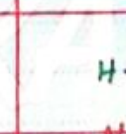
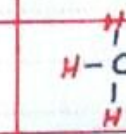
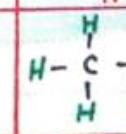
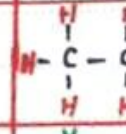
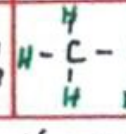
« مراجعة الوحدة الخامسة (الكيمياء العضوية) »

1- الكيمياء العضوية : « هي فرع من الكيمياء يهتم بدراسة المركبات الحاوية على الكربون »
وأبسط المركبات العضوية هي المركبات الهيدروكربونية (أو الفحوم الهيدروجينية) التي تحوي على (C ، H) فقط . وتقسم هذه المركبات إلى :

2- مركبات هيدروكربونية مشبعة : وتضم طائفة الألكانات (البرافينات)
و = = الحلقية .

3- = = غير مشبعة : وتضم طائفة الألكينات (الأوليفينات)
و = الألكينات (الأسيتيلينات)
و = المركبات العطرية

2- طائفة الألكانات (البرافينات) : « وهي طائفة مشبعة (أي جميع روابطها أحادية بسيطة)، سلاسلها الكربونية مفتوحة، صيغتها العامة C_nH_{2n+2} حيث $n = 1, 2, \ldots\ldots$ »

n	الصيغة الجملة	تسمية الثمانية وحسب الاتجاه الدولي	صيغة المنشورة	صيغة نصف المنشورة
1	CH_4	ميثان		$H-CH_3$
2	C_2H_6	ايثان		CH_3-CH_3
3	C_3H_8	بروبان		$CH_3-CH_2-CH_3$
4	C_4H_{10}	بوتان		$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$
5	C_5H_{12}	بنتان		$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
6	C_6H_{14}	هكسان		$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

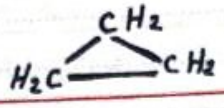
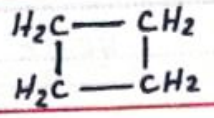
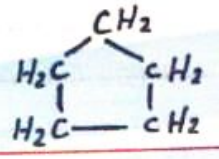
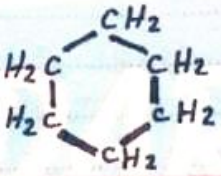
واضح من هذا الجدول أنه كل مركب يزيد عن المركب الذي قبله في الطائفة بـ $-CH_2-$

3- الجذور الألكيلية (R) : إذا أخذنا ذرة (H) من كل ألكان حصلنا على جذره الألكيلي، لذلك الصيغة العامة للجذور الألكيلية C_nH_{2n+1} حيث $n = 1, 2, \ldots\ldots$
وتسمى هذه الجذور بأسماء مركبها مع أن نستبدل النهاية (ان) بـ (يل)

أمثلة : CH_3- ميثيل ، CH_3-CH_2- (أو C_2H_5-) ايثيل ، $CH_3-CH_2-CH_2-$ (أو C_3H_7-) بروبيل ، ..... وهكذا ....

4- طائفة الألكانات الحلقية : « وهي مركبات مشبعة ، سلسلتها الكربونية مغلقة ، صيغتها العامة C_nH_{2n} حيث $n = 3, 4, \ldots\ldots$ »

وبسبب إغلاق السلسلة فإن هذه الطائفة تنقص عن طائفة الألكانات بذرتي (H) .
وتسمى مركبات هذه الطائفة بنفس أسماء مركبات طائفة الألكانات المواقفة (التي تحوي نفس العدد من ذرات الكربون) على أن تسبق الاسم بكلمة حلقي .

n	الصيغة المجملة	الصيغة نصف المنشورة	التسمية حسب الاتحاد الدولي IUPAC
3	C_3H_6		حلقي البروبان
4	C_4H_8		حلقي البوتان
5	C_5H_{10}		حلقي البنتان
6	C_6H_{12}		حلقي الهكسان

5- طائفة الألكينات (الأولوفينات) : « وهي طائفة غير مشبعة تحوي على رابطة ثنائية (مزدوجة ، مضاعفة) سلسلتها الكربونية مفتوحة ، صيغتها العامة C_nH_{2n} حيث $n = 2, 3, \ldots\ldots$ »

وبسبب وجود الرابطة الثنائية فإن هذه الطائفة تنقص عن طائفة الألكانات المواقفة بذرتي (H).

سمي مركبات هذه الطائفة حسب الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية IUPAC بأسماء مركبات طائفة الألكانات المواقفة على أن نستبدل النهاية (ان) بـ (ين) ثم نضيف لهذا الاسم رقماً هو رقم ذرة كربون الرابطة الثنائية

n	الصيغة المجملة	الصيغة نصف المنشورة	التسمية الشائعة	التسمية حسب الاتحاد الدولي
2	C_2H_4	$CH_2 = CH_2$	اتيلين	ايثين
3	C_3H_6	$CH_2 = CH - CH_3$	بروبيلين	بروبين
4	C_4H_8	$CH_2 = CH - CH_2 - CH_3$ أو $CH_3 - CH = CH - CH_3$	بوتيلين - 1 بوتيلين - 2	بوتين - 1 بوتين - 2

6- طائفة الألكينات (الاستيلينات) :

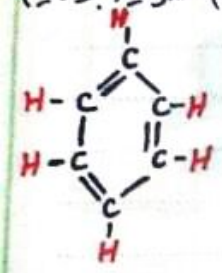
« وهي طائفة عضوية متشبعة تحوي على رابطة ثلاثية ، سلسلتها الكربونية مفتوحة وبسبب وجود الرابطة الثلاثية فإن هذه الطائفة تنقص عن طائفة الالكانات المواقفة بأربع ذرات (H) صيغتها العامة C_nH_{2n-2} حيث $n = 2, 3, \dots$ »

تسمى مركبات هذه الطائفة حسب الاتحاد الدولي IUPAC بأسماء مركبات طائفة الالكانات المواقفة على أنه نستبدل النهاية ( ) بـ ( ) ثم نضيف لهذا الاسم رقماً هو رقم ذرة كربون الرابطة الثلاثية .

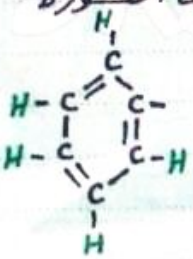
n	الصيغة المجملة	الصيغة نصف المنشورة	التسمية الشائعة	التسمية حسب IUPAC
2	C_2H_2	$HC \equiv CH$	استيلين	ايين
3	C_3H_4	$HC \equiv C-CH_3$	ميثيل استيلين	بروبين
4	C_4H_6	$HC \equiv C-CH_2-CH_3$ أو $H_3C-C \equiv C-CH_3$	ايثيل استيلين / ثنائي ميثيل استيلين	بوتين-1 / بوتين-2

7- طائفة المركبات الهيدروكربونية العطرية :

« وهي طائفة عضوية متشبعة تحوي على حلقة (خاتم) عطرية (بنزينية)



وأبسط مركبات هذه الطائفة هو البنزن الذي صيغته المجملة C_6H_6 وصيغته المنشورة



وإذا حذفنا ذرة (H) من مركبات هذه الطائفة حصلنا على مايسمى بالجذور الأريلية (Ar) وأبسط جذر أريلي هو جذر الفنيل $-C_6H_5$ أو

8- تسمية المركبات الهيدروكربونية المتشبعة حسب الاتحاد الدولي IUPAC :

1- نحدد أطول سلسلة كربونية في المركب ونرقم ذرات كربون هذه السلسلة بدءاً من الطرف الأقرب للتفرعات (المتبادلات)
2- نسمي كل فرع (متبادل) وانه وجد ونسبقه برقم ذرة الكربون المرتبط به في السلسلة
3- نسمي الالكان الذي يحوي على العدد نفسه من ذرات الكربون في السلسلة

أمثلة :

$^{1}CH_3-\overset{\overset{^{1}CH_3}{|}}{^{2}CH}-{}^{3}CH_2-{}^{4}CH_3$	2- ميثيل البوتان
$^{6}CH_3-{}^{5}CH_2-{}^{4}CH_2-\overset{\overset{^{1}CH_3}{|}}{^{3}CH}-{}^{2}CH_2-{}^{1}CH_3$	3- ميثيل الهكسان
$^{5}CH_3-\overset{\overset{^{1}CH_3}{|}}{^{4}CH}-{}^{3}CH_2-\overset{\overset{^{1}CH_3}{|}}{^{2}C}-{}^{1}CH_3$	2و2 و 4 - ثلاثي ميثيل البنتان

9- تسمية المركبات الهيدروكربونية غير المشبعة حسب الاتحاد الدولي IUPAC :

1- نحدد أطول سلسلة كربونية تحوي على الرابطة غير المشبعة ونبدأ ترقيم ذرات الكربون في هذه السلسلة من الطرف الأقرب للرابطة غير المشبعة
2- نسمي كل فرع (متبادل) والمجموعة ونسبقه برقم ذرة الكربون المرتبط بها في السلسلة .
3- نسمي الأكيلين (أو الألكين) الموافق لأطول سلسلة ثم نضيف له رقم هو رقم ذرة كربون الرابطة غير المشبعة

أمثلة :

$\overset{1}{C}H_3-\overset{2}{C}H=\overset{3}{C}H-\overset{4}{C}H(CH_3)-\overset{5}{C}H_3$	4- ميثيل البنتين-2
$\overset{6}{C}H_3-\overset{5}{C}(CH_3)_2-\overset{4}{C}H_2-\overset{3}{C}\equiv\overset{2}{C}-\overset{1}{C}H_3$	5و5- ثنائي ميثيل الهكسين-2

10- التصاوغ السلسلي (التماكب) أو (التماثل في التركيب) : « أن تكون مركبين أو أكثر الصيغة المجملة نفسها وتختلف بالصيغ المنشورة »

مثال (1) :

C_4H_{10}

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ البوتان

$\overset{3}{C}H_3-\overset{2}{C}H(CH_3)-\overset{1}{C}H_3$ 2- ميثيل البروبان

مثال (2) :

C_4H_8

$\overset{1}{C}H_2=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H_3$ البوتين-1

$\overset{4}{C}H_3-\overset{3}{C}H=\overset{2}{C}H-\overset{1}{C}H_3$ البوتين-2

وهناك أنواع أخرى للتصاوغ

11- أنواع ذرات الكربون :

$R-CH_3$ ذرة كربون أولية

$R-CH_2-R$ ذرة كربون ثانوية

$R-CH(R)-R$ ذرة كربون ثالثية

$R-C(R)(R)-R$ ذرة كربون رابعية

12- أنواع الروابط ونمط التهجين :

أ- أحادية (بسيطة) : $-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}-$ وهي من النوع سيغما (σ) ، ونمط تهجين كل ذرة كربون sp^3

ب- ثنائية (مزدوجة أو مضاعفة) : $C=C$ وهي من النوع سيغما (σ) + باي (π) ، ونمط تهجين كل ذرة كربون sp^2

ـ ثلاثيه : $-C\equiv C-$ وتتألف من رابطة من النوع σ ورابطتين من النوع π
ونمط تهجين كل ذرة كربون sp
الرابطة π أضعف من الرابطة σ لذلك في تفاعلات الضم الرابطة π هي التي تتحطم

تمرين : حدد أنواع ذرات الكربون ونمط تهجين كل ذرة، وأنواع الروابط في المركب الآتي، وسمّه

$$CH_3-\overset{2}{C}H=\overset{3}{C}-\overset{4}{C}(CH_3)-\overset{5}{C}H_3 \quad ;\quad \text{على } C_1 \text{ و } C_3 \text{ يوجد } CH_3$$

الجواب : ذرات كربون جميع التفرعات بالاضافه لذرتي الكربون (1، 5) أوليه
ذرة الكربون (2) ثانوية، ذرة الكربون (3) ثالثه، ذرة الكربون (4) رابعيه
جميع الروابط الأحادية في المركب من النوع σ، بينما الرابطة الثنائية مؤلفه من رابطتين احداهما من النوع σ، والأخرى من النوع π

ذرات الكربون (1، 4، 5) بالاضافه لذرات كربون جميع التفرعات نمط تهجينها sp^3
بينما ذرتي الكربون (2، 3) نمط تهجينها sp^2

اسم المركب : 3 و 4 و 4 ـ ثلاثي ميثيل البنتين ـ 2

13 ـ هاليات الألكيل : وتنتج من ازاحة ذرة هالوجين (I، Br، Cl، F) محل ذرة (H) في الألكانات لذلك الصيغه العامة لهاليات الألكيل $R-X$
حيث X أحد الهالوجينات .
وتسمى هاليات الكيل حسب الاتحاد الدولي IUPAC بنفس طريقة تسمية المركبات الهيدروكربونيه المشبعه

أمثلة :

$\overset{2}{C}H_3-\overset{1}{C}H_2-Cl$	1ـ كلورو الايثان
$\overset{4}{C}H_3-\overset{3}{C}H_2-\overset{2}{\underset{I}{C}}H-\overset{1}{C}H_3$	2ـ يودو البوتان
$\overset{1}{C}H_3-\overset{2}{\underset{I}{\underset{Br}{C}}}-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H_3$	2ـ برومو و2ـ يودو البوتان

« الوحدة الخامسة : الكيمياء العضوية »

مقدمة : صنّفت المركبات العضوية (بغية تبسيط دراستها) إلى أصناف (طوائف) حسب الزمرة الوظيفية التي تميز المركب .

نمثل : CH_3-OH ، CH_3-CH_2-OH ، ..... أغوال (تحوي على زمرة الهيدروكسيل $-OH$)

CH_3-COOH ، CH_3-CH_2-COOH ، .... حموض كربوكسيلية (تحوي على زمرة الكربوكسيل $-COOH$)

CH_3-NH_2 ، $CH_3-CH_2-NH_2$ ، .... أمينات (تحوي على زمرة الأمين $-NH_2$)

وهكذا - - - - -

والزمرة الوظيفية : « هي ذرة أو مجموعة ذرات ترتبط بذرة كربون في المركبات العضوية فتكسبها صفات كيميائية وفيزيائية متشابهة »

وترتيب الأصناف حسب أفضليتها في التسمية عند وجود أكثر من زمرة وظيفية في المركب :

حموض كربوكسيلية ← استرات ← أميدات ← الدهيدات ← كيتونات ← أغوال ← أمينات ← ايترات

« الدرس الأول : الأغوال »

1- تعريفها : « هي مجموعة المركبات التي تحوي على زمرة الهيدروكسيل $-OH$ »

صيغتها العامة $R-OH$ أو $C_nH_{2n+1}OH$

2- تصنيفها : تصنّف الأغوال إلى :

أ- أولية : إذا ارتبطت الزمرة الوظيفية ($-OH$) بذرة كربون أولية . صيغتها العامة $R-CH_2-OH$

ب- ثانوية : " " " " ($-OH$) " " ثانوية . " " $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!>\!CH-OH$

جـ- ثالثية : " " " " ($-OH$) " " ثالثية . " " $\begin{matrix} R \\ R \\ R \end{matrix}\!>\!C-OH$

أمثلة : CH_3-CH_2-OH ، $CH_3-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{C}}H-CH_3$ ، $CH_3-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$

غول أولي — غول ثانوي — غول ثالثي

3- تسميتها : (حسب قواعد الاتحاد الدولي للكيمياء النظرية والبحتة : IUPAC)

1- نحدد أطول سلسلة كربونية تحوي على الزمرة الوظيفية ($-OH$) ونرقم ذرات الكربون في السلسلة بدءاً من الطرف الأقرب لتلك الزمرة .

2- نسمي كل فرع مسبوقاً برقم ذرة الكربون المرتبط بها في السلسلة

3- نسمي الألكان الموافق لأطول سلسلة كربونية ثم نضيف اللاحقة (ول) مسبوقة برقم ذرة الكربون المرتبطة بتلك الزمرة .

أمثلة: CH_3-OH ، CH_3-CH_2-OH

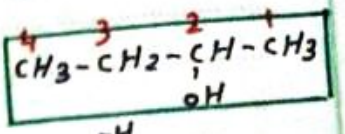
IUPAC: ميثانول — إيثانول

تسمية شائعة: (كحول ميثيلي) — (كحول إيثيلي)

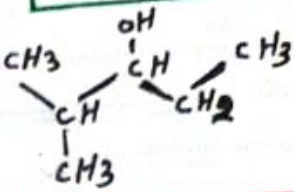
فائدة: لو كانت الزمرة الوظيفية $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ (أو $-CHO$) لكانت اللاحقة (آل)

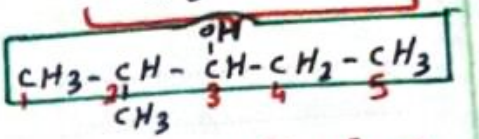
" " " $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ (أو $-CO-$) " " (ون)

" " " $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ (أو $-COOH$) " " (وئيك)

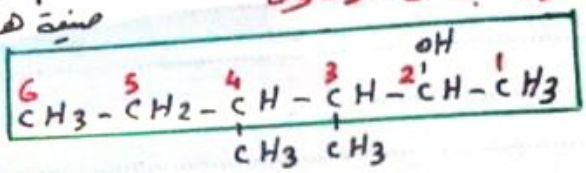


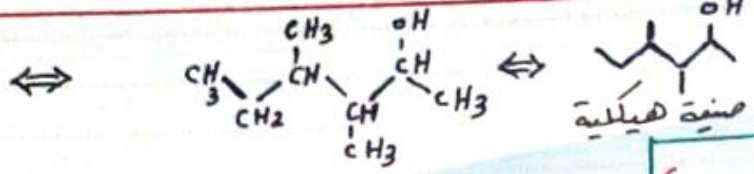
بوتان - 2 - ول





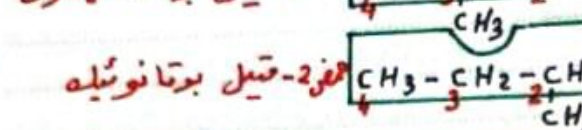
2 - ميثيل بنتان - 3 - ول



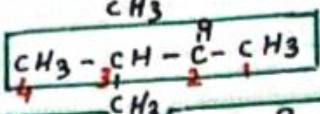


صيغة هيكلية

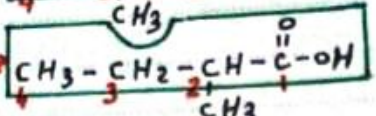
3 ، 4 ، 6 - ثنائي ميثيل هكسان - 2 - ول



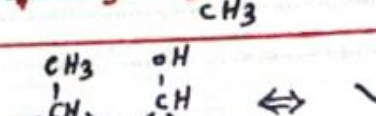
2 - ميثيل بروبانال



3 - ميثيل بوتان - 2 - ون

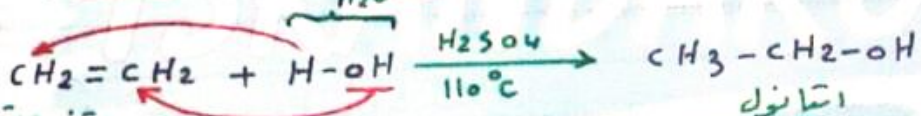


حمض 2 - ميثيل بوتانويك



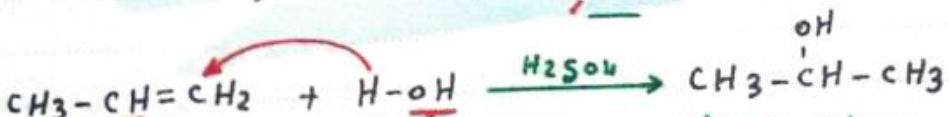
4 - تحضيرها (استحصالها):

1 - يحضّر الإيتانول من هدم الماء إلى الإيتين (إيثيليه) بوجود حمض الكبريت والحرارة ($110^\circ C$)



إيتين (إيثيليه) — إيتانول

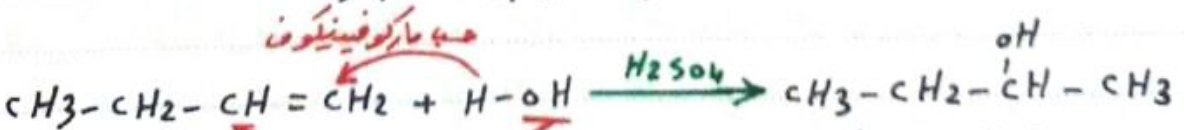
وبالتالي يحضّر البروبان - 2 - ول من هدم الماء إلى البروبين - 1 بوجود حمض الكبريت



بروبين — بروبان - 2 - ول

حيث تتم عملية الهدم وفق قاعدة ماركوفنيكوف: «حيث ينهدم الجزء الموجب (أي H) إلى ذرة الكربون المتصلة بأعلى عدد من ذرات الهيدروجين (أي الأغنى بالهيدروجين) وينهدم السالب (OH) إلى ذرة الكربون المتصلة بأقل عدد من ذرات الهيدروجين (أي الأفقر)».

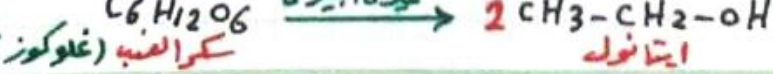
وكذلك يحضّر البوتان - 2 - ول من هدم الماء إلى البوتين - 1 بوجود حمض الكبريت



حسب ماركوفنيكوف

بوتين — بوتان - 2 - ول

2 - يحضّر الإيتانول أيضاً من تخمر الكربوهيدرات (السكريات) بوجود خميرة البيرة عند الدرجة ($37^\circ C$) وفق المعادلة:

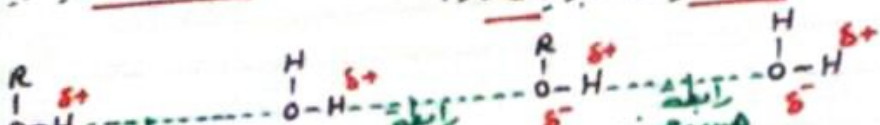


سكر العنب (غلوكوز) — إيتانول

3- يحضر الميثانول من تفاعل احادي أكسيد الكربون مع الهيدروجين . وفق المعادلة

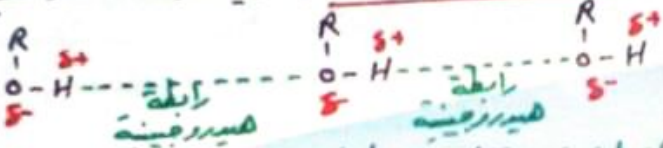
$$CO + 2H_2 \xrightarrow[100atm,\ 250°C]{ZnO} CH_3-OH$$
ميثانول

5- خواصه الفيزيائية : 1- يتميز الإيثانول في الماء بكل النسب بسبب تشكل روابط هيدروجينية بين جزيئات الإيثانول وجزيئات الماء .



2- تتناقص مزوجية الأغوال في الماء بازدياد كتلتها الجزيئية لأن كبر R ينقص من قطبية H-O

3- درجة غليان الأغوال أعلى من درجة غليان الالكانات المواقفة بسبب قدرة الأغوال على تشكيل روابط هيدروجينية بين جزيئاتها والتي تحتاج تحطيمها لطاقة اضافية ، بينما الالكانات لا تستطيع تشكيل روابط



6- خواصه الكيميائية : 1- تفاعلها مع المعادن : تتفاعل الأغوال مع معدن الصوديوم أو البوتاسيوم أو... الذي يستطيع ازاحة الهيدروجين في الرابطة H-O- وينتج

$$2R-OH + 2Na \longrightarrow 2R-ONa + H_2$$
غول — ملح الكوكسيد الصوديوم

مثال :

$$CH_3-CH_2-OH + Na \longrightarrow CH_3-CH_2-ONa + \frac{1}{2}H_2$$
ايتانول — ايتوكسيد الصوديوم

ملح ايتوكسيد الصوديوم صلب أبيض بدليل أن الغنول متعادل فعالية المعدن طريق التفاعل تتلون بالأحمر البنفسجي لذلك هذا التفاعل يبين أن للأغوال صفة حمضية ضعيفة

2- تفاعلها مع الحمض الكربوكسيلي (تفاعل الأسترة) : «تتفاعل الأغوال مع الحمض الكربوكسيلي في وسط حمضي وينتج استر وماء»

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + \acute{R}-OH \underset{}{\overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons}} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\acute{R} + H_2O$$
حمض كربوكسيلي — غول — استر — ماء

نمثلاً :

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + C_2H_5-OH \underset{}{\overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons}} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_2H_5 + H_2O$$
حمض الايتانويك (حمض الخل) — ايتانول — ايتانوات الايتيل — ماء

نلاحظ تفاعل الاسترة عكوس وبطيء ، وتعليله تسريعه (أي تسريع عملية الوصول لحالة التوازن) باضافة حمض الكبريت كحفاز

نشاط : تتفاعل حمض كربوكسيلي وحيد الوظيفة مع غول أولي لاعطاء ميثانوات الإيتيل ، حدد صيغة كل من الحمض والغول المتفاعلين . واكتب المعادلة الكيميائية المعبرة عن التفاعل الحاصل .

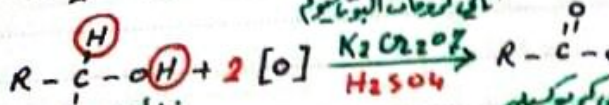
الحل : بما أنه الاستر هو $H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_2H_5$ فالحمض المستعمل هو $H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ حمض الايتانويك (حمض الخل)

والغول " " C_2H_5-OH الايتانول (غول ايتيلي)

المعادلة الكيميائية المعبرة عن التفاعل الحاصل :

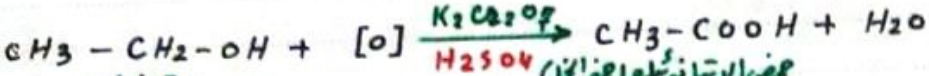
$$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + C_2H_5-OH \underset{}{\overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons}} H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_2H_5 + H_2O$$

3- تفاعل الأكسدة : 1- تتأكسد الأغوال الأولية بوجود عوامل مؤكسدة قوية أكسدة تامة في وسط حمضي فتتحول لحمض كربوكسيلي :



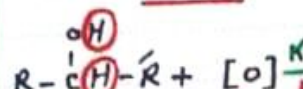
$$R-CH_2-OH + 2[O] \xrightarrow[H_2SO_4]{K_2Cr_2O_7} R-COOH + H_2O$$

مثال :



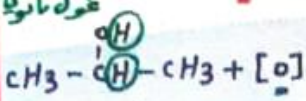
$$CH_3-CH_2-OH + [O] \xrightarrow[H_2SO_4]{K_2Cr_2O_7} CH_3-COOH + H_2O$$

2- تتأكسد الأغوال الثانوية بوجود عوامل مؤكسدة قوية في وسط حمضي متحولة إلى كيتونات .



$$R-CH(OH)-R' + [O] \xrightarrow[H_2SO_4]{K_2Cr_2O_7} R-CO-R' + H_2O$$

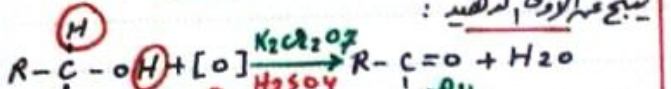
مثال :



$$CH_3-CH(OH)-CH_3 + [O] \xrightarrow[H_2SO_4]{K_2Cr_2O_7} CH_3-CO-CH_3 + H_2O$$

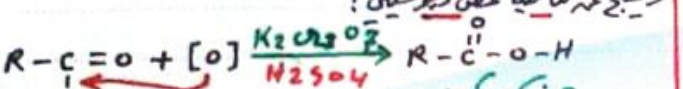
فائدة : تتأكسد الأغوال الأولية على مرحلتين :

ينتج عن الأول الدهيد :



$$R-CH_2-OH + [O] \xrightarrow[H_2SO_4]{K_2Cr_2O_7} R-CHO + H_2O$$

وينتج عن الثانية حمض كربوكسيلي :

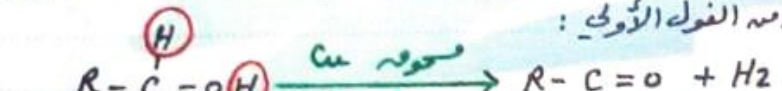


$$R-CHO + [O] \xrightarrow[H_2SO_4]{K_2Cr_2O_7} R-COOH$$

ونجمع المعادلتين فنحصل على معادلة الأكسدة التامة

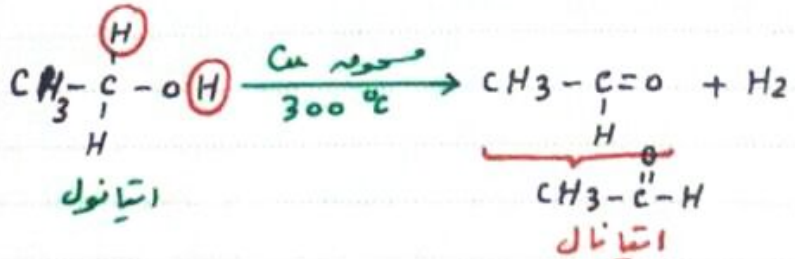
ملاحظة : الأغوال الثالثية تقاوم الأكسدة ، ولا تتأكسد إلا بشروط قاسية فتتحطم سلسلتها الكربونية وتعطي مزيجاً من الكيتونات والحموض الكربوكسيلية .

4 - نزع الهيدروجين (الأكسدة الوسطية) : 1- تتأكسد الغول الأولي إلى الالدهيد المواقع (الذي يحوي العدد نفسه من ذرات الكربون) بإمرار أبخرته على سخونة النحاس المسخن للدرجة 300°c حيث يتم نزع ذرتي H من الغول الأولي :



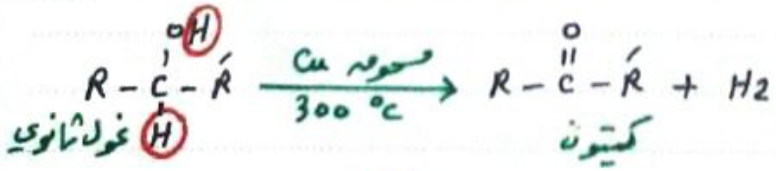
$$R-CH_2-OH \xrightarrow[300\,^\circ c]{Cu\ \text{مسخن}} R-CHO + H_2$$

مثال :



$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[300\,^\circ c]{Cu\ \text{مسخن}} CH_3-CHO + H_2$$

2- تتأكسد الغول الثانوي إلى الكيتون المواقع بإمرار أبخرته على سخونة النحاس المسخن للدرجة 300°c حيث يتم نزع ذرتي H من الغول الثانوي :



$$R-CH(OH)-R' \xrightarrow[300\,^\circ c]{Cu\ \text{مسخن}} R-CO-R' + H_2$$

مثال :

$$CH_3-CH(OH)-CH_3 \xrightarrow[300\,^\circ c]{Cu\ \text{مسخن}} CH_3-CO-CH_3 + H_2$$

5- تفاعلات البلمرة :

البلمرة « هي عملية انتزاع الماء من الغول بوجود حمض الكبريت المركز كوسيط وعند درجة حرارة مناسبة »

أ- البلمرة داخل الجزيء : « يتم فيها نزع جزيئة ماء واحدة من جزيء واحد من الغول بوجود حمض الكبريت المركز كوسيط وعند درجة حرارة مناسبة وينتج الألكين الموافق »

مثال :

$$CH_3-CH_2-\underset{\text{إيثانول}}{OH} \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4\ \text{مركز}} \underset{\text{إيثين}}{CH_2=CH_2} + H_2O$$

مثال آخر :

$$CH_3-CH_2-\underset{\substack{|\\ CH_3}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-CH_3 \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4\ \text{مركز}} CH_3-CH=\underset{\substack{|\\ CH_3}}{C}-CH_3 + H_2O$$

2-ميثيل بوتان-2-ول — 2-ميثيل بوتن-2

هنا يتم نزع الماء وفقه قاعدة زايتسف : « إن ذرة H التي ستشكل مع OH جزيئة الماء تخرج دوماً من ذرة الكربون الأقل هيدروجيناً (الأفقر بالهيدروجين) والمجاورة لذرة الكربون المرتبطة بزمرة الهيدروكسيل »

ب- البلمرة ما بين الجزيئية : « يتم فيها نزع جزيئة ماء واحدة من جزيئتي غول بوجود حمض الكبريت المركز عند درجة حرارة مناسبة وينتج الإتير الموافق »

مثال :

$$(2C_2H_5-OH \text{ أو }) \quad \begin{matrix} C_2H_5-O\boxed{H} \\ C_2H_5-\boxed{OH} \end{matrix} \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4\ \text{مركز}} C_2H_5-O-C_2H_5 + H_2O$$

إيثانول — ايتوكسي الإيثان (ثنائي ايتيل ايتر)

أولاً: اختر الإجابة الصحيحة لكل مما يأتي: " اختبر نفسي "

1- غول وحيد الوظيفة النسبة الكتلية للأكسجين فيه $\frac{8}{37}$ تكون كتلته المولية:

a- 32 b- 44 c- 74 d- 60

الجواب: c [بما أنه الغول وحيد الوظيفة لذلك الغول منه (والذي كتلته المولية M) يحتوي على ذرة أكسجين واحدة (كتلتها الذرية 16)، فالنسبة الكتلية للأكسجين فيه $\frac{16}{M}$ وبالتالي $\frac{16}{M}=\frac{8}{37} \Leftarrow M=74g$]

2- مركب عضوي ذو الصيغة $R-CHOH-\bar{R}$ يدل على:

a- الدهيد b- غول أولي c- غول ثالثي d- غول ثانوي

الجواب: d [لأن زمرة الهيدروكسيل OH- مرتبطة بذرة كربون ثانوية. فهو غول ثانوي]

3- غول وحيد الوظيفة النسبة الكتلية للأكسجين فيه 50% هو:

a- ميثانول b- إيثانول c- بوتان-1-ول d- بروبان-1-ول

الجواب: a [$\frac{50}{100}=\frac{16}{M} \Leftarrow M=32g$ (الكتلة المولية للغول)، ولأن الصيغة العامة للأغوال $R-OH$ $\Leftarrow x+16+1=32 \Leftarrow x=15g$ (x كتلة الجذر الألكيلي R)، " " " للجذور الألكيلية C_nH_{2n+1} $\Leftarrow 12n+1(2n+1)=15 \Leftarrow n=1$ وبالتالي الجذر R هو CH_3 لذلك الغول هو CH_3-OH وهو الميثانول]

4- أكسدة الأغوال الثانوية تعطي:

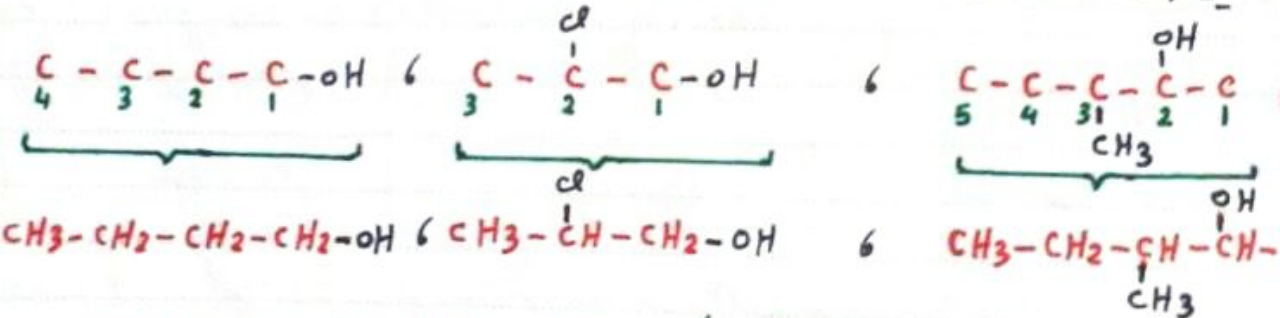
a- الدهيدات b- حموض كربوكسيلية c- كيتونات d- ايترات

الجواب: c [أكسدة الأغوال الثانوية تعطي كيتونات]

ثانياً: اكتب الصيغة نصف المنشورة لكل من المركبات الآتية:

3-ميثيل بنتان-2-ول ، 2-كلورو البروبان-1-ول ، البوتان-1-ول

الجواب:



ثالثاً: اكتب الصيغة الهيكلية، ثم سمِّ كلاً من المركبات الآتية وفق قواعد الاتحاد الدولي IUPAC:

، C_2H_5-OH

الجواب: CH_3-CH_2-OH

إيثانول

، $CH_3-CHOH-CH_2-CH_2-CH_3$

$CH_3-\underset{\overset{|}{OH}}{CH}-CH_2-CH_2-CH_3$

بنتان - 2 - ول

، $(CH_3)_3-C-OH$

$CH_3-\underset{\overset{|}{OH}}{C}(CH_3)-CH_3$

2 - مثيل بروبان - 2 - ول

رابعاً: أعط تفسيراً علمياً لكل مما يأتي:

1- تتفاعل الأغوال مع المعادن النشيطة.

الجواب: لأن المعادن النشيطة تستطيع أن تحل محل H في المجموعة (OH-) وتشكل ملح له صفة أساسية وينطلق غاز الهيدروجين. وهذا التفاعل يثبت أن للأغوال صفة حمضية ضعيفة

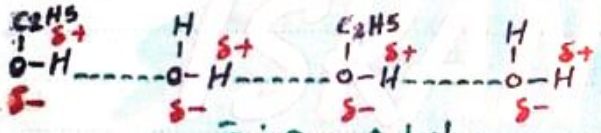
2- الهكسان -1- ول أقل مزوجية في الماء من الإيثانول.

الجواب: المزوجية في الماء تقل بازدياد الكتلة المولية للغول. ولأن M (الهكسان -1- ول) > M (الإيثانول)

لذلك الهكسان -1- ول أقل مزوجية في الماء من الإيثانول. إذاً كبر الجزء غير القطبي (R) يقلل من تأثير الجزء القطبي $\overset{\delta-}{O}-\overset{\delta+}{H}$

3- ينحل الإيثانول في الماء بكافة النسب

الجواب: لأنه يستطيع تشكيل روابط هيدروجينية بين جزيئاته وجزيئات الماء



روابط هيدروجينية

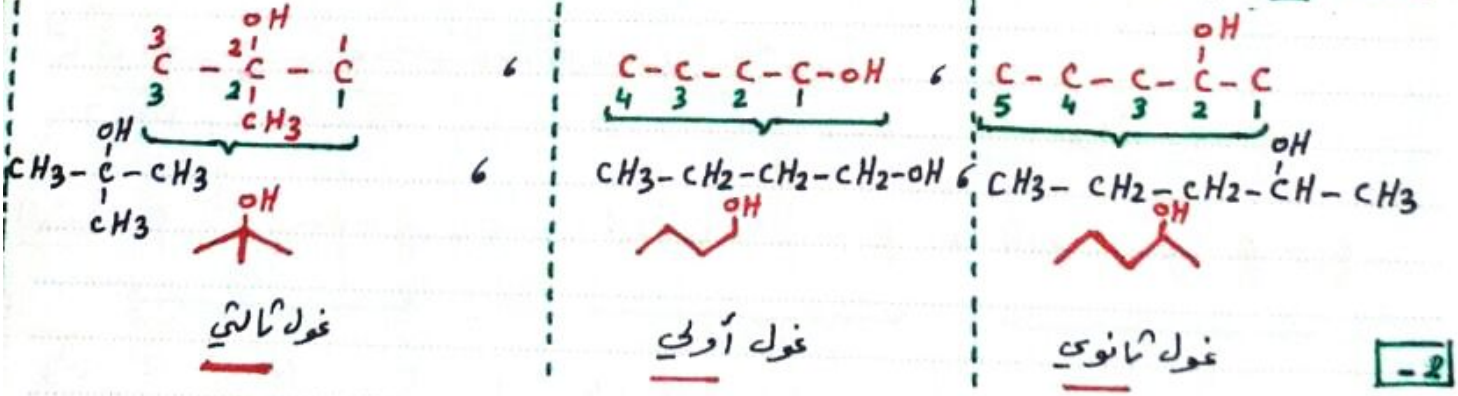
خامساً: لديك الأغوال الآتية: بنتان - 2 - ول ، بوتان -1- ول ، 2 - مثيل بروبان -2- ول المطلوب:

1- اكتب الصيغة نصف المنشورة، والصيغة الهيكلية لكل غول

2- صنف الأغوال السابقة إلى أولية - ثانوية - ثالثية

3- إذا كان منها متصاوغان مع بعضها. حددهما، واذكر نوع التصاوغ.

الجواب: 1- بنتان - 2 - ول ، بوتان -1- ول ، 2 - مثيل بروبان - 2 - ول



2- غول ثانوي ، غول أولي ، غول ثالثي

3- التصاوغ (التماكب): « أن يكون لعدة مركبات الصيغة الجملة نفسها ولكنها تختلف بالصيغة نصف المنشورة »

لذلك الغولان المتصاوغان هما: بوتان -1- ول ، 2 - مثيل بروبان - 2 - ول

ونوع التصاوغ: سلسلي

سادساً : أجب عن الأسئلة الآتية :

1- يحضّر البروبان -2- ول صناعياً من تفاعل ضم الماء إلى البروبين في الدرجة 60°C وضغط مناسب وبحضور وسائط حمضية . اكتب المعادلة المعبّرة عن التفاعل

الجواب :

$$CH_3-CH=CH_2 + H-OH \xrightarrow[\text{ضغط مناسب، } 60^\circ C]{H_2SO_4} CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_3$$

بروبين — حسب ماركوفنيكوف — بروبان -2- ول

2- يتأكسد البروبان -1- ول أكسدة تامة إلى حمض البروبانويك . اكتب المعادلة المعبّرة عن التفاعل

الجواب :

$$CH_3-CH_2-CH_2-OH + 2[O] \xrightarrow[H_2SO_4]{K_2Cr_2O_7} CH_3-CH_2-COOH + H_2O$$

بروبان -1- ول — حمض البروبانويك

3- اكتب معادلة تفاعل البلمرة الداخلية للبوتان -2- ول في شروط مناسبة وسمّ المركب العضوي الناتج .

الجواب :

$$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_3 \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4 \text{ مركز}} CH_3-CH=CH-CH_3$$

بوتان -2- ول — حسب زايتسف — البوتن -2-

4- اكتب معادلة البلمرة مابين الجزيئية للميثانول وسمّ المركب الناتج

الجواب :

$$(2\,CH_3-OH \text{ أو }) \quad \begin{matrix} CH_3-OH \\ CH_3-OH \end{matrix} \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4 \text{ مركز}} CH_3-O-CH_3 + H_2O$$

ميثانول — ميثوكسي الميثان (ثنائي ميثيل إيتر)

سابعاً : حل المسائل الآتية :

المسألة الأولى : غول ثانوي يحتوي على 26.66% من الأكسجين . المطلوب :
(C=12 ، O=16 ، H=1)

1- احسب الكتلة المولية للغول

2- اكتب الصيغة المجملة والصيغة نصف المنشورة للغول

3- اكتب اسم الغول حسب IUPAC

الجواب : 1- بما أن المول من الغول (والذي كتلته المولية M) يحتوي على ذرة أكسجين واحدة (كتلتها الذرية 16)
فالنسبة الكتلية للأكسجين فيه $\frac{16}{M}$ وبالتالي $\frac{16}{M} = \frac{26.66}{100} \Leftarrow$ الكتلة المولية للغول $M \simeq 60\ g.mol^{-1}$

أو : كل M(g) من الغول تحتوي على 16g أكسجين
" 100(g) " " " 26.66g "

$\Leftarrow$ الكتلة المولية للغول $M \simeq 60\ g.mol^{-1}$

2- بما أنه غول ثانوي فصيغته العامة $R-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-R'$ وبالتالي $M = x + 12 + 1 + 16 + 1 + x'$

الكتلة المولية للجذر R — الكتلة المولية للجذر R'

$\Leftarrow 60 = x + x' + 30 \Leftarrow x + x' = 30$

ولأن الصيغة العامة للجذور الألكيلية C_nH_{2n+1} لذلك

$\Leftarrow 12n + 1(2n+1) + 12n' + 1(2n'+1) = 30 \Leftarrow 28 = 14n + 14n' \Leftarrow n + n' = 2 \Leftarrow n = n' = 1$

وبالتالي الجذران الالكيليان R ، R كل منهما هو CH_3 فالصيغة نصف المنشورة للغول الثانوي المستعمل

$$CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

وصيغة المجلة C_3H_8O -3 اسم الغول حسب IUPAC البروبان - 2 - ول

المسألة الثانية : مركب غولي كتلته المولية $74\ g.mol^{-1}$ يمكن الحصول عليه من ضم الماء إلى الكين نظامي . ما الصيغة نصف المنشورة لهذا المركب ، وما هو الالكين المستعمل في التفاعل ($C=12$ ، $O=16$ ، $H=1$)

الحل : الصيغة العامة للأغوال $R-OH$ ← $M=x+16+1$ ← $74=x+17$ ← $x=57g$ (الكتلة المولية للجذر R)

وكذلك " " للجذور الالكيلية C_nH_{2n+1} ← $57=12n+1(2n+1)$ ← $56=14n$ ← $n=4$

و " " للغول C_4H_9-OH

وبما أنه ضم الماء للكين يعطي غول موافق منه يعني أن الألكين الذي صيغته العامة C_nH_{2n} هو C_4H_8 وله متصاوغان $CH_2=CH-CH_2-CH_3$ و $CH_3-CH=CH-CH_3$

بوتين - 1 بوتين - 2

وضم الماء للأول منهما وحسب قاعدة ماركوفنيكوف سيعطي غول ثانوي هو :

$$CH_2=CH-CH_2-CH_3 + H-OH \longrightarrow CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$$

بوتين - 1 بوتان - 2 - ول

$$CH_3-CH=CH-CH_3 + H-OH \longrightarrow CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$$

بوتان - 2 - ول

إذاً : الغول هو بوتان - 2 - ول (وهو غول ثانوي) وصيغته نصف المنشورة $CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$ بوتين - 2

والالكين المستعمل إما بوتين - 1 وصيغته نصف المنشورة $CH_2=CH-CH_2-CH_3$

وإما بوتين - 2 " " " $CH_3-CH=CH-CH_3$

المسألة الثالثة : نتفاعل غول وحيد الوظيفة مع الصوديوم فينتج ملح كتلته $\frac{34}{23}$ من كتلة الغول . المطلوب :

1- اكتب المعادلة المعبرة عن التفاعل الحاصل 2- احسب الكتلة المولية للغول

3- استنتج الصيغة المجملة للغول ، ثم الصيغة نصف المنشورة وسمّه حسب IUPAC

($C=12$ ، $O=16$ ، $H=1$ ، $Na=23$)

الحل : -1

$$R-OH + Na \longrightarrow R-ONa + \frac{1}{2}H_2$$

-2

$M\ (g)$		$M-1+23=M+22\ (g)$
$x\ (g)$		$\frac{34}{23}x\ (g)$

$\Leftarrow M\left(\frac{34}{23}x\right)=x(M+22) \Leftarrow 34M=23(M+22) \Leftarrow M=46\ g.mol^{-1}$

وهي الكتلة المولية للغول

وبما أنه صيغة الغول هي $R-OH$ فإن $M=x+16+1$ ← $x=29g$ الكتلة المولية للجذر R

طريقة ثانية :

$$R-OH + Na \longrightarrow R-ONa + \frac{1}{2}H_2$$

$(x+17)g$ ⟵ $(x+39)g$

$x\ (g)$ ⟵ $\frac{34}{23}x\ (g)$

$\Leftarrow x(x+39) = (x+17)(\frac{34}{23}x) \Leftarrow (x+17)(34) = 23(x+39) \Leftarrow x = 29\ g$ الكتلة المولية للجذر R

وبما أنه صيغة الغول هي R-OH لذلك $M = x + 17 \Leftarrow M = 29 + 17 \Leftarrow M = 46\ g.mol^{-1}$

وهي الكتلة المولية للغول

3- للطريقتين معاً : لأن الصيغة العامة للجذور الالكيلية هي C_nH_{2n+1}

$\Leftarrow 28 = 14n \Leftarrow 29 = 12n + 1(2n+1)$

$n = 2$ والجذر R هو C_2H_5

والصيغة العامة للغول C_2H_5-OH لذلك صيغته المجملة C_2H_6O وصيغته نصف المنشورة CH_3-CH_2-OH

واسمه حسب IUPAC إيثانول

تفكير ناقد : الميثانول أكثر تموضعاً من الأغوال الثانوية والثالثية . فسّر ذلك :

الجواب : بما أن الكتلة الجزيئية للغول الثانوي $R-\underset{R}{\overset{R}{C}}-OH$ > الكتلة الجزيئية للميثانول $\underset{R}{\overset{R}{C}}H-OH$

وبزيادة الكتلة الجزيئية (أي كبر الجزء غير القطبي R) يضعف من قطبية الجزء القطبي $(-\overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{O}-)$ (لأن الجذر الألكيلي دافع للالكترونات) مما يؤدي إلى صعوبة التأين عن بروتونات أضعاف الصفة الحمضية لذلك سنفصل البروتون في الميثانول بسهولة أكبر من انفصاله في الأغوال الثانوية والثالثية .

أبحث أكثر : الإيثانول من المركبات العضوية الهامة في عديد من الصناعات . ابحث في ذلك .

الجواب : صناعة الخمور (غير سام) ، صناعة الورنيش (التي تغلف بها الأسلاك النحاسية) ، صناعة الكحر (لتلميع المفروشات الخشبية) ، صناعة العطور ، صناعة الأصبغة ، صناعة الخل ، صناعة مستحضرات التجميل ، كما يستخدم كوقود .

ملاحظة : طريقة ثانية للمسألة الأولى : بعد حساب $M = 60\ g.mol^{-1}$

تابع كما يلي : الصيغة العامة لأي غول هي $R-OH \Leftarrow M = x + 16 + 1 \Leftarrow x = 43g$ الكتلة المولية للجذر R

ولأن الصيغة العامة للجذور الالكيلية هي $C_nH_{2n+1} \Leftarrow 43 = 12n + 1(2n+1)$

$\Leftarrow n = 3$ والجذر R هو C_3H_7 والصيغة العامة للغول C_3H_7-OH

وصيغة المجملة C_3H_8O ، وصيغته نصف المنشورة باعتباره غول ثانوي $CH_3-\underset{OH}{\overset{|}{C}}H-CH_3$

بروبان - 2 - ول

« الدرس الثاني : الألدهيدات والكيتونات »

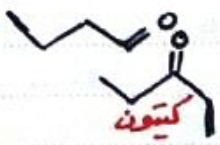
1- تعريفها : « هما مجموعة المركبات التي تحوي على زمرة الكربونيل $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ حيث ترتبط هذه الزمرة بذرة H في الألدهيدات وترتبط مجذر الكيلي في الكيتونات »

لذلك الصيغة العامة للألدهيدات هي $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ (أو $R-CHO$)

و " " للكيتونات $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R'$ (أو $R-CO-R'$)

وعند تماثل الجذرين (R ، R') نقول عن الكيتون أنه متناظر $[\ R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R\ ]$

ملاحظة : في الألدهيدات تكون الزمرة $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ على طرف السلسلة دوماً
بينما في الكيتونات " " $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ موجودة داخل السلسلة

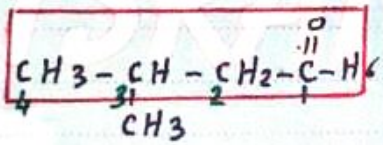


2- تسميتها حسب قواعد الاتحاد الدولي IUPAC : 1- نحدد أطول سلسلة كربونية تحوي على زمرة $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ في الألدهيدات ، وعلى زمرة $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ في الكيتونات ونبدأ ترقيم ذرات الكربون في السلسلة من الطرف الأقرب لهذه الزمرة

2- نسمي كل فرع (متبادل) ونسبقه برقم ذرة الكربون المرتبط به

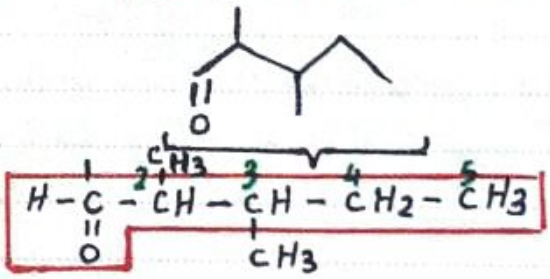
3- نكتب اسم الألكان الموافق لأطول سلسلة كربونية ونضيف له اللاحقة (آل) (في الألدهيدات) ، (ون) (في الكيتونات) مسبوقة برقم ارتباطها في السلسلة .

أمثلة على الألدهيدات :

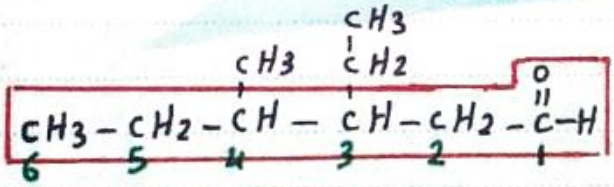


IUPAC : ميثانال ، إيثانال ، 3-ميثيل بوتانال

شائعة : (فورم الدهيد) (اسيتالدهيد)

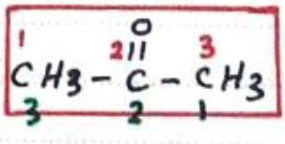


3،6،2-ثنائي ميثيل بنتانال



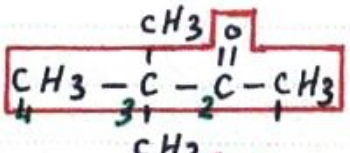
3-إيثيل ، 4-ميثيل هكسانال

أمثلة على الكيتونات :

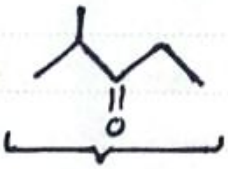


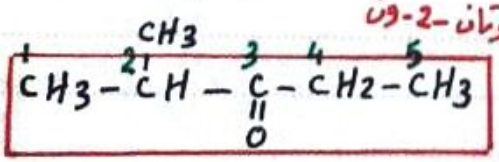
IUPAC : بروبان-2-ون

شائعة : أو بروبانون (أسيتون)

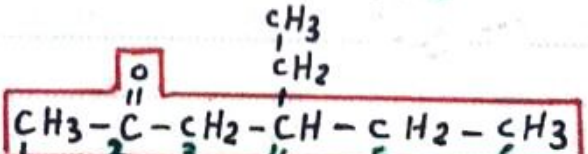


3،3-ثنائي ميثيل بوتان-2-ون





2-ميثيل بنتان-3-ون



4-إيثيل هكسان-2-ون

3- تحضير (استحصال) الألدهيدات:

1- من الأكسدة الوسائطية للأغوال الأولية: حيث نمرر أبخرة الغول الأولي على مسحوق النحاس المسخن للدرجة 300°C فيتم انتزاع ذرتي H من الغول ← ونحصل على الألدهيد الموافق.

$$R-\underset{H}{\overset{H}{C}}-O-H \xrightarrow[300^\circ C]{Cu \text{ مسحوق}} R-\underset{H}{C}=O + H_2$$

غول أولي — ألدهيد

2- من إرجاع الحمض الكربوكسيلي بالهيدروجين باستخدام عنصر البلاديوم (Pd) كوسيط:

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H + H_2 \xrightarrow{Pd} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + H_2O$$

حمض كربوكسيلي — ألدهيد

4- تحضير (استحصال) الكيتونات:

من الأكسدة الوسائطية للأغوال الثانوية: حيث نمرر أبخرة الغول الثانوي على مسحوق النحاس المسخن للدرجة 300°C فيتم انتزاع ذرتي H من الغول الثانوي ونحصل على الكيتون الموافق.

$$R-\overset{H}{\overset{|}{\underset{O-H}{C}}}-R \xrightarrow[300^\circ C]{Cu \text{ مسحوق}} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R + H_2$$

غول ثانوي — كيتون

نشاط: غول ثانوي يعطي عند إمرار بخاره على مسحوق النحاس المسخن للدرجة 300°C بوتان-2-ون
اكتب المعادلة المعبّرة عن التفاعل الحاصل.

$$CH_3-CH_2-\overset{H}{\overset{|}{\underset{O-H}{C}}}-CH_3 \xrightarrow[300^\circ C]{Cu \text{ مسحوق}} CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + H_2$$

بوتان-2-ول — بوتان-2-ون

5- الخواص الفيزيائية للألدهيدات والكيتونات:

1- تزداد درجة غليان كل من الألدهيدات والكيتونات وتقل منحلبيتها في الماء بازدياد الكتلة المولية لها لأنه كبر الجزء غير القطبي R يضعف من قطبية الجزء القطبي $\left(-\overset{O}{\overset{\|}{\underset{\delta+}{C}}}-\right)^{\delta-}$

2- درجة غليان الأغوال أعلى من درجة غليان الألدهيدات والكيتونات الموافقة بسبب

أ- تقوية قطبية الرابطة $(H-\overset{\delta+}{O}-\overset{\delta-}{})$ في الأغوال على قطبية الرابطة $(>\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O})$ في الألدهيدات والكيتونات

ب- جزيئات الأغوال ترتبط ببعضها بروابط هيدروجينية تحتاج لتخطيها لطاقة إضافية في حين الألدهيدات والكيتونات لا تستطيع تشكيل روابط هيدروجينية بين جزيئاتها لأنها لا تحوي على ذرة (H) مرتبطة بعنصر شديد الكهرسلبية قادرة على تشكيل هذه الروابط

3- درجة غليان الألدهيدات والكيتونات أعلى من درجة غليان الألكانات $(C-C-C)$ والإيترات $(C-O-C)$ لأن قطبية الرابطة $(>\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O})$ في الألدهيدات والكيتونات أقوى من قطبية روابط $(C-C-C)$ في الألكانات، وأقوى من قطبية $(C-O-C)$ في الإيترات

6- الخواص الكيميائية للألدهيدات والكيتونات:

٢- الأكسدة : تتأكسد الألدهيدات بسهولة بالمؤكسدات (ثنائي كرومات البوتاسيوم ، محلول تولن ، محلول فهلنغ) وينتج حمض كربوكسيلي لأن زمرة الكربونيل في الألدهيدات مرتبطة بذرة H في حين الكيتونات لا تتأكسد بهذه المؤكسدات لأن زمرة الكربونيل في الكيتونات لا ترتبط بذرة H. وبذلك يتم التمييز بين الألدهيدات والكيتونات.

① التأكسد بثنائي كرومات البوتاسيوم : تتأكسد الألدهيدات بمحلول ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ في وسط حمضي (بوجود H^+) وينتج حمض كربوكسيلي $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H$ وبالتالي في هذا التفاعل يرجع الألدهيد أيون ثنائي كرومات $Cr_2O_7^{2-}$ ذا اللون البرتقالي إلى أيون الكروم Cr^{3+} ذي اللون الأخضر.

$$3\ R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \xrightarrow{\text{وسط حمضي}} 3R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + 2Cr^{3+} + 4H_2O$$

(برتقالي ← أخضر)

حيث نصف تفاعل الإرجاع و = : $Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+}$ (عامل مؤكسد جسم مؤكسد $Cr_2O_7^{2-}$)

و = الأكسدة : $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ (= جسم مرجع $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$)

مثال :

$$3CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \xrightarrow{\text{وسط حمضي}} 3CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + 2Cr^{3+} + 4H_2O$$

(إيثانال ← حمض الإيثانويك)

مثال آخر :

$$3H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \xrightarrow{\text{وسط حمضي}} 3H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + 2Cr^{3+} + 4H_2O$$

(ميثانال ← حمض الميثانويك)

② التأكسد بمحلول تولين : تتأكسد الألدهيدات بمحلول تولين (المؤلف منه أيونات الفضة Ag^+ في وسط أساسي OH^-) وينتج حمض كربوكسيلي $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ الذي يتحول بوجود الوسط الأساسي إلى أيون الكربوكسيلات $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^-$.

وبالتالي في هذا التفاعل يرجع الألدهيد أيونات الفضة Ag^+ في محلول تولين إلى الفضة التي تترسب على الجدران الداخلية لأنبوب الاختبار مشكلة مرآة براقة.

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + \underbrace{2Ag^+ + 3OH^-}_{\text{محلول تولين (لا لون له)}} \xrightarrow[\Delta]{\text{وسط أساسي}} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- + \underbrace{2Ag}_{\text{فضة مترسبة}} + 2H_2O$$

(أيون الكربوكسيلات)

حيث نصف تفاعل الإرجاع و = : $Ag^+ \longrightarrow Ag$ (عامل مؤكسد جسم مؤكسد Ag^+)

و = الأكسدة : $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ (= جسم مرجع $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$)

مثال :

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + 2Ag^+ + 3OH^- \xrightarrow[\Delta]{\text{وسط أساسي}} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- + 2Ag + 2H_2O$$

(إيثانال ← محلول تولين ← أيون الإيثانوات ← فضة مترسبة)

(= الخلات)

مثال آخر :

$$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + 2Ag^+ + 3OH^- \xrightarrow[\Delta]{\text{وسط أساسي}} H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- + 2Ag + 2H_2O$$

(ميثانال ← محلول تولين ← أيون الميثانوات ← فضة مترسبة)

(= النملات)

③ **التأكسد بمحلول فهلنغ** : تتأكسد الألدهيدات بمحلول فهلنغ (المؤلف من أيونات النحاس II Cu^{2+} في وسط أساسي OH^-) ومنتج حمض كربوكسيلي $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ الذي يتحول بوجود الوسط الأساسي إلى أيون الكربوكسيلات $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^-$ ذات اللون الأزرق

وبالتالي في هذا التفاعل يرجع الألدهيد أيونات النحاس II (Cu^{2+}) في محلول فهلنغ إلى أيونات النحاس I الذي يترسب على شكل أكسيد النحاس I (Cu_2O) ذو اللون الأحمر الآجري

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + 2Cu^{2+} + 5OH^- \xrightarrow[\Delta]{\text{وسط أساسي}} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- + Cu_2O + 3H_2O$$

(محلول فهلنغ (لونه أزرق)) — (أيون الكربوكسيلات) — (أكسيد النحاس I (راسب أحمر آجري))

مثال :
$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + 2Cu^{2+} + 5OH^- \xrightarrow[\Delta]{\text{وسط أساسي}} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- + Cu_2O + 3H_2O$$

إيتانال — محلول فهلنغ — أيون الإيتانوات — أكسيد النحاس I
(= الخلات)

مثال آخر :
$$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + 2Cu^{2+} + 5OH^- \xrightarrow[\Delta]{\text{وسط أساسي}} H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- + Cu_2O + 3H_2O$$

ميتانال — محلول فهلنغ — أيون الميتانوات — أكسيد النحاس I
(= النملات)

حيث نصف تفاعل الإرجاع : $Cu^{2+} \longrightarrow Cu_2O$ (عامل مؤكد جسم مؤكسد Cu^{2+})

و = الأكسدة : $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ (= مرجع $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$)

ملاحظة : في جميع تفاعلات الأكسدة السابقة فإن :

نصف تفاعل الأكسدة : $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ (ويكون الألدهيد هو العامل المرجع)

و = الإرجاع : $Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+}$ (= ثنائي كرومات البوتاسيوم هو العامل المؤكسد)

= أيون Ag^+ هو العامل المؤكد : $Ag^+ \longrightarrow Ag$

= = = Cu^{2+} = = : $Cu^{2+} \longrightarrow Cu_2O$

ملاحظة : لموازنة جميع تفاعلات الأكسدة والإرجاع السابقة نتبع ما يأتي :

1- نوازن ذرات الكروم في معادلة الأكسدة ثنائي كرومات البوتاسيوم بأن نضرب Cr^{3+} بـ 2

= = النحاس = = محلول فهلنغ = = Cu^{2+} بـ 2

أما في معادلة الأكسدة لمحلول تولن فنضرب كلاً من Ag^+ و Ag بـ 2

2- نحقق قانون مصونية الشحنة في جميع التفاعلات بأن نضرب H^+ بـ 8 في معادلة الأكسدة ثنائي كرومات البوتاسيوم

و = = = = 3 بـ OH^- = = محلول تولن

و = = = = = 5 بـ OH^- = = فهلنغ

3- نحقق قانون مصونية الكتلة عن طريق موازنة ذرات H بأن نضرب H_2O بـ 4 في معادلة الأكسدة ثنائي كرومات البوتاسيوم

و = = = = 2 بـ H_2O = = محلول تولن

و = = = = 3 بـ H_2O = = فهلنغ

4- في معادلة الأكسدة ثنائي كرومات البوتاسيوم نوازن ذرات الأكسجين بأن نضرب $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ ، $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ بـ 3

فائدة : الطريقة العلمية لموازنة تفاعل أكسدة وارجاع (نصف طرحيه أنصاف التفاعلات) في وسط حمضي :

1- نكتب معادلتي نصفي تفاعلي الأكسدة والارجاع المختصرتين
2- نضيف عددهم جزيئات الماء للطرف الذي ينقصه اكسجين
3- " " " أيونات H^+ " " " هيدروجين
4- نحقق قانون مصونية الشحنه باضافة عددهم الالكترونات للطرف الذي ينقصه شحنات سالبة
5- نجمع نصفي تفاعلي الأكسدة والارجاع بعد توحيد أمثال الالكترونات فنحصل على معادلة الأكسدة والارجاع موزونه .

الطريقة العلمية لموازنة تفاعل أكسدة وارجاع (بطريقة أنصاف التفاعلات) في وسط أساسي:

نكرر الخطوات 1 2 3 السابقه
4- نضيف عددهم أيونات OH^- للطرف الذي يقدر عدد أيونات H^+ ونختصر جزيئات الماء المشتركة في الطرفين
5- نحقق قانون مصونية الشحنه باضافة عددهم الالكترونات للطرف الذي ينقصه شحنات سالبة
6- نجمع نصفي تفاعلي الأكسدة والارجاع بعد توحيد أمثال الالكترونات فنحصل على معادلة الأكسدة والارجاع موزونة .

أمثلة (لحالة الوسط الحمضي)

مثال ①

$$Cr_2O_7^{2-} \xrightarrow{\text{وسط حمضي}} 2Cr^{3+}$$
$$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$
$$6\bar{e} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad ①$$

مثال ②

$$MnO_4^- \xrightarrow{\text{وسط حمضي}} Mn^{2+}$$
$$MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$
$$MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$
$$5\bar{e} + MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \quad ②$$

مثال ③

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H \xrightarrow{\text{وسط حمضي}} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-H$$
$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + H_2O \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-H$$
$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + H_2O \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-H + 2H^+$$
$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + H_2O \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-H + 2H^+ + 2\bar{e} \quad ③$$

نجمع ① مع ③ بعد توحيد أمثال الالكترونات نجد :

$$3R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \xrightarrow[\text{حمضي}]{\text{وسط}} 3R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + 2Cr^{3+} + 4H_2O$$

ونجمع ② مع ③ بعد توحيد أمثال الالكترونات نجد :

$$5R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + 2MnO_4^- + 6H^+ \xrightarrow[\text{حمضي}]{\text{وسط}} 5R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

أمثلة (لحالة الوسط الأساسي)

مثال ①

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H \xrightarrow{\text{وسط أساسي}} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^-$$
$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + H_2O \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^-$$
$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + H_2O \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^- + 3H^+$$
$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + H_2O + 3OH^- \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^- + \underbrace{3H^+ + 3OH^-}_{3H_2O}$$
$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + 3OH^- \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^- + 2H_2O$$
$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + 3OH^- \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^- + 2H_2O + 2\bar{e} \quad ①$$

مثال ②

$$Ag^+ \xrightarrow{\text{وسط أساسي}} Ag$$
$$Ag^+ + \bar{e} \longrightarrow Ag \quad ②$$

مثال ③

$$2Cu^{2+} \longrightarrow Cu_2O$$
$$2Cu^{2+} + H_2O \longrightarrow Cu_2O$$
$$2Cu^{2+} + H_2O \longrightarrow Cu_2O + 2H^+$$
$$2Cu^{2+} + H_2O + 2OH^- \longrightarrow Cu_2O + \underbrace{2H^+ + 2OH^-}_{2H_2O}$$
$$2Cu^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Cu_2O + H_2O$$
$$2\bar{e} + 2Cu^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Cu_2O + H_2O \quad ③$$

نجمع ① مع ② بعد توحيد أمثال الالكترونات نجد :

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + 2Ag^+ + 3OH^- \xrightarrow[\text{اساسي}]{\text{وسط}} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^- + 2Ag + 2H_2O$$

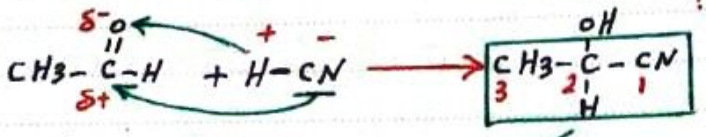
ونجمع ① مع ③ بعد توحيد أمثال الالكترونات نجد :

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + 2Cu^{2+} + 5OH^- \xrightarrow[\text{اساسي}]{\text{وسط}} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^- + Cu_2O + 3H_2O$$

ب - تفاعلات الاضافه (الضم) : بما أنه الالدهيدات والكيتونات تحوي على زمرة الكربونيل $C=O$ ، فهي مركبات غير مشبعة والرابطة الثنائية في زمرة الكربونيل $C=O$ مؤلفة من رابطة σ ورابطة π الضعيفة لذلك في تفاعلات الضم (الاضافه) تتحطم الرابطة الأضعف وهي π .

وبسبب قطبية زمرة الكربونيل $C^{\delta+}=O^{\delta-}$ ، فإن الجزء الموجب للمركب المراد ضمه ينضم لذرة $O^{\delta-}$ والسالب لذرة $C^{\delta+}$

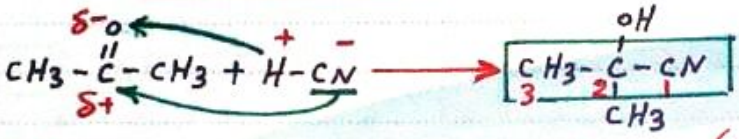
مثال : ضم سيانيد الهيدروجينيه للاتيانال :



اتيانال (استالدهيد) — 2 - هيدروكسي بروبان نتريل

ملاحظة : زمرة السيانيد $-C\equiv N$ لها الأفضليه في التسميه عن زمرة الهيدروكسيل لذلك عددنا أطول سلسلة كربونيه تحوي على زمرة السيانيد $-CN$ وبذلك أصبحت زمرة الهيدروكسيل فرع (متبادل)

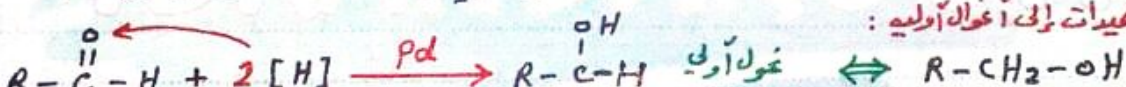
مثال آخر: ضم سيانيد الهيدروجينيه للبروبانون :



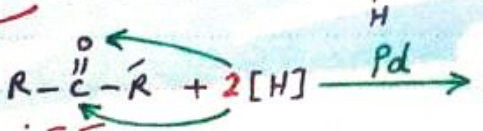
بروبانون (اسيتون) — 2 - هيدروكسي 2 ، 2 - ميثيل بروبان نتريل

د - تفاعلات الارجاع : يمكن ارجاع الالدهيدات والكيتونات إلى الأغوال الموافقه باستخدام رباعي هيدريد الليثيوم والألمنيوم $Li\,Al\,H_4$ أو باستخدام الهيدروجين بواسطة حفاز هو البلاديوم Pd .

مثال : ارجاع الالدهيدات إلى أغوال أوليه :

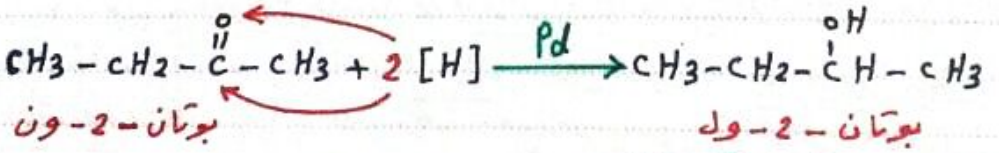


مثال آخر: ارجاع الكيتونات إلى أغوال ثانوية :

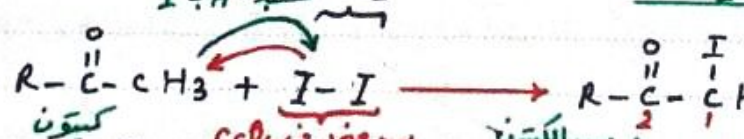


نشاط : يرجع كيتون بالهيدروجين بوجود البلاديوم كحفاز وينتج البوتان - 2 - ول . المطلوب : اكتب صيغة الكيتون المستخدم ثم اكتب معادلة التفاعل الحاصل .

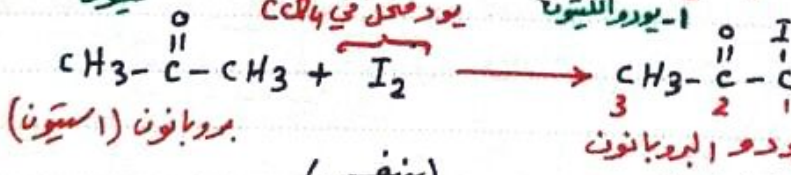
الحل :



ه - تفاعلات التبادل مع الهالوجينات في الكيتونات :



مثال :



ملاحظة : لو استبدلنا اليود I_2 بالبروم Br_2 لحصلنا على 1 - بروموبروبانون

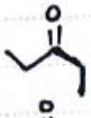
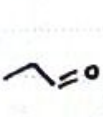
أولاً : اختر الإجابة الصحيحة لكل مما يأتي : " أختبر نفسي "

1- تشترك الألدهيدات والكيتونات بوجود زمرة :

a - الكربونيل b - الفورميل c - الهيدروكسيل d - الكربوكسيل

الجواب : a [فالألدهيدات والكيتونات تحويان على زمرة الكربونيل $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$]

2- إحدى الصيغ الآتية تمثل كيتون متناظر :

a - $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-$ b -  c - d - 

الجواب : b [لأن الصيغة الهيكلية للكيتون تكافئ الصيغة نصف المنشورة الآتية $CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-CH_3$ وهو كيتون متناظر]

3- يرجع البروبانون بالهيدروجين بوجود البالاديوم كوسيط وينتج :

a - بروبانال b - حمض البروبانويك c - بروبان-2-ول d - بروبان-1-ول

الجواب : c [لأن الكيتونات ترجع لأغوال ثانوية $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + 2[H] \xrightarrow{Pd} CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{C}}H-CH_3$

بروبانون وهو كيتون — بروبان-2-ول وهو غول ثانوي]

4- المركب الذي يتفاعل مع كاشف فهلنغ من بين المركبات الآتية هو :

a - بروبان-2-ون b - متيانوات الإيثيل c - حمض الإيثانويك d - إيثانال

الجواب : d [لأن الألدهيدات هي التي تتأكسد بكاشف فهلنغ ، والإيثانال هو الألدهيد الوحيد من بين المركبات السابقة]

ثانياً : أعط تفسيراً علمياً لكل مما يأتي :

1- درجات غليان الألدهيدات أقل من درجات غليان الأغوال المرافقة

الجواب : لأن قطبية الرابطة O-H في الأغوال أقوى من قطبية الرابطة $C=O$ في الألدهيدات .
بالإضافة إلى أنه جزيئات الأغوال تستطيع تشكيل روابط هيدروجينية بين جزيئاتها بينما الألدهيدات لا تستطيع تشكيل روابط هيدروجينية بين جزيئاتها لأنها لا تحوي على ذرة H قادرة على تشكيل تلك الروابط

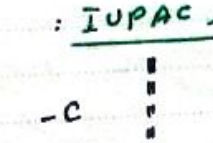
2- تقل مزوجية الكيتونات في الماء بزيادة كتلها الجزيئية .

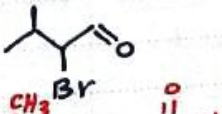
الجواب : لأن زيادة الكتلة الجزيئية للكيتونات (أي كبر الجذرين الإكيليين R & R') تعيق القطبية بفعل من تأثير الجزء القطبي $C=O$ لذلك تقل مزوجية الكيتونات في الماء بزيادة كتلها الجزيئية .

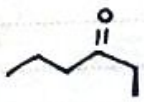
3- تتأكسد الألدهيدات بسهولة بينما تقاوم الكيتونات الأكسدة في الشروط ذاتها .

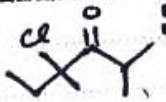
الجواب: تدعى زمرة الكربونيل في الألدهيدات ترتبط بذرة H بينما في الكيتونات لا ترتبط بذرة H (بل ترتبط بجذر الكيلي R)

ثالثاً: اكتب الصيغة نصف المنشورة للمركبات الآتية ثم سمّها وفق قواعد IUPAC:

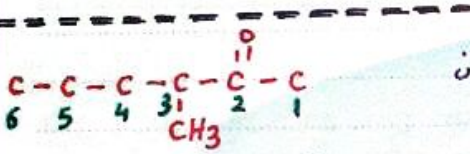
a- 
$CH_3-\underset{3}{CH_2}-\underset{2}{CH}(CH_3)-\underset{1}{C}(=O)-H$
2-مثيل البوتانال

b- 
$CH_3-\underset{3}{CH}(Br)-\underset{2}{CH}(CH_3)-\underset{1}{C}(=O)-H$
2-بروموـ 3-مثيل البوتانال

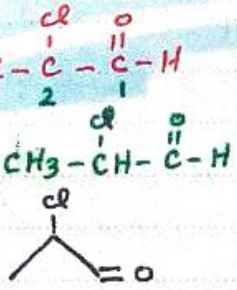
c- 
$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{3}{C}(=O)-CH_2-CH_3$
هكسان-3-ون

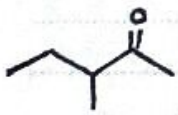
d- 
$CH_3-CH_2-\underset{4}{C}(Cl)(CH_3)-\underset{3}{C}(=O)-\underset{2}{CH}(CH_3)-CH_3$
4-كلورو 2 و 4-ثنائي مثيل الهكسان-3-ون

رابعاً: اكتب الصيغة الهيكلية للمركبات الآتية:

a- 3-مثيل هكسان-2-ون
$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{3}{CH}(CH_3)-\underset{2}{C}(=O)-CH_3$


b- 3,3-ثنائي مثيل بوتانال
$CH_3-\underset{4}{C}(CH_3)_2-\underset{2}{C}(=O)-H$

c- 2-كلورو بروبانال
$CH_3-\underset{2}{CH}(Cl)-\underset{1}{C}(=O)-H$


d- 3-مثيل بنتان-2-ون
$CH_3-CH_2-\underset{3}{CH}(CH_3)-\underset{2}{C}(=O)-CH_3$


خامساً: أكمل المعادلات الآتية:

$H-\underset{\text{ميتانال}}{C}(=O)-H + \underbrace{2Ag^+ + 3OH^-}_{\text{محلول تولين}} \xrightarrow{\Delta} \underbrace{H-C(=O)-O^-}_{\text{أيون الميتانوات}} + \underbrace{2Ag}_{\text{فضة مرآتية}} + H_2O$

$CH_3-CH_2-\underset{\text{بوتان-2-ون}}{C}(=O)-CH_3 + H-CN \longrightarrow CH_3-CH_2-\underset{\text{2-هيدروكسي 2 مثيل بوتان نتريل}}{C(OH)(CH_3)}-CN$
(سيانيد الهيدروجين)

$CH_3-\underset{\text{بروبانون}}{C}(=O)-CH_3 + \underset{\text{يود}}{I-I} \longrightarrow \underset{\text{1-يودو البروبانون}}{CH_3-C(=O)-CH_2I} + HI$

$CH_3-CH_2-\underset{\text{بروبانال}}{C}(=O)-H + \underbrace{2Cu^{2+} + 5OH^-}_{\text{محلول فهلنغ لونه أزرق}} \longrightarrow \underbrace{CH_3-CH_2-C(=O)-O^-}_{\text{أيون البروبانوات}} + \underbrace{Cu_2O}_{\text{أكسيد النحاس I راسب أحمر آجري}} + 3H_2O$

سادساً : وازن معادلة الأكسدة والارجاع الآتية في وسط حمضي، ثم حدّد تفاعل الأكسدة وتفاعل الارجاع والعامل المؤكسد، والعامل المرجع

$$R-CHO + MnO_4^- \xrightarrow[\text{حمضي}]{\text{وسط}} R-COOH + Mn^{2+}$$

الجواب : نضف تفاعل الارجاع

$$MnO_4^- \xrightarrow[\text{حمضي}]{\text{وسط}} Mn^{2+}$$

وبالتالي MnO_4^- هو العامل المؤكسد

$$MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$\bar{e} + MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \quad (2)$$

نضف تفاعل الأكسدة

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow{\text{وسط حمضي}} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H$$

وبالتالي $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ هو العامل المرجع

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + H_2O \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H$$

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + H_2O \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H + 2H^+$$

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + H_2O \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H + 2H^+ + 2\bar{e} \quad (1)$$

نجمع (1) مع (2) بعد توحيد أمثال الالكترونات نجد:

$$5R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + 2MnO_4^- + 6H^+ \xrightarrow{\text{وسط حمضي}} 5R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

سابعاً : حل المسألتين الآتيتين :

المسألة الأولى : كيتون متماثر النسبة المئوية الكتلية للأكسجين فيه 18.6% المطلوب:

1- احسب الكتلة المولية لهذا الكيتون

2- استنتج صيغته نصفا المنشورة، واكتب اسمه.

الحل : كل 100(g) كيتون فيه 18.6(g) أكسجين

كل M(g) " " 16(g) "

$$\frac{16}{M} = \frac{18.6}{100} \quad \text{أو} \quad M = 86\,g.mol^{-1}$$

وهي الكتلة المولية للكيتون $\Leftarrow M = 86\,g.mol^{-1}$

بما أنه الكيتون متماثر فصيغته العامة $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R$ لذلك

$$M = x + 12 + 16 + x \Leftarrow 86 = 2x + 28$$

$$2x = 58 \Leftarrow x = 29\,(g)$$ وهي كتلة الجذر الألكيلي R

ولدته الصيغة العامة للجذور الألكيلية C_nH_{2n+1} فإن $29 = 12n + 1(2n+1) \Leftarrow n = 2$ والجذر الألكيلي R هو C_2H_5

وبالتالي الصيغة نصف المنشورة للكيتون $CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-CH_3$ (أي R هو CH_3-CH_2-)

واسمه حسب (IUPAC): بنتان - 3 - ون

المسألة الثانية : يمرر بخار غول أولي على سوداء النحاس المسخنة إلى الدرجة 300°c فيتشكل (2.2g) من الدهيد، ثم يعامل هذا الألدهيد مع كمية كافية من محلول تولين فيتشكل راسب كتلته (10.8g). المطلوب :

1- اكتب المعادلتين المعبرتين عن التفاعلين الحاصلين

2- احسب الكتلة المولية لكل من الألدهيد والغول

3- استنتج الصيغة نصف المنشورة لكل من الألدهيد والغول، واكتب اسم كل منهما.

الحل :

$$R-\underset{H}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}-O\overset{H}{} \xrightarrow[300\,^\circ C]{\text{سوداء نحاس}} R-\underset{H}{\overset{O}{\overset{|}{C}}}=O + H_2$$

غول أولي — الدهيد

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + \underbrace{2Ag^+ + 3OH^-}_{\text{محلول تولين}} \xrightarrow{\Delta} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- + 2Ag + 2H_2O$$

فضة مترسب

M (g) — 108×2=216g

2.2 (g) — 10.8g

$M = 44\,g.mol^{-1} \Leftarrow$ الكتلة المولية للألدهيد . وبالتالي الكتلة المولية للغول الأولي $M = 46\,g.mol^{-1}$

ولدته الصيغة العامة للألدهيد $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \Leftarrow 44 = x + 12 + 16 + 1 \Leftarrow x = 15\,g$ وهي كتلة الجذر الألكيلي R

وبذلك الصيغة العامة للجذور الالكيلية C_nH_{2n+1} فإن $15 = 12n + 1(2n+1) \Leftarrow n=1$ والجذر الألكيلي R هو CH_3

فالصيغة نصف المنشورة للألدهيد $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ واسمه ايتانال والصيغة نصف المنشورة للغول الأولي CH_3-CH_2-OH واسمه ايتانول .

تفكير ناقد : وضّح كيف تميّز بين الألدهيد والكيتون بتجربة مناسبة .

الجواب : نضيف كاشف فهلنغ مثلاً لكل منهما في اختبار يحوي أحدهما محلول ألدهيد ويحوي الآخر محلول الكيتون فالذي يتأكسد بهذا الكاشف وشكل راسب أحمر آجري يكون هو الألدهيد والذي لا يتأكسد " " يكون هو الكيتون .

أبحث أكثر : للميثانال استخدامات عديدة في الصناعة . ابحث في ذلك .

الجواب : يستخدم في تحضير الفورمالين (نسبة الميثانال فيه 40%) الذي يستعمل في حفظ الأنسجة الحية في مخابر العلوم الطبيعية وهو المادة الرئيسة في صناعة الراتنجات (المواد اللاصقة) ، والمواد البلاستيكية (البيكاليت) ، والفورميكا

ISKANDAROUN

الدرس الثالث : الحمض الكربوكسيلية

1- تعريف : « هي مجموعة المركبات التي تحوي على الزمرة الوظيفية $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H$ وتدعى زمرة الكربوكسيل »

2- تصنيف : تصنّف الحمض الكربوكسيلية وفق :

أ- وحيدة الوظيفة : $R-CH_2-COOH$ حمض كربوكسيلي أليفاتي ، C_6H_5-COOH حمض كربوكسيلي أروماتي (عطري)

ب- ثنائية الوظيفة :

$R-\underset{COOH}{\overset{COOH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-H$ حمض كربوكسيلي أليفاتي

ج- ثلاثية الوظيفة :

$R-\underset{COOH}{\overset{COOH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-COOH$ حمض كربوكسيلي أليفاتي

3- تسمية حسب قواعد الاتحاد الدولي IUPAC :

1- نأخذ أطول سلسلة كربونية تحوي على الزمرة الوظيفية $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H$ ونبدأ الترقيم من الطرف الأقرب لهذه الزمرة .

2- نسمي كل فرع (متبادل) مسبوقاً برقم ذرة الكربون المرتبط بها

3- « الألكان الموافق لأطول سلسلة كربونية ونضيف له اللاحقة (وئيك) ونضع كلمة حمض في بداية التسمية.

أمثلة :

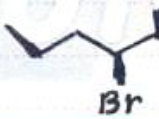
$H-COOH$: حسب IUPAC : حمض الميثانوئيك (الأكثر شيوعاً : حمض النمل)

CH_3-COOH : حمض الإيثانوئيك (حمض الخل)

$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$: حمض البوتانوئيك (حمض الزبدة)

$CH_3-CH_2-\underset{OH}{\overset{|}{C}}H-CH_2-COOH$: حمض 3- هيدروكسي البنتانوئيك

ملاحظة : زمرة الكربوكسيل $-COOH$ لها الأفضلية في التسمية عن زمرة الهيدروكسيل لذلك عددنا أطول سلسلة كربونية تحوي على زمرة الكربوكسيل $-COOH$

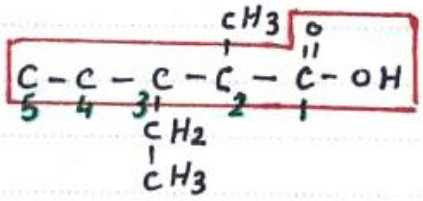


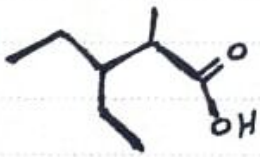
$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{Br}{\overset{|}{C}}H-\underset{CH_3}{\overset{|}{C}}H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$

حمض 3- بروموـ 2- ميثيل الهكسانوئيك

نشاط : اكتب الصيغة نصف المنشورة والهيكلية للمركب : حمض 3- ايثيل ، 2- ميثيل البنتانوئيك

الحل :

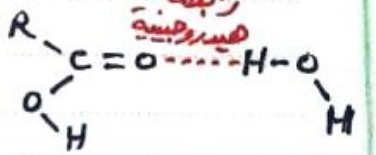
$CH_3-CH_2-\underset{CH_2-CH_3}{\overset{|}{C}}H-\underset{CH_3}{\overset{|}{C}}H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H$ $\Longleftrightarrow$ 



4- خواصه الفيزيائية :

1- الحموض الكربوكسيلية التي تحوي حتى 4 ذرات كربون تمتزج بالماء بكافة النسب لأنها تستطيع تشكيل روابط هيدروجينية بينها وجزيئات الماء .

وتتناقص تمازج الحموض الكربوكسيلية في الماء بازدياد الكتلة الجزيئية المولية لكبر الجزء غير القطبي R يضعف من تأثير الجزء القطبي $-\overset{\delta+}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}}-\overset{\delta-}{O}-\overset{\delta+}{H}$



2- درجة غليان الحمض الكربوكسيلية مرتفعه مقارنة مع جميع المركبات العضوية المواقفه بسبب تكوين الصفة القطبية للحمض الكربوكسيلية (إذ أنه زمرة الكربوكسيل تتكون من زمرتين قطبيتين هما زمرة الكربونيل $\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O}$ وزمرة الهيدروكسيل $\overset{\delta-}{O}-\overset{\delta+}{H}$ بالاضافه إلى أنه كل جزيئين حمض كربوكسيلي ترتبطان ببعضهما برابطتين هيدروجينيتين

فمثلاً لحمض الخل $CH_3-\overset{\delta-}{\underset{}{C}}(=\overset{\delta-}{O})-\overset{\delta+}{O}-\overset{\delta+}{H}\cdots\overset{\delta-}{O}=\overset{\delta+}{C}-CH_3$ (رابطة هيدروجينية، رابطة هيدروجينية)

$R-\overset{\delta-}{\underset{}{C}}(=\overset{\delta-}{O})-\overset{\delta+}{O}-\overset{\delta+}{H}\cdots\overset{\delta-}{O}=\overset{\delta+}{C}-R$ (رابطة هيدروجينية، رابطة هيدروجينية)

5- تحضيرها (استحصالها) : 1- من الأكسدة التامة للأغوال الأولية بوجود مؤكسد قوي في وسط حمضي :

$$R-\underset{H}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-OH + 2[O] \xrightarrow{\text{وسط حمضي}} R-\overset{O}{\overset{||}{C}}-O-H + H_2O$$

2- من أكسدة الألدهيدات :

$$R-\overset{O}{\overset{||}{C}}-H + [O] \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{||}{C}}-O-H$$

مثال :

$$CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{||}{C}}-H + [O] \longrightarrow CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{||}{C}}-O-H$$

بروبانال — حمض البروبانويك

6- خواصه الكيميائية : 1- الصفة الحمضية : P- لأنه قطبية الرابطة $-\overset{O}{\overset{||}{C}}-$ تزيد من قطبية الرابطة $-O-H$ لذلك ينفصل البروتون بسهولة من الحمض.

لذلك تتأين الحموض الكربوكسيلية في الماء وفق المعادلة : $R-COOH + H_2O \rightleftharpoons R-COO^- + H_3O^+$

مثال : $CH_3-COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$

حمض (1) أساس (2) — أساس مرافق (1) حمض مرافق (2)

والأزواج المترافقه حسب (برونشتد - لوري) H_3O^+/H_2O و CH_3COOH/CH_3COO^-

ويتراوح ثابت تأين الحموض الكربوكسيلية بين (10^{-4}) و (10^{-5})

ب- تعدل (تتفاعل مع) الأسس وينتج ملح وماء

$$R-\overset{O}{\overset{||}{C}}-OH + NaOH \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{||}{C}}-ONa + H_2O$$

حمض كربوكسيلي — ملح كربوكسيلات الصوديوم

مثال :

$$CH_3-\overset{O}{\overset{||}{C}}-O-H + KOH \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{||}{C}}-OK + H_2O$$

حمض الإيتانويك — ملح إيتانوات البوتاسيوم

جـ- تتفاعل مع المعادن التي تعلو الهيدروجين في سلسلة الإزاحة ، فمع المغنزيوم ينتج :

$$2R-\overset{O}{\overset{||}{C}}-OH + Mg \longrightarrow (R-\overset{O}{\overset{||}{C}}-O)_2Mg + H_2$$

ملح كربوكسيلات المغنزيوم

ومع الحديد ينتج :

$$2H-\overset{O}{\overset{||}{C}}-OH + Fe \longrightarrow (H-\overset{O}{\overset{||}{C}}-O)_2Fe + H_2$$

ملح ميتانوات الحديد II

5- تتفاعل مع الأملاح : مثال (1) :

$$2\,CH_3-COOH + Na_2CO_3 \longrightarrow 2\,CH_3-COONa + CO_2 + H_2O$$

حمض الإيتانويك — كربونات الصوديوم — إيتانوات الصوديوم

مثال (2) :

$$2\,H-COOH + CaCO_3 \longrightarrow (H-COO)_2Ca + CO_2 + H_2O$$

حمض الميتانويك — كربونات الكالسيوم — ميتانوات الكالسيوم

2- تفاعلها مع النشادر : وينتج ملح كربوكسيلات الأمونيوم الذي يتفكك بالتسخين إلى الأميد الموافق والماء

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + NH_3 \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^-NH_4^+$$

حمض كربوكسيلي — نشادر — ملح كربوكسيلات الأمونيوم

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^-NH_4^+ \xrightarrow{\Delta} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + H_2O$$

أميد

3- البلمهة مابين الجزيئية : يتم نزع (حذف) جزيئة ماء من جزيئتي حمض كربوكسيلي بوجود خماسي أكسيد الفوسفور P_2O_5 وتتشكل بلمة ماء الحمض الكربوكسيلي :

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \quad R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \xrightarrow{P_2O_5} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R + H_2O$$

حمض كربوكسيلي — بلمة ماء الحمض الكربوكسيلي

مثال :

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \quad CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \xrightarrow{P_2O_5} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + H_2O$$

حمض الإيتانويك — بلمة ماء حمض الإيتانويك

4- التفاعل مع خماسي كلوريد الفوسفور (PCl_5) :

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H + PCl_5 \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + POCl_3 + HCl$$

حمض كربوكسيلي — غاز كلوريد الهيدروجين — فوسفوريل كلوريد — كلوريد أسيل

مثال :

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + PCl_5 \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + POCl_3 + HCl$$

حمض الإيتانويك — غاز كلوريد الهيدروجين — فوسفوريل كلوريد — كلوريد الإيتانويل

5- تفاعلات الإرجاع : 1- ترجع الحموض الكربوكسيلية إلى الأغوال الأولية الموافقة باستخدام رباعي هيدريد الليثيوم والألمنيوم

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + 4[H] \xrightarrow{AlLiH_4} R-CH_2-OH + H_2O$$

حمض كربوكسيلي — غول أولي

2- ترجع الحموض الكربوكسيلية إلى الألدهيدات الموافقة بتفاعلها مع الهيدروجين بوجود هفّاز البلاديوم (Pd)

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + 2[H] \xrightarrow{Pd} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + H_2O$$

حمض كربوكسيلي — الدهيد

أولاً : اختر الإجابة الصحيحة لكل مما يأتي : « أختبر نفسي »

1- يرجع حمض الإيثانويك إلى الإيثانال بالهيدروجين بوجود

a- P_2O_5 b- PCl_5 c- $LiAlH_4$ d- Pd

الجواب : [d

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + 2[H] \xrightarrow{Pd} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + H_2O$$

حمض الإيثانويك — إيثانال

2- تتفاعل حمض البروبانويك مع النشادر بالتسخين فيتشكل :

a- البروبانال b- بروبان أميد c- بروبان نتريل d- بروبان أمين

الجواب : [b

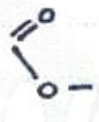
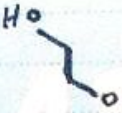
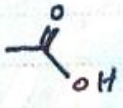
$$CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + NH_3 \longrightarrow CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- NH_4^+$$

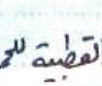
حمض البروبانويك — ملح بروبانوات الأمونيوم

$$CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- NH_4^+ \xrightarrow{\Delta} CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + H_2O$$

بروبان أميد

3- المركب العضوي الذي يُعدُّ حمضاً كربوكسيلياً من المركبات الآتية :

a-  b-  c-  d-

الجواب : C [لأن الصيغة الهيكلية  هي لصيغة نصف المنشورة $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ وهذه الصيغة هي لحمض الإيثانويك [وهو حمض كربوكسيلي

ثانياً : أعط تفسيراً علمياً لكل مما يأتي : 1- تفوق الصفة القطبية للحمض الكربوكسيلي مقارنة مع باقي المواد العضوية المرافقة .

الجواب : لأن الحمض الكربوكسيلي يحوي على زمرة الكربوكسيل $-\overset{\delta-\ O}{\overset{\|}{\underset{\delta+}{C}}}-O-H^{\delta+}$ المؤلفة من زمرتين قطبيتين هما زمرة الكربونيل $-\overset{\delta-\ O}{\overset{\|}{\underset{\delta+}{C}}}-$ وزمرة الهيدروكسيل $-O-H^{\delta+}$

2- تقصان مزوجية الحمض الكربوكسيلي في الماء بزيادة كتلها الجزيئية

الجواب : لأن زيادة الكتلة الجزيئية للحمض الكربوكسيلي (أي كبر الجزء غير القطبي R) يضعف من تأثير الجزء القطبي $H-O-\overset{\delta-\ O}{\overset{\|}{\underset{\delta+}{C}}}-$ فتقل مزوجية هذا الحمض الكربوكسيلي

3- درجة غليان الحمض الكربوكسيلي أعلى من درجة غليان الألدهيدات المرافقة .

الجواب : بسبب تفوق الصفة القطبية لزمرة الكربوكسيل على قطبية زمرة الكربونيل $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ في الألدهيدات بالإضافة لأن الحمض الكربوكسيلي تستطيع تشكيل روابط هيدروجينية بين كل جزيئين من جزيئاته مع جزيئات الماء والتي تحتاج لتحطيمها لطاقة إضافية ، بينما الألدهيدات لا تستطيع تشكيل روابط هيدروجينية بين جزيئاتها

سابعاً : حل المسائل الآتية : **المسألة الأولى** : حمض كربوكسيلي يحتوي على (69.56 %) من كتلته أكسجين ، المطلوب :
1- احسب الكتلة المولية لهذا الحمض
2- اكتب صيغته نصف المنشورة وسمّه (C=12 ، H=1 ، O=16)

الحل : بما أنّ الحمض الكربوكسيلي يحوي على ذرتي أكسجين لذلك :

كل (100) g حمض كربوكسيلي منها (69.56) g أكسجين
" (M) g " " 2×16=32 g أكسجين

الكتلة المولية للحمض الكربوكسيلي $M = 46\ g \cdot mol^{-1}$ ⟸

2- الصيغة العامة لأي حمض كربوكسيلي هي $R-COOH$ وكتلته المولية $M = x+12+16+16+1$ (كتلة الجذر الألكيلي R)

$46 = x+45$ ⟸ $x = 1\ g$ (كتلة الجذر الألكيلي R) ⟸ إذاً R هي ذرة H

فالحمض الكربوكسيلي هو $H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ وهو حمض الميثانويك

المسألة الثانية : تفاعل حمض كربوكسيلي نظامي وحيد الوظيفة $R-COOH$ مع هيدروكسيد الصوديوم ويعطي ملحاً كتلته $\frac{5}{4}$ من كتلة الحمض . المطلوب : 1- اكتب المعادلة الكيميائية المعبّرة عن التفاعل الحاصل.
2- احسب الكتلة المولية للحمض 3- استنتج الصيغة نصف المنشورة للحمض وسمّه (C=12 ، H=1 ، Na=23 ، O=16)

الحل : 1-

$$R-COOH + NaOH \longrightarrow R-COO^-Na^+ + H_2O$$

حمض كربوكسيلي — ملح كربوكسيلات الصوديوم

2-

M (g)	$M-1+23 = M+22$ (g)
y (g)	$\frac{5}{4}y$ (g)

$y(M+22) = M \times \frac{5}{4}y$ ⟸ $\frac{1}{4}M = 22$ ⟸ $M = 88\ g \cdot mol^{-1}$ الكتلة الجزيئية (المولية) للحمض الكربوكسيلي

بما أنّ الصيغة العامة للحمض الكربوكسيلي $R-COOH$ ⟸ $M = x+12+16+16+1$ ⟸ $x = 43g$ وهي لكتلة الجذر الألكيلي R

طريقة ثانية :

$$R-COOH + NaOH \longrightarrow R-COO^-Na^+ + H_2O$$

$(x+45)g$	$(x+67)g$
$(y)\ g$	$(\frac{5}{4}y)\ g$

$y(x+67) = (x+45)(\frac{5}{4}y)$ ⟸ $x = 43g$ وهي لكتلة الجذر الألكيلي R

وبما أنّ الصيغة العامة للحمض الكربوكسيلي $R-COOH$ ⟸ $M = 43+12+16+16+1$ ⟸ $M = 88\ g \cdot mol^{-1}$ الكتلة المولية للحمض

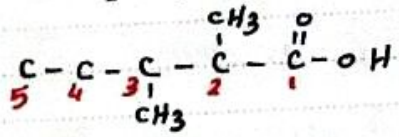
3- **للطريقتين معاً** : الصيغة العامة لأي جذر ألكيلي هي C_nH_{2n+1} ⟸ $43 = 12n+1(2n+1)$ ⟸ $n = 3$

والجذر R هو C_3H_7 والصيغة نصف المنشورة للحمض $CH_3-CH_2-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$

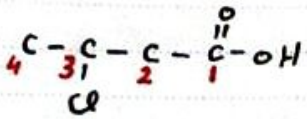
حمض البوتانويك (حمض الزبدة)

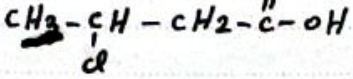
ثالثاً : اكتب الصيغة نصف المنشورة والصيغة الهيكلية لكل من المركبات الآتية :

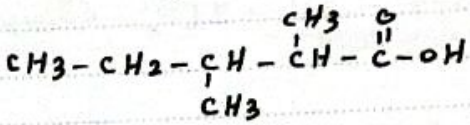
حمض 2 و3 - ثنائي ميثيل البنتانويك

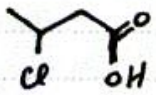


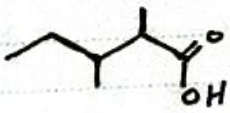
حمض 3 - كلورو البوتانويك



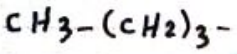




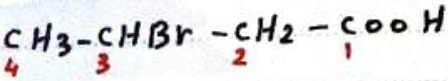


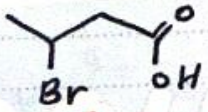


رابعاً : اكتب الصيغة الهيكلية لكل من المركبات الآتية ثم سمّيها وفق قواعد IUPAC :



حمض البنتانويك





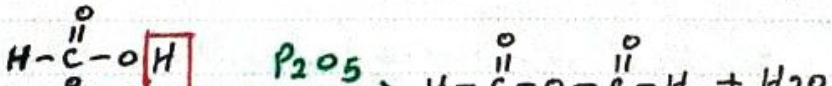
حمض 3 - بروموبوتانويك

خامساً : عبّر عن التفاعلات الآتية بمعادلات كيميائية، وسمّ النواتج :

1- ارجاع حمض الايثانويك بوجود رباعي هيدريد الليثيوم والألمنيوم

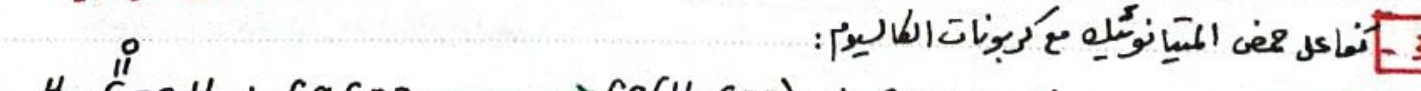
حمض الايثانويك — ايثانول — ماء

2- البحث عن بنيته الجزيئية لحمض الميثانويك بوجود خماسي أكسيد الفوسفور



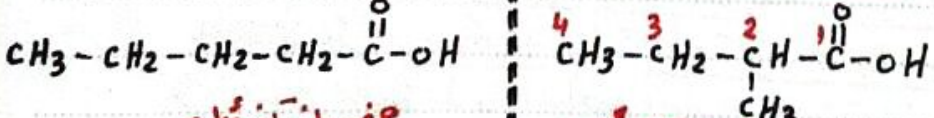
حمض الميثانويك — بلا ماء حمض الميثانويك — ماء

3- تفاعل حمض الميثانويك مع كربونات الكالسيوم :



حمض الميثانويك — كربونات الكالسيوم — ميثانوات الكالسيوم — ماء — غاز ثنائي أكسيد الكربون

سادساً : حمض كربوكسيلي نظامي صيغته المجملة $(C_5H_{10}O_2)$. اكتب قصاوغاته وسمّها، ثم اذكر نوع التصاوغ :



حمض البنتانويك — حمض 2 - ميثيل البوتانويك — حمض 3 - ميثيل البوتانويك

ملاحظة : لا حاجة لكلمة نظامي في صيغة السؤال

نوع التصاوغ : سلسلي

المسألة الثالثة : ينتج عن تفاعل البطيرة مابين الجزيئية لحمض كربوكسيلي وحيد الوظيفة $R-COOH$ مركب عضوي كتلته المولية $102\ g.mol^{-1}$ المطلوب : 1- اكتب المعادلة المعبرة عن تفاعل البطيرة مابين جزيئتي حمض كربوكسيلي 2- احسب الكتلة المولية للحمض الكربوكسيلي 3- استنتج صيغة الحمض الكربوكسيلي وسمّه 4- استنتج صيغة المركب العضوي الناتج عن تفاعل البطيرة وسمّه . $(C=12\ ,\ H=1\ ,\ O=16)$

الحل : 1-

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \quad \left.\begin{matrix} \\ R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \end{matrix}\right\} \xrightarrow{P_2O_5} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R + H_2O$$

حمض كربوكسيلي — بلامائي الحمض الكربوكسيلي

2- واضح من هذه المعادلة أن : الكتلة المولية لجزيئتي الحمض $(2M)$ = الكتلة المولية لـ بلامائي الحمض + الكتلة المولية للماء

$$\Leftarrow 18 + 102 = 2M \Leftarrow \boxed{M = 60\ g.mol^{-1}}$$ الكتلة المولية للحمض الكربوكسيلي

بما أن الصيغة العامة لأي حمض كربوكسيلي هي $R-COOH$

$$\Leftarrow M = x+12+16+16+1 \Leftarrow 60 = x+45$$

$\Leftarrow x = 15g$ الكتلة الجزيئية للجذر الألكيلي R .

طريقة ثانية : الكتلة الجزيئية لـ بلامائي الحمض الكربوكسيلي $\left(R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R\right)$ هي :

$$\Leftarrow 102 = x+12+16+16+12+16+x \Leftarrow x = 30 \Leftarrow \boxed{x = 15g}$$ الكتلة الجزيئية للجذر الألكيلي R

وبما أن الصيغة العامة للحمض الكربوكسيلي هي $R-COOH$ لذلك كتلته الجزيئية $M = x+12+16+16+1$

$$\Leftarrow M = 15+12+16+16+1 \Leftarrow \boxed{M = 60\ g.mol^{-1}}$$ الكتلة الجزيئية للحمض الكربوكسيلي

طريقة ثالثة : بما أن الصيغة العامة لأي جذر ألكيلي C_nH_{2n+1}

$$\Leftarrow 15 = 12n+1(2n+1) \Leftarrow n = 1$$

والجذر R هو CH_3 والصيغة نصف المنشورة لهذا الحمض $\boxed{CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH}$ واسمه حمض الإيثانويك (أو حمض الخل) .

4- وبالتالي الصيغة نصف المنشورة للمركب العضوي الناتج عن تفاعل البطيرة $\boxed{CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3}$ واسمه بلامائي حمض الإيثانويك

المسألة الرابعة : غول أولي مشبع وحيد الوظيفة $R-CH_2-OH$ يؤكسد أكسدة تامة ثم يعادل ناتج الأكسدة مع هيدروكسيد البوتاسيوم فينتج ملحاً كتلته 56 من كتلة ناتج الأكسدة . المطلوب :

1- اكتب معادلات التفاعل الحاصلة 2- استنتج صيغة ناتج الأكسدة 37 وسمّه 3- استنتج صيغة الغول المستعمل وسمّه

$(C=12\ ,\ H=1\ ,\ K=39\ ,\ O=16)$

الحل : 1-

$$\underset{\text{غول أولي}}{R-CH_2-OH} + 2[O] \longrightarrow \underset{\text{حمض كربوكسيلي}}{R-COOH} + H_2O$$

$$R-COOH + KOH \longrightarrow R-COO^-K^+ + H_2O$$

$M(g)$ $\qquad$ $M-1+39 = M+38(g)$

$Y(g)$ $\qquad$ $\frac{56}{37}Y\ (g)$

2-

$$\Leftarrow Y(M+38) = M\left(\frac{56}{37}Y\right) \Leftarrow \boxed{M = 74\ g.mol^{-1}}$$ الكتلة المولية للحمض الكربوكسيلي الناتج عن أكسدة الغول

وبما أنه الصيغة العامة للحمض الكربوكسيلي R-COOH لذلك
$M = x+12+16+16+1 \Leftarrow 74 = x+45$ ← $x = 29\,(g)$
وهي الكتلة الجزيئية للجذر الألكيلي R

طريقة ثانية :

$$R-COOH + KOH \longrightarrow R-COO^{-}K^{+} + H_2O$$

$R+45\,(g)$ — $R+83\,(g)$
Y — $\frac{56}{37}Y$

$Y(R+83) = (R+45)\times\frac{56}{37}Y \Leftarrow R = 29g$ الكتلة الجزيئية للجذر الالكيلي R

للطريقتين معاً : بما أنه الصيغة العامة لأي جذر ألكيلي C_nH_{2n+1}
$29 = 12n+1(2n+1) \Leftarrow n=2$
والجذر الألكيلي R هو C_2H_5- (أو CH_3-CH_2-)
وبالتالي الصيغة نصف المنشورة لناتج الأكسدة (الحمض الكربوكسيلي) $CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ حمض البروبانويك

3- وبالتالي الصيغة نصف المنشورة للكحول الأولي المستعمل $CH_3-CH_2-CH_2-OH$ البروبان-1-ول

تعليل ناقد : تنتج فقاعات الغاز المطابق المصنوعة من الرخام مع مرور الزمن . ما تفسيرك لذلك .

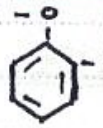
الجواب : بسبب تفاعل حمض الأطعمة (وهي حموض كربوكسيلية) مع الرخام (كربونات الكالسيوم) وتنتج أملاح ذوّابة

$$2\,R-COOH + CaCO_3 \longrightarrow (R-COO)_2Ca + CO_2 + H_2O$$

حمض كربوكسيلي — كربونات الكالسيوم — ملح كربوكسيلات الكالسيوم (ملح ذوّاب)
حموض الأطعمة — رخام

أبحث أكثر : للأسبيرين استخدامات طبية عديدة حيث يحضّر من حمض الساليسيليك . ابحث في طريقة تحضير الأسبيرين

الجواب : يحضّر من تفاعل المواد الآتية : الفينول C_6H_5-OH ، هيدروكسيد الصوديوم NaOH ،
ثنائي أكسيد الكربون ، بالإضافة حمض الخل $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$
وينتج الاسبيرين . وهو استيل حمض الساليسيليك وصيغته المجملة $C_9H_8O_4$



وصيغته نصف المنشورة

« الدرس الرابع : مشتقات الحمض الكربوكسيلي »

« أولاً : الاسترات »

1- تعريفها : « هي مجموعة المركبات الحاوية على الزمرة الاسترية $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-$ وصيغتها العامة $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R$ أو $(RCOOR)$ »

2- تسميتها حسب قواعد الاتحاد الدولي IUPAC :

1- نحدد أطول سلسلة كربونية تحوي على الزمرة الاسترية ، ونرقم ذرات الكربون فيها بدءاً من ذرة كربون الزمرة $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-$

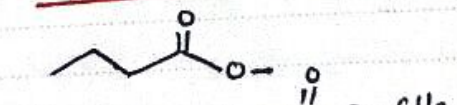
2- نسمي كل فرع (متبادل) مسبوقاً برقم ذرة الكربون المرتبط بها

3- نسمي الألكان الموافق لأطول سلسلة كربونية ونضيف له اللاحقة (وات) ثم نسمي الجذر الألكيلي R'

أمثلة : $H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_3$ ، $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_3$ ،

IUPAC : ميثانوات الميثيل — إيثانوات الإيتيل

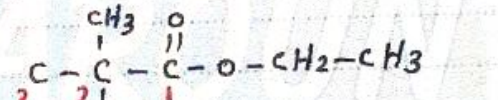
شائعة : (خلات الميثيل) — (خلات الإيثيل)

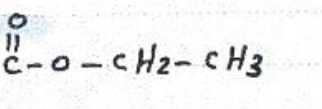


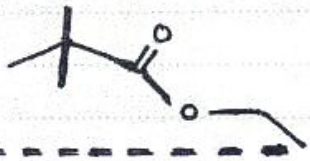
بوتانوات الميثيل

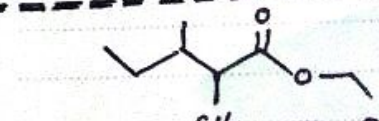
نشاط : اكتب الصيغة نصف المنشورة والصيغة الهيكلية للمركب 2 و 6 - ثنائي ميثيل بروبانوات الإيتيل

الجواب :



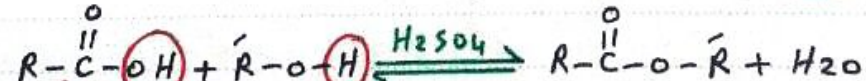






3 و 6 - ثنائي ميثيل بنتانوات الإيتيل

3- تحضيرها (استحصالها) : 1- من تفاعل الحمض الكربوكسيلي مع الفينول (تفاعل الأسترة) :

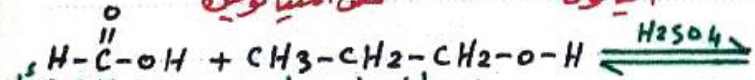


حمض كربوكسيلي — فينول — استر — ماء

وحيث هذا التفاعل على الرابطة $C-O$ في الحمض الكربوكسيلي ، وعلى الرابطة $H-O$ في الفينول وتكيله تسريع هذا التفاعل (أي تسريع عملية الوصول لحالة التوازن) بإضافة حمض الكبريت كحفاز

مثال :

حمض الميتانويك — إيثانول — ميثانوات الإيتيل — ماء

مثال آخر : 

حمض الميتانويك — 1- بروبانول — ميثانوات البروبيل — ماء

2 - من تفاعل كلوريد الحمض الكربوكسيلي مع الفينول أو الفينول :

مثال :

$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + C_6H_5-O-H \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_6H_5 + HCl$

كلوريد الإيثانويل — فينول — إيثانوات الفينيل — غاز كلوريد الهيدروجين

مثال آخر :

$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + CH_3-CH_2-O-H \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_3 + HCl$

كلوريد الإيثانويل — إيثانول — إيثانوات الإيثيل — غاز كلوريد الهيدروجين

3 - من تفاعل بلا ماء الحمض الكربوكسيلي مع الفينول :

$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R + \acute{R}-O-H \rightleftharpoons R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\acute{R} + R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$

بلا ماء الحمض الكربوكسيلي — إستر — حمض كربوكسيلي

مثال :

$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + CH_3-CH_2-O-H \rightleftharpoons H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_3 + H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$

بلا ماء حمض الميثانويك — إيثانول — ميثانوات الإيثيل — حمض الميثانويك

4 - خاصيات الفيزيائية :

1- درجة غليان الحموض الكربوكسيلية المرافقة لأن الحموض الكربوكسيلية تستطيع تشكيل روابط هيدروجينية بينما كل جزيئة من جزيئات الإسترات فلا تستطيع تشكيل تلك الروابط لأنها لا تحوي على ذرة H قادرة على تشكيل تلك الروابط (لعدم وجود ذرة H مرتبطة بعنصر شديد السلبية)

2- تزداد درجة غليانها بازدياد كتلتها الجزيئية

3- لا تنحل في الماء وكلها تنحل في المحلات العضوية .

5- خاصيات الكيميائية :

1- حلمهتها : (عكس تفاعل الأسترة) . أي تفاعل الإسترات مع الماء وينتج حمض كربوكسيلي وغول

$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\acute{R} + \overset{H_2O}{H-OH} \overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H + \acute{R}-OH$

إستر — ماء — حمض كربوكسيلي — غول

ويمكن تسريع التفاعل (أي تسريع عملية الوصول لحالة التوازن) بوجود الحموض اللاعضوية كمفاعلات (كحمض الكبريت)

مثال :

$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_3 + \overset{H_2O}{H-OH} \overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H + CH_3-OH$

إيثانوات الميثيل — ماء — حمض الإيثانويك — ميثانول

2- تصبنها : « أي تفاعلها مع القلويات (الأسس) لقوية مثل هيدروكسيد الصوديوم أو هيدروكسيد البوتاسيوم وهو تفاعل تام وينتج عنه ملح (يدعى الصابون) وغول »

$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\acute{R} + NaOH \xrightarrow{\blacktriangle} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\bar{O}\,Na^{+} + \acute{R}-OH$

إستر — ملح كربوكسيلات الصوديوم (صابون) — غول

مثال :

$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_3 + KOH \xrightarrow{\blacktriangle} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\bar{O}\,K^{+} + CH_3-CH_2-OH$

إيثانوات الإيثيل — ملح إيثانوات البوتاسيوم — إيثانول

3- إرجاعها : ترجع الإسترات إلى الغول المرافق بوجود رباعي هيدريد الليثيوم والألمنيوم .

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\acute{R} + 4[H] \xrightarrow{LiAlH_4} R-\underset{H}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-OH + \acute{R}-OH$$
استر — غول — غول

مثال:
$$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_3 + 4[H] \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3-OH + CH_3-CH_2-OH$$
ميثانوات الإيثيل — ميثانول — إيثانول

ثانياً: الأميدات

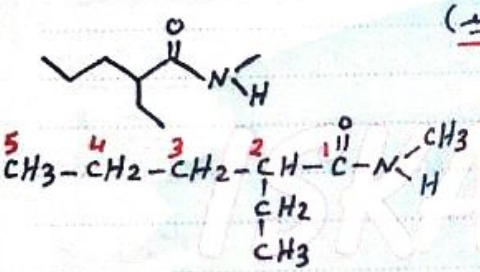
1- تعريفي: « هي مجموعة المركبات الحاوية على الزمرة الأميدية $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N<$ »

2- تصنيفي: تصنف الأميدات إلى: أولية $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N<^{H}_{H}$ ، ثانوية $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N<^{\acute{R}}_{H}$ ، ثالثية $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N<^{\acute{R}}_{\acute{R}}$

3- تسميتي حسب قواعد الاتحاد الدولي IUPAC: 1- نحدد أطول سلسلة كربونية تحوي على الزمرة الأميدية $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N<$ وتبدأ ترقيم ذرات الكربون في السلسلة بدءاً من ذرة كربون هذه الزمرة
2- نسمي كل فرع (متبادل) مسبوقة برقم ذرة الكربون المرتبط به
3- نسمي الألكان المواقف لأطول سلسلة كربونية ونضيف له اللاحقة (أميد)

أمثلة:
$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$ — IUPAC: إيثان أميد — شائعة: (أسيتاميد)

$CH_3-CH_2-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$ — بوتان أميد

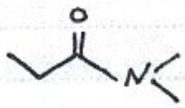


N-ميتيل و2- ايتيل بنتان أميد

نشاط: اكتب الصيغة نصف المنشورة والصيغة الهيكلية للمركب:
N و N - ثنائي ميتيل بروبان أميد

الجواب:
$C-C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N<^{CH_3}_{CH_3}$

$CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N<^{CH_3}_{CH_3}$



4- استحصالي (تحضيرها): 1- عند تفاعل النشادر مع استر ينتج أميد وغول

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\acute{R} + \underbrace{H-NH_2}_{NH_3} \xrightarrow{\Delta} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + \acute{R}-OH$$
استر — نشادر — أميد — غول

مثال:
$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_3 + NH_3 \xrightarrow{\Delta} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + CH_3-CH_2-OH$$
إيثانوات الإيثيل — نشادر $\underbrace{H-NH_2}$ — إيثان أميد (أسيتاميد) — إيثانول

2- عند تفاعل كلور الحمض الكربوكسيلي مع النشادر ينتج أميد أولي وغاز كلوريد الهيدروجين
أو " " " " " " أمين أولي " أميد ثانوي " " "

مع النشادر:

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + \underbrace{H-NH_2}_{NH_3} \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + HCl$$

كلوريد الحمض — نشادر — أميد أولي — غاز كلوريد الهيدروجين

مثال:

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + NH_3 \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + HCl$$

كلوريد الأسيتيل — نشادر ($H-NH_2$) — إيثان أميد (أسيتيل أميد) — غاز كلوريد الهيدروجين

مع الأمين الأولي:

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + R'-NH_2 \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N\begin{matrix}H\\R'\end{matrix} + HCl$$

كلوريد الحمض — أمين أولي — أميد ثانوي — غاز كلوريد الهيدروجين

3- تتفاعل بلوماد الحمض الكربوكسيلي مع أميد أولي وينتج أميد ثانوي وحمض كربوكسيلي:

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R + R'-NH_2 \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N\begin{matrix}H\\R'\end{matrix} + R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H$$

بلوماد الحمض الكربوكسيلي — أميد أولي — أميد ثانوي — حمض كربوكسيلي

مثال:

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + CH_3-CH_2-NH_2 \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N\begin{matrix}H\\CH_2-CH_3\end{matrix} + CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

بلوماد حمض الإيثانويك — إيثيل أميه ($CH_3-CH_2-N\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$) — N-إيثيل إيثان أميد (أميد ثانوي) — حمض الإيثانويك

5- خواصه الفيزيائية: الأميدات الأولية والثانوية لها درجات غليان مرتفعة لأنها تستطيع تشكيل روابط هيدروجينية بينية جزيئاتها. أما الأميدات الثالثة فلا تستطيع تشكيل روابط هيدروجينية لعدم احتوائها على ذرة H قادرة على تشكيل تلك الروابط (لعدم وجود ذرة H مرتبطة بعنصر شديد السالبية)

6- خواصه الكيميائية: 1- إرجاعه: ترجع الأميدات إلى الأمينات الموافقة بوجود رباعي هيدريد الليثيوم والألمنيوم

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + 4[H] \xrightarrow{LiAlH_4} R-CH_2-NH_2 + H_2O$$

أميد — أمين

2- حلمهتها: تتحلمه الأميدات في وسط حمضي وينتج حمض كربوكسيلي ونشادر

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + H_2O \xrightarrow{H_3O^+} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + NH_3$$

أميد — حمض كربوكسيلي — نشادر

أولاً : اختر الإجابة الصحيحة لكل مما يأتي : " أختبر نفسي "

1- ينتج من تفاعل ميثانوات الإيثيل مع النشادر :
a - ميثانول b - إيثان أميد c - إيثان أمين d - ميثان أميد

الجواب : d [لأن : $H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_3 + NH_3 \longrightarrow H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + CH_3-CH_2-OH$]
ميثانوات الإيثيل — $H-NH_2$ — ميثان أميد — إيثانول

2- المركب العضوي الذي يُعدّ أميداً من المركبات الآتية :

a $H_2N-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ b $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-$ c $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ d $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$

الجواب : a [لأنه يحوي على زمرة الأميد $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$]

3- تفاعل الأسترة يحدث في الحمض الكربوكسيلي على الرابطة .
a $C=O$ b $O-H$ c $C-C$ d $C-O$

الجواب : d [لأن $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + \acute{R}-O-H \rightleftharpoons R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\acute{R} + H_2O$]
واضح أن تفاعل الأسترة يحدث في الغول على الرابطة O-H

4- أحد المركبات الآتية يشكل روابط هيدروجينية بين جزيئاته :
a - بروبان-2-ول b - 2-ميثيل بوتانوات الإيثيل c - N-ميثيل ميثان أميد d - ميثانال

الجواب : c [لأن N-ميثيل ميثان أميد $H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N<^{H}_{CH_3}$ هو أميد ثانوي قادر على تشكيل روابط هيدروجينية بين جزيئاته لأنه يحوي على ذرة (H) مرتبطة بعنصر شديد الكهرسلبية وهو النتروجين (N) .
أما الإجابة (a) فالمركب هو كيتون ، والإجابة (b) فالمركب استر ، والإجابة (d) فالمركب هو الإيثر
وجميعها لا تستطيع تشكيل روابط هيدروجينية]

5- الزمرة $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N<$ تميّز المركب العضوي الآتي :
a - أميد b - أمين c - نتريل d - استر

الجواب : a [لأن الزمرة $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N<$ هي زمرة أميدية]

ثانياً : اعط تفسيراً علمياً لكل مما يأتي : 1- درجة غليان الأسترات أقل من درجات غليان الحمض الكربوكسيلي الموافق :

الجواب : لأن الأسترات لا تستطيع تشكيل روابط هيدروجينية بين جزيئاتها لأنها لا تحوي على ذرة H مرتبطة بعنصر شديد الكهرسلبية
أما الحمض الكربوكسيلي فهي تستطيع " " " والتي تحتاج تخطي لطاقة اضافية

2- المركب N ، N- ثنائي ميثيل إيثان أميد غير قادر على تشكيل روابط هيدروجينية بين جزيئاته

الجواب : لأنه أميد ثانوي $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N<^{CH_3}_{CH_3}$ فهو لا يحوي على ذرة H مرتبطة بعنصر شديد الكهرسلبية

ثالثاً : مركب عضوي يتفاعل مع بلا ماء حمض الإيثانويك فينتج حمض الإيثانويك و N - ايثيل ايثان أميد. والمطلوب
1- ما صيغة هذا المركب 2- اكتب المعادلة المعبرة عن التفاعل الحاصل.

الجواب :

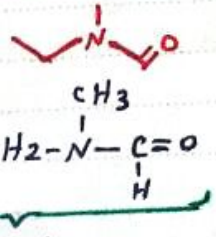
$CH_3-CH_2-NH_2 + CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N\overset{H}{\underset{CH_2-CH_3}{}}$

ايثان أمين — بلا ماء حمض الإيثانويك — حمض الإيثانويك — N-ايثيل ايثان أميد

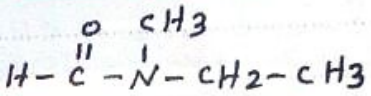
واضح من معادلة التفاعل أن المركب العضوي هو $(CH_3-CH_2-NH_2)$ ايثان أمين

رابعاً : اكتب الصيغة نصف المنشورة للمركبات الآتية ثم سمّها وفق قواعد IUPAC :

a -



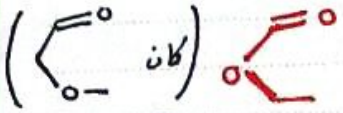
$CH_3-CH_2-N(CH_3)-C(=O)H$



$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N(CH_3)-CH_2-CH_3$

N - ايثيل و N - ميثيل ميثان أميد

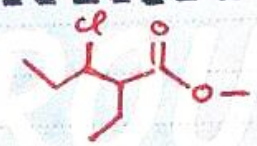
b - يصحح ليصبح :

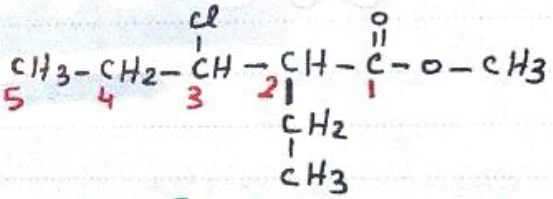


$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_3$

ميثانوات الايثيل

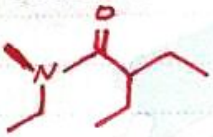
c -

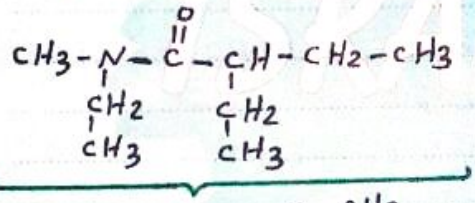


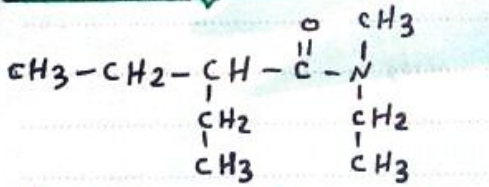


3 - كلورو و 2 - ايثيل بنتانوات الميثيل

d -



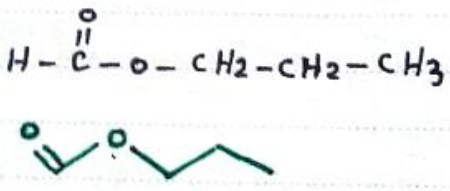




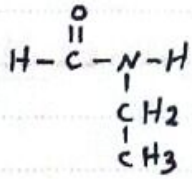
N - ايثيل و N - ميثيل و 2 - ايثيل بوتان أميد

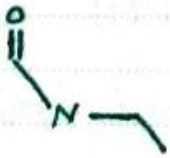
خامساً : اكتب الصيغة الهيكلية للمركبات الآتية :

a - ميثانوات نظامي البروبيل

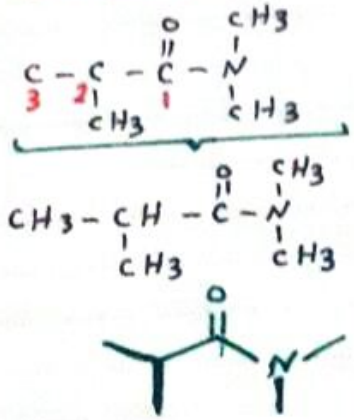


b - N - ايثيل ميثان أميد

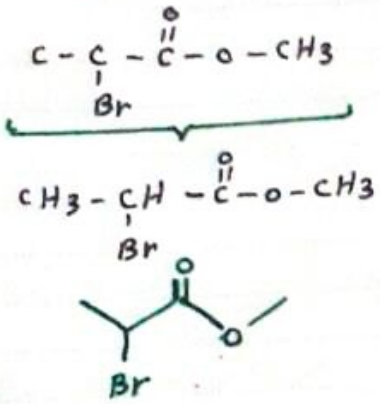




c- N و N و 2- ثنائي ميثيل بروبان أميد



d- 2-بروموبروبانوات الميثيل



سادساً : أكمل المعادلات الآتية :

$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + CH_3-OH \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_3 + CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H$

بلا ماء حمض الإيثانويك — ميثانول — إيثانوات الميثيل — حمض الإيثانويك

$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + 4[H] \xrightarrow{LiAlH_4} \underbrace{H-CH_2-NH_2}_{CH_3-NH_2} + H_2O$

ميثان أميد — ميثان أمين

$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_2H_5 + NaOH \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{-}{O}\,Na^{+} + C_2H_5-OH$

إيثانوات الإيتيل — هيدروكسيد الصوديوم — إيثانوات الصوديوم — إيثانول

إستر — قلوي (أساس) — ملح (صابون) — كحول

$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + H_2O \xrightarrow[H_3O^{+}]{\text{وسط حمضي}} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + NH_3$

إيثان أميد — ماء — حمض الإيثانويك — نشادر

سابعاً : حل المسألتين الآتيتين : المسألة الأولى : أميد أولي نسبة النتروجين فيه (19.17%) والمطلوب :

1- احسب الكتلة المولية 2- استنتج صيغته نصف المنشورة . ثم سمّه (H=1 ، C=12 ، N=14 ، O=16)

الحل : 1- الصيغة العامة للأميدات الأولية $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$ وهي تحوي على ذرة نتروجين (N) واحدة .

لذلك : كل 100(g) أميد أولي فيه 19.17(g) نتروجين

$\Leftarrow$ " 14 (g) " " " M (g) "

الكتلة المولية للأميد الأولي $\Leftarrow \boxed{M = 73\ g.mol^{-1}}$

2- الكتلة المولية لأي أميد أولي $M = x + 12 + 16 + 14 + 2$

الكتلة المولية للجذر R $\Leftarrow 73 = x + 44 \Leftarrow x = 29\ (g)$

الصيغة العامة لأي جذر ألكيلي هي C_nH_{2n+1}

$29 = 12n + 1(2n+1) \Leftarrow n = 2$

والجذر R هو C_2H_5- (أي CH_3-CH_2-) والصيغة نصف المنشورة للأميد الأولي $CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$ بروبان أميد

المسألة الثانية: تفاعل الإيثانول مع حمض كربوكسيلي وحيد الوظيفة منتجاً مركب عضوي كتلته المولية $88\ g.mol^{-1}$

والمطلوب: 1- اكتب معادلة التفاعل الحاصل 2- استنتج صيغة حمض الكربوكسيلي، وسمّه
3- استنتج صيغة المركب العضوي الناتج، وسمّه. ($H=1$ ، $C=12$ ، $O=16$)

الحل: 1-

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + CH_3-CH_2-OH \rightleftharpoons R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_3 + H_2O$$

حمض كربوكسيلي — إيثانول — كربوكسيلات الإيثيل — ماء

(استر)

2- بما أن الكتلة الجزيئية للمركب العضوي الناتج (وهو الاستر) $= 88\ g.mol^{-1}$

$$88 = x+12+16+16+12+2+12+3 \Rightarrow x=15g$$

وهي الكتلة المولية للجذر R

الصيغة العامة للجذور الألكيلية C_nH_{2n+1}

$$15 = 12n+1(2n+1) \Rightarrow n=1$$

والجذر R هو CH_3

والصيغة نصف المنشورة للحمض الكربوكسيلي $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ حمض الإيثانويك (حمض الخل)

3- والصيغة نصف المنشورة للاستر $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_3$ إيثانوات الإيثيل.

تفكير ناقد: لتحضير مركب بروبان أميد تفاعل بلا ماء حمض كربوكسيلي مع النشادر بالتسخين، اكتب المعادلة الكيميائية المعبّرة عن التفاعل الحاصل.

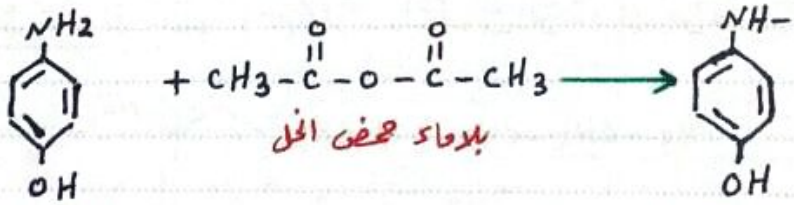
الجواب:

$$CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-CH_3 + \overset{H-NH_2}{NH_3} \longrightarrow CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

بلا ماء حمض البروبانويك — نشادر — بروبان أميد — حمض البروبانويك

أبحث أكثر: البحث في تصنيع الباراسيتامول.

الجواب:

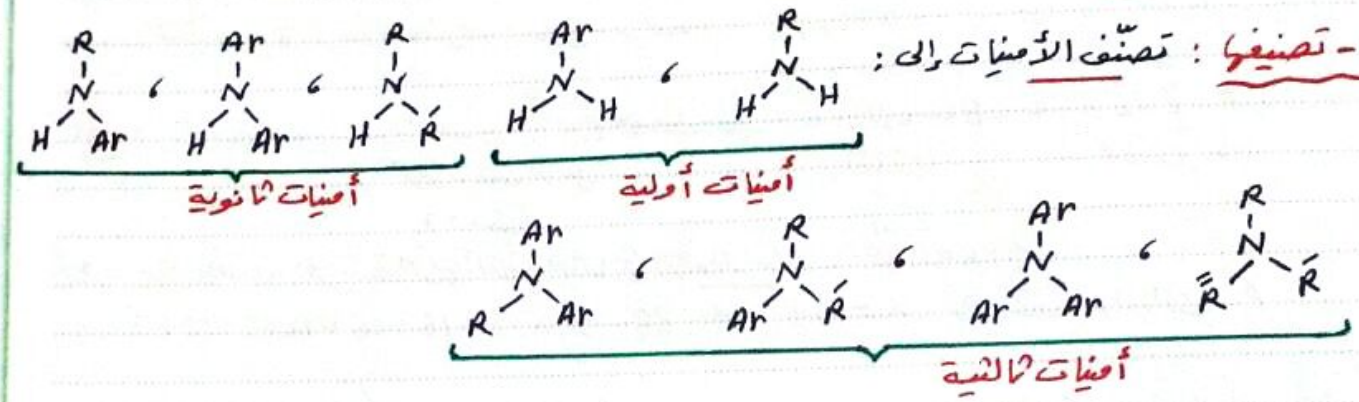


باراأمينو الفينول — الباراسيتامول

« الدرس الخامس : الأمينات »

1- تعريفها : « هي مجموعة المركبات المشتقة من النشادر بإبدال ذرة H (أو أكثر) فيه بجذر الكيلي (R) أو بجذر اريلي (Ar) (أو أكثر) »

2- تصنيفها : تصنّف الأمينات إلى :



3- تسميتها حسب قواعد الاتحاد الدولي IUPAC : 1- نحدد أطول سلسلة كربونية تحوي على الزمرة الأمينية $-N<$ ونبدأ ترقيم ذرات الكربون في هذه السلسلة من الطرف الأقرب لتلك الزمرة

2- نسمي كل فرع (متبادل) ونسبقه برقم ذرة الكربون المرتبط به

3- نسمي الألكان الموافق لأطول سلسلة كربونية ونتبعه باللاحقة (أمين)

أمثلة :

- CH_3-NH_2 : ميثان أمين
- $CH_3-CH_2-NH_2$: إيثان أمين
- $C_6H_5-NH_2$: بنزن أمين (أنيلين)
- $CH_3-CH_2-NH-CH_3$: N-ميثيل إيثان أمين (أمين ثانوي)
- $CH_3-N-C_6H_5$: N-فينيل ميثان أمين (أمين ثانوي)
- $CH_3-CH_2-CH_2-\underset{CH_3}{N}-CH_2-CH_3$: N-إيثيل و N-ميثيل بروبان أمين (وهو أمين ثالثي)

نشاط - 1 : اكتب اسم كلاً من المركبات الآتية وفق قواعد الاتحاد الدولي IUPAC :

- $CH_3-CH_2-CH_2-NH-CH_3$: N-ميثيل-1-بروبان أمين
- $CH_3-CH_2-\underset{CH_3}{N}-CH_3$: N و N-ثنائي ميثيل إيثان أمين
- $CH_3-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{NH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$: 4 و N-ثنائي ميثيل-3-هكسان أمين

نشاط - 2 : اكتب الصيغة نصف المنشورة، والصيغة الهيكلية للمركب N و N-ثنائي ميثيل-1-بروبان أمين

الصيغة نصف المنشورة : $CH_3-\overset{3}{C}H_2-\overset{2}{C}H_2-\overset{1}{N}(CH_3)-CH_3$ والصيغة الهيكلية

4 – تحضيرها (استعمالها) :

1 – صد تفاعل النشادر مع هاليدالكيل وينتج أمين أولي وحمض هالوجيني .

$$R-X + NH_3 \longrightarrow R-NH_2 + HX$$

هاليدالكيل – نشادر – أمين أولي – حمض هالوجيني

مثال :

$$CH_3-CH_2-I + H-NH_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-NH_2 + HI$$

يوديدالهيدروجين – إيثان أمين (أمين أولي) – يودو الإيثان – نشادر

2 – صد تفاعل النشادر مع غول بوجود أكسيد الألمنيوم كحفاز وينتج أمين أولي وماء

$$R-OH + NH_3 \xrightarrow{Al_2O_3} R-NH_2 + H_2O$$

غول – نشادر – أمين أولي – ماء

$$CH_3-OH + H-NH_2 \xrightarrow{Al_2O_3} CH_3-NH_2 + H_2O$$

ميثانول – نشادر – ميثان أمين (أمين أولي) – ماء

أو صد تفاعل أمين أولي مع غول بوجود أكسيد الألمنيوم كحفاز وينتج أمين ثانوي وماء

$$CH_3-NH_2 + CH_3-OH \xrightarrow{Al_2O_3} CH_3-NH-CH_3 + H_2O$$

ميثان أمين – ميثانول – N-ميثيل ميثان أمين (أمين ثانوي) – ماء

3 – صد إرجاع النتريلات بالهيدروجين بوجود النيكل كحفاز

مثال :

$$CH_3-CH_2-C\equiv N + 4[H] \xrightarrow{Ni} CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$$

بروبان نتريل – بروبان-1-أمين

مثال آخر :

$$H-C\equiv N + 4[H] \xrightarrow{Ni} CH_3-NH_2$$

ميثان نتريل – ميثان أمين

5 – خواصها الفيزيائية :

1 – الأمينات الأولية والثانوية تستطيع تشكيل روابط هيدروجينية بين جزيئاتها مما يرفع من درجة غليانها عن درجة غليان الألكانات المماثلة ، فالألكانات لا تستطيع تشكيل هذه الروابط بين جزيئاتها .

2 – تقل ذوبانية الأمينات في الماء بزيادة كتلتها المولية

3 – الأمينات الأولية والثانوية تستطيع تشكيل روابط هيدروجينية بين جزيئاتها مما يرفع من درجة غليانها عن درجة غليان الألكانات المماثلة ، فالألكانات لا تستطيع تشكيل هذه الروابط بين جزيئاتها .

6 – خواصها الكيميائية :

الخاصية الأساسية : P – تحتوي الأمينات على زوج الكتروني غير رابط على ذرة (N) مما يجعلها قادرة على منحه فتتصرف دور أساس هب لويس ، وهي قادرة على استقبال بروتون فتتصرف دور أساس أيضاً حسب (برونشتد-لوري)

$$R-\ddot{N}H_2 + H^+ \longrightarrow [R-\overset{H}{\overset{|}{\overset{+}{N}}}-H]^+$$

أمين – بروتون – رابطة تساهمية – أيون ألكيل الأمونيوم

ب – تتأين بالماء معطية أيون الهيدروكسيد وهذا يؤكد أنه لها صفة أساسية

$$R-NH_2 + H_2O \rightleftharpoons R-NH_3^+ + OH^-$$

أمين أولي – أيون ألكيل الأمونيوم

مثال:

$$CH_3-NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3-NH_3^+ + OH^-$$

متيان أمين (1) أساس — حمض (2) — أيون متيل الأمونيوم حمض مرافق (1) — أساس مرافق (2)

الأزواج المترافقة: $CH_3-NH_3^+ / CH_3-NH_2$ ، H_2O / OH^-

ه- تتفاعل مع الحموض اللاعضوية (مثل HCl) وتعطي أملاح (وهذا يؤكد أنه ذو صفة أساسية)

مثال:

$$CH_3-CH_2-NH_2 + HCl \longrightarrow (CH_3-CH_2-NH_3^+ + Cl^-)$$

إيتان أمين — ملح كلورور إيتيل الأمونيوم

ISKANDAROUN

أولاً : اختر الجواب الصحيح لكل مما يأتي : « أختبر نفسي »

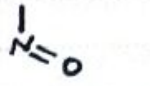
1- يشتق منه تفاعل ارجاع بروبان نترل

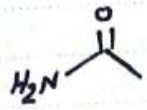
a- بروبان أميد b- بروبان أميه c- ايثان أميه d- ايثان أميد

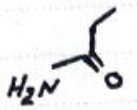
الجواب : b [لأن : $CH_3-CH_2-C\equiv N + 4[H] \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$

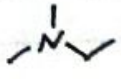
بروبان نترل — بروبان أميه

2- المركب العضوي الذي يُعدّ من الأمينات في المركبات الآتية :

a- 

b- 

c- 

d- 

الجواب : d

ثانياً : إذا علمت أن قيمة ثابت تأين النشادر $K_b = 2\times10^{-5}$ وقيمة ثابت تأين ميثان أميه $K_b = 2\times10^{-4}$

المطلوب : 1- اكتب معادلة تأين كل منهما 2- حدد أيهما الأساس الأقوى مفسراً اجابتك

الجواب : 1-

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

نشادر — أيون الأمونيوم

$$CH_3-NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3-NH_3^+ + OH^-$$

ميثان أميه — أيون ميثيل الأمونيوم

2- نعتبر (K_b) مقياساً لقوة الأساس ، ولأن K_b (ميثان أميه) > K_b (نشادر)

لذلك الميثان أميه أساس أقوى من النشادر

ثالثاً : أعط تفسيراً علمياً لكل مما يأتي : 1- درجات غليان الأمينات الأولية والثانوية أعلى من درجة غليان الالكانات المماثلة .

الجواب : لأن الأمينات الأولية والثانوية تستطيع تشكيل روابط هيدروجينية بين جزيئاتها والتي تحتاج تحطيمها لطاقة إضافية بينما الالكانات المماثلة لا تستطيع

2- منحلية ميثان أميه شديدة في الماء

الجواب : بسبب قطبية روابطه ، بالإضافة إلى أنه يستطيع تشكيل روابط هيدروجينية بين جزيئاته وجزيئات الماء

رابعاً : مركب عضوي يتفاعل مع الإيثانول وينتج N و N ثنائي إيثيل إيثان أمين والماء . المطلوب :

1- ما صيغة هذا المركب 2- اكتب المعادلة الممثلة لهذا التفاعل الحاصل .

الجواب : $CH_3-CH_2-NH-CH_2-CH_3 + CH_3-CH_2-OH \xrightarrow{Al_2O_3} CH_3-CH_2-N(CH_2-CH_3)_2 + H_2O$: 2+1

N-إيثيل إيثان أمين — إيثانول — ماء

أمين ثانوي — N و N ثنائي إيثيل إيثان أمين — أمين ثالثي

خامساً : لديك الصيغ الهيكلية للأمينات الآتية المطلوب : 1- اكتب الصيغة نصف المنشورة لتلك المركبات ثم سمّها حسب IUPAC
2- صنّفها إلى أمينات (أولية - ثانوية - ثالثية)

-a

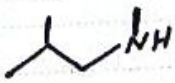
-1

$CH_3-\underset{4}{\overset{CH_3}{\underset{|}{CH}}}-\underset{3}{CH_2}-\underset{2}{CH_2}-\underset{1}{CH_2}-NH_2$ (5)

4 - ميثيل بنتان - 1 - أمين

-2 أمين أولي

-b

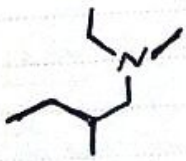


$CH_3-\underset{2}{\overset{CH_3}{\underset{|}{CH}}}-\underset{1}{CH_2}-\underset{}{\overset{CH_3}{\underset{|}{NH}}}$

N و 2 - ثنائي ميثيل بروبان - 1 - أمين

أمين ثانوي

-c



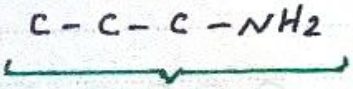
$CH_3-\overset{4}{CH_2}-\overset{3}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}}-\overset{2}{CH_2}-\overset{1}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}}-CH_2-CH_3$

N - ايثيل - N و 2 - ثنائي ميثيل بوتان - 1 - أمين

أمين ثالثي

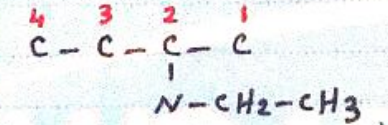
سادساً : اكتب الصيغ الهيكلية للمركبات الآتية :

-a بروبان أمين

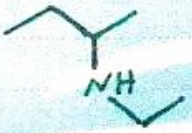


$CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$

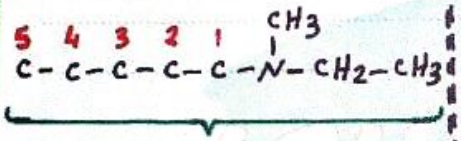
-b N - ايثيل بوتان - 2 - أمين



$CH_3-CH_2-\underset{\underset{NH-CH_2-CH_3}{|}}{CH}-CH_3$



-c N - ايثيل - N - ميثيل بنتان - 1 - أمين



$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_2-CH_3}{|}}{\overset{CH_3}{\underset{|}{N}}}-CH_3$

سابعاً : أكمل المعادلات الآتية :

$C_2H_5-CN + 4[H] \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$

ايثان نتريل — بروبان أمين

$C_2H_5-Br + NH_3 \longrightarrow CH_3-CH_2-NH_2 + HBr$

1 - بروموايثان — ايثان أمين

$CH_3-CH_2-OH + CH_3-CH_2-NH_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-NH-CH_2-CH_3 + H_2O$

ايثانول — ايثان أمين (أمين أولي) — N - ايثيل ايثان أمين (أمين ثانوي)

ثامناً : حل المسألتين الآتيتين : المسألة الأولى : أمين ثالثي $R-\underset{R}{\overset{R}{\underset{|}{N}}}-R$ نسبة النتروجين فيه (13.86%)

المطلوب : 1- اكتب كتلته المولية 2- استنتج صيغته نصف المنشورة وسمّه علماً أنه $R = \acute{R} = \bar{R}$

(H = 1 ، C = 12 ، N = 14)

الحل: 1- بما أنه الأمين الثالثي يحوي على ذرة (N) واحدة لذلك:

كل (g) 100 من الأمين الثالثي تحوي (g) 13.86 نتروجين
" M (g) " " " " 14 (g) "

الكتلة المولية للأمين الثالثي $M = 101\ g.mol^{-1}$

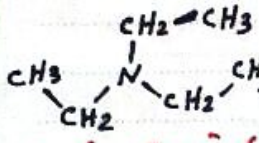
2- بما أنه الجذور الألكيلية في الأمين الثالثي ($\bar{R}, \bar{N}, \bar{R}$) متماثلة فإن الكتلة المولية لهذا الأمين $M = 14 + 3x$

$101 = 14 + 3x \Rightarrow x = 29\ (g)$ الكتلة المولية لكل جذر ألكيلي

ولأن الصيغة العامة للجذور الألكيلية C_nH_{2n+1}

$29 = 12n + 1(2n+1) \Rightarrow n = 2$

وبالتالي كل جذر ألكيلي هو C_2H_5- (أو CH_3-CH_2-) والصيغة نصف المنشورة للأمين



ثنائي إيثيل إيثان أمين - NDN

المسألة الثانية: محلول مائي لميثان أمين تركيزه ($0.5\ mol.L^{-1}$) وقيمة ($pH = 12$) والمطلوب:

1- اكتب معادلة تأينه، ثم حدد الأزواج المترافقة أساس/حمض حسب (برونشتد-لوري)

2- احسب قيمة درجة تأينه 3- احسب قيمة ثابت تأينه

4- للحصول على (10L) من محلول الميثان أمين السابق نرجع الميثان أمين بوجود رباعي هيدريد الليثيوم والألمنيوم

المطلوب: a- اكتب معادلة التفاعل الحاصل b- احسب كتلة الأميد الناتجة (H=1 C=12 N=14 O=16)

الحل: 1-

$$CH_3-NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3-NH_3^+ + OH^-$$

(أساس) (حمض) (حمض مرافق (1)) (أساس مرافق (2))

الأزواج المترافقة حسب (برونشتد-لوري) H_2O/OH^- ، $CH_3-NH_3^+/CH_3-NH_2$

2- $pH + pOH = 14 \Rightarrow 12 + pOH = 14 \Rightarrow pOH = 2 \Rightarrow [OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-2}\ mol.L^{-1}$

$$\alpha = \frac{[OH^-]}{C_b} = \frac{10^{-2}}{0.5} \Rightarrow \alpha = 2 \times 10^{-2} = 2\%$$

3- $[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C_b} \Rightarrow 10^{-2} = \sqrt{K_b \times 0.5}$ نربع $\Rightarrow 10^{-4} = K_b \times 0.5 \Rightarrow K_b = 2 \times 10^{-4}$

4- a- $C = \frac{n}{V} \Rightarrow n = C \cdot V \Rightarrow n = 0.5 \times 10 \Rightarrow n = 5\ mol$ عدد مولات ميثان أمين في 10L من محلوله

b-

$$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + 4[H] \longrightarrow CH_3-NH_2 + H_2O$$

ميثان أميد — ميثان أمين

45 (g) — 1 (mol)

x (g) — 5 (mol)

كتلة الأميد الناتجة $x = 225\ g$

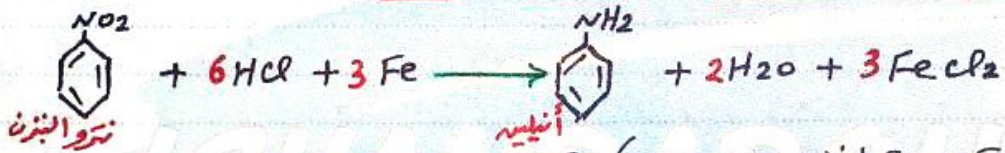
تعليل ناقد : يعد ايثيل أمين أساساً أقوى من ميثيل أمين . ما تفسيرك لذلك ؟
(ميثان أمين) (ايثان أمين)

الجواب : تعد الحزمة الأليفية دافعة للإلكترونات وعند كبر الجذر الالكيلي يزداد تأثيره مما يؤدي إلى زيادة توضع الكثافة الإلكترونية على ذرة النتروجين مما يزيد من فعالية استقبال الأمين للبروتون وبالتالي تزداد الصفة الأساسية للأمين . وهذا ما يجعل الايثيل أمين (ايثان أمين) أقوى اساسية من الميثيل أمين (ميثان أمين)

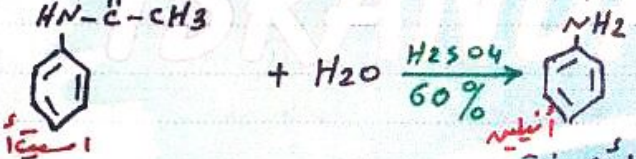
ولذلك ثابت تأين ايثيل أمين ($K_b = 5.6 \times 10^{-4}$) وثابت تأين الميثيل أمين ($K_b = 4.38 \times 10^{-4}$) عند نفس درجة الحرارة
ولذن (للميثيل أمين) K_b < (K_b (للإيثيل أمين) لذلك الإيثيل أمين أقوى أساسية من الميثيل أمين
لأن K_b يعتبر مقياساً لقوة الأساس .

أبحث أكثر : يعد الأنيلين من الأمينات العطرية والذي له استخدامات صناعية عديدة . ابحث عن طريقة تحضيره وعن أهم استخداماته

الجواب : يحضر الأنيلين من تفاعل نترو البنزن مع حمض كلور الماء بوجود الحديد



كما يحضر من حلمهة الاستانيليد بوجود حمض الكبريت :



يستخدم الأنيلين في صناعة الأدوية والأصبغة

أولاً : اختر الإجابة الصحيحة لكل مما يأتي : " أسئلة الوحدة الخامسة "

1- الرابطة C-N< تميّز المركب العضوي الآتي :

a- أميد b- نتريل c- أمين d- استر

الجواب : c [الرابطة C-N< تميّز الأمينات ، أما الرابطة C≡N فهي تميّز النتريلات]

2- ينتج حمض البروبانويك من تفاعل :

a- أكسدة البروبانون b- إرجاع البروبان-2-ول c- أكسدة البروبانال d- أبخرة البروبان-1-ول على سطحه النحاس الساخن

الجواب : c [لأن : $CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + [O] \longrightarrow CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$

بروبانال — حمض البروبانويك]

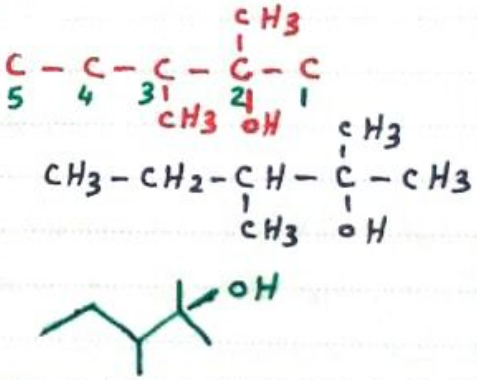
3- أحد المركبات الآتية لا تشكل روابط هيدروجينية بين جزيئاته :

a- بروبان-2-ول b- حمض الميثانويك c- N-ميثيل إيثان أمين d- إيثانال

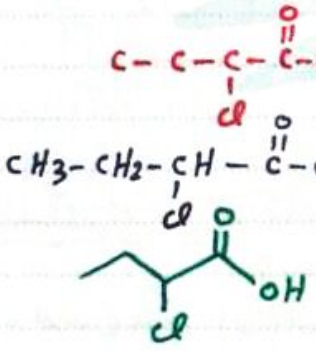
الجواب : d [لأن : a- هو غول ، b- هو حمض كربوكسيلي ، c- هو أمين ثانوي وجميعها تشكل روابط هيدروجينية بين جزيئاتها . أما d- فهو الدهيد لا يستطيع تشكيل روابط هيدروجينية بين جزيئاته]

ثانياً : اكتب الصيغة نصف المنشورة ثم الصيغة الهيكلية لكل من المركبات الآتية :

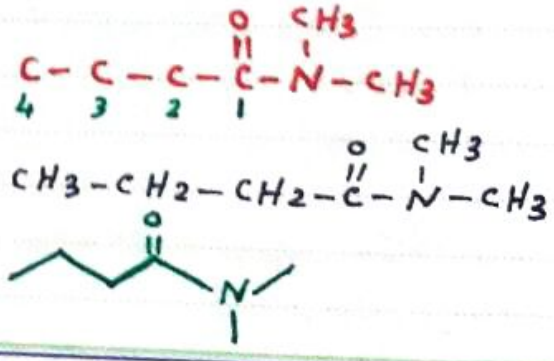
1- 2، 3 - ثنائي ميثيل بنتان-2-ول



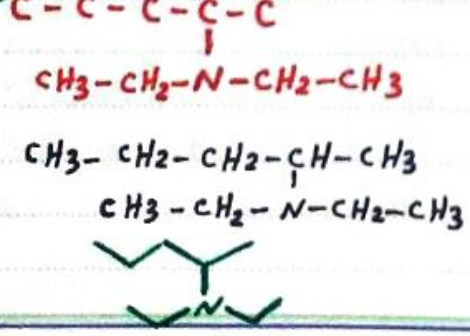
2- حمض 2-كلورو البوتانويك



3- N، N - ثنائي ميثيل بوتان أميد



4- N و N - ثنائي ايثيل-2-بنتان أمين



ثالثاً : حل المسائل الآتية : المسألة الأولى : نأخذ (50 ml) من محلول الإيثانول ونضيف إليه كمية مناسبة من البوتاسيوم فينطلق غاز H2 الذي يجمع في الشرطية النظامية (224 ml) . المطلوب :

1- اكتب معادلة التفاعل الحاصل
2- احسب تركيز محلول الإيثانول مقدراً بـ $mol.L^{-1}$ و $g.L^{-1}$
3- يراد الحصول على (5L) من محلول الإيثانول السابق من ضم الماء إلى الإيتين . احسب حجم غاز الإيتين اللازم لذلك في الشرطية النظامية
(H=1 ، O=16 ، C=12 ، K=39)

الحل : 2+1 :

$CH_3-CH_2-OH + K \longrightarrow CH_3-CH_2-O^-K^+ + \frac{1}{2}H_2$

46 (g) — 11.2 (L)
x — 0.224 (L)

$x = 0.92$ (g) كتلة الإيثانول في 50ml من المحلول

$C = \frac{m}{v} = \frac{0.92}{50\times10^{-3}} \Rightarrow C = 18.4\ g.L^{-1}$

لنحول هذا التركيز إلى $(mol.L^{-1})$ نقسمه على الكتلة المولية للإيثانول وهي $46\ g.mol^{-1}$

$C = \frac{18.4}{46} = 0.4\ mol.L^{-1}$

أو

$CH_3-CH_2-OH + K \longrightarrow CH_3-CH_2-O^-K^+ + \frac{1}{2}H_2$

1 (mol) — 11.2 (L)
n (mol) — 0.224 (L)

$n = 0.02$ mol عدد مولات الإيثانول في 50ml من محلوله

$C = \frac{n}{v} = \frac{0.02}{50\times10^{-3}} \Rightarrow C = 0.4\ mol.L^{-1}$

لنحول هذا التركيز إلى $(g.L^{-1})$ نضربه بالكتلة المولية للإيثانول وهي $46\ g.mol^{-1}$

$C = 0.4\times46 = 18.4\ g.L^{-1}$

3- $C = \frac{n}{v} \Rightarrow n = C\cdot V = 0.4\times5 = 2$ mol عدد مولات الإيثانول الموجودة في (5L) من محلوله والمراد الحصول عليه .

$CH_2=CH_2 + H-OH \xrightarrow{H_2O} CH_3-CH_2-OH$

22.4 (L) — 1 (mol)
V (L) — 2 (mol)

$V = 44.8$ L حجم غاز الإيتين اللازم

المسألة الثانية : نفاعل (10 ml) من محلول الإيثانال تركيزه $(0.5\ mol.L^{-1})$ بكمية كافية من محلول فهلنغ فيتكون راسب أحمر آجري من أكسيد النحاس I . المطلوب : 1- اكتب معادلة التفاعل واحسب كتلة الراسب

2- للحصول على (5L) من محلول الإيثانال السابق يؤكسد الإيثانول . اكتب معادلة التفاعل ثم احسب كتلة الإيثانول اللازمة لذلك (H=1 ، O=16 ، C=12 ، Cu=63.5)

الحل : 1-

$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + 2Cu^{2+} + 5\,OH^- \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- + Cu_2O + 3H_2O$

1 (mol) — 143 (g)
0.005 (mol) — m (g)

$C = \frac{n}{v} \Rightarrow n = C\cdot V$
$n = 0.5\times10\times10^{-3}$
$n = 0.005$ mol

$m = 0.715$ (g) كتلة الراسب

2- $n = C\cdot V \Leftarrow n = 0.5\times5 \Leftarrow n = 2.5$ mol عدد مولات الإيثانال الموجودة في (5L) من محلوله والمراد الحصول عليه

$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[300^\circ C]{Cu \text{ مسحوق}} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + H_2$$

46 (g) — 1 (mol)
x (g) — 2.5 (mol)

كتلة الإيثانول اللازمة $\boxed{x = 115\,g}$

المسألة الثالثة : يعامل (0.5L) من محلول الإيثانال بكمية كافية من كاشف تولن فيتشكل راسب كتلته (5.4g)
المطلوب : 1- اكتب معادلة التفاعل 2- احسب التركيز المولي لمحلول الإيثانال
3- احسب كتلة الإيثانول اللازمة للحصول على (10L) من محلول الإيثانال السابق (Ag=108 ، O=16 ، H=1 ، C=12)

الحل : 1-

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + 2Ag^+ + 3OH^- \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- + 2Ag + 2H_2O$$

2- $2 \times 108 = 216\,(g)$ — 5.4 (g)
1 (mol) — n (mol)

عدد مولات الإيثانال في (0.5L) من محلوله $n = 0.025\,mol$

التركيز المولي لمحلول الإيثانال $\boxed{C = 0.05\,mol.L^{-1}} \Leftarrow C = \frac{n}{V} = \frac{0.025}{0.5}$

3- $C = \frac{\bar{n}}{\bar{V}} \Leftarrow \bar{n} = C \cdot \bar{V} \Leftarrow \bar{n} = 0.05 \times 10 \Leftarrow \bar{n} = 0.5\,mol$ عدد مولات الإيثانال الموجودة في (10L) من محلوله والمراد الحصول عليها

يحوّل الإيثانول إلى إيثانال بالأكسدة الوسيطية حيث نمرر أبخرة الإيثانول على مسحوق النحاس المسخن للدرجة $300^\circ C$

$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[300^\circ C]{Cu \text{ مسحوق}} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + H_2$$

46 (g) — 1 (mol)
x (g) — 0.5 (mol)

كتلة الإيثانول اللازمة للحصول على (10L) من محلول الإيثانال المستعمل $\boxed{x = 23\,g}$

المسألة الرابعة : يؤكسد (23g) من الإيثانول أكسدة تامة ويكمل الحجم بالماء المقطر إلى (250ml) ثم يعاير المحلول الناتج بهيدروكسيد الصوديوم تركيزه $1\,mol.L^{-1}$ المطلوب :
1- اكتب جميع معادلات التفاعلات الحاصلة 2- احسب حجم هيدروكسيد الصوديوم اللازم للمعايرة
3- احسب التركيز المولي لمحلول الملح الناتج بعد تمام المعايرة .
4- نؤخذ عينة مماثلة لهيدروكسيد الصوديوم ونضاف إليها قطرات من الفينول فتصبح الماء 10 احسب تركيزها الجديد واحسب pH المحلول في هذه الحالة . (Na=23 ، C=12 ، O=16 ، H=1)

الحل : 1-

$$CH_3-CH_2-OH + 2[O] \longrightarrow CH_3-COOH + H_2O$$
الإيثانول — حمض الإيثانويك

$$CH_3-COOH + NaOH \longrightarrow CH_3-COO^-Na^+ + H_2O$$
حمض الإيثانويك (حمض الخل) — ملح إيثانوات الصوديوم

-2

$$CH_3-CH_2-OH + 2[O] \longrightarrow CH_3-COOH + H_2O$$
$$46\ (g) \qquad\qquad 1\ (mol)$$
$$23\ (g) \qquad\qquad n\ (mol)$$

$n = 0.5\ mol$ ← عدد مولات حمض الإيثانويك (حمض الخل) الناتج عن أكسدة الإيثانول والمراد معايرته بهيدروكسيد الصوديوم

$$CH_3-COOH + NaOH \longrightarrow CH_3-COO^-Na^+ + H_2O$$

عند الوصول لنقطة نهاية المعايرة (لنقطة التكافؤ) يكون n (عدد مولات حمض الخل) $= \acute{n}$ (عدد مولات NaOH المضافة)

$0.5 = \acute{C} \cdot \acute{V}$ ← $0.5 = 1 \times \acute{V}$ ← $\boxed{\acute{V} = 0.5\ L}$ حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم اللازم للمعايرة.

-3

$$CH_3-COOH + NaOH \longrightarrow CH_3-COO^-Na^+ + H_2O$$
$$1\ (mol) \qquad\qquad 1\ (mol)$$
$$0.5\ (mol) \qquad\qquad n_1\ (mol)$$

$n_1 = 0.5\ mol$ ← عدد مولات ملح إيثانوات الصوديوم (خلات الصوديوم) الناتج عن تمام التعديل

$C_1 = \frac{n_1}{V}$ حيث (الملح) $V = 0.25 + 0.5 = 0.75\ L$ (حجم المحلول الناتج عن عملية التعديل)

فنعوض $C_1 = \frac{0.5}{0.75}$ ← $\boxed{C_1 = \frac{2}{3}\ mol.L^{-1}}$ التركيز المولي لمحلول الملح الناتج بعد تمام المعايرة.

4 - عند إضافة الماء إلى NaOH وبحيث يصبح حجم الماء المضاف تسعة أضعاف حجم NaOH فيصبح الحجم الكلي للمحلول (10) أضعاف ما كان عليه لذلك تركيزه ينقص عشر مرات. ويصبح $\boxed{C'' = \frac{C}{10} = \frac{1}{10} = 10^{-1}\ mol.L^{-1}}$

وبما أن NaOH أساس قوي وحيد الوظيفة ← $[OH^-] = C_b = 10^{-1}\ mol.L^{-1}$

$[H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$ ← $[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13}\ mol.L^{-1}$ ← $PH = -\log[H_3O^+]$

$PH = -\log(10^{-13})$ ← $\boxed{PH = 13}$

أو: $PoH = -\log[OH^-] = -\log(10^{-1}) = 1$ ← $PH + PoH = 14$ ← $PH = 14 - PoH = 14 - 1$ ← $\boxed{PH = 13}$

المسألة الخامسة: محلول حمض الخل تركيزه ($0.05\ mol.L^{-1}$) ثابت تأين حمض الخل (2×10^{-5}) المطلوب:

1- احسب PH المحلول 2- لاستحضار (5L) من المحلول السابق يؤكسد الإيثانول أكسدة تامة

a- اكتب المعادلة الكيميائية المعبرة عن التفاعل الحاصل

b- احسب كتلة الإيثانول اللازمة لذلك.

الحل : 1 -

	$CH_3-COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3-COO^- + H_3O^+$	
التراكيز الابتدائية ($mol.L^{-1}$)	0.05	0 0
عند التوازن (")	$0.05-x$	x x

$$K_a = \frac{[CH_3-COO^-][H_3O^+]}{[CH_3-COOH]} \Leftarrow 2\times10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0.05-x} \Leftarrow x^2 = 10^{-6} \Leftarrow x = 10^{-3}\ mol.L^{-1} = [H_3O^+]$$

لا تهمل أمام 0.05 لصغرها الشديد

طريقة ثانية : $[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a} \Leftarrow [H_3O^+] = \sqrt{2\times10^{-5}\times0.05} \Leftarrow [H_3O^+] = 10^{-3}\ mol.L^{-1}$

للطريقتين معاً : $PH = -\log[H_3O^+] = -\log(10^{-3}) \Leftarrow PH = 3$

2 - a - $c = \frac{n}{V} \Leftarrow n = c \cdot V \Leftarrow n = 0.05\times5 = 0.25\ mol$ عدد مولات حمض الخل الموجودة في 5L من محلوله والمراد الحصول عليها

b -

	$CH_3-CH_2-OH + 2[O] \longrightarrow CH_3-COOH + H_2O$
	إيتانول — محض الخل
	46 (g) — 1 (mol)
	x (g) — 0.25 (mol)

$x = 11.5\ g$ كتلة الإيتانول اللازمة لاستحصال (5L) من محلول حمض الخل السابق

المسألة السادسة : مزيج من الإيتانال وحمض الإيتانويك يقسم إلى قسمين متساويين. يعامل القسم الأول بكاشف تولن فيتشكل راسب كتلته (10.8g)، أما القسم الثاني فيؤكسد ويعامل ناتج الأكسدة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه ($1\ mol.L^{-1}$) فيلزم لذلك (150ml) منه. المطلوب :

1 - اكتب المعادلات المعبرة عن التفاعلات الحادثة 2 - احسب كتلة المزيج المتفاعل

($C=12$ ، $H=1$ ، $Ag=108$ ، $Na=23$ ، $O=16$)

الحل: الكاشف تولن يؤكسد الألدهيد فقط (وهو الإيتانال)

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + 2Ag^+ + 3OH^- \longrightarrow CH_3-COO^- + 2Ag + 2H_2O$$

الإيتانال هو الذي يتأكسد فقط

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + [O] \longrightarrow CH_3-COOH$$

معادلة تفاعل المعايرة الحاصل

$$CH_3-COOH + NaOH \longrightarrow CH_3-COO^-Na^+ + H_2O$$

2 -

	$CH_3-CHO + 2Ag^+ + 3OH^- \longrightarrow CH_3-COO^- + 2Ag + 2H_2O$
	1 (mol) — $2\times108 = 216$ (g)
	n (mol) — 10.8 (g)

$x = 0.05\ mol \Leftarrow$ عدد مولات الإيتانال في القسم الأول من المزيج وكذلك في القسم الثاني

	$CH_3-CHO + [O] \longrightarrow CH_3-COOH$
	1 (mol) — 1 (mol)
	0.05 (mol) — n_1 (mol)

$n_1 = 0.05\ mol$ عدد مولات حمض الإيتانويك الناتج عن أكسدة الإيتانال

$CH_3-COOH + NaOH \longrightarrow CH_3-COO^-Na^+ + H_2O$

عند الوصول لنقطة نهاية المعايرة (نقطة التكافؤ) يكون : ($\bar{n}$ عدد مولات حمض الإيتانويك الكلي) $\bar{n} = n$ (عدد مولات NaOH المضافة)

$\bar{n} = c \cdot v$

$\bar{n} = 1 \times 150 \times 10^{-3} = 0.15\ mol$

وكذلك $\bar{n} = n_1 + n_2$ ⇐ $n_2 = \bar{n} - n_1$ ⇐ $n_2 = 0.15 - 0.05$ ⇐ $n_2 = 0.1\ mol$ عدد مولات حمض الإيتانويك الموجودة في القسم الثاني المزيج وكذلك في القسم الأول

$\bar{m}$ كتلة المزيج في كل قسم = m_1 كتلة حمض الإيتانويك في كل قسم + m_2 كتلة الإيتانال في كل قسم

$m = n_2 \cdot M_2 + n_1 \cdot M_1$

$m = 0.1 \times 60 + 0.05 \times 44$

$m = 6 + 2.2 = 8.2\ g$

$\bar{m}$ كتلة المزيج $= 8.2 \times 2 = 16.4\ g$

المسألة السابقة : نفاعل (6 g) من حمض كربوكسيلي وحيد الوظيفة مع ملح كربونات الصوديوم فينطلق غاز حجمه (1.12 L) في الشرطين النظاميين. المطلوب : 1- اكتب معادلة التفاعل الحادثة واحسب الكتلة المولية للحمض

2- أوجد الصيغة نصف المنشورة للحمض وسمّه.

3- يحل (3 g) من الحمض السابق في ليتر من الماء 6 فإذا علمت أنه درجة تأينه 2% احسب pH المحلول

($Na=23$ ، $O=16$ ، $C=12$ ، $H=1$)

الحل : 1-

$2R-COOH + Na_2CO_3 \longrightarrow 2R-COO^-Na^+ + CO_2 + H_2O$

2 M (g) ⟷ 22.4 (L)

6 (g) ⟷ 1.12 (L)

الكتلة المولية للحمض الكربوكسيلي $M = 60\ g$ ⇐

2- بما أنه صيغة الحمض الكربوكسيلي $R-COOH$ فإن الكتلة المولية $M = x + 12 + 16 + 16 + 1$ ⇐ $60 = x + 45$

$x = 15\ g$ ⇐ وهي الكتلة المولية للجذر R.

ونعلم أن الصيغة العامة للجذور الألكيلية هي C_nH_{2n+1} ⇐ $15 = 12n + 1(2n+1)$ ⇐ $n = 1$ والجذر R هو CH_3

والصيغة نصف المنشورة للحمض الكربوكسيلي $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-H$ حمض الإيتانويك (حمض الخل)

3- $n = \frac{m}{M} = \frac{3}{60} = 0.05\ mol$ ⇐ $c_a = \frac{n}{V} = \frac{0.05}{1} = 0.05\ mol.L^{-1}$ ⇐ ونعلم أن $\alpha = \frac{[H_3O^+]}{c_a}$ ⇐ $[H_3O^+] = \alpha \cdot c_a$

$[H_3O^+] = 0.02 \times 0.05 = 10^{-3}\ mol.L^{-1}$ ⇐ $PH = -\log[H_3O^+] = -\log(10^{-3})$ ⇐ $PH = 3$

المسألة الثامنة : للحصول على (5L) من محلول حمض الخل تركيزه ($0.05\ mol.L^{-1}$) يؤكسد الإيتانول بكمية تامة

والمطلوب : 1 - اكتب معادلة التفاعل الحاصل 2 - احسب كتلة الإيتانول اللازمة لذلك

3 - نفاعل (1L) من المحلول الناتج مع هيدروكسيد الصوديوم . احسب كتلة الملح الناتج (Na=23 ، H=1 ، O=16 ، C=12)

الحل : 1 - $c = \frac{n}{v} \Leftarrow n = c \cdot v \Leftarrow n = 0.05 \times 5 = 0.25\ mol$ عدد مولات حمض الخل المراد الحصول عليه

2 -

$$CH_3-CH_2-OH + 2[O] \longrightarrow CH_3-COOH + H_2O$$

46 (g)	1 (mol)
x (g)	0.25 (mol)

$\Leftarrow$ $x = 11.5\ g$ كتلة الإيتانول اللازمة .

3 - $\acute{n} = c \cdot \acute{v} \Leftarrow \acute{n} = 0.05 \times 1 = 0.05\ mol$ عدد مولات حمض الخل المتفاعلة مع هيدروكسيد الصوديوم

$$CH_3-COOH + NaOH \longrightarrow CH_3-COO^-Na^+ + H_2O$$

1 (mol)	82 (g)
0.05 (mol)	y (g)

$\Leftarrow$ $y = 4.1\ g$ كتلة ملح إيتانوات الصوديوم (خلات الصوديوم) الناتج

تمّ بعونه تعالى في 20/7/2019