



المملكة العربية السعودية
المؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني
الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج

تخصص سلامة الأغذية

الكيمياء

١٩٠ كيم

طبعة ١٤٢٩ هـ

مقدمة

الحمد لله وحده، والصلاة والسلام على من لا نبي بعده، محمد وعلى آله وصحبه، وبعد:

تسعى المؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني لتأهيل الكوادر الوطنية المدربة القادرة على شغل الوظائف التقنية والفنية والمهنية المتوفرة في سوق العمل، ويأتي هذا الاهتمام نتيجة للتوجهات السديدة من لدن قادة هذا الوطن التي تصب في مجملها نحو إيجاد وطن متكامل يعتمد ذاتياً على موارده وعلى قوة شبابه المسلح بالعلم والإيمان من أجل الاستمرار قدماً في دفع عجلة التقدم التتموي لتصل بعون الله تعالى لمصاف الدول المتقدمة صناعياً.

وقد خطت الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج خطوة إيجابية تتفق مع التجارب الدولية المتقدمة في بناء البرامج التدريبية، وفق أساليب علمية حديثة تحاكي متطلبات سوق العمل بكافة تخصصاته لتلبي متطلباته، وقد تمثلت هذه الخطوة في مشروع إعداد المعايير المهنية الوطنية الذي يمثل الركيزة الأساسية في بناء البرامج التدريبية، إذ تعتمد المعايير في بنائها على تشكيل لجان تخصصية تمثل سوق العمل والمؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني بحيث تتوافق الرؤية العلمية مع الواقع العملي الذي تفرضه متطلبات سوق العمل، لتخرج هذه اللجان في النهاية بنظرة متكاملة لبرنامج تدريبي أكثر التصاقاً بسوق العمل، وأكثر واقعية في تحقيق متطلباته الأساسية.

وتتناول هذه الحقيبة التدريبية " الكيمياء " لتدربي تخصص " سلامة الأغذية " في الكليات التقنية موضوعات حيوية تتناول كيفية اكتساب المهارات اللازمة لهذا التخصص.

والإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج وهي تضع بين يديك هذه الحقيبة التدريبية تأمل من الله عز وجل أن تسهم بشكل مباشر في تأصيل المهارات الضرورية اللازمة، بأسلوب مبسط يخلو من التعقيد، وبالاستعانة بالتطبيقات والأشكال التي تدعم عملية اكتساب هذه المهارات.

والله نسأل أن يوفق القائمين على إعدادها والمستفيدين منها لما يحبه ويرضاه؛ إنه سميع مجيب الدعاء.

تمهيد

الكيمياء هو العلم الأساسي الذي يصف تركيب المواد المختلفة وطرق تحليلها كميًا ووصفيًا وطرق تصنيعها في المختبر والمصنع والطبيعة. وباستخدام المعرفة الكيميائية يمكن تصنيع مواد جديدة لا توجد في الطبيعة قد يكون لها تطبيقات مفيدة. ويلزم الحفاظ على البيئة و تطبيق قواعد وممارسات تقوم في جوهرها على المعرفة الكيميائية. والواقع أن أغلب الصناعات تحتاج إلى المهارة الكيميائية، وبخاصة صناعات التعدين والبتروكيمياويات واللدائن والنسيج والحراريات والأغذية والمشروبات. كما تحتاج إلى هذه المهارة أيضا مرافق المياه والكهرباء والغاز و الصرف الصحي ومراكز التحليل الطبي والصيدلي والجنائي والجيولوجي. وللكيمياء لغتها الخاصة للتعبير عن تركيب المواد ولوصف نشاط المواد الكيميائي وسرعته، كذلك لها حسابها الخاص وهو يشبه كثيرا الحساب الرياضي.

ومقرر الكيمياء هو مدخل لمعرفة أساسيات الكيمياء التحليلية و المركبات العضوية. يهدف التحليل الكيميائي إلى تحديد هذه المواد كميًا و كيفيًا. و يطبق التحليل الكيميائي في مجالات متعددة ومنها: الزراعة ، صناعة الأدوية ، تلوث البيئة ، صناعات الحديد و الصلب و الزجاج و الخزفيات و الاسمنت ، الصناعات التعدينية و المناجم ، صناعات البترول و تكريره و البتر وكيمواويات ، علوم الأرض ، الطب الشرعي.... الخ.

بالرغم من تقدم طرق التحليل الآلي على الطرق التقليدية بسبب سرعتها و قدرتها على قياس تراكيز ضئيلة جداً (جزء في المليون و جزء في البليون) ، إلا أن الحاجة لا زالت إلى استخدام التحليل التقليدي في حالات عديدة و منها معايرة طرق التحليل الآلي الجديدة و ذلك بمقارنتها بطريقة قياسية كلاسيكية ، نجد أن الطرق التقليدية تتمتع بمصداقية عالية ، كما تستخدم هذه الطرق في معايرة أجهزة التحليل الآلي. و في بعض الحالات يفضل استخدام الطرق التقليدية بدلا من الطرق الآلية مثلا في حالة كون تركيز المادة المراد تقديرها عالياً جداً و التي يمكن أن ينتج عند قياسها أخطاء بسبب تخفيف العينة.

و الهدف الرئيس من هذه الحقبة هو وصف أساسيات الكيمياء التحليلية و دراسة المركبات العضوية، و بعد الانتهاء من هذه الحقبة يكون المتدرب قادرا على:

١. وصف التحليل الكيميائي و أنواعه المختلفة و كذلك الخطوات المتبعة في التحليل الكمي.
٢. تطبيق الطرق التقليدية للتحليل الكيميائي لتقدير المادة كميًا، حساب نسبة المادة المراد تقديرها بالطرق الصحيحة.

٣. معرفة الخطوات المتبعة في التحليل الوزني و تطبيق الطرق المناسبة لتعيين تركيز المجهول.
٤. وصف الأسس النظرية العامة للكيمياء العضوية.
٥. و وصف الهيدروكربونات و الهاليدات و الكحولات و الألدهيدات و ألكيتونات و الأحماض الكربوكسيلية من حيث التسمية والتحضير والتفاعلات والخواص الفيزيائية.
٦. الكشف عن هذه المركبات في المختبر.

و تحتوي "حقبة الكيمياء" على وحدتين تدريبيتين:

١. الوحدة الأولى:

- أ. الفصل الأول (التحليل الكميائي) و أنواعه: تتناول هذه الوحدة تعريف التحليل الكميائي و أنواع و الخطوات المتبعة في أي تحليل كميائي.
- ب. الفصل الثاني (معايير التحليل الحجمي): تبدأ هذه الوحدة بتعاريف عامة للمعايير و متطلباتها و الحسابات الخاصة بها يليها وصف لمبادئ المعايرة و الأسس النظرية لأنواع المعايير و تطبيقاتها في الحياة العملية (معايير الأحماض و القواعد والترسيب و الأكسدة و الاختزال).
- ج. الفصل الثالث (التحليل الوزني): تصف هذه الوحدة خطوات التحليل الوزني و الحسابات الخاصة به.

٢. الوحدة الثانية:

- أ- الفصل الأول (أسس عامة): و هي عبارة عن وصف للأسس النظرية العامة للكيمياء العضوية.
- ب- الفصل الثاني (الفصل الثاني): و وصف الهيدروكربونات من حيث التسمية والتحضير والتفاعلات والخواص الفيزيائية
- ت- الفصل الثالث (الهاليدات العضوية): و وصف الهاليدات من حيث التسمية والتحضير والتفاعلات والخواص الفيزيائية.
- ث- الفصل الرابع (الكحولات): و وصف الكحولات من حيث التسمية والتحضير والتفاعلات والخواص الفيزيائية.
- ج- الفصل الخامس (الألدهيدات وألكيتونات): و وصف الألدهيدات وألكيتونات من حيث التسمية والتحضير والتفاعلات والخواص الفيزيائية.

ح- الفصل السادس (الأحماض الكربوكسيلية): و صف الأحماض الكربوكسيلية من حيث التسمية والتحضير والتفاعلات والخواص الفيزيائية.

الكيمياء (نظري)

أساسيات الكيمياء التحليلية

الوحدة الأولى:

أساسيات الكيمياء التحليلية

الجدارة:

معرفة تعريف التحليل الكيميائي وأقسامه، وكذلك وصف عمليات التحليل الكيميائي و متطلبات المعايير وصف الأسس النظرية لمعايير الأحماض والقواعد والترسيب والأكسدة والاختزال.

الأهداف:

عندما تكتمل هذه الوحدة تكون لديك القدرة على:

١. تعريف التحليل الكيميائي وتقسيمه إلى أنواعه المختلفة و وصف كل خطوة من خطواته.
٢. وصف مبادئ المعايرة و متطلباتها و تقسيم معايير التحليل الحجمي إلى أنواعها.
٣. وصف الأسس النظرية لكل أنواع المعايرات.
٤. تطبيق حسابات المعايرة بالطرق الصحيحة لحساب تركيز المادة المراد تقديرها في كل أنواع المعايرات (المباشرة و غير المباشرة).
٥. تعريف الأدلة الخاصة لكل أنواع المعايرات و وصف ميكانيكية عملها.
٦. وصف خطوات التحليل الوزني و كيفية حساب تركيز المجهول.

الوقت المتوقع:

١٢ ساعة.

- الوحدة الأولى -

أساسيات الكيمياء التحليلية

الفصل الأول:

التحليل الكيميائي وأنواعه

١. مقدمة:

تشمل هذه الوحدة مدخلاً للتحليل الكيميائي يستطيع الطالب من خلالها (١) تعريف التحليل الكيميائي و تفرعاته ، (٢) وصف عمليات التحليل الكمي الكيميائي و تطبيق خطواتها المتعددة في تحليل المادة كميًا و هي: تحديد المشكلة ، أخذ العينة ، تحضير العينة ، فصل المتداخلات ، القياسات والحسابات و محتوى التقارير.

٢. التحليل الكيميائي وأنواعه:

يمكن تقسيم التحليل الكيميائي إلى نوعين أساسيين هما التحليل النوعي و التحليل الكمي.

٢.١ التحليل النوعي Qualitative Analysis:

الغرض من التحليل النوعي Qualitative analysis هو الكشف عن أي مادة (عناصر كيميائية ، أملاح بسيطة أو خليط من عدة مواد) في العينة المحللة. و ينقسم هذا النوع من التحليل إلى فرعين رئيسيين:

٣. التحليل النوعي للمركبات غير العضوية: في هذا النوع يُكشف عن وجود أو عدم وجود كاتيونات أو أنيونات لأملاح بسيطة أو خليط من الأملاح (مثلاً في سبيكة أو مركب كيميائي). و يعتمد هذا النوع من التحليل على التفاعل الكيميائي و كذلك على اختبارات اللهب.

٤. تحليل المركبات العضوية: هنا يتم الكشف عن الكربون و الهاليدات و الكبريت و النيتروجين ، ... الخ. كما يهدف إلى التعرف على الجزيئات أو المركبات العضوية الموجودة في العينة.

٢.٢ التحليل الكمي Quantitative Analysis:

يختص التحليل الكمي Quantitative analysis بتقدير نسبة المادة المراد تقديرها في العينة ، و ينقسم إلى نوعين: التحليل الكمي الكيميائي Quantitative chemical analysis و التحليل الكمي الآلي Quantitative instrumental analysis.

١.٢.٢ التحليل الكمي الكيميائي Quantitative Chemical Analysis:

يعتمد هذا النوع من التحليل على التفاعل الكيميائي التالي:



حيث Y هي المادة المعلومة التركيز و المسماة بالكاشف Reagent ، X هي المادة المجهولة التركيز والمراد تقديرها ، و P النواتج. يقسم التحليل الكمي الكيميائي إلى نوعين:

أ - التحليل الحجمي (Volumetric analysis)

في هذا النوع من التحليل يتفاعل محلول الكاشف Y (في السحاحة) و محلول المجهول X (في الدورق) و يتم حساب تركيز المجهول معتمدا على حجم الكاشف (معلوم عند انتهاء التفاعل) و تركيزه و حجم المجهول.

ب - التحليل الوزني (Gravimetric analysis)

في هذا النوع من التحليل ينتج من تفاعل محلول الكاشف Y و محلول المجهول X راسب شحيح الذوبان P ، و معتمدا على وزن الراسب و وزن العينة و نسبة المادة المراد تقديرها في الصيغة الجزيئية للراسب يمكن حساب تركيز المجهول في العينة.

و يلاحظ أن التحليل الكمي الكيميائي يعتمد على أدوات بسيطة مثل السحاحة و الميزان الحساس و بالتالي لا يعتمد على أجهزة معقدة. و تسمى طرق التحليل الكمي الكيميائي بالطرق التقليدية أو الكلاسيكية.

٢.٢.٢ التحليل الكمي الآلي Quantitative Instrumental Analysis :

يعتمد هذا النوع من التحليل على الصفات الطبيعية Physical Properties للمادة (مثل الامتصاص والانبعاث) بحيث غالبا ما لا يستخدم أي تفاعل كيميائي. على سبيل المثال: تقدير الرصاص في الماء عن طريق الامتصاص الذري للطيف Atomic Absorption Spectrometry .
أحيانا تستعمل الطرق الطبيعية الكيميائية Physico-chemical Methods ، مثل تقدير الكروم الموجود على شكل Cr^{3+} في كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 و ذلك بأكسدة هذا الأخير إلى أيون الكرومات CrO_4^{2-} .

و بعكس الطرق التقليدية، يعتمد التحليل الكمي الآلي على أجهزة أكثر تعقيدا بهدف تقدير الصفات الطبيعية للمادة المراد تقديرها بدقة و حساسية عالية ، و تظهر قدرة هذه الطرق في تقدير المواد ذات تراكيز صغيرة جدا.

٣. عمليات التحليل الكيميائي:

تحتوي عمليات التحليل الكمي على خطوات و عمليات متعددة يمكن ترتيبها كالآتي:

٥. تحديد المشكلة.
٦. أخذ العينة.
٧. تحضير العينة.
٨. فصل المتداخلات.
٩. القياسات.
١٠. الحسابات و التقارير.

١.٢.٢ تحديد المشكلة Defining the problem:

عند تحديد المشكلة في التحليل الكمي يجب على المحلل الكيميائي أن يجيب على متطلبات

كل خطوة من الخطوات التالية:

١. قبل تصميم عملية التحليل، يجب على المحلل معرفة نوع العينة و المعلومات المطلوبة منه.
٢. طريقة التحليل ستعتمد على المعلومات المطلوبة من المحلل:
 - أ. طريقة أخذ العينة.
 - ب. وزن العينة.

- ج. دقة طريقة التحليل.
د. مصداقية طريقة التحليل.

٣. بعد التعرف على متطلبات التحليل، طريقة التحليل ستعتمد على عدة عوامل:

- أ. خبرة المحلل.
ب. الأجهزة المتوفرة.
ج. الدقة و المصداقية المطلوبة.
د. الميزانية المتوفرة.
هـ. مدة التحليل المتوفرة.

٢.٣ أخذ العينة Sampling:

العينة المطلوبة هي العينة المعبرة التي تمثل تمام التمثيل لنفس مكونات الكمية الكلية Bulk Material. و يكون الحصول على مثل هذه العينة سهلا بالنسبة إلى المواد المتجانسة Homogeneous كالماء و النفط و الهواء و الدم و تزداد الصعوبة كلما قل التجانس Heterogeneous للكمية الكلية (صخور، تربة...).

و سنتطرق هنا إلى طرق أخذ عينات الماء و التربة.

١.٢.٣ أخذ عينات الماء Water sampling:

نوع العبوة المستخدمة لجمع عينات الماء يختلف حسب طبيعة المادة المراد تقديرها.

- لتقدير المكونات العضوية (مثل الدهون، الزيوت، المذيبات، ...): تؤخذ العينة في عبوة من الزجاج المقوي (مثل البيريكس Pyrex) تم وضعها في فرن حرق عند درجة 450 درجة مئوية قبل عملية أخذ العينة بـ 24 ساعة.

- لتقدير المكونات غير العضوية تؤخذ العينة في عبوة من البولييمر مثل PTFE polytetrafluoroethylene.

و يجب ترشيح العينة أثناء أو مباشرة بعد أخذها و ذلك لمنع امتصاص العناصر المذابة من قبل المواد المعلقة (أقل من 45 ميكرون) كما يجب حفظ العينة في حالة عدم تحليلها فوراً كما يلي:

. تحفظ العينة عند درجة حرارة 4 درجة مئوية لمنع التبخر أو التحلل البيولوجي Biodegradation .
للمكونات المراد تحليلها.

- في حالة تحليل الكاتيونات ، يضاف حمض النيتريك النقي مباشرة بعد عملية الترشيح حتى يصبح الأس الهيدروجيني يساوي (2 = pH) و ذلك لمنع ترسب الكاتيونات على جدران العبوة.

٣-٢-٢ أخذ عينات التربة Soil sampling :

لجمع عينات من التربة تستخدم البريمة حتى عمق المحراث (30 سم تقريباً) و أقل عمق (10 سم) وللعديد من الأغراض يتم جمع عينة مكونه من (1 - 2 كجم) كأقل كمية مطلوبة بحيث تكون كافية لتوفير نصف كيلوجرام كعينة جافة. ويجب حفظ العينات في أكياس من البولي إيثيلين Polyethylene قبل أخذها للمختبر للتجفيف والمعالجة.

٣-٣ تحضير العينة Sample preparation :

١. التجفيف Drying و الوزن Weighing : يتم التجفيف في فرن تجفيف عند درجة 100 إلى 110 درجة مئوية لمدة 1.2 ساعة و مباشرة بعد ذلك تترك العينة لكي تبرد في مجفّف Desiccator. توزن العينة المجففة بدقة مستخدماً ميزاناً حساساً.

٢. حرق العينة Sample ashing :

في حالة تقدير مكونات غير عضوية في المواد العضوية (عينة عضوية) ، يتم التخلص من

المكونات العضوية (غير المرغوب فيها) بطريقتين:

- الحرق الجاف Dry ashing: هنا تحرق العينة عند درجة حرارة تتراوح بين 400 و 700 درجة مئوية لمدة 24 ساعة.

- الحرق الرطب Wet ashing: هنا تحرق العينة بتسخينها في أحماض مؤكسدة مثل حمض النيتريك Nitric acid ، حمض الكبريتيك Sulfuric ، حمض البيروكلوريك ، أو خليط من الأحماض.

٣. إذابة العينة Sample dissolution :

- استخدام المذيب المناسب بشكل مباشر: من أهم المذيبات الماء الذي يُذيبُ مركبات غير عضوية كثيرة إلى جانب عدد كبير من المركبات العضوية. فإن لم تذب العينة في الماء و كانت مركبة من مادة عضوية فنحرب المذيبات العضوية مثل الكحولات و ألكيتونات. و إذا كانت المواد المكونة للعينة غير عضوية فنستخدم الأحماض المركزة المعدنية بشكل انفرادي أو على شكل خليط مثل الماء الملكي Aqua Regia (HCl-HNO₃; 3:1) (مثال: ٣٠ مل من HCl المركز مع ١٠ مل من HNO₃ المركز).

- الصهر مع مركبات كيميائية ثم الإذابة في المذيب المناسب: و عند فشل جميع المحاولات الممكنة لإذابة العينة غير العضوية، تصهر العينة مع المركب في فرن حرق عند درجات حرارة عالية. إذا كانت المواد غير العضوية ذات طبيعة قاعدية يستخدم مثلاً بيروكبريتات البوتاسيوم K₂S₂O₅. أما إذا كانت المواد غير العضوية ذات طبيعة حامضية يستخدم مثلاً كربونات الصوديوم Na₂CO₃. و في حالة كون المواد غير العضوية صعبة الذوبان يستعمل مثلاً فوق أوكسيد الصوديوم Na₂O₂. و أخيراً تذوب نواتج عملية الصهر بعد تبريده في محلول مائي أو محلول حمضي مخفف.

٤.٣ فصل المتداخلات Eliminating interferences:

يشمل المتداخل أي مادة غريبة يمكن أن تمنع التقدير الصحيح للمادة المراد تقديرها. المتداخلات تؤدي إلى خطأ في النتائج فيجب التخلص منها و يمكن تعريف عملية فصل المتداخلات بأنه فصل المكونات التي تتداخل مع المادة المراد تقديرها و تستخدم عدة طرق لفصلها:

١. ترسيب المتداخل أو المكون المطلوب ترسيباً كيمياً بواسطة كاشف كيميائي أو بطريقة الترسيب الكهربائي Electrodeposition.
٢. طرق الفصل الكروماتوجرافية Chromatography مثل التبادل الأيوني Ion Exchange أو بطرق الاستخلاص Extraction.
٣. الحجب الكيميائي Masking.

٥.٣ القياسات Measurements:

اختيار طريقة التحليل يعتمد على خبرة المحلل الكيميائي و هناك عدة عوامل أخرى تؤثر على اختيار طريقة القياس:

١. السرعة.
٢. الدقة و المصدقية.
٣. سهولة الطريقة.
٤. عدد العينات: فإذا كان عدد العينات المطلوب تحليلها كبيراً فإننا نضطر لاستخدام طرق آلية Automatic methods.

٦.٣ الحسابات و التقارير Calculations and reporting data:

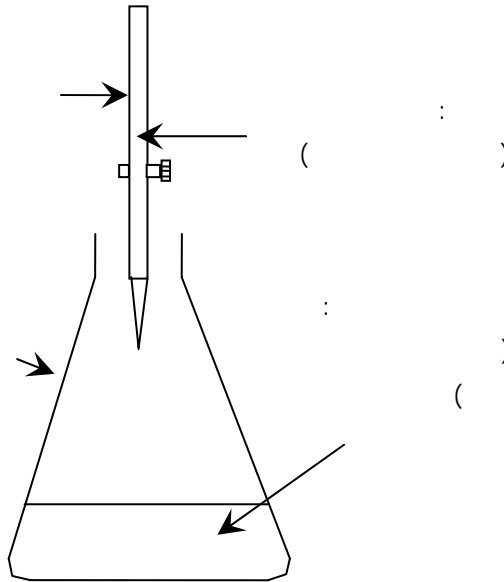
بعد الانتهاء من القياسات للمادة المراد تقديرها Analyte ، تحسب نسبة هذه المادة في العينة ويمكن التعبير عن نسبتها بطريقة مطلقة Absolute method أو بطريقة نسبية Relative method. تعتبر الطريقة النسبية هي الأكثر استخداماً مثل النسبة المئوية percent أو الجزء في المليون Parts per million. في حالة استخدام تحاليل مزدوجة (ثلاثة أو أكثر) Replicate analyses يجب توضيح الدقة في التقرير مثلاً على شكل انحراف معياري Standard deviation مع المعدل Mean. و أهمية الدقة تكمن في إعطاء نسبة الخطأ في نتائج المحلل و على المحلل أن يُقيّم نتائجه و يقرر هل الخطأ راجع لسبب عشوائي Random error أو خطأ منتظم Determinate error.

الفصل الثاني: مدخل إلى التحليل الحجمي

١. مقدمة:

في هذا النوع من التحاليل تستخدم أحجام المحاليل، لمعرفة تركيز أحد المواد الداخلة في التفاعل، أو بصورة أدق: استعمال حجم معين من محلول معلوم التركيز (محلول قياسي و يعرف كذلك بالكاشف) لإيجاد تركيز المادة المراد معايرتها و المجهولة التركيز (الشكل ١). و عليه مطلوب في مثل هذه العمليات:

١. معرفة أحجام المحاليل المتفاعلة بدقة.
٢. معرفة تركيز أحد المواد الداخلة في معادلة التفاعل.



الشكل ١: طريقة التحليل الحجمي

٢. نقطة النهاية End point ونقطة التكافؤ Equivalence point :

١. ٢. نقطة النهاية End point :

هي النقطة أو اللحظة التي يظهر عندها تغير مرئي (تغير اللون) في المحلول في ورق المعايرة دليلاً على نهاية التفاعل بين الكاشف و المجهول ويستعمل الدليل لتحديد نقطة النهاية. وهناك عدة طرق منها:

١. تغير أحد ألوان المتفاعلين (دليل ذاتي).

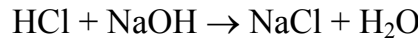
٢. استخدام دليل كيميائي يتغير لونه عند نقطة النهاية.

٣. استخدام جهاز خاص مثل جهاز قياس الرقم الهيدروجيني pH-meter.

٢. ٢. نقطة التكافؤ Equivalence point :

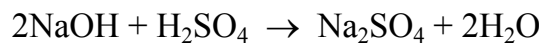
تُعرف نقطة التكافؤ بأنها اللحظة التي يكون عندها التفاعل كاملاً و اتحادياً Stoichiometric بين الكاشف و المجهول.

مثال ١: في حالة معايرة محلول مجهول التركيز من حمض الهيدروكلوريك بواسطة محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم:



في هذا المثال نقطة التكافؤ تحدث عند استهلاك كل حمض الهيدروكلوريك ، أي بعبارة أخرى كل مولات HCl تكون قد تفاعلت مع نفس عدد المولات من NaOH (لأن نسبة التفاعل 1:1).

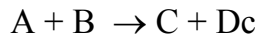
مثال ٢: في حالة معايرة محلول مجهول التركيز من حمض الكبريتيك بواسطة محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم:



في هذا المثال نقطة التكافؤ تحدث عند استهلاك كل حمض الكبريتيك ، أي بعبارة أخرى كل مولات H_2SO_4 تكون قد تفاعلت مع عدد مولات من NaOH مقداره ضعف عدد مولات الحمض (لأن نسبة التفاعل هنا هي 2:1).

٣. متطلبات المعايرة:

١. أن يكون التفاعل بين المحلولين بسيطاً ويمكن تمثيله بمعادلة كيميائية موزونة.
٢. يجب أن يكون التفاعل سريعاً.
٣. أن يكون من الممكن الاستدلال على لحظة انتهاء التفاعل (نقطة النهاية).
٤. عدم ظهور تفاعلات جانبية.
٥. يجب أن يكون التفاعل كيمياً بحيث يكون توازن التفاعل متجهاً باتجاه أقصى اليمين:



٤. المحاليل القياسية Standard solutions:

المحلول القياسي هو محلول الكاشف المعلوم التركيز و تحضر المحاليل القياسية من نوعين من المواد:

١. مادة قياسية أولية Primary standard.
٢. مادة قياسية ثانوية Secondary standard.

٤ - ١ المادة القياسية الأولية Primary standard:

٤ - ١ - ١ الشروط الواجب توفرها للمادة القياسية الأولية

١. أن تكون ذات درجة عالية من النقاء.
٢. أن تكون مستقرة غير متأثرة بالهواء الجوي .
٣. أن تكون قادرة على التفاعل كميّاً مع المادة المراد تقديرها.
٤. أن تكون قابلة للذوبان في المذيبات المختلفة.
٥. أن تكون سهلة التجفيف والوزن.
٦. أن تكون ذات وزن جزيئي كبير لتقليل نسبة الخطأ في عملية الوزن.

٤ - ١ - ٢ أمثلة للمواد القياسية الأولية:

١. أمثلة لمواد قياسية أولية قاعدية: كربونات الصوديوم Sodium carbonate, Na_2CO_3 و رباعي بورات الصوديوم (البوراكس) Sodium tetraborate, borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.
٢. أمثلة لمواد قياسية أولية حامضية: حامض الأوكساليك Oxalic acid, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ، حامض البنزويك $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ و فتالات البوتاسيوم الحمضية Potassium acid phthalate, $\text{KH}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$.

٤ - ٢ المادة القياسية الثانوية Secondary standard :

في حالة عدم توفر مادة أولية نقية لمركب الكاشف يُلجأ إلى تحضير محلول ذي تركيز تقريبي باستخدام مادة غير أولية لمركب الكاشف (ماده ثانوية) ومن ثم يتم إيجاد التركيز الحقيقي لذلك المحلول عن طريق معايرته بواسطة محلول قياسي أولي و تسمى هذه العملية بالتقييس Standardization. فمثلا NaOH مادة غير أولية لأنها غير نقية لذا لا بد من تحديد التركيز الحقيقي و ذلك بمقايسته بمادة أولية مثل فتالات البوتاسيوم الحمضية وبعد ذلك يمكن استخدام NaOH لمعايرة مواد أخرى مثل H_2SO_4 .

٥. أنواع التفاعلات المستخدمة في التحليل الحجمي :

تنقسم التفاعلات الكيميائية المستخدمة في التحليل الحجمي إلى قسمين رئيسين: (١) نوع يتضمن التفاعلات التي لا يصاحبها تغير في الحالة التأكسدية للمواد المتفاعلة و إنما تعتمد على اتحاد الأيونات مع بعضها فقط وهذه تشمل تفاعلات التعادل ، الترسيب و التعقيد و (٢) نوع آخر يتضمن تفاعلات الأكسدة و الاختزال و التي يحدث أثناءها تغير في الحالة التأكسدية. و عليه يمكن تقسيم طرق التحليل الحجمي إلى أربعة أقسام:

٥. معايرات الأحماض والقواعد Acid-base titrations.

٦. معايرات الترسيب Precipitation titrations.

٧. المعايرات التي تتضمن تكوين مركب معقد Complexometric titrations.

٨. معايرات الأكسدة و الاختزال Oxidation–reduction titrations.

٦. الحسابات :

٦- ١ الحسابات الأساسية:

أ. الوزن الجزيئي Molecular weight

مثال: أحسب الوزن الجزيئي لمركب كربونات الصوديوم Na_2CO_3 . $Na = 23, C = 12, O = 16$.

$$MW(Na_2CO_3) = (2 \times 23) + 12 + (3 \times 16)$$

$$MW(Na_2CO_3) = 106 \text{ g/mol} \quad (١٠٦ \text{ جرام/ مول})$$

ب. عدد المولات Number of moles

$$\frac{\text{وزن المركب}}{\text{الوزن الجزيئي}} = \text{عدد المولات}$$

مثال: أحسب عدد مولات كربونات الصوديوم الموجودة في ٢١٢ جرام من هذا المركب.

$$\text{عدد المولات} = 212 / 106 = 2 \text{ مول}$$

ج. المولارية

$$\frac{\text{عدد المولات}}{\text{الحجم (ل)}} = \text{المولارية}$$

$$\frac{\text{عدد الملمولات}}{\text{الحجم (مل)}} = \text{المولارية}$$

مثال: تم ذوبان ٥٣ جرام من كربونات الصوديوم في دورق حجمه ٥ لتر. أحسب التركيز المولاري لهذا المحلول.

أولا: نحسب عدد مولات كربونات الصوديوم المذابة:

$$\text{عدد المولات} = 53 / 106 = 0,5 \text{ مول}$$

ثانيا نحسب المولارية:

$$\text{المولارية} = 0,5 / 5 = 0,1 \text{ مولار}$$

٦- ٢ حسابات المعايرة:

أثناء المعايرة نحصل على حجم أحد المواد الداخلة في تفاعل المعايرة (قراءة السحاحة) و بما أن حجم المادة الأخرى (في الدورق) يكون معلوما و كذلك تركيز المحلول القياسي ، لذا يمكن إيجاد تركيز المجهول من القانون التالي آخذين في الاعتبار نسب التفاعل (عدد المولات) من المعادلة الموزونة:

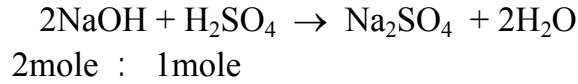
$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

مثال:

- تمت معايرة 10 مل من هيدروكسيد الصوديوم NaOH مع حمض الكبريتيك H₂SO₄ (تركيزه 0.1 مولار) فإذا كان حجم الحامض عند نقطة التكافؤ 9 مل:
1. اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعل أعلاه.
 2. احسب مولارية NaOH.

الحل:

1. نكتب المعادلة الكاملة:



2. نحسب المولارية:

$$\frac{\text{number of mmoles of NaOH}}{\text{number of mmoles of H}_2\text{SO}_4} = \frac{2}{1}$$

$$\frac{M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times V_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{2}{1}$$

$$\frac{M_{\text{NaOH}} \times 10}{0.1 \times 9} = \frac{2}{1}$$

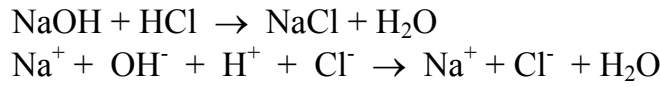
$$M_{\text{NaOH}} = \frac{0.1 \times 9 \times 2}{10 \times 1} = 0.18 \text{ M}$$

الفصل الثالث:

معايير الأحماض والقواعد (معايير التعادل)

١. مقدمة:

معايير التعادل و التي تدعى أيضا معايير الأحماض والقواعد هي تلك المعايير التي تتضمن اتحاد أيونات الهيدروجين H^+ مع أيونات الهيدروكسيد OH^- لتكوين الماء.



و المعادلة الأيونية المختصرة هي:



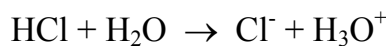
يمكن الكشف عن نقطة النهاية في هذا النوع من المعايير بطريقتين:

- استخدام دليل كيميائي (ميثيل برتقالي، مثلا) حساس للتغير في الرقم الهيدروجيني pH.
- عن طريق قياس التغير في الرقم الهيدروجيني باستخدام جهاز مقياس الرقم الهيدروجيني pH-meter.

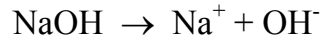
٢. تعريف الأحماض والقواعد:

٢.١ تعريف أريهينوس Arrhenius definition:

- عُرِّف الحمض من قبل أريهينوس Arrhenius بأنه المادة التي إذا ذابت في الماء أعطت أيونات الهيدرونيوم H_3O^+ , Hydronium ion.



- عُرِّف القاعدة من قبل أريهينوس Arrhenius بأنها المادة التي إذا ذابت في الماء أعطت أيونات الهيدروكسيد OH^- .



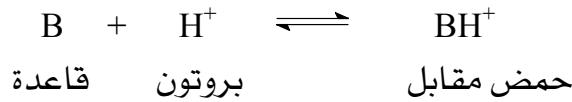
٢ - ٢ تعريف برونشتد و لوري Brønsted-Lowry definition:

كما رأى كل من برونشتد و لوري Brønsted and Lowry كل على انفراد تعريف الحمض و القاعدة كالآتي:

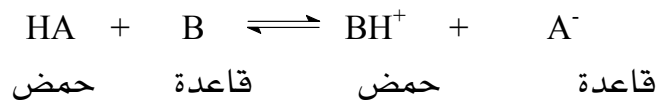
- الحمض هي مادة لديها القدرة على منح بروتونات H^+ .



- القاعدة هي المادة التي تستقبل البروتونات.



ويصبح التفاعل الكلي لقاعدة وحمض كالآتي:



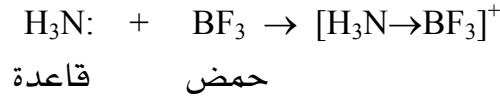
٢ - ٣ تعريف لويس Lewis definition:

أما التعريف الشامل فهو تعريف لويس Lewis الذي عرّف الحمض و القاعدة كالآتي:

- الحمض هي أي مادة لديها الميل لكسب زوج أو أكثر من الإلكترونات Electron acceptor ، و تسمى هذه المادة بحمض لويس Lewis acid.

- القاعدة هي أي مادة لديها القدرة على إعطاء زوج أو أكثر من الإلكترونات Electron donor و تسمى هذه المادة بقاعدة لويس Lewis base.

مثال:



٣. معايرة حامض قوي مع قاعدة قوية:

عند إجراء معايرة حمض مع قاعدة يمكن قياس التغير في الرقم الهيدروجيني pH في محلول المعايرة في فترات وذلك عند إضافة أحجام معينة من الكاشف. و المنحنى الناتج من هذين البعدين يمكن الاستفادة منه لإيجاد نقطة التعادل.

مثال نظري:

احسب الرقم الهيدروجيني لمحلول حمض الهيدروكلوريك HCl حجمه 50 مل و تركيزه 0.1 مولار تمت معايرته بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.1 مولار (في السحاحة). و المقادير المضافة من السحاحة هي: 0 ، 20 ، 40 ، 48 ، 50 ، 51 ، 55 ، 60 ، 90 ، 100 مل.

الحل:

أ - حجم NaOH = 0 مل.

تركيز HCl قبل بدء المعايرة = 0.1 مولار.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = -\log(0.1)$$

$$\text{pH} = -\log(10^{-1})$$

$$\text{pH} = -(-1) = 1$$

ب. عند إضافة 20 مل من NaOH.

. أولا نحسب عدد ملليمولات حمض الهيدروكلوريك المتفاعلة Reacted HCl millimoles علما بأن نسبة التفاعل بين الحمض و القاعدة هي ١:١.

$$\text{Reacted HCl (millimoles)} = 20 \times 0.1 = 2 \text{ mmoles}$$

. ثانيا نحسب عدد ملليمولات HCl قبل بدء المعايرة.

$$\text{no. of HCl mmoles} = 0.1 \times 50 = 5 \text{ mmoles}$$

. لذا عدد ملليمولات HCl المتبقية (أي غير المتفاعلة) unreacted HCl mmoles:

$$\text{no. of unreacted HCl mmoles} = 5 - 2 = 3 \text{ mmoles}$$

. تركيز HCl بالمولارية يساوي:

$$\text{Molar HCl} = \frac{\text{no. of mmoles}}{\text{volume(ml)}}$$

$$\text{Molar HCl} = \frac{3}{70} = 0.04 \text{ M}$$

. أخيرا نحسب pH:

$$\text{pH} = -\log(0.043)$$

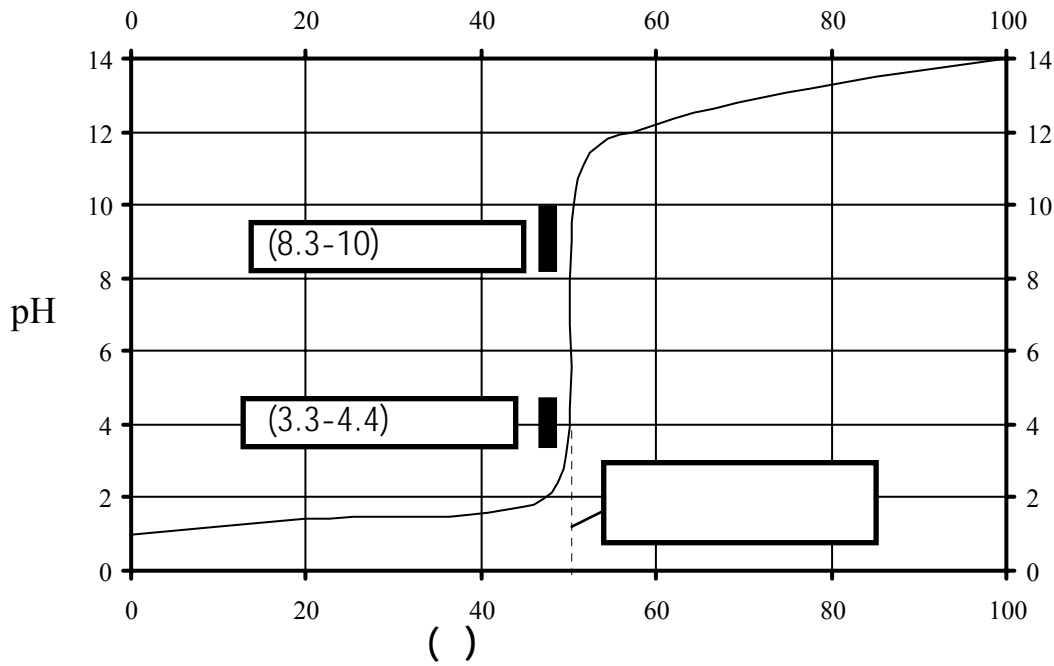
$$\text{pH} = -(-1.37) = 1.37$$

ملاحظة: بعد نقطة النهاية يصبح المحلول قاعدي و يحسب الرقم الهيدروجيني كآتي: $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$

مع العلم أن:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

و هكذا و بحسابات مماثلة يمكن الحصول على قيم الرقم الهيدروجيني pH لكل أحجام المحاليل المضافة من NaOH و الحصول على المنحنى التالي (الشكل ١):



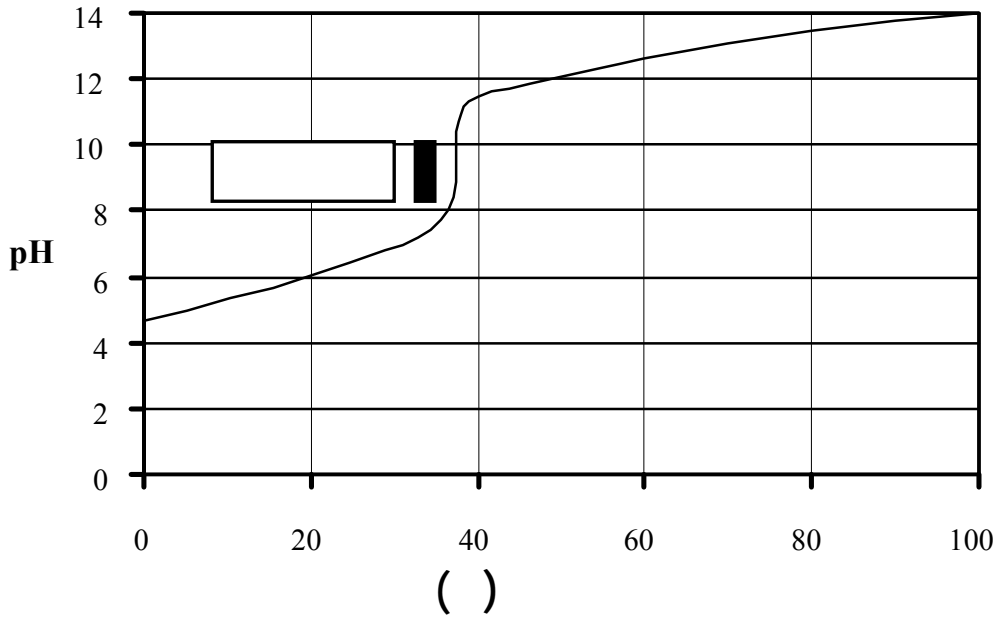
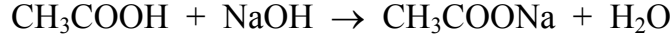
الشكل ١: منحنى معايرة حمض قوي HCl مع قاعدة قوية NaOH

نلاحظ أن ارتفاع الرقم الهيدروجيني بطيء في بداية المعايرة ثم يرتفع فجأة بسرعة عند قرب نقطة التكافؤ Equivalence point أي النقطة التي يستهلك عندها كل حمض الهيدروكلوريك. في هذه المعايرة يمكن استعمال معظم أدلة الأحماض و القواعد للكشف عن نقطة النهاية لأن قيمة الرقم الهيدروجيني عند التعادل تتراوح ما بين 3.3 إلى 10.7. مثال للأدلة التي يمكن استخدامها: الفينولفثالين Phenolphthalein و المثيل البرتقالي Methyl Orange.

كما نلاحظ أنه عند نقطة التكافؤ يكون وسط المعايرة متعادل بسبب تواجد كلوريد الصوديوم وحده.

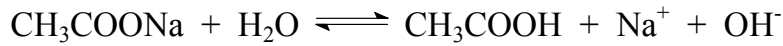
٤. معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية:

مثال: معايرة حمض الخليك بواسطة كاشف هيدروكسيد الصوديوم (الشكل ٢).



الشكل ٢: منحنى معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية

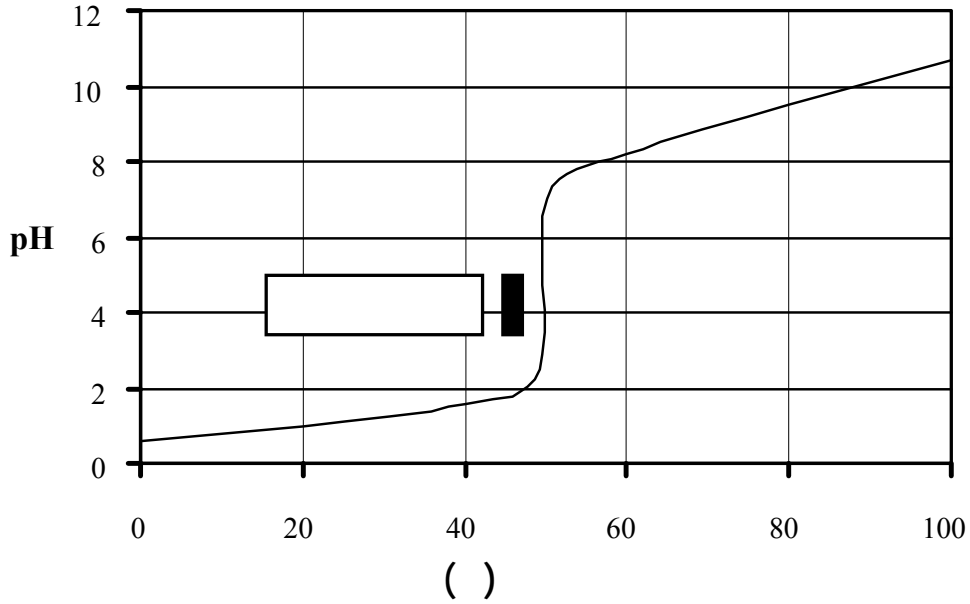
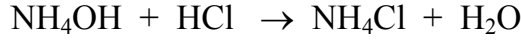
تظهر نقطة التكافؤ عندما يتحول الحمض الضعيف (حمض الخليك) إلى ملح خلات الصوديوم CH_3COONa الذي يذوب في الماء كما يلي:



و من هذه المعادلة نستنتج أن نقطة التكافؤ ستقع في الجزء القاعدي كما يظهر من المنحنى فإن التغير في الرقم الهيدروجيني يمتد من 7.7 إلى 10.7 (محلول قاعدي) و نلاحظ كذلك أن دليل الفينولفثالين هو الدليل المناسب بينما لا يصلح الميثيل البرتقالي لأنه خارج عن مدى المنحنى.

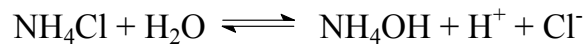
٥. معايرة حمض قوي مع قاعدة ضعيفة :

مثال: معايرة هيدروكسيد الأمونيوم بواسطة حمض الهيدروكلوريك (الشكل ٣).



الشكل ٣: منحنى معايرة حمض قوي مع قاعدة ضعيفة

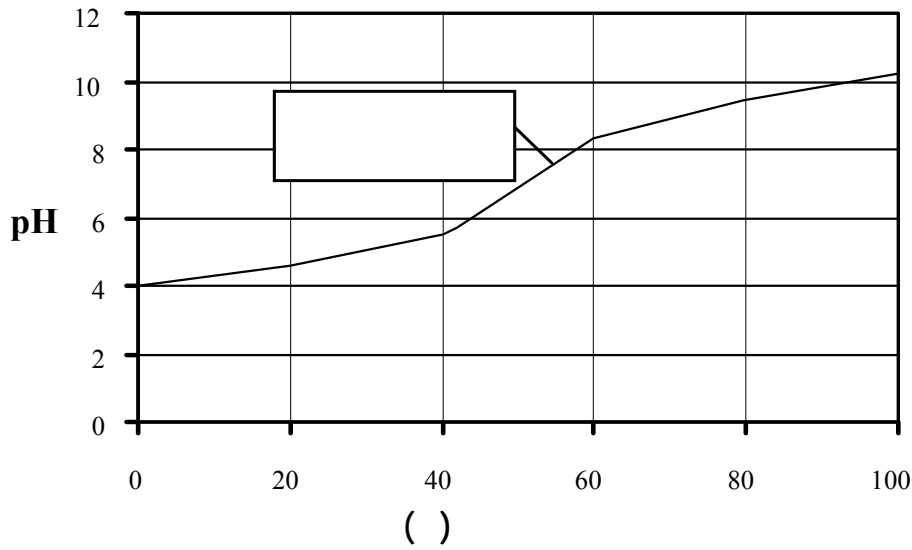
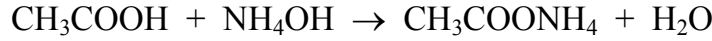
يظهر واضحا من المنحنى أن نقطة التكافؤ تقع في الجزء الحمضي و ذلك لتكون ملح كلوريد الأمونيوم NH₄Cl الذي يتفكك في الماء كما يلي و ينتج عن ذلك ارتفاع في تركيز H⁺ كما هو موضح في المعادلة الآتية:



في هذه الحالة نلاحظ أن دليل المثيل البرتقالي هو الدليل المناسب و لا يمكن استخدام دليل الفينولفثالين لأنه خارج مدى المنحنى.

٦. معايرة حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة:

مثال: معايرة حمض الخليك CH_3COOH بواسطة هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH (الشكل ٤).



الشكل ٤: منحنى معايرة حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة

هنا نلاحظ أن مدى التغير في الرقم الهيدروجيني ضيق حيث لا يمكن استخدام الأدلة البسيطة

وعادة ما يستخدم خليط من الأدلة مثل الأزرق المتعادل Neutral blue مع أزرق الميثيلين Methylene blue.

٧. أدلة معايرات الأحماض والقواعد:

يمكن تعريف أدلة الأحماض والقواعد بأنها حوامض أو قواعد ضعيفة و أنها تغير ألوانها ضمن

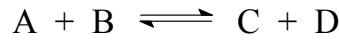
مدى محدد من الأرقام الهيدروجينية و ذلك عند إضافة حامض أو قاعدة.

لفهم كيفية عمل أدلة الأحماض و القواعد يجب مراجعة قانون الاتزان الكيميائي.

٧. ١ قانون الاتزان الكيميائي Chemical equilibrium law:

قانون الاتزان الكيميائي: إن سرعة التفاعل الكيميائي تتناسب تناسباً طردياً مع حاصل ضرب تراكيز المواد المتفاعلة و عند الاتزان الكيميائي تكون سرعة التفاعل الأمامي و التفاعل العكسي متساويتين عند درجة حرارة ثابتة.

نفترض أن لدينا التفاعل العكسي التالي:



حيث أن: A و B هي المواد المتفاعلة (للتفاعل الأمامي) و C و D هي النواتج (المواد المتفاعلة في التفاعل العكسي).

من قانون الاتزان الكيميائي يمكن كتابة الآتي:

$$v_1 = k_1 \times [A] \times [B]$$
$$v_2 = k_2 \times [C] \times [D]$$

حيث إن:

- k_1 و k_2 هي ثوابت الاتزان للتفاعل الطردي و التفاعل العكسي على التوالي.
- الأقواس المربعة تعبر عن التركيز المولاري (مول/لتر) للمواد المتفاعلة.
- V_1 و V_2 هي سرعة التفاعل الأمامي و سرعة التفاعل الخلفي على التوالي.

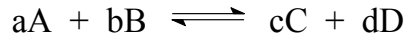
حسب القانون عند الاتزان الكيميائي $v_1 = v_2$:

$$k_1 \times [A] \times [B] = k_2 \times [C] \times [D]$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

بما أن k_1 و k_2 ثابتان فنحصل على ثابت جديد K و الذي يسمى بثابت الاتزان الكيميائي
.Chemical equilibrium constant

و إذا كان التفاعل العكسي على الشكل العام التالي:



حيث أن a ، b ، c و d تعبر عن عدد المولات المتفاعلة.

و عليه يمكن التعبير على الاتزان الكيميائي في هذا المثال كالآتي:

$$K = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

ملاحظة: يمكن التأثير على الاتزان الكيميائي بواسطة عوامل خارجية و التي تؤثر على الاتزان بتغيير في اتجاه التفاعل حتى يُسترجع الاتزان من جديد. حسب مبدأ لي شاتليه Le Chatelier العوامل التي تؤثر على الاتزان الكيميائي هي: الحرارة ، الضغط و التركيز.

أ- تأثير الحرارة:

زيادة الحرارة للتفاعل الماص للحرارة يؤدي إلى سير التفاعل أماما.

زيادة الحرارة للتفاعل الطارد للحرارة يؤدي إلى سير التفاعل خلفا.

ب- تأثير الضغط:

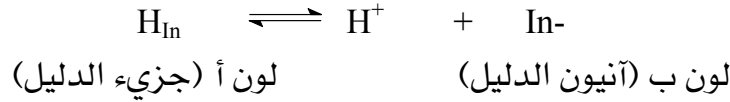
تأثير الضغط يظهر فقط في المتفاعلات الغازية و زيادة في الضغط يؤدي إلى سير التفاعل إلى الأمام.

ج- تأثير التركيز:

زيادة تركيز المتفاعلات يؤدي إلى سير التفاعل إلى الأمام.

٧-٢ تفسير عمل أدلة التعادل:

تتأين هذه الأدلة بمقدار معين في الماء، مثال دليل حمضي:



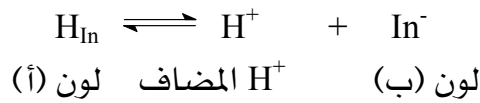
وكأي حامض ضعيف يمكن كتابة ثابت الاتزان كالآتي:

$$K_{\text{In}} = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{In}^-]}{[\text{H}_{\text{In}}]}$$

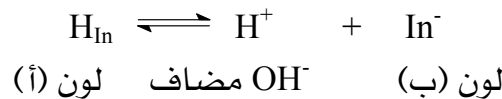
هذا الاتزان يتأثر بأقل الكميات من أيونات H^+ و OH^- .

مثال:

- عند إضافة كميات قليلة من الحمض H^+ يرتفع تركيز H^+ . لذا يندفع التفاعل نحو اليسار فيقل تركيز In^- وكذلك اللون الخاص به وعليه يكون اللون السائد هو اللون (أ).



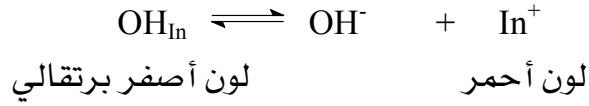
- عند إضافة OH^- يتفاعل هذا الأخير مع H^+ لذا يندفع التفاعل نحو اليمين فيقل تركيز H_{In} وكذلك اللون الخاص به وعليه يكون اللون السائد هو اللون (ب).



مثال: وضع كيف يصبح لون محلول ما عندما يضاف إليه دليل الميثيل البرتقالي في وسط قاعدي وفي وسط حامضي، علما بأن دليل الميثيل البرتقالي قاعدة ضعيفة.

الحل:

المثيل البرتقالي دليل قاعدي يتفكك كما يلي:



- عند إضافة المثيل البرتقالي إلى وسط حامضي: يتفاعل H^+ مع OH^- ليعطي الماء و يندفع التفاعل إلى اليمين فيقل تركيز الدليل غير المتفكك OH_{In} و لذا يقل لونه ، و يزداد تركيز In^+ وبالتالي يزداد لونه و لهذا يصبح لون المحلول أحمر.

- عند إضافة المثيل البرتقالي إلى وسط قاعدي: يرتفع تركيز أيونات OH^- التي تتحد مع In^+ و يندفع التفاعل إلى اليسار و يزداد تركيز الدليل غير المتفكك OH_{In} و كذلك لونه و لهذا يصبح لون المحلول أصفر برتقالياً.

٣.٧ - أهم الأدلة المستخدمة في معايرات التعادل:

يوضح الجدول ١ أمثلة لأهم الأدلة المستخدمة في معايرات التعادل.

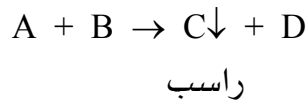
الجدول (١): أهم الأدلة المستخدمة في معايرات التعادل

اللون في وسط قاعدي	اللون في وسط حمض	مدى الدليل	الدليل
أصفر	أحمر	2.9 – 4.0	الميثيل الأصفر Methyl yellow
أصفر برتقالي	أحمر	3.1 – 4.4	الميثيل البرتقالي Methyl orange
أحمر	أصفر	6.8 – 8.4	الفينول الأحمر Phenol red
أحمر وردي	عديم اللون	8.3 – 10.0	الفينولفتالين Phenolphthalein
أحمر	أصفر	7.2 – 8.8	كريسول أحمر Cresol red

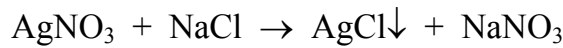
الفصل الرابع: معايير الترسيب

١. مقدمة:

في هذا النوع من المعايير يكون أحد نواتج التفاعل شحيح الذوبان في الماء مكونا راسبا ويرمز لهذا الناتج عادة بسهم متجه إلى الأسفل ↓. يمثل A في المثال العام التالي الكاشف ، B المادة المراد تقديرها و C الراسب.



فمثلا عند معايرة محلول الكلوريد بمحلول قياسي من نترات الفضة $AgNO_3$ Silver nitrate, يتكون راسب من كلوريد الفضة $AgCl$ Silver chloride:



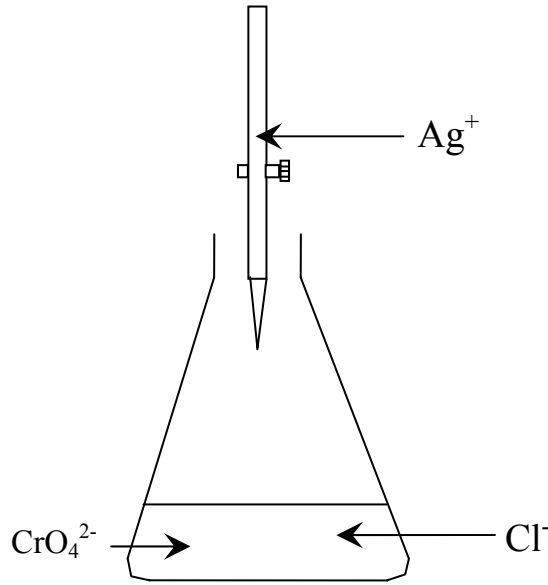
طالما أن كلوريد الفضة يترسب فإنه يخرج من التفاعل لذلك يسرع اتجاه التفاعل لليمين إلى أن يتم ترسيب الفضة في شكل كلوريد.

٢. المعايير التي تتضمن الفضة:

يوجد ثلاث طرق للمعايرة يستعمل فيها أيونات الفضة. هذه الطرق هي: طريقة موهر Mohr's method ، طريقة فولهارد Volhard's method و طريقة فاجان Fajan's method.

٢. ١ طريقة موهر Mohr's method:

يستخدم في هذه الطريقة دليل أيون الكرومات CrO_4^{2-} Chromate ion و الذي يتفاعل مع الفضة (المضاف من السحاحة) عند نقطة النهاية و يكون راسباً أحمر مع أول قطرة زائدة من الفضة. و تصلح هذه الطريقة لمعايرة أيونات الكلوريد و البروميدي بواسطة محلول قياسي من نترات الفضة (الشكل ١).



الشكل ١ : طريقة موهر Mohr's method.

- قبل نقطة النهاية، فإن أي إضافة من نترات الفضة (في السحاحة) على محلول الكلوريد مثلا (في الدورق) يؤدي إلى ترسيب كلوريد الفضة ذات اللون الأبيض. و يترسب كلوريد الفضة أولا بسبب أن حاصل إذابته أقل من حاصل إذابة كرومات الفضة.



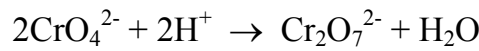
- عند نقطة النهاية، أي بعد ترسيب كل أيونات الكلوريد من المحلول فإن أول قطرة زائدة من أيونات الفضة سوف ترسب أيونات الكرومات (الدليل) على هيئة كرومات الفضة (راسب أحمر) و التي تدل على نقطة النهاية علما بأن المعادلة رقم (1) تمثل تفاعل المعايرة و المعادلة رقم (2) تمثل تفاعل الدليل.



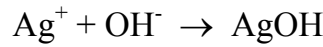
ملاحظات هامة عن طريقة موهر:

يجب إنجاز هذه الطريقة في رقم هيدروجيني $pH = 7-8$ وذلك للأسباب التالية:

أ. إذا كان المحلول حمضيا يحدث التفاعل الجانبي التالي حيث يتحول الدليل إلى مادة أخرى وهي البيكرومات مما يؤدي إلى نقصان في كمية الدليل.



ب. إذا كان المحلول قاعديا نجد أن أيونات الفضة تترسب على هيئة هيدروكسيد الفضة وهذا بالطبع يؤثر على أداء المحلول المعاير و يعطي نتائج سلبية. و يمكن إضافة كربونات الكالسيوم للحفاظ على الرقم الهيدروجيني.

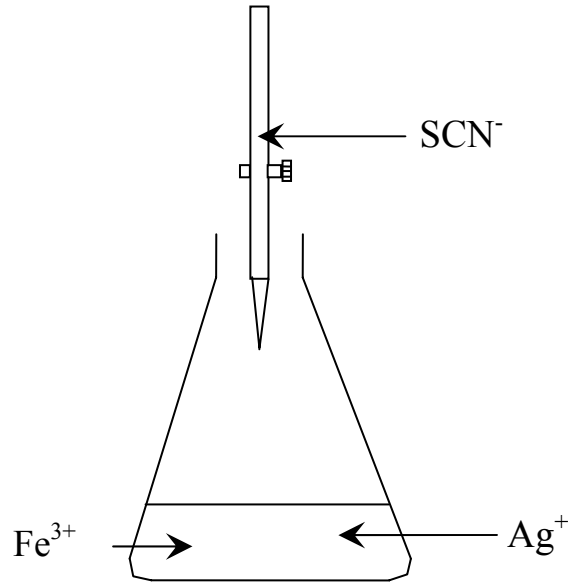


٢.٢ طريقة فولهارد Volhard's method:

يستخدم في هذه الطريقة دليل الحديد الثلاثي Fe^{3+} للكشف عن نقطة النهاية و الذي يتفاعل مع أيونات الثيوسيانات Thiocyanate ion, SCN^- (المضاف من السحاحة) و عند نهاية المعايرة يتكون راسب أحمر قاتم مع أول قطرة زائدة من أيون الثيوسيانات. تجرى معايرات فولهارد في وسط حامضي لمنع ترسب الحديد على شكل هيدروكسيد.

١.٢.٢ الطريقة المباشرة:

في هذه الطريقة يستخدم أيون الثيوسيانات القياسي لتقدير الفضة (الشكل ٢).

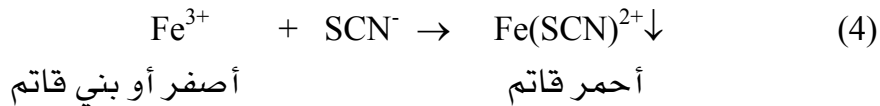


الشكل ٢: طريقة فولهارد المباشرة لتقدير الفضة بواسطة محلول قياسي من الثيوسيانات

أ. قبل نقطة النهاية ، فإن أي إضافة من أيون الثيوسيانات (في السحاحة) يتفاعل مع أيونات الفضة Ag^+ و يتكون راسب أبيض من ثيوسيانات الفضة.



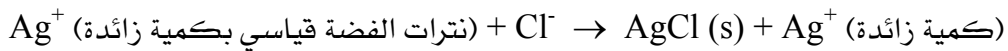
ب. عند نقطة النهاية ، أي بعد ترسيب كل أيونات Ag^+ في المحلول فإن أول قطرة زائدة من أيون الثيوسيانات سوف تتفاعل مع أيونات Fe^{3+} (الدليل) حسب التفاعل التالي:



علما بأن المعادلة رقم (3) تمثل تفاعل المعايرة و المعادلة رقم (٤) تمثل تفاعل الدليل.

٢. ٢. ٢ الطريقة الغير مباشرة:

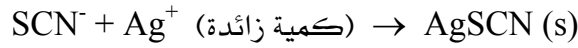
تستخدم هذه الطريقة لتقدير الهاليدات Halides مثل الكلوريد Cl^- , Chloride، البروميد Bromide, Br^- وكذلك الثيوسيانات Thiocyanate, SCN^- . في هذه الطريقة تضاف كمية معلومة من نترات الفضة القياسي لمحلول العينة المراد تحليلها (Cl^- مثلاً). و يكون حجم نترات الفضة المضاف أكبر مما نحتاجه لترسيب المادة المراد تقديرها (أي كمية زائدة).



و هذا التفاعل يمثل التفاعل الأول في المعايرة..

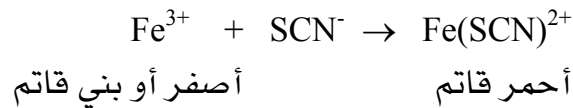
الكمية الزائدة من التفاعل أعلاه تعالير بمعايرة خلفية Back titration من أيون الثيوسيانات القياسي.

- تفاعل المعايرة الخلفية:



عند نقطة النهاية فإن أول قطرة زائدة من أيون الثيوسيانات سوف تتفاعل مع أيون الحديد الثلاثي

(الدليل) حسب التفاعل التالي:



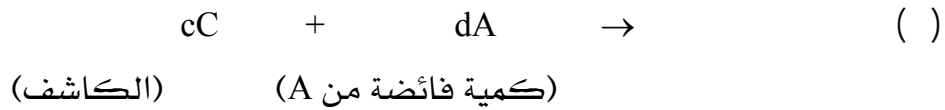
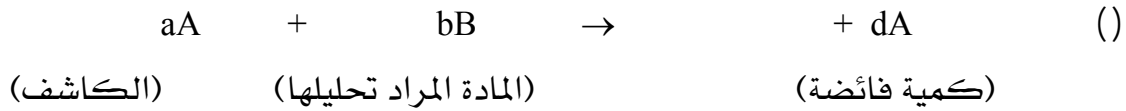
- ملاحظة: يجب ترشيح و إبعاد راسب كلوريد الفضة من تفاعل المعايرة الأولى قبل إجراء المعايرة الخلفية

و يمكن معرفة حسابات المعايرة الخلفية من المثال التالي:

مثال ١: تم تحليل عينة لتقدير الكلوريد بطريقة فولهارد ، حيث أضيف ٤٠ مل من نترات الفضة (كمية زائدة) بتركيز 0.1234 مولار إلى محلول العينة ثم تمت معايرة نترات الفضة الفائضة باستخدام الثيوسيانات (معايرة خلفية) و كان حجم الثيوسيانات عند نقطة التكافؤ 12.2 مل علما بأن مولارية Molarity الثيوسيانات تساوي 0.0930 مولار. احسب عدد ملليمولات الكلوريد في العينة ثم احسب النسبة المئوية إذا كان وزن العينة 300 ملجم.

الحل:

يجب أولاً وضع قانون عام لهذا النوع من المعايرات الخلفية بالخطوات التالية:



يحسب عدد ملليمولات المادة A الذي تم تفاعلها مع المادة B يمكن حسابه كآتي:

$$\text{Number millimoles A} = (\text{volume A} \times \text{Molar A}) - (\text{volume C} \times \text{molar C})$$

$$\text{Number millimoles B} = \text{number millimoles A} \times \frac{b}{a}$$

$$\%B = \frac{\text{Number millimoles A} \times \frac{b}{a} \times \text{atomic weight A} \times 100}{\text{Sample weight}}$$

في المثال أعلاه: A: نترات الفضة ، B: الكلوريد ، C: الثيوسيانات.

يحسب عدد ملليمولات نترات الفضة المتفاعل مع الكلوريد كالتالي:

$$\text{Number millimoles AgNO}_3 = (40 \times 0.1234) - (12.2 \times 0.093)$$

$$\text{Number millimoles AgNO}_3 = 4.94 - 1.13$$

$$\text{Number millimoles AgNO}_3 = 3.81 \text{ millimoles}$$

عدد ملليمولات الكلوريد:

$$\text{Number millimoles Cl}^- = 3.81 \times \frac{1}{1}$$

$$\text{Number millimoles Cl}^- = 3.81 \text{ millimoles}$$

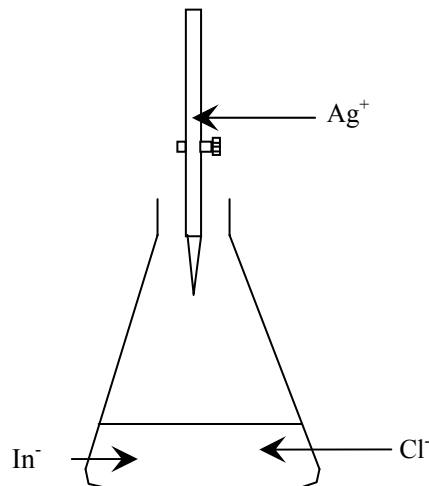
النسبة المئوية للكلوريد:

$$\% \text{ Cl}^- = \frac{3.81 \times 35.4 \times 100}{300}$$

$$\% \text{ Cl}^- = 44.96\%$$

٣ - ٢ طريقة فاجان Fajan's method:

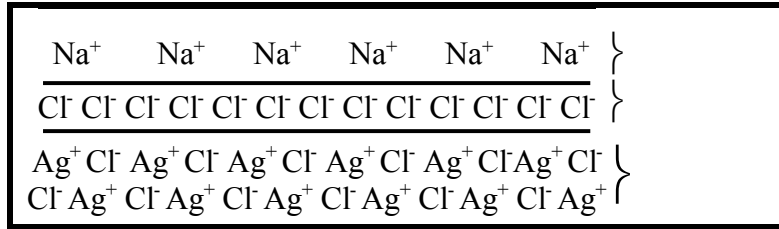
الدليل المستخدم هنا (دليل الفلوريسين) Fluorescein indicator من الأدلة التي تمتز على سطح الراسب عند نقطة التكافؤ ولا يحدث له تفاعل مع المحلول المعايير كما في حالة أدلة طريقة موهر و فولهارد (الشكل ٣).



الشكل ٣: طريقة فاجان لتقدير الكلوريد بواسطة محلول قياسي من نترات الفضة

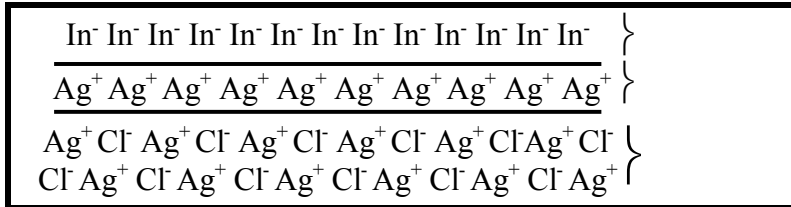
- يضاف محلول نترات الفضة القياسي من السحاحة على محلول الكلوريد مثلا في دورق المعايرة الذي يحتوي أيضا على آنيون الدليل In^- .

- قبل نقطة التكافؤ: يوجد الكلوريد بكثرة في دورق المعايرة لذا تكون Cl^- هي الطبقة الأولية المدمصة Adsorbed على سطح راسب كلوريد الفضة و التي تتناظر مع آنيون الدليل ، و عليه تكون الطبقة الثانوية المدمصة هي أيونات موجبة كالصوديوم (الشكل ٤).



الشكل ٤: ترتيب الطبقات قبل نقطة التكافؤ

- بعد نقطة التكافؤ مباشرة و عند تفاعل كل الكلوريد و ترسيبه على شكل $AgCl$ فإن أول قطرة زائدة مضافة من Ag^+ من السحاحة تكون في حالة زائدة و يصبح سطح الراسب مشحونا بشحنة موجبة ، لذا تكون أيونات الدليل In^- هي الطبقة الثانوية الممتزة (الشكل ٥).



الشكل ٥: امتزاز الدليل على سطح الراسب بعد نقطة التكافؤ

و بما أن لون الدليل الممتز يختلف عن لون الدليل غير الممتز ، نجد أن الفرق بين اللونين يمثل نقطة التكافؤ.

الفصل الخامس:

معايير الأكسدة والاختزال

١. مقدمة:

في معايير الأكسدة والاختزال يتم معايرة عامل مؤكسد بعامل مختزل أو العكس وفي هذا النوع من التفاعلات تحدث انتقالات إلكترونية بين هذه المواد المتفاعلة ويؤدي هذا إلى تغيير في عدد الأكسدة لبعض العناصر الداخلة في الصيغة الكيميائية للعامل المؤكسد والعامل المختزل. يتم إنجاز هذا النوع من المعايير مستخدماً الأدلة المرئية أو جهاز قياس الجهد بغرض معرفة نقطة النهاية. لمعايير الأكسدة والاختزال تطبيقات مفيدة ومتعددة.

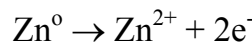
في هذا الفصل سيُعطى للطالب ، أولاً ، مراجعة للمفاهيم التالية: (أ) تعريف الأكسدة والاختزال ، (ب) العامل المؤكسد والعامل المختزل ، (ج) عدد الأكسدة ، (د) طريقة وزن المعادلات النصفية و (هـ) كيفية كتابة المعادلات الكاملة لتفاعلي الأكسدة والاختزال. ثانياً ستناقش المواضيع التالية: (أ) العوامل المؤكسدة والمختزلة وتطبيقاتها ، (ب) أنواع الأدلة المستخدمة في معايير الأكسدة والاختزال.

٢. تعريف الأكسدة والاختزال Oxidation and reduction:

١. ٢ الأكسدة Oxidation:

الأكسدة هي عملية فقدان العنصر إلكترونات واحداً أو أكثر، أي أن الأكسدة هي الزيادة في عدد الأكسدة.

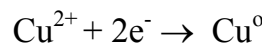
مثال:



٢. ٢ الاختزال Reduction:

الاختزال هي عملية اكتساب العنصر إلكترونات واحداً أو أكثر، أي أن الاختزال هو نقصان في عدد الأكسدة.

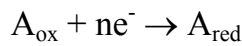
مثال:



٣. العامل المؤكسد والعامل المختزل :Oxidizing and reducing agents

٣. ١ العامل المؤكسد :Oxidizing agent

العامل المؤكسد هو المادة التي لها ميل لاكتساب الإلكترونات أي أنها تؤكسد المواد المتفاعلة معها و يحدث له اختزال في نفس الوقت و سوف نستعرض بعض الأمثلة الشائعة في المعايير في الفقرات القادمة.



٣. ٢ العامل المختزل :Reducing agent

العامل المختزل هو المادة التي لها ميل لفقد إلكترونات أي أنها تختزل المواد المتفاعلة معها و يحدث له أكسدة.



٤. عدد الأكسدة :Oxidation number

عدد الأكسدة يساوي الشحنة الموجودة على الأيون و من السهل تحديد عدد الأكسدة في الأيونات أحادية الذرة مثل Fe^{2+} و S^{2-} غير أن تحديد عدد الأكسدة ليس بهذه السهولة بالنسبة للأيونات متعددة الذرات. لتحديد عدد الأكسدة نتبع القواعد التالية:

أ. عدد الأكسدة للعناصر النقية على أي حال كانت هو دائماً يساوي صفراً مثال ذلك Ar, Cl_2, P_4 و S_8 .
ب. عدد الأكسدة لعنصر الأوكسجين في جميع مركباته يساوي (-2) ماعداً فوق الأكاسيد (Peroxides) فهو (-1).

أمثلة ل (-2): H_2O, Fe_2O_3

أمثلة ل (-1): H_2O_2, Na_2O_2

ج. عدد الأكسدة للهيدروجين في جميع مركباته يساوي (+1) ماعداً مركباته مع الفلزات فهو (-1).

أمثلة ل (+1): H_2S, NH_3

أمثلة لـ (1-): BaH_2, LiH

د. يتم حساب عدد الأكسدة لجميع العناصر الأخرى بحيث يكون مجموع أعداد الأكسدة للذرات المكونة للمركب أو الأيون مساويا لشحنة المركب أو الأيون.

مثال ١: احسب عدد الأكسدة لـ Cl في أيون البيروكلورات ClO_4^- Perchlorate.

الحل:

نفترض $x =$ عدد الأكسدة لـ Cl.

$$(4 \cdot -2) + x = -1$$

$$(-8) + x = -1$$

$$x = +7$$

مثال ٢: احسب عدد الأكسدة لـ Cr في أيون البيكرومات $Cr_2O_7^{2-}$ Dichromate.

الحل:

نفترض $x =$ عدد الأكسدة لـ Cr.

$$(2x) + (7 \cdot -2) = -2$$

$$2x - 14 = -2$$

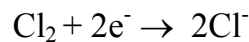
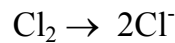
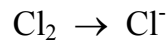
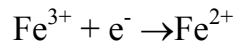
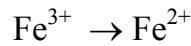
$$2x = -2 + 14$$

$$2x = +12$$

$$x = +6$$

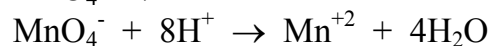
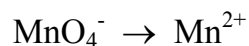
٥. المعادلات النصفية Half-equations:

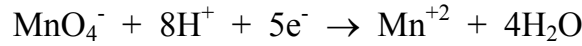
١ - ٥ أمثلة لمعادلات نصفية:



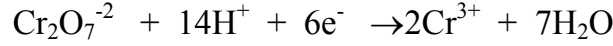
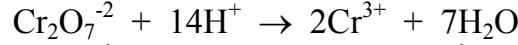
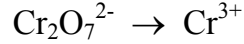
٥ - ٢ في وسط حمضي:

- أيون البرمنجنات (MnO_4^-) Permanganate ion:



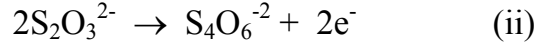
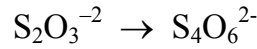
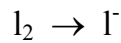


- أيون البيكرومات ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$): Dichromate ion

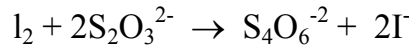


٥ . ٣ استخدام المعادلات النصفية للحصول على معادلة كاملة:

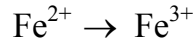
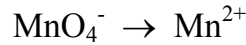
مثال ١: اكتب المعادلة الكاملة فيما يلي:



بجمع (i) و (ii) نتحصل على:



مثال ٢: اكتب المعادلة الكاملة فيما يلي:



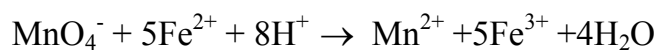
الحل:



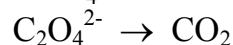
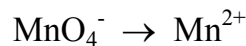
بضرب (ii) في ٥ نتحصل على الآتي:



و بجمع (i) و (iii) نتحصل على الآتي:



مثال ٣: اكتب المعادلة الكاملة فيما يلي:

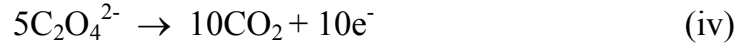


- -

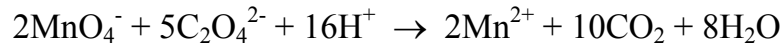
الحل:



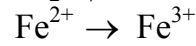
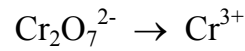
بضرب (i) في ٢ و بضرب (ii) في ٥ نتحصل على الآتي:



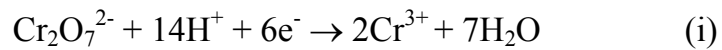
بجمع (iii) و (iv) نتحصل على:



مثال ٤: اكتب التفاعل الكامل فيما يلي:



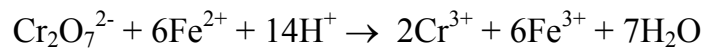
الحل:



بضرب (ii) في ٦ نتحصل على:

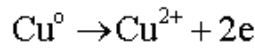
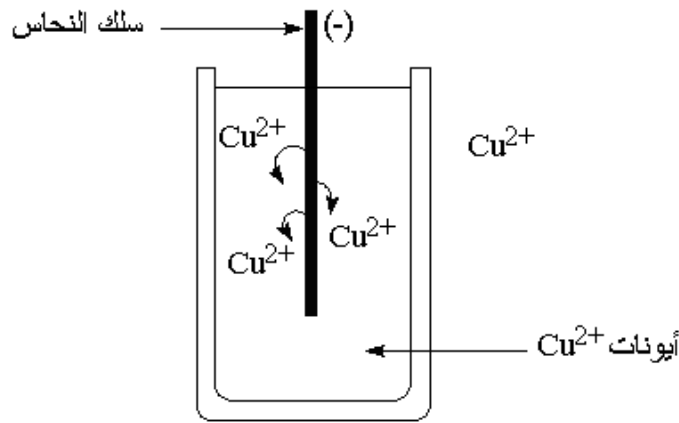


بجمع (i) و (iii) نتحصل على:



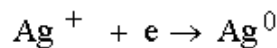
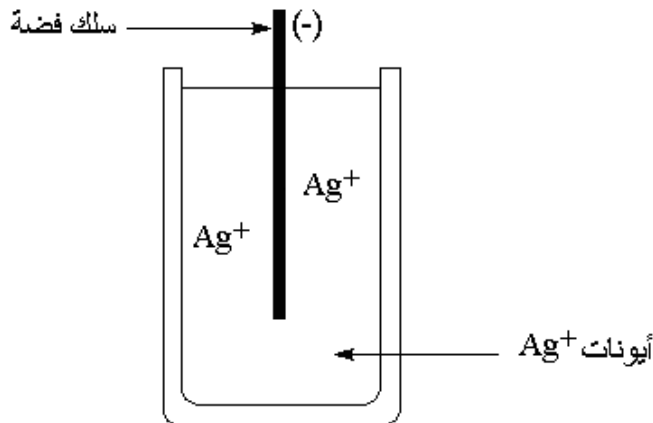
٥. الخلايا الكهروكيميائية Electrochemical Cells:

تتكون الخلية الكهروكيميائية من جزأين رئيسيين ويدعى كل جزء بنصف الخلية half cell أو قطب electrode. فمثلاً عند وضع سلك من النحاس في محلول يحتوي على أيونات النحاس Cu^{2+} ، فإن فرق جهد ينشأ بين السلك و المحلول نتيجة ميل ذرات النحاس Cu^0 لفقد إلكترونات و الذهاب إلى المحلول على هيئة أيونات Cu^{2+} (شكل ٦).



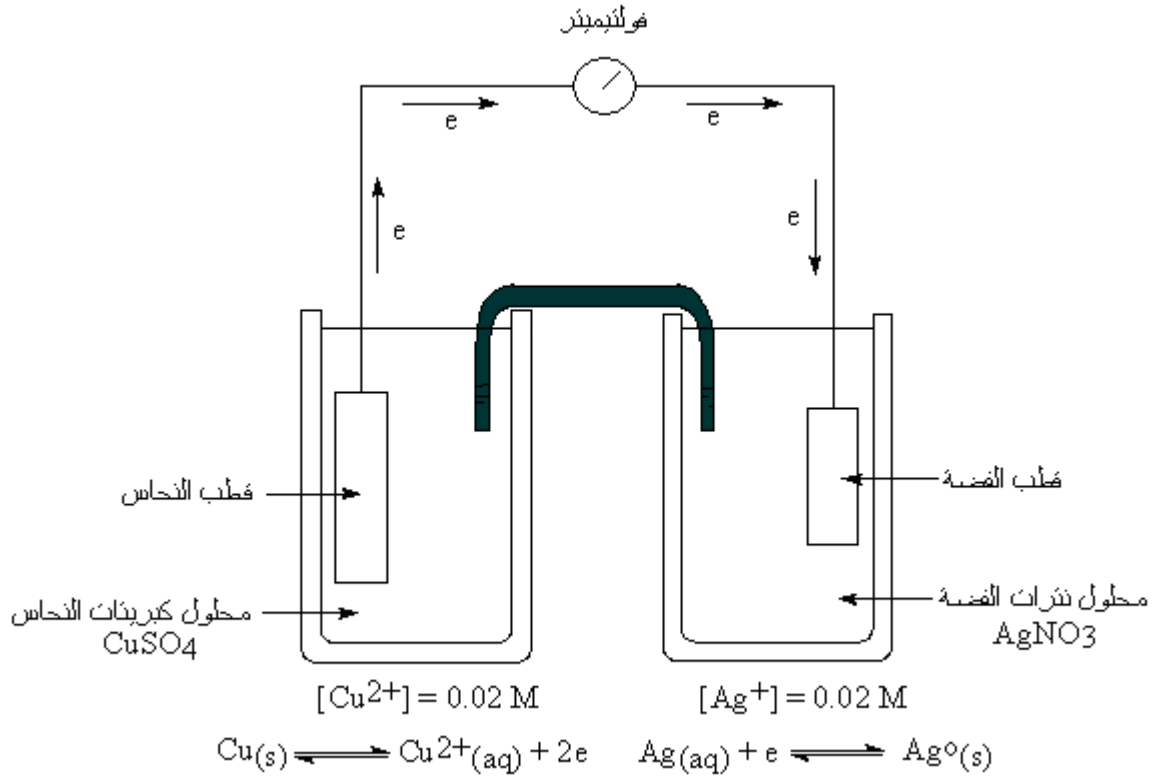
شكل (٦): قطب المصعد

ونظراً لأن تفاعل هذا القطب تفاعل أكسده (لأن هنالك زيادة في عدد الأكسدة) فإن القطب يسمى مصعد anode. في الجانب الآخر نجد أن عنصر الفضة Ag تميل أيوناتها Ag^+ لاكتساب إلكترونات و تتحول نتيجة ذلك إلى ذرات Ag^0 (شكل ٧).



شكل (٧): قطب المهبط

ونظراً لأن تفاعل هذا القطب تفاعل اختزال (نقصان في عدد الأكسدة) فإن القطب يسمى مهبط cathode. عند توصيل نصفي الخلية (القطبين) و إغلاق الدائرة الكهربائية ينشأ فرق في الجهد بينهما ينتج عنه سريان تيار كهربائي (شكل ٨).



شكل (٨) : الدائرة الكهربائية في الخلية الجلفانية

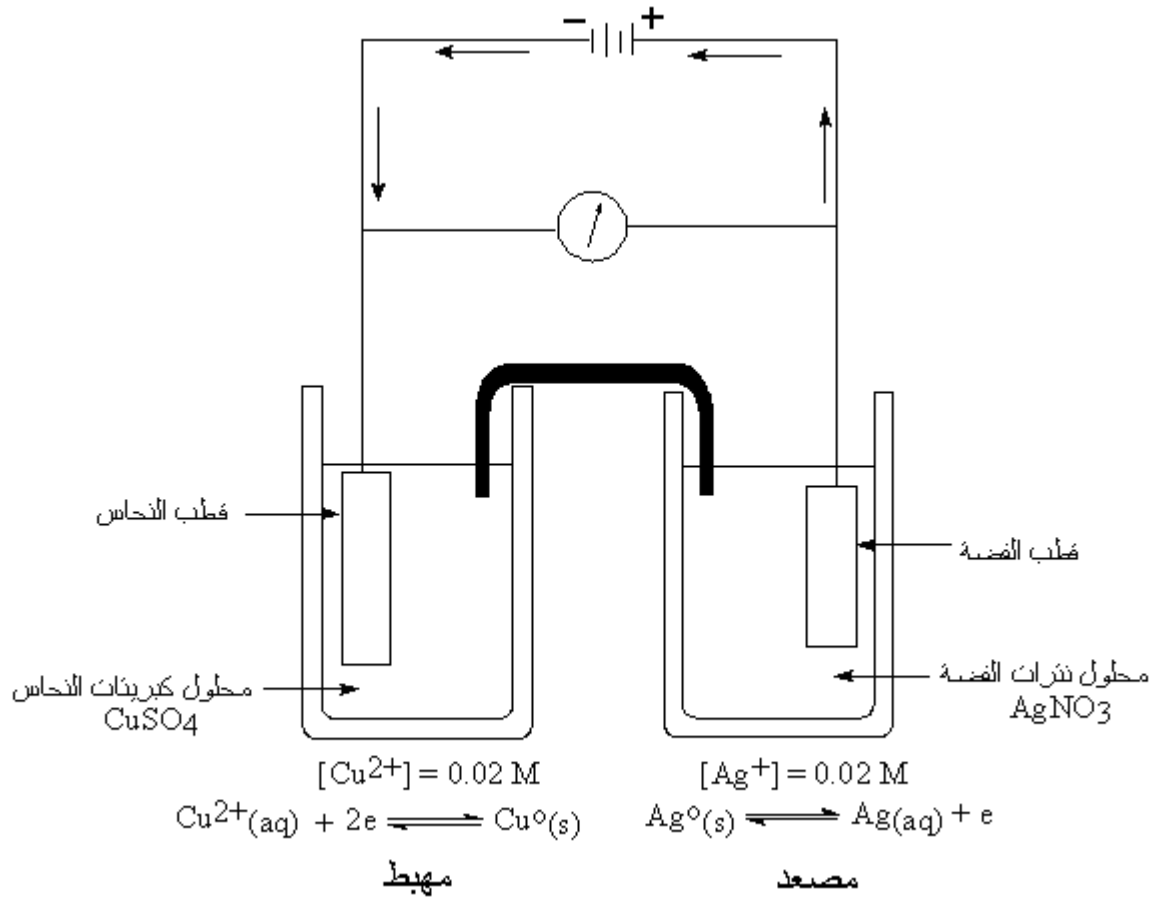
١ . ٥ أنواع الخلايا الكهروكيميائية:

١. الخلية الجلفانية Galvanic cell:

هي الخلية التي تحول الطاقة الكيميائية تلقائياً إلى طاقة كهربائية و مثال ذلك البطاريات التي تُخزن الطاقة الكهربائية. التفاعلات التي تحدث في هذا النوع من الخلايا هي تفاعلات أكسده واختزال و نلاحظ في الشكل (٨) سريان الإلكترونات من المصعد عبر السلك الخارجي إلى المهبط و عند استنفاد أحد مكونات أي من القطبين تعتبر الخلية ميتة أي أنها أُستهلكت.

٢. الخلية الإلكتروليتية Electrolytic cell:

و هي الخلية التي تحتاج إلى طاقة كهربائية من مصدر خارجي لحدوث التغير الكيميائي. ويمكن تحويل الخلية الجلفانية التي في الشكل (٨) إلى خلية إلكترولية و ذلك بتوصيل طرف التوصيل الموجب للبطارية (مصدر خارجي) لقطب الفضة و طرف التوصيل السالب لقطب النحاس. ونلاحظ في الشكل (٩) أدناه أن سريان الإلكترونات يكون في الاتجاه المعاكس و التفاعلات تتحول إلى غير تلقائية. النحاس (تفاعل اختزال) بينما الفضة (تفاعل أكسدة).



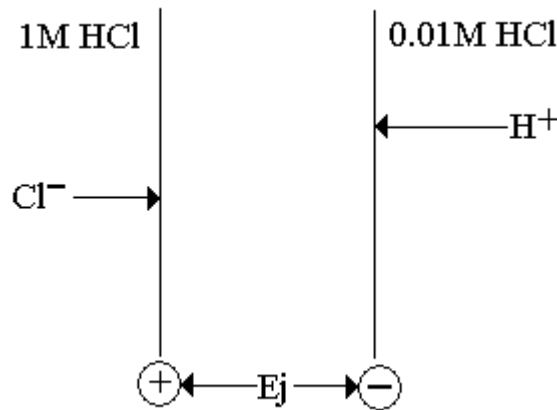
شكل (٩): خلية إلكترولية

القنطرة الملحية:

نلاحظ في الشكلين وجود هذه القنطرة و التي تستخدم لتوصيل نصفي الخلية وهي تحتوي على محلول مشبع من ملح إلكتروليتي مثل كلوريد البوتاسيوم (KCl) تكون سرعة إنتشار أيوناته السالبة و الموجبة متقاربة و ذلك لتفادي جهد اتصال السائل (Ej) Liquid Junction Potential.

جهد اتصال السائل:

ينشأ عند سطح التلامس بين محلولين مختلفين في تركيبهما الكيميائي و يعود هذا لاختلاف سرعة الأيونات و يمكن تفسير هذه الظاهرة بالرجوع للشكل (١٠) أدناه حيث نلاحظ وجود فرق جهد بسيط جداً (ملي فولت) و ذلك بسبب اختلاف سرعة أيونات H^+ و Cl^- .



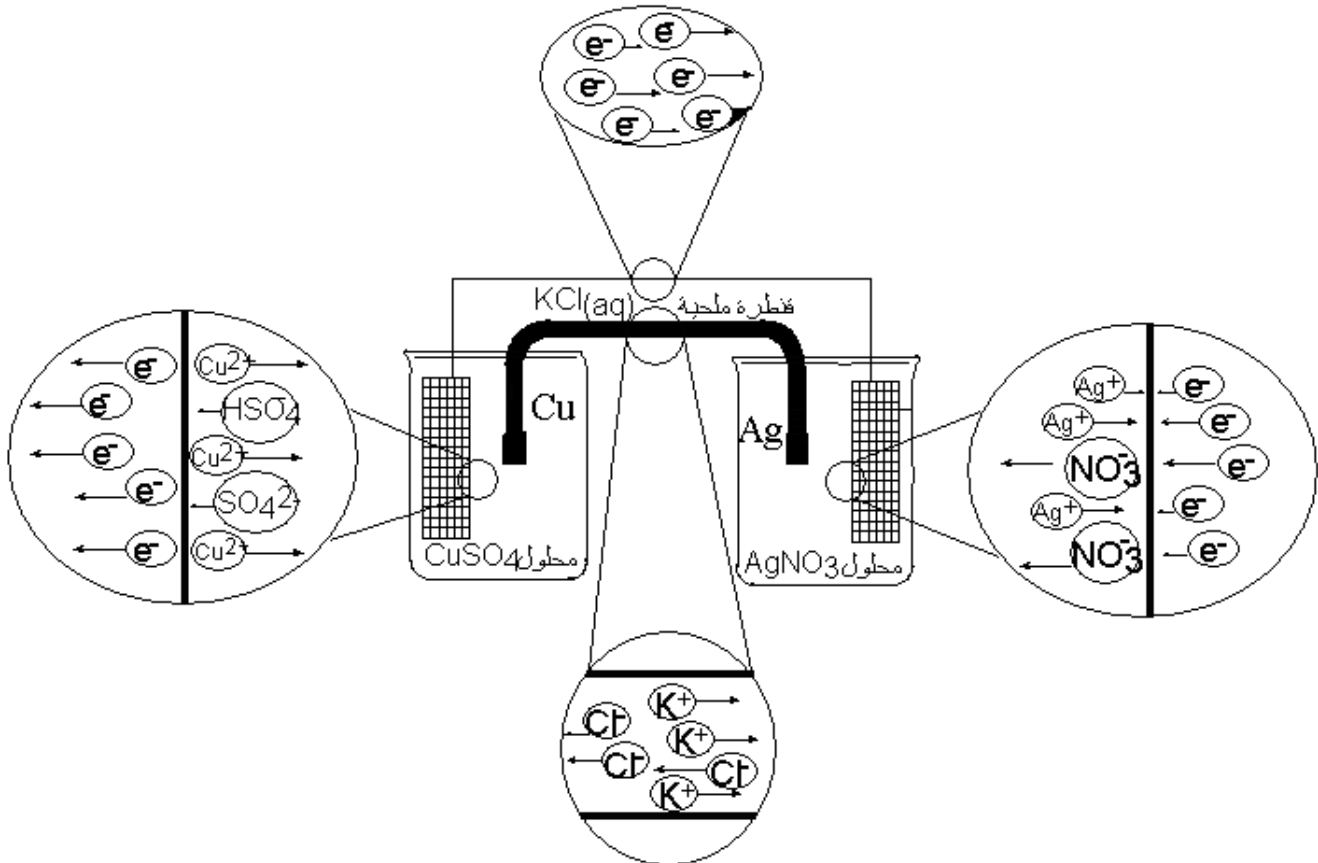
شكل (١٠): اختلاف سرعة الأيونات تسبب نشوء جهد صغير عند سطح التلامس

هذا الجهد يجب أن يكون في أقل قيمة ممكنة و ثابتة حتى لا تؤثر في قياسات جهد الخلية. لا توجد طريقة لإلغائها و لكن من الممكن تقليلها إلى أقل قيمة و ذلك باستخدام قنطرة ملحية سرعة أيوناتها متقاربة.

٢.٥ التيار في الخلايا الكهروكيميائية:

يتم نقل الكهرباء خلال الخلية الكهروكيميائية بواسطة ثلاث طرق (شكل ١١):

١. تحمل الإلكترونات الكهرباء داخل الأقطاب و كذلك خلال الموصل (السلك) الخارجي.
 ٢. تحمل الأيونات الموجبة و السالبة الكهرباء داخل الخلية (الأيونات الموجبة مثل Cu^{2+} ، Ag^+ تتجه بعيداً عن قطب النحاس بينما الأيونات السالبة مثل SO_4^{2-} ، HSO_4^- ، NO_3^- تتجه بعيداً عن قطب الفضة).
 ٣. التوصيل الأيوني للمحلول يزوج coupled بالتوصيل الإلكتروني في الأقطاب بواسطة تفاعل الاختزال على المهبط و تفاعل الأكسدة على المصعد.
- داخل القنطرة الملحية نجد أن أيونات Cl^- تهاجر نحو وعاء النحاس بينما أيونات K^+ تهاجر نحو وعاء الفضة.



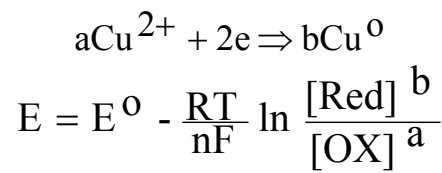
شكل () : التيار في الخلايا الكهروكيميائية.

٣.٥ جهد القطب:

جهد القطب يعبر عن:

ميل تفاعل ذلك القطب لكسب أو لفقد إلكترونات.

ويمكن حساب جهد القطب عن طريق استخدام معادلة نيرنست Nernst Equation:
و الذي يعبر عن اعتمادية الجهد على التركيز فمثلاً للتفاعل:



حيث أن:

E^0 = جهد القطب القياسي ، ثابت للقطب المعين (ويتم إيجاده بالمقارنة مع قطب الهيدروجين القياسي).

E = جهد القطب في التركيز المعين (متغير حسب تركيز الأيونات الداخلة في نصف التفاعل).

R = ثابت الغاز $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T = درجة الحرارة المطلقة و تساوي 298 K في درجة حرارة 25°C .

F = ثابت فراداي 96485 C .

\ln = اللوغاريتم الطبيعي $2.303 \log_{10}$

n = عدد مولات الإلكترونات التي تظهر في نصف التفاعل.

$[\text{Red}]$ = التركيز المولاري للشكل المختزل.

$[\text{OX}]$ = التركيز المولاري للشكل المؤكسد.

عند تعويض القيم العددية للثوابت المذكورة و تحويل اللوغاريتم الطبيعي إلى لوغاريتم للأساس

عشرة نحصل على:

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{OX}]^a}$$

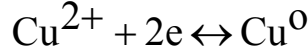
يجب ملاحظة:

أنه يتم التعويض عن تركيز المواد الصلبة و السوائل النقية بالوحدة أي،

$$[] = 1$$

أمثلة:

١. احسب جهد الاختزال (جهد القطب) للتفاعل النصفى التالي،



علماً بأن $E^0 = + 0.34 \text{ V}$

تركيز $\text{Cu}^{2+} = 0.1\text{M}$

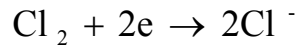
الحل:

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{OX}]^a}$$

$$E = 0.34 - \left(\frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{0.1}\right) = + 0.31 \text{ V}$$

هذا الحل ينطبق على جميع الكاتيونات.

٢. احسب جهد الاختزال (جهد القطب) للتفاعل النصفى الآتي:



علماً بأن:

$$E^0 = + 1.36 \text{ V}$$

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-2}\text{M}$$

الحل:

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{OX}]^a}$$

$$E = + 1.36 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{(10^{-2})^2}{1}$$

$$E = 1.36 + (2 \times 0.0592)$$

$$\underline{E = + 1.48 \text{ V}}$$

هذا الحل ينطبق على جميع الأنيونات.

ملاحظات هامة:

العناصر الأقوى إختزالاً من الهيدروجين "عامل مختزل" تُعطي جهد إشارة سالب مثل

$$\text{anode} \text{ فهو } \text{Zn} = - 0.763$$

العناصر التي قوة إختزالها أقل من الهيدروجين "عامل مؤكسد" تُعطي جهد إشارة موجبة مثل

cathode مهبط $Cu = + 0.34$ ∴ فهو مهبط

الخلاصة: العناصر الأكثر إيجابية مهبط و العناصر الأقل إيجابية مصعد (أنظر الجدول ٢).

جهد الخلية:

لحساب جهد الخلية نقوم أولاً بحساب جهد المهبط E_c و جهد المصعد E_a باستخدام معادلة نيرنست

و من ثم نعوض في القانون التالي:

$$E_{cell} = E_c - E_a$$

الجدول (٢): السلسلة الكهروكيميائية

التفاعل	E^0 بالفولت عند درجة حرارة 25 C^0
$Cl_{2(g)} + 2e \leftrightarrow 2Cl^-$	+ 1.359
$O_{2(g)} + 4H^+ + 4e \leftrightarrow 2H_2O$	+ 1.229
$Br_{2(aq)} + 2e \leftrightarrow 2Br^-$	+ 1.087
$Br_{2(l)} + 2e \leftrightarrow 2Br^-$	+ 1.065
$Ag^+ + e \leftrightarrow Ag_{(s)}$	+ 0.799
$Fe^{3+} + e \leftrightarrow Fe^{2+}$	+ 0.771
$I_3^- + 2e \leftrightarrow 3I^-$	+ 0.536
$Cu^{2+} + 2e \leftrightarrow Cu_{(s)}$	+ 0.337
$UO_2^2 + 4H^+ + 2e \leftrightarrow U^{4+} + 2H_2O$	+ 0.334
$Hg_2Cl_{2(s)} + 2e \leftrightarrow 2Hg_{(l)} + 2Cl^-$	+ 0.268
$AgCl_{(s)} + e \leftrightarrow Ag_{(s)} + Cl^-$	+ 0.222
$Ag(S_2O_3)^{3-}_2 + e \leftrightarrow Ag_{(s)} + 2S_2O^{2-}_3$	+ 0.017
$2H^+ + 2e \leftrightarrow H_{2(g)}$	0.000
$AgI_{(s)} + e \leftrightarrow Ag_{(s)} + I^-$	- 0.151
$PbSO_{4(s)} + 2e \leftrightarrow Pb_{(s)} + SO^{2-}_4$	- 0.350
$Cd^{2+} + 2e \leftrightarrow Cd_{(s)}$	- 0.403
$Zn^{2+} + 2e \leftrightarrow Zn_{(s)}$	- 0.763

٦. منحنيات معايرات الأكسدة والاختزال:

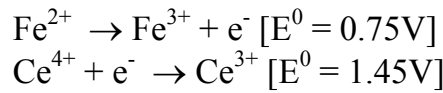
نأخذ مثلاً معايرة 100 مل من Fe^{2+} تركيزه ٠,١ مولار مع Ce^{4+} تركيزه ٠,١ مولار. أحجام السيريوم المضافة هي: ١٠، ٥٠، ٩٠، ٩٩، ٩٩,٩٩، ١٠٠,١، ١٠١، ١١٠، ١٩٠ (مل). لمناقشة ورسم هذا النوع من المنحنيات لابد من الرجوع لمعادلة نيرنست Nernst equation.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

$$E = E^0 + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

E = الجهد في التركيز المعين، E^0 = الجهد القياسي، R = ثابت الغاز $8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ، $[Ox]$ = تركيز الجزء المؤكسد، $[Red]$ = تركيز الجزء المختزل، F = ثابت فراداي (coulombs) 96485 C ، T = درجة الحرارة المطلقة (298)، \ln = اللوغاريتم الطبيعي $\log_{2.303}$ ، n = عدد الإلكترونات.

في هذا المثال:



في هذا المثال لدينا نظامين:

١. النظام $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0.0591}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

٧. النظام $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$

$$E_1 = E_2^0 + \frac{0.0591}{1} \log \left[\frac{Ce^{4+}}{Ce^{3+}} \right]$$

لجهد E_1	حجم السيريوم الرباعي (مل)
$[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = 10/90, E_1 = 0.69$	10
$[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = 50/50, E_1 = 0.75$	50
$[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = 90/10, E_1 = 0.81$	90
$[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = 99/1, E_1 = 0.87$	99
$[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = 99.99/0.1, E_1 = 0.93$	99.99

عند نقطة النهاية:

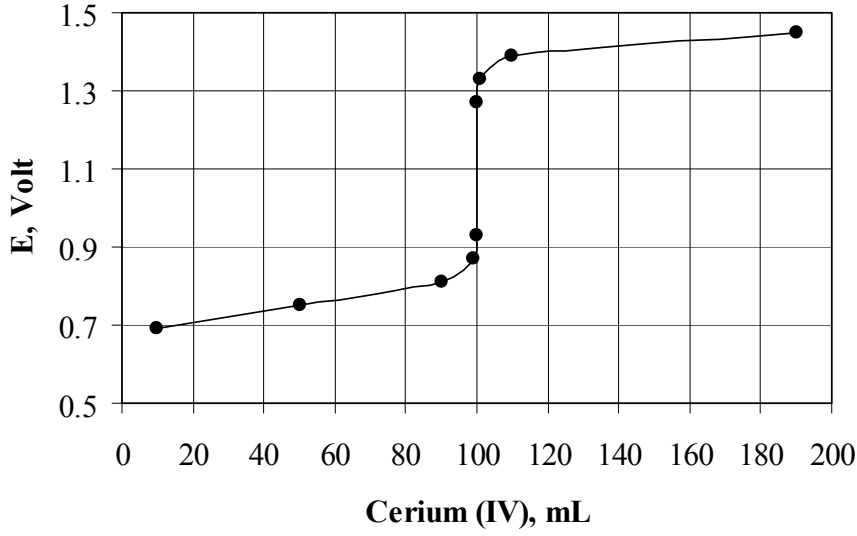
$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}] \text{ و } [Ce^{4+}] = [Fe^{2+}]$$

$$\frac{E_1^0 + E_2^0}{2} = \frac{0.75 + 1.45}{2} = 1.10 \text{ V}$$

- عند إضافة Ce^{4+} من السحاحة بعد نقطة النهاية يرتفع $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$.

الجهد E_2	حجم السيريوم الرباعي (مل)
$[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}] = 0.1/100, E_2 = 1.27$	100.1
$[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}] = 1/100, E_2 = 1.33$	101
$[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}] = 10/100, E_2 = 1.39$	110
$[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}] = 90/100, E_2 = 1.45$	190

من نتائج الحسابات السابقة يمكن الحصول على رسم المنحنى التالي (الشكل ١):



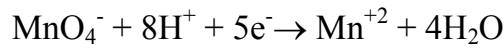
الشكل ١: العلاقة بين حجم Ce^{4+} المضاف و جهد المعايرة

٧. العوامل المؤكسدة وطبيعتها:

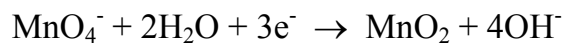
٧. ١ برمنجنات البوتاسيوم Potassium permanganate:

برمنجنات البوتاسيوم هو عامل مؤكسد قوي و هو من أكثر العوامل المؤكسدة و المستخدمة في المختبرات لكنه في نفس الوقت لا يعتبر مادة قياسية أولية، و ذلك لأنها تحتوي على 2 % من ثاني أكسيد المنجنيز كشوائب كما أنه يتحلل تدريجياً عند التخزين. لذا يجب تعييره Standardization بواسطة حمض الأوكساليك أو الحديد الثنائي Fe^{2+} . و يتم اختزال البرمنجنات إلى مكونات مختلفة حسب وسط التفاعل.

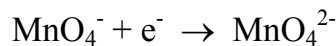
أ. في وسط حمضي:



ب. في وسط متعادل يميل قليلاً للقاعدية:



ج. في وسط قاعدي قوي:

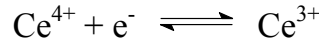


طريقة تحضير محلول برمنجنات البوتاسيوم:

١. توزن الكمية المطلوبة في ساعة زجاجة و يتم نقلها إلى كأس سعة 1500 مل.
٢. يضاف حوالي لتر من الماء ثم يتم التسخين حتى الغليان لفترة نصف ساعة.
٣. يبرد المحلول ثم يرشّح خلال صوف زجاجي أو بوتقة زجاجية ملبدة لإزالة الشوائب (لا يتم ترشيحه خلال ورق الترشيح لأنه يقوم باختزال البرمنجنات).
٤. يجمع الرشيع في وعاء تم غسله مسبقا بمخلوط حمض الكروم.
٥. يحفظ محلول البرمنجنات في مكان بعيد عن ضوء الشمس و الأفضل استخدام زجاجة بنية اللون.
٦. يتم تعيير محلول البرمنجنات للتأكد من مولاريتته الحقيقية (مادة قياسية ثانوية) باستخدام حمض الأوكساليك أو الحديد الثنائي.

٢.٧ السيريوم الرباعي (IV) Cerium:

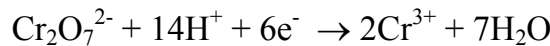
السيريوم الرباعي عامل مؤكسد قوي في وسط حمض الكبريتيك و يتم اختزاله حسب التفاعل التالي:



يمتاز عن البرمنجنات في أنه لا يؤكسد أيون الكلوريد و أن ناتج تفاعله كما في المعادلة أعلاه فقط بصرف النظر عن الرقم الهيدروجيني للمحلول. تطبيقات البرمنجنات و السيريوم متشابهة و بالذات في الوسط الحمضي ، حيث يستخدمان في معايرة U , Ti , W , Mo, V , Fe , H₂O₂ , Sn و حمض الأوكساليك.

٣.٧ بيكرومات البوتاسيوم Potassium dichromate:

قوة أكسدة بيكرومات البوتاسيوم K₂Cr₂O₇ أقل من البرمنجنات و لكنها تعتبر مادة قياسية أولية و تستخدم في وسط حمضي (حمض كبريتيك مخفف أو حمض كلوريد الهيدروجين). و يتم اختزاله حسب التفاعل التالي:



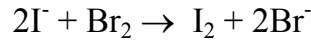
من تطبيقاته الهامة تقدير الحديد في وسط حمض الهيدروكلوريك.

٧ - ٤ برومات البوتاسيوم Potassium bromate:

تعتبر برومات البوتاسيوم $KBrO_3$ مادة قياسية أولية و لكنها غالبا ما تستخدم في المعايير غير المباشرة و يعتبر مصدراً مهماً للبروم Br_2 حسب التفاعل التالي:



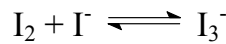
من التطبيقات الهامة لهذه المادة تحليل المواد العضوية التي تتفاعل مع البروم Br_2 ، حيث تضاف كمية زائدة من محلول قياسي من برومات البوتاسيوم لمحلول المادة المراد تحليلها و يضاف أيضا كمية زائدة من بروميد البوتاسيوم KBr ، و بعد تحويل الوسط إلى حمض يُترك المحلول لفترة زمنية حتى تمام تفاعل البروم مع المادة العضوية المراد تحليلها. لتقدير البروم الزائد بعد التفاعل يضاف إلى وسط التفاعل كمية زائدة من يوديد البوتاسيوم KI و يحدث التفاعل التالي:



اليود الناتج يتم تقديره بواسطة ثيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ حيث يكون تركيز اليود معادلا لتركيز البروم و الذي بدوره يعادل تركيز الحمض العضوي المراد تحليله.

٧ - ٥ اليود Iodine:

يعتبر اليود مادة أولية و يمكن تنقيته عند الضرورة بواسطة التسامي و لأن اليود شحيح الذوبان فيضاف إليه يوديد البوتاسيوم Potassium iodide, KI مما يساعد على ذوبانه مكونا أيون اليود الثلاثي I_3^- و يمكن استخدام اليود في المعايير بطريقتين و هما: الطرق المباشرة و غير المباشرة.

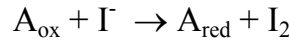


أ - الطرق المباشرة (Iodimetric methods) Direct methods:

لكونه عاملا مؤكسدا ضعيفا فإن تطبيقاته محدودة و من هذه التطبيقات تقدير $As(III)$ ، $Sb(III)$ ، $Sn(II)$ ، H_2S ، SO_3^{2-} و أيضا تقدير الماء في المواد العضوية بواسطة طريقة كارل - فيشر و يتم تطبيقاته المباشرة في وسط متعادل أو حمضي.

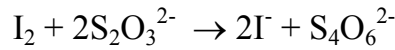
ب. الطرق غير المباشرة (Iodometric methods) Indirect methods:

في هذه الحالة يضاف زيادة من محلول يوديد البوتاسيوم KI إلى المادة المراد تحليلها في وسط حمضي ، ثم يعاير اليود المتحرر بواسطة محلول قياسي من ثيوكبريتات الصوديوم حسب التفاعل التالي:



علما بأن A يمثل المادة المراد تحليلها.

ثم يعاير اليود المتحرر مع ثيوكبريتات الصوديوم كما في التفاعل التالي:



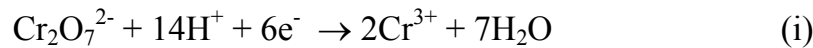
و من تطبيقات هذه الطريقة تقدير تركيز Cr^{3+} ، Cu^{2+} ، ClO^- ، Br_2 ، Cl_2 ، $Cr_2O_7^{2-}$.

مثال على طرق اليود غير المباشرة:

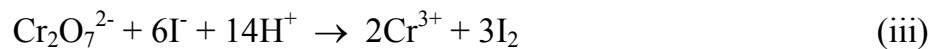
عينة وزنها 0.2 جم بها مادة الكروم Cr^{3+} تمت أكسدتها إلى البيكرومات $Cr_2O_7^{2-}$ ، ثم أضيف إليها كمية زائدة من يوديد البوتاسيوم KI ، اليود المتحرر (لتفاعل اليوديد I^- مع البيكرومات) تمت معايرته مع الثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}$ القياسي تركيزه 0.1 مولار فإن كان حجم الثيوكبريتات عند نقطة التكافؤ يساوي 22.15 مل ، احسب عدد مولات الكروم ثم احسب النسبة المئوية.

الحل:

قبل البدء بالحل لابد من كتابة المعادلات و وزنها لمعرفة عدد المولات المتفاعلة:



بضرب المعادلة (ii) $\times 3$ و جمعها نحصل على المعادلة التالية:



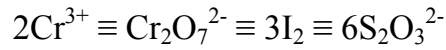
المعادلة رقم (iii) تمثل تفاعل البيكرومات مع يوديد البوتاسيوم KI قبل المعايرة. أما المعادلة التالية فتمثل تفاعل المعايرة:



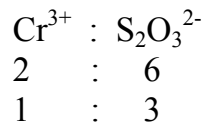
بجمع (iv) و (v) نحصل على:



نسب التفاعل قبل المعايرة و بعدها يكون كما يلي:



و عليه يكون:



لحساب عدد مولات الكروم نحسب أولا عدد مولات $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

$$\text{number of } \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ moles} = \frac{22.15}{1000} \times 0.1$$

$$\text{number of } \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ moles} = 2.215 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

ثانيا نحسب عدد مولات Cr^{3+} .

$$\text{number of } \text{Cr}^{3+} \text{ moles} = \frac{1}{3} \times \text{number of } \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ moles}$$

$$\text{number of } \text{Cr}^{3+} \text{ moles} = \frac{1}{3} \times 2.215 \times 10^{-3}$$

$$\text{number of } \text{Cr}^{3+} \text{ moles} = 7.38 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

نحسب الآن النسبة المئوية للكروم:

$$\text{Cr}^{3+} (\%) = \frac{\text{number of moles} \times \text{atomic weight} \times 100}{\text{sample weight (g)}}$$

$$\text{Cr}^{3+} (\%) = \frac{7.38 \times 10^{-4} \times 52.0 \times 100}{0.2}$$

$$\text{Cr}^{3+} (\%) = 19.19\%$$

٨. العوامل المختزلة وتطبيقاتها Reducing agents and their applications

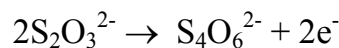
يجب ملاحظة أن معظم العوامل المختزلة تتفاعل مع الأوكسجين الجوي و تتم أكسدتها، أي أنها غير ثابتة. لذا لا تستخدم في التقدير المباشر للعوامل المؤكسدة بل تستخدم غالباً في طرق التقدير غير المباشرة و من هذه العوامل:

٨. ١ محاليل الحديد الثنائي (II) Iron

يتم تحضيره غالباً من كبريتات الحديد الثنائي الأمونية $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و لأن Fe^{2+} يتأكسد بسهولة بالأوكسجين في المحاليل المتعادلة لذا يتم تحضيره في وسط حمضي (0.5 مولار من حمض الكبريتيك) علماً بأن هذا يكون ثابتاً ربما ليوم واحد فقط. من تطبيقاته غير المباشرة، تقدير تركيز الكثير من المواد المؤكسدة مثل الكرومات، السيريوم، الألمنيوم و النترات، حيث تضاف كمية زائدة من Fe^{2+} القياسي للمادة المراد تقديرها ثم يتبعها معايرة ما زاد عن التفاعل مع كرومات البوتاسيوم مثلاً و من ثم يتم معرفة تركيز المادة.

٨. ٢ ثيوكبريتات البوتاسيوم Potassium thiosulfate

لا يعتبر ثيوكبريتات البوتاسيوم $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ من المواد القياسية الأولية بسبب (١) وجود ماء التبلور (٢) و لكونه يتحلل ببطء عند تخزينه. و تتم أكسدته إلى $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ بفعل العوامل المؤكسدة:



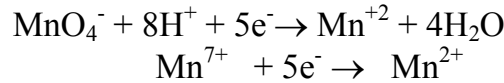
يتم استخدامه في الطرق غير المباشرة حيث يستخدم في معايرات المواد المؤكسدة التي يتحرر فيها اليود.

٩. أدلة معايرات الأكسدة والاختزال Redox titration indicators :

من الواضح أنه في معايرات الأكسدة والاختزال يمكن تعيين نقطة النهاية للمعايرات عن طريق رسم العلاقة بين الجهد وحجم المحلول كما تم توضيحه من قبل. إلا أنه من الأسهل استخدام الأدلة الكيميائية، وهناك ثلاثة أنواع: الدليل الذاتي، الأدلة النوعية و أدلة الأكسدة و الاختزال الحقيقي.

٩ - ١ الدليل الذاتي Self indicator :

برمنجنات البوتاسيوم $KMnO_4$ تمتاز بلونها البنفسجي الغامق و التي تتحول بفعل العوامل المختزلة مثل Fe^{2+} إلى Mn^{2+} عديم اللون حسب التفاعل التالي:



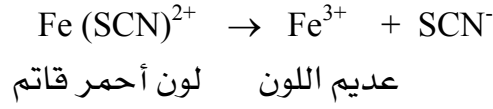
لذا عند استخدام برمنجنات البوتاسيوم كعامل مؤكسد في معايرات الأكسدة و الاختزال لا نحتاج إلى دليل خارجي بل نستخدم الخاصية المذكورة أعلاه كدليل ذاتي. فعند إضافة البرمنجنات (من السحاحة) إلى محلول المادة المختزلة مثل Fe^{2+} (في الدورق) في وسط حمضي فإن المحلول سيظل عديم اللون و ذلك لتحويل Mn^{7+} في MnO_4^- إلى Mn^{2+} حسب التفاعل أعلاه و لكن عند نقطة النهاية (اختفاء Fe^{2+} و تحويله إلى Fe^{3+}) فإن أول قطرة زائدة من MnO_4^- سوف تحول لون المحلول إلى لون MnO_4^- البنفسجي دالا على نهاية المعايرة.

٩ - ٢ الأدلة النوعية Specific indicators :

يعتبر النشا من أشهر الأمثلة لهذا النوع من الأدلة و الذي يعطي مركباً معقداً ذا لون أسود مزرق مع اليود. هذا اللون الناتج يعطي دلالة على نهاية التفاعل في المعايرات التي يتحرر أو يختفي فيها اليود عند نقطة التكافؤ.

و من الأمثلة الأخرى أيون الثيوسيانات SCN^- . فمثلا في معايرة الحديد الثلاثي Fe^{3+} (في الدورق) مع محلول التيتانيوم Ti^{3+} (في السحاحة) نشاهد اختفاء لون الدليل الأحمر القاتم المعقد للحديد الثلاثي مع الدليل

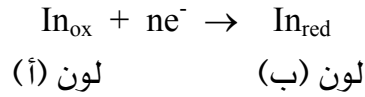
$Fe(SCN)^{2-}$ عند نقطة النهاية و ذلك بسبب أن أول قطرة زائدة من Ti^{3+} بعد نقطة التكافؤ تتفاعل مع Fe^{3+} المرتبط بـ SCN^- لذا يتفكك معقد الدليل مع Fe^{3+} حسب التفاعل التالي:



يجب ملاحظة أن الأدلة النوعية و الدليل الذاتي يعتمدان في عمليهما (تغيير لون الدليل) على طبيعة المادة المعاييرة و المراد تحليلها و لا يعتمدان على جهد محلول المعاييرة عند نقطة النهاية.

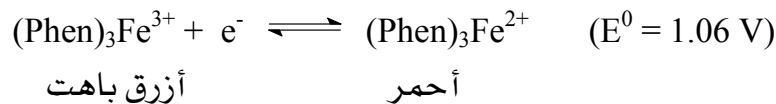
٩-٣ أدلة الأكسدة و الاختزال الحقيقية True oxidation-reduction indicators:

هذه مواد يتغير لونها من خلال أكسدتها أو اختزالها ، أي أن لون هذه الأدلة يعتمد على جهد محلول المعاييرة ، علما بأن لون شكلها المؤكسد يختلف عن لون شكلها المختزل.



من أهم أنواع هذه الأدلة ، دليل معقد 10,1 فنانثرولين الحديد (II) و يسمى اختصارا بـ فروين و يعطى الرمز $(Phen)_3Fe^{2+}$.

هذا الدليل يتحول من شكله المؤكسد إلى شكله المختزل في جهد قدره 1.06 V و يتغير لونه من أزرق إلى أحمر.



و لغرض اختيار أدلة الأكسدة و الاختزال الحقيقية لآبد من توفر شرطين و هما (١) معرفة جهد قطب الدليل القياسي و (٢) معرفة جهد تفاعل المعايرة E. فمثلا في معايرة الحديد الثنائي Fe^{2+} مع السيريوم الرباعي Ce^{4+} نجد أن جهد الخلية (المعايرة) عند نقطة التكافؤ يساوي 1.10 V ، و من الجدول (٣) نجد أن الدليل المناسب لهذه المعايرة هو دليل معقد 10,1 فانثرولين الحديد (II) (فروين).

الجدول (٣) : أمثلة لأدلة الأكسدة و الاختزال الحقيقية

E^0 In	لون الشكل المختزل	لون الشكل المؤكسد	اسم الدليل
+1.1V	أحمر	أزرق	معقد ١٠,١ فنانثرولين الحديد II
+0.85V	عديم اللون	أحمر بنفسجي	حامض ثنائي فينيل أمين
+0.28V	عديم اللون	أزرق	المثيلين الأزرق

الفصل السادس :

التحليل الوزني

١. مقدمة :

طريقة التحليل الوزني هي إحدى الطرق التقليدية للتحليل الكمي ذات دقة و مصداقية عالية والتي تعتمد على ترسيب الأيون المراد تقديره على شكل مادة شحيحة الذوبان. يوزن الراسب بدقة بعد تجفيفه أو حرقه و يحسب وزن الأيون المراد تقديره مستعملا وزن الراسب و صيغته الكيميائية. يوصف في هذا الفصل الخطوات الخاصة بالتحليل الكمي الوزني بما فيها تحضير العينة بالطريقة الصحيحة لعملية ترسيب المادة المراد تقديرها ، كيفية الحصول على راسب على شكل نقي و قابل للترشيح و عملية الترشيح و التجفيف أو الحرق لتحويل الراسب إلى شكل الصورة الموزونة. كما يراجع المتدرب قاعدة حاصل الإذابة و تطبيقاتها للمركبات الشحيحة الذوبان. و أخيرا يتعرف المتدرب على العمليات الحسابية لحساب كمية المادة المراد تقديرها مستخدما وزن الراسب و صيغته الكيميائية.

٢. خطوات التحليل الوزني :

يمكن تلخيص خطوات التحليل الوزني كما يلي :

٢. ١ إذابة العينة Sample dissolution :

- تجفف العينة لمدة ساعتين على الأقل عند درجة حرارة 100 - 120 درجة مئوية.
- تحسب تغيرات الوزن مثل فقدان الماء أو بعض المكونات المتطايرة.
- تذاب العينة في المذيب المناسب.

٢. ٢ المعالجة الأولية للمحلول :

أثناء هذه الخطوة تختار الظروف المناسبة لعملية الترسيب، مثلا :

١. الرقم الهيدروجيني.
٢. حجم المحلول.
٣. درجة الحرارة التي تقلل من ذوبانية الراسب.
٤. فصل المتدخلات.

٢ - ٣ الترسيب Precipitation:

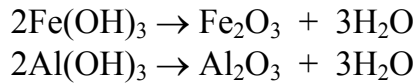
الترسيب هو عزل المكون المطلوب تقديره عن بقية المكونات الموجودة في المحلول و ذلك عن طريق تكوين راسب.

٢ - ٤ التجفيف Drying أو الحرق Ignition:

يتم التجفيف عند درجة حرارة 100 - 120 درجة مئوية و لكن أثناء هذه العملية يمكن أن تتغير الصيغة الكيميائية لجزء من بعض الرواسب إلى صيغة أخرى و هذا يؤدي إلى تكوين مزيج من صيغتين كيميائيتين غير معروفتين و هذا بدوره يؤدي إلى خطأ في الحسابات.

مثال:

لتقدير الحديد و الألمنيوم يتم ترسيب هذه العناصر على هيئة هيدروكسيد الحديد $Fe(OH)_3$ و هيدروكسيد الألمنيوم $Al(OH)_3$ على التوالي. و تسمى هذه الهيدروكسيدات الصورة المترسبة Precipitated form أي بعبارة أخرى هي صيغة الراسب قبل التجفيف. أثناء التجفيف يتحول جزء من هذه الهيدروكسيدات إلى أوكسيدات الحديد Fe_2O_3 و الألمنيوم Al_2O_3 كما يلي:



لتجنب تكوين مزيج من صيغتين كيميائيتين (هيدروكسيدات الحديد و الألمنيوم و أكاسيد الحديد و الألمنيوم في هذه المثال) يتم حرق Ignition هذه الرواسب عند درجة حرارة عالية لكي يتحول الراسب من الصورة المترسبة إلى صورة واحدة ثابتة و تعرف هذه الصيغة بالصورة الموزونة Weighed form. و تمثل Fe_2O_3 و Al_2O_3 الصورة الموزونة في هذا المثال.

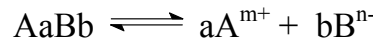
٣. صفات الرواسب في طرق التحليل الوزني:

١. يجب أن تكون قابلية ذوبان الراسب قليلة جدا (راسب شحيح الذوبان).
٢. يجب أن تكون بلورات الراسب ذات حجم مناسب، بحيث يمكن ترشيحها و لكن يجب أن لا تكون صغيرة جدا بحيث يمكن أن تمر عبر ثغرات بوتقة الترشيح.
٣. يجب أن يبقى الراسب مستقرا.

٤. يجب أن يكون العامل المرسب المستخدم خاصا إذ يعمل على ترسيب المادة المراد ترسيبها فقط.

٤. قاعدة حاصل الإذابة Solubility Product Rule :

قاعدة حاصل الإذابة: إن حاصل ضرب التراكيز المولارية لمحلول إلكتروليت مشبع شحيح الذوبان مرفوع كل منهما إلى أس يساوي عدد أيوناته في صيغته الكيميائية، يكون ثابتا عند درجة حرارة ثابتة. نفترض أن لدينا محلول إلكتروليت $AaBb$ مشبعا فإنه يحدث إتران بين الأيونات الموجودة في المادة و تلك الذائبة في المحلول.



عند تطبيق قانون فعل الكتلة (أو الإتران الكيميائي) نجد أن ثابت الإتران الكيميائي K يساوي:

$$K = \frac{[A^{m+}]^a \times [B^{n-}]^b}{[AaBb]} \quad (1)$$

$$[A^{m+}]^a \times [B^{n-}]^b = K[AaBb] \quad (2)$$

بما أن المادة $AaBb$ شحيحة الذوبان فإن تركيزها يبقى ثابتاً تقريبا. لنفترض أن k يساوي

$[AaBb]$

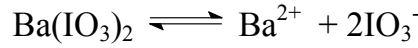
المعادلة (2) تصبح:

$$[A^{m+}]^a [B^{n-}]^b = kK \quad (3)$$

بما أن K و k ثابتان نحصل على ثابت جديد K_{sp} و هو ثابت حاصل الإذابة Solubility product constant :

$$K_{sp} = [A^{m+}]^a \times [B^{n-}]^b \quad (4)$$

مثال: طبق قاعدة حاصل الإذابة على الآتي:



بتطبيق قاعدة حاصل الإذابة نجد أن K_{sp} يساوي:

$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}] \times [\text{IO}_3^-]^2$$

مثال:

احسب الذوبانية S لمركب كلوريد الفضة AgCl علماً بأن ثابت حاصل الإذابة لـ AgCl يساوي: $K_{sp} = 1.02 \times 10^{-10}$

الحل: نفترض أن الذوبانية $\text{Cl}^- = S$ و $\text{Ag}^+ = S$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-]$$

$$K_{sp} = S \times S$$

$$K_{sp} = S^2$$

$$K_{sp} = 1.02 \times 10^{-10} = S^2$$

$$S = \sqrt{1.02 \times 10^{-10}} = 1.01 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

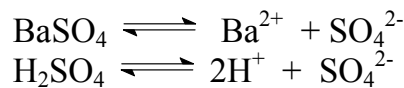
٥. العوامل التي تؤدي إلى ذوبانية المواد المترسبة:

٥-١ درجة الحرارة:

في معظم المواد نجد أن الارتفاع في درجة الحرارة تزيد في ذوبانية الراسب و بالتالي في حاصل الإذابة.

٥-٢ تأثير الأيون المشترك:

نفترض أننا أضفنا H_2SO_4 إلى BaSO_4 في محلوله المشبع.



الأيون المشترك في هذا المثال هو أيون الكبريتات SO_4^{2-} و الذي يتفاعل مع Ba^{2+} ليعطي كبريتات الباريوم غير المتفكك و لهذا يقلل الأيون المشترك من ذوبانية المادة المترسبة (كبريتات الباريوم).

٣. ٥ حجم الجسيمات:

كلما كانت الجسيمات صغيرة الحجم كلما كانت الذوبانية عالية.

٤. ٥ إضافة المواد العضوية المذيبة القابلة للامتزاج:

مثال الإيثانول و الميثانول: تقلل هذه المذيبات من ذوبانية المادة المترسبة الغير عضوية و السبب في ذلك هو أن المذيبات العضوية لها قطبية أقل من قطبية الماء.

٦. حسابات التحليل الوزني:

يمكن إيجاد كمية المادة المجهولة سواء كانت عنصرا أو مركبا أو أيونا عن طريق حساب كمية المادة من وزن الراسب و المعامل الوزني Gravimetric factor.

٦. ١ المعامل الوزني Gravimetric factor:

يحسب المعامل الوزني (GF) Gravimetric factor كما يلي:

$$GF = \frac{MW \text{ (or atomic weight) of analyte}}{MW \text{ of weighed substance}} \times \frac{a}{b}$$

علما بأن:

MW : الوزن الجزيئي.

analyte : المادة المراد تقديرها.

Weighed substance : المادة الموزونة.

a : عدد مولات المادة المراد تقديرها.

b : عدد مولات المادة الموزونة.

يوضح الجدول (٤) كيفية حساب المعامل الوزني لبعض الأمثلة.

الجدول (٤): أمثلة عن كيفية حساب المعامل الوزني

المادة المراد تقديرها	المادة الموزونة	المعامل الوزني
Cl ⁻	AgCl	$\frac{Cl^-}{AgCl}$
Fe ³⁺	Fe ₂ O ₃	$\frac{2 \times Fe}{Fe_2O_3}$
HgO	Hg ₅ (IO ₆) ₂	$\frac{5 \times HgO}{Hg_5(IO_6)_2}$

٢.٦ تقدير كمية المادة المراد تقديرها:

تحسب كمية المادة المراد تقديرها كالآتي:

$$\text{Weight of analyzed substance (g)} = GF \times \text{weight of precipitate (g)}$$

٣.٦ طريقة حساب النسبة المئوية للمادة المراد تقديرها:

تحسب النسبة المئوية للمادة المراد تقديرها كالآتي:

$$\text{Weight \% of analyzed substance} = \frac{GF \times \text{weight of precipitate (g)}}{\text{weight of sample (g)}} \times 100$$

مثال:

احسب وزن أيون الكلوريد في 0.204 جرام من راسب كلوريد الفضة (AgCl) علما بأن الوزن الجزيئي لـ AgCl يساوي 143.3 و الوزن الذري لـ Cl يساوي 35.5 و وزن العينة يساوي 0.5 جرام ثم أحسب النسبة المئوية للكلوريد في العينة.

الحل:

$$GF = \frac{35.5}{143.3}$$

$$GF = 0.2478$$

$$\text{Weight of Cl}^- = 0.2478 \times 0.204$$

$$\text{Weight of Cl}^- = 0.05 \text{ g}$$

$$\text{Cl}^- (\%) = \frac{0.2478 \times 0.204}{0.5} \times 100 = 10.11\%$$

امتحان ذاتي رقم ١ (الفصل الأول)

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي.

١. فرق بين الحرق الجاف و الحرق الرطب.
٢. فرق بين التحليل النوعي و التحليل الكمي.
٣. اشرح طريقة أخذ عينة من الماء.
٤. ما هو الهدف من استخدام تحاليل مزدوجة.
٥. اذكر العوامل التي تؤثر على اختيار طريقة القياس.
٦. اذكر مكونات الماء الملكي و نسبة كل واحد منها.

امتحان ذاتي رقم ٢ (الفصل الثاني)

أجب على الأسئلة التالية.

١. اذكر متطلبات المعايرة.
٢. اذكر أنواع معايرات التحليل الحجمي.
٣. فرق بين نقطة التكافؤ و نقطة النهاية.
٤. لماذا يجب أن يكون الوزن الجزيئي كبيراً في المادة القياسية الأولية.
٥. تمت معايرة 10 مل من حمض الهيدروكلوريك مع 15 مل من محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.04 مولار. احسب تركيز حمض الخليك.

امتحان ذاتي رقم ٣ (الفصل الثالث)

أجب على الأسئلة التالية:

١. احسب pH عند معايرة 50 مل من حمض الهيدروكلوريك تركيزه 0.1 مولار بواسطة هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.1 مولار. أحجام NaOH المضافة هي: 0 ، 5 ، 50 ، 55 مل.
٢. كيف يكون وسط المعايرة متعادلاً أو حمضياً أو قاعدياً في أنواع المعايرات التالية و لماذا. اذكر الأدلة المناسبة للكشف عن نقطة النهاية.
 - أ. معايرة حمض قوي مع قاعدة ضعيفة.
 - ب. معايرة حمض قوي مع قاعدة قوية.
 - ج. معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية.

امتحان ذاتي رقم ٤ (الفصل الرابع)

أجب على الأسئلة التالية:

١. املأ الفراغات فيما يلي:

يستخدم في طريقة موهر دليل أيون (أ) و الذي يتفاعل مع أيون (ب) عند نقطة التكافؤ و يكون راسباً أحمر مع أول قطرة زائدة من (ج) و تصلح هذه الطريقة لمعايرة أيونات (د) و (هـ) بواسطة محلول قياسي من (و)

٢. في أي وسط تجرى طريقة موهر (متعادل ، حمضي أو قاعدي) و لماذا.

٣. أجب على الآتي:

أ. اذكر اسم الكاشف ، الدليل و المجهول في طريقة فولهارد المباشرة.

ب. اكتب معادلة تفاعل المعايرة.

ج. اكتب معادلة تفاعل الدليل.

٤. اشرح كيفية عمل دليل الامتزاز في طريقة فاجان (مثال تقدير الكلوريد بواسطة نترات الفضة مع وجود دليل الفلوريسين).

امتحان ذاتي رقم ٥ (الفصل الخامس)

أجب على الأسئلة التالية:

١. فرق بين الأكسدة الاختزال.

٢. فرق بين العامل المؤكسد و العامل المختزل.

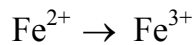
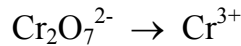
٣. احسب عدد الأكسدة لكل عنصر فيما يلي:

(أ) $FeCl_3$ ، (ب) KNO_3 ، (ج) $Fe_2(SO_4)_3$ ، (د) $Cr_2O_7^{2-}$ ، (هـ) H_2O_2 .

٤. وضح نوع التغيرات التالية أكسدة أم اختزال:

(أ) $MnO_2 \rightarrow MnO_4$ ، (ب) $SO_2 \rightarrow SO_3$ ، (ج) $OCI^- \rightarrow ClO_3^-$ ، (د) $N_2O_4 \rightarrow N_2O$

٥. اكتب التفاعل الكامل فيما يلي علماً بأن هذا التفاعل يجري في وسط حمضي:



٦. أجب على ما يلي:

(أ) اذكر اسم مادة تستخدم كدليل ذاتي في معايرات الأكسدة و الاختزال.

(ب) اذكر اسم مادة شائعة تستخدم كدليل نوعي في معايرات الأكسدة و الاختزال.

(ج) اذكر (باختصار) كيفية استخدام اليود I_2 في طرق التحليل غير المباشرة.

امتحان ذاتي رقم ٦ (الفصل السادس)

أجب على الأسئلة التالية :

١. اذكر خطوات التحليل الوزني.
٢. اذكر صفات الرواسب في التحليل الوزني.
٣. احسب الذوبانية (S) لكرومات الفضة Ag_2CrO_4 علماً بأن ثابت حاصل الإذابة لهذا المركب الشحيح الذوبان يساوي $K_{sp} = 1.9 \times 10^{-12}$.
٤. أذابت عينة وزنها 0.2010 جرام و تم ترسيب Fe على شكل Fe_2O_3 و وجد أن وزنه يساوي 0.1106 جرام. احسب وزن عنصر الحديد و نسبته المئوية في العينة المذابة.

إجابة الامتحان الذاتي رقم ١

١. تحرق العينة في حالة تقدير عناصر غير عضوية في مادة عضوية و يمكن التخلص من المواد العضوية بحرقها في فرن حرق (الحرق الجاف) أو تسخينها في أحماض مؤكسدة (الحرق الرطب).
٢. الهدف من التحليل النوعي هو معرفة مكونات العينة أما التحليل الكمي فيستخدم لتقدير نسبة هذه المكونات.
٣. طريقة أخذ عينة من الماء:
 - تقدير المكونات العضوية (مثل الدهون ، الزيوت ، المذيبات ، ...): تؤخذ العينة في عبوة من الزجاج المقوي (مثل البيريكس Pyrex) تم وضعها في فرن حرق عند درجة 450 درجة مئوية قبل عملية أخذ العينة بـ 24 ساعة.
 - تقدير المكونات غير العضوية: تؤخذ العينة في عبوة من البولييمر مثل PTFE polytetrafluoroethylene.
- يجب ترشيح العينة أثناء أو مباشرة بعد أخذها و هذا لمنع امتصاص العناصر المذابة من طرف المواد المعلقة (أقل من 45 ميكرون). كما يجب حفظ العينة في حالة عدم تحليلها كما يلي:
 - يُحفظ بالعينة عند درجة 4 درجة مئوية لمنع التبخر أو التحلل البيولوجي (biodegradation). للمكونات المراد تحليلها.
 - في حالة تحليل الكاتيونات ، يضاف حمض النيتريك النقي مباشرة بعد عملية الترشيح حتى يصبح الأس الهيدروجيني يساوي (2 = pH) و ذلك لمنع ترسب الكاتيونات على جدران العبوة.
٤. الهدف من إجراء تحاليل مزدوجة هو قياس دقة التحليل.
٥. العوامل التي تؤثر على اختيار طريقة القياس هي: سرعة طريقة التحليل ، الدقة و المصدقية ، الوقت المتوفر للتحليل ، عدد العينات.
٦. يتكون الماء الملكي من خليط من حمض الهيدروكلوريك و حمض النيتريك بنسبة ١:٣ على التوالي.

إجابة الامتحان الذاتي رقم ٢

١. متطلبات المعايرة:

١. أن يكون التفاعل بين المحلولين بسيطاً ويمكن تمثيله بمعادلة كيميائية موزونة.
٢. يجب أن يكون التفاعل سريعاً.
٣. أن يكون من الممكن الاستدلال على لحظة انتهاء التفاعل (نقطة النهاية).
٤. عدم ظهور تفاعلات جانبية.
٥. يجب أن يكون التفاعل كيميا بحيث يكون توازن التفاعل متجهاً باتجاه أقصى اليمين.

٢. أنواع معايرات التحليل الحجمي هي:

١. معايرات الأحماض والقواعد.
٢. معايرات الترسيب.
٣. المعايرات التي تتضمن تكوين مركب مقعد.
٤. معايرات الأكسدة والاختزال.

٣. نقطة النهاية هي النقطة التي يظهر عندها تغير مرئي في المحلول أما نقطة التكافؤ هي اللحظة التي يكون عندها التفاعل كاملاً و اتحادياً Stoichiometric بين الكاشف و المجهول.
٤. للتقليل من نسبة الخطأ عند الوزن.
٥. 0.06 مولار.

إجابة الامتحان الذاتي رقم ٣

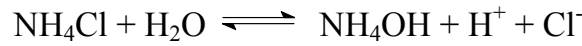
١. عند 0 مل من NaOH ، pH = 1.00 .

عند 5 مل من NaOH ، pH = 1.09 .

عند 50 مل من NaOH ، pH = 7.00 .

عند 55 مل من NaOH ، pH = 11.68 .

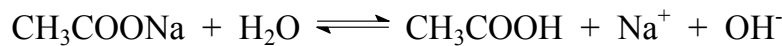
٢. أ. في معايرة حمض قوي بقاعدة ضعيفة يكون وسط المعايرة عند نقطة التكافؤ حمضي وذلك لتكون ملح كلوريد الأمونيوم NH_4Cl الذي يتفكك في الماء و ينتج عن ذلك ارتفاع في تركيز H^+ كما هو موضح في المعادلة التالية:



و الدليل المناسب هو دليل الميثيل البرتقالي.

ب. معايرة حمض قوي مع قاعدة قوية. يكون pH متعادلاً عند نقطة التكافؤ نظراً لتواجد كلوريد الصوديوم الذي لا يؤثر على الرقم الهيدروجيني و الأدلة المناسبة هنا هي الفينولفتالين و الميثيل البرتقالي.

ج. في معايرة حمض ضعيف و عند نقطة التكافؤ يتحول الحمض الضعيف حمض الخليك إلى ملح خلات الصوديوم CH_3COONa الذي يذوب في الماء كما يلي:



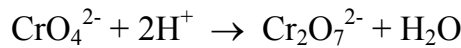
و من هذه المعادلة نستنتج أن نقطة التكافؤ ستقع في الجزء القاعدي. و الدليل المناسب هنا هو الفينولفتالين.

إجابة الامتحان الذاتي رقم ٤

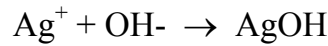
١. (أ). الكرومات ، (ب). الفضة ، (ج). الفضة ، (د). الكلوريد ، (هـ). البروميدي ، (و). نترات الفضة.

٢. يجب إنجاز هذه الطريقة في رقم هيدروجيني $pH = 8$ وذلك للأسباب التالية:

أ. إذا كان المحلول حمضياً يحدث التفاعل الجانبي التالي حيث يتحول الدليل إلى مادة أخرى وهي البيكرومات مما يقلل من الدليل.

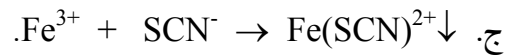
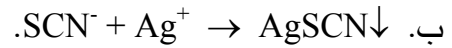


ب. و إذا كان المحلول قاعديا نجد أن أيونات الفضة تترسب على هيئة هيدروكسيد الفضة. وهذا بالطبع يؤثر على أداء المحلول المعايير و يعطي نتائج سلبية. و يمكن إضافة كربونات الكالسيوم للحفاظ على الرقم الهيدروجيني.



٣.

أ. الكاشف: أيون الثيوسيانات ، الدليل: الحديد الثلاثي ، المجهول: أيون الفضة.



٤. الدليل المستخدم هنا (دليل الفلوريسين) Fluorescein indicator من الأدلة التي تمتز على سطح الراسب عند نقطة التكافؤ و لا يحدث له تفاعل مع المحلول المعايير كما في حالة أدلة طريقة موهر وفولهارد.

- يضاف محلول نترات الفضة القياسي من السحاحة على محلول الكلوريد مثلا في دورق المعايرة والذي يحتوي أيضا على أنيون الدليل In^- .

- قبل نقطة التكافؤ: يوجد الكلوريد بكثرة في دورق المعايرة لذا يكون Cl^- هي الطبقة الأولية الممتزة Adsorbed على سطح راسب كلوريد الفضة و التي تتنافر مع أنيون الدليل ، و عليه تكون الطبقة الثانوية الممتزة هي أيونات موجبة كالصوديوم.

- بعد نقطة التكافؤ مباشرة و عند تفاعل كل الكلوريد و ترسيبه على شكل $AgCl$ فإن أول قطرة زائدة مضافة من Ag^+ من السحاحة تكون في حالة زائدة و يصبح سطح الراسب مشحونا بشحنة موجبة ، لذا تكون أيونات الدليل In^- هي الطبقة الثانوية الممتزة.

و بما أن لون الدليل الممتز يختلف عن لون الدليل غير الممتز ، نجد أن الفرق بين اللونين يمثل نقطة التكافؤ.

إجابة الامتحان الذاتي رقم ٥

١. الأكسدة هي عملية فقدان العنصر إلكترونًا أو أكثر أما الاختزال فهي عملية اكتساب العنصر إلكترونًا أو أكثر.
٢. العامل المؤكسد يكسب إلكترونات أما العامل المختزل يفقد إلكترونات.
٣. (أ) $Cl = -1$ ، $Fe = +3$ ، (ب) $K = +1$ ، $O = -2$ ، $N = +5$ ، (ج) $O = -2$ ، $Fe = +3$ ، $S = +6$ ، (د) $O = -2$ ، $Cr = +6$ ، (هـ) $O = -1$ ، $H = +1$.
٤. (أ) أكسدة ، (ب) أكسدة ، (ج) اختزال ، (د) اختزال.
٥. $Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O + 6Fe^{3+}$.
٦. (أ) برمنجنات البوتاسيوم ، (ب) النشا ، (ج) في معايرات اليود غير المباشرة يضاف زيادة من محلول يوديد البوتاسيوم KI إلى المادة المراد تحليلها في وسط حمضي ، ثم يعاير اليود المتحرر بواسطة محلول قياسي من ثيوكبريتات الصوديوم.

إجابة الامتحان الذاتي رقم ٦

١. (أ) إذابة العينة ، (ب) المعالجة الأولية للمحلول ، (ج) الترسيب ، (د) التجفيف أو الحرق.
٢. ١. يجب أن تكون قابلية ذوبان الراسب قليلة جدا (راسب شحيح الذوبان).
٢. يجب أن تكون بلورات الراسب ذات حجم مناسب ، بحيث يمكن ترسيبها و لكن يجب أن لا تكون صغيرة جدا بحيث يمكن أن تمر عبر ثغرات بوتقة الترشيح (Filter).
٣. يجب أن يبقى الراسب مستقرا عند درجة حرارة المعايرة.
٤. يجب أن يكون العامل المرسلب المستخدم خاصا إذ يعمل على ترسيب المادة المراد ترسيبها فقط.
٣. $S = 7.8 \times 10^{-5}$ مولار.
٤. وزن الحديد = 0.07735 جرام ، النسبة المئوية للحديد = 38.49 % .

الكيمياء (نظري)

أساسيات الكيمياء العضوية

الوحدة الثانية : أساسيات الكيمياء العضوية

الجدارة:

وصف الأسس النظرية العامة للكيمياء العضوية و وصف الهيدروكربونات و الهاليدات و الكحولات و الألدهيدات و ألكيتونات و الأحماض الكربوكسيلية من حيث التسمية والتحضير والتفاعلات والخواص الفيزيائية.

الأهداف:

عندما تكتمل هذه الوحدة تكون لديك القدرة على:

١. معرفة نوع المركب العضوي بناءً على المجموعة الفعالة.
٢. تحديد نوع التفاعل العضوي وذلك بمعرفة المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل.
٣. تسمية أغلب الهيدروكربونات و الهاليدات و الكحولات و الألدهيدات و ألكيتونات و الأحماض الكربوكسيلية.
٤. تحديد ظروف التفاعل اللازمة لتحضير هذه المركبات العضوية.
٥. الإلمام بالخواص الفيزيائية و التمييز بين المركبات المختلفة.

الوقت المتوقع:

١٦ ساعات.

متطلبات الجدارة:

معرفة ما سبق دراسته في "جميع الحقائق السابقة".

الوسائل المساعدة :

٥. جهاز عرض رأسي Overhead Projector.

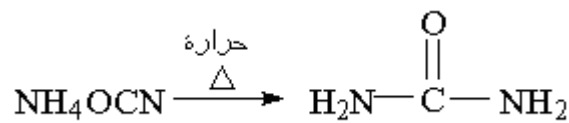
٦. نماذج فراغية للمركبات العضوية.

الفصل الأول :

أسس عامة

١. مقدمة

تعتبر الكيمياء العضوية أحد أهم فروع الكيمياء ، حيث تدرس بناء وتركيب وخواص وتفاعلات تحضير مركبات عنصر الكربون والذي خصص له العلماء فرعا كيميائيا مستقلا تبعا لخواصه الكيميائية والفيزيائية المميزة عن بقية العناصر الكيميائية ، وعنصر الكربون في هذه المركبات العضوية يكون وجوده متزامنا مع عناصر عدة منها الهيدروجين الذي يعتبر الرفيق الغالب وجوده في المركبات عموما وكذلك الأوكسجين والنيتروجين والهالوجينات وأحيانا بعض العناصر الأخرى مثل الفسفور والكبريت وغيرها ، وقد سُمي هذا الفرع من الكيمياء بهذا الاسم بناء على اعتقاد وتصور خاطئ بأن هذه المركبات جميعها كانت تتبع بشكل أو بآخر للعمليات الحيوية والكائنات الحية وبشكل أدق من مصادر حيوانية ونباتية ، وبقي هذا الاعتقاد سائدا حتى تمكن العالم فولر Wohler من الحصول على مادة اليوريا (وهي مادة عضوية وإحدى مكونات البول) من مواد غير عضوية وذلك بتسخين سيانات الأمونيوم ، كما في المعادلة التالية:



وبعد تلك التجربة ، أصبح واضحا ، أنه يمكن الحصول على المركبات العضوية من مصادر غير حية ، كما انه يمكن تصنيفها في المختبر. وأفرد العلماء بعد ذلك لهذه المركبات التي تتبع العمليات أو الصور الحيوية فرعا للكيمياء العضوية يسمى الكيمياء الحيوية

إن عدد المركبات العضوية المعروفة حتى الآن تزيد على ثلاثة ملايين مركب ، وهذا العدد يفوق بمرات كثيرة عدد المركبات غير العضوية . كما أن الآلاف من المركبات العضوية الجديدة يكتشف كل

عام. ويرجع السبب في ذلك أن المركبات العضوية تتكون بشكل رئيس من عنصر الكربون والذي له القدرة على عمل روابط مع نفسه ومع غيره من العناصر .

ودراسة الكيمياء العضوية مهمة جداً في كثير من المجالات التي تؤثر بشكل مباشر أو غير مباشر في حياة الإنسان وسعادته. فهي كيمياء المكونات الأساسية للنباتات والحيوانات ، كالبروتينات والكربوهيدرات والفيتامينات والمواد الدهنية والإنزيمات والهرمونات وغيرها ، كما أن المركبات العضوية مهمة في صناعة الملابس التي نلبسها ، والوقود الذي نستعمله في المصانع ، ولتحريك السيارات والطائرات والسفن ، كما تدخل الكيمياء العضوية في صناعة الأدوية والعقاقير ، كما تدخل في صناعة الورق والمطاط والبلاستيك ، والمبيدات الحشرية والاسمدة ، والمتفجرات وغيرها، ويعد البترول والغاز الطبيعي والفحم من أهم المصادر التي نحصل منها على الكثير من المركبات العضوية.

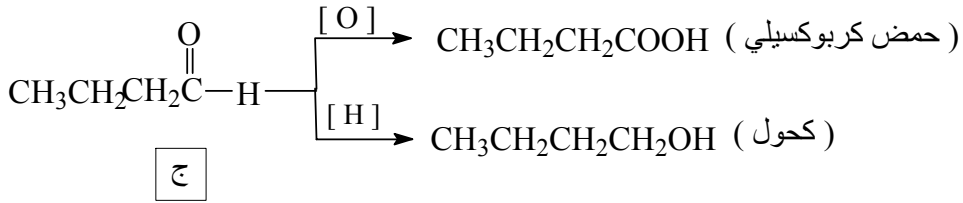
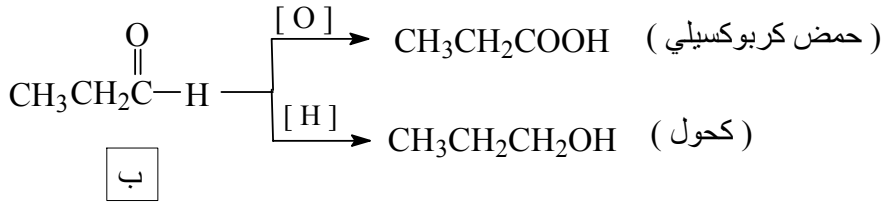
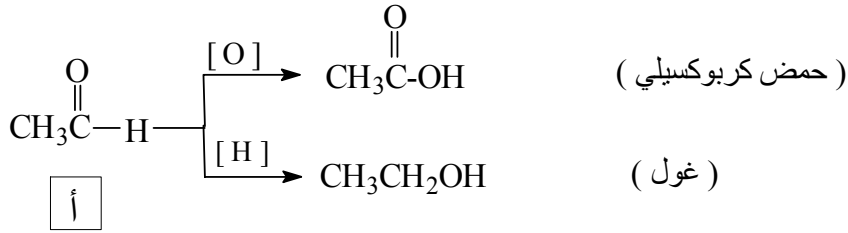
ولتسهيل دراسة هذا العدد الكبير من المركبات العضوية ، فقد قسمت تلك المركبات إلى عدد من المجموعات التي لها تشابه كبير في الخواص الفيزيائية والكيميائية . وقد بني هذا التقسيم على مفهوم المجموعات الوظيفية Functional Groups . وتعرف المجموعة الوظيفية بأنها عبارة عن الجزء الفعال من المركب العضوي ، الذي تجري عليه معظم التفاعلات الكيميائية ويحدد كثير من الخواص الفيزيائية للمركب . فالمجموعة الوظيفية التي تشير إلى الأغوال على سبيل المثال ، هي مجموعة الهيدروكسيل (OH -) مرتبطة برابطة مفردة مع ذرة كربون مهجنة من نوع sp^3 . وسنحاول في هذا الفصل إعطاء لمحة موجزة عن المجموعات الوظيفية المهمة ، والتعرض بشكل مبسط للتسمية والخواص الفيزيائية والخواص الكيميائية ، أما التفاصيل فستترك لمقررات متخصصة ومتقدمة في الكيمياء العضوية .

٢. المجموعة الفعالة Functional Group :

يطلق لفظ المجموعة الفعالة على ذرة أو مجموعة من الذرات توجد في تركيب جزيء المركب العضوي وتحدد فعالية هذا المركب . فعلى سبيل المثال فإن كلا من المركبات ا، ب، ج يحتوي مجموعة

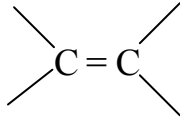
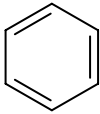
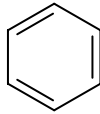
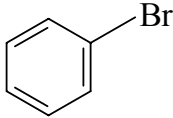
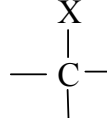
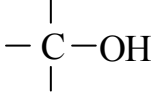
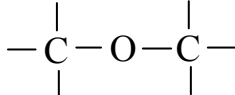
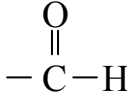
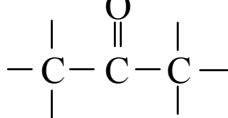
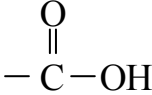
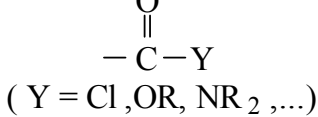

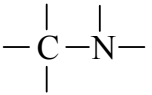
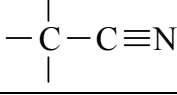
المميزة الألدهيدات . لهذه المركبات الثلاثة صفات وخواص كيميائية متشابهة فكل واحد

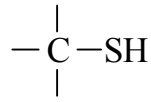
منها يمكن أكسدته واختزاله إلى حمض كربوكسيلي وكحول على التوالي :



وكما يتضح من التفاعلات السابقة أنه على الرغم من اختلاف البنية التركيبية للمركبات الثلاثة إلا أنها جميعا تعطي نواتج متشابهة نظرا لوجود مجموعة الالدهيد (-CHO) المشتركة في تركيبها بغض النظر عن بقية الجزيء . وعليه فان المجموعة الفعالة هي الجزء النشط في جزيء المركب العضوي ، ووفقا لذلك فإنه يتم تقسيم المركبات العضوية إلى طوائف محددة . وفكرة تقسيم المركبات العضوية إلى طوائف كل منها تضم آلاف المركبات ولكن بمجموعات فعالة معينة ، لها أهمية كبيرة خاصة فيما يتعلق بتسمية المركبات العضوية و كذلك تحديد موقع التفاعل في جزيئات هذا المركب . ويبين جدول (١ - ١) أهم المجموعات الفعالة .

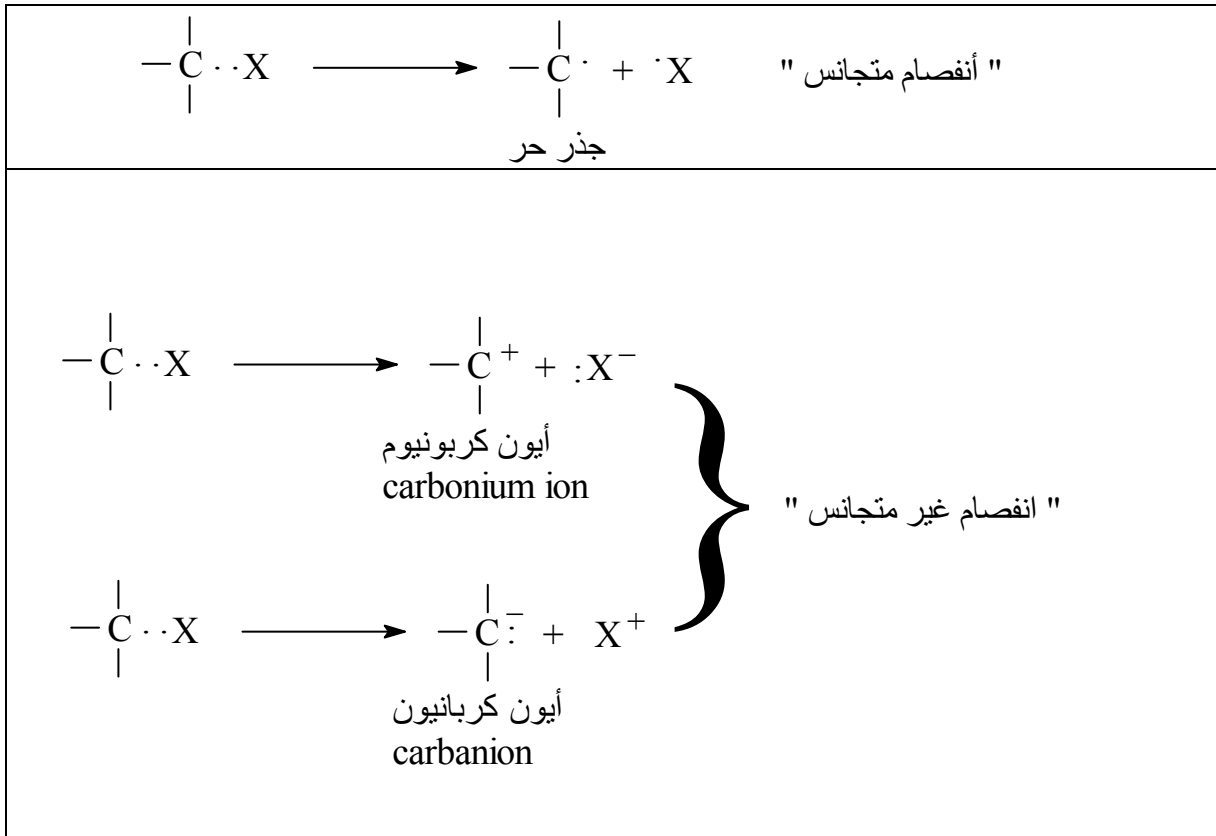
الجدول (١ - ١) : المجموعات الفعالة

أمثلة	اسم المجموعة الفعالة	الصيغة البنائية للمجموعة الفعالة
$H_2C=CH_2$	الألكينات	
	المركبات الأروماتية (المركبات العطرية)	
$H-C\equiv C-H$	الألكاينات	$-C\equiv C-$
CH_3I , 	الهاليدات العضوية	 (X = I, Br, Cl, F)
CH_3CH_2OH	الكحولات	
CH_3-O-CH_3	الإثيرات	
$CH_3-C(=O)-H$	الألدهيدات	
$CH_3-C(=O)-CH_3$	ألكيتونات	
$H-C(=O)-OH$	الأحماض الكربوكسيلية	
$CH_3-C(=O)-OCH_3$	مشتقات الأحماض الكربوكسيلية	 (Y = Cl, OR, NR ₂ , ...)
CH_3NH_2 , 	الأمينات	
CH_3CN	النيتريلات	

CH ₃ NO ₂ , 	مركبات نيترو	
CH ₃ SH	الثيولات	

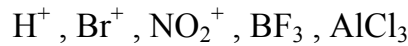
٣. تفاعلات المواد العضوية :

تعتمد التفاعلات في الكيمياء العضوية في الغالب على المجموعات الوظيفية ودورها في تحديد نوع التفاعل وسيره التي غالباً ما تكون عبارة عن فك (انفصام) روابط وتكوين روابط أخرى جديدة .
والروابط في معظم المركبات العضوية هي روابط تساهمية تمثل الواحدة منها بإلكترونين بين الذرتين المرتبطتين . وقد يحدث انفصام بشكل متجانس " hemolytic " حيث تحتفظ كل من الذرتين المرتبطتين بالإلكترون ، أو بشكل غير متجانس " heterolytic " حيث تحتفظ إحدى الذرتين بالإلكترون الرابطة .
ولتوضيح ذلك دعنا نلق نظرة على الاحتمالات المتوقعة من انفصام الرابطة بين ذرة X وذرة كربون .

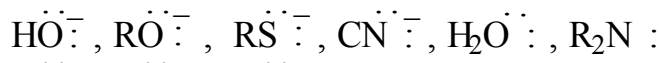


ويحتاج انفصام (فك) الرابطة إلى طاقة كما أن تكوينها ينتج عنه طاقة ، وطاقة التفاعلات من أهم الأمور التي يتعامل معها دارس الكيمياء عند دراسة التفاعلات الكيميائية . وتختلف كمية طاقة انفصام الرابط باختلاف الروابط ونوعها وكذا تختلف كمية الطاقة التي تنتج عن تكوين الروابط .

ويتحدد نوع الانفصام وفقاً للسالبية الكهربائية للذرات المرتبطة بالرابطة التي يحدث عليها التفاعل ، فإذا كانت ذرة X في مثالنا أعلاه تتمتع بسالبية كهربائية مقاربة لنظيرها في الكربون ، عندئذ نتوقع أن يحدث انفصام متجانس . أما لو كانت السالبية الكهربائية مختلفة عن نظيرها لذرة الكربون فإن الانفصام المتوقع هو غير متجانس وتتكون الأيونات السالبة (أيون الكربانيون) إذا كانت X أقل سالبية كهربائية من الكربون . وتنشأ الأيونات الموجبة (أيون الكربونيوم) إذا كانت قابلية ذرة الكربون لجذب الإلكترونات أقل من ذرة X . وعن مدى قطبية هذه الروابط يمكن إدراك كيفية تكون الأيونات المشحونة . وحيث إن جميع التفاعلات تحدث عند مراكز الشحنات فإنه يطلق على هذه المراكز بالكواشف ولديها القدرة بالهجوم على روابط الجزيئات العضوية والذي يسفر عنه تكوين روابط جديدة . هذه الكواشف شديدة الفعالية وهي إما أن تكون جذورا حرة (انفصام متجانس) أو أيونات موجبة أو سالبة ، ويطلق عليها كواشف إلكتروفيلية (Electrophiles (E⁺) وكواشف نيكلوفيلية (Nu⁻) Nucleophiles على التوالي. وبصورة عامة يعرف الكاشف الإلكتروني بأنه الكاشف الذي لديه استعداد لتقبل الإلكترونات (يفتقر للشحنة السالبة) أي انه حمض لويس . ويمكن أن يكون موجبا أو متعادلا مثل :

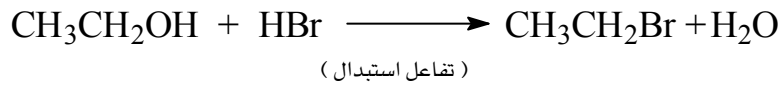


أما الكاشف النيكلوفيلي فهو الكاشف الذي لديه القدرة على إعطاء الإلكترونات (غني بالإلكترونات) أي انه قاعدة لويس . ويمكن أن يكون سالبا أو متعادلا مثل:

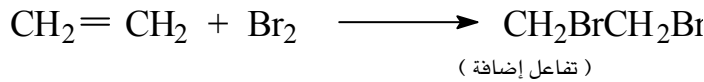


أن تصنيف التفاعلات العضوية يوضح التغيرات التي تحدث على روابط ذرات الكربون التي يحدث عندها التفاعل ، ووفقا لذلك فإنه يمكن تصنيفها إلى ثلاثة أقسام رئيسية :

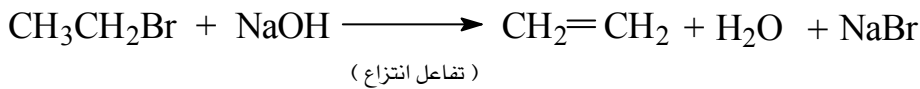
١ - تفاعلات الإستبدال أو الإحلال substitution ، حيث تزاح ذرة أو مجموعة مرتبطة بذرة الكربون ويحل محلها ذرة أو مجموعة أخرى .



٢ - تفاعلات الإضافة addition : يشتمل هذا النوع من التفاعلات على زيادة عدد المجموعات المرتبطة بذرات الكربون حيث يصبح الجزيء مشبعاً .



٣ - تفاعلات الانتزاع (الحذف) elimination ، ويشتمل على نقصان عدد المجموعات المرتبطة بذرات الكربون حيث يصبح الجزيء غير مشبع (تزداد خاصية عدم التشبع بالجزيء) .

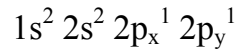


٤. التهجين في ذرة الكربون

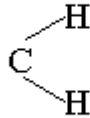
هناك ثلاثة أنواع من التهجين تسلكها ذرة الكربون أثناء التفاعل مع الذرات الأخرى وهي sp^3 و sp^2 و sp .

أ. التهجين من نوع sp^3

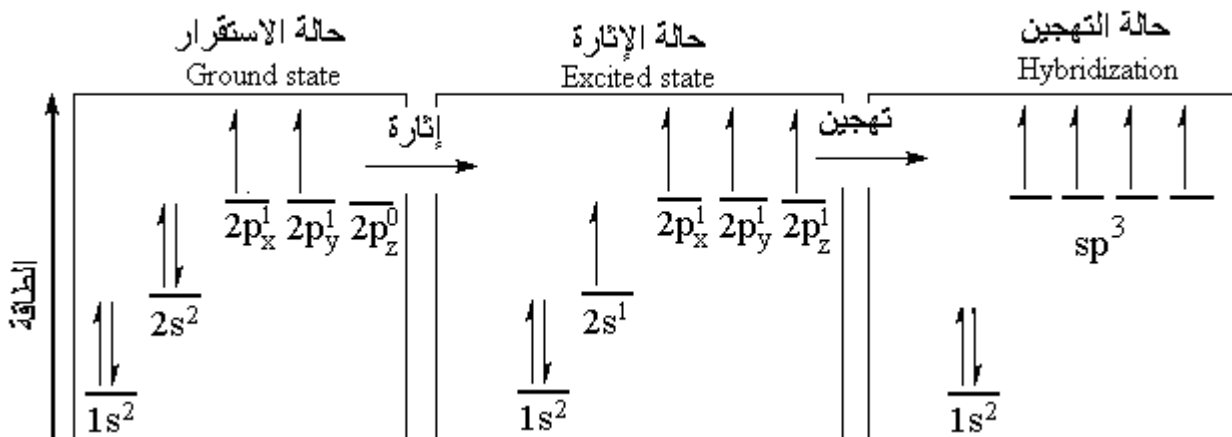
نأخذ مثال مركب الميثان CH_4 . ففي هذا الجزيء يفترض أن يكون الترتيب الإلكتروني لذرة الكربون كما يلي:



و حسب هذا الترتيب يُتوقع وجود رابطتين تساهميتين و الحصول على المركب:

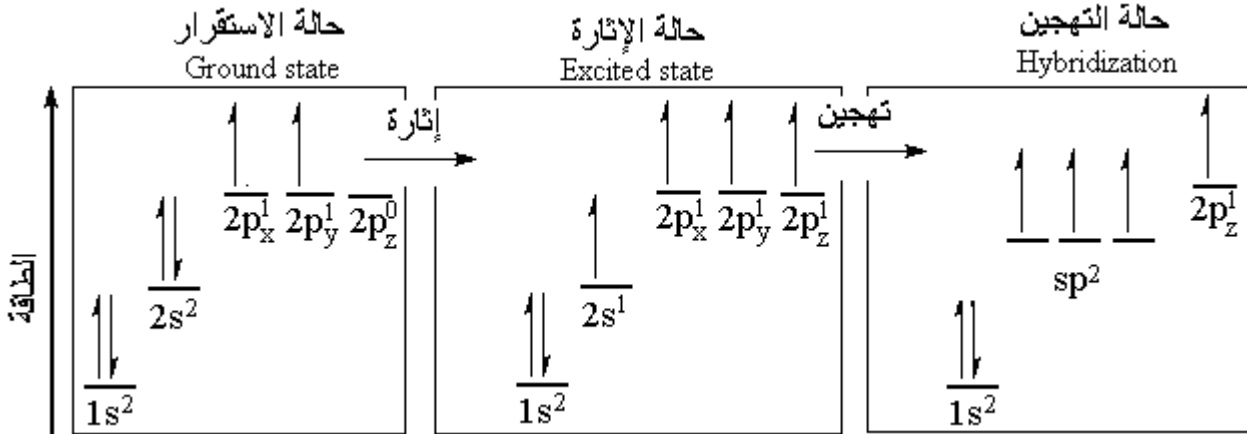


و لكن الواقع يشر إلى غير ذلك و دلت الدراسات أن روابط جزيء الميثان عددها أربعة. و لشرح هذا الاختلاف فقد اقترح لينوس باولينغ Linus Pauling أنه بتوفير الطاقة اللازمة للكربون في حالة الاستقرار (الحالة التي تكون فيها الإلكترونات موزعة في أدنى طاقة ممكنة) لنقل إلكترون واحد من مدار $2s$ إلى مدار $2p_z$ (الشكل). و هذا التهجين يسهل تكون أربعة روابط تساهمية مع ذرات الهيدروجين.



ب. التهجين من نوع sp^2

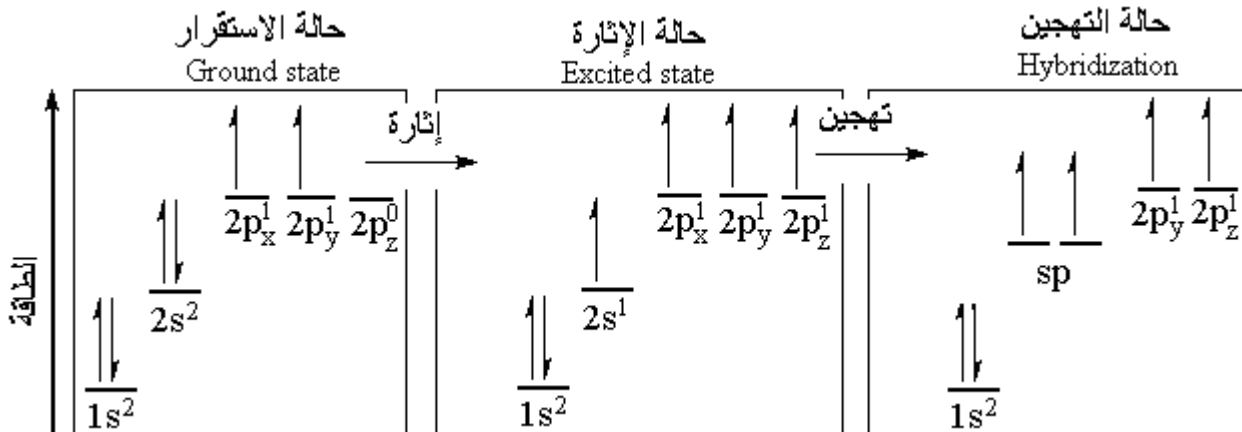
ينتج التهجين من نوع sp^2 تتحد مدارات $2p_x$ و $2p_y$ مع مدار $2s$ وتتكون ٣ مدارات على شكل فصوص حيث تبلغ نسبة p ثلثين و نسبة s ثلث واحد.



و تمتد الفصوص الثلاثة لمدارات sp^2 في اتجاه زوايا مثلث متساوي الأضلاع أو الجوانب، و تقدر الزوايا بين المدارات المهجنة بـ 120° ، أما المدار $2p_x$ غير المهجن فهو عمودي على مستوى مدارات sp^2 .

ج. التهجين من النوع sp

كما في حالة sp^3 و sp^2 ، عندما يبلغ الكربون حالة الإثارة فإن مدار $2s$ و مدار واحد فقط من $2p$ الثلاث تصبح مسموح لها بالتهجين، و ينتج من ذلك مدارين متساويين أو متكافئين من النوع sp و مدارين آخرين من النوع $2p$.



و بأخذ الأستيلين $H-C\equiv C-H$ كمثال نجد أنه يتكون من ثلاث روابط تساهمية من النوع σ و روابطتين من النوع π و كلها تقع في استقامة واحدة بزاوية 180° م. هذا و تتكون رابطتي π نتيجة لتداخل المدارين $2p_y$ و $2p_z$.

٥. أنواع الروابط التساهمية

هنالك نوعان من الروابط التساهمية: رابطة σ (سيجما) و رابطة π (باي):

رابطة σ (سيجما):

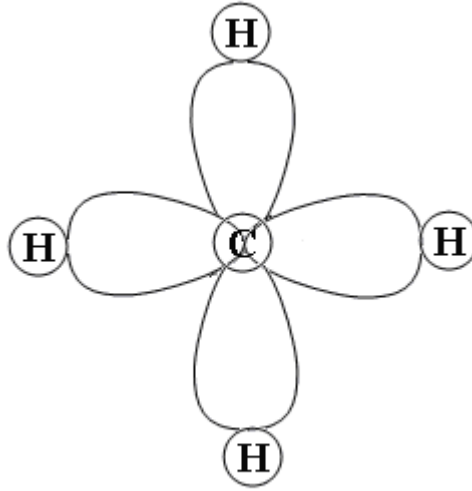
هي أبسط الروابط الكيميائية و لها شكل أسطواني حول محور الارتباط بين نواتي ذرتين (مثل الهيدروجين و الكربون) و تتكون هذه الرابطة :

١. إما من إلكترونين من مدارات s كما في حالة جزيء غاز الهيدروجين.

٢. إما من إلكترون s و إلكترون من مدار p

٣. و قد تتكون من إلكترون من مدار s و آخر من مدار sp^3 كما هو الحال في جزيء الميثان.

٤. أو من إلكترون من مداري sp^3 كما هو الحال في الإيثان (الرابطة بين C-C).

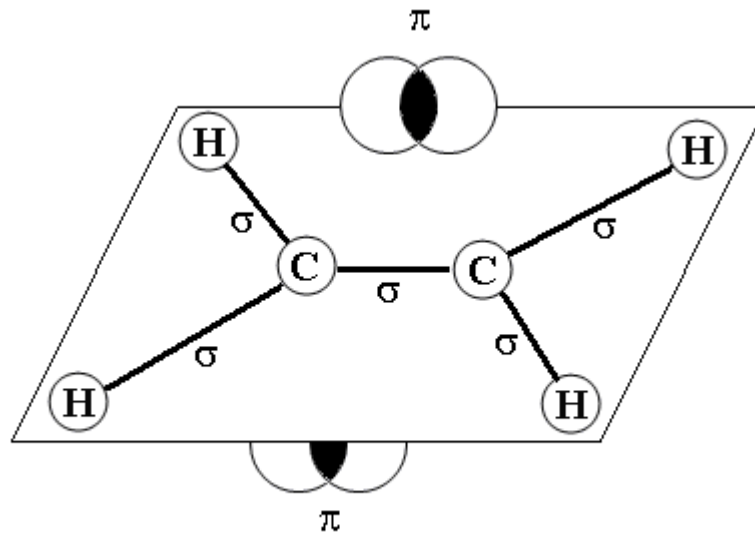


الميثان (4 روابط σ)

الرابطة π (باي):

الرابطة باي (الرابطة π) هي الرابطة التي لها شكل مسطح عقدي يحتوي على الخط الفاصل بين الذرتين. وتحدث الرابطة عند حدوث تداخل جانبي بين مدارات من نوع p. وعموماً، فإن المدارات d وحتى الرابطة سيجما يمكن أن يتداخل في الترابط باي.

الروابط باي عادة ما تكون أضعف من الرابطة سيجما لأن مداراتها تذهب أبعد من الشحنة الموجبة الموجودة في النواة، مما يتطلب طاقة أقل.



الإيثيلين (4 روابط σ و 2 روابط π)

الفصل الثاني :

الهيدروكربونات

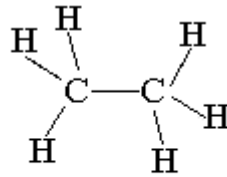
١. مقدمة

الهيدروكربونات هي المركبات الكيميائية التي تحتوي على كربون (C) وهيدروجين (H) فقط تكون متربطة مع بعضها في صور مختلفة كما سيأتي معنا لاحقاً ، ومن الممكن تقسيم الهيدروكربونات مبدئياً إلى صنفين رئيسيين: هيدروكربونات أليفاتية و هيدروكربونات عطرية.

أولاً: هيدروكربونات أليفاتية :

وتتضمن مركبات مستقيمة السلسلة ومتفرعة وحلقية ويمكن تقسيم الهيدروكربونات الأليفاتية إلى مجموعتين ، وذلك بموجب نوعية روابط الكربون - الكربون التي تتضمنها . وهاتان المجموعتان هما :

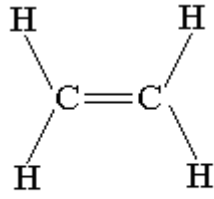
١. الهيدروكربونات الأليفاتية المشبعة saturated هي المركبات العضوية التي تحتوي على روابط مفردة فقط بين ذرات (كربون - كربون) وتسمى الكانات alkanes . مثل $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ Ethane .



Ethane الإيثان

٢. الهيدروكربونات الأليفاتية غير مشبعة unsaturated ، وهي المركبات التي تحتوي على روابط متعددة (أكثر من واحد) بين ذرات الكربون ، وتشمل :

أ. الالكينات alkenes وهي عبارة عن المركبات التي تحتوي على روابط كربون - كربون مزدوجة (C=C) مثل الإثيلين كما هو موضح في الشكل التالي.



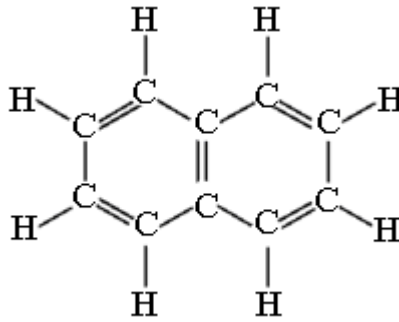
Ethylene الإيثيلين

ب. الألكينات alkynes وهي عبارة عن المركبات التي تحتوي على رابطة كربون - كربون ثلاثية ($\text{C}\equiv\text{C}$) واحده على الأقل ، والمركبات التي تحتوي على أكثر من رابطة متعدد ، سواء كان المركب مفتوح السلسلة أم حلقيًا ومثال هذه المجموعة مركب الأسيتلين.



Acetylene الأسيتلين

ج. الهيدروكربونات الأروماتية العطرية Aromatic Hydrocarbons وتشمل البنزين ومشتقاته ، و الهيدروكربونات المتعددة الحلقة البنزين C_6H_{12} والنفثالين C_{10}H_8 كما هو في الشكل التالي.



١. الألكانات Alkanes :

الألكانات مركبات هيدروكربونية المشبعة ، أي تحتوي على ذرات الكربون والهيدروجين ، وتوجد في الغاز الطبيعي والبتترول ، وأول أفراد هذه المجموعة هو الميثان الذي يتكون بتحليل المواد النباتية في قاع البرك حيث لا يوجد هواء وهو يعرف بغاز المستنقعات، ويطلق على الألكانات أحيانا البرافينات .

جميع المركبات الهيدروكربونية المشبعة لها الصيغة الجزيئية التالية : C_nH_{2n+2} حيث n عدد صحيح موجب ($n = 1, 2, 3, 4, \dots$ الخ) ويبدل (n) على عدد ذرات الكربون وتسمى هذه المجموعة أيضا البارفينات في حال كون ($n > 20$). وتبين الصيغة الجزيئية أن هذه المركبات مشبعة يعني أن ترتبط كل ذرة كربون فيها بأربع روابط فردية ، بعضها يكون مع ذرة هيدروجين أو أكثر وبعضها مع ذرة أو ذرات كربون .

١.١ تسمية الألكانات :

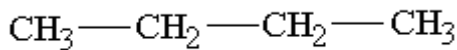
أن جميع الألكانات تنتهي دائما بالمقطع (-ane) يعني اضافة (إن) آخر الاسم للألكانات ، الألكانات الأربعة الأولى لها أسماء خاصة أما ما يليها فلها أسماء مشتقة من ذرات الكربون (باللغة الإغريقية) التي في الجزيء وتنتهي بالمقطع (-ane) ، وفيما يلي جدول (٢ - ١) يوضح ذلك.

الجدول ٢ - ١ : تسمية الألكانات

N	الصيغة	اسم المركب
1	methane	ميثان
2	ethane	ايثان
3	propane	بروبان
4	butane	بيوتان
5	Pentane	بنتان
6	hexane	هكسان
7	heptane	هبتان
8	octane	أوكتان
9	nonane	نونان
10	decane	ديكان

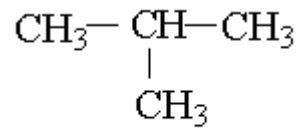
واضح أن كل مركب من هذه المجموعة يزيد عن المركب السابق له زيادة ثابتة هي CH_2 وتسمى مثل هذه المجموعة ميثيلين Methylene ، ويمكن أن يكون لنفس الصيغة الجزيئية أكثر من مشابه كما يتضح من الأمثلة التالية :

المثال الأول : Butane C_4H_8



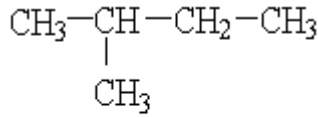
n-Butane

البيوتان النظامي أو العادي



Isobutane

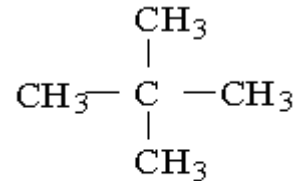
المثال الثاني : Pentane C_5H_{12}



بنان - أيزو
Isopentane



بنان - عادي
N-pentane



بنان - نيو
Neopentane

٢.١ مجموعة الألكيل (R-) Alkyl Group :

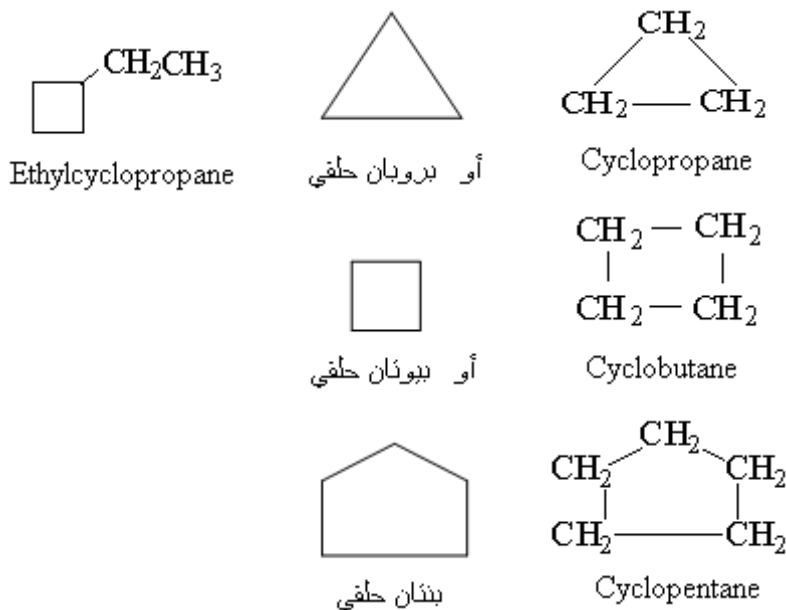
مجموعة الألكيل (R-) عبارة عن ألكان أزيلت منه ذرة هيدروجين فعند إزالة ذرة هيدروجين من الميثان نحصل على مجموعة methyl CH_3 ميثيل ، وعند إزالة ذرة هيدروجين من الإيثان نحصل على مجموعة إثيل (CH_3CH_2) Ethyl . ويبين الجدول (٢ - ٢) مجموعات الألكيل المهمة والشائعة الاستعمال في الكيمياء العضوية.

الجدول ٢ - ٢ : مجموعات الألكيل

اسم مجموعة الألكيل	الصيغة البنائية لمجموعة الألكيل	الألكان
Methyl	CH ₃ -	Methane CH ₄
Ethyl	CH ₃ CH ₂ -	Ethane CH ₃ CH ₃
N-Propyl	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	Propane CH ₃ CH ₂ CH ₃
Isopropyl n-Butyl sec- Butyl	CH ₃ -CH-CH ₃ CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ - CH ₃ CHCH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃ n-Butane
Isobutyl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH} \text{CH}_2^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH} \text{CH}_3 \end{array}$
Tert-butyl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3\text{C} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Isobutane

٣.١ تسمية الألكانات الحلقية Cycloalkanes

تسمى الألكانات الحلقية بإضافة المقطع سايكلو أو حلقي لاسم الألكان المقابل لذرات الكربون المكونة للحلقة كما يتضح معنا في ما يلي :

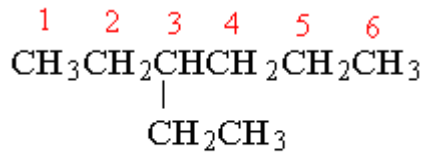


١.٤ الطريقة النظامية لتسمية الألكانات IUPAC :

تسمى الألكانات المتفرعة والمعقدة باتباع مجموعة من القواعد التي وضعها الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة و التطبيقية ، التي تعرف بقواعد: IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry وهذه القواعد هي :

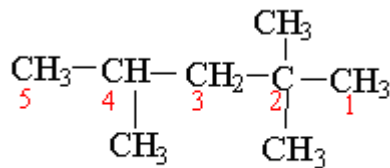
١. تُعد أطول سلسلة كربونية مستمرة في الصيغة البنائية هي المركب الأساس (الأم) أما المجموعات الألكيلية الجانبية فتعد فروعاً أو بدائل .

٢. ترقم السلسلة الرئيسية من الطرف أو النهاية الأقرب إلى الفرع الجانبي بحيث يأخذ الفرع أقل عدد من الأرقام . ويتم البدء في كتابة الاسم بوضع الرقم الدال على الفرع متبوعاً بخط قصير (-) ثم يليه اسم الفرع (البديل) وأخيراً اسم المركب الأساسي ، ويختتم الاسم بالمقطع ane ليبدل على أن المركب مشبع أما الفروع الألكيلية فكل منها يختتم بالمقطع yl كما يتضح من المثال التالي :



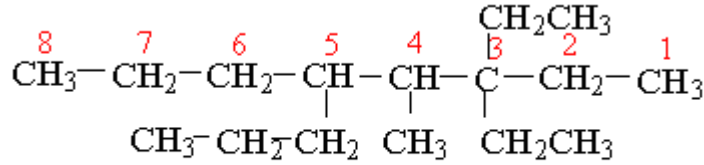
hexane 3-Ethyl

٣. إذا تعدد وجود البدائل التي هي من نوع واحد (كالمجموعات الألكيلية المتشابهة) على طول السلسلة الكربونية الرئيسية ، تستخدم المقاطع di ، tri ، tetra ، penta وهكذا تدل على التكرار أي اثنين ، ثلاثة ، أربعة أو خمسة الخ وموضع هذه البدائل يدل عليها بأرقام مناسبة تفصل بينهما فاصلة ، وهكذا وإذا تكرر البديل نفسه مرتين على ذرة كربون واحدة فيتكرر الرقم مرتين كما يتضح من المثال التالي :



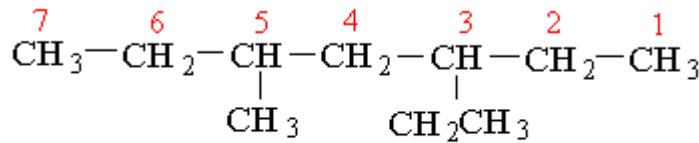
2-2-4-Trimethylpentane

٤. إذا اتصلت عدة بدائل ألكيلية مختلفة على السلسلة الرئيسية فتم تسميتها وفقاً لنظام الترتيب الأبجدي مثال :



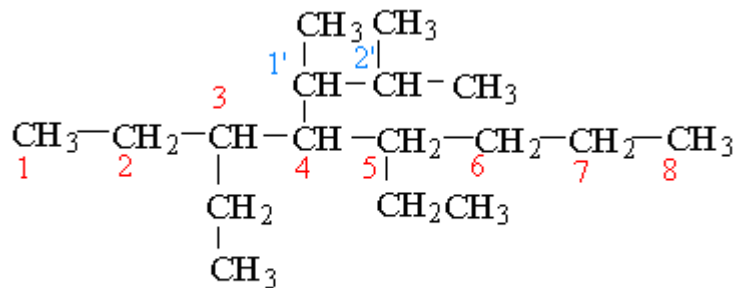
3,3-Diethyl-4-methyl-5-n-propyloctane

٥. عندما تقع مجموعتان فرعيتان مختلفتان على بعد واحد من كلا طرفي السلسلة الرئيسية من الطرف الأقرب إلى الفرع الذي يبدأ أولاً في الهجاء اللاتيني كما يلي :



3-Ethyl-5-Methylheptane

٦. إذا كان البديل (أو الفرع) سلسلة ألكيلية ذات فروع أخرى متشعبة فإنه تتم تسميتها كما لو كانت مركباً قائماً بذاته ، إلا أنه ينتهي بالمقطع (yl) بدل من المقطع (ane) ، كما أنه يتم ترقيمه ابتداءً من ذرة الكربون المتصلة بالسلسلة الأم مع مراعاة وضع الاسم بين قوسين ويسبق هذين القوسين رقم ذرة الكربون التي يقع عليها الفرع المتشعب كما يتضح من المثال التالي :

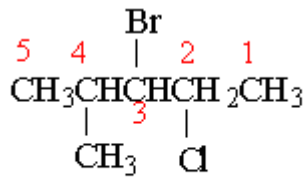


3,5-Diethyl-4(1',2'-Dimethylpropyl) octane

٧. إذا وجدت بدائل أخرى على السلسلة الأم غير مجموعات الألكيل مجاميع البدائل (المجموعة) على تلك السلسلة يتم ترتيبها عن طريقة الحروف الأبجدية . ويوضح الجدول التالي اسماء لبعض البدائل (المجموعة) غير الألكيلية:

F:	Fluoro	NO ₂ :	Nitro
Cl :	Chloro	NH ₂ :	Amino
Br :	Bromo	CN :	Cyano
I :	Iodo		

مثال :



3-Bromo-2-chloro-4-methylpentane

مما يجدر ذكره أنه عند استخدام نظام الحروف الأبجدية كأساس لترتيب المجموعة فإن البادئة iso- وكذلك البادئة neo- تؤخذ أحرفها الأولى بعين الاعتبار كجزء من الحروف الهجائية عند التسمية ، أما الحروف أو البوادي tert- و sec- وكذلك di و tri فإنها لا تؤخذ بعين الاعتبار كجزء من الحروف الهجائية .

١. ٥ الخواص الفيزيائية الألكانات :

الألكانات مركبات غير قطبية nonpolar ، تتميز بانخفاض درجات غليانها مقارنة بالمواد العضوية الأخرى ، فالألكانات من C₁ إلى C₄ غازات عند درجات الحرارة العادية ، أما الألكانات من C₅ إلى C₁₇ فتكون سائلة ، بينما نجد أن الألكانات التي يزيد عدد ذرات الكربون فيها على ١٨ تكون في حالة صلبة . أما فيما يتعلق في الذائبية ، فإن الألكانات لا تذوب في الماء ، ولكنها تذوب في المذيبات غير القطبية ، كالبنزين والإيثور ورابع كلوريد الكربون حسب القاعدة العامة في الذائبية التي تنص على أن

(المثل يذيب المثل) والألكانات أقل كثافة من الماء ، إذ تطفو الألكانات السائلة على سطح الماء عند محاولة مزجها .

٦. ١ الخواص الكيميائية للألكانات :

تعد الألكانات مواد خاملة كيميائياً ، لذلك يطلق عليها أحيانا لفظ البرافينات للدلالة على خمولها الكيميائي أما تفاعلاتها الرئيسية فهي :

١. الاحتراق combustion :

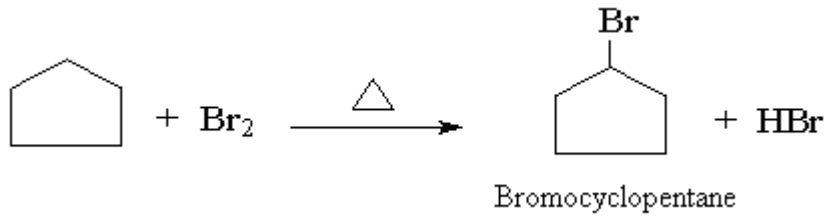
تتفاعل الألكانات شأنها في ذلك شأن معظم المركبات العضوية - مع كمية كافية من الأوكسجين لإعطاء ثاني أوكسيد الكربون وبخار الماء . إضافة إلى كمية من الطاقة.



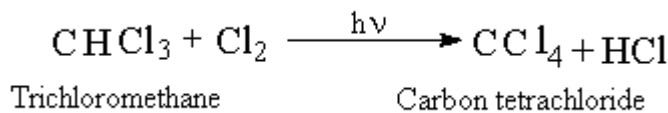
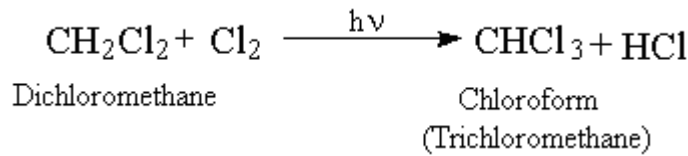
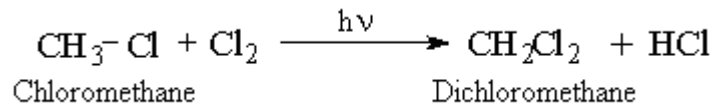
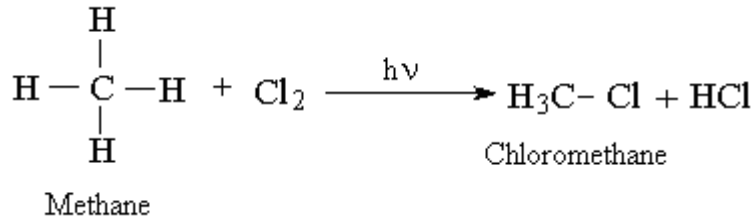
٢. الهلجنة Halogenation :

تتفاعل الألكانات (والألكانات الحلقية) مع الكلور Cl_2 والبروم Br_2 بوجود أشعة الشمس ، أو بالتسخين لإعطاء هاليدات الألكيل ، إذ تستبدل واحدة أو أكثر من ذرات الهيدروجين في الألكان بكلور أو بروم ، كما في الأمثلة التالية :

مثال (١) :



مثال (٢) :



٧. ١ مصادر الألكانات وطرق تحضيرها :

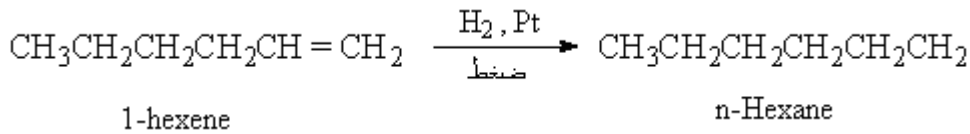
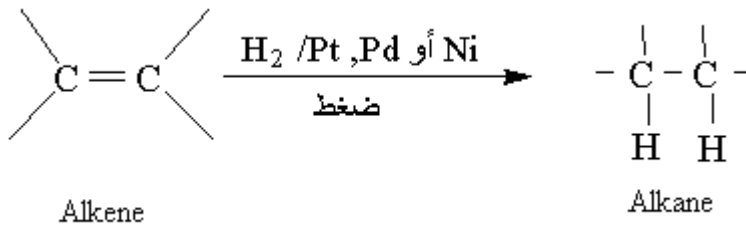
يعد البترول والغاز الطبيعي المصدرين الرئيسيين للألكانات ، والهيدروكربونات بشكل عام . إذ يشكل الميثان أكثر من ٨٠٪ من الغاز الطبيعي ، أما المكونات الأخرى فهي الإيثان والبروبان والبيوتان . أما

البتترول فهو مزيج معقد من مواد عضوية مختلفة ، وتشكل الهيدروكربونات معظمها . ويتم فصل مكونات البتترول عن بعضها عن طريق عملية التكرير Refining . إلا أن الألكانات العليا يصعب ذلك .

ومن الصعب الحصول عليها في صورة نقية بالطريقة السابقة وذلك لتقارب درجة غليانها ، ولكن يمكن الحصول على مثل هذه المركبات وعلى درجة كبيرة من النقاوة بطرق كيميائية مختلفة أهمها :

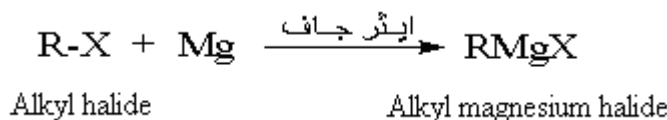
١- اختزال (هدرجة) الألكينات .

يمكن اختزال الألكينات بواسطة الهيدروجين في وجود عامل مساعد مثل البلاتين أو النيكل أو البلاديوم لتعطي ألكانات .

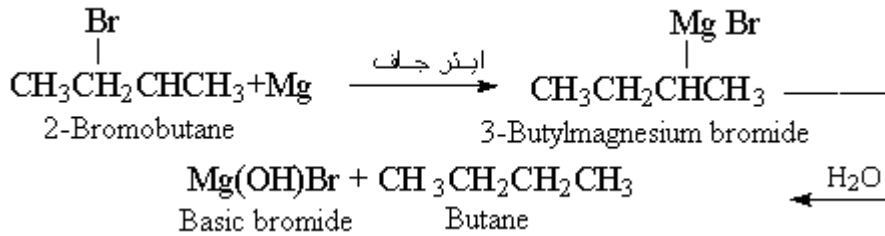
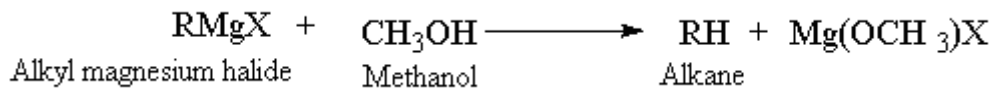
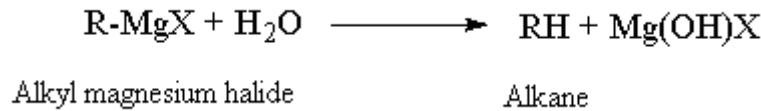


٢- تفاعل جرينارد :

يتفاعل معدن الماغنسيوم مع هاليدات الألكيل ، في وجود الإيثر الجاف كمذيب ، ليعطي مركبات تسمى كواشف جرينارد Grignard reagents . تعتبر هذه من أهم الكواشف المفيدة في التفاعلات العضوية .

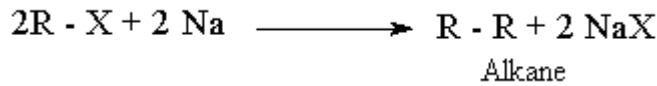


يتفاعل ذلك المركب القطبي مع الماء أو أي مركب يحمل ذرة هيدروجين حمضية مثل الكحولات ليعطي الألكان المقابل .



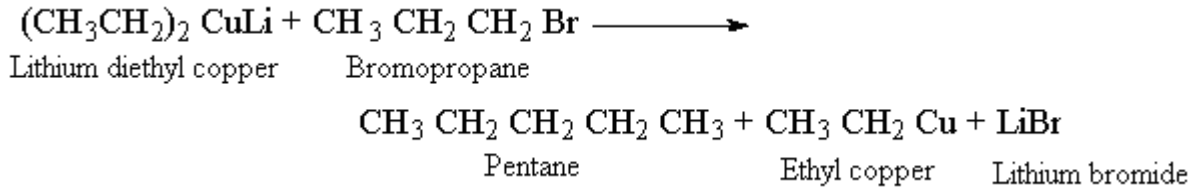
٣- تفاعل فورتنز:

يتفاعل معدن الصوديوم مع هاليد الألكيل ليعطي الكانات متماثلة متناظرة .

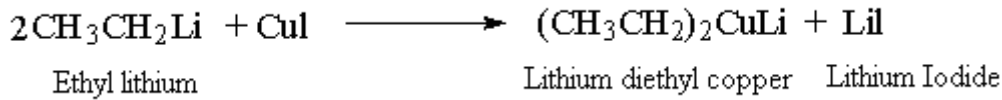
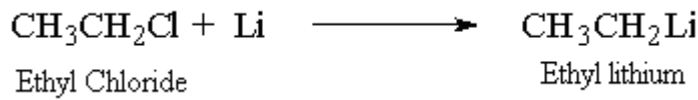


٤- استخدام مركبات النحاس والليثيوم :

في هذه الطريقة يمكن الحصول على الألكانات من جراء اتحاد سلسلتين ألكيليتين متماثلتين أو مختلفتين وذلك بتفاعل هاليد الألكيل مع ليثيوم ثنائي ألكيل النحاس ، (Lithium dialkyl copper ، R₂CuLi) كما يتضح من خلال التفاعلات التالية :

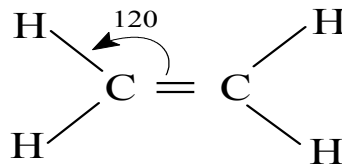


هذا ويحضر ليثيوم ثنائي الكيل النحاس وفقا للمعادلة التالية :



٢. الألكينات alkenes :

الألكينات هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي على رابطة كربون - كربون مزدوجة (C=C) واحده على الأقل ، وتسمى أحيانا بالاوليفينات olefins ، والصيغة العامة للألكينات غير الحلقية هي C_nH_{2n} ، وللألكينات الحلقية $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ وابطسب عضو في عائلة الألكينات هو الأيثيلين C_2H_4 .



١.٢ تسمية الألكينات :

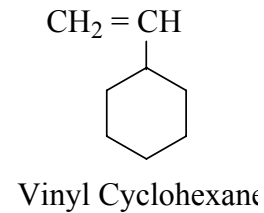
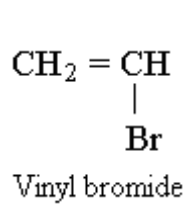
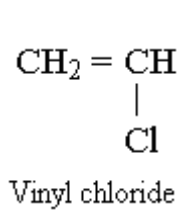
١.١.٢ التسمية الشائعة :

تستخدم التسمية الشائعة في حالة الألكينات ذات الأوزان الجزيئية القليلة وذلك باستبدال المقطع -ane الذي يقع في نهاية اسم المركب الألكاني alkane بالمقطع -ylene ليصبح المركب ألكيلين ، كما هو موضح في الجدول التالي :

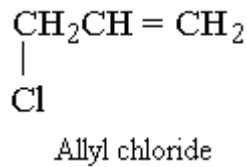
الجدول ٢-٣: طريقة تسمية الألكينات الشائعة

Alkene الألكين		Alkane الألكان	
Ethylene	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Ethane	CH_3CH_3
Propylene	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	Propane	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$
Butylene	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$		
B-Butylene	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$		
Isobutylene	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}=\text{CH}_2$	Isobutane	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$

هذا ويمكن تسمية المركبات المشتقة من الأيثيلين $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ بأسماء خاصة حيث تعطي مجموعة $-\text{CH}=\text{CH}_2$ اسم مجموعة فاينيل (Vinyl group) كما يلي :



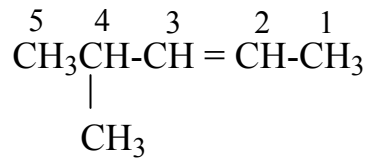
أما المجموعة المشتقة من البروبيلين $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ فتسمى مجموعة الليل (allyl group) مثال :



٢ . ١ . ٢ التسمية النظامية IUPAC :

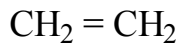
عندما يزداد حجم الجزيئات تزداد تبعاً لذلك صعوبة تسميتها ، ولهذا فقد تم اتباع نظام التسمية المعروف بنظام أيوباك للتسمية IUPAC (التسمية النظامية) المستمد مما سبق أن درسناه في حالة الألكانات ولفهم هذه التسمية يمكن اتباع الخطوات التالية :

١. تختار أطول سلسلة تحتوي الرابطة الثنائية لتعبر عن السلسلة الأم (الأصل).
٢. لتسمية هذه السلسلة يتم استبدال النهاية -ane الموجودة في نهاية اسم المركب الألكاني بالنهاية -ene .
٣. ترقم السلسلة من الطرف الأقرب للرابطة الثنائية ، بغض النظر عن المجموعات الفرعية التي تسمى كالمعتاد بعد تحديد مواضعها .
٤. حيث إن الرابطة الثنائية تربط بين ذرتي كربون برقمين مختلفين ، فإنها يتم اختيار أقل الرقمين عدداً ليبدل على مكان الرابطة ، كما يتضح من المثال التالي:



4- Methyl - 2- Pentene

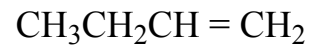
أمثلة أخرى لتوضيح القواعد السابقة :



Ethene



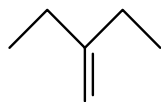
Propene



1-Butene

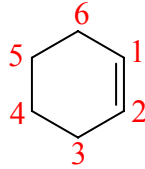


3-Chloro -1- Propene

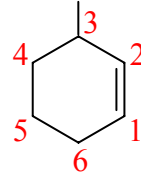


2-Ethyl-1-Butene

٥. تتم تسمية الحلقات الألكينية بحيث تقع الرابط المزدوجة بين ذرات الكربون رقم واحد وذرة الكربون رقم اثنين بصفة دائمة ، لذلك فلا داعي لوضع الرقم أمام الاسم . وعند وجود بدائل على الحلقة فإن الترقيم يستمر بحيث يعطي المجموعة البديلة أصغر الأرقام .

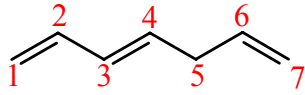


Cyclohexene
(وليس 1-Cyclohexene)

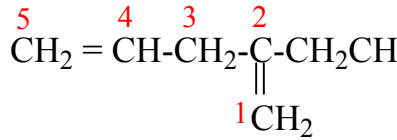


3-Methylcyclohexene
(وليس 6-Methylcyclohexene)

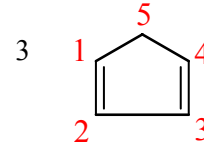
٦. تستخدم المقاطع di ، tri ، tetra للدلالة على عدد الروابط المضاعفة وذلك قبل المقطع -ene مباشرة مع تحديد مكان الروابط الثنائية في السلسلة بأقل عدد ممكن كما سبق أن أشرنا إلى في حالة الرابطة الواحدة .



1,3,6-Heptatriene

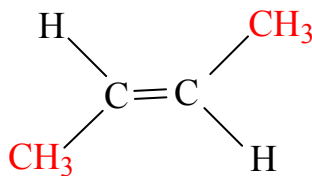


2-Ethyl,1,4-Pentadiene

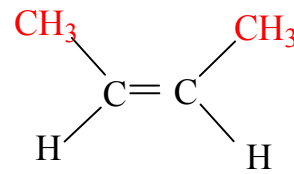


1,3-Cyclopentadiene

٧. إضافة إلى ظاهرة التشكيل البنائي الموجودة في الألكينات (اختلاف مركبين أو أكثر في مكان الرابطة المزدوجة كما في 1-butene و 2-butane) تظهر في بعض الألكينات ظاهرة التشكل الهندسي ، وذلك بسبب عدم وجود حرية دوران حول الرابطة المزدوجة . فهناك متشكلان هندسيان للمركب 2-butene وهما :



trans-2-butene



Cis-2-butene

فعندما تكون المجموعتان المتماثلتان (مجموعتا المثل أو ذرتا الهيدروجين في المثال السابق) في الاتجاه نفسه ، يسمى المركب (cis - سيس) ، وعندما تكونان في اتجاهين مختلفين يسمى المركب (أو المتشكل) ترانس trans . والمتشكلان سيس وترانس مركبان مستقلان ، يختلفان عن بعض في الخواص الفيزيائية ، فدرجة غليان cis-2-butene ، على سبيل المثال ، ٣٧ م° ودرجة غليان trans-2-butene ٠,٩ م° .

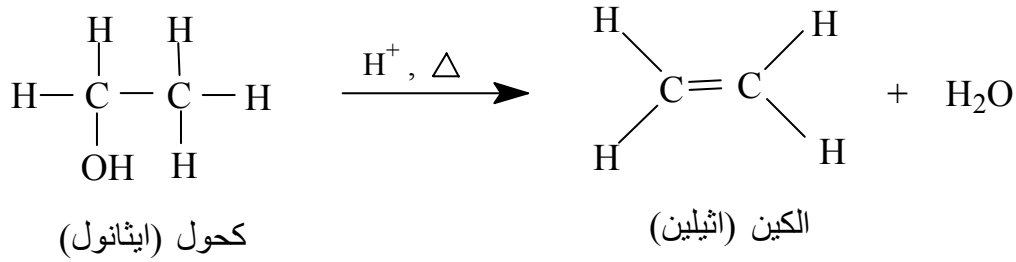
٢ . ٢ الخواص الفيزيائية للألكينات :

لا تختلف الألكينات كثيرا عن الألكانات في خواصها الفيزيائية فهي تشبه الألكانات المقاربة لها في الوزن الجزيئي ، في درجات غليانها وذائبيتها ، فهي كالألكانات لا تذوب في الماء ، بل تذوب في المذيبات غير القطبية كالبنزين والأثير ورابع كلوريد الكربون ، وهناك اختلاف بين الألكينات و الألكانات ، وهو أن الألكانات تذوب في حمض الكبريتيك المركز بينما لا تذوب الألكانات في هذا الحمض .

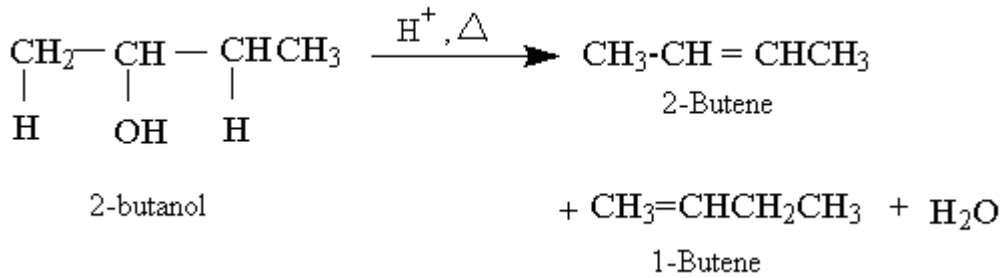
٣. ٢ طرق تحضير الألكينات :

تحضر الألكينات بطريقتين رئيسيتين في المختبر وهما :

١. انتزاع الماء من الكحول ، عند تسخين الأخير ، بوجود كمية قليلة من حمض H^+ ، وأكثر الأحماض استعمالا في هذا المضمار هي حمض الكبريت H_2SO_4 وحمض الفسفور H_3PO_4 .

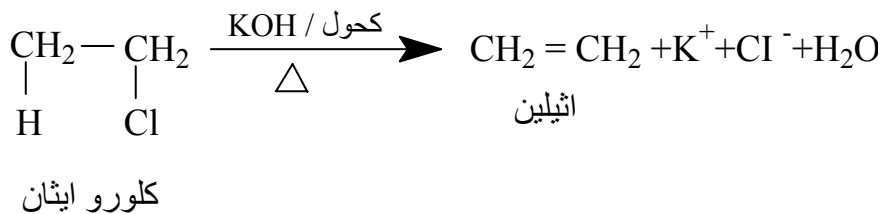


وعندما يؤدي انتزاع الماء إلى تكوين ناتجين مختلفين ، فإن الألكين الأكثر استبدالاً (الألكين الذي تحمل فيه ذرتا كربون الرابطة المزدوجة أكبر عدد من مجموعة الألكيل) هو الناتج الرئيس ، كما المثال التالي :

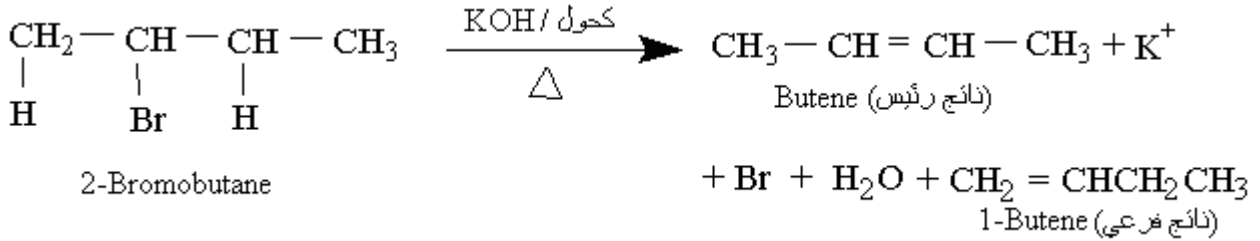


٢. انتزاع هاليد الهيدروجين من هاليد الألكيل :

يتم نزع جزيء HX ($I, Br, Cl = X$) من هاليد الألكيل عند تسخينه مع الكحول في وجود KOH .

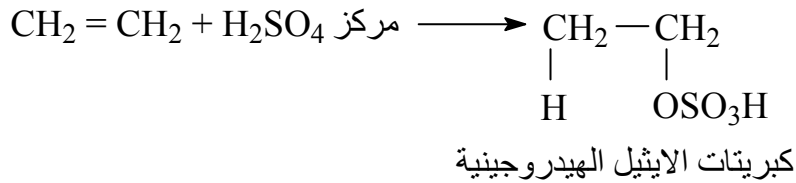


وإذا أدى انتزاع هاليد الهيدروجين إلى تكوين ناتجين ، فإن الألكين الأكثر استبدالاً هو الناتج الرئيس ، كما في الكحولات ، والمثال التالي يوضح ذلك :



أ. إضافة حمض الكبريتيك المركز H_2SO_4 البارد:

يضاف الحمض لإعطاء كبريتات الألكيل الهيدروجينية ، بينما لا تتفاعل الألكانات مع هذا الحمض ، ويستعمل هذا التفاعل في التفريق بين الألكانات و الألكينات. وتتبع الإضافة قاعدة ماركوفنيكوف .



ب. البلمرة Polymerization :

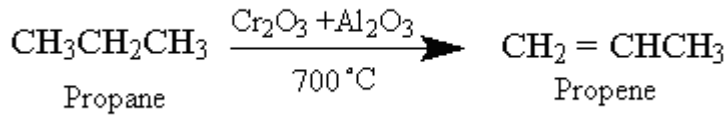
تضاف جزيئات الألكين إلى بعض - وتحت ظروف معينة - لإعطاء مركبات ذات وزن جزيئي عال تسمى بلمرات polymers . وللمبلمرات استعمالات كثيرة جداً لا يتسع المجال للتحدث عنها ، إذ يستطيع المدرب الرجوع إلى كتب متخصصة في هذا المجال .

٣. تحضير الألكينات في الصناعة :

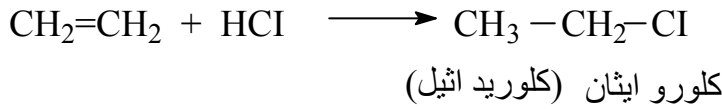
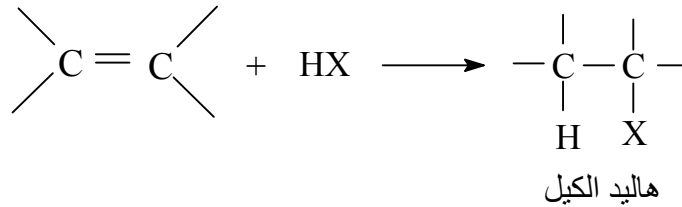
١. يحضر الإيثيلين في الصناعة في أوروبا الغربية من جزء النفط fraction Naphtha الناتجة من تقطير البترول ، وهكذا الجزء يحتوي على الكانات مستقيمة السلسلة تحتوي على ٤ - ١٠ ذرات كربون ويمرر هذا بواسطة البخار في الأنابيب مسخنة حتى درجة حرارة ٧٠٠ - ٩٠٠ م° ، والإيثيلين الناتج ينقى بواسطة التقطير التجزيئي .

٢. يحضر الإيثيلين في المصانع في الولايات المتحدة بواسطة تحويل الإيثان الناتج من الغاز الطبيعي الرطب عند درجة حرارة عالية .

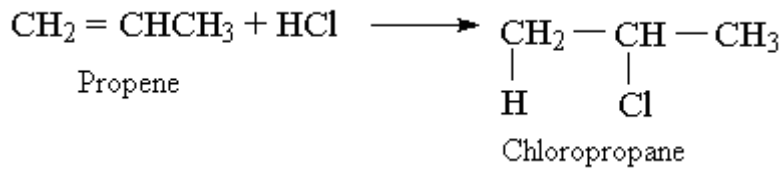
٣. يحضر البروبين من البروبان بواسطة الحرارة العالية ووجود $(Cr_2O_3 + Al_2O_3)$ كعامل مساعد، وكذلك من التقطيرالبتترول .



٤. إضافة هاليد الهيدروجين HX (X = Cl, Br, I):

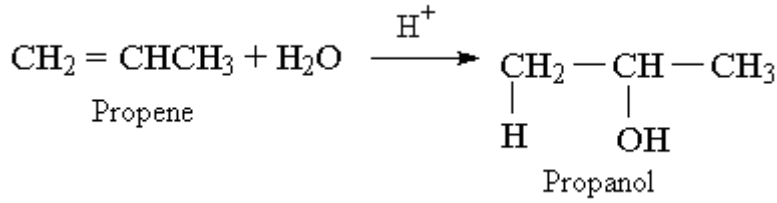


وفي حالة إضافة هاليدات الهيدروجين إلى ألكين غير متماثل ، فإن ذرة الهيدروجين تضاف إلى كربون الرابطة المزدوجة ، التي تحمل أكبر عدد من ذرات الهيدروجين ، وهو ما يعرف بقاعدة ماركوفنيكوف Markovnikov's Rule نسبة إلى العالم الروسي ماركوفنيكوف.



٥. إضافة الماء Hydration :

يضاف الماء إلى الألكين بوجود كمية قليلة من الحمض H^+ لإعطاء الكحول . وتتبع الإضافة قاعدة ماركوفنيكوف .

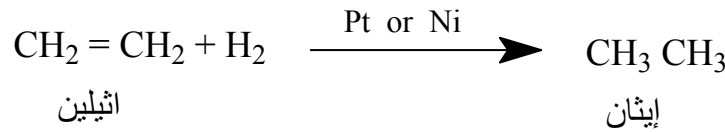


٤.٢ تفاعلات الألكينات :

التفاعل الرئيس للألكينات هو تفاعل الإضافة ، لأنها مركبات غير مشبعة . وتتم الإضافة إلى الرابطة .
ومن أهم تلك التفاعلات ما يلي :

١- الهدرجة Hydrogenation :

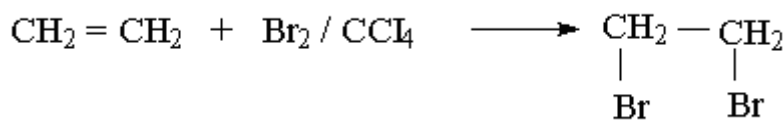
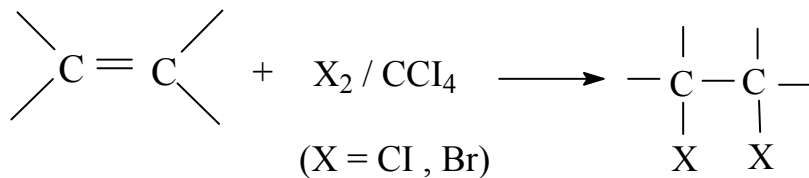
يضاف الهيدروجين إلى الألكين بوجود Pt أو Ni أو Pd (عوامل حفازة) Catalysts لإعطاء الألكان .



وفي هذا التفاعل ، تضاف ذرة هيدروجين إلى إحدى ذرتي الرابطة المزدوجة ، وتضاف ذرة الهيدروجين الأخرى إلى الطرف الآخر من الرابطة المزدوجة

٢- الهلجنة Halogenations :

يضاف الكلور أو البروم المذاب في مذيب خامل إلى الألكين لإعطاء ثنائي كلور أو ثنائي برومو ألكان .

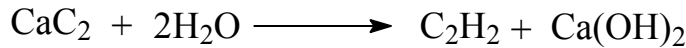
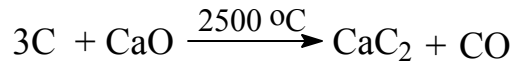


ويستعمل تفاعل البرم مع الألكين عن وجود الرابطة المزدوجة (والرابطة الثلاثية -) ، ويختفي لون البروم الأحمر عند إضافة إلى ألكين .

٣ . الألكينات Alkynes :

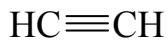
الألكينات هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي على رابطة كربون - كربون ثلاثية ($C \equiv C$). والصيغة الجزيئية للألكانات هي C_nH_{2n-2} ، وأبسط الألكينات المعروفة هو غاز الأسيتلين C_2H_2 ، الشكل الهندسي للجزيء خطي ، بسبب استعمال ذرتي الكربون لأفلاك sp المهجنة ، أي أن ذرتي الكربون وذرتي الهيدروجين تقع جميعها على خط مستقيم . ويحترق غاز الأسيتلين مع الأوكسجين لإعطاء لهب ذي حرارة عالية جدا تصل إلى $3000^\circ C$ ، ولهذا السبب يستعمل غاز الأسيتلين في أعمال اللحام.

يتم تحضير الأسيتلين صناعيا بتسخين فحم الكوك مع أوكسيد الكالسيوم CaO في فرن كهربائي ، ثم معالجة كربيد الكالسيوم CaS_2 الناتج بالماء .



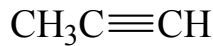
١ . ٣ تسمية الألكينات:

يمكن تسمية الألكينات بالطريقة الشائعة أو حسب التسمية النظامية (أي نظام IUPAC) ففي التسمية الشائعة يستخدم الأسيتلين كمرجع لبعضها ، وبخاصة الجزيئات الصغيرة ، و الأسيتلين هو اسم شائع لأصغر جزيء ألكيني ، وفي التسمية النظامية تتبع قواعد التسمية نفسها للألكينات إلا أن النهاية -yne تحل محل النهاية -ene كما يتضح من الأمثلة التالية :



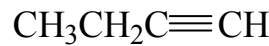
Acetylene

Ethyne



Methyl acetylene

Propyne



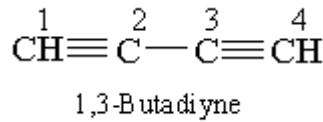
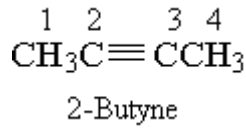
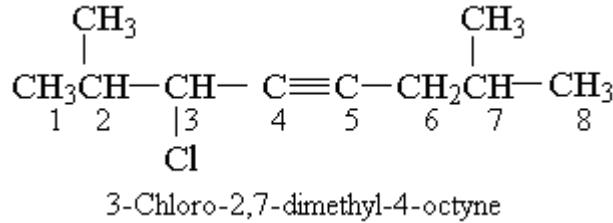
Ethyl acetylene

1- Butyne

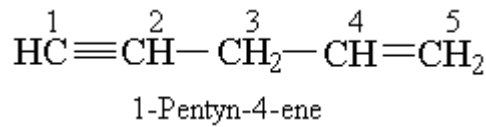
تسمية شائعة

تسمية نظامية

• أمثلة على التسمية النظامية IUPAC :



وفي حالة وجود رابطتين إحداهما ثنائية والأخرى ثلاثية في المركب على بعدين متساويين من الطرفين ، فإن الرابطة الثنائية تأخذ أقل الأرقام وتبقى النهاية كما هي -yne مسبوقة برقم الدال على موقع الرابطة الثلاثية ، وهذا يأتي مسبقا بالاسم الدال على وجود alkene .



وفي حالة تفاوت بعد الرابطتين عن الطرف يبدأ الترقيم من الطرف الأقرب لأي من الرابطتين وينتهي الاسم بالمقطع -yne بصفة دائمة .

٢.٣ الخواص الفيزيائية الألكينات :

الألكينات مركبات غير قطبية فهي لا تذوب في الماء ولكن شديدة الذوبان في المذيبات العضوية كالبنزين ورابع كلوريد الكربون . وهي تشبه الألكينات في درجة غليانها ، فمثلا تجد أن المركبات

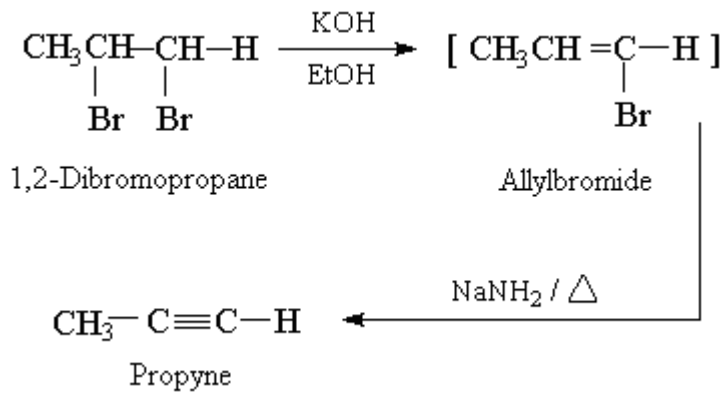
من C_2 إلى C_4 عبارة عن غازات ، والمركبات من C_4 إلى C_{16} عبارة عن سوائل وأعلى من C_{17} تكون مواد صلبة .

٣.٣ تحضير الألكينات :

تحضر الألكينات مخبريا بعدة طرق تحضيرها من هاليدات الألكيل الثنائية وتحضيرها من استيليدات الصوديوم كما يلي :

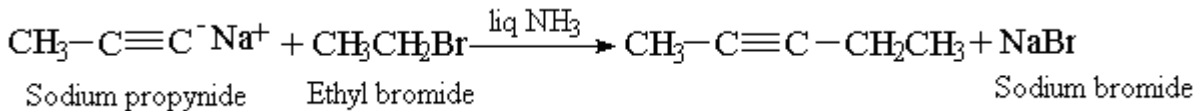
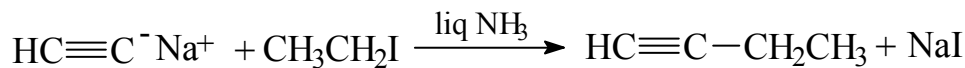
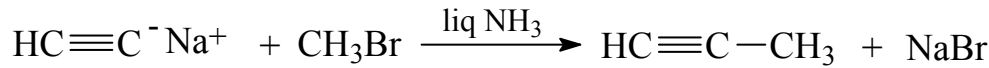
١- نزع الهيدروجين والهالوجين من الألكيل ثنائي الهاليد : Dehydrohalogenation

يتم نزع ذرتي هيدروجين وذرتي هالوجين من ذرتي كربون متجاورتين على مرحلتين كما يلي :



٢- من أستيليدات الصوديوم ومشتقاتها :

يتفاعل أستيليد الصوديوم مع هاليدات الألكيل الأولية لبناء سلاسل هيدروكربونية طويلة كما يلي :

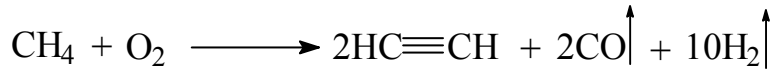


ولا تصلح هذه الطريقة مع هاليدات الألكيل الثانوية أو الثالثية وذلك لأن الأستيليد يعمل كقاعدة قوية تتفاعل مع الهاليدات الثانوية والثالثية وتنتج مركبات هيدروكربونية غير مشبعة.

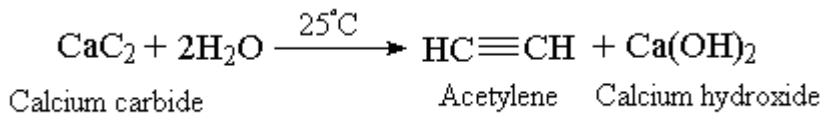
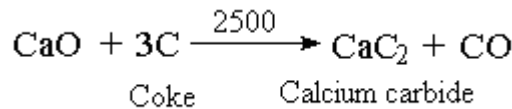
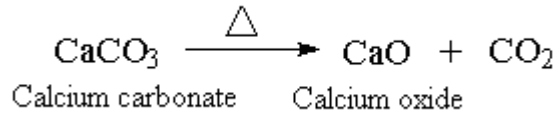
• الطرق الصناعية المستخدمة في تحضير الألكينات :

يعتبر الأستيلين من أهم مركبات الألكينات في الصناعة إذ يمكن استخدامه في تحضير كثير من المركبات الكيميائية ، وأهم الطرق الصناعية لتحضير الأستيلين ما يلي :

١- طريقة التكسير الحراري للميثان : في هذه الطريقة يسخن الميثان عند درجة حرارة عالية جدا فينتج الأستيلين مخلوطا بمواد أخرى كما يتضح من المعادلة التالية :



٢- من كربونات الكالسيوم : يمكن الاستعاضة عن الطريقة السابقة بطريقة صناعية أخرى أقل تكلفة وأكثر ملاءمة ، وفي هذه الطريقة تسخن كربونات الكالسيوم وينتج الجير الحي ، يلي ذلك تسخين الجير الحي الناتج مع الفحم (فحم الكوك) في فرن كهربائي حيث يتكون كربيد الكالسيوم ثم يضاف الماء إلى كربيد الكالسيوم وينتج الأستيلين وفقا للمعادلات التالية :



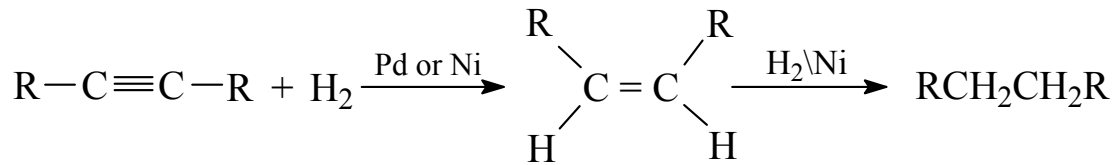
٤ . ٣ تفاعلات الألكينات :

تتم تفاعلات الإضافة على الرابطة الثلاثية في مرحلتين :

في المرحلة الأولى تتكون الألكينات ، وفي المرحلة الثانية تتكون مركبات مشبعة هي الألكانات . هذا وتتأكسد الألكينات بالعوامل المؤكسدة المختلفة كما يتبين من خلال التفاعلات التالية :

١ - إضافة الهيدروجين :

عند تمرير مولين من الهيدروجين على الألكينات بوجود عامل مساعد مثل البلاتين أو البلاتيوم أو النيكل ، فإنه يتكون الألكان المطابق .



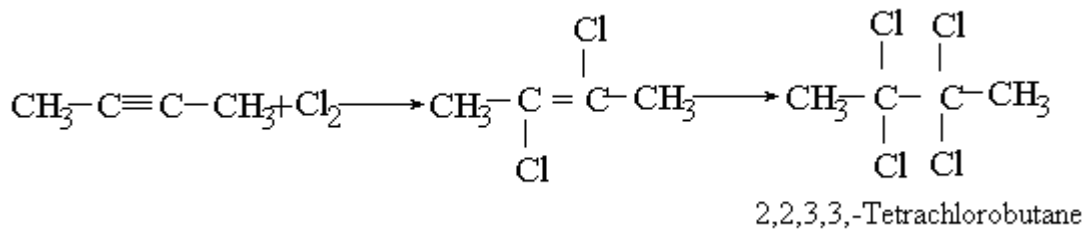
وللحصول على ألكين فقط فإنه يستوجب استخدام عامل مساعد صمم لتفاعل مثل النيكل

بوراييد Ni-B_2 أو البلاتيوم مع أسيتات الرصاص $\text{Pd} + \text{Pb}(\text{OAc})_4$ أو عامل ليندler Linders catalyst Pd/CaCO_3 .

٢ - إضافة الهالوجين :

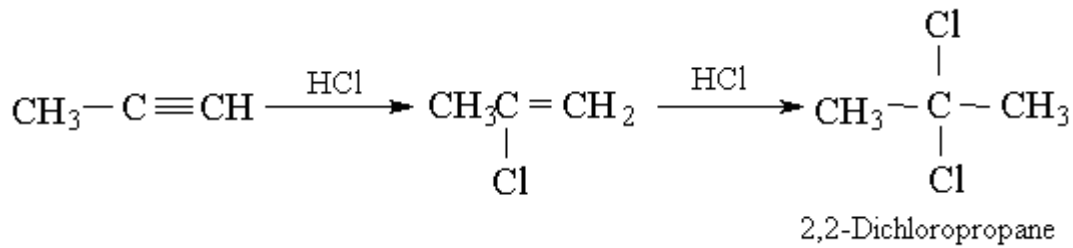
تتفاعل الألكينات مع الهالوجينات بسهولة معطية في البداية ألكينات ثنائية وباستمرار التفاعل

فإنه ينتج ألكانات رباعية الهاليد كما يلي :



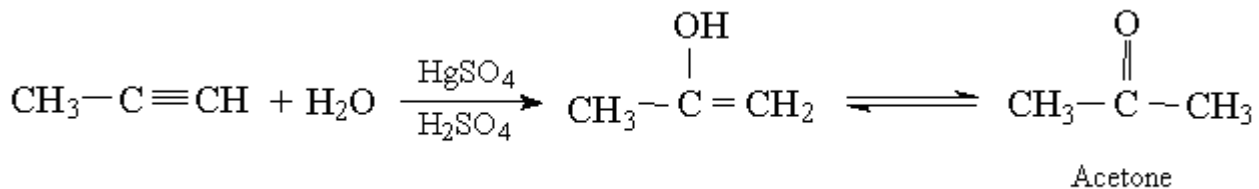
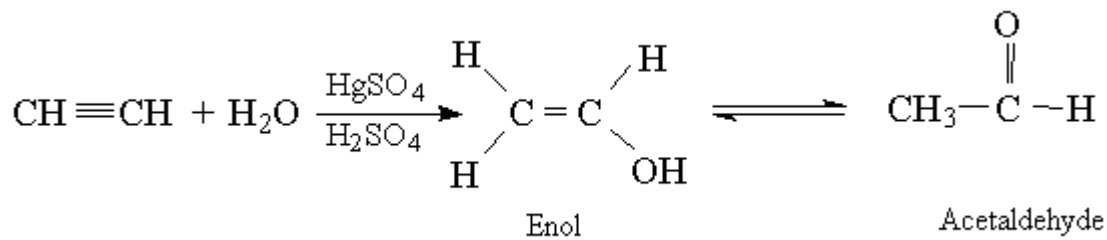
٣- إضافة هاليدات الهيدروجين :

تتفاعل الألكاينات مع هاليدات الهيدروجين تفاعلات إضافة وتتبع الإضافة في هذه الحالة قاعدة ماركونيكوف ، فمثلا عند تفاعل مولين من هاليدات الهيدروجين مع الألكاين يتكون في البداية هاليد الألكين وباستمرار التفاعل يتكون ألكان يحتوي على ذرتي هيدروجين تقعان على ذرة كربون واحدة .



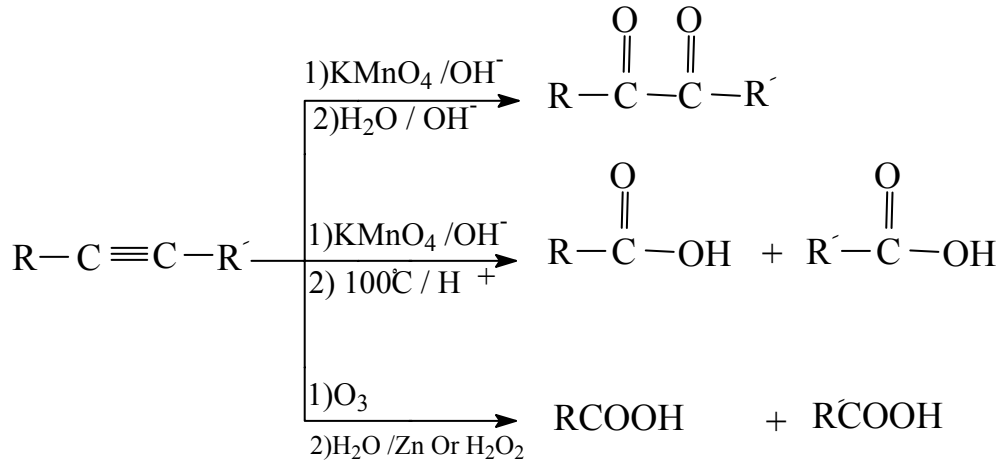
٤- إضافة الماء :

يضاف جزيء الماء إلى الألكاين حسب قاعدة ماركونيكوف ويستخدم حمض الكبريت المخفف وكبريتات الزئبق mercuric sulfate كعامل مساعد ، وعند الإضافة يتكون إينول غير ثابت لا يلبث أن يتحول إلى مركب ثابت هو الكيتون أو الألدheid .



٥ - أكسدة الألكاينات :

تتأكسد الألكاينات بواسطة برمنجنات البوتاسيوم أو الأوزون أو غيرها من المؤكسدات القوية لتعطي مركبات مختلفة كما تبين من المعادلات التالية :



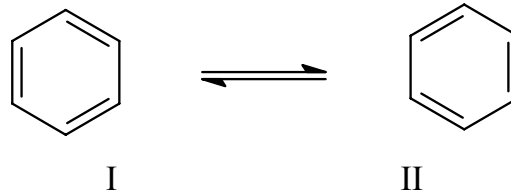
ثانياً: المركبات الأروماتية Aromatic Compounds

يطلق لفظ المركبات الأروماتية عموماً على المركبات الكيميائية العضوية الحلقية غير المشبعة وذات الخصائص المميزة . قد تكون هذه المركبات متجانسة أي أن حلقاتها مكونة من ذرات الكربون والهيدروجين فقط وقد تكون غير متجانسة يدخل في تركيب حلقاتها ذرة أو أكثر من ذرة أخرى غير ذرات الكربون والهيدروجين مثل الأوكسجين والنيتروجين والكبريت .

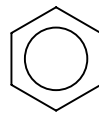
يستعمل المصطلح الروماني (Aromatic) عادة في وصف مشتقات البنزين (ذات الروائح العطرية) المستخلصة من النباتات إذ تحتوي هذه المركبات عادة على مجموعات مختلفة مثل OCH_3 - ، COOCH_3 - - - - الخ متصلة بحلقة تحمل الصيغة الجزئية C_6H_5 - إلا أنه مع الوقت تم اكتشاف مركبات أخرى تحتوى على الحلقة نفسها C_6H_5 - ، وهذه أما أن تكون عديمة الرائحة أو ذات رائحة كريهة ، لذا فقد تم التخلي في هذا العرض عن المصطلح العربي (عطرية) ليطلق لفظ المصطلح اللاتيني كما هو أي أروماتي .

١. تركيب البنزين :

يعد البنزين C_6H_6 أبسط المركبات الأروماتية وفي البنزين تتصل ذرات الكربون مع بعضها على شكل سداسي منتظم تتبادل فيه الروابط المفردة والمزدوجة . والبنزين جزيء مستو ، تقع فيه ذرات الكربون والهيدروجين في مستوى واحد ، إذ تستعمل ذرات الكربون أفلاك sp^2 المهجنة . وجميع روابط كربون - كربون في البنزين متساوية في الطول وتبلغ ($139^\circ A$) ، وهي أطول من الرابطة المزدوجة $C=C$ ($132^\circ A$) ، وأقصر من الرابطة المفردة $C-C$ ($154^\circ A$) . واما الصيغة البنائية للبنزين فقد مثلها الكيميائي الألماني كيكوليه Kekule كما يلي :



منتظم ويمثل الشكلان I ، II بنائي رنين . والبناء الحقيقي للبنزين هو مزيج Hybrid من البنائين I ، II . لذلك يمثل البنزين بشكل سداسي وبداخلة حلقة للدلالة على أن الإلكترونات غير متركزة أو منتشرة Delocalized



٢. الخاصية الأروماتية :

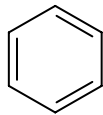
تتلخص الخواص العامة للمركبات الأروماتية بالنقاط التالية :

١. أن تكون المركبات العضوية على شكل حلقي وتكون ذرات الكربون في مستوى واحد (حلقة مستوية) حتى يمكن تداخل مدارات p شكل أشمل ويسمح بالطنين (تحرك الإلكترونات) بشكل مستمر .
٢. أن تحتوي على روابط ثنائية متبادلة .
٣. ألا تكون ذرات الكربون المكونة للحلقة مفصولة بذرة كربون مشبعة .

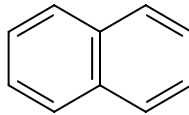
٤. أن يطبق عليها قانون هيوكل (Huckels rule) الذي يحدد عدد الإلكترونات السالبة أو المكونة لروابط π ويأخذ الصيغة التالية $(4n+2)$ حيث $(n = 0, 1, 2, 3, \dots)$ فمثلا حلقة البنزين التي يوجد فيها ستة إلكترونات (مكونة لثلاثة روابط π) تتمشى مع القانون حيث إنه بالتعويض عن قيمة n بـ (١) نجد أن العدد الناتج مساويا (٦) كما يلي :

$$(4 \times 1 + 2) = 6$$

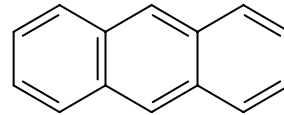
هذا ويمكن تطبيق القانون السابق على بعض المركبات الحلقية (المتجانسة وغير المتجانسة) لاستنتاج خاصيتها الأروماتية كما يلي :



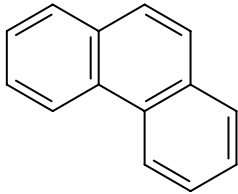
Benzen
 $n = 1$



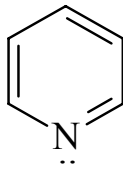
Naphthalene
 $n = 2$



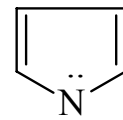
Anthracene
 $n = 3$



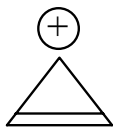
Phenanthrene
 $n = 3$
 $4(3) + 2 = 14 \pi \text{es}$



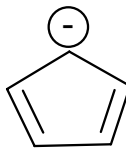
Pyridine
 $n = 1$
 $4(1) + 2 = 6 \pi \text{es}$



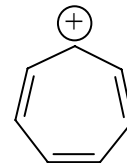
Pyrrole
 $n = 1$
 $4(1) + 2 = 6 \pi \text{es}$



$n = 0$
 $4(0) + 2 = 2 \pi \text{es}$

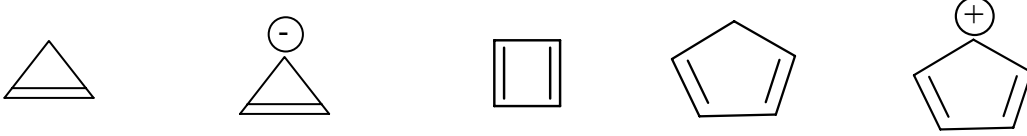


$n = 1$
 $4(1) + 2 = 6 \pi \text{es}$



$n = 1$
 $4(1) + 2 = 6 \pi \text{es}$

ومن المركبات الحلقية غير الأروماتية :



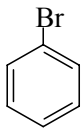
٣. الخواص الفيزيائية للبنزين :

البنزين سائل عديم اللون ، ذو رائحة عطرية مميزه . يغلي عند 80°C وإذا برد تحول إلى بلورات شفافة تنصهر عند $5,6^{\circ}\text{C}$ وهو شحيح الذوبان في الماء لكنه يمتزج مع معظم المذيبات العضوية حيث إنه يعتبر جزيئاً غير قطبي وذلك لأنه مكون من هيدروجين و كربون فقط إلا أنه نسبياً أعلى قطبية من الهيدرو كربونات المشبعة لاحتوائه على إلكترونات π .

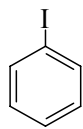
٤. تسمية مشتقات البنزين :

مشتقات البنزين هي نواتج استبدال ذرة هيدروجين أو أكثر بذرة أو مجموعة أخرى فعند تسمية هذه المشتقات هناك ثلاث حالات هي كما يلي :

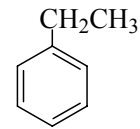
عند استبدال ذرة هيدروجين بذرة أو مجموعة أخرى فتكون التسمية على النحو التالي :
جرت العادة أن يذكر اسم المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين أولاً ثم يختتم الاسم بكلمة بنزين :



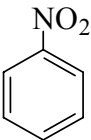
Bromobenzene



Iodobenzene

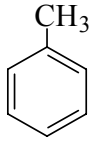


Ethylbenzene

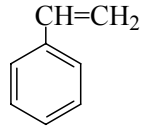


Nitrobenzene

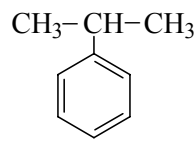
وقد تأخذ هذه المشتقات أسماء شائعة مثل :



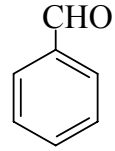
Toluene



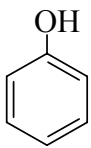
Styrene



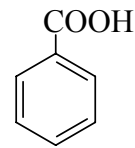
Cumene



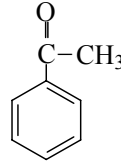
Benzaldehyde



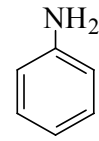
Phenol



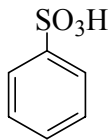
Benzoic acid



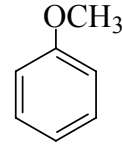
Acetophenone



Aniline

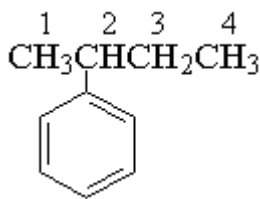


Benzenesulfonic acid

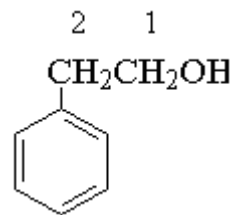


Anisole

وفي بعض الأحيان يستحسن أن تعتبر حلقة البنزين هي المجموعة البديلة ، وتأخذ الاسم فينيل phenyl خاصة إذا كانت المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين ليس لها اسم شائع أو بسيط .

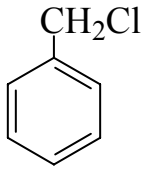


2-Phenylbutane

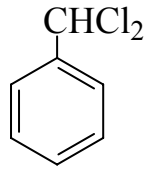


2-Phenylethanol

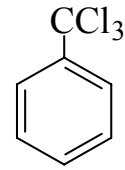
أما حين تستبدل ذرة هيدروجين واحدة في مجموعة ميثيل التولوين فتسمى تلك المجموعة Benzyl وفي حالة استبدال ذرتي هيدروجين تسمى Benzal ، أما حين استبدال ثلاث ذرات هيدروجين فتسمى Benzo.



Benzylchloride

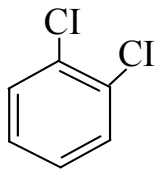


Benzaldichloride

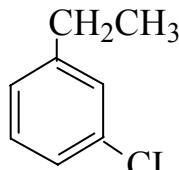


Benzotrichloride

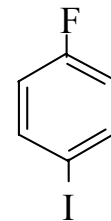
عندما تحمل حلقة البنزين مجموعتين بديلتين فإنه يتوقع وجود ثلاث مركبات تبعا لترتيب هاتين المجموعتين على الحلقة . ويطلق على المجموعتين المتجاورتين المقطع أورثو (O) ortho (O) وعلى المجموعتين اللتين تفصلهما ذرة كربون واحدة المقطع meta (m) أما المجموعتان المتقابلتان فيطلق عليها المقطع بارا para (p). وعندما تكون المجموعتان مختلفتين فتسميان بترتيب المجموعتين بالحروف الأبجدية . ثم يختتم الاسم بكلمة Benzene . أو قد تذكر مجموعة واحدة ، ويختتم الاسم باسم مشتق البنزين ، كما في الأمثلة التالية :



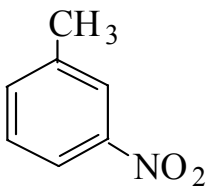
O-dichlorobenzene



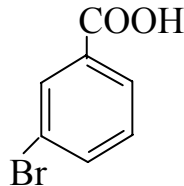
m-chloroethylbenzene



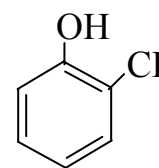
p-fluoroiodobenzene



m-nitrotoluene

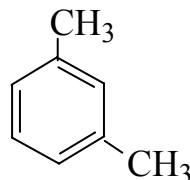
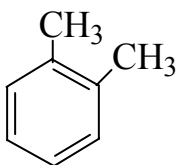


m-bromobenzoic acid

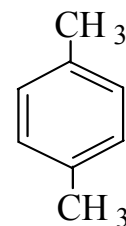


o-chlorophenol

وفي حالة وجود مجموعتي -CH₃ فإنها تتبع التسمية الشائعة كما يلي :



- -

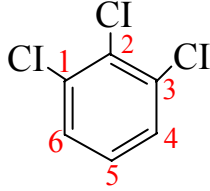


o-xylene

m-xylene

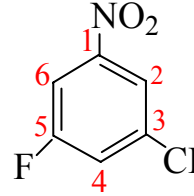
p-xylene

أما إذا كانت هناك ثلاث مجموعات بديلة أو أكثر فعندئذ نرقم حلقة البنزين



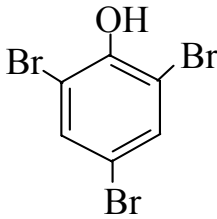
1,2,3-trichlorobenzene

(1,2,6-trichlorobenzene)



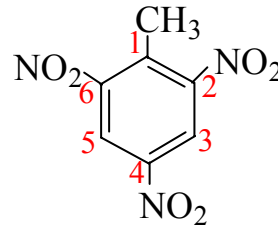
3-chloro-5-fluoronitrobenzene

()



2,4,6-tribromophenol

()

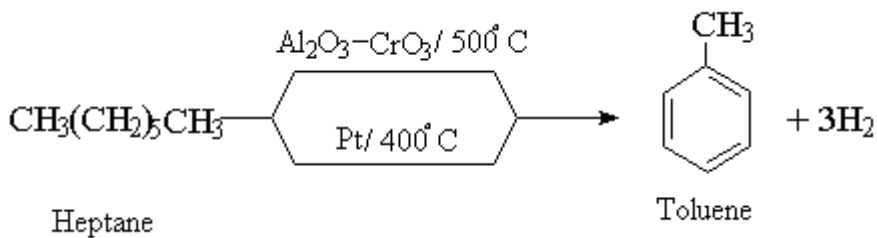


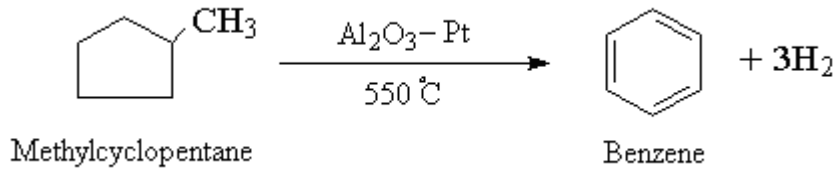
2,4,6-trinitrotoluene (TNT)

()

٥. مصدر المركبات الأروماتية :

يوجد البنزين ، مع غيره من المركبات الأروماتية مثل التولوين والزيلين والفينول وغيرها ، في قطران الفحم الذي ينتج من التقطير الإتلافي للفحم الحجري . وقطران الفحم الناتج من تكثيف بعض الأجزاء المتطايرة عند التقطير في للفحم في عدم وجود أوكسجين في الهواء كما يمكن تحضير البنزين ومشتقاته من البترول بطريقة تحويل المركب إلى مركب أروماتي ، وذلك من معاملة جزء خاص من قطارة البترول بالتسخين في وجود عوامل مساعدة.





٦. تفاعلات المركبات الأروماتية:

هناك نوعان من تفاعلات المركبات الأروماتية ، تشمل تفاعلات النوع الأول ما يتم على السلسلة الجانبية الموجودة على الحلقة ، وتشمل تفاعلات النوع الثاني ما يتم على نواة الحلقة نفسها .

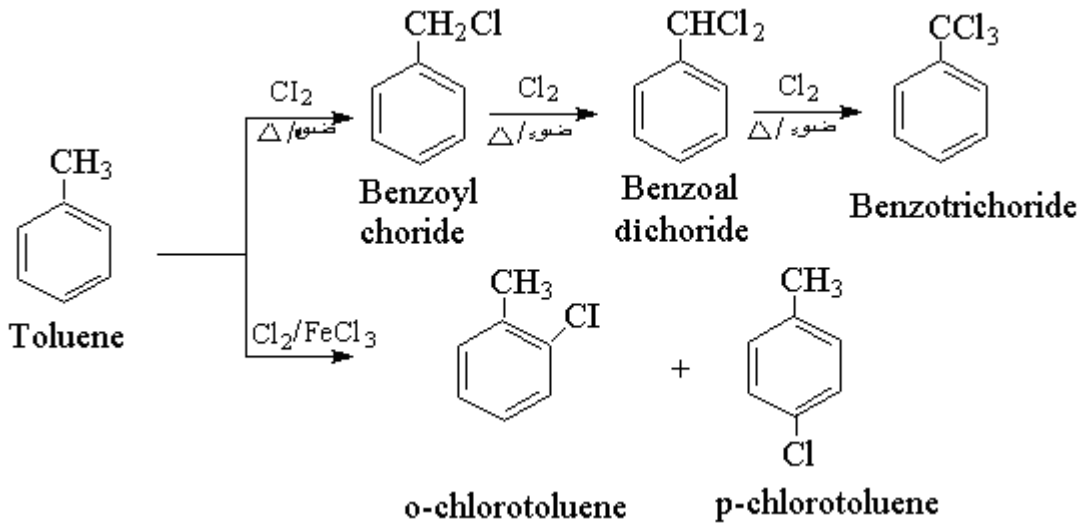
١.٦ تفاعلات السلسلة الجانبية لألكيلات البنزين :

من أهم تفاعلات السلسلة الجانبية الألكيلات البنزين تفاعلات الهلجنة وتفاعلات الأكسدة

ويمكن توضيح هذين التفاعلين كما يلي :

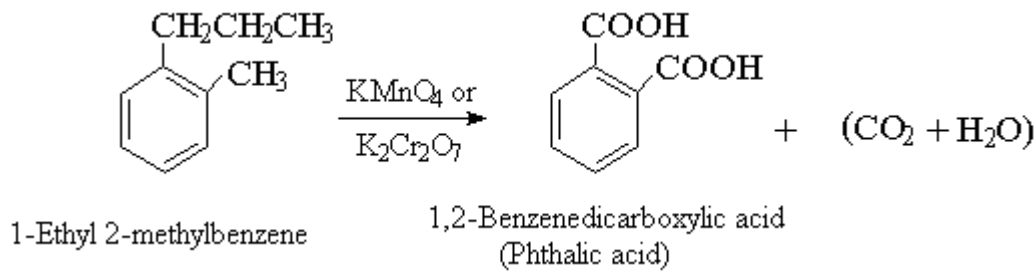
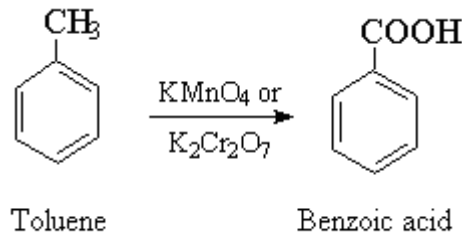
- Halogenation :

بما أن ألكيلات البنزين تحتوي على جزء أليفاتي وجزء أروماتي ، فإننا نتوقع أن يخضع الجزء الأليفاتي (السلسلة الجانبية الألكيلية) لتفاعلات استبدال جذور حرة ، وهي التفاعلات المميزة للالكانات ، وذلك في وجود الضوء والحرارة لتوليد الجذور الحرة (ذرات الهالوجين) ، بينما يخضع الجزء الأروماتي لتفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي ، كما في حالة البنزين وذلك في وجود حموض لويس كعوامل مساعدة . وبذلك يمكن أن نتحكم في توجيه الهالوجين عن طريق اختيار الظروف المناسبة ، فمثلا عند إمرار غاز الكلور في التولوين المغلي في وجود الضوء يتم الإحلال على السلسلة الجانبية أما في غياب الضوء وفي وجود كلوريد الحديد كعامل مساعد يتم الإحلال على حلقة البنزين .



ب - أكسدة السلسلة الجانبية :

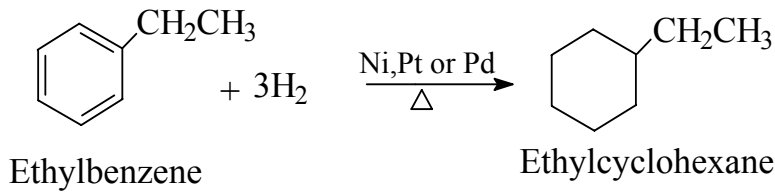
بالرغم من أن حلقة البنزين وكذلك الهيدروكربونات الأليفاتية المشبعة صعبة التأكسد بواسطة برمنجنات البوتاسيوم أو ثاني كرومات البوتاسيوم إلا أن حلقة البنزين تجعل السلسلة الجانبية تتأكسد إلى مجموعة كربوكسيلية. وبغض النظر عن طول السلسلة الجانبية فإن الناتج هو حمض البنزويك وإذا تعددت المجموعات الألكيلية المرتبطة بحلقة البنزين فإن كلاً منها تتأكسد إلى مجموعة كربوكسيلية.



٢.٦ تفاعلات تقع على حلقة البنزين :

أ - هدرجة ألكيلات البنزين :

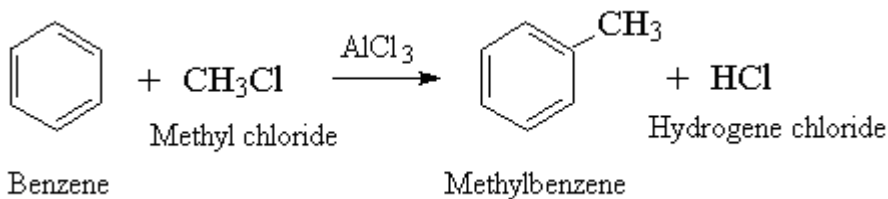
يمكن هدرجة ألكيلات البنزين كما هو الحال في البنزين ، وذلك في وجود عامل مساعد مثل النيكل والبلاديوم والبلاتين ، ليعطي ألكيل سيكلوهكسان . فمثلا يمكن هدرجة Ethylbenzene إلى Cyclohexane .



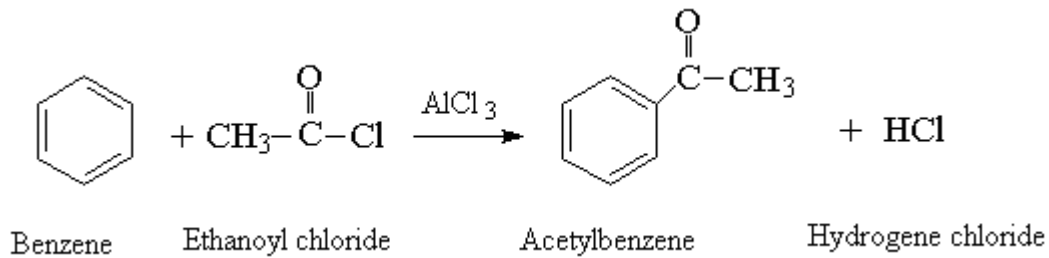
ب - الاستبدال الأروماتي الإلكتروليفي :

جزء البنزين غير مشبع إلى حد كبير (وكذا الحلقات الأروماتية الأخرى) فإنه من المتوقع أن يزيل لون البروم في رباعي كلوريد الكربون عن طريق تفاعلات الإضافة إلى الرابطة الشائبة ، كما أنه من المتوقع أن يزيل لون برمنجنات البوتاسيوم عن طريق تفاعلات الأكسدة ، وأن يتفاعل مع الهيدروجين في وجود عامل خفر ، إلا أن أيًا من تفاعلات الإضافة وتفاعلات الأكسدة التي تحدث في الألكينات لا تتم في حالة البنزين . وذلك إلى ثبات الروابط المضاعفة في البنزين نتيجة للتأرجح ، ولكن بشيء من التعديل في ظروف التفاعلات يحدث نوع من التفاعلات تسمى تفاعلات الاستبدال أو الإحلال ، وهذه لا تتم إلا بوجود عامل حفز له القدرة على استقطاب أو تحرير العامل الإلكتروليفي ليصبح ذا مقدرة على التفاعل مع الحلقة الأروماتية ، هذا وتشمل تفاعلات الاستبدال على الحلقة الأروماتية ما يلي :

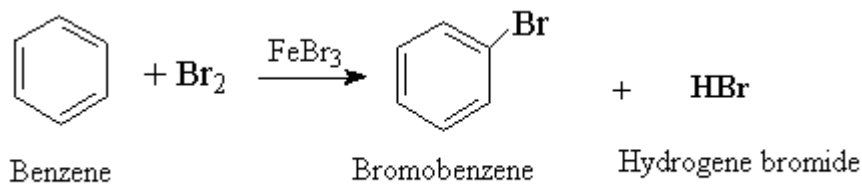
ج - ألكلة (فريدل - كرافت) Alkylation



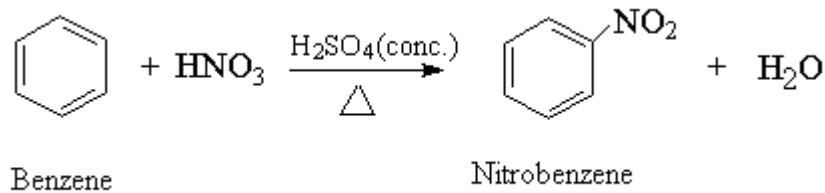
Acylation (-) -



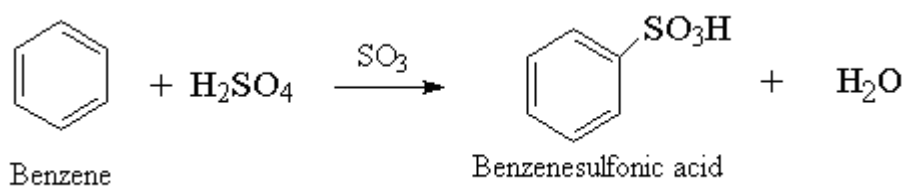
Halogenation -



Nitroation -

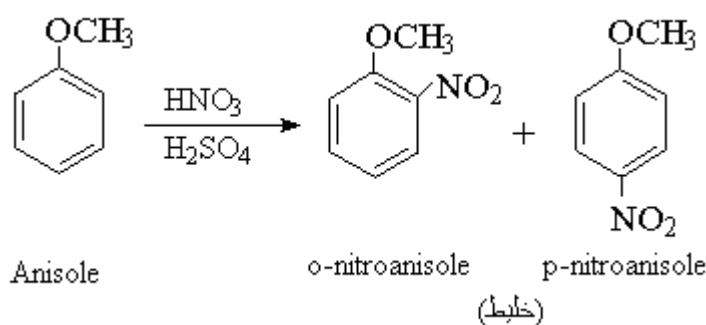


Sulfonation -

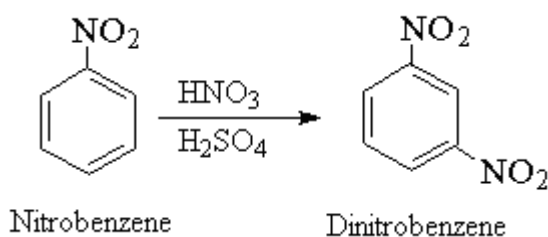


٧. الفعالية والتوجيه في مشتقات البنزين :

لقد درسنا سابقا تفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي على حلقة البنزين ، وذلك لتحضير مشتقات البنزين الأحادية المختلفة . وكما أن البنزين يخضع لتفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي ، فإن مشتقاته الأحادية هي الأخرى تخضع للتفاعلات نفسها . فمثلا يمكن نيترة Anisole باستعمال خليط من حامض النيتريك والكبريتيك المركزين ليتكون خليط من أورثو وبارا nitroanizole . كما أن نيترة الانيزول بهذه الطريقة تتم بشكل أسرع من نيترة البنزين .

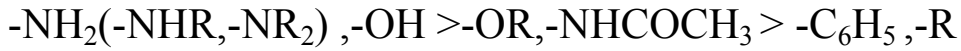


من ناحية أخرى نجد أن مركب نيتروبنزين يتفاعل مع خليط حمض النريك والكبريتيك المركزين مكونا ميتا - ثنائي نيتروبنزين كما أن نيترة النيتروبنزين بهذه الطريقة تتم بصورة أبطأ من نيترة البنزين.



من المثالين السابقين يتضح لنا أنه عند مهاجمة الكواشف الإلكتروفيلية (مثل R^+ ، $\text{CH}_3\text{C}^+=\text{O}$ ، H^+ ، Br^+ ، NO_2^+) لحلقة البنزين فإن المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين ليست المسؤولة فحسب عن سرعة التفاعل ونشاطه ، ولكنها تحدد أيضا الموقع الذي يتم عليه إحلال المجموعة البديلة الجديدة ، ويمكن تقسيم المجاميع البديلة من ناحية توجيه وتنشيط تفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي إلى ثلاثة أقسام :

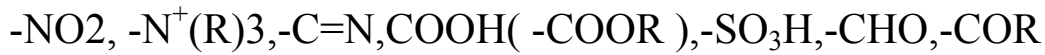
مجاميع منشطة وتعمل على توجيه الإلكتروفيلات للموضعين أورثو - وبارا وتشمل كلاً من المجاميع الآتية مرتبة حسب قوة تأثيرها في التوجيه وتنشيط التفاعل :



حيث أن (R) عبارة عن مجموعة ألكيلية .

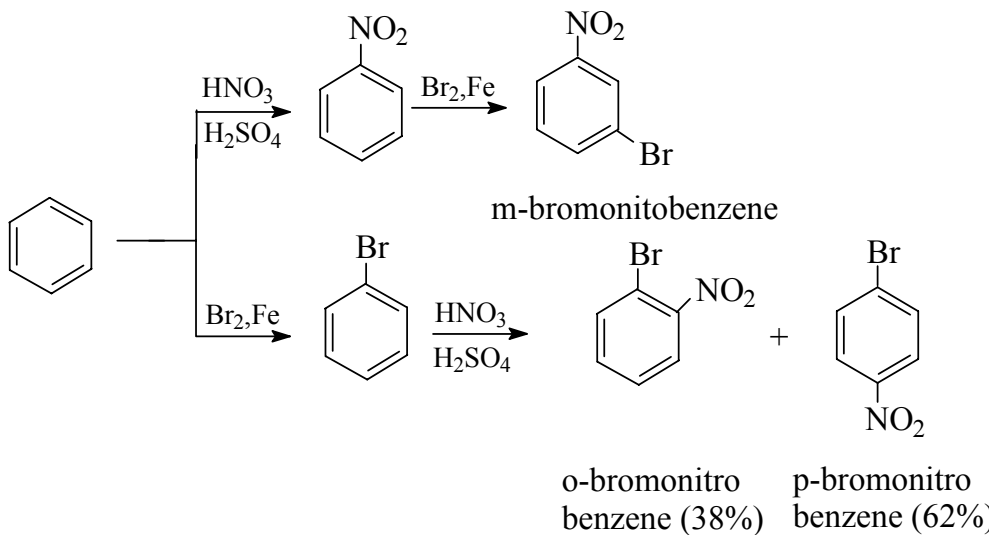
مجاميع مثبطة وتعمل على توجيه الإلكتروفيلات للموضعين أورثو – وبارا وتشمل الهالوجينات .
(-F, -Cl, - Br)

مجاميع مثبطة وتعمل على توجيه الإلكتروفيلات للموضع ميتا . وتشمل كلا من المجاميع الأتية :



ومن الأمثلة على تفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي مع مشتقات البنزين مايلي :

يمكن تحضير ميتا برومونيتروبنزين عن طريقة هلجنة النيتروبنزين ، كما يمكن تحضير الأورثو والبارا برومونيتروبنزين عن طريقة نيترة البروموبنزين .



٨. التطبيقات الصناعية للمركبات الأروماتية :

تستخدم المركبات الأروماتية كمواد أولية في العديد من الصناعات وخاصة الصناعات البتروكيميائية .
وكمثال على ذلك فإن البنزين يمكن تحويله إلى ستايرين ثم إلى بولي ستايرين (بلاستيك) ، كما
يمكن تحويل البنزين إلى ألكيل بنزين ، ثم إلى منظف صناعي وهكذا . هذا ويمكن تحويل التولوين
إلى ثلاثي نيتروتولوين (متفجرات) . أما بارازايلين فيمكن تحويله إلى حمض تيرفثاليك ، ثم إلى ألياف
بولي استر . هذا وتستخدم الفينولات في تصنيع العديد من المنتجات مثل الأسبرين والمواد البلاستيكية ،
كما يتم استخدام الأمينات في تصنيع الأصباغ وغيرها .

الفصل الثالث : الهاليدات العضوية

١. مقدمة :

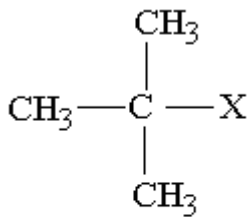
الهاليدات العضوية هي مركبات هيدروكربونية تحتوي على ذرة هالوجين واحدة أو أكثر، وهي مشتقة من الألكانات أو من المركبات الأروماتية، وتأخذ الصيغة العامة $R - X$ ، حيث تعبر R عن مجموعة ألكيل أو أريل ، وتعبر X عن ذرة هالوجين ، والهاليدات الأروماتية أقل نشاطاً من الهاليدات الألكيلية ، لهذا فسوف نقتصر في دراستنا على الهاليدات الألكيلية فقط .

٢. تقسيم وتسمية هاليدات الألكيل العضوية :

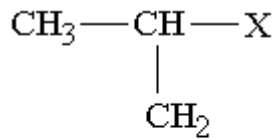
٢-١ تقسيم هاليدات الألكيل إلى الأولية و الثانوية و الثالثية

تقسم الهاليدات العضوية الألكيلية إلى ثلاثة أنواع طبقاً لنوع ذرة الكربون المتصلة بالهاليد (Cl, Br, F, \dots) وهي هاليدات الألكيل الأولية و هاليدات الألكيل الثانوية و هاليدات الألكيل الثالثية.

و يوضح فيما يلي كيفية التقسيم ، حيث X يرمز إلى الهالوجين (F, Br, Cl, \dots).



الهاليدات الثالثية
Tertiary halides



الهاليدات الثانوية
Secondary halides



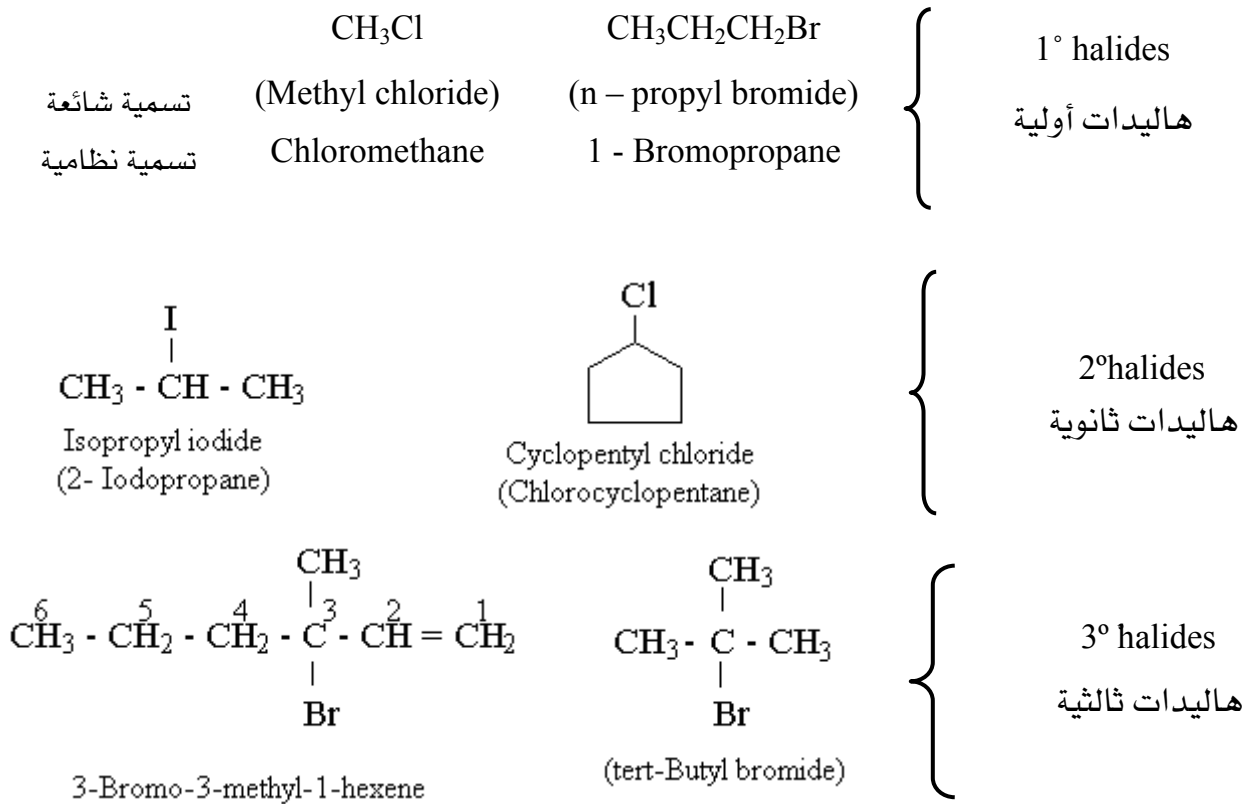
الهاليدات الأولية
Primary halides

في مركبات الهاليدات الأولية ، يرتبط عنصر الهاليد بعنصر الكربون الذي هو مرتبط بنفسه بمجموعة واحدة من الألكيل. و في مركبات الهاليدات الثانوية ، عنصر الكربون الذي

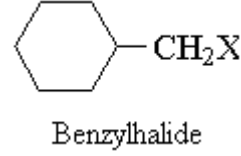
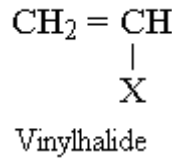
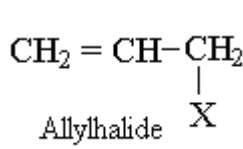
يرتبط به الهاليد ، مرتبط مع مجموعتين من الألكيل ، أما في الهاليدات الثالثية فالكربون مرتبط بثلاثة مجموعات ألكيلية.

٢ - ٢ تسمية هاليدات الألكيل الشائعة و النظامية

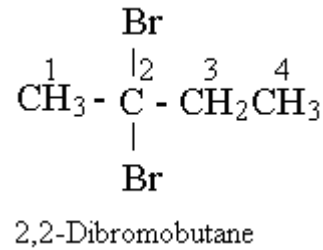
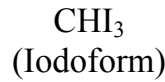
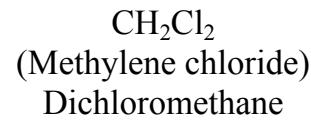
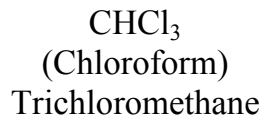
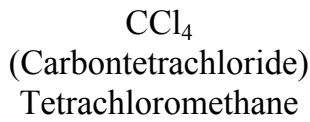
هذا ويمكن تسمية هاليدات الألكيل هذه بإحدى طريقتين هما: الطريقة الشائعة والطريقة النظامية. فالتسمية بالطريقة الشائعة يكتب اسم الألكيل Alkyl متبوعاً بكلمة تدل على نوع الهالوجين (وهذه التسمية سترد بين قوسين) ، أما التسمية بالطريقة النظامية IUPAC فيعتبر الهالوجين فرعاً (بدلاً) على السلسلة الأصلية كما يتضح من الأمثلة التالية :



هذا وتتم تسمية بعض من الهاليدات العضوية بأسماء خاصة كما يلي:



عند تعدد ذرات الهالوجينات تستخدم المقاطع الدالة على التكرار كما يتضح مما يلي :



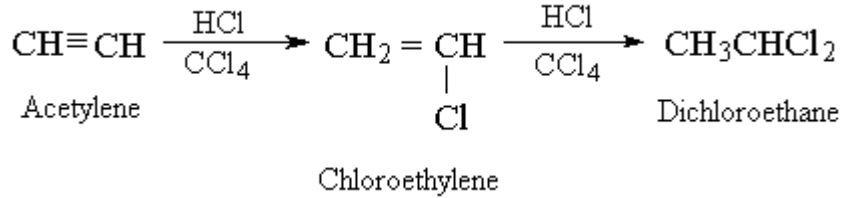
٣. الخواص الفيزيائية:

تتصف الهاليدات العضوية الألكيلية بدرجات غليان عالية بسبب قطبية هذه الجزئيات، وتزداد درجات الغليان في هاليدات الألكيل المتماثلة بزيادة الوزن الذري لعنصر الهاليدات، والهاليدات العضوية لا تذوب في الماء على الرغم من كونها مركبات قطبية، ويعود السبب في ذلك إلى عدم تكون روابط هيدروجينية بين جزئياتها وجزئيات الماء. هذا وتتميز مركبات البروم واليود (وكذلك الحال في المركبات التي تحمل أكثر من ذرة فلور أو أكثر من ذرة كلور) بأن لها كثافة أعلى من الماء.

٤. تحضير هاليدات الألكيل العضوية:

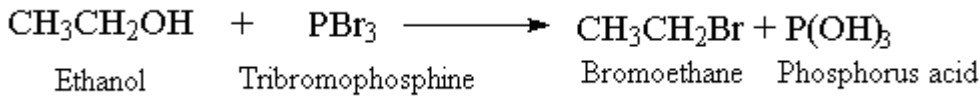
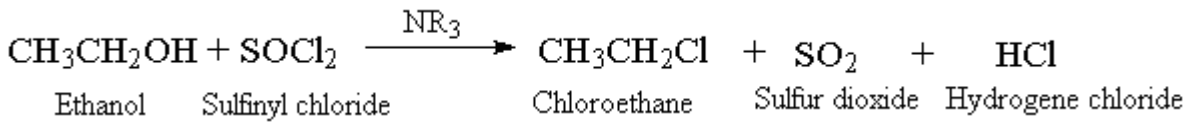
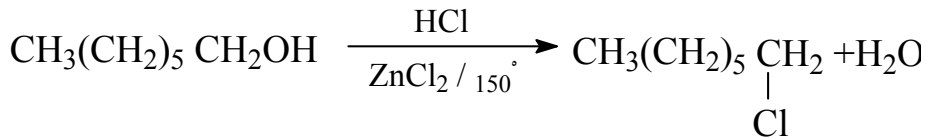
يتم تحضير هاليدات الألكيل بطرق عديدة تم التعرف على الكثير منها في الفصول السابقة وهذه يمكن تلخيصها كما يلي:

وعند إضافة هاليدات الهيدروجين إلى الروابط الثلاثية في الألكاينات فإنه يتكون ثنائي الهاليد كما يلي:



٣. استبدال مجموعة الهيدروكسيل في الكحولات (تفاعلات استبدال)

تحضر هاليدات الألكيل أيضاً بتفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين HX أو هاليدات الكبريت مثل SOCl₂ أو هاليدات الفوسفور (PCl₅, PCl₃, PBr₃) وفقاً للمعادلات التالية :

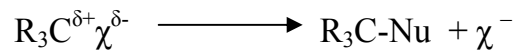


٥. تفاعلات هاليدات الألكيل:

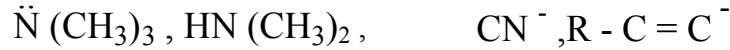
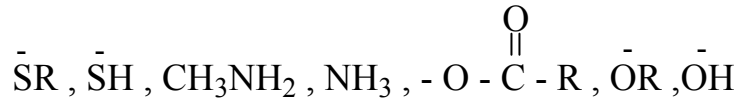
تخضع هاليدات الألكيل لعدد من التفاعلات مثل تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلي وتفاعلات الإزالة (الحذف). وهذان التفاعلات يتأثران بعوامل عديدة كنوع هاليدات الألكيل ونوع المذيب ونوع النيكلوفيل (أو القاعدة). كما أن هناك تفاعلات أخرى ينتج عنها مركبات عضو معدنية مثل مركبات جرينارد ومركبات الليثيوم والصوديوم... إلخ .

١. تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلي Nucleophilic substitution reactions

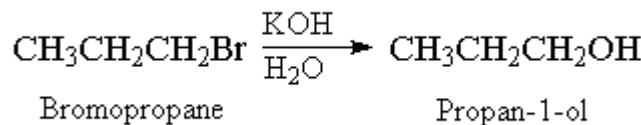
تحمل ذرة الكربون المرتبطة بالهالوجين في مركبات هاليدات الألكيل شحنة جزئية موجبة تُسهّل تفاعلها مع الجزئيات الغنية بالإلكترونات (أي الكواشف النيكلوفيلية) حتى ولو كانت متعادلة كالأمينات والأمونيا وينتج عن هذا استبدال ذرة الهالوجين بمجموعة نيكلوفيلية، ولهذا السبب تعرف هذه التفاعلات بتفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية كما يتبين من المعادلة التالية:



ومن المجموعات النيكلوفيلية التي تحل محل الهالوجين ما يلي:

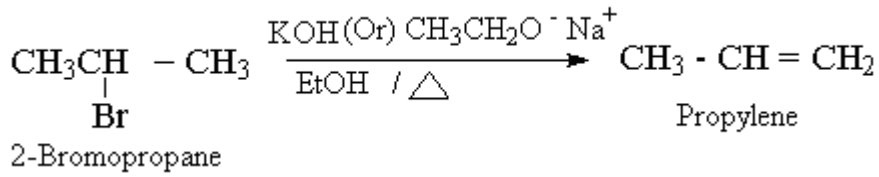


وتعتبر تفاعلات الاستبدال هذه من أهم التفاعلات العضوية، إذ يمكن بواسطتها تحضير مركبات عضوية ذات مجموعات فعّالة مختلفة ومن الأمثلة على ذلك ما يلي:



٢. تفاعلات الحذف (الانتزاع) (E) Elimination reactions

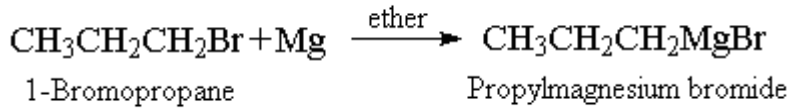
تتفاعل هاليدات الألكيل مع القواعد القوية ذات التركيز العالي في وسط قطبي ضعيفاً نسبياً وتحت درجة حرارة عالية (تساعد على كسر الرابطة بين الهيدروجين والكربون) وينتج الإلكين المطابق .



٣. تفاعلات تكوين المركبات العضو معدنية-4

أ. تكوين مركب جرينارد Grignard formation

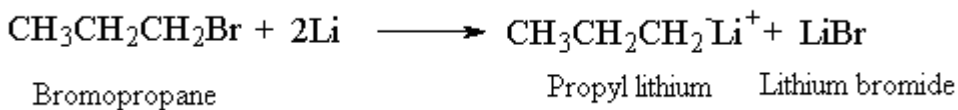
تتكون مركبات جرينارد من جراًء تفاعل هاليدات الألكيل مع معدن المغنسيوم في وسط من الإثير .



تبرز أهمية مركبات جرينارد في تفاعلاتها مع عدد كبير من المركبات الكيميائية مثل الإيبوكسيدات والألدهيدات وألكيتونات وغيرها ، وذلك لتكوين مركبات أخرى أكبر حجماً .

ب. تكوين مركبات الليثيوم

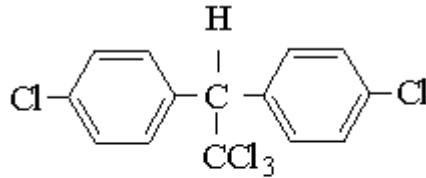
تتكون مركبات الليثيوم وفقاً للمعادلة التالية :



هذه المركبات لها أهمية كبيرة في التحضيرات العضوية كما ورد في تحضير سلاسل الألكانات .

٦ . أهمية الهاليدات العضوية :

تستعمل مركبات الهالوجين العضوية في كثير من مجالات الحياة العملية فهي تستخدم كمبيدات للحشرات مثل D.D.T .



D.D.T

(Dichloro-Diphenyl-Trichloroethane)

وتستخدم كمواد عازلة: مثل $[\text{CF}_2-\text{CF}_2]_n$ Teflon - الذي يستعمل كطلاء في أواني الطبخ المنزلية حيث لا يلتصق عليه الغذاء ومادة الساران $[\text{H}_2-\text{CCl}_2]_n$ - المستخدمة كأغطية للمقاعد ولفائف الطعام . ومادة بي في سي PVC $[\text{CH}_2-\text{CHCl}_2]_n$ - المستخدمة في صنع الأنابيب والعوازل. ومادة الهالوفورم HCX_3 haloform وكذلك الهالوايثان مثل CF_3CHClBr ومادة الفريون CCl_2F_2 و CCl_3F المستخدمة كعوامل تبريد في الثلاجات والمكيفات ، كما تستعمل كغازات دفع في علب رش المبيدات الحشرية ومصنفات الشعر ومعاجين الحلاقة. كما يدخل الهالوجين في تركيب الهرمونات والمركبات الكيميائية المستخدمة كمضادات حيوية Antibiotics ومضادات للفطريات Antifungus

الفصل الرابع:

الكحولات

١. مقدمة :

الكحولات مركبات عضوية تحتوي على مجموعة هيدروكسيل -OH - يأخذ الكحول الصيغة العامة ROH ، وهذا التركيب مشتق من الماء حيث استبدلت ذرة الهيدروجين إما بمجموعة R ، وتعتبر R عن مجموعة ألكيلية ، أي أنه في حالة الكحولات تكون المجموعة الهيدروكسيلية متصلة بذرة كربون مشبعة sp^3 ، بينما تكون تلك المجموعة في الفينولات متصلة مباشرة بذرة كربون غير مشبعة sp^2 . لذلك فإن خواصها الفيزيائية والكيميائية مختلفة ، ومن هذا نجد أن مجموعة الهيدروكسيل المرتبطة بحلقة أروماتية لا تدخل مركباتها ضمن مركبات الكحولات . هذا وقد تحتوي المجموعة الألكيلية في الكحولات على رابطة مضاعفة أو ذرة هالوجين أو حلقة أروماتية أو مجموعات أخرى . ومن الكحولات ما يتكون من مجموعتي هيدروكسيل أو أكثر تقع على ذرات كربون مختلفة .

٢. تصنيف الكحولات :

تصنف الكحولات عادة إلى ثلاثة أصناف حسب عدد ذرات الكربون أو عدد المجموعات الألكيلية المرتبطة مباشرة بذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل ، كما يتضح من التراكيب التالية :

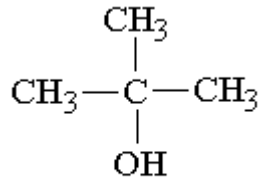
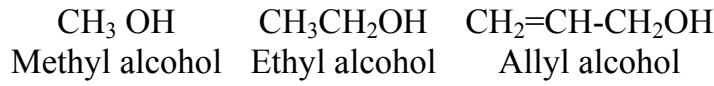
Tertiary 3°	Secondary 2°	Primary 1°
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$
-OH	-OH	-OH .R

٣. تسمية الكحولات :

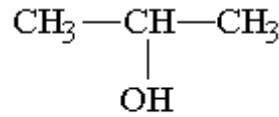
هناك طريقتان للتسمية وهما، طريقة التسمية الشائعة وطريقة التسمية النظامية IUPAC. والطريقة الأولى يمكن الأخذ بها في حالة المركبات البسيطة .

أ- التسمية بالطريقة الشائعة :

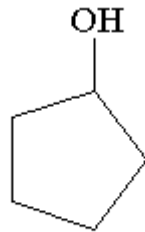
ويتم في هذه التسمية ذكر اسم المجموعة الهيدروكربونية تتبعها كلمة كحول:



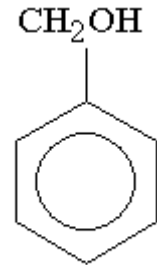
Isopropyl alcohol



Tert-Butyl alcohol



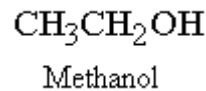
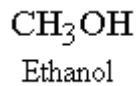
Cyclopentyl alcohol



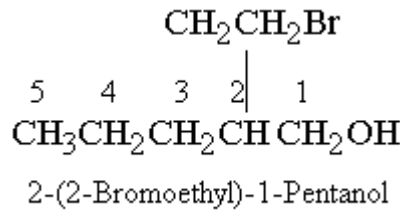
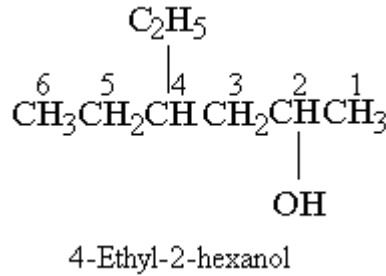
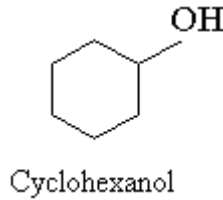
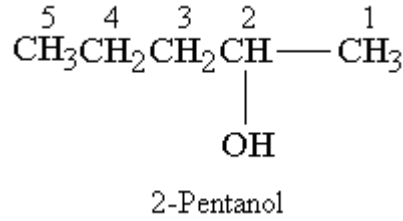
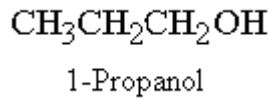
Benzyl alcohol

ب- التسمية النظامية : (حسب قواعد أيوباك):

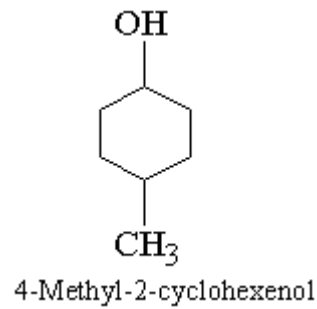
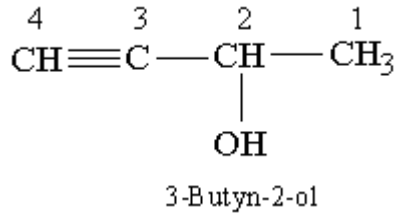
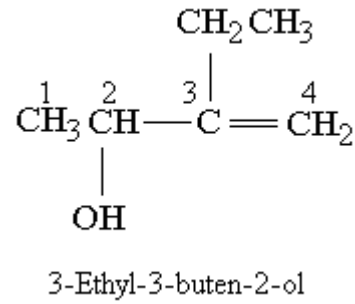
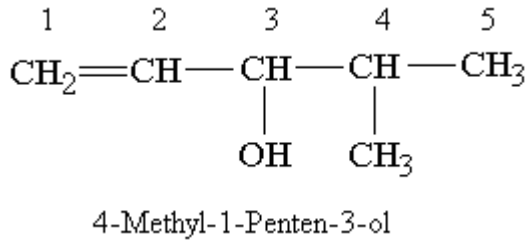
١- يتم اختيار أطول سلسلة كربونية مستمرة تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل -OH كمركب ألكاني أساسي وتحذف من اسم هذا الألكان النهائي (e) وتستبدل بالمقطع -ol. مثال :



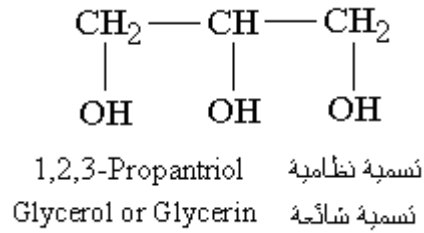
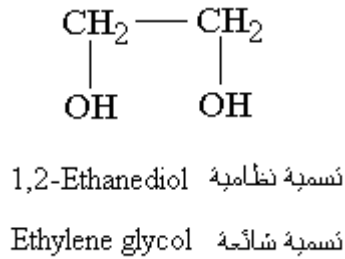
٢- ترقيم السلسلة بحيث تعطى ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل OH- أصغر رقم ممكن بغض النظر عن المجموعات البديلة الأخرى ، وفي حالة المركبات الحلقية فإن ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل تعطي الرقم (١) بصفة دائمة كما يتضح من الأمثلة التالية :



٣- إذا وجد في بناء المركب الكحولي روابط ثنائية أو ثلاثية فيجب اختيار السلسلة التي تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل وتلك الروابط حتى ولو لم تكن المجموعات واقعة على أطول سلسلة . هذا وترقم السلسلة من الطرف الأقرب لمجموعة الهيدروكسيل حيث لها الأفضلية على الرابطة الثنائية والرابطة الثلاثية .

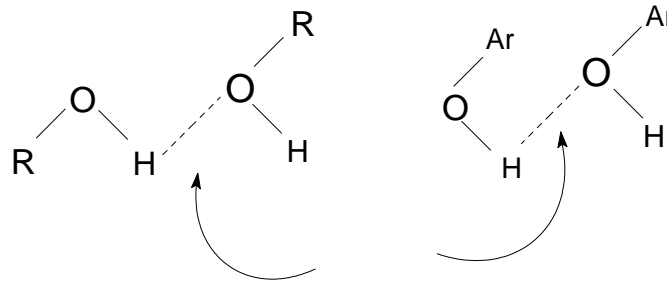


٤- إذا تعددت مجموعات الهيدروكسيل عندها توضع المقاطع di, tri, tetra قبل المقطع -ol للإشارة إلى عدد تلك المجموعات. وبعضها له أسماء شائعة .



٤. الخواص الفيزيائية للكحولات :

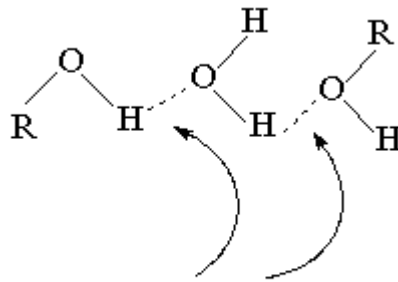
ترتبط جزئيات الكحول أو الفينول ببعضها بروابط هيدروجينية، وتنشأ تلك الرابطة عند وجود ذرة هيدروجين مرتبطة برابطة تساهمية مع ذرة عالية السالبة الكهربائية مثل الفلور والأكسجين والنيتروجين . لذلك تتميز الكحولات بارتفاع درجة غليانها مقارنة بالمواد الأخرى التي تقابلها في الوزن الجزيئي (لها وزن جزيئي مقارب) ، والتي تحتوي على روابط هيدروجينية.



وفيما يلي مقارنة بين درجات الغليان لمركبين متقاربين في الوزن الجزيئي ولكن يختلفان في التركيب أحدهما الإيثانول والآخر البروبان .

<u>Ethanol</u>	<u>Propane</u>	
٤٦ جم/مول	٧٨ م°	الوزن الجزيئي
٤٤ جم/مول	٤٢ م°	درجة الغليان

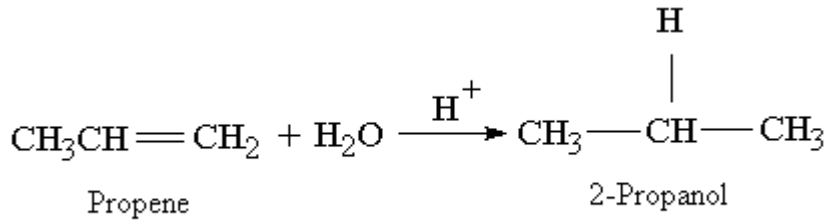
وتستطيع الكحولات والفينولات عمل روابط هيدروجينية مع الماء ، مما يفسر ذائبيتها العالية فيه ، فالكحولات الصغيرة مثل الكحول الإيثيلي يمتزج مع الماء بشكل تام وبأية نسبة ، وتقل الذائبية كلما زاد الوزن الجزيئي ، أي كلما زاد عدد ذرات الكربون في المركب ، مع بقاء عدد مجموعات الهيدروكسيل ثابتاً .



روابط هيدروجينية

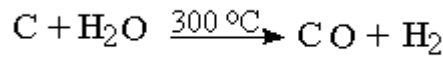
٥. تحضير الكحولات :

تحضير الكحولات في المختبر بشكل عام بإضافة الماء المحمض إلى الألكينات ، وتتبع الإضافة قاعدة ماركونيكوف .

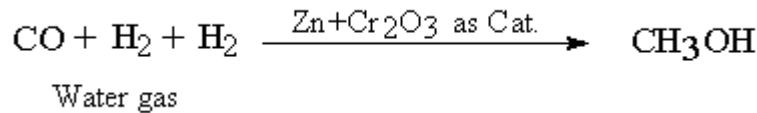


أما في الصناعة فسنذكر تحضير الميثانول Methanol والإيثانول Ethanol ، ففي حالة الميثانول هناك طريقتان :

أ- من الفحم : يمرر البخار على الفحم الساخن ليتكون غاز الماء water gas (خليط من أول أكسيد الكربون والهيدروجين) .

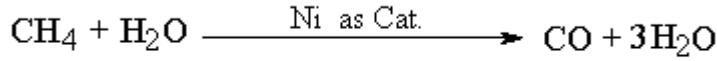


ثم يخلط Water gas مع نصف حجمه هيدروجين ثم يمرر على خليط من أكاسيد الزنك والكروم الثلاثي عند درجة حرارة 300 °م تحت ضغط جوي 300 atm .

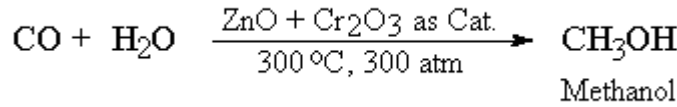


ب- من الغاز الطبيعي Natural gas :

في هذه الطريقة يمرر الميثان الناتج من الغاز الطبيعي مع البخار على النيكل عند درجة حرارة 900 °م تقريباً وتحت ضغط .

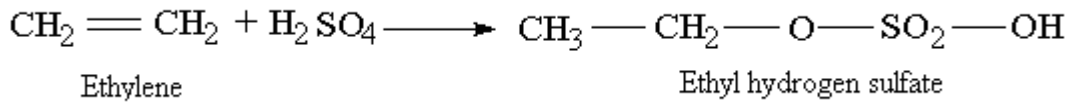


خليط الغازات الناتج يسمى Synthesis ويتم تحويله إلى الميثانول حسب الطريقة السابقة .

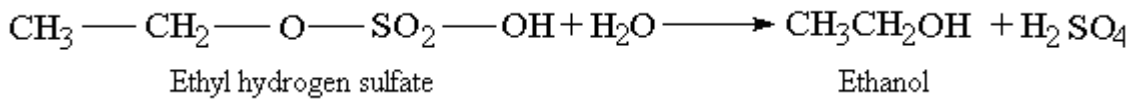


أما تحضير الإيثانول في الصناعة فهناك طريقتان :

أ- يمرر الإيثيلين تحت ضغط على حمض كبريتيك مركز عند درجة حرارة ٨٠ °م لتكوين Ethyl hydrogen sulphate :



ثم يخفف الخليط بالماء ويقطر ليعطي محلول مائي للإيثانول .



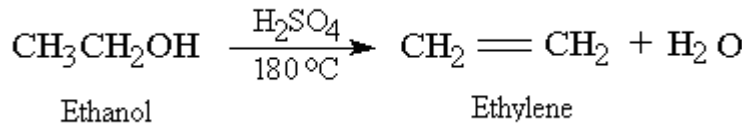
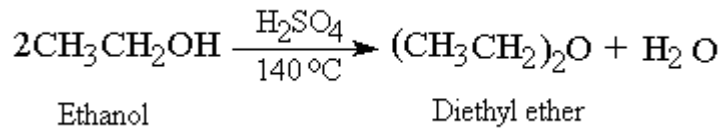
ب- أما الطريقة الأحدث فهي إمالة الإيسيتيلين بواسطة إمرار خليط الإيثيلين والبخار فوق حامض صلب كعامل مساعد (مثل Phosphoric acid on silica حمض الفسفوريك على السليكا) عند درجة حرارة ٣٠٠ °م وضغط 70 atm تقريباً .

٦. تفاعلات الكحولات :

من أهم تفاعلات الكحولات ما يلي :

١- انتزاع الماء من الكحول لإعطاء الألكين والإيثر:

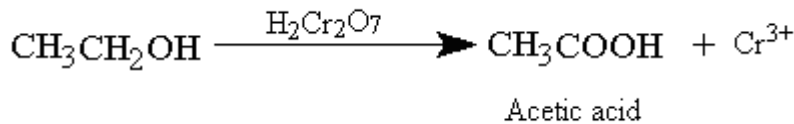
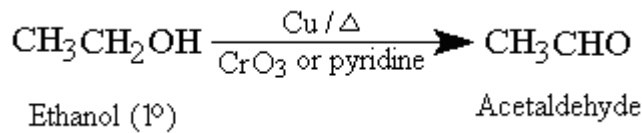
فإذا سخن الكحول مع حمض الكبريتيك لدرجة حرارة متوسطة ، فإن ذلك يؤدي إلى الحصول على الإيثر ، بينما يعطي ألكين إذا سخن الكحول لدرجة حرارة عالية .

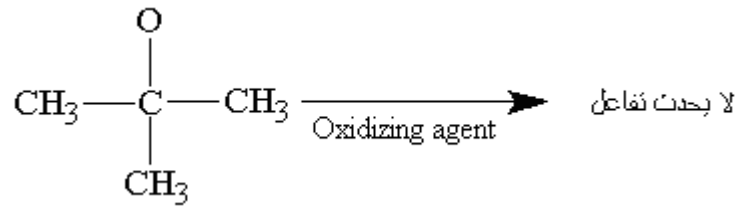
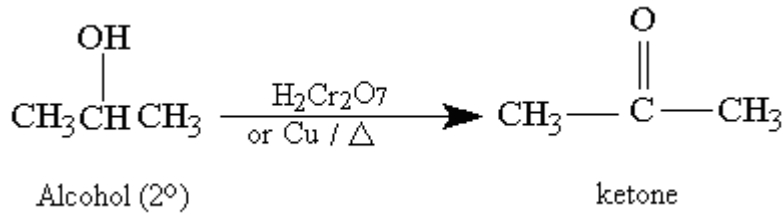


أما الكحولات الثانوية والثالثية فتعطي ألكينات عند تسخينها مع الحمض .

٢- التأكسد Oxidation :

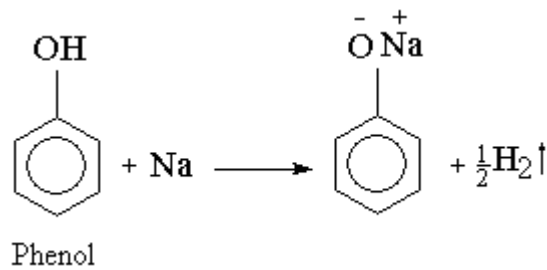
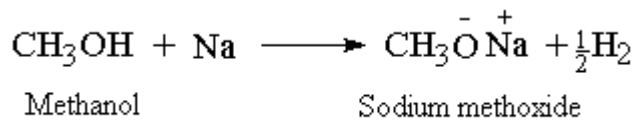
تتأكسد الكحولات الأولية (1°) إلى الألكهيدات باستعمال عوامل مؤكسدة معتدلة ، أو إلى الحمض الكربوكسيلي بالعوامل المؤكسدة القوية . أما الكحولات الثانوية فتتأكسد إلى ألكيتونات ، بينما يصعب أكسدة الكحولات الثالثية :





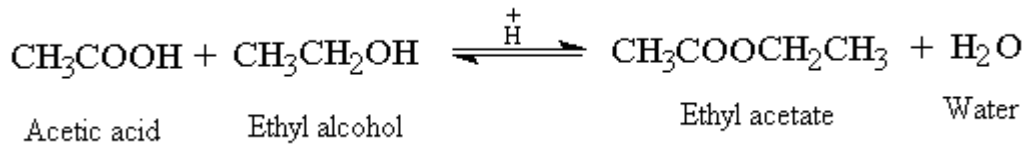
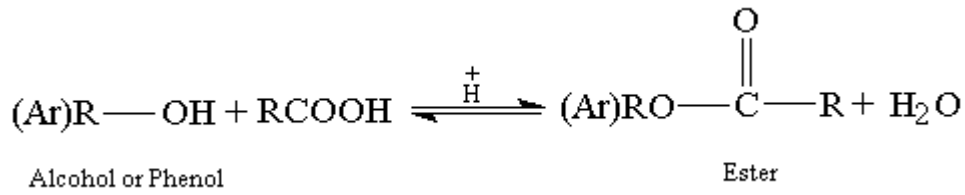
٣- التفاعل مع الصوديوم :

تتفاعل الكحولات مع العناصر الفعالة كيميائياً كالصوديوم لإعطاء مركبات تشبه هيدروكسيد الصوديوم تسمى ألكوكسيدات أو فينوكسيدات الصوديوم ، ويتصاعد غاز الهيدروجين .



٤- تكوين الإسترات :

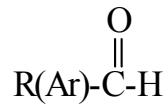
تتفاعل الكحولات مع الأحماض الكربوكسيلية لإعطاء الإسترات . ويتم التفاعل بوجود حمض H^+ عاملاً حفازاً.



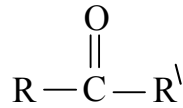
الفصل الخامس : الألدهيدات وألكيتونات

١. مقدمة :

تحتوي الألدهيدات وألكيتونات على مجموعة الكربونيل $C=O$ كمجموعة وظيفية. والصيغة العامة للألدهيدات هي:



حيث R مجموعة ألكيل أو ذرة هيدروجين، و (Ar) مجموعة أروماتية. بينما تأخذ ألكيتونات الصيغة العامة:



حيث R ، R' مجموعتا ألكيل أو أريل.

٢. تسمية الألدهيدات وألكيتونات :

تتم تسمية الألدهيدات وألكيتونات بطريقتين ، هما الطريقة الشائعة والطريقة النظامية IUPAC .

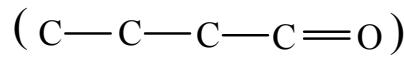
الطريقة الشائعة:

أولاً- الألدهيدات:

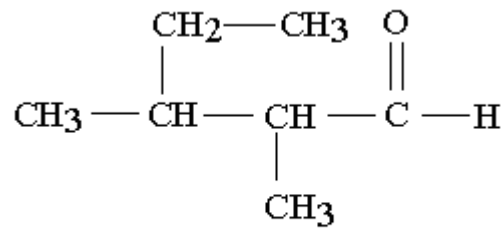
يشق اسم الألدهيد الأليفاتي من اسم الحمض المطابق له حيث تستبدل الكلمتين -ic acid (الموجودة بأخر اسم الحمض) بلفظ ألدهيد aldehyde كما يتضح من تسمية بعض الألدهيدات البسيطة.

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \text{Formaldehyde} \end{array}$	الحمض المطابق	Formic acid
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{H} \\ \text{Acetaldehyde} \end{array}$	الحمض المطابق	Acetic acid

هذا وتسمى الألدهيدات ذات السلاسل المتفرعة باستخدام الحروف اللاتينية للإشارة إلى ذرات الكربون



فعند تسمية المركب فإن الحرف اللاتيني الدال على موضع المجموعة البديلة يسبق هذه المجموعة كما يتضح من المثال التالي :

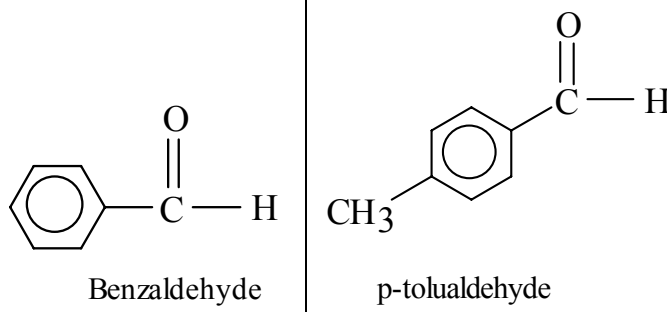


α, β - Dimethylvaleraldehyde

ثانياً- ألكيتونات:

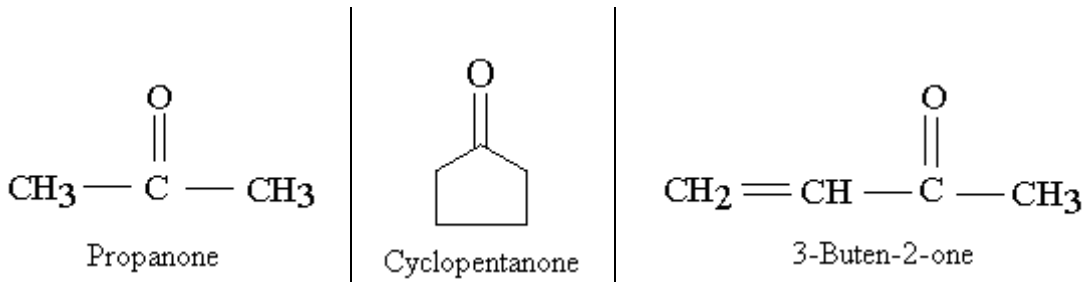
أما الشائع في ألكيتونات فتذكر أولاً أسماء المجاميع المرتبطة بمجموعة الكربونيل (ترتب حسب

الحروف الأبجدية) ثم يختم الاسم بكلمة ketone :



ثانياً - ألكيتونات:

لا تختلف تسمية ألكيتونات عن التسمية المتبعة في الألدهيدات حيث تختار أطول سلسلة كربونية تحوي مجموعة الكربونيل ، ويستخدم المقطع -one (بدلاً من -al) محل الحرف -e في اسم المركب الألكاني . هذا ويراعى أن ترقيم السلسلة الكربونية سيبدأ من الطرف القريب لمجموعة الكربونيل ومن ثم تتبع نفس التسمية المتبعة في تسمية IUPAC حيث تذكر أسماء المجاميع البديلة ويشار إلى مواضعها على السلسلة الكربونية .

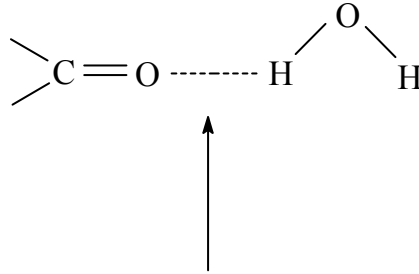


٣. الخواص الفيزيائية للألدهيدات وألكيتونات:

الألدهيدات وألكيتونات مركبات قطبية بسبب وجود مجموعة الكربونيل ذات الصفة القطبية

لذلك فدرجات غليان الألدهيدات و ألكيتونات أعلى من درجات غليان الألدهيدات المماثلة لها في الوزن الجزيئي، إلا أن درجات غليان الألدهيدات وألكيتونات أقل من درجات غليان الكحولات المماثلة لها في الوزن الجزيئي، بسبب عدم قدرة الألدهيدات وألكيتونات على عمل روابط هيدروجينية فيما بينها

وتذوب الألدهيدات وألكيتونات الصغيرة الحجم في الماء بسبب قدرتها على عمل روابط هيدروجينية مع الماء.



روابط هيدروجينية

٤. الاستعمالات المهمة لبعض الألدهيدات وألكيتونات:

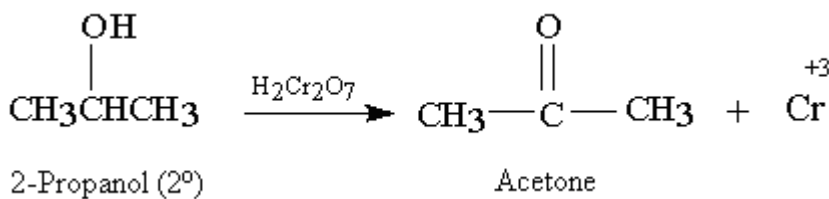
من الألدهيدات المهمة الفورمالدهيد ، الذي يحضر على شكل محلول مائي يسمى Formalin (37٪ فورمالدهيد)، وهو الذي في المستشفيات يستعمل كمادة معقمة ومطهرة وحافضة . أما الأستيالدهيد فيستعمل في تحضير حمض الأستيك ومواد أخرى . ومن ألكيتونات المهمة والواسعة الانتشار ، الأسيتون ، وهو سائل يغلي عند 56م°، ويزوب في الماء بجميع النسب ، كما يستعمل مذيباً قظبياً جيداً لكثير من المركبات العضوية .

٥. طرق تحضير الألدهيدات وألكيتونات:

أولاً - طرق تحضير الألدهيدات وألكيتونات في المختبر:

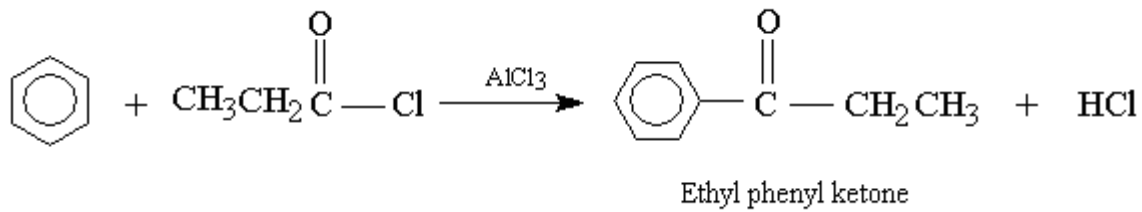
١- من أكسدة الكحولات:

تحضير الألدهيدات بأكسدة الكحولات الأولية بعوامل مؤكسدة معتدلة ، كما مر معنا في الكحولات . بينما تحضر ألكيتونات بأكسدة الكحولات الثانوية.



٢- أسيلة فريدل كرافت لتكوين ألكيتونات:

تتكون ألكيتونات الأروماتية من تفاعل كلوريدات أوبلامئات الأحماض العضوية مع المركبات الأروماتية (التي لاتحتوي على مجموعات ساحبة للألكترونات) وتتم عملية استبدال ألكتروفيلي على الحلقة الأروماتية بوجود حمض لويس كعامل مساعد وفقاً للمعادلة التالية:

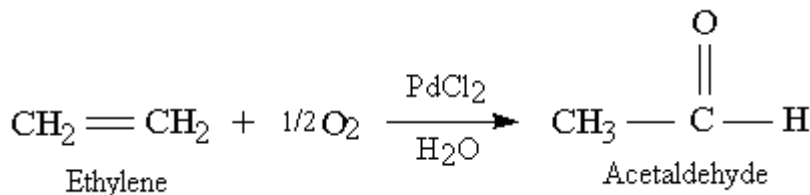
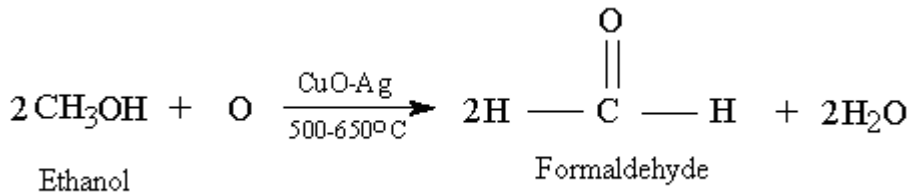


وهذه الطريقة تعتبر أفضل الطرق المستخدمة في تحضير ألكيتونات الأروماتية في المختبر .

ثانياً - طرق تحضير الألدهيدات وألكيتونات في الصناعة:

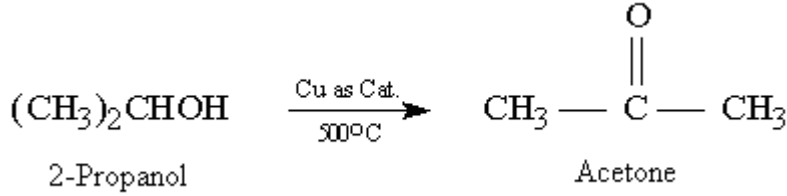
أ- تحضير الألدهيدات في الصناعة:

يستخدم الميثانول أو الإيثيلين كمواد أولية لإنتاج كل من الفورمالدهيد والأسيتالدهيد كما يتضح من المعادلات التالية:



ب- تحضير الكيتونات في الصناعة:

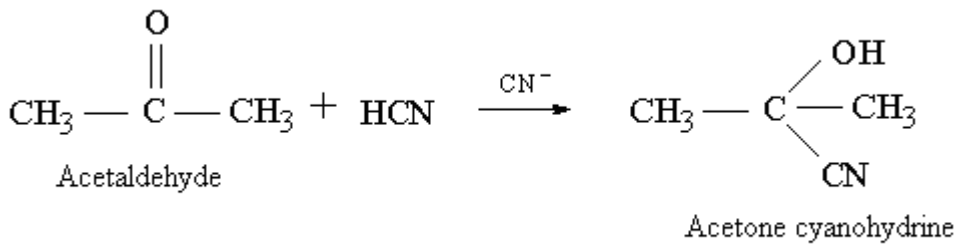
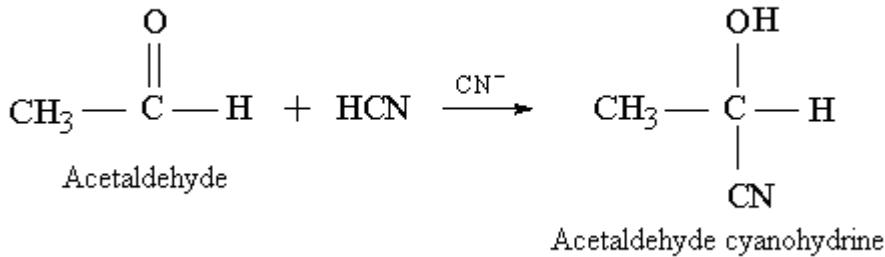
بواسطة إمرار بخار 2-propanol على النحاس عند درجة حرارة 500 °م يتم تحضير الأسيتون.



٦. تفاعلات الألدهيدات والكيتونات:

تتم معظم تفاعلات الألدهيدات والكيتونات على مجموعة الكربونيل، إذ أنها مجموعة فعالة أو نشيطة كيميائياً بسبب قطبيتها العالية. والتفاعل المميز لمجموعة الكربونيل هو تفاعل الإضافة النيوكليوفيلية، حيث يضاف النيوكليوفيل (مادة غنية بالإلكترونات) إلى ذرة كربون الكربونيل ومن التفاعلات المهمة في هذا المجال ما يلي:

٢- إضافة سيانيد الهيدروجين HCN لإعطاء سيانوهدرين (Cyanohydrine).

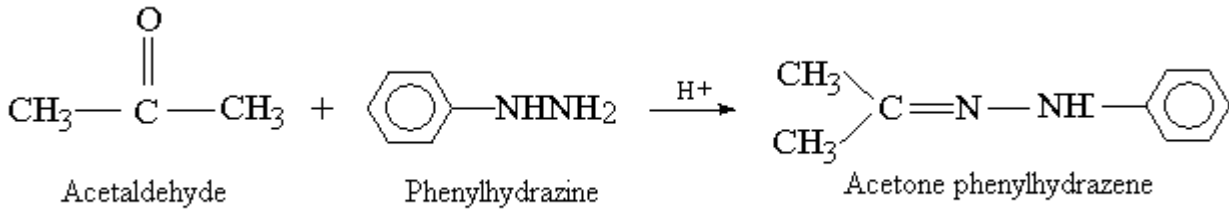


٢- التفاعل مع مشتقات الأمونيا:

تتفاعل الألدهيدات والكييتونات مع عدد من الكواشف التي تحتوي على مجموعة الأمين وهذه يمكن تمثيلها بالصيغة G-NH₂ حيث إن :

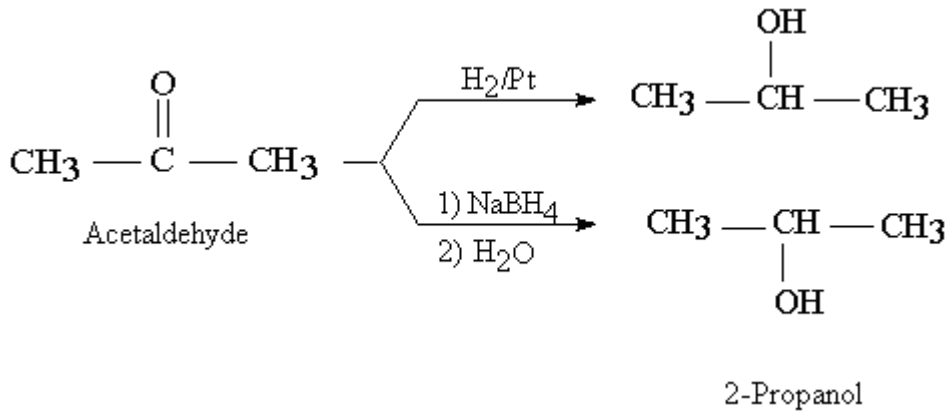
—NH—C(=O)—NH_2	أو	—NHAr	أو	—OH	أو	H=G
-------------------------	----	----------------	----	--------------	----	--------------

أي أن الكاشف إما أن يكون أمونيا أو هيدروكسيل أمين أو هيدرازين أو سمي كربازيد على التوالي . وتكون نتيجة التفاعل نواتج أو مشتقات مختلفة يستعمل بعضها في المختبرات كطريقة للتعرف على الألدهيدات والكييتونات . ويحفز التفاعل عادة بالأحماض في وسط معتدل حيث ينضم البروتون إلى ذرة أوكسجين مجموعة الكربونيل فيجعل ذرة كربون مجموعة الكربونيل ذات طبيعة إلكتروفيلية (محب للنويات السالبة) بصورة أكبر كما يتضح من تفاعل فينيل الهيدرازين مع الأستيون.



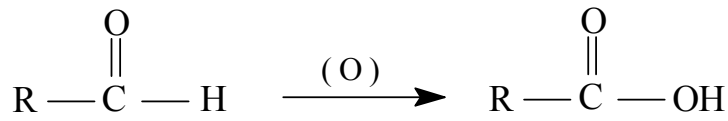
٣- الاختزال Reduction:

تختزل الألدهيدات وألكيتونات إلى الكحولات الأولية والثانوية باستعمال عوامل مختزلة مختلفة أهمها الهيدروجين المحفز أو باستخدام الهيدريدات الفلزية مثل بورهيدريد الصوديوم NaBH_4 .



٤- الأكسدة Oxidation:

تتأكسد الألدهيدات بسهولة إلى الأحماض الكربوكسيلية المطابقة أما ألكيتونات فلا تتأكسد تحت الظروف نفسها.



الفصل السادس : الأحماض الكربوكسيلية

١. مقدمة :

الأحماض الكربوكسيلية مركبات عضوية تحتوي على مجموعة الكربوكسيل (-COOH) كمجموعة وظيفية . وتتكون هذه المجموعة من مجموعتي الكربونيل (C=O) والهيدروكسيل (-OH). وترتبط مجموعة الكربوكسيل بمجموعة ألكيل في الأحماض الأليفاتية، بينما ترتبط بحلقة بنزين أو بمجموعة أروماتية في الأحماض الأروماتية.

٢. تسمية الأحماض الكربوكسيلية :

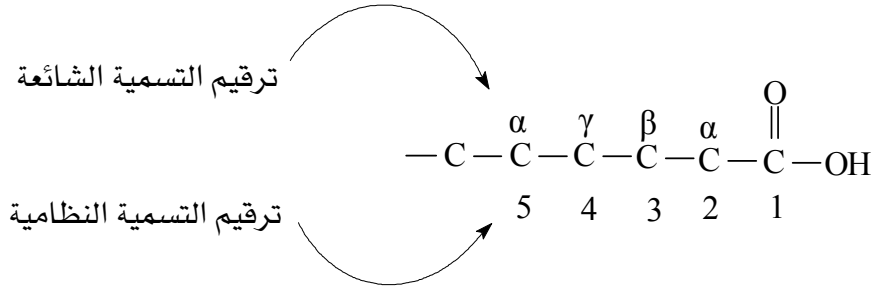
أولاً - التسمية الشائعة :

تستعمل في هذه الطريقة أسماء اكتسبتها الأحماض الكربوكسيلية من المصادر التي اشتقت منها. والاسماء الشائعة مشتقة من أصول لاتينية كما هو موضح في الجدول التالي (٦ - ١).

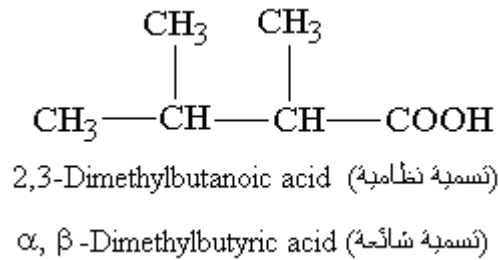
(الجدول ٦ - ١ : بعض الاسماء الشائعة للحموض المشتقة من أصول لاتينية)

المصدر	الصيغة	الاسم الشائع
من كلمة Formic والتي تعني باللاتيني النمل	HCOOH	Formic acid حمض النمل
من كلمة Acetum والتي تعني الخل ، إذ إن حمض الخل هو الطعم اللاذع للخل	CH_3COOH	Acetic acid حمض الخل
من كلمة Butyrum والتي تعني الزبدة الفاسدة	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	Butyric acid حمض الزبدة

هذا ولقد وضعت كلمة حمض للدلالة على وجود صفة الأحماضة ، واستخدمت الحروف α ، β ، γ ... إلخ للدلالة على موضع البدائل في السلسلة الأم بحيث α تكون ذرة الكربون المجاورة لذرة كربون مجموعة الكربوكسيل بينما في التسمية النظامية يبدأ الترقيم من ذرة كربون مجموعة الكربوكسيل.

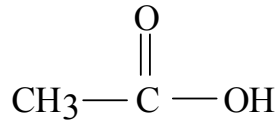


مثال:

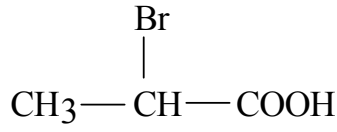


ثانياً: التسمية النظامية IUPAC:

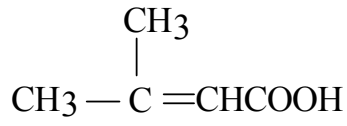
يتم ذلك بإضافة المقطع oic acid بدلا من الحرف e في اسم الألكان المقابل لأطول سلسلة متصلة من ذرات الكربون تحتوي على مجموعة الكربوكسيل . أما البدائل فتحدد أماكنها باستعمال الأرقام مبتدئين الترقيم بكربون مجموعة الكربونيل كما هو موضح في المثال السابق ، وتأخذ مجموعة الكربوكسيل الأولوية على المجموعات الفعالة الأخرى كما يتضح مما يلي :



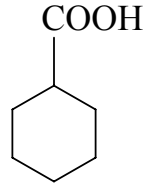
Ethanoic acid
(Acetic acid)



2-Bromopropanoic acid



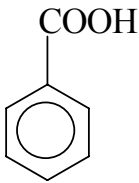
3-Methyl-2-butenoic acid



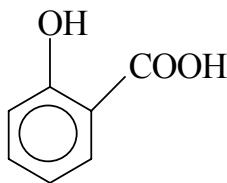
Cyclohexane
Carboxylic acid

ثالثاً : حالات خاصة :

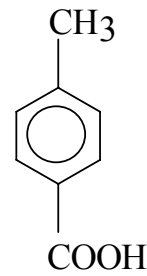
١ - الأحماض الأروماتية فهي مشتقات لحمض البنزويك ومن الأحماض الأروماتية المهمة :



Benzoic acid



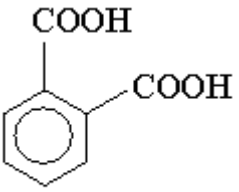
Salicylic acid



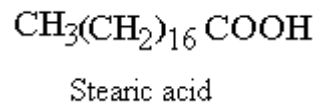
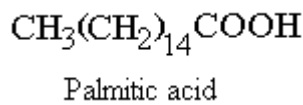
P-Toluic acid

وكل هذه اسماء شائعة.

٢- أحماض ثنائية الكربوكسيل وهذه غالباً ما تأخذ أسماء شائعة ومن الأمثلة على ذلك ما يلي :

$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>Oxalic acid</p>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>Malonic acid</p>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>Succinic acid</p>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>Adipic acid</p>	 <p>Phthalic acid</p>
---	--	---	---	--

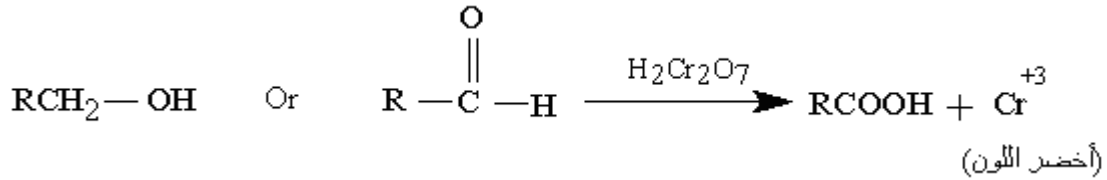
٣- الأحماض الدهنية Fatty acids ، وتحتوي هذه الأحماض على سلسلة هيدروكربونية طويلة يتراوح عدد ذرات الكربون فيها بين 12 و 26 ذرة ، وتوجد هذه الأحماض في الزيوت والدهون المستمدة من النباتات والحيوانات ، على شكل استرات الجلسرين ومن هذه الأحماض ما يلي :



٣. تحضير الأحماض الكربوكسيلية :

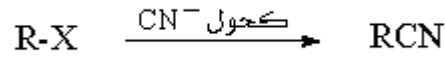
أهم المصادر الطبيعية للحموض الكربوكسيلية هي الدهون النباتية والحيوانية حيث تحلل الدهون في الأوساط القلوية لتعطي حموضاً كربوكسيلية ، أما المصادر الأخرى للحموض الكربوكسيلية فهي :

١- أكسدة الكحولات الأولية والألدهيدات:

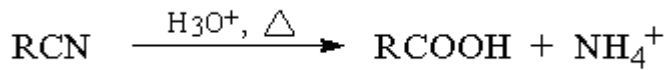


٢- تسمية النيتريلات :

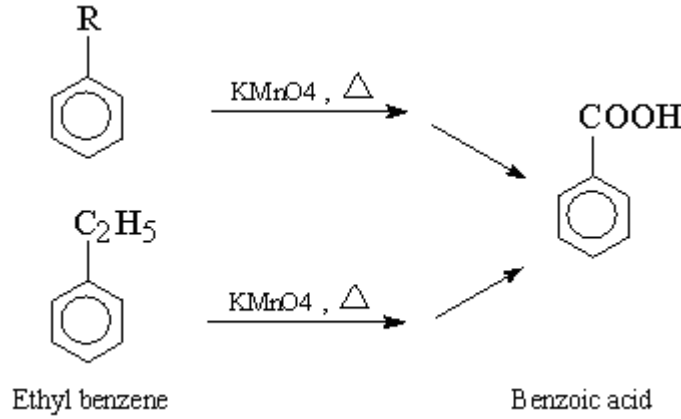
النيتريلات مركبات عضوية صيغتها الجزيئية (Ar)R-CN. تحضر النيتريلات الأليفاتية من هاليدات الألكيل بمعالجتها بمحلول كحولي من سيانيد البوتاسيوم .



تعطي النيتريلات الأحماض الكربوكسيلية عند تميئها .



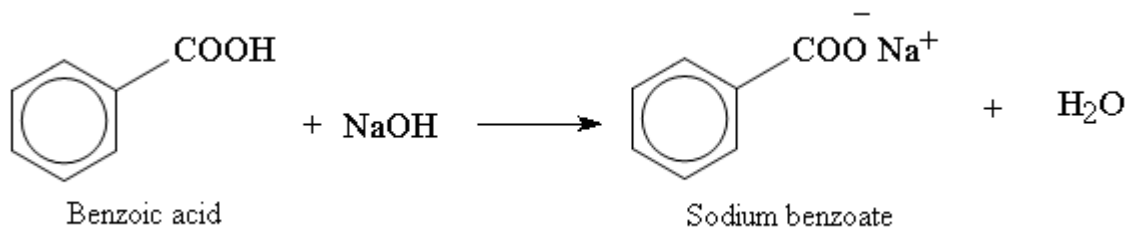
٣- أكسدة ألكيلات البنزين :



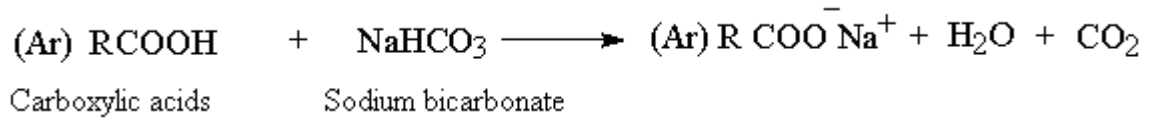
٤. تفاعلات الأحماض الكربوكسيلية :

تعد مجموعة الكربوكسيل من المجموعات النشيطة كيميائياً . وفيما يلي أهم التفاعلات الكيميائية لهذه المجموعة .

١- التفاعل مع القواعد لتكوين أملاح الحمض الكربوكسيلي :



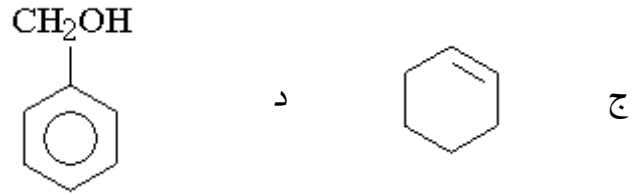
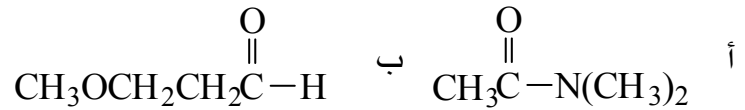
كما تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع بيكربونات الصوديوم مطلقه غاز ثاني أوكسيد الكربون ، كما في المعادلة التالية :



وتذوب أملاح الحمض الكربوكسيل في الماء ، إذ إنها مواد أيونية .

الامتحان الذاتي رقم ١ (الفصل الأول)

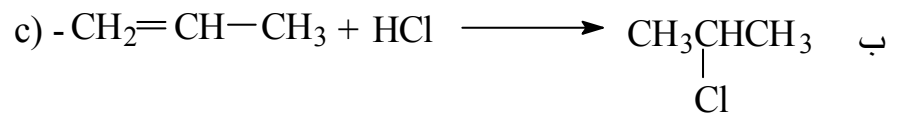
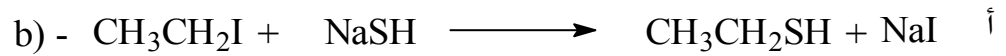
١. اذكر اسم المجموعة الفعالة في المركبات التالية :



٢. أي الكواشف التالية يعتبر الكتروفيلي وأيها يعتبر نيكليوفيلي، ولماذا ؟

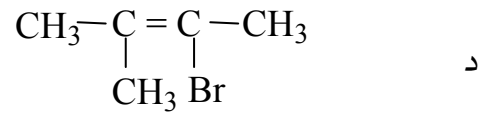
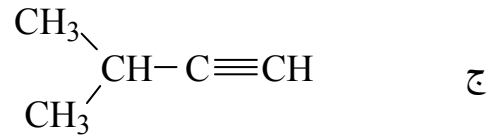
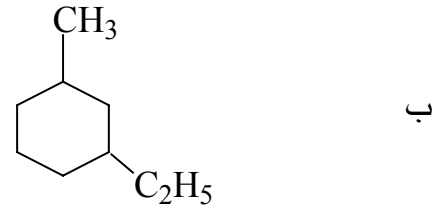
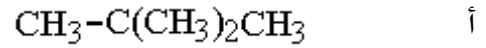


٣. ما نوع كل من



الامتحان الذاتي رقم ٢ (الفصل الثاني)

١. اذكر اسم المركبات التالية حسب طريقة أيوباك IUPAC للتسمية:



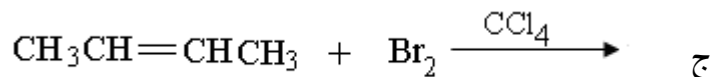
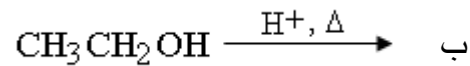
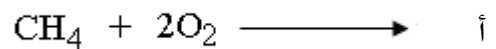
٢. اكتب الشكل البنائي لكل من المركبات التالية:

أ 2, 3 - dimethylbutane ب 2-chloro-3-methyl-2-pentene

ج 2, 2 - Dibromo - 3 - hexyne

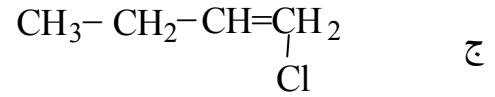
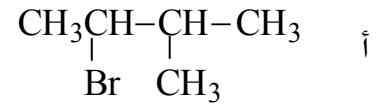
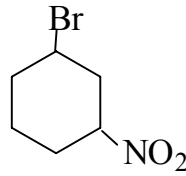
٣. لماذا الألكانات و الألكانات الحلقية لا تذوب في الماء ؟

٤. أكمل المعادلات التالية:

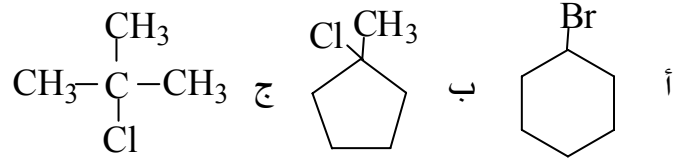


الامتحان الذاتي رقم ٣ (الفصل الثالث)

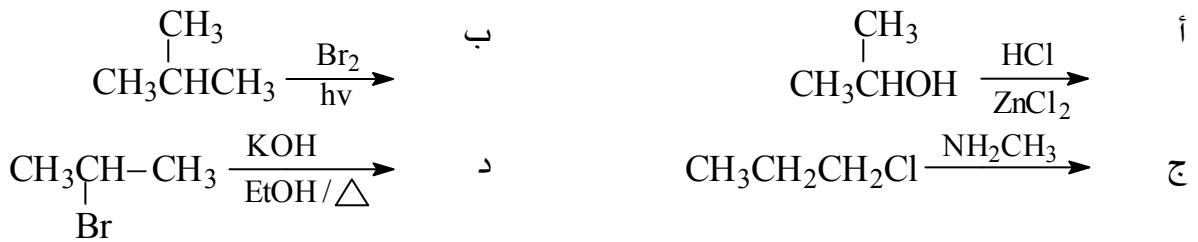
١. سم المركبات التالية حسب التسمية النظامية أو (IUPAC)



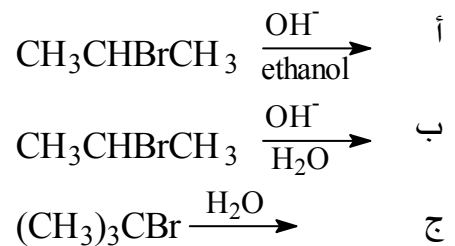
٢. صنف الهاليدات التالية (1° أو 2° أو 3°)



٣. أكمل المعادلات التالية موضحاً الناتج الرئيس .

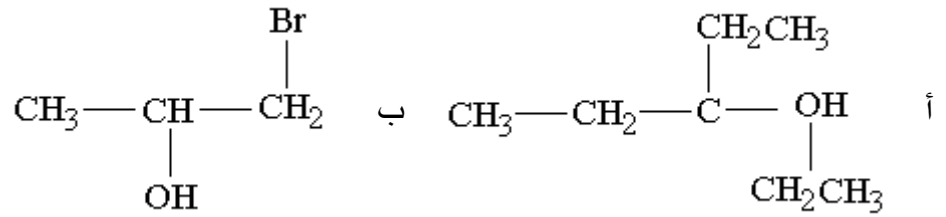


س٤: هل التفاعلات التالية استبدال أو تفاعلات نزع :



الامتحان الذاتي رقم ٤ (الفصل الرابع)

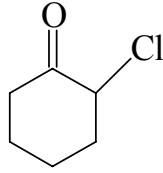
١. اكتب اسماء المركبات الكحولية التالية ثم صنفها إلى أولية (1°) أو ثانوية (2°) أو ثالثة (3°):



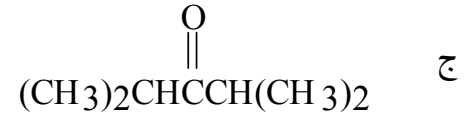
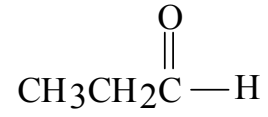
٢. اكتب الصيغة البنائية للمركب 2,4-Dimethyl-2-Octanol

الامتحان الذاتي رقم ٥ (الفصل الخامس)

١. سم المركبات التالية :



ب.



٢. اكتب الصيغة البنائية للمركبات التالية :

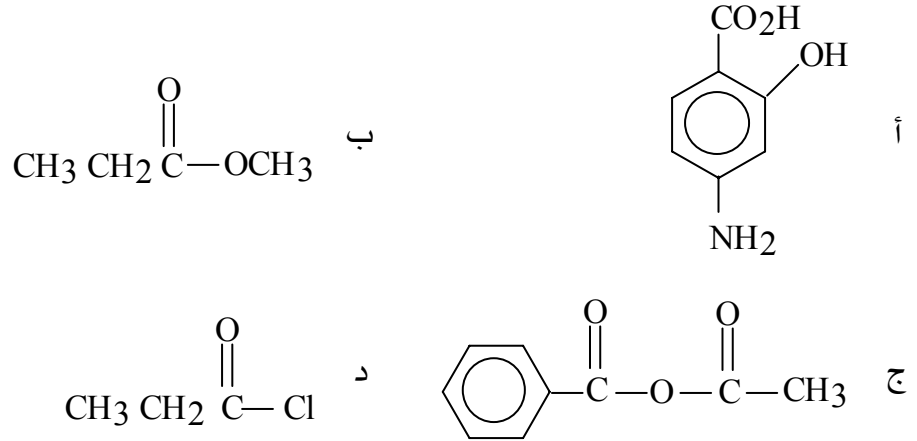
أ. Benzaldehyde

ب. Benzylphenyl ketone

ج. 3-Pentanone

الامتحان الذاتي رقم ٦ (الفصل السادس)

١. سم المركبات التالي:



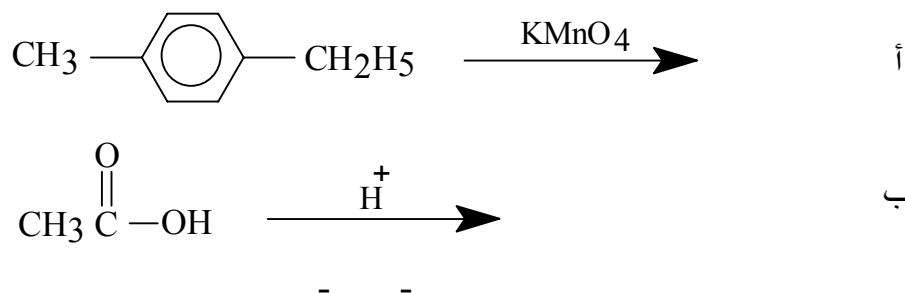
٢. اكتب التركيب البنائي لكل من المركبات التالية :

- أ 2,3-dibromopentanoic acid
- ب Methyl formamide
- ج Potassium formate
- د Benzoic formic anhydride

٣. أي حمض أقوى حموضة في كل زوج من المركبات التالية ولماذا ؟

- أ. حمض الفورميك وحمض الخل.
- ب. ألفا كلور وحمض الخل وبيتا حمض الخل.

٤. أكمل المعادلات التالية:



إجابة الامتحان الذاتي رقم ١

إجابة السؤال رقم ١ :

أ. أميد

ب. كحول

ج. إلكين

د. إلهيد

إجابة السؤال رقم ٢ :

أ. CH_3NH_2 : نيوكليوفيل وذلك لوجود زوج إلكتروني حر على النيتروجين.

ب. CH_3OH : نيكليو فيل وذلك لوجود زوجين حرين على ذرة الأوكسجين.

ج. F^- : نيكليو فيل لوجود شحنة سالبة.

د. ZnCl_2 : إلكترو فيل لأنه حامض لويس .

إجابة السؤال رقم ٣ :

أ. التفاعل (أ) يعتبر تفاعل استبدال.

ب. التفاعل (ب) يعتبر تفاعل إضافية.

إجابة الامتحان الذاتي رقم ٢

إجابة السؤال رقم ١ :

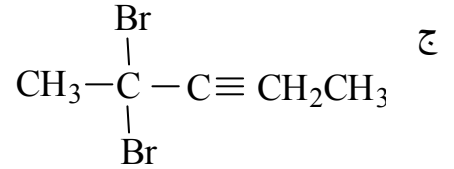
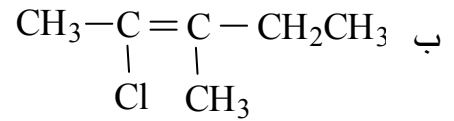
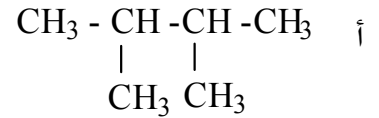
أ . 2,2- Dimethyl Propane

ب . 3-Ethyl-1-Methyl cyclohexane

ج . 3-Methyl -1- butyne

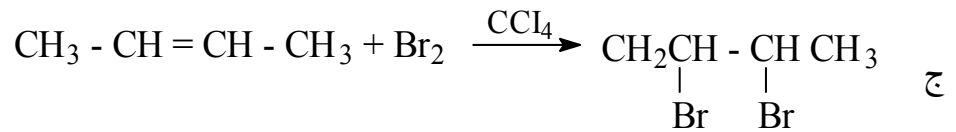
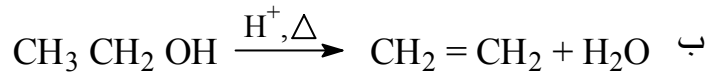
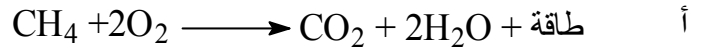
د . 2- Bromo -3-Methyl -2- butene

إجابة السؤال رقم ٢ :



إجابة السؤال رقم ٤ : الألكانات الحلقية لا تذوب في الماء لأنها مركبات غير قطبية.

إجابة السؤال رقم ٥ :



إجابة الامتحان الذاتي رقم ٣

إجابة السؤال رقم ١ :

أ. 2-Bromo-3-methyl butane

ب. 1-Bromo-2-Nitro cyclohexane

ج. 1-chloro-1-butene

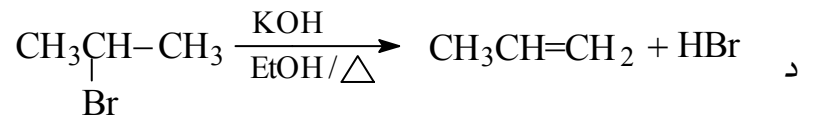
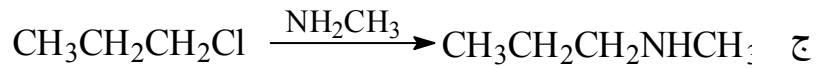
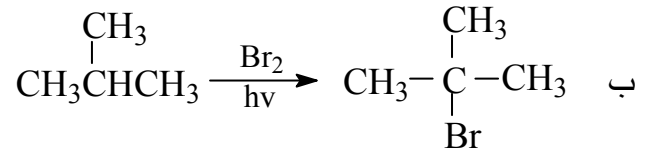
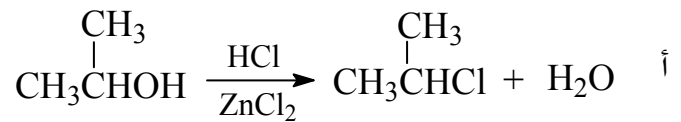
إجابة السؤال رقم ٢ :

أ. أولي 1°

ب. ثانوي 2°

ج. ثالثي 3°

إجابة السؤال رقم ٣ :



إجابة السؤال رقم ٤ :

أ. انتزاع

ب. استبدال

ج. استبدال

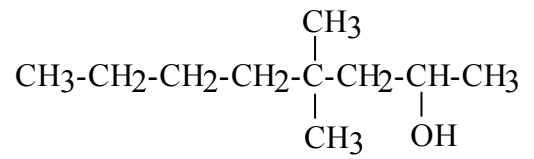
إجابة الامتحان الذاتي رقم ٤

إجابة السؤال رقم ١ :

أ. 1,1-Diethyl propanol (كحول ثالثي 3°)

ب. 1-Bromo-2-propanol (كحول ثانوي 2°)

إجابة السؤال رقم ٢ :



إجابة الامتحان الذاتي رقم ٥

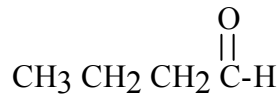
إجابة السؤال رقم ١ :

أ. Propanol

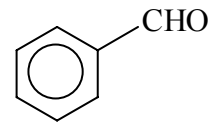
ب. Methyl propyl ketone

ج. 2-Chlorocyclohexanone

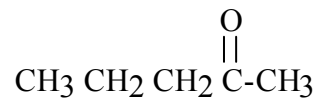
إجابة السؤال رقم ٢ :



ج



أ



ب

إجابة الامتحان الذاتي رقم ٦

إجابة السؤال رقم ١ :

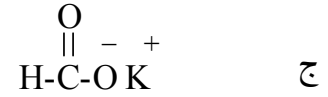
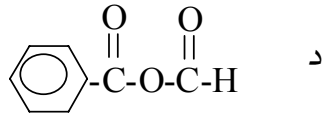
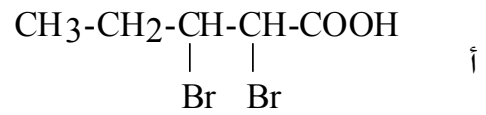
أ. 4-Amino-2-hydroxy benzoic acid

ب. Methyl propanoate

ج. Acetic benzoic anhydride

د. Propanoyl chloride

إجابة السؤال رقم ٢ :



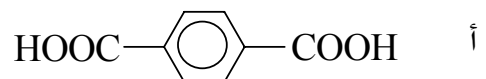
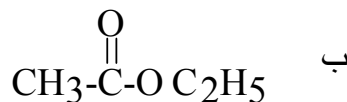
إجابة السؤال رقم ٣ :

أ. حمض الفورميك أقوى حموضة من حمض الخل لأن مجموعة الميثيل مانحة للإلكترونات وسوف تقلل من ثبات القاعدة المرافقة مما يقلل من تركيزها وبالتالي يكون تركيز البروتون قليلا وهذا يعني أن المركب أقل حامضية.

أقل ثباتاً (بسبب مجموعة CH_3 المانحة إلكترونات للأيون المتختم بالإلكترونات) "أقل تركيزاً" (وهذا يعني أن تركيز H^+ أقل).

ب. ألفا كلورو حمض الخل أقوى حموضة من بيتا كلورو حمض الخل ، وذلك لأن ذرة الكلور لها صفة سحب للإلكترونات تعمل عملها من خلال الرابطة سيجمما ، هذا التأثير يقل مفعوله كلما ابتعدت ذرة الكلور عن مجموعة الكربوكسيل.

إجابة السؤال رقم ٤ :



المراجع:

١. إبراهيم زامل الزامل، محمد عبد العزيز الحجاجي، سعد عبد العزيز الطمرة و محمود محمد بان: الكيمياء التحليلية (التحليل الحجمي و التحليل الوزني) ، الطبعة الثالثة ، دار الخريجي للنشر و التوزيع، ١٤١٩ هـ.
٢. عواض الحصادي، سهل النقاش ، بدر الدين ابراهيم أحمد ، عبد المنعم عبدالرؤوف ، محمد المختار عبدالعزيز و مرعي العجيلي: الأسس النظرية و العملية للتحليل النوعي ، الطبعة الأولى ، جامعة قار يونس، بنغازي ، ١٩٩٤ م .
٣. حجازي، عبدالله بن عبدالله. الكيمياء العضوية الألفانية، جامعة الملك سعود: الرياض ١٩٨٩م
٤. الحازمي، حسن و الحسن، محمد. الكيمياء العضوية، مكتبة الخريجي: الرياض ١٩٩٠م
٥. الذياب، سالم.أسس الكيمياء العضوية، جامعة الملك سعود، الرياض، ١٩٩٦م
٦. مبارك، محمد سليمان الحاج. مدخل إلى الكيمياء، جامعة الملك سعود، الرياض، ١٩٩٨م
٧. الحسن، محمد والذياب، سالم واللحيدان، حمد. الكيمياء العضوية الأروماتية، جامعة الملك سعود، الرياض، ٢٠٠٠م

1. G.D Christian: Analytical Chemistry, 5th edition, John Wiley & Sons, Inc, International edition, 1994.
2. G.H. Jeffrey, J. Bassett, J. Mendham, R.C. Denney: Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis, 5th edition, Longman Scientific & Technical, 1989.
3. D.A. Skoog, D.M. West and F.J. Holler, Analytical Chemistry – An Introduction, Saunders College Publishing 6th edition, International edition, 1994
4. Fessenden, Ralph J. and Fessenden, Joan S. Organic Chemistry ,2nd ed, PWS, Boston 1982.
5. F.A. Carey. Organic Chemistry, McGraw Hill, 2001.

المحتويات

الصفحة	الموضوع
	مقدمه
	تمهيد
٢	الوحدة الأولى: أساسيات الكيمياء التحليلية
٢	١. مقدمة:
٢	٢. التحليل الكيميائي و أنواعه
٤	٣. عمليات التحليل الكيميائي
٩	الفصل الثاني:مدخل إلى التحليل الحجمي
٩	١. مقدمة
١٠	٢. نقطة النهاية End point و نقطة التكافؤ Equivalence point
١١	٣. متطلبات المعايرة
١١	٤. المحاليل القياسية Standard solutions
١٢	٥. أنواع التفاعلات المستخدمة في التحليل الحجمي
١٢	٦. الحسابات
١٥	الفصل الثالث: معايرات الأحماض والقواعد (معايرات التعادل)
١٥	١. مقدمة
١٥	٢. تعريف الأحماض و القواعد
١٧	٣. معايرة حامض قوي مع قاعدة قوية
١٩	٤. معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية

٢٠	٥. معايرة حمض قوي مع قاعدة ضعيفة
٢١	٦. معايرة حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة
٢٢	٧. أدلة معايرات الأحماض والقواعد
٢٧	الفصل الرابع: معايرات الترسيب
٢٧	١. مقدمة
٢٧	٢. المعايرات التي تتضمن الفضة
٢٧	٢. ١ طريقة موهر Mohr's method
٢٩	٢. ٢ طريقة فولهارد Volhard's method
٣٣	٢. ٣ طريقة فاجان Fajan's method
٣٥	الفصل الخامس: معايرات الأكسدة والاختزال
٣٥	١. مقدمة
٣٥	٢. تعريف الأكسدة و الاختزال Oxidation and reduction
٣٦	٣. العامل المؤكسد و العامل المختزل Oxidizing and reducing agents
٣٦	٤. عدد الأكسدة Oxidation number
٣٧	٥. المعادلات النصفية Half-equations
٤٠	٥. الخلايا الكهروكيميائية
٤٧	٦. منحيات معايرات الأكسدة والاختزال
٤٩	٧. العوامل المؤكسدة و طبيعتها
٥٤	٨. العوامل المختزلة و تطبيقاتها
٥٥	٩. أدلة معايرات الأكسدة و الاختزال

٥٨	الفصل السادس: التحليل الوزني
٥٨	١. مقدمة
٥٨	٢. خطوات التحليل الوزني
٥٩	٣. صفات الرواسب في طرق التحليل الوزني
٦٠	٤. قاعدة حاصل الإذابة
٦١	٥. العوامل التي تؤدي إلى ذوبانية المواد المترسبة
٦٢	٦. حسابات التحليل الوزني:
٦٥	امتحان ذاتي رقم ١
٦٥	امتحان ذاتي رقم ٢
٦٥	امتحان ذاتي رقم ٣
٦٦	امتحان ذاتي رقم ٤
٦٦	امتحان ذاتي رقم ٥
٦٧	امتحان ذاتي رقم ٦
٦٨	إجابة الامتحان الذاتي رقم ١
٦٩	إجابة الامتحان الذاتي رقم ٢
٧٠	إجابة الامتحان الذاتي رقم ٣
٧١	إجابة الامتحان الذاتي رقم ٤
٧٣	إجابة الامتحان الذاتي رقم ٥
٧٤	إجابة الامتحان الذاتي رقم ٦
٧٥	الوحدة الثانية : أساسيات الكيمياء العضوية
٧٦	الفصل الأول : أسس عامة
٧٦	١. مقدمة
٧٧	٢. المجموعة الفعالة

٨٠	٣ . تفاعلات المواد العضوية
٨٢	٤ . التهجين في ذرة الكربون
٨٥	٥ . أنواع الروابط التساهمية
٨٧	الفصل الثاني : الهيدروكربونات
٨٧	١ . مقدمة
٨٧	أولاً : هيدروكربونات أليفاتية
٨٧	٢ الألكانات
٩٩	٢ . الألكينات
١٠٧	٣ . الألكاينات
١١٣	ثانياً : المركبات الأروماتية
١١٤	١ . تركيب البنزين
١١٤	٢ . الخاصية الأروماتية
١١٦	٣ . الخواص الفيزيائية للبنزين
١١٦	٤ . تسمية مشتقات البنزين
١١٩	٥ . مصدر المركبات الأروماتية
١٢٠	٦ . تفاعلات المركبات الأروماتية
١٢٤	٧ . الفعالية والتوجيه في مشتقات البنزين
١٢٦	٨ . التطبيقات الصناعية للمركبات الأروماتية
١٢٧	الفصل الثالث : الهاليدات العضوية
١٢٧	١ . مقدمة
١٢٧	٢ . تقسيم وتسمية هاليدات الألكيل العضوية
١٢٩	٣ . الخواص الفيزيائية

١٢٩	٤ . تحضير هاليدات الألكيل العضوية
١٣١	٥ . تفاعلات هاليدات الألكيل
١٣٤	٦ . أهمية الهاليدات العضوية
١٣٥	الفصل الرابع: الكحولات
١٣٥	١ . مقدمة
١٣٥	٢ . تصنيف الكحولات
١٣٦	٣ . تسمية الكحولات
١٣٨	٤ . الخواص الفيزيائية للكحولات
١٣٩	٥ . تحضير الكحولات
١٤١	٦ . تفاعلات الكحولات
١٤٥	الفصل الخامس : الألدهيدات وألكيتونات
١٤٥	١ . مقدمة
١٤٥	٢ . تسمية الألدهيدات وألكيتونات
١٤٨	٣ . الخواص الفيزيائية للألدهيدات و ألكيتونات
١٤٩	٤ . الاستعمالات المهمة لبعض الألدهيدات وألكيتونات
١٤٩	٥ . طرق تحضير الألدهيدات وألكيتونات
١٥١	٦ . تفاعلات الألدهيدات وألكيتونات
١٥٤	الفصل السادس: الأحماض الكربوكسيلية
١٥٤	١ . مقدمة
١٥٤	٢ . تسمية الأحماض الكربوكسيلية
١٥٧	٣ . تحضير الأحماض الكربوكسيلية
١٥٨	٤ . تفاعلات الأحماض الكربوكسيلية

١٦٠	الامتحان الذاتي رقم ١
١٦١	الامتحان الذاتي رقم ٢
١٦٢	الامتحان الذاتي رقم ٣
١٦٣	الامتحان الذاتي رقم ٤
١٦٤	الامتحان الذاتي رقم ٥
١٦٥	الامتحان الذاتي رقم ٦
١٦٦	إجابة الامتحان الذاتي رقم ١
١٦٧	إجابة الامتحان الذاتي رقم ٢
١٦٨	إجابة الامتحان الذاتي رقم ٣
١٦٩	إجابة الامتحان الذاتي رقم ٤
١٦٩	إجابة الامتحان الذاتي رقم ٥
١٧٠	إجابة الامتحان الذاتي رقم ٦
١٧١	الملحق: الجدول الدوري للعناصر الكيميائية
١٧٢	المراجع