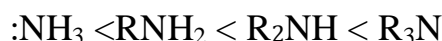


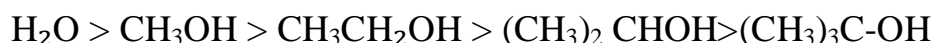
## 6.1 تأثيرات الوسط على قوة الحامض والقاعدة

الصفات التركيبية هي ليست العوامل الوحيدة التي تؤثر على الحامضية أو القاعدية فان المركب يمكن أن تتغير حامضيته أو قاعديته بتغير الظروف مثل درجة الحرارة والمذيب. فبالنسبة لدرجة الحرارة يكون حامض الخليك أكثر حامضية من حامض ثنائي الليل الخليك مثلا عند درجة حرارة أعلى من ١٢٠٠ . ولكنه يكون اضعف عند درجة حرارة أقل من ذلك والسبب لحد الآن غير معروف على وجه التحديد .

اما بالنسبة للمذيب فانه يؤثر على الحامضية والقاعدية بخاصية الذوبانية فمثلا ثلاثي مثيل امين الذي يفترض أن يكون اكثر قاعدية من ثنائي مثيل امين ومثيل امين بسبب التأثير الحاث المجاميع المثلث الا انه يكون على العكس من ذلك وهذا السلوك الذي يبدو غريبا يمكن تفسيره بالذوبانية حيث ان التأثيرين يعملان باتجاهين متعاكسين. ويختلف تسلسل القاعدية في الحالة الغازية حيث لا وجود العامل الذوبانية ويكون التل حسب الترتيب الاتي :



وهذا ينطبق على الامينات الاليفاتية والاروماتية وكذلك يكون البريدين والبايرونول اقل قاعدية من الامونيا في المحاليل المائية ولكنها اكثر قاعدية في الحالة الغازية وكذلك بالنسبة للكحول يكون تسلسل الحامضية في الحالة الغازية عكس تسلسلها في المحاليل المائية عليه يكون تسلسل الحامضية في المحلول المائي كما ياتي:



ولكن في الحالة الغازية يكون التسلسل بالعكس تماما . وهذا يمكن تفسيره لان أيون  $\text{OH}^-$  يذوب بسهولة في الماء بينما مجموعة  $(\text{CH}_3)_3\text{C-O}$  الكبيرة تكون ذوبانيتها ضعيفة وفي غياب تأثير المذيب يكون  $(\text{CH}_3)_3\text{C-OH}$  أكثر حامضية من الماء وتوضح هذه النتيجة انه لا يمكن اعتبار مجاميع الالكيل مجامع دافعة للإلكترونات فاذا كانت كذلك فانه من المتوقع أن يكون  $(\text{CH}_3)_3\text{C-OH}$  اقل حامضية من  $\text{H}_2\text{O}$  ولكن العكس هو الصحيح والدليل في هذه الحالة وفي حالات أخرى أن مجاميع الالكيل قد تكون مجاميع دافعة للإلكترونات عند ارتباطها إلى أنظمة غير مشبعة ولكن في أنظمة أخرى قد تكون عديمة التأثير أو ساحبة للإلكترونات مقارنة مع الهيدروجين كما دلت الدراسات الحديثة لعدد من الامثلة ومما يتفق مع هذا قيمة السالبية الكهربية للمجموعة المثلث (2.3) بالمقارنة مع قيمة السالبية الكهربية للهيدروجين (2.1) والجدول (6) يوضح قيم السالبية الكهربية لبعض المجاميع .

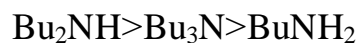
## الجدول (6) قيم السالبية الكهربائية لبعض المجموع

المجموعة	القيمة	المجموعة	القيمة
CH <sub>3</sub>	2.3	Cl <sub>3</sub>	2.5
CH <sub>3</sub> Cl	2.47	CBr <sub>3</sub>	2.57
CHI <sub>2</sub>	2.63	CF <sub>3</sub>	3.29
-	-	CCl <sub>3</sub>	2.79

يؤثر المذيب على الحامضية والقاعدية حتى عندما يكون غير بروتوني فمثلاً سيكون تسلسل الامينات كما يأتي:



كلوروبنزين



البنزين



ثنائي بيوتيل ايثر