

الكيمياء في المذيبات الالامائية

Chemistry in non-aqueous solvents

مقدمة Introduction

تستخدم المذيبات الالامائية كأواسط مناسبة لإجراء التفاعلات ، وأيضاً كمواد ناقلة لتوصيل المواد المذابة المراد استعمالها. في هذا الفصل ؛ سنقابل العديد من التفاعلات التي تشارك فيها هذه المذيبات.

(٢, ١) تفاعلات الأحماض والقواعد في المذيبات الالامائية

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) NH₃ يتكون كلوريد الأمونيوم (المعادلة رقم ١, ٢)



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 تفصيلاً.*

* 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 تتفكك 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 SO_3 و NH_3) لا تتوافق مع هذا التصنيف. ولذلك اقترح كلٌّ من برونستد ولوري (١٩٢٣م) حلا مستقلا لهذه المشاكل*.

عرِّفت 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 A^- القاعدة المقترنة (المترافقة) *conjugate base* للحمض HA ، بينما يعد HB^+ الحمض المقترن (المترافق) *conjugate acid* للقاعدة B. ومن ثم فإن الماء يعتبر كمذيب ويعمل كقاعدة تتفاعل مع الأحماض ، على سبيل المثال ؛ لننظر 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 (H_3O^+) ، الحمض المقترن للماء. وبشكل فعال ؛ تنتج الأحماض أيونات الهيدرونيوم (H_3O^+). 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 H_2O . 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 H_3O^+ الناتجة عن تفاعل الحمض بالماء ، ومع أيونات الهيدروكسيد 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 SO_3 . تتفاعل هذه المركبات أولاً مع الماء H_2O لتنتج مركب يمكنه منح البروتونات (المعادلة رقم ٢,٦) وبالتالي تنتج أيونات الهيدرونيوم H_3O^+ (المعادلة رقم ٢,٧)*.



ويتم تطبيق نفس المبادئ بسهولة على المذيبات 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 لمذيبات أخرى ذاتية التأين.

* في سائل النشادر يكون الأيون NH_4^+ مشابهاً للأيون H_3O^+ في الماء ، والأيون NH_2^- مشابهاً للأيون OH^- في الماء.



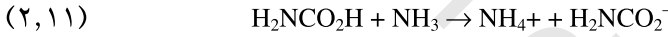
إن أي مركب مثل كلوريد الهيدروجين HCl بإمكانه منح البروتون للنشادر NH_3 ، لأنه يعمل عمل الحمض في سائل النشادر، ويزيد تركيز أيونات النشادر NH_4^+ (المعادلة رقم ٩، ٢).



أيضا؛ أي مركب يذوب في سائل النشادر، يتفاعل ليكون مركبا وسطيا يمكنه أن يمنح البروتون لجزء 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 ١١، ٢).



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



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



وتعد معادلة الحمض بالقاعدة في سائل النشادر اتحاد أيونات NH_4^+ و NH_2^- لإنتاج النشادر. على سبيل المثال؛ سوف يتعادل كلوريد الأمونيوم مع أميد الصوديوم لإنتاج كلوريد الصوديوم (المعادلة رقم ١٤، ٢).



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



تتفاعل 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 النشار) أيونات ليونيوم *lyonium ions*، بينما يطلق على أيونات الكبريتيد S^- التي تنتج عن القواعد (أيونات OH^- في الماء وأيونات NH_2^- في سائل النشار) 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 التآين 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 التآين الذاتي ثلاثي فلوريد البروم BeF_3 (المعادلة رقم ٢، ١٧).



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

الجدول رقم (٢, ١). أيونات الليونيوم واللايات لأيونات بعض المذيبات ذاتية التأين.

أيون الليونيوم	أيون اللايات	المذيب
OH ⁻	H ₃ O ⁺	H ₂ O
EtO ⁻	EtOH ₂ ⁺	EtOH
AcO ⁻	AcOH ₂ ⁺	AcOH
NH ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	NH ₃
HSO ₄ ⁻	H ₃ SO ₄ ⁺	H ₂ SO ₄
BrF ₄ ⁻	BrF ₂ ⁺	BrF ₃

وقد أثبتت دراسات التوصيلية والدراسات الأخرى أن حمض لويس (خماسي فلوريد الأنتيمون) SbF₅ يتفاعل مع ثلاثي فلوريد البروم BrF₃ 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 لتعطي أيونات الفلوريد (المعادلة رقم ١٩, ٢).



وفي حالة تفاعل فلوريد الفضة AgF مع خماسي فلوريد الأنتيمون SbF₅ في ثلاثي فلوريد البروم BrF₃ تكون النتيجة المعادلة رقم (٢, ٢٠).



ولكن حقيقة جاء ذلك من تفاعل أيونات ثنائي فلوريد البروم BrF₂⁺ مع أيونات رباعي فلوريد البروم BrF₄⁻ لإنتاج مذيب غير متأين.

التعريفات الأساسية لمذيبات الأحماض والقواعد

Solvent-based definitions of acids and bases

ساعدت مثل هذه التفاعلات 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 HClO_4 (المعادلة رقم ٢،٢١).



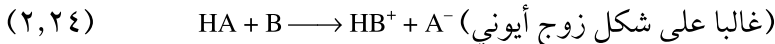
ولكن هذه المذيبات لا تستقبل البروتونات بواسطة معظم القواعد (معادلة رقم ٢،٢٢).



وهكذا يمكن وصف تفاعلات الحامض القوي (HA) مع القاعدة (B) بواسطة المعادلة رقم (٢،٢١) 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 تذاوب للمواد الداخلة في التفاعل والناجئة عنه.

ملاحظه تحذيرية: تكون قيم pK_{auto} المدونة (انظر المعادلة رقم ٢٢, ١) لكل من المذيب ثنائي ميثيل سلفوكسيد والأستونتريل كبيرة (33.5). وهذه تحتوى على تراكيز منخفضة من أيونات الليونيوم الموجبة وأيونات اللالات 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	صيغة المذيب	نوع المذيب
$\text{H}_2\text{S} + \text{S}^- \rightarrow 2\text{HS}$	S^-	H_2S^+	H_2O , HOAc , NH_3 , MeOH	HS	ذاتي التآين ومتردد
$\text{HS}^+ + \text{B} \rightarrow \text{S} + \text{HB}^+$	B	HS^+	DMSO, DMF	S	غير ذاتي التآين ولكنه يألف البروتونات
$\text{HA} + \text{B} \rightarrow \text{A}^- + \text{HB}^+$	B	HA	أستونتريل بنزين	S	غير ذاتي التآين ولكنه كاره للبروتونات

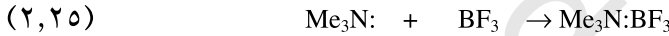
تُعد قياسات pK_{auto} المرتفعة صعبة للغاية ، لأن النتائج ستتأثر بالشوائب الدقيقة الموجودة في المذيب. فيكون من الصعب أن نذكر الفرق بين مذيب غير ذاتي التآين وآخر تكون قيمته (pK_{auto}) به ذات زيادة صغيرة للغاية (أي $pK_{\text{auto}} > 35$). فإذا تم إضافة قاعدة للمذيب بمعدل pK_{auto} يعادل 33.5 ومن ثم ؛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

السالب مساويا $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ ويكون تركيز أيون الليونيوم lyonium الموجب مساويا $3 \times 10^{-31} \text{ M}$. وإذا كانت الكتلة المولية النسبية RMM للمحلول تقريبا ١٠٠ وكثافته حوالي 1 g cm^{-3} ، إذن فإن اللتر الواحد سيحتوي على 10 mol ، أو 6×10^{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 ^٥.

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

Lewis acids and bases – donor and acceptor acids and bases

في نظرية تكميلية 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) ^٦.



ناتج أو معقد حمض لويس قاعدة لويس

وتعد الصلة بين نظرية لويس ومفهوم برونستد هي أن البروتون 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

^٥ عندما تكون pK_{auto} كبيرة، فإن التراكيز المحسوبة للأنواع في المحلول تكون ذات قيمة محدودة.

^٦ في BF₃، 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 التأين؛ تعمل أحماض لويس، مثل خماسي فلوريد الأنثيمون 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 التأين، تستطيع قواعد لويس، B ، أن تعمل عمل قواعد برونستد. أي أنها تعمل على زيادة تركيز أيون اللايات السالب، 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*. وبعد 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 السالب من المذيب، تاركاً أيون الليونيوم الموجب (المعادلة رقم ٢,٢٩).



وبنفس 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
$\text{H}_2\text{F}^+ + \text{SbF}_6^-$	SbF ₅ /HF	$\text{H}_2\text{OAc}^+ + \text{ClO}_4^-$	HClO ₄ /HOAc	أمثلة
$\text{HB}^+ + \text{S}^-$	قاعدة لويس B	$\text{Na}^+ + \text{S}^-$	NaS	قواعد
$\text{Et}_3\text{NH}^+ + \text{OAc}^-$	NEt ₃	$\text{Na}^+ + \text{NH}_2^-$	NaNH ₂ /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 ₄	<0	حمض قوي
AcOH	0 – 6	حمض ضعيف
H ₃ BO ₃	6 – 14	حمض ضعيف جداً
C ₆ H ₆	>14	ليس هناك خواص حمضية

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

الجدول رقم (٢,٥). قيم الرقم الهيدروجينى (درجة الحموضة) فى الأحماض التى تحتوى على كتلة جزئية واحدة بقوى مختلفة.

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

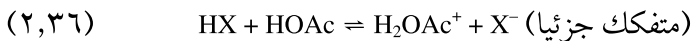
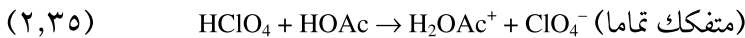
باستخدام جهاز قياس الرقم الهيدروجينى pH (درجة الحموضة) يمكنك استنتاج السوائل الأربعة الأوائل كل على حده. بينما السوائل من ٥ إلى ٧ فتأثيرهم تبدو واحدة تقريبا. ومن ثمّ فيمكننا التمييز *differentiate* بين المحاليل من ١ إلى ٤، نسبة إلى اختلاف تركيز أيون الهيدرونيوم H_3O^+ بهم. ولكن المحاليل من ٥ إلى ٧؛ تعد الأحماض HA منعزلة تماما تقريبا وتتساوى *levelled* المحاليل عند الرقم الهيدروجينى نفسه. ومن ثمّ؛ فإن الماء يعتبر مذيبا متساويا *leveling solvent* مع كل الأحماض التى تبلغ قيمة pK_a لديها أقل من صفر، بينما يعد الماء مذيبا مميزا *differentiating solvent* للأحماض التى 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
متردد	مساو لـ H_2S^+	مساو لـ S^-	$H_2O, NH_3,$ $HOAc, EtOH$
غير متردد ويألف البروتونات	مساو لـ H_2S^+	لا يتفاعل مع المذيب	$DMSO, Et_2O$
غير متردد وكاره للبروتونات	لا يتفاعل مع المذيب	لا يتفاعل مع المذيب	$SO_2, هكسان,$ هكسان حلقي، بنزين

وبنفس 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 ، وبرومييد الهيدروجين HBr ، ويوديد الهيدروجين HI بشكل تام (المعادلة رقم ٢، ٣٦).



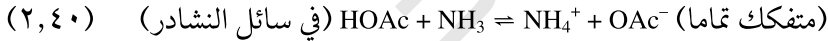
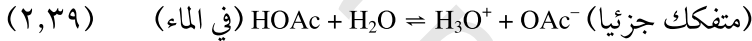
في حالة حمض الخليك ؛ يمكن تمييز قوة أو درجة الحموضة لدى هاليدات الهيدروجين. الأحماض التي تكون ضعيفة في الماء ، يمكن إهمال خواصها الحمضية في حمض الخليك. في الماء ؛ تُعد الأمينات قواعد ضعيفة (المعادلة رقم ٢,٣٧).



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).



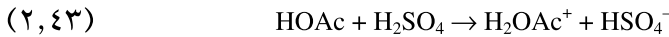
ويوجد في كيمياء حمض الخليك مثال آخر جيد على عملية التمييز والتساوي. ففي الماء ؛ يُعد حمض الخليك ضعيفا ، ويمكن تفككه جزئيا (المعادلة رقم ٢,٤١).



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 ، تختفي الخواص الحمضية. إنه يعمل كقاعدة تستقبل البروتونات بواسطة حمض الكبريتيك (المعادلة رقم ٢,٤٣).

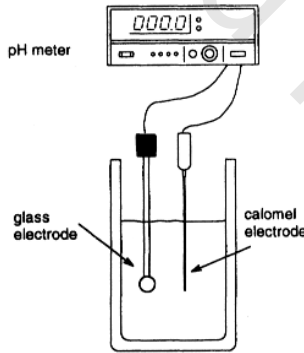


(٢, ١, ٣) الحموضة النسبية في المذيبات الالامائية

Relative acidities of non-aqueous solvents

يُعد الماء مذيباً مألوفاً في مقياس pH. يتراوح مدى المذيبات الالامائية 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 المعلمي؛ 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). ويكمن التعبير عن هذا التعريف المعلمي على أنه اللوغاريتم السالب لفعالية (لنشاط) أيون الهيدروجين، a_{H^+} ، وهو عبارة عن حاصل ضرب تركيز أيون الهيدروجين H^+ في معامل الفعالية (النشاط)، γ_{H^+} (المعادلة رقم ٢, ٤٤).

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



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

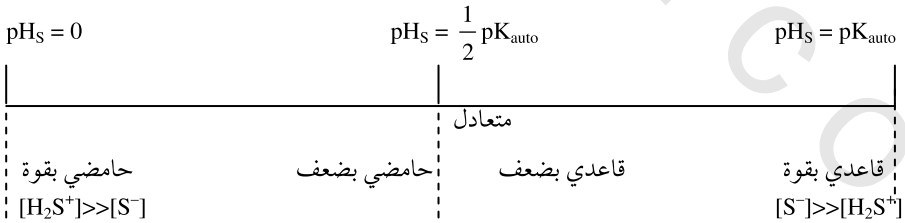
من الضروري أن نقسمه بالمولار M ($mol\ dm^{-3}$) للحصول على كمية عديمة الوحدة. يمكنك أخذ اللوغاريتم فقط للعدد، وليس للتركيز.

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).

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

يمكن إجراء قياسات pH في المذيبات 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، $[\text{OH}^-]=1\text{M}$, $[\text{H}^+]=10^{-14}\text{ M}$ ، $\text{pK}_{\text{auto}} = 14$ وأصبح معدل طول درجة الحموضة في الماء هو ١٤ وحدة، وهو نفسه pK_{auto} .
يُعد طول مقياس pH مع المذيبات المترددة مرتبطا بثابت التحلل الجزيئي الآلي pK_{auto} . وفي سائل النشادر عند درجة حرارة -33°C ، وقيمة pK_{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 المذيبات 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.



الشكل رقم (٢,٢). تدريج 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 تقريبا $-\log(10)$ ؛ 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).

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

يُعد مصطلح انتقال الفعالية $\Gamma_i(\text{H}^+)_{S \rightarrow \text{water}}$ 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 الأيونات السالبة وجهود اتصال السوائل بها.

الرقم الهيدروجيني المؤثر (درجة الحموضة الفعالة) *Effective pH*: يعد قياس الرقم الهيدروجيني أسلوباً غير دقيق ولكنه مناسب للغاية. فهو يعمل على مد تدرج الرقم الهيدروجيني في طرفي المحتوى المائي، ويسمح بمقارنة الحموضة في العديد من المذيبات. الرقم الهيدروجيني المؤثر هو pH للمحلول المائي إذا تم عمله. يعتد الرقم الهيدروجيني المؤثر مقياساً تجريبياً لتخمين 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.

قاعدة المذيب *Solvent basicity*: بينما تحدد القياسات الكهروكيميائية معامل انتقال الفعالية $\Gamma_i(\text{H}^+)_{S \rightarrow \text{water}}$ ؛ فهناك طريقة أخرى أيضاً باستخدام قيم pK_a لأيونات الليونيوم الموجبة في الماء. إن قيمة pK_a لأيونات الأمونيوم NH_4^+ في الماء 9.3، ومن المفترض (أجريت على العديد من المذيبات) أن، قيم pK_a تعتمد تقريباً على المذيب طبقاً 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 $pK_{a(abs)} = pK_{a(water)}$. 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 ١٩٣٢م 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).

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

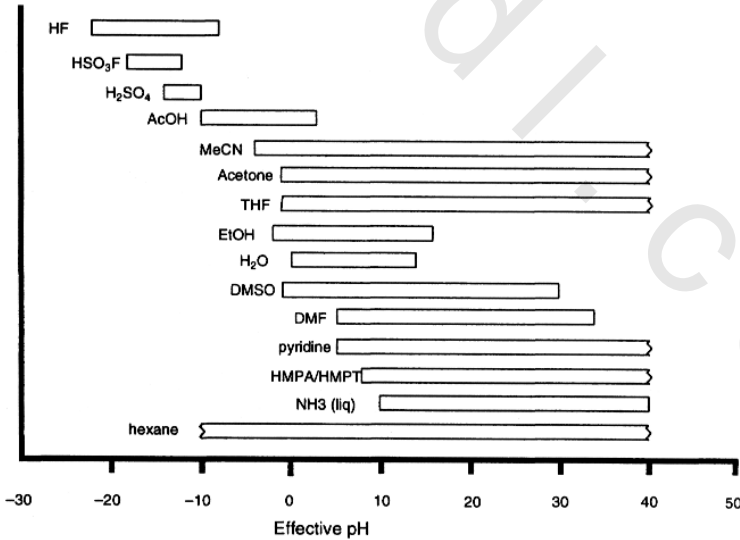
عرّف العالمان Hammet & Deyrup دالة الفعالية H_o بالمعادلة رقم (٢, ٥٠).

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

إنها تُقدّر 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_o في حامض الكبريتيك المركز بقياس $[HIn_1]$ و $[In_1^-]$ بالمطياف. ثم $[HIn_2]$ و $[In_2^-]$ للدليل الثاني مع pK_a أكثر سالبية مقاسة في نفس محلول حمض الكبريتيك. وحيث إن H_o

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

حموضة المحاليل الأكثر حمضية 0 pH يكون وصفها أفضل بواسطة قيم H_0 لها. استخدم تدرج مناسب، مقياس H_- ، لوصف حموضة المحاليل الأكثر قاعدية من 14 pH 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 الالمانية، 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 تحتوي 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_{auto} .



الشكل رقم (٢,٣). مدى pH المؤثر لبعض المذيبات الشائعة المترددة والتي تألف الماء (المحبة للماء).

محلول تركيزه 1 M من حمض البيركلوريك 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 AcOH_2^+ المؤثر. ويصبح مدى pH المؤثر أقصر من pH_{auto} وذلك عن طريق وجود وحدتين عند كل طرف.

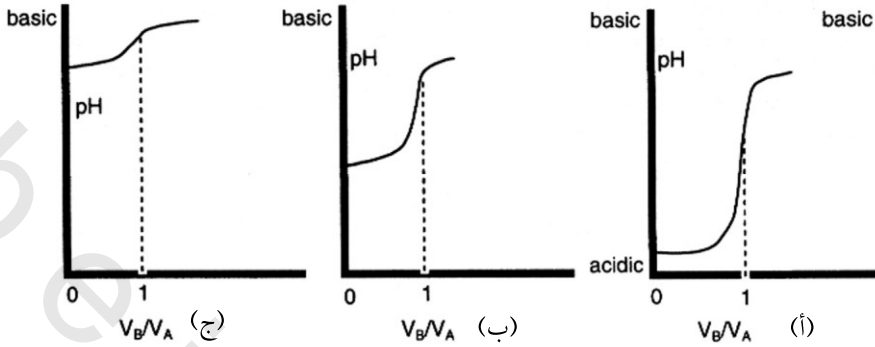
تحتوي مذيبات الأسيتونيتريل، وثنائي ميثيل سلفوكسيد DMSO وسداسي ميثيل فوسفوريك ثلاثي الأמיד HMPT والبيريدين على ذرات سالبة الشحنة الكهربائية، وقد تم استقبالهم للبروتونات عن طريق أحماض قوية (مثل حمض البيركلوريك HClO_4) ونتج عن ذلك أيونات الليونيوم الموجبة، HS^+ . فهذه المحاليل المذكورة تقاوم فقدان البروتونات، 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 SO_2 . ولكن تُعد عملية نزع البروتونات صعبة (أو مستحيلة في حالة SO_2 !).

(٤, ١, ٢) معايير 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.

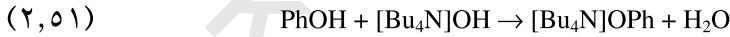


الشكل رقم (٤, ٢). منحنيات المعايرة: (أ) حمض قوي مع قاعدة قوية؛ (ب) حمض ضعيف مع قاعدة قوية؛ (ج) حمض ضعيف جدا مع قاعدة قوية. يُعابير حجم الحمض V_A مع حجم V_B لقاعدة قوية مكافئة مولية.

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, ٢أ)، 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 مبهمة عند معايرة الأحماض الضعيفة للغاية والقواعد، ويصبح تحديد النتيجة النهائية تقريبي فقط وليس دقيقا (الشكل رقم ٤, ٢ج).

يمكن استغلال تأثيرات الاستواء والتمييز للمذيبات 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 كـمذيب. 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).



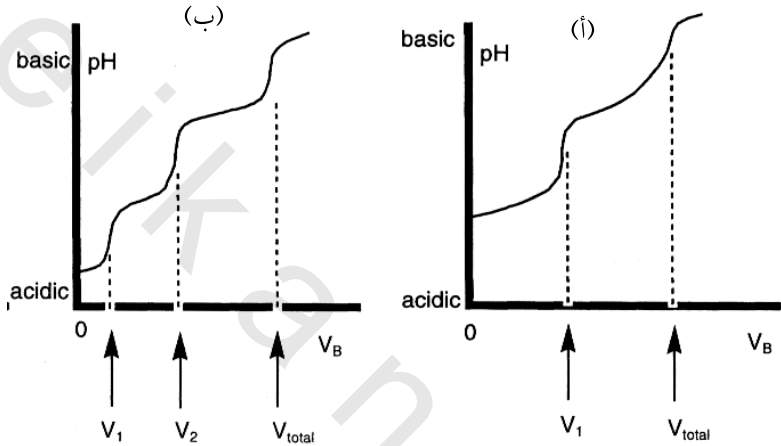
وبنفس الطريقة؛ تعد الأمينات قواعد أضعف من أيون الهيدروكسيد، ومن الصعب معايرة الأمينات مع أحماض قوية في الماء. ولكن في حالة مذيب حامض الخليك أو حامض الفورميك، تتحد تلك الأمينات لتصبح قواعد قوية، ويمكن إذن معايرتها مع حامض البيركلوريك (المعادلة رقم ٢,٥٢).



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 ٢,٥٠). 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 الأسيتونيترييل، 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): منهج pH لمعايرة مخلوط من حمض الهيدروكلوريك، وحمض الكربوكسيليك، والفينول مع قاعدة قوية (الحجم V_B). (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 أسيتونيترييل. عند V_1 فإن HCl يمكن معايرته، وعند V_2 الحمض الكربوكسيليك وHCl، وعند V_{total} الأحماض الثلاثة. في الشكل رقم (٢,٥) ب) $V_1 = V_2$ في الشكل (٢,٥) أ).

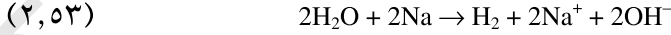
(٢,٢) تفاعلات الأكسدة والاختزال في المذيبات اللامائية

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

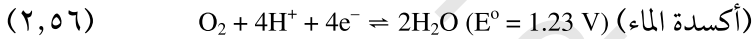
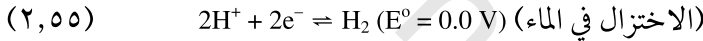
معدن الصوديوم Na وهيدريد الليثيوم والألمنيوم (LiAlH₄)، لا يمكن استخدامها مع الماء. إذ أنها تختزل الأكسجين من الماء لينتج غاز الهيدروجين (المعادلة رقم ٢,٥٣).



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



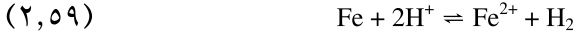
ويمكننا فهم هذه التفاعلات عن طريق معرفة معيار جهود القطب القياسية E° . $\text{pH} = 0$ (حمض 1 M)، تكون نصف معادلة الاختزال لأيون الهيدروجين H^+ في الماء، ونصف معادلة الأكسدة للماء إلى الأكسجين هما المعادلة رقم ٢,٥٥ وعكسها، المعادلة رقم ٢,٥٦.



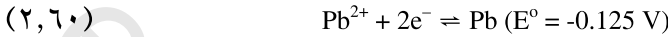
يعمل أي عامل مختزل مع جهد قطب قياسي أقل من صفر فولت على اختزال أيونات الهيدروجين وتحويلها إلى غاز الهيدروجين. كما أن أي عامل مؤكسد مع جهد قطب قياسي أكبر من 1.23 V يعمل على أكسدة الماء في الحمض المائي 1 M وتحويله إلى غاز الأكسجين. ومثال على ذلك الفلور الذي له جهد قطب قياسي أعلى من المعدل المطلوب لأكسدة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



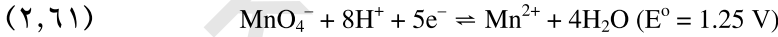
وبالمثل مع الحديد؛ عند جهد قطب قياسي أقل من صفر فولت (المعادلة رقم ٢,٥٨)، فإنه يعمل على اختزال الحمض 1 M من الحمض إلى الهيدروجين (المعادلة رقم ٢,٥٩).



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 الأكسجين (المعادلة رقم ٢,٦١).



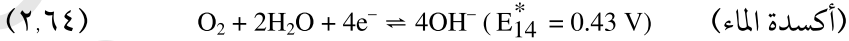
تكون هذه التفاعلات ذات ديناميكية حرارية ممكنة، ولكن نتائجها تعد بطيئة للغاية. عمليا؛ ويوجد ما يسمى "منطقة الاستقرار (الثبات) الحركي" بقوة 0.5 V حيث تحدث التفاعلات عندها، لكنها من الممكن أن تكون بطيئة للغاية. ومن ثم؛ عند pH 0 فإنه يمكن دراسة نظام الاختزال والأكسدة عند جهود قطب قياسية بين 0.5 V - إلى +1.7 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 الكهربائية EMF، E_{pH}^* ، عند قيم pH مختلفة (المعادلة رقم ٢,٦٢).

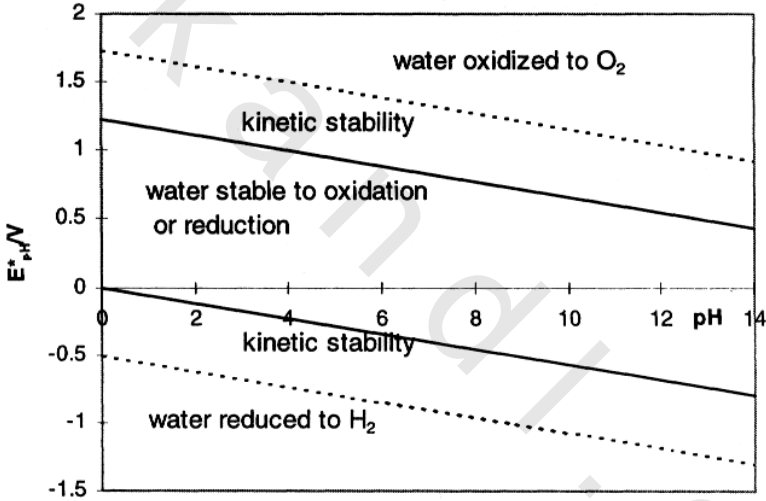
$$(٢,٦٢) \quad E_{pH}^* = E_o + \frac{RT}{F} \log[H^+] = E_o - 0.057 \text{ pH}$$

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

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



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



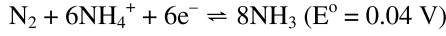
الشكل رقم (٢, ٦). مناطق الاستقرار (الثبات) للماء وتغيرها مع pH.

وتم دراسة جهود الأقطاب بشكل مستفيض في سائل النشار. عندما تكون pH_{am} تساوي صفراً (1M NH_4^+)، يمكن اختزال أيونات الأمونيوم NH_4^+ لإنتاج هيدروجين (المعادلة رقم ٢, ٦٥).

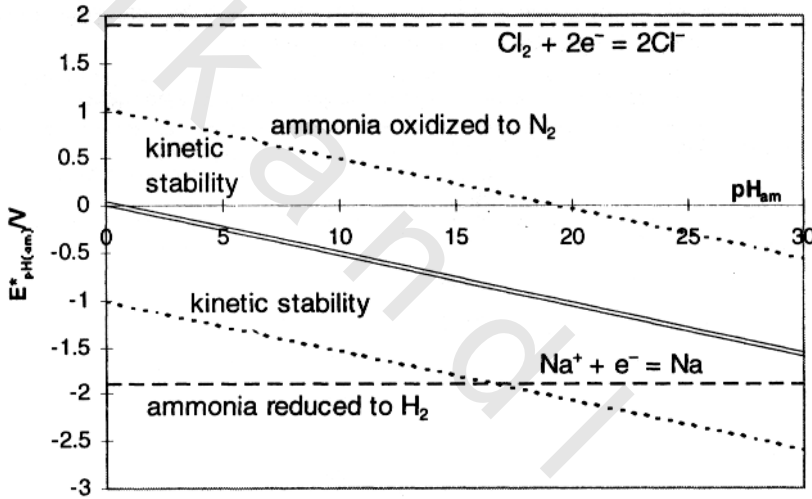


أو أكسدةها لإنتاج غاز النيتروجين (المعادلة رقم ٢, ٦٦).

(٢, ٦٦)

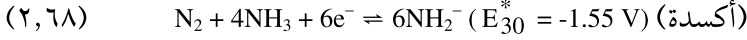
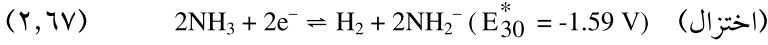


في النهاية ؛ فإن الفارق الطفيف (0.04 V) بين جهود الأقطاب في حالة أكسدة واختزال سائل النشادر لا يعد واعدًا لاستخدام سائل النشادر كمذيب لتفاعلات الأكسدة والاختزال. ومع ذلك نلاحظ أن "منطقة الاستقرار الحركي" أكبر منها في الماء بجوالي 1 V. ومن ثم ؛ فإن هناك منطقة استقرار حوالي 2 V للنشادر السائلة ، مشابهة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



الشكل رقم (٢, ٧). مناطق الثبات للنشادر السائلة وتغيرها مع pH_{am} .

وكما هو موضح في القسم (٢, ١) ؛ يبلغ معدل سائل النشادر ٣٠ وحدة على تدرج (pH_{am}). وتختلف جهود الأقطاب في معادلات الأكسدة والاختزال مع أيون الهيدروجين H^+ (أو NH_4^+) باختلاف pH_{am} تماما مثل الوضع مع الماء. وتتضح 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 V و -0.5 V .

في الماء؛ جهد القطب القياسي لاختزال أيون الصوديوم Na^+ (المعادلة رقم

(٢, ٦٩) يساوي -2.7 V .



إذن؛ حتى في 1 M من هيدروكسيد الصوديوم؛ يعد الصوديوم المعدني قادرا على اختزال الماء بسهولة (ولكن بعواقب شديدة)*. في سائل النشار، يكون جهد القطب -1.9 V . ويظل هذا ثابتا مع pH_{am} ، وفي حالة ازدياد pH_{am} ينخفض هذا الجهد إلى منطقة الاستقرار الحركي للنشار السائلة. ويُؤكسد 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 M من أميد الصوديوم في سائل النشار (المعادلة رقم (٢, ٧٠)).



فيجب جعل جهد اختزال أيونات وغاز الهيدروجين H^+/H_2 أقل بمعدل 0.4 V .

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

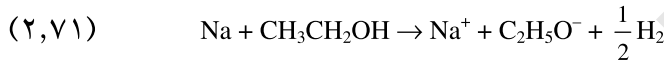
جهد أكسدة الكلور أكثر بمعدل 1.9 V من أكسدة النشار. ومن ثم؛ يتم أكسدة النشار بالكلور من خلال الكلور أمين لتصبح ثلاثي كلوريد النيتروجين عند جميع قيم pH_{am} .

* كيمياء الصوديوم في سائل النشار موصوفة في القسم (٣, ٣).

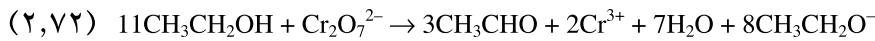
الجدول رقم (٢,٧). مقارنة جهود الأقطاب في الماء وسائل النشادر.

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

بالرغم من أن التفاعلات في سائل النشادر قد تم تناولها بشكل كبير ومفصل أكثر من التفاعلات في المحاليل الالامائية 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 الحديثة التي أجريت على المحاليل الالامائية ؛ وذلك لدراسة المواد التي يمكن أن تتفاعل مع الماء. ونلاحظ أن

تقنيات التحليل الكروماتوجرافي والفولتامترية الدورية تهتم بفحص عمليات الأكسدة والاختزال للمواد المذابة. ومن الضروري تجنّب 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 الإلكترونيتات الداعمة غير الفعالة، مثل بيركلورات الصوديوم (في الماء) أو الليثيوم أو أملاح رباعي الكيل الأمونيوم (في مذيبات أقل قطبية من الماء) وذلك للتمكن من توصيل الكهرباء بشكل مرضٍ.

الجدول رقم (٢،٨). مدى الجهود (بالفولت) للمذيبات اللامائية مع الإلكترونيتات 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 ₄ NClO ₄	الأسيتون
2.5	-3.0	LiClO ₄	الأسيتونيترييل
1.8	-1.7	Bu ₄ NClO ₄	ثنائي كلورو ميثان
1.6	-2.8	Bu ₄ NClO ₄	ثنائي ميثيل فورماميد، DMF
1.3	-3.4	LiClO ₄	ثنائي ميثيل سلفوكسيد، DMSO
1.0	-3.3	LiClO ₄	سداسي ميثيل فسفور أميد، HMPA
0.6	-1.0	LiClO ₄	الميثانول
1.6	-3.2	LiClO ₄	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 مضافاً للأكسدة ومن ثم يمكن استخدامه مع عوامل مؤكسدة قوية.

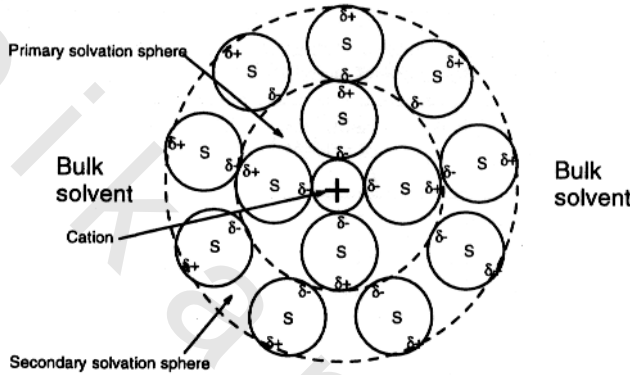
(٢,٣) التذاب، والتحلل بالمذيب، والذوبانية، والتذابوات

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 إماهة. وتعد أقرب جزيئات الماء من الأيون الموجب (غلاف الإماهة الأولي) أكثرها التصاقاً به. ويُعد الغلاف الثاني لجزيئات الماء (غلاف الإماهة 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 الملتصقة بأغلفة الإماهة. ومع ذلك، يستخدم الرنين النووي المغناطيسي للتمييز بين معظم كتلة المذيب وجزيئات الماء في غلاف الإماهة الأولي، وهي أفضل طريقة لتحديد عدد الإماهة الأولي. وبالرغم من أن الجدول الزمني لتجارب الرنين النووي المغناطيسي يعد أبطأ (10^{-5} s) من معدل تبادل الماء بين كتلة المذيب وأغلفة إماهة 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 (٨، ٢). منظر رسم تخطيطي لأيون فلز متداوب.

وقد تم دراسة تداوب 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 التداوب 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 التداوب الكرويين الأول والثاني باستمرار مع جزيئات المذيب التي في معظم كتلة المذيب (المعادلة رقم ٧٣، ٢).



معظم المذيب كاتيون متداوب

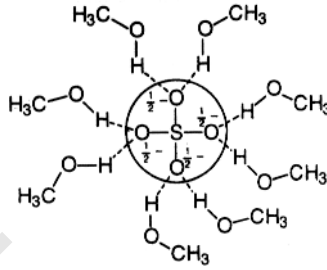
وتقاس معدلات التبادل للكاتيونات المائية بواسطة الرنين النووي المغناطيسي. وهناك دراسات قليلة أخرى أجريت على المذيبات اللامائية. وتم استنتاج أن جزيئات المذيب الأكبر من الماء (مثل الميثانول، والإيثانول، والأسيتونيريل، وثنائي ميثيل فورماميد، وثنائي ميثيل سلفوكسيد) يتبادل حتى ١٠ مرات أبطأ من الماء، لكن النشادر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

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

Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Mg ²⁺	
-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		الأسيتونيريل
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 تذاوب الأنيونات بواسطة جزيئات المذيب ثنائية القطبية. فتتجذب المناطق الموجبة من المذيب إلى الأنيون. وتُعد الدراسات عن أعداد التذاوب للأنيونات أقل من التي تمت على الكاتيونات، ولكن تشير البيانات التيرموديناميكية إلى أن أعداد تذاوب الأنيونات أقل منها للكاتيونات. تعمل الأنيونات كمستقبلة للرابطة الهيدروجينية وذلك مع المذيبات المانحة لها (المحاليل المترددة بصفة رئيسية) (الشكل رقم ٢،٩). تعد طاقات التذاوب الحرة للأنيونات مرتفعة بالمقارنة مع الكاتيونات المشابهة لها

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



الشكل رقم (٢,٩). مذيب مانح للرابطة الهيدروجينية (الميثانول) متذاب مع أنيون (SO_4^{2-}) . تقترح الحسابات أن الكبريتات أكثر قطبية منه، مع ذرة الكبريت S مثل S^{3+} ومع الأكسجين مثل $\text{O}^{1.25-}$.

(٢,٣,٢) التفاعلات محكومة الذوبان Solubility-governed reactions

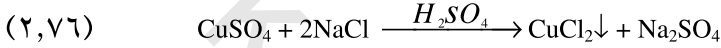
يُعد من الصعب التنبؤ بذوبان المواد الكيميائية في المذيبات. تذوب المواد الجزيئية لتعطي جزيئات ذائبة بواسطة المذيب، بدلا من تجمعها مع بعضها في كتلة صلبة. وتذوب المركبات الأيونية لتكسر القوي الكهربائية الساكنة بين الأيونات السالبة والكاتيونات الموجبة، ويتم إذابة كل على حدة في المذيب (القسم ٦,١).

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، R_3N ، وهاليدات الألكيل، $\text{R}'\text{X}$ ، 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).

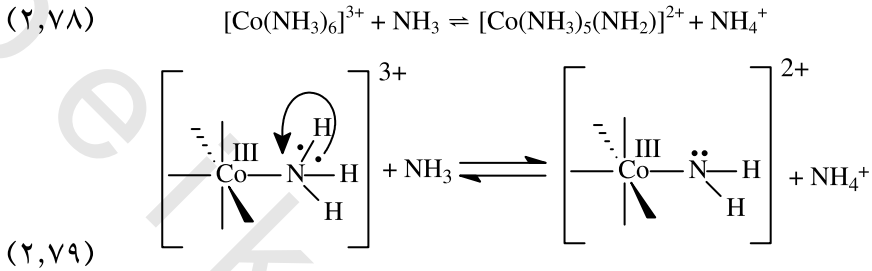


(٢,٣,٣) التحلل بالمذيب Solvolysis

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 التذابو البسيطة.

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



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

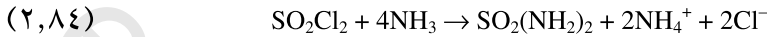
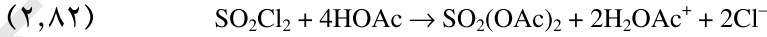


بينما في سائل النشار، تفقد كبريتات الهيدروجين بروتونا للمذيب معطية الأمونيوم (المعادلة رقم ٢,٨١).



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

أو كسوهاليد كلوريد السلفوريل يمكن تحلله في مذيبات حمضية ، ومتعادلة ، وقاعدية ومرتدة ، 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 جزئيات المذيب التي تحلل الأيونات المتداوية والجزئيات 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
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3; [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{BF}_4)_2$	$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3; \text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{NH}_3$	NH_3
	$\text{NaOAc} \cdot 2\text{HOAc};$ $\text{Ca}(\text{OAc})_2 \cdot \text{HOAc}$	HOAc
$2[\text{KHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4];$ $\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4;$ $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$	H_2SO_4
$(\text{NO}_3)_3[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4] \cdot 2\text{NO}_3;$ $(\text{NO}_2)_2[\text{Sc}(\text{NO}_3)_5]$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 1.5\text{N}_2\text{O}_4$ $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_4$	N_2O_4
	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN};$ $\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$	CH_3CN
	$\text{NaI} \cdot 2\text{SO}_2; \text{KBr} \cdot 4\text{SO}_2$	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، الأستونيتيريل، رباعي هيدرو فيوران، التولوين، الكلوروفورم والأستون.

(٢، ٤) مسائل

Problems

(٢، ١) تعرّف 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.