

الفصل الأول

الخواص العامة

General properties

(١,١) المقدمة

Introduction

رغم كون الماء من أكثر السوائل وفرة على كوكب الأرض ، ورغم ضرورته للحياة ؛ إلا أن السوائل اللامائية 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 اللامائية؟ 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 اللامائية.

الاستخدام	مجال التطبيق
تستخدم أنواع متعددة من المذيبات في الأبحاث المعملية ، وكوسط للتفاعل في الإنتاج الصناعي.	الكيمياء التشييدية (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 حرجا.
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، ولمعرفة البلورات المناسبة لمثل هذه التحاليل؛ ينبغي القيام بعملية إعادة بلورة باستخدام المذيبات اللامائية المختلفة حتى يتم الحصول على بلورة مناسبة خالية من العيوب.
الكيمياء الكهربائية	تستخدم المذيبات اللامائية في الكيمياء الكهربائية (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 لاتحاد 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 μm) لا يزال بها جزيئات تحتوى على 10^9 من وحدات المركب الكيميائي (إذا كانت الكتلة المولية النسبية "Relative Molar Mass" *RMM* تقريبا 100-)، ويعد من الصعب خلط المواد المتفاعلة بشكل كامل^٨. 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^٩. 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°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 التفكك في مذيب آخر عن طريق التفاعل معه. ولهذا فإن الفحم الحجري (الهيدروكسي أباتيت، $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$) لا يذوب في معظم المذيبات، لكنه يتحلل في

^٨ في المحلول، يمكن أن تختلط المواد المتفاعلة عند مستوى جزيئي.

^٩ 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 أطياف 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*

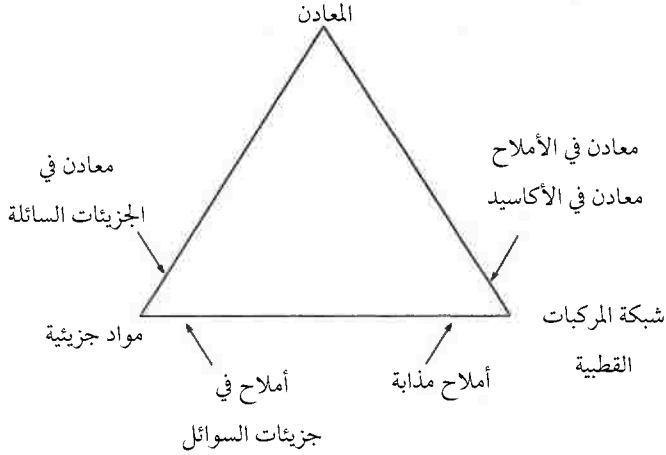
هناك ثلاثة أنواع مختلفة من المذيبات اللامائية، يعمل كل منها كمذيب مع مواد مذابة مختلفة إلى حد ما عن الآخر. ويبين لنا الجدول رقم (١,٢) هذه التصنيفات. للمركبات الجزيئية درجات (نقاط) انصهار وجليان منخفضة. بينما تتراوح الفلزات من الزئبق، الذي يمتاز بدرجة انصهار منخفضة (-38.9°C) ودرجة جليان منخفضة (356.6°C)،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

[♦] تستطيع المذيبات أن تنقل المذاب كلما دعت الحالة لذلك.

ودرجة غليان مرتفعة (5660°C). بينما تمتاز المواد الصلبة القطبية عادة بنقاط 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
جزيئي	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 نقاط الانصهار والغليان منخفضة.
المعادن	تُذيب المعادن المنصهرة المعادن الأخرى بشكل جيد مكونة السبائك، ولكنها تُذيب أيضا المركبات الأخرى غير المعدنية مثل الكربون والنيتروجين والفسفور والبورون.	تختلف نقطة الانصهار بين الانخفاض (مثل الزئبق Hg) والارتفاع (مثل التنجستين W). ولكن نقاط 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 التساهمية القطبية مثل ثاني أكسيد السليكون.	تكون نقاط 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 (Na_3AlF_6) كمذيب لأكسيد الألومنيوم (Al_2O_3) المستخدم في تصنيع الألومنيوم عن طريق التحليل الكهربائي.

الجدول رقم (١,٣). المذيبات والمذابات.

نوع المذيب	المذيبات النموذجية	المذابات النموذجية *
جزيئي	هكسان	اليود I_2 ، النفثالين
	ايتانول	الأسيتاميد، CaCl_2
معديني	زئبق	الصوديوم
	حديد	الكربون
بنائي قطبي	كلوريد البوتاسيوم	كلوريد الكاديوم، CdCl_2
	ثاني أكسيد السليكون	أكسيد البورون، B_2O_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

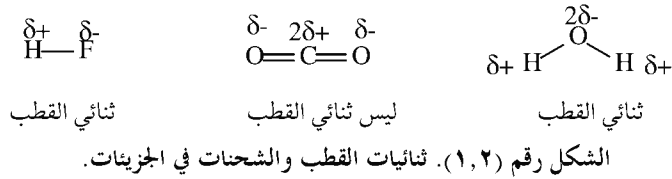
(١,٢,١) ماذا تعني القطبية وقطبي؟ What do "polar" and "polarity" mean?

تستخدم كلمة "قطبي" بشكل كبير عند الإشارة إلى المذيبات. ونريد أن نفحص باهتمام مفهوم القطبية، حيث إنه يمكن تطبيقها على الروابط المفردة أو الجزيئات المفردة 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 (μ). وقد يستقطب هذا الازدواج اللحظي الإلكترونات في جزيء مجاور، معطياً ازدواجاً قطعياً لحظياً صغيراً في الجزيء المجاور، وينتج عن ذلك تجاذباً بين الجزيئات. وهذا هو التجاذب التفريقي المسئول عن التصاق الجزيئات ببعضها. وتُعد 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

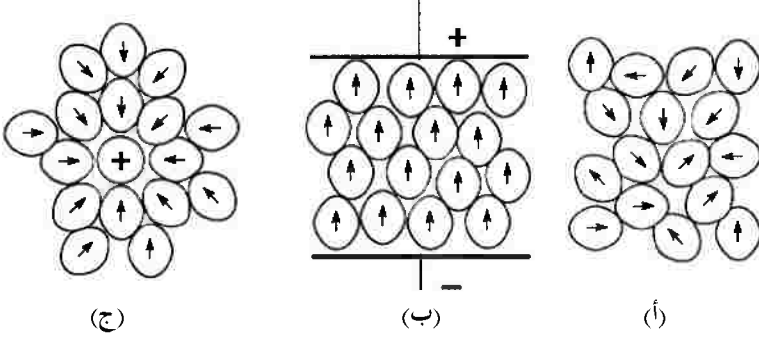
التشتت تتناسب طردياً مع $(1/r^6)$ ، لذا فإن قوى التشتت تعمل في مدى المسافات القصيرة للغاية. ولهذا تشكل قوى "فان دير فال" القوى المتنافرة بين الإلكترونات والنواة في الجزيئات المجاورة، وكذلك التجاذب التفريقي.

(١, ٢, ٤) 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 ١١, ٣). وتعتبر التفاعلات المزدوجة 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، تختفي الاتجاهات العشوائية للجزيئات ثنائية القطب وذلك بسبب اصطفاف الجزيئات المزدوجة القطبية على طول اتجاه المجال الكهربائي (الشكل رقم ١١, ٣ ب). وينتج عن ذلك الاستقطاب التوجيهي *orientation polarization* للسائل في المجال الكهربائي حول الأيون (الشكل رقم ١١, 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 (المحفّز)، ويكون في وضع المحاذاة مع المجال الكهربائي.

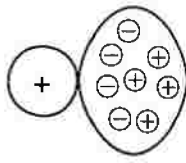


الشكل رقم (١,٣). (أ) جزيئات المذيب ثنائية القطب المتفرقة عشوائيا في غياب المجال الكهربائي. (ب) جزيئات المذيب ثنائية القطب المتجهة والمصطفة على طول المجال الكهربائي في وضع المحاذاة. (ج) جزيئات المذيب ثنائية القطب تتجه حول الكاتيون الموجب في وضع المحاذاة.

(١,٢,٥) قطبية المذيب Polarity of a solvent

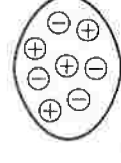
تسيطر فكرة قطبية المذيب *polarity* في حالة مناقشة المذيبات الجزيئية اللامائية. حيث إن فكرة قطبية المذيب لا تشير إلى الروابط ولا إلى الجزيئات، ولكن تشير إلى المذيب كمجمّع للجزيئات. تعزّز المذيبات القطبية كميّا من قدرة فصل المواد المذابة مختلفة الشحنة، وتعمل أيضا على التقريب بين مواد المذاب متماثلة الشحنة. وطبقا لفهوم السالبية الكهربائية، هناك حاجة لتعريف القطبية بدقة. إنه يشمل القدرة على التذاوب الأعلى للمذيب (قوة التذاوب للمذيبات). تعتمد القطبية على تأثير جميع التفاعلات الممكنة، المحددة وغير المحددة، بين أيونات أو جزيئات المذاب وجزيئات المذيب. كما أنها تشمل الكهرباء 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 سالبة من الجانب الأيمن، ومن ثم ثنائي القطب مستحث.



جزيء غير قطبي

جزيء بتوزيع إلكتروني منتظم. ثنائي القطبية غير دائم.

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

(١،٣) تقييم قطبية المذيب

Assessment of solvent polarity

تعد عملية تقييم قطبية المذيب كميًا 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 مقاييس 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 مذيبًا قطبيًا (باعتبار علاقته بالتولوين والهكسان)، بينما عند عالم الكيمياء غير

* القطبية مقياس لقابلية المذيب للتزاوج.

العضوية، المعتاد على استخدام الماء وسائل النشار وحمض الكبريتيك المركز، فإن ثنائي كلورو الميثان يعد مركبا ذا قطبية منخفضة^٨.

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 الفيزيائية	الخواص الكيميائية
خواص الكتلة	الأعداد المانحة للبروتونات
الضغط المتماسك	الأعداد المستقبلة للبروتونات
ثابت العزل الكهربائي	خواص التذبذب اللونية
معامل الانكسار	مقياس Er^N
	مقياس بيتا β
الخواص الجزيئية	مقياس ألفا α
العزم المغناطيسي	مقياس باي π^*

(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* (c) عن طريق المعادلة رقم (١,١) ♥.

^٨ يمكن تقدير قطبية المذيب من خواصه الفيزيائية والكيميائية.

♥ الضغط المتماسك مقياس للزوجة المذيب، السهولة التي يمكن بها إنشاء تجويف للمذيب.

$$(1,1) \quad c = \frac{\Delta H_{vap} - RT}{V_m}$$

حيث إن (ΔH_{vap}) المحتوى الحراري للمول الناتج عن التبخر، 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 تتفكك أو تتحلل في المذيبات منخفضة القطبية. عرّف العالم Hildebrand متغير الذوبانية δ , *solubility parameter*، على أنه الجذر التربيعي للضغط المتناسك، $(\delta = \sqrt{C})$ كما يتضح أن السوائل التي لها عوامل ذوبانية ماثلة (عملية خلال ± 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 الإلكتروليزية (غير الموصلة للكهرباء) في المذيبات منخفضة القطبية[♦]. وتتألف الطاقة المتناسكة (ΔE) من مركب غير قطبي (ΔE_{np}) ناتج من قوى التشتت بين جزيئات المذيب، والمكون القطبي، (ΔE_p) ، ناتج عن تداخل ثنائي الأقطاب، ومكون رابطة هيدروجينية (ΔE_H) ، إذا حدث تكوين للرابطة الهيدروجينية (المعادلة رقم ١،٢).

$$(1,2) \quad \Delta E = \Delta E_{np} + \Delta E_p + \Delta E_H$$

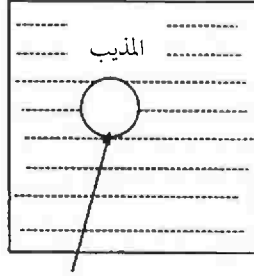
ووفقا لذلك، يتألف عامل الذوبانية، δ ، من جزء غير قطبي، δ_{np} ، وجزء قطبي، δ_p ، والجزء الخاص بالرابطة الهيدروجينية، δ_H (المعادلة رقم ١،٣)^{♦♦}.

$$(1,3) \quad \delta^2 = \delta_{np}^2 + \delta_p^2 + \delta_H^2$$

♦ لإدخال المذاب، ينبغي عمل تجويف داخل المذيب.

♦♦ الطاقة المتناسكة، ΔE ، 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.

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

يمكن الحصول على δ من ΔH_{vap} و V_m . ويمكن تخمين δ_H و δ_p من التحليل التراجعي للبيانات على سلاسل من المركبات ذات العلاقة. ويمكن الحصول على δ_{np} بواسطة الفرق.

عملية ؛ يعتمد اختيار المذيب الجيد للمذاب على التوافق والمضاهاة للمتغيرات δ_{np} ، δ_{np} ، δ_{np} 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 ΔH_{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.

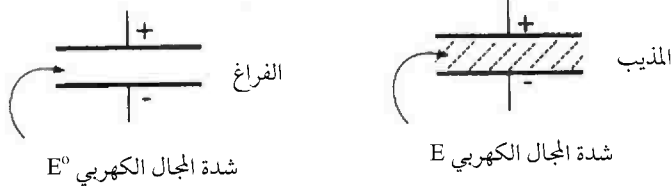
المادة	$\delta/\text{MPa}^{1/2}$
حمض البنزويك	23
اليود	29
فينوباربيتون	27
الكبريت	25
رباعي يوديد الخارصين	23

(١,٤,٢) ثابت العزل الكهربائي (النفاذية الكهربائية النسبية)، ϵ_r

Dielectric constant (relative permittivity), ϵ_r

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

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



الشكل رقم (١,٦). ثابت العزل الكهربائي.

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

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

ϵ_r	المذيب	ϵ_r	المذيب
24.55	إيثانول	1.88	هكسان
29.6	HMPA, HMTA	2.02	هكسان حلقي
32.66	ميثانول	2.27	بنزين
35.94	أسيتونيترييل	4.20	ثنائي إيثيل الإيثر

تابع الجدول رقم (١,٧).

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

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 الكهربائي للوسط الموضوع فيه الشحنات، ϵ_r (المعادلة رقم ١,٥).

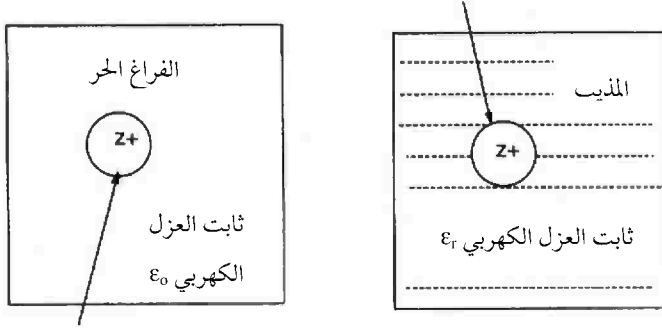
$$Force \propto \frac{q_1 q_2}{r^2 \epsilon_r} \quad (١,٥)$$

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 الكهربائي للمذيب في معادلة بورن (المعادلة رقم ١,٦). واستخدامه في حساب طاقة جيبس الحرة المنطلقة من التذاب، ΔG_s° ، لمول من أيونات شحنتها ze (z هي عدد الشحنات، e هي شحنة الإلكترون الأولية) التي تنقلها من الفراغ الحر، $\epsilon_0 = 1$ ، إلى المذيب الذي يكون لديه ثابت العزل الكهربائي ϵ_r (N_A هو ثابت أفوجادرو).

♦ ثابت العزل الكهربائي عبارة عن خاصية الكتلة التي تعكس التداخلات التي تحدث عند المستوى الجزيئي.

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

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.



تحتسب 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 μ) الخارجة من الفراغ متوجهة إلى المذيب بثابت عزل كهربائي ϵ_r بواسطة المعادلة رقم (١,٧).

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

ومن ثم ، وكما تتأثر الطاقة الحرة المنطلقة عن التذبذب 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.

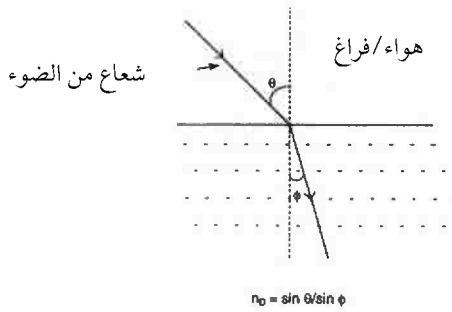
يعتبر ثابت العزل الكهربائي مقياسا لاستقطاب المذيب. فهو يقيس كيف أن المذيب ثنائي القطب يتحاذى مع المجال الكهربائي ، وتشتمل أيضا على جزئيات المذيب ثنائية القطب المستحثة في المجال الكهربائي.

(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 π 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^- , I_3^- .

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



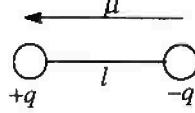
الشكل رقم (١,٨). يحدد معامل الانكسار مقدار انحناء الضوء عندما يمر من الفراغ/الهواء إلى المذيب. وهو معدل أو نسبة سرعة الضوء في الفراغ/الهواء إلى سرعته في المذيب.

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

قد يعتقد أن الخاصية الجزيئية، العزم المغناطيسي، μ ، 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 μ . وتفترض النماذج نقاط ثنائية القطب بشكل عام.

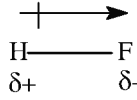
ويتم تحديد العزم المغناطيسي عن طريق قياس ثابت العزل الكهربائي ومعامل الانكسار. كما يعطى ثابت العزل الكهربائي، ϵ_r ، مقياساً للاستقطاب (المستحث) + الاستقطاب (التوجيهي). يعطى معامل الانكسار، n_D ، مقياساً للاستقطاب (المستحث)، وفي حالة عدم وجود الاستقطاب التوجيهي في الترددات المرتفعة للضوء

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



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

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



يبين الجدول رقم (٩، ١) العزم المغناطيسي لبعض جزيئات المذيبات الشائعة. فبينما يكون العزم المغناطيسي مرتفعاً لدى ثنائي ميثيل سلفوكسيد DMSO ، سداسي ميثيل فوسفور 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 قطبان أكثر من THF. إن استخدام العزم المغناطيسي كمؤشر للقطبية، يقدر بصورة شديدة قطبية الماء، و HF وكمحاليل كيميائية.

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

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

(١,٥) تقييم القطبية من الخواص الكيميائية

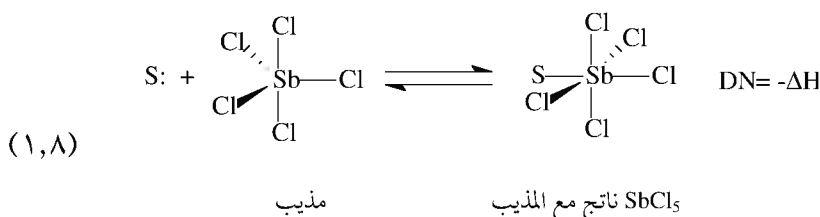
Polarity assessment from chemical properties

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 ، مقياسا كيميائيا هاما لقطبية المذيب ، DN ، تم اكتشافه من قبل العالم فيكتور جوتمان Viktor Guttman. 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 لوحداث هذه القدرة بوحدة كيلو كالورى /مول (kcal/mol)، وذلك لأسباب تاريخية (1 kcal = 4.18 kJ).



يتراوح مدى الأعداد المانحة DN_S من الصفر إلى 38.8 (ففي المذيبات مثل الهكسان ورباعي كلورو ميثان) مروراً بالأعداد المانحة المتوسطة (مثل الأستونيتريبل 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 (١٠، ١). وفي الحقيقة، فإن المذيبات التي تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل، مثل الكحولات والماء وكلوريد الأنتيمون المتأين (SbCl_5)، يتم تحديدها بطرق غير مباشرة. وتعكس قدرة المنح قدرة المذيب على تذاب الكاتيونات (الأيونات الموجبة) M^{n+} وأحماض لويس الأخرى.

كما أن العدد المانح يمكننا من أن نعقل لماذا يعتبر مذيب مثل النيتروميثان ($\epsilon_r = 35.8$) غير قطبي، بالرغم أن له ثابت عزل كهربائي أعلى من ثنائي إيثيل الإيثر ($\epsilon_r = 4.2$)، ورباعي هيدروجين الفيوران ($\epsilon_r = 7.6$)، الذي يعتقد أنهما مذيبيان 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 الإيثر، و 20.0 لرباعي هيدرو فيوران. وتعتبر القدرة على منح الزوج الإلكتروني لدى مذيبيات الإيثر أفضل بكثير منها لدى النيتروميثان.

في SbCl_5 فإن لذرة الأنثيمون 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.

$$\text{S} + \text{SbCl}_5 = \text{S-SbCl}_5$$

$$\text{DN} = -\Delta H^0$$

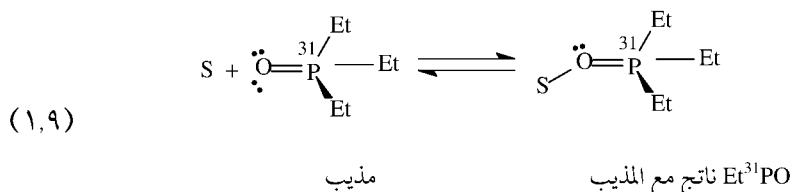
الجدول رقم (١٠، ١). أعداد المنح لبعض المذيبات.

عدد المنح DN /kcal mol ⁻¹	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 الأنثيمون

(١، ٥، ٢) العدد المستقبلي وتدرج E_T^N Acceptor number and the E_T^N scale

يعتبر العدد المستقبلي (معدل قدرة الاستقبال) AN , $acceptor number$ معكوس العدد المانح للمحلول. وهذا مقياس لقدرته 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 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}$ وبين المذيب بالنظر إلى إزاحة ^{31}P (المعادلة رقم ٩، ١).



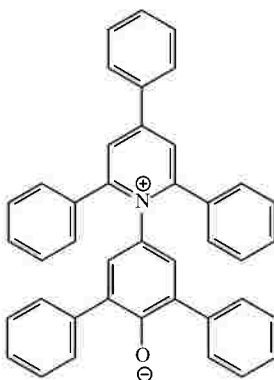
وتكون المعايير صفرا للمذيب الهكسان، 100 للمذيب (SbCl_5) ، ويعتبر مدى الأعداد المستقبلية مشابهها لمدى الأعداد المانحة.

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 1.1 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 λ_s في منطقة الضوء المرئي. وهكذا فإن الطول الموجي لثنائي فينيل الأثير $\lambda_s = 810 \text{ nm}$ ، بينما يبلغ في الماء 453 nm . وللصبغة لون مختلف طبقا للتفاعل مع المذيب فهو متذاوب لوني *Solvatochromic*. وتقوم الطاقة الانتقالية لأطول طول موجي في مجال امتصاص التذاوب 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 1.1 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 مفهومي للمذيبات: الأول، يقيس تفاعلات غير محددة بين الصبغة 1.1 والمذيب. الثاني، بسبب وجود ذرة الأكسجين السالبة في الفينول للصبغة 1.1، 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 (١١, ١). الأعداد المستقبلة ومقياس E_T^N للمذيبات الشائعة

E_T^N	العدد المستقبِل AN	المذيب
0.006	0	هكسان حلقي
0.111	8.2	البنزين
0.47	18.9	الأسيتونيتريل
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 جزيئات 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 E_T^N و AN على نطاق واسع من المذيبات ، مؤكداً على أن كلتا التقنيتين تقومان بتقييم نفس خاصية المذيب. وسوف يكون كلٌّ من E_T^N و AN عبارة عن مؤشرين لبيان كيفية قدرة المذيب على تذاوب قواعد لويس (Lewis bases) (بإعطاء زوجين من الإلكترونات). ومن ثم ، يمكن تطبيقهما على كل من الأنيونات غير العضوية والمركبات العضوية المحتوية على ذرات الأكسجين والنتروجين مع زوج واحد من الإلكترونات.



مركبات لونية متداوبة تغير لونها كلما تغيرت قطبية المذيب.

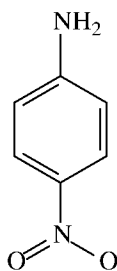
(١,٥,٣) طرق متداوية لونية أخرى لتقييم المذيب

Other solvatochromic methods of solvent assessment

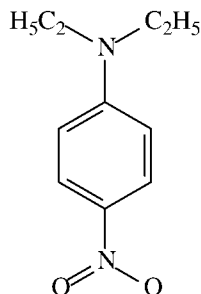
وبما أن تقييم قدرة مستقبل المذيب بواسطة طريقة E_T^N قد أثبتت صحة وسهولة تطبيقها، فقد تطلب جزئيات المذاب التي قد تعطي تغيرات في اللون معتمدة على خواص حمض وقاعدة لويس للمذيب، وقطبية المذيب العامة بخلاف خواص حمض وقاعدة لويس. ويعتبر هذا العمل، بالرغم أنه لم يقبل E_T^N لتقييم حمضية لويس للمذيب ناجحاً.

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 رابطة 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 β). 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 α). وأخيراً، يمكن قياس القطبية الثنائية/القدرة الاستقطابية للمذيب (مقياس π) مشتملاً 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

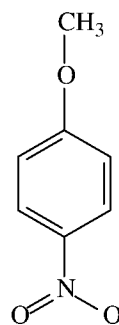
على حركة الإلكترونات π ، وتنفصل أو تنعزل عن مقاييس حمض وقاعدة لويس. يبين الجدول رقم (١,٢) قيم α و β و π^* لبعض المذيبات*.



1.2



1.3



1.4

الجدول رقم (١,٢). متغيرات القطبية المتداوية اللونية لبعض المذيبات.

المذيب	α طاقة HBD	β طاقة قاعدة لويس/ HBA	π^* الاستقطاب والقدرة على الاستقطاب
الهكسان الحلقي	0	0	0
البنزين	0.1	0	0.59
الأسيتونتريل	0.31	0.19	0.75
ثنائي ميثيل سلفوكسيد	0.76	0	1.00
الإيثانول	0.77	0.83	0.54
حمض الخليك		1.12	0.64
الماء	0.47	1.17	1.09

♣ HBA - مستقيم الرابطة الهيدروجينية، HBD - مانح الرابطة الهيدروجينية. انظر القسم (١.٧).

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

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

مبدأ الأحماض والقواعد القاسية والليونة (*hard and soft acids and base*, HSAB) تفضل الأحماض القاسية أن تتفاعل مع القواعد القاسية، كما تفضل الأحماض الليونة أن تتفاعل مع القواعد الليونة. والقواعد القاسية أكثر قابلية للاستقطاب، وتشتمل على ذرات الأكسجين O المانحة. ولكن القواعد الليونة 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 الكايتون 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 للنيتروجين حيث يزيد وجود الحلقات الأروماتية من الليونة. وتدمج المذيبات الليونة 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 (١٣, ١). المذيبات مدونة بواسطة زيادة الليونة.

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

(١, ٥, ٥) ملخص Summary

عند اختيار المذيبات لأي تطبيق، يعتبر تقييم قطبية المذيب ضروريا. وتصبح المقاييس الكمية للقطبية أكثر تعقيدا لاعتبار الطبيعة الكيميائية للمذيب. وإذا اشتمل التطبيق على مواد مذابة منخفضة القطبية، فإن ثابت العزل الكهربائي مع الضغط المتماثل 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 مذب 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).

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

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

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

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

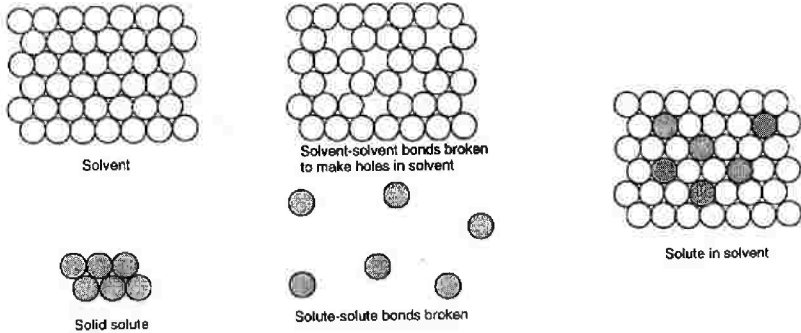
معاملات الفعالية للكاتيونات
جهود الأكسدة والاختزال للجزئيات
العضوية

الإزاحات الكيميائية ^{23}Na NMR
المحتوى الحراري (الإنثالبي) للتذبذب

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

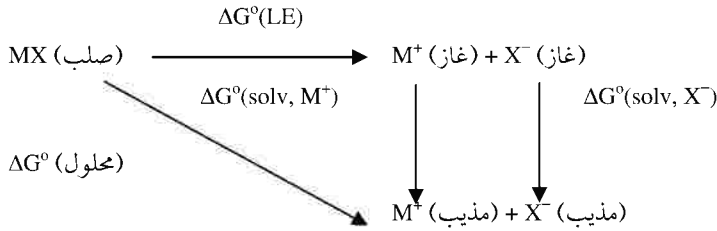
Solubility الذوبانية (١,٦,١)

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 لذوبان المادة 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^+ والأنيونات 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 $\Delta G^{\circ}_{(LE)}$) ومن ثم تتذاب الأيونات (طاقة جيبس الحرة $\Delta G^{\circ}_{(solv, ion)}$). وحصلنا على المعادلة رقم (١،١٢) من دورة طاقة جيبس الحرة.

$$\Delta G^{\circ}_{(solution)} = \Delta G^{\circ}_{(LE)} + \Delta G^{\circ}_{(solv, M^{+})} + \Delta G^{\circ}_{(solv, X^{-})} \quad (١،١٢)$$

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).

$$K_{sp} = [M^{+}] [X^{-}] \quad (١،١٣)$$

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

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

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 kJ mol^{-1} عندما تبلغ درجة الحرارة $25^{\circ}C$.

للكلوريد الصوديوم NaCl، $\Delta G^{\circ}_{(LE)}$ تكون 763 kJ mol^{-1} . ومجموع طاقات الإماهة الأيونية الحرة يكون 722 kJ mol^{-1} (منها 375 kJ mol^{-1} لأيون الصوديوم Na^{+} والباقي 347 kJ mol^{-1} لأيون الكلور Cl^{-}). الفرق بين $\Delta G^{\circ}_{(LE)}$ و $\Delta G^{\circ}_{(solv, Na^{+})} + \Delta G^{\circ}_{(solv, Cl^{-})}$ يكون 41 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 [♥].

وبتغيير المحاليل من الماء إلى مذيب لامائي ؛ تتأثر درجة الذوبانية بذلك حيث تتغير الطاقات الحرة لتذابوب الأيونات. وتستخدم معادلة بورن (المعادلة رقم ١,٦) لحساب الطاقات الحرة لتذابوب الأيون من ثابت العزل الكهربائي وحجم الأيون. وتعد نتائج تقريبية غير دقيقة ، وتكون مرضية عندما تستلزم معرفة قيمة $\Delta G^0_{(solv, ion)}$ ، ولكن المجهول في $\Delta G^0_{(solv, M^+)}$ للأيون M^+ يكون معرفة ترتيب الناتج 57 kJ mol^{-1} مقارنة مع $\Delta G^0_{(solution)}$ لمركب يمكن إذابته و آخر لا يمكن إذابته. وتشير معادلة بورن التقريبية إلى أنه كلما انخفضت ϵ_r ، انخفضت طاقات التذابوب الحرة. فإذا كان مجموع $\Delta G^0_{(solv, X^-)} + \Delta G^0_{(solv, X^-)}$ أقل من السالب ، سوف تُصبح $\Delta G^0_{(solution)}$ موجبة أكثر - وينخفض معدل ذوبان MX في المذيب الأقل قطبية من الماء (حيث ϵ_r للماء عالية).

بشكل عام ، المركبات الأيونية أكثر ذوبانية في المذيبات ثنائية القطب مع ϵ_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. فترى 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.

[♥] تعتمد ذوبانية المركب الأيوني على الفرق بين الكميات الكبيرة طاقة جيبس الحرة للترابط البلوري وطاقات التذابوب الحرة للتذابوب. 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 والأسيتونيتريل 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 الحاسبات 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 (١٢، ١) تصنيفا قدمه العالم الكيميائي كولثوف Kolthoff وهذا التصنيف من أوائل التصنيفات في هذا المجال.

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

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

(١، ٧، ١) المذيبات الإلكترونية وغير الإلكترونية

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 الكهربائية ويطلق عليهم مذيبات إلكتروليتيّة *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 الإلكتروليتية *non-electrolytic* (ويستخدم بعض المؤلفين مصطلح المذيبات المقترنة ، إذ إن الأيونات تتجمع بها). وتعد المذيبات التي لها ثابت عزل كهربائي حوالي ٢٠ غير إلكتروليتية عادة*.

المذيبات الإلكتروليتية *Electrolytic solvents*: تنقسم المذيبات الشائعة إلى قسمين ، مذيبات مولدة للبروتونات (بروتونية) وأخرى غير مولدة للبروتونات. ويُعد المذيب المولد للبروتون (يسمى أحيانا 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 المألوف أن نستخدم HS للتعبير عن المذيب المولد للبروتونات ، بينما نستخدم S لأي مذيب. نادراً ما يوجد أي غموض أو تشويش مع S ، ذرة الكبريت!



عموماً، يطلق على المذيب أنه متردد *amphiprotic* ويشمل ذاتية التأين *self-ionization* أو الانتقال الذاتي للبروتون *autoprotolysis*، وغالباً ما تكون المذيبات المولدة للبروتونات مذيبات ذاتية التأين. يتكون الكاتيون، H_2S^+ ، الناتج عن التأين الذاتي (المعادلة رقم ١,٢٠) بأيون الليونيوم *lyonium*، بينما يسمى الأنيون المتكون بأيون الالايات *lyate* (المعادلة رقم ١,٢١).



ويسمى ثابت التوازن للتفاعلات ذاتية التأين للمذيبات المترددة بثابت الانتقال الذاتي للبروتون *autoprotolysis constant*، K_{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 مولد 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

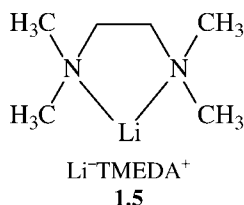
Aprotic solvents – a misleading term

يطلق مصطلح المذيبات غير البروتونية *aprotic solvents* لوصف كلٍ 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) ، والأسيتونيترييل 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 ، وتفقد 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 $\text{BuLi} + \text{TMEDA}$ (ليجاند يكون معقدات مع أيون الليثيوم ليعطي المركب 1.5) (المعادلة رقم ٢٤ ، ١).



ومن ثمّ ، لا يعد مذيبا غير مولّد للبروتونات فحسب ، ولكن أيضا مولّد ضعيف للبروتونات ويألفها بدرجة يصعب معها الكشف عن الانتقال الذاتي للبروتون ، مع $\text{pK}_{\text{auto}} >> 35$. ربما يكون هناك العديد من المذيبات غير الإلكتروليتية التي تشبه البنزين في تفاعلاته. إنها مذيبات مولّدة للبروتونات ، ولكن لا تتضح بها عملية التأين الذاتي ، إنها تسلك سلوك المذيبات غير المولّدة للبروتونات .

♦ على الرغم من اقتناعنا باستخدام مصطلح المذيب "غير البروتون"ي للمذيبات التي لا تحتوي على ذرات الهيدروجين ، إلا أن الكيميائيين يستخدمون "غير بروتوني" للإشارة إلى المذيبات المولّدة للبروتونات الضعيفة مثل البنزين ، ثنائي إيثيل الإيثر والأسيتونيترييل.

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 علي 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.

الصنف	الأمثلة
مولدة للبروتونات بصفة أساسية	H_2SO_4 , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, HCO_2H
متعادلة — متكافئة في توليدها للبروتونات وحبها لها	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3OH , H_2O
محبة للبروتونات بصفة أساسية	إيثيلين ثنائي الأمين, NH_3

بعض المذيبات المحتوية على الهيدروجين غير مولدة للبروتونات، ولكن لديها قيم ϵ_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 الإلكتروليتية غير المولدة للبروتونات.

الأمثلة	الصف
DMF, HMPA, بيريدين, DMSO	محب للبروتونات
CH ₃ NO ₂ , نيتروميثان, أسيتون, أسيتونيتريل	كارهة للبروتونات

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

المذيبات غير الإلكتروليتية هي المذيبات التي لها ثابت عزل كهربائي منخفض التي لا تُعد مترددة. وتتضمن هذه المذيبات الأثيرات، والمعروفة بقدرتها على منح الزوج الإلكتروني (مكونة تداوبات 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 الإلكتروليتية، وخاصة المحتوية على حلقات عطرية (أروماتية) أو هالوجينات أثقل، والبعض الآخر غير قابل للاستقطاب مثل الألكان.

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

الأمثلة	الصف
THF, SO ₂ , N ₂ O ₄ , ثنائي إيثيل الإثير	ϵ_r منخفضة، مانحة لزوج إلكتروني
CH ₂ Cl ₂ , CCl ₄ , CHCl ₃ , C ₆ H ₆	ϵ_r منخفضة، قابلة للاستقطاب
هكسان، هكسان حلقي	ϵ_r منخفضة، خاملة

(١,٧,٥) الرابطة الهيدروجينية

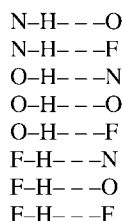
Hydrogen bonding

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

الجزئيء 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 kJ mol^{-1}).

الجدول رقم (١٧، ١). مانحات ومستقبلات الرابطة الهيدروجينية.

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



الشكل رقم (١٣، ١). معظم السيناريوهات الشائعة للرابطة الهيدروجينية.

المذيبات المحتوية على ذرات مستقبلية للرابطة الهيدروجينية HBA مذيبات قاعدة لويس تعتبر جيدة. وتعتبر المذيبات المحتوية على مجموعات قادرة على منح الروابط الهيدروجينية HBD أيضا مذيبات قاعدة لويس مستقبلية للرابطة الهيدروجينية HBA حيث إنها تحتوي على ذرات نيتروجين N، وأوكسجين O، وفلور F، التي بها أزواج منفردة. تعمل الأيونات R_3NH^+ فقط كمانحة للرابطة الهيدروجينية بدون وجود

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

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

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

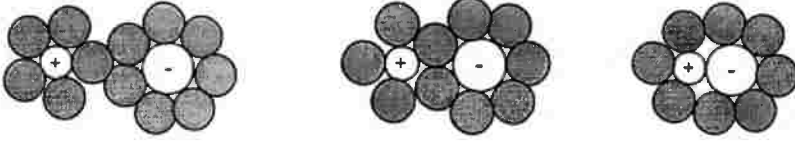
ويمكن أن تتدخل المذيبيات غير الإلكتروليتية (مثل رباعي هيدرو فيوران والأنيلين) في تكوين الرابطة الهيدروجينية. وتتعامل الذرات سالبة الشحنة الكهربائية مثل الأوكسجين O أو النيتروجين N على أنها مستقبلية للروابط الهيدروجينية HBA.

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

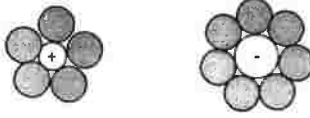
(١,٧,٦) تكوين الأزواج الأيونية وتفككها Dissociation and ion pairs

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، وحينئذ يمكن فصل الأيونات المذابة.

تعد كلا من الأيونات المذابة (الموجبة والسالبة) مسئولة 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 (10 $\epsilon_r <$ 40)؛ 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 الملتصقة، عندما يكون التفاعل بين الكاتيون والأنيون 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 (١٤). تكوين الأزواج الأيونية: (أ) الأيونات المتلاصقة؛ (ب) طبقة المذيب المنفردة بين الأيونات؛ (ج) طبقة المذيب الثنائية بين الأيونات؛ (د) أيونات منفصلة ومتداوية.

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



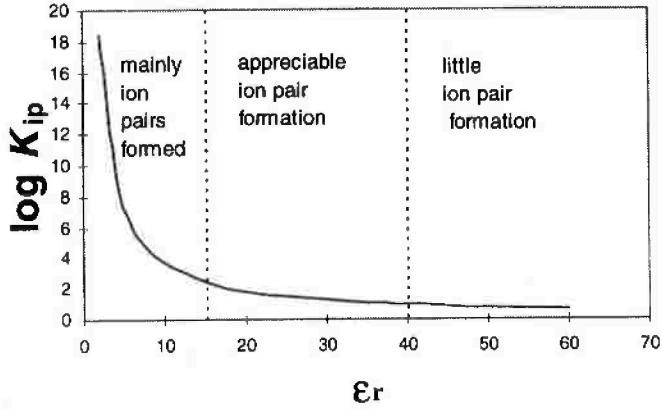
زوج أيوني

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 الملتصق.

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

يوضح الشكل رقم (١,١٥) كيف أن K_{ip} تتغير مع ϵ_r للإلكتروليت 1:1 مع $r =$

650 nm عند 25°C.



الشكل رقم (١٥). اعتماد تفكك الأيون على ثابت العزل الكهربائي. يُظهر الخط المتصل K_{ip} (المعادلة رقم ١،٢٦) مرسوماً مقابل ϵ_r ، للإلكتروليت 1:1.

(١،٨) مسائل

Problems

(١،١) ثابتي العزل الكهربائي للأسيتونيتريل والبيريدين (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 كهربائي أعلى (84) من حمض الخليك (6.2)، على الرغم من أن pK_a لحمض الهيدروفلوريك في الماء تكون نفسها لحمض الخليك. كيف يحدث ذلك؟