

تأثيرات المذيب

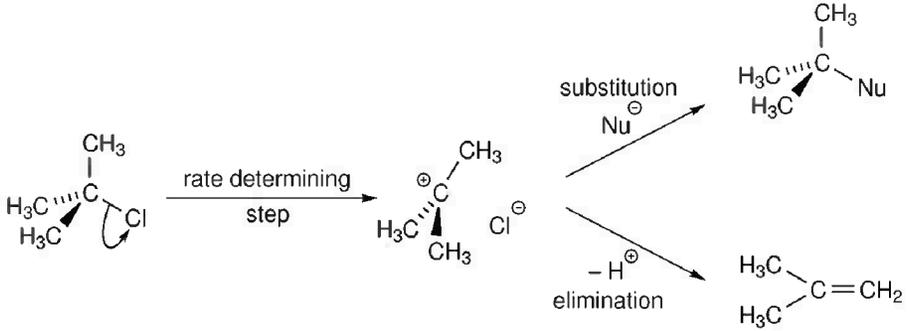
The Effects of the Solvent

تجاهلنا الحديث إلى هذه اللحظة عن مكون أساسي في التفاعلات الكيميائية - المذيب. تتم أغلب التفاعلات إن لم تكن كلها في المحاليل ، حتى تلك التي تحدث في أجسامنا ، ومن السهل إلقاء نظرة عامة على ما يحدثه المذيب من تأثيرات على التفاعلات الكيميائية .

يعتبر تفاعل ثالث بيوتيل الكلوريد - الموضح (بالشكل رقم ١٢.١) هو مثال مناسب على ذلك. حيث ناقشنا في الفصل رقم الحادي عشر ، كيف يتفاعل هذا الجزيء ليكون أيون الكربينيوم $(CH_3)_3C^+$ وهو ما يجعله يسلك أحد مسارين ، إما أن يتفاعل مع نيكولوفيل محدثاً تفاعل استبدال ، وإما أن يتفاعل مع قاعدة مكوناً تفاعل انتزاع وهو ما سينتج عنه مركب ، آيزو بيوتين.

يعتمد معدل تكون نواتج تفاعلات الاستبدال أو الانتزاع على معدل تكون أيون الكربينيوم وبهذا يصبح تفاعلاً من الدرجة الأولى . يعطي الجدول أدناه قيم ثوابت السرعة لتفاعلات الدرجة الأولى ، k_1 (عند ٢٩٨ كالفن) والقيم أدناه هي لتفاعل ٣- بيوتيل الكلوريد في عدد من المذيبات المختلفة . يعطي الجدول إضافة على ذلك ، نصف العمر $t_{1/2}$ للتفاعلات ، وهو مقياس للوقت الذي تستغرقه المتفاعلات في

التفاعل لينخفض تركيزها إلى النصف.



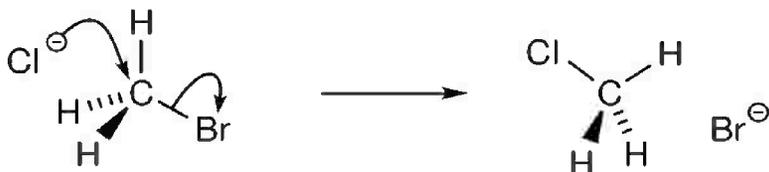
الشكل رقم (١, ١٢). يبدأ تفاعل ثلاثي بيوتيل الكلوريد مكونا أيون الكربينوم ثم يسلك التفاعل أحد مسارين ، إما أن يحدث تفاعل استبدال وإما يكون تفاعل انتزاع كما في الحالة الثانية . وفي كلتا الحالتين يكون أيون الكربينوم هو الخطوة المحددة للتفاعل .

	water	ethanol	acetone	benzene	pentane
k_1 / s^{-1}	2.9×10^{-2}	8.5×10^{-8}	1.3×10^{-10}	6.9×10^{-13}	10^{-16}
$t_{1/2}$	24 sec	94 days	169 years	30 000 years	220 million years

يتضح من الجدول أنه بينما ينطلق تفاعل ثلاثي بيوتيل كلوريد في الماء بسرعة حيث تستهلك المتفاعلات بنصف عمر يصل إلى ٢٤ ثانية ، كما أن التفاعل في البنتن بطيء لدرجة القول إنه لا يحدث إطلاقاً . وسلاحظ التغير الواضح في سرعة التفاعل بتغير المذيب من الماء إلى الإيثانول.

يحدث التفاعل بين CH_3Br و Cl^- ، والموضح (بالشكل رقم ١٢,٢) ، بميكانيكية من نوع S_N2 ، كما تبين أن تأثير المذيب على معدل سرعة التفاعل كان معاكساً لتأثيره في حالة تفاعل 3^- بيوتيل الكلوريد . فعلى سبيل المثال : ينتج عند تغيير المذيب من الماء إلى الأسيتون ، زيادة في معدل سرعة التفاعل مقدارها 10^4 . ويزداد

معدل سرعة التفاعل بمقدار 10^{10} عند الانتقال إلى الحالة الغازية ، حيث لا وجود للمذيبات على الإطلاق .



الشكل رقم (٢، ١٢). يتضاعف معدل تفاعل الاستبدال بين البروموميثان وأيون الكلور بمقدار 10^4 عند وجود الأسيتون كمذيب عنه في حالة الماء كمذيب. ويزداد معدل سرعة التفاعل 10^6 مرة عندما يتم التفاعل دون أدنى وجود للمذيبات.

مثال آخر لأهمية المذيب هو قابلية إحدى المواد في أن تذوب في مادة أخرى ، يذوب NaCl الصلب في الماء ولا يذوب في الهكسان ، بينما يحدث العكس تماما عند استبدال المادة بالنفتالين (الشكل رقم ١٢.٣). يمكن أن نعزو الذوبان السريع للمركبات الأيونية مثل NaCl في الماء ، إلى قابلية الماء لإذابة الأيونات-وهي الخاصية التي يفتقدها الهكسان.



الشكل رقم (٣، ١٢). صورة لبنية المركب الهيدروكربوني العطري (النفتالين) . وهو مركب (أبيض) صلب عند درجة حرارة الغرفة. يتسامى النفتالين مطلقا بخار تنفر منه كثير من الحشرات ومن هنا أتت فكرة استخدامه في كريات العثة moth balls.

تشكل الأيونات في حالة المركب ثلاثي بيوتيل الكلوريد من خلال الخطوة المحددة للتفاعل. يفسر الماء بما له من خاصية فائقة على إذابة الأيونات ، السرعة الكبيرة التي يحدث بها التفاعل في الوسط المائي عن غيره من المذيبات مثل البنجان Pentane . ولنتمكن من التعرف بشكل أكبر على كيف للمذيب أن يؤثر على التفاعلات. نحتاج أولاً إلى فهم لطبيعة هذه المذيبات باختلاف أنواعها ، وكيف تتداخل مع الأيونات . وسنخصص الأقسام القادمة لشرح هذا الموضوع ، وعند الاقتراب من نهاية هذا الفصل ، سنجيب على السؤال : لماذا يؤثر المذيب بقوة على معدل سرعة التفاعل .

(١٢,١) أنواع مختلفة من المذيبات

Different Types of Solvent

يمكن اعتماد القطبية كمقياس لتصنيف المذيبات ، لكن من الصعب تحويل هذا المقياس إلى مقياس كمي ؛ لذا تعتبر النفاذية النسبية relative permittivity (أو ثابت الثنائية الكهربائية Dielectric constant) لمذيب ما ، مقياساً مفيداً . رأينا في القسم رقم (٣,٢) صفحة ٠٠٠ ، كيف تتغير قوى الجذب بين أيونين يحملان شحنتين مختلفتين $z+$ و $z-$ بمقدار المسافة التي تفصل بينهما ويرمز لها بـ r حسب المعادلة .

$$\text{force} = \frac{z+z-e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

حيث ترمز e إلى الشحنة على الإلكترون وترمز ϵ_0 إلى النفاذية النسبية في الفراغ.

في حالة المذيبات ، تحتزل القوة بين أيونين بمعامل يسمى النفاذية النسبية ، ϵ_r ،

للسوسط :

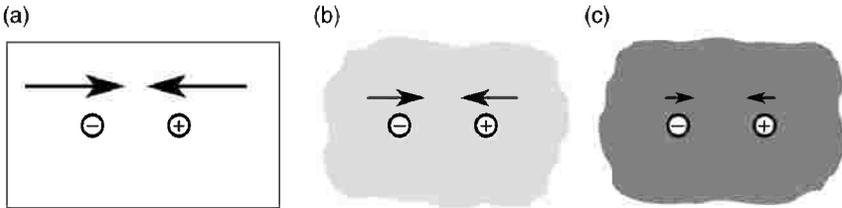
$$\text{force} = \frac{z+z-e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2}$$

(١٢,١)

وبذلك سيساهم الانتقال إلى مذيب ذي نفاذية نسبية عالية ، بالتقليل من التداخل بين الأيونات ، وهو ما يوضحه (الشكل رقم ١٢.٤) .

تصل القيم النموذجية للنفاذية النسبية ϵ_r إلى (٢) للمذيبات الهيدروكربونية مثل الهكسان وقد تصل إلى (١٠٠) في حالة الأميدات الأولية والثانوية. وتقدر النفاذية النسبية للماء كمذيب طبيعي بقيمة تقارب (٨٠).

توصف المذيبات القطبية والتي تحمل قيم نفاذية نسبية مقاربة لـ (١٥) بالمذيبات القطبية Polar بينما توصف المذيبات التي تملك قيم أقل من (١٥) بالمذيبات غير القطبية (apolar) non polar. وسنرى لاحقا، أن المذيبات القطبية هي الأفضل في إذابة الأملاح الأيونية Ionic salts من المذيبات غير القطبية .



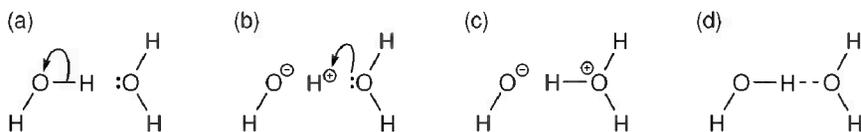
الشكل رقم (١٢,٤). تعتمد القوة بين أيونين (ويرمز للقوة هنا بحجم الأسهم) على النفاذية النسبية للمذيب . تصبح القوة في أعلى حالاً عندما لا يوجد شيء يحول بين الأيونات ، كما يحصل في الفراغ. نلاحظ أن القوة أعلى ما تكون في الحالة (a) وتتناقص عند الاستعانة بالمذيبات وبالتالي وجود النفاذية النسبية كعامل وهو ما تبينه الحالات (b) و (c).

يمكن تعيين قيم النفاذية النسبية بسهولة باستخدام قياسات فيزيائية بسيطة لكن فهم هذه القيم وتفسيرها هي مهمة صعبة بعض الشيء. تعتمد قيمة ϵ_r على العزم القطبي dipole moment لجزيئات المذيب وعلى قدرتها على التداخل مع بعضها البعض. وبالأخص قدرتها (أي جزيئات المذيب) على تكوين روابط هيدروجينية hydrogen bonds مع بعضها البعض .

الروابط الهيدروجينية Hydrogen bonds

تحتاج ذرة هيدروجين في جزيء ما لتكون رابطة هيدروجينية مع ذرة أخرى ، إلى أن تصبح حمضية acidic ، بمعنى أن ترتبط بعنصر يتمتع بسالبية كهربائية عالية مثل الفلور والأكسجين والنترجين. يمكن لأي عنصر يتمتع بزواج حر Ion pair ذي طاقة عالية من الارتباط بذرة الهيدروجين الحمضية ؛ مما يؤدي إلى أن تقاسم الذرتان المتفاعلتين الزوج الحر ، وهو ما يفضي إلى رابطة جزيئية على ذرة الهيدروجين .

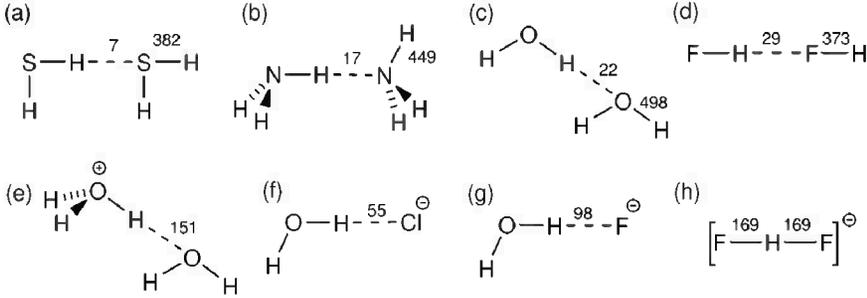
يوضح (الشكل رقم ١٢.٥) تكون الروابط الهيدروجينية في الماء . ويلاحظ وجود ما يلزم من العوامل لمثل هذا النوع من الروابط ، مثل ذرات الهيدروجين الحمضية (والتي تتصل بالأكسجين صاحب السالبية الكهربائية العالية) والمتطلب الآخر المتمثل وجود زوج حر ذي طاقة عالية على ذرة الأكسجين . حمض الفلور HF السائل هو مثال آخر على مذيب تترايط جزيئاته بكثافة فيما بينها بروابط هيدروجينية.



الشكل رقم (١٢,٥). يوضح تكون روابط هيدروجينية بين جزيئين من جزيئات الماء . يستقطب الأوكسجين (ذو السالبية الكهربية) الكثافة الإلكترونية من الرابطة (O-H) كما في الحالة (a) . ويمكن أن يتكون في حالة الاستقطاب الشديدة أيون هيدروكسيد وبروتون H^+ كما هو موضح بالحالة (b). من الممكن أن تساهم جزيئات الماء المجاورة للأوكسجين في ضخ عدد من البروتونات مما يؤدي إلى الشكل الظاهر في الحالة (c) . ولا يمكن أن تحصل هذه العملية على أرض الواقع بهذه الشدة ، حيث يحتفظ جزيء الماء بالرابطة بشكل شبه كامل على الجزيء نفسه ، مع وجود رابطة جزيئية-هيدروجينية- تربط الجزيئات الماء المجاورة ببعضها البعض ، وهو موضح بالخطوط المتقطعة في الحالة (d) .

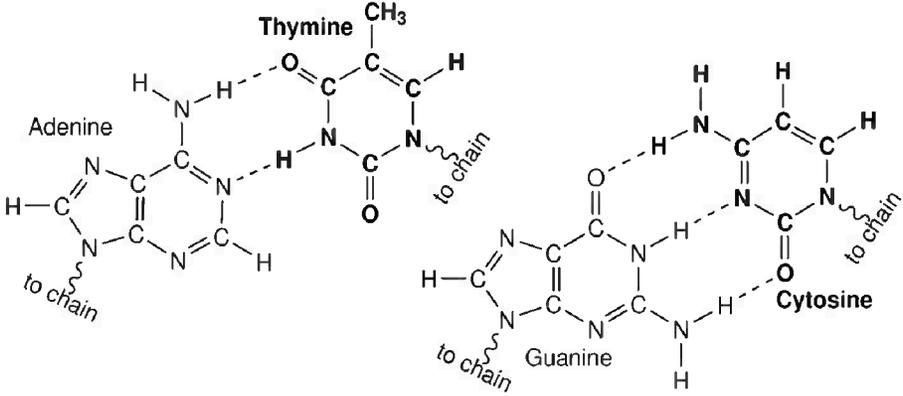
يوضح (الشكل رقم ١٢,٦) بعض التقديرات لقوى الروابط الهيدروجينية . ومن أجل مقارنة عادلة ، سيوضح الشكل الروابط (بنوعيتها التساهمي والأيوني) في هذا النوع من الجزيئات. وسنلاحظ مدى ضعف الروابط الهيدروجينية مقارنة بغيرها من أنواع الروابط الأخرى. وتزداد قوة الرابطة الهيدروجينية بازدياد السالبية الكهربية للعنصر المرتبط بذرة الهيدروجين ، وهو ما يفسر ازدياد الربط الهيدروجيني تصاعدياً ابتداءً من H_2S و NH_3 و H_2O وانتهاءً بـ HF .

ويمكن استنتاج ملاحظة أخيرة من (الشكل رقم ١٢,٦) وهي أن الربط الهيدروجيني في حالة الأيونات أقوى منه في حالة الجزيء متعادل الشحنة. ويبين (الشكل رقم ١٢,٦) أن أقوى رابطة هيدروجينية هي الرابطة ما بين HF والأيون F^- والموضحة في الحالة (h) . وفي هذه الأنواع من الروابط يكون كل من أطوال الروابط وقوتها متساويين في المقدار . وسيكون الناتج وهو الأيون المتناظر، $[H-F-H]$ مستقرًا إلى درجة سهولة تكون ملح الصوديومي ، $NaHF_2$.



الشكل رقم (٦، ١٢). تقدير قوى الربط الهيدروجيني (بوحدة كيلو جول/مول) في كل من (a) حمض الكبريت (b) النشادر (الأمونيا)، (c) في الماء ، (d) حمض الفلور، (e) بين جزيء H_3O^+ والماء، (f) بين أيون الكلور والماء،(g) بين أيون الفلور والماء ، (h) بين أيون الفلور وحمض الفلور.

وغالباً ما تكون الروابط الهيدروجينية مسؤولة عن تماسك الشكل الفراغي للجزيئات. وتوضح أهمية هذه الوظيفة في البروتينات خصوصاً إذا أدركنا أن سبب ما يتمتع به هذا النوع من الجزيئات من خصائص مميزة يرجع إلى تكوينها الثلاثي الأبعاد. يعتبر جزيء DNA مثلاً آخر على ذلك. ولهذا الجزيء جديلتان Strands ، تلتفان حول بعضهما البعض مكونة اللولب المزدوج double-helix الشهير. ويمكن أن نعزو هذه الظاهرة إلى وجود الروابط الهيدروجينية ، والتي تقوم بدور الجسر الرابط بين هذه الأزواج من القواعد. وكما هو موضح (بالشكل رقم) ، تقوم الروابط الهيدروجينية بالربط بين القواعد الأربع وهي بالتالي : الأدينين Adenine و الثايمين Thymine والجوانين Guanine و السيتوسين Cytosin .



الشكل رقم (١٢,٧). يتكون اللولب المزدوج بسبب الروابط الهيدروجينية. يتفرع الأدينين من سلسلة من الروابط الهيدروجينية ، كما يتفرع الثيامين من سلسلة أخرى ، ويحدث نفس الشيء بالنسبة للربط الهيدروجيني بين السيتوسين و الجوانين.

المذيبات البروتونية وغير البروتونية Protic and aprotic solvents

المذيبات البروتونية Protic هي تلك التي تحتوي على ذرات هيدروجين حمضية ضعيفة قادرة على تكوين روابط هيدروجينية. يجب أن ترتبط ذرة الهيدروجين بعنصر ذي سالبية كهربية عالية ، لنتمكن من إطلاق صفة الحمضية على ذرات الهيدروجين . تسمى المذيبات القطبية والتي لا تحتوي على ذرات هيدروجين حمضية بالمذيبات القطبية غير البروتونية polar aprotic.

يدرج (الشكل رقم ١٢,٨) عدداً من المذيبات الشائعة ، مرتبة حسب قطبيتها ومصنفة على ثلاثة أقسام مختلفة وهي كالتالي : مذيب قطبي بروتوني ومذيب قطبي غير بروتوني ومذيب غير قطبي. يرافق هذه الأشكال معلومات عن قيم النفاذية النسبية والعزم القطبي لجزيئات كل مذيب.

لماذا تحدث التفاعلات الكيميائية ؟

General order of decreasing polarity ↓	water 80.1 (1.85)		Polar protic solvents
	methanoic acid 51.1 (1.41)		
	methanol 33 (1.7)	CH_3OH	
	ethanol 25.3 (1.7)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	
	dimethyl sulfoxide (DMSO) 47.2 (3.96)		Polar aprotic solvents
	dimethyl formamide (DMF) 38.3 (3.82)		
	propanone (acetone) 21.0 (2.88)		
	trichloromethane (chloroform) 4.8 (1.04)		Non-polar solvents
	ethoxy ethane (diethyl ether) 4.3 (1.15)		
	benzene 2.3 (0)	C_6H_6	
hexane 1.9 (0)	C_6H_{14}		

الشكل رقم (١٢,٨). يوضح الجدول أعلاه تصنيف بعض المذيبات الشائعة أو تقسيمها إلى مذيبات قطبية بروتونية ومذيبات قطبية غير بروتونية ومذيبات غير قطبية. يرمز الرقم الذي يتبع اسم المذيب إلى قيمة النفاذية النسبية لهذا المذيب عند ٢٩٨ كالفن، ويرمز للرقم بين الأقواس إلى قيمة العزم القطبي بوحدة (ديباي) لجزيء المذيب في حالته الغازية.

ترتبط جزيئات المذيب بروابط هيدروجينية في حالة المذيبات القطبية البروتونية. ويميل هذا النوع من المذيبات إلى امتلاك قيم عالية للنفذية النسبية مع قيم منخفضة للعزم القطبي. أما المذيبات القطبية اللا برتوتونية فهي غير قادرة على تكوين هذا النوع من الروابط بين جزيئاتها ، كما تحمل هذه المذيبات قيم متوسطة للنفذية النسبية مع قيمة أكبر للعزم القطبي مقارنة بالنوع الأول. أما المذيبات غير القطبية فهي لا تكون أي نوع من الروابط الهيدروجينية وتملك قيم منخفضة لكل من النفذية النسبية والعزم القطبي بل تكاد تكون قيمة العزم القطبي مقاربة للصفر.

(١٢,٢) تذاوب الأيونات

The Salvation of Ions

لاحظنا في الصفحة ٠٠٠ ، دائما ما تنخفض قوى التجاذب بين أيونين عند انتقالنا من الفراغ إلى المذيب كوسط. وسنجد أنها دائما نفس الأسباب وراء انخفاض قيمة طاقة جيبس لأيون معزول عند الانتقال من الفراغ إلى المذيب كوسط. يمكن تقدير طاقة جيبس الناتجة عن انتقال أيون من حالته الغازية إلى المذيب كوسط (والتي تسمى طاقة جيبس للتذاوب ، ΔG_{solv}^0) باستخدام معادلة بورن :

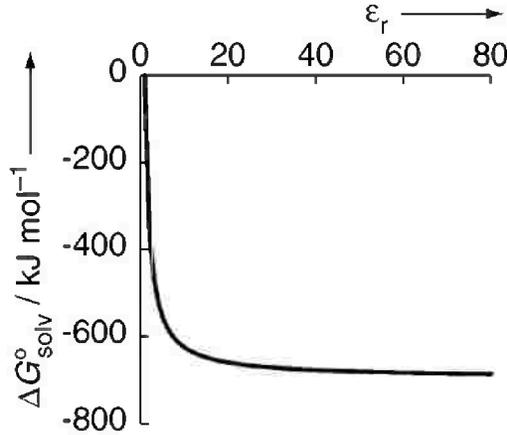
$$(١٢,٢) \quad \Delta G_{solv}^0 = -\frac{z^2 e^2 N_A}{8\pi \epsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right)$$

في هذه المعادلة : ترمز z للشحنة على الأيون و ϵ_r للنفذية النسبية للمذيب و N_A لعدد أفوجادرو و r لنصف قطر الأيون.

يوضح (الشكل رقم ١٢,٩) تقدير معادلة بورن لقيمة ΔG_{solv}^0 كدالة function

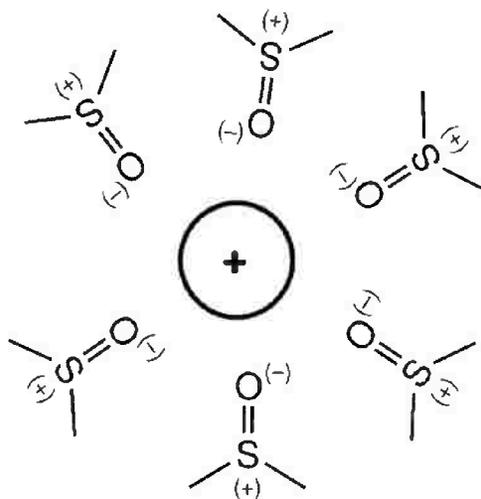
للفذية النسبية ، ϵ_r ، ويمكن فهم هذه العلاقة على النحو التالي :

بما أن قيمة ϵ_r دائماً ما تكون أعلى من (١)، هذا يعني أن الحد بين الأقواس في معادلة بورن سيصبح موجباً، وهو ما يؤدي إلى أن تصبح قيمة ΔG_{solv}^0 سالبة حسب المعادلة أعلاه. (بمعنى أن قيمة طاقة جيبس دائماً ما تنخفض بالانتقال من الفراغ إلى المذيب كوسط). أعلى قيمة يمكن أن يصل إليها الحد بين الأقواس هي التي تكون أقرب إلى (١) وهو ما يحدث في حالة المذيبات القطبية. وتكون طاقة جيبس في أدنى حالاتها عند انتقال أيون ما من الفراغ إلى المذيب، أو بكلمات أخرى يكون الانخفاض في طاقة جيبس لأيون في حالة المذيبات القطبية أكثر منه في حالة المذيبات اللاقطبية.



الشكل رقم (١٢,٩). رسم لمعادلة بورن معادلة رقم (١٢,٢) وفيه يتضح تباين قيم طاقة جيبس للتناوب مع قيم النفاذية النسبية لمذيب ما. ونلاحظ كيف أن قيمة ΔG_{solv}^0 دائماً ما تكون سالبة، وتزداد سالبيتها بازياد قيم النفاذية النسبية. لكن سيطراً تغير بسيط عندما تصل قيمة ΔG_{solv}^0 إلى (٢٠). علماً بأن $z=1$ ونصف قطر الأيون هو (١) الخيستروم.

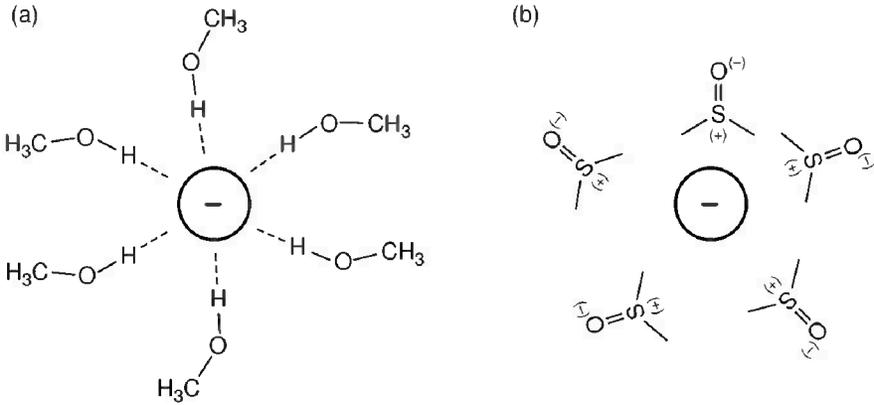
تعتمد التداخلات التي تحدث بين أيون مشحون والمذيب على طبيعة المذيب. غالباً ما تمتلك المذيبات القطبية - بشقيها البروتوني واللابروتوني - ذرة أكسجين أو نتروجين مع زوج حر، والذي يمكنها من التفاعل مع الأيونات الموجبة. وهو ما حصل في حالة المذيب ثنائي ميثيل السلفو اكسيد (DMSO) والذي يوضحه (الشكل رقم ١٢،١٠).



الشكل رقم (١٢،١٠). يذوب المذيب القطبي مثل (DMSO) الكاتيون باستخدام زوجه الحر ليتفاعل مع الأيون.

يظهر الفرق الكبير بين المذيبات القطبية البروتونية واللابروتونية في تذويب الأيونات anions ، وكما شاهدنا سابقاً في كل من حالات (f) إلى (h) في (الشكل رقم ١٢،٦)، حيث تقوم المذيبات البروتونية بعمل روابط هيدروجينية مع الأيونات، وهو

ما يحدث للميثانول في (الشكل رقم ١٢،١١ (a)). ونجد العكس في الحالة (b)، لا تتكون روابط هيدروجينية بين الأيونات والمذيبات القطبية غير البروتونية، والتي بالكاد تتمكن من إذابة الأيونات وذلك عند توجيه العزوم القطبية لجزيئات (DMSO) نحوها وهو ما توضحه الحالة (b) في (الشكل رقم ١٢،١١). تعتبر المذيبات غير القطبية ضعيفة في إذابتها كل من الأيونات الموجبة والسالبة .

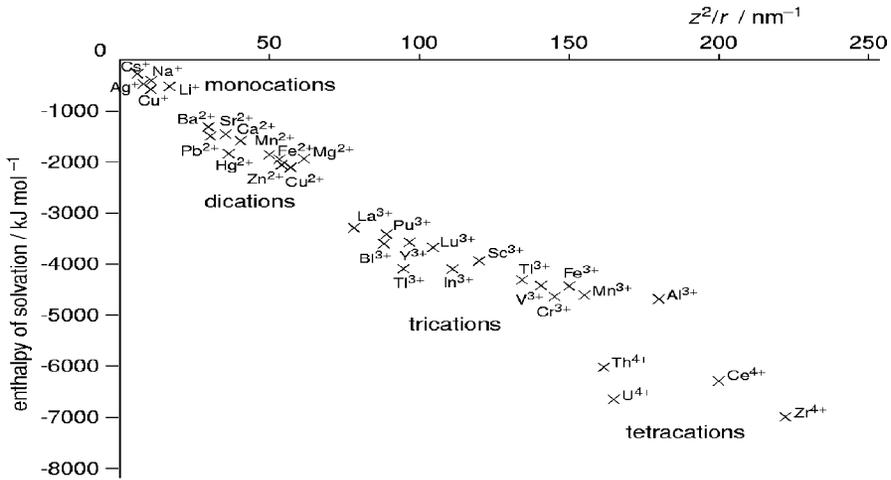


الشكل رقم (١٢،١١). تذاب المذيبات القطبية، مثل الميثانول، الأيونات عن طريق تكوين روابط هيدروجينية كما في الحالة (a). تذيب المذيبات غير القطبية، مثل DMSO، عن طريق توجيه العزوم القطبية بالطرف الموجب تجاه الأيون، كما في الحالة (b).

تذاب الأيونات المختلفة Solvating different ions

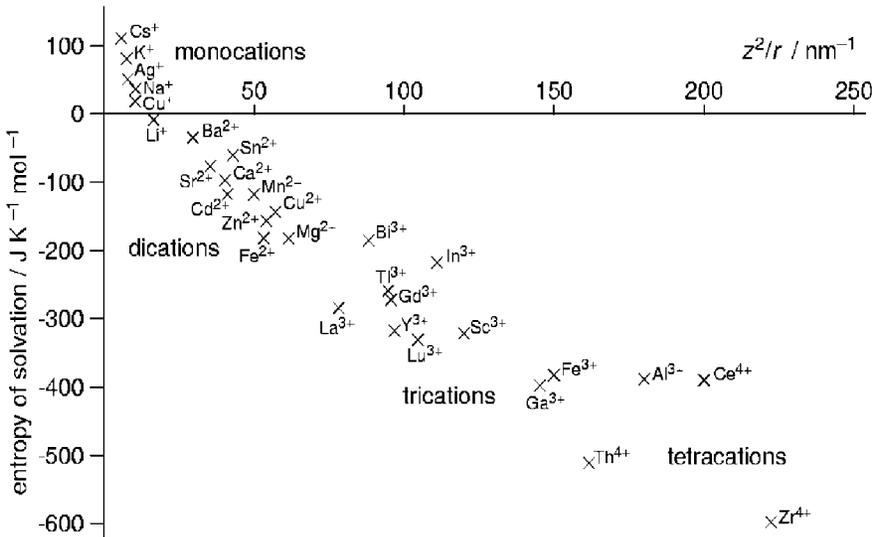
لا تعتمد كيفية تذاب أيونات ما على المذيب وحده، بل تعتمد أيضاً على طبيعة الأيون نفسه. تظهر معادلة بورن رقم (١٢،٢) أن طاقة جيبس للتذاب، لأي مذيب، تتناسب مع مربع الشحنة على الأيون مقسوماً على نصف قطره (Z^2/r)، وهو ما يعني ازدياد طاقة جيبس للتذاب لأي أيون، بزيادة الشحنة على الأيون وبالاختلاف في قيمة نصف قطر الأيون.

كما اتضح مدى الارتباط الحاصل بين كل من قيم الانثالبي والانتروبي التجريبية للتذابوب مع قيمة (z^2/r) . مثلاً يوضح (الشكل رقم ١٢، ١٢)، رسم لارتباط قيم انثالبي التذابوب لبعض الكاتيونات الشائعة في الماء. في مواجهة قيمة (z^2/r) لها. تعتمد قيم الانثالبي على شحنة الكاتيون، وتزداد القيم سالبة للكاتيونات صاحبة الأعلى شحنة. والشكل بما يحويه من مجموعات، نلاحظ أن قيم الانثالبي التذابوب تتناسب عكسياً مع قيمة نصف قطر الأيون. مثلاً، تنخفض قيمة انثالبي التذابوب في حالة ذرة كبيرة الحجم مثل أيون Ba^{2+} عنها في حالة أيون Mg^{2+} والتي تصغر الأيون الأول في الحجم.



الشكل رقم (١٢، ١٢). توضح قيم انثالبي التذابوب لعدد من الكاتيونات الشائعة في الماء في مواجهة قيم (z^2/r) لهذه الكاتيونات. وهو ما يدل على مدى الترابط بين هاتين القيمتين. كما يوضح الشكل تركز مجموعة من الأيونات في مجموعات بناء على الشحنة على الأيون. وسنجد في كل مجموعة من هذه المجموعات، أن قيمة انثالبي التذابوب تنخفض بانخفاض قيمة نصف قطر الأيون، وهو ما يفسر السالبية العالية في قيمة انثالبي التذابوب في حالة Mg^{2+} عنها في حالة Ba^{2+} (الكبير في الحجم).

ويوضح (الشكل رقم ١٢، ١٣)، مدى ارتباط كل من قيم إنتروبي التذابوب في الماء مع قيمة (z^2/r) ، بالرغم أن هذا الارتباط ليس بالوضوح كما في حالة انثالي التذابوب. سنلاحظ أن قيمة الإنتروبي سالبة للغالب من الأيونات وهو ما يمكن أن نعزوه إلى كيفية انتظام جزيئات الماء عند تشكيلها حول الأيونات. وتزداد السالبية في قيمة الإنتروبي التذابوب بازدياد الشحنة على الأيون كما تزداد هذه القيمة كذلك عندما تصغر قيمة نصف قطر الأيون، وهو ما يمكن تفسيره، بأنها تفرض نوعاً من التقييد على حركة الأيون وبالتالي تزداد قيمة إنتروبي التذابوب سالبية.

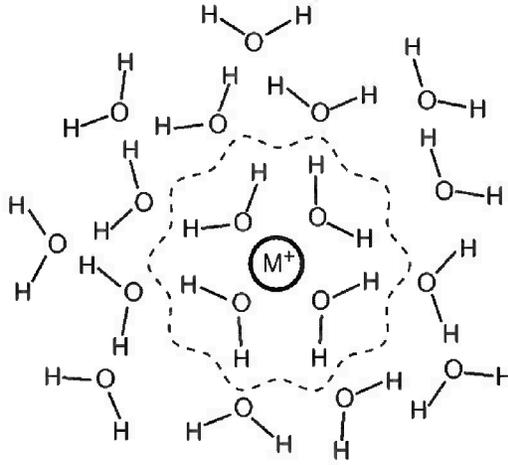


الشكل رقم (١٢، ١٣). ترتبط القيم المختلفة من إنتروبي التذابوب في الماء لعدد من الكاتيونات الشائعة بعلاقة مع (z^2/r) ، والعلاقة بين القيمتين ليست بنفس وضوح العلاقة السابقة في (الشكل رقم ١٢، ١٣) أي في حالة انثالي التذابوب. ومع ذلك تشكل الأيونات مجموعات مختلفة من الكاتيونات ونلاحظ أنه في داخل كل مجموعة، تزداد قيمة الإنتروبي كلما صغر حجم الأيون. كما نشاهد أن قيم الإنتروبي التذابوب تكون موجبة في حالة الكاتيونات كبيرة الحجم ووحيدة الشحنة، ما يعني إسهام هذه الكاتيونات في عدم استقرار جزيئات الماء إلى حد ما.

والمفاجأة في كون قيم إنتروبي الإذابة لعدد من الكاتيونات قيم موجبة ، أن عملية انتقال أيون من الحالة الغازية إلى المذيب كوسط سيزيد من حالة الاضطراب العشوائية بين جزيئات المذيب. ولتفسير هذا الحدث نحتاج إلى أن ندرك أن الماء في حالته النقية يحوي بين جزيئاته شبكة ممتدة من الروابط هيدروجينية . سيحدث تداخل حال دخول الأيون في وسط جزيئات المذيب ، وستبدأ جزيئات الماء بالتفاعل مع الأيون وهو ما ينتج عنه خلل في الروابط الهيدروجينية في جزيئات المذيب ، مؤدياً إلى زيادة بسيطة في قيمة الإنتروبي. ونلاحظ في حالة الأيونات كبيرة الحجم ووحيدة الشحنة ، وهي التي ترتبط بضعف بجزيئات الماء ، إن الازدياد في قيمة إنتروبي التذاب للمذيب سيفوق النقصان في الإنتروبي ، وهو ما يجعل قيمة إنتروبي التذاب موجبة ، ويمكن إرجاع هذه الظاهرة إلى التناسق في جزيئات الماء.

وبكلمات أخرى ، يمكن القول إن هذه الأيونات أحدثت خللاً في بنية الروابط الهيدروجينية للمذيب ، وهو ما أدى إلى الزيادة في قيمة الإنتروبي. وستحدث الأيونات أثراً مشابهاً (تشمل جميع الأيونات الشائعة ذات الشحنة الوحيدة). يتمتع أغلبهم بقيم موجبة للإنتروبي عند وجودهم في جزيئات الماء.

حين يدخل الأيون إلى الماء ، لا تتأثر جزيئات المذيب المحيطة به وحدها. ستبدأ عدد من جزيئات الماء (غالباً ما بين أربعة إلى ثمان جزيئات) بالاقتران مباشرة مع الأيون مكونة ما يسمى غلاف الإماهة الأولي *primary hydration shell* وهو ما يوضحه الشكل ١٢،١٤ ، ومن الممكن أن يؤثر غلاف الاماهة الأولي على الجزيئات المحيطة به مكونة ما يسمى غلاف الإماهة الثانوي *secondary hydration shell*. وبينما تقترن أربعة جزيئات من الماء بأيون Li^+ الصغير ، سنلاحظ أن ما مجموعه ٢٢ جزيئاً من جزيئات الماء ستأثر بمجرد وجود هذا الأيون في الوسط. يوفر الجدول أدناه قيمةً يسمى بعدد الإماهة *hydration Number* ، وهو عدد جزيئات الماء التي ترافق وجود الأيونات المختلفة.



الشكل رقم (١٤، ١٢). يوضح اتصال عدد من جزيئات الماء مباشرة بالأيون، وهي التي تكون فيما يسمى غلاف الإماهة الأولي، وهي الجزيئات التي تقع داخل نطاق الخطوط المنقطعة في الشكل. تؤثر جزيئات الماء هذه على جاراتها عن طريق استقطابها وهو ما لا يحدث في حالة عدم وجود أيون في الوسط المائي، هذا التأثير هو المسئول عند تكوين غلاف الإماهة الثانوي.

ion	Cs ⁺	K ⁺	Na ⁺	Li ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺
hydration number	6	7	13	22	29	36	44

ينتج عن وجود غلاف الإماهة حول أيون ما، إلى إعطاء الأيون في المحلول حجماً أكبر مما هو متوقع. مثلاً بينما تزداد قيم أنصاف الأقطار الأيونية لمعادن المجموعة الأولى -في حالتها الغازية- عند نزولنا من أعلى إلى أسفل في الجدول الدوري (المجموعة من Li⁺ إلى Cs⁺)، سنلاحظ أنه في حال اقتران هذه الأيونات مع جزيئات الماء، إن أنصاف أقطار الأيونية تتناقص باتجاهنا إلى أسفل المجموعة.

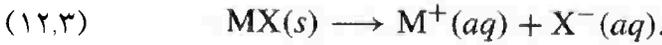
قد يلعب اقتران جزيئات الماء مع أي أيون، دوراً محورياً في مدى ذوبانية مركب ما في المحلول. وهو ما سنناقشه في الموضوع القادم.

(١٢,٣) ذوبانية الأملاح في الماء

Solubilities of Salts in Water

رأينا في الصفحة ٣١ من الفصل الثاني من هذا الكتاب، كيف أن النظر إلى جميع قيم التغير في إنتروبي النظام والمحيط، سيمكننا من تفسير سبب ذوبانية ملح ما مثل ذوبان نترات الأمونيوم في الماء على الرغم من كونها عملية ماصة للحرارة. سنعيد النظر في السؤال الذي يبحث عن علة ذوبان ملح ما وعدم ذوبان آخر، وليس من المفاجيء أن يلعب المذيب دوراً أساسياً في ذلك. لنستحضر ما تعلمناه في هذا الفصل لتتعرف على العوامل التي تؤثر على الذوبانية.

وبدلاً من حساب التغير في كل من قيم إنتروبي النظام والمحيط ثم حساب إنتروبي الكون يمكن أن نستعين بالتغير في طاقة جيبس للنظام كبديل، وهو ما سبقت الإشارة إليه في القسم رقم (٢,٧) بداية من الصفحة ٣٤ وكل من هاتين المقاربتين توصلان إلى نفس النتيجة. وسنحتاج إلى استخدام طاقة جيبس للمحلول $\Delta G^0_{solution}$ لحساب مدى ذوبانية ملح ما MX:



وما يهمنا حقاً، هو إشارة $\Delta G^0_{solution}$: إذا كانت الإشارة سالبة فهذا يدل أن سهم التوازن يتجه إلى النواتج؛ وبالتالي فإن الملح قابل للإذابة أما إذا كانت موجبة فإن التوازن سيتجه إلى المتفاعلات؛ وبالتالي فإن الملح غير قابل للذوبان (شحيح الذوبان). ويمكن قياس مدى ذوبانية ملح ما من عدمه بالنظر إلى ثابت التوازن

للمعادلة رقم (١٢,٣). ويسمى ثابت التوازن في هذه الحالة بحاصل الإذابة Solubility Product والمعطى بالعلاقة التالية :

$$K_{sp} = [M^+(aq)]_{eq}[X^-(aq)]_{eq},$$

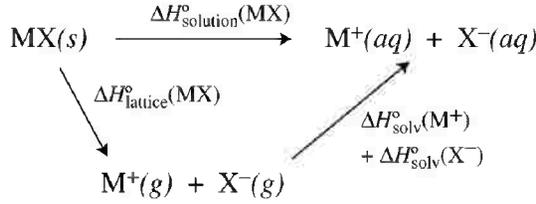
ومن المفيد التذكير أن المركبات الصلبة لا تساهم في علاقات ثابت التوازن، حيث تأتي المساهمات من الأيونات وهو ما توضحه المعادلة رقم (١٢,٣).
وسبق وأن شاهدنا في القسم رقم (٨,٣) صفحة ٢٤٥، العلاقة التي تربط ما بين التغير في طاقة جيس القياسية وثابت التوازن، وفي هذه الحالة ستكون العلاقة ما بين $\Delta G^0_{solution}$ و k_{sp} كالتالي :

$$\Delta G^0_{solution} = -RT \ln K_{sp}.$$

ومن المناسب تفكيك قيمة $\Delta G^0_{solution}$ للملح إلى قيمتين، هما الانتالبي $\Delta H^0_{solution}$ والإنتروبي $\Delta S^0_{solution}$ وذلك في محاولة لفهم لماذا يكون ملح معين قابل للإذابة أو غير قابل للإذابة :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0_{solution} - T\Delta S^0_{solution}$$

وستساعدنا الدورة في (الشكل رقم ١٢,١٥) على تحليل مدى مساهمة القيم أعلاه. وتبدأ هذه الدورة بخطوة تفكك الملح (الصلب) إلى أيوناته في الحالة الغازية، وستكون قيمة الانتالبي لهذه العملية هي نفسها انتالبي الشبكة البلورية lattice enthalpy، $\Delta H^0_{lattice}$ والتي تحدثنا عنها في الصفحة ٥٦ بعدها ستبدأ الأيونات الغازية بالتداوب، وهو ما يمكن التعبير عنه بقيمة انتالبي التداوب للأيون M^+ مضافاً إليه قيمة انتالبي التداوب لـ X^- .



الشكل رقم (١٥، ١٢). يتم التعبير عن انثالي الذوبان للملح بجمع قيمة الشبكة البلورية للملح في حالته الصلبة إضافة إلى قيمة انثالي التذويب للأيونات الغازية. ويمكن أن نرسم نفس الدورة عند الحديث عن إنتروبي المحلول.

الأملاح القابلة للذوبان Soluble salts

يجب أن ننظر إلى الأملاح القابلة للذوبان بسهولة في الماء، وهو ما يوفره الجدول أدناه بإعطاء بعض المعلومات لثلاثة من الأملاح سهلة الذوبان في الماء (عند ٢٩٨ كالفن).

salt	K_{sp}	$\Delta G_{\text{solution}}^{\circ}$ / kJ mol^{-1}	$\Delta H_{\text{solution}}^{\circ}$ / kJ mol^{-1}	$\Delta S_{\text{solution}}^{\circ}$ / $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$-T \Delta S_{\text{solution}}^{\circ}$ / kJ mol^{-1}
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	410 000	-32	-19	+45	-13
MgSO_4	16 000	-24	-87	-210	+63
NaNO_3	15	-6.7	+20	+90	-27

تذوب جميع الأملاح الثلاثة في الماء، وهو ما توضحه قيم K_{sp} الكبيرة قيم $\Delta G_{\text{solution}}^{\circ}$ السالبة. والشكل ١٢.١٦ يضع تصوراً لمدى مساهمة كل من $\Delta H_{\text{solution}}^{\circ}$ و $\Delta G_{\text{solution}}^{\circ}$. تم التعبير عن $\Delta S_{\text{solution}}^{\circ}$ بالحد $-T \Delta S_{\text{solution}}^{\circ}$ دعونا نستعرض الأملاح الثلاثة لنعرف سبب ذوبانيتها في الماء.

لماذا تذوب نترات الكالسيوم في الماء؟

هو تفاعل طارد للحرارة، ما يعني أن قيمة انثالبي التذوب أكبر من قيمة انثالبي الشبكة البلورية. تزداد قيمة الإنتروبي، ويمكن تفسير هذه الزيادة إلى ما حصل للشبكة البلورية من خلل. ويترتب على ذلك أن تحمل $\Delta H^0_{\text{solution}}$ و $-T\Delta S^0_{\text{solution}}$ قيمة سالبة، وهو ما يؤدي إلى قيمة $\Delta G^0_{\text{solution}}$ السالبة.

لماذا تذوب كبريتات المجرزيوم في الماء؟

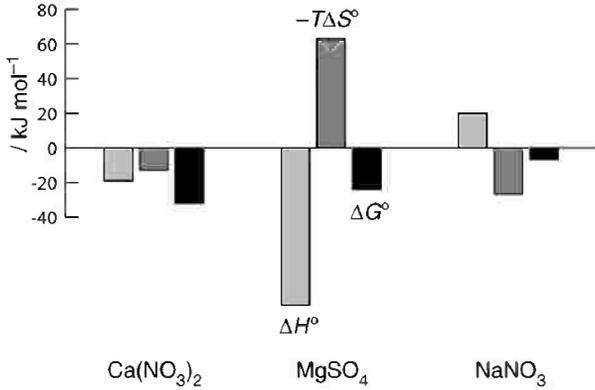
هو أيضاً تفاعل طارد للحرارة لكنه أكثر شدة من تفاعل نترات الكالسيوم، ويمكن تفسير سبب القيمة الكبيرة لإنثالبي التذوب مقارنة بقيمة إنثالبي الشبكة البلورية، إلى تذوب اثنين من الأيونات ثنائية الشحنة في المحلول. لكن قيمة إنتروبي التذوب لمثل هذه العملية سالبة والسبب هو جزيئات الماء الكثيرة التي تجمعت حول الأيون، وفاقت قيمة الإنثالبي الكبيرة بتأثيرها، القيمة الموجبة (غير المفضلة ثيرموديناميكياً) للحد $(-T\Delta S^0)_{\text{solution}}$ وهو ما جعل من $\Delta G^0_{\text{solution}}$ قيمة سالبة. ومن الممكن القول إن سبب ذوبان هذا الملح، أن وجود القيمة الكبيرة للإنثالبي (المفضل ثيرموديناميكياً)، الغى القيمة الصغيرة (غير المفضلة ثيرموديناميكياً) للإنتروبي.

لماذا تذوب نترات الصوديوم في الماء؟

لهذا الملح التفاعل ماص للحرارة، وهو ما يعني أن قيمة انثالبي التذوب أصغر منها في الشبكة البلورية، وهذا متوقع حيث إن كلاً منها أيوني وحيد الشحنة، وهذا النوع من الأيونات شحيح الذوبان في الماء.

تزداد قيمة الإنتروبي عند ذوبان الملح. ويعود ذلك إلى تفكك الشبكة البلورية وصعوبة تذاب هذين الأيونين وحيدى الشحنة. والمحصلة، أن القيمة السالبة للحد $-T\Delta S^0_{solution}$ تتجاوز القيمة الموجبة للإنتالبي؛ مما يؤدي إلى قيمة سالبة للحد $\Delta G^0_{solution}$.

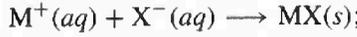
ويمكن القول إن هذا الملح يذوب بسبب تجاوز القيمة الكبيرة (المفضلة ثيرموديناميكياً) للإنتروبي، للقيمة الصغيرة (غير المفضلة ثيرموديناميكياً) للإنتالبي. وتظهر الأمثلة الثلاثة أعلاه، أنه يمكن الوصول إلى قيمة $\Delta G^0_{solution}$ السالبة هذه باستخدام تواليف مختلفة من $\Delta H^0_{Solution}$ و $\Delta S^0_{Solution}$.



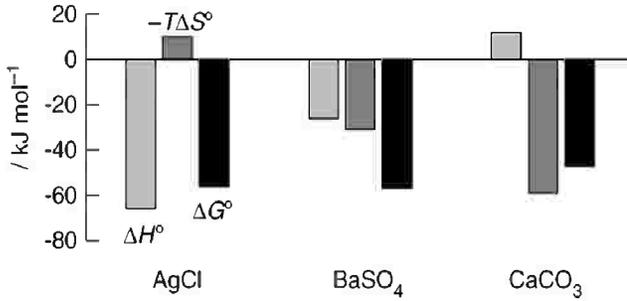
الشكل رقم (١٢، ١٦). يبين تصور للمساهمات المختلفة لكل من قيم $\Delta H^0_{Solution}$ (الأعمدة الرمادية فاتحة اللون) و $\Delta S^0_{Solution}$ (الأعمدة الرمادية الداكنة) إلى قيم $\Delta G^0_{solution}$ (الأعمدة باللون الأسود). وهي قيم تخص ثلاثة أنواع مختلفة من الأملاح الذوابة في الماء. وقد تمت الإشارة إلى الإنتروبي بالحد $-T\Delta S^0_{solution}$ وتعتبر القيمة السالبة $\Delta G^0_{solution}$ في كل من الحالات الثلاث، كمؤشر على ذوبانيتها. مع العلم أن هذه القيم السالبة $\Delta G^0_{solution}$ قد تم التوصل إليها بطرق مختلفة.

الأملح شحيحة الذوبان Sparingly soluble salts

لنتحدث الآن عن بعض الأملاح شحيحة الذوبان في الماء. تترسب هذه الأملاح في المحلول عند تداخل أيوناتها. وحيث تحدث تفاعلات الترسيب هذه، في حالة عدم ذوبان الأملاح إلى درجة ما، وبدلاً من الالتفات إلى طاقة جيبس للملح الذائب، فإننا نستطيع أن نستعين بطاقة جيبس للترسيب، ΔG^0_{ppt} ، وهي نفسها ΔrG^0 للتفاعل:



وبالطبع، فإن $\Delta G^0_{ppt} = -\Delta G^0_{solution}$



الشكل رقم (١٧، ١٢). يوضح تصوراً للمساهمات المختلفة لكل من ΔH^0_{ppt} (الأعمدة الرمادية فاتحة اللون) ΔS^0_{ppt} (الأعمدة الرمادية الداكنة) إضافة إلى قيمة ΔG^0_{ppt} (الأعمدة باللون الأسود) وهو قيم تخص ثلاثة من الأملاح المترسبة في المحلول المائي. وقد تمت الإشارة إلى الإنتروبي بالحد $(-T\Delta S^0_{ppt})$.

وكما فعلنا سابقاً، سنفكك الحد لطاقة جيبس إلى كل من إنثالبي وإنتروبي

الترسيب، ΔH^0_{ppt} و ΔG^0_{ppt} على التوالي.

$$\Delta G_{\text{ppt}}^{\circ} = \Delta H_{\text{ppt}}^{\circ} - T \Delta S_{\text{ppt}}^{\circ}$$

القيم في الجدول أدناه (عند ٢٩٨ كالفن) هي لثلاثة أملاح شحيحة الذوبان، وهي نفس القيم الموضحة (بالشكل رقم ١٧، ١٢).

salt	K_{sp}	$\Delta G_{\text{ppt}}^{\circ}$ / kJ mol ⁻¹	$\Delta H_{\text{ppt}}^{\circ}$ / kJ mol ⁻¹	$\Delta S_{\text{ppt}}^{\circ}$ / J K ⁻¹ mol ⁻¹	$-T \Delta S_{\text{ppt}}^{\circ}$ / kJ mol ⁻¹
AgCl	1.5×10^{-10}	-56	-66	-34	+10
BaSO ₄	1.1×10^{-9}	-51	-19	+105	-31
CaCO ₃	5.8×10^{-9}	-47	+12	+200	-59

تدل القيم الصغيرة لـ k_{sp} على مدى صعوبة ذوبان هذه الأملاح في الماء. كما تدل قيمة $\Delta G_{\text{ppt}}^{\circ}$ السالبة على أن هذه الأملاح ستترسب خارج المحلول. سنحاول تفسير سبب عدم ذوبانية هذه الأملاح وذلك باستعراض كل تفاعل على حدة.

لماذا يترسب كلوريد الفضة خارج المحلول؟

تكوين الراسب هو تفاعل طارد للحرارة، وهو ما يعني أن طاقة الشبكة البلورية هي أكبر من طاقة التذوب، ومن الممكن فهم ذلك عن طريق ملاحظة مدى صعوبة ذوبان الأيونات وحيدة الشحنة. ينخفض الإنتروبي عندما تنتقل الأيونات من المحلول إلى الشبكة البلورية، وهذا متوقع حيث إن الأيونات الحرة نادراً ما تذوب وهو ما يؤدي إلى التقليل من عدم الانتظام (العشوائية) عند تكون الشبكة البلورية. لكن قيمة $(-T\Delta S_{\text{ppt}}^{\circ})$ الموجبة ليست كبيرة بالقدر الذي يجعلها تتغلب على سالبية الحد $\Delta H_{\text{ppt}}^{\circ}$ وبالتالي تصبح قيمة $\Delta G_{\text{ppt}}^{\circ}$ سالبة.

يمكن القول إن فعل الترسيب حدث ؛ لأن قيمة الإنثالبي (المفضل ثيرموديناميكيا) هي المسيطرة. بمعنى ، لا يذوب الملح $AgCl$ بسبب الإنثالبي (غير المفضل ثيرموديناميكيا).

لماذا ترسب كبريتات الباريوم خارج المحلول؟

هذا تفاعل طارد للحرارة ، وهو أقل منه في حالة ترسب كلوريد الفضة ، ويمكن أن نعزو ذلك لفعل التذبذب القوي للأيونات مزدوجة الشحنة. يرافق فعل الترسيب زيادة في الإنتروبي ، ما ينتج عنه قيمة سالبة للحد ($-T\Delta S^0_{ppt}$). لذا يفضل كل من الإنثالبي والإنتروبي هذا التفاعل. وسنجد للوهلة الأولى أنه من الغريب أن تزداد قيمة الإنتروبي بانتقال الأيونات لتكوين الشبكة البلورية ، لكن يتلاشى الاستغراب عند معرفة أن مصدر هذه الزيادة هو تحرر جزيئات الماء في المحلول والتي تكون معقد Complex مع الأيونات مزدوجة الشحنة.

ترسب كبريتات الباريوم هو تفاعل مفضل ثيرموديناميكياً بمقاييس الإنثالبي والإنتروبي . والعكس من هذا التفاعل أي -ذوبان كبريتات الباريوم- هو تفاعل غير مفضل بمقاييس الإنثالبي والإنتروبي.

لماذا ترسب كبريتات الباريوم خارج المحلول؟

حقيقة أن التفاعل هذا ، هو تفاعل ماص للحرارة يجعل منه تفاعلاً مشيراً للاهتمام. ويمكن تفسير ذلك بالتذبذب القوي للأيونات مزدوجة الشحنة ، مكونة طاقة تذبذب تفوق بقوتها طاقة الشبكة البلورية. وكما حدث في حالة كبريتات الباريوم ، ولنفس الأسباب ، ستكون قيمة التغير في إنتروبي الترسيب قيمة موجبة مما يعطي قيمة

سالبة للحد ($-T\Delta S^0_{ppt}$) وهو يفوق بالمقدار القيمة الموجبة (غير المفضلة
ثيرموديناميكياً) للحد ΔH^0_{ppt} .

إذن، يرجع الفضل في ترسب كربونات الكالسيوم خارج المحلول إلى الزيادة
في قيمة الإنتروبي والتي بدورها تعود إلى تحرر المحلول من الأيونات، وهذه القيمة
للإنتروبي (المفضلة ثيرموديناميكياً) تفوق في حجمها قيمة الإنثالبي (غير المفضلة
ثيرموديناميكياً). وللوهلة الأولى سيبدو أنه من الغريب أن يرافق تكون مادة صلبة
لتفاعل ما زيادة في قيمة الإنتروبي، لكن عند الاعتراف بما يلعبه المذيب من دور محوري
سيزيل أي شعور بالاستغراب.

Solubilities of salts in other solvents ذوبانية الأملاح في مذيبات أخرى

ذكرنا في الموضوع السابق عدداً من العوامل التي تحدد مدى ذوبانية ملح ما في
الماء. ويمكن تطبيق نفس الفكرة على مذيبات أخرى غير الماء، لكن بشكل عام هي
ليست بفعالية الماء كمذيب عند إذابة الأملاح غير العضوية. يوضح الجدول أدناه قيم
كل من ΔH^0_{solv} و ΔS^0_{solv} (عند ٢٩٨ كالفن) لأيون الصوديوم Na^+ في عدد من
المذيبات القطبية.

	water	methanamide (formamide)	methanol	DMF
$\Delta H^0_{solv} / \text{kJ mol}^{-1}$	-418	-434	-438	-450
$\Delta S^0_{solv} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	+5.9	-18	-44	-59

أول ما نلاحظ، ازدياد إنثالبي التذاب بالانتقال من الماء إلى ثنائي ميثيل
فورما أميد (ث م ف) Dimethyl formamide (DMF). يحمل كل من هذه المذيبات زوجاً
حرّاً على ذرة الأكسجين مما يمكنه من إذابة الكاتيون في عملية طاردة للحرارة. لكن

وجود الأيون في الماء سيؤدي إلى زعزعة الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الماء، وكسر هذه الروابط هي عملية ماصة للحرارة. وهذا ما يجعل إنثالي التذاب أقل سلبية مما كان يفترض.

تتواجد الروابط الهيدروجينية في الماء بكثافة عالية، وتقل هذه الكثافة عند الانتقال إلى الفورما اميد Formamide ثم إلى الميثانول، أما الجزيء ثنائي ميثيل فورما اميد (ث م ف) فهو لا يحوي على روابط هيدروجينية. وبالتالي نلاحظ أن قيم إنثالي التذاب تترافق مع كمية الروابط الهيدروجينية في المذيب.

وقراءتنا لقيم ΔS^0_{sol} تصب في مصلحة هذا التفسير. وبينما تحصل زيادة بسيطة في الإنتروبي عند إضافة Na^+ إلى الماء لما يحدثه من اضطراب في الروابط الهيدروجينية سنلاحظ أن هذا الاضطراب لا يحدث في حالة المذيبات الأخرى وستظل قيمة الإنتروبي سالبة، وهو ما نغزوه إلى أن تكوين هذا الأيون الموجب روابط هيدروجينية مع جزيئات المذيب الأخرى من غير الماء، وبما أن جزيئات ثنائي ميثيل فورما اميد لا تحوي على أي روابط هيدروجينية، فإن من شأن وجود أيون الصوديوم في هذا المذيب أن يؤدي إلى أكبر انخفاض في قيمة الإنتروبي.

يفسر الانخفاض في قيمة الإنتروبي عند الانتقال إلى مذيبات غير قطبية، كون هذه التفاعلات طاردة للحرارة والنتيجة هي أنه من الصعوبة بمكان توقع مدى ذوبانية أيون في أي مذيب .

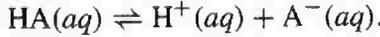
يمكن أن نغزو السبب وراء الذوبانية المحدودة للأملاح الأيونية في المذيبات القطبية العضوية إلى القيمة السالبة (غير المحبذة ترموديناميكياً) للحد ΔS^0_{sol} . على سبيل المثال، بينما تقل ذوبانية NaCl عند الانتقال من الماء إلى حمض الميثانويك methanoic وانتهاء بالميثانول، سنلاحظ أن ما حدث في حالة الماء هو تفاعل ماص

للحرارة، وفي حالة حمض الميثانويك فإن التفاعل لا يحدث أي تغيير في الإنثالبي، وهو طارد للحرارة في حالة الميثانول.

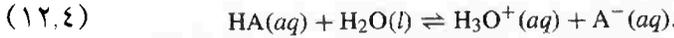
(١٢,٤) قوة الحمض ودور المذيب

Acid Strengths and the Role of the Solvent

يتحلل الحمض، (ونرمز له هنا بـ HA) في الماء معطياً H^+ و A^- ، نسبة إلى معادلة الاتزان التالية:



يتواجد H^+ في الماء على شكل أيون هيدرونيوم متداوب $H_3O^+(aq)$ وبالتالي سيكون من المناسب إعادة كتابة المعادلة على الشكل التالي:



يتضمن هذا التفاعل كسر رابطة (لإعطاء أيونات)، وهي قطعاً عملية ماصة للحرارة، لكن ذوبان الأيونات الناتجة هي عملية طاردة للحرارة، وبهذه يمكن أن تعوض الطاقة اللازمة لكسر الرابطة. تتشابه العملية بشكل عام مع عملية ذوبان الأيونات الصلبة في الماء، بناء على ما ذكرنا فيما يخص تلك الحالة سابقاً، فإننا نتوقع دوراً محورياً للإنتروبي.

سنلقي نظرة على مثالين يوضحان كيف يمكن أن نفهم الحمضية acidity من خلال الاعتراف بما يلعبه المذيب من دور هام. سنرى في المثال الأول، كيف يمكن تفسير أن حمض HCl يعتبر حمضاً قوياً، بينما يسلك حمض HF مسلك الحمض الضعيف. وسنرى في المثال الثاني، أثر إبدال ذرة هيدروجين H بذرة Cl على حمضية حمض الخل CH_3COOH ، وسنجد، أنه وللمفاجأة، أن الأصل في زيادة الحمضية هو الإنتروبي.

يسمى ثابت الاتزان لتفاعل تفكك حمض ما معادلة رقم (١٢,٤) بثابت تفكك الحمض acid dissociation constant ويرمز له ، K_a ، ويعطي بالمعادلة التالية :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

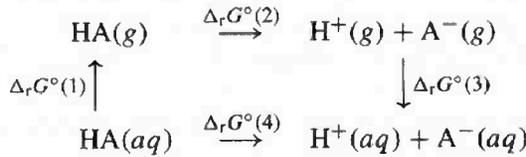
كما في حالة المذيب ، يمكن الاستغناء عن الحد H_3O^+ ، حيث تركيز الماء غالباً ما سيكون ثابت ، ويرمز للماء بـ H_3O^+ وبالتالي لا حاجة لوجوده في علاقة التوازن K_a .
قيمة K_a يمكن تحديدها من $\Delta_r G^0$ ويمكن حساب $\Delta_r G^0$ من $\Delta_r S^0$ بالطريقة التالية :

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_a$$

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 .$$

حمضية كل من HCl و HF The Acidity of HCl and HF

سنناقش حمضية هذين المركبين في الماء ، وهو ما يمكن فعله بتحليل تفككهما في الماء مستخدمين دورة هس :

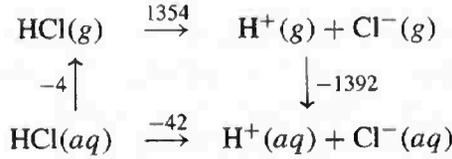


الخطوة ١ : الحمض ينتقل إلى الحالة الغازية ، ثم يتفكك إلى أيوناته في الحالة الغازية (الخطوة ٢) وفي (الخطوة ٣) : تتميه هذه الأيونات ، ومن أجل التبسيط كتبنا تفاعل التفكك مستخدمين H^+ بدلاً من H_3O^+ . ويمكن استخدام هذه الدورة لحساب قيمة $\Delta_r G^0$ للمرحلة الرابعة ، بشرط معرفة جميع القيم للمراحل من ١ إلى ٣ وذلك كالتالي :

$$+ \Delta rG^0(2) + \Delta rG^0(3) = \Delta rG^0(4) \Delta rG^0(1)$$

وستكون قيمة ΔrG^0 في حالة حمض HCl (بوحدة كيلو جرام/مول) لكل

خطوة كالتالي :



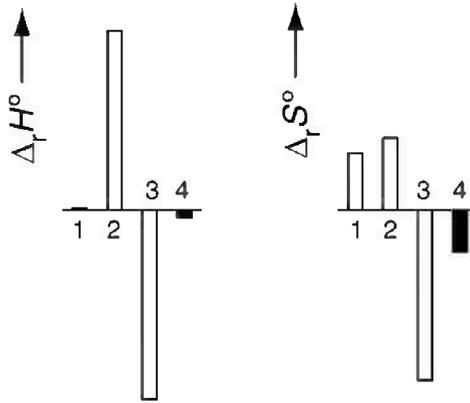
نلاحظ من الوهلة الأولى أن تفاعل تفكك HCl في الماء، هو تفاعل مفضل ثيرموديناميكياً، $\Delta rG^0(4) = -42$ (كيلوجول لكل مول) وهذه قيمة متوقعة عند الأخذ بعين الاعتبار أن HCl حمض قوي وبالتالي سيتفكك كلياً في الماء. ويمكن تفسير ما جرى بالنظر إلى كل من قيم الإنثالبي والإنتروبي لكل خطوة على حدة في الدورة السابقة، وهو ما يلخصه الجدول التالي :

$\Delta_r H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$		$\Delta_r S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	
$\text{HCl}(g) \xrightarrow{1384} \text{H}^+(g) + \text{Cl}^-(g)$		$\text{HCl}(g) \xrightarrow{96} \text{H}^+(g) + \text{Cl}^-(g)$	
$17 \uparrow$	$\downarrow -1459$	$75 \uparrow$	$\downarrow -226$
$\text{HCl}(aq) \xrightarrow{-58} \text{H}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$		$\text{HCl}(aq) \xrightarrow{-55} \text{H}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$	

لنلقي نظرة أولاً على الإنثالبي (2) ΔrH^0 ، قيمة إنثالبي التفكك للأيونات في حالتها الغازية، هي قيمة كبيرة وموجبة. وتفسير ذلك هو احتياج تفكك الجزيئات إلى أيونات إلى طاقة أكبر بكثير منها في حالة تفككها إلى ذرات متعادلة الشحنة، حيث نحتاج إلى هذه الطاقة للتغلب على قوة الجذب ما بين الأيونات.

لكن يحمل إنثالبي التذائب للأيونات (3) ΔrH^0 ، قيمة كبيرة وسالبة، ويمكن أن نعزو ذلك إلى ما يحدث من تداخلات (مفضلة ثيرموديناميكياً) ما بين الأيونات

والمذيب القطب. إجمالاً هذا الحد $\Delta rH^0(3)$ هو الذي سيغلب، جاعلاً من إنشالبي التفكك في المحلول $\Delta rH^0(4)$ قيمة سالبة. يصور (الشكل رقم ١٢،١٨) حجم تأثير كل حد من الحدود السابقة، ومن المدهش كيف أن كلاً من $\Delta rH^0(2)$ و $\Delta rH^0(3)$ يؤثران بنفس المقدار لكن باتجاهات متعاكسة؛ مما يؤدي إلى أن تصبح قيمة $\Delta rH^0(4)$ أصغر من $\Delta rH^0(2)$ و $\Delta rH^0(3)$.



الشكل رقم (١٢،١٨). يوضح تصوراً لتأثير حدود كل من ΔrH^0 (على اليسار) و ΔrS^0 (على اليمين) وهي القيم المتضمنة في تفاعل تفكك HCl في الماء. يشير ترقيم الأعمدة إلى خطوات كل دورة. لا يمكن ملاحظة كل من $\Delta rH^0(4)$ و $\Delta rG^0(1)$ وهو ما يشير إلى القيمة الصغيرة $\Delta rH^0(4)$ والتي يمكن تحديدها بالفرق بين الحدين $\Delta rH^0(2)$ و $\Delta rH^0(3)$.

وعند الحديث عند الإنتروبي سنجد أن أكبر قيمة سالبة هي قيمة $\Delta rS^0(3)$ وهي قيمة إنتروبي التذاب للأيونات. كما أسلفنا سابقاً، قوة تأثير أيون ما على المذيب تأتي من قيمة الإنتروبي المختزلة. فكلما صغر حجم الأيون، زاد حجم التأثير، ولذلك لا نستغرب عندما يعطي تذاب $H^+_{(g)}$ تغيراً كبيراً في قيمة الإنتروبي وهي قيمة

سالبة. يصور لنا (الشكل رقم ١٢، ١٨)، كيف أن قيمة $\Delta_r S^0$ (3) سالبة بشكل كبير لدرجة أنها تؤثر على كل من القيمتين الآخرين، وتجعل $\Delta_r S^0$ (4) سالبة أيضاً. يعطي تفكك HCl في الماء، قيمة (سالبة) ومفضلة ثرموديناميكياً لـ $\Delta_r H^0$ ، ويعطي كذلك قيمة (سالبة) لكن غير مفضلة ثرموديناميكياً للقيمة $\Delta_r S^0$ ويمكن ومن خلال هذه القيم أن نحسب $\Delta_r G^0$ (عند ٢٩٨ كالفن):

$$\begin{aligned}\Delta_r G^0 &= \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 \\ &= -58 - 298 \times (-55 \times 10^{-3}) \\ &= -58 + 16 \\ &= -42 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

المحصلة، سيطرة الحد $\Delta_r H^0$ ، جاعلاً من $\Delta_r G^0$ قيمة سالبة، مع ملاحظة أن بين كل من $\Delta_r H^0$ و $-T\Delta S$ ، توازن دقيق، سيؤدي أي تغيير بسيط في أي من هذين الحدين إلى أن يجعل من $\Delta_r G^0$ قيمة موجبة.

ربما من المفاجيء حين يتضح أن حمض HF هو حمض ضعيف (حيث لا يتفكك في المحلول إلا ٧٪ من جزيئاته في ٠،١ مول دسم^{-٣}). لكن يمكن فهم سبب ذلك باستخدام الدورة كما في حالة HCl وبمقارنة يتم كل من $\Delta_r H^0$ و $\Delta_r S^0$.

$\Delta_r H^0 / \text{kJ mol}^{-1}$		$\Delta_r S^0 / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	
HF(g)	$\xrightarrow{1534}$ H ⁺ (g) + F ⁻ (g)	HF(g)	$\xrightarrow{96}$ H ⁺ (g) + F ⁻ (g)
50 ↑	↓ -1593	96 ↑	↓ -263
HF(aq)	$\xrightarrow{-9}$ H ⁺ (aq) + F ⁻ (aq)	HF(aq)	$\xrightarrow{-71}$ H ⁺ (aq) + F ⁻ (aq)

وسنجد أنه بمقارنة هذه القيم بتلك في حالة HCl، ان قيمة $\Delta_r H^0(2)$ ، هي أكبر منها في حالة HF عنها في حالة HCl، وهو ما يدلنا على أن روابط HF أقوى منها في HCl. قيمة $\Delta_r H^0(3)$ في حالة HF أكثر سالبة منها في HCl وهو الذي يمكن تفسيره بأن أيون F^- أصغر حجماً من Cl^- ، وهو ما سبق وأن أوضحناه في (الشكل رقم ١٢، ١٢) في الصفحة ٤٠٥، حيث كلما صغر حجم الأيون ازداد إنشالبي التمييه. تزداد قوة الرابطة، كلما تصبح طاقة التذابوب أكثر سالبة، وبذلك ينتج الحد $\Delta_r H^0(4)$ وعلى الرغم من أنه قيمة سالبة لكن يظل أقل منه في حالة HCl.

وبالنظر إلى قيم الإنتروبي، سنشاهد أن قيمة إنتروبي التذابوب $(\Delta_r S^0(3))$ لكل من $H^+ + F^-$ هي أكثر سالبة منها في حالة $H^+ + Cl^-$ ، ونكرر ما قلناه سابقاً من أن سبب هذه الظاهرة هي صغر حجم أيون F^- . وبهذا تصبح $\Delta_r S^0(4)$ أكثر سالبة في حالة HF منها في حالة HCl.

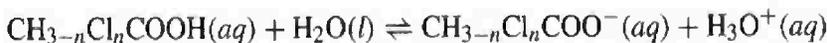
وتتحول قيمة $\Delta_r G^0$ (عند ٢٩٨ كالفن) إلى قيمة موجبة:

$$\begin{aligned}\Delta_r G^0 &= \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 \\ &= -9 - 298 \times (-71 \times 10^{-3}) \\ &= -9 + 21 \\ &= +12 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

وعلى النقيض مما حصل في حالة HCl، سنجد أن الحد $-T\Delta_r S^0$ هو المسيطر، جاعلاً من قيمة $\Delta_r G^0$ قيمة موجبة، وبهذا يصبح HF حمضاً ضعيفاً. ويتضح أنه بالمقارنة مع HCl، كيف أن التغيرات في قيمة كل من $\Delta_r H^0$ و $\Delta_r S^0$ لكل خطوة فإنها من الممكن أن تقلنا من حمض قوي مثل HCl إلى حمض ضعيف مثل HF. كما توضح مدى أهمية الإنتروبي كعامل محدد فهي بالنهاية التي جعلت من HF حمضاً ضعيفاً.

أحماض الكلوروايثانويك Chloroethanoic acids

يعتبر حمض الإيثانويك حمضاً ضعيفاً ، لكن تزداد قوة الحمض عند استبدال ذرة الهيدروجين في مجموعة الميثيل بذرة الكلور ، لدرجة إمكانية تصنيف حمض ثلاثي كلوروايثانويك trichloroethanoic على أنه حمض قوي ، ويمكن فهم هذا النمط من التفاعلات بالاستعانة بقيمة كل من ΔrH^0 و ΔrS^0 .
وستكون معادلة الاتزان كالتالي :



وتتراوح قيمة n ، من 0 ،...، 3 . نعرف ثابت التفكك للحمض ، K_a ، بالطريقة الشائعة :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_{3-n}\text{Cl}_n\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_{3-n}\text{Cl}_n\text{COOH}]}$$

من المعتاد عند مناقشة قوى الأحماض ، الاستعانة بالقيمة pK_a بدلاً من التسمية المعتادة ، K_a ، والتي تعرف كالتالي :

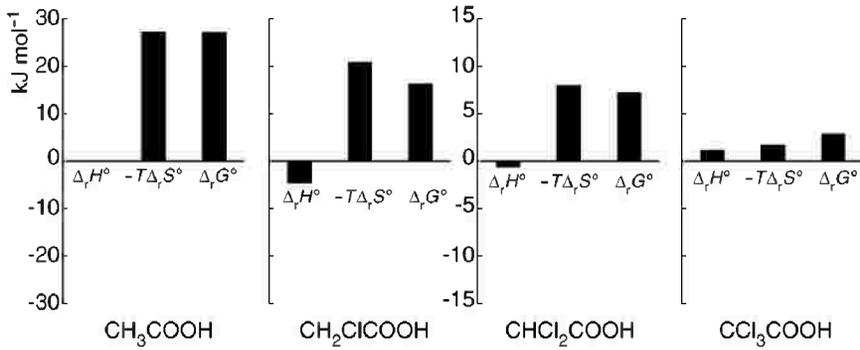
$$pK_a = -\log K_a$$

لاحظ أن اللوغاريتم هو للأساس ١٠ ، وهو مخالف للوغاريتم الطبيعي (ln). يمكن استنتاج من خلال هذا التعريف أنه لحمض ضعيف يملك قيمة لـ K_a ، أقل من ١ ، فستصبح قيمة pK_a ، قيمة موجبة . على سبيل المثال ، قيمة K_a لحمض الإيثانويك (عند ٢٩٨ كالفن) هي 1.7×10^{-5} أي $10^{-4.8}$ ، إذن ستصبح قيمة pK_a (+4.8) .

ومن ناحية أخرى ، أن الأحماض القوية التي لها قيمة K_a كبيرة ، ستحمل قيم صغيرة من pK_a ، وفي حالة الأحماض مفرطة القوة ستكون قيمة pK_a سالبة. مثلاً قيمة

K_a لـ HCl (عند ٢٩٨ كالفن) هي 2.3×10^6 وهو ما يعني $10^{+6.4}$ ، وبالتالي ستكون قيمة pK_a هي (-6.4). يختصر المقياس اللوغاريتمي قيماً متفاوتة وكبيرة من K_a إلى مقياس أصغر.

يوفر الجدول بيانات ثرموديناميكية عن تفكك أحماض الكلوروايثانويك، (عند ٢٩٨ كالفن):



الشكل رقم (١٩، ١٢). رسم بياني للمساهمات النسبية لكل من $\Delta_r H^\circ$ و $-T\Delta_r S^\circ$ في قيمة $\Delta_r G^\circ$ ، وذلك لتفكك سلسلة من أحماض الكلوروايثانويك (عند ٢٩٨ كالفن). لاحظ انه تمت إطالة المقياس العمودي لكل من ثنائي وثلاثي كلورو الأحماض. يدل الشكل على سيطرة الحد $-T\Delta_r S^\circ$ على القيمة $\Delta_r G^\circ$.

	CH ₃ COOH	CH ₂ ClCOOH	CHCl ₂ COOH	CCl ₃ COOH
$\Delta_r H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	-0.08	-4.6	-0.7	+1.2
$\Delta_r S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	-91.6	-70.2	-27.0	-5.8
$-T\Delta_r S^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	+27.3	+20.9	+8.1	+1.7
$\Delta_r G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	+27.2	+16.3	+7.3	+2.9
pK_a	4.76	2.86	1.28	0.51

إضافة إلى إعطاء قيم لكل من ΔrH^0 و ΔrS^0 ، وكذلك تم إعطاء قيمة $-T\Delta rS^0$ ، وسبب ذلك أنه عند قراءة العلاقة :

$$\Delta rG^0 = \Delta rH^0 - T\Delta rS^0$$

سنجد أن الحدين ΔrH^0 و $-T\Delta rS^0$ هما اللذان يساهمان مباشرة في قيمة ΔrG^0 .

نلاحظ من أول مرة ، أن قوة الحمض تزداد بإضافة ذرة كلور ، وهو ما دل عليه الانخفاض في قيمة pK_a ، وبالأخذ بعين الاعتبار أن قيمة pK_a على مقياس لوغاريتمي سنجد ان التأثير كبير. ولو كان المقياس بالقيمة K_a ، سنجد أن التغيير يكافئ أربع أضعاف قيمة pK_a .

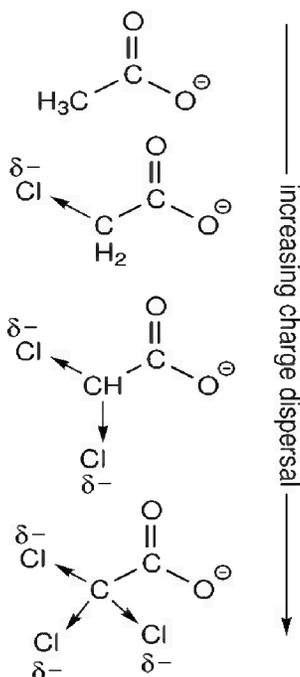
هناك تفسير بسيط لما حدث ، وهو أن ذرة الكلور التي بطبيعتها ذرة ساحبة للإلكترونات ستجعل من الرابطة (O-H) رابطة مستقطبة في مجموعة الكربوكسيل ، وبالتالي ستصبح رابطة سهلة التفكك. ومن الممكن القول ، تعمل ذرة الكلور ذات السالبية الكهربية على ضمان استقرار الأيون المتكون من عملية التفكك. وعلى الرغم من جاذبية هاتين الفكرتين في تفسير ما حدث ، إلا أن البيانات المعطاة في الجدول توحي بعكس ذلك.

سنلاحظ أن العامل الأساسي الذي تكشف عنه هذه البيانات أن قيمة ΔrH^0 لكل نوع من أنواع الحمض ماعدا حمض ثلاثي كلورو إيثانويك ستكون قيمة صغيرة - يمكن إهمالها- من الحسابات مقارنة بالحد $-T\Delta rS^0$ وبالتالي سيصبح مصدر التغيير في قيم pK_a يرجع بكلية إلى تأثير الإنتروبي ولا علاقة للقوة ، أو ما يتعلق بالرابطة (O-H) في هذا التغيير. يوضح الشكل ١٢.١٩ مدى مساهمة كل من القيم ΔrH^0 و $-T\Delta rS^0$ لكل حمض ، ويظهر الشكل كيف يلعب الإنتالبي دوراً ثانوياً.

يجب أن يتركز تفسيرنا لزيادة الحمضية على التغير في الإنتروبي. أول ما نلاحظه هي قيمة ΔrS^0 السالبة وهو ما شاهدناه في تفاعلات تفكك كل من قيم I ، K و HF . وكما قلنا سابقاً، أن مصدر الاختزال في قيم الإنتروبي هو تأثير الأيونات المنتظم على الماء كمذيب.

تغير قيم ΔrS^0 إلى قيم أقل سالبة كلما استبدلنا ذرة كلور بإحدى ذرات الهيدروجين التي تتبع مجموعة الميثيل ومن الممكن القول أن ذرة الكلور الساحبة للإلكترونات تعمل على نشر الشحنة السالبة (التي كانت محصورة على ذرة الأكسجين) فوق الجزيء بأكمله. وبهذا تصبح الشحنة أقل تركزا وبالتالي تقلل من ترابط جزيئات الماء (المذيب) مما يؤدي إلى قيمة أقل للإنتروبي. يوضح (الشكل رقم ١٢،٢٠) هذه الفكرة.

تختلف حالة الحمض ثلاثي كلورو إيثانويك عن تميزه من الأحماض، حيث أن قيم ΔrH^0 و $-T\Delta rS^0$ هي قيم قابلة للمقارنة، ومنها نستنتج أن الإنتروبي كقيمة لم يعد مسيطراً كما كان في الحالات السابقة. لكن، يمكن أن نغزو الحمضية العالية لهذا النوع من الأحماض إلى امتلاكها أدنى قيمة سالبة من ΔrS^0 في الحقيقة، قيمة ΔrH^0 لهذا الحمض التي تكون له قيمة موجبة (أي غير مفضلة ثيرموديناميكياً) والتي ينفرد بها هذا الحمض دون غيره من الأحماض ضمن هذه السلسلة، ورغم ذلك نجد أن مشتق هذا المركب هو الأكثر حمضية، أن القيمة الأدنى للإنتروبي (غير المفضل ثيرموديناميكياً) هي المسيطرة متغلبة بذلك على الإنتالبي.



الشكل رقم (٢٠، ١٢). يوضح الشكل كيف تؤدي مساهمة ذرة الكلور السالبة- للإلكترونات إلى انتشار الشحنة السالبة على الأنيون الكربوكسيلي بأكمله ، مما يجعل من جزيئات الماء المتذبذبة أقل ارتباطاً ببعضها البعض وهذا ما يقود إلى أن يجعل من قيم الإنتروبي للتفكك ΔrS^0 أقل سالبة.

يوضح هذا المثال حقيقتين. الأولى هي أننا نحتاج إلى أن ننظر إلى كل من الإنتالبي والإنتروبي لمعرفة حقيقة ما يحصل في سلسلة من معادلات الاتزان ، كما أن النظر إلى ثابت الاتزان لوحده قد يكون مقياساً مضللاً. الحقيقة الثانية. أنه في حالة تواجد الأيونات عند الاتزان ، فإن ذلك غالباً ما سيجعل لإنتروبي التذبذب مساهمة حاسمة.

(١٢،٥) كيف يؤثر المذيب على معدل التفاعل

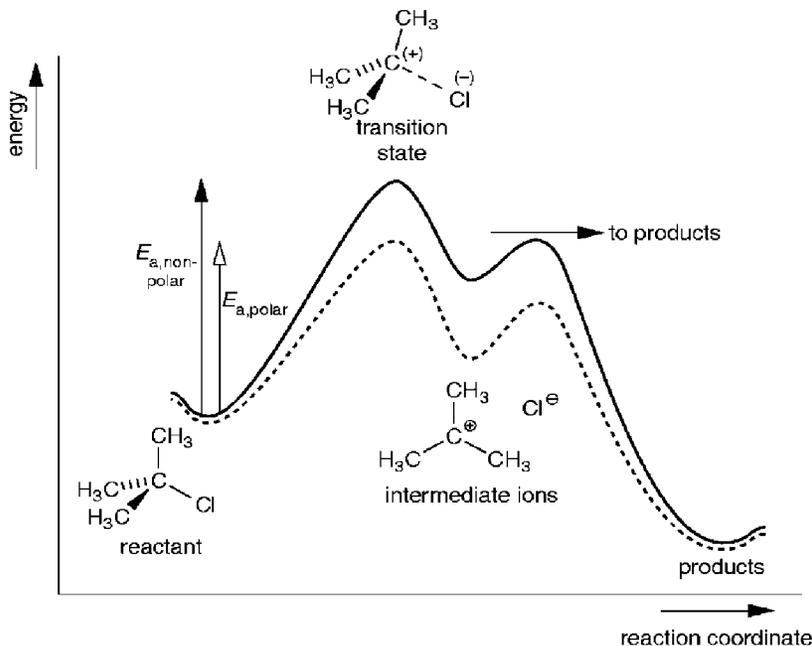
How the Solvent Effect the Rate of Reaction

وصلنا إلى مرحلة تمكننا من فهم تأثير المذيبات المختلفة على التغير في سرعة التفاعلات وهو ما سبق وناقشناه في بداية هذا الفصل.

في حالة ثلاثي بيوتيل الكلوريد، يتكون في الخطوة الأولى كل من أيون ثلاثي ميثيل الكربينيوم وأيونات الكلور. ومن الواضح أن الأيونات المتكونة أكثر قطبية من المركبات التي بدأنا بها التفاعل وبالتالي فإنها تستقر بفضل المذيبات القطبية. تلخص مخططات الطاقة (الشكل رقم ١٢.٢١) هذه النقطة، حيث يمثل التفاعل الذي يتم في مذيب غير قطبي بالخط العريض المتصل. كما يمثل الخط المنقطع التفاعل في مذيب قطبي.

تستقر المركبات الوسيطة في المذيبات الأكثر قطبية أي بالانخفاض في الطاقة. والأهم أن التفاعل الذي يتم في المرحلة الانتقالية، والتي يتكون فيه أيون الكربينيوم هو أيضاً أقل في الطاقة، حيث يكون المركب أكثر قطبية أيضاً منه في المادة الأولية. لا يحمل المركب ثلاثي بيوتيل الكلور والذي بدأنا به التفاعل أي شحنة، وبالتالي لا يتأثر بالتغير في قطبية المذيب.

تقل طاقة التنشيط كلما/ازدادت قطبية المذيب وهذا يفسر سبب الزيادة في سرعة التفاعل وهو تمام ما لاحظناه في الصفحة ٣٩١. وعلى النقيض، سنلاحظ أنه في حالة التفاعل بين CH_3Br (الشكل رقم ١٢.٢ في الصفحة ٣٩٣) أن التفاعل يزداد سرعة عند الانتقال من الماء كمذيب باتجاه الأستيون، وتبلغ السرعة مداها عند الاستغناء عن وجود المذيب. وبما أن التفاعل هذا يتبع الميكانيكية $\text{S}_{\text{N}}2$ فستكون الخطوة المحددة للتفاعل بين بروموألكان وأيون الكلور المهاجم.



الشكل رقم (٢١، ١٢). يوضح صورة مخطط الطاقة لتفاعل ثلاثي بيوتيل الكلور في مذيب غير قطبي والممثل بالخط العريض المتصل. كما يمثل الخط المنقط هذا التفاعل في مذيب قطبي. بينما يكون تأثير التغير في المذيب على المركب غير المتأين في المادة الابتدائية يكاد يكون معدوماً، فسنجد أن المركبات الوسيطة أقل في الطاقة في المذيب الأكثر قطبية. بينما تزداد الشحنات في الحالة الانتقالية للتفاعل الأول (والذي يؤدي إلى تكون الأيونات) فإنه سيتخذ أيضاً طاقة أقل في حالة المذيبات الأكثر قطبية. وسنخلص إلى أن طاقة التنشيط للمركب في حالة المذيبات القطبية أقل منه في حالة المذيبات غير القطبية، وبالتالي التفاعل أسرع ما يكون في المذيبات القطبية.

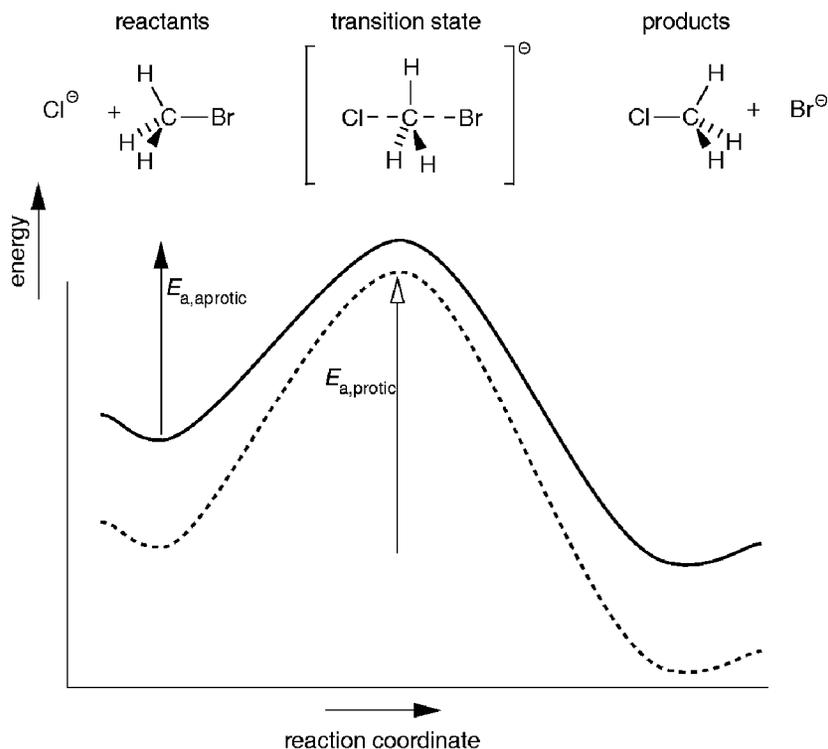
تأثير المذيب على أيون الكلور هو العامل الأساسي لفهم الاختلافات في معدلات سرعة التفاعل. يتزاوب هذا الأيون وبقوة، وخصوصاً في المذيبات القطبية مثل

الماء والميثانول عن طريقة الروابط الهيدروجينية ، بينما يتزاوب بشكل أقل في المذيبات غير القطبية مثل الأستيون (انظر القسم رقم ١٢.٢ صفحة ٤٠١). في الميكانيكية من نوع S_N2 ، يجب ان يقترب النيوكلوفيل من البروميثان بشكل فراغي محدد (انظر الصفحة...) يعيق المذيب التي يحوي روابط هيدروجينية هذا التقارب فراغيا ، وبالتالي يزداد معدل التفاعل بالانتقال من الماء كمذيب قطبي إلى مذيب غير قطبي مثل الأستيون.

يوضح (الشكل رقم ١٢،١٢) مخطط الطاقة لهذا التفاعل. في المذيب القطبي ، يتزاوب النيوكلوفيل سالب الشحنة وبقوة عبر الربط الهيدروجيني. وهو ما يفسر انخفاض الطاقة للمادة البادئة لهذا التفاعل (أيون الكلور وبروموميثان) في حالة المذيبات القطبية أكثر من المذيبات غير القطبية.

في الحالة الانتقائية ، تبدأ الرابطة بين أيون الكلور و الكربون بالتفكك ، كما تبدأ الرابطة بين أيون البروم والكربون بالتفكك أيضاً. تنتشر الشحنة السالبة على الجزيء (خصوصاً على أيونات كل من الكلور والبروم) بدلاً من التمرکز على أيون واحد كما في حالة المواد المتفاعلة أو في حالة النواتج. بعبارة أخرى ، لا تتمركز الشحنة بل تنتشر. ونتيجة لذلك ، يقل تأثير المذيب في الحالة الانتقائية منه في حالة قدوم النيوكلوفيل قبل الهجوم.

والنقطة الأهم هي أنه بينما تنخفض الطاقة لكل من أيون الكلور في الحالة الانتقالية نتيجة للتزاوب في المذيب القطبي ، سنلاحظ أن الانخفاض يكون أقل في الحالة الانتقائية عنه في حالة أيون الكلور وذلك كون الشحنة أكثر انتشاراً في الحالة الانتقالية. هذا يعني ، كما هو موضح في (الشكل رقم ١٢.٢٢) والذي يوضح أن طاقة التنشيط ستكون أكبر في حالة المذيبات القطبية منها في حالة المذيبات غير القطبية. ولهذا ينطلق التفاعل بسرعة أكبر في حالة المذيبات غير القطبية ، وهو ما أثبتته النتائج العملية.



الشكل رقم (٢٢، ١٢). يوضح مخطط الطاقة للتفاعل بين بروموميثان وأيون الكلور في مذيب قطبي غير بروتوني والمثل بالخط المتصل، كما يوضح نفس التفاعل في مذيب بروتوني والمثل بالخط المنقط. يتزاوب أيون الكلور الحر بقوة في المذيب البروتوني عنه في الحالة الانتقالية وهو ما نعزوه إلى انتشار الشحنة في الحالة الأخيرة. والنتيجة أنه تنخفض طاقة الحالة الانتقالية بالاتجاه إلى مذيب بروتوني بشكل أقل منها في حالة أيون الكلور. ولذلك ستكون طاقة التنشيط أكبر لتفاعل الاستبدال في المذيب البروتوني عنها في حالة المذيب غير البروتوني.