

الأملح المنصهرة Molten Salt

ظهرت أهمية الاملاح المنصهرة في السنوات الاخيرة كمذيبات لا مائية ، ومن أهم الفروق الواضحة بينها وبين كيمياء المحاليل المائية المشبعة :-

1 - الترابط القوي .

2- الطبيعة الثابتة للمذيب .

حيث يصاحب ذلك مقاومة للتخميم (التكسر للأواصر) في التفاعلات الغنيفة .

3- تراكيز الايونات المختلفة ، خاصة الايونات السالبة التناسقية تفوق ما يحصل عليه في المحاليل المائية المشبعة .

خواص المذيب Solvent Properties

يمكن واعتمادا على بناء السائل ، تصنيف الاملاح المنصهرة وخواصها الى مجموعتين :-

المجموعة الاولى :- تشمل الهاليدات القلوية التي يكون الترابط فيها بقوى أيونية ، والتي لا يطرأ عليها تغييرات بسيطة عند الانصهار ، (**ماعداء هاليدات الليثيوم . لماذا ؟**) ،

حيث ينخفض العدد التناسقي للأيونات في البلورة الصلبة من 6 الى حوالي 4 في المنصهر ، ويتحطم الترتيب التشابكي الموجود عادة في البلورة مع بقاء انتظام محلي حول الايونات ، حيث يكون كل ايون موجب محاط بأيونات سالبة ، وتكون جميع هذه الاملاح المنصهرة الكتروليتات ممتازة لوجود عدد كبير من الايونات .

يعتمد تصرف المذيبات المنصهرة على درجة تجمدها مما يتيح دراستها بسهولة .

تحديد عدد الايونات في المذيب المنصهر

تحدد عدد الايونات والتي يرمز لها بالرمز γ اعتمادا على المذيب .

فمثلا : اذا كان المذيب هو كلوريد الصوديوم والمذاب هو فلوريد البوتاسيوم ، فإن عدد الايونات في المحلول للمذاب هي $\gamma = 2$ ، اما اذا كان المذاب فلوريد الباريوم فإن عدد أيونات المذاب في نفس المذيب هي $\gamma = 3$.

أما إذا أحتوى المنصهر على أيون مشترك للمذيب والمذاب ، فإن القاعدة تكون بالشكل الآتي ، حيث أن الأيون المشترك لا يتصرف كجسم غريب أما يشبه أيون للمذيب . لذلك تقل γ ، فمثلاً فلوريد الصوديوم في كلوريد الصوديوم كمذيب ، لذلك تكون عدد أيونات المذاب = 1 .

المجموعة الثانية

تتألف المجموعة الثانية للأملاح المنصهرة من المركبات التي يكون فيها الترابط تساهمي هو الغالب في مركباتها (معظم العناصر الانتقالية) .

حيث تنصهر هذه المركبات مكونة جزيئات منفصلة مع أحمال حدوث تأين ذاتي في المحلول المنصهر . فمثلاً

تتأين هاليدات الزئبق الثنائي حسب المعادلة :



حيث يشابه هذا التصرف المذيبات غير البروتونية

أهمية الأملاح المنصهرة

هنالك العديد من التفاعلات التي يستحيل الحصول عليها في المذيبات والمحاليل المائية ، بينما تجرى بسهولة في المحاليل اللامائية (الأملاح المنصهرة) .

فمثلاً : يتفاعل كل من الكلور والفلور مع الماء بعنف شديد ، وعند استعمال العوامل المؤكسدة ينتج هاليد الهيدروجين .

ولكن عند استعمال الهاليدات المنصهرة يتم التفاعل بسهولة .

من الاستخدامات الأكثر أهمية لهذه الهاليدات المنصهرة هو تحضير الهالوجينات والفلزات القلوية



كما يستخدم في تحضير المغنيسيوم والالمنيوم

وتشمل معظم طرق التعدين الحرارية على الاختزال الكيميائي لأوكسيد الفلز الى الفلز ، وفي حالات قليلة جداً يوجد المركب المراد اختزاله بحالة النقية ، وعادة تجرى عمليات التنقية للفلز بعد الاستخلاص حيث يسهل الفصل عند توليد بخار الفلز كما في

Mg ,Zn او كسائل مثل الحديد و النحاس

من التطبيقات للمذيبات اللامائية في الكيمياء الكهربائية

الطلاء بفلز البريليوم في سائل الامونيا

الطلاء بالصوديوم باستخدام البيردين

طلاء بالنيكل لبعض اجزاء السيارات

مفاهيم الحوامض والقواعد

تصنف الحوامض والقواعد حسب المفاهيم والنظريات الى :-

مفهوم برونشند وحسب هذا المفهوم فإن :-

الحامض :- هو.....

القاعدة : هي

هذا المفهوم لاينطبق على جميع المواد . فقط المواد التي تحتوي على ...

لذلك وجد مفهوم آخر هو

مفهوم لويس للحامض والقاعدة . حسب هذا المفهوم فإن :-

الحامض :- هو المادة

القاعدة :- هي المادة

بعض المواد لا تحتوي على البروتونات ولا على المزدوجات الالكترونية . كيف تصنف ؟

لذلك اقترح مفهوم جديد هو

Cadey – Elsey Concepts مفهوم كادي – السي

وحسب هذا المفهوم فإن :-

الحامض :- هو تلك المادة التي تزيد من تركيز الايونات الموجبة الخاصة بالمذيب النقي



القاعدة :- هو تلك المادة التي تزيد من تركيز الايونات السالبة الخاصة بالمذيب النقي



أما المركبات التي لا تحوي على بروتونات أو مزدوجات أو أيونات سالبة أو موجبة فقد

أستخدم مفهوم خاص بالمنصهرات الخاصة بأكاسيد بعض المركبات في المذيب اللامائي ويطلق عليه

Lux – Flood Concepts مفهوم لكس – فلض

هذا التعريف يصف تصرفات الحوامض والقواعد بدلالة أيون الاوكسيد ، وخاصة التفاعلات التي تحدث لدى انصهار الاملاح غير العضوية في درجات الحرارة العالية



حيث ان **القاعدة** هي أوكسيد الكالسيوم (تعطي الأوكسيد)

بينما **الحامض** هو أوكسيد السليكون (مستقبل الأوكسيد)

أهمية هذا المفهوم هو استخدامه في صناعة الفولاذ (معامل الحديد والصلب) حيث يستخدم محلول قاعدي لإنتاج الحديد في تفاعلات الانصهار للحديد من اكاسيده

Bessemer Solution

تفاعلات التميؤ والتميؤ Hydration and Hydrolysis Reactions

كما هو معروف انه عندما تكون نسبة الشحنة الى الحجم عالية فإن ذلك يؤدي الى زيادة طاقة التميؤ .

يوصف التفاعل بأنه تميؤ اذا لم يحدث سوى ارتباط مع الماء بدون تكون اواصر (لا يوجد تفاعل) ، مثل ذوبان الملح في الماء



أما التميؤ . فإنه يحصل عندما تكون حامضية الايون الموجب (نسبة الشحنة الى الحجم) كبيرة الى حد تسمح بانكسار الاصرة بين الاوكسجين والهيدروجين ، حيث تتأين المادة المماهة لتعطي ايونات الهيدرونيوم



الأيونات صغيرة الحجم وشحنة عالية تحدث فيها عمليات تميؤ (تميؤ)

Acidity of Oxy-acids حامضية الحوامض الاوكسجينية

تعتمد قوة الحامض الاوكسجيني على عوامل متعددة ، تتعلق بالتأثير للذرة المركزية على لمجموعة الهيدروكسيد ، ومنها :-

السالبية الكهربائية للذرة المركزية

يعتبر كل من حامض البيركلوريك وحامض النتريك من أقوى الحوامض المعروفة ، كما ان حامض الكبريتيك اضعف منها بقليل . مقابل ذلك نجد ان حامض الفسفوريك اضعف من الحوامض السابقة بكثير . اما حامض الكربونيك وحامض البوريك فهما من الحوامض الضعيفة .

من خلال القانون التالي يمكن حساب ومقارنة قوة الحوامض الاوكسجينية



$$\text{PKa} = 8 - 9m + 4n$$

m الشحنة على الذرة المركزية للحامض

$$n = a - b$$

عندما تتساوى قيمة ثابت تفكك الحامض ، تقارن قيم السالبية الكهربائية بين الحامضين . كلما تزداد السالبية تزداد الحمضية .

تأثير المجاميع المعوضة على قوة الحامض

تلعب المجاميع السحبة والدافعة دور كبير في قوة الحامض ، فمثلا يلاحظ تزداد قوة حامض الخليك عند استبدال ذرات الهيدروجين لمجموعة المثل بذرات الكلورايد ، حيث تزداد قوة حامض الخليك وتصبح اكثر من حامض الفسفوريك ، لانها تزيد من تأين مجاميع الحامض



أما المجاميع الدافعة فأنها تضعف الحامض