفاعل كما هو موضح آنفاً في المعادلة رقم (٣,٨٩). تلخيصاً، لا يحتوي حامض الكبريتيك النقي على  $\text{H}_2\text{SO}_4$  و  $\text{HSO}_4^-$  و  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$  فقط، كما هو متوقع من التأين الذاتي البسيط، ولكنه يحتوي أيضاً على  $\text{H}_3\text{O}^+$  و  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  و  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$  و  $\text{H}_2\text{O}$ . ويوضح الشكل رقم (٣,٨) تراكيز تلك الأصناف في حامض الكبريتيك.



الشكل رقم (٣,٨). تراكيز الأصناف في حامض الكبريتيك.

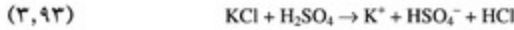
تُعقد الأنواع الإضافية للدراسات في حامض الكبريتيك النقي، ولكن السمات الأساسية لكيمياء الأحماض والهواء تتعلق بالتأين الذاتي (المعادلة رقم ٣,٨٦).

### (٣,١٣,١) الذوبانية والتفاعلات Solubility and reactions

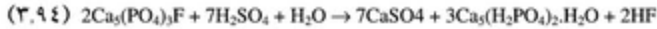
لا تذوب العديد من المركبات الأيونية في الماء ولكنها تذوب في حامض الكبريتيك. إن المركبات ذات المحتوى الحراري (الإنتالبي) العالي جدا، مثل كبريتات الباريوم وفوسفات الكالسيوم، اللذين لا يذوبان في الماء، يذوبان في حامض الكبريتيك. كما أن كبريتات الفلز الهيدروجينية، مثل كبريتات الصوديوم الهيدروجينية (المعادلة رقم ٣,٩٢)، التي تذوب لتعطي الأيونات الأصلية، معظم المركبات الذاتية الأخرى تتفاعل مع المذيب.



أملاح الأحماض الأضعف من حامض الكبريتيك ينتقل بروتونها إلى الحامض (المعادلة رقم ٣,٩٣).

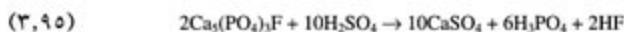


ويستخدم حامض الكبريتيك على نطاق واسع في إنتاج أسمدة الفوسفات حيث يتحول خام أباتيت الفسفور الأحمر الموجود في الطبيعة (الصخر الفسفوري، فلورو أباتيت)،  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ، والهيدروكسي أباتيت و  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ، إلى سماد السوبر فوسفات بمعادلة الصخر الأرضي بحامض الكبريتيك %71 (المعادلة رقم ٣,٩٤).

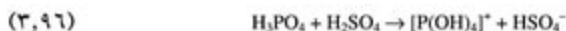


الخلاصة أن أنيون الفوسفات  $\text{PO}_4^{3-}$  يُضاف إليه البروتون بواسطة حامض الكبريتيك ليعطي  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . بينما لا يذوب غالبا صخر الفوسفات،  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ، في الماء، أما السوبر فوسفات،  $\text{Ca}_5(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$  فيذوب بدرجة كافية (0.007 M) عند

$30^{\circ}\text{M}$ ) ويسهل استخلاصه من التربة. وعند درجات حرارة أعلى، وباستخدام حامض كبريتيك أكثر تركيزاً، يمكن أن تعطي نفس المتفاعلات حامض الفسفوريك، حيث يسهل إضافة البروتون إلى  $\text{PO}_4^{3-}$  (المعادلة رقم ٣,٩٥).



وفي وجود حامض الكبريتيك المركز يكون حامض الفسفوريك  $\text{H}_3\text{PO}_4$  قاعدة، وينتقل إليه بروتون ليصبح  $[\text{P}(\text{OH})_4]^+$  (المعادلة رقم ٣,٩٦) ولكن  $\text{H}_3\text{PO}_4$  الجزيئي يُزال بالتقطير من  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ .

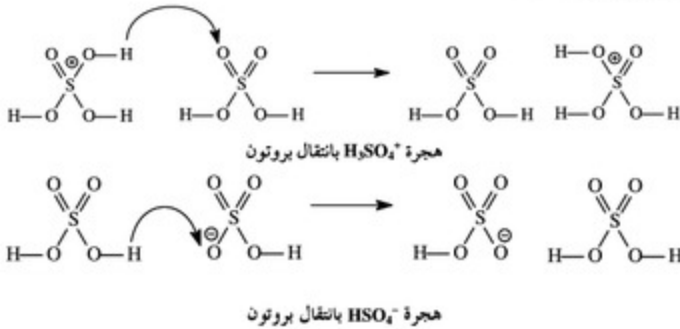


حامض الكبريتيك مذيب صعب حيث يصعب إجراء قياسات دقيقة للتعرف على الأنواع الموجودة. هناك تقنيتان تستخدمان بكثرة هما تحديد نقطة تجمد السوائل (أو انصهار الجوامد) *crucoscopy* والتوصيل *conductance*.

تحديد نقطة تجمد السوائل (أو انصهار الجوامد) *cryoscopy*. تنخفض نقطة تجمد المحلول لأقل من المذيب النقي طردياً مع عدد جزيئات المذيب فيه. عندما يذوب مول واحد من  $\text{NaHSO}_4$  في حامض الكبريتيك، ينتج مول واحد من أيونات  $\text{Na}^+$  ومول واحد من أيونات  $\text{HSO}_4^-$ . الانخفاض في نقطة تجمد المحلول ضعف المتوقعة من عدد مولات  $\text{NaHSO}_4$  المأخوذة. عدد الأنواع لكل مول من المذاب،  $v$ ، تكون بذلك ٢.

التوصيل *conductance*. الأنواع الرئيسية الموصلة للكهرباء في حامض الكبريتيك هي أيون الليونيوم *lyonium*،  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$  وأيون اللايات *lyate*،  $\text{HSO}_4^-$ . توصيل تلك الأيونات الكهرباء بميكانيكية انتقال بروتون مشابهة لميكانيكية  $\text{H}_3\text{O}^+$  و  $\text{OH}^-$  في الماء، انظر الشكل رقم (٣,٩)، مع توصيل أيوني أعلى بكثير من الأيونات الأخرى في المحلول. عندما يهيمن التوصيل من  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$  و  $\text{HSO}_4^-$ ، فإن قياسات التوصيل يمكن

أن تعطي العدد،  $\gamma$ ، للأيونات الموصلة (على سبيل المثال،  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$  و  $\text{HSO}_4^-$ ) المنتجة لكل مول من المذاب.

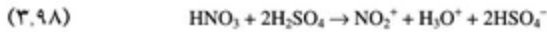


الشكل رقم (٣،٩). هجرة  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$  و  $\text{HSO}_4^-$  بانتقال البروتون.

يذوب حامض النيتريك في حامض الكبريتيك وتكون  $\nu = 4$  بينما  $\gamma = 2$ . في حامض الكبريتيك، ينتقل بروتون إلى حامض النيتريك (المعادلة رقم ٣،٩٧).



ينشط  $\text{H}_2\text{NO}_3^+$  إلى  $\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{NO}_2^+$  ويضاف المزيد من البروتونات إلى  $\text{H}_2\text{O}$  لتعطي  $\text{H}_3\text{O}^+$ . ومن ثم يكون التفاعل الكلي رقم (٣،٩٨).



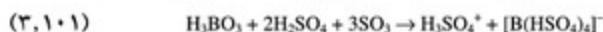
ينتج أربعة شطور ( $\nu = 4$ ) مع أيوني ليات ( $\gamma = 2$ ). وبطريقة مشابهة يعطي نترات الصوديوم  $\nu = 6$  و  $\gamma = 3$ . تتحول أيونات النترات أولاً إلى حامض نيتريك، الذي يتفاعل كما هو موضح في المعادلة رقم (٣،٩٩).



يذوب حامض اليوريك في حامض الكبريتيك بقيمة  $\gamma = 2$  و  $\nu = 6$  (المعادلة رقم ٣, ١٠٠).



الحامض الوحيد معتدل القوة في  $\text{H}_2\text{SO}_4$  هو  $\text{H}[\text{B}(\text{HSO}_4)_4]$ . يُحضر محلول منه من الزيت ( $\text{SO}_3$  مذاب في  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) وحامض اليوريك (المعادلة رقم ٣, ١٠١).



الجدول رقم (٣, ٥). المذابات في حامض الكبريتيك.

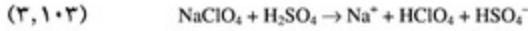
المادة المتفاعلة	عدد $\text{H}_2\text{SO}_4$ المستخدم	$\gamma$	$\nu$	النواتج
$\text{HNO}_3$	2	4	2	$\text{NO}_2^+ + \text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{HSO}_4^-$
$\text{HCl}$	1	3	1	$\text{HSO}_3\text{Cl} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$
$\text{H}_3\text{BO}_3$	6	6	2	$3\text{H}_3\text{O}^+ + [\text{B}(\text{HSO}_4)_4]^- + 2\text{HSO}_4^-$
$\text{HOAc}$	1	2	1	$\text{H}_2\text{OAc}^+ + \text{HSO}_4^-$
$\text{NaNO}_3$	3	6	3	$\text{Na}^+ + \text{NO}_2^+ + \text{H}_3\text{O}^+ + 3\text{HSO}_4^-$
$\text{K}_2\text{SO}_4$	2	4	2	$2\text{K}^+ + 2\text{HSO}_4^-$
$\text{Ph}_3\text{COH}$	2	4	2	$\text{Ph}_3\text{C}^+ + \text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{HSO}_4^-$
$\text{EtOH}$	2	3	1	$\text{EtHSO}_4 + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$

على الرغم من أن حامض الكبريتيك مصدر قوي للبروتونات، إلا أن حامض البيركلوريك  $\text{HClO}_4$ ، القوي في الماء، يتصرف كحامض ضعيف جدا في حامض الكبريتيك (المعادلة رقم ٣, ١٠٢).



(التوازن نحو الجانب الأيسر)

أملاح الأحماض التي تكون قوية في الماء، مثل  $\text{NaClO}_4$ ، تعمل كقواعد (المعادلة رقم ٣, ١٠٣).



هاليدات الهيدروجين HF و HCl تعمل كقواعد معطية نواتج حامض كبريتيك مهلجنة (المعادلة رقم ٣, ١٠٤).

### (٣, ١٤) الأحماض فائقة الحمضية

#### Superacids

عرّف Gillespie الأحماض فائقة الحمضية بأنها أي نظام حامضي درجة الحموضة أعلى حامضية من حامض الكبريتيك النقي، على سبيل المثال، لديه دالة هامت حمضية (القسم ١.٢)  $H_0 \leq -11.9$ . يُعد حامض الفلوروسلفونيك، (٣, ١٧)، ( $H_0 = -15.1$ ) وثلاثي فلورو ميثيل حامض السلفونيك (حامض التريفليك)، (٣, ١٨)، ( $H_0 = -14.1$ )، وفلوريد الهيدروجين ( $H_0 = -15$ ) أمثلة لأحماض برونستد وأحماض ذات درجة حموضة عالية أيضا (الجدول رقم ٣, ٦). كل من هذه الأحماض فائقة الحمضية يحدث لها تأين ذاتي. ويمكن التعبير عن توازنات التأين الذاتي بالمعادلة رقم ٣, ١٠٥.



(٣, ١٨)

حامض التريفليك





(٣, ١٧)

حامض الفلوروسلفونيك

ولعمل محاليل لأحماض نقية أقل حمضية ( $H_0$  موجبة أكثر) من الضروري فقط إضافة  $S^-$ . ومن ثم في HF النقي، إضافة KF سوف تجعل المحلول أكثر قاعدية.

الجدول رقم (٣، ٦). ثلاثة أحماض فائقة الحمضية وتفاعلاتها.

		H—F	
-14.1	-15.1	-15.1	الحمضية (H <sub>0</sub> للنقي)
SbF <sub>5</sub>	SbF <sub>5</sub>	SbF <sub>5</sub>	مثال لحمض لويس
KSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	KSO <sub>3</sub> F	KF	مثال لقاعدة لويس
لا يوجد	لا يوجد	لا يوجد	مثال لحمض برونستد
H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	مثال لقاعدة برونستد
	7.4	12.3	pK <sub>acid</sub>

لعمل محاليل من الأحماض النقية أكثر حمضية (H<sub>0</sub> سالبية أكثر)، ينبغي أن يزداد H<sub>2</sub>S<sup>+</sup>، ولسوء الحظ، لا توجد أحماض برونستد يمكنها أن تمنح بروتون للحامض ذات درجة حموضة عالية. الطريقة الأسهل لعمل ذلك بإضافة حامض لويس الذي سيكون ناتج من S<sup>-</sup>. حامض لويس الأكثر شيوعاً في الاستخدام SbF<sub>5</sub>. ومن ثم، للمذيب HF نحصل على المعادلة رقم (٣، ١٠٦).

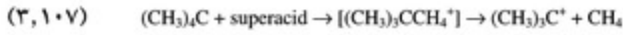


يزداد تركيز H<sub>2</sub>F<sup>+</sup> محلول تركيزه 0.05 mol% من SbF<sub>5</sub> في HF يرفع الحمضية (تقل H<sub>0</sub> من -15.1 إلى -19.3). كلما ازداد تركيز SbF<sub>5</sub> ازدادت درجة الحموضة، مع توقع 30- لمخلوط HF/SbF<sub>5</sub> بنسبة 1:1. في هذه المحاليل المركزة، تتكون أنيونات جسرية ثنائية النواة، Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub><sup>-</sup>، وكذلك SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> يزيد SbF<sub>5</sub> من حمضية حامض الفلورو سلفونيك وثلاثي فلورو ميثيل حامض السلفونيك بطريقة مشابهة.

الحامض H[B(HSO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>] (مكون من H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/SO<sub>3</sub> في H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>، المعادلة رقم (٣، ١٠١) يمكن أن يجعل حامض الكبريتيك أكثر حموضة. بإضافة حتى 30 mol% منه، يمكن أن تتغير درجة الحموضة H<sub>0</sub> من -11.9 (للمذيب النقي) إلى حوالي -13.5.

**Reactions in superacids** (٣, ١٤, ١) فائقة الحمضية

وجدى بالذکر أن استخدام الأحماض ذات درجة الحموضة العالية كمذيبات في خواصها القوية لانتقال البروتون. إن المركبات، مثل الألكانات، لا يُعتقد أنها تعمل طبيعياً كقواعد في الأحماض فائقة الحمضية. الألكان نيوبنتان،  $(CH_3)_4C$ ، يُضاف له بروتون أولاً، ثم يتفكك ليعطي كاتيون البيوتاييل الثالثي (المعادلة رقم ٣, ١٠٧).



حقاً، يسمى أحياناً الحامض فائق الحمضية  $SbF_5/HSO_3F$  بالحامض السحري بسبب ذوبان الإفراز الشمعي للشمع فيه (ألكان طويل السلسلة) يذوب فيه. يُضاف البروتون إلى الألكينات،  $RCH=CH_2$ ، لتعطي كاتيون الكربون (المعادلة رقم ٣, ١٠٨).



ومع مثل هذا المصدر من كاتيون الكربون، استخدم العاملون في مجال الكيمياء العضوية الأحماض ذات درجة الحموضة العالية. وفُصل كاتيون البنزين البروتوني،  $C_6H_7^+$ ، كملح مع أنيون كربوران من الأحماض فائقة الحمضية.

تفاعل الهالوجينات  $I_2$  و  $Br_2$  مع الأحماض فائقة الحمضية (في وجود العامل المؤكسد بير أوكسو ثنائي سلفوريل ثنائي فلوريد  $(S_2O_6F_2)$ ) ليعطي الكاتيونات  $I_3^+$  و  $I_4^{2+}$  و  $Br_3^+$  و  $I_4^{2+}$ ، بينما الكبريت،  $S^8$ ، مع نفس العامل المؤكسد يعطي  $S_8^{2+}$  و  $S_4^{2+}$ .  $S_{16}^{2+}$ . يتصرف السيلينيوم بطريقة مماثلة. تتطلب هذه الكاتيونات للمجموعات الرئيسية المتسلسلة ظروف حامض فائق الحمضية، على سبيل المثال، تركيز منخفض جداً لأي قاعدة، حيث يكون ثابتاً بدرجة تكفي لفصله.



## (٣, ١٥) رباعي هيدروفيوران

## Tetrahydrofuran

رباعي هيدروفيوران، (٣, ١٩)، مذيب مفيد منخفض القطبية ( $\epsilon_r = 7.58$ ) وله خواص مائعة حقيقية. ومع جميع الإشارات ينبغي أن يكون خالياً من فوق الأكاسيد قبل استخدامه. نقطة غليانه أعلى من  $30^\circ\text{C}$  من ثنائي إيثيل الإيثر، ومن ثم يكون التعامل معه أكثر سهولة. إنه يمكن أن يعمل كمستقبل للرابطة الهيدروجينية، ولكن ليس لديه القدرة على منح الرابطة الهيدروجينية. فلزات المجموعة الأولى مثل الصوديوم شحيحة الذوبان (K يعطي محلول  $10^{-4}$  M) في THF لتعطي محاليل زرقاء تحتوي على إلكترونات متداوية (المعادلة رقم ٣, ١٠٩).



(٣, ١٩)

## حقائق رئيسية

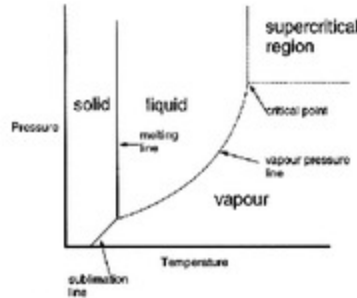
66.0°C	نقطة الغليان (bp)	-108.4°C	نقطة الانصهار (mp)
1.4072	معامل الانكسار ( $n_D$ )	7.58	ثابت ثنائي الكهربائية ( $\epsilon_r$ )
$0.460 \times 10^{-3}$ Pa s	اللزوجة ( $\eta$ )	1.75 D	العزم ثنائي القطب ( $\mu$ )
8.0	العدد المستقبل (AN)	20	العدد المانع (DN)
		0.207	التغير المتبادل ( $E^N$ )
>33	( $pK_{\text{auto}}$ ) الآلية		اللوغاريتم السالب لثابت تفاعلات انتفال البروتون الآلية

كما يعمل على تذاب كواشف جرينارد بتكوين مركبات تشبه  $\text{MeMgBr}(\text{THF})_3$ ، وهو مذيب ذو قيمة عند استخدام كواشف الليثيوم العضوية. وكذلك كاتيونات التعقيد، إنها ترتبط بغير إحكام كأنها متذابة في الأشكال البنائية العضوية والعضومعدنية.

### (٣,١٦) السوائل فوق الحرجة

#### Supercritical fluids

تكون المادة فوق الحرجة عندما تكون درجة حرارتها وضغطها فوق قيم النقطة الحرجة. يوضح مخطط الطور في الشكل رقم (٣,١٠) ظروف درجة الحرارة والضغط حيث تكون المادة فوق الحرجة.



الشكل رقم (٣,١٠). مخطط الطور موضعا المنطقة فوق الحرجة.

تشغل السوائل فوق الحرجة الحجم التام لأوعيتها، وعلى نحو صارم غازات. المذيبات السائلة فوق الحرجة لها بعض مميزات كل من السوائل والغازات. وتعتمد ذوبانية المذيبات على كثافة السائل فوق الحرج. ويمكن التحكم في المسافة بين الجزيئات، ومن ثم الكثافة، بالضغط المطبق. يُظهر الجدول رقم (٣,٧) درجات

الحرارة الحرجة والضغط الحرج لبعض المواد شائعة الاستخدام كمذيبات سائلة فوق الحرجة. يوضح الجدول رقم (٣,٨) كيف أن خواص السوائل فوق الحرجة لها علاقة بالسوائل المثالية والغازات\*.

الجدول رقم (٣,٧). درجات الحرارة الحرجة،  $T_c$ ، والضغط،  $P_c$ ، للمواد المستخدمة كسوائل فوق الحرجة.

المادة	$T_c/^\circ\text{C}$	$P_c/\text{bar}$
CO <sub>2</sub>	31.0	73.7
N <sub>2</sub> O	36.4	72.5
Propane	96.7	42.5
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	111.8	41.4
Xe	16.6	58.4
H <sub>2</sub> O	374.0	220.6
SF <sub>6</sub>	45.5	37.7

الجدول رقم (٣,٨). خواص مقارنة للغازات والسوائل فوق الحرجة والسوائل.

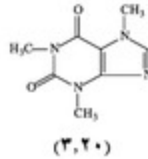
الكثافة/kg m <sup>-3</sup>	اللزوجة/10 <sup>3</sup> ×η/Pa s	معامل الانتشار (جزيئات صغيرة)/cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	
1	0.02	0.1	غاز مثالي
300-800	0.03-0.1	10 <sup>-4</sup>	سائل فوق الحرج
1000	1	10 <sup>-5</sup>	سائل

\* بعض استخدامات السوائل فوق الحرجة:

- مذيب بلمرة.
- كروماتوجرافيا سائلة.
- استخلاص العطور والنكهات.
- استخلاص النيكوتين من التبغ.
- استخلاص المذيبات والأحاديات المتبقية من البوليمرات.

واستخدم ثاني أكسيد الكربون كمذيب سائل فوق الحرج يتخطى كثيرا استخدام جميع المذيبات الأخرى. ثاني أكسيد الكربون مذيب غير قطبي، وكما هو متوقع، يُذيب الجزيئات العضوية غير القطبية كأفضلهم جميعا. كما أن إدخال مجموعات هيدروكسي وأمينو ونيتر و تقلل درجة الذوبان. عند درجة حرارة معطاة (عادة في المدى ٣٠-١٥٠°م) تتغير الذوبانية على مدى خمسين ضعفا بضبط الضغط. وينتج عن تقليل الضغط مذاب خالٍ من المذيب المصهور.

إزالة الكافيين، (٣،٢٠)، من البن بواسطة ثاني أكسيد الكربون فوق الحرج يُظهر مميزات المذيب السائل فوق الحرج. خواص المذيب لثاني أكسيد الكربون فوق الحرج تشبه تلك الخواص للهكسان (ويعكس ذلك الطبيعة غير القطبية) وخلات الإيثيل (ويعكس ذلك خواص حامض لويس). ويمكن أن تمتد خواص المذيب لثاني أكسيد الكربون فوق الحرج لتذيب الجزيئات الأكثر قطبية بإضافة كميات صغيرة (عادة حتى 5 mol%) من المذيب المشترك الأكثر قطبية. يُفضّل الميثانول والأسيتون كمذيبات مشتركة. ومع ضغط التشريعات البيئية لتقليل كميات المذيبات العضوية المستخدمة، ومن المحتمل انطلاقها إلى الغلاف الجوي، فقد استخدم ثاني أكسيد الكربون فوق الحرج كمذيب لألكلة فريدل-كرافت، بدلا من المذيبات العضوية والنواتج التي تحقق الربح العظيم. إنه مقترح أيضا كمذيب لاستخلاص المذيب من المعقدات الفلزية في إعادة معالجة الوقود النووي\*.



\* استخدام ثاني أكسيد الكربون بهذه الطريقة طبيعي للبيئة. يُزال ثاني أكسيد الكربون من الغلاف الجوي، ويستخدم، ثم يُعاد إلى الغلاف الجوي عند الانتهاء من استخدامه. لا توجد مشكلة إنتاج لثاني أكسيد الكربون.

## مسائل (٣, ١٧)

## Problems

(٣, ١) عندما يُذاب  $N_2O_4$  في حامض الكبريتيك  $v = 6$  و  $\gamma = 3$  (انظر القسم (٣, ١٣)

لتعريف كل من  $v$  و  $\gamma$ ). كم سترتفع قيمتها؟

(٣, ٢) ما المركبات المشابهة في نظام النشادر لكل من  $H_2O_2$  و  $HNO_3$  و  $HgO$  و  $CH_3OH$

و  $H_2CO_3$  و  $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$  في نظام الماء؟

(٣, ٣) إلى أي مدى سوف يتفاعل  $EtOH$  و  $NH_3$  و  $PhCO_2H$  في  $HF$  النقي؟

## المواد الصلبة في الهيكل المصهور

## Molten framework solids

## (٤،١) الأملاح المصهورة والأكاسيد

## Molten salts and oxides

تتضمن الأملاح الصلبة والأكاسيد المركبات الأيونية مثل كلوريد الصوديوم NaCl والمركبات القطبية في الهيكل التساهمي مثل أكسيد السليكون  $\text{SiO}_2$ ، والمركبات شبه الجزئية مثل كلوريد الزئبق الثنائي  $\text{HgCl}_2$ . وللمواد الصلبة في هيكلها المصهور تاريخ طويل لاستخدامها كمذيبات. فمثلا تم صنع الزجاج من (مصهور أكسيد السليكون وأكسيد الكالسيوم) منذ زمن بعيد مع إضافة أملاح فلزات عديدة كمذابات لإعطاء الألوان المختلفة. وتم استخدام الأملاح المصهورة كإلكترونيات منذ أن قام العالم Sir Humphry Davy بفصل فلزات المجموعتين الأولى والثانية من هيدروكسيدات المصهورة بالتحليل الكهربائي.

ويمكن تقسيم مثل هذه المصاهير إلى مصاهير أيونية *ionic melts*، وهي التي تتأين تماما، والمصاهير في الهيكل الزجاجي *framework/glass melts*، وهي التي تتأين جزئيا، والمصاهير الجزئية *molecular melts* مثل كلوريد الزئبق الثنائي  $\text{HgCl}_2$ ، وهو الذي يُظهر تأينا قليلا في المصهور. ويمكن أن تشمل المصاهير الأيونية على المركبات الأيونية الثنائية (مثل NaCl و KCl) أو كاتيونات عديدة الذرات (مثل  $\text{Et}_4\text{N}^+$ ) والأيونات (مثل  $\text{NO}_3^-$  و  $\text{SO}_4^{2-}$ ).

## (١، ١، ٤) التعاريف للمواد الصلبة في الهيكل المصهور

**Definitions in molten framework solids**

تتحطم مفاهيم الأحماض والقواعد، التي تُعد مفيدة ومناسبة كيميائياً مع المذيبات الجزيئية، وعند الأخذ في الاعتبار المواد الصلبة في الهيكل المصهور. فإن التعاريف المبنية على الأنواع الناتجة بكميات صغيرة من التآين الذاتي للمذيب الجزيئي لا تعتبر مناسبة عندما لا يوجد أيونات (مصهور ثاني أكسيد السليكون)، أو عندما تكون المذيبات تامة التآين (مصهور كلوريد البوتاسيوم). وفي عام ١٩٣٩م، أعطى يوسانوفيتش Usanovych تعريفاً عاماً للحمضية\*.

الحامض هو أي مادة تستطيع أن تكون أملاحاً مع القواعد بواسطة تعادلها، لتعطي الكاتيونات، وتتحد مع الأنيونات أو تقبل الإلكترونات. والقاعدة هي أي مادة تستطيع أن تكون أملاحاً مع الأحماض خلال التعادل، لتعطي الأنيونات، التي تتحد مع الكاتيونات أو تعطي إلكترونات.

هذا التعريف عام جداً، ويغطي سلوك حامض وقاعدة برونستد، وسلوك حامض وقاعدة لويس، ويمتد لوصف بعض تفاعلات الأكسدة والاختزال كتفاعلات حامض وقاعدة. على الرغم من أنها فكرة مفيدة، إلا أن تعريف Usanovych يمكن استخدامه عملياً أيضاً.

وقد طوّر لوكس وفلود Lux & Flood نظرية محدودة أكثر لوصف سلوك الأحماض والقواعد بمصطلحات أيون الأكسيد،  $O^{2-}$ ، ويمكن تطبيقها على المساهير مرتفعة الحرارة. ويُعرّف مفهوم لوكس-فلود الحامض بأنه مستقبل أيون الأكسيد *an oxide ion acceptor*، بينما القاعدة مانحة لأيون الأكسيد *an oxide ion donor* (المعادلة رقم ٤، ١).

\* تتفاعل الأحماض والقواعد في الأملاح المصهورة. وتحتاج تعاريف الأحماض والقواعد إلى الامتداد عند تلك التعاريف المستخدمة في السوائل الجزيئية.

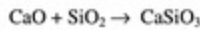
(٤,١)



أيون أكسيد حامض قاعدة

ف عند درجات الحرارة العالية، يتفاعل أكسيد الكالسيوم مع ثاني أكسيد السليكون ليعطي سليكات الكالسيوم (المعادلة رقم ٤,٢).

(٤,٢)

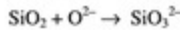


هنا، يتصرف CaO كمانح لأيون الأكسيد (أي قاعدة) (المعادلة رقم ٤,٣)، بينما يتصرف SiO<sub>2</sub> كمستقبل لأيون الأكسيد (المعادلة رقم ٤,٤).

(٤,٣)



(٤,٤)



يرتبط تعريف لويس-فلود جدا مع تعريف لويس. ويُعد أيون الأكسيد، O<sup>2-</sup>، قاعدة لويس، فعند تفاعل CaO مع SiO<sub>2</sub>، تكون أحماض لويس Ca<sup>2+</sup> و SiO<sub>2</sub> في تنافس مع قاعدة لويس O<sup>2-</sup>. إن فكرة لويس-فلود لقوة أيون الأكسيد المانح/المستقبل مساعدة جدا في فهم الكيمياء في مذيبات الأكسيد المصهور ومن ثم في الكيمياء الأرضية. أنشئ تدرج للحمضية/القاعدية النسبية للأكاسيد. أكاسيد مثل BaO و Cs<sub>2</sub>O هي الأكثر قاعدية، بينما SO<sub>3</sub> و Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> الأكثر حمضية\*.

من الممكن أن يمتد مفهوم لويس-فلود لتفاعلات الحامض والقاعدة لتتضمن الأيونات السالبة الأخرى مثل أيونات الفلور F<sup>-</sup>، والكلور Cl<sup>-</sup> (المعادلة رقم ٤,٥).

(٤,٥)



أيون هاليد حامض قاعدة

تفاعل فلوريد الصوديوم مع فلوريد الألمنيوم (المعادلة رقم ٤,٦) يعطي الكريوليت الذي يُعتقد أنه تفاعل حامض لويس وقاعدة حيث يتحد حامض لويس AlF<sub>3</sub> مع ثلاثة أيونات قواعد لويس F<sup>-</sup>.

\* تعريف لويس-فلود مفيد في المصاهير الأيونية بتراكيز عالية من الأيونات.





وبالتسلسل، في مصطلحات لوكس-فلود، فإن NaF هو مانح أيون الفلوريد (أي قاعدة) و  $\text{AlF}_3$  هو مستقبل أيون الفلوريد (أي حامض).

#### (٤, ٢) الهاليدات المصهورة

##### Molten halides

يمكن إذابة كلوريدات فلزات المجموعة الأولى بدون تفككها، ولكن درجات انصهارها عالية نسبياً، الجدول رقم (٤, ١). ويمكن تقليل درجات الانصهار بمخلوط الهاليدات لتكوين مخاليط حرجة التصلد (إيوتكتية) *eutectic*. مخلوط من 41 mole% مع 59 mole% له درجة انصهار  $٤٥٠^\circ\text{م}$ ، وملائم للدراسة. ومن عيوبه أن كاتيونات الليثيوم  $\text{Li}^+$  عرضة للتعقيد مع أي أنيونات أخرى موجودة. كما أن مخلوط مولاري بنسبة 1:1 من NaCl و KCl له درجة انصهار  $٦٥٨^\circ\text{م}$ . وتوصّل الأملاح المصهورة الكهرباء جيداً. فمثلاً، التوصيل النوعي لمصهور KCl عند  $٨٠٠^\circ\text{م}$  يكون ٢٢ ضعفاً لمحلول مائي 1 M من KCl عند  $٢٥^\circ\text{م}$ . المركبات الأيونية قابلة للذوبان بشدة في مثل هذه الأملاح المصهورة.

الجدول رقم (٤, ١). نقاط انصهار هاليدات المجموعة الأولى.

نقطة الانصهار	الهاليد
$613^\circ\text{C}$	LiCl
$801^\circ\text{C}$	NaCl
$776^\circ\text{C}$	KCl
$715^\circ\text{C}$	RbCl
$646^\circ\text{C}$	CsCl

ومثل هذه الكلوريدات المصهورة تحتوي على كاتيونات حامض لويس قليلة (كاتيونات فلزات المجموعة الأولى عموما لا تتعقد جيدا)، ولكن تركيز عالٍ من قاعدة لويس الجيدة. ولهذا فإنها أوساط جيدة لتكوين الكلوريدات المعقدة. وإذا أُذيب  $\text{CrCl}_3$  و  $\text{NiCl}_2$  في مصهور  $\text{KCl}$ ، تتكون الأنيونات  $[\text{CrCl}_6]^{3-}$  و  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  على التوالي. ولاتوجد تلك الكاتيونات في الماء. في مصهور  $\text{KCl}$  ويكون تركيز  $\text{Cl}^-$  مساويا  $35 \text{ M}$ . تركيز الماء للمحاليل المائية يساوي  $55.5 \text{ M}$ . غياب الماء المقترن بتركيز  $\text{Cl}^-$  العالي، يُفضّل إنتاج أنيونات كلورو معقدة.

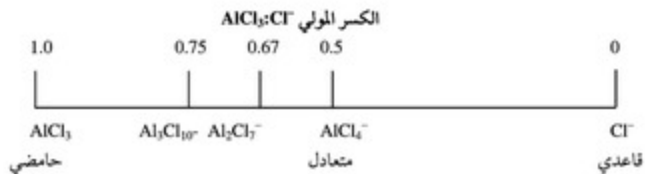
هذه القاعدية العالية غير مطلوبة عادة. وإضافة حامض لويس  $\text{AlCl}_3$  لمصهور  $\text{KCl}$  يقلل تركيز أيون الكلوريد الحر حيث يُصبح معقدا إلى  $\text{AlCl}_3$  (المعادلة رقم ٤,٧).



تحدث أيضا تفاعلات ثنائية مكونة من معقدات عديدة الأنوية (المعادلتان رقم ٤,٨ و رقم ٤,٩).



ويضبط النسبة المولية  $\text{AlCl}_3:\text{KCl}$ ، ويمكن عمل مصاهير متغيرة القاعدية، وذات درجات انصهار منخفضة (الشكل رقم ٤,١).



شكل رقم (٤,١). الحمضية والقاعدية في مصاهير  $\text{AlCl}_3:\text{KCl}$ .

## (٤,٣) الفلزات في الأملاح المصهورة

## Metals in molten salts

تذوب الفلزات عادة في أحد أملاحها المصهورة. ولهذا، سوف يذوب الصوديوم في مصهور NaCl، والكاديوم في مصهور CdCl<sub>2</sub>. وعندما يذاب فلز كهريته الموجبة أكبر (مثل Cs) في ملح فلز كهريته الموجبة أقل (مثل KCl)، سوف يحدث تفاعل الأكسدة والاختزال العادي، ومن ثم يُختزل K<sup>+</sup> ويتأكسد Cs (المعادلة رقم ٤,١٠). وسوف يتصرف الخليط مثل K في مصهور KCl. ومثل هذه المحاليل للفلزات يمكن الحكم عليها على امتداد تداخلات المذاب - المذيب.



## (٤,٣,١) التطور المهمل بين المذاب والمذيب

## Negligible solute solvent interaction

عندما يذوب البوتاسيوم في مصهور KCl يزداد التوصيل، ولهذا عند كسر مولي 0.42 يكون التوصيل ٤٠٠ ضعف الملح المصهور بمفرده. محاليل البوتاسيوم في مصهور KCl يكون لونها أزرق غامقاً، وتذكرنا بفلزات المجموعة الأولى (انظر القسم ٣.٣). التفاعل الابتدائي هو المعادلة رقم (٤,١١).



وكلما ارتفع تركيز الفلز، يحدث لمعان (بريق) للمحلول، على الرغم من أن التوصيلية قريبة من قيمتها للملح المصهور، بدلا مما تشبه الفلز. ومثل هذا السلوك مشابه لفلزات المجموعة الأولى في سائل النشادر. وبالطبع، لا يمكن إعادة تكوين البوتاسيوم الفلزّي بواسطة تبخير المذيب مثلما يحدث مع سائل النشادر.

(٤, ٣, ٢) التداخل الذي يمكن تقديره بين المذاب والمذيب

#### Appreciable solute solvent interaction

يذوب العديد من الفلزات، مثل الخارصين والكاديوم والزنك، في مصاهير كلوريداتها لتعطي أنواع غير عادية.

فعندما يُضاف الخارصين إلى مصهور كلوريد الخارصين  $ZnCl_2$  عند  $500^\circ C$  يتكون مصهور أصفر. وهذا يمكن تبريده إلى الزجاج الأصفر الدايمغناطيسي. وأكدت الدراسات الطيفية وجود أيونات  $Zn_2^{2+}$ ، (٤, ١)، كدليل على الخارصين غير الثابت جدا. عندما يُذاب الكاديوم في مصهور كلوريد الكاديوم  $CdCl_2$ ، يتكون محلول أحمر بواسطة التفاعل رقم (٤, ١٢).



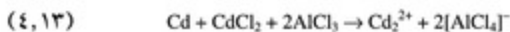
(٤, ١)



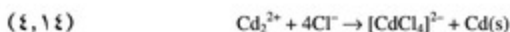
ويمكن تثبيت الأيون  $Cd_2^{2+}$ ، (٤, ٢)، المحتوي على الكاديوم الأحادي بإضافة  $AlCl_3$  لتقليل تركيز  $Cl^-$  (المعادلة رقم ٤, ١٣) ويمكن فصل  $Cd_2[AlCl_4]_2$  الصلب من المصهور.



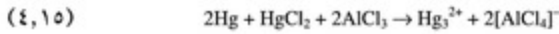
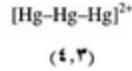
(٤, ٢)



ومع إضافة المزيد من  $Cl^-$ ، على سبيل المثال بإضافة  $KCl$ ، يختل تناسب أيون  $Cd_2^{2+}$  (المعادلة رقم ٤, ١٤).



ومع الزئبق في مصهور  $\text{HgCl}_2/\text{AlCl}_3$  ، يمكن أن يتكون الكاتيون الخطي  $\text{Hg}_3^{2+}$  ،  
(٤,٣) ، (المعادلة رقم ١٥) .



أظهرت الدراسات على مصاهير  $\text{BiCl}_3$  الكثير من البولي كاتيونات. أمكن التعرف على  $\text{Bi}_3^{3+}$  و  $\text{Bi}_5^{3+}$  و  $\text{Bi}_9^{3+}$  في مصاهير  $\text{BiCl}_3$  المحتوية على  $\text{AlCl}_3$  بكمية تكفي لجعل القاعدة (تركيز  $\text{Cl}^-$ ) منخفضة جدا. أمكن أيضا التعرف على تلك الأنواع في مذيب ثاني أكسيد الكبريت (انظر القسم ١٢, ٣) .

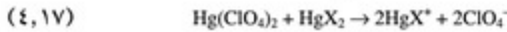
(٤,٣,٣) أملاح الفلزات عندما تكون القوى التساهمية سائدة

**Metal salts where covalent forces are dominant**

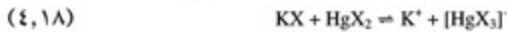
تنصهر هاليدات الزئبق الثنائي  $\text{HgX}_2$  ، عند درجات حرارة معتدلة ( $\text{HgBr}_2$  عند  $230^\circ\text{C}$  ،  $\text{HgCl}_2$  عند  $276^\circ\text{C}$ ) . ويمكن اعتبار المصاهير كمذبات جزئية تساهمية ، بدلا من الأيونية. توصل المصاهير الكهربية بفضل التأين الذاتي (المعادلة رقم ١٦, ٤) .



في تلك المصاهير، تعمل أملاح الزئبق الثنائي الأخرى، مثل  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  كأحماض معطية أيونات  $\text{HgX}^+$  (المعادلة رقم ١٧, ٤) .



تعمل هاليدات البوتاسيوم،  $\text{KX}$  ، كقواعد (المعادلة رقم ١٨, ٤) .



ويمكن أن يتفاعل  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  مع هاليدات الزئبق المصهورة في تفاعلات تعادل الأحماض والقواعد (المعادلة رقم ١٩, ٤) .



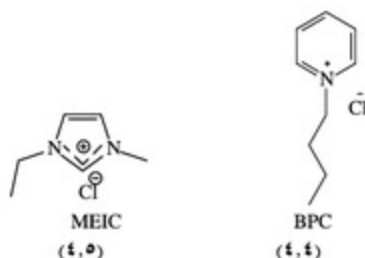
#### (٤, ٣, ٤) Non-metals in melts المصاهير في اللافلزات

يُظهر الكشف عن اليود  $\text{I}_2$  المذاب في مصهور  $\text{ICI}/\text{AlCl}_3$  أنه يمكن تكوين البولي كاتيونات  $\text{I}_3^+$  و  $\text{I}_5^+$ ، ويمكن فصل المركبات  $\text{I}_3[\text{AlCl}_4]$  و  $\text{I}_5[\text{AlCl}_4]$ . وهناك دليل على أن  $\text{I}_2^+$  مصهوراً أكثر حامضية. يكون التيليريوم في مصهور  $\text{TeCl}_4/\text{AlCl}_3$  كاتيون  $\text{Te}_6^{2+}$  الرباعي المستوي الذي يمكن فصله على شكل  $\text{Te}_6(\text{AlCl}_4)_2$ .

#### (٤, ٤) الأملاح منخفضة الانصهار

##### Low melting salts

الأملاح المصهورة لها توصيلية عالية، وتُعدُّ أوساطاً ممتازة للتفاعلات الكهروكيميائية. ويمكن الكشف عن الأملاح التي تكون سائلة عند درجة حرارة الغرفة من أجل الاستخدام التجاري. ثبت أن الملحين، N-كلوريد بيوتيل البيريدينيوم N-butylpyridinium chloride (BPC)، (٤,٤)، (نقطة انصهاره  $131.5^\circ\text{C}$ ) و ١-ميثيل-٣-إيثيل-٣-إيثيل كلوريد الإيميدازوليوم 1-methyl-3-ethylimidazolium chloride (MEIC)، (٤,٥)، (نقطة انصهاره  $87^\circ\text{C}$ )، لهما استخدامات خاصة. عند خلطهم مع  $\text{AlCl}_3$ ، تنخفض نقطة الانصهار، وهذه المخاليط تكون سائلة عند درجة حرارة الغرفة. على سبيل المثال، ١-ميثيل-٣-إيثيل كلوريد الإيميدازوليوم المخروط مع  $40-60 \text{ mole} \% \text{ AlCl}_3$  يكون سائلاً عند  $25^\circ\text{C}$ . يقلل  $\text{AlCl}_3$  أيضاً قاعدية لويس للمذيب. تلك الأملاح السائلة لها مدى ثبات أكسدة واختزال واسع مقداره  $\pm 2 \text{ V}$ ، ولهذا فإنها مذيبيات كهروكيميائية مثالية.



ويحتاج تحضيرها إلى الاهتمام والعناية. كما أن تنقية الكواشف تعتبر ضرورية. ومن الضروري الحفاظ عليها بعيدا عن الماء. حيث يتفاعل ثلاثي كلوريد الألمنيوم ليعطي HCl وأكس هاليدات الألمنيوم. يمكن إزالة HCl بإضافة  $\text{EtCl}_3$  (المعادلة رقم (٤,٢٠)).



بينما يمكن إزالة أوكسي هاليدات الألمنيوم بإضافة الفوسجين (المعادلة رقم (٤,٢١)).



تلك المصاهير الأيونية في درجة حرارة الغرفة تُعد أوساط تحضير ممتازة لمعقدات الكلورو للفلزات الانتقالية، وبطريقة مشابهة للمصاهير عالية درجة الحرارة. ومع مدى ثباتها الكهروكيميائي الواسع فإنها تُبدي مسارات جذابة لمعقدات الكلورو لحالات الأكسدة غير العادية.

الجدول رقم (٤,٢). بعض الأنواع المدروسة في مصاهير  $\text{MEIC/AlCl}_3$ .

$\text{TiCl}_6^{2-}$	$\text{MnCl}_4^{2-}$	$\text{RuCl}_6^{2-}$
$\text{MoCl}_6^{3-}$	$\text{ReCl}_6^{3-}$	$\text{OsCl}_6^{3-}$
$\text{MoCl}_6^{2-}$	$\text{ReCl}_6^{2-}$	$\text{IrCl}_6^{3-}$
$\text{Mo}_2\text{Cl}_8^{3-}$	$\text{FeCl}_4^-$	$\text{NiCl}_4^{2-}$
$\text{WCl}_6^{2-}$	$\text{FeCl}_4^{2-}$	$\text{CuCl}_4^{2-}$

(١، ٤، ٤) أملاح كلورو نحاسات الأحادية عند درجة حرارة الغرفة

#### Chlorocuprate(I) room-temperature molten salts

واستخدم كلوريد النحاس الأحادي كحامض لويس بطريقة مشابهة لكلوريد الألمنيوم  $AlCl_3$ . عندما يُخلط  $CuCl$  مع بعض هيدروكسي كلوريدات ألكيل أمونيوم،  $R_3NH^+Cl^-$ ، ينتج زيوتا لونها أصفر باهت مخضر أو أخضر فاتح وهي تُعد سوائل أيونية عند درجة حرارة الغرفة.

وأكثرها دراسة المتكونة من  $Et_3NH_2Cl^-$  (المعادلة رقم ٤،٢٢) والجدول رقم (٤،٣).



الجدول رقم (٤،٣). خواص  $Et_3NH^+[CuCl_2]^-$  عند  $٢٥^\circ C$ .

$123 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$	اللزوجة، $\eta$
$4.3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$	التوصيل النوعي، K

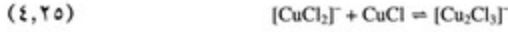
وتحدث تفاعلات مشابهة مع  $Et_3PH^+Cl^-$  و  $Et_3PCl^+Cl^-$ . المركبات الألكيلية الأحادية والثنائية والرابعة المقابلة تكون مواد صلبة عند درجة حرارة الغرفة. يمكن إضافة جزيء ثاني من  $CuCl$ ، مع استمرار بقاء المصهور في درجة حرارة الغرفة (المعادلة رقم ٤،٢٣).



إن مركبات كلورو نحاسات الأحادية حساسة جدا لأكسدة الهواء الجوي إلى النحاس الثنائي، والمنع الصارم للأكسجين ضروري جدا للتحضير والدراسة. هذا الاستعداد للأكسدة يحد من استخدامها. وترتبط أيونات كلورو نحاسات الأحادية بالتوازنات من المعادلة رقم (٤،٢٤) إلى رقم (٤،٢٦).







تتصرف هذه المصاهير كأوساط تركيز  $\text{Cl}^-$  فيها عالٍ. وأظهرت الدراسات على هاليدات الفلزات الانتقالية في مصاهير كلورو نحاسات الأحادية معقدات الكلورو الفلزية المتوقعة (الجدول رقم ٤,٤).

الجدول رقم (٤,٤). معقدات الكلورو المتكونة في المصاهير.

الغالب	الأصناف في المصهور	الغالب	الأصناف في المصهور
$\text{CoCl}_2$	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	$\text{NiCl}_2$	$[\text{NiCl}_4]^{2-}$
$\text{CrCl}_3$	$[\text{CrCl}_6]^{3-}$	$\text{FeCl}_3$	$[\text{FeCl}_6]^{3-}$
$\text{TiCl}_3$	$[\text{TiCl}_6]^{3-}$	$\text{MnCl}_3$	$[\text{MnCl}_4]^-$
$\text{VCl}_3$	$[\text{VCl}_6]^{3-}$		

يعطي النظام ١-ميثيل-٣-إيثيل كلوريد الإيميدازوليوم/كلوريد النحاس الأحادي مصاهير أيونية مشابهة عند درجة حرارة الغرفة.

#### (٤,٤,٢) البروتونات في المصاهير الحمضية

##### Protons in acidic melts

عندما يذاب  $\text{HCl}$  في مخلوط 1:1 من ١-ميثيل-٣-إيثيل كلوريد الإيميدازوليوم (MEIC)، (٤,٥)، وكلوريد الألمنيوم  $\text{AlCl}_3$ ، فإن المخلوط يتصرف كحامض فائق الحمضية مع دالة هامت الحمضية (انظر القسم ٢,١)  $-12.6$   $\text{H}_0$ . في مخلوط 1:2 من  $\text{MEIC}:\text{AlCl}_3$ ، يمكن الحصول على  $\text{H}_0$  منخفضة حتى  $-18$ . مثل هذه الأوساط عالية الحمضية أسهل جدا في التعامل معها من الأحماض فائقة الحمضية التقليدية  $\text{HF}/\text{SbF}_5$  أو  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SbF}_5$  في تلك المصاهير الحمضية، إن الأنواع المحتوية على الهيدروجين فقط تكون جزئية حتى يمكن أن يتذاب  $\text{HCl}$  بواسطة  $\text{AlCl}_4^-$  و  $\text{Al}_2\text{O}_7$  بواسطة  $\text{MEI}^+$ .

## (٤, ٤, ٣) رباعي ألكيل النشادر رباعي ألكيل البورات

**Tetraalkylammonium tetraalkylborates**

كلا المصهورين اللذين سبق ذكرهما لهما خواص حامض وقاعدة لويس ملموسة. إن المصاهير الأيونية في درجة حرارة الغرفة بدون هذه الخواص المانحة والمستقبلة هي المبنية على رباعي ألكيل النشادر رباعي ألكيل البورات. أهم الأمثلة المدروسة  $[Et_3(n\text{-hexyl})N^+][Et_3(n\text{-hexyl})B]^-$ . هذا الملح سائل عند درجة حرارة الغرفة، ولكن له لزوجة أعلى ملموسة عند السائل الجزيئي التساهمي المحتوي على وحدات متشابهة، مثل ثلاثي إيثيل هكسان. وذوبانية المذابات مشابهة للمذابات في الألكانات. يبدو أن مثل هذه المركبات الأيونية السائلة ليس لديها أي مميزات خاصة كأوساط تفاعل.

## (٤, ٥) مصاهير نترات فلزات المجموعة الأولى

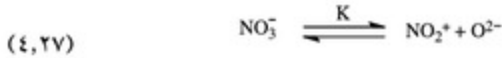
**Group 1 metal nitrate melts**

نترات فلزات المجموعة الأولى لها نقاط انصهار أقل من الكلوريد المقابلة (الجدول رقم ٤.٥).

الجدول رقم (٤, ٥). نقاط انصهار نترات المجموعة الأولى مقارنة مع كلوريداتها.

النترات	نقطة الانصهار (MP/°C)	الكلوريد	نقطة الانصهار (MP/°C)
LiNO <sub>3</sub>	255	LiCl	613
NaNO <sub>3</sub>	307	NaCl	801
KNO <sub>3</sub>	334	KCl	776

ويخلط الأملاح يمكن عمل مصاهير منخفضة الانصهار حرجة التصلد،  $NaNO_3/KNO_3$  بنسبة 1:1 عند ٢٢٠°م،  $LiO_2/KNO_3$  بنسبة 1:1.33 عند ١٣٢°م. يمكن أن تعمل النترات المصهورة كتقواعد لويس-فلود ضعيفة (مانحات أيون أكسيد) مع التوازن رقم (٤, ٢٧) يحدث فقط لمدى ضعيف جدا.

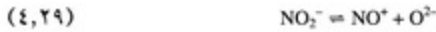


ثابت التوازن K يساوي  $2.7 \times 10^{-26}$  M عن  $٢٥٠^\circ\text{C}$ ، ويساوي  $5.7 \times 10^{-24}$  M عند  $٣٠٠^\circ\text{C}$  في  $1:1 \text{ NaNO}_3/\text{KNO}_3$ .

ومع التسخين، تتفكك النترات إلى نيتريت (المعادلة رقم ٤,٢٨)، وتحتوي مصاهير النترات أيضا على بعض النيتريت.



وتُعد النيتريتات قواعد لويس-فلود أقوى من النترات مع ثابت توازن للمعادلة رقم ٤,٢٩ أكبر قليلا  $10^{10}$  من النترات.



تحتوي النترات المصهورة على  $\text{NO}_2^-$  و  $\text{O}_2$  و  $\text{NO}^+$  و  $\text{NO}_2^+$ ، وأيضا  $\text{NO}$  و  $\text{NO}_2$  المتكون بواسطة تفاعل تلك الأيونات. ومع هذه الزيادة من الكواشف، تُعد النترات المصهورة عوامل مؤكسدة قوية. من الأفضل أن تتجنب التلامس مع الفلزات النشطة مثل الألمنيوم، وكذلك السيانيدات والمركبات العضوية أو المواد الأخرى التي يسهل أكسدتها، يمكن أكسدتها بقوة تحضيرية. واستخدمت مصاهير النترات كفلزات مهبطية إلكترولية مع غطاء سميك من أكسيد الفلز. واستخدمت مصاهير النترات لتحضير أكاسيد الفلزات من أملاحها. كما يمكن تحضير الأكاسيد المستخدمة تجاريا مثل الألومينا ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) والزركونيا ( $\text{ZrO}_2$ ) والتيتانيا ( $\text{TiO}_2$ ) والهافنيا ( $\text{HfO}_2$ ) واليتريا ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) لاستخدامها كحفازات أو داعمة للحفازات.

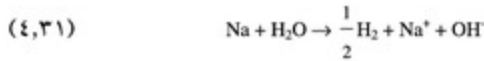
## (٤,٦) مصاهير الهيدروكسيدات كمذيبات

## Hydroxide melts as solvents

استخدمت هيدروكسيدات الفلزات المصهورة بواسطة Sir Humphry Davy عام ١٨٠٧م في تحضيراته الكهروكيميائية الرائدة لفلزات المجموعتين الأولى والثانية. وحيث إن هيدروكسيد الصوديوم وهيدروكسيد البوتاسيوم لهما نقاط انصهار عالية (٣١٨ و٣٦٠م° على التوالي) فإن الدراسات تُجرى عادة على مخلوط ١:١ (نقطة الغليان ١٧٠م°). يخوض أيون الهيدروكسيد إضافة بروتون آلية (المعادلة رقم ٤,٣٠).



ومع توافق تعريف الأحماض والقواعد بمصطلحات إنتاج الأنواع المتكونة في التأيين الذاتي للمذيب، في الهيدروكسيدات المصهورة يكون الماء حمضياً، بينما أكاسيد الفلزات مثل CaO تكون قاعدية. ويمكن رؤية حمضية الماء من تفاعله العنيف مع فلز الصوديوم في الهيدروكسيد المصهور (المعادلة رقم ٤,٣١).



نافذة ثبات الأكسدة والاختزال حوالي 2V، من اختزال كاتيون فلز المجموعة الأولى إلى العنصر إلى أكسدة الهيدروكسيد إلى الأكسيد الفائق.

## (٤,٧) الأكاسيد كمذيبات

## Oxides as solvents

مدى الأكاسيد من المركبات الأيونية مثل  $MgO$  و  $Li_2O$  عبر المواد الأصلية في الشكل القطبي مثل  $B_2O_3$  و  $SiO_2$  إلى السوائل الجزيئية مثل  $CO_2$  و  $SO_2$ . فوق نقاط انصهارهم، تأين السوائل في الشكل القطبي لها لزوجات عالية جداً (الجدول رقم ٤,٦) وتوصيل نوعي منخفض جداً،  $<10^{-5} S cm^{-1}$ .

الجدول رقم (٤,٦). نقاط الانصهار واللزوجة لبعض الأكاسيد.

	نقطة الانصهار $M_p/^\circ C$	اللزوجة $\eta/Pa s$
$B_2O_3$	450	$10^4$
$SiO_2$	1710	$10^6$
$GeO_2$	1115	$10^6$
$As_2O_3$	309	$10^5$

المزيد من الأكاسيد الأيونية لها نقاط انصهار عالية، ولكن التوصيل النوعي أعلى بكثير (الجدول رقم ٤,٧).

الجدول رقم (٤,٧). نقاط الانصهار والتوصيل النوعي لبعض الأكاسيد.

	نقطة الانصهار $M_p/^\circ C$	التوصيل النوعي $\kappa / S cm^{-1}$
$MgO$	2800	35
$CaO$	2580	40
$Al_2O_3$	2050	15
$TiO_2$	1650	10

سوف تُذيب أكاسيد الهيكل المصهور الأكاسيد الأيونية، مقللة درجات الانصهار. وهكذا، سوف يذيب  $SiO_2$  و  $B_2O_3$  كلا من  $Li_2O$  و  $CaO$  و  $FeO$  و  $CoO$  و  $PbO$  مقللا درجة الانصهار حتى  $400^\circ C$ . وتعكس توصيلية المصاهير الأيونات في المحلول. أيضا، تقل اللزوجة كثيرا. إضافة  $2.5 \text{ mole\% } K_2O$  إلى  $SiO_2$  عند  $1600^\circ C$  تقلل اللزوجة من  $2 \times 10^6$  إلى  $2 \times 10^2 Pa s$ . عندما تُضاف الأكاسيد الأيونية فإن أنيونات الأكسيد تشوش الشكل البنائي لهيكل  $SiO_2$ ، وتتكون الوحدات الأيونية الأصغر. بالنسبة إلى  $CaO$  50% في  $SiO_2$  وليستونيت (wolstonite) يتكون الشكل البنائي من كاتيونات  $Ca^{2+}$  وأنيونات  $Si_3O_9^{6-}$ .

**Glass (١, ٧, ٤)**

تمثل مصاهير تلك الأكاسيد أساس صناعة الزجاج. تبرد مصاهير  $\text{SiO}_2$  مع  $\text{Na}_2\text{O}$  مذاب (مضاف على شكل  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) و  $\text{CaO}$  (مضاف على شكل  $\text{CaCO}_3$ ) لتعطي زجاج "الصودا" العادي الذي يولف 90% من إنتاج الزجاج. إضافة  $7-10\% \text{B}_2\text{O}_3$  تكون زجاج بورو سليكات المألوف. وتمنح محاليل أكاسيد الفلزات الانتقالية اللون. ولهذا، فإن  $\text{CaO}$  المضاف يصنع الزجاج الأزرق،  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  الأخضر،  $\text{NiO}$  البنفسجي،  $\text{FeO}$  الأخضر. يتكون الزجاج الخاص بإذابة مواد مضافة أخرى. على سبيل المثال، إضافة  $\text{PbO}$  تعطي زجاج الرصاص، المقيد في الحماية من الإشعاع. خواص المذيب لمصاهير  $\text{SiO}_2$  أساسية لإنتاج مواد الألياف البصرية المستخدمة في نقل المعلومات.

**(٨, ٤) مسائل****Problems**

- (١, ٤) لماذا يكون  $\text{AgCl}$  ذائبا في مصهور  $1:2 \text{AlCl}_3:\text{MEIC}$ ، متى تتوقع أن تجبر أيونات الكلوريد التوازن  $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$  نحو الجانب الأيسر؟
- (٢, ٤) لماذا يوجد بولي كاتيونات اليود في الهاليدات المصهورة وفي الأحماض فائقة الحمضية، ولكن لا يوجد في المذيبات الأخرى؟

## المسرد والاختصارات

### Glossary and abbreviations

ثابت ثنائي الكهربية، السماحية النسبية	$\epsilon_r$
اللزوجة	$\eta$
التوصيل النوعي	K
العزم ثنائي القطب	$\mu$
معامل الانكسار (عند $\lambda = 589.3 \text{ nm}$ )	$n_D$
اللوغاريتم السالب لثابت تفاعلات انتقال البروتون الآلية، ثابت التوازن للتفاعل المتوازن: $2\text{HS} = \text{H}_2\text{S}^+ + \text{S}^-$	$\text{pK}_{\text{acid}}$
العدد المستقبل (انظر القسم ١.٥)	AN
ثنائي ميثيل فورماميد -N,N	DMF
ثنائي ميثيل سلفوكسيد	DMSO
العدد المانح (جوتمان) (انظر القسم ١.٥)	DN
القوة المدافعة الكهربية	EMF
مستقبل زوج إلكتروني	EPA
مانح زوج إلكتروني	EPD
مستقبل رابطة هيدروجينية	HBA
مانح رابطة هيدروجينية	HBD
سداسي ميثيل فسفور أميد (=HMPT)	HMPA

سداسي ميثيل فسفوريك ثلاثي أميد (HMPA=)	HMPT
الكتلة المولية النسبية	RMM
رباعي هيدرو فيوران	THF
المذيب HS يمكن أن ينتقل إليه بروتون ليعطي $H_2S^+$ ويمكن أن ينتزع منه بروتون ليعطي $S^-$	مذيب مانح للبروتون
مذيب يتكون من جزيئات ثنائية القطب	مذيب ثنائي القطب
المذيب الذي تذوب فيه المركبات الأيونية جيدا لتعطي محاليل موصلة جيدة للكهرباء	مذيب إلكتروني
كاتيون وأنيون مرتبطان معا بقوة كهربية ساكنة، مع توريظ صغير للمذيب	زوج أيوني
المذيب الذي تذوب فيه المركبات الأيونية بفضالة، ويعطي تجمعه توصيلية منخفضة	مذيب غير إلكتروني
المذيب الذي لا تتذاب فيه بسهولة المركبات العضوية ثنائية القطب أو الأيونات غير العضوية	مذيب غير قطبي
المذيب الذي لا يُنتج بروتونات بسهولة	مذيب غير مولد للبروتونات
المذيب الذي تتذاب فيه المركبات العضوية ثنائية القطب والأيونات غير العضوية	مذيب قطبي
المذيب الذي تتحرك فيه الإلكترونات بسهولة تحت تأثير مجال كهربي	مذيب قابل للاستقطاب
نتائج حركة إلكترون في جزيء نتيجة لمجال كهربي خارجي	الاستقطاب
المذيب الذي يعطي البروتونات بسهولة (≡ مولد للبروتونات)	مذيب مانح للبروتونات
المذيب الذي يُنتج البروتون بسهولة	مذيب مولد للبروتونات
مذيب بذرة (ذرات) محتوية على زوج منفرد حيث يمكن انتقال بروتون إليه بسهولة	مذيب ألف للبروتونات
المذيب الذي لا يمكن انتقال بروتون إليه بسهولة	مذيب كاره للبروتونات



الجدول رقم (أ-١). المذيبات اللامائية الجزيئية الشائعة وخواصها.

Solvent (with common abbreviation)	Mp/°C	Bp/°C	pK <sub>a</sub> <sup>a</sup>	$\epsilon$ at 25 °C unless given	n <sub>D</sub> at 20 °C unless given	$\mu$ <sup>b</sup>	DN ref. sec <sup>1</sup>	E <sup>2</sup>
Acetic acid (AcOH)	16.7	117.9	14.45	6.15 (20 °C)	1.3719	1.68	20	0.02
Aniline	-64.7	56.1	32.5	20.56	1.3567	2.09	17	0.355
Acetonitrile (AN)	-43.8	81.8	>33.3	35.9	1.3441	3.44	14.1	0.47
Acetone	-77.7	-33.35	32.5(-33°C)	23.9 (-33°C)	1.325(15°C)	1.62	-50	
Benzene	5.5	80.1		2.27	1.5011	0	0.1	0.111
Bromine trifluoride	8.8	125.8		107		1.19		
Chloroform	-63.5	61.2		4.81	1.4659	1.15	4	0.259
Cyclohexane	6.7	80.7		2.02	1.4062	0		0.005
Dichloromethane (DCM)	-49.9	39.6		8.93	1.4242	1.14	1	0.309
Diethyl ether	-116.3	34.4		4.23	1.3524	1.15	19.2	0.117
N,N-Dimethylformamide (DMF)	-30.4	153.0	27-29	36.71	1.4395	3.86	26.6	0.404
Dimethyl sulfoxide (DMSO)	18.5	189	33.3	46.45	1.4733	3.3	25.8	0.444
Dinitrogen tetroxide	-11.2	21.15		2.42		0		
Ethanol (EtOH)	-114.5	78.3	18.88	24.56	1.3814	1.66	-32	0.684
Ethyl acetate	-83.55	77.1	22.83	6.02	1.3724	1.88	17.1	0.228
Ethylendiamine 1,2-diaminoethane	8.5	118	15.2	12.9	1.4543	1.90	56	0.350
Fluoroacetic acid	-89.0	162.7	7.4			3.78 <sup>b</sup>		
Hexane	-95.3	68.7		1.88	1.3749	0	0	0.012
Hexamethylphosphoramide p-MFA, HMTA <sup>3</sup>	7.2	233	23.55	29.6	1.4568	5.54	30.8	0.315
Hydrazine	1.4	113.5	13	52.9	1.5568	1.65	44	
Hydrogen fluoride	-83.36	18.51	12.3	84		1.83		
Methanol	-97.7	64.5	17.2	32.66	1.3294	2.87	18-59	0.702
Nitromethane	-28.55	101.2	>24	36.84	1.3819	3.56	2.7	0.461
Sulfur dioxide	-75.5	-10.1		20(-40°C)	1.357(13 °C)	1.62		
Sulfuric acid	10.4	-290(d)	3.33	100	1.43	2.73		
Tetrahydrofuran (THF)	106.4	66.0		7.58	1.4072	1.75	20	0.207
Water (for comparison)	0.0	100	14.0	78.2	1.3330	1.83	15-33	1.000

<sup>a</sup>Completions of pK<sub>a</sub> data may be in molality or molarity units which accounts for variations.

<sup>1</sup>A range of values reflects disagreement between various techniques.

<sup>3</sup> From molecular modelling calculation.

<sup>b</sup> Hexamethylphosphoric triamide.

## المراجع

### Bibliography

- T. A. Donnell, *Superacids and Acidic Melts as Inorganic Reaction Media*, VCH, Weinheim, 1993.
- J. J. Lagowski, (Ed.), *The Chemistry of Non-aqueous Solvents*, Vols 1-5, Academic Press, New York, 1966-1978.
- G. Mamantov and A. I. Popov, (Eds.), *Chemistry of Nonaqueous Solutions — Current Progress*, VCH, New York, 1994.
- Y. Marcus, *Ion Solvation*, Wiley-Interscience, Chichester, 1985.
- D. Nicholls, *Inorganic Chemistry in Liquid Ammonia*, Elsevier, Amsterdam, 1979.
- O. Popovych and R. P. T. Tomkins, *Nonaqueous Solution Chemistry*, Wiley, New York, 1981.
- Ch. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2nd Edn, VCH, Weinheim, 1988.
- L. Šafářík and Z. Stránský, *Titrimetric Analysis in Organic Solvents*, Vol 22 of Wilson and Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry, Ed. G. Svehla, Elsevier, Amsterdam, 1986.
- B. Trémillon, *Reactions in Solution — an Applied Analytical Approach*, Wiley, Chichester, 1997.

## إجابات المسائل

### Answers to problems

(١,١) بينما يكون  $\epsilon$  متتبيئ جيد للقطبية، فإن الخواص الكيميائية الأخرى للمذيبات هامة. هنا، الأعداد المانحة للأسيتونيتريل (14.1) والبيريدين (33) وهي ليست أعلى من الماء. النحاس (I) الأحادي كاتيون لئِن، والأسيتونيتريل والبيريدين مذيبات لينة لها ألفة خاصة للكاتيونات اللينة.

(١,٢) يزدوج حامض الخليك بقوة ليعطي سائلا منخفض القطبية (انظر القسم ٣,١). في وجود زيادة من الماء ذي الرابطة الهيدروجينية تنكسر الجزئيات المزدوجة.

(٢,١) أ) المذيبات التي تغطي مدى الرقم الهيدروجيني 0-7 pH على الشكل رقم (٢,٢) تتضمن الماء والإيثانول والأسيتونيتريل. جميعها يمكن استخدامها.

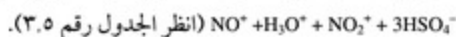
ب) المذيبات التي تغطي مدى الرقم الهيدروجيني 20-27 pH على الشكل رقم (٢,٢) تتضمن الأسيتونيتريل وثنائي ميثيل فورماميد ... إلخ.

(٢,٢) ١) يتم نشدرة  $N^3-$  في سائل النشادر إلى الأميد،  $3NH_3 + N^{3-} \rightarrow 4NH_2^-$ ، ثم يكون قاعديا.

(٢) في سائل النشادر يكون حامض الخليك حامضاً قوياً، ويتفكك تماماً إلى  $\text{NH}_4^+$  و  $\text{OAc}^-$ . وهكذا فإن KOAc يمثل ملح الحامض (HOAc) وقاعدة قوية ( $\text{KNH}_2$ ) ولا يغير من الحمضية/القاعدية في سائل النشادر.

(٣) يذوب NaHSO<sub>4</sub> في H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ليعطي أيونات HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>، أيون اللاتيات لحامض الكبريتيك. إنه يجعل المحلول أكثر قاعدية.

(٣، ١) يذوب N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ليعطي NO<sup>+</sup> و NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. ولهذا فإن النواتج النهائية تكون:



(٣، ٢) N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> و NH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (نيتراميد)، Hg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> و CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> و OC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (يوريا)



(٣، ٣) HF النقي مانح بروتون نقي جداً، ولهذا فإن EtOH سوف ينتقل إليه بروتون

ليصبح EtOH<sup>+</sup>، NH<sub>3</sub> سوف ينتقل إليها بروتون لتصبح NH<sub>4</sub><sup>+</sup>، وسوف ينتقل

بروتون إلى PhCO<sub>2</sub>H ليصبح PhCO<sub>2</sub>H<sup>+</sup>.

(٤، ١) في المصاهير الغنية بالكلوريد، يُكوّن حامض لويس Ag<sup>+</sup> أيونات كلورو

معقدة ذاتية  $[\text{AgCl}_n]^{(n-1)-}$  حيث (n = 2-4).

(٤، ٢) تُعد بولي كاتيونات اليود أحماض لويس قوية والتي تتناسق ومن ثم تتفاعل

مع قواعد لويس. في الأحماض فائقة الحمضية والمصاهير الغنية بكلوريد الألمنيوم

فإن تراكيز قواعد لويس تكون منخفضة جداً ومن ثم فإن الكاتيونات الفعالة جداً

لن تجد مادة متفاعلة لتفككها.

## ثبتت المصطلحات

أولاً: عربي - إنجليزي



reduction of solvent	اختزال المذيب
supercritical fluids uses	استخدامات السوائل فوق الحرجة
solvents uses	استخدامات المذيب
acids and bases levelling	استواء الأحماض والقواعد
solvent levelling	استواء المذيب
solvent extraction	الاستخلاص بالمذيب
polarization	الاستقطاب
induced polarization	الاستقطاب المستحث (المحفز)
orientational polarization	الاستقطاب الموجه
oriental polarization	الاستقطاب الموجه
levelling	الاستواء (التعليية)
homoconjugation	الاقتران المتجانس
autoprotolysis	الانتقال الذاتي للبروتون

sulfuric acid autoprotolysis	الانتقال الذاتي للبروتون في حامض الكبريتيك
donor acids	الأحماض المانحة
superacids	الأحماض فائقة الحمضية
HSAB and solvents	الأحماض والقواعد القاسية والليونة والمذيبات
ion pairs	الأزواج الأيونية
ion-pairs in ammonia	الأزواج الأيونية في النشادر السائلة
ion-pairs in acetic acid	الأزواج الأيونية في حامض الخليك
acetonitrile	الأسيتونيتريل
oxidation of hydrogen fluoride	الأكسدة في فلوريد الهيدروجين
alkalides	الأكاليدات
low melting salts	الأملاح منخفضة الانصهار
ammoniated electrons	الإلكترونات النشادرية
electrons in liquid ammonia	الإلكترونات في النشادر السائلة
electrides	الإلكتريدات
proton transfer in sulfuric acid	انتقال البروتون في حامض الكبريتيك
$\epsilon_r$ , see dielectric constant	انظر ثابت ثنائي الكهربية
$\delta$ , see solubility parameter	انظر متغير الذوبانية
apatite	أباتيت
Lewis acids	أحماض لويس

acceptor acids	أحماض مستقبلة
solvation numbers of anions	أعداد التزاوب للأنيونات
cations solvation numbers	أعداد التزاوب للكاتيونات
molten oxides	أكاسيد مصهورة
oxidation of solvent	أكسدة المذيب
molten salts	أملاح مصهورة
lyate ion	أيون لايات
lyonium ion	أيون ليونيوم
ethanol	إيثانول
ethylenediamine	إيثيلين ثنائي الأمين



protons in acidic melts	البروتونات في المصاهير الحمضية
polycations in superacids	البولي كاتيونات في الأحماض فائقة الحمضية
polycations in molten salts	البولي كاتيونات في الأملاح المصهورة
Brönsted	برونستد



self-ionization of liquid ammonia	التأين الذاتي للنشادر السائلة
self ionization of dinitrogen tetroxide	التأين الذاتي لثنائي النيتروجين رباعي الأكسيد

self -ionization, see autoprotolysis	التأين الذاتي ، انظر الانتقال الذاتي للبروتون
cavities in liquid ammonia	التجاويف في النشار السائلة
cavity in solvent	التجويف داخل المذيب (جوف المذيب)
solvolysis	التحلل بالتفاعل مع المذيب
bromine trifluoride electrolysis	التحليل الكهربائي لثلاثي فلوريد البروم
ion-solvent interactions	التداخلات بين الأيون والمذيب
dipole-solvent interactions	التداخلات ثنائية القطب - المذيب
dipole-dipole interactions	التداخلات ثنائية القطب-ثنائية القطب
solvatochromism	التذابب اللوني
solvation in liquid ammonia	التذابب في النشار السائلة
solvolysis in liquid ammonia	الترباط ببزيمات المذيب في النشار السائلة
speciation in sulfuric acid	التطور النوعي في حامض الكبريتيك
solubility-governed reactions	التفاعلات المحكومة بالذوبانية
reactions in superacids	التفاعلات في الأحماض فائقة الحمضية
discrimination, see differentiation	التمييز ، انظر المفاضلة
conductance in sulfuric acid	التوصيل في حامض الكبريتيك
effect of solvent on solvation enthalpies	تأثير المذيب على إنثالبي التذابب
effect of solvents on NMR chemical shifts	تأثير المذيبات على الإزاحات الكيميائية للرنين النووي المغناطيسي



effect of solvents on redox potentials	تأثير المذيبات على جهود الأكسدة والاختزال
dispersion attraction	تجاذب التشتت (التفريق)
solvent cavity	تجويف المذيب (جوف المذيب)
cryoscopy in sulfuric acid	تحديد نقطة تجمد السوائل في حامض الكبريتيك
solvolysis of anions	تحلل الأنيونات بالتعامل مع المذيب
solvolysis of neutral molecules	تحلل الجزيئات المتعادلة مع المذيب
solvolysis of cations	تحلل الكاتيونات بالتعامل مع المذيب
dipole-dipole interaction	تداخل ثنائي القطب-ثنائي القطب
$\pi^*$ scale of dipolarity/polarizability	تدرج (مقياس) $\pi^*$ للققطبية الثنائية/القابلية للاستقطاب
pH scale	تدرج (مقياس) الرقم الهيدروجيني
physical polarity scales	تدرجات الققطبية الفيزيائية
chemical polarity scales	تدرجات الققطبية الكيميائية
solvation	تذابوب
solvates	تذابوبات
composition of nitrate melts	تركيب مصاهير النترات
solvent classification	تصنيف المذيب
classification of solvents	تصنيف المذيبات
modelling of solvents	تصنيف (نمذجة) المذيبات
Kolthoff classification	تصنيف كولسوف
solvents application	تطبيق المذيبات

acid-base neutralization in liquid water	تعادل الحامض والقاعدة في الماء السائل
acid-base neutralization in liquid ammonia	تعادل الحامض والقاعدة في النشادر السائلة
definition of $E_T^N$	تعريف $E_T^N$
acids and bases solvent-based definition	تعريف الأحماض والقواعد المبيني على المذيب
definition of donor number	تعريف العدد المانح
dipole moment definition	تعريف العزم ثنائي القطب
acids and bases Arrhenius definition	تعريف أرهينيوس للأحماض والقواعد
acids and bases Brönsted-Lowry definition	تعريف برونستد-لوري للأحماض والقواعد
Usanovych definition	تعريف يوسانوفيتش
ammonia, liquid acid-base reactions	تفاعلات الأحماض والقواعد في النشادر السائلة
redox reactions	تفاعلات الأكسدة والاختزال
reactions of ammoniated electrons	تفاعلات الإلكترونات النشادرية
double decomposition reactions	تفاعلات التفكك الثنائي (المضاعف)
metathetical reactions	تفاعلات التفكك المزدوج
acid-base reactions	تفاعلات الحامض والقاعدة
acid-base reactions in inert solvents	تفاعلات الحامض والقاعدة في المذيبات الحاملة
polarity assessment	تقدير القطبية

polarity assessment by molecular properties	تقدير القطبية بواسطة الخواص الجزيئية
polarity assessment by bulk properties	تقدير القطبية بواسطة الخواص الجسمية
polarity assessment from chemical properties	تقدير القطبية من الخواص الكيميائية
<b>ث</b>	
autoprotolysis constant	ثابت الانتقال الذاتي للبروتون
dielectric constant	ثابت ثنائي الكهربية (ثابت العزل الكهربي)
sulfur dioxide	ثنائي أكسيد الكبريت
trifluoromethylsulfonic acid	ثلاثي فلوروميثيل حامض السلفونيك
bromine trifluoride	ثلاثي فلوريد البروم
dipole	ثنائي القطب (ذو القطبين)
instantaneous dipole	ثنائي القطب الخطي
dinitrogen tetroxide	ثنائي النيتروجين رباعي الأكسيد
1,2-diaminoethane, see ethylene diamine	ثنائي أمينو إيثان، انظر إيثيلين ثنائي الأمين
dimethyl sulfoxide	ثنائي ميثيل سلفوكسيد
dimethylformamide	ثنائي ميثيل فورماميد
N,N-dimethylformamide	N,N-ثنائي ميثيل فورماميد
<b>ج</b>	
standard electrode potential, variation with pH	جهد القطب القياسي، التغير مع الرقم الهيدروجيني
cyclic voltammetry	جهدية دائرية (فولتامترية دورية)

Gutmann, Viktor

جوتمان، فيكتور

أ

pyrosulfuric acid

حامض البيروكبريتيك

triflic acid, see trifluoro-  
methylsulfonic acidحامض الترافيليسك، انظر ثلاثي  
فلوروميثيل حامض السلفونيك

acetic acid

حامض الخليك

fluorosulfonic acid

حامض الفلوروسلفونيك

sulfuric acid

حامض الكبريتيك

magic acid

حامض سحري

hydrogen fluoride superacid

حامض فلوريد الهيدروجين فائق

الحمضية

conjugated acid

حامض مقترن

carrier

حامل (ناقل)

size of primary hydration sphere

حجم المجال الكروي الابتدائي للتميو

hydrogen fluoride handling

حمل فلوريد الهيدروجين ونقله

relative acidities of solvents

الحموضة النسبية للمذيبات

ب

hydrogen-bond donor properties of  
solventsخواص المذيبات المانحة للرابطة  
الهيدروجينيةhydrogen-bond acceptor properties of  
solventsخواص المذيبات المستقبلة للرابطة  
الهيدروجينية

Lewis acid-base properties of solvents	خواص حامض لويس وقاعدته للمذيبات
Lewis acid-base correlation with physical properties of compounds	خواص حامض لويس وقاعدته مع الخواص الفيزيائية للمركبات
heat sink	خافض للحرارة
acidity function, $H_0$	دالة الحمضية، $H_0$
Hammett acidity function, see acidity function	دالة هامت الحمضية، انظر الدالة الحمضية
critical temperature	درجة حرارة حرجة
Gibbs free energy cycle for solution of ionic compound	دورة طاقة جيبس الحرة لمحلول مركب أيوني
solubilities in liquid ammonia	الذوبانيات في النشادر السائلة
solubilities in hydrogen fluoride	الذوبانيات في فلوريد الهيدروجين
solubility	الذوبانية
solubilities in acetic acid	الذوبانية في حامض الخليك
solubility in sulfuric acid	الذوبانية في حامض الكبريتيك
tetrahydrofuran	رباعي هيدروفيوران
hydrogen bonding in hydrogen fluoride	الرابطة الهيدروجينية في فلوريد الهيدروجين

effective pH	الرقم الهيدروجيني المؤثر
glass	زجاج
contact ion pair	زوج أيوني متلامس (متلاصق)
liquid ammonia, see ammonia	سائل النشادر، انظر النشادر
hexamethyl phosphoramidate, see hexamethylphosphoric triamide	سداسي ميثيل فسفور أميد، انظر سداسي ميثيل فسفوريك ثلاثي أميد
hexamethylphosphoric triamide	سداسي ميثيل فسفوريك ثلاثي أميد
amphoteric behavior in liquid ammonia	السلوك المتردد في النشادر السائلة
relative permittivity, see dielectric constant	السماحية النسبية، انظر ثابت ثنائي الكهربية
supercritical fluids	السوائل فوق الحرجة
superphosphate	سوبر فوسفات
ammonia structure of solid	الشكل البنائي الصلب للنشادر
sodium in liquid ammonia	الصوديوم في النشادر السائلة

cohesive pressure

critical pressure

ظ

ضغط التماسك

ضغط حرج

ط

cohesive energy

cohesive energy of hydrogen bonding

Gibbs free energy of solution

length of pH scale

hydration free energies

طاقة التماسك

طاقة التماسك للرابطة الهيدروجينية

طاقة جيبس الحرة لمحلول

طول مؤشر الرقم الهيدروجيني

الطاقات الحرة للتميؤ (الإماهة)

م

ammonia family of compounds

hardness of solvents

hardness and softness of solvents, table

 $E_T^N$  correlation with acceptor numberpolarizabilities relationship to  
refractive index

acceptor number

DN, donor number

AN, acceptor number

عائلة مركبات النشادر

عسر المذيبات

عسر ويسر المذيبات ، جدول

علاقة  $E_T^N$  المتبادلة مع العدد المستقبل

علاقة القابلية للاستقطاب بمعامل الانكسار

العدد المانح

العدد المانح

العدد المستقبل

ب

bone

فحم حجري

group 1 metals in ethylenediamine	فلزات المجموعة الأولى في الإيثيلين ثنائي الأمين
hydrogen fluoride	فلوريد الهيدروجين
metals in molten salts	الفلزات في الأملاح المصهورة
metals in liquid ammonia	الفلزات في النشادر السائلة
proton mobility in water	قابلية التحرك للبروتون في الماء
conjugated base	قاعدة مقترنة
solvent basicity	قاعدية المذيب
solvent polarity, see polarity	قطبية المذيب، انظر القطبية
Lewis bases	قواعد لويس
acceptor bases	قواعد مستقبلة
dispersion forces	قوى التشتت
polarography	قياس الاستقطابية
pH measuring	قياس الرقم الهيدروجيني
NMR measurement of solvation numbers	قياس الرنين النووي المغناطيسي لأعداد التناوب
NMR measurement of acceptor number	قياس الرنين النووي المغناطيسي للعدد المستقبل
polarizabilities	القابليات للاستقطاب
polarizability	القابلية للاستقطاب



polarity	الققطبية
polarity in molecules	الققطبية في الجزئيات
donor bases	القواعد المانحة
bases, solvent-based definition	القواعد، التعريف المبني على المذيب
	<b>ك</b>
cations	كاتيونات
cryolite	كريوليت
	<b>ج</b>
softness of solvents	ليونة المذيبات
	<b>م</b>
oxide ion donor	مانح أيون الأكسيد
solubility parameter	دالة الذوبانية
solubility parameter of solids	دالة الذوبانية للمواد الصلبة (الجوامد)
mean spherical approximation, solvent model	متوسط المجال الكروي التقريبي، نموذج المذيب
eutectic mixtures	مخاليط إيوتكتية
supercritical fluids phase diagram	مخطط الطور للسوائل فوق الحرجة
effective pH range of solvents	مدى الرقم الهيدروجيني المؤثر للمذيبات
dipolar solvent	مذيب ثنائي القطب
inert solvent	مذيب خامل

aprotic solvent	مذيب غير بروتوني (متعادل) لا حامضي ولا قاعدي
amphiprotic solvent	مذيب متردد (ذو خصائص حمضية وقاعدية)
oxide ion acceptor	مستقبل أيون الأكسيد
glass melts	مصاهير الزجاج
nitrate melts	مصاهير النترات
hydroxide melts	مصاهير الهيدروكسيد
ionic melts	مصاهير أيونية
molecular melts	مصاهير جزيئية
chlorocuprate melts	مصاهير كلورو نحاسات
Born equation	معادلة بورن
Kirkwood equation	معادلة كيركود
refractive index	معامل الانكسار
activity coefficients, effect of solvent	معاملات الفاعلية، تأثير المذيب
transfer activity coefficients	معاملات فعالية الانتقال
acid-base titrations	معايير الأحماض والقواعد
redox titrations	معايير الأكسدة والاختزال
acid-base reactions titrations	معايير تفاعلات الحامض والقاعدة
differentiation	مفاضلة (تمييز)
solvent differentiating	مفاضلة المذيب

titration curves	منحنيات المعايرة
kinetic stability zone	منطقة الاستقرار (الثبات) الحركية
hydration sphere, primary	المجال الكروي الابتدائي للتميؤ
cations solvation spheres	المجالات الكروية لتذاب الكاتيونات
hydrogen-bond donor group	المجموعة المانحة للرابطة الهيدروجينية
hydrogen-bond acceptor group	المجموعة المستقبلة للرابطة الهيدروجينية
solutes in sulfuric acid	المذابات في حامض الكبريتيك
HSAB and solvents	المذبات و HSAB
solvent molecular	المذيب الجزيئي
solvent metallic	المذيب الفلزي
protogenic solvent	المذيب المولد للبروتون
protophilic solvent	المذيب أليف البروتونات
solvent-shared ion pair	المذيب بزواج إلكتروني مشارك
solvent-separated ion pair	المذيب بزواج إلكتروني منفصل
protophobic solvent	المذيب كاره البروتونات
electrolytic solvents	المذبات الإلكتروليتية
non-electrolytic solvents	المذبات غير الإلكتروليتية
solubility product	نتج الإذابة (حاصل الإذابة)
ammonia	النشادر
Brönsted-Lowry theory	نظرية برونستد-لوري

Lux-Flood theory

نظرية لوكس-فلود

models of solvents

نماذج المذيبات

models of liquid ammonia

النماذج في النشادر السائلة



mercury(II) halides

هاليدات الزئبق الثنائي

molten halides

هاليدات مصهورة

framework melts

هيكل المصاهير

solvent polar framework

الهيكل القطبي للمذيب



wolstonite

ولستونيت

## ثانياً: إنجليزي - عربي

## A

1,2-diaminoethane, see ethylene diamine	٢، ١-ثنائي أمينو إيثان ، انظر إيثيلين ثنائي الأمين ثبت المصطلحات
acceptor acids	أحماض مستقبلة
acceptor bases	قواعد مستقبلة
acceptor number	العدد المانح
acetic acid	حامض الخليك
ion-pairs in acetic acid	الأزواج الأيونية في حامض الخليك
solubilities in acetic acid	الذوبانية في حامض الخليك
acetonitrile	الأسيتونيتريل
acid-base neutralization in liquid ammonia	تعاادل الحامض والقاعدة في سائل النشادر
acid-base neutralization in liquid water	تعاادل الحامض والقاعدة في الماء السائل
acid-base reactions	تفاعلات الحامض والقاعدة
acid-base reactions in inert solvents	تفاعلات الحامض والقاعدة في المذيبات الحاملة
acid-base reactions titrations	معايرات تفاعلات الحامض والقاعدة
acidity function	دالة الحمضية
acids and bases levelling	تسوية الأحماض والقواعد
acids and bases Arrhenius definition	تعريف أرهينيوس للأحماض والقواعد

acids and bases Bronsted-Lowry definition	تعريف برونستد-لوري للأحماض والقواعد
acids and bases solvent-based definition	تعريف الأحماض والقواعد المبني على المذيب
activity coefficients, effect of solvent	معاملات الفاعلية، تأثير المذيب
alkalides	الألكاليدات
ammonia	النشادر
ammonia family of compounds	عائلة المركبات المبينة على النشادر
ammonia structure of solid	الشكل البنائي الصلب للنشادر
acid-base reactions in liquid ammonia	تفاعلات الأحماض والقواعد في سائل النشادر
amphoteric behavior in liquid ammonia	السلوك المتردد في سائل النشادر
cavities in liquid ammonia	التجاويف في سائل النشادر
electrons in liquid ammonia	الإلكترونات في سائل النشادر
ion-pairs in liquid ammonia	الأزواج الأيونية في سائل النشادر
metals in liquid ammonia	الفلزات في سائل النشادر
models of liquid ammonia	النماذج في سائل النشادر
self-ionization of liquid ammonia	التأين الذاتي للنشادر السائلة
sodium in liquid ammonia	الصوديوم في سائل النشادر
solubilities in liquid ammonia	الذوبانيات في سائل النشادر
solvation in liquid ammonia	التأوب في سائل النشادر

solvolysis in liquid ammonia	الترباط بمجزيئات المذيب في سائل النشادر
reactions of ammoniated electrons	تفاعلات الإلكترونات النشادرية
amphiprotic solvent	مذيب متردد (ذو خصائص حمضية وقاعدية)
AN, acceptor number	العدد المستقبل
solvation numbers of anions	أعداد التذاوب للأيونات
apatite	أباتيت
aprotic solvent	مذيب غير بروتوني (متعادل) لا حامضي ولا قاعدي
autoprotolysis	الانتقال الذاتي للبروتون
autoprotolysis constant	ثابت الانتقال الذاتي للبروتون
<b>B</b>	
bases, solvent-based definition	القواعد، التعريف المبني على المذيب
bone	فحم حجري
Born equation	معادلة بورن
bromine trifluoride	ثلاثي فلوريد البروم
bromine trifluoride electrolysis	التحليل الكهربائي لثلاثي فلوريد البروم
Bronsted	برونستد
Bronsted-Lowry theory	نظرية برونستد-لوري
<b>C</b>	
carrier	حامل (ناقل)

cations solvation numbers	أعداد التذائب للكاتيونات
cations solvation spheres	المجالات الكروية لتذائب الكاتيونات
cavity in solvent	التجويف داخل المذيب (جوف المذيب)
chlorocuprate melts	مصاهير كلورو نحاسات
classification of solvents	تصنيف المذيبات
cohesive energy	طاقة التماسك
cohesive pressure	ضغط التماسك
conjugated acid	حامض مقترن
conjugated base	قاعدة مقترنة
contact ion pair	زوج أيوني متلامس (متلاصق)
critical pressure	ضغط حرج
critical temperature	درجة حرارة حرجة
cryolite	كريوليت
cyclic voltammetry	جهدية دائرية (فولتامترية دورية)
$\delta$ , see solubility parameter	انظر متغير الذوبانية
dielectric constant	ثابت ثنائي الكهربية (ثابت العزل الكهربي)
differentiation	مفاضلة (تمييز)
dimethylformamide	ثنائي ميثيل فورماميد
N,N-dimethyl sulfoxide	N,N-ثنائي ميثيل سلفوكسيد



dinitrogen tetroxide	ثنائي النيتروجين رباعي الأكسيد
self ionization of dinitrogen tetroxide	التأين الذاتي لثنائي النيتروجين رباعي الأكسيد
dipolar solvent	مذيب ثنائي القطب
dipole	ثنائي القطب (ذو القطبين)
dipole-dipole interaction	تداخل ثنائي القطب-ثنائي القطب
instantaneous dipole	ثنائي القطب الخطي
dipole moment definition	تعريف العزم ثنائي القطب
dipole moment of solvents	العزم ثنائي (ذو القطبين) القطب للمذيبات
discrimination, see differentiation	التمييز، انظر المفاضلة
dispersion attraction	تجاذب التشتت (الانتشار)
dispersion forces	قوى التشتت (التفريق)
DN, donor number	العدد المانح
donor acids	الأحماض المانحة
donor bases	القواعد المانحة
definition of donor number	تعريف العدد المانح
double decomposition reactions	تفاعلات التكمك الثنائي (المضاعف)
<b>E</b>	
$E_T^N$ correlation with acceptor number	علاقة $E_T^N$ المتبادلة مع العدد المستقبل
definition of $E_T^N$	تعريف $E_T^N$

effective pH	الرقم الهيدروجيني المؤثر
effective pH range of solvents	مدى الرقم الهيدروجيني المؤثر للمذيبات
electrides	الإلكتريدات
electrolytic solvents	المذيبات الإلكتروليزية
ammoniated electrons	الإلكترونات النشادرية
$\epsilon_r$ , see dielectric constant	انظر ثابت ثنائي الكهربية
ethanol	إيثانول
ethylenediamine	إيثيلين ثنائي الأمين
group 1 metals in ethylenediamine	فلزات المجموعة الأولى في الإيثيلين ثنائي الأمين
eutectic mixtures	مخاليط إيوتكتية
	<b>F</b>
fluorosulfonic acid	حامض الفلوروسلفونيك
framework melts	هيكل المصاهير
	<b>G</b>
Gibbs free energy cycle for solution of ionic compound	دورة طاقة جيبس الحرة لمحلول مركب أيوني
Gibbs free energy of solution	طاقة جيبس الحرة لمحلول
glass	زجاج
glass melts	مصاهير الزجاج

Gutmann, Viktor	جوتمان، فيكتور
<b>H</b>	
H <sub>0</sub> , acidity function	دالة الحمضية، H <sub>0</sub>
Hammet acidity function, see acidity function	دالة هامت الحمضية، انظر الدالة الحمضية
hardness and softness of solvents, table	عسر ويسر المذيبات، جدول
hardness of solvents	عسر المذيبات
heat sink	خافض للحرارة
hexamethylphosphoramide, see hexamethylphosphoric triamide	سداسي ميثيل فسفور أميد، انظر سداسي ميثيل فسفوريك ثلاثي أميد
hexamethylphosphoric triamide	سداسي ميثيل فسفوريك ثلاثي أميد
homoconjugation	الاقتران المتجانس
HSAB and solvents	HSAB والمذيبات
hydration free energies	الطاقات الحرة للتميؤ (الإماهة)
hydration sphere, primary	المجال الكروي الابتدائي للتميؤ
size of primary hydration sphere	حجم المجال الكروي الابتدائي للتميؤ
cohesive energy of hydrogen bonding	طاقة التماسك للرابطة الهيدروجينية
hydrogen fluoride	فلوريد الهيدروجين
hydrogen fluoride handling	حمل فلوريد الهيدروجين ونقله
hydrogen bonding in hydrogen fluoride	الرابطة الهيدروجينية في فلوريد الهيدروجين

oxidation of hydrogen fluoride	الأكسدة في فلوريد الهيدروجين
solubilities in hydrogen fluoride	الذوبانيات في فلوريد الهيدروجين
hydrogen fluoride superacid	حامض فلوريد الهيدروجين فائق الحمضية
hydrogen-bond acceptor group	المجموعة المستقبلة للرابطة الهيدروجينية
hydrogen-bond acceptor properties of solvents	خواص المذيبات المستقبلة للرابطة الهيدروجينية
hydrogen-bond donor group	المجموعة المانحة للرابطة الهيدروجينية
hydrogen-bond donor properties of solvents	خواص المذيبات المانحة للرابطة الهيدروجينية
hydroxide melts	مصاهير الهيدروكسيد
<b>I</b>	
induced polarization	الاستقطاب المستحث (المحفز)
inert solvent	مذيب خامل
dipole-dipole interactions	التداخلات ثنائية القطب-ثنائية القطب
dipole-solvent interactions	التداخلات ثنائية القطب-المذيب
ion-solvent interactions	التداخلات بين الأيون والمذيب
ion pairs	الأزواج الأيونية
ionic melts	مصاهير أيونية
<b>K</b>	
kinetic stability zone	منطقة الاستقرار (الثبات) الحركي

Kirkwood equation	معادلة كيركود
Kolthoff classification	تصنيف كولسوف
<b>L</b>	
levelling	الاستواء (التعليق)
Lewis acid-base properties of solvents	خواص حامض لويس وقاعدته للمذيبات
Lewis acid-base correlation with physical properties of compounds	خواص حامض لويس وقاعدته مع الخواص الفيزيائية للمركبات
Lewis acids	أحماض لويس
Lewis bases	قواعد لويس
liquid ammonia, see ammonia	نشادر سائلة، انظر النشادر
low melting salts	الأملاح منخفضة الانصهار
Lux-Flood theory	نظرية لوكس - فلود
lyate ion	أيون لايات
lyonium ion	أيون ليونيوم
<b>M</b>	
magic acid	حامض سحري
mean spherical approximation, solvent model	متوسط المجال الكروي التقريبي، نموذج المذيب
mercury(II) halides	هاليدات الزئبق الثنائي
metathetical reactions	تفاعلات التفكك المزدوج

models of solvents	نماذج المذيبات
molecular melts	مصاهير جزيئية
molten halides	هاليدات مصهورة
molten oxides	أكاسيد مصهورة
molten salts	أملاح مصهورة
metals in molten salts	الفلزات في الأملاح المصهورة
<b>N</b>	
N,N-dimethylformamide	N,N-ثنائي ميثيل فورماميد
nitrate melts	مصاهير النترات
composition of nitrate melts	تركيب مصاهير النترات
effect of solvents on NMR chemical shifts	تأثير المذيبات على الإزاحات الكيميائية للرنين النووي المغناطيسي
NMR measurement of acceptor number	قياس الرنين النووي المغناطيسي للعدد المستقبل
NMR measurement of solvation numbers	قياس الرنين النووي المغناطيسي لأعداد التداوب
non-electrolytic solvents	المذيبات غير الإلكتروليتية
<b>O</b>	
oreintational polarization	الاستقطاب الموجه
oxidation of solvent	أكسدة المذيب
oxide ion acceptor	مستقبل أيون الأكسيد

oxide ion donor	مانح أيون الأكسيد
<b>P</b>	
pH scale	تدرج (مقياس) الرقم الهيدروجيني
length of pH scale	طول تدرج الرقم الهيدروجيني
pH measuring	قياس الرقم الهيدروجيني
$\pi^*$ scale of dipolarity/polarizability	تدرج $\pi^*$ للقطبية الثنائية/القابلية للاستقطاب
polarity	القطبية
polarity assessment	تقدير القطبية
polarity assessment by bulk properties	تقدير القطبية بواسطة الخواص الجسمية
polarity assessment from chemical properties	تقدير القطبية من الخواص الكيميائية
polarity assessment by molecular properties	تقدير القطبية بواسطة الخواص الجزيئية
polarity in molecules	القطبية في الجزيئات
chemical polarity scales	تدرجات القطبية الكيميائية
physical polarity scales	تدرجات القطبية الفيزيائية
polarizabilities	القابليات للاستقطاب
polarizabilities relationship to refractive index	علاقة القابلية للاستقطاب بمعامل الانكسار
polarizability	القابلية للاستقطاب
polarization	الاستقطاب
oriental polarization	الاستقطاب الموجه
polarography	قياس الاستقطابية

polycations in molten salts	البولي كاتيونات في الأملاح المصهورة
polycations in superacids	البولي كاتيونات في الأحماض فائقة الحمضية
protogenic solvent	المذيب المولد للبروتون
proton mobility in water	قابلية التحرك للبروتون في الماء
protons in acidic melts	البروتونات في المصاهير الحمضية
protophilic solvent	المذيب أليف البروتونات
protophobic solvent	المذيب كاره البروتونات
pyrosulfuric acid	حامض البيروكبريتيك

## R

effect of solvents on redox potentials	تأثير المذيبات على جهود الأكسدة والاختزال
redox reactions	تفاعلات الأكسدة والاختزال
reduction of solvent	اختزال المذيب
refractive index	معامل الانكسار
relative acidities of solvents	الحموضة النسبية للمذيبات
relative permittivity, see dielectric constant	السماحية النسبية، انظر ثابت ثنائي الكهربية

## S

self- ionization, see autoprotolysis	التأين الذاتي، انظر الانتقال الذاتي للبروتون
softness of solvents	ليونة المذيبات



solubility	الذوبانية
solubility parameter	متغير الذوبانية
solubility parameter of solids	متغير الذوبانية للمواد الصلبة (الجوامد)
solubility product	نتاج الذوبانية (حاصل الإذابة)
solubility-governed reactions	التفاعلات المحكومة بالذوبانية
solvents	تذاويات
solvation	تذويب
effect of solvent on solvation enthalpies	تأثير المذيب على إنثالبي التذويب
solvatochromism	التذوَاب اللوني
solvent classification	تصنيف المذيب
solvent extraction	الاستخلاص بالمذيب
solvent polarity, see polarity	قطبية المذيب، انظر القطبية
solvent differentiating	مفاضلة (تمييز) المذيب
solvent levelling	تسوية المذيب
solvent metallic	المذيب الفلزي
solvent molecular	المذيب الجزيئي
solvent polar framework	الهيكل القطبي للمذيب
solvent basicity	قاعدية المذيب
solvent cavity	تجويف المذيب (جوف المذيب)
solvent-separated ion pair	المذيب بزواج إلكتروني منفصل
solvent-shared ion pair	المذيب بزواج إلكتروني مشارك

solvents application	تطبيق المذيبات
modelling of solvents	تصنيف (تمذجة) المذيبات
solvents uses	استخدامات المذيب
solvolysis	التحلل بالتفاعل مع المذيب
solvolysis of anions	تحلل الأنيونات بالتعامل مع المذيب
solvolysis of cations	تحلل الكاتيونات بالتعامل مع المذيب
solvolysis of neutral molecules	تحلل الجزيئات المتعادلة مع المذيب
standard electrode potential, variation with pH	جهد القطب القياسي ، التغير مع الرقم الهيدروجيني
sulfur dioxide	ثاني أكسيد الكبريت
sulfuric acid	حامض الكبريتيك
sulfuric acid autoprotolysis	الانتقال الذاتي للبروتون في حامض الكبريتيك
conductance in sulfuric acid	التوصيل في حامض الكبريتيك
cryoscopy in sulfuric acid	تحديد نقطة تجمد السوائل في حامض الكبريتيك
proton transfer in sulfuric acid	انتقال البروتون في حامض الكبريتيك
solubility in sulfuric acid	الذوبانية في حامض الكبريتيك
solutes in sulfuric acid	المذابات في حامض الكبريتيك
speciation in sulfuric acid	التطور النوعي في حامض الكبريتيك
superacids	الأحماض فائقة الحمضية

reactions in superacids	التفاعلات في الأحماض فائقة الحمضية
supercritical fluids	السوائل فوق الحرجة
supercritical fluids phase diagram	مخطط الطور للسوائل فوق الحرجة
supercritical fluids uses	استخدامات السوائل فوق الحرجة
superphosphate	سوبر فوسفات

## T

tetrahydrofuran	رباعي هيدروفيوران
acid-base titrations	معايرات الأحماض والقواعد
redox titrations	معايرات الأكسدة والاختزال
titration curves	متحنيات المعايرة
transfer activity coefficients	معاملات فعالية الانتقال
triflic acid, see trifluoromethylsulfonic acid	حامض الترايفليك ، انظر ثلاثي فلوروميثيل حامض السلفونيك
trifluoromethylsulfonic acid	ثلاثي فلوروميثيل حامض السلفونيك

## U

Usanovich definition	تعريف يوسانوفيتش
----------------------	------------------

## W

wolstonite	ولستونيت
------------	----------

## كشاف الموضوعات

استخدامات السوائل فوق

الدرجة ١٢٠

استخدامات المذيب ٢

الاستخلاص بالمذيب ٤

الاستقطاب ٩

الاستقطاب التوجيهي ٩

الاستقطاب المستحث (المحفز) ١٠

الاستواء (التعليق) ٥٧ ، ٥٩ ، ٦٩

استواء الأحماض والقواعد ٥٩

استواء المذيب ٥٩

الأسيتونيتريل ٨٩

أعداد التذبذب للأيونات ٨١

أعداد التذبذب للكاتيونات ٧٨-٨٠

الاقتران المتجانس ٧٢

أكاسيد مصهورة ١٥١

١

أباتيت ١٢٤

الأحماض الماخحة ٥٥

الأحماض فائقة الحمضية ١٢٨

أحماض لويس ٥٥

أحماض مستقبلية ٥٥

الأحماض والقواعد القاسية واللينية

والمذيبات ٢٨

اختزال المذيب ٧٠-٧٧

الأزواج الأيونية ٤٣ ، ٥٣ ، ٦٧

الأزواج الأيونية في حامض الخليك

٧٨

الأزواج الأيونية في سائل النشادر

٨٣ ، ٨٨

- أكسدة المذيب ٧٠-٧٧  
 أكسدة فلوريد الهيدروجين ١١٩  
 الألكاليدات ١٠٠-١٠٢  
 الإلكترونات النشادرية ٨٧-٨٣  
 الإلكترونات في سائل النشادر ٨١-٨٣  
 الإلكترونات ٨٧، ٨٨  
 أملاح مصهورة ١٣، ١٣٨  
 الأملاح منخفضة الانصهار ١٤٥  
 انتقال البروتون في حامض  
 الكبريتيك ١٢٦  
 الانتقال الذاتي للبروتون ٣٧  
 الانتقال الذاتي للبروتون في حامض  
 الكبريتيك ١٢٢  
 الإيثانول (الكحول الإيثيلي) ١٢٦  
 إيثيلين ثنائي الأمين ١١٢  
 أيون لايات ٣٧، ٥١  
 أيون ليونيوم ٣٧، ٥١
- ب
- البروتونات في المصاهير الحمضية ١٤٨  
 برونستد ٤٨
- البولي كاتيونات في الأحماض فائقة  
 الحمضية ١٣٠  
 البولي كاتيونات في الأملاح المصهورة  
 ١٤٣، ١٤٤
- ت
- تأثير المذيب على إثالي التذاب ٣١  
 تأثير المذيبات على الإزاحات  
 الكيميائية للرنين النووي  
 المغناطيسي ٣١  
 تأثير المذيبات على جهود الأكسدة  
 والاختزال ٣١  
 التأين الذاتي لثنائي النيتروجين رباعي  
 الأكسيد ١١١  
 التأين الذاتي لسائل النشادر ٥٠  
 التأين الذاتي، انظر الانتقال الذاتي  
 للبروتون  
 تجاذب التشتت (التفريق) ٩  
 التجاوب في سائل النشادر ٧٦  
 تجويف المذيب (جوف المذيب) ١٣  
 التجويف داخل المذيب (جوف  
 المذيب) ١٣

تدرجات (مقاييس) القطيية	تحديد نقطة تجمد السوائل في حامض
الكيميائية ١٢	الكبريتيك ١٢٥
تذوب ٧٨	تحلل الأيونات بالتعامل مع المذيب ٨٣
التذوب اللوني ٢٤	تحلل الجزيئات المتعادلة مع المذيب ٧٦
التذوب في سائل النشادر ١٠٥	تحلل الكاتيونات بالتعامل مع المذيب
تذويات ٨٤	٧٥
الترابط بجزيئات المذيب في سائل	التحلل بالتفاعل مع المذيب ٧٦
النشادر ١٠٥	التحليل الكهربائي ثلاثي فلوريد
تركيب مصاهير النترات ١٤٩	البروم ١٠٥
تصنيف (تمذجة) المذيات ٣٥	تداخل ثنائي القطب-ثنائي القطب ٩
تصنيف المذيب ٤	التداخلات بين الأيون والمذيب ١٩
تصنيف المذيات ٣٥	التداخلات ثنائية القطب-المذيب ١٩
تصنيف كولسوف ٣٥، ٣٦	التداخلات ثنائية القطب-ثنائية
تطبيق المذيات ٢	القطب ١٩
التطور النوعي في حامض الكبريتيك	تدرج (مقياس) $\pi^*$ للقطيية
١٢١-١٢٥	الثنائية/القابلية للاستقطاب ٢٨
تعادل الحامض والقاعدة في الماء	تدرج (مقياس) الرقم
السائل ٤٨	الهيدروجيني ٥٧
تعادل الحامض والقاعدة في سائل	تدرجات (مقاييس) القطيية
النشادر ٥٠	الفيزيائية ١٢
تعريف $E_T^N$ ٢٤	

- تعريف أرهينيوس للأحماض والقواعد ٤٨
- تعريف الأحماض والقواعد المبني على المذيب ٥٢
- تعريف العدد المانح ٢٢
- تعريف العزم ثنائي القطب ٢٠
- تعريف برونستد-لوري للأحماض والقواعد ٤٨
- تعريف يوسانوفيتش ١٣٨
- تفاعلات الأحماض والقواعد في سائل النشادر ١٠٢
- تفاعلات الأكسدة والاختزال ٧٠
- تفاعلات الإلكترونات النشادرية ٨٤
- تفاعلات التفكك الثنائي (المضاعف) ٨٢
- تفاعلات التفكك المزدوج ٨٢
- تفاعلات الحامض والقاعدة ٤٧
- تفاعلات الحامض والقاعدة في المذيبات الحاملة ٥٣
- التفاعلات المحكومة بالذوبانية ٨١
- التفاعلات في الأحماض فائقة الحمضية ١٣٠
- تقدير القطبية ١١
- تقدير القطبية بواسطة الخواص الجزيئية ٧
- تقدير القطبية بواسطة الخواص الجسمية ١١
- تقدير القطبية من الخواص الكيميائية ٢٢
- التمييز، انظر المفاضلة
- التوصيل في حامض الكبريتيك ١٢٥
- ثابت الانتقال الذاتي للبروتون ٣٧
- ثابت ثنائي الكهربية (ثابت العزل الكهربائي) ١١، ١٧، ١٩
- ثاني أكسيد الكبريت ١٢٠
- ثلاثي فلوروميثيل حامض السلفونيك ١٢٩
- ثلاثي فلوريد البروم ١٠٥
- ثنائي القطب (ذو القطبين) ٨
- ثنائي القطب الخطي ٨

- ٤٨ حامض مقترن  
حامل (ناقل) ٤  
حجم المجال الكروي الابتدائي  
للتميؤ ٧٨  
حمل فلوريد الهيدروجين ونقله ١١٦  
الحموضة النسبية للمذيبات ٦٢
- ٣  
خافض للحرارة ٣  
خواص المذيبات المائعة للرابطة  
الهيدروجينية ٢٧  
خواص المذيبات المستقبلية للرابطة  
الهيدروجينية ٢٦  
خواص حامض لويس وقاعدته  
للمذيبات ٢٤  
خواص حامض لويس وقاعدته مع  
الخواص الفيزيائية للمركبات ٣٠
- ٥  
دالة الحمضية ،  $65 H_0$   
دالة هامت الحمضية ، انظر الدالة  
الحمضية  
درجة حرارة حرجة ١٣٣
- ثنائي النيتروجين رباعي الأكسيد ١١٠  
ثنائي أمينو إيثان ، انظر إيثيلين ثنائي  
الأمين  
ثنائي ميثيل سلفوكسيد ١٠٨  
ثنائي ميثيل فورماميد ١٠٧  
N,N-ثنائي ميثيل فورماميد ١٠٧
- ٦  
جهد القطب القياسي ، التعبير مع الرقم  
الهيدروجيني ٧١  
جهدية دائرية (فولتامترية دورية) ٧٧  
جوتمان ، فيكتور ٢٢
- ٧  
حامض البيروكبريتيك ١٢٣  
حامض الترايفيليك ، انظر ثلاثي  
فلوروميثيل حامض السلفونيك  
حامض الخليك ٨٧  
حامض الفلوروسلفونيك ١٢٩  
حامض الكبريتيك ١٢١  
حامض سحري ١٣٠  
حامض فلوريد الهيدروجين فائق  
الحمضية ١٢٨



- دورة طاقة جيبس الحرة لمحلول مركب أيوني ٣٢
- أ**
- الذويانيات في سائل النشادر ٨١  
الذويانيات في فلوريد الهيدروجين ١١٨  
الذويانية ٣١  
الذويانية في حامض الخليك ٧٥  
الذويانية في حامض الكبريتيك ١٢٤ ، ١٢٦
- ب**
- الرابطة الهيدروجينية في فلوريد الهيدروجين ١١٧  
رباعي هيدروفيوران ١٣١  
الرقم الهيدروجيني المؤثر ٦٤-٦٧
- ج**
- زجاج ١٥٣  
زوج أيوني متلاصق (متلاصق) ٤٤
- س**
- سائل النشادر، انظر النشادر
- سداسي ميثيل فسفور أميد، انظر سداسي ميثيل فسفوريك ثلاثي أميد
- سداسي ميثيل فسفوريك ثلاثي أميد ١١٤
- السلوك المتردد في سائل النشادر ١٠٤
- السمحية النسبية، انظر ثابت ثنائي الكهربية
- السوائل فوق الحرجة ١٣٢
- سوبر فوسفات ١٢٤
- الشكل البنائي الصلب للنشادر ٩٦
- الصوديوم في سائل النشادر ٩٦
- ض**
- ضغط التماسك ١٢  
ضغط حرج ١٣٢
- ط**
- الطاقات الحرة للتميؤ (الإمهاء) ٣٢  
طاقة التماسك ١٤  
طاقة التماسك للرابطة الهيدروجينية ١٤  
طاقة جيبس الحرة لمحلول ٣٢  
طول تدريج الرقم الهيدروجيني ٦٣

- القابلية للاستقطاب ٩  
 قاعدة مقترنة ٤٨  
 قاعدية المذيب ٦٤  
 القطبية ٧  
 قطبية المذيب، انظر القطبية  
 القطبية في الجزئيات ٧  
 القواعد المانحة ٥١-٥٣  
 قواعد لويس ٥١  
 قواعد مستقبلة ٥١-٥٣  
 القواعد، التعريف المبني على المذيب  
 ٤٩-٥١  
 قوى التشتت (التفريق) ٨، ١٨  
 قياس الاستقطابية ٩  
 قياس الرقم الهيدروجيني ٦٢  
 قياس الرنين النووي المغناطيسي  
 لأعداد التذبذب ٧٨  
 قياس الرنين النووي المغناطيسي للعدد  
 المستقبل ٢٤
- ك**  
 كربوليت ١٤٠
- ل**  
 ليونة المذيبات ٢٨
- م**  
 عائلة مركبات النشادر ٨٢  
 العدد المانح ٢٢، ٢٤  
 العدد المستقبل ٢٤  
 العزم ثنائي القطب (ذو القطبين)  
 للمذيبات ٢٠  
 عسر المذيبات ٢٨  
 عسر ويسر المذيبات، جدول ٢٨  
 علاقة  $E_T^N$  المتبادلة مع العدد المستقبل  
 ٢٤-٢٦  
 علاقة القابلية للاستقطاب بمعامل  
 الانكسار ٢٠
- ن**  
 فحم حجري ٤  
 فلزات المجموعة الأولى في الإيشيلين  
 ثنائي الأمين ١١٤  
 الفلزات في الأملاح المصهورة ١٤٢  
 الفلزات في سائل النشادر ٩٦  
 فلوريد الهيدروجين ١١٦
- ج**  
 القابليات للاستقطاب ١٩  
 قابلية التحرك للبروتون في الماء ١٠٤

- المذيب الجزيئي ٦
- المذيب الفلزي ٥
- المذيب المحب للبروتون ٤٠
- المذيب المحب للبروتونات ٣٦ ، ٤٠
- المذيب بزوج إلكتروني مشارك ٤٤
- المذيب بزوج إلكتروني منفصل ٤٤
- مذيب ثنائي القطب ٧
- مذيب شامل ٤١
- مذيب غسير بروتوني (متعادل) لا  
حامضي ولا قاعدي ٣٨
- المذيب كاره البروتونات ٤٠
- مذيب متردد (ذو خصائص حمضية  
وقاعدية)
- المذيبات الإلكترووليتية ٣٦ ، ٤٧
- المذيبات غير الإلكترووليتية ٣٦ ، ٤١
- مستقبل أيون الأكسيد ١٣٨
- مصاهير الزجاج ١٣٧
- مصاهير النترات ١٤٩ ، ١٥٠
- مصاهير الهيدروكسيد ١٥٠
- مصاهير أيونية ١٣٧
- مصاهير جزيئية ١٣٧
- مانح أيون الأكسيد ١٣٩
- متغير الذوبانية ١٢ ، ١٣
- متغير الذوبانية للمواد الصلبة  
(الجوامد) ١٣
- متوسط المجال الكروي التقريبي ،  
نموذج المذيب ٣٤
- المجال الكروي الابتدائي للتميو ٧٨ ،  
٧٩
- المجالات الكروية لتذاب  
الكاتيونات ٧٩
- المجموعة المانحة للرابطة  
الهيدروجينية ٤١
- المجموعة المستقبلة للرابطة  
الهيدروجينية ٤١ ، ٤٢
- مخاليط إيوتكتية ١٤٠
- منحط الطور للسوائل فوق  
الدرجة ١٣٢
- مدى الرقم الهيدروجيني المؤثر  
للمذيبات ٦٥-٦٧
- المذابات في حامض الكبريتيك ١٢٧

نماذج سائل النشادر ٨٠

ب

هاليدات الزئبق الثنائي ١٤٤

هاليدات مصهورة ١٢٦

الهيكل القطبي للمذيب ٤

هيكل المصاهير ١٣٧

د

وليستونيت ١٥٢

مصاهير كلورو نحاسات ١٤٧

معادلة بورن ١٧

معادلة كيركود ١٨ ، ١٩

معامل الانكسار ١٩

معاملات الفاعلية، تأثير المذيب ٣١

معاملات انتقال الفعالية ٦٤

معايير الأحماض والقواعد ٤٧

معايير الأكسدة والاختزال ٧٨

معايير تفاعلات الحامض

والقاعدة ٦٧

مفاضلة (تمييز) ٥٧ ، ٦٩

مفاضلة (تمييز) المذيب ٥٩

منحنيات المعايرة ٦٨ ، ٧٠

منطقة الاستقرار (الثبات) الحركي

٧٥-٧١

هـ

ناتج الذوبانية (حاصل الإذابة) ٣٢

النشادر ٧٩-٨٤

نظرية برونستد-لوري ٤٨

نظرية لوكس-فلود ١٣٩

نماذج المذيبات ٣٤