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 اليل 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 التاثير الحاث المجاميع المثيل الا انه يكون على العكس من ذلك وهذا السلوك الذي يبدو غريبا يمكن تفسيره بالذوبانية حيث ان التاثيرين يعملان باتجاهين متعاكسين. ويختلف تسلل القاعدية في الحالة الغازية حيث لا وجود العامل الذوبانية ويكون التلل حسب الترتيب الاتي :

$$:NH_3 < RNH_2 < R_2NH < R_3N$$

وهذا ينطبق على الامينات الاليفاتية والاروماتية وكذلك يكون البريدين والبايرول 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:

$$H_2O > CH_3OH > CH_3CH_2OH > (CH_3)_2\ CHOH > (CH_3)_3C\text{-}OH$$

ولكن في الحالة الغازية يكون التسلسل بالعكس تماما . وهذا يمكن تفسيره لان أيون OH^- يذوب سهولة في الماء بينما مجموعة $(CH_3)_3C\text{-}O$ الكبيرة تكون ذوبانيتها ضعيفة وفي غياب تأثير المذيب يكون $(CH_3)_3C\text{-}OH$ أكثر حامضية من الماء وتوضح هذه النتيجة انه لا يمكن اعتبار مجاميع الالكيل مجامع دافعة للالكترونات فاذا كانت كذلك فانه من المتوقع أن يكون $(CH_3)_3C\text{-}$ OH اقل حامضية من H_2O ولكن العكس هو الصحيح والدليل في هذه الحالة وفي حالات أخرى أن مجاميع الالكيل قد تكون مجاميع دافعة للالكترونات عند ارتباطها إلى انظمة 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 الكهربائية المجموعة المثيل (2.3) بالمقارنة مع قيمة السالبية الكهربائية للهيدروجين(2.1) والجدول(6) يوضح قيم السالبية الكهربائية لبعض المجاميع .

الجدول(6) قيم السالبية الكهربائية لبعض المجاميع

المجموعة	القيمة	المجموعة	القيمة
CH_3	2.3	CI_3	2.5
CH_3Cl	2.47	CBr_3	2.57
CHI_2	2.63	CF_3	3.29
-	-	CCI_3	2.79

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

كلوروبنزين $Bu_3N>Bu_2NH>BuNH_2$

البنزين $Bu_2NH>Bu_3N>BuNH_2$

ثنائي بيوتيل ايثر $Bu_2NH>BuNH_2>Bu_3N$