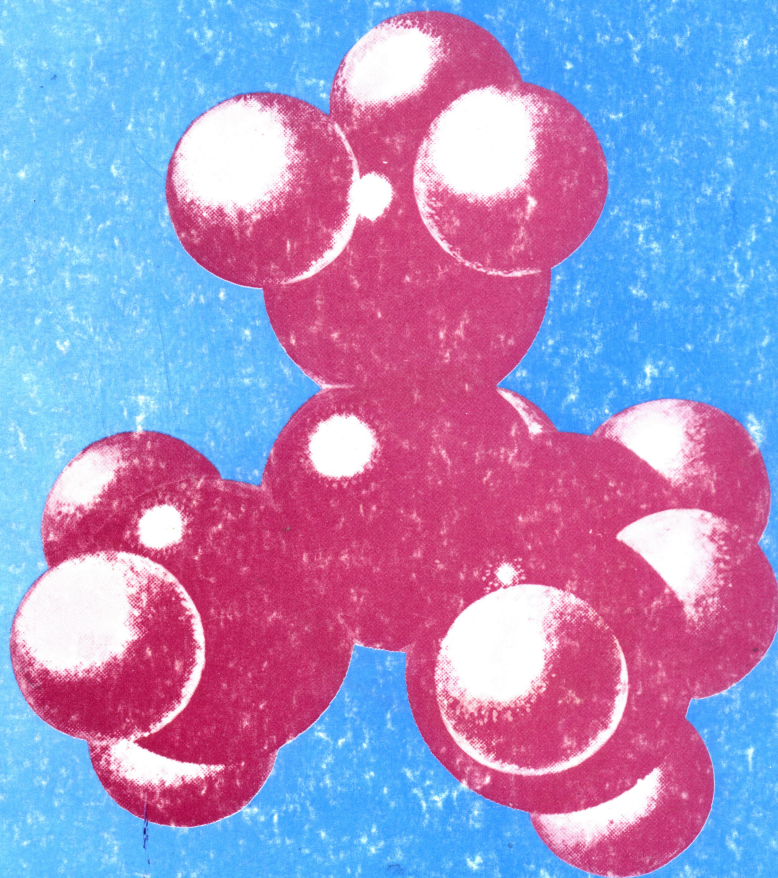


شیمی



جمهوری اسلامی ایران
وزارت آموزش پرورش
تیم محتوای کتاب



سال چهارم

آموزش متوسطه عمومی علوم تجربی - ریاضی و فیزیک

۲۸۹

شیمی

حمزه گانگاویری

سال چهارم

آموزش متوسطه عمومی

علوم تجربی - ریاضی و فیزیک

این کتاب در سال ۱۳۶۶ با استفاده از نظریات دبیران شیمی، به وسیله دکتر علی سیدی، دکتر مسعود روحی لاریجانی، دکتر محمد رضا ملاردی، حسام امینی، علی اکبر نوروزی و سید رضا آقاپور مقدم در دفتر تحقیقات و برنامه ریزی و تألیف مورد بررسی و تجدید نظر قرار گرفته است.

۱۳۶۷



شرکت چاپ و نشر ایران

تهران - کیلومتر ۱۵ جاده مخصوص کرج
خیابان دارویی - تلفن: ۴ - ۹۴۱۱۵۱

سید علی سیدی

پدیدآورندگان

مؤلفان : ● دکتر علی سیدی ● مرتضی خلخالی ● کرامت‌الله مهربان

حقوق مادی این اثر متعلق به وزارت
آموزش و پرورش است.

صفحه پرداز : سوسن تاجبخش

طرح جلد از : محمدعلی کشاورز

چاپ از :

- ۱- جوهر نورد (اسید سولفوریک) H_2SO_4
- ۲- " سوره (اسید نیتریک) HNO_3
- ۳- " سرکه (اسید استیک) CH_3COOH
- ۴- " لیمو (اسید سیتریک)
- ۵- " حن لبد (اسید بنزویک) C_6H_5-COOH

بخش اول

فهرست

بخش اول

- ۲ فصل اول - مروری بر پیوند کووالانسی - هیبریداسیون
- ۲۲ فصل دوم - غیرفلزها

بخش دوم - شیمی ترکیبات کربن (شیمی آلی)

- ۶۶ پیشگفتار
- ۶۸ فصل اول - تیدروکربنها
- ۱۲۹ فصل دوم - ترکیبات آلی اکسیژن دار و نیتروژن دار
- ۱۹۸ فصل سوم - برخی صنایع شیمی آلی
- ۲۲۱ ضمیمه

تجزیه و تحلیل



تجزیه و تحلیل به بیانه - $n = p_1 \cdot p_2 \cdot \dots \cdot p_k$

برای تجزیه و تحلیل یک عدد، باید آن را به صورت حاصلضرب عوامل اولی آن نوشت. این فرآیند را تجزیه و تحلیل می‌گویند. برای تجزیه و تحلیل یک عدد، باید آن را به صورت حاصلضرب عوامل اولی آن نوشت. این فرآیند را تجزیه و تحلیل می‌گویند.

بخش اول

تجزیه و تحلیل

این شکل هم چنین نشان می‌دهد که برای تجزیه و تحلیل یک عدد، باید آن را به صورت حاصلضرب عوامل اولی آن نوشت. این فرآیند را تجزیه و تحلیل می‌گویند. برای تجزیه و تحلیل یک عدد، باید آن را به صورت حاصلضرب عوامل اولی آن نوشت. این فرآیند را تجزیه و تحلیل می‌گویند.



ن

چنانچه عددی در جدول می‌گردد

در جدول مشخص می‌شود که برای تجزیه و تحلیل یک عدد، باید آن را به صورت حاصلضرب عوامل اولی آن نوشت. این فرآیند را تجزیه و تحلیل می‌گویند. برای تجزیه و تحلیل یک عدد، باید آن را به صورت حاصلضرب عوامل اولی آن نوشت. این فرآیند را تجزیه و تحلیل می‌گویند.

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

فصل اول

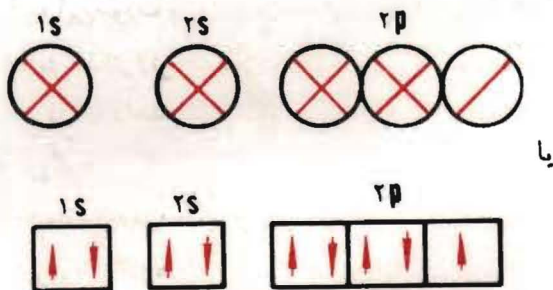
مروری بر پیوند کووالانسی - هیبریداسیون

می‌دانید که الکترونهاى يك اتم مجزا فقط تحت تأثیر نیروهای جاذبه هسته و دافعه سایر الکترونهاى آن اتم می‌باشند ولی هر گاه دو اتم به یکدیگر نزدیک شوند، نیروهای گوناگون جاذبه و دافعه میان آنها برقرار می‌شود. برخی از این نیروها درصدد هستند که دو اتم را به یکدیگر نزدیکتر کنند. برخی نیز اثر عکس دارند:

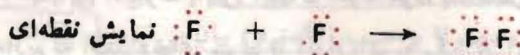
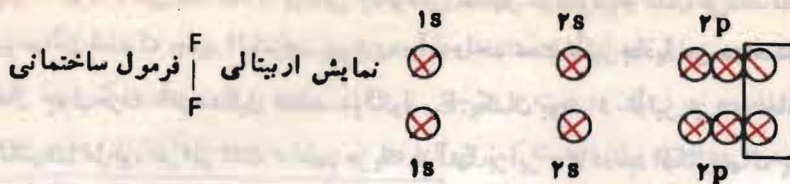
پرسش: نیروهای دافعه و جاذبه‌ای که هنگام نزدیک شدن دو اتم پدید می‌آیند کدامند؟ هر گاه نیروهای جاذبه در مجموع بر نیروهای دافعه غلبه کنند، پیوند شیمیایی پدید می‌آید. چون خواص ترکیبات معدنی و آلی ارتباط زیادی با نوع پیوند میان اتمهای تشکیل دهنده آنها دارد، از این رو به جاست که مروری سریع بر انواع پیوندها داشته باشیم.

۱- پیوند کووالانسی

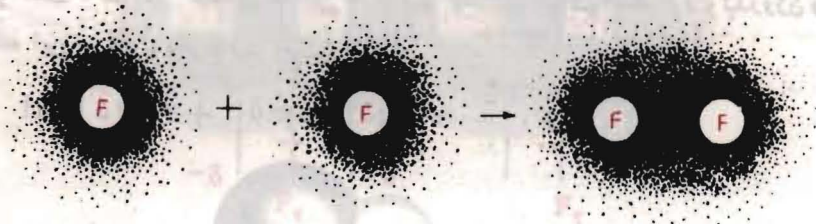
مثال ساده این نوع پیوند را می‌توان در مولکول H_2 یا F_2 یافت. آرایش الکترونی اتم فلورئور $2p^5 2s^2 1s^2$ است. همانطوریکه در هر یک از دو شکل زیر که برای نمایش اربیتال‌های اتم فلورئور به کار رفته است، مشاهده می‌شود، يك اربیتال نیمه پر وجود دارد.



هر گاه دو اتم فلورئور به یکدیگر نزدیک شوند، این امکان پیش می‌آید که با به اشتراک گذاشتن الکترونهاى جفت نشده، اربیتال‌های نیمه پر آنها نیز دارای جفت الکترون شوند و به این ترتیب مولکول F_2 به وجود می‌آید. بدیهی است که تشکیل پیوند میان اتمهای فلورئور در اینجا نتیجه غلبه نیروهای جاذبه بر نیروهای دافعه است. تشکیل مولکول F_2 را به صورتهای مختلف می‌توان نمایش داد:



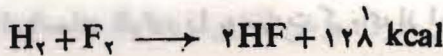
پرسش: چرا نمی‌توان مولکولهایی از فلئوئور با فرمول F_3 یا F_4 به دست آورد؟
 شکل زیر هر یک از اتمهای فلئوئور را به صورت کره‌ای از ابر الکترونی نشان می‌دهد که هسته خود را احاطه کرده است.



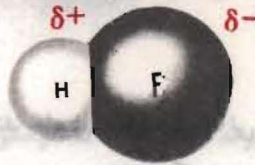
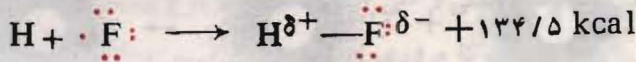
این شکل هم چنین نشان می‌دهد که پیوند حاصل نتیجه همپوشانی ابرهای الکترونی دو اتم و افزایش تراکم آن در منطقه میان دو هسته است. بدیهی است که این همپوشانی، نتیجه جفت شدن الکترونهاي منفرد p هر یک از دو اتم و تشکیل اربیتال مولکولی می‌باشد.
 پیدایش مولکول F_2 به این صورت با آزاد شدن ۳۷ کیلوکالری برمول انرژی همراه است. پس می‌توان نتیجه گرفت که آرایش الکترونی جدید که در مولکول F_2 حاصل شده است، به علت آنکه الکترونهاي پیوندی به شدت در آن واحد تحت تأثیر جاذبه دو هسته قرار دارند، از لحاظ انرژی حالت پایدارتری به خود می‌گیرد.

بررسی جدول ضمیمه شماره ۴ در مورد انرژی‌های یونیزاسیون نشان می‌دهد که بالاترین مقدار انرژی نخستین یونیزاسیون مربوط به گازهای بی اثر می‌باشد. بنا بر این می‌توان آرایش الکترونی آنها را پایدارترین آرایش الکترونی دانست. مقایسه آرایش الکترونی اتم فلئوئور ($F: 1s^2 2s^2 2p^5$) با آرایش الکترونی گازی اثر هم دوره آن در جدول تناوبی یعنی نئون ($Ne: 1s^2 2s^2 2p^6$)، نشان می‌دهد که هر اتم فلئوئور یک الکترون کمتر از نئون دارد. یعنی یکی از اربیتالهای 2p آن تک الکترونی است که با شرکت دادن این تک الکترون در پیوند، به آرایش الکترونی گاز بی اثر می‌رسد. در اینجا چون اتم فلئوئور یک الکترون در پیوند شرکت داده است، آنرا **یک ظرفیتی** می‌دانیم.

پیوند کووالانسی در HF - بررسی چگونگی تشکیل مولکول F_2 نشان می‌دهد که علت مهم پیدایش پیوندها، آن است که جفت الکترون پیوندی در آن واحد تحت تأثیر جاذبه هر دو هسته قرار می‌گیرد. حال چون هر دو اتم تشکیل دهنده مولکول F_2 یکسان بوده و تأثیر نیروی جاذبه آنها بر جفت الکترون مزبور برابر است، سهم هر یک از آنها برابر ۵۰ درصد الکترونها پیوندی می‌باشد. از طرفی چون اغلب مواد شیمیایی از پیوند بافتن اتمهای گوناگون با الکترونگاتیوی متفاوت به وجود می‌آیند، انتظار داریم که الکترونها پیوند تا اندازه‌ای به یکی از اتمها نزدیکتر باشد. به جاست که HF را به‌عنوان مثال انتخاب کنیم. واکنش گازهای نیدروژن و فلوئور گرمازا می‌باشد:



بنابراین می‌توان گفت که مولکولهای فلوئورید نیدروژن حاصل از مولکولهای مجزای H_2 و F_2 باید ارتر است. نمایش نقطه‌ای تشکیل فلوئورید نیدروژن از اتمهای فلوئور و نیدروژن و همچنین مدل ساده این مولکول به‌قرار زیر است:



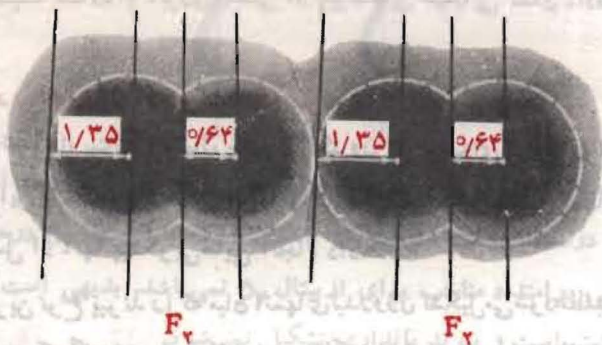
چنین پیوندی را نیز کووالانسی می‌دانیم. اشتراك دو الکترون یا همپوشانی ابر الکترونی اربیتال نیمه پر ۱s از اتم نیدروژن با اربیتال نیمه پر ۲p از اتم فلوئور نشان می‌دهد که اربیتالهای خارجی‌ترین سطح انرژی مربوط به هر دو اتم پر شده و هر یک از آنها به آرایش يك گاز بسی‌اثر رسیده‌است. بیشتر بودن الکترونگاتیوی فلوئور نسبت به نیدروژن، می‌رساند که اتم فلوئور الکترونها را با نیروی بیشتری به سمت خود می‌کشد. در نتیجه می‌توان گفت که الکترونها پیوندی فلوئورید نیدروژن با شدت بیشتری جذب اتم فلوئور می‌شوند و این اتم قطب منفی مولکول را به‌وجود می‌آورد. علامت دلنا منفی (δ^-) که در فرمول آمده است نیز نشانه بار الکتریکی جزئی منفی است که در قطب منفی مولکول وجود دارد. بدیهی است که طرف نیدروژنی مولکول نیز دارای بار الکتریکی جزئی مثبت (δ^+) خواهد بود، چنین مولکولی را، مولکول قطبی می‌نامند.

۱- گرمای تشکیل يك مولکول گرم HF برابر با $64 = \frac{128}{2}$ کیلوکالری است که آنرا

گرمای تشکیل مولی می‌نامند.

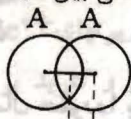
طول پیوند: همانطور که گفته شد در مولکول فلئور، جفت الکترون پیوند دهنده دو اتم F همزمان به وسیله دو هسته ای که بار مثبت دارند جذب می شود. مقدار این نیرو به اندازه ایست که بر نیروهای دافعه موجود میان دو هسته و هم چنین نیروهای دافعه موجود میان الکترونها غلبه می کند، بدیهی است هرچه فاصله میان دو هسته کمتر شود بر میزان نیروی دافعه میان آنها افزوده می شود تا سرانجام به فاصله تعادلی مشخصی می رسند. این فاصله تعادلی بین دو هسته در يك مولکول را **طول پیوند می نامند که معمولاً بر حسب انگستروم بیان می شود.**

تمرین - شکل زیر نمایش ساده ای از دو مولکول فلئور است که برخی از ابعاد آن با واحد انگستروم قید شده است. با استفاده از این شکل به سؤالات زیر پاسخ دهید.



اولاً - هرگاه دو اتم فلئور ترکیب نشوند بلکه فقط با یکدیگر در تماس باشند، فاصله میان هسته های آنها چقدر می شود؟ با تشکیل پیوند بین دو اتم فلئور و پدید آمدن مولکول F_2 ، فاصله میان دو هسته چقدر می شود؟ این فاصله را چه می نامند؟

۱- بر حسب قرارداد، نصف طول پیوند ساده کووالانسی بین دو اتم در يك مولکول از هر عنصر را شعاع کووالانسی یا شعاع اتمی آن عنصر می نامند.



شعاع کووالانسی یا اتمی عنصر A

نصف فاصله بین هسته دو اتم از دو مولکول مجاور مربوط به يك عنصر را شعاع واندروالسی آن عنصر می نامند.



شعاع واندروالسی عنصر A

ثانیاً - علت کوتاه شدن فاصله میان دو هسته اتم فلئوئور را در مولکول F_2 توجیه کنید.

ثالثاً - شعاع اتمی (شعاع کووالانسی) فلئوئور را معین کنید.

انرژی پیوند - گفته شد که برقراری پیوند میان دو اتم فلئوئور و تشکیل مولکول F_2 با

آزاد شدن ۳۷ کیلوکالری بر مول انرژی همراه است. هر گاه بخواهیم که دو اتم فلئوئور پیوند یافته را مجدداً از یکدیگر جدا کنیم به طوری که هر یک از الکترونها پیوندی به اتم اولیه برگردد، ناگزیر از صرف ۳۷ کیلوکالری بر مول انرژی هستیم.

بنا به تعریف، مقدار انرژی لازم برای شکستن پیوند میان دو اتم ذریک مولکول، به طوریکه هر یک از دو الکترون پیوندی به روی یکی از اتمها منتقل شود، **انرژی پیوند** نامیده می شود.

در جدول ضمیمه شماره ۳ انرژی بعضی از پیوندهای شیمیایی نشان داده شده است.

میزان همپوشانی اربیتالها و اثر آن بر استحکام پیوند :

می دانیم که شکل اربیتال، احتمال حضور الکترون در ناحیه ای از فضای اطراف هسته اتم را بیان می کند. بنابراین با آگاهی از شکل اربیتالها و چگونگی همپوشانی آنها می توان درباره خواص پیوند حاصل از آنها پیشگویی هایی انجام داد.

مجدداً ساده ترین نوع پیوند را که میان اتمهای ئیدروژن تشکیل می شود، مطابق شکل زیر در نظر می گیریم. همانطوری که گفته شد، احتمال حضور الکترونها پیوندی در منطقه میان دو هسته بیشتر است.

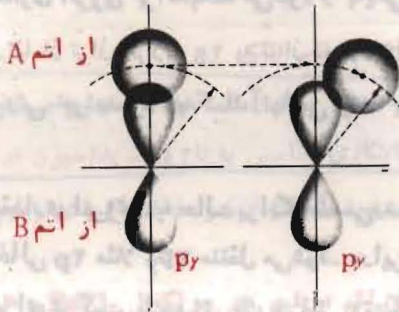


دانشمندان مقدار احتمال حضور را به طور کمی و با استفاده از قوانین فیزیکی و ریاضی محاسبه می کنند. آنگاه برای ایجاد تصور بهتر، آنرا به صورت همپوشانی زیاد یا کم اربیتالها نشان می دهند. مطابق شکل، پیوند کووالانسی در ناحیه ای میان دو اتم ئیدروژن که در آن احتمال حضور الکترون بیشتر می باشد و از همپوشانی اربیتالهای ۱s به وجود آمده است، مجسم می شود.

در مثال ساده فوق، چون با اربیتالهای s کروی و متقارن سروکار داریم، همواره وضعیتی یکسان از لحاظ قرار گرفتن اتمها در کنار یکدیگر خواهیم داشت و ناهمبندی که فاصله میان دو هسته (طول پیوند)

۱ - انرژی پیوند را قدرت پیوند، انرژی تفکیک یا گرمای تفکیک مولی نیز می نامند.

ثابت بماند ، میزان همپوشانی و استحکام پیوند نیز مشخص و ثابت است .
 اگر در تشکیل پیوند کووالانسی اربیتال p شرکت داشته باشد شرایط دیگری مطرح می شود ،
 زیرا احتمال حضور الکترون p در همه جهات اطراف هسته یکسان نیست . بنابراین میزان همپوشانی
 اربیتالها که در پیوند شرکت می کنند مستقیماً تحت تأثیر موقعیت و جهت اربیتال p قرار می گیرد .
 شکل زیر دو نوع حالت فرضی از همپوشانی بین اربیتالهای s و p را مطرح می سازد .

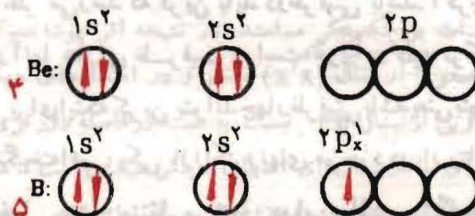


در سمت چپ ، اربیتال s از اتم A با اربیتال p_y از اتم B در امتداد محور y ها
 همپوشانی دارد . در سمت راست ، اربیتال s با همان فاصله با اربیتال p_y در حال همپوشانی است
 ولی این همپوشانی در امتداد مناسب برای اربیتال p_y نمی باشد . بدیهی است که در چنین شرایطی
 همپوشانی خیلی کمتر است و پیوند پایداری تشکیل نمی شود .

۲- پیوند کووالانسی و حالت های برانگیخته اتم

آزمایش نشان می دهد که دو عنصر بریلیم و بور که اولین عناصر گروه های دوم و سوم جدول
 تناوبی هستند ، ترکیب های یونی معمولی ندارند . کلرید این دو عنصر در حالت مایع رسافای جریان
 الکتریسیته نمی باشند . با این ترتیب در چنین شرایطی انتظار نداریم که اتم های هر یک از این دو عنصر ،
 الکترون های سطح خارجی خود را به اتم های کلر داده و یون های Be^{2+} و B^{2+} را به وجود آورده
 باشند . به طور کلی ، ویژگی های کلرید بریلیم $BeCl_2$ و کلرید بور BCl_3 نشان دهنده پیوند
 کووالانسی در آنها می باشد .

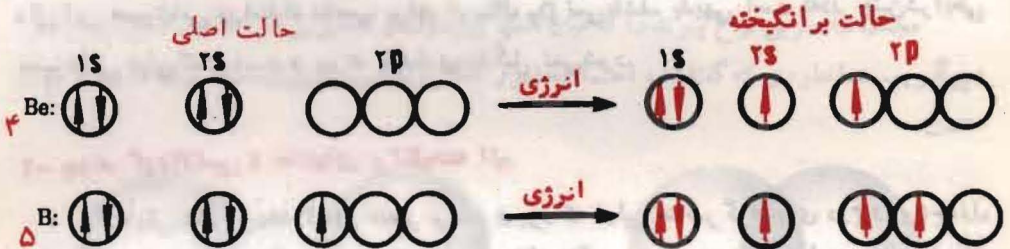
آرایش الکترونی این دو عنصر را به صورت زیر نشان می دهند :



هر گاه درصدد باشیم که پیوند کووالانسی بریلیم و بور با کربن را توضیح دهیم، دچار اشکال می‌شویم. زیرا $B\sigma$ اربیتال تک الکترونی جهت تشکیل پیوند با اربیتالهای تک الکترونی کربن ندارد. B نیز فقط یک اربیتال تک الکترونی دارد.

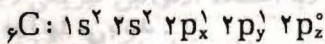
برای حل این مشکل و توجیه سایر خواص $B\sigma Cl_3$ و $B\sigma Cl_2$ ، دانشمندان فرضیه «حالت برانگیخته اتم» را پیشنهاد کرده‌اند. مطابق این فرضیه یکی از الکترونهای جفت شده اربیتال $2s$ در بریلیم با کسب مقداری انرژی برانگیخته می‌شود و به یکی از اربیتالهای خالی $2p$ مثلا $2p_x$ آن منتقل می‌شود (ارتقا از تراز انرژی $2s$ به تراز انرژی $2p$). در حالت برانگیخته، بریلیم دارای دو اربیتال تک الکترونی خواهد بود و به کمک آنها می‌تواند با دو اتم یک ظرفیتی مانند کربن، دو پیوند تشکیل دهد.

اتم بور نیز با کسب مقداری انرژی، به حالت برانگیخته می‌رسد که در آن یکی از الکترونهای $2s$ به یکی از اربیتالهای خالی $2p$ مثلا $2p_y$ منتقل می‌شود. در این حالت اتم بور دارای سه اربیتال تک الکترونی می‌شود که برای ترکیب با سه اتم یک ظرفیتی و تشکیل سه پیوند آماده می‌باشند. شکل زیر آرایش الکترونی اتمهای بریلیم و بور را در حالت‌های اصلی و برانگیخته آنها نشان می‌دهد:



حالت برانگیخته در اتم کربن

می‌دانیم که آرایش الکترونی اتم کربن چنین است :



چون در حالت عادی ظرفیت هر عنصر در پیوند کووالانسی به تعداد اربیتالهای تک الکترونی آن بستگی دارد، بنا بر این به نظر می‌رسد که کربن باید دو ظرفیتی باشد. اگرچه به ندرت ترکیباتی شناخته شده است که کربن در آنها دارای ظرفیت ۲ است، تقریباً در کلیه ترکیبها کربن چهار ظرفیتی است (مانند CH_4 و CCl_4). برای اینکه کربن بتواند چهار ظرفیتی باشد یعنی بتواند چهار پیوند تشکیل دهد، مطابق فرضیه حالت برانگیخته اتم، یکی از الکترونهای موجود در اربیتال $2s$ به اندازه کافی انرژی می‌گیرد و به اربیتال خالی $2p_z$ منتقل می‌شود. در این حالت برانگیخته، اتم کربن مطابق آرایش

زیر دارای چهار اربیتال تک الکترونی است و می‌تواند به کمک آنها با چهار اتم یک ظرفیتی دیگر چهار پیوند تشکیل دهد.



هیبریداسیون و اربیتالهای هیبریدی

برای توجیه ماهیت پیوند میان بسیاری از اتمها، همچنین بیان شکل مولکول حاصل و خواص آن، دانشمندان فرضیه ابتکاری مناسبی به نام «هیبریداسیون اربیتالها» پیشنهاد کرده‌اند.

برای رسیدن به این فرضیه بجاست که مجدداً مثالهای خود را از ترکیبهای بریلیم، بور و کربن انتخاب کنیم.

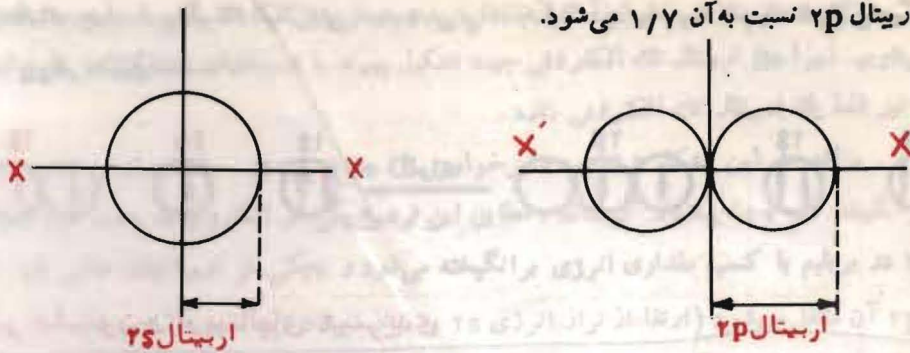
الف - هیبریداسیون اربیتالهای اتم بریلیم در مولکول BeCl_2 - هیبریداسیون sp - گفتیم که اتمهای عنصر بریلیم هنگام تشکیل پیوند با اتم کربن، ابتدا با کسب مقداری انرژی، آرایش اربیتال خود را که در حالت عادی دارند از دست می‌دهند. پیدایش دو اربیتال تک الکترونی در این عنصر (یکی در $2s$ و دیگری در $2p$) هنگام برانگیخته شدن، امکان تشکیل دو پیوند $\text{Be} - \text{Cl}$ را در کلرید بریلیم فراهم می‌نماید.

تحقیق تجربی درباره مولکول BeCl_2 گازی شکل نشان می‌دهد که دو پیوند $\text{Be} - \text{Cl}$ در این مولکول از نظر انرژی و طول کاملاً یکسان بوده و هیچگونه تفاوتی میان آنها دیده نمی‌شود. در صورتیکه به خوبی می‌دانیم که الکترونهای اتم بریلیم که در تشکیل این دو پیوند شرکت کرده‌اند، یکی از نوع s و دیگری از نوع p بوده که از لحاظ شکل و تراز انرژی با یکدیگر متفاوت هستند.

به یاد دارید که قبلاً چنین نتیجه گرفتیم که هر قدر دو اربیتال هنگام تشکیل پیوند بهتر بتوانند یکدیگر را پوشانند، پیوند میان آنها محکم‌تر خواهد بود. حال شکل اربیتالهای s و p را مجدداً از نظر می‌گذرانیم تا به تفاوت قدرت پوشاندگی آنها پی ببریم.

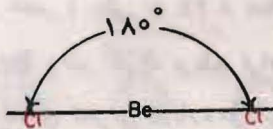
اربیتال s به صورت ابر الکترونی کروی و متقارنی است که دور هسته (مبدأ محور مختصات در شکل صفحه بعد) قرار گرفته و قدرت پوشاندگی آن در همه جهات یکسان است. ولی اربیتال p از دو کره تشکیل یافته که در مبدأ مختصات بر یکدیگر ممانند، در نتیجه اثر پوشاندگی «جهت داری» داشته به طوری که این اثر در امتداد محور اربیتال (x/x) بیشتر و در امتدادهای دیگر کمتر است. به طور کلی به علت آن که ابر الکترونی اربیتال $2p$ نسبت به هسته در فاصله دورتری از اربیتال $2s$ گسترده شده است. امکان همپوشانی آن با اربیتالهای اتمهای دیگر بیشتر است. محاسبه نشان می‌دهد که هر گاه گسترش طولی اربیتال $2s$ را برای تشکیل پیوند، یک فرض کنیم، گسترش طولی

اربیتال ۲p نسبت به آن ۱/۷ می شود.

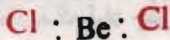
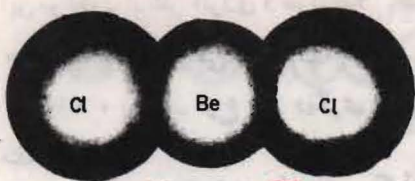


گسترش طولی ۱/۷ $sp^3 < sp^2 < sp < p < s$ گسترش طولی ۱

حال اگر دو اربیتال تک الکترونی ۲s و ۲p_x در اتم بریلیم با اربیتالهای تک الکترونی مربوط به دو اتم کلر همپوشانی کنند و دو پیوند به وجود آورند، این دو پیوند از نظر استحکام یکسان نخواهند بود ولی همانطوریکه گفته شد دو پیوند Be-Cl از هر نظر به هم شباهت دارند و کوچکترین تفاوتی بین آنها وجود ندارد. به علاوه، زاویه بین پیوندهای Be-Cl در Cl-Be-Cl مطابق شکل زیر، ۱۸۰ درجه است، یعنی مولکول کلرید بریلیم یک مولکول خطی است.

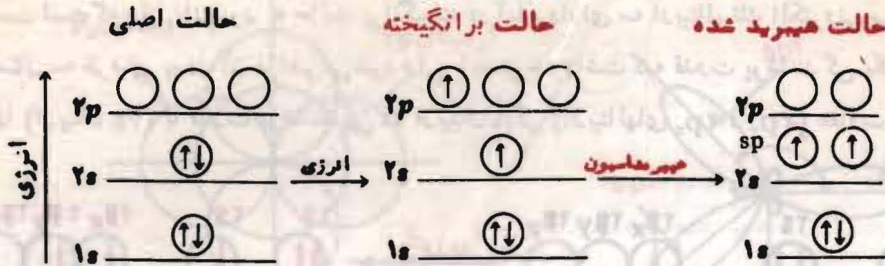


شکل هندسی مولکول خطی کلرید بریلیم با زاویه پیوندی ۱۸۰. دو اتم کلر و اتم بریلیم هر سه روی یک خط قرار گرفته اند.

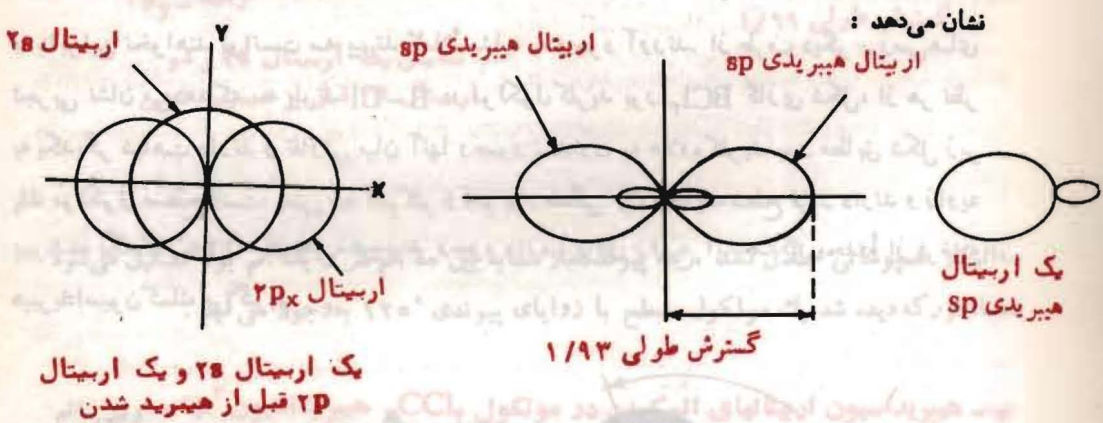


هرگاه فرض کنیم که اربیتالهای ۲s و ۲p بتوانند طوری بایکدیگر مخلوط شوند که از اختلاط آنها دو اربیتال جدید به وجود آید که از هر نظر به هم شباهت داشته باشند، اشکال بالا یعنی عدم تشابه پیوندهای Be-Cl در کلرید بریلیم از بین خواهد رفت. بنا بر این فرض می کنیم که از آمیخته شدن یک اربیتال ۲s با یک اربیتال ۲p، دو اربیتال هیبریدی به دست می آید. **آمیخته شدن اربیتالهای اتمی متفاوت در یک اتم و تشکیل همان تعداد اربیتال یکسان، هیبریداسیون یا هیبرید شدن نام دارد.** در مورد کلرید بریلیم با هیبرید شدن اربیتالهای ۲s و ۲p_x، اربیتالهای تازه ای به وجود می آید که از لحاظ انرژی و شکل یکسان بوده و هر یک را با علامت sp نشان می دهند. بدیهی است که هر یک از اربیتالهای sp در بریلیم دارای یک الکترون خواهد بود.

خلاصه تحولات آرایش الکترونی اتم بریلیم از حالت اصلی تا حالت هیبریدی در شکل زیر نشان داده شده است :



شکل زیر اربیتالهای هیبریدی sp را در مقایسه با اربیتالهای اولیه تشکیل دهنده آنها (s و p)

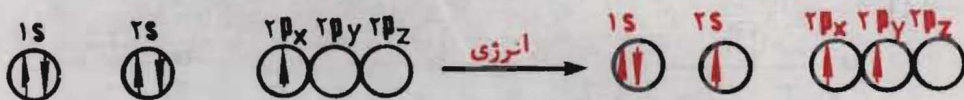


اربیتالهای هیبریدی sp کشیده تر از اربیتالهای خالص s و p هستند و بنا بر این گسترش طولی

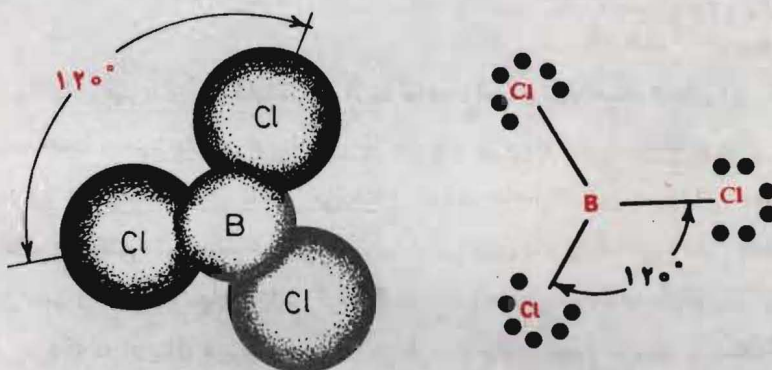
آنها بیشتر است. یعنی بهتر از اربیتالهای خالص s و p می توانند اربیتالهای دیگر را پوشانند و در نتیجه پیوندهای محکم تری تشکیل می دهند. انرژی حاصل از این همپوشانی بیش از انرژی لازم برای برانگیختن اتم بریلیم و هیبرید کردن اربیتالهای s و p آن می باشد. عملاً نیز تشکیل پیوند بین اتمهای کلر و اتمهای بریلیم گرمازا است. مسئله خطی بودن مولکول $BeCl_2$ نیز چنین توجیه می شود که دو اربیتال هیبریدی sp از هر نظر مشابهند و محورهایشان با یکدیگر زاویه ای برابر 180° درجه تشکیل می دهند. حال اگر این دو اربیتال با اربیتالهای تک الکترونی دو اتم کلر همپوشانی کنند و دویونند تشکیل دهند، پیوندهای تشکیل یافته دارای انرژی یکسان و زاویه پیوندی 180° درجه خواهد بود.

در پایان لازم به تذکر است که هیبریداسیون، یک پدیده واقعی قابل مشاهده به شمار نمی رود بلکه مدل یا طرحی است که دانشمندان به کمک محاسبه و تلفیق برخی روابط ریاضی مربوط به اربیتالهای اتمی به آن رسیده اند تا به وسیله آن توانایی بررسی ساده و آسان بسیاری از خواص مولکولها و شکل آنها را پیدا کنند.

ب- هیبریداسیون ارییتال های اتم بور در مولکول BCl_3 - هیبریداسیون sp^2 - مشکلی را که برای اتم بریلیم و ترکیبهای آن مطرح کردیم، در مورد اتم بور و ترکیبهای آن نیز وجود دارد. درست است که وقتی اتم بور به حالت برانگیخته درآید، دارای سه ارییتال تک الکترونی می شود و امکان سه ظرفیتی بودن آن فراهم می شود ولی باید توجه داشت که قدرت پوشاندگی یکی از آنها (ارییتال $2s$) با قدرت پوشاندگی دو ارییتال دیگر (ارییتالهای $2p_x$ و $2p_y$) تفاوت دارد



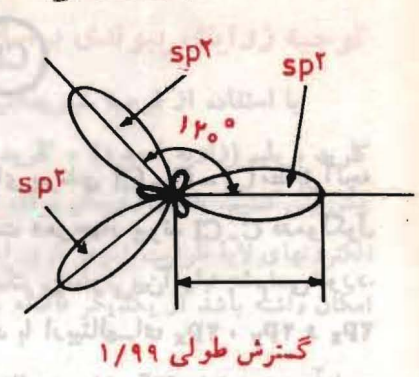
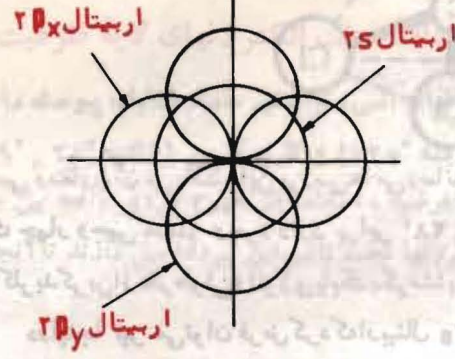
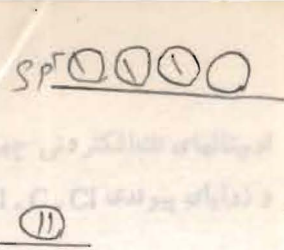
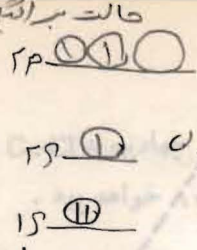
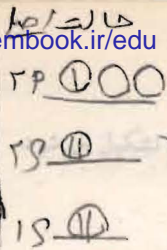
و بنا بر این نخواهند توانست سه پیوند کاملاً مشابه به وجود آورند. از طرف دیگر بررسی های تجربی نشان می دهد که سه پیوند $B-Cl$ در مولکول کلرید بور BCl_3 گازی شکل، از هر نظر به یکدیگر شباهت دارند و تفاوتی میان آنها وجود ندارد. به علاوه کلرید بور مطابق شکل زیر یک مولکول مسطح است، یعنی سه اتم کلر و اتم بور همگی بر روی یک سطح قرار دارند و زاویه پیوندی یکسان 120° میان هر سه پیوند وجود دارد. برای رفع این مشکل مجدداً از فرضیه هیبریداسیون کمک می گیریم.



فرض می کنیم ارییتال $2s$ بتواند با دو ارییتال $2p_x$ و $2p_y$ آمیخته شود و سه ارییتال هیبریدی sp^2 به وجود آورد. شکل عمومی این ارییتالها تا اندازه زیادی شبیه ارییتالهای sp می باشد ولی گسترش طولی آنها بیشتر (۱/۹۹) است.

محورهای سه ارییتال هیبریدی sp^2 همگی بر روی یک سطح قرار دارند و باید یکدیگر زاویه 120° درجه تشکیل می دهند.

حال اگر این سه ارییتال sp^2 که هر یک دارای یک الکترون می باشد، با ارییتالهای تک الکترونی

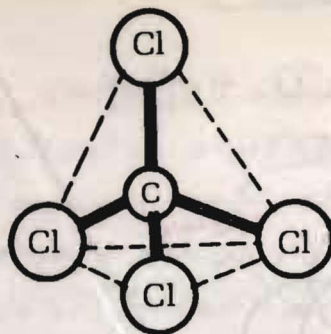


نمایش یک اربیتال 2s و دو اربیتال 2p قبل از هیبرید شدن

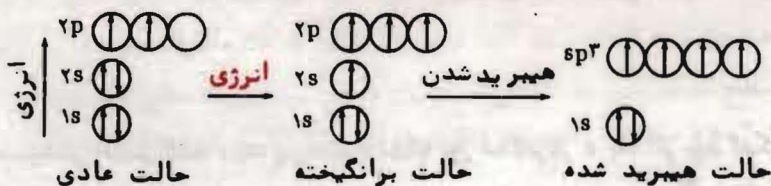
سه اتم کربن همپوشانی حاصل کنند ، سه پیوند کاملاً مشابه بین سه اتم کربن و یک اتم بور تشکیل می شود و همانطور که دیده شد یک مولکول مسطح با زوایای پیوندی 120° به وجود می آید .

پ- هیبریداسیون اربیتالهای اتم کربن در مولکول CCl_4 - هیبریداسیون sp^3 - وقتی اتم کربن از حالت عادی به حالت برانگیخته می رسد، چهار اربیتال تک الکترونی پیدامی کند و بنابراین خواهد توانست که با چهار اتم کربن دیگر چهار پیوند تشکیل دهد ولی در این مورد نیز اشکال قبلی مطرح می شود زیرا از چهار اربیتال تک الکترونی اتم کربن یک اربیتال از نوع s (اربییتال 2s) و سه اربیتال دیگر از نوع 2p ($2p_x$ ، $2p_y$ و $2p_z$) است و چون قدرت پوشانندگی اربیتال 2s با قدرت پوشانندگی اربیتالهای 2p تفاوت دارد ، یکی از چهار پیوند تشکیل شده بر روی اتم کربن می بایستی از نظر استحکام با سه پیوند دیگر تفاوت داشته باشد . ولی وقتی خواص مولکول تراکلرید کربن را مورد توجه قرار می دهیم ، خلاف این مطلب به ثبوت می رسد و این نتیجه به دست می آید که هر چهار پیوند دارای ویژگی های یکسان هستند . برای آن که چهار اتم کربن نسبت به کربن و نسبت به یکدیگر دارای موقعیت و ویژگی یکسان باشند بایستی این مولکول را مطابق شکل صفحه بعد به صورت یک چهار وجهی در نظر گرفت . یعنی اتم کربن در مرکز یک چهار وجهی منتظم قرار گرفته و چهار اتم کربن ، هر کدام یک گوشه از این چهار وجهی را اشغال می کنند .

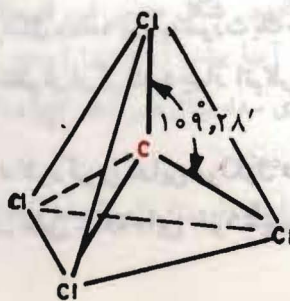
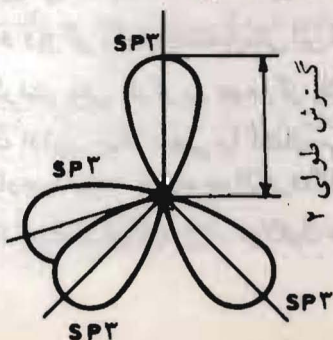
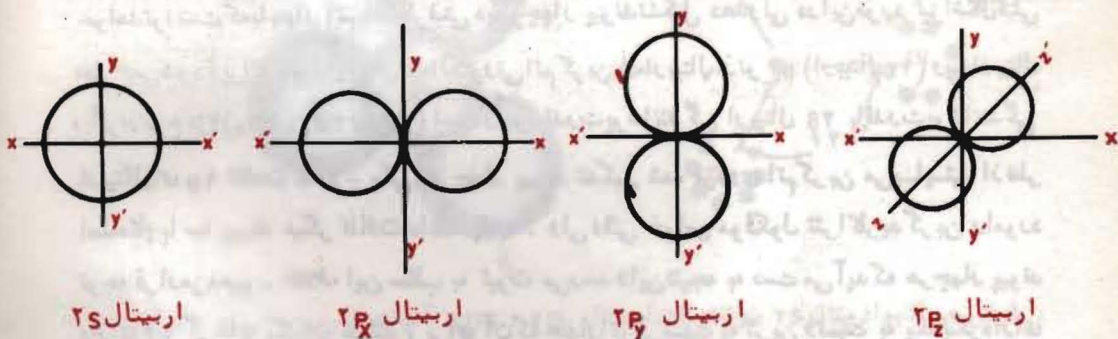
با وجود تفاوت قابل توجه الکترونگاتیوی میان اتمهای کربن و کربن در این مولکول قطبی بودن هر یک از پیوندهای C-Cl ، مولکول در مجموع خواص قطبی ندارد و این خود تأییدی بر شکل



هندسی و متقارن آن می باشد. این بررسی ها می رساند که زوایای پیوندی $Cl-C-Cl$ مطابق آنچه در یک چهار وجهی منتظم وجود دارد برابر $28'$, 109° است و هر چهار پیوند $C-Cl$ در مولکول تراکلرید کربن از نظر طولی و انرژی بایکدیگر مشابهند و کوچکترین تفاوتی بین آنها به چشم نمی خورد. در اینجا نیز می توان فرض کرد که ارییتال $2s$ می تواند با ارییتالهای $2p_x$, $2p_y$ و $2p_z$ هیبرید شود و از هیبریداسیون این چهار ارییتال، چهار ارییتال هیبریدی sp^3 به وجود می آید.



شکل عمومی این ارییتالها که هر یک دارای یک الکترون می باشد، تا اندازه زیادی شبیه ارییتالهای هیبریدی sp^2 و sp است ولی گسترش طولی آنها کمی بیشتر است (۲). محورهای این چهار ارییتال با یکدیگر زوایایی برابر $28'$, 109° تشکیل می دهند. حال اگر این چهار ارییتال با



اربیتهای تک الکترونی چهاراتم کلر همپوشانی کند ، چهارپیوند C-Cl کاملاً مشابه تشکیل می شود و زوایای پیوندی Cl-C-Cl نیز برابر ۲۸' ، ۱۰۹° خواهد بود .

توجیه زوایای پیوندی بر اساس مدل دافعه جفت الکترونی لایه ظرفیت

با استفاده از فرضیه هیبریداسیون اربیتهای اتمی، توانستیم مقدار زوایای پیوندی را برای کلرید بریلیم (زاویه ۱۸۰°) ، کلرید بور (زاویه ۱۲۰°) و کلرید کربن (زاویه ۲۸' ، ۱۰۹°) پیش بینی کنیم. یک راه دیگر برای تأیید این فرضیه ، استفاده از مفهوم نیروی دافعه بین جفت الکترونی لایه ظرفیت اتم مرکزی است. الکترونها تحت تأثیر این نیروها میل دارند تا آنجا که امکان داشته باشد از یکدیگر فاصله بگیرند.

فعالیت عملی - برای نمایش شکل هندسی مولکولهای توان از بادکنک باد شده برای نمایش ناحیه‌ای از فضا که به وسیله یک جفت الکترون اشغال شده است، استفاده نمود. در ابتدا بادکنکهای کوچک و نازک را به اندازه یکسان باد کنید . برای نمایش دادن مولکولها ، با استفاده از یک رشته نخ ، بادکنکها را طوری ببندید که تا آنجا که ممکن است به یکدیگر نزدیک باشند . در هر مورد بادکنکها را روی پارچه پشمی بکشید تا دارای بار الکتریکی شوند. آنگاه مجموعه آنها را طوری بگیرید که به راحتی آرایش مناسب خود را بگیرند (می توان هر مجموعه را از محل گره پایک رشته نخ آویزان کرد) .

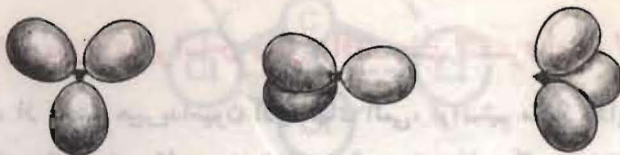
آرایی اول - دوبادکنک گره خورده : نمایشی از دو جفت الکترون در اطراف یک هسته (مانند دواربیتال هیبریدی sp بریلیم که بادواربیتال تک الکترونی از اتمهای کلر به صورت $BeCl_2$ درآمده است) .

تمایل بادکنکهای دارای بار الکتریکی در جهت رسیدن به کدامیک از سه آرایی زیر است ؟



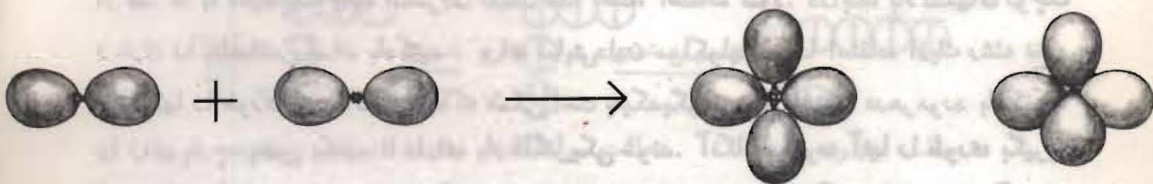
آرایی دوم - سه بادکنک گره خورده : نمایشی از سه جفت الکترون در اطراف یک هسته (مانند سه اربیتال هیبریدی sp^2 بور که با سه اربیتال تک الکترونی از اتمهای کلر به صورت BCl_3 درآمده است) .

تمایل بادکنکهای دارای بار الکتریکی در جهت رسیدن به کدامیک از سه آرایش زیر است ؟

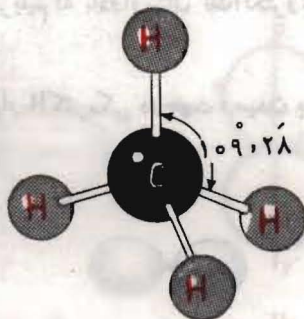


آرایش سوم - چهار بادکنک گره خورده: نمایشی از چهار جفت الکترون در اطراف یک هسته (مانند چهار اربیتال هیبریدی sp^3 کربن که با چهار اربیتال تک الکترونی کلر یا تیروژن به صورت CH_4 یا CCl_4 درآمده است).

تمایل بادکنکهای دارای بار الکتریکی در جهت رسیدن به کدامیک از دو آرایش زیر است ؟
به نظر شما در هر مورد ، زاویه میان محورهای دو بادکنک مجاور در چه حدود است ؟

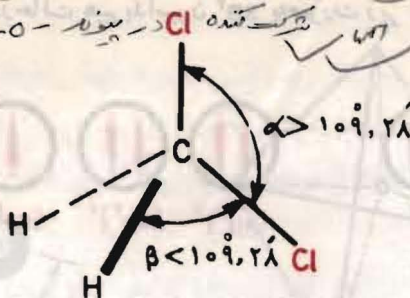


بدیهی است وقتی چهار اتم متصل به کربن مشابه نباشند، زوایای پیوندی کمی از مقدار معمولی خود منحرف می شوند. در مورد مشتقات متان، مقدار بعضی از این زوایای بزرگتر از $109^\circ, 28'$



و بعضی دیگر کمی کوچکتر از $109^\circ, 28'$ هستند. به عنوان مثال ترکیب دی کلرومتان CH_2Cl_2 را ذکر می کنیم. در این ترکیب پیوندهای $C-Cl$ به صورت $\delta^+ - \delta^-$ قطبی هستند و بنابراین دو اتم کلر هم به خاطر اینکه حامل بار منفی می باشند و هم به علت حجم بزرگی که اشغال می کنند در صدد هستند تا آنجا که امکان داشته باشد از یکدیگر فاصله بگیرند .

- ۱- کوکلی اتم مرکزی - ۲- بزرگ اتم مرکزی - ۳- جهت الکترونی اتم مرکزی
- ۴- قدرت الکترونی اتم مرکزی
- ۵- نیرو دفعی جهت الکترونی غیر پیوندی



بدین جهت، زاویه پیوندی Cl - C - Cl قدری بزرگتر از $109^\circ, 28'$ خواهد بود. برعکس
 زاویای پیوندی H - C - Cl به علت نزدیک شدن اتمهای کلر (که اندکی بار منفی دارند) به اتمهای
 هیدروژن (که اندکی بار مثبت دارند) قدری کوچکتر از $109^\circ, 28'$ می باشد.

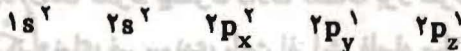
پرسش - زاویه پیوندی H - C - H در این ترکیب قدری بزرگتر از $109^\circ, 28'$ می باشد
 چگونه آنرا توجیه می کنید ؟

۳- زاویای پیوندی در آب و آمونیاک :

بررسی تجربی ویژگیهای آب و آمونیاک نشان می دهد که مقدار زاویای پیوندی در H_2O

و NH_3 به ترتیب در حدود 105° و 107° درجه است. برای توجیه این واقعیتها می توان
 از فرضیه هیبریداسیون استفاده کرد.

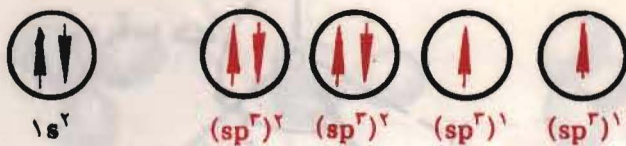
الف - بررسی زاویه پیوندی در مولکول آب : آرایش الکترونی اتم اکسیژن به صورت زیر نوشته
 می شود.



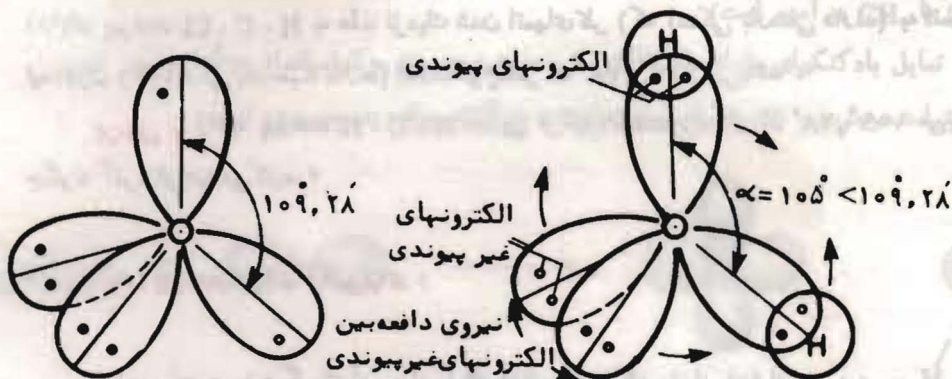
اگر فرض کنیم که اربیتال $2s$ بتواند با سه اربیتال $2p_x$ و $2p_y$ و $2p_z$ هیبرید شود
 (مانند هیبریداسیون sp^3 در مورد اتم کربن) چهار اربیتال هیبریدی sp^3 مشابه تشکیل
 می گردد.

ولی در مورد اتم اکسیژن دو اربیتال از اربیتالهای هیبریدی sp^3 ، هر یک دارای دو الکترون
 می باشد و دو اربیتال دیگر، هر یک تک الکترونی خواهند بود. در نتیجه این اربیتالهای هیبریدی
 فقط با دو اتم یک ظرفیتی دیگر، مثلا دو اتم هیدروژن، دو پیوند کووالانسی تشکیل می دهند.

آرایش الکترونی اتم اکسیژن در حالت هیبریداسیون sp^3 به صورت زیر نوشته می شود:

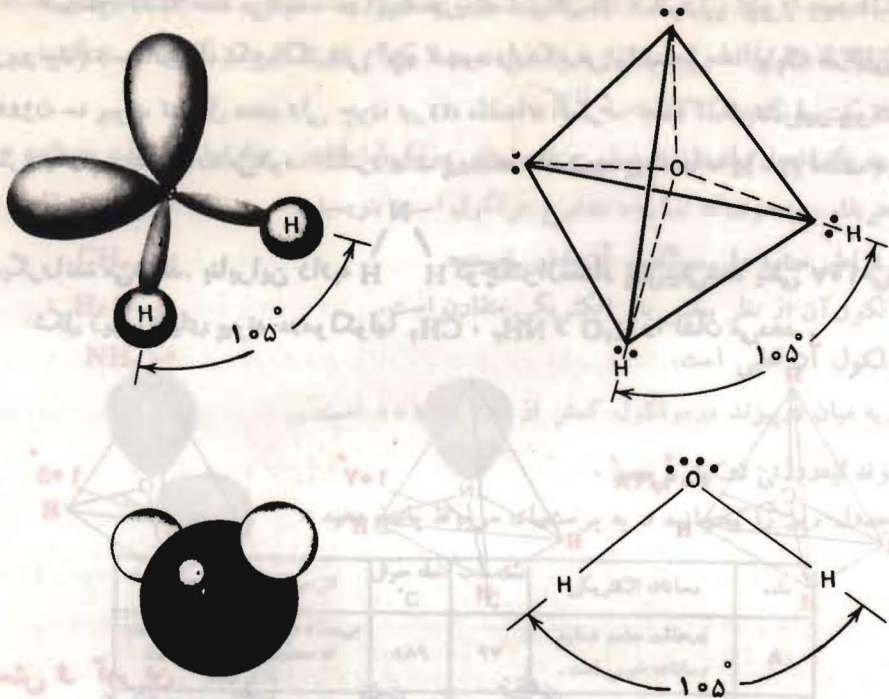


شکل زیر اربیتالهای چهارگانه sp^3 اکسیژن را قبل از تشکیل پیوند با ایدروژنها و بعد از آن نشان می دهد.

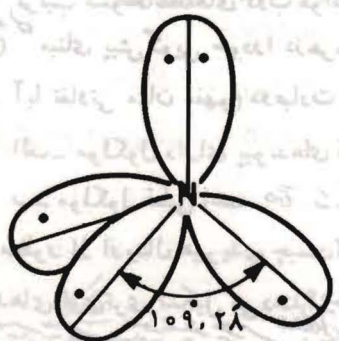
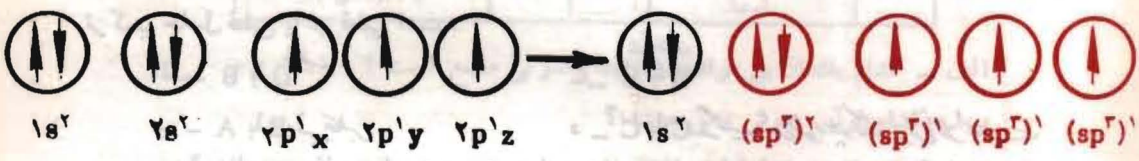


همان طور که در شکل نشان داده شده است ، زوایای پیوندی برای اربیتالهای sp^3 در مورد اکسیژن نیز $109^\circ, 28'$ است ولی دو جفت الکترون غیر پیوندی بر روی اکسیژن باقی می ماند که در تشکیل پیوند $O-H$ شرکت نمی کنند و دو اربیتال sp^3 را اشغال می نمایند . چون جفت الکترونهاى پیوندی مستقیماً تحت تأثیر دو هسته قرار می گیرند ، تحرك کمتری دارند و فضای کوچکتری اشغال می کنند. در صورتیکه جفت الکترونهاى غیر پیوندی بیشتر تحت تأثیر يك هسته بوده و از این رو آزادی تحرك بیشتری دارند و فضای بزرگتری را اشغال می کنند. دافعه نسبتاً زیاد میان الکترونهاى غیر پیوندی باعث افزایش فاصله میان آنها شده و در نتیجه آنها را به الکترونهاى پیوندی نزدیکتر می نماید . با این ترتیب انتظار داریم که جفت الکترونهاى پیوندی در دو پیوند $(O-H)$ ، مطابق شکل بالای صفحه بعد اندکی به یکدیگر نزدیک شوند و از مقدار $109^\circ, 28'$ کمتر گردند . همانطوریکه در ابتدا گفته شد ، شواهد تجربی نیز نشان می دهد که این زاویه در حدود 105° است .

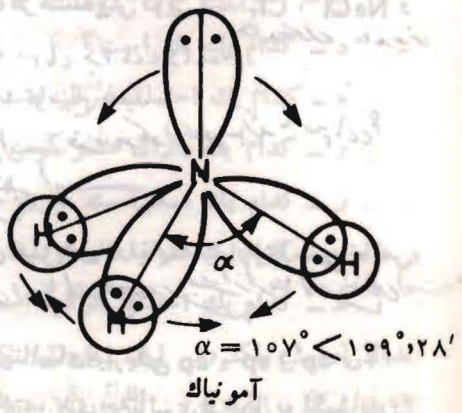
ب - بررسی زاویه پیوندی در مولکول آمونیاک : اگر برای اتم نیتروژن در آمونیاک نیز فقط



هیبریداسیون sp^3 در نظر گرفته شود، مقدار زاویه H-N-H پیش بینی شده باید $109^\circ, 28'$ باشد. آرایش الکترونی اتم نیتروژن در حالت عادی و در حالت هیبریداسیون sp^3 به قرار زیر است:



چهار اربیتال هیبریدی sp^3 اتم نیتروژن

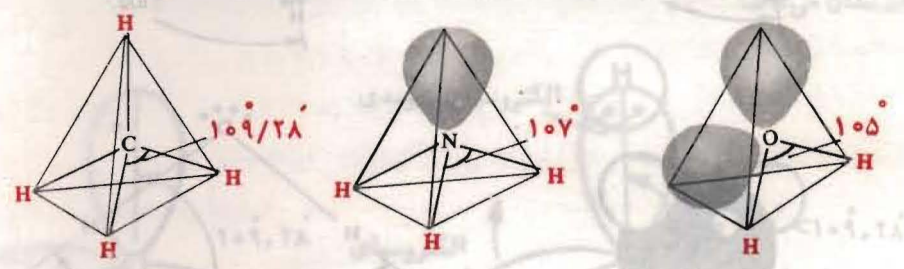


آمونیاک

همانطور که ملاحظه می‌شود، در اینجا نیز یک اربیتال دو الکترونی sp^2 (جفت الکترون غیر پیوندی) و سه اربیتال تک الکترونی sp^2 وجود دارد که می‌توانند با سه اتم یک ظرفیتی مانند نیدروژن سه پیوند تشکیل دهند ولی چون نیروی دافعه‌ای از طرف جفت الکترون غیر پیوندی بر الکترونها پیوندی وارد می‌شود، الکترونها پیوندی و در نتیجه پیوندهای N-H قندی به سمت یکدیگر رانده می‌شوند. بنابراین زاویه H-N-H کوچکتر از مقدار پیش‌بینی شده یعنی 107° می‌شود.



شکل زیر زوایای پیوند در مولکولها CH_4 ، NH_3 و H_2O را نشان می‌دهد.



پرسش و تمرین

۱- به سری CH_4 ، CH_2Cl ، $CHCl_2$ و CCl_4 که همگی ساختمان چهاروجهی دارند، توجه کنید. در چه مواردی، مولکول قطبی و در چه مواردی غیر قطبی است؟

۲- چنانچه عددهای اتمی عناصر A، B، C و D به ترتیب ۶، ۹، ۱۰ و ۱۱ باشد، فرمول ماده‌ای را که احتمالاً از ترکیب دو عنصر زیر تشکیل می‌شود، بنویسید. در هر مورد تعیین کنید که

ترکیب حاصل قطبی یا غیر قطبی است؟

الف- B با D *قطب*
ب- A با B *غیر قطبی*

ج- B با B *قطبی*
د- C با C *قطبی*

۳- ترتیب صعودی نقطه‌های ذوب مواد زیر را که دارای کلر هستند پیش‌گویی کنید $NaCl$ و CCl_4 *باید توجه کرد*

$NaCl > CCl_4 > Cl_2$ *چون مولکول قطبی است*

۴- آیا تفاوتی میان مفهوم دو عبارت زیر وجود دارد؟ توضیح دهید.

الف- مولکول دارای پیوندهای قطبی است. *شکل است*
ب- مولکول قطبی است. *صحت را در پیوند قطبی است*

۵- منظور از اربیتال هیبریدی چیست؟ چرا اربیتال‌های هیبریدی در مقایسه با اربیتال‌های خالص، پیوندهای قوی‌تری تشکیل می‌دهند؟ *چون میزان هیبریداسیون اربیتال‌ها بیشتر است*

۶- شکل مولکول‌هایی را که اتم مرکزی آنها دارای اربیتال‌های هیبریدی sp ، sp^2 و sp^3 می‌باشد رسم و با یکدیگر مقایسه کنید. وجود اربیتال هیبریدی غیر پیوندی چه تأثیری در شکل مولکول دارد؟ *پیوند غیر هیبریدی را تغییر شکل مولکول تغییر می‌دهد*

SP³
SP²
SP

۱۰
۱۳
۱۹, ۲۸

۱۳
۱۴
۲

BeCl₂
BeCl₂
CCl₄



- ۷- با وجود این که نیتروژن، کربن و اکسیژن همگی اریتمالهای هیبریدی sp² پدید می آورند، چرا NH₃ و H₂O قطبی و CH₄ غیر قطبی است؟ کدام يك از این مولکولها در تشکیل پیوند داتیو شرکت می کنند؟ $NH_3 \rightarrow H_2O$
- ۸- هر يك از جبهه های زیر توصیفی برای برخی مولکولها است. عبارتها را بدقت بخوانید و در کنار هر يك، دو حرف که نماینده دوزنوع مولکول است بنویسید:
- الف- BeF₂ ب- CH₄ ج- H₂O د- NH₃
- پيوند قطبی دارد ولی مولکول آن قطبی نیست.
- مولکول آن از نظر بخش بار الکتریکی متقارن است.
- مولکول آن قطبی است.
- زاویه میان دو پیوند در مولکول کمتر از ۲۸'، ۱۰۹° است.
- پیوند لیدروژنی تشکیل می دهد.
- جدول زیر را بخوانید و به پرسشهای مربوط پاسخ دهید:

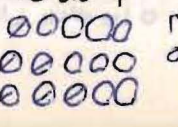
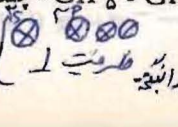
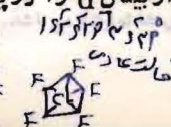
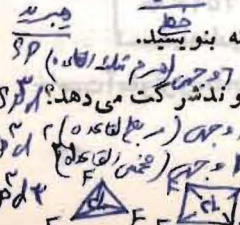
ماده	رسانای الکتریکی	نقطه ذوب °C	نقطه جوش °C	اثر حرارت بر آن (در هوا)
A	در حالت جامد مایع رسانای خوبی است.	۹۷	۸۸۹	می سوزد و نومی اکسید پدید می آورد که محلول آن در آب خاصیت بازی دارد
B	رسانا نیست	۱۱۳	۴۴۴	می سوزد و نومی اکسید پدید می آورد که محلول آن در آب خاصیت اسیدی دارد
C	رسانا نیست	۵	۸۰	می سوزد در بخارات حاصل از سوختن آن گازی وجود دارد که آب آهک را کدر می کند
D	در حالت جامد رسانا نیست در حالت مذاب رسانای خوبی است	۸۰۰	۱۴۱۳	ذوب می شود ماده جدیدی به وجود نمی آید.

- الف - کدام يك از این مواد در شرایط معمولی مایع است؟
- ب - کدام در آب جوش، می جوشد؟
- ج - کدام يك در دما زنی زیاد از تغییرات دما، به صورت مایع باقی می ماند؟
- د - کدام يك فلز است؟
- ه - کدام يك احتمالاً غیر فلز است؟
- و - کدام يك دارای عنصر کربن است؟
- ز - کدام يك ممکن است کلرید سدیم باشد؟
- ح - کدام يك در هوا اضافه وزن پیدا می کند؟
- ط - کدام يك احتمالاً گوگرد است؟

۱۰- آرایش الکترونی P, S, Si, Al را در حالت های عادی و برانگیخته بنویسید.

۱۱- اتم کلر برای تشکیل مولکول های CCl₄ و CCl₃F، چند اریتمال d را در پیوندش شرکت می دهد؟

مولکول
CCl₄
CCl₃F
CCl₂F₂
CClF₃



۳
۵
۷

فصل دوم

غیر فلزها

۱- پیش گفتار :

همان طور که از سال گذشته به یاد دارید فلزات عناصری هستند که خارجی ترین تراز الکترونی اغلب آنها از نوع s می باشد که می تواند یک یا حداکثر دو الکترون داشته باشد. فلزات به علت بزرگ بودن شعاع اتمی (در مقایسه با غیر فلزات) از نظر شیمیایی به از دست دادن الکترون تمایل دارند و فلزهای اصلی، در این عمل به آرایش الکترونی گاز بی اثر نزدیکتر بخود می رسند. غیر فلزها نیز که الکترونهاى بیشتری در سطح انرژی خارجی دارند و اربیتالهای تراز p لایه ظرفیت آنها پُر نشده است، از راه گرفتن الکترون و تولید یون منفی و یا به اشتراک گذاشتن یک یا چند الکترون لایه ظرفیت خود به آرایش الکترونی پایدار گازهای بی اثر نزدیکتر بخود می رسند.

از سال دوم به یاد دارید که غیر فلزها در حالت جامد برخلاف فلزها معمولاً شکننده بوده و رسانای الکتریسیته نیستند و از نظر شیمیایی اکسید آنها خواص اسیدی دارد.

همچنین از سال دوم به یاد دارید که در هر گروه از جدول تناوبی از بالا به پایین خاصیت فلزی زیادتر شده و خاصیت غیر فلزی کاهش می یابد. به همین علت در بیشتر گروههای غیر فلزی که در این فصل بررسی خواهیم کرد، عناصر پائین خانواده تا اندازه ای خاصیت فلزی نشان می دهند.

عناصر گروه هفتم - هالوژنها

۲- بررسی عمومی

این گروه شامل فلوئور ، کلر ، برم ، ید و استاتین می باشد. از شیمی سال دوم به یاد دارید که این عناصر غیر فلزاتی هستند با فعالیت شیمیایی زیاد که آنها را هالوژن (نهکزا) می نامند.

۱- به یاد دارید که برخی عناصر گروه سوم که در اربیتال p لایه ظرفیت یک الکترون دارند، اغلب خاصیت آمفوتری نشان می دهند.

هالوژنها به دلیل فعالیت شیمیایی زیادی که دارند ، در طبیعت فقط به صورت ترکیب یافت می شوند . هالوژنها به حالت آزاد اغلب سمی و خطرناک هستند در صورتی که ترکیبات آنها در تأمین سلامت و رفاه انسان نقش مهمی دارند. به عنوان مثال مایع فراری که برای ایجاد سرما در قسمت خنک کننده یخچال مورد استفاده است و فریون نام دارد و بعضی از پلاستیکها از ترکیبات فلورئور می باشد. نمک طعام ، بسیاری از حشره کشها مانند D.D.T. ، مواد رنگبر ، برخی از مواد اسیدی و بعضی از پلاستیکها مانند P.V.C. دارای کلر هستند. در فیلم عکاسی و برخی از داروهای آرام بخش از ترکیبات برم استفاده شده است. بالاخره تیروکسین ، ترکیب ید داری است که ازغده تیروئید ترشح می شود و در بسیاری از اعمال حیاتی نقش مهمی دارد .

برخی از خاصه های هالوژنها را در برنامه سال دوم بررسی کرده اید. با استفاده از جدول زیر می توان برخی خواص این عناصر را توجیه کرد :

جدول مشخصات هالوژنها

فلورئور F	کلر Cl	برم Br	ید I	
۹	۱۷	۳۵	۵۳	عدد اتمی
زرد	زرد مایل به سبز	قرمز قهوه ای	بنفش	رنگ در حالت گازی
گاز	گاز	مایع	جامد	حالت فیزیکی در شرایط عادی
$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$4s^2 4p^5$	$5s^2 5p^5$	آرایش الکترونی در خارجی ترین سطح انرژی
۴۰۱	۲۹۷	۲۷۳	۲۴۱	انرژی نخستین یونیزاسیون (kcal/mol)
۴	۳	۲/۸	۲/۵	الکترونگاتیوی
۰/۶۲	۰/۹۹	۱/۱۴	۱/۳۳	شعاع اتمی (Å)
۱/۳۶	۱/۸۱	۱/۹۵	۲/۱۶	شعاع یونی (Å)
-۲۳۳	-۱۰۲	-۷/۳	۱۱۳	نقطه ذوب (°C)
-۱۸۸	-۳۴/۶	۵۸	۱۸۳	نقطه جوش (°C)
+۲/۸۷	+۱/۳۶	+۱/۰۶	+۰/۵۳	پتانسیل الکترودی (°E°)

این مقادیر برای نیمه واکنش $X_2 + 2e^- \rightarrow 2X^-$ (احیای هالوژن) می باشد.

بررسی جدول و توجیه برخی تغییرات منظم و خواص هالوژنها - مقایسه آرایش الکترونی خارجی ترین سطح انرژی هالوژنها نشان می دهد که هر یک از این عناصر یک الکترون کمتر از گاز بی اثر بعدی خود دارد . به همین دلیل هالوژنها آمادگی زیادی برای دریافت یک الکترون و تشکیل یون هالید دارند .

پرسش ۱- با استفاده از جدول تناوبی ، گازی اثر بعد از هر یک از هالوژنها را مشخص کرده ، آرایش الکترونی آخرین تراز آنها را رسم کنید .

الکترونگاتیوی زیاد و آسانی تبدیل اتمهای هالوژن (X) به یون هالید (\bar{X}) را می توان به کم بودن شعاع اتمی این عناصر ربط داد .

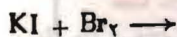
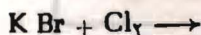
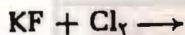
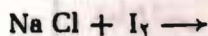
چنان که در جدول صفحه قبل ملاحظه می شود ، تمایل اتمهای هالوژن به جذب الکترون و تشکیل یون هالید با زیاد شدن عدد اتمی کم می شود .

پرسش ۲- جدول صفحه قبل نشان می دهد که با زیاد شدن عدد اتمی ، شعاع اتمی نیز افزایش می یابد .

آیا می توانید علت این افزایش را بیان کنید؟ چه دلیلی می توان برای کم شدن الکترونگاتیوی این عناصر از فلورئور تا ید بیان کرد؟ چه دلیلی می توان برای کاهش تدریجی انرژی یونیزاسیون ارائه داد ؟ چرا نقطه جوش و نقطه ذوب هالوژنها از فلورئور تا ید افزایش می یابد ؟

پرسش ۳- از سال دوم به یاد دارید که فعالیت شیمیایی هالوژنها با زیاد شدن جرم اتمی کم می شود . آیا تغییرات E° در جدول این موضوع را تأیید می کند ؟ احیاء شدن ید و تبدیل آن به یون یدید آسانتر است یا احیاء شدن کلر و تبدیل آن به یون کلرید؟

پرسش ۴- از واکنشهای زیر هر یک را که انجام پذیر است ، کامل و موازنه کنید . در هر مورد علت انجام پذیر بودن و یا انجام پذیر نبودن واکنش را ذکر کنید :



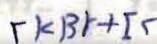
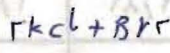
نیست

نیست

نیست

هست

هست



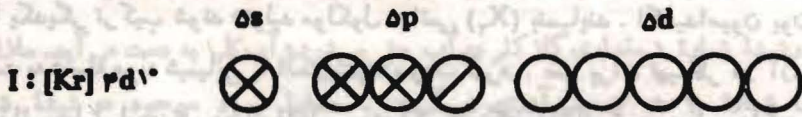
پرسش ۵- با توجه به اطلاعات داده شده در جدول صفحه قبل و استفاده از خصوصیات تناوبی عناصر ، آیا می توانید پیشگوییهای درباره حالت فیزیکی ، انرژی یونیزاسیون ، الکترونگاتیوی و نقطه ذوب استاتین انجام دهید ؟

می دانید که هر چه تفاوت الکترونگاتیوی دو عنصر بیشتر باشد ، پیوند میان آنها خصلت یونی

بیشتری دارد. هالوزنها به علت دارا بودن الکتروننگاتیوی زیاد با بسیاری از فلزها می‌توانند نمکهای دوتایی (هالید فلزی) با خصلت یونی تولید کنند.

فعالیت ۱- با مراجعه به جدول الکتروننگاتیوی ضمیمه شماره ۵، چند نمک هالید را مثال بزنید که خصلت یونی آنها زیاد باشد (برای مثال تفاوت الکتروننگاتیوی دو عنصر آن از ۲ بیشتر باشد).
 کلسیم، برم و ید می‌توانند با عنصرهای الکتروننگاتیوی تر از خود مانند اکسیژن و فلوئور ترکیب شوند و ترکیبهای کووالانسی با اعداد اکسیداسیون متنوع تولید کنند. از جمله ترکیبهای ید با فلوئور، هپتافلوراید ید IF_7 است.

آرایش الکترونی ید در حالت عادی بصورت زیر است:

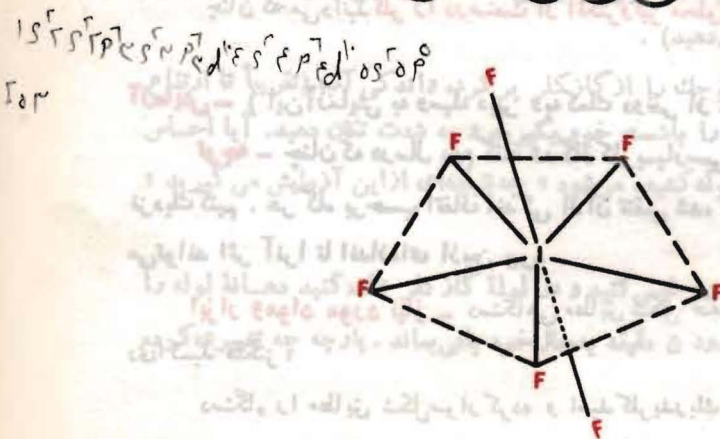


با توجه به آرایش الکترونی ید، این عنصر برای آن که بتواند هفت ظرفیتی شود باید از هفت اربیتال لایه خارجی اتم‌های خود استفاده کند یعنی سه اربیتال از اربیتالهای خالی $5d$ خود را نیز مورد استفاده قرار دهد.

می‌دانید که در بعضی شرایط عناصر می‌توانند با گرفتن مقدار کمی انرژی، الکترونهای خود را به اربیتالهای خالی نزدیک منتقل کنند. این حالت را اصطلاحاً حالت **برانگیخته** می‌نامند. آرایش الکترونی ید را در حالت برانگیخته جهت تشکیل مولکول IF_7 به صورت زیر می‌توان نوشت:



شکل مولکول IF_7 چنین است:



فعالیت ۲ - ید علاوه بر هپتافلورئورید ید می تواند بنتافلورئورید ید (IF_7)، تری فلورئورید ید (IF_3) و مونو فلورئورید ید (IF) نیز تولید کند. آرایش الکترونی ید را هنگام تشکیل این ترکیبات معین کنید و توضیح دهید که در هر مورد چند اربیتال d در تشکیل پیونده شرکت می کند.

پرسش - توضیح دهید که چرا فلورئور در ترکیبات خود، فقط عدد اکسیداسیون ۱ - دارد و برخلاف عنصرهای دیگر خانواده خود عددهای اکسیداسیون ۱ +، ۳ +، ۵ +، ۷ + ندارد؟

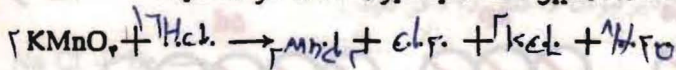
۳- تهیه کلرو بورسی برخی خواص آن

می دانیم که هالوژنها در طبیعت به صورت یون هالید درحالهای فلزی وجود دارند. برای آزاد کردن آنها از این ترکیبات، باید یون هالید (X^-) را اکسید کرد تا اتمهای هالوژن آزاد شده بتواند با یکدیگر ترکیب شوند و تولید مولکول دو اتمی (X_2) بنمایند. اکسیداسیون یون هالید ممکن است به وسیله مواد شیمیایی یا الکتریسته صورت گیرد. مثلاً برای تهیه کلر در آزمایشگاه می توان از اثر محلول اسید کلریدریک غلیظ بر دی اکسید منگنز استفاده کرد. در این واکنش علاوه بر کلر، آب و کلرید منگنز (II) نیز تولید می شود.

تمرین ۱ - معادله شیمیایی واکنش اثر اسید کلریدریک بر دی اکسید منگنز را نوشته و با مشخص کردن عنصرهای اکسید شده و احیا شده و محاسبه تغییر درجه اکسیداسیون آنها، معادله واکنش را موازنه کنید.

$$MnO_2 + 4HCl \rightarrow Cl_2 + MnCl_2 + 2H_2O$$

تمرین ۲ - راه ساده تر تهیه گاز کلر در آزمایشگاه اثر دادن محلول غلیظ اسید کلریدریک بر پرمنگنات پتاسیم است. محصولات دیگر این واکنش، کلرید پتاسیم، کلرید منگنز (II) و آب است. معادله واکنش را نوشته و با استفاده از تغییر عدد اکسیداسیون آن را موازنه کنید:



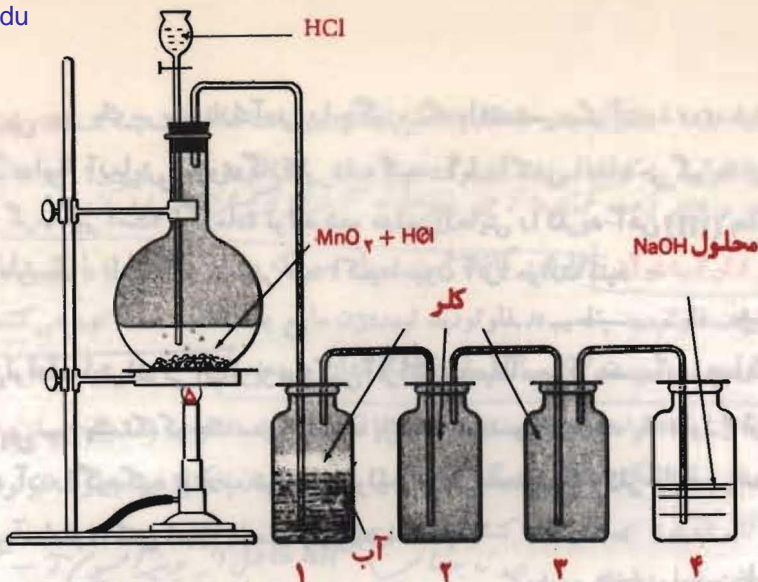
چنان که می دانید کلر را در صنعت از الکترولیز محلول غلیظ نمک طعام بدست می آورند.

آزمایش - (این آزمایش به وسیله دیر و به کمک دفتر از دانش آموزان انجام می گیرد.)

توجه - چنان که در سال دوم گفته شد گاز کلر بسیار سمی است و نباید آنرا به بینی و دهان خود نزدیک کنیم. هر گاه بر حسب اتفاق اندکی از آن تنفس شده، بوییدن پنبه آغشته به محلول آمونیاک می تواند اثر آنرا تا اندازه ای از بین ببرد.

ابزار و مواد مورد نیاز - دستگاهی مطابق شکل صفحه بعد، محلول غلیظ اسید کلریدریک و دی اکسید منگنز.

دستگاه را مطابق شکل سوار کرده و اسید کلریدریک را کم کم بر دی اکسید منگنز اثر دهید.



دستگاه تهیه و جمع آوری گاز کلر از آلر اسید کلریدریک بر دی اکسید منگنز

درشیشه شماره ۱ مقداری گاز کلر در آب حل می شود و آب کلر به دست می آید. مازاد کلر در شیشه های شماره ۲ و ۳ جمع آوری می گردد . محلول سود موجود در شیشه شماره ۴ نیز باقیمانده گاز کلر را جذب می کند و مانع پراکنده شدن آن در فضای اطراف و آلودگی هوا می گردد .

آزمایشهای با کلر - در سال دوم با برخی خواص کلر آشنا شدید . اکنون با استفاده از گاز کلر جمع آوری شده در شیشه های شماره ۲ و محلول آب کلر به دست آمده درشیشه شماره ۱، می توانید آزمایشهای زیر را انجام دهید و گزارش کار آزمایشها را همراه با پاسخ پرسشهای موجود در متن کتاب ، در دفترچه آزمایشگاه خود بنویسید .

ابزار و مواد مورد نیاز - لوله آزمایش ، دستگاه تهیه تیدروژن ، نخ یا پارچه رنگی ، سیم نازک آهنی ، فلز سدیم ، شمع معمولی ، کاغذ تورنسل ، محلول نیترات نقره ، کلرید کلسیم ، گاز کلر و محلول آن (برای پر کردن لوله های کوچک آزمایش از گاز کلر ، می توانید آنها را به جای شیشه شماره ۱ در دستگاه تهیه کلر قرار دهید) .

آزمایش ۱ - یک لوله آزمایش کوچک را از گاز کلر پر کرده و اندکی آب (تقریباً تا ارتفاع یک سانتیمتر) در آن بریزید . دهانه لوله را با شست خود بگیرید و به شدت تکان دهید . آیا احساس می کنید که شست شما اندکی به درون لوله کشیده می شود ؟ چه نتیجه ای از این آزمایش می گیرید ؟ آیا گاز کلر در آب حل می شود ؟

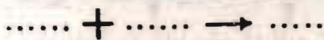
آزمایش ۲ - یک تکه پارچه رنگی را خیس کنید و در لوله گاز کلر وارد کنید دهانه لوله را با یک چوب پنبه ببندید و بگذارید در حدود ۵ دقیقه به حال خود باقی بماند . پارچه چه تغییری کرده است ، چه نتیجه ای می گیرید ؟

آزمایش ۴- يك سرسيم نازك آهنی را با گیره نکه داشته و سردیگر آن را روی شعله گذاشته کنید و فوراً در لوله آزمایش محتوی گاز کلر وارد کنید. آیا واکنش انجام می گیرد؟ این واکنش گرمازا یا گرماگیر است؟ اگر ماده تولید شده در این آزمایش را کلرید آهن (III) بدانیم معادله واکنش را بنویسید و با استفاده از تغییر عدد اکسیداسیون آنرا موازنه کنید :

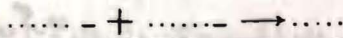


در این لوله آزمایش اندکی آب بریزید و کمی آنرا تکان بدهید، محلول به دست آمده چه رنگی دارد؟

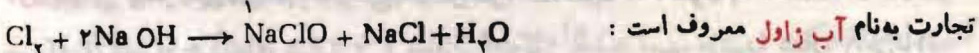
آزمایش ۳- يك تکه کوچک سدیم را روی يك قطعه پنبه سوز (توری پنبه سوز) قرار دهید و به کمک شعله آن را گرم کنید تا ذوب شود و يك لوله آزمایش محتوی گاز کلر را به سرعت روی آن برگردانید ، معادله واکنش انجام شده را بنویسید .



آزمایش ۵- گاز هیدروژن را که از لوله باریکی بیرون می آید شعله ور کنید (با طرز تهیه هیدروژن در سالهای گذشته آشنا شده اید) و در يك لوله آزمایش پر از گاز کلر وارد کنید . آیا شعله خاموش می شود؟ چرا؟ پس از پایان آزمایش ، يك کاغذ تورنسل خیس را جلوی دهانه لوله آزمایش بگیرید. چه تغییری مشاهده می کنید؟ معادله واکنش را بنویسید :



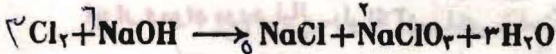
تمرین ۱- سود سرد و کلر طبق واکنش زیر بر یکدیگر اثر می کنند و محلولی تولید می کنند که در



در واکنش فوق چه عنصری اکسید و چه عنصری احیا شده است ؟

تمرین ۲- سود گرم و کلر طبق واکنش زیر بر یکدیگر اثر می کنند :

آنرا با استفاده از تغییر عدد اکسیداسیون موازنه کنید.

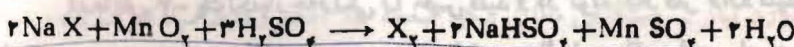


۴- تهیه و خواص سایر هالوژنها

هر گاه محلول هریک از اسیدهای هالوژن دار در دسترس باشد می توانیم مانند آنچه در مورد کلر عمل کردیم ، اسید هالوژن دار را باریک اکسید کننده مناسب اثر دهیم و به هالوژن مورد نظر برسیم. در عمل به جای اسید هالوژن دار از مخلوط اسید سولفوریک غلیظ و یک هالید استفاده می کنند.

تهیه فلوئور با این روش ممکن نیست و فقط از راه الکترولیز می توان آنرا به دست آورد. تهیه

عمومی هالوژنها را می توان با واکنش زیر نشان داد :



۱- هیپوکلریت سدیم یا کلرات (I) سدیم ۲- کلرات سدیم یا کلرات (V) سدیم

پرسش ۱- با مراجعه به جدول پتانسیل الکترودی استاندارد (ضمیمه شماره ۷) توضیح دهید

چرا تهیه فلوئور به کمک مواد اکسید کننده با روش ذکر شده عملی نیست؟ *چون خوداز اکسید کننده ها است و هیچ اکسید کننده ای نتواند آن را از ترکیب فلورین آزاد کند*

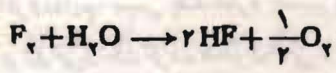
فلوئور و ترکیبات آن - فلوئور گازی است بسیار سمی که در صنعت آنرا از الکترولیز محلولی که از حل کردن فلوئورید پتاسیم در فلوئورید تیدروژن مایع بدست آمده است تهیه می کنند . (فرمول این محلول را به صورت KF ، HF یا KHF_2 نشان می دهند).

پرسش ۲- با استفاده از جدول پتانسیل الکترودی استاندارد (ضمیمه شماره ۷) و مفهوم

رقابت مواد برای الکترون گیری بگوئید که چرا نمی توان از الکترولیز محلول فلوئورید تیدروژن در آب، گاز فلوئور تهیه کرد؟ واکنشهای الکترولیز محلول فلوئورید تیدروژن در آب را بنویسید و محصولات عمل را نام ببرید. *چون یونها OH^- حاصل از یونیزاسیون آب - همه آنها نسبتاً از F^- اکسید پذیرتر هستند و هیچ اکسید کننده F_2 آزاد نمی کند. گاز تئونه و گاز SO_2 از فلورید اکسید می کنند.*

بی اثری هستند در **خنک کننده بخچا**ها به عنوان سرد کننده مصرف می شوند. همچنین از این مواد در موارد گوناگون به عنوان حامل مواد در « اسپری » (Spray) ها مانند **حشره کشها، رنگها و فیکساتورمو**، استفاده می کنند. از آنجا که این گونه مواد در طبیعت از بین نمی روند و به وسیله هیچ باکتری تجزیه نمی شوند، جزء **مواد آلوده کننده محیط زیست** به شمار می روند. هم اکنون توصیه هایی به عمل آمده است که از مصرف آنها در اسپری ها خودداری شود. **تفلون (Teflon)** که از ترکیبات فلوئور دار است نوعی پلاستیک مقاوم در مقابل حرارت بوده و به صورت پوشش **نازکی روی ظروف آشپزخانه** به کار می رود و از زنگ زدن آنها جلوگیری می کند.

فعالیت شیمیایی فلوئور خیلی بیشتر از کلر است. مثلاً در مورد کلر دیدیم که در آب حل می شود و واکنش شدیدی صورت نمی گیرد (واکنش انجام شده سریع نیست) ولی اگر گاز فلوئور را در آب وارد کنیم واکنش با تولید شعله انجام می گیرد.



برم و ترکیبات آن - برم در آب دریا به صورت یون برمید وجود دارد. در صنعت برم را به وسیله وارد کردن گاز کلر در آب دریا به دست می آورند.



تقریباً از هر چهارده تن آب دریا یک کیلوگرم برم به دست می آید . قسمت عمده برم برای تهیه برمید اتیلن ($C_2H_4Br_2$) به کار می رود . این ماده را به بنزین اتومبیل می افزایند تا هنگام

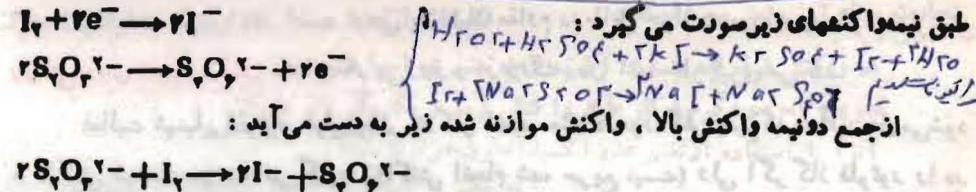
سوختن بنزین در موتور مانع تشکیل رسوب ترکیبات سرب در موتور اتومبیل گردد^۱ (برای به‌سوزی بنزین به آن ترکیبی به نام تترا اتیل سرب $[(C_2H_5)_4Pb]$ اضافه می‌کنند).

ید و خواص آن - ید به‌عنوان **ضد عفونی کننده** (تنتورید، محلول یددر الکل است)، و به‌مقدار کم همراه نمک طعام به صورت یدید سدیم (**نمک طبی یددار** در حدود ۰/۰۲ درصد یدید سدیم همراه دارد) مصرف می‌شود. ترشحات غده تیروئید (تیروکسین) ترکیب یدداری است که در فعالیت سلولهای بدن نقش مهمی دارد. کمبود ید در غذای انسان باعث بیماری گواتر می‌شود.

یدومتری - چون نیمه واکنش $I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$ با E° معادل $+0.53$ ولت، در میان‌های جدول پتانسیل الکتروود استاندارد قرار دارد می‌تواند به‌عنوان اکسید کننده و احیا کننده عمل کند. یعنی ید قادر است که الکترون از احیا کننده‌های بالاتر از خود بگیرد و آنها را اکسید نماید. مثال آشنای این واکنش ترکیب ید با پودر آلومینیم^۲ است: $2Al + 3I_2 \rightarrow 2AlI_3$ برعکس، یون یدید می‌تواند با از دست دادن الکترون به اکسید کننده‌های پائینتر از خود در جدول E° ، آنها را احیا کند. مانند اثر احیا کنندگی یون I^- در واکنش $2I^- + Cl_2 \rightarrow I_2 + 2Cl^-$.

آمادگی ید برای مبادله الکترون، مبنای یک سلسله سنجشهای آزمایشگاهی است که یدومتری

نامیده می‌شوند. یدومتری معمولاً به سنجشهایی گفته می‌شود که در آن یک ماده اکسید کننده از محلول یدید پتاسیم، ید آزاد می‌کند و ید آزاد شده را معمولاً در مجاورت چوب نفاخته با یک محلول دارای فلزات معین از تیوسولفات سدیم می‌سنجند. احیای ید و اکسید شدن یون تیوسولفات



Handwritten notes:
 $2H_2SO_4 + 4I^- + 2K_2S_2O_8 \rightarrow 2K_2SO_4 + I_2 + 2H_2O$
 $I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + 2Na_2S_2O_4$
 (تیسرین سنجش)

تمرین - مقداری یدید پتاسیم را در آب حل کرده و به محلول حاصل اندکی اسید سولفوریک افزوده ایم. سپس چند قطره چسب نشاسته ریخته و $100^\circ C$ محلول پراکسید تییدروژن اضافه کرده ایم. برای بی‌رنگ کردن محلول آبی رنگ حاصل $100^\circ C$ محلول تیوسولفات سدیم دسی نرمال مصرف شده است. فرمول واکنشهای انجام شده را بنویسید و نرمالیه آب اکسیژنه را معین کنید.

۱ - نتیجه این عمل را می‌توان برمید سرب ($PbBr_2$) دانست که همراه گازهای حاصل از سوختن بنزین در هوا پراکنده شده باعث آلودگی هوا می‌گردد. به نظری رسد که انسان ترجیح داد است، ترکیبات سرب در بدن او رسوب کند ولی در موتور اتومبیل رسوب نکند.

۲ - این آزمایش به خاطر پراکنده شدن بخارات سمی ید، باید در فضای آزاد یا در زیر هود انجام گیرد.

۵- هالیدهای هیدروژن

برای تهیه هالیدهای هیدروژن در مورد کلروفلوئور و می توان از ترکیب مستقیم هالوژن و هیدروژن استفاده کرد:



مثلاً برای تهیه کلرید هیدروژن از همین روش استفاده می کنند :

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$$

روش دیگر تهیه این هالیدها اثر اسیدسولفوریک بر هالیدهای فلزی است :

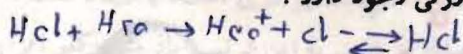


تمرین ۱- شکل دستگاه مناسبی را رسم کنید که بتوان در آن اثر اسیدسولفوریک بر نمک طعام ، کلرید هیدروژن تهیه کرد . واکنش لازم را بنویسید .

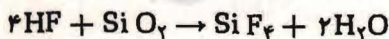
تمرین ۲- جدول زیر نقطه جوش هالیدهای هیدروژن را نشان می دهد .

فرمول هالید هیدروژن	HF	HCl	HBr	HI
نقطه جوش (°C)	۱۹/۴	-۸۵/۱	-۶۶/۷	-۳۵/۴

دماهای جوش را به درجه کلوین تبدیل کنید و نمودار تغییرات نقطه جوش این هالیدها را بر حسب عدد اتمی هالوژن رسم کنید . علت نظم ویی نظمی به دست آمده در نمودار را توجیه کنید . آزمایشهای مختلف نشان داده است که میانگین جرم مولکولی گاز فلئورید هیدروژن در دمای معمولی در حدود ۵۰ است . چون جرم مولکولی HF برابر ۲۰ است ، پس باید قبول کرد که فلئورید هیدروژن در حالت گازی به صورت مولکولهای H_2F_2 و H_4F_4 به نسبت مساوی است . در این مورد جرم مولکولی آنها بترتیب ۴۰ و ۶۰ می شود . این مطلب می رساند که حتی در حالت گازی ، بین مولکولهای HF پیوند هیدروژنی وجود دارد .

**۶- لیتراسیدهای هالوژن دار**

از حل کردن هالیدهای هیدروژن در آب محلولهایی به دست می آیند که خاصیت اسیدی دارند . در سال گذشته با چگونگی حل شدن و یونیزه شدن گاز کلرید هیدروژن در آب آشنا شدید و از خواص اسید کلریدریک به اندازه کافی آگاهی دارید . محلول اسید فلئوریدریک تنها اسیدی است که می تواند بر شیشه اثر کند . ماده اساسی و مهم در ساختمان شیشه، SiO_2 (سیلیس یا دی اکسید سیلیسیم) می باشد . واکنش اثر اسید فلئوریدریک بر سیلیس را می توان به صورت زیر نوشت :



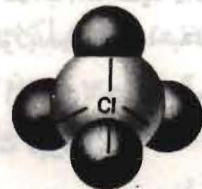
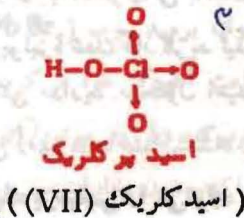
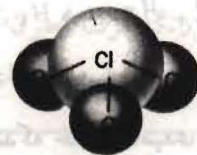
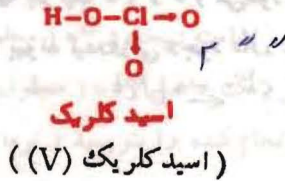
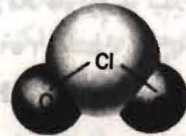
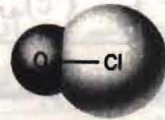
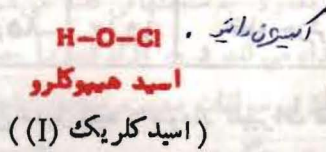
برای نگهداری اسید فلوروپدیك از ظرفی که پوشش تفلونی دارند استفاده می کنند
می دانید که اسید کلرپدیك درمعدن انسان وجود دارد و به همین فضاكمك می کند. این اسید یکی از
اسیدهای مهم آزمایشگاه است .

فعالیت آزمایشگاهی - محلول دقیق اسید کلرپدیك را برهريك از مواد زیر اثر دهید و نتیجه
آزماینها را همراه با واکنشهای انجام شده در دفترچه آزمایشگاه خود یادداشت کنید : محلول

نیدروکسید سدیم ، اکسید کلسیم ، کربنات کلسیم ، تکه های روی ، تکه های آهن و ذرات مس
اسیدها را اکسید ندار فلورونها را اسیدها را فلورونها را در دست نزنید
۷- اکسیدهای هالوژنها

تمام هالوژنها به جز فلورور، اکسیدهایی تولید می کنند که محلول آنها در آب خاصیت اسیدی
دارد . در جدول زیر ، نام و فرمول مولکولی، همچنین فرمول ساختمانی و شکل فضایی مولکول

مدل فضا پرکن آیون فرمول ساختمانی و نام اسید فرمول مولکولی اسید



تعداد اسیون کل
تعداد اسیون هیدروژن
تعداد اسیون اکسیژن
عدد اکسیداسیون اتم مرکزی

هر يك از اكساسيدهای كلر دیده می شود.

علت خاصیت اسیدی آن است که چون اکسیژن الکتروننگاتیو است ، تمایل شدیدی به جذب الکترون دارد. این الکترون ممکن است از کلر یا از تیذروژن جذب شود. چون الکتروننگاتیوی تیذروژن از کلر کمتر است، در نتیجه اکسیژن جفت الکترون پیوندی بین خود و تیذروژن را به نسبت بیشتری جذب می کند. این موضوع باعث می شود که با حل شدن و یونیزه شدن این ماده در آب محلول خاصیت اسیدی پیدا کند.



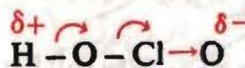
کوچک بودن مقدار ثابت اسیدی (K_a) نشانه ضعیف بودن این اسید می باشد.

در جدول زیر مقادیر K_a برای اکساسيدهای كلر همراه با عدد اکسیداسیون كلر در هر مورد

نشان داده شده است.

نام اسید	اسید هیپو کلرو	اسید کلرو	اسید کلریک	اسید پر کلریک
فرمول اسید	HClO	HClO ₂	HClO ₃	HClO ₄
K_a	$5/6 \times 10^{-8}$	1×10^{-2}	زیاد	خیلی زیاد
عدد اکسیداسیون كلر	+1	+3	+5	+7

چنانکه ملاحظه می شود با افزایش تعداد اتمهای اکسیژن که منجر به بزرگتر شدن عدد اکسیداسیون كلر در اکساسید مربوط شده است، بر قدرت اسیدی افزوده می گردد. توجیه ساده برای این نظام آن است که چون اکسیژن يك عنصر الکتروننگاتیو قوی است، با زیاد شدن تعداد آن، بر میزان جذب الکترون از اتم مرکزی اضافه می شود. به این ترتیب بار مثبت كلر افزایش می یابد (افزایش بار مثبت به صورت بزرگتر شدن عدد اکسیداسیون جلوه می کند) و بر میزان جذب جفت الکترون موجود در پیوند میان تیذروژن و اکسیژن به سمت اکسیژن افزوده می گردد، با این ترتیب آمادگی این پیوند برای شکسته شدن و آزاد کردن پروتون بیشتر می شود:

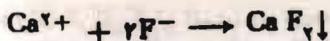


بنابر این، زیاد شدن تعداد اکسیژن، باعث افزایش قطبیت پیوند $\text{H} - \text{O}$ و زیاد شدن قدرت

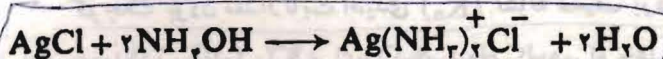
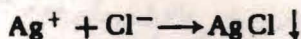
اسیدی می شود.

۸ - طرز شناختن آنیون هالید در محلول

۱ - **فلوئورید** - یون F^- می تواند با یون Ca^{2+} ، رسوب سفید رنگ CaF_2 تولید کند که این رسوب در اسید سولفوریک رقیق ، نامحلول است.



۲ - **کلرید** - یون Cl^- با یون Ag^+ ، رسوب سفید رنگ $AgCl$ تولید می کند که در اسید نیتریک نامحلول است ولی در آمونیاک حل می شود.



۳ - **برمید و یدید** - چون فعالیت شیمیایی برم و ید از کلر کمتر است، همان طوری که در سال دوم دیدید اگر به محلول برمید یا یدید ، آب کلر اضافه کنیم ، برم یا ید آزاد می شود که اگر به محلول حاصل تتراکلرید کربن افزوده و هم یزنیم، برم در تتراکلرید کربن حل شده و قرمز رنگ می گردد ، ید نیز پس از حل شدن در تتراکلرید کربن محلول بنفش رنگی تولید می کند .
می دانید که ید با چسب نشاسته رنگ آبی تولید می کند .



قرمز در تتراکلرید کربن



بنفش در تتراکلرید کربن

عناصر گروه ششم

۹- بررسی عمومی

این گروه شامل اکسیژن ، گوگرد ، سلنیم ، تلور و پولونیم می باشد. اکسیژن اولین عنصر این خانواده نیز از نظر خواص فیزیکی و شیمیایی تا اندازه زیادی با سایر عناصر گروه تفاوت دارد و اهمیت آن برای موجودات زنده بر کسی پوشیده نیست . این عنصر در حدود ۵۰ درصد وزن قشر زمین را تشکیل می دهد .

گوگرد و ترکیبهای آن نیز در طبیعت فراوان است. بسیاری از سنگهای معدن فلزها به صورت سولفید فلز وجود دارند. سنگ گچ $(CaSO_4 \cdot 2H_2O)$ یکی دیگر از ترکیبهای گوگرد است. گوگرد و ترکیبهای آن در ساختن بسیاری از فرآورده های صنعتی مانند کائوچو و کودهای شیمیایی

به کار می رود. جدول زیر برخی خواص عمومی عناصر این خانواده را نشان می دهد.

تلوریم Te	سلنیم Se	گوگرد S	اکسیژن O	
۵۲	۳۴	۱۶	۸	عدد اتمی
جامد	جامد	جامد	گاز	حالت فیزیکی در شرایط عادی
خاکستری	خاکستری	زرد	بی رنگ	رنگ
$5s^2 5p^4$	$4s^2 4p^4$	$3s^2 3p^4$	$2s^2 2p^4$	آرایش الکترونی در خارجی ترین سطح انرژی
۲۰۸	۲۲۵	۲۳۸	۳۱۴	انرژی یونیزاسیون E _۱ کیلوکالری بر مول
۲/۱	۲/۴	۲/۵	۳/۵	الکترونگاتیوی
۱/۳۷	۱/۱۷	۱/۰۴	۰/۶۶	شماره اتمی (A°)
۲/۲۱	۱/۹۸	۱/۸۴	۱/۴۰	شماره یونی (A°) (یون X ^{۲-})
۴۵۰	۲۲۰	۱۱۹	-۲۱۹	نقطه ذوب (°C)
۱۳۹۰	۶۸۰	۴۴۵	-۱۸۳	نقطه جوش (°C)
۶/۲۴	۴/۷۹	۲/۰۷ (هشتوجهی)	۱/۱۴ (در حالت جامد)	جرم حجمی (گرم بر سانتیمتر مکعب)

چون اکسیژن فاکتور ۲ دارد است در نتیجه توانسته ظرفیت ۲+ را تنها با یک اوربیتال در صورتیکه سایر عناصر این گروه ۲ ظرفیت نیاز دارند در حالت عادی ۲ ظرفیت را در حالت برانگیخته ظرفیت ۲+ و ۳+ را در اختیار بگیرند. بررسی برخی تغییر خواص عناصر و سعی در توجیه آنها - چنان که ملاحظه می شود در این

گروه از عناصر نیز تغییرات خواص نسبتاً منظم است. برای مثال ، با افزایش عدد اتمی، انرژی یونیزاسیون کم می شود و وزن حجمی افزایش می یابد .

پرسش ۱- با افزایش عدد اتمی ، چه تغییری در الکترونگاتیوی عناصر این گروه روی می دهد ؟ يك توجه برای پاسخ خود بیان کنید. *جامد الکترونگاتیوی کاهش یابد چنانچه با افزایش عدد اتمی*

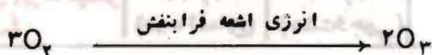
پرسش ۲- با افزایش عدد اتمی، نقطه های ذوب و جوش عناصر این گروه چه تغییری می کنند؟ *نقطه ذوب و جوش آنها از یکدیگر کوچکتر می شود چون در این گروه از بالا به پایین با افزایش عدد اتمی خاصیت فلزی زیاد می شود*

پرسش ۳- با استفاده از جدول تناوبی عناصر ، آرایش الکترونی گاز بی اثر هم دوره هریک از عناصر گروه ششم را بنویسید . چند الکترون باید به هریک از عناصر این گروه اضافه شود تا به آرایش الکترونی گاز بی اثر بعد از خود برسد ؟

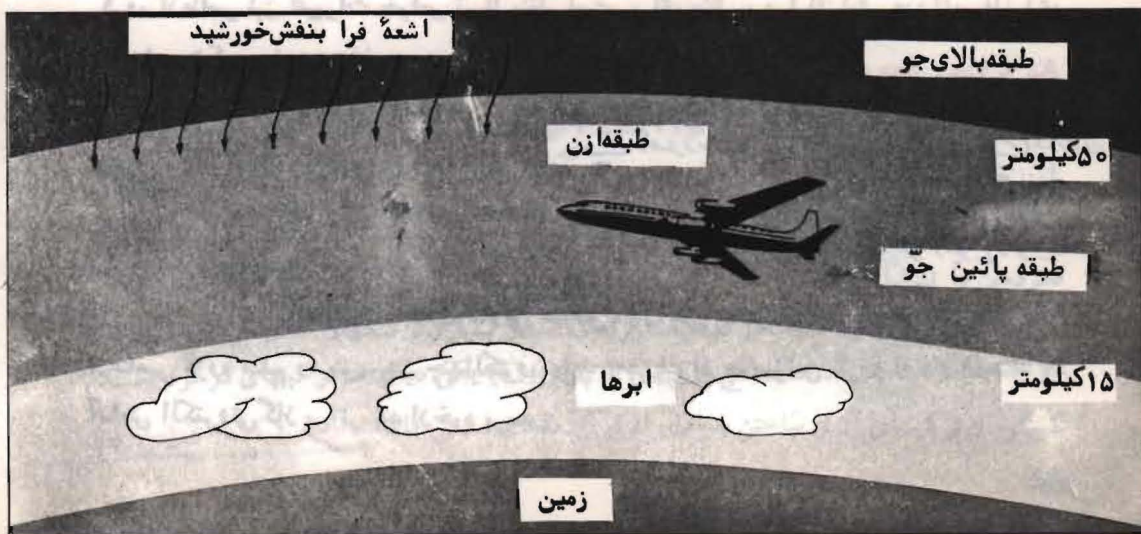
در این گروه از عناصر، اکسیژن و گوگرد مثالهای خوبی برای عناصر غیر فلزی هستند. خواص غیر فلزی در عناصر بمدی گروه به تدریج کم می شود و بر میزان خواص فلزی افزوده می گردد. پولونیم که عنصری رادیواکتیو و بسیار کمیاب است خواص فلزی آشکاری از خود نشان می دهد.

۱۰ - اکسیژن و ازن

در شیمی سال اول، تهیه اکسیژن و خواص این گاز را مورد مطالعه قرار دادید. در فصل اول کتاب سال دوم نیز تهیه این گاز و واکنش آن با چند فلز و غیر فلز بررسی شد. در فصل سوم همان کتاب نیز با ساختمان مولکول اکسیژن و آرایش الکترونها در آن آشنا شدید. در سال گذشته نیز دیدید که اکسیژن در تمام ترکیبها (به جز دی فلئورید اکسیژن OF_2) دارای عدد اکسیداسیون منفی میباشد و همچنین در بسیاری از واکنشهای الکترولیز در محلول آبی، اکسیژن در آن آزاد میشود. از این بررسیها دانستید که اکسیژن به صورت مولکول دواتمی وجود دارد. این عنصر می تواند به صورت **مولکولهای سه اتمی (O_3)** نیز وجود داشته باشد که آنرا گاز ازن (Ozone) می نامند. O_3 و O_2 دو شکل مختلف از عنصر اکسیژن هستند. در این مبحث پی خواهید برد که گوگرد نیز چند شکل مختلف دارد. وجود اشکال مختلف مولکولی یا بلوری در یک عنصر را **آلوتروپی (Allotropy)** می نامند. برای مثال گفته می شود که O_3 و O_2 دو آلوتروپ از عنصر اکسیژن هستند. در آینده خواهید دید که برخی عناصر دیگر نیز آلوتروپهایی به گونه های مختلف دارند. گاز ازن در طبقات بالای جو از تأثیر اشعه فرابنفش خورشید بر اکسیژن هوا به وجود می آید:



مقدار زیاد اشعه فرابنفش خطرناک است، و اگر به نسبت زیاد به زمین برسد به موجودات زنده آسیب فراوان می رساند. مثلاً یکی از عوامل مهم آفتاب زدگی و سوختن پوست بدن تأثیر

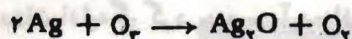


مستقیم این اشمه بریدن می‌باشد. خوشبختانه در نتیجه تبدیل اکسیژن به ازن قسمت عمده این اشمه جذب شده و از رسیدن آن به سطح زمین جلوگیری می‌شود. در مواقع رعد و برق نیز مقداری از اکسیژن هوا به ازن تبدیل می‌شود. در صنعت برای تهیه ازن، در هوا یا اکسیژن تخلیه الکتریکی برقرار می‌کنند.



روش زمینی برای تهیه ازن، گاز اکسیژن از میان دو لوله هم محور عبور می‌کند. برخی مولکولهای O_2 هنگام عبور از ناحیه‌ای که تخلیه الکتریکی در آن صورت گرفته است به O_3 تبدیل می‌شوند.

خاصیت اکسیدکنندگی ازن از اکسیژن خیلی بیشتر است به طوری که می‌تواند نقره را به اکسید قهوه‌ای رنگ آن تبدیل کند. از خواص مهم ازن، **خاصیت میکروب‌کشی** آن است به همین علت گاهی اوقات از آن برای **سند عفونی کردن هوای سالنها و همچنین آب** استفاده می‌کنند. در ترکیب ازن با مواد دیگر معمولاً فقط یکی از اکسیژن‌ها در واکنش شرکت میکند، مثلاً در مورد ترکیب نقره با ازن، واکنش را می‌توان به صورت زیر نوشت:



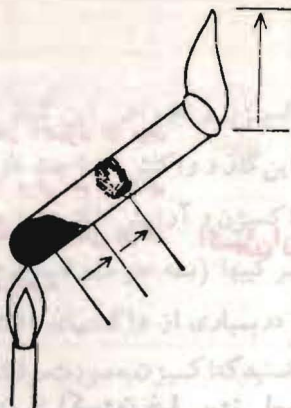
۱۱ - گوگرد

در طبیعت در معادن سطحی یا عمقی زمین به حالت آزاد وجود دارد. ترکیبات آن نیز در گازهای نفتی موجود است. **در کشور ما با استفاده از همین گازها، گوگرد تهیه میکنند.** گوگرد ماده‌ای است زرد رنگ، جامد و شکننده که قابلیت رسانائی گرمائی و الکتریکی آن بسیار کم است.

اثر حرارت بر گوگرد - مقدار کمی (در حدود یک قاشق چایخوری) گوگرد را در یک لوله آزمایش بریزید. لوله آزمایش را با گیره روی شعله گرفته و به ملایمت حرارت دهید. مشاهده خواهید کرد که بر اثر حرارت به مایع زرد مایل به قهوه‌ای که چسبندگی آن کم است تبدیل می‌شود. با حرارت دادن بیشتر، مشاهده می‌شود که در سماهای بالاتر تدریجاً بر چسبندگی این مایع افزوده می‌گردد و رنگ آن به قرمز تیره مبدل می‌شود. هرگاه دما به بالاتر از $200^\circ C$ برسد، مجدداً چسبندگی کم می‌شود. سماهای بالاتر باعث تبخیر گوگرد می‌گردد. اگر بالنی را به طور معکوس روی دهانه لوله آزمایش بگیریم، می‌بینیم که بخارات گوگرد روی بدنه داخلی آن به صورت پودر جامد زرد رنگی می‌نشیند (**کل گوگرد**).

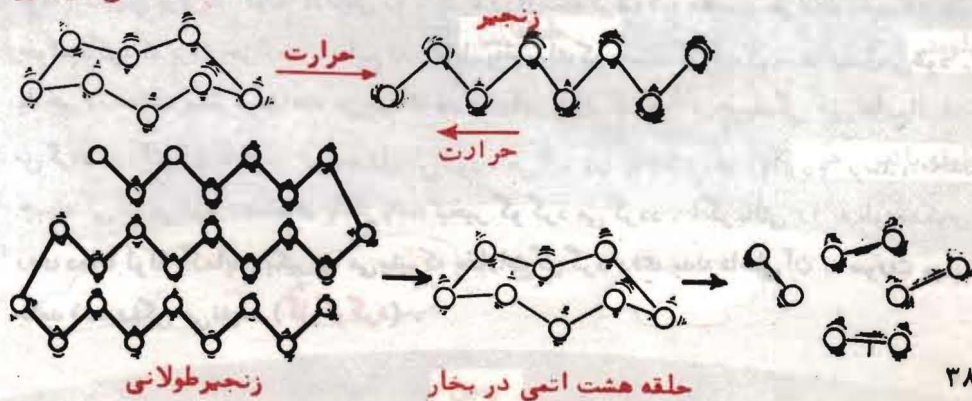
در این آزمایش برای جلوگیری از پراکنده شدن ذرات جامد گوگرد در هوا بهتر است شعله‌ای را به دهانه لوله آزمایش نزدیک کنید تا بخارات گوگرد بسوزد.

تمرین - در شکل زیر نام و نوع تغییر را که در هر قسمت لوله آزمایش صورت می‌گیرد در کنار پیکانها بنویسید.

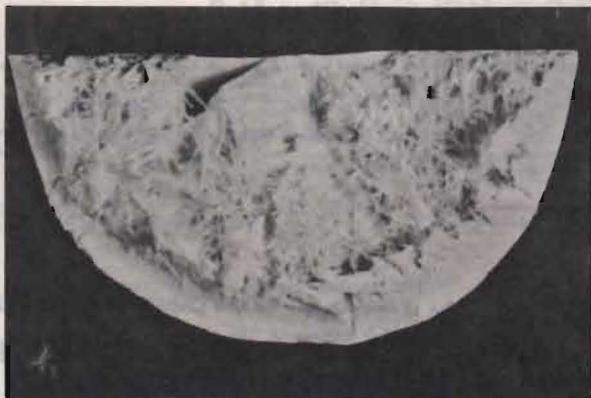


توجه تغییرات غیر عادی گوگرد هنگام ذوب - شروع عمل ذوب گوگرد بر اثر گرمای کم نشانه‌ای از وجود نیروهای جاذبه ضعیف و اندروالی بین مولکولهای آن می‌باشد. هر یک از مولکولهای گوگرد در ساختمان بلورین آن مطابق شکل زیر به صورت حلقه S_8 می‌باشد. با افزایش دما، بر انرژی جنبشی حلقه‌ها افزوده شده و با غلبه بر نیروهای واندروالی و لغزش بر روی یکدیگر حالت مایع و روان اولیه گوگرد پدید می‌آید. افزایش دما سرانجام یکی از پیوندهای $S-S$ را در حلقه می‌شکند و زنجیرهای لرنانی به وجود می‌آورد. از برخورد سرهای آزاد این زنجیرها با یکدیگر و تشکیل پیوندهای جدید، زنجیرهای بلندی به وجود می‌آید که به علت سنگین بودن و در هم رفتن از تحرك آنها کاسته شده و بر چسبندگی گوگرد مایع افزوده می‌گردد. ادامه حرارت و افزایش دما تدریجاً زنجیرهای طولانی را می‌گسلد و بالاخره در دمای جوش (حدود 445 درجه) این ماده به صورت بخار گوگرد با مولکولهای هشت اتمی (S_8) مجزا از یکدیگر درمی‌آیند. حرارت دادن

حلقه هشت اتمی در بلور



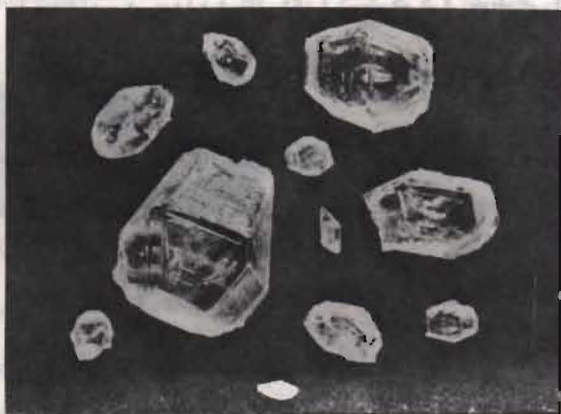
بخار گوگرد، به تشکیل مولکولهای دو اتمی (S_2) در دمای بسیار بالا منجر می گردد.
آلوتروپی در گوگرد - گوگرد از نظر بلوری و مولکولی به چند شکل مختلف وجود دارد
که مهمترین آنها مطابق شکل زیر عبارتند از گوگرد بی شکل (کشدار)، گوگرد منشوری و گوگرد



اگر گوگرد مذاب را با ریختن در آب سرد به طور ناگهانی سرد کنیم به گوگرد بی شکل تبدیل می شود.

گوگرد منشوری (سوزنی) از سرد کردن گوگرد مذاب در بوته بدست می آید

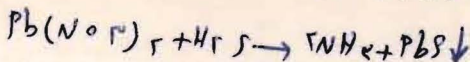
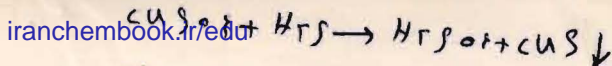
هشت وجهی. پایدارترین این اشکال، گوگرد هشت وجهی می باشد گوگردی که در تجارت به فروش می رسد، به صورت پودر است و گل گوگرد نامیده می شود.



گوگرد هشت وجهی از تبخیر محلول گوگرد در یک حلال آلی بدست می آید

۱۲ - سولفیدهای فلزی و سولفید تیدروژن (H_2S)

سولفیدها نمکهای سولفید تیدروژن می باشد. بسیاری از سولفیدها از قبیل

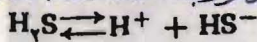


CuS و PbS سیاه رنگ بوده و در آب حل نمی‌شوند. سولفید تیدروژن گازی است بی‌رنگ و بسیار سمی و بد بو. این گاز در درون چاههای فاضلاب و آب انارهای قدیمی از تجزیه مواد آلی گوگردار بوجود می‌آید. در آزمایشگاه گاز H_2S را از اثر اسید کلریدریک رقیق بر سولفید آهن (II) تهیه میکنند:

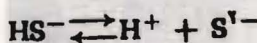


محلول H_2S در آب که اسید سولفیدریک نامیده می‌شود. خاصیت اسیدی ضعیفی دارد.

در دو مرحله یونیزه می‌شود. در مرحله اول یونیزه می‌شود و این یون‌ها در آب در حالت یونیزه در آب در دو مرحله یونیزه می‌شود. در مرحله اول یونیزه می‌شود و این یون‌ها در آب در حالت یونیزه در آب در دو مرحله یونیزه می‌شود.



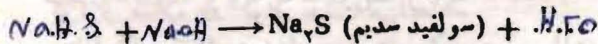
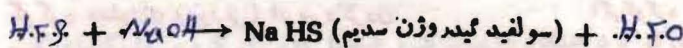
$K_1 = 10^{-7}$



$K_2 = 1/12 \times 10^{-13}$

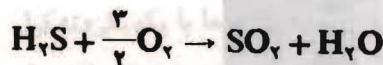
پرش - کدامیک از دو واکنش تعادلی فوق نشان دهنده خاصیت اسیدی بیشتر می‌باشد؟

تمرین ۱ - معادله واکنش H_2S را با سود که ممکن است منجر به تولید دو محصول گوناگون زیر بشود بنویسید:



تمرین ۲ - می‌دانید که اگر سولفید سدیم را در آب حل کنیم، تیدرولیز می‌شود. معادله تیدرولیز این ماده را بنویسید و با ذکر علت توضیح دهید که محلول حاصل چه خاصیتی دارد؟

گاز H_2S در هوا با شعله آبی می‌سوزد و گاز دی اکسید گوگرد پدید می‌آید:

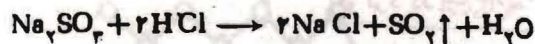


ترکیبهای اکسیددار گوگرد - گاز دی اکسید گوگرد در صنعت معمولاً از سوزاندن گوگرد یا از برشته کردن سولفیدها در هوا تهیه می‌شود:



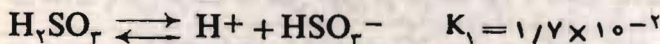
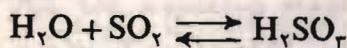
تمرین ۱ - واکنش برشته شدن پیریت (FeS_2) در هوا را با استفاده از تغییر عدد اکسیداسیون موازنه کنید.

در آزمایشگاه می‌توان این گاز را از اثر اسیدها بر سولفیدها بدست آورد:



در شیمی سال دوم با برخی خواص SO_4 آشنا شدید و دیدید که محلول آن در آب خاصیت

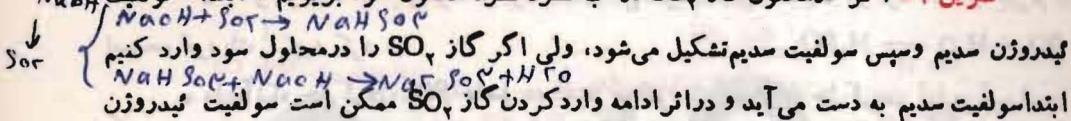
اسیدی دارد .



پرسش - چرا مرحله دوم تفکیک اسید سولفورو از مرحله اول آن دشوارتر است ؟

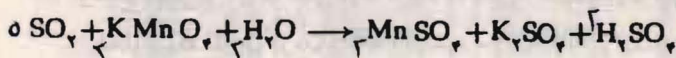
چون محلول SO_4 در آب خاصیت اسیدی دارد ، بنابراین می تواند بازها را خنثی کند .

تمرین ۱ - اگر در محلول گاز SO_4 در آب قطره قطره محلول سود بریزیم ، ابتدا سولفیت $NaOH$



سدیم نیز تشکیل شود. در هر مورد معادله واکنشهای انجام شده را بهتر تیب انجام شدن آنها بنویسید.

تمرین ۲ - می دانید که برای شناختن گاز SO_4 ، کاغذی را به محلول رقیق پرمنگنات بناسیم آغشته کرده و در مقابل گاز نگه می داریم ، محلول پرمنگنات بی رنگ می شود. معادله واکنش انجام شده را می توان به صورت زیر نوشت:



معادله واکنش بالا را با استفاده از تغییر عدد اکسیداسیون موازنه کنید.

سولفیتها - نمکهای اسید سولفورو (H_2SO_3) سولفیت نامیده می شوند که مانند دی -

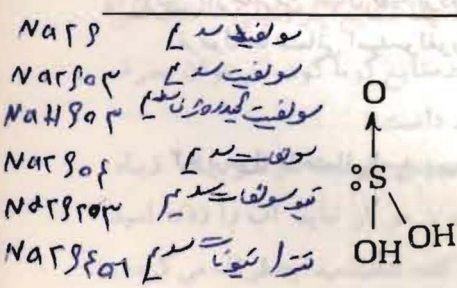
اکسید گوگرد ، **خاصیت رنگبری** دارند مانند سولفیت باریم ($BaSO_3$) و سولفیت سدیم

($Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$) . برخی از سولفیتها برای **بی رنگ کردن خمیر کاغذ** مورد استفاده قرار می گیرند .

یکی دیگر از ترکیبات اکسیژن دار گوگرد ، تیوسولفات سدیم ($Na_2S_2O_4 \cdot 5H_2O$) است

که در **عکاسی** مورد استعمال دارد .

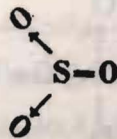
تری اکسید گوگرد ۲ - تری اکسید گوگرد را می توان از ترکیب مستقیم دی اکسید گوگرد



۱- فرمول ساختمانی H_2SO_3 چنین است :

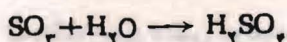
۲- فرمول ساختمانی SO_3 را می توان چنین

نشان داد :

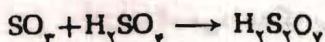


چون واکنش تعادلی فوق گرمازاست ، برطبق اصل لوشاتلیه چنین به نظر می رسد که در دمای بالاتر تعادل به سمت راست جابه جا شده و محصول بیشتری از SO_3 به دست آید ، ولی از آنجایی که در دمای پائین سرعت واکنش خیلی کم خواهد بود ، ناچار به استفاده از کاتالیزور هستیم . معمولاً در صنعت ، واکنش فوق را در دمای $500^\circ C$ و به کمک کاتالیزور پلاتین یا پنتوکسید وانادیم (V_2O_5) انجام می دهند و به منظور افزایش بهره عمل ، مقدار اکسیژن (هوا) را بیشتر می گیرند . بهره این عمل با رعایت شرایط بالا به حدود ۹۸ درصد می رسد . این فرایند را در تهیه SO_3 فرایند مجاورت می نامند .

اسید سولفوریک یا جوهر گوگرد - از حل کردن تری اکسید گوگرد در آب می توان اسید سولفوریک^۱ تهیه کرد :

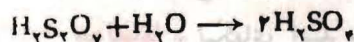


به علت آنکه حل کردن SO_3 حاصل در اسید سولفوریک آسانتر از حل کردن آن در آب است ، SO_3 را در اسید سولفوریک غلیظ حل می کنند . در این عمل اسید پیروسولفوریک^۲ تولید می شود .

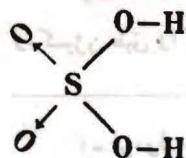


پرسش - عدد اکسیداسیون گوگرد را در اسید پیروسولفوریک حساب کنید و با استفاده از آن توضیح دهید که آیا واکنش فوق ، یک واکنش اکسیداسیون و احیاء است ؟

محلولی که از حل کردن SO_3 در اسید سولفوریک تولید می شود ، **اولئوم** (Oleom) یا اسید سولفوریک دود کننده نیز نام دارد . از حل کردن اولئوم در آب به نسبت مناسب ، اسید سولفوریک غلیظ به دست می آید :

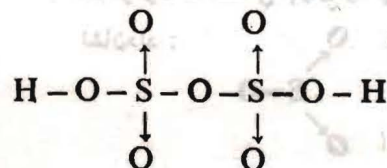


شکل صفحه بعد مراحل تهیه اسید سولفوریک را نشان می دهد . در این کارخانه در برج سمت چپ (شماره ۱) گاز SO_3 تهیه می کنند . برای جذب ناخالصی های آن ، در برج شماره ۲ که در داخل آن تکه های چینی شکسته قرار داده اند ، این گاز را با آب شستو می دهند . با عبور دادن آن از برج شماره ۳ بخار آب موجود در آن گرفته شده و گاز خشک می شود . در برج شماره ۴ مخلوط



۱- همانطوری که در شیمی سال اول گفته شده است ، اسید سولفوریک را اولین بار **جابر بن حیان** تهیه کرده است .

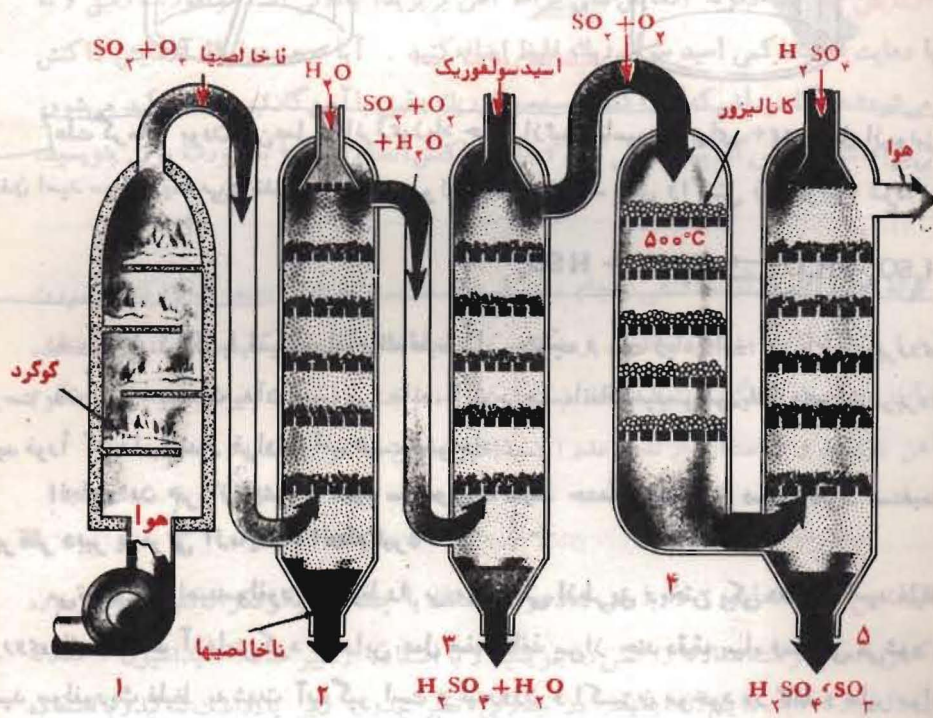
فرمول ساختمانی اسید سولفوریک را می توان چنین نشان داد :



۲- فرمول ساختمانی اسید پیروسولفوریک چنین است :

این گاز و هوایی را که با آن همراه است، از روی کاتالیزور که تا دمای مناسب گرم شده است عبور می‌دهند تا به SO_3 تبدیل شود. در برج شماره ۵ از بالا، اسید سولفوریک وارد برج می‌شود و پس از حل کردن SO_3 به صورت اولئوم از پائین برج خارج می‌شود.

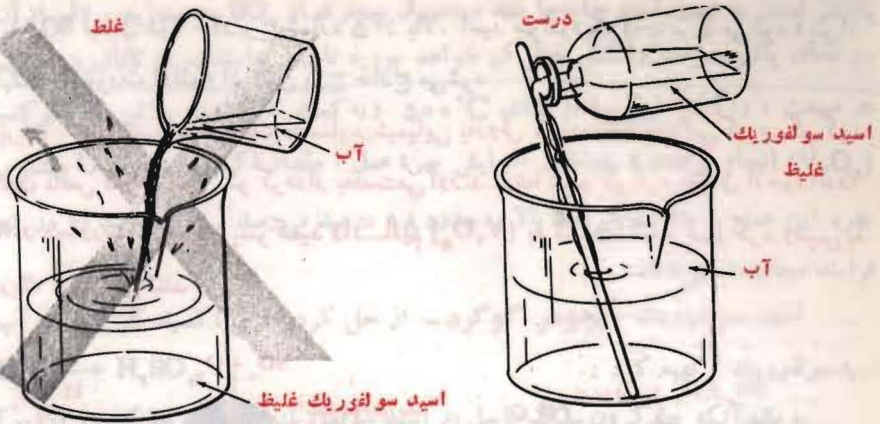
در ایران، تهیه اسید سولفوریک در صنایع شیمیایی به روش مجاورت انجام می‌گیرد. گوگرد را از سوزاندن ناقص گازهای نفتی گوگردار به دست می‌آورند. دی‌اکسید گوگرد حاصل از سوزاندن گوگرد را در مجاورت کاتالیزور پنتو کسید وانادیم (V_2O_5) به تری‌اکسید گوگرد و سپس به اسید سولفوریک تبدیل می‌کنند.



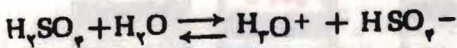
مراحل تهیه اسید سولفوریک به روش مجاورت

در کشور ما، سالانه سدها هزار تن اسید سولفوریک به وسیله صنایع پتروشیمی، ذوب آهن و صنایع نظامی تهیه می‌شود. به علت کاربرد فراوان این اسید در صنایع گوناگون، می‌توان مصرف سالانه این اسید را نموداری از رشد و پیشرفت صنعتی یک کشور دانست. **رقیق کردن اسید سولفوریک غلیظ** - چون جرم حجمی اسید سولفوریک زیاد ($D = 1.84 \text{ g/cm}^3$) و حل شدن آن در آب بسیار گرمازا است، هرگز نباید آب را روی اسید سولفوریک ریخت. زیرا حرارت ایجاد شده باعث تبخیر آب و پراکنده شدن اسید به اطراف می‌گردد.

بلکه باید مطابق شکل اسید سولفوریک را به ملایمت در آب ریخت و در حین عمل محلول را بهم‌زد.



علت گرمازا بودن این عمل را انرژی زیاد حاصل از تیدراتاسیون یونهای H^+ حاصل از یونیزه شدن اسید سولفوریک می‌دانند. زیرا اسید سولفوریک می‌تواند طبق واکنش زیر یونیزه شود:



دقت - کار کردن با اسید سولفوریک غلیظ نیاز به توجه و دقت زیاد دارد. زیرا اگر بر روی پوست بدن بریزد به شدت به آن آسیب می‌رساند. اگر بر حسب اتفاق اسید سولفوریک روی بدن بریزد، باید فوراً آن را با مقدار فراوان آب شست و شو داد.

انجام دادن هر آزمایشی با اسید سولفوریک غلیظ حتماً باید طبق دستور کار و مستقیماً زیر نظر دبیر یا مربی آزمایشگاه انجام گیرد.

می‌توان اثر اسید سولفوریک غلیظ را بر مواد آلی از طریق ریختن یکی دو قطره اسید غلیظ بر روی یک تکه کاغذ آزمایش کرد. در این عمل صفحه کاغذ پس از چند دقیقه سیاه و متلاشی می‌شود. اسید سولفوریک غلیظ به شدت آب گیر است و تیدروژن و اکسیژن موجود در کاغذ و سایر مواد آلی را به صورت آب جذب می‌کند و کربن آن را بر جای می‌گذارد.

آزمایش: مقدار کمی شکر را در یک بشر ریخته و بر روی آن با احتیاط کامل چند قطره اسید سولفوریک غلیظ بریزید. چه روی می‌دهد؟ سیاه شدن شکر نشانه چیست؟

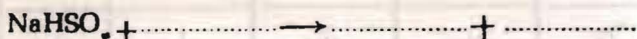
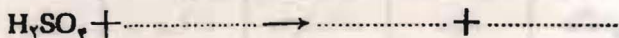
بررسی برخی خواص اسید سولفوریک - همان طوری که در سال قبل دیدیم اسید سولفوریک یک اسید دوپروتونی است که می‌تواند در دو مرحله به صورت زیر یونیزه شود.



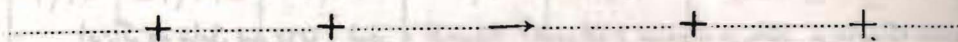
پرش - چرا خاصیت اسیدی اسیدسولفوریک از اسید سولفوروبیشتر است؟ به علت داشتن اکسیژن بیشتر

بنابراین در هنگام خنثی شدن با بازها دو نوع نمک ممکن است تولید کند.

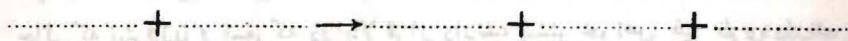
آزمایش ۱- کمی اسید سولفوریک رقیق در یک لوله آزمایش بریزید و بر آن چند قطره محلول معرف رنگی (تورنسل یا فنل فتالین) و سپس قطره قطره محلول سود اضافه کنید. عمل افزودن سود را تا تغییر رنگ معرف ادامه دهید. واکنشهای انجام شده را بنویسید:



آزمایش ۲- در دلوله آزمایش کمی براده آهن بریزید، به اولی اسیدسولفوریک رقیق و به دومی با رعایت احتیاط کمی اسید سولفوریک غلیظ اضافه کنید. آیا در هر دلوله آزمایش واکنش شروع می شود؟ هر گاه بدانیم که از واکنش اسیدسولفوریک رقیق با آهن گازیدروژن تولید می شود، چدوشی برای شناختن این گاز پیشنهاد می کنید؟ معادله واکنش انجام شده را به صورت یونی بنویسید:



لوله دوم را که در آن واکنشی انجام نشده است به ملایمت حرارت دهید، آیا واکنشی صورت می گیرد؟ یک تکه کاغذ آغشته به محلول پرمنگنات را به دهانه لوله نزدیک کنید، آیا تغییری مشاهده می کنید؟ در این عمل چه گازی تولید شده است؟ معادله واکنش اثر اسید سولفوریک غلیظ و گرم را بر آهن بنویسید و با استفاده از تغییر عدد اکسیداسیون، آن را موازنه کنید:



آزمایش ۳- آزمایش ۲ را با مس و در صورت امکان با چند فلز دیگر تکرار کنید و در هر مورد که واکنشی انجام گرفت، معادله واکنش را بنویسید و با استفاده از تغییر عدد اکسیداسیون، معادله واکنشها را موازنه کنید. نتایج آزمایشها را در جدولی نظیر جدول زیر یادداشت نمایید و با استفاده از آن برای اثر اسید سولفوریک رقیق و غلیظ بر این فلزات یک نتیجه کلی بنویسید.

فلزات زیریندروژن				فلزات بالای میدروژن				فلز اسید
.....	نقره	مس	روی	
								آهن
								اسیدسولفوریک رقیق
								غلیظ

تذکر - از ریختن اسید بر روی فلزات قلیایی و قلیایی خاکی بپرهیزید. چرا ؟

سولفاتها - نمکهای اسید سولفوریک ، سولفات نامیده می شوند که برخی از آنها را می توان از آب دریا گرفت و برخی دیگر مانند سولفات کلسیم به صورت سنگ گچ یا ژپس ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ، همچنین سولفات باریم BaSO_4 در طبیعت وجود دارند. از سولفاتهای مهم دیگر زاج سبز ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) و کات کبود ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) را می توان نام برد که با آنها آشنایی دارید.

عناصر گروه پنجم

۱۳- بررسی عمومی

این گروه شامل نیتروژن ، فسفر ، آرسنیک ، آنتیموان و بیسموت می باشد. می دانید که تعداد الکترونهای ظرفیت (الکترونهای سطح خارجی) این عناصر برابر ۵ است ، کم شدن الکترونهای ظرفیت نسبت به گروههای قبلی (گروههای هفتم و ششم) عامل مهمی در کاهش خواص غیر فلزی عناصر این گروه و افزایش خواص فلزی آنها می باشد. بدیهی است که در این گروه نیز مانند گروههای دیگر جدول تناوبی، خاصیت غیر فلزی از بالا به پایین کاهش و خاصیت فلزی افزایش می یابد. با توجه به نکات فوق، بیسموت را که پایین ترین عنصر این گروه می باشد می توان کاملاً فلز دانست، در حالی که نیتروژن و فسفر که در بالا قرار دارند، بیشتر خواص غیر فلزی دارند. جدول صفحه بعد برخی مشخصات عناصر این گروه را نشان می دهد.

بررسی برخی تغییر خواص عناصر در جدول و سعی در توجیه آنها - چنان که ملاحظه می شود در برخی موارد تظمی که در سایر گروهها وجود داشت در مورد عناصر این گروه موجود نیست. مثلاً در گروههای هفتم و ششم، با زیاد شدن عدد اتمی ، نقطه ذوب بالایی رود. ولی در این گروه نقطه ذوب از نیتروژن تا آرسنیک بالایی رود ولی از آرسنیک تا بیسموت پایین می آید.

پرسش ۱ - با افزایش عدد اتمی در عناصر گروه پنجم ، شعاع اتمی چه تغییری می کند؟ چه تغییری در انرژی یونیزاسیون دیده می شود ؟ *هنگامی که در این گروه با افزایش عدد اتمی از بالا به پایین می رویم خاصیت فلزی کم تر و خاصیت غیر فلزی بیشتر می شود و شعاع اتمی زیاد تر و نقطه ذوب کمتر می شود*

پرسش ۲ - چگونه می توان کاهش تندیجی الکترونگاتیوی را در عناصر سنگین تر این گروه توجیه کرد؟

پرسش ۳ - آیا می توان توجیه ساده ای برای پایین بودن نقطه ذوب و جوش دو عنصر نیتروژن و فسفر پیشنهاد کرد ؟ *چون نیتروژن و فسفر غیر فلز هستند در بالا عناصر این گروه قرار دارند پس نقطه ذوب آنها پایین تر است*

بیسموت Bi	آنتیموان Sb	ارسنیک As	فسفر p	نیتروژن N	
۸۳	۵۱	۳۳	۱۵	۷	عدد اتمی
$6s^2 6p^3$	$5s^2 5p^3$	$4s^2 4p^3$	$3s^2 3p^3$	$2s^2 2p^3$	آرایش الکترونی در خارجی ترین سطح انرژی
درخشان	خاکستری	خاکستری	سفید	بی رنگ	رنگ
جامد	جامد	جامد	جامد	گاز	حالت فیزیکی در شرایط عادی
۱/۹	۱/۹	۲	۲/۱	۳	الکترونگاتیوی
۱۶۸	۱۹۹	۲۲۶	۲۵۴	۳۳۵	انرژی یونیزاسیون (E_1) کیلوکالری بر مول
۱/۴۶	۱/۴۱	۱/۲۱	۱/۱	۰/۷۰	شعاع اتمی (A°)
۲۷۱	۶۳۱	*۸۱۴	۴۴ (فسفر سفید)	-۲۱۰	نقطه ذوب ($^\circ C$)
۱۵۶۰	۱۳۲۵	۶۳۳	۲۸۰	-۱۹۶	نقطه جوش ($^\circ C$)
بازی	آمفوتر	آمفوتر	اسیدی	اسیدی	ماهیت اکسید X_2O_3

پرسش ۴ - هریک از این عناصر را برای رسیدن به آرایش الکترونی گاز بی اثر بعدی به چند الکترون نیاز دارند؟

۱۴- نیتروژن
گاز نیتروژن تقریباً ۷۹ درصد حجم هوا را تشکیل می دهد و در بدن موجودات زنده نیز یکی از عناصر تشکیل دهنده پروتئینها به شمار می رود. در سال دوم با ساختمان مولکول دو اتمی آن آشنا شدید. چون مولکول آن خیلی پایدار است، برای وارد شدن در ترکیب به انرژی اکتیواسیون زیادی نیاز دارد (قدرت پیوند سه گانه $N \equiv N$ برابر ۲۲۵ کیلوکالری بر مول می باشد) به همین علت میل ترکیبی آن با اغلب عناصر بسیار کم است، از طرف دیگر چون آزاد شدن نیتروژن به صورت مولکول N_2 با تولید شدن مقدار زیادی انرژی همراه است، (زیرا به سطح انرژی پایین تر رسیده و پایداری بیشتری کسب می کند)، از اینرو، اغلب ترکیبات این عنصر ناپایدار هستند و تمایل دارند که به

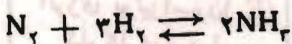
* برای جلوگیری از تصعد، نقطه ذوب تحت فشار ۳۶ اتمسفر اندازه گیری شده است.

صورت گاز نیتروژن در آیند. بیشتر مواد منفجره مانند دینامیت از ترکیبات نیتروژن دار هستند که انفجار آنها مقدار زیادی انرژی تولید می کند.

ترکیبات نیتروژن - چنانکه گفتیم فعالیت شیمیائی نیتروژن به علت پایداری زیاد مولکول آن در دمای معمولی، کم است. با وجود این می توان به کمک حرارت و کاتالیزور این عنصر را در برخی واکنشها شرکت داد و ترکیبات مهمی به دست آورد. در این مبحث با آمونیاک و اسید نیتریک و ترکیبهای آن آشنا می شوید.

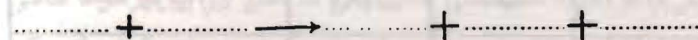
۱۵ - آمونیاک (NH₃)

آمونیاک را در صنعت ، از ترکیب مستقیم نیتروژن و هیدروژن در شرایط مناسب تهیه می کنند:

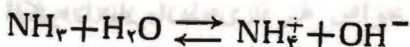
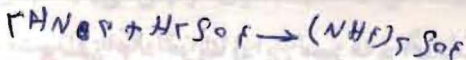


در آزمایشگاه می توان ، آمونیاک را از تاثیر بازها بر نمکهای آمونیم تهیه کرد.

آزمایش - بر روی يك تکه کاغذ ، مقداری کلرید آمونیم (نشادر) و آهنک را به وسیله يك قاشق یا يك تکه چوب مخلوط کنید. آیا بوی گاز آمونیاک به مشام می رسد؟ معادله شیمیائی واکنش انجام شده را بنویسید.



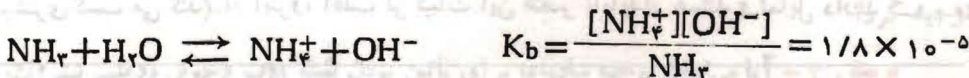
گاز آمونیاک به شدت و به نسبت زیادی در آب حل می شود و محلول هیدروکسید آمونیم تولید می کند که ناپایدار است و بوی آمونیاک دارد .



پرسش ۱ - اگر غوانی شدن محلول فنل فتالین به وسیله محلول آمونیاک نشانه پیشرفت واکنش در کدام جهت است؟ بوی گاز آمونیاکی که از محلول آن به مشام می رسد پیشرفت واکنش را درجه جهتی نشان می دهد؟ آیا این يك واکنش دوطرفه است؟ و در چه شرایطی می تواند تعادلی باشد؟

پرسش ۲ - در صورتی که بدانیم حل شدن آمونیاک در آب گرمازا است، به نظر شما آیا باید محلول آمونیاک را در جای خنک نگهداری کرد یا در جای گرم؟ پاسخ خود را با استفاده از اصل لوشاتلیه توضیح دهید.

محلول آمونیاک در آب خاصیت بازی ضعیفی دارد و ثابت بازی آن نسبتاً کوچک است :



به همین علت بعضی ها ترجیح می دهند که این محلول را به جای هیدروکسید آمونیم که

نشان دهنده خاصیت بازی است محلول آمونیاک بنامند.

جزئی از آمونیاک حل شده در آب، به یونهای آمونیم و یدروکسید تبدیل می شود و در نتیجه محلول آن خواص بازی نشان می دهد.

تمرین ۱ - معادله واکنش ترکیب آمونیاک با آب را همراه با نمایش نقطه ای بنویسید. پیوندهای اولیه بین H و N در آمونیاک از چه نوعی است؟ پیوند H^+ با NH_3 از چه نوع است؟ آیا پیوندهای N-H در یون آمونیم مشابهند یا تفاوت دارند؟ تفاوت در زندگی را بنویس و بقیه کووالانس قطبی هستند چنان که گفتیم ، محلول آمونیاک ناپایدار است و از تجزیه آن گاز آمونیاک آزاد می شود .

برای بازکردن درشیشه آمونیاک غلیظ به جاست که شیشه را سرد نمود و با احتیاط و دور کردن سر و صورت از آن ، عمل بازکردن درشیشه را انجام داد . زیرا گاز آمونیاک حاصل از تجزیه محلول به چشم آسیب می رساند .

توجه - ریختن محلول غلیظ آمونیاک بر روی اسید بسیار خطرناک است. زیرا گرمای واکنش باعث پخش شدن مواد به اطراف و پاشیدن آن به سر و صورت می شود . در صورتی که مایل باشید می توانید آزمایش را با محلولهای رقیق آمونیاک و اسید انجام دهید .

گاز آمونیاک نیز مانند محلول آن با اسیدها تولید نمک آمونیم می نماید. معمولا برای تشخیص آمونیاک شیشه اسید کلریدریک غلیظ یا گاز کلرید یدروژن را به آن نزدیک می کنند ، دود سفید کلرید آمونیم (نشادر) تولید می شود.

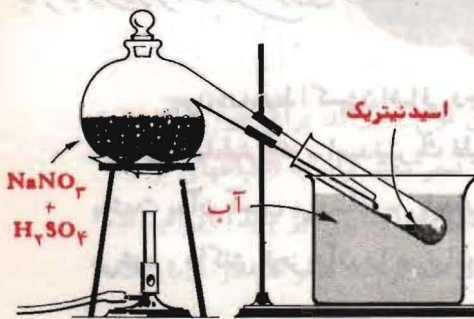
تمرین ۲ - دیدید که محلول آمونیاک خاصیت بازی دارد. معادله شیمیایی اثر این محلول را بر محلول اسید کلریدریک ، اسید سولفوریک و سولفات آهن (III) و سولفات مس (II) بنویسید.

تمرین ۳ - معادله واکنش و نمایش نقطه ای ترکیب آمونیاک را با گاز کلرید یدروژن بنویسید. آمونیاک به عنوان خنک کننده ، پاک کننده و نیز در ساختن کود شیمیائی و پلاستیک بکار می رود.

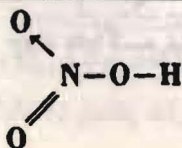


۱۶ - اسید نیتریک یا جوهرشوره (HNO_3)

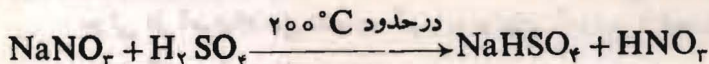
یکی از اسیدهای مهم است که در آزمایشگاه و در صنعت مصرف فراوان دارد . در آزمایشگاه برای تهیه آن از اثر اسید سولفوریک غلیظ بر نیترات سدیم یا پتاسیم استفاده می کنند. مطابق شکل از حرارت دادن این مخلوط اسید نیتریک تولید می شود که بخار شده و بر اثر سرد شدن



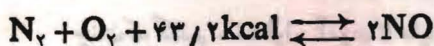
۱ - فرمول ساختمانی اسید نیتریک را می توان چنین نشان داد :



به صورت مایع دلوله آزمایش جمع می شود .



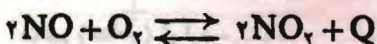
باید توجه داشت که دما ، زیاد بالا نرود زیرا اسید نیتريك بر اثر گرما تجزیه می شود .
در صنعت برای تهیه اسید نیتريك از گاز مونو اكسيد نیتروژن (NO) استفاده می کنند. این گاز را ممکن است از ترکیب مستقیم نیتروژن و اكسیژن تهیه کرد :



چنان که ملاحظه می شود این واکنش گرماگیر است و احتیاج به حرارت زیاد دارد به همین دلیل آنرا به کمک قوس الکتریکی انجام می دهند . چون در این روش انرژی زیاد مصرف می شود، در صنعت برای تهیه NO، از اكسید کردن آمونیاك در مجاورت کاتالیزور پلاتین استفاده می کنند.

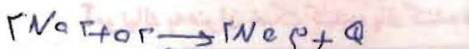


این عمل نیز برای شروع به کمی گرما نیاز دارد (انرژی اکتیواسیون) ولی از آنجا که واکنش گرمازا است پس از شروع خود به خود ادامه پیدا می کند. مرحله بعدی اكسید کردن مونو اكسيد نیتروژن و تبدیل آن به دی اكسيد نیتروژن است.



چون در چنین واکنش گرمازایی، بالا رفتن تدریجی دما باعث کم شدن بهره عمل می شود، می توان مونو اكسيد نیتروژن را با مقدار زیادی هوای سرد مخلوط کرد.

پوشش - طبق اصل لوشاتلیه زیاد کردن مقدار اكسیژن (هوا) چه تأثیری در مقدار NO₂ دارد؟



دی اكسيد نیتروژن را در آب حل می کنند :



باز یاد داشته باشید که واکنش در جهت راست تغییر میکند

چون در محیط اكسیژن اضافی وجود دارد، NO را مجدداً اكسید کرده و در عمل وارد می نمایند.

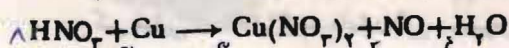
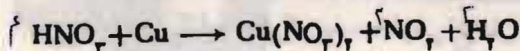
خواص اسید نیتريك - اسید نیتريك غلیظ مایمی است دود کننده که اگر با پوست بدن تماس پیدا کند به شدت به آن آسیب می رساند . پایداری اسید غلیظ در برابر گرما و نور کم است و به تدریج تجزیه می شود . واکنش تجزیه آن را می توان به صورت زیر نوشت :



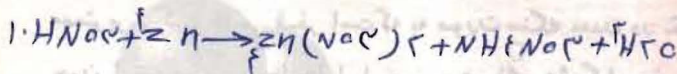
چون دی اكسيد نیتروژن خرمایی رنگه است، اسید غلیظ آزمایشگاه به مرور زمان زرد رنگ

می شود .

محلول غلیظ و رقیق آن بر بعضی از فلزات اثر کرده و اکسیدهای نیتروژن را تولید می کند .
 معمولا اگر اسید غلیظ باشد ، دی اکسید نیتروژن و اگر رقیق باشد مونو کسید نیتروژن می دهد که
اولی خرمایی رنگه و دومی بی رنگه است . به یاد دارید که در سال گذشته از اثر اسید نیتریک غلیظ
 بر مس ، دی اکسید نیتروژن تهیه کردید . آزمایش نشان می دهد که اگر اسید نیتریک خیلی رقیق
 باشد با برخی از فلزات که خاصیت احیا کنندگی شدید دارند می تواند نیترات آمونیم تولید کند .
پرش ۱ - واکنشهای زیر را با استفاده از تغییر عدد اکسیداسیون موازنه کنید :

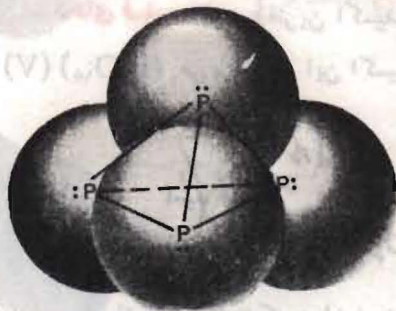


پرش ۲ - واکنش اثر اسید نیتریک را بر فلز روی ، که منجر به تولید نیترات آمونیم ،
 نیترات روی و آب می شود بنویسید و با استفاده از تغییر عدد اکسیداسیون آن را موازنه کنید .



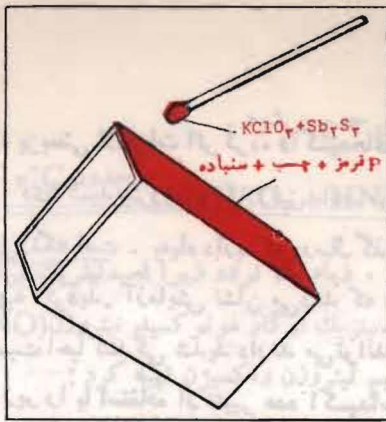
۱۷ - فسف

در طبیعت بیشتر به صورت فسفات کلسیم وجود دارد . فوسفور دارای آلوتروپهای مختلفی است
 که دو نمونه آنها فسفر سفید و فسفر قرمز می باشد . مولکولهای فسفر سفید چهار اتمی
 هستند (P₄) که شکل زیر چگونگی پیوند بین اتمها را در مولکول آن نشان می دهد .



شیمیائی فسفر سفید به مراتب بیشتر از فسفر قرمز است . این نوع فسفر در برابر هوا به تدریج
 دود می کند و سر انجام آتش می گیرد . چرا ؟ کار کردن با فسفر سفید نیاز به احتیاطهای فراوان
 دارد . در هر مورد باید تکه بسیار کوچک آن را بکار برد . در پایان آزمایش نیز باید آثار باقیمانده
 آن را جمع آوری کرده و در ظرف پر از آبی نگاهداشت . ذرات کوچک فسفر هم در آزمایشگاه
 در اثر بی احتیاطی ممکن است به آتش سوزی منجر گردد .

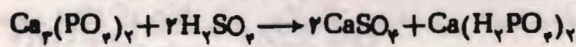
به علت میل ترکیبی زیاد فسفر سفید با اکسیژن ، آن را در زیر آب نگاه می دارند .
 از فسفر قرمز در کبریت سازی استفاده می شود . معمولاً ماده آتشگیری که در نوک کبریت وجود
 دارد ، مخلوطی از سولفید آنتیموان (Sb₂S₃) و یک ماده اکسیژن دهنده (مثلا کلرات پتاسیم) است .



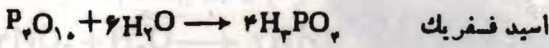
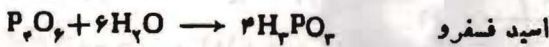
فسفر سیاه هار جیبی برای بازی
و سوزنا فسفر فلز میمانند

ماده رنگی کناره قوطی کبریت، مخلوطی از فسفر قرمز و سنباده (برای زیاد کردن اصطکاک) می باشد. کبریتهایی که احتیاج به ماده رنگی مخصوص کناره قوطی ندارند و آنها را به هر نقطه بزنیم آتش می گیرند، در نوک آنها مخلوطی از سولفید فسفر (P₄S₃) و یک ماده اکسید کننده وجود دارد.

چنان که می دانید فسفر یکی از عناصر لازم برای رشد گیاه است. فسفات کلسیم (PO₄)₃ مهم ترین ترکیب طبیعی فسفر است که به صورت سنگ معدن در نقاط مختلف کره زمین وجود دارد. چون این ماده در آب نامحلول است، به وسیله ریشه گیاه جذب نمی شود. برای این که آن را به صورت محلول در آورند، فسفات کلسیم را در اسید سولفوریک خمیر کرده پس از خشک شدن به نام سوپر فسفات به بازار عرضه می کنند. می توان واکنش انجام یافته را به صورت زیر نوشت:



اکسیدها و اکسی اسیدهای فسفر - معروفترین اکسیدهای فسفر، اکسید فسفر (III) (P₄O₆) و اکسید فسفر (V) (P₄O₁₀) می باشند. این اکسیدها با آب ترکیب می شوند و تولید اسید می کنند:



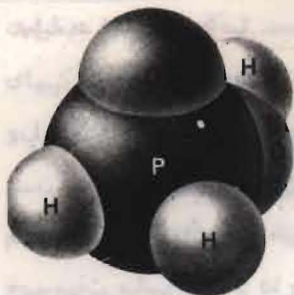
H₃PO₄ را اسید ارتو فسفریک نیز می نامند که همان اسید فسفریک معمولی متداول در صنعت و آزمایشگاه است. این اسید را می توان از اثر اسید سولفوریک بر فسفات کلسیم نیز به دست آورد.



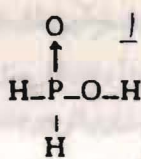
۱- اخیراً در منطقه مرگ دره شاهرود، معدنی به ظرفیت ۱۴ میلیون تن سنگ فسفات کشف شده است.

۲- در قدیم اکسیدهای فسفر را با فرمولهای P₄O₆ و P₄O₁₀ نشان می دادند و به همین علت آنها را تری اکسید و پنتو اکسید فسفر می خواندند. اما تحقیق نشان می دهد که فرمول مولکولی این دو ماده P₄O₆ و P₄O₁₀ است.

یکی دیگر از اسیدهای فسفر ، اسید هیپوفسفر و H_2PO_2 می باشد . در جدول زیر فرمول گسترده و مدل مولکولی این سه اسید نشان داده شده است .



فرمول ساختمانی

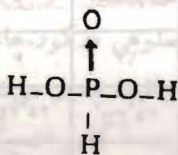
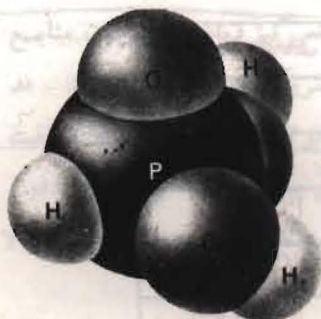


فرمول

اسید هیپوفسفر و . H_2PO_2

نام اسید

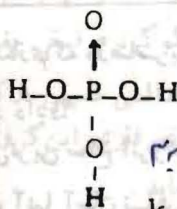
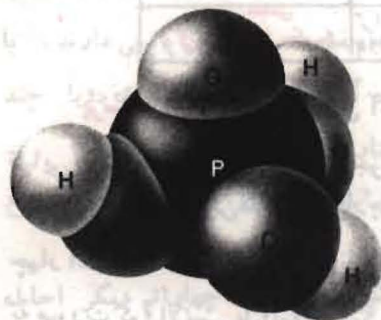
نسبت H_2O است ۲ : ۱
 $k = 8 \times 10^{-2}$



H_3PO_3

اسید فسفر و

نسبت H_2O است ۳ : ۱
 $k_1 = 1/6 \times 10^{-2}$



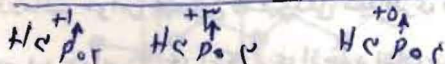
H_3PO_4

اسید فسفریک

نسبت H_2O است ۴ : ۳
 $k_1 = 7/1 \times 10^{-3}$

پرسش ۱- با توجه به K اسیدهای فوق ، کدامیک قدرت اسیدی بیشتری دارد ؟

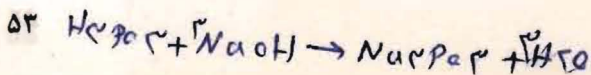
در کله اسیدهای نامبرده بالا ، فقط ئیدروژنهای متصل به اکسیژن ، قابل جان نشین شدن بافلز



بوده و عامل اسیدی به شمار می روند .

پرسش ۲- عدد اکسیداسیون فسفر را در مولکول کلیه اسیدهای فسفر حساب کنید و فرمولهای

واکنش اثر اسید فسفر و بر سود و نیز نام محصولات عمل را بنویسید.



عناصر گروه چهارم

۱۸- بررسی عمومی

گروه چهارم جدول تناوبی شامل عناصر کربن، سیلیسیم، ژرمانیم، قلع و سرب است. در این گروه نسبت به گروه پنجم خواص غیر فلزی کمتر شده و بر خواص فلزی افزوده می‌گردد. آشکار شدن خواص فلزی بر اثر افزایش عدد اتمی در عناصر این گروه زیاد است، به طوری که کربن را که در بالا قرار دارد، غیر فلز و سرب را که در پایین است، فلز به شمار می‌آورند. جدول زیر برخی خصوصیات عناصر این گروه را نشان می‌دهد.

پرسش ۱ - آیا نظام‌هایی که در تغییر ویژگی‌های فیزیکی عناصر اغلب گروهها دیدمی‌شود،

در این گروه نیز به همان میزان به چشم می‌خورد ؟

نام و علامت شیمیایی	کربن C	سیلیسیم Si	ژرمانیم Ge	قلع Sn	سرب Pb
عدد اتمی	۶	۱۴	۳۲	۵۰	۸۲
ارایش الکترونی در خارجی‌ترین سطح انرژی	$2s^2 2p^2$	$3s^2 3p^2$	$4s^2 4p^2$	$5s^2 5p^2$	$6s^2 6p^2$
نقطه ذوب ($^{\circ}C$)	۳۵۰۰	۱۴۸۰	۹۳۷	۲۳۲	۳۲۷
نقطه جوش ($^{\circ}C$)	۳۵۰۰	۲۳۵۵	۲۸۳۰	۲۲۷۰	۱۷۴۴
الکترونگاتیوی	۲/۵	۱/۸	۱/۸	۱/۸	۱/۸
انرژی یونیزاسیون (E_1) (کیلوکالری بر مول)	۲۶۱	۱۸۷	۱۸۷	۱۶۸	۱۷۰
جرم حجمی (گرم بر سانتیمتر مکعب)	گرافت الماس ۳/۵۱ ۲/۲۶	۲/۳۳	۵/۳۲	۷/۳۰	۱۱/۴

پرسش ۲ - آیا تشابه خواص آشکاری که در عناصر برخی گروهها (به ویژه هالوژنها و فلزهای

قلیایی) مشاهده شد، در اینجا نیز وجود دارد؟

چون اتمهای این عناصر در خارجی‌ترین سطح انرژی چهار الکترون دارند، از این رو گرفتن چهار الکترون و تشکیل یون منفی برای آنها آسان نیست. معمولاً عناصر دوره‌های بالاتر این گروه به صورت کووالانسی با اتمهای دیگر پیوند تشکیل می‌دهند. همان طور که گفته شد کربن خواص غیر فلزی کاملاً آشکاری دارد.

سیلیسیم نیز از لحاظ خواص شیمیایی، غیر فلز و از لحاظ خواص فیزیکی به فلز نزدیک است.

ژرمانیم خواص شیمیایی و فیزیکی شبه فلزی دارد و روی هم رفته به فلزات نزدیکتر است. قلع و

سرب خواص فلزی آشکارتری از خود نشان می‌دهند.

۱- کربن در حدود این دما مستقیماً تصدیه می‌شود.

۱۹ - کربن

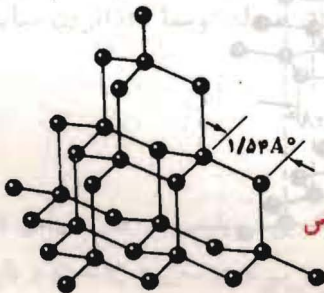
کربن خالص در طبیعت بسیار کم است و به صورت دو نوع آلوتروپ بلوری گرافیت و الماس وجود دارد. کربن ناخالص در طبیعت به صورت انواع زغالها موجود است. ترکیبهای کربن در طبیعت فراوان است. مثال آنها گاز دی اکسید کربن، کربناتهای طبیعی، همچنین به صورت ترکیبهای آلی مانند نفت و مواد آلی موجود در بدن موجودات زنده می باشد. در این مبحث از کربن و ترکیبهای معدنی آن صحبت می کنیم و بررسی مواد آلی در فصلی جداگانه انجام می گیرد.

الماس و گرافیت - الماس سخت ترین ماده موجود در طبیعت است. فعالیت شیمیایی آن بسیار کم می باشد، مهمترین مصرف الماس در تهیه جواهرات، ساختن مته ها و ابزار تراشکاری است. در حدود ۹۰ درصد الماس طبیعی از معادن جنوب آفریقا به دست می آید. گرافیت بر خلاف الماس یکی از نرم ترین جامدهای طبیعی است که برای ساختن روغنهای روان کننده (Lubricant)، الکترودهای زغالی و مغز مداد به کار می رود. مصرف گرافیت در واکتورهای اتمی نیز زیاد است چون منابع گرافیت طبیعی کم است، آن را به طور مصنوعی در کوره های الکتریکی ویژه ای می سازند. در این کوره کربن ناخالص در دمای زیاد به گرافیت تبدیل می شود. علت تفاوت خواص الماس و گرافیت را باید در ساختمان آنها جستجو کرد. برای آگاهی از چگونگی پیوند میان اتمهای این دو نوع آلوتروپ به جاست که به طور کلی نوع پیوند را در کربن، که نقطه ذوب و جوش بسیار بالا دارد، بررسی کنیم.

۲۰ - چگونگی تشکیل و نوع پیوند در کربن

می دانید که اغلب غیر فلزهای گروههای هفتم، ششم و پنجم نقطه ذوب و جوش پائینی دارند. با جامدهای مولکولی عناصری چون ید، گوگرد و فسفر سفید آشنا هستید، مولکولهای دویا چند اتمی این غیر فلزها به وسیله نیروی واندروالسی ضعیفی در کنار یکدیگر قرار گرفته اند. بالا بودن نقطه های ذوب و جوش غیر فلزی این گروه و استحکام ساختمان آنها وجود نوع دیگری از پیوند را در آنها ایجاب می نماید.

در بلورهای الماس هر یک از اتمهای کربن مطابق شکل زیر به وسیله چهار اتم دیگر احاطه شده و جامد مشبک غول آسایی به وجود می آورند.

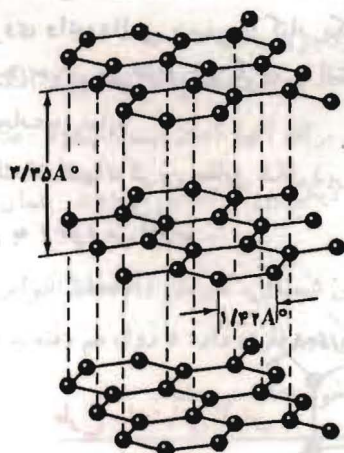


طرح ساختمانی الماس

پرش - به طرح ساختمانی الماس نگاه کنید. آیا می‌توانید مولکولهای چند اتمی مشخصی را در آن پیدا کنید؟

هریک ازدو اتم مجاور در بلور الماس ، به وسیله یک پیوند کووالانسی به یکدیگر مربوط شده‌اند. این پیوند از همپوشانی دو ارییتال نیمه پر به وجود می‌آید. با این ترتیب هر یک از چهار الکترون ارییتال هیبریدی sp^3 اتمهای کربن با الکترونهای اتمهای مجاور، به اشتراک درآمده و همه ارییتالها را پر می‌کنند.

جامدهایی که مانند الماس شامل شبکه سه بعدی به هم پیوسته‌ای از اتمها باشند ، جامد کووالانسی یا جامد مشبک نامیده می‌شوند. خواص کربن ، سیلیسیم و ژرمانیم وجود چنین شبکه‌های سه بعدی و ساختمان جامد مشبک را در آنها تأیید می‌نماید. بلورهای این جامدها همگی سخت هستند و رسانای خوبی برای الکتریسته نمی‌باشند. گرافیت که در مفر مداد وجود دارد ، نوع دیگری از کربن جامد است که شبکه سه بعدی مانند آن چه در الماس دیدیم ندارد ، بلکه به صورت لایه‌ها یا ورقه‌هایی است که پیوندهای کووالانسی آنها در یک صفحه قرار می‌گیرند (شکل زیر) . اتمهای کربن در هر لایه به وسیله سه پیوند کووالانسی که از ارییتالهای هیبریدی sp^2 حاصل می‌شوند به‌طور محکم به هم پیوسته‌اند . در صورتی که بین دو لایه مجاور فقط نوعی نیروی جاذبه ضعیف و اندروالسی لاندن وجود دارد. وجود چنین نیروهای ضعیفی باعث می‌شود که گرافیت در امتداد لایه‌ها شکننده باشد . نرمی و لغزندگی گرافیت را نیز می‌توان به همین علت دانست (با کشیدن مداد بر روی کاغذ ، لایه‌های نازکی از گرافیت سیاه رنگ از مفر آن جدا شده و روی کاغذ قرار می‌گیرد) . با این ترتیب می‌توان گرافیت را در یک بعد جامد کووالانسی و در بعد دیگر جامد و اندروالسی در نظر گرفت.



طرح ساختمانی گرافیت

چون هر اتم کربن در گرافیت با سه اتم دیگر پیوند یافته است ، بنابراین می توان گفت که از هر چهار الکترون آن فقط سه الکترون پیوند کووالانسی در سطح لایه ها تشکیل می دهند. الکترون چهارم غیر پیوندی بوده و در حکم الکترون غیر مستقر است (مانند الکترون غیر مستقر در فلزها). وجود این الکترون نسبتاً آزاد برای هر اتم کربن این انتظار را پدید می آورد که گرافیت رسانای جریان الکتریسیته باشد، در عمل نیز می بینیم که گرافیت با وجود این که غیر فلز محسوب می شود، جریان برق را در امتداد لایه ها از خود عبور می دهد.

زغال چوب - زغال چوب ، از حرارت دادن چوب در ظرفهای سر بسته و دور از هوا به دست می آید . با خروج بخارات و مواد فرار از چوب ، توده متخلخلی از زغال چوب باقی می ماند. زغال چوب از نظر ساختمانی شبیه گرافیت است ولی چون بلورهای میکروسکوپی آن به طور نامنظم کنار یکدیگر قرار گرفته اند ، مانند گرافیت رسانای جریان الکتریسیته نیست .

چون این نمونه های کربن ، به ویژه زغال چوب ، نفوذ پذیر و دارای سطح تماس زیاد است ، از این رو برای ساختن ماسکهای ضد گاز و تصفیه آب آشامیدنی به کار می رود. در این موارد گازهای سمی یا آلودگیهای بدبو که در آب وجود دارند، جذب سطح وسیع ذره های کربن متخلخل می شوند.

زغال کک - زغال کک از تقطیر زغال سنگ در دیگهای سر بسته به دست می آید . وقتی که بخارات و مواد فرار زغال به ویژه قطران از آن جدا شوند ، توده متخلخلی به نام زغال کک بر جای می ماند .

مصرف عمده کک در استخراج فلزات است . این زغال احیا کننده خوبی برای اکسیدهای فلزاتی چون آهن، مس، قلع و روی است. به همین دلیل برای استخراج این فلزها از سنگ معدن آنها به کار می رود .

در آزمایشگاه می توان از حرارت دادن شدید مخلوط اکسید سیاه مس با زغال، فلز مس (قرمز رنگ) به دست آورد.



امروزه صنعت تقطیر زغال سنگ و تهیه کک در ایران به علت توسعه روز افزون صنایع ذوب آهن گسترش زیادی پیدا کرده است .

۲۱ - سیلیسیم و ترکیبات آن

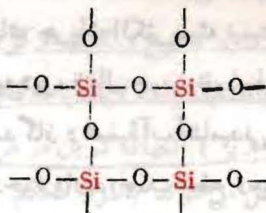
با خواص کربن و ویژگیهای آن آشنا شدید . بین کربن و سیلیسیم از نظر خواص تفاوتها و شباهتهایی وجود دارد . مهمترین تفاوت آنها پایدار بودن پیوند C-H و C-C و ناپایداری

نسبی پیوندهای Si-H و Si-Si است. گاز متان (CH₄) ترکیبی پایدار است، در حالی که گاز سیلان SiH₄ ناپایدار بوده و در هوا خود به خود آتش می‌گیرد.



پیوند میان سیلیسیم و اکسیژن بسیار پایدار است و نمونه‌های آن را در انواع سیلیکاتهای طبیعی و سیلیس که قسمت اعظم قشر زمین را تشکیل می‌دهند، می‌بینیم.

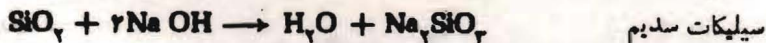
برخلاف دی‌اکسید کربن که از مولکولهای مجزای CO₂ تشکیل یافته و در نتیجه گازی شکل است، دی‌اکسید سیلیسیم (سیلیس) به صورت جامد مشبک (جامد کووالانسی) وجود داشته و ساختمان چهاروجهی مانند الماس دارا می‌باشد.



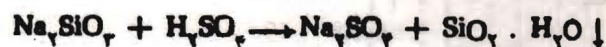
طرح ساده ساختمانی سیلیس

سیلیس- در حدود ۶۰ درصد قشر زمین به صورت سیلیس آزاد (SiO₂) یا سیلیس ترکیب شده با اکسید آلومینیم (Al₂O₃) و برخی مواد دیگر وجود دارد.

سیلیس یک اکسید اسید نامحلول در آب است ولی توانائی خنثی کردن بازها را دارد.



در آزمایشگاه از ریختن اسید بر محلول سیلیکات سدیم، رسوب ولای شکلی حاصل می‌شود که چنانچه آن را گرم کنیم سیلیس بی‌شکل (شهر متبلور) به دست می‌آید.



رسوب ولای مزبور اسیدسیلیک است که فرمول آن را می‌توان به صورت SiO₂ · H₂O یا H₄SiO₄ نوشت. نمکهای این اسید، سیلیکاتها نام دارند.

کوارتز، سیلیس متبلور و شفاف است و چنان که گفتیم ساختمان مشبک غول آسایی شیخ الماس

دارد. ماسه سیلیس ناخالص به شمار می‌رود که با اکسید آلومینیم، اکسید آهن و برخی مواد دیگر همراه است.

شیشه - مهمترین مصرف سلیس در شیشه‌سازی است. شیشه معمولی (مانند شیشه پنجره) را از ذوب سلیس با کربنات سدیم و کربنات کلسیم به دست می‌آورند. شیشه حاصل را می‌توان ترکیبی از اکسیدهای بازی Na_2O و CaO با اکسید اسیدی SiO_2 دانست. اکسید سدیم از کربنات سدیم و اکسید کلسیم از کربنات کلسیم فراهم می‌گردد. از هم زدن گرد شیشه در آب محلولی به دست می‌آید که فلز قتلین را از غوانی رنگ می‌نماید. علت آن است که چون سیلیکاتهای سدیم و کلسیم نمکهای یک اسید ضعیف و یک باز قوی می‌باشند، پس از حل شدن در آب تیدرولیز شده و تولید باز قوی می‌نمایند. به همین علت محلول آنها خاصیت بازی نشان می‌دهد.

تهرین - واکنش تیدرولیز سیلیکات سدیم (Na_2SiO_3) و سیلیکات کلسیم (CaSiO_3) را بنویسید.

رنگ شیشه‌ها به علت وجود ترکیبهای فلزهای مختلف در شیشه است. مثلاً ترکیبهای آهن (II) رنگ سبز، ترکیبهای آهن (III) رنگ زرد، اکسید کبالت (II) رنگ آبی و دی‌اکسید منگنز رنگ بنفش به شیشه می‌دهند. برای تهیه شیشه‌های آزمایشگاهی و انواع شیشه‌های مرغوب از مواد اولیه دیگری نیز استفاده می‌کنند. برای مثال، شیشه پیرکس که ضریب انبساط حرارتی آن کم است و در مقابل تغییرات ناگهانی دما نمی‌شکند، ترکیبی از SiO_2 ، B_2O_3 و Al_2O_3 است.

۳۲- ژرمانیم، قلع و سرب

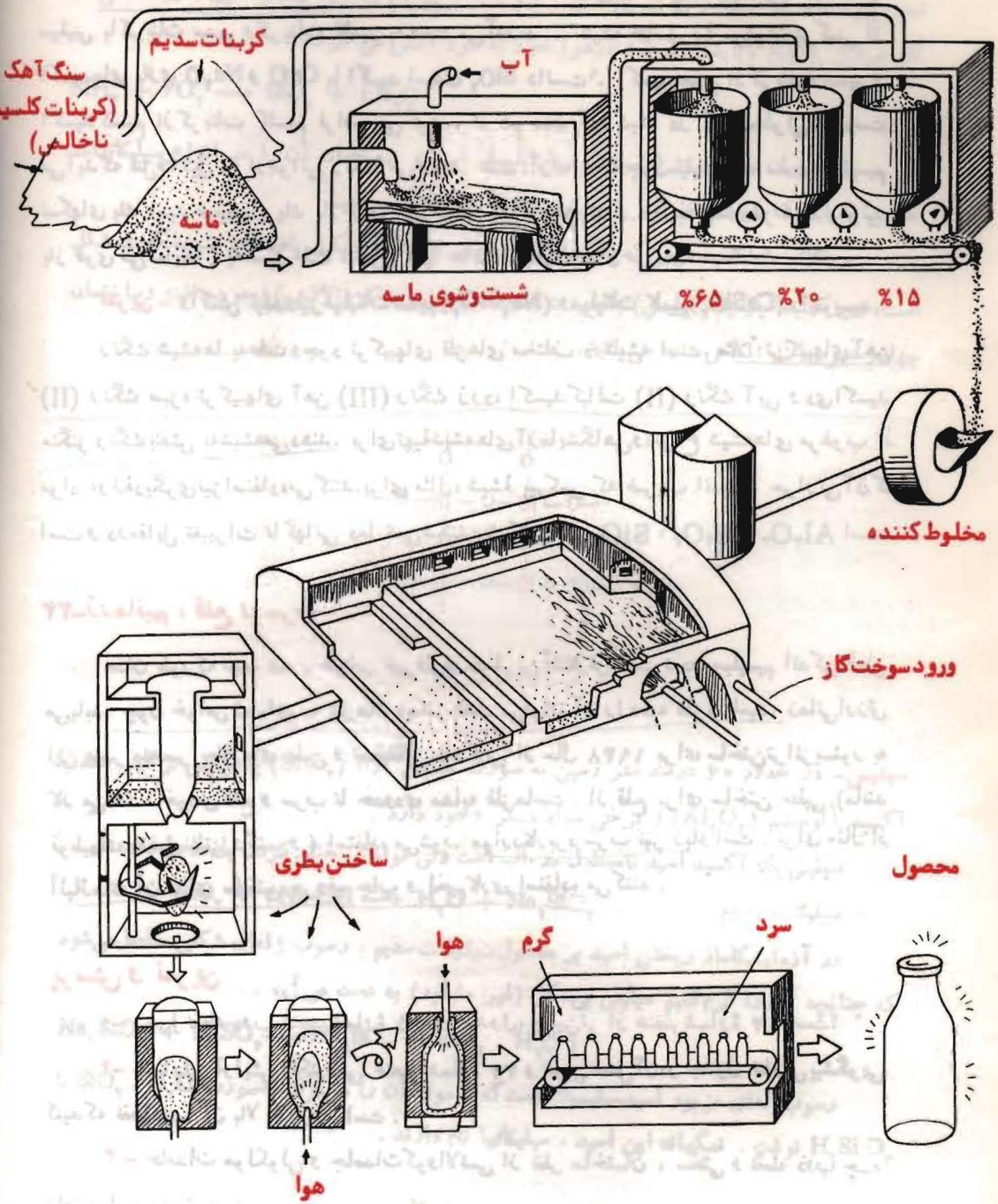
همان طوری که دیده شد، خواص غیر فلزی در کربن آشکارتر است و در سلیسیم اندکی کاهش می‌یابد. چون خواص ژرمانیم به فلزها نزدیکتر است می‌توان آن را شبه فلز نامید. زمانی‌ا‌دزش این عنصر منحصر به کارهای علمی و تحقیقاتی بود ولی از سال ۱۹۴۸ برای ساختن ترانزیستور به کار می‌رود. خواص قلع و سرب تا حدودی مشابه فلزهاست. از قلع برای ساختن حلیمی (مانند قوطیهای روغن نباتی و کنسرو) استفاده می‌شود. موارد کاربرد سرب نیز زیاد است. برای مثال از آلیاژهای آن برای ساختن حروف چاپ و لحیم کاری استفاده می‌کنند.

پرسش و تهرین

- چرا نقطه ذوب عنصر شماره ۱۵ در جدول، پایین‌تر از عنصر شماره ۱۴ است؟
- بانمایش آرایش الکترونی عنصر شماره ۳۲ و تعیین محل آن در جدول تناوبی پیشگویی کنید که نقطه ذوب آن بالا یا پایین است.
- جامدات مولکولی و جامدات کووالانسی از نظر ساختمان، سختی و نقطه ذوب چه تفاوتی با هم دارند؟

۱- فرمول شیشه را معمولاً به صورت CaO ، M_2O ، SiO_2 می‌نویسند که M یک فلز

فلزانی است.

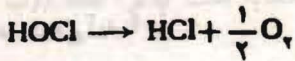


طرح ساده‌ای از صنعت شیشه‌سازی

۴- می‌دانید که از حل شدن گاز کلر در آب، محلولی به دست می‌آید که آن را آب کلر می‌نامند، انحلال کلر در آب با انجام واکنش نیز همراه است که می‌توان واکنش آن را به صورت زیر نوشت:



اسید هیپوکلرید که در این عمل حاصل می‌شود بر اثر نور تجزیه شده و اکسیژن آزاد می‌کند:



با توجه به توضیح بالا و قوت اسیدی اسید کلریدریک و خاصیت اکسید کنندگی اسید هیپوکلرید توضیح دهید که اثر گاز کلر، آب کلر تازه و آب کلر کهنه بر کاغذ تورنسل چه تفاوتی دارد؟

۵- محلول اسیدی ید در یدید پتاسیم که قهوه‌ای رنگ است بر اثر افزودن یون نیتريت پررنگتر

و بر اثر افزودن یون فسفیت مونویدروژن، بی‌رنگ می‌شود. علت را توضیح دهید.

۶- ۱۰۰ سانتیمتر مکعب محلول اسید کلریدریک با یک گرم کربنات کلسیم خنثی شده است: غلظت و نرمالیه اسید را تعیین کنید.

۷- از اثر ۱۰۰ cc محلول اسید سولفوریک رقیق بر فلز روی ۵۶ سانتیمتر مکعب گاز در شرایط متعارفی تولید شده است.

الف- غلظت معمولی، مولاریته و نرمالیه اسید را حساب کنید.

ب- جرم روی به کار رفته چقدر است؟

۸- چرا کاغذ صافی آغشته به محلول یدید پتاسیم در مجاورت ازن قهوه‌ای رنگ می‌شود؟

۹- اگر ۷۰ cc گاز یدروژن و ۵۰ cc گاز اکسیژن را مخلوط کرده و در دستگاه مناسبی

متفجر کنیم، چه مقدار گاز واز کدام يك باقی می‌ماند؟

۱۰- ۵/۳۲ گرم فلز مس را با اسید سولفوریک غلیظ گرم می‌کنیم تا کاملاً حل شود. حجم گاز

تولید شده را در شرایط متعارفی حساب کنید. این گاز چند گرم پتاس را به صورت محلول کامل خنثی می‌کند؟

۱۱- چرا اسید سولفوریک را برای تهیه بسیاری از اسیدهای دیگر به کار می‌برند؟

۱۲- می‌خواهیم رطوبت گازهای زیر را بگیریم کدام يك از آنها را می‌توان به وسیله اسید

سولفوریک غلیظ خفك کرد؟ گاز دی‌اکسید گوگرد، گاز سولفید یدروژن، گاز اکسیژن، گاز دی‌اکسید کربن و گاز آمونیاک.

۱۳- چرا هالوژنها در طبیعت به حالت آزاد یافت نمی‌شوند؟

۱۴- با آن که اکسیژن، گاز و گوگرد جامد است چه شواهدی باعث شده است که آنها

را در يك خانواده کنار هم قرار دهیم؟

- ۱۵- سه ظرف شیشه‌ای بدون برچسب، هر يك محتوی یکی از گازهای اکسیژن، نیتروژن و آمونیاك می‌باشد. چگونه هر يك از آنها را تشخیص می‌دهید؟
- ۱۶- آیا می‌توان برای اثبات اینکه فلئوئور از کلر فعالتر است، گاز فلئوئور را در محلول آبی کلرید سدیم وارد کرد؟ چرا؟
- ۱۷- از تأثیر چند گرم کلرید آمونیم با پتانس جامد 280°C گاز آمونیاك در شرایط متعارف به دست می‌آید؟

۱۸- معادله واکنش‌های تبدیل فسفر را به فسفات کلسیم بنویسید.

۱۹- 0.02 مول از هر يك از کلریدهای عناصر a ، b ، c را در سه ظرف جداگانه در آب حل کرده و به محلول حاصل نترات نقره کافی اضافه کرده‌ایم. وزن رسوبهای کلرید نقره تولید شده به ترتیب $2/87$ ، $8/61$ ، $5/74$ گرم شده است. اولاً تعیین کنید هر يك از عناصر فوق به کدام گروه از جدول تناوبی تعلق دارد؟ ثانیاً اگر این عناصر در دوره سوم جدول تناوبی قرار گرفته باشند با استفاده از جدول تناوبی نام آنها را بیابید و کلیه واکنشهای انجام شده در این عمل را بنویسید.

۲۰- کداميك ازها لوژنها:

- الف - از همه الکترونگاتیوتر است. ()
- ب - در تصفیه بهداشتی آب به کار می‌رود. ()
- ج - رنگ آن زرد مایل به سبز است. ()
- د - ازها لوژنهای دیگر فراوانتر است. ()
- ه - معمولاً از روش الکترولیز می‌توان آنرا تهیه کرد. ()
- و - در دمای معمولی مایع است. ()
- ز - چسب نشاسته را آبی رنگ می‌کند. ()
- ح - در صنعت از آب دریا تهیه می‌شود. ()
- ط - در طبیعت یافت نمی‌شود. ()
- ی - بر آب به شدت اثر می‌کند و اکسیژن آزاد می‌کند. ()

۲۱- در مقابل جمله‌های صحیح حرف (ص) و در مقابل جمله‌های غلط حرف (غ) قرار

دهید:

- الف- برای نوشتن روی شیشه می‌توان از اسید یدیدريك استفاده کرد. ()
- ب- فلئوئور فعالترین غیر فلزهاست. ()
- ج - کلر نیز می‌تواند مانند ید دارای ظرفیت ۷ باشد. ()
- د - فلئوئور چون در خارجی ترین سطح انرژی خود، ۷ الکترون دارد می‌تواند هفت ظرفیتی

باشد .

()

()

ه - فعالیت شیمیایی گوگرد از کلر بیشتر است.
و - چون فسفر سفید در دمای معمولی در مقابل هوا خود به خود آتش می گیرد پس فعالیت

()

شیمیایی آن از نیتروژن بیشتر است.

()

ز - فلورین می تواند کربن را از ترکیباتش خارج کند.

۲۲- با توجه به اینکه ساختمان بلورهای کربن و سیلیسیم مشابه است چرا نقطه ذوب

سیلیسیم خیلی پایین تر از کربن است؟

۲۳- دو عنصر کربن و سیلیسیم اکسیدهایی می دهند که فرمول آنها به هم شبیه است، CO_2

و SiO_2 اولی در $5^\circ\text{C}/78$ - تصعید می شود . دومی در حدود 1700°C ذوب می شود و در حدود

2200°C می جوشد. علت این تفاوت زیاد را در خواص دو جامد نامبرده بیان کنید.

۲۴- ۵CC از يك محلول پراکسید تیدرولان را اختیار کرده و به آن یدید پتاسیم کافی و

چند قطره اسید سولفوریک افزوده ایم . به محلول حاصل کمی چسب نشاسته اضافه کرده ایم،

محلول آبی رنگ شده است. آزمایش نشان داده است که برای بی رنگ کردن محلول به دست آمده

۱۲۵CC محلول دسی نرمال تیو سولفات سدیم مصرف می شود . معادله شیمیایی واکنشهای انجام

شده را نوشته و ارزش حجمی پراکسید تیدرولان را محاسبه کنید .

(شیمی آلی Organic Chemistry)

در این کتاب که در سال ۱۸۲۷ میلادی در برلین چاپ شد، برای اولین بار واژه شیمی آلی (Organic Chemistry) به کار رفته است.

در سال ۱۸۲۷ میلادی، کولبرگ (Kolbe) با استفاده از الکترولیز و استخراج با چربی، آمونیاک را از اتریت داد و میانگینش را با چربی
در سال ۱۸۲۷ میلادی، کولبرگ (Kolbe) با استفاده از الکترولیز و استخراج با چربی، آمونیاک را از اتریت داد و میانگینش را با چربی
در سال ۱۸۲۷ میلادی، کولبرگ (Kolbe) با استفاده از الکترولیز و استخراج با چربی، آمونیاک را از اتریت داد و میانگینش را با چربی

بخش دوم

شیمی ترکیبات کربن

(شیمی آلی Organic Chemistry)

در سال ۱۸۲۷ میلادی، کولبرگ (Kolbe) با استفاده از الکترولیز و استخراج با چربی، آمونیاک را از اتریت داد و میانگینش را با چربی

در سال ۱۸۲۷ میلادی، کولبرگ (Kolbe) با استفاده از الکترولیز و استخراج با چربی، آمونیاک را از اتریت داد و میانگینش را با چربی



(F. Wöhler, 1828) در سال ۱۸۲۸

پیش گفتار

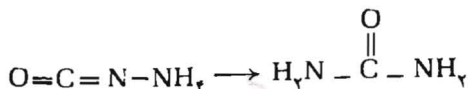
مقدمه تاریخی - موضوع و سیر تکاملی شیمی آلی - اگرچه ترکیبهای مانند قند، نشاسته، الکل، فیل و غیره از زمانهای خیلی قدیم شناخته شده بود، با وجود این، شیمی این ترکیبات تا اوایل قرن هیجدهم پیشرفتی نکرد. در سال ۱۶۷۵ میلادی، لومری (Lemery) دانشمند فرانسوی در کتاب مشهور خود با نام «درسهای شیمی»، ترکیبهایی را که از منابع طبیعی به دست می آید، به سه دسته تقسیم کرد: ۱- ترکیبهای معدنی، ۲- ترکیبهای گیاهی، ۳- ترکیبهای حیوانی. در سال ۱۷۸۴، لاووازیه (Lavoisier) نشان داد که تمام ترکیبهایی که از منابع گیاهی و حیوانی به دست می آیند، حداقل دارای کربن و هیدروژن و در بسیاری از موارد دارای نیتروژن نیز می باشند. بررسیهای بعدی نشان داد که در برخی موارد، یک ترکیب معین را می توان هم از منابع حیوانی و هم از منابع گیاهی به دست آورد. بنابراین آشکار گردید که تفاوت چندانی بین ترکیبهای گیاهی و ترکیبهای حیوانی موجود نیست و لزومی ندارد که آنها را در دو گروه جداگانه مطالعه کنیم. با این ترتیب مواد طبیعی به دو دسته تقسیم شد:

۱- ترکیبهای آلی - این ترکیبها فرآوردههایی از گیاهان و حیوانات هستند، به زبان دیگر به وسیله موجود زنده ساخته می شوند.

۲- ترکیبهای غیر آلی یا معدنی - این ترکیبها از موجودات زنده به دست نمی آیند.

ساختمان پیچیده، قابلیت سوختن و تفاوتهای چشمگیر دیگر که بین ترکیبهای آلی و معدنی دیده می شد، برزیلیوس (برسلیوس Berzelius) را بر آن داشت تا در سال ۱۸۱۵ نظریه «نیروی حیاتی» را ابراز کند.

به عقیده برزیلیوس، قوانین حاکم بر تهیه ترکیبهای آلی از عناصر سازنده آنها با قوانین حاکم بر چگونگی تشکیل ترکیبهای معدنی تفاوت دارند، به طوری که ترکیبهای آلی فقط به کمک نوعی نیروی حیاتی پدید می آیند. بنابراین تهیه آنها از راههای آزمایشگاهی غیر ممکن می نمود. در سال ۱۸۸۲، وهلر دانشمند آلمانی توانست ایزوسیانات آمونیم را به اوره یعنی ترکیبی که فقط از منابع حیوانی به دست می آمد تبدیل کند:



۱- فردریک وهلر (F. Wöhler، ۱۸۸۲ - ۱۸۰۰)

سنتز او را از این راه پایه‌های دیوار موجود بین ترکیبهای آلی و ترکیبهای معدنی راست کرد. در سال ۱۸۴۸ کولبه (Kolbe) دانشمند آلمانی، اسیداستیک را از حرارت دادن سیانیدمتیل با پتاس تهیه کرد. با سنتز متان به وسیله برتلو (Berthelot) دانشمند فرانسوی در سال ۱۸۵۶ این دیوار به کلی فرو ریخت. با ازمیان رفتن تفاوت‌های بنیادی موجود بین این دو دسته ترکیب، چنین به نظر می‌رسد که استفاده از کلمه‌های آلی و معدنی دیگر لزومی نداشته باشد و می‌توان به جای ترکیبهای آلی از نام ترکیبهای کربن استفاده کرد. در حال حاضر دو نام گذاری فوق با وجود آن که مفهوم حقیقی خود را از دست داده‌اند همچنان مورد استفاده می‌باشند. شاید بتوان برای توجیه ادامه طبقه‌بندی مواد شیمیایی به آلی و معدنی، دلایل زیر را بیان کرد:

- ۱- تعداد ترکیبهای کربن خیلی بیشتر از ترکیبهای شناخته شده از عناصر دیگر است.
- ۲- اتمهای کربن می‌توانند با یکدیگر ترکیب شوند و زنجیرهای طویل تشکیل دهند. این خاصیت در عناصر دیگر خیلی کمتر دیده می‌شود.
- ۳- تمام ترکیبهایی که تاکنون به نام ترکیبهای آلی شناخته شده‌اند دارای کربن می‌باشند. ترکیبهایی مانند مونوکسید کربن (CO)، دی‌اکسید کربن (CO₂)، کربنات‌ها (مانند کربنات سدیم Na₂CO₃)، سولفید کربن (CS₂) و غیره که بیشتر در بین مواد معدنی مشاهده می‌شوند معمولاً در مبحث شیمی معدنی بررسی می‌شوند.

فصل اول

تیدروکربنها

در این فصل، بررسی ترکیبات کربن را با تیدروکربنها که ترکیبهای گوناگونی از کربن و تیدروژن هستند، آغاز می‌کنیم. از آنجا که متان (CH_4) ساده‌ترین تیدروکربن است، ابتدا این ترکیب را بررسی می‌کنیم.

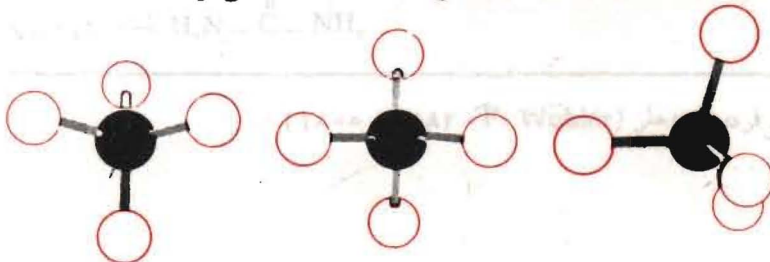
متان CH_4

متان ساده‌ترین ترکیب آلی است که از یک اتم کربن و چهار اتم تیدروژن تشکیل شده است. هیبریداسیون اوربیتالهای اتم کربن در متان sp^3 است بنابراین، نحوه قرار گرفتن اتمها در مولکول متان به صورتی است که در مجموع یک چهاروجهی منتظم به وجود می‌آورند. اتم کربن در مرکز و هر یک از اتمهای تیدروژن در یکی از رئوس این چهاروجهی قرار می‌گیرند، در نتیجه زوایای پیوندی برابر $109^\circ, 28'$ می‌باشند. برای نمایش هندسی مولکول متان از مدل‌های مختلفی استفاده می‌شود.

۱- مدل فرمول ساختمانی (یا گسترده) و مدل نقطه‌ای - چنان که می‌دانید برای سادگی مولکول متان را با فرمول الکترون نقطه‌ای یا گسترده مطابق شکل‌های زیر نشان می‌دهند.



۲- مدل گلوله و میله (یا گلوله و فنر) - در این مدل اتمهای کربن و تیدروژن را به صورت گلوله با اندازه و رنگهای مختلف و پیوندهای موجود بین آنها را به صورت فنر یا میله نشان می‌دهند. در اینجا زوایای پیوندی با مقدار واقعی مطابقت دارند. از این مدل بیشتر به منظور نشان دادن آرایش فضایی اتمها در مولکول (شکل فضایی مولکول) استفاده می‌شود:



۳- مدل بهم فشرده - داین مدل آنها را از گلوله‌های پلاستیکی می‌سازد و شمع آنها متناسب با شمع آنها انتخاب می‌شود. داینجا نیز ذوایای پیوندی با مقدار واقعی مطابقت دارد. داین روش طول نسبی پیوند نیز رعایت می‌شود :

این نوع مدل را **فضا پرکن** می‌نامند.



وجود در طبیعت و برخی خواص - متان یکی از تفکول دهنده‌های اصلی گاز طبیعی است و پیش از ۹۷ درصد آن را تشکیل می‌دهد. در گازهای حاصل از پالایش نفت نیز موجود است. در حدود ۳۰ درصد گازهای حاصل از تقطیر زغال سنگ متان می‌باشد. چون متان محصول نهایی تجزیه و تخریب گیاهان دریاب هواست از این رو در معادن زغال سنگ و در سطح مردابها مشاهده می‌شود. (به همین علت گاهی آن را گاز مرداب می‌نامند.) متان خالص گازی است بی‌رنگ و بی‌بو ، از هوا سبکتر است سنگینی آن نسبت به هوا $d = \frac{M}{29} = \frac{16}{29}$ است. می‌دانید که پیوندهای کربن-هیدروژن در مولکول متان قطبی است ولی چون مولکول آن متقارن است، متان روی هم رفته غیر قطبی می‌باشد و نیروی جاذبه موجود بین مولکولهای آن از نوع نیروهای واندروالسی لاندن است. به علت کوچکی زیاد مولکول متان، این نیروها نیز ناچیز بوده و از این رو نقطه ذوب و جوش آن بسیار پایین است و با اندکی انرژی گرمایی می‌توان متان جامد را ذوب یا تبخیر کرد. (نقطه ذوب متان $182/5^{\circ}\text{C}$ - و نقطه جوش آن $161/5^{\circ}\text{C}$ - است). همان طوری که گفتیم متان در دمای معمولی گازی شکل است و به سختی تبدیل به مایع می‌شود.

۱- چگالی گازها نسبت به هوا از تقسیم جرم حجم معینی از گاز بر جرم هوای هم حجمش به دست

می‌آید $(d = \frac{m}{m'})$. اگر شرایط متعاضی باشد و حجم مورد نظر $22/4$ لیتر در نظر گرفته شود

می‌توان نوشت $d = \frac{\text{جرم } 22/4 \text{ لیتر از گاز}}{\text{جرم } 22/4 \text{ لیتر هوا}}$. از طرفی می‌دانیم که $22/4$ لیتر از هر گاز، یک مول

از آن گاز می‌باشد پس به جای جرم $22/4$ لیتر گاز، جرم مولکولی گاز (M) را قرار می‌دهیم. در شرایط متعاضی هر لیتر هوا در حدود $1/293$ گرم دارد که جرم $22/4$ لیتر آن تقریباً 29 گرم می‌گردد.

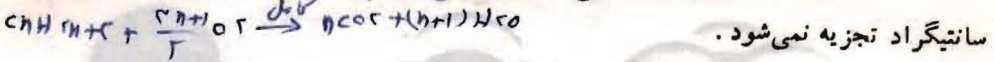
پس برای تعیین چگالی یک گاز نسبت به هوا معمولاً جرم مولکولی آن را بر 29 تقسیم می‌کنند

$$\cdot (d = \frac{M}{29})$$

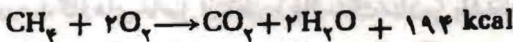
پرشش - چرا نمی توان گاز متان را تنها با سرد کردن و بدون متراکم نمودن به مایع تبدیل نمود؟
 چرا نمی توان متان و کربن دایکساید و غیره را با سرد کردن و بدون متراکم نمودن به مایع تبدیل نمود؟
تمرین - آزمایش نشان می دهد که حلالیت متان در آب بسیار کم ولی در حلالهای آلی نظیر

نفت و بنزین زیاد است. علت را توضیح دهید.

در مقام مقایسه با سایر ترکیبهای آلی، متان ترکیبی بسیار پایدار است و تا دمای ۱۰۰۰ درجه



سوختن متان - مخلوط یک حجم متان و دو حجم اکسیژن، به کمک شعله یا جرقه الکتریکی منفجر می شود. به همین جهت، اغلب در معادن زغال سنگه انفجارهایی صورت می گیرد و خسارتهای جانی و مالی فراوان دارد می سازد. از سوختن متان، مقداری دی اکسید کربن و آب و از همه مهمتر مقدار قابل توجهی گرما تولید می شود. گرمای سوختن مولی متان ۱۹۴ کیلوکالری است یعنی این مقدار گرما از سوختن یک مول از این گاز به دست می آید:



توجیه چگونگی پیدایش گرمای سوختن متان - با توجه به جدول انرژی پیوند، (ضمیمه

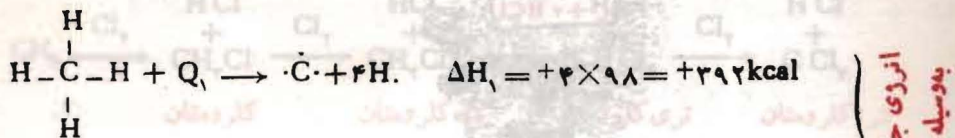
شماره ۳)، انرژی پیوند C-H برابر ۹۸ کیلوکالری می باشد. بنا بر این برای شکستن چهار پیوند C-H در مولکول متان، (۴ × ۹۸ = ۳۹۲) کیلوکالری انرژی مصرف می شود. همچنین انرژی لازم برای شکستن پیوند O=O در مولکول اکسیژن برابر ۱۱۹ کیلوکالری است که چون در معادله سوختن کامل متان دو مولکول اکسیژن مصرف می شود از این رو، (۲ × ۱۱۹ = ۲۳۸) کیلوکالری انرژی نیز در این مورد مصرف می شود. با این ترتیب جمع کل انرژی مصرف شده برای شکستن پیوندها برابر (۳۹۲ + ۲۳۸ = ۶۳۰) کیلوکالری می باشد.

حال به محاسبه انرژی حاصل از تشکیل پیوندهای پدیدار می آید. چون انرژی پیوند C=O برابر ۱۹۲ کیلوکالری می باشد پس انرژی تولید شده از پیدایش یک مول CO₂ از اتمهای کربن و اکسیژن برابر (۲ × ۱۹۲ = ۳۸۴) کیلوکالری است. انرژی پیوند O-H برابر ۱۱۰ کیلوکالری و انرژی آزاد شده از پیدایش دو مول آب از اتمهای هیدروژن و اکسیژن برابر (۴ × ۱۱۰ = ۴۴۰) کیلوکالری می باشد. با این ترتیب جمع کل انرژی تولید شده از تشکیل پیوندها برابر (۳۸۴ + ۴۴۰ = ۸۲۴) کیلوکالری خواهد بود.

چون در شیمی مقدار گرمایی را که سیستم جذب می کند با علامت مثبت و مقدار گرمایی که تولید می نماید با علامت منفی نشان می دهند، بنابراین در واکنش سوختن متان، مقدار گرمای آزاد شده به صورتی که در صفحه بعد آمده است محاسبه می شود.

$$\Delta H = +630 - 824 = -194 \text{ kcal}$$

می‌توان مقادیر گرمای جذب شده و تولید شده طبق قرارداد بالا را به صورت زیر خلاصه کرد:



انرژی جذب شده
به وسیله سیستم

انرژی تولید شده
به وسیله سیستم

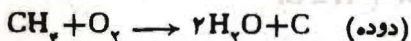
چون انرژی آزاد شده جمع جبری انرژیهای جذب شده و تولید شده می‌باشد، بنابراین:

$$\Delta H = (\Delta H_1 + \Delta H_2) + (\Delta H_3 + \Delta H_4)$$

$$\Delta H = (+392 + 238) + (-384 - 440) = -194 \text{ kcal}$$

چنان که ملاحظه می‌شود، سوختن متان یک واکنش گرمازا است که در آن، سیستم مقداری انرژی از دست می‌دهد و به همین علت ΔH آن منفی است. بدیهی است که در یک واکنش گرماگیر که سیستم در آن مقداری انرژی جذب می‌کند، ΔH مثبت خواهد بود.

سوختن کامل متان از نظر تولید انرژی حرارتی قابل استفاده می‌باشد (استفاده از گاز طبیعی به عنوان سوخت). در صنعت از سوختن ناقص متان دوده تهیه می‌کنند:



ماده اخیر در صنایع لاستیک سازی، رنگسازی، تهیه واکنش‌دهنده و غیره مصرف فراوانی دارد.



کلر اسیون متان - مخلوط گاز متان و کلر در مقابل نور مستقیم منفجر شده، دوده و کلرید تیتروژن

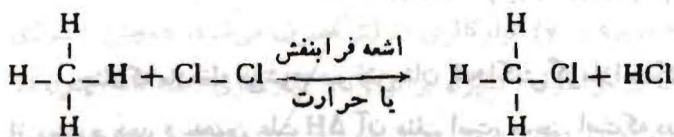
تولید می‌کند. چنین واکنشی به علت آنکه کلیه پیوندهای بین اتمهای تشکیل دهنده شکسته شده و

ساختمان چهاروجهی مولکول متان درهم می‌ریزد، اصطلاحاً واکنش تخریبی نامیده می‌شود. واکنش

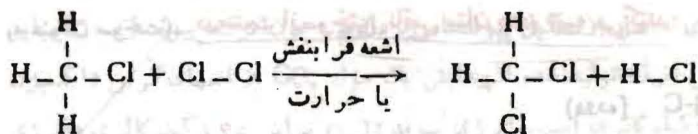
متان و گاز کلر در برابر اشعه فرابنفش و یا در دمای 250°C تا 400°C به نحو متفاوتی صورت



می‌گیرد و در نتیجه کلرید تیدروژن و ترکیبی به فرمول CH_3Cl حاصل می‌شود. این عمل را **کلراسیون** می‌نامند. محصول آلی واکنش CH_3-Cl ، کلرید متیل^۱ یا کلرومتان نام دارد. واکنش کلراسیون متان نمونه‌ای از **واکنشهای جانبینی** است، زیرا در این واکنش یک اتم کلر، جای یک اتم تیدروژن را می‌گیرد.



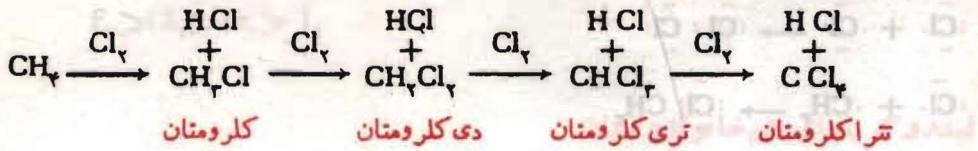
با ادامه کلراسیون، کلرید متیل نیز تحت تأثیر کلر به CH_2Cl_2 (دی‌کلرومتان) تبدیل می‌شود. در این عمل یکی دیگر از اتمهای تیدروژن در مولکول کلرید متیل به وسیله یک اتم کلر جانشین می‌گردد.



به همین ترتیب اتمهای تیدروژن باقیمانده بر روی کربن نیز می‌توانند به وسیله اتمهای کلر جانشین شوند و دوترکیب آلی دیگر به نامهای تری‌کلرومتان یا کلروفرم $CHCl_3$ و تتراکلرومتان یا تتراکلرید کربن CCl_4 به دست می‌آید. **کلروفرم به عنوان داروی بیهوشی و تتراکلرید کربن به عنوان**

۱- گروه CH_3- را که از برداشتن یک تیدروژن از متان حاصل شده است گروه متیل می‌نامند.

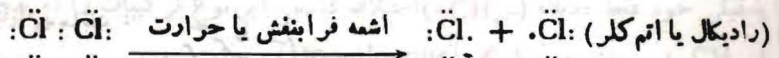
حلال به کار می رود. ماده اخیر به علت سنگینی (چگالی بخار آن نسبت به هوا $d = \frac{M}{29} = \frac{154}{29}$ است) و غیر قابل اشتعال بودن در بعضی موارد نیز به عنوان آتش نشان مصرف می شود. واکنشهای متوالی کلر اسیون متان را می توان به صورت زیر خلاصه نمود:



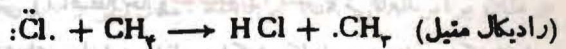
چگونگی (مکانیسم) واکنش کلر اسیون - برای پی بردن به چگونگی کلر اسیون متان و نقش اشعه فرابنفش در این عمل به جاست مطالعه خود را با پرسشهایی مانند زیر آغاز کنیم:

چگونه مولکول متان به مولکول کلرید متیل تبدیل می شود؟ آیا این تبدیل طی یک مرحله صورت می گیرد یا از مراحل مختلفی می گذرد؟ اگر واکنش چند مرحله ای است، این مرحله ها چگونه انجام می شوند؟ بالاخره نقش اشعه فرابنفش یا حرارت در این واکنش چگونه است؟

برای آغاز واکنش کلر با متان در ابتدا باید پیوندی شکسته شود. جدول انرژی پیوند نشان می دهد که انرژی لازم برای گسستن پیوند C-H خیلی بیشتر از انرژی لازم برای شکستن پیوند Cl-Cl می باشد. بنابراین منطقی به نظر می رسد که تحت تأثیر اشعه فرابنفش و دردمای معمولی ابتدا پیوند Cl-Cl به صورت زیر شکسته شود (این عمل به ۵۸ کیلوکالری بر مول انرژی نیاز دارد).



معمولاً یک اتم (مانند کلر) و یا گروهی متشکل از آنها را که دارای یک الکترون منفرد باشند، «**رادیکال آزاد**» می نامند. رادیکال آزاد کلر می تواند یک اتم یدروژن از مولکول متان بگیرد و کلرید یدروژن همراه با یک رادیکال آزاد متیل ایجاد کند.

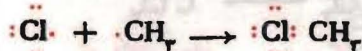


رادیکال آزاد متیل به نوبه خود می تواند به یک مولکول کلر حمله کرده و با گرفتن یک اتم کلر از آن یک رادیکال آزاد کلر بر جای گذارد.



این اعمال همچنان زنجیره وار تکرار می شوند و به همین دلیل این گونه واکنشها را **واکنش زنجیره ای (Chain Reaction)** می نامند.

با پیشرفت واکنش زنجیره‌ای، به تدریج بر غلظت CH_3Cl افزوده شده و از غلظت متان کاسته می‌شود. از طرفی چون رادیکالهای آزاد متیل و کلر بسیار فعال هستند ممکن است به گونه‌های دیگری در واکنش شرکت کنند مثلاً:



اتان

این واکنشها باعث از بین رفتن رادیکالهای آزاد می‌شوند و در نتیجه واکنش زنجیره‌ای متوقف می‌گردد.

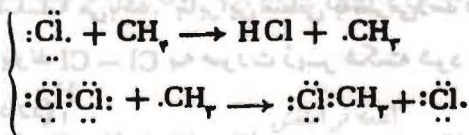
سایر واکنشهای زنجیره‌ای نیز مانند واکنش زنجیره‌ای فوق‌قطعی سه مرحله زیر انجام می‌گیرند:

۱- مرحله آغازی مانند:



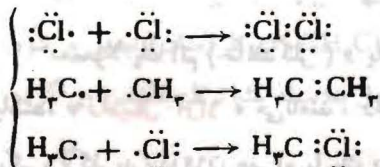
$$E_1 = 0, E_2 = 0, \Delta H = 112$$

۲- مرحله انتشار مانند:



$$\begin{aligned} E_1 &= 98, E_2 = 10, \Delta H = 108 \\ E_1 &= 0, E_2 = 11 \Rightarrow E_1 E_2 = 0, \Delta H = -24 \end{aligned}$$

۳- مرحله پایانی مانند:



$$\begin{aligned} \Delta H &= 0, \Delta H = -108 \\ \Delta H &= 0, \Delta H = -108 \\ \Delta H &= 0, \Delta H = -108 \end{aligned}$$

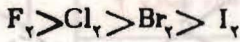
بررسی جزء به جزء مراحل واکنش را اصطلاحاً «مکانیسم واکنش» می‌نامند. در پایان یادآور می‌شویم که واکنشهای جانشینی نظیر واکنش کلر اسیون متان را که از طریق تشکیل رادیکال آزاد انجام می‌گیرند، «واکنش جانشینی رادیکالی» می‌نامند.

تمرین - با توجه به جدول انرژی پیوندها (ضمیمه شماره ۳)، گرمای واکنش کلر اسیون متان را محاسبه کرده و توضیح دهید که این واکنش گرماگیر است یا گرمازا؟

انر سایر هالوژنها بر متان (هالوژناسیون متان) - می‌دانید که با زیاد شدن عدد اتمی هالوژن فعالیت شیمیایی آن کم می‌شود. به همین دلیل اثر برم بر متان کاملاً شبیه اثر کلر می‌باشد ولی واکنش

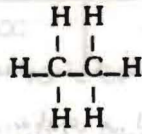
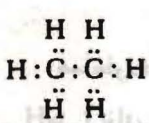


کندتر صورت می‌گیرد. بد اصولاً برمتان بی‌تأثیر است. اثر فلواتور برمتان بقدری شدید است که حتی در تاریکی و دمای معمولی کنترل آن مشکل است و واکنش تخریبی صورت می‌گیرد. بنابراین شدت واکنش هالوژنها با متان مشابه فعالیت شیمیائی آنها در سایر واکنش‌هاست



هیدروکربنهای هم‌خانواده متان

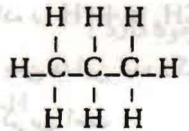
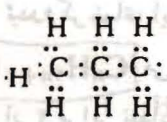
قبلاً با ساده‌ترین ترکیب آلی یعنی متان CH_4 آشنا شدید. اگر به‌جای یک هیدروژن متان، یک گروه متیل ($-CH_3$) قرار دهیم، ترکیب دیگری به‌دست می‌آوریم که دارای دو اتم کربن و شش اتم



اتان

هیدروژن است و اتان نام دارد :

به‌همین ترتیب اگر به‌جای یکی از هیدروژن‌های اتان یک گروه متیل ($-CH_3$) قرار دهیم، عضو بعدی این خانواده یعنی پروپان به‌دست می‌آید :

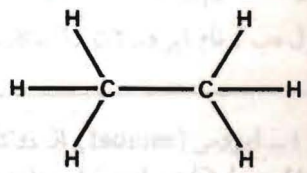
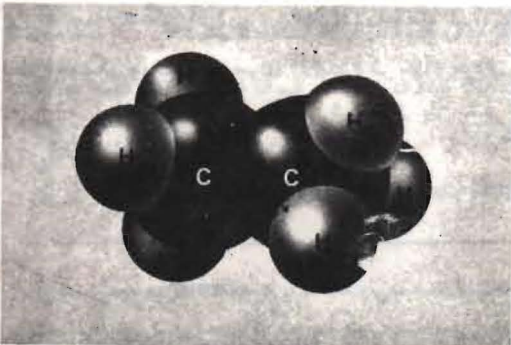


پروپان

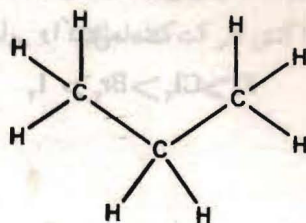
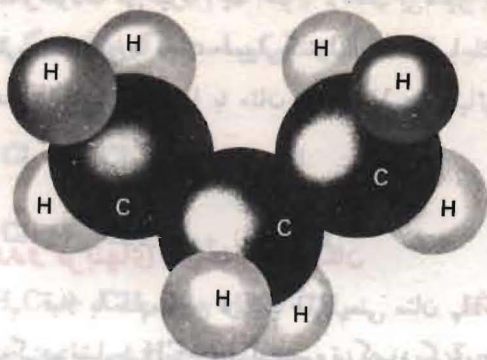
در اینجا از مقایسه این هیدروکربنها با یکدیگر ملاحظه می‌شود که هر ترکیب با ترکیب بعدی یا قبلی خود فقط در یک ($-CH_2-$) اختلاف دارد. این نوع ترکیبات را که تفاوت آنها در یک یا چند ($-CH_2-$) می‌باشد **هومولوگ (Homologous)** می‌نامند.

آرایش فضایی هر یک از اتمهای کربن در مولکولهای اتان و پروپان نیز مانند متان چهاروجهی

است و بنابراین زوایای پیوندی $H-C-H$ و $C-C-H$ و $C-C-C$ همگی مانند زوایای پیوندی در متان برابر $109^\circ, 28'$ می‌باشند. مدل زیر و مدل صفحه بعد ساختمان مولکولی اتان و پروپان را مجسم می‌نمایند.



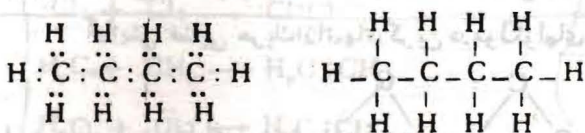
اتان



پروپان

همانطوری که گفته شد در این ترکیبها، هر ترکیب با ترکیب قبلی و یا بعدی خود در یک $(-CH_2-)$ تفاوت دارد. یعنی به ازای هر اتم کربن، دو اتم هیدروژن به هیدروکربن قبلی اضافه می شود. پس اگر تعداد کربن n باشد تعداد هیدروژنها $2n$ خواهد بود از طرفی چون متان که اولین عضو این خانواده است، خود دو اتم هیدروژن بیشتر از $-CH_2-$ دارد، پس می توان فرمول کلی هیدروکربنهای این خانواده را $(CH_2)n + 2H$ نوشت. این فرمول را معمولاً برای سادگی به صورت C_nH_{2n+2} می نویسند، یعنی در این هیدروکربنها تعداد اتمهای هیدروژن در هر مولکول 2 اتم بیشتر از 2 برابر تعداد اتمهای کربن است.

با این ترتیب در این خانواده بعد از پروپان، ترکیبی با فرمول C_4H_{10} خواهیم داشت ($n=4$) است پس $CH_2 \times 4 + 2H$ یعنی (C_4H_{10}) . این هیدروکربن **بوتان** نام دارد و فرمول ساختمانی آن را می توان به صورت زیر نوشت:



چون متان (CH_4) ، اتان (C_2H_6) ، پروپان (C_3H_8) و بوتان (C_4H_{10}) و سایر اعضاء این خانواده همگی از کربن و هیدروژن ساخته شده اند، بدین جهت آنها را هیدروکربن می نامند. از طرف دیگر چون در این سری از هیدروکربنها، هر اتم کربن با چهار اتم دیگر پیوند دارد، هیدروکربن **سیر شده** یا اشباع شده نامیده می شوند و بنا به قرارداد نام **آلکان** (Alkane یا Alcane) به آنها اطلاق می شود.



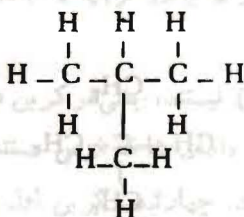
ایزومری

آزمایش و بررسیهای گوناگون نشان می دهد که دئوئوم ماده با فرمول مولکولی C_4H_{10}

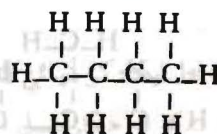
وجود دارد که از نظر برخی خواص با یکدیگر تفاوت دارند. جدول زیر برخی ویژگیهای فیزیکی این دو ماده را نشان می‌دهد.

ویزگیها	ماده شماره ۱	ماده شماره ۲
نقطه ذوب °C	-۱۳۸	-۱۵۹
نقطه جوش °C	۰	-۱۲
جرم حجمی مایع (در °C -۲۰)	۰/۶۲۲	۰/۶۰۴
میزان حل شدن در ۱۰۰CC الکل معمولی	۱۸۱۳CC	۱۳۲۰CC

چگونه می‌توان این واقیقتها را توجیه کرد؟ با توجه به دانستیهای قبلی، در مورد تأثیر ساختمان مواد بر روی خواص آنها آیا می‌توان چنین فرض کرد که این دو ماده نیز ساختمان متفاوتی داشته باشند؟ هر گاه درصدد باشیم، که آرایشهای ممکن را برای مولکول C_4H_{10} به صورت گسترده روی کاغذ بیاوریم، مشاهده خواهیم کرد که دو امکان زیر وجود دارد:



«ب»



«الف»

بررسی تجربی وجود دو نوع ماده را با آرایشهای فوق تأیید می‌نماید و نشان می‌دهد که ماده

شماره ۱ (در جدول) دارای فرمول ساختمانی «الف» و ماده شماره ۲ دارای فرمول ساختمانی «ب»

می‌باشد. مواد مذکور را فرمول مولکولی C_4H_{10} یک نام دارد. در این صورت، با مشاهده این نام داریم

مواد مختلفی که مانند دو ماده فوق، دارای فرمول مولکولی یکسان هستند، ایزومر نامیده

می‌شوند. بدیهی است که در مورد C_4H_{10} برای نام گذاری دو ماده فوق نمی‌توان به کلمه بوتان

اکتفا کرد. در قدیم برای نام گذاری ماده شماره ۱ با فرمول «الف»، نام بوتان نرمال و برای ماده شماره ۲

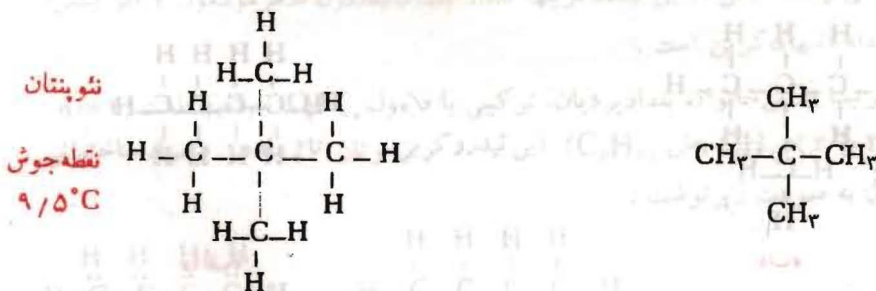
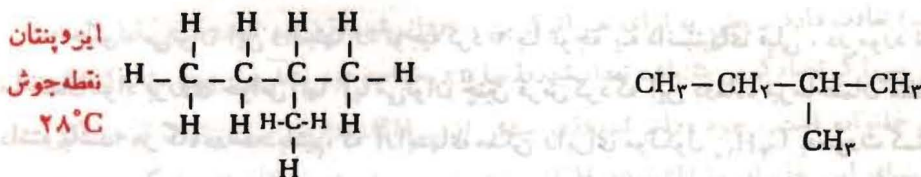
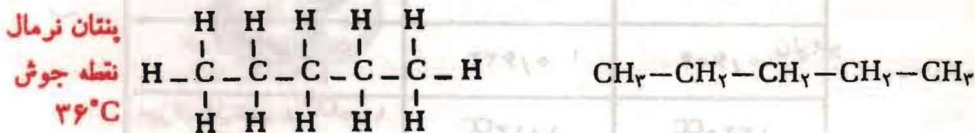
با فرمول «ب»، نام ایزوبوتان را به کار می‌بردند. به طوری که در جدول ملاحظه می‌کنید ایزو کربن

۱- ایزومر (Isomer) از دو کلمه یونانی Isos به معنی یکسان، و meros به معنی اجزاء

گرفته شده است.

سیر شده با زنجیر مستقیم (بوتان نرمال) ، نسبت به ایدروکربن سیر شده با شاخه جانبی یا فرعی (ایزوبوتان) نقاط ذوب و جوش بالاتری دارد . برای توجیه این مطلب می توان گفت، در مورد اول مولکولها بهتر می توانند به یکدیگر نزدیک شوند .

عضو بمدی این خانواده دارای فرمول C_5H_{12} است و پنتان نامیده می شود. در اینجا نیز با توجه به چهار ظرفیتی بودن کربن و یک ظرفیتی بودن ایدروژن ، برای پنتان سه فرمول گسترده مختلف می توان نوشت :



یادآوری - شکل روی جلد، آرایش فضایی اتمهای تشکیل دهنده مولکول نئوپنتان را نشان می دهد. باز هم ملاحظه می شود که هر قدر تعداد شاخه های جانبی بیشتر باشد نقطه جوش پائین تر است. پنتان نرمال، ایزوپنتان و نئوپنتان نیز بایکدیگر ایزومرند زیرا هر سه ترکیب دارای فرمول مولکولی C_5H_{12} می باشند .

دستوری برای نام گذاری ایدروکربنهای سیر شده

قبلاً با نامهای معمولی چند ایدروکربن سیر شده مانند متان، اتان ، پروپان، بوتان و پنتان که به ترتیب دارای یک ، دو ، سه ، چهار و پنج اتم کربن می باشند آشنا شدید . به طوری که ملاحظه

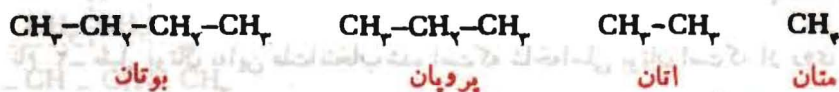
شد برای تشخیص ایزومرهای بوتان از یکدیگر از کلمه‌های نرمال و ایزو و برای تشخیص ایزومرهای پنتان از کلمه‌های نرمال، ایزو و نتو استفاده کردیم. جدول زیر نام معمولی چند تئیدروکربن دیگر این خانواده و تعداد ایزومرهای آنها را نشان می‌دهد.

نام	هکزان	پنتان	اکتان	نتان	دکان
فرمول	C_6H_{14}	C_5H_{12}	C_8H_{18}	C_9H_{20}	$C_{10}H_{22}$
تعداد ایزومرها	۵	۹	۱۸	۳۵	۷۵

همان‌طور که جدول نشان می‌دهد، هکزان دارای ۵ ایزومر است که با استفاده از نام‌های قدیمی فقط می‌توان سه ایزومر را نام گذاری کرد. بدیهی است که در تئیدروکربن‌های سنگین‌تر با کمبود نام بیشتری مواجه می‌شویم. دانشمندان برای حل این مشکل روی قراردادهای ویژه‌ای توافق کردند که بر اساس آنها به آسانی می‌توان کلیه ایزومرهای یک ماده را نام گذاری کرد. مرجع صلاحیت‌دار در این مورد، انجمن جهانی مربوط به شیمی و کاربردهای آن معروف به **ایوپاک (IUPAC)** می‌باشد که تصمیم‌های آن در اغلب موارد توسط کلیه کشورهای جهان رعایت می‌شود.

دستور ایوپاک برای نام گذاری تئیدروکربنها - به طور کلی می‌توان تئیدروکربنها را به دو دسته تقسیم کرد:

دسته اول تئیدروکربن‌هایی که دارای شاخه فرعی (شاخه جانبی) نیستند، یعنی هر کربن در آنها حداکثر به دو کربن دیگر متصل است. دسته دوم تئیدروکربن‌هایی که دارای شاخه فرعی هستند، که در آنها لااقل یکی از کربنها به بیش از دو کربن دیگر وصل شده است. چهار تئیدروکربن اول دارای نام اختصاصی هستند:

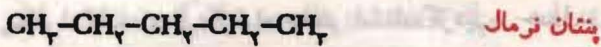


برای نام گذاری تئیدروکربن‌های بعدی ابتدا عدد یونانی^۲ نماینده تعداد اتم‌های کربن را می‌نویسند و آن را به پسوند (-ان -ane) ختم می‌کنند. به طور کلی برای تئیدروکربنها صرف نظر از داشتن یا نداشتن شاخه فرعی چنین نام‌هایی را به کار می‌برند. معمولاً برای مشخص کردن ایزومری که

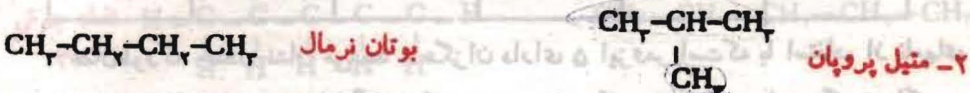
۱- International Union of Pure and Applied Chemistry

۲- اعداد یونانی از پنج به بعد به قرار زیرند، پنتا = پنج، هکزا = شش، هپتا = هفت، اکتا = هشت، نونا = نه، دکا = ده و البته در نام تئیدروکربنها، حرف الف آخر این اعداد حذف می‌گردد.

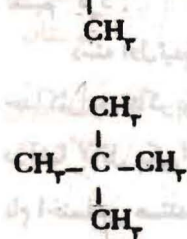
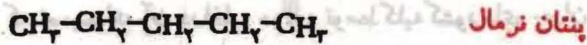
توجه! ایزومرهای شاخه فرعی دارنده یا یک یا دو شاخه فرعی است و تعداد ایزومرها به وضوح قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. برای مثال شاخه فرعی ندارد، از کلمه نرمال استفاده می‌کنند مانند:



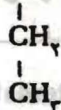
دیدید که امکان پیدا شدن ایزومری که دارای شاخه فرعی است از بوتان شروع می‌شود. باز یاد شدن تعداد اتمهای کربن، تعداد ایزومرها به وضوح قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. برای مثال C_7H_{16} دارای ۳۶۶۳۱۹ ایزومر می‌باشد. دانشمندان تاکنون توانسته‌اند که کلیه ۷۵ ایزومر مربوط به هیدروکربنهای C_7 تا C_9 را به روش سنتز بسازند. ایزومرهای بوتان بر طبق قاعده نام گذاری ایوپاک به صورت زیر نام گذاری می‌شوند:



نام ۲- متیل پروپان کاملاً قابل قبول است، زیرا شاخه اصلی (بلندترین شاخه) در اصل پروپان بوده است که از روی دومین کربن آن یک هیدروژن برداشته شده و به جای آن یک گروه متیل ($-CH_3$) قرار گرفته است. بر طبق قاعده بالا سه ایزومر پنتان به صورت زیر نام گذاری می‌شوند.



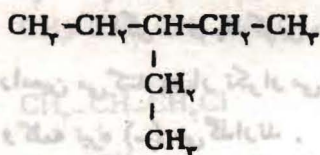
نام ۲- متیل بوتان به این علت انتخاب شده است که شاخه اصلی بوتان است که از روی دومین کربن (شماره گذاری کربنها از سمتی که به شاخه فرعی نزدیکتر می‌باشد صورت گرفته است)، یک هیدروژن برداشته و به جای آن یک گروه متیل قرار داده ایم. باید توجه داشت اگر این ایزومر به صورت فرمول $CH_3-CH-CH_3$ نیز نوشته شود، ایزومر جدیدی به شمار نمی‌رود. زیرا همیشه بلندترین



شاخه از نظر تعداد کربن، زنجیر اصلی محسوب می‌شود و این ماده همان ۲- متیل بوتان خواهد بود. در مورد ۲،۲- دی‌متیل پروپان، چون هر دو اتم هیدروژن از کربن شماره ۲ برداشته شده عدد ۲ را دوبار تکرار کرده‌ایم و چون به جای هیدروژنها دو گروه متیل قرار گرفته، اصطلاح «دی»

قبل از متیل به کار رفته است .

تمرین - فرمولهای گسترده پنج ایزومر هگزان را بنویسید و آنها را مطابق روش فوق نام گذاری کنید .
 به طوری که مشاهده شد ، ایدروکربنهای دارای شاخه فرعی را مشتقاتی از ایدروکربنهای ساده تر دانستیم که به جای بعضی از ایدروژنهای آنها گروه متیل قرار گرفته است . در ایدروکربنهای سنگین تر ، ممکن است گروههای دیگری مانند C_2H_5- و C_3H_7- نیز جانشین ایدروژنهای زنجیر اصلی شود ، مثلاً یکی از ایزومرهای **پنتان** C_5H_{12} به صورت زیر می باشد :

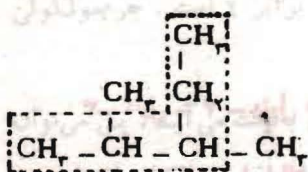


که چون به جای یک ایدروژن از سومین کربن پنتان ، یک گروه اتیل قرار گرفته است ، آنرا

۳- اتیل پنتان می نامند

به طوری که ملاحظه می شود گروه $-CH_2-CH_3$ ، **اتیل** نام گرفته است . این نام به این ترتیب به دست آمده است که پسوند (-ان) در آخر ایدروکربن را به (-یل) تبدیل کرده اند . در مورد پروپان اگر اتم ایدروژن را از یکی از کربنهای اول یا آخر برداریم ، بنیان باقیمانده بنیان **پروپیل** نام می گیرد $(-CH_2-CH_2-CH_3)$ ، ولی اگر از کربن وسطی یک ایدروژن برداشته شود ، بنیان باقیمانده را **ایزوپروپیل** می نامند $(CH_3-CH-CH_3)$ یا $CH_3 > CH$ هنگام استفاده از قواعد نام گذاری ایوپانک باید به نکات زیر توجه داشت :

۱- طولانی ترین زنجیر از نظر تعداد کربن ، زنجیر اصلی به شمار می رود . مثلاً در فرمول زیر :



با آنکه در روی کاغذ ، چهار اتم کربن بر روی یک خط مستقیم نوشته شده است ولی همان طور که مشخص شده ، زنجیر اصلی پنتان است . پس نام ایدروکربن بالا ۳ ، ۲ - دی متیل پنتان است (چرا ؟) و نباید آنرا ۲- متیل - ۳- اتیل بوتان نامید .

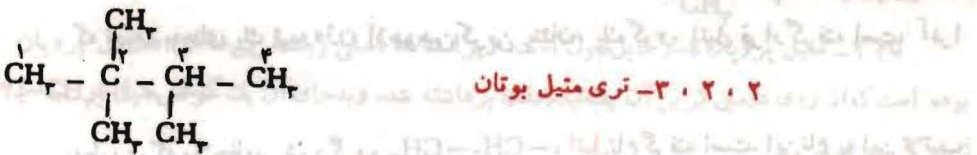
۱- معمولاً به گروههایی نظیر متیل $(-CH_3)$ که با برداشتن یک ایدروژن از متان و اتیل C_2H_5- که از اتان C_2H_6 و پروپیل و ایزوپروپیل C_3H_7- که از پروپان C_3H_8 به دست آمده اند ، بنیان یا رادیکال نیز می گویند که به R نیز نشان داده می شود و فرمول بنیانهای اشباع شده زنجیری ،

$$C_n H_{2n+1}$$

۲- شماره گذاری باید از جهتی انجام گیرد که به شاخه نزدیکتر باشد. مثلاً در تیدروکربن یاد شده که بهتر است فرمول آن را به صورت $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ نوشت.

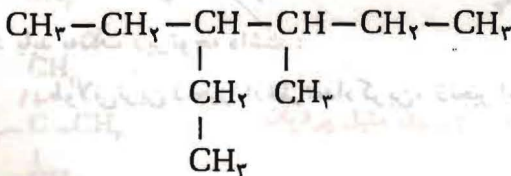
چنانکه گفته شد نام ۲، ۳ - دی متیل پنتان صحیح است و نباید آن را ۲، ۴ - دی متیل پنتان نامید.

۳- اگر روی یک کربن دو شاخه فرعی یکسان قرار گرفته باشد، عددی که شماره آن کربن را همین می کنند دوبار تکرار می شود و میان هر یک از این دو عدد ویرگول (،) و بین آخرین عدد و کلمه تیره (-) می گذارند .



(باتوجه به توضیح بند ۲، نام ۲، ۳، ۳ - تری متیل بوتان صحیح نیست.)

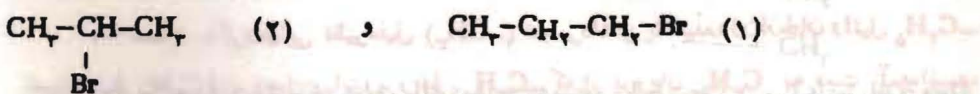
۴- هنگامی که بر روی زنجیر اصلی، دو گروه استخلافی متفاوت، مواضع مشابهی اشغال کرده باشند، شماره گذاری زنجیر اصلی از جهتی انجام می شود که به گروه مقدم (به ترتیب حروف الفبای لاتین) عدد کوچکتری تعلق گیرد. مثال:



۳- اتیل - ۴ - متیل هگزان اینجا باید نام اصلی بزرگتر را متیل است و صحتش را بر آن بیشتر
 پس شماره گذاری از طرف شاخه بزرگتر شروع می شود

استفاده از قاعده ایوپاک برای نام گذاری مشتقات هالوژن دار تیدروکربنها - در این مورد

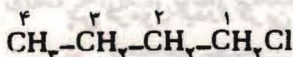
معمولاً ابتدا نام هالوژن را که به (-) ختم می شود، ذکر می کنند و بعد نام بنیان تیدروکربن را می آورند، مانند $\text{CH}_3 - \text{Cl}$ (کلرید متیل) و $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{Br}$ (برمید اتیل) . می دانید که فرمول گسترده مشتق برهمدار پروپان را می توان به دو صورت زیر نوشت :



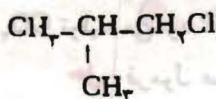
که فرمول (۱) را برمید پروپیل و فرمول (۲) را برمید ایزوپروپیل می نامند. باز یاد شدن تعداد اتمهای کربن ، بر تعداد ایزومرها افزوده می شود ، و نام گذاری دشوارتر

می گردد. در این مورد نیز مانند نام گذاری ئیدروکربنها از قواعد نام گذاری ایوپاک استفاده می کنند. بدین ترتیب که ابتدا شماره کربنی را که هالوژن روی آن جاننشین شده است و سپس نام هالوژن که به (-) ختم شده است ذکر می کنند، آنگاه ئیدروکربن زنجیر اصلی را نام می برند. ذکر نام هالوژن و شماره مقدم بر الکیل است.

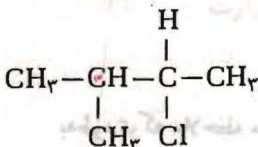
مثالهای زیر نمونه هایی از نام گذاری مشتقات هالوژن دار می باشد.



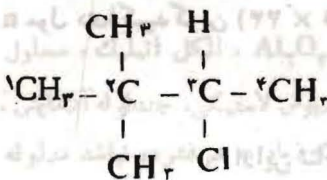
۱- کلرو بوتان



۱- کلرو - ۲- متیل پروپان



۲- کلرو - ۳- متیل بوتان



۳- کلرو - ۲، ۲- دی متیل بوتان

تمرین- فرمول گسترده و نام ایزومرهای $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ و $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ را بنویسید.

حل چند تمرین ساده برای رسیدن به فرمول مولکولی ئیدروکربنها

۱- چگالی به حالت بخار یک ئیدروکربن سیر شده نسبت به هوا برابر ۲ است. جرم مولکولی و فرمول مولکولی آن را تعیین کنید.

حل - به یاد دارید که چگالی نسبت به هوا از رابطه $d = \frac{M}{29}$ به دست می آید. پس می توان

نوشت $d = 29$ و از آنجا $M = 29 \times 2 = 58$ پس جرم مولکولی این ئیدروکربن برابر ۵۸ است. از طرفی فرمول عمومی ئیدروکربنهای سیر شده به صورت $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ نوشته می شود، یعنی

هر مولکول گرم آن شامل n اتم گرم کربن یعنی $12n$ گرم و $(2n+2)$ اتم ئیدروژن یعنی $2n+2$ گرم می باشد. پس جرم مولکولی آن بر حسب n برابر $12n+2n+2$ یعنی $14n+2$ گرم می گردد و می توان نوشت:

$$14n+2 = 58 \rightarrow 14n = 56 \rightarrow n = \frac{56}{14} = 4$$

در نتیجه فرمول ئیدروکربن سیر شده مورد نظر به صورت C_4H_{10} است.

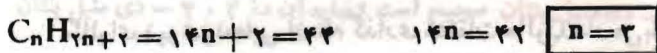
چگالی نسبت به هوا $d = \frac{M}{29}$

چگالی نسبت به هوا $d = \frac{M}{29}$

جرم مولکول = $d \times 29$

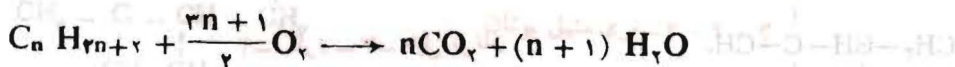
مقاومت با جرم دو برابر یا همگین نسبت به هم چگال

۲- آزمایش نشان داده است که یک لیتر از بخار یک هیدروکربن سیر شده در شرایط متعارفی ۱/۹۷ گرم جرم دارد. جرم مولکولی و فرمول مولکولی آن را تعیین کنید.
حل- جرم یک مولکول گرم از این هیدروکربن یعنی وزن ۲۲/۴ لیتر آن در شرایط متعارفی برابر $M = 22/4 \times 1/97 = 22$ می شود پس می توان نوشت:



پس فرمول هیدروکربن C_2H_6 (پروپان) است.

۳- از سوختن کامل ۱/۱۲ لیتر بخار یک هیدروکربن سیر شده در شرایط متعارفی ۱۱ گرم CO_2 تولید می شود. فرمول مولکولی هیدروکربن را تعیین کنید.
حل- فرمول عمومی سوختن هیدروکربنهای سیر شده را می توان به صورت زیر نوشت:



به طوری که ملاحظه می شود از سوختن کامل هر مول هیدروکربن (۲۲/۴ لیتر در شرایط متعارفی) n مول دی اکسید کربن ($n \times 44$ گرم) به دست می آید پس می توان نوشت:

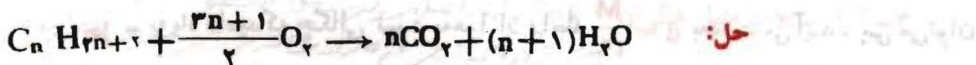
$$\begin{array}{r} 22/4 \text{ Lit } C_n H_{2n+2} \\ 1/12 \end{array} \quad \begin{array}{r} 44n \text{ g } CO_2 \\ 11 \end{array}$$

از این تناسب می توان نوشت

$$1/12 \times 44n = 22/4 \times 11$$

$$n = \frac{22/4 \times 11}{1/12 \times 44} = 5 \text{ و } C_5H_{12} \text{ مورد نظر است.}$$

۴- یک هیدروکربن سیر شده، ۸ برابر حجم خود (به حالت گاز) اکسیژن برای سوختن کامل لازم دارد. فرمول مولکولی این هیدروکربن را تعیین کنید.



$$\begin{array}{r} \text{(مول) حجم هیدروکربن} \\ 1 \\ 1 \end{array} \quad \begin{array}{r} \text{(مول) حجم اکسیژن} \\ \frac{3n+1}{2} \\ 8 \end{array}$$

$$\frac{3n+1}{2} = 8 \text{ و از آنجا}$$

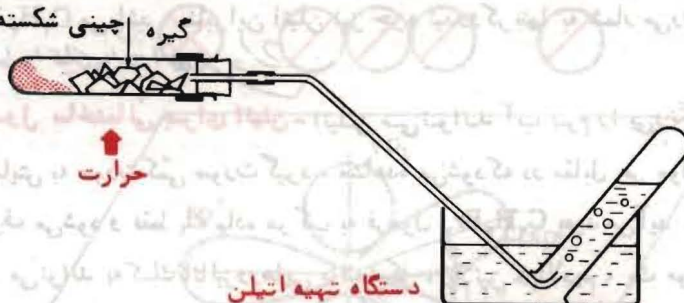
پس می توان نوشت

$$3n+1 = 16 \text{ یا } 3n = 15 \text{ و } \boxed{n=5} \text{ و هیدروکربن مورد نظر } C_5H_{12} \text{ است.}$$

اتیلن C_2H_4

گازی است بی‌رنگه با بوئی ملایم و مطبوع که در صنعت نفت به عنوان یک محصول فرعی تولید می‌شود. مقدار زیادی از آن در صنایع مختلف مانند الکل‌سازی و تهیه برخی انواع پلاستیک از جمله پوایتن به‌کار می‌رود. راه ساده تهیه اتیلن در آزمایشگاه، آب‌گرفتن از الکل اتیلیک می‌باشد.

آزمایش ۱ - تهیه اتیلن از الکل اتیلیک - ابزار مورد نیاز: دستگاهی مطابق شکل، خرده‌های



سنگ پا یا تکه‌های کوچک چینی شکسته و یا اکسید آلومینیم Al_2O_3 ، الکل اتیلیک، محلول رقیق آب برم، پنبه، محلول رقیق پرمنگنات و اسید سولفوریک، درپوش لاستیکی، چندلوله آزمایش. دستگاهی مطابق شکل سوار کنید. یک تکه کوچک پنبه را که زیاد به هم فشرده نباشد در لوله

آزمایش که ابعاد تقریبی آن 16×150 میلیمتر است قرار دهید به طوری که در حدود ۲ سانتیمتر از ارتفاع لوله را اشغال کند. سپس در حدود ۲ سانتیمتر مکعب الکل اتیلیک را به کمک پی‌پت یا قطره‌چکان بر روی پنبه بچکانید. لوله را به کمک گیره به طور افقی نگه دارید. مطابق شکل مقداری سنگ پا یا چینی شکسته در قسمت میانی لوله قرار دهید. بقیه دستگاه را مطابق شکل سوار کنید. قسمتی از لوله را که سنگ پا یا چینی شکسته در آن قرار دارد ابتدا به ملایمت و سپس به شدت حرارت دهید. گاهی نیز با شعله‌انتهای لوله را که دارای پنبه آغشته به الکل است کمی گرم کنید. بعد از آن که هوای دستگاه خارج شد، گاز حاصل را در سه لوله آزمایش جمع کنید و در لوله‌ها را با درپوش لاستیکی ببندید و برای آزمایش‌های بعدی نگه دارید.

آزمایش ۲ - در حدود ۲CC آب برم را در یکی از لوله‌های محتوی گاز اتیلن بریزید و دهانه آن را فوراً ببندید و تکان دهید. چه اتفاقی می‌افتد؟ به نظر شما آیا واکنشی بین برم و

اتیلن صورت گرفته است؟

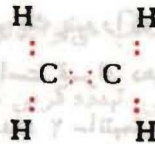
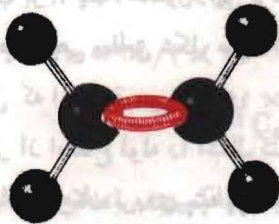
آزمایش ۳ - در حدود ۱۵ قطره محلول پرمنگنات پتاسیم بسیار رقیق (در حدود ۵/۵۱ مولار) که به آن چند قطره اسید سولفوریک رقیق اضافه شده است، به لوله آزمایش دوم بیفزایید. دهانه لوله آزمایش را ببندید و تکان دهید. چه اتفاقی می‌افتد؟ آیا به نظر شما واکنشی صورت گرفته است؟

آزمایش ۴ - سومین لوله آزمایش را که از گاز اتیلن پر کرده‌اید و از مخلوط نبودن هوا با آن اطمینان دارید با دستمال گرفته و پس از برداشتن درپوش لاستیکی، کبریت روشنی را به دهانه آن نزدیک کنید، چه اتفاقی می‌افتد؟ آیا این گاز می‌سوزد؟
 چرا در این آزمایش باید از نزدیک کردن کبریت روشن به مخلوط اتیلن با هوا احتراز کرد؟

آزمایش و تحقیق نشان می‌دهد که اتیلن منحصراً از کربن و هیدروژن تشکیل شده است و فرمول مولکولی آن C_2H_4 می‌باشد. بنابراین اتیلن نیز جزء هیدروکربنها به شمار می‌رود.

پیشنهاد فرمول ساختمانی برای اتیلن - اتیلن می‌تواند آب برم را بی‌رنگ کند. هر گاه این آزمایش به صورت کمی صورت گیرد، مشاهده می‌شود که در مقابل هر مول اتیلن، یک مول برم مصرف می‌شود و فقط یک ماده مرکب به فرمول $C_2H_4Br_2$ پدید می‌آید. از طرفی هر مولکول اتیلن می‌تواند به کمک کاتالیزورهایی مانند نیکل، پلاتین و پالادیم، یک مولکول هیدروژن (دو اتم هیدروژن) جذب کند و به اتان تبدیل شود.

با رعایت چهار ظرفیتی بودن کربن و یک ظرفیتی بودن هیدروژن می‌توان فرمول گسترده زیر را برای اتیلن پیشنهاد کرد:

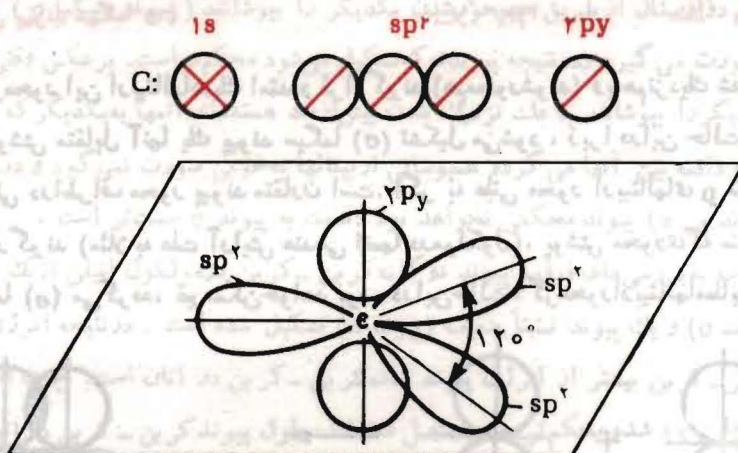


به طوری که ملاحظه می‌شود در این ترکیب بین دو اتم کربن برخلاف پیوندهای ساده معمولی دو جفت الکترون اشتراکی موجود است. به عبارت دیگر، این دو اتم کربن با یک پیوند دوگانه به یکدیگر متصل شده‌اند. با توجه به فرمول ساختمانی اتیلن و خواص آن، این ماده یک هیدروکربن سیر نشده به شمار می‌رود که می‌تواند با هیدروژن به هیدروکربن سیر شده تبدیل شود.

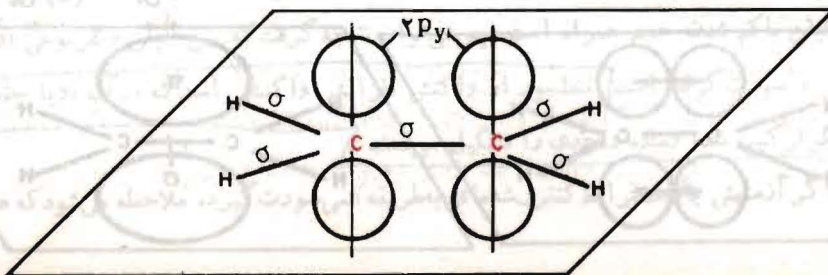
بررسی پیوند دوگانه و ساختمان مولکول اتیلن

در مورد اتم بور (B) دیدیم که پس از برانگیخته شدن، یک اربیتال ۲s می‌تواند با دو اربیتال ۲p هیبرید شود و سه اربیتال یکسان sp^2 به وجود آورد (هیبریداسیون sp^2). همچنین با هیبریداسیون sp^2 اتم کربن در متان آشنایی دارید. در اینجا خواهیم دید که اتم کربن مانند بور می‌تواند هیبریداسیون نوع sp^2 نیز داشته باشد. به این ترتیب که یک اربیتال ۲s با دو اربیتال از اربیتالهای ۲p (مثلاً $2p_x$ و $2p_z$) هیبرید می‌شود و سه اربیتال هیبریدی sp^2 به وجود می‌آورد و اربیتال $2p_y$ دست

نخورده باقی می ماند . همان طوری که در اتم بور ملاحظه شد ، در هیبریداسیون sp^2 همیشه محوره‌های سه‌اربیتال sp^2 بر روی یک سطح قرار گرفته و با یکدیگر زاویه 120° تشکیل می دهند . محور اربیتال $2p_y$ که در هیبریداسیون شرکت نکرده است ، بر سطحی که محوره‌های سه‌اربیتال هیبریدی sp^2 را در بر می گیرد عمود است .
آرایش الکترونی اتم کربن پس از شرکت در هیبریداسیون sp^2 را می توان به صورت زیر نشان داد:

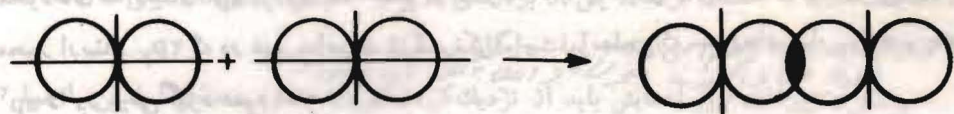


حال اگر دو اتم کربن با این نوع هیبریداسیون را در نظر بگیریم ، از همپوشانی متقابل دو اربیتال sp^2 بین دو اتم کربن یک پیوند تشکیل می شود. می دانید که در صورتی پیوند پایداری تشکیل می شود که دو اربیتال همپوشانی مناسبی داشته باشند و این در صورتی امکان پذیر است که محوره‌های دو اربیتال sp^2 اتمهای کربن در امتداد یکدیگر باشند . با توجه به شکل زیر مشاهده می شود که چنین پیوند محکمی روی صفحه میان دو اتم کربن ایجاد شده است. در این پیوند تراکم ابر الکترونی در اطراف خطی که هسته‌های دو اتم کربن را به یکدیگر متصل می سازد (یعنی محور پیوند) حالت تقارن دارد . چنین پیوندی را **پیوند سیگما (σ)** می نامند . برای هر اتم کربن دو اربیتال sp^2 باقیمانده است. از همپوشانی اربیتالهای $1s$ مربوط به اتمهای تیدروژن با این اربیتالهای هیبریدی ، چهار پیوند $C - H$ تشکیل می گردد که چون تراکم ابر الکترونی در اطراف این پیوندها نیز متقارن است ، آنها را نیز از نوع سیگما می دانیم . حال مطابق شکل دو اربیتال p هیبرید نشده باقیمانده است که باید وضعیت آنها برای ما روشن شود .



به طور کلی دو اربیتال از نوع p به دو شکل مختلف می‌توانند یکدیگر را بپوشانند مطابق

شکل زیر :



یک اربیتال p

(مثلاً $2p_x$)

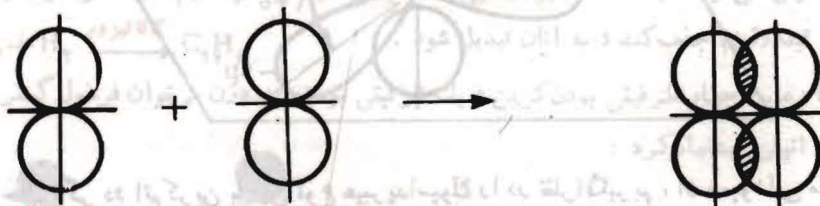
یک اربیتال p

(مثلاً $2p_x$)

همپوشانی محوری

(تشکیل پیوند سیگما σ)

اگر محور این اربیتال‌ها در یک امتداد قرار گیرند (هم‌محور شوند) و به هم نزدیک شده همپوشانی کنند، از پوشش متقابل آنها یک پیوند سیگما (σ) تشکیل می‌شود، زیرا در این حالت نیز تراکم ابر الکترونی در اطراف محور پیوند متقارن است. اگر به علتی محور اربیتال‌های p نتوانند در یک امتداد قرار گیرند (مثلاً به علت آرایش هندسی اتم‌ها در مولکول)، پوشش محوری که منجر به تشکیل پیوند سیگما (σ) می‌گردد، غیرممکن خواهد بود. در این حالت اگر محور اربیتال‌ها مطابق شکل زیر



یک اربیتال p

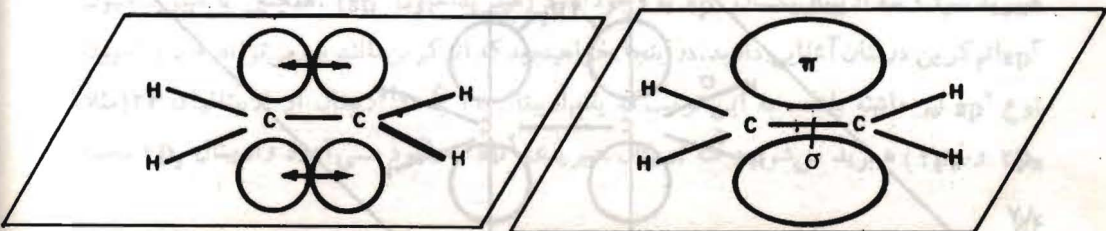
(مثلاً $2p_y$)

یک اربیتال p

(مثلاً $2p_y$)

بتوانند بایکدیگر موازی گردند، از پهلو یکدیگر را می‌پوشانند و در این صورت پیوندی از نوع دیگر تشکیل خواهد شد که برخلاف پیوندهای سیگما (σ) تقارن محوری ندارد بلکه به صورت دوپاره ابر در بالا و پائین سطحی که اربیتال‌های sp^2 را دربرمیگیرد، ظاهر می‌شود. چنین پیوندی را پیوند پی (π) می‌نامند.

در مولکول اتیلن دیدیم که برای هر اتم کربن یک اربیتال $2p_y$ باقیمانده است و آرایش هندسی اتم‌ها در مولکول به شکلی است که هم‌محور شدن این اربیتال‌ها بایکدیگر امکان ندارد، ولی امکان موازی قرار گرفتن آنها موجود است. بنابراین می‌توانند از پهلو یکدیگر را بپوشانند و یک پیوند پی (π) تشکیل دهند.



این طرز نمایش نشان می‌دهد که مولکول اتیلن بایستی مسطح باشد. زیرا قبلاً دیدیم که محور اربیتالهای $2p_y$ بر سطحی که سه اربیتال هیبریدی sp^2 را در برمی‌گیرد، عمود است. محورهای دواربیتال $2p_y$ در صورتی بایکدیگر موازی قرار می‌گیرند که تمام اربیتالهای هیبریدی sp^2 دارای یک سطح مشترك باشند، یعنی چهار اتم نئیدروژن و دو اتم کربن در مولکول اتیلن همگی در یک سطح قرار داشته باشند. نتایج به دست آمده از بررسی‌های انجام شده نیز همین حقیقت را آشکار ساخته‌اند.

وقتی دواربیتال از طریق هم‌محور شدن یکدیگر را بپوشانند (پیوند سیگما σ)، همپوشانی آنها بهتر صورت می‌گیرد و در نتیجه پیوندی که تشکیل می‌شود محکم‌تر است. برعکس وقتی دواربیتال از پهلو یکدیگر را بپوشانند به علت نزدیک شدن بیش از حد هسته‌های آنها به یکدیگر که منجر به زیاد شدن نیروی دافعه بین آنها می‌گردد همپوشانی اربیتالها به خوبی صورت نمی‌گیرد و در نتیجه پیوند حاصل (پیوند پی π) پیوند محکمی نخواهد بود و نسبت به پیوند σ سست‌تر است. با توجه به بررسی‌های فوق، پیوند دو گانه کربن-کربن در مولکول اتیلن از یک پیوند نسبتاً محکم (پیوند σ) و یک پیوند نسبتاً ضعیف (پیوند π) تشکیل شده است. در نتیجه انرژی یک پیوند دو گانه کربن-کربن بیشتر از انرژی پیوند ساده کربن-کربن در اتان است. چون اتمهای کربن در اتیلن به علت یاد شده محکم‌تر به هم متصل شده‌اند، طول پیوند کربن-کربن در اتیلن کوچکتر از طول پیوند کربن-کربن در اتان است. در جدول زیر انرژی و طول پیوند کربن-کربن در اتان و اتیلن مقایسه شده است.

اتیلن	اتان	
۱۴۶	۸۳	انرژی پیوند C-C (کیلوکالری بر مول)
۱/۳۴	۱/۵۴	طول پیوند C-C ($^{\circ}A$)

تمرین- با توجه به جدول فوق انرژی یک پیوند پی (π) را محاسبه کنید.

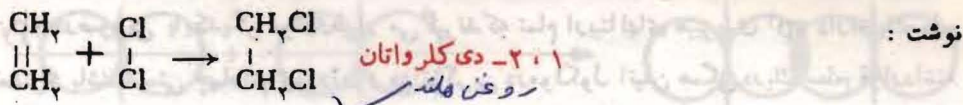
توجیه برخی خواص اتیلن بر اساس پیوند دوگانه

۱- واکنش با کلسیم: اگر مخلوطی از گاز کلر و گاز اتیلن را در یک لوله آزمایش وارد کرده و بروی تشتکی که از محلول سیر شده نمک طعام پر شده است واژگون کنیم، پس از مدتی سطح آب نمک در لوله بالا می‌رود. با لارفتن سطح محلول آب نمک در لوله آزمایش نشانه آنست که واکنش بین گاز کلر و گاز اتیلن با کم شدن حجم همراه است. پس می‌توان نتیجه گرفت که بین اتیلن و کلر نوعی **واکنش**

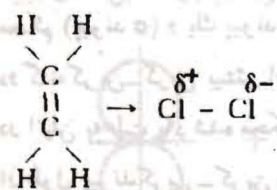
افزایشی، صورت گرفته است. منظور از واکنش افزایشی واکنشی است که در آن دو یا چند ماده بایکدیگر ترکیب شده و ماده واحدی را تشکیل می‌دهند.

اگر آزمایش بالا در شرایط کنترل شده‌ای به طریقه کمی صورت گیرد، ملاحظه می‌شود که هر مول

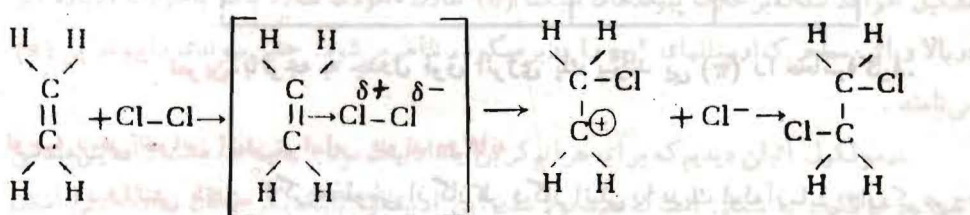
اتیلن با یک مول کلر ترکیب خواهد شد. در این آزمایش مولکول سیر نشده اتیلن به مولکول سیر شده ۱، ۲- دی کلرواتان تبدیل می شود. بنابراین می توان معادله واکنش انجام شده را به صورت زیر



بررسی مسیر واکنش - می دانید که کلر یک عنصر الکترون گاتیو قوی است و تمایل زیادی به گرفتن الکترون دارد. از طرفی یاد آور می شویم که پیوند پی موجود در مولکول اتیلن پیوندی ضعیف و به آسانی قابل گسستن است. بنابراین می توان پذیرفت که وقتی مولکول کلر به مولکول اتیلن نزدیک می شود، ابر الکترونی مربوط به پیوند پی از مولکول اتیلن به سمت مولکول کلر کشیده می شود. همین جابه جا شدن الکترون ها از مولکول اتیلن به سمت مولکول کلر باعث می شود که پیوند Cl-Cl، که در حالت عادی غیر قطبی است، کمی قطبی شود. در نتیجه اتم کلری که در نزدیکی پیوند پی (π) قرار گرفته است دارای مقداری بار مثبت و اتم کلر دورتر دارای مقداری بار منفی می گردد.



پس از قطبی شدن مولکول کلر، برای مدت کوتاهی ترکیب واسطه ناپایدار تشکیل می شود که چون از افزوده شدن، یک مولکول کلر به پیوند π حاصل شده است، اصطلاحاً **کمپلکس π** نامیده می شود. در این مرحله، اتیلن اتم کلر مثبت را به خود جذب می کند و اتم کلر منفی از آن جدا می گردد. در مرحله بعد یون کلرید با یون مثبتی که به این ترتیب تشکیل شده است و یون کربنیوم نامیده می شود به هم می پیوندند و ۱، ۲- دی کلرواتان تولید می شود :

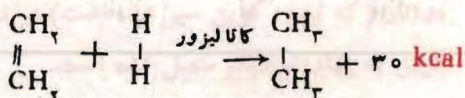


۲، ۱- دی کلرواتان یون کربنیوم کمپلکس π

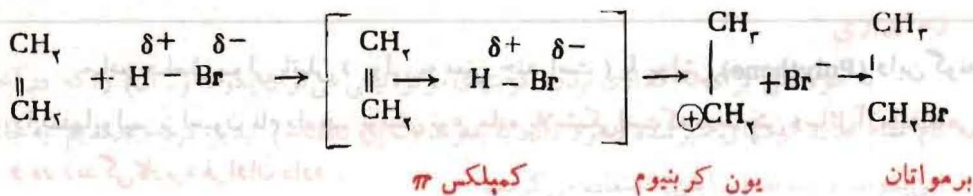
برم نیز مانند کلر با اتیلن عمل می کند و ۲، ۱- دی برومو اتان تولید می نماید.

۱- یک گروه از اتمهایی که در یک فرمول دارای یک اتم کربن شش الکترونی در مدار آخر بوده و دارای بار مثبت باشد یون کربنیوم نامیده می شود.

۲- لیدروژناسیون - چنان که دیدیم تیدروژن نیز مانند کلر به اتیلن افزوده می شود و آنرا به اتان تبدیل می کند. این واکنش را تیدروژناسیون می نامند. واکنش دردمای متوسط و به کمک کاتالیزور نیکل یا پلاتین صورت می گیرد.

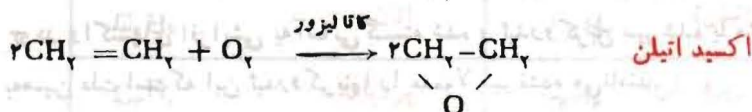


۳- ترکیب با هالیدهای تیدروژن - برومید تیدروژن به اتیلن افزوده می شود و برهواتان (برمید اتیل) تولید می کند. در این مورد نیز واکنش از مراحل مشابه با واکنش کلر می گذرد.

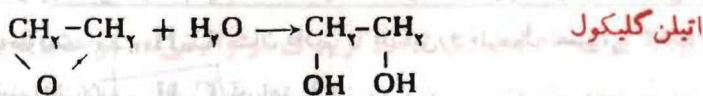


چنانکه ملاحظه می شود اتم تیدروژن به یکی از کربنهای پیوند دوگانه و برم به اتم کربن دیگر متصل می شود.

۴- ترکیب با اکسیژن - از اکسیداسیون اتیلن به وسیله اکسیژن هوا به کمک گرما و کاتالیزور مناسب (نقره)، ترکیبی تولید می شود که آنرا اکسید اتیلن می نامند:



از واکنش اکسید اتیلن با آب ترکیبی به نام **اتیلن گلیکول** به دست می آید:

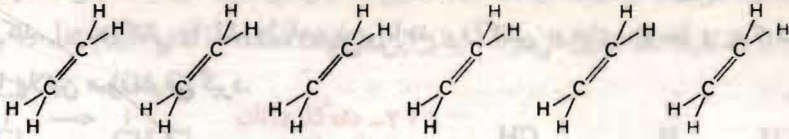


اتیلن گلیکول مایعی دیرجوش است (نقطه جوش در حدود ۱۹۷°C) و دیر نیز منجمد می شود. قابلیت حل شدن آن در آب نیز بسیار زیاد است. از این ماده اغلب به عنوان **ضد یخ** استفاده می شود.

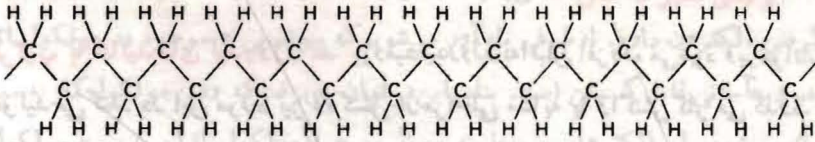
۵- پولیمریزاسیون - هر گاه اتیلن را تحت فشار همراه با اندکی اکسیژن (به عنوان کاتالیزور شروع کننده عمل) گرم کنند ترکیبی به دست می آید که جرم مولکولی آن بسیار زیاد است (مثلا جرم مولکولی نوعی از آن به حدود ۲۰۰۰۰۰ می رسد). این ماده از به هم پیوستن تعداد زیادی مولکول اتیلن حاصل شده است.

$$n \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \rightarrow (-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)_n$$

مولکولهای اتیلن



مولکولهای پولی اتیلن



ماده حاصل پدولی اتیلن (پولی به معنی چند است) یا **پولینن (Polythene)** و این گونه واکنشها پولیمریزاسیون نام دارند. **پولینن نوعی ماده پلاستیکی است که در ساختن وسایل آزمایشگاهی و در زندگی کاربرد فراوان دارد.**

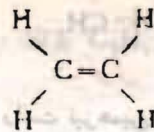
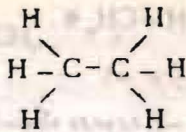
تیدروکربنهای هم خانواده اتیلن (تیدروکربنهای مونواتیلنی)

چنان که دیدیم اتیلن ساده ترین عضو خانواده تیدروکربنهایی است که آنها را زیر نام **اولفین (Olefin)** طبقه بندی می کنند. درمولکول تیدروکربنهای این خانواده، بین دواتم کربن يك اتصال دوگانه وجود دارد وچنان که گفتیم از يك پیوند σ و يك پیوند π تشکیل شده است. پیوند π در واکنشهای افزایشی به آسانی گسسته شده و تیدروکربن سیر شده یا مشتق آن به دست می آید. به همین علت است که این تیدروکربنها را معمولا سیر نشده می نامند.

وجود این پیوند دوگانه باعث شده است که هر يك از این تیدروکربنها، از تیدروکربن سیر شده همردیف خود ۲ اتم تیدروژن کمتر داشته باشد و چون فرمول عمومی تیدروکربنهای سیر شده را به صورت C_nH_{2n+2} نشان دادیم، از این دو فرمول عمومی تیدروکربنهای خانواده اتیلن (مونواتیلنی) C_nH_{2n} خواهد شد.

باتوجه به فرمول عمومی بالا، اعضای بعدی این خانواده دارای فرمولهای C_4H_8 و C_3H_6 خواهند شد. مقایسه فرمول این مواد با فرمول اتیلن (C_2H_4) نشان می دهد که اولی يك $(-CH_2-)$ و دومی دو $(-CH_2-)$ از اتیلن بیشتر دارند. بنابراین، چون تفاوت این تیدروکربنها در يك یا چند CH_2 می باشد، آنها را می توان هومولوگ یکدیگر دانست.

یکی از خصوصیات تیدروکربنهای سیر شده این است که در آنها هر اتم کربن با چهار اتم دیگر پیوند دارد ولی در تیدروکربنهای سیر نشده ردیف اتیلن دو اتم کربن وجود دارند که هر يك از آنها فقط به سه اتم دیگر متصل شده است. مثال :



در اتیلن (که تیدرو کربن سیر نشده است) دو اتم کربن هر يك به سه اتم ديگر متصل شده اند. در اتان (که تیدرو کربن سیر شده است) هر اتم کربن به چهار اتم ديگر متصل شده است.

بدیهی است در قسمتی از مولکول تیدرو کربن سیر نشده که پیوند دو گانه وجود ندارد، ویژگیهای اتمهای کربن مانند تیدرو کربنهای سیر شده است.

نام گذاری

به طور کلی برای نام گذاری تیدرو کربنهای مونو اتیلنی می توان پسوند (-ان) را که در آخر نام تمام تیدرو کربنهای سیر شده وجود دارد به پسوند (-ان *ene*) تبدیل کرد. در قدیم به جای این پسوند از پسوند (-ایلن) استفاده می کردند جدول زیر نام چند تیدرو کربن مونو اتیلنی و تیدرو کربن سیر شده هم کربن را نشان می دهد.

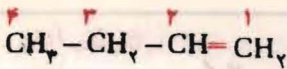
آلکان (Alkane) C_nH_{2n+2}	آلکن (Alkene) C_nH_{2n}
CH_4 متان	
C_2H_6 اتان	C_2H_4 اتن (اتیلن)
C_3H_8 پروپان	C_3H_6 پروپن (پروپیلن)
C_4H_{10} بوتان	C_4H_8 بوتن (بوتیلن)

استفاده از قواعد ایوپاک برای نام گذاری تیدرو کربنهای مونو اتیلنی - قواعدی که برای نام گذاری تیدرو کربنهای سیر شده بیان داشتیم، در مورد نام گذاری آلکن ها نیز به کار می رود.

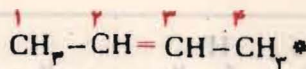
۱- بلندترین زنجیر کربنی را که شامل پیوند دو گانه نیز باشد به عنوان زنجیر اصلی انتخاب می کنیم.

۲- زنجیر نامبرده را از جهتی شماره گذاری می کنیم که کوچکترین شماره ممکن به اولین کربن دارای پیوند دو گانه تعلق گیرد و پیش از نام زنجیر اصلی این شماره را می آوریم. مثال:

۱- به یاد دارید که تیدرو کربنهای سیر شده را آلکان می نامند، با توجه به توضیح بالا تیدرو کربنهای سیر نشده خانواده اتیلن (مونو اتیلنی) آلکن نامیده می شوند. بعداً می خوانید که در تیدرو کربنهای دی اتیلنی (دارای دو پیوند دو گانه می باشند) از پسوند دین (diene) استفاده می شود.



۱- بوتن

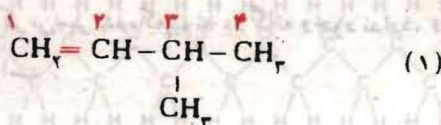
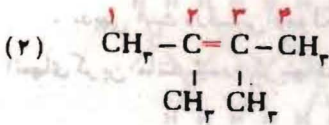


۲- بوتن

بدیهی است که در مورد ۲- بوتن با شماره گذاری از سمت راست نیز همین نام به دست می آید.

۳- اگر بروی زنجیر اصلی، شاخه فرعی نیز وجود داشته باشد، شماره گذاری از جهتی

انجام می گیرد که به اتصال دو گانه نزدیکتر باشد.



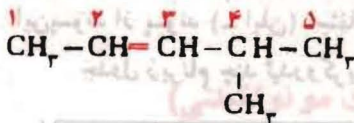
۳.۲- دی متیل - ۲- بوتن

۳- متیل - ۱- بوتن

یاد آوری - در مورد این ئیدروکربنها قاعده کمترین مجموع اعداد به کار رفته رعایت نمی شود.

مثلا ئیدروکربن زیر را از سمت چپ که به پیوند دو گانه نزدیکتر است مطابق شکل زیر شماره گذاری

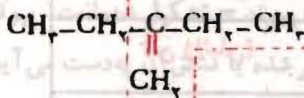
می کنیم .



و آن را ۴- متیل - ۲- بتن می نامیم .

در اینجا نیز یاد آور می شویم که لازم نیست همیشه زنجیر اصلی بروی يك خط افقی نوشته شده

باشد. به عنوان مثال ئیدروکربن زیر را نام گذاری می کنیم :



در این مورد زنجیر اصلی، زنجیری است که شامل پیوند دو گانه نیز باشد و در نتیجه نام این

ئیدروکربن را باید ۲- اتیل - ۱- بوتن نامید .

ایزومری - در مورد ئیدروکربنهای سیر شده ملاحظه کردیم که پیدایش شاخه های فرعی و تغییر مکان

آنها باعث به وجود آمدن ایزومری می شود . ولی در مورد آلکن ها ایزومری، هم در نتیجه پیدایش و

جابجا شدن شاخه های فرعی وهم دوائر تغییر محل پیوند دو گانه ایجاد می شود .

بنابراین تعداد ایزومرها برای يك ئیدروکربن سیر نشده معین، بیشتر از تعداد آنها برای

ئیدروکربن سیر شده ای است که همان تعداد کربن دارد. به یاد دارید که بوتان دارای دو ایزومریکی

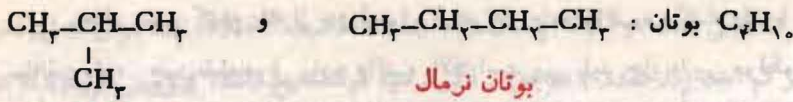
بوتان نرمال و دیگری ۲- متیل پروپان است . بوتن که دارای همان تعداد کربن است دارای سه

ایزومر می باشد :

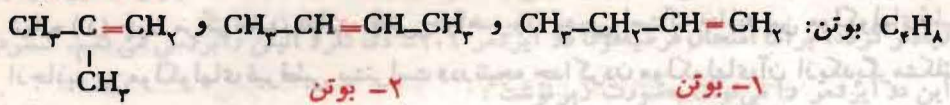
* در روش ایوپاک شماره را قبل از پسوند نیز ذکر می کنند مثلا این ماده را بوت - ۲ - ان

می نامند و ایزومر آن بوت - ۱ - ان نامیده می شود . این نوع نامگذاری در سایر موارد نیز صدق

می کند . مثلا در مورد ئیدروکربنهای استیلنی ، الکله ها و ...



۲- متیل پروپان



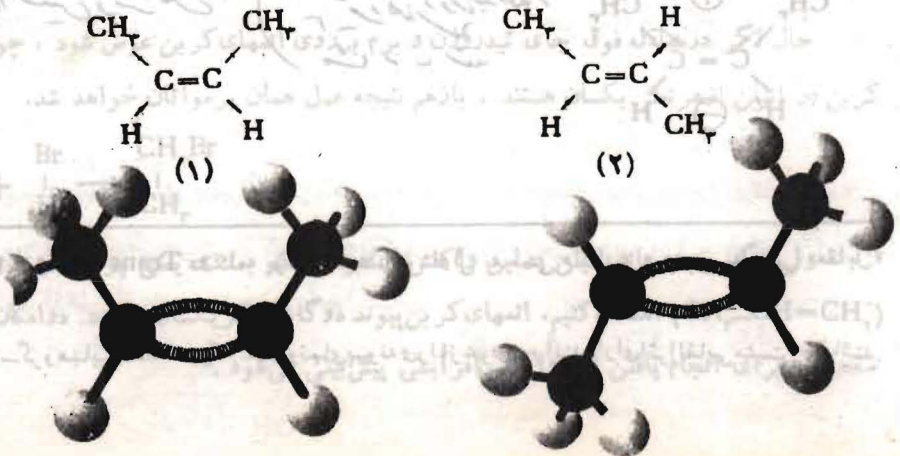
۲- متیل - ۱- پروپن

یادآوری - برای ترکیبی مانند ۲-متیل پروپان یا ۲-متیل - ۱- پروپن می توان از ذکر شمارهها خودداری کرد. زیرا شاخه فرعی (متیل) به غیر از کربن دوم محل دیگری را نمی تواند اختیار کند، چون در آن صورت جزء شاخه اصلی، به شمار می آید. بدیهی است که با تغییر مکان اتصال دو گانه، جهت شماره گذاری نیز تغییر خواهد کرد به نحوی که مجدداً همان نام به دست می آید. بنابراین می توان برای نام گذاری دو ترکیب فوق فقط به ذکر متیل پروپان و متیل پروپن اکتفا کرد.

ایزومری هندسی - دیدیم که بوتن دارای سه ایزومر است، که از نظر فرمول گسترده (ساختمانی)

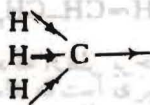
با یکدیگر تفاوت دارند. این گونه ایزومری را معمولاً ایزومری ساختمانی می نامند. بنابراین انتظار

داریم که سه ایزومر کربن اتیلنی با فرمول مولکولی C_4H_8 وجود داشته باشد که یکی از این سه ایزومر چنانکه در بالا مشاهده شد ۲- بوتن ($\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$) می باشد. آزمایشهای مختلف نشان داده است که دو نوع ۲- بوتن وجود دارد که از نظر برخی خواص با یکدیگر تفاوت دارند. اگر این دو ماده را با حروف الف و ب مشخص کنیم، ماده «الف» دارای نقطه جوش در حدود 4°C می باشد در حالی که ماده «ب» دارای نقطه جوش در حدود 1°C است. چون این دو ماده دارای خواص متفاوت هستند انتظار داریم که ساختمان آنها نیز با یکدیگر تفاوت داشته باشد. از نظر شکل هندسی به کمک مدل یا در روی کاغذ، مولکول ۲- بوتن را می توان به دو صورت زیر نشان داد:

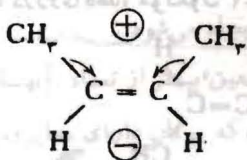


حال بینیم کدام يك از دو فرمول با خواص ماده «الف» و کدام يك با خواص ماده «ب» مطابقت دارد. چون نقطه جوش ساده «الف» بالاتر است پس باید جاذبه بین مولکولهای آن از ماده «ب» بیشتر باشد. از شکلهای فوق شکل شماره (۲) به علت داشتن مرکز تقارن، غیر قطبی است ولی شماره (۱) چون مرکز تقارن ندارد، قطبی خواهد بود. بدیهی است که جاذبه بین مولکولهای قطبی از جاذبه بین مولکولهای غیر قطبی بیشتر است و در نتیجه جدا کردن مولکولهای آن از یکدیگر مشکلتر و نقطه جوش مایع آن بالاتر خواهد بود. بنابراین نتیجه می شود که ماده «الف» دارای ساختمان مشابه فرمول (۱) و ماده «ب» دارای ساختمانی مشابه فرمول (۲) می باشد.

این گونه ایزومری که مربوط به شکل هندسی مولکول می باشد، ایزومری هندسی نامیده می شود. برای مشخص کردن این دو ایزومر، ساختمان شماره (۱) را که در آن هر دو گروه متیل در يك طرف پیوند دو گانه قرار می گیرند، ایزومر «سیس» (Cis) و ایزومر دیگر که در آن دو گروه متیل در طرفین پیوند دو گانه قرار دارند ایزومر «ترانس» (Trans) می نامند. علت قطبی شدن ۲- بوتن سیس را می توان به این ترتیب توضیح داد که چون الکترونگاتیوی کربن از یدروژن بیشتر است (الکترونگاتیوی کربن ۲/۵ و الکترونگاتیوی یدروژن ۲/۱ است)، الکترونهاى پیوندی C-H در گروه متیل بیشتر به سمت اتم کربن کشیده می شوند و در نتیجه اتم کربن برای حفظ تعادل الکترونی خود، الکترونها را از سوی دیگر از خود دور می سازد. بدین جهت گروه متیل را يك گروه الکترون دهند. به شمار می آورند؟



در ۲- بوتن سیس به علت دور شدن الکترون از گروههای متیل، بخشی از مولکول که دو گروه متیل در آن قرار دارند دارای مقداری بار الکتریکی مثبت و بخش دیگر دارای مقداری بار الکتریکی منفی می گردد:



شماره سیس و ترانس }
 گروهها دور پیوند }
 مشابه باشند

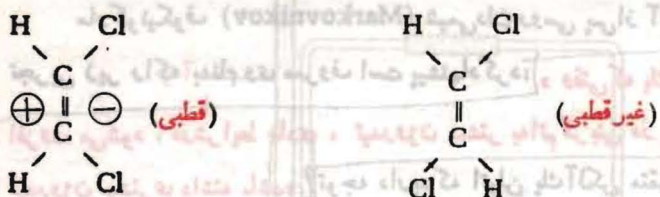
۱- Cis و Trans دو کلمه یونانی هستند که اولی به معنی «کنار» و دومی به معنی «مقابل»

می باشد.

۲- گروههایی مانند متیل که الکترونهاى پیوندی را از خود می رانند دارای اثر القایی مثبت می باشند.

نقطه جوش و در نقطه جوش بستگی دارد
 در ذوب با انرژی بستگی دارد

چون میزان قطبی شدن مولکول چندان زیاد نیست ، در نتیجه اختلاف نقطه جوش دو ایزومر سیس و ترانس نیز کم است (در حدود ۳ درجه) . اگر فرضیه فوق صحیح باشد ، پیش بینی می شود که در مولکولهای مشابه در صورتی که میزان قطبی بودن بیشتر باشد ، اختلاف نقطه جوش دو ایزومر نیز زیادتر گردد. برای امتحان فرضیه فوق دو ایزومر ۲،۱- دی کلرو اتیلن را بررسی می کنیم. گسترده این دو ایزومر را می توان به صورت زیر نوشت :

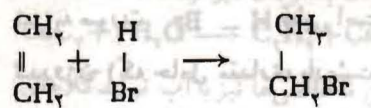


۲،۱- دی کلرو اتیلن ترانس ۲،۱- دی کلرو اتیلن سیس

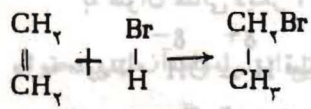
در این مورد چون الکترونگاتیوی کلر از کربن بیشتر است ، بخشی از مولکول که دو اتم کلر در آن قرار دارد به نسبت بیشتری ، منفی و بخش دیگر مثبت خواهد شد. در این مورد میزان قطبی بودن مولکول بیشتر است و انتظار می رود که اختلاف نقطه جوش دو ایزومر زیاد باشد . آزمایش این پیش گوئی را تأیید می کند. (نقطه جوش ۲،۱- دی کلرو اتیلن سیس برابر ۶۰°C و نقطه جوش ایزومر ۲،۱- دی کلرو اتیلن ترانس برابر ۴۸°C است).

چگونگی واکنشهای افزایشی در لیگند و کربنهای مونو اتیلنی - در واکنش افزایشی یک میتر اسید

هالوژن دار (مانند HBr) با اتیلن ملاحظه کردیم که میتر وژن میتر اسید بر روی یکی از اتمهای کربن و هالوژن بر روی اتم کربن دیگر افزوده می شود در نتیجه برمواتان (برمید اتیل) تشکیل می گردد.

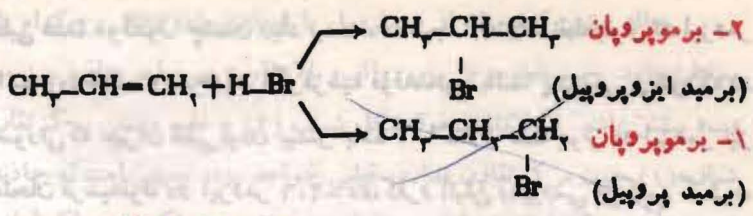


حال اگر در معادله فوق جای میتر وژن و برم بر روی اتمهای کربن عوض شود ، چون دو اتم کربن در اتیلن از هر نظر یکسان هستند ، باز هم نتیجه عمل همان برمواتان خواهد شد.



ولی اگر به جای اتیلن در این واکنش از هومولوگ بسدی یعنی پروپن یا پروپیلن (CH₂=CH-CH₃) استفاده کنیم ، اتمهای کربن پیوند دو گانه دیگر یکسان نیستند. دو امکان مختلف صفحه بعد برای انجام یافتن این واکنش افزایشی پیش بینی می شود .

مکمل و سببها می باشد و اکثر افزایش انجام می دهند از نوع سیر شده هستند



در عمل مشاهده می شود که نسبت محصول ۲- برموپروپان خیلی بیشتر است.

مارکونیکوف (Markovnikov) شیمی دان روسی پس از آزمایشها و تحقیقات زیاد قاعده

تجربی زیر را که به نام وی معروف است پیشنهاد کرد: **وقتی که یک ایدراسید بزرگ آلکن نامتقارن**

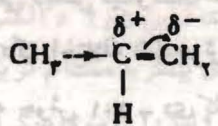
افزوده می شود، در شرایط هادی، ایدروژن بیشتر به اتم کربنی در پیوند دوگانه متصل می گردد که

ایدروژن بیشتری داشته باشد. توجه دارید که اتمین یک آلکن متقارن و پروپن برعکس یک آلکن

نامتقارن است. یعنی اتمهای کربن پیوند دوگانه در مولکول اخیر بایکدیگر تفاوت دارند. همان طور

که دیده شد، گروه متیل ($-\text{CH}_3$) می تواند الکترونیهای پیوندی را از خود دور سازد. با استفاده از

مفهوم فوق می توان، قاعده مارکونیکوف را به صورت زیر توجه کرد.



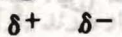
همان طور که نشان داده شده است، وقتی در پروپن گروه متیل الکترونیهای پیوندی

را به سمت کربن میانی براند، الکترونیهای π در پیوند دوگانه (که خیلی سست هستند) به سمت

کربن انتهایی (اتم کربن سمت راست در شکل) رانده می شوند و در نتیجه پیوند دوگانه به صورتی

که نشان داده شده است قطبی می شود. یعنی اتم کربن میانی حامل مقدار کمی بار مثبت و اتم کربن

انتهایی حامل مقدار کمی بار منفی خواهد بود. حال با توجه به این که ماده افزوده شدنی مثلا HBr



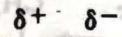
نیز به صورت $\text{H} - \text{Br}$ قطبی است، می توان پذیرفت که در واکنش افزایشی HBr با پروپن،

ایدروژن (که حامل مقداری بار مثبت است) بر روی کربنی که حامل مقداری بار منفی است و در همین

حال ایدروژن بیشتر دارد می نشیند و برم (که حامل مقداری بار منفی است) به کربنی که حامل مقداری

بار مثبت است افزوده می شود.

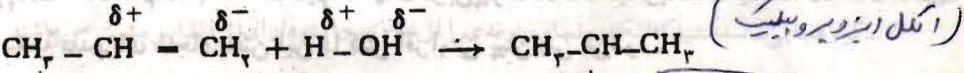
به عنوان مثالی دیگر، واکنش افزایشی آب را با پروپن ذکر می کنیم. اگر مولکول آب



را به صورت $\text{H} - \text{OH}$ قطبی در نظر بگیریم، ایدروژن آب بر روی اتم کربنی می نشیند که ایدروژن

بیشتر دارد و OH آب بر اتم کربنی که ایدروژن کمتر دارد، متصل می گردد. در نتیجه بیشتر ترکیبی که

ایزوپروپیل الکل نام دارد، به دست می آید.



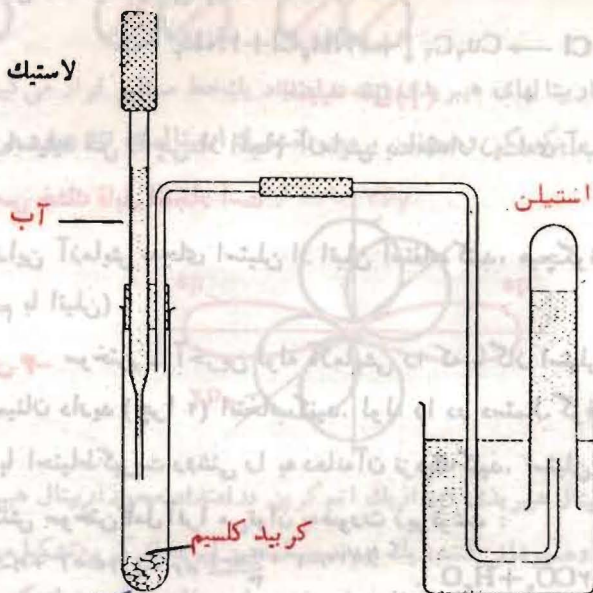
۳- پروپانل

اسم جدید

استیلین

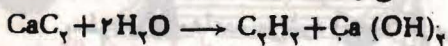
تهیه و برخی خواص . آزمایش - ابزار و مواد مورد نیاز - دستگاهی مطابق شکل ،

کریید کلسیم، کلرید مس (I)، محلول آمونیاک، محلول رقیق آب برم و سولفات مس (II).



آزمایش ۱ - دستگاهی مطابق شکل سوار کنید. مقداری کریید کلسیم CaC_2 در لوله آزمایش

قرار دهید. با فشار دادن به لاستیک قطره چکان، قطره قطره آب بر کریید کلسیم بریزید تا گاز استیلین با سرعت مناسبی از دستگاه خارج شود. در تشک محلول رقیق سولفات مس (II) بریزید. لوله آزمایش اول را که از گاز پر می شود کنار بگذارید، چون دارای مقدار قابل توجهی هواست که از دستگاه خارج شده است. سپس چند لوله آزمایش را از گاز استیلین پر کنید و دهانه آنها را با چوب پنبه ببندید و برای آزمایشهای بعدی نگه دارید. واکنش انجام شده را می توان به صورت زیر نوشت :



معمولا **کریید کلسیم تجارتي** مقداری ناخالصی دارد که این ناخالصی ها نیز با آب تولید گازهای

بدبوئی از قبیل H_2S و PH_3 می نمایند. محلول سولفات مس (II) این گازها را جذب می کند و آنها را از گاز استیلین جدا می سازد.

استیلین خالص گازی است بی رنگ و با بوی آثری.

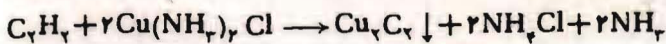
آزمایش ۲ - مقداری کمی (در حدود ۱CC) آب برم رقیق را به یکی از لوله های آزمایش محتوی

استیلین که قبلا تهیه کرده اید بیفزایید. درب آنرا محکم ببندید و تکان دهید رنگ آب برم به ۰ بلاست از بین می رود.

پرسش - استیلین از این نظر چه شباهتی با اتیلین دارد ؟

استیلین چیده آ - برم را به رنگ کانه ما نمده استیلین خاصیت رنگ بر دار

آزمایش ۳- اندکی کلرید مس (I) را در CCl_2 محلول آمونیاك حل کنید و به یکی دیگر از لوله‌های آزمایش محتوی گاز استیلن بیفزایید. درب لوله را ببندید و تکان دهید. رسوب آجری رنگی به نام استیلید مس (I) تشکیل می‌شود.

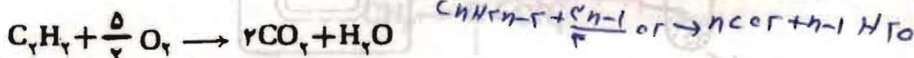


استیلید مس (I)

رسوب استیلید مس را پس از انجام آزمایش با مقدار زیادی آب بشویید و دور بریزید. زیرا استیلید مس خشک قابل انفجار است.

اگر در این آزمایش به جای استیلن از اتیلن استفاده کنید، هیچگونه رسوبی تشکیل نخواهد شد (تفاوت مهم با اتیلن).

آزمایش ۴- سوختن - آخرین لوله آزمایشی را که با گاز استیلن پر کرده‌اید و از نبودن هوا در آن اطمینان دارید (چرا؟) انتخاب کنید. لوله را در دستمال گرفته (چرا؟) درب لوله را بردارید و با احتیاط کبریت روشنی را به دهانه آن نزدیک کنید. استیلن با شعله دوددار و روشنی می‌سوزد. واکنش سوختن کامل آنرا می‌توان به صورت زیر نوشت:



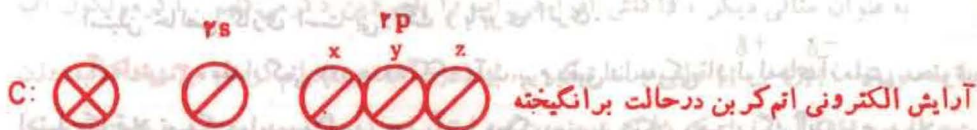
عملاً سوختن آن کامل نیست و مقداری دوده از سوختن ناقص آن تولید می‌شود.

ساختمان استیلن - فرمول استیلن (C_2H_2) نشان می‌دهد که در مولکول آن به ازای دو اتم کربن فقط دو اتم هیدروژن وجود دارد. با توجه به چهار ظرفیتی بودن کربن و یک ظرفیتی بودن هیدروژن، فرمول گسترده زیر را می‌توان برای آن در نظر گرفت:



به طوری که مشاهده می‌شود اتمهای کربن با یک پیوند سه گانه به یکدیگر متصل شده‌اند (یعنی بین دو اتم کربن سه جفت الکترون مشترک وجود دارد)، به عبارت دیگر در مولکول استیلن دو اتم کربن وجود دارد که هر یک فقط به دو اتم دیگر متصل شده است.

با توجه به آرایش الکترونی اتم کربن ساختمان مولکول استیلن را چگونه می‌توان توجیه کرد؟

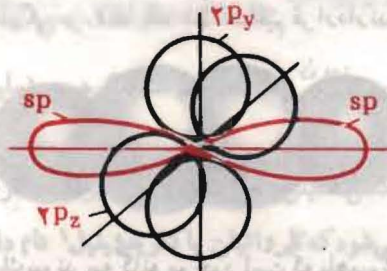


همان طور که در مورد اتم بریلیم (Be) دیده شد، در این مورد نیز اربیتال $2s$ با یکی از اربیتالهای $2p$ مثلاً $2p_x$ هیبرید می‌شود و دو اربیتال هیبریدی sp به وجود می‌آورند. بدیهی

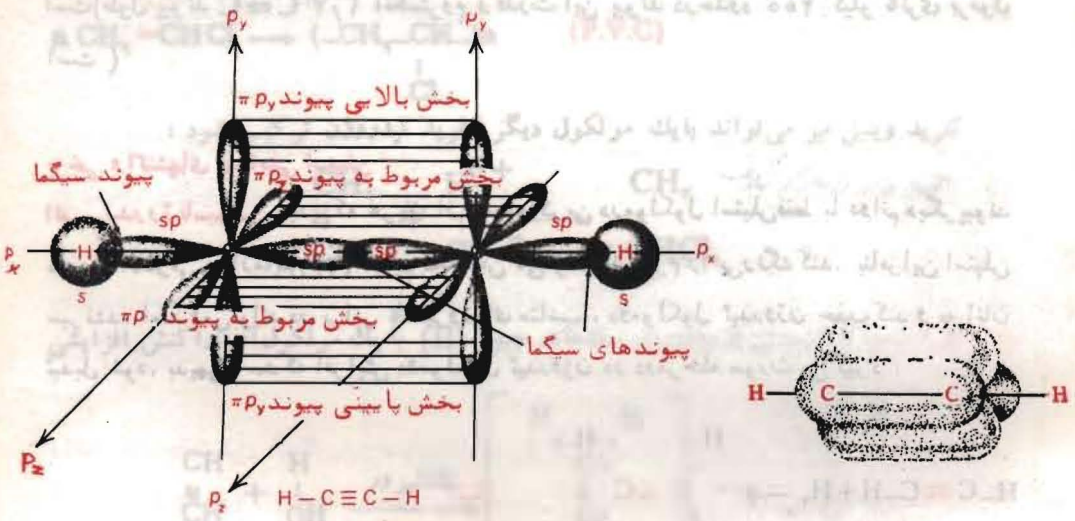
است که دو اربیتال $2p_y$ و $2p_z$ دست نخورده باقی می‌مانند.



می‌دانیم که محور اربیتال‌های هیبریدی sp در امتداد یک خط مستقیم قرار می‌گیرند و محور اربیتال‌های $2p_y$ و $2p_z$ بر یکدیگر و همچنین بر محور مشترک اربیتال‌های sp عمود می‌باشند.



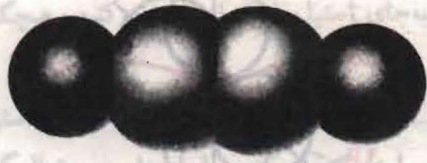
حال اگر محور اربیتال هیبریدی sp از یک اتم کربن در امتداد محور اربیتال هیبریدی sp از اتم کربن دیگر قرار گیرد و همپوشانی کنند، یک پیوند سیگما بین این دو اتم کربن تشکیل می‌شود (تراکم ابرالکترونی در اطراف محور این پیوند متقارن است). در این حالت برای هر اتم کربن یک اربیتال



هیبریدی sp باقی‌مانده است که از پوشش متقابل هر یک از این اربیتال‌ها با اربیتال $1s$ از یک اتم هیدروژن، دو پیوند سیگمای دیگر در طرفین مولکول تشکیل می‌گردد. با تشکیل پیوند بین دو اتم کربن، محور اربیتال‌های $2p_y$ از دو اتم کربن می‌توانند با یکدیگر موازی قرار گیرند و از همپوشانی جانبی آنها یک پیوند π تشکیل می‌شود.

از طرفی چون محور اربیتالهای $2p_x$ و $2p_z$ برهم عمودند ، وقتی محور اربیتالهای $2p_y$ با یکدیگر موازی قرار گیرند ، محور اربیتالهای $2p_z$ نیز باید یکدیگر موازی خواهند بود و از همپوشانی این دو اربیتال نیز یک پیوند π دیگر تشکیل می گردد . با این ترتیب نتیجه می گیریم که پیوند سه گانه موجود بین دو اتم کربن در استیلن ، از یک پیوند سیگما (σ) و دو پیوند پی (π) تشکیل شده است . اندازه گیریهای تجربی با ساختمان نسبت داده شده به مولکول استیلن موافقت کامل دارد .

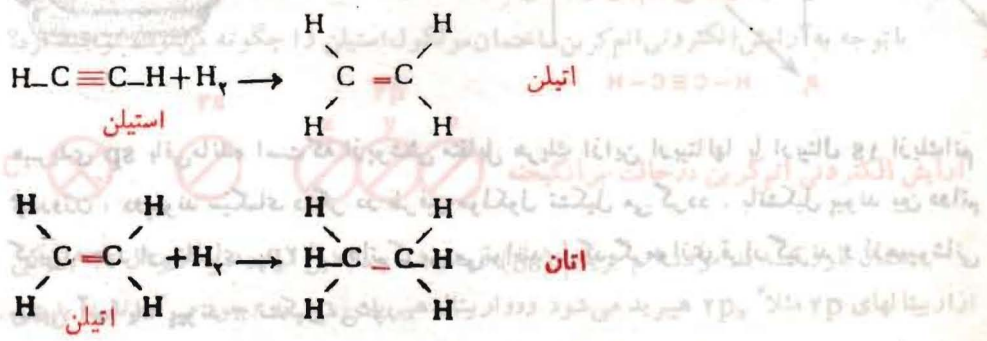
زوایای پیوندی $C-C-H$ برابر 180° هستند ، به عبارت دیگر مولکول استیلن خطی است یعنی دو اتم هیدروژن و دو اتم کربن همگی بر روی یک خط مستقیم قرار دارند .



چون بین دو اتم کربن یک پیوند سه گانه موجود است که با همپوشانی بیشتر اربیتالها ، اتمهای کربن بیش از پیش به یکدیگر نزدیک شده اند ، طول پیوند سه گانه بین دو اتم کربن کوتاهتر از طول پیوند دو گانه ساده بین دو اتم کربن می باشد و همچنین اتمهای کربن در استیلن محکم تر از اتمهای کربن در اتیلن به یکدیگر متصل شده اند و انرژی پیوند $C \equiv C$ از پیوندهای $C=C$ و $C-C$ بیشتر است (طول پیوند $C \equiv C$ $1/2$ انگستروم و قدرت این پیوند در حدود 200 کیلو کالری بر مول است)

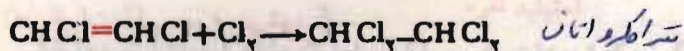
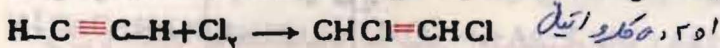
برخی واکنشهای افزایشی استیلن

الف- تیدروژناسیون - دیدیم که هر یک از اتمهای کربن در مولکول استیلن فقط با دو اتم دیگر پیوند دارد و از طرفی در آزمایش (۲) دیدیم که استیلن می تواند آب برم را بی رنگ کند . بنابراین استیلن سیر نشده است و می تواند در برابر کاتالیزورهای مناسب ، دو مولکول تیدروژن جذب کند و به اتان تبدیل شود . بدیهی است که افزایش دو مولکول تیدروژن در دو مرحله صورت می گیرد :



ب - هالوژناسیون - گاز کلر در تاریکی نیز بر استیلن افزوده می شود (واکنش آن در مقابل نور

تخریبی است) در اینجا نیز واکنش در دو مرحله صورت می گیرد :



تمرین - نام ترکیبات تولید شده در هر یک از مراحل بالا را بنویسید .

با آب برم فقط مرحله اول پیشرفت می کند ولی اگر از برم مایع استفاده شود، تقریباً

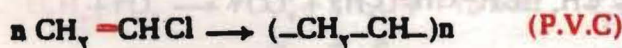
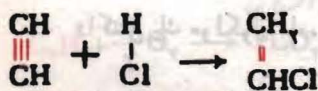


پ - اثر کلرید تیدروژن - واکنش استیلن با کلرید تیدروژن نیز در دو مرحله صورت می گیرد. در مرحله

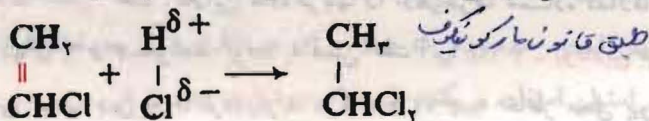
اول $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ تشکیل می شود که کلرو اتیلن یا کلریدوینیل نام دارد. کلرید وینیل یکی از مواد

صنعتی بسیار مهم است. زیرا از پلیمریزاسیون آن پلی کلریدوینیل (P.V.C.) (Poly Vinyl Chloride)

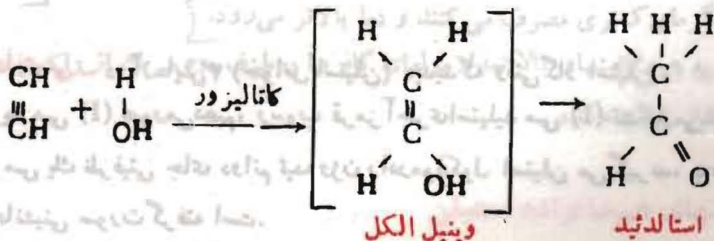
که نوعی پلاستیک معروف است و موارد استعمال زیادی دارد بدست می آید .



کلرید وینیل نیز می تواند بایک مولکول دیگر کلرید تیدروژن ترکیب شود :



ت - اثر آب - گاز استیلن در مجاورت نمک های جیوه (II) با یک مولکول آب واکنش افزایشی



۱ - بنیان $\text{CH}_2=\text{CH-}$ را وینیل می نامند .

انجام می‌دهد. در این عمل ابتدا وینیل الکل که ناپایدار است تشکیل می‌شود و با تغییر آرایش اتمها در مولکول به استالئید تبدیل می‌گردد.

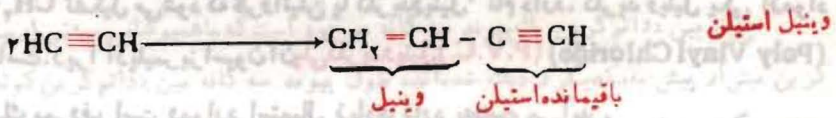
تبدیل استیلن به استالئید از نظر صنعتی اهمیت بسیار دارد، زیرا استالئید در تهیه بسیاری از ترکیبات آلی مصرف می‌شود.

ث- پلیمریزاسیون - استیلن در شرایط متفاوت به طرق مختلف پلیمریزه می‌شود، اگر تحت فشار، گرم شود مقدار کمی از آن به مایمی با فرمول C_6H_6 تبدیل می‌گردد که آن را بنزن می‌نامند.

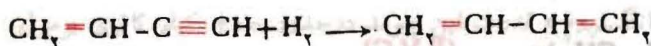


محلول آروماتیک مایمی

ولی دو مولکول استیلن در مجاورت کاتالیزور مناسب به یکدیگر افزوده شده و ترکیبی به نام وینیل استیلن به دست می‌آید.

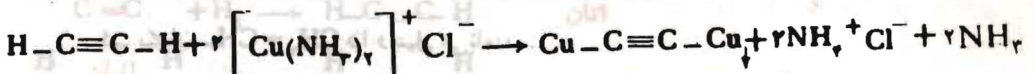


واکنش یک مولکول ماده فوق با یک مولکول هیدروژن را می‌توان به صورت زیر نوشت:



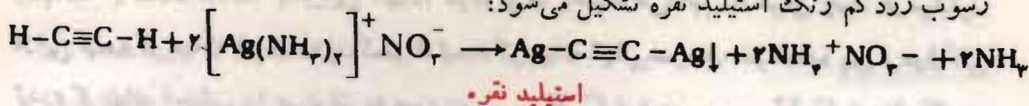
به طوری که ملاحظه می‌شود مولکول این ماده دارای دو پیوند دوگانه است، به عبارت دیگر این ماده یک **دیروکربن دی اتیلنی** است. در این ماده کربنها را از هر طرف شماره گذاری کنیم، پیوندهای دوگانه روی کربنهای ۱ و ۳ خواهند بود، به همین علت آنرا ۱، ۳ - **بوتادین** می‌نامند (بوتا، به خاطر چهار کربنی بودن، دین به خاطر دو پیوند دوگانه و ۱، ۳ به خاطر محل پیوندهای دوگانه). چنان که بعداً خواهیم دید **بوتادین**، ماده اولیه خوبی برای تهیه برخی انواع **کاتوجوی مصنوعی** می‌باشد.

واکنشهای جانبی - در آزمایش ۲ (خواص استیلن) دیدید که وقتی گاز استیلن را از درون محلول آمونیاکی کلرید مس (I) عبور می‌دهیم، رسوب قرمز آجری استیلید مس (I) تشکیل می‌شود. در این واکنش دو اتم مس یک ظرفیتی جای دو اتم هیدروژن را در مولکول استیلن می‌گیرند، به عبارت دیگر یک واکنش جانبی صورت گرفته است.

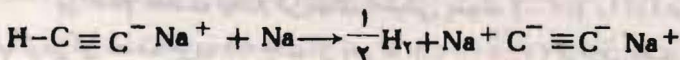
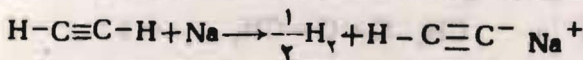


۱۰۴ دو اتم مس را که مولکولها آنها با هم در حال تعادل باشند، هم تصور می‌کنند مثل وینیل استالئید

به همین ترتیب اگر گاز استیلن را از درون محلول آمونیاکی نیترات نقره عبور دهیم ، رسوب زرد کم رنگ استیلید نقره تشکیل می شود:

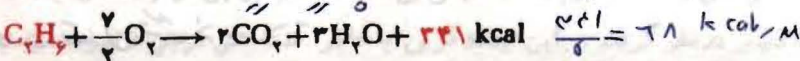
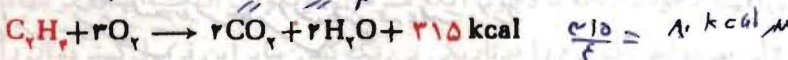
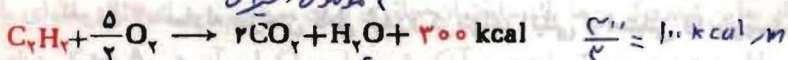


بنابراین می توان نتیجه گرفت که ایدروژن های مولکول استیلن مانند ایدروژن اسیدها قابل جانشین شدن به وسیله فلز هستند به نحوی که فلزات فعالی مانند سدیم و کلسیم مستقیماً می توانند جانشین ایدروژن آن گردند .



در استیلیدهای فلزی ، پیوند فلز با کربن در مورد مس و نقره بیشتر جنبه کووالانسی و در مورد کلسیم و سدیم بیشتر جنبه یونی دارد .

مقایسه سوختن استیلن با ایلین و اتان - معادله سوختن کامل این سه ایدروکربن به صورت زیر است:



به طوری که ملاحظه می شود مقدار گرمای واکنش حاصل از سوختن استیلن ، از دو ایدروکربن دیگر کمتر است ، در صورتی که عملاً برای جوشکاری و بریدن قطعات فلزی که نیاز به دمای زیاد دارد از استیلن استفاده می کنند (این نوع جوشکاری به جوش کاریید معروف است) . علت بالاتر رفتن دما به هنگام سوختن استیلن را می توان به این صورت توجیه کرد که از سوختن یک مول از این گاز تعداد مول کمتری در مقایسه با دو ایدروکربن دیگر گاز پدید می آید در نتیجه این گازها برای رسیدن به دمای شعله گرمای کمتری مصرف می کنند و دما بالاتر می رود.

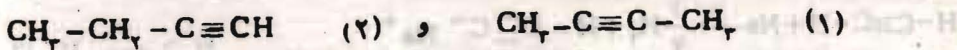
پرش - در واکنشهای بالا تعداد مولهای گاز را در طرف دوم هر یک از واکنشها محاسبه و در واکنشهای مختلف مقایسه کنید .

ایدروکربنهای هم خانواده استیلن

استیلن ساده ترین عضو این خانواده است و به همین جهت ایدروکربنهایی را که دارای یک پیوند سه گانه هستند ، ایدروکربنهای استیلنی می نامند . دو عضو بعدی این خانواده یکی C_3H_4 و دیگری

C_4H_6 می باشد. به طوری که ملاحظه می شود، این ئیدروکربنها نیز هریک با دیگری در یک گروه ($-CH_2-$) تفاوت دارند. بنابراین آنها را هومولوگ یکدیگر می دانیم. از طرفی چون هومولوگ از این ئیدروکربنها ۲ اتم ئیدروژن کمتر از ئیدروکربنهای استیلنی همدریف خود دارد پس فرمول کلی ئیدروکربنهای استیلنی را می توان به صورت C_nH_{2n-2} نوشت. C_nH_{2n-2} فرمول کلی ئیدروکربن های دی اتیلنی نیز می باشد.

C_4H_6 فقط دارای یک ایزومر استیلنی به صورت $CH_3-C \equiv C-H$ است. در صورتیکه C_5H_8 دارای دو ایزومر استیلنی به فرمولهای ساختمانی زیر می باشد:



برای نام گذاری ئیدروکربنهای استیلنی پسوند (-ان) را از آخر نام ئیدروکربنهای سیر شده هم کربن آن حذف کرده و به جای آن پسوند (-ین yne) قرار می دهند. بدین جهت ئیدروکربنهای استیلنی را به طور کلی آلکین (Alkyne) نیز می نامند. بنابراین نام C_4H_6 ، پروپین و نام C_5H_8 بوتین است.

تمرین ۱- با استفاده از قواعد نام گذاری ایوپاک نام کامل دو ایزومر بوتین را بنویسید.

تمرین ۲- فرمول ساختمانی ایزومرهای استیلنی و دی اتیلنی C_5H_8 و نام آنها را بنویسید.

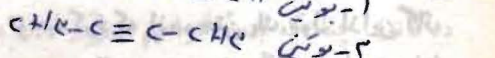
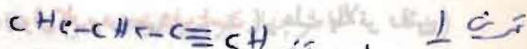
تمرین ۳- معادله سوختن کامل ئیدروکربنهای اتیلنی و استیلنی را بنویسید.

در قسمت ایزومرهای ئیدروکربنهای استیلنی در جدول دارد

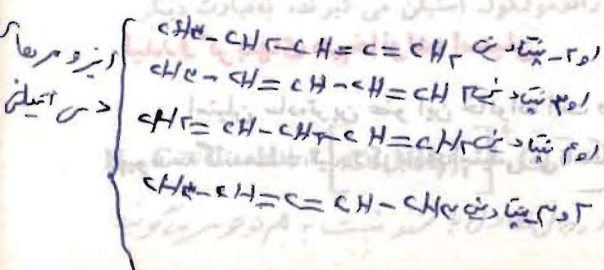
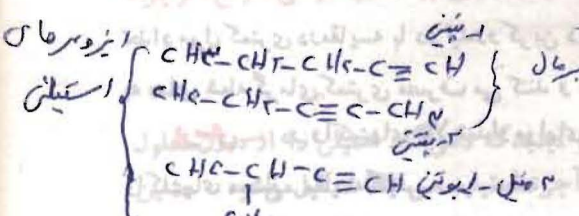
۱- جای اتصال گروه نه

۲- ایجاد شاخه

۳- هم فرمول بنویسید ئیدروکربنهای استیلنی و دی اتیلنی



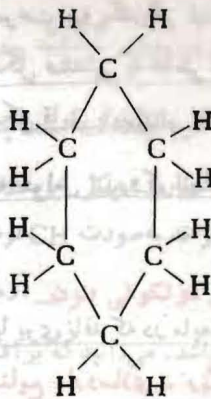
توجه [



ئیدروکربنهای حلقوی

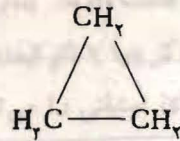
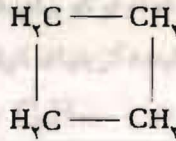
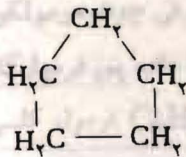
ئیدروکربنهای حلقوی سیر شده

قبلا دیدیم که ئیدروکربنهای سیر نشده مونواتیلنی دارای فرمول عمومی C_nH_{2n} می باشند. در این ئیدروکربنهای دو اتم کربن یک پیوند دو گانه موجود است و در نتیجه می توانند در واکنشهای افزایشی شرکت کنند (مثلاً محلول آب برم را در تاریکی بی رنگ نمایند). با وجود این، ئیدروکربنهای وجود دارند که مانند ئیدروکربنهای مونواتیلنی دارای فرمول عمومی C_nH_{2n} می باشند ولی معمولاً نمی توانند رنگ برم را در تاریکی از بین ببرند. ناچار این ئیدروکربنها را باید در دردیف ئیدروکربنهای سیر شده (الکان) قرارداد ولی برای اینکه اصل چهار ظرفیتی بودن کربن و یک ظرفیتی بودن ئیدروژن رعایت شود به ناچار به این ئیدروکربنها یک ساختمان حلقوی نسبت می دهیم. برای مثال ماده ای با فرمول مولکولی C_6H_{12} وجود دارد که با وجود آنکه فرمول مولکولی آن شبیه ئیدروکربنهای مونواتیلنی می باشد ولی نمی تواند آب برم را در تاریکی بی رنگ کند. بنابراین فرمول گسترده آن را می توان به صورت زیر در نظر گرفت. این ئیدروکربن به خاطر آنکه شش کربنی و سیر شده است می تواند نام هگزان به خود بگیرد. از طرفی چون ساختمان حلقوی دارد کلمه «سیکلو» به اول نام آن اضافه می شود و در نتیجه نام آن «سیکلو هگزان» خواهد بود.



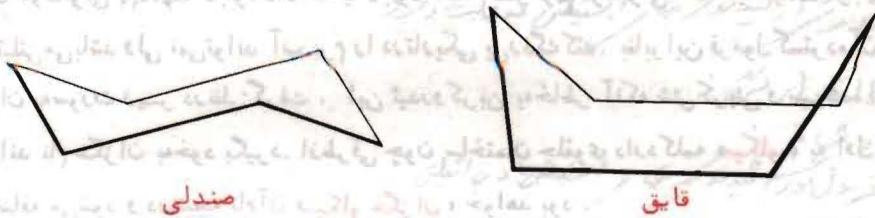
اعضای ساده تر این خانواده سیکلو پروپان، C_3H_6 ، سیکلو بوتان، C_4H_8 ، و سیکلو پنتان، C_5H_{10}

نام دارند که فرمول گسترده آنها را می توان به صورت زیر نوشت :



به طور کلی ئیدروکربنهای این خانواده را می توان «سیکلو آلکان» نامید .

به طوری که فرمول گسترده سیکلوهگزان نشان می دهد، در این ئیدروکربن، شش اتم کربن با پیوندهای ساده به یکدیگر متصل شده و در نتیجه یک شش ضلعی منظم پدید آورده اند که طبیعتاً هر یک از زوایای آن باید برابر 120° باشد. از طرفی چون سیکلوهگزان یک ئیدروکربن سیر شده است. همان طوری که فرمول گسترده آن نشان می دهد، هر یک از اتمهای کربن در آن با چهار اتم دیگر پیوند دارد و بنابراین هیبریداسیون اتمهای کربن می بایستی از نوع sp^2 باشد. می دانیم که زوایای پیوندی در هیبرید sp^2 برابر $109^\circ, 28'$ است. این مطلب با شکل نسبت داده شده به سیکلوهگزان سازگار نیست. دانشمندان برای رفع این اشکال، مولکول سیکلوهگزان را به صورت یک حلقه شش گوشه که در قسمتهایی از آن حالت خمیدگی به وجود آمده است در نظر گرفته اند. برای این حالت خمیده دو امکان مختلف در شکل زیر نشان داده شده است.



این دو نوع سیکلوهگزان به سرعت به یکدیگر تبدیل می شوند و بنابراین بین آنها یک حالت تعادل به وجود می آید و لسی شکل صندلی به خاطر آنکه اتمهای ئیدروژن حداکثر فاصله ممکن را از یکدیگر پیدا می کنند از شکل قایق باید ادرتر است.

بیشتر خواص سیکلو آلکانها شبیه خواص ئیدروکربنهای سیر شده زنجیری است.

بنزن

بنزن مایعی است بی رنگ، فرار با بوی نافذ که در مایعات حاصل از تقطیر زغال سنگ وجود

دارد. این ماده اهمیت بسزایی در صنایع داروسازی، رنگسازی، عطرسازی، مواد منفجره و

پلاستیکها دارد.

تحقیق برای تعیین فرمول مولکولی بنزن - برای رسیدن به فرمولی که توجیه کننده خواص گوناگون یک ماده باشد، باید مراحل مختلفی را طی کرد. دانشمندان برای رسیدن به فرمول بنزن مراحل گوناگونی را طی کرده‌اند که در زیر نمونه‌ای از آن را می‌آوریم.

۱- تعیین نوع عنصرهای تشکیل دهنده بنزن - از سوختن مقدار کمی بنزن گازهایی حاصل می‌شود که می‌تواند آب آهک را شیری رنگ کند و سولفات مس (II) بی‌آب و سفید رنگ را به رنگ آبی درآورد. بنابراین نتیجه می‌گیریم که در این گازها، دی‌اکسید کربن و بخار آب وجود دارد که از سوختن کربن و هیدروژن موجود در بنزن پدید آمده‌اند.

۲- تعیین مقدار عنصرها در مقدار معینی بنزن - برای این منظور آزمایشهای مختلفی انجام شده است. که در زیر گزارش ساده نمونه‌ای از آن را ذکر می‌کنیم.

از سوختن ۰/۳۹ گرم بنزن، ۱/۳۲ گرم دی‌اکسید کربن و ۰/۲۷ گرم آب تولید شده است. با استفاده از این آزمایش به آسانی می‌توان مقدار کربن و هیدروژن موجود در ۰/۳۹ گرم بنزن را محاسبه کرد: می‌دانیم که اگر ۱۲ گرم کربن بسوزد، ۴۴ گرم دی‌اکسید کربن تولید می‌کند.

پس ۱/۳۲ گرم دی‌اکسید کربن از سوختن $\frac{12 \times 1/32}{44}$ یعنی ۰/۳۶ گرم کربن حاصل شده است.

همچنین از سوختن ۲ گرم هیدروژن، ۱۸ گرم آب به دست می‌آید. پس برای تولید ۰/۲۷ گرم آب، $\frac{2 \times 0/27}{18}$ یعنی ۰/۰۳ گرم هیدروژن مصرف شده است. بنابراین در ۰/۳۹ گرم بنزن، ۰/۳۶

گرم کربن و ۰/۰۳ گرم هیدروژن وجود دارد که چون مجموع وزن این دو عنصر در نمونه داده شده نیز برابر ۰/۳۹ گرم می‌شود نتیجه می‌گیریم که در بنزن بجز کربن و هیدروژن عنصر دیگری موجود نیست.

۳- تعیین فرمول ساده (تجربی) بنزن - دیدیم که در بنزن در مقابل ۰/۳۶ گرم کربن، ۰/۰۳ گرم کربن و هیدروژن وجود دارد. ۰/۳۶ گرم کربن معادل $\frac{0/36}{12}$ یعنی ۰/۰۳ اتم کربن و ۰/۰۳ گرم

هیدروژن برابر $\frac{0/03}{1}$ یعنی ۰/۰۳ اتم کربن هیدروژن است. پس در بنزن در مقابل هر ۰/۰۳ اتم کربن، ۰/۰۳ اتم هیدروژن وجود دارد به عبارت دیگر این دو عنصر به نسبت اتمی مساوی بایکدیگر ترکیب شده‌اند و فرمول تجربی بنزن می‌تواند به صورت CH نوشته شود.

۴- تعیین جرم مولکولی و فرمول مولکولی بنزن - آزمایش نشان می‌دهد که چگالی به حالت بخار بنزن نسبت به هوا برابر ۲/۶۹ می‌باشد. می‌دانید که برای تعیین چگالی گازها می‌توان جرم

مولکولی آنها را بر ۲۹ تقسیم کرد $(d = \frac{M}{29})$. در نیدروکربنهای سیر شده دیدید که با استفاده از این فرمول و با در دست داشتن چگالی می توان جرم مولکولی را محاسبه کرد $(M = 29 d)$. در مورد بنزن می توان نوشت :

$$M = 29 \times 2,69 \approx 78 \quad \boxed{M = 78}$$

و با استفاده از فرمول ساده بنزن می توان نوشت :

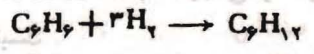
$$(CH)_n = 78 \rightarrow 12n = 78 \quad n = 6$$

بنابراین فرمول مولکولی بنزن $(CH)_6$ یا C_6H_6 خواهد شد .

برای هر یک از مراحل بالا در قدیم روشهای مشخص و دستگاههای مناسبی وجود داشته است که امروزه چون در آزمایشگاهها مورد استفاده نیست از ذکر جزئیات آنها خودداری شده است.

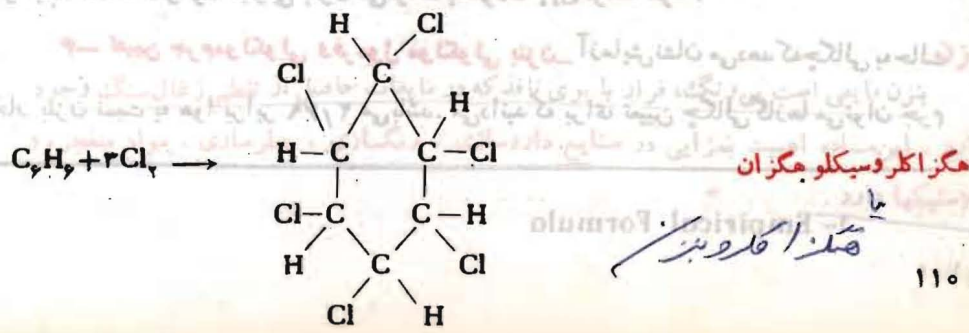
بررسی هایی برای رسیدن به فرمول ساختمانی بنزن - پیدا کردن فرمول ساختمانی مناسبی برای بنزن که بتواند خواص آن را توجیه کند، مستلزم آن است که اطلاعاتی درباره خواص آن بدست آوریم :

الف- نیدروژناسیون بنزن - آزمایشهای مختلف نشان می دهد که در شرایط مناسب بنزن می تواند با نیدروژن ترکیبهای افزایشی تولید کند. آخرین محصولی که در این مورد به دست می آید ماده ای حلقوی به فرمول C_6H_{12} است که با آن آشنا هستید و نام سیکلو هگزان را به آن اطلاق کردید. چون بنزن در واکنش افزایشی شرکت می کند، پس می توان آن را یک نیدروکربن سیر نشده دانست. از سوی دیگر چون از ترکیب آن با نیدروژن یک ترکیب حلقوی تولید می شود، پس خود نیز باید دارای ساختمان حلقوی باشد. واکنش نیدروژناسیون آن را می توان به صورت زیر نوشت :

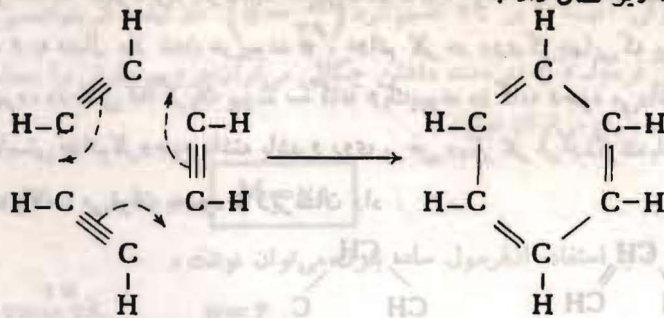


چنانکه ملاحظه می شود هر مولکول بنزن با سه مولکول نیدروژن سیر می شود. پس می توان پیشگویی کرد که در ساختمان آن سه پیوند دو گانه یا یک پیوند سه گانه همراه با یک پیوند دو گانه وجود دارد .

ب- واکنش افزایشی بنزن با کلر - در شرایط مناسب هر مولکول بنزن حداکثر با سه مولکول کلر سیر می شود. آزمایش و تحقیق نشان می دهد که عملاً روی هر اتم کربن یک اتم نیدروژن و یک اتم کلر قرار دارد. معادله واکنش را می توان به صورت زیر نوشت :



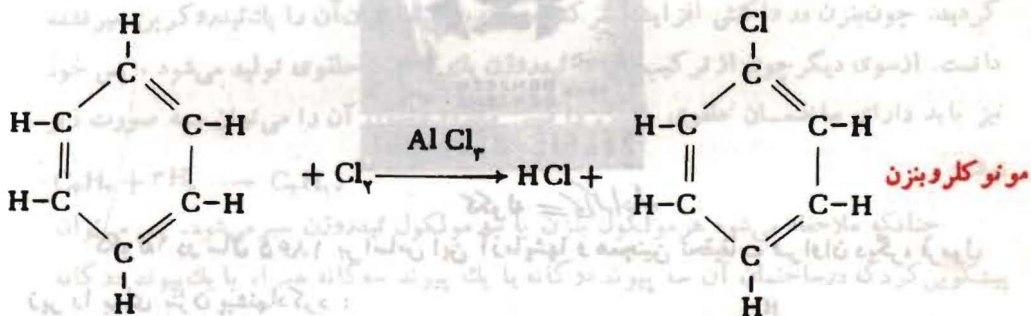
گسترده زیر نشان داد .



این آزمایش نیز وجود سه پیوند دوگانه يك درمیان را در مولکول بنزن تأیید می کند . ولی آزمایشهای گوناگون و بررسیهای مختلف نشان داده است که طول پیوندهای C - C در مولکول بنزن یکسان و برابر ۱/۳۹ انگستروم می باشد که نه با پیوند ساده مطابقت دارد نه با پیوند دوگانه .

ت- واکنش جانشینی کلر با بنزن - آزمایش نشان می دهد که بنزن در مجاورت کلرید آلومینیم

به آسانی با کلر ماده ای به فرمول C_6H_5-Cl تولید می نماید که در آن يك اتم کلر جانشین يك اتم هیدروژن شده است . این ماده مونوکلروبنزن یا کلرید فنیل نام دارد . معادله واکنش را با فرمولهای گسترده می توان به صورت زیر نوشت :



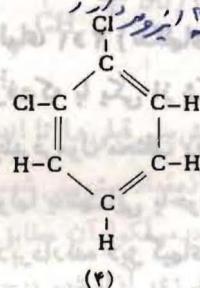
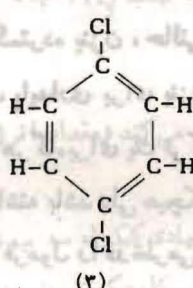
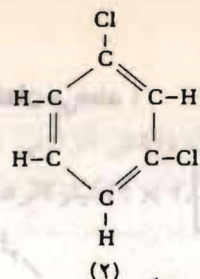
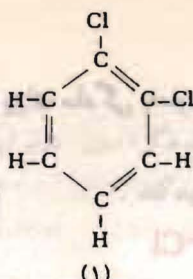
کلرو بنزن در تهیه رنگها مصرف می شود

به طوری که ملاحظه می شود، برای مونوکلروبنزن يك ایزومر بیشتر نمی توان نوشت . عملاً نیز فقط يك مونوکلروبنزن شناخته شده است . دوائر ادامه این عمل، يك اتم کلر دیگر جانشین يك اتم هیدروژن می شود و دی کلروبنزن $C_6H_4Cl_2$ به دست می آید. با در نظر گرفتن فرمول گسترده پیشنهادی ککوله می توان گسترده های صفحه بعد را برای دی کلروبنزن پیشنهاد کرد :

۱- بنیان C_6H_5 - بنیان فنیل (Phenyl) نامیده می شود .

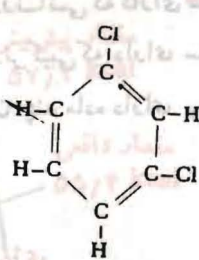
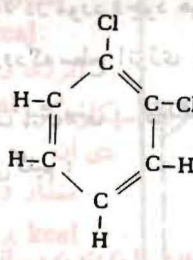
۲- با ادامه اثر کلر، C_6Cl_6 هگزا کلرو بنزن بدست می آید که مصرف عمده آن در تهیه

حشره کش ها است.



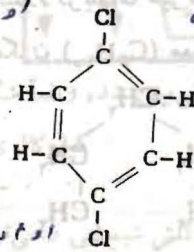
ترکیب یک استخلاف بنزن فقط یک ایزومر دارد
 ترکیب دو استخلاف بنزن ۲ ایزومر دارد

فرمولهای گسترده فوق وجود چهار ایزومر را پیش بینی می کند در صورتی که عملاً برای دی کلرو بنزن سه ایزومر بیشتر وجود ندارد و ایزومرهای نشان داده شده با شماره های ۱ و ۴ در کلیه خواص مشابه یکدیگرند و فقط در روی کاغذ فرمول آنها با یکدیگر تفاوت دارد. برای نام گذاری این سه ایزومر می توان کر بنها را شماره گذاری کرد و با استفاده از شماره های کر بن، مشتقات دواستخلافی بنزن را نام گذاری کرد. ولی معمولاً این مشتقات را به صورت زیر نام گذاری می کنند. اگر دواستخلاف انجام شده روی دو کر بن مجاور باشد، قبل از نام ترکیب کلمه **ارتو (ortho)** و اگر یک کر بن بین آنها فاصله باشد کلمه **متا (meta)** و اگر در مقابل یکدیگر باشند کلمه **پارا (para)** به کار می برند. بنابراین ایزومرهای دی کلرو بنزن به این صورت نام گذاری می شوند :

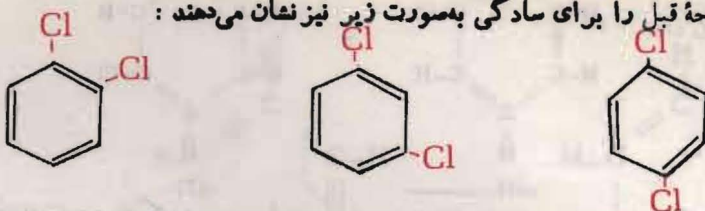


۱-۲-دی کلرو بنزن

۱-۳-دی کلرو بنزن



فرمولهای صفحه قبل را برای سادگی به صورت زیر نیز نشان می دهند :



دانشمندان برای توجیه علت یکسان بودن فرمولهای ۱ و ۲ (یعنی ارتو دی کلروبنزن) چنین تصور کرده اند که فرمول گسترده بنزن، حالتی بین فرمولهای ۱ و ۲ (شکلهای زیر) است و در هیچ لحظه ای نمی توان حالت پایداری برای بنزن در نظر گرفت که با یکی از شکلهای ۱ و ۲ مطابقت داشته باشد. به طور کلی هر گاه برای یک ترکیب بتوان چند فرمول مختلف روی کاغذ آورد که با قواعد فرمول نویسی مطابقت داشته باشد ولی هیچکدام از فرمولها به تنهایی با خواص واقعی ماده مطابقت نکند، دانشمندان نوعی فرمول را در نظر می گیرند که در بردارنده ویژگیهای همه فرمولهای ممکن باشد. مثلاً در مورد بنزن فرمول ۳ را به فرمولهای ۱ و ۲ ترجیح می دهند. حالتی فرمولی ممکن را اصطلاحاً **شکلهای رزنانشی (Resonance Forms)** می نامند.

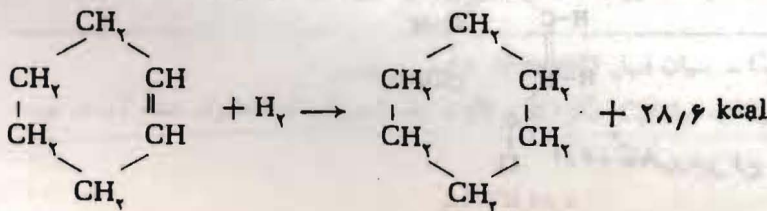


به چنین فرمولی اصطلاحاً **هیبرید رزنانشی** اطلاق می شود. در این گونه موارد، سطح انرژی هیبرید رزنانشی از هر یک از دو حالت دیگر پائینتر و در نتیجه مولکول پایدارتر است. به کاربردن علامت \longleftrightarrow بین این دو فرمول به خاطر آن است که با حالت تعادل که در آن هر دو ترکیب در آن واحد وجود دارند اشتباه نشود.

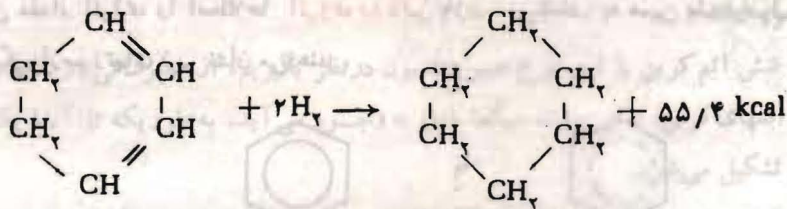
هر گاه فرض بالا در مورد وجود هیبرید رزنانشی که دارای سطح انرژی پائینتری است صحیح باشد، انتظار می رود که سطح انرژی بنزن از ترکیبی که دارای سه پیوند دو گانه است پائینتر باشد. برای امتحان این پیش بینی، نیدروژناسیون چند ماده دارای پیوند دو گانه را که ساختمان حلقوی دارند بررسی می کنیم :

بررسی واکنش نیدروژناسیون بنزن از دیدگاه انرژی

واکنش افزایشی نیدروژن با نیدروکربنهای سیر نشده انرژی زا است. مثلاً از واکنش افزایشی یک مول نیدروژن با یک مول سیکلو هگزن (C_6H_6) معادل $28/6$ کیلو کالری گرما تولید می شود:

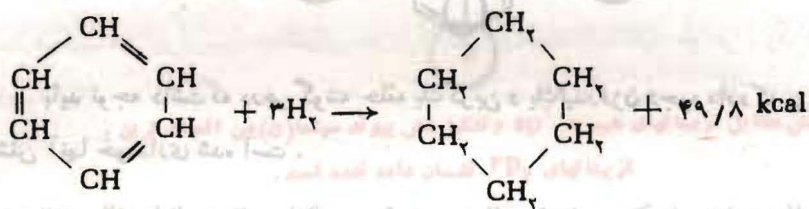


پیش‌بینی می‌شود که واکنش افزایشی ۳،۰۱ - سیکلوهگزامین دوبرابر واکنش بالا یعنی در حدود $(2 \times 28/6 = 57/2)$ کیلوکالری انرژی تولید کند .

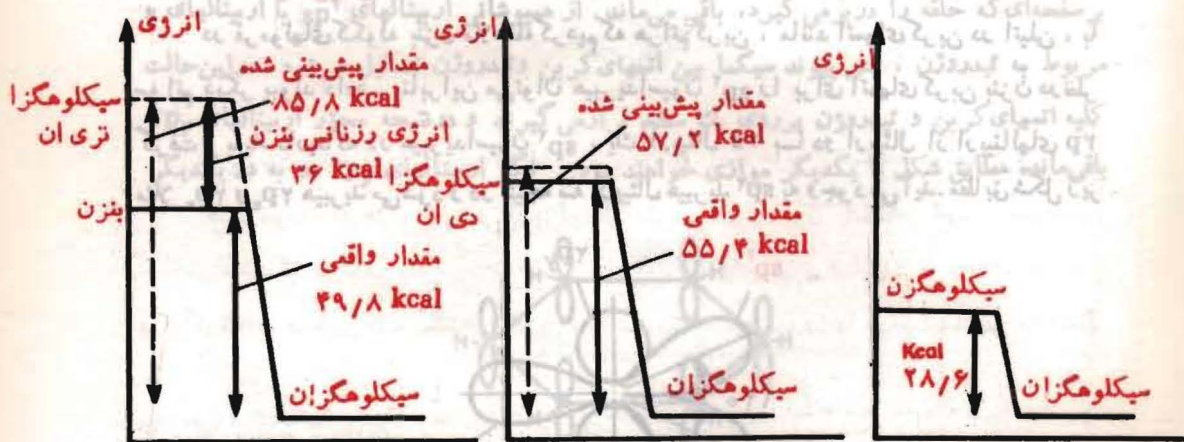


آزمایش صحت پیش‌بینی قبلی را تا اندازه‌ای تأیید می‌کند و مقدار انرژی آزاد شده فقط در حدود ۱/۸ کیلوکالری از مقدار پیش‌بینی شده کمتر است .

در مورد بنزن که در مولکول آن مطابق فرمول پیشنهادی ککوله سه پیوند دوگانه وجود دارد انتظار می‌رود که مقدار انرژی آزاد شده در حدود ۳ برابر سیکلوهگزن یعنی $3 \times 28/6 = 85/8$ کیلوکالری باشد. در صورتی که آزمایش وضع غیرمنتظره‌ای را نشان می‌دهد و گرمای حاصل تا $49/8$ کیلوکالری بر مول پایین می‌آید :



برای مقایسه بهتر نمودار تغییرات انرژی در سه مورد بالا را در زیر نشان می‌دهیم :



تفاوت انرژی آزاد شده با مقدار پیش‌بینی شده واقعاً شگفت‌آور است:

$$85/8 - 49/8 = 36 \text{ کیلوکالری}$$

چرا این تفاوت وجود دارد؟ می‌دانید که انرژی تولید شده در یک واکنش شیمیایی را می‌توان تفاوت میان انرژی مواد اولیه

وانرژی مواد حاصل دانست] چون انرژی تولید شده از مقدار پیش بینی شده کمتری باشد، پس باید قبول کرد که سطح انرژی بنزن به اندازه ۳۶ کیلوکالری از مقدار مورد انتظار پائین تر بوده است. این مقدار انرژی را اصطلاحاً **انرژی رزنانسی** بنزن می نامند. به همین علت فرمول بنزن را گاهی به یکی از صورتهای زیر نشان می دهند.



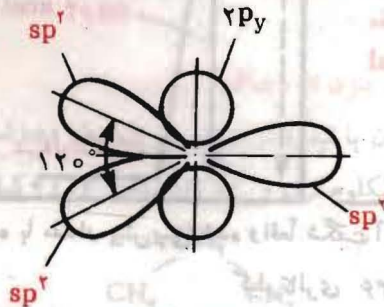
ولی از آنجا که فرمول پیشنهادی ککوله بهتر و آسانتری تواند برای نوشتن معادله واکنشهای شیمیایی مورد استفاده قرار گیرد، هنوز ذر برخی موارد از آن استفاده می کنند. در این موارد معمولاً همان حلقه شش گوشه را بدون رعایت محل پیوندهای دو گانه و فقط با رعایت این نکته که باید اتصالها يك درمیان قرار گرفته باشند می نویسند:



باید توجه داشت که در هر گوشه حلقه يك کربن و يك ئیدروژن وجود دارد که برای سادگی از نوشتن آنها خودداری شده است.

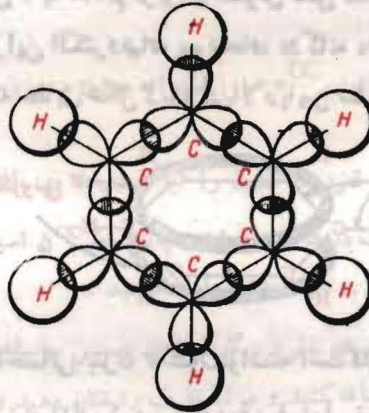
ساختمان الکترونی بنزن

در فرمولهای ککوله بنزن ملاحظه کردیم که هراتم کربن، مانند اتمهای کربن در اتیلن، با سه اتم دیگر پیوند دارد. بنابراین می توان هیبریداسیون sp^2 را برای اتمهای کربن بنزن در نظر گرفت. به یاد دارید که در هیبریداسیون sp^2 ، يك ارییتال $2s$ با دو ارییتال از ارییتالهای $2p$ مثلا $2p_x$ و $2p_z$ هیبرید می شود و در نتیجه سه ارییتال هیبرید sp^2 به وجود می آید. مطابق شکل زیر



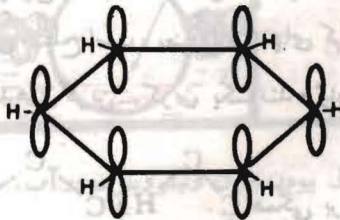
محورهای سه ارییتال هیبرید sp^2 بر روی يك سطح قرار دارد و بین آنها زاویه 120° درجه برقرار است. محور ارییتال $2p_y$ که دست نخورده باقی مانده است، بر سطحی که سه ارییتال هیبرید sp^2 را در بر می گیرد عمود است.

حال اگر شش اتم کربن با این نوع هیبریداسیون در نظر بگیریم، از همپوشانی ارییتالهای هیبرید sp^2 بین اتمهای کربن، شش پیوند سیگما (σ) به وجود می آید، به طوری که از آنها يك حلقه شش گوش تشکیل می شود.



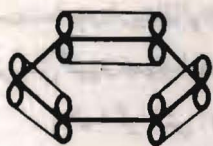
پوشش متقابل ارییتالهای هیبرید sp^2 و تشکیل شش پیوند سیگما (σ) بین اتمهای کربن .
ارییتالهای $2p_y$ نشان داده نشده است.

در این حالت برای اتم کربن يك ارییتال هیبرید sp^2 در کنار حلقه و يك ارییتال $2p_y$ عمود بر صفحه ای که حلقه را در بر می گیرد، باقی می ماند. از همپوشانی ارییتالهای sp^2 با ارییتالهای s مربوط به هیدروژن، شش پیوند سیگما بین اتمهای کربن و هیدروژن تشکیل می شود. در این حالت کلیه اتمهای کربن و هیدروژن بر روی يك سطح قرار می گیرند و در نتیجه محور ارییتالهای $2p_y$ باقی مانده مطابق شکل با یکدیگر موازی خواهند بود. اگر ارییتالهای $2p_y$ دو به دو یکدیگر

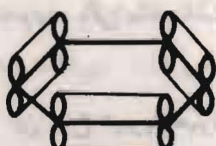


را از پهلو پیوشانند و سه پیوند π تشکیل دهند، فرمولهای ککوله بنزن نتیجه می گردند (شکلهای ۱ و ۲ صفحه بعد). ولی واقعیت این است که يك ارییتال $2p_y$ معین می تواند با ارییتالهای $2p_y$ مربوط به اتمهای کربن سمت راست و چپ خود همپوشانی حاصل نماید و بدین ترتیب پیوندهای π مطابق

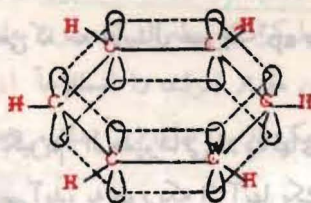
شکل (۳) در بالا و پایین سطح حلقه يك ابر الكترونی پیوسته و مشترك تشكيل می دهند که برخلاف



(۱)



(۲)



(۳)

ابر الكترونی در مولکول اتیلن ، به دو اتم کربن به خصوص تعلق ندارد ، بلکه هرش اتم کربن حلقه بنزنی در آن سهم هستند . بنابراین الکترونهاي پیوندهای دو گانه در مولکول بنزن جای مشخص و معینی را اشغال نمی کنند ، بلکه مطابق شکل زیر ، در بالا و پایین سطح حلقه بنزن به طور یکنواخت



گسترده شده اند . این فرمول ساختمانی بنزن تاکنون توانسته است کلیه خواص بنزن را توجیه کند . با وجود این ، همانطور که قبلا نیز اشاره کردیم ، در موقع فرمول نویسی بیشتر از فرمولهای ککوله (۱ و ۲) و یا به خصوص از فرمول ۳ شکل زیر استفاده می شود .



۱



۲



۳

در بحث بعدی این کتاب برای نمایش بنزن بیشتر از فرمول ۳ استفاده خواهیم کرد . در صورتی که از هر نوع فرمولی که برای نمایش مولکول بنزن استفاده شود ، باید همیشه به خاطر داشت که بنزن مولکولی مسطح است ، یعنی کلیه اتمهای کربن و هیدروژن بر روی يك سطح قرار گرفته اند هم چنین کلیه پیوندهای کربن-کربن یکسانند و هیدروژنها موقعیت مشابهی را اشغال

کرده اند و بالاخره زوایای C-C-H و C-C-C همگی برابر ۱۲۰ درجه می باشند .

بررسی واکنشهای جانبی بنزن

یکی از تفاوتهای اساسی میان بنزن و هیدروکربنهای سیر نشدهای چون اتیلن در این است که

بنزن با این که یک نئیدروکربن سیر نشده است، تمایل زیادی برای شرکت در واکنشهای افزایشی از خود نشان نمی‌دهد. مثلاً بنزن برخلاف اتیلن توانایی بی‌رننگ کردن آب برم را در تاراییکی ندارد. نئیدروژناسیون بنزن نیز مشکل است. علت را در این موارد می‌توان به پایداری بیشتر حلقه بنزن مربوط دانست. به‌طور کلی می‌توان گفت که **واکنشهای افزایشی در بنزن به سختی صورت می‌گیرند** برعکس، **بنزن برای شرکت در واکنشهای جانبینی تمایل فراوان دارد.** در زیر ضمن انجام دادن یک آزمایش چند واکنش جانبینی بر روی حلقه بنزن را بررسی می‌کنیم.

آزمایش: تهیه نیتروبنزن

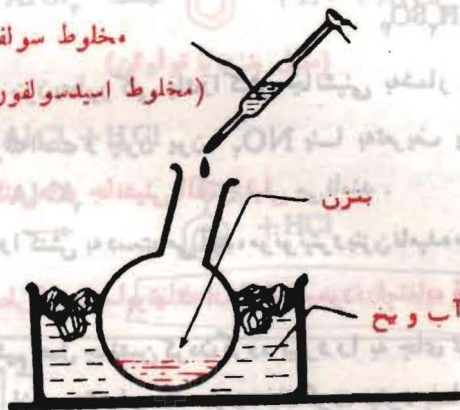
ابزار و مواد مورد نیاز: بالون 100°C ، استوانه مدرج، بنزن، اسید سولفوریک غلیظ و اسید نیتریک غلیظ.

در حدود 5CC اسید سولفوریک غلیظ را با احتیاط در بالون بریزید و آنرا در آب یخ سرد کنید. ضمن تکان دادن ظرف در حال سرد شدن به تدریج 5CC اسید نیتریک غلیظ به آن بیفزایید. سرد کردن مخلوط را تاراسیدن به دمای اطاق ادامه دهید.

در حدود 3CC بنزن را در یک بالون دیگر بریزید و سپس بوسیله پی پت قطره قطره از مخلوط دو اسید (سولفونیتریک) به آن اضافه کنید و مرتباً ظرف را تکان دهید و گاه گاهی آنرا سرد کنید. آیا بوی خاصی به مشام شما می‌رسد؟ این بو یادآور چه نوع ماده‌ای برای شماست؟ ماده حاصل چه رنگی دارد؟

مخلوط سولفونیتریک

(مخلوط اسید سولفوریک و اسید نیتریک)



پرش - باتوجه به نامحلول بودن بنزن و نیتروبنزن در آب، چدروشی برای تفکیک این دو ماده

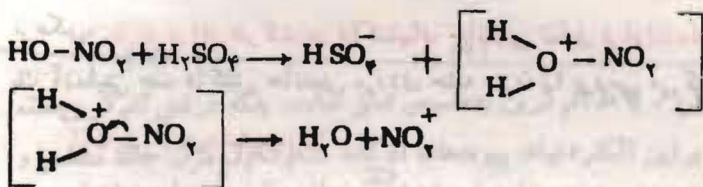
از یکدیگر و از باقیمانده اسیدها پیشنهاد می‌کنید (وزن حجمی بنزن 0.88 و نیتروبنزن 1.2 گرم

بر سانتیمتر مکعب است؟) **راه موارضوبی یادآور: بنزن در سطح آب و نیتروبنزن در ته آب**

باصفی نده اسید نیتریک و اسید سولفوریک هم در آب حل می‌شوند

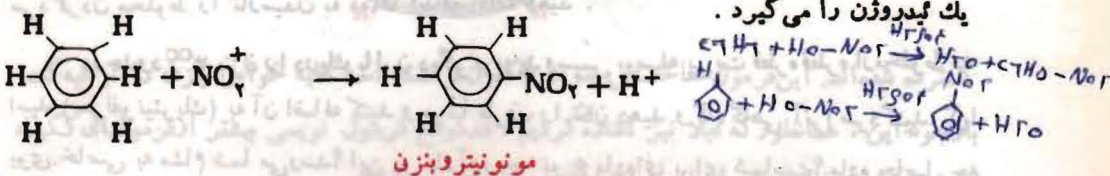
۱- بخارات نیتروبنزن نسبتاً سستی است با احتیاط عمل نمائید.

بررسی نیتراسیون بنزن - نیتراسیون بنزن یعنی جانشین کردن یکی از هیدروژنهای حلقه بنزن به وسیله یک گروه NO_2 - (که آنرا گروه نیترو می نامیم)، به کمک اسید نیتریک غلیظ در مجاورت اسید سولفوریک غلیظ. در ابتدا، اسید سولفوریک غلیظ، اسید نیتریک را به یک جزء بسیار فعال موسوم به **یون نیترونیم NO_2^+** تبدیل می کند.



یون نیترونیم NO_2^+ که حامل یک بار مثبت است، به علت کمبود الکترون و تمایل به جذب الکترون، الکتروفیل (الکترون دوست) خوانده می شود.

هنگام ریختن مخلوط دو اسید بر روی بنزن، یون نیترونیم به حلقه بنزنی حمله می کند و جای



مونونیتروبنزن

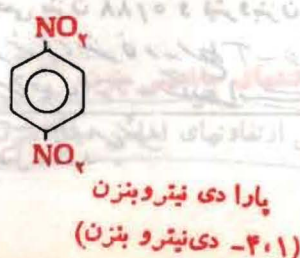
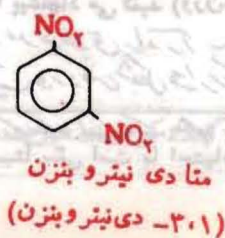
یون H^+ می تواند به وسیله HSO_4^- حاصل از واکنش فوق جذب شود و اسید سولفوریک پدید آورد.

$$\text{H}^+ + \text{HSO}_4^- \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$$

واکنش نیتراسیون بنزن به طور کلی یک واکنش جانشینی به شمار می رود، زیرا یون NO_2^+ جای یک هیدروژن را گرفته است و چون یون NO_2^+ بنا به تعریف یک گروه **الکتروفیل** است، این نوع واکنش ها را **واکنش های جانشینی الکتروفیلی** می نامند.

ترکیبی که از این واکنش به دست می آید، مونونیتروبنزن نامیده می شود که بویی شبیه به بوی بادام تلخ دارد و برای معطر کردن مابونهای ارزان قیمت مورد استفاده قرار می گیرد.

هرگاه درصدد باشیم عمل جانشین کردن گروه نیترو را به جای هیدروژن در حلقه بنزن ادامه دهیم و به جای یکی دیگر از هیدروژنهای حلقه بنزن، یک گروه نیترو بنشانیم، دی نیترو بنزن به دست می آید که مانند دی کلروبنزن دارای سه ایزومر به صورت زیر است:



این چراغ صنعت است که هرگاه نخستین گروه استخلاف شده بر روی حلقه بنزن یک گروه الکترونیل (Electron withdrawing group) باشد

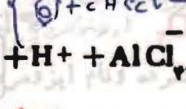
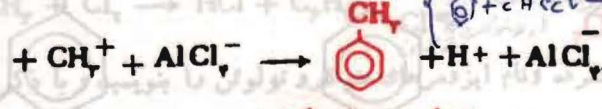
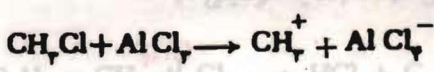
استخلاف به ۳ موقعیت متاصیلتی شود

عملا از نیترواسیون مونونیتروبنزن، بیشتر متادی نیتروبنزن تشکیل می شود و مقدار ایزومرهای ارتو و پارا دی نیتروبنزن بسیار ناچیز است (عملا در حدود ۹۵ درصد محصول ایزومر متاست) .

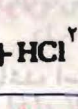
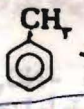
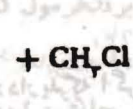
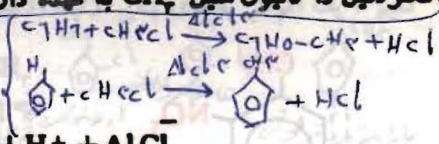
در گروه $-NO_2$ چون الکترونکاتیوی اکسیژن از نیتروژن بیشتر است، اکسیژن الکترونهای مشترک بین خود و نیتروژن را به سمت خود می کشد و در نتیجه نیتروژن نیز می تواند الکترونهای گروههای دیگر را که به آن متصل هستند به طرف خود جذب کند. به همین علت گروه نیترو را یک گروه الکترون گیرنده به شمار می آورند. گروههایی مانند $-NO_2$ که گروه هدی را در حلقه بنزی بیشتر به محل های متا هدایت می نمایند گروههای **هدایت کننده متا** نامیده می شوند.

الکلیاسیون بنزن

چنانچه کلرید متیل را در مجاورت کلرید آلومینیم بر بنزن اثر دهند، هیدروکربنی موسوم به متیل بنزن (تولوئن) بدست می آید. این واکنش را واکنش **الکلیاسیون (Alkylation)** می نامند. زیرا گروه متیل که یک گروه الکیل است، جانفین یکی از هیدروژنهای حلقه بنزن می شود. این واکنش نیز از جمله واکنشهای جانفینی الکتروفیلی بروی حلقه بنزن به شمار می رود (در این مورد نقش الکتروفیل را کاتیون متیل CH_3^+ به عهده دارد)



(متیل بنزن یا تولوئن)



الکیل های بنزن در تهیه پاک کننده ها مصرف دارند.

۱- $AlCl_3$ با گرفتن یک $\times Cl:$ از کلرید متیل به طرح ساختمانی $\left[\begin{array}{c} Cl \\ \times \\ Al \\ \times \\ Cl \end{array} \right]^-$ می رسد.

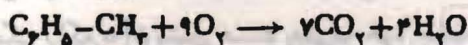
یون CH_3^+ نیز در واکنش با بنزن شرکت می کند

یون $AlCl_4^-$ را یون کمپلکس **Complex ion** می نامند .

۲- این واکنش را واکنش فریدل - کرافتس می نامند .

۱۲- نیدروکر بنهای هم خانواده بنزن

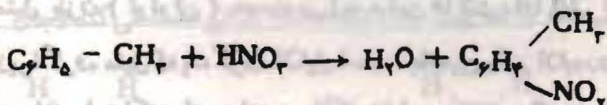
دربالا با یکی از نیدروکر بنهای هم خانواده بنزن به نام تولوئن آشنا شدید. تولوئن از نظر بسیاری از خواص شبیه بنزن است. از جمله این ماده مانند بنزن و سایر نیدروکر بنها می سوزد و از سوختن آن دی اکسید کربن و آب به دست می آید.



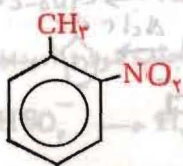
از سوی دیگر، واکنش افزایشی آن با نیدروژن و کلر مانند بنزن به سختی صورت می گیرد. تولوئن همچنین مانند بنزن در واکنشهای جانبی شرکت می کند. برای مثال نیتراسیون و کلراسیون

آن را بررسی می کنیم :

نیتراسیون تولوئن : هرگاه اسید نیتریک را در مجاورت اسید سولفوریک بر تولوئن اثر دهیم نخستین محصولی که به دست می آید مونونیترو تولوئن است.



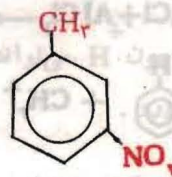
مونونیترو تولوئن دارای سه ایزومر با فرمولهای گسترده و نامهای زیر است :



ارتونیترو تولوئن



پارا نیترو تولوئن

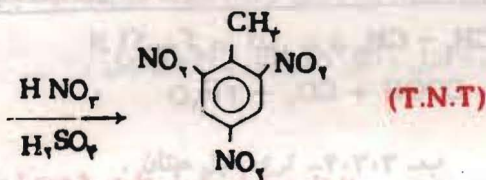
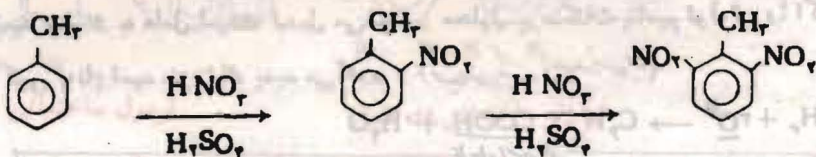


متانیترو تولوئن

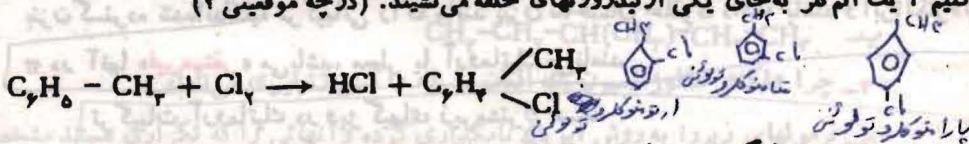
به یاد دارید که اگر نخستین استخلاف $-NO_2$ باشد، استخلافهای بعدی بیشتر در موقعیتهای متا انجام می گیرد. در مورد نیتراسیون تولوئن در عمل مشاهده می شود که بیشتر ایزومرهای ارتو و پارا تولید می شود و مقدار ایزومر متا بسیار کم است. پس می توان نتیجه گرفت که گروه متیل برخلاف $-NO_2$ ، هدایت کننده ارتو و پارا می باشد، گروههای دیگری مانند $-Cl$ و $-OH$ که مانند $-CH_3$ عمل می کنند گروههای هدایت کننده ارتو و پارا می باشند.

آزمایش نشان می دهد که ۶۲ درصد محصول، ایزومر ارتو، ۳۳ درصد آن ایزومر پارا و ۵ درصد نیز ایزومر متا می باشد. زیادتیر بودن مقدار درصد ایزومر ارتو را می توان چنین توجیه کرد که در حلقه بنزنی موجود در مولکول تولوئن، در مقابل یک موقعیت پارا نسبت به $-CH_3$ ، دو موقعیت ارتو وجود دارد. بنابراین احتمال جانمایی در موقعیت ارتو باید دو برابر احتمال آن در

موقعیت پارا باشد. چنانکه ملاحظه می شود، آزمایش نیز تا اندازه زیادی این موضوع را تأیید می کند. آخرین محصولی که از نیتراسیون تولوئن به دست می آید، **تری نیترو تولوئن** Tri Nitro Toluene است که معمولاً آن را **T.N.T** می نامند و از مواد **منفجره بسیار قوی است**.

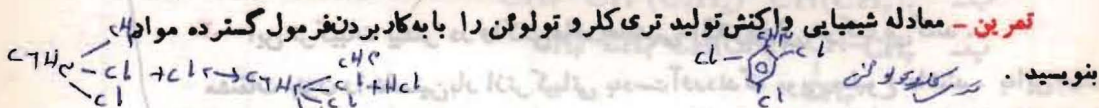


کلر اسیون تولوئن: کلر نیز می تواند با تولوئن واکنش جانمایی انجام دهد. هرگاه گاز کلر را در تاریکی بر تولوئن مایع که به آن مقداری کلرید آلومینیم به عنوان کاتالیزور اضافه شده است، وارد کنیم، یک اتم کلر به جای یکی از هیدروژنهای حلقه می نشیند. (درجه موقعیتی ؟)



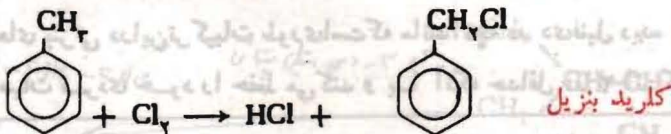
تمرین - فرمول گسترده و نام ایزومرهای منوکلرو تولوئن را بنویسید و با ذکر علت توضیح دهید که از کدام ایزومر بیشتر و از کدام ایزومر کمتر از همه تولید می شود.

بدیهی است که ادامه عمل کلر اسیون در پایان به تولید تری کلرو تولوئن منجر می شود. چرا؟



اگر گاز کلر را در **روشنایی** از داخل تولوئن جوشان عبور دهیم، کلر جانمایی هیدروژن گروه

متیل می شود.

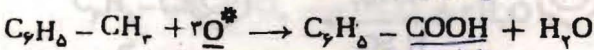


ماده حاصل کلرید بنزیل نامیده می شود. بدیهی است که این واکنش مانند واکنش کلر اسیون

۱ - بنیان - $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2$ را بنزیل (Benzil) می نامند.

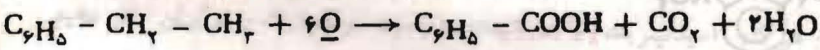
متان يك واكنش راديكالي است و مانند آن نيز می تواند تاجانفین شدن تمام اتمهای میلدروژن موجود در گروه متیل ادامه پیدا کند .

اکسیداسیون تولوئن - شاخه های فرعی موجود بر روی حلقه بنزنی تحت تأثیر اکسید کننده مناسب ، اکسید شده و به عامل اسیدی تبدیل می شوند . محلول پرمنگنات پتاسیم تولوئن را اکسید کرده ، ترکیبی به نام اسید بنزوئیک پدید می آورد . (اسید بنزوئیک (جود می کند)



اسید بنزوئیک برای جلوگیری از رشد میکروبها در کمپوتها به کار می رود. تولوئن در تهیه رنگها نیز به کار می رود.

از اکسید کردن اتیل بنزن $C_6H_5 - CH_2 - CH_3$ نیز اسید بنزوئیک به دست می آید .



لیدروکربنهای معطر یا آروماتیک

قبلا ضمن بررسی ساختمان مولکولی بنزن به این نتیجه رسیدیم که الکترونهای پیوندهای پی (π) به اتمهای خصوصی تعلق ندارند ، بلکه به صورت دواره ابر الکترونی در بالا و پایین سطح حلقه بنزن گسترده شده اند. کلیه ترکیباتی را که مانند بنزن ساختمان حلقوی داشته باشند و ابر الکترونی π در آنها **غیرمستقر** ، می باشد، معطر یا آروماتیک می نامند .

ترکیبات آروماتیک در ویژگیهای زیر مشترک هستند :

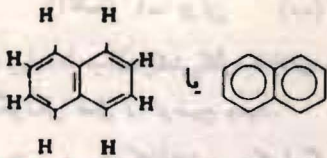
- ۱- همگی ساختمانی مسطح دارند .
- ۲- با وجود آنکه این ترکیبات سبک شده هستند ، برای شرکت در واکنشهای افزایشی تمایل زیادی از خود نشان نمی دهند .
- ۳- این ترکیبات بیشتر در واکنشهای جانفینی الکتروفیلی شرکت می کنند . مشتقات بنزن را نخستین بار از ترکیباتی به دست آوردند که بویی مطبوع داشتند . به این جهت نام معطر به این ترکیبات داده شده است .^۱ امروزه آنها را از منابع گوناگون تهیه می کنند .

در ساختمان بسیاری از ترکیبات آروماتیک بیش از يك حلقه بنزنی شرکت دارد . اتصال حلقه های بنزنی در این ترکیبات طوری است که مانند آنچه در دی فنیل دیده می شود ، هر يك از حلقهها خصوصیات فردی خود را حفظ می کند و یا آنکه حداقل در ۲ اتم کربن مشترک می باشند

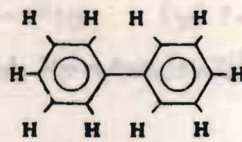
* - در اینجا علامت O نشان اتم اکسیژنی است که به وسیله محلول اکسید کننده در اختیار ماده اکسید شونده قرار می گیرد .

۱- باید توجه داشت که برخی مواد بسیار بدبو نیز وجود دارند که به علت وجود حلقه بنزنی در ساختمان آنها ، بازم از نظر شیمیایی جزو ترکیبات معطر به شمار می روند .

مانند نفتالین ($C_{10}H_8$) و دی فنیل ($C_{12}H_{10}$) .



فرمول ساختمانی نفتالین



فرمول ساختمانی دی فنیل

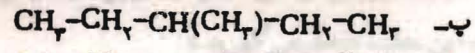
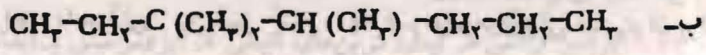
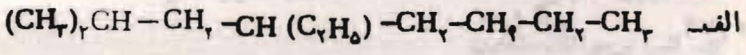
پرسش و تمرین

۱- فرمول‌های ساختمانی هفت آلکان اول را که دارای زنجیر نرمال باشند بنویسید. همچنین

فرمول‌های ساختمانی گروه‌های زیر را رسم کنید: متیل، اتیل، پروپیل و ایزوپروپیل.

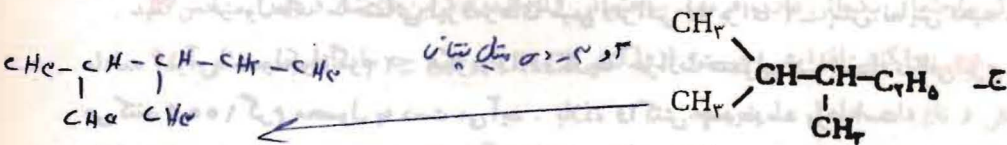
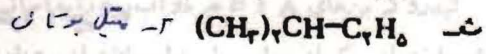
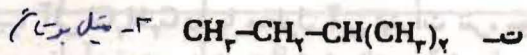
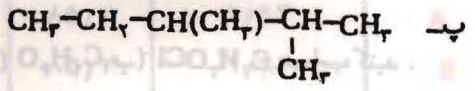
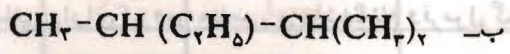
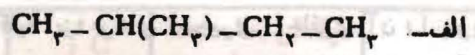
۲- فرمول ترکیبات زیر را بنویسید:
الف: ۴- اتیل - ۲- متیل هگزان ب- ۳، ۳، ۴- تری متیل هپتان .

۳- نام ترکیبات زیر را به روش ایوپاک بنویسید:



۴- چرا واکنش هالو ناسیون یک الکان را یک واکنش زنجیری می‌نامند؟

۵- فرمول‌های زیر را به روش ایوپاک نامگذاری کرده و آنهایی را که تکراری هستند مشخص کنید.



۶- هر یک از مفاهیم زیر را تعریف کنید:

- الف- ایزومرهای ساختاری
- ب- اولفین
- ب- هومولوگ
- ت- فرمول تجربی
- ت- فرمول مولکولی
- ج- ایزومری
- ج- فرمول ساختمانی

۷- فرمول ساختمانی ترکیبات زیر را رسم کنید:

(الف) ۱- بوتن (ب) ۳،۱- پنتادین (پ) ۲- کلرو-۳- متیل - ۱- بوتن.

۸- ازدانکس کلر با اتان در مقابل اشعه فرابنفش اندکی بوتان نیز ممکن است تولید شود. چگونه عمل را توضیح دهید.

۹- ترکیبات زیر به کدام گروه از هیدروکربن‌ها تعلق دارند؟ (الف) C_5H_8 (ب) C_7H_{14} (ت)

$C_{11}H_{22}$

۱۰- جرم مولکولی یک هیدروکربن سیر شده زنجیری ۵۸ است. فرمول مولکولی این هیدروکربن چیست؟ چند فرمول ساختمانی برای آن می‌توان نوشت؟ نام شیمیایی هر یک را به روش نام گذاری ایوپاک بنویسید. نقطه جوش کدام ایزومر بالاتر است؟ چرا؟

۱۱- تجزیه کمی یک ماده آلی از راه سوزاندن آن، نتایج زیر را داده است:

جرم نمونه ۰/۳۲ گرم

جرم CO_2 ۰/۸۸ گرم

جرم آب ۰/۷۲ گرم

فرمول تجربی این ماده آلی را تعیین کنید. چه فرمول مولکولی می‌توان برای آن

پیش‌بینی کرد؟

۱۲- ۱۶۸ میلی‌گرم از یک ترکیب ناشناخته را در حضور اکسیژن کافی می‌سوزانیم. ۵۲۸ میلی‌گرم CO_2 و ۲۱۶ میلی‌گرم H_2O تشکیل می‌شود. الف - فرمول تجربی آن چیست؟ ب - در صورتیکه چگالی بخار آن نسبت به نیتروژن برابر ۲۸ باشد، فرمول مولکولی آن را مشخص کنید. پ - فرمول ساختمانی و نام کلیه ایزومرهای زنجیری و حلقوی آن را بنویسید. ت - کدام یک از این ایزومرهای ساختمانی دارای ایزومر هندسی می‌باشد؟ نام و فرمول گسترده این ایزومرها را مشخص کنید.

۱۳- ترکیب درصد عناصر را در الف) C_7H_8O (ب) C_7H_8OCl محاسبه کنید.

۱۴- آیا انتظار دارید وقتی ترکیب آلی C_7H_8Cl را با محلول آمی نترات نقره مجاور

سازند، بلافاصله رسوب کلرید نقره تشکیل شود؟ چرا؟

۱۵- فرمول‌های ساختمانی ایزومرهای سیس و ترانس را برای ۲- پنتن نمایش دهید.

۱۶- یک مولکول گرم ۲- هگزن را در درجه حرارت معمولی با مقداری کافی برم عمل می‌کنند و ۱۰۰ گرم محصول به دست می‌آید. بازده واکنش چند درصد بوده است؟

۱۷- حجم گاز اتیلن را که از ۵۰ گرم اتانول در شرایط متعادلی به دست می‌آید، محاسبه

کنید، در صورتیکه بهره عمل ۶۰٪ (۶۰ درصد) باشد.

۱۸- وقتی نمونه‌ای از یک هیدروکربن را در تاردیکی با محلول برم در تتراکلرید کربن مجاور

می سازند، رنگ برم به سرعت از بین می رود بی آنکه HBr آزاد شود. این آزمایش چه اهمیتی را ثابت می کند ؟

۱۹- از ۴۰ گرم کریید کلسیم با درجه خلوص ۹۰ درصد، چند ساعتی مفرمکب استیلن در شرایط متعارفی به دست می آید ؟

۲۰- يك نمونه مایع، شفاف و بی رنگ در دست است. این نمونه می تواند، هگزان، ۱- هگزن و یا ۱- هگزن باشد. چگونه می توان با آزمایش ساده، نمونه مورد نظر را شناسایی کرد ؟

۲۱- ترکیب A به فرمول C_6H_8 با نینترات نقره آمونیاکی رسوب می دهد. چه فرمول یا فرمولهایی می توان به آن نسبت داد ؟

۲۲- اگر از کریید کلسیم شروع کنیم، نشان دهید چگونه می توان ترکیبات زیر را تهیه کرد ؟

الف- ۲۰۱- دی برمواتیلن ب- ۲۰۱- دی برمواتان

پ- مونوبرمواتیلن ت- ۱۰۱- دی برمواتان

ث- وینیل استیلن ج- استیلید مس

چ- تترا برمواتان متقارن

۲۳- ایزومر ترانس در فیدروکربن های اتیلنی از ایزومر سیسی پایدارتر است. چه علتی برای این مطلب در نظر می گیرید ؟

۲۴- چه حجم فیدروژن در شرایط متعارفی برای سیر شدن کامل ۷/۵ گرم ۱- پنتن لازم است ؟

۲۵- فیدروکربن های A و B دارای مشخصات زیر هستند :

نقطه جوش	نقطه ذوب	%H	%C	چگالی بخار نسبت به هوا	
۳°	-۱۳۹°	۱۴/۳	۸۵/۷	۱/۹۴	A
۱°	-۱۰۶°	۱۴/۳	۸۵/۷	۱/۹۴	B

فیدروکربن های A و B هر دو آب برم را به آسانی بی رنگ می کنند و محصول عمل در هر دو مورد فرمول ساختمانی یکسانی دارد. فرمول ساختمانی و نام فیدروکربن های A و B را مشخص کنید .

۲۶- واکنش افزایشی چیست؟ از واکنش HCl با پروپن چه ماده ای به دست می آید؟ معادله واکنش و نام ماده حاصل را بنویسید .

۲۷- کدام فیدروکربن است که از واکنش افزایشی آن با برم، ۲۰۲- دی برم بوتان تشکیل می شود ؟ در صورتی که بدانیم مولکول این فیدروکربن قطبی است .

۲۸- ۲۱/۵ گرم از يك فیدروکربن اتیلنی با ۸/۵ گرم برم سیر می شود. فرمول مولکولی

آن را معین کنید .

۲۹- به مخلوط ۲ لیتر اتان و استیلن ۲۰ لیتر نیتروژن افزودیم و مخلوط گازی جدید را از روی کاتالیزور نیکل عبور دادیم. کلبه واکنش‌های ممکن انجام گرفت و حجم مخلوط در پایان به ۳/۲ لیتر رسید. درصد حجمی اتان و استیلن را در مخلوط اولیه حساب کنید .

۳۰- سه مایع بنزن، هگزان و هگزن موجود است. چگونه می‌توان آنها را به طریق شیمیایی از یکدیگر تشخیص داد ؟

۳۱- نیدروکربنی به فرمول C_7H_8 در اختیار داریم که رنگ آب برم را در تاریکی تغییر نمی‌دهد اما در ترکیب اضافی با نیتروژن به متیل سیکلو هگزان و بر اثر اکسید شدن به اسید بنزویک تبدیل می‌شود . فرمول ساختمانی این نیدروکربن را مشخص کنید .

۳۲- برای دی کلرو بنزن سه ایزومر وجود دارد که فرمول تجربی آنها $C_6H_4Cl_2$ است، فرمول مولکولی دی کلرو بنزن را معین کنید.

۳۳- از واکنش ۴/۴۸ لیتر متان با کلر، ۱۷ گرم جسم آلی کلردار تشکیل می‌شود، فرمول مولکولی آن را معین کنید.

۳۴- برای سوختن کامل ۵/۵۱ مول از یک آلکین، ۴/۴۸ لیتر هوا لازم است، فرمول مولکولی آن را معین کنید.

نوع ترکیب	فرمول تجربی	فرمول مولکولی	نقطه جوش (°C)	نقطه ذوب (°C)
۱	C_2H_2	C_2H_2	-۸۰.۸	-۱۰۹.۰
۲	C_4H_6	C_4H_6	۶.۵	-۱۰۹.۰
۳	C_6H_6	C_6H_6	۷۹.۰	۵.۵
۴	C_8H_{10}	C_8H_{10}	۱۰۶.۰	-۹۰.۰

ترکیبات آلی اکسیژن‌دار و نیتروژن‌دار

دانستیم که تعداد مواد آلی بسیار زیاد است و روی هم رفته عده محدودی عنصر در ساختمان آنها شرکت کرده‌اند. همچنین دانستیم که کربن و هیدروژن تقریباً در تمام مواد آلی وجود دارند. پس از شناخت انواع اسامی ویدروکربنها، در این فصل بررسی‌های خود را درباره سایر ترکیبات آلی که در حقیقت می‌توان آنها را مشتقاتی از ویدروکربنها نامبرده دانست، ادامه می‌دهیم.

به علت تنوع زیاد و فراوانی ترکیبات آلی، در اینجا، توجه خود را بیشتر معطوف استفاده از مفاهیم و اصول علمی جهت انجام دادن برخی بررسی‌های کلی کرده و دسته‌های مواد گوناگون را فقط از نظر شناخت «عاملهای» اصلی تمیز دهنده آنها مورد توجه قرار می‌دهیم. به همین علت در اغلب موارد به بررسی ویژگیهای مهم يك نمونه از هر دسته اکتفا کرده و از پرداختن به بسیاری موارد جزئی خودداری می‌کنیم.

الکها، فنلها و اتراکسیدها

این ترکیبات اضافه بر دو عنصر کربن و هیدروژن اکسیژن نیز دارند. اکسیژن در این ترکیبات با پیوند ساده به اتم کربن وصل شده است. نمونه بارز این ترکیبات اتیل الکل است که در اینجا با تفصیل بیشتری مورد توجه قرار می‌گیرد.

۱- اتیل الکل (الکل معمولی)

برای نخستین بار، این الکل توسط **محمد بن زکریای رازی**^۲ دانشمند معروف ایرانی از تقطیر شراب به دست آمد.

اتیل الکل مایعی است بی‌رنگ با بوی مخصوص که در فشار متعارفی در $78/5^{\circ}\text{C}$ می‌جوشد و در 114°C - منجمد می‌شود. قابلیت حل شدن آن در آب بسیار زیاد است و در آن به هر نسبتی حل می‌شود.

۱- اتیل الکل یا الکل اتیلیک .

۲- شرح حال این دانشمند در شیمی سال اول تجربی - ریاضی آمده است .

تحقیق در ساختمان الکل :

برای تعیین فرمول الکل نیز مانند فرمول بنزن باید مراحل مشابه آن را طی کرد :

الف- تعیین نوع و مقدار عنصرها : آزمایش نشان می‌دهد که هر گاه 0.92 گرم اتیل الکل بسوزد، 1.76 گرم دی‌اکسید کربن و 1.08 گرم آب تولید می‌شود و به غیر از این گازها ، ماده دیگری به دست نمی‌آید. از این واکنش خاکستری نیز برجای نمی‌ماند. چون از سوختن الکل دی‌اکسید کربن تولید شده است ، پس دارای کربن می‌باشد و چون بخار آب نیز پدید آمده است از اینرو وجود تیدروژن در ساختمان آن ثابت می‌شود. مقدار این دو عنصر را می‌توان به طریق زیر محاسبه کرد

C	CO_2				
12 g	44 g	$x =$	0.48 g	کربن	
x	1.76 g				
H	H_2O				
2 g	18 g				
x	1.08 g	$x =$	0.12 g	تیدروژن	

مجموع وزن کربن و تیدروژن برابر $0.48 + 0.12 = 0.60 \text{ g}$ می‌شود که از وزن ماده اولیه به کار رفته کمتر است. چون ماده دیگری از سوختن حاصل نشده است، باید قبول کرد که وزن اضافی مربوط به اکسیژن موجود در این ماده آلی است. پس می‌توان وزن اکسیژن را به صورت زیر محاسبه کرد :

$$\text{اکسیژن } 0.92 - 0.60 = 0.32 \text{ g}$$

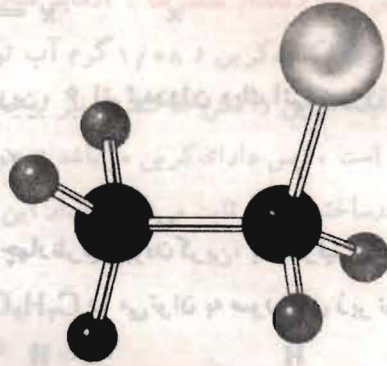
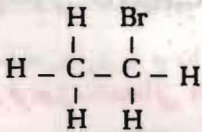
ب- تعیین جرم مولکولی و فرمول مولکولی الکل- در این مورد نیز می‌توان مانند بنزن از چگالی به حالت بخار الکل نسبت به هوا استفاده کرد. مطابق این روش (یا روشهای معمول دیگر) ، جرم مولکولی الکل 46 گرم تعیین شده است. فرمول مولکولی الکل را به طریق زیر می‌توان محاسبه کرد:

دیدیم که در 0.92 گرم الکل، 0.48 گرم کربن وجود دارد، پس می‌توان نوشت:

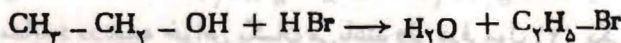
	0.48 g	کربن			
0.92 g	x	الکل	$x =$	24 g	کربن

بدین ترتیب در هر مولکول گرم این ماده آلی 24 گرم کربن وجود دارد که معادل $\frac{24}{12} = 2$ اتم گرم کربن است. به همین ترتیب برای تیدروژن و اکسیژن نیز می‌توان نوشت:

۲- واکنش الکل با اسید برمیدریک - اگر الکل را با محلول غلیظ اسید برمیدریک حرارت دهیم، ترکیب فراری به فرمول C_2H_5-Br تولید می‌شود که فرمول ساختمانی آن را فقط می‌توان به صورت زیر نوشت:



چون در این ماده، دو اتم کربن به هم پیوسته‌اند، پس باید در الکل نیز چنین موقعیتی وجود داشته باشد، یعنی یک‌بار دیگر فرمول (۲) تأیید می‌شود و واکنش اثر اسید برمیدریک بر الکل را می‌توان به صورت زیر نوشت:



۳- استفاده از برخی خواص فیزیکی - آزمایش نشان می‌دهد که نقطه‌های جوش و انجماد اتیل الکل ماده دیگری که دارای همان فرمول مولکولی (C_2H_5O) می‌باشد به‌قرار زیر است:

ماده دوم

ماده اول (اتیل الکل)

-۲۵

۷۸/۵

نقطه جوش °C

-۱۴۱/۵

-۱۱۴

نقطه انجماد °C

بالا بودن نقطه جوش اتیل الکل می‌رساند که باید بین مولکولهای آن، جاذبه زیادی وجود داشته باشد. ماده‌ای با فرمول شماره (۲) که در آن بین تیدروژن و اکسیژن پیوند وجود دارد، می‌تواند پیوند تیدروژنی ایجاد کند، یعنی جاذبه بین مولکولهای آن بیشتر نتیجه پیوند تیدروژنی باشد. در حالی که ماده دیگر این توانایی را ندارد.

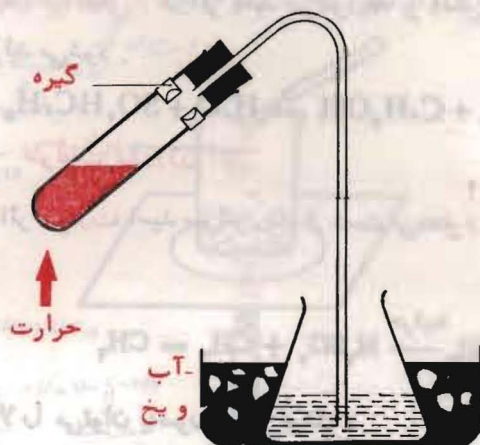
از سوی دیگر اتیل الکل در آب حل می‌شود ولی حلالیت ماده دیگر در آب بسیار کم است. حل شدن اتیل الکل را نیز می‌توان نتیجه تشکیل پیوند تیدروژنی بین مولکولهای الکل و آب دانست. عملی دانیم که ماده دیگر مورد بحث $CH_3 - O - CH_3$ است که دی‌متیل اتر نامیده می‌شود.

آزمایش: اثر HBr بر الکل

ابزار و مواد مورد نیاز: چند لوله آزمایش، برمید پتاسیم، اسید سولفوریک غلیظ، الکل،

نیترات نقره ، اسیدنیتريك و محلول سود.

دستگاهی مطابق شکل سوار کنید و در ارلن مقداری آب بریزید.



در حدود ۵CC الکل در لوله آزمایش بریزید و کم کم ۵CC اسید سولفوریک غلیظ را به آن بیفزایید (و در هر نوبت با احتیاط در حدود ۵/۵CC اسید بریزید). در صورتیکه لوله آزمایش گرم شود آن را زیر شیر آب سرد، خنک کنید. توجه داشته باشید که اسید و الکل خوب باهم مخلوط شوند. در حدود ۶ گرم برمید پتاسیم در لوله آزمایش بریزید و فوراً در آن را ببندید. لوله آزمایش را به ملایمت گرم کنید تا برمید اتیل تولید شده تقطیر شود و در زیر آب درون ارلن جمع آوری گردد.

توجه - قبل از خارج کردن لوله از درون ارلن ، شعله را خاموش نکنید چون ممکن است آب به درون لوله مکیده شود و ایجاد خطر بنماید.

مایع بی رنگی که در زیر آب جمع آوری شده است، برمید اتیل است، آب روی آن را به آرامی با کج کردن ظرف ، خالی کنید و قطرات باقیمانده آنرا نیز به کمک قطره چکان خارج سازید. چون احتمالاً اندکی HBr در برمید اتیل حل شده است، در حدود ۲CC آب مقطر در ارلن بریزید و برای چند دقیقه خوب هم بزنید تا برمید اتیل شسته شود. آب را دور بریزید و این عمل را برای دو یا سه بار تکرار کنید.

حال برای مقایسه محصول عمل با مواد اولیه، آزمایشهای زیر را انجام دهید و به سؤالات

مربوط پاسخ گوئید :

الف- چند قطره از برمید اتیل را در محلول نیترات نقره بریزید. چه مشاهده می کنید ؟

آیا در برمید اتیل نیز مانند برمید پتاسیم ، یون برمید موجود است ؟

ب- چند قطره برمید اتیل را در محلول سود بریزید و مخلوط را به آرامی گرم کنید. به محلول حاصل قطره قطره محلول رقیق اسید نیتريك اضافه کنید تا سود اضافی موجود در محلول از بین برود. به محلول حاصل نیترات نقره اضافه کنید. آیا رسوبی پدید می آید ؟

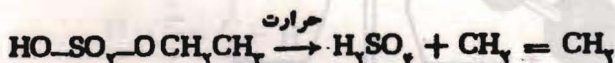
با توجه به آزمايشهای صفحه قبل، به نظر شما پيوند بين برم و کربن در برميد اتيل، از کدام نوع است؟
اثر اسيد سولفوریک بر الکل: از اثر اسيد سولفوریک بر الکل مطابق فرمول زير اول

سولفات تيروژن اتيل توليد می شود.

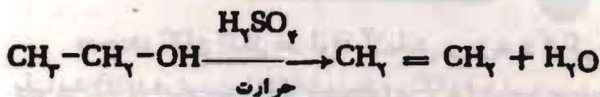


سولفات تيروژن اتيل

سولفات تيروژن اتيل در اثر **حرارت**، اسيد سولفوریک از دست می دهد و به اتيلن تبديل می شود.



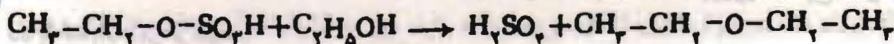
جمع واکنش های بالا را می توان به صورت زير نوشت:



به ياد داريد که از عبور دادن بخار اتيل الکل از روی يك ماده آبگير (مانند تکه های سنگه پا) اتيلن حاصل می شود. در اين مورد نيز مانند واکنش بالا، هر مولکول الکل، يك مولکول آب از دست می دهد و به اتيلن تبديل می شود.

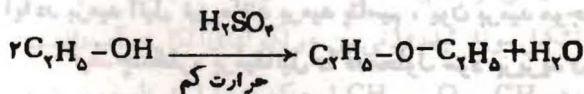
در واکنش های افزايشی ديديم که از ترکیب دو ماده مختلف، يك ماده جديد به وجود می آيد. در واکنش های، نظير واکنش بالا، چنانکه ملاحظه می شود يك مولکول آب از يك مولکول الکل حذف شده است و به همین علت اين گونه واکنش ها را **واکنش های حذفی** می نامند.

در دماهای پايين تر سولفات تيروژن اتيل با يك مولکول ديگر الکل در واکنش شرکت می کند و يك مولکول اسيد سولفوریک آزاد می کند.



ترکیب آلي حاصل **دی اتيل اتر** ناميده می شود.

می توان واکنش الکل با اسيد سولفوریک را که منجر به دی اتيل اتر می شود به طور خلاصه به صورت زير نوشت:



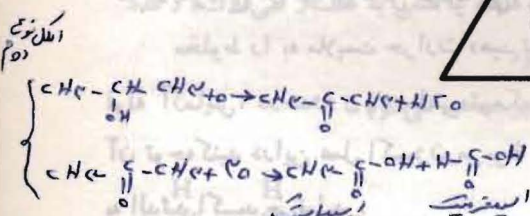
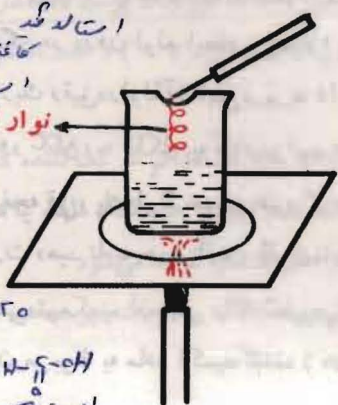
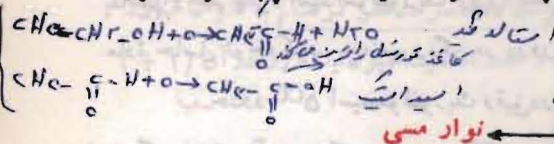
چنان که ملاحظه می شود، دو مولکول الکل يك مولکول آب از دست می دهد و به ساده ای به نام اتر تبديل می شود.

از اکسیداسیون اکلیل نوع اول ابتدایی ۳ لگید پس ترا سید حاصل می شود
 از اکسیداسیون اکلیل نوع دوم ابتدایی سخن پس علاوه سید حاصل می شود

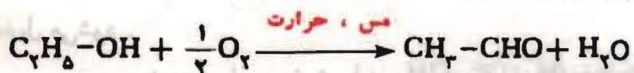
اکسیداسیون الکل

آزمایش ۱- ابزار و مواد مورد نیاز : بشر کوچک ، توری فلزی دارای پنبه نسوز ، اتیل

الکل ، نوار مسی .

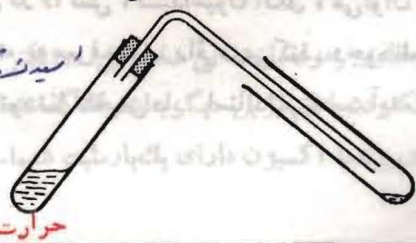
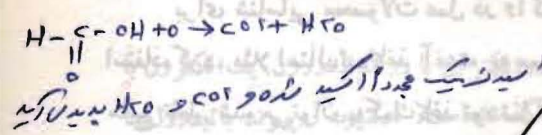


در حدود ۲۰CC الکل معمولی را در بشر بریزید. به بوی مخصوص آن توجه کنید. نوار مسی تمیز را با پیچیدن به دور یک مداد به صورت فنز در آورید. بشر را روی توری گرم کنید تا الکل به جوش آید. نوار مسی را روی شعله گذاخته کنید و فوراً در دهانه بشر بگیرد تا با بخار الکل در تماس باشد و برای چند لحظه آنرا نگاه دارید. آیا تغییری در سطح فلز مشاهده می شود ؟ نوار را خارج کنید و بشر را با احتیاط بیویید . بوی غیرعادی که به مشام می رسد مربوط به یک ماده آلی به نام استالیدی است و اکسایش انجام یافته را می توان به صورت زیر نوشت :



برخی اکسیدکننده های دیگر مانند مخلوط دی کرومات پتاسیم و اسید سولفوریک رقیق یا پرمنگنات پتاسیم و اسید سولفوریک رقیق نیز می توانند الکل را اکسید کنند .

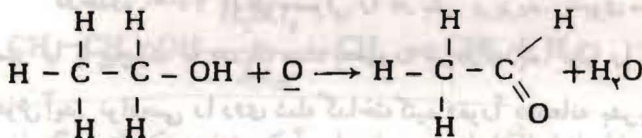
آزمایش ۲- ابزار و مواد مورد نیاز : دستگاهی مطابق شکل ، اسید سولفوریک رقیق ، دی کرومات پتاسیم ، معرف شیف^۲ و کاغذ تورنسل .



- ۱- اگر سمبلا تین در اختیار باشد، واکنش اکسیداسیون الکل به کمک آن سریعتر انجام می گیرد.
- ۲- معرف شیف Schiff Reagent محلول یک ماده ارغوانی به نام فوشین است ، که به وسیله گاز SO_۲ بی رنگ شده است .

الف_ حدود 1°C الکل معمولی در لوله آزمایش بریزید و تقریباً هم حجم آن محلول دی کرومات پتاسیم و چند قطره اسید سولفوریک رقیق به آن اضافه کنید. مخلوط را اندکی حرارت دهید و به بوی ماده حاصل توجه کنید. چه تغییر رنگی در درون لوله ایجاد می شود ؟

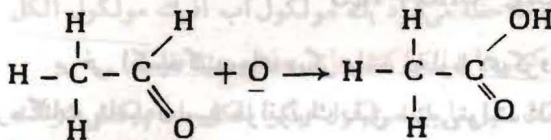
ب_ حدود 5°C اسید سولفوریک رقیق در لوله آزمایش بریزید و اندکی دی کرومات پتاسیم (حدود یک گرم) را در آن حل کنید. حدود $5/1$ الکل به آن بیفزایید و دهانه لوله را با چوب پنبه ای که از سوراخ آن مطابق شکل صفحه قبل، یک لوله خمیده عبور کرده است، ببندید. مخلوط را به ملایمت حرارت دهید تا به جوش آید. با قراردادن سر دیگر لوله خمیده در یک لوله آزمایش، در حدود $5/1$ ساعتی متمرکب آزمایشی را که تقطیر می شود، جمع آوری کرده و به بوی آن توجه کنید در این عمل اکسیژن مربوط به ماده اکسید کننده (دی کرومات پتاسیم) ، الکل را به الدیید اکسید می نماید .



CH₃CH₂OH اتیل الکل

CH₃CHO استالدهید

چنانچه استالدهید تشکیل شده را تقطیر نکنیم ، به طوریکه این ماده برای مدتی طولانی تر در تماس با اکسید کننده باقی بماند، خود نیز اکسید شده و به ترکیب آلی دیگری موسوم به اسیداستیک تبدیل می شود .



CH₃ - CHO استالدهید

CH₃ - COOH اسیداستیک

برای شناسایی محصولات عمل در واکنش اکسیداسیون الکل ، می توان از معرف های مناسب استفاده کرد. مثلاً استالدهید کاغذ آغشته به معرف شیف را قرمز می کند. وجود اسیداستیک را نیز در مایع تقطیر شده می توان به کمک کاغذ تونسل تشخیص داد. استالدهید به دست آمده را برای آزمایشهای بعدی در ظرفی نگه دارید.

موازنه واکنش اکسیداسیون الکل به وسیله دی کرومات پتاسیم :

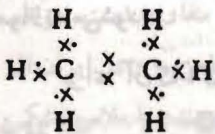
از سال پیش به یاد دارید که برای موازنه واکنش های اکسیداسیون و احیا می توان از تغییر عدد اکسیداسیون عنصرهای اکسید شده و احیا شده استفاده کرد .

باید توجه داشت که در ترکیبات آلی، کربن همیشه چهار ظرفیتی است ولی عدد اکسیداسیون

آن در ترکیبهای مختلف متفاوت است. می دانید که طبق قرارداد، عدد اکسیداسیون یک عنصر در یک ترکیب، بار الکتریکی مثبت یا منفی است که می توان برای آن عنصر در نظر گرفت. به عنوان مثال، عدد اکسیداسیون کربن در متان (CH_4) برابر (۴-) و عدد اکسیداسیون تیدروژن در آن (۱+) است.

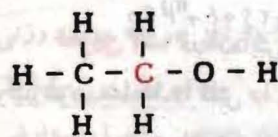
همچنین بر طبق این قرارداد، هر گاه دو اتم شرکت کننده در پیوند یکسان باشند، به علت عدم وجود تفاوت میان الکترونگاتیوی آنها، هیچکدام مثبت یا منفی به شمار نمی روند و عدد اکسیداسیون آنها نسبت به یکدیگر صفر در نظر گرفته می شود.

مثال: عدد اکسیداسیون کربن در اتان به صورت زیر محاسبه می شود:



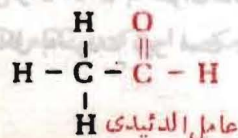
هر یک از اتمهای کربن سه الکترون با سه اتم تیدروژن و یک الکترون با کربن دیگر به اشتراک گذاشته است که چون الکترونگاتیوی کربن از تیدروژن بیشتر است، عدد اکسیداسیون هر یک از اتمهای کربن برابر (۳-) می شود. ملاحظه می شود که الکترونهای مشترک بین دو اتم کربن در محاسبه عدد اکسیداسیون منظور نشده است.

عدد اکسیداسیون کربنی که دارای عامل الکلی است، به طریق زیر محاسبه می شود:



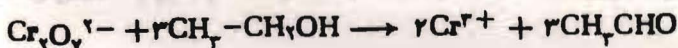
این اتم کربن مطابق فرمول ساختمانی صفحه قبل، دو الکترون با دو اتم تیدروژن، یک الکترون با یک اتم اکسیژن و یک الکترون با اتم کربن دیگر به اشتراک گذاشته است. در نتیجه در پیوند با تیدروژنها دارای ۲ بار منفی و در پیوند با اکسیژن دارای یک بار مثبت شده است. با این ترتیب عدد اکسیداسیون آن به (۱-) می رسد.

عدد اکسیداسیون کربن عامل آلدهیدی در استالدهید نیز به صورت صفحه بعد محاسبه می شود. در

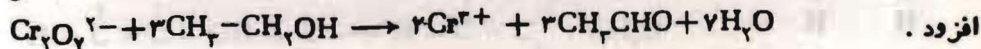


این ترکیب، اتم کربن، دو الکترون با اکسیژن، یک الکترون با تیدروژن و یک الکترون با اتم دیگر کربن به اشتراک گذاشته و روی هم رفته دارای یک بار مثبت است و عدد اکسیداسیون آن برابر (۱+) می شود. با مقایسه عددهای اکسیداسیون کربن در الکل و استالدهید به این نتیجه می رسیم که اتم این عنصر از (۱-) در الکل به (۱+) در استالدهید اکسید شده و تغییر عدد اکسیداسیون در این مورد ۲ می باشد. عدد اکسیداسیون کروم در دی کرومات پتاسیم برابر (۶+) و در یون کروم (III) برابر (۳+) است.

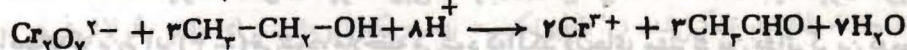
چون در واکنش های اکسیداسیون و احیاء کاهش عدد اکسیداسیون عنصر احیا شده برابر افزایش عدد اکسیداسیون عنصر اکسید شده می باشد، از این رو در مقابل هر ۲ اتم کروم احیا شده، سه اتم کربن، اکسید می شود. در نتیجه اتمهای عنصرهای اکسید شده و احیا شده به صورت زیر موازنه می شود.



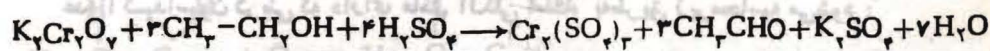
برای آن که اکسیژن موازنه شود، باید هفت مولکول آب به طرف راست معادله واکنش



از آنجا که واکنش در محیط اسیدی صورت گرفته است، برای موازنه تعداد بارهای الکتریکی و برابر کردن اتمهای تیدروژن، ۸ یون H^+ به سمت چپ معادله می افزاییم.



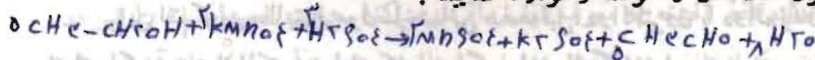
توجه: چون واکنش فوق با دی کرومات پتاسیم و در مجاورت اسید سولفوریک انجام شده است، می توان معادله کلی واکنش را به صورت زیر نوشت:



تمرین ۱- در آزمایش ۲ دیدید که از اکسیداسیون اتیل الکل، ممکن است اسید-اتیک نیز

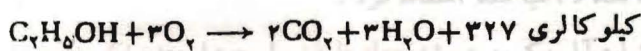
تولید شود. معادله واکنش را نوشته و با استفاده از تغییر عدد اکسیداسیون، آن را موازنه کنید.

تمرین ۲- برای اکسید کردن اتیل الکل می توان از محلول پرمنگنات پتاسیم و اسید سولفوریک نیز استفاده کرد. فرمول معادله آن را نوشته و موازنه نمایید.



سوختن الکل $5CH_3-CH_2OH + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 \rightarrow 5CH_3COOH + 4MnSO_4 + 4K_2SO_4 + 11H_2O$

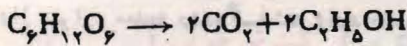
اتیل الکل مانند سایر مواد آلی می سوزد و از سوختن کامل آن دی اکسید کربن و آب تولید می شود. از آنجا که سوختن اتیل الکل معمولا به طور کامل صورت می گیرد و همراه با تولید دوده نیست، می توان از آن به عنوان ماده سوختنی در چراغهای الکلی استفاده کرد. واکنش سوختن کامل اتیل الکل به صورت زیر است:



روشهای صنعتی تهیه اتیل الکل :

الف - تخمیر : روش تخمیر ، قدیمی ترین راه تهیه الکل است که تا کنون برای تهیه قسمت اعظم الکل مصرفی جهان به کار می رود . در این عمل گلوکز به کمک مخمر آبجو به الکل و دی اکسید کربن تبدیل می گردد.

می دانید که در بدن ما ، از اکسیداسیون مواد قندی به کمک اکسیژن هوا ، دی اکسید کربن و آب پدید می آید. در صورتیکه مخمر آبجو که يك موجود بی هوازی است، همان طوری که گفته شد، مواد قندی را به دی اکسید کربن و الکل تبدیل می کند .



در صنعت تخمیر، اغلب از مواد نشاسته دار استفاده می کنند. نشاسته ابتدا بر اثر تیدرولیز به گلوکز تبدیل می گردد. ماده اولیه مورد استفاده برای تخمیر در نقاط مختلف، متفاوت است. برای مثال در امریکا از جو و ذرت، در اروپا از سیب زمینی و انگور، در شرق آسیا از برنج و در ایران از کشمش، انگور و خرما استفاده می شود. در سالهای اخیر از ملاس (Molass) چغندر یا ملاس نیشکر نیز برای تهیه الکل استفاده شده است. در عمل تخمیر هرگاه محلول قندی خیلی غلیظ باشد ، تخمیر در آن صورت نمی گیرد به همین دلیل برای آن که مرباها فاسد نشوند محلول بسیار غلیظ قند را در آن به کار می برند .

اتیل الکل در تجارت به صورتهای زیر به فروش می رسد :

الکل مطلق و الکل خالص : مقدار آب در الکل مطلق بسیار کم و از ۵/۵ درصد تجاوز نمی کند . این الکل مورد استعمال چندانی ندارد .

الکل طبی معروف به الکل خالص که مصرف بیشتری دارد عملاً دارای ۹۵/۶ درصد وزنی اتیل الکل (اتانول) است. این الکل در بازار به نام **الکل ۹۶ درجه** به فروش می رسد. در آزمایشگاه نیز از این نوع الکل استفاده می شود. الکل مطلق و الکل خالص مشمول عوارض مالیاتی سنگین می باشد.

الکل های صنعتی به طور کلی دو نوع الکل صنعتی به فروش می رسد . نوع اول بی رنگه است و با افزودن مقداری در حدود ۵ درصد متیل الکل به اتیل الکل، به دست می آید. متیل الکل بسیار سمی است .

۱- منظور از درجه الکلی ، حجم الکل خالص بر حسب سانتیمتر مکعب است که در ۱۰۰CC محلول الکلی وجود دارد .

نوع دوم الکل صنعتی که معمولاً قرمز رنگ است، علاوه بر متیل الکل، دارای پیریدین (ماده سمی و بدبو) و همچنین یک ماده رنگین مانند بنفش متیل است. از چنین الکی که به آسانی از سایر الکلها تشخیص داده می شود به عنوان سوخت در چراغ الکی استفاده می شود.

اثرات زیان آور الکل (اتانل)

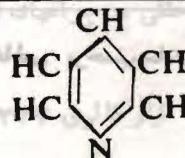
پس از گذشت ۲ دقیقه از مصرف مشروب الکی، اتانل بدون تغییر شروع به جذب شدن کرده و از دیواره معده و روده گذشته وارد خون می شود. در حقیقت جذب آن از دهان شروع می شود. سرعت جذب الکل در روده باریک بیشتر است. خون الکل را به مغز، کبد، ماهیچه ها و کلیه بافتهای بدن می رساند. جذب الکل و اکسید شدن آن در بافتهای بدن همراه با آزاد شدن گرما است. خون گرمی آزاد شده را با خود به پوست بدن می رساند. **اصصایی** که رگهای پوست را تنگ و گشاد می کنند از الکل **آسیب** می بینند و در نتیجه گشاد شدن رگهای پوست، خون بیشتری در آن جریان می یابد و همین امر باعث قرمز شدن پوست می شود.

الکل غشاء مخاطی معده و روده را تحریک کرده و فعالیت معمولی آنها را مختل می سازد. در فاصله های طولانی میان نوشیدن مشروب، الکل احساس گرسنگی را از بین می برد و مانع آن می شود که شخص غذای طبیعی و کافی بخورد. در نتیجه بدن به ناچار از غذای ذخیره شده در کبد استفاده می کند. به مرور زمان، دگرگونیهای خاصی در کبد روی داده و ضمن جایگزین شدن چربی بد جای مواد غذایی، بافت آن متورم می شود. تقریباً ۷۵ درصد معتادان دچار چنین **عوارض کبدی**

می شوند. **آسیب مهمتری** که از الکل به کبد می رسد، سخت شدن بافتهای آن است. بافتهای کبدی در ابتدا تغییر شکل داده متورم می شوند و در پایان سخت می گردند. علت اصلی این پدیده، جذب آب سلولهای کبدی توسط الکل است.

الکل به معده نیز آسیب می رساند. اثر تحریکی الکل باعث افزایش ترشحات اسیدی معده شده و این خود بدغشاء مخاطی آسیب می رساند و گاهی به پیدایش زخم معده منجر می گردد. به طور کلی سوء تغذیه حاصل از اعتیاد به الکل، کار دستگاههای دیگر بدن مانند قلب، مری، عضلات و بینایی را مختل کرده و باعث پیدایش بیماریها و عوارض دیگری مانند کمبود ویتامین ها می شود.

اثر بر رفتار: مهمترین اثر الکل، تغییراتی است که در دستگاه عصبی به وجود می آورد. نوشیدن



است .

۱- فرمول پیریدین

مشروبات الکلی، **سرعت و دقت و قدرت تشخیص انسان**، همچنین خودداری او را کم می کند.

معمولاً مدتی را که لازم است شخص در برابر محرکسی پاسخ بدهد، «زمان واکنش»

می نامند. به خوبی می دانید که غالباً برای جلوگیری از هریشامد، سرعت عمل لازم است. اگر زاننده ای مشروب الکلی نوشیده باشد، زمان واکنش در او طولانی می شود. بنابراین پیش از آن که پای خود را روی ترمز بگذارد، ماشین همچنان به جلو خواهد رفت و ممکن است حوادث ناگوار به بار آید. به همین دلیل باید از رانندگی افرادی که مشروب نوشیده اند به شدت جاو گیری کرد. یکی دیگر از اثرات الکل، **مختل کردن** محل کنترل رفتار انسان در بخش بالایی مغز است. در نتیجه شخصی که تحت تأثیر الکل قرار دارد، ممکن است سخنانی بگوید و کارهایی بکند که در حالت هشیاری نمی گفت و انجام نمی داد.

افزایش نسبت الکل در خون، **لکت زبان**، **اشیاء را دو تا دیدن** و **عدم تعادل** پیش می آورد. هرگاه میزان الکل، با زهم افزایش پیدا کند، شخص تمام کنترل خود را از دست می دهد و سر انجام او به **بیهوشی کامل و گاهی مرگ** می رسد.

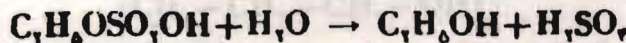
ب - آب دادن به اتیلن :

گاز اتیلن که به مقدار زیاد در صنعت نفت به دست می آید، به وسیله اسید سولفوریک غلیظ و به کمک اندکی گرما جذب می شود. در این واکنش سولفات تیلروژن اتیل پدید می آید.

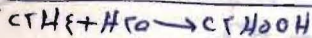
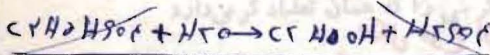


سولفات تیلروژن اتیل ($C_2H_5OSO_3H$ یا $C_2H_5SO_3H$) حاصل را با آب رقیق

می کنند و حرارت می دهند تا تیلروژن شود. در این واکنش الکل تشکیل می گردد.



محلول الکلی به دست آمده را از راه تقطیر، غلیظ می نمایند.



۲- هومولوگهای اتیل الکل :

می توان فرض کرد که اتیل الکل از جانشین شدن یک اتم تیلروژن اتان به وسیله یک گروه

OH که آنرا گروه **تیلروکسیل** می نامیم. به دست می آید. ($C_2H_5 \rightarrow C_2H_5OH$) .

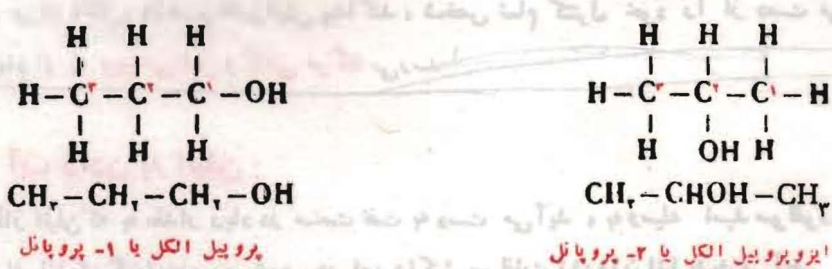
همچنین می توان گفت که متیل الکل از جانشین کردن یک اتم تیلروژن متان به وسیله یک گروه

۱- قرآن کریم نیز با توجه به مضرات مشروبات الکلی نوشیدن آنها را حرام کرده است. آیه

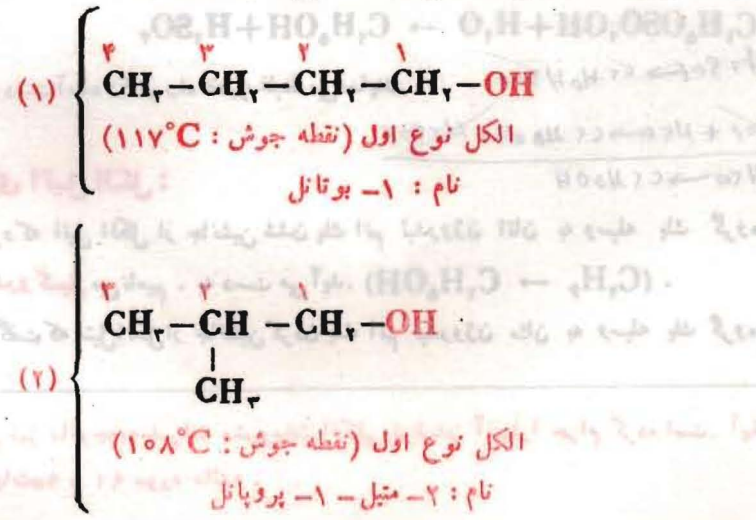
۲۱۹ سوره بقره و آیات ۹۵ و ۹۱ سوره مائده .

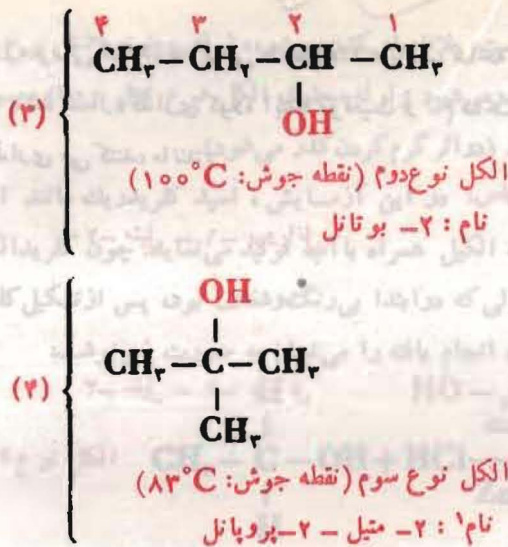
نیدروکسیل به دست می آید ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$). بدین ترتیب فرمول کلی الکل‌های سیر شده را می توان از جانشین کردن يك اتم نیدروژن الکانها به وسیله يك گروه نیدروکسیل به دست آورد. $(\text{C}_n\text{H}_{2n+2} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH})$ گاهی نیز این فرمول را به صورت R-OH نشان می دهند. هومولوگ بعد از اتیل الکل را که يك CH_2 بیش از آن دارد. پروپیل الکل $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ می نامند. برای این ترکیب دو ایزومر الکی پیش بینی می شود که هر دو شناخته شده اند.

یکی از این دو ایزومر، پروپیل الکل یا ۱- پروپانل نام دارد. در ۱- پروپانل، عامل الکی (OH) به اتم کربن نوع اول متصل است (منظور از کربن نوع اول، اتم کربنی است که فقط با يك اتم کربن دیگر در ارتباط باشد). ایزومر دیگر ایزوپروپیل الکل یا ۲- پروپانل خوانده می شود. در ۲- پروپانل، عامل الکی (OH) به يك اتم کربن نوع دوم متصل است (کربن نوع دوم، اتم کربنی است که با دو اتم کربن دیگر در ارتباط باشد).



هومولوگ بعدی بوتانل $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ است که برای آن چهار ایزومر الکی پیش بینی می شود که همگی شناخته شده اند. از این ایزومرها، دو ایزومر از بوتان نرمال و دو ایزومر از متیل پروپان مشتق می شوند. فرمول و نام این چهار ایزومر، به شرح زیر است:





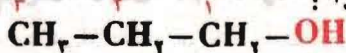
همان طوری که دیده می شود، ایزومرهای (۱) و (۲) را الکل نوع اول می گویند زیرا در آنها عامل الکلی (OH) به کربن نوع اول متصل است. ایزومر (۳) یک الکل نوع دوم است زیرا عامل الکلی در آن به یک اتم کربن نوع دوم متصل می باشد. بالاخره ایزومر (۴) یک الکل نوع سوم به شمار می رود زیرا عامل الکلی آن به یک اتم کربن نوع سوم پیوند یافته است.

نام گذاری الکلها:

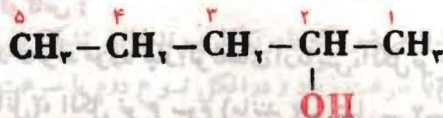
برای نام گذاری الکل های ساده ابتدا نام بنیان (گروه الکیل) را می آورند و سپس کلمه الکل را به آن می افزایند مانند متیل الکل (CH_3OH) و پروپیل الکل:



در روش ایوپاک، برای الکل هایی که دارای شاخه فرعی نیستند، ابتدا شماره اتم کربنی را که دارای عامل الکلی است ذکر می کنند و سپس نام تیدرو کربنی را که همان تعداد کربن دارد می آورند و آن را به (ال Ol) ختم می کنند. مانند ۳:



۱- پروپانل

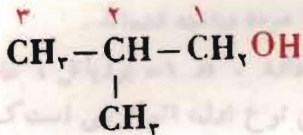


۲- پنتانل

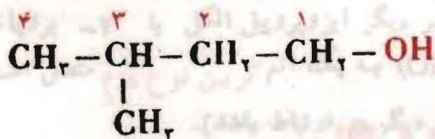
۱- این الکل در تجارت ترسیو بوتیل الکل (Tertiary butyl alcohol) نامیده می شود.

- ۲- کربن نوع سوم کربنی است که با سه اتم کربن دیگر در ارتباط باشد.
- ۳- در روش ایوپاک شماره را قبل از پسوند نیز می نویسند. مثلا این دو ماده را پروپان
- ۱- ال و پنتان ۲- ال می گویند.

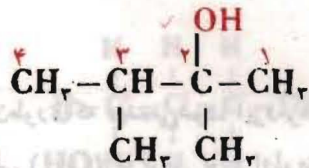
در صورتی که شاخه فرعی وجود داشته باشد، شاخه اصلی را از طرفی که به عامل الکلی نزدیکتر باشد شماره گذاری کرده ابتدا موقعیت و نام شاخه فرعی را ذکر می کنند و سپس الکل را نام گذاری می کنند، مانند:



۲- متیل - ۱- پروپانل



۳- متیل - ۱- بوتانل



۳،۲- دی متیل - ۲- بوتانل

شناسایی انواع الکل ها:

دیدیم که الکل هارا از نظر محل قرار گرفتن عامل الکلی (OH) به سه دسته تقسیم می کنند. الکل هایی که در آنها عامل الکلی (OH) به اتم کربن نوع اول متصل باشد، الکل نوع اول خوانده می شوند. در الکل های نوع دوم، عامل الکلی (OH) به اتم کربن نوع دوم متصل است و بالاخره الکل هایی را که در آنها عامل الکلی (OH) به اتم کربن نوع سوم متصل است،

الکل نوع سوم می نامند. (در مورد متانل CH_3OH ، با وجود آن که قطب یک اتم کربن در این الکل وجود دارد، به علت تشابه خواص با الکل های نوع اول، آنرا جزو الکل های نوع اول به حساب می آورند).

برای تشخیص این سه نوع الکل از یکدیگر، می توان از آزمایش زیر که به آزمایش لوکاس (Lucas) معروف است، استفاده کرد.

آزمایش لوکاس:

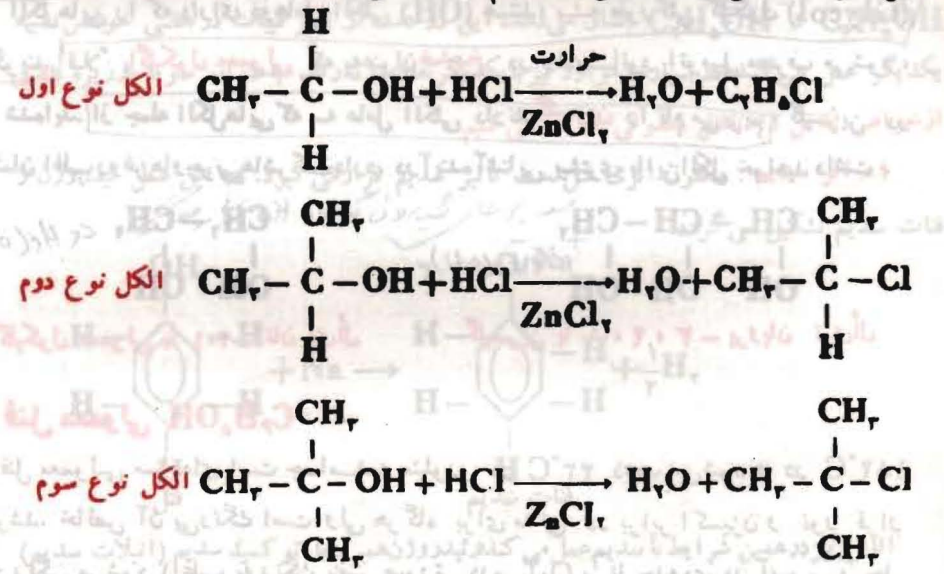
ابزار و مواد مورد نیاز: لوله های آزمایش، الکل نوع اول (مانند متانل)، الکل نوع دوم (مانند ۲- پروپانل)، الکل نوع سوم (مانند ۲- متیل - ۲- پروپانل)، معرف لوکاس (محلول کلرید روی بدون آب در اسید کلریدریک غلیظ).

۵/۵^{CC} از هر یک از الکل های نوع اول، دوم و سوم را جدا گانه در سه لوله آزمایش بریزید و به هر یک ۲^{CC} معرف لوکاس اضافه کنید و هم بزنید. در این آزمایش خواهید دید که الکل های نوع اول، دوم و سوم با سرعت های متفاوت تحت تاثیر این معرف قرار می گیرند.

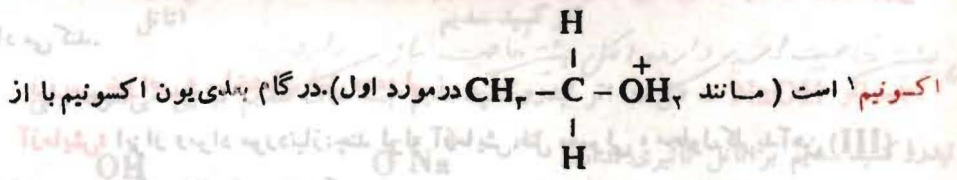
این دو سر اکلیل ۳ راتب بیشتر از سدیم کلریدها ...
 برسد که اینها بجا آید این دو سرها ...

لوله ای که محتوی الکل نوع سوم است، بلافاصله کدر می شود، لوله محتوی الکل نوع دوم پس از چند دقیقه (در حدود ۵ دقیقه) کدر می شود و لوله محتوی الکل نوع اول دردمای معمولی حتی پس از نیم ساعت نیز کدر نمی شود (دراثر گرم کردن کدر می شود).

توجه و واکنش ها در آزمایش لوکاس: در این آزمایش، اسید کلریدریک مانند اسید برمیدریک بر الکل اثر می کند و کلرید الکیل همراه با آب تولید می نماید. چون کلرید الکیل پدید آمده در آب نامحلول است، محلولی که در ابتدا بی رنگ و شفاف بود پس از تشکیل کلرید الکیل، شیری رنگ می شود. واکنش های انجام یافته را می توان به صورت زیر نوشت:



به یاد دارید که نوع مواد شرکت کننده در واکنش بر سرعت آن اثر دارد. در این مورد نیز، نخستین گام در واکنش، افزوده شدن یون H^+ به اکسیژن عامل الکیل و تشکیل یون



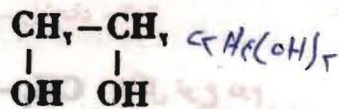
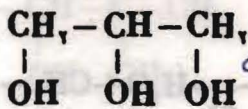
دست دادن یک مولکول آب، به یون کربنیوم تبدیل می شود که با یون کلرید پیوند داتیو تشکیل می دهد. تشکیل یون کربنیوم در الکل نوع سوم با سرعت زیاد و در الکل نوع دوم با سرعت کمتر انجام می گیرد. در الکل نوع اول، سرعت واکنش به قدری کم است که تنها با گرم کردن که منجر به زیاد شدن سرعت واکنش می شود، یون اکسونیم و به دنبال آن کلرید الکیل تشکیل می شود.

۱- بعضی از ترکیبات آلی که دارای اکسیژن هستند مانند اتیل الکل و دی اتیل اتر میتوانند مانند بازها عمل کرده و پروتون قبول نمایند و در این حالت یون اکسونیم نامیده میشوند.

می توان علت افزایش سرعت تشکیل شدن یون اکسونیم و در نتیجه یون کربنیوم را در الکل نوع سوم، به خاصیت الکترون دهنده گی گروه های متیل مربوط دانست. هر گاه روی اتم کربنی که دارای عامل الکی است، سه گروه متیل که الکترون را از خود دور می کنند، قرار بگیرد، این اتم نیز به نوبت خود بیشتر می تواند الکترون را در اختیار اکسیژن قرار دهد. پدایش خواص منفی تر در اکسیژن، آمادگی بیشتر آن را برای پذیرش یون H^+ فراهم می نماید.

الکل هایی که چند عامل الکی دارند:

الکل هایی را که دارای دو عامل الکی (OH) هستند، به طور کلی گلیکول (Glycol) می گویند. قبلاً با گلیکول معمولی که به عنوان ضد یخ در رادیاتور اتومبیل مصرف می شود، آشنا شده اید. از جمله الکل هایی که سه عامل الکی دارند، گلیسرین را نام می بریم. گلیسرین در ساختمان اغلب روغن ها و چربی ها شرکت دارد. در آینده آشنایی بیشتری با این الکل خواهید داشت.



گلیسرین یا ۱، ۲، ۳ - پروپان تری آل

گلیکول معمولی یا ۲، ۱ - اتان دی آل

۲- فنل معمولی C_6H_5OH :

فنل معمولی ساده ای است جامد و متبلور. در $43^\circ C$ ذوب می شود و در $182^\circ C$ می جوشد. خالص آن بی رنگ است ولی هر گاه برای مدتی در برابر اکسیژن و نور قرار بگیرد رنگی می شود (اغلب به رنگ بنفش صورتی درمی آید)، تا حدودی در آب سرد حل می شود ولی در برخی حلالهای آلی مانند اتانل و اتر بهتر حل می شود، سمی و ضد عفونی کننده است. تماس فنل جامد یا محلول آن با پوست بدن سوختگی های شدید و دزدآوری ایجاد می کند.

بررسی خواص و ساختمان فنل معمولی:

آزمایش: ایزار و مواد مورد نیاز: چند لوله آزمایش، فنل معمولی، محلول کلرید آهن (III)،

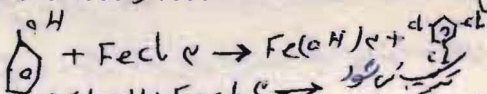
محلول سود، یک تکه سفال یا چینی شکسته.

۱- چند دانه بلور فنل را در اندکی آب که در لوله آزمایش وجود دارد حل کنید. چند قطره محلول

کلرید آهن (III) یا افزایش دهید. به رنگ حاصل که بنفش پررنگ است توجه کنید. آزمایش را با اتانول تکرار کنید و نتیجه را مقایسه نمایید.

۲- $5^\circ C$ محلول نیدروکسید سدیم در لوله آزمایش بریزید و تا یک پنجم حجم آن بلورهای

فنل یا افزایش حلالیت ماده حاصل را با حلالیت فنل در آب خالص مقایسه کنید. هر گاه به محلول



رنگ درمی آید ولی کلرید آهن (III) با اتانل رنگی پدید نمی آورد.

با توجه به آزمایشهای یاد شده و آزمایشهای دیگر، می توان گفت که به طور کلی، قدرت اسیدی

فنل بیش از قدرت اسیدی اتانل است. بالاتر بودن قدرت اسیدی فنل را نسبت به اتانل می توان

به اثر حلقه بنزنی نسبت داد. زیرا حلقه بنزنی در این مورد خاصیت الکترون گیرندگی دارد و الکترونهای اکسیژن عامل (OH) را به سمت خود می کشد. در نتیجه اکسیژن که مقداری از تراکم الکترونی خود را به حلقه بنزنی داده است، در صدد است که الکترونهای پیوند O-H را به سمت خود جذب کند. بنابراین پیوند O-H در فنل بیشتر از پیوند O-H در الکل قطبی خواهد بود. با این ترتیب فنل هنگام حل شدن در آب آسان تر یونیزه می شود و اسیدیته بیشتری نشان می دهد.

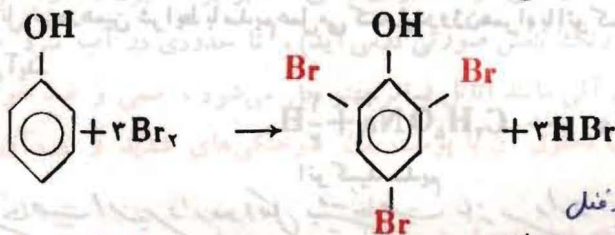
حلقه بنزنی در فنل نیز مانند خود بنزن تحت تأثیر معرفهای الکتروفیل قرار می گیرد. منتها در مورد فنل، عامل OH باعث افزایش فعالیت حلقه بنزنی می شود. بدین جهت موادی که بنزن را تحت تأثیر قرار می دهند، خیلی آسان تر با فنل عمل می کنند.

به یاد دارید که گروه موجود بر روی حلقه بنزنی، گروه دوم را به محل های بخصوصی هدایت می کند. در مورد فنل، گروه OH گروه بعدی را بیشتر به محل های ارتو و پارا هدایت می کند. بدین جهت **گروه OH جزو هدایت کننده های ارتو و پارا به شمار می رود** اثر این نوع هدایت-

کنندگی در واکنش های زیر دیده می شود.

۱- اثر برم: اگر مقداری آب برم را به محلول آبی فنل بیافزاییم، رسوب سفید رنگ

۲، ۴، ۶- تری برموفنل ته نشین می شود.



۳، ۴، ۶- تری برموفنل

رسوب سفید رنگ

۲- نیتراسیون: اسید نیتريك رقیق در دمای معمولی بر فنل اثر می کند و مخلوطی از

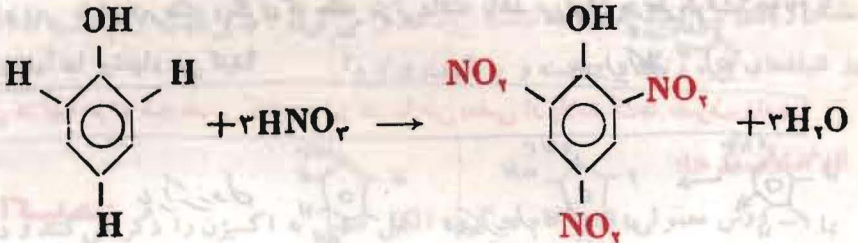
ارتو نیتروفنل و پارا نیتروفنل تشکیل می شود.



ارتو نیتروفنل

پارا نیتروفنل

اگر در نیتراسیون فنل از اسید نیتريك غلیظ استفاده شود، سه گروه نیترو (NO_2) بروی حلقه در محل‌های ارتو و پارا می‌نشینند و ترکیبی موسوم به اسید پیکريك با ۲، ۴، ۶ - تری نیترو فنل به دست می‌آید.



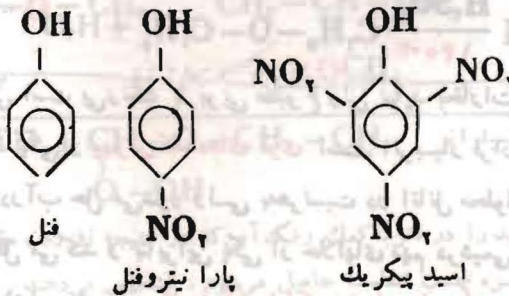
اسیدیته اسید پیکريك خیلی بیشتر از اسیدیته فنل است. زیرا چنان که قبلاً دیده شد، گروه‌های نیترو خاصیت الکترون گیرندگی دارند و قرار گرفتن سه گروه نیترو بروی حلقه بنزنی در تری نیترو فنل باعث می‌شود که تراکم الکترونی پیوند $\text{O}-\text{H}$ بیش از پیش از تیدروژن دور و به اکسیژن نزدیک شود و در نتیجه جدا کردن یک پروتون (H^+) از آن آسان‌تر گردد. (خاصیت اسیدی در ۲، ۴، ۶ - تری نیترو فنل به اندازه‌ای قابل توجه است که آنرا اسید-پیکريك (picric acid) می‌نامند).

اسید پیکريك و نمک‌های آن قابل انفجار هتد و بدین جهت باید اسید پیکريك را مرطوب نگهداری کرد (این اسید در آب کم حل می‌شود). نگهداری مقادیر کم آن به صورت خشك خطر ناك نیست.

پرسش ۱- سه مقدار k_a (ثابت تفكك اسید) برابر:

$$k_{a_3} = 1/3 \times 10^{-10}, \quad k_{a_2} = 6 \times 10^{-11}, \quad k_{a_1} = 6/5 \times 10^{-8}$$

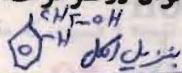
در دست است. کدام k_a را به کدام يك از سه ترکیب زیر نسبت می‌دهید؟



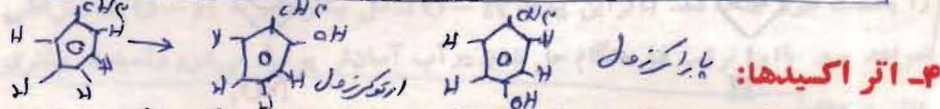
پرسش ۲- اگر یکی از تیدروژن‌های حلقه بنزنی را در تولوئن (متیل بنزن) بدوسیله گروه

OH جانشین سازیم ، فنلی به دست می آید که آنرا **کرزول (cresol)** می نامند. فرمول

گسترده ایزومرهای کرزول را بنویسید و آنها را نامگذاری کنید. با توجه به این که گروه متا فنل بیشتر از ایزومرهای پارا و متا در فنل (که در فنل) وجود دارد و در گروه دهنده الکترون (OH) و در گروه پذیرنده الکترون (CH3) است، اسیدیته فنل بیشتر است یا اسیدیته کرزول؟ علت را بیان کنید. آیا برای کرزول ایزومر یا ایزومرهای دیگری که حلقه بنزنی داشته باشد می توان در نظر گرفت؟ چه نام یا نامهایی برای آنها پیشنهاد می کنید؟



فنل در تهیه مواد ضد عفونی کننده و نیز در ساختن بعضی از پلاستیک ها مصرف دارد.



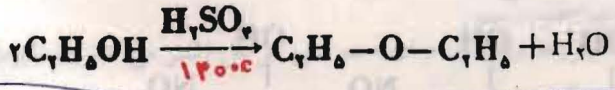
معمولا اتر اکسید را ترکیبی می دانیم که در آن يك اتم اکسیژن با دو گروه الکیل در ارتباط است (R-O-R).

قبلاً با فرمول ساختمانی دی متیل اتر (CH₃-O-CH₃) آشنا شده ایم. این ترکیب با اتانل (CH₃-CH₂-OH) ایزومر است ولی به هیچ وجه خواص اتانل را ندارد. برای مثال موارد تفاوت زیر را یاد آور می شویم.

- ۱- سدیم بردی متیل اتر اثری ندارد.
 - ۲- دی متیل اتر در ۲۴°C - می جوشد. نقطه جوش آن کمتر از نقطه جوش ایزومرهای آب است.
 - ۳- دی متیل اتر در آب خیلی کم حل می شود.
- به یاد دارید که علت این تفاوتها را در وجود عامل OH در اتانل دانستیم.

دی اتیل اتر - C₂H₅-O-C₂H₅

قبلاً در بررسی خواص اتانل اشاره شد که چنانچه اتانل را با اسید سولفوریک غلیظ تا حدود ۱۴۰ درجه گرم کنند ، و مقدار الکل نسبت به اسید سولفوریک زیاد باشد ، يك مولکول آب از دو مولکول الکل جدا می شود و ترکیبی به نام دی اتیل اتر به دست می آید.

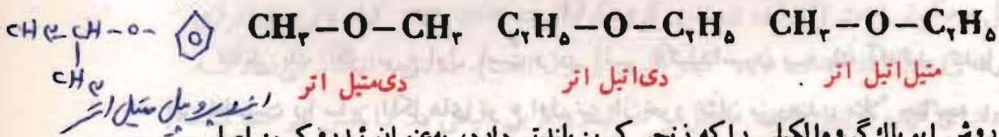


دی اتیل اتر ، مایعی است بی رنگ با بویی مطبوع ولی نباید بخارات آنرا برای مدت طولانی تنفس کرد زیرا یکی از **یهوش کننده های قوی** است. اثر بسیار فرار است و در ۳۴/۵ درجه می جوشد ، کمی در آب حل می شود ولی به نسبت در اتانل محلول است ، بسیاری از مواد آلی را در خود حل می کند و بنابراین یکی از حلالهای مهم در شیمی آلی به شمار می رود دی اتیل اتر به آسانی مشتعل می شود و مخلوط آن با اکسیژن یا هوا به طور خطرناکی در برابر شعله منفجر می شود.

هرگاه دی اتیل اتر برای مدتی طولانی در برابر اکسیژن هوا و نور قرار گیرد، مقداری از آن به پراکسید تبدیل می شود که ترکیبی است نا پایدار با نقطه جوش بالاتر از خود اتر. در نتیجه وقتی اتر را تقطیر می کنند، چنانچه احتیاط های لازم رعایت نشده باشد، باقیمانده تقطیر که محتوی مقدار زیادی پراکسید است، با شدت زیاد منفجر می گردد. بدین جهت لازم است که اتر را در شیشه های تیره رنگ و دربسته و پر نگهداری کرد.

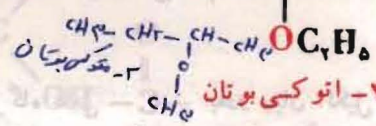
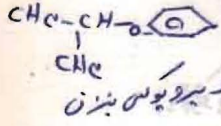
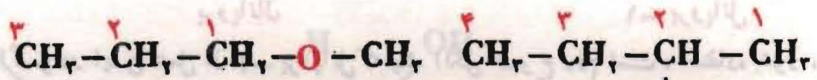
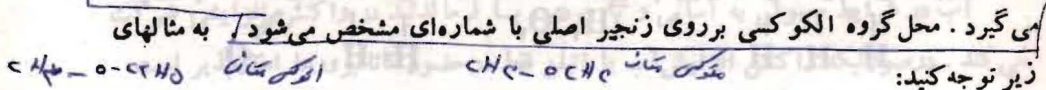
نام گذاری اترها:

۱- روش معمولی: ابتدا نام دو گروه الکیل متصل به اکسیژن را ذکر می کنند و در آخر لفظ اتر می آورند. اگر دو گروه الکیل مشابه باشند، از کلمه «دی» استفاده می کنند. مانند:

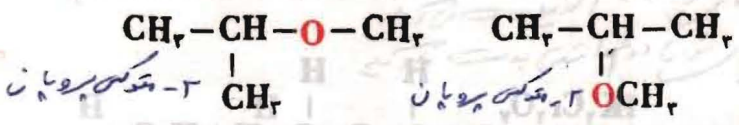


۲- در روش ایوپالک گروه الکیلی را که زنجیر کربن بلندتر دارد، به عنوان تیدروکربن اصلی

انتخاب می کنند و گروه الکیل دوم را همراه با اکسیژن متصل به آن به عنوان شاخه فرعی در نظر می گیرند. این گروه الکیل و اکسیژن متصل به آن را به طور کلی گروه الکوکی $\text{RO}-$ می نامند که در موارد اختصاصی مانند $\text{CH}_3\text{O}-$ متوکسی و در $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$ اتوکسی نام می گیرد. محل گروه الکوکی بر روی زنجیر اصلی با شماره ای مشخص می شود. به مثالهای



پرسش: به دو فرمول زیر توجه کنید. چه نام یا نامهایی را در این مورد پیشنهاد می کنید؟

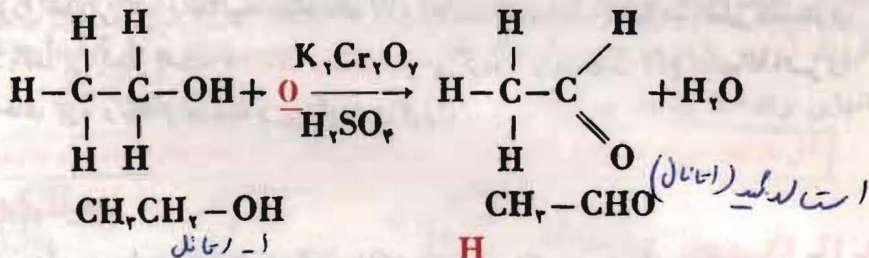


۱- فرمول پراکسید اتر $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ است.

۲- وجود پراکسید را در اتر به کمک رنگ آبی که در نتیجه افزودن مقداری محلول اسیدی یدید پتاسیم و چند قطره چسب نشاسته حاصل می شود، تشخیص می دهند. پراکسید موجود در اتر را می توان با اضافه کردن مقداری محلول سولفات آهن (II) به آن و بهم زدن مخلوط تجزیه کرد و از بین برد.

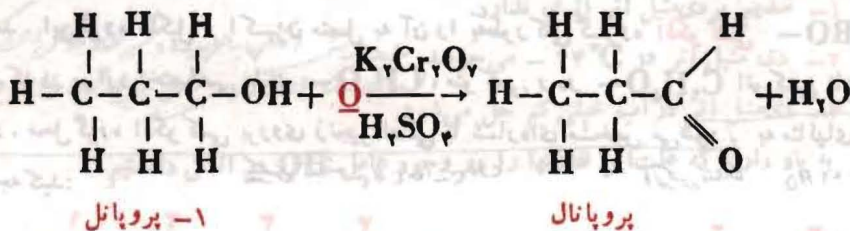
۵- الکیدها و ستنها (کتونها) (Aldehydes & Ketones)

دیدیم که اتانل به وسیله اکسیدکننده‌هایی چون مخلوط اسید سولفوریک و دی‌کرومات پتاسیم اکسید می‌شود و ترکیبی به نام استالدهید تولید می‌کند.



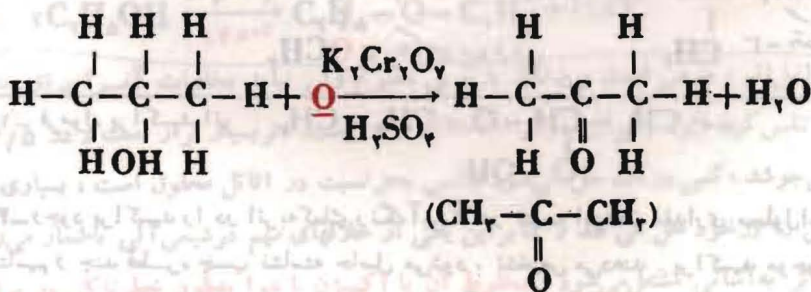
به‌طور کلی موادی که دارای عامل $-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ باشند آلدئید نامیده می‌شوند.

اتانل یک الکل نوع اول است و در اثر اکسیداسیون به یک آلدئید تبدیل می‌شود. این خاصیت را سایر الکل‌های نوع اول نیز از خود نشان می‌دهند، مثلاً چنانچه ۱- پروپانل را اکسید کنیم، ترکیبی به نام پروپانال نتیجه می‌گردد.



اگر در این عمل از ۲- پروپانل که یک الکل نوع دوم است، استفاده شود، استن

(یا پروپانون) به دست می‌آید. به‌طور کلی هر گاه عامل $-\text{C}(=\text{O})-$ به دو بنیان الکیل متصل باشد، ماده حاصل ستن نامیده می‌شود.



۲- پروپانل

استن (پروپانون)

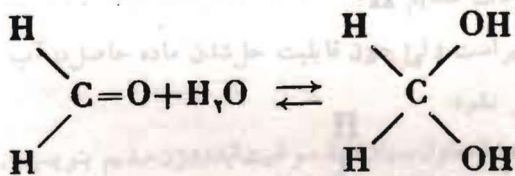


ملاحظه می شود که پروپانال و استن (همچنین سایر آلدهیدها و استنها) دارای گروه

هستند که **گروه کربنیل** نامیده می شود. بنابراین انتظار می رود که خواص مشترکی بین آنها حکمفرما باشد. *گروه کربنیل یعنی دو گانه (C=O) است پس سیر نشده است و ما می تواند در واکنش*

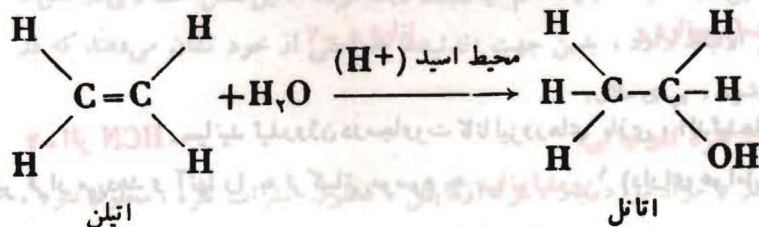
ویژگیهای گروه کربنیل: برای بررسی خواص آلدهیدها و استنها ابتدا باید با ویژگیهای گروه کربنیل آشنا شویم. همانطور که قبلا دیده شده در گروه کربنیل، اکسیژن با یک پیوند دوگانه به کربن متصل شده است. بنابراین گروه کربنیل یک گروه سیر نشده است و می تواند در واکنش های افزایشی شرکت کند. اگر پیوند دوگانه $C=O$ را از نظر استحکام با پیوند دوگانه $C=C$ در آلکن ها مقایسه کنیم (ضمیمه شماره ۳)، خواهیم دید که پیوند دوگانه در گروه کربنیل محکم تر است (انرژی پیوندی گروه کربنیل در حدود ۱۷۹ کیلوکالری و انرژی پیوندی پیوند $C=C$ در حدود ۱۴۶ کیلوکالری برمول است). در نتیجه انتظار می رود که ترکیبی که دارای گروه کربنیل است مشکل تر از تیدروکربن اتیلنی در واکنش شرکت کند. با وجود این، برخلاف انتظار، فعالیت گروه کربنیل در برابر مواد شیمیایی گوناگون، به طور کلی بیش از فعالیت پیوند دوگانه $C=C$ است.

برای مثال می توان اثر آب را بر فرمالدئید و اتیلن با یکدیگر مقایسه کرد. آب در شرایط معمولی به آسانی و با سرعت با فرمالدئید در واکنش افزایشی شرکت می کند. در صورتیکه واکنش افزایشی آب با اتیلن فقط در حضور کاتالیزورها امکان پذیر است.



فرمالدئید

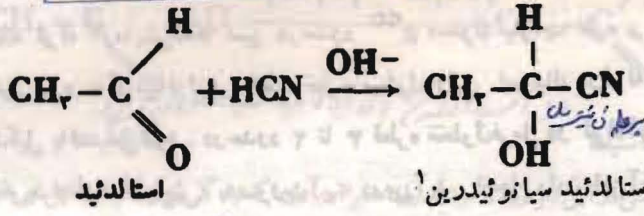
این واکنش را هیدراتاسیون می گویند. در این واکنش، گروه کربنیل با آب واکنش می دهد و به فرمالدهید آبی تبدیل می شود. این واکنش در محلول آبی فرمالدئید اتفاق می افتد.



اتیلن

اتانل

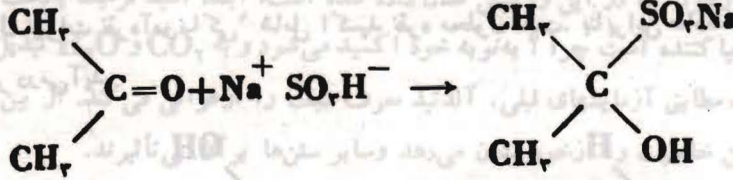
تبدیل می کند، سیانوئیدرین‌ها در ستر سایر مواد آلی مورد استفاده قرار می گیرند.



تمرین: معادله اثر سیانیدیدروژن را براستن بنویسید. ۳- اثر سولفیت تیدروژن سدیم

آزمایش:

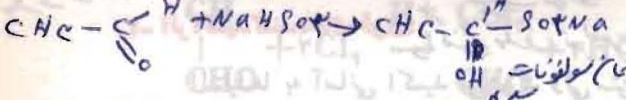
ابزار و مواد مورد نیاز: لوله آزمایش، استن، محلول غلیظ سولفیت تیدروژن سدیم. استن را در لوله آزمایش بریزید و در حدود ۳^{CC} محلول غلیظ سولفیت تیدروژن سدیم به آن اضافه کنید. رسوب سفید رنگی تشکیل می شود. اگر لوله آزمایش را سرد کنید تقریباً تمام محتویات آن به جامد تبدیل می شود. می توان واکنش انجام یافته میان سولفیت تیدروژن سدیم و استن را به صورت زیر نوشت:



۲- تیدروکسی - ۲- پروپان سولفونات سدیم

این آزمایش با استالئید نیز انجام پذیر است ولی چون قابلیت حل شدن ماده حاصل در آب نسبتاً زیاد است، ممکن است رسوب تشکیل نشود.

تمرین: فرمول معادله واکنش استالئید را با محلول بسیار غلیظ سولفیت تیدروژن سدیم بنویسید.



تفاوت خواص الدئیدها و ستن‌ها: ۱- کیدوس (سولفونات سدیم)

چون گروه کربنیل در الدئیدها به یک اتم تیدروژن و یک گروه الکیل متصل است ولی در ستن‌ها با دو گروه الکیل ارتباط دارد، بدین جهت الدئیدها خواصی از خود نشان می دهند که در ستن‌ها مشاهده نمی شود. برای مثال:

۱- اثر نیترات نقره آمونیاکی:

آزمایش: ابزار و مواد مورد نیاز: لوله آزمایش، محلول نیترات نقره، محلول سود،

۱- نام این ماده به روش آیوپاک، ۲- تیدروکسی پروپان نیتریل می باشد.

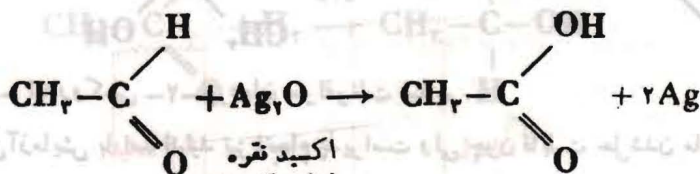
محلول امونیاك ، فرمل (فرمالین).

در يك لوله آزمایش كاملا تمیز در حدود ۵^{cc} محلول نیترات نقره بریزید و چند قطره محلول رقیق سود به آن بیافزاید. قطره قطره محلول رقیق امونیاك در لوله آزمایش بریزید تا رسوب تشکیل یافته حل شود. در حدود ۲ تا ۳ قطره محلول فرمل در لوله آزمایش بریزید. پس از چند دقیقه بدنه لوله آزمایش، به صورت آینه درمی آید. انجام دادن این آزمایش با استالذئید نیز امکان پذیر است.

اگر آزمایش فوق را در يك شیشه ساعت انجام دهید ، يك آینه محلب به دست می آید. و هر گاه از يك تیفه شیشه ای كاملا تمیز استفاده کنید، آینه مسطح به دست می آید (برای آن که مایع در سطح شیشه باقی بماند دورتا دور لبه آن را با خمیر مجسمه سازی بگیرید).

محلول امونیاکی نیترات نقره می تواند آلذئید را در دمای معمولی به اسیدهای مربوطه اکسید کند. در این واکنش یون نقره احیا می شود و به صورت نقره فلزی روی جدار شیشه كاملا تمیز می نشیند و تشکیل آینه می دهد.

به كمك این واکنش می توان آلذئید را از ستن تمیز داد. برای آسانی بیان می توان فرض کرد که محلول نیترات نقره آمونیاکی شامل اکسید نقره محلول است. بنا بر این معادله واکنش به صورت زیر درمی آید.



استالذئید

اکسید نقره
محلول در آمونیاك

اسید استیک

نقره فلزی

محلول نیترات نقره آمونیاکی را نقره فلزی

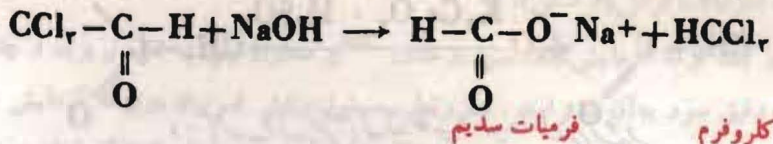
۲- اثر اکسیدکننده های قوی: واکنش هدف نولنس بارشکا برای تشخیص سایر مواد

الذئیدها به آسانی اکسید می شوند ولی ستنها در برابر اکسیدکننده ها مقاومت می کنند و به سختی اکسید می شوند. همان طور که در بالا گفته شد ، اکسید نقره آمونیاکی، الذئیدها را اکسید می کند ولی بر ستنها بی تأثیر است.

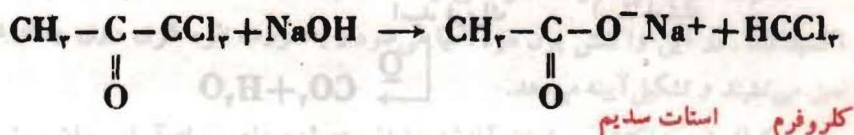
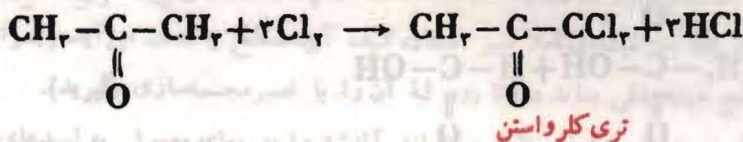
اگر از اکسیدکننده های قوی تر مانند مخلوط اسید سولفوریک و دی کرومات پتاسیم استفاده کنیم، آلذئید به اسید مربوط اکسید می شود. معمولا تعداد اتمهای کربن در اسید حاصل برابر تعداد آن در آلذئید اولیه است.

۱- می توان فرمول این ماده را به صورت $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \text{NO}_3^-$ نوشت.

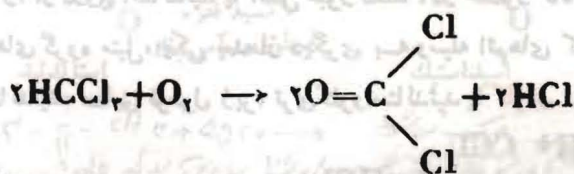
کلرال نیز در حضور بازها به کلروفرم و یک فرمات (مثلاً فرمات سدیم) تجزیه می‌شود.



اگر واکنش کلرآسیون استن در حضور کاتالیزورهای بازی صورت گیرد، وقتی تری کلرو-استن تشکیل شد، تحت تأثیر باز موجود در محیط به ترکیبی موسوم به کلروفرم و یک استات (مثلاً استات سدیم) تجزیه می‌گردد.



معمولاً از این واکنش‌ها برای تهیه کلروفرم استفاده می‌شود. کلروفرم مایعی است بی‌رنگ که در ۶۱ درجه می‌جوشد. تنفس بخارات آن به سرعت یبوستی می‌آورد و مقدار زیاد آن کشنده است، عملاً در آب حل نمی‌شود ولی در حلال‌های آلی محلول است، برای مواد چربی و مومها حلال بسیار خوبی است. در برابر نور به کندی به وسیله اکسیژن هوا اکسید می‌شود و به ترکیبی موسوم به فسژن (کلرید کربنیل) تبدیل می‌گردد.



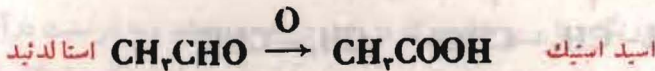
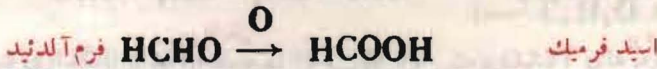
چون فسژن گازی است بسیار سمی، کلروفرم مورد استفاده در پزشکی را، در شیشه‌های پر با رنگ تیره نگهداری می‌کنند.

نامگذاری آلدئیدها و ستن‌ها

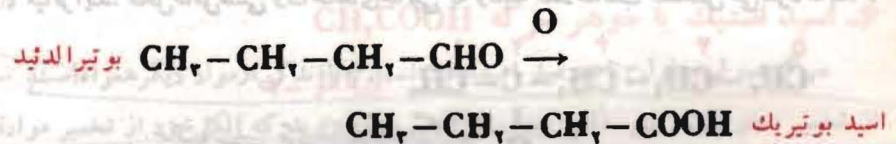
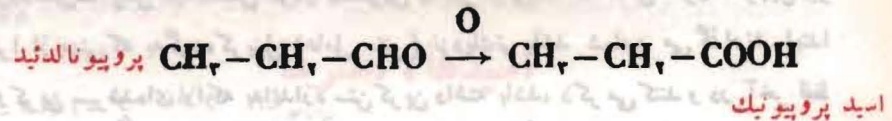
۱- در روش معمولی نام آلدئیدها را از نام اسیدی که در نتیجه اکسیداسیون آلدئید به دست

۱- نامگذاری اسیدها را بعداً خواهید خواند.

می آید می گیرند.

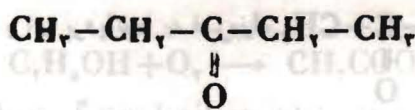
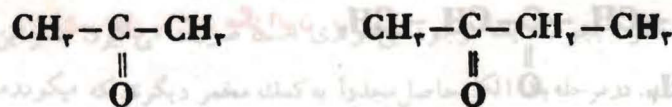


همان طور که دیده می شود. کلمه «اسید» و پسوند «یک» را از نام اسید برمی دارند و به باقیمانده کلمه «آلدهید» می افزایند. نام دوهمولوگ بعدی به قرار زیر است:

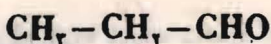


برای نامیدن سزها به روش معمولی، ابتدا نام گروههای الکلی را که به گروه کربنیل متصل است ذکر می کنند و سپس کلمه «ستن» را اضافه می کنند. اگر دو گروه الکیل مشابه باشد، از پیشوند «دی» استفاده می شود.

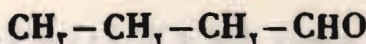
به سه مثال زیر توجه کنید:



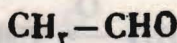
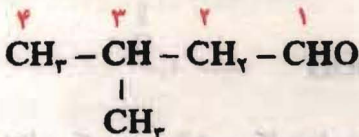
۲- در روش ایوپاک، برای نامیدن آلدهیها، ابتدا بلندترین زنجیر کربن داری را که شامل عامل آلدهیدی باشد، مشخص می کنند. این زنجیر کربن دار را از طرف عامل آلدهیدی CHO - شماره می گذارند. ابتدا نام تیلدروکربنی را که تعداد اتمهای کربن آن برابر تعداد اتمهای کربن زنجیر اصلی در آلدهید باشد، ذکر می کنند و در آخر، لفظ «ال» را اضافه می نمایند. اگر شاخه جانبی نیز وجود داشته باشد، محل آنرا به وسیله شماره مناسب مشخص می کنند.



پروپانال



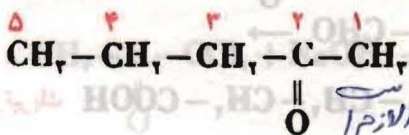
بوتانال



اتانال

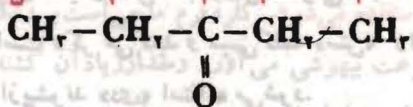
۳- متیل بوتانال

در مورد ستن‌ها پس از مشخص کردن بلندترین زنجیر کربن‌دار که شامل گروه کربنیل نیز باشد، آنرا از جهتی که به گروه کربنیل (عامل ستی) نزدیک‌تر باشد شماره می‌گذارند. ابتدا نام پیدروکربن سیر شده‌ای را که به اندازه ستن کربن داشته باشد، ذکر می‌کنند و در آخر لفظ «ون one» می‌افزایند. محل عامل ستی و شاخه‌های جانبی به وسیله عدد مناسب مشخص می‌شود مانند:

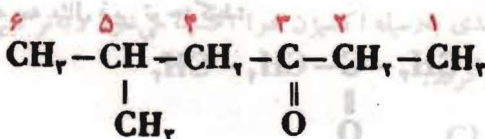


۲- پنتانون

دستی ها شماره گذاری است



۳- پنتانون



۵- متیل - ۳- هگزانون

برای پروپانون به فرمول $\text{CH}_7 - \text{C} - \text{CH}_7$ و بوتانون به فرمول



$\text{CH}_7 - \text{CH}_7 - \text{C} - \text{CH}_7$ ذکر شماره لازم نیست. چرا؟



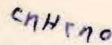
و هر کدام از گروه هیدروکسیل که کمترین شماره از سه اتم کربن داشته باشد، وجود دارد؟ چرا؟

دو پایان باید توجه داشت که آلدئیدها وستن‌هایی که تعداد کربن مساوی دارند، ایزومرند.

مثلا پروپانال $\text{CH}_7 - \text{CH}_7 - \text{CHO}$ با پروپانون $\text{CH}_7 - \text{C} - \text{CH}_7$ ایزومر است



۱- در روش ایویاک لفظ اون را بعد از شماره نیز می‌آورند مانند پنتان - ۲ - اون



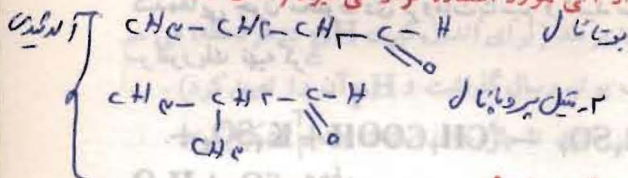
(فرمول مولکولی هر دو C_4H_8O است).

تمرین: گسترده ایزومرهای آلدهیدی و ستنی C_4H_8O را بنویسید و آنها را نامگذاری کنید.

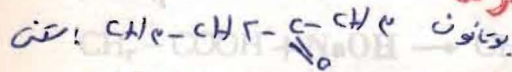
استن مایمی است بی رنگ، با بویی مطبوع که در ۵۶ درجه می جوشد و به هرنسبت در آب

حل می شود. استن به عنوان حلال بسیاری از مواد آلی مورد استفاده قرار می گیرد (حلال لاک

ناخن نیز استن است).



اسیدها، استرها



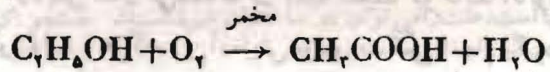
۶- اسید استیک یا جوهر سرکه CH_3COOH

سرکه معمولی محلول ۳ تا ۶ درصد اسید استیک است که با اندکی از مواد دیگر همراه است. سرکه از تخمیر محلولهای رقیق الکی به دست می آید. به یاد دارید که الکل خود از تخمیر مواد قندی

به وجود می آید. در ایران برای تهیه سرکه از دانه های انگور یا تفاله ای که پس از گرفتن شیره انگور باقی می ماند و مقدار کمی مواد قندی دارد، استفاده می کنند. گاهی اوقات نیز از خرما

برای تهیه سرکه استفاده می شود.

در هر يك از این مواد که برای تهیه سرکه به کار می روند ابتدا ماده قندی موجود در آن تخمیر می شود و به اتیل الکل تبدیل می گردد (تخمیر الکی). این مرحله از تخمیر، همان طور که می دانید به کمک مخمر آبجو که يك موجود بی هوازی است صورت می گیرد. بنا بر این در اینجا نیازی به هوا نیست. در مرحله بعد الکل حاصل مجدداً به کمک مخمر دیگری که میکودرما استی (بچه سرکه) نامیده می شود، تخمیر شده و به سرکه تبدیل می گردد.



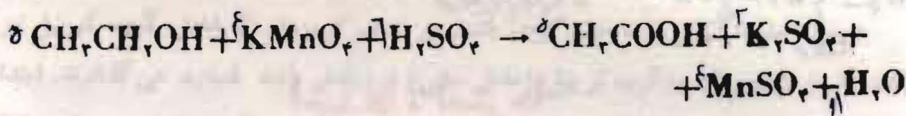
این مخمر برخلاف مخمر قبلی هوازی است و نمی تواند دور از هوا به زندگی خود ادامه دهد. به همین دلیل به هم زدن دانه های انگور یا مواد دیگر سرکه ساز باعث افزایش سرعت

تخمیر می شود

در روش سرکه سازی سریع، از بالای بشکه ای که درون آن از پوشال پر شده و به سرکه غلیظ آغشته است، محلول رقیق الکل وارد می کنند. این محلول ممکن است از تخمیر مواد قندی یا از اثر آب بر اتیلن حاصل شده باشد. از پایین بشکه نیز هوا می دمند. چون در سرکه غلیظ مخمر

وجود دارد، وقتی الکل در مجاورت آن قرار بگیرد به کمک اکسیژن هوا به سرعت اکسید شده و به اسید استیک تبدیل می گردد.

همانطور که قبلا دیده شد، اسید استیک را نیز می توان از اکسیداسیون اتانل به کمک اکسید کننده هایی چون مخلوط دی کرومات پتاسیم و اسید سولفوریک یا مخلوط پرمنگنات پتاسیم و اسید سولفوریک تهیه کرد.



تمرین: ضرایب واکنش بالا را با استفاده از تغییر عدد اکسیداسیون عناصر اکسید شده و احیا شده تعیین کنید.

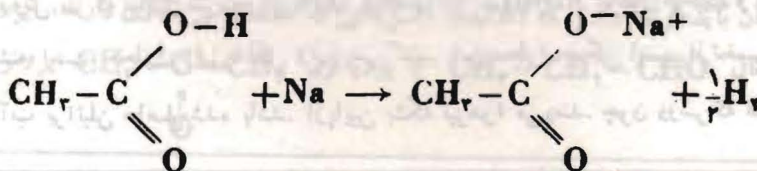
خواص اسید استیک:

اسید استیک مایعی است بی رنگ با بویی بسیار نافذ (در 17°C منجمد می شود و در 118°C می جوشد)، به هر نسبت در آب حل می شود، مزه آن ترش است، در برابر اکسیدکننده ها مقاومت می کند.

اثر سدیم: هر گاه اندکی اسید استیک یخی شکل (اسید استیک بدون آب یا گلاسیال **glacial**)

را در یک بشر بریزیم و قطعه خیلی کوچک سدیم به آن بیافزاییم. واکنشی انجام یافته و گاز نیدروژن آزاد می شود.

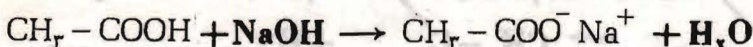
این آزمایش نشان می دهد که در اسید استیک نیز مانند اتانول، نیدروژن قابل استخلاف با فلز وجود دارد. هر گاه این آزمایش به صورت کمی انجام بگیرد می بینیم که به ازای هر مول اسید استیک یک گرم نیدروژن آزاد می گردد. بنابراین در هر مول اسید استیک یک اتم نیدروژن قابل استخلاف وجود دارد. آزمایش و تحقیق نشان می دهد که اتم نیدروژن قابل استخلاف مانند اتانل در عامل OH می باشد.



استات سدیم

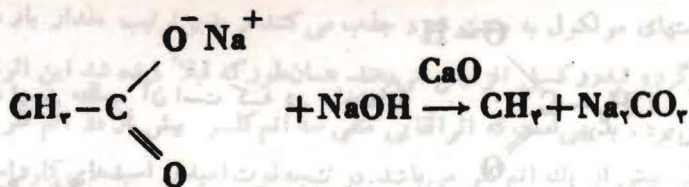
اثر نیدروکسید سدیم : ایزار و مواد مورد نیاز : بشر، پی پت ، میله شیشه‌ای ، يك ظرف برای نبخیر، حمام آب گرم ، کاغذ معرف یونیورسال (کاغذ pH)، اسید استیک ، محلول سود.

اندکی محلول نیدروکسید سدیم در بشر بریزید و pH آن را اندازه بگیرید . به کمک پی پت قطره قطره اسید استیک به آن بیافزایید و با میله شیشه‌ای به هم بزنید. این عمل را آنقدر ادامه دهید تا موقعی که pH محلول به حدود ۷ برسد (برای اندازه گیری pH در هر لحظه، می توان قطره‌ای از محلول را روی تکه کاغذ معرف یونیورسال گذاشت و pH آن را تعیین کرد) . محتوی بشر را بر روی حمام آب تبخیر کنید تا بلورهای استات سدیم تشکیل گردد . واکنش اسیداستیک با نیدروکسید سدیم به قرار زیر است:



این آزمایش نشان می‌دهد که خاصیت اسیدی اسیداستیک از اتانول بیشتر است (اتانول با سود واکنشی نشان نمی‌دهد).

از حرارت دادن نمک سدیم یا پتاسیم اسید استیک با آهک سده (مخلوط CaO و NaOH)، گاز متان متصاعد می‌شود (روش آزمایشگاهی تهیه متان).



بررسی خاصیت اسیدی اسید استیک و توجیه آن: قبلاً با ترکیباتی چون اتانل و قتل آشنا شدیم که تا حدودی از خود خاصیت اسیدی نشان می‌دهند. آزمایشهای فوق نشان داد که خاصیت اسیدی در اسید استیک مشهودتر و قوی تر از آنهاست. علت را می‌توان در ساختمان اسیداستیک جستجو کرد. این

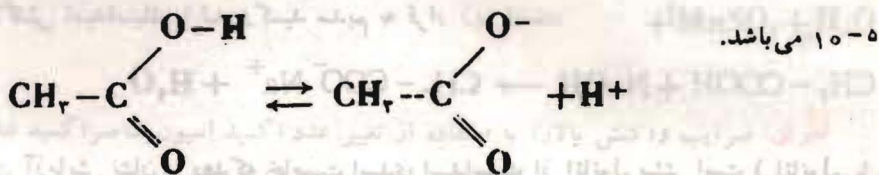
اسید دارای عامل اسیدی $\begin{array}{c} \text{O}-\text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ است که آن را عامل کربوکسیل می‌نامند . همان طور که

ملاحظه می‌شود، عامل کربوکسیل خود از دو عامل نیدروکسیل $-\text{OH}$ و کربنیل $\text{C}=\text{O}$ تشکیل

شده است. بنابراین انتظار می‌رود که عامل اسیدی COOH - نشان دهنده خواص عامل نیدروکسیل (مانند الکل‌ها) و خواص عامل کربنیل (مانند الدیوها و استنها) باشد . این دو عامل به علت آن که خیلی بهم نزدیک می‌باشند، متقابلاً بر روی یکدیگر اثر می‌گذارند و خواص

یکدیگر را تغییر می‌دهند؛ به‌طوریکه خواص گروه تیئروکسیل و خواص گروه کربنیل در اسیداستیک با خواص الکل‌ها و ستن‌ها تفاوت دارد. با وجود این، شباهتهایی نیز بین برخی خواص گروه تیئروکسیل در اتانل با اسیداستیک همچون گروه کربنیل در آلدهیدها و ستن‌ها با اسیداستیک وجود دارد.

می‌دانید که قوت اسیدی اسید استیک خیلی کمتر از اسیدهای معدنی مانند اسید کلریدریک، اسید پرکلریک، اسید نیتریک و اسید سولفوریک است. از سال پیش نیز به‌یاد دارید که درجه تفکیک یونی اسید استیک در آب نسبتاً کوچک است و ثابت اسیدی (k_a) آن در حدود



$$k_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

با وجود این، قوت اسیدی اسیداستیک، همان‌طور که گفته شد، خیلی بیشتر از اتانل است.

توجه ساده این مطلب آن است که در ساختمان $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ گروه کربنیل

به صورت $\text{C} \begin{array}{l} \delta^+ \\ \delta^- \end{array} = \text{O}$ قطبی است. یعنی اتم کربن حامل مقداری بار مثبت و اتم اکسیژن حامل

مقداری بار منفی می‌باشد. بار مثبت موجود بر روی اتم کربن گروه کربنیل می‌تواند بیش‌ازپیش

الکترون‌ها را در پیوند $\text{O}-\text{H}$ که به نوبه خود به‌صورت $\text{O} \begin{array}{l} \delta^- \\ \delta^+ \end{array} - \text{H}$ قطبی می‌باشد، از تیئروژن دور سازد و به اکسیژن نزدیک کند و بدین ترتیب مقدار بار مثبت موجود بر روی تیئروژن در گروه تیئروکسیل افزایش می‌یابد. در این شرایط جدا شدن پروتون (H^+) به وسیله مولکول‌های آب یا مواد بازی آسان‌تر می‌گردد و قوت اسیدی بالا می‌رود.

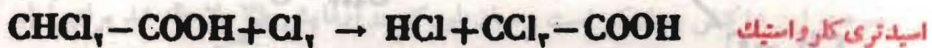
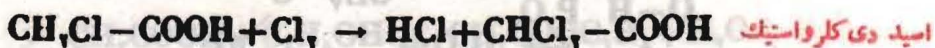
اثری را که گروه کربنیل بر روی گروه تیئروکسیل بر جای می‌گذارد، **اثر القایی (Inductive effect)** می‌نامند. هر گروهی که مانند گروه کربنیل الکترون‌های سایر

۱- ثابت اسیدی اسیداستیک در حدود 10^{10} مرتبه بزرگتر از ثابت اسیدی اتانل می‌باشد.

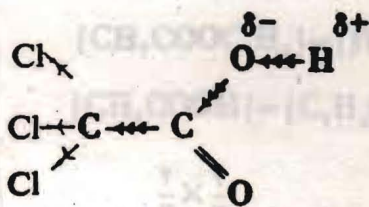
زیرا K_a برای اسیداستیک در حدود 10^{-5} و برای اتانل در حدود 10^{-15} می‌باشد.

پیوندهای موجود در مولکول را به سمت خود جذب کند ، دارای «**اثر القایی منفی**» است و با علامت **(-I)** مشخص می‌شود . برعکس، گروههایی که الکترونها را از خود دور می‌سازند (مانند گروه متیل CH_3) ، دارای **اثر القایی مثبت** می‌باشد و این اثر را با علامت **(+I)** مشخص می‌کنند .

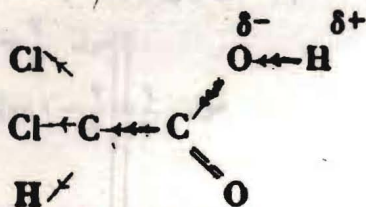
اثر کالر: اتمهای کالر می‌توانند جانشین تیروژن‌های گروه متیل در اسید استیک بشوند . نوع محصول عمل بستگی به مقدار کالر به کالر رفته و شرایط عمل دارد .



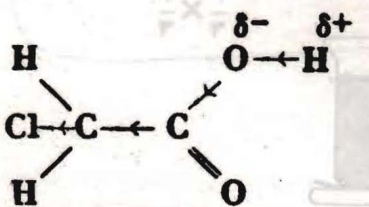
جانشین کردن تیروژن‌های گروه متیل در اسیداستیک به وسیله اتم‌های کالر ، قوت اسیدی گروه تیروکسیل را افزایش می‌دهد . زیرا اتمهای کالر به علت اثر القایی منفی **(-I)** ، الکترونها را از سایر قسمت‌های مولکول به سمت خود جذب می‌کنند و بدین ترتیب مقدار بار مثبت را بر روی تیروژن گروه تیروکسیل افزایش می‌دهند. همان‌طور که قبلاً دیده شد این اثر خاصیت اسیدی را بالا می‌برد . بدیهی است که اثر القایی منفی سه اتم کالر بیش از دو اتم کالر و اثر القایی دو اتم کالر بیش از یک اتم کالر می‌باشد. در نتیجه قوت اسیدی اسیدهای کلرواستیک، از خود اسید استیک بیشتر است و با زیاد شدن تعداد اتمهای کالر، افزایش می‌یابد.



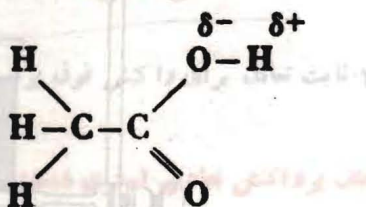
اسید تری‌کلرواستیک



اسید دی‌کلرواستیک



اسید مونوکلرواستیک



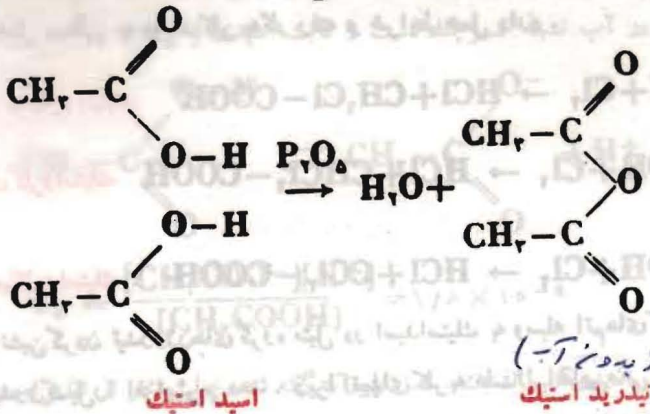
اسید استیک

پرسش: هریک از نایبهای اسیدی زیر مربوط به کدامیک از اسیدهای صفحه قبل می باشد؟

$$k_a = 1/8 \times 10^{-5} \quad \text{و} \quad 1/36 \times 10^{-2} \quad \text{و} \quad 5/52 \times 10^{-2} \quad \text{و} \quad 2/33 \times 10^{-1}$$

الر مواد آبگیر:

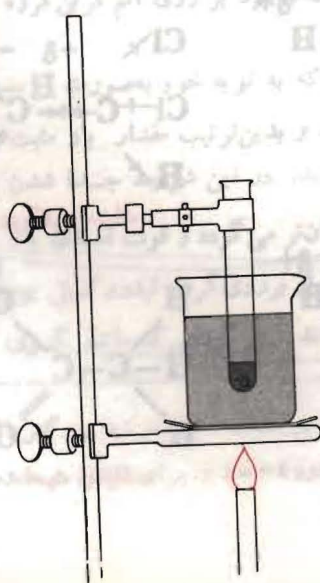
چنانچه از دو مولکول اسید استیک به وسیله مواد آبگیر نظیر پنتوکسید فسفر P_2O_5 ، یک مولکول آب جدا سازیم، ترکیبی به نام ایندرید استیک بدست می آید:



۷- استری شدن

آزمایش:

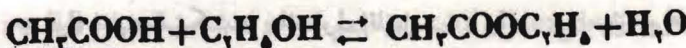
ابزار و مواد مورد نیاز: دستگاهی مطابق شکل، اسید استیک غلیظ (یا گلاسیال)،
 ۱- پنتانول یا ۱- بوتانول و اسید سولفوریک غلیظ .
 در حدود 2^{cc} اسید استیک بسیار غلیظ را در لوله آزمایش بریزید و هم حجمش پنتانول یا



بو تانول به آن اضافه کنید. به بوی این مخلوط توجه کنید. با احتیاط در حدود 100°C اسید سولفوریک غلیظ به لوله آزمایش یفزایید. مخلوط را بهم بزنید و آن را در حمام آب گرم به ملایمت گرما دهید. پس از چند دقیقه به بوی ماده حاصل توجه کنید. چنان که بوی مشخصی به مشام شما نرسید، مخلوط را در یک بشر که در حدود 50°C آب گرم دارد بریزید و مجدداً بوشن کنید. *عکس عمل استری شدن را عمل کنید و نیز به تولید واکش استری شدن با الکل تعادلی است*

استر (ester) نامیده می شود.

عمل «استری شدن» با سایر اسیدها و با الکلهاى دیگر نیز انجام پذیر است. مثلاً در مورد اسید استیک و اتانل واکش انجام شده را می توان به صورت زیر نوشت :



استات اتیل عدد اسید استری شدن در آنها استری شدن، عامل اسید و محله است
 سرعت این واکنش بسیار کم است و همان طور که در آزمایش بالا ملاحظه شد برای زیاد کردن سرعت واکنش به آن اسید سولفوریک می افزایند و آنرا حرارت می دهند. واکش استری شدن، یک واکنش تعادلی است و رابطه ثابت تعادل آن را می توان به صورت زیر نوشت :

$$k = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

هرگاه عمل استری شدن فوق را با یک مول اسید استیک و یک مول اتانول شروع کنیم، آزمایش نشان می دهد که در 25°C پس از تولید $\frac{2}{3}$ مول استات اتیل، تعادل برقرار می شود. بنابراین غلظت مواد موجود در محیط عمل به صورت زیر خواهد بود:

$$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = [\text{H}_2\text{O}] = \frac{2}{3} \text{ مول}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 1 - \frac{2}{3} = \frac{1}{3} \text{ مول}$$

$$k = \frac{\frac{2}{3} \times \frac{2}{3}}{\frac{1}{3} \times \frac{1}{3}} = 4$$

یعنی در 25°C ثابت تعادل برای واکنش فوق برابر 4 است.

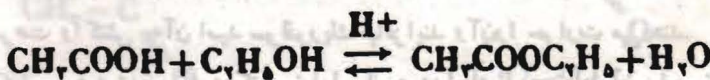
الر عوامل مختلف بر واکنش تعادلی استری شدن:

الهد الر دما: از سال پیش به یاد دارید که ثابت تعادل واکنش ها با تغییر دما تغییر می کند،

ولی آزمایش نشان می دهد که در واکنش استری شدن، با افزایش دما فقط سرعت واکنش زیاد می شود و مقدار k تغییر قابل ملاحظه ای نمی کند. علت را می توان به این ترتیب توضیح داد که واکنش استری شدن با تغییرات انرژی چندانی همراه نیست. به همین علت تغییر دما تعادل را به طور مؤثری به راست یا چپ جابجا نمی کند و بر مقدار k آن اثری ندارد.

بند اثر غلظت: به یاد دارید که تغییر غلظت تعادل را جابجا می کند ولی بر مقدار k اثر ندارد. بنابراین، در واکنش تعادلی استری شدن نیز انتظار داریم که اگر مقدار یکی از مواد شرکت کننده در واکنش را افزایش دهیم مقدار مواد طرف مقابل آن افزایش یابد. مثلاً با زیاد کردن مقدار اسید استیک، مقدار استات اتیل نیز افزایش می یابد که می توان با استفاده از k ، مقدار آن را محاسبه نمود.

مثال: ۳ مول اسید استیک و یک مول اتانول را با مقداری اسید سولفوریک مخلوط می کنیم. مقدار استر تولید شده را در حالت تعادل حساب کنید ($k = 4$).



هرگاه تعداد مولهای استر تولید شده را x فرض کنیم، مقدار مولهای آب نیز با آن مساوی و برابر x خواهد بود. برای تولید این مقدار استر، x مول اسید استیک و x مول اتانول مصرف خواهد شد و تعداد مولهای باقی مانده این دو ماده در حالت تعادل به ترتیب $(3-x)$ و $(1-x)$ می باشد.

می دانید که ثابت تعادل برای واکنش فوق به صورت زیر نوشته می شود:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = k$$

$$= \frac{x \cdot x}{(3-x)(1-x)} = 4$$

$$4(3-4x+x^2) = x^2 \Rightarrow 12 - 16x + 4x^2 = x^2$$

$$3x^2 - 16x + 12 = 0 \quad x = \frac{8 \pm \sqrt{64 - 36}}{3}$$

معادله بالا دارای جوابهای تقریبی $0/9$ و $4/4$ می باشد که فقط $0/9$ را می توان قابل

قبول دانست (چرا؟). یعنی در حالت تعادل $0/9$ مول استر خواهیم داشت که مقدار آن از موردی که عمل را بایک مول اسید استیک و یک مول اتانول شروع کرده بودیم بیشتر است.

راه دیگر برای جابجا شدن تعادل به سوی تهیه استر بیشتر، کم کردن مقدار آب یا استر تولید شده است. مثلاً با خارج کردن آب به کمک یک ماده آبنگیر می توان مقدار استر تولید شده را افزایش داد.

عکس عمل استری شدن، **نیدرولیز (Hydrolysis)** نامیده می شود. چنان که واکنش نشان می دهد، از نیدرولیز استرها (واکنش استر با آب)، می توان اسید و الکل به دست آورد. بر طبق اصل لوشاتلیه برای پیشرفت واکنش نیدرولیز، می توان مقدار استر یا آب را افزایش داد و یا به طریقی از مقدار اسید یا الکل کاست. مثلاً برای کاستن مقدار اسید، ممکن است عمل نیدرولیز را در محیط قلبایی انجام داد.

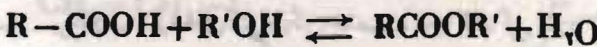
پس اثر کاتالیزور: در آزمایش استری شدن، دیدیم که از اسید سولفوریک غلیظ به عنوان کاتالیزور استفاده می شود. سرعت واکنش استری شدن بدون استفاده از کاتالیزور به قدری کم است که حتی در دمای بالا برقراری حالت تعادل ممکن است ماهها طول بکشد.

در قدیم تصور می کردند که اسید سولفوریک غلیظ در این واکنش به عنوان یک ماده آبنگیر عمل کرده و بر طبق اصل لوشاتلیه با خارج کردن آب، باعث می شود که مقدار استر افزایش یابد. ولی اگر اسید سولفوریک فقط نقش یک ماده آبنگیر را داشت باید از پیشرفت واکنش نیدرولیز جلوگیری می کرد. در حالی که عملاً اگر اسنات اتیل و آب را روی هم بریزیم سرعت واکنش نیدرولیز بسیار کم است. ولی با افزودن اسید سولفوریک سرعت واکنش افزایش می یابد.

آزمایشهای مختلف نشان می دهد که OH^- موجود در عامل اسیدی و H^+ موجود در عامل الکیلی با یکدیگر تولید آب کرده اند.

دلالتی برای اثبات پیدایش آب از OH اسید و H الکل:

دیدیم که از واکنش یک اسید با یک الکل، استر و آب پدید می آید.



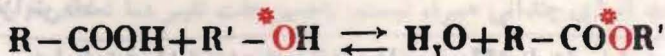
در ابتدا چنین به نظر می رسد که در این واکنش، مانند واکنش های خنثی شدن اسید به وسیله باز، نیدروژن اسید با OH الکل ترکیب شود و آب تولید کند. شواهد و آزمایشهای زیر خلاف این نظر را ثابت می کند و می رساند که OH اسید با H الکل آب به وجود می آورند.

الف - هر گاه استری شدن یک اسید را با الکیلی از نوع اول که در آن به جای اکسیژن معمولی، از یکی از ایزوتوپهای **رادیو اکتیو اکسیژن**¹⁸ به کار رفته است، انجام دهیم، آزمایش

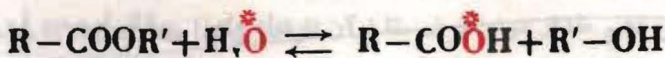
۱- در این گونه موارد معمولاً از ایزوتوپ ^{18}O استفاده می شود و در فرمولها معمولاً آنرا

بصورت O^* نشان می دهند.

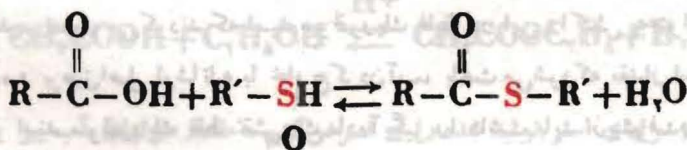
نشان می‌دهد که استر تولید شده دارای اکسیژن-ایزوتوپ است و آب حاصل اکسیژن رادیو اکتیو ندارد (به عبارت دیگر، جزء OH موجود در آب از الکل به وجود نیامده است).



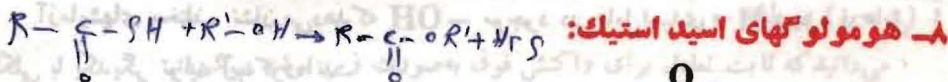
همچنین اگر نیدرولیز يك استر الکل نوع اول را با آبی که دارای اکسیژن رادیو اکتیو است انجام دهیم، آزمایش نشان می‌دهد که اسید حاصل دارای اکسیژن رادیو اکتیو است (به زبان دیگر، جزء OH موجود در آب وارد ساختمان اسید شده است).



ب - هر گاه در استری شدن به جای الکل از ماده‌ای استفاده کنیم که به جای اکسیژن آن، گوگرد قرار گرفته باشد (این مواد **تیول** یا **مرکاپتان** نامیده می‌شوند)، آزمایش نشان می‌دهد که در این عمل نیز H_2O تولید می‌شود و H_2S پدید نمی‌آید.

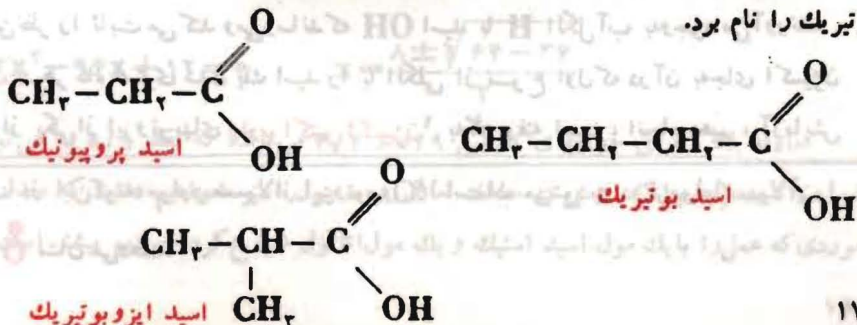


تمرین: واکنش استری شدن يك تیواسید $(R-C-SH)$ را با يك الکل بنویسید.

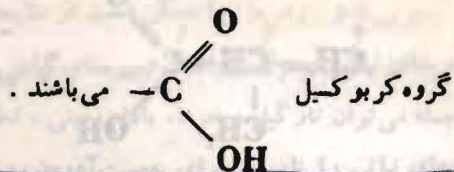


اسید فرمیک به فرمول $H-C(=O)-OH$ ساده‌ترین اسید آلی است. این اسید مایعی است با بویی بسیار نافذ (در ۸/۵ درجه منجمد می‌شود و در $100^\circ C$ می‌جوشد). بهر نسبت در آب حل می‌شود. برخلاف اسیدهای آلی دیگر، خاصیت احیا کنندگی دارد (مثلا محلول نیترات نقره آمونیاکی را احیا می‌کند و نقره آزاد می‌نماید).

از همولوگهای دیگر اسید استیک می‌توان اسید پروپیونیک و اسیدهای بوتیریک و ایزو بوتیریک را نام برد.

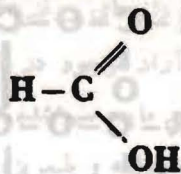


نامگذاری: اسیدهای آلی را بطور کلی **اسیدهای کربوکسیلیک** می نامند. زیرا همگی دارای

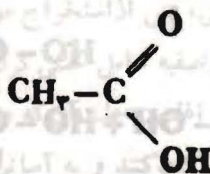


دروش معمولی، اسیدهای کربوکسیلیک را با نامهایی که با منبع استخراج اسید ارتباط دارد، نامگذاری می کنند. مثلا چون اسید فرمیک را برای نخستین بار از قطیر مورچهها به دست آوردند و مورچه را در زبان لاتین فرمیگا (formica) می گویند، این نام برای آن انتخاب گردید، یا چون اسید استیک مهمترین سازنده سرکه است که در زبان لاتین استوم (acetum) نام دارد، به این اسم خوانده شد. به همین ترتیب اسامی اسید پروپیونیک و اسید بوتیریک از چربی و کره گرفته شده است.

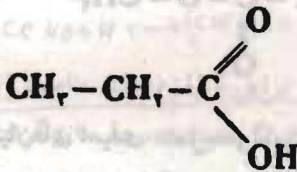
دروش ایوپاک، ابتدا بلندترین زنجیر کربنی را که شامل حامل اسیدی نیز می باشد، مشخص می کنند. سپس در ابتدا کلمه «اسید»^۱ و بعد نام یلدو کربن سیر شده ای که به اندازه اسید مورد نظر کربن داشته باشد، و در آخر لفظ «دیوئیک»^۲ در مورد اسیدهایی که دو حامل اسیدی دارند لفظ «دیوئیک dioic» می آورند.



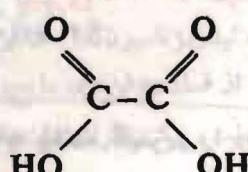
اسید متانوئیک



اسید اتانوئیک



اسید پروپانوئیک



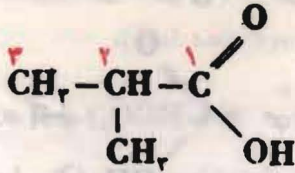
اسید اتان دی اوئیک^۲

اگر اسید آلی دارای شاخه جانبی نیز باشد، زنجیر اصلی را از طرف حامل اسیدی شماره می گذارند (شماره ۱ همیشه به عامل اسیدی تعلق می گیرد) و محل شاخه جانبی را با عدد مناسب

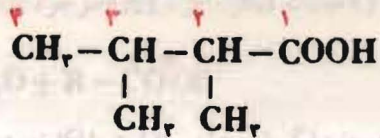
۱- کلمه «اسید» را در آخر هم می توان ذکر کرد مانند متانوئیک اسید، اتانوئیک اسید و غیره.

۲- این اسید را اسید اکسالیلیک نیز گویند.

مشخص می‌سازند. به مثالهای زیر توجه کنید:



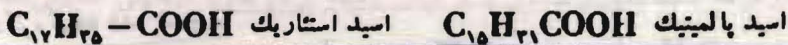
اسید ۲- متیل پروپانویک



اسید ۲، ۳- دی متیل بوتانویک

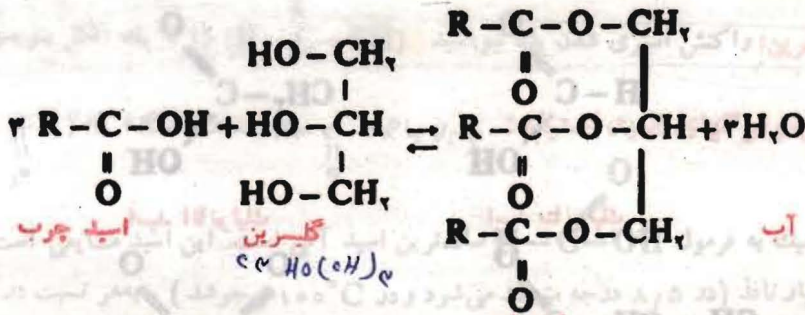
۹- اسیدهای چرب و مواد چربی:

اسیدهای کربوکسیلیک سیر شده یا سیر نشده زنجیری را اسیدهای چرب نیز می‌نامند، زیرا همولوگهای سنگین‌تر آنها مانند اسید پالمیتیک و اسید استاریک در ساختمان مواد چربی شرکت دارند چربی‌های معمولی استر اسیدهای چرب با گلیسرین می‌باشند و بهمین دلیل آنها را **گلیسرید** می‌نامند.



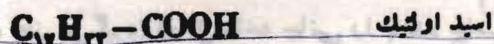
بدیهی است که می‌توان فرمول کلی $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ را برای این دو اسید و اسیدهای سیر شده همولوگ با آنها نوشت.

می‌دانید که گلیسرین یک الکل سه ظرفیتی است. بنابراین هر مولکول آن می‌تواند با سه مولکول اسید چرب دواکنش شرکت کند.



اگر بنیانهای اسیدی متصل به مولکول گلیسرین مشابه باشند، گلیسرید را «ساده» و چنانچه این بنیانها متفاوت باشند، گلیسرید را «مختلط» گویند.

اسیدهای چرب سیر نشده نیز می‌توانند با گلیسرین، گلیسرید تشکیل دهند. از مهم‌ترین اسیدهای چرب سیر نشده می‌توان اسید اولئیک را نام برد.



اسید استاریک $\text{C}_{17}\text{H}_{35} - \text{COOH}$ ، یک اسید چرب با بنیان سیر شده است. از مقایسه اسید سیر نشده فوق با آن ملاحظه می‌شود که اسید اولئیک دارای یک پیوند دوگانه می‌باشد. گلیسرید حاصل از واکنش سه مولکول اسید اولئیک و گلیسرین را اولئین می‌نامند.

تمرین : معادله واکنش را بنویسید .

چربی ها و روغن ها را ممکن است از منابع حیوانی یا نباتی به دست آورد . روغن ها و چربی های نباتی معمولا در دانه ها و میوه های گیاهی وجود دارند و از منابع مختلف به دست می آیند. از جمله می توان نارگیل ، خرما ، بادام زمینی ، تخم پنبه ، لویای سویا ، تخم آفتاب گردان و سایر دانه های نباتی را نام برد. برای به دست آوردن روغن از این دانه ها، ابتدا دانه ها را تمیزی کنند. سپس سلولهای روغنی آنها را در اثر فشار و حرارت در هم می شکنند و روغن را در اثر فشار و گاهی نیز به وسیله حلال های مناسب خارج می سازند. تقاله دانه های روغنی (کنجاله) به عنوان خوراک دام مورد استفاده قرار می گیرد.

چربی های حیوانی به صورت ذخیره غذایی و همچنین به عنوان قسمتی از ساختمان بافت موجود زنده در حیوانات وجود دارد. این نوع چربی را به مقدار زیاد از گاو، گوسفند و بالن به دست می آورند. چربی های حیوانی را معمولا از طریق حرارت دادن بافت حیوانی محتوی آنها با آب استخراج می کنند. این عمل باعث شکافتن سلول های چربی و جمع شدن چربی مذاب بر روی سطح آب می شود.

روغن های نباتی معمولا پس از استخراج از دانه ها باید از عملیات دیگری بگذرند تا قابل مصرف به صورت ماده خوراکی باشند.

در صنایع روغن نباتی، پس از استخراج مواد چربی از دانه های روغنی، آنها را به دقت تصفیه می نمایند. عملیات تصفیه شامل خنثی کردن اسیدهای آزاد موجود در روغن، بی رنگ کردن و صاف کردن است. اغلب به علت آن که روغن های نباتی مایع سیر نشده هستند، می توانند در واکنش های افزایشی شرکت کنند و به آسانی اکسیده، تیدروونه و پلیمریزه می شوند، بدین جهت خیلی زود فاسد می گردند و بوی نامطبوعی به خود می گیرند (تند شدن روغن).

تمرین : معادله تیدرووناسیون کامل اولئین را بنویسید .
$$C_{17}H_{35}O_2 \rightarrow C_2H_5O + H_2O$$

برای جلوگیری از فساد روغن های مایع، آنها را در برابر کاتالیزورهای مناسب (نیکل بسیار نرم) تیدروونه و جامد می کنند. برای این منظور، روغن را ۱۵۰ تا ۲۰۰ درجه سانتیگراد گرم می کنند و تیدروون را تحت فشار از درون روغنی که با کاتالیزور مخلوط شده است، عبور می دهند. بعد از خاتمه عمل کاتالیزور را از طریق صاف کردن جدا می سازند. در عمل تیدرووناسیون

۱ - اگر نسبت اسیدهای چرب سیر شده تشکیل دهنده گلیسرید از اسیدهای چرب سیر نشده بیشتر باشد گلیسرید مورد نظر در دمای معمولی جامد است و چربی نامیده می شود. اگر در ساختمان گلیسرید مقدار قابل ملاحظه ای اسید چرب سیر نشده وجود داشته باشد گلیسرید حاصل در دمای معمولی مایع است و روغن نامیده می شود .

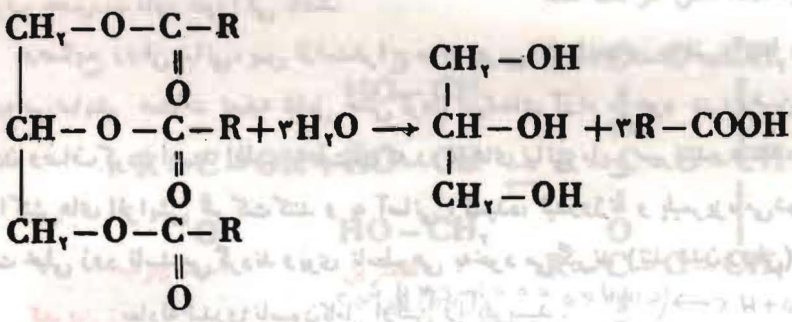
صافی و شستن عبارت است از تجزیه یک استر بوسیله یک باز که از آن یک اسید و یک الکل تولید می شود. عملی است که اسید و سود را در دهم اولی صابون تولید می کند و اسید و استر را در دهم اولی تولید می کند.

قطر قسمتی از اسیدهای سیر نشده به اسیدهای سیر شده تبدیل می شوند. معمولاً تیدروژناسیون را آنقدر ادامه می دهند تا روغنی با نقطه ذوب مناسب (حدود ۳۷ درجه) به دست می آید. زیرا مواد چربی موقتی در بدن به خوبی هضم می شوند که در درجه حرارت بدن مایع باشند و با شیرهای دستگاه گوارش به خوبی مخلوط گردند.

اغلب برای حالت بخشیدن به روغن های نباتی جامد از اسانس های ویژه و یک ماده رنگی مناسب مانند کاروتن نیز استفاده می کنند. کاروتن یکی از رنگ های نباتی است و وقتی به مقدار مناسب به روغن افزوده شود، آنرا به رنگ زرد در می آورد. افزودن کاروتن به روغن های نباتی امتیاز دیگری نیز دارد. این ماده رنگی به سهولت به ویتامین A تبدیل می شود. بدین جهت می تواند تا حدودی کمبود ویتامینی روغن های نباتی را جبران کند.

تیدرولیز چربیها و روغنها:

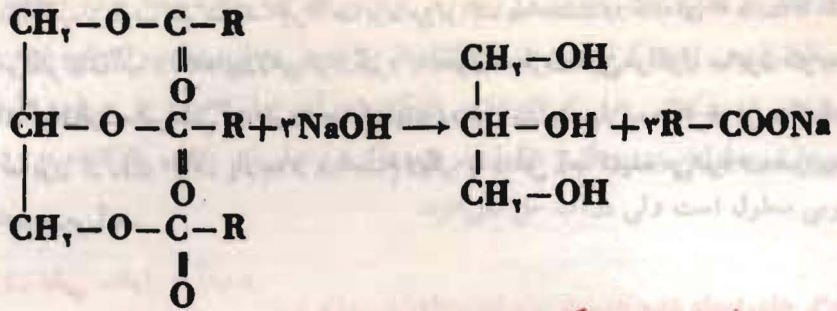
روغن ها و چربی ها نیز مانند هر استر دیگری تیدرولیز می شوند. اگر عمل تیدرولیز به کمک بخار آب بسیار گرم (در حدود ۳۰۰ درجه) انجام شود، گلیسرین و اسید چرب حاصل می شود.



اسید چرب در سطح مایع جمع می شود و گلیسرین به صورت محلول در آب باقی می ماند.

اسید چرب را اغلب برای تهیه شمع و همچنین صابون های مخصوص مورد استفاده قرار می دهند.

چنانچه عمل تیدرولیز در برابر بازهایی چون تیدروکسید سدیم و یا تیدروکسید پتاسیم صورت گیرد، عمل را «صابونی کردن» می نامند. زیرا ماده چربی به گلیسرین و نمک سدیم یا پتاسیم اسیدهای چرب تجزیه می شود. به طور کلی نمک های قلیای اسیدهای چرب را «صابون» می نامند ولی معمولاً این نام فقط در مورد نمک های قلیایی اسیدهای چرب که در آب محلولند و دارای خاصیت پاک کنندگی می باشند، به کار می رود. معمولاً نمک های سدیم اسیدهای چرب سیر شده یا سیر نشده سفت تر از نمک های پتاسیم مربوطه می باشند و حلالیت آنها نیز در آب کمتر است.



صابون گلیسرین نیدروکسیلیمدیم روغن یا چربی

آزمایش تهیه صابون:

ابزار و مواد مورد نیاز: بشر، پایه و گیره و توری نسوز، منبع حرارتی (چراغ گاز یا چراغ الکلی)، هم زن، روغن مناسب مانند روغن نباتی، محلول غلیظ سود (در حدود ۴۰ درصد) اتانل و نمک طعام.

در حدود ۵۰^{CC} روغن نباتی در بشر بریزید و ۲۰^{CC} اتانل و ۱۵^{CC} محلول غلیظ سود به آن اضافه کنید. مخلوط را به ملایمت حرارت دهید و مرتباً هم بزنید. توده خمیری شکلی تشکیل می‌شود. در ظرف دیگری در حدود ۱۵۰^{CC} آب مقطر را تا نقطه جوش گرم کرده و توده خمیری شکل را در آن بریزید. ۵۰^{CC} محلول سیر شده نمک طعام به آن اضافه کنید. ظرف را در آب سرد خنک کنید. صابون خمیری شکل جمع شده در سطح را جدا کنید و پس از افزودن یک قطره عطر، به شکل مکعب درآورده بگذارید خنک شود.

مایع باقیمانده از این عمل شامل گلیسرین است که در مقیاس صنعتی آن را با روشهای مناسب جدا می‌کنند.

علت پاک‌کنندگی صابون:

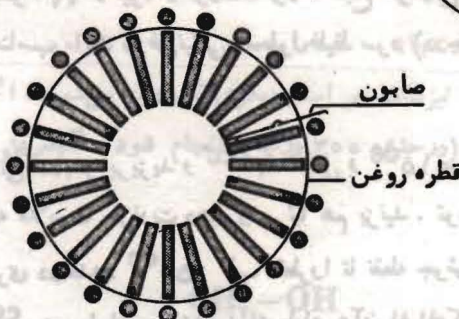
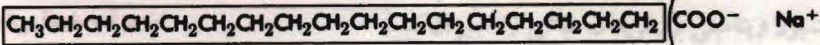
صابون یکی از قدیمی‌ترین پاک‌کننده‌ها است. نقش پاک‌کنندگی صابون را به این صورت می‌توان توجیه کرد.

همان‌طور که قبلاً گفته شد، صابون مخلوطی از نمکهای قلیایی اسیدهای چرب سیر شده یا سیر نشده بازنجیر بلند است. مولکول صابون شامل دو طرف است. طرف نمکی و طرف نیدروکربنی. طرف نمکی مولکول قطبی است و در آب حل می‌شود و طرف دیگر مولکول کهنه‌زنجیر بلند متشکل از اتمهای کربن و نیدروژن است، غیر قطبی بوده و در روغن قابل حل است. اغلب چرکها نیز معمولاً ذرات جامدی هستند که به وسیله مواد روغنی به پارچه یا بدن چسبیده‌اند و با شستوی

ساده به وسیله آب برطرف نمی‌شوند. چرا؟ صابون می‌تواند، با خصلت دو گانه‌ای که دارد، مانند پلی میان مولکولهای آب و لکه‌های روغن قرار گیرد به نحوی که طرف قطبی مولکول صابون متوجه مولکولهای آب و طرف غیر قطبی آن متوجه مولکولهای روغن باشد. بدین ترتیب لکه چربی به کمک مولکول صابون از روی الیاف پارچه و یا اجسام دیگر به داخل آب کشیده می‌شود و به صورت ذرات شناور درمی‌آید.

مناسب طرف قطبی محلول در آب و مناسب طرف غیر محلول در روغن

مناسب طرف غیر قطبی غیر محلول در آب و مناسب طرف قطبی محلول در روغن



همانطور که قبلاً متذکر شدیم، کلیه نمکهای فلزی اسیدهای چرب صابون هستند ولی فقط نمکهای قلیایی اسیدهای چرب در آب حل می‌شوند و خاصیت پاک‌کنندگی پیدا می‌کنند. صابون‌های معمولی در آب‌هایی که مقدار قابل توجهی از نمکهای فلزات قلیایی خاکی (مانند کلسیم، منیزیم و غیره) در بردارند، خوب کف نمی‌کنند و خاصیت پاک‌کنندگی خود را از دست می‌دهند. زیرا صابون‌های محلول در حضور یونهای چوب کلسیم، منیزیم و غیره، به صورت صابونهای غیر محلول در می‌آیند و رسوب می‌کنند.



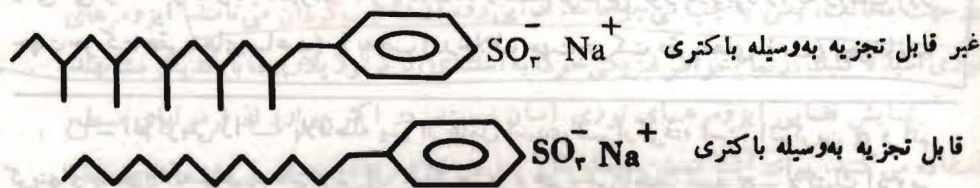
پاک‌کننده‌های غیر صابونی:

برای برطرف کردن نقص نامبرده فوق و رسیدن به امتیازات دیگر، امروزه از پاک‌کننده‌هایی که با نام کلی «پاک‌کننده‌های غیر صابونی» شناخته شده‌اند استفاده می‌شود. یک پاک‌کننده غیر-صابونی نیز مانند صابون دارای یک طرف نمکی که قطبی است و یک طرف غیر قطبی تئیدروکربنی با زنجیر بلند می‌باشد. این پاک‌کننده‌ها برخلاف صابون در مجاورت با یونهای چوب کلسیم و منیزیم رسوب نمی‌کنند و خاصیت پاک‌کنندگی خود را حفظ می‌نمایند. مواد فرعی بی‌شماری را

که از تقطیر و تصفیه نفت به دست می آید ، می توان برای تهیه پاک کننده ها مورد استفاده قرار داد . طول زنجیر هیدروکربنی در این پاک کننده ها می بایستی به طور مناسب انتخاب شود . زیرا اگر زنجیر هیدروکربنی خیلی کوتاه باشد، پاک کننده در آب خیلی خوب حل می شود ولی در چربی ها غیر محلول است . برعکس اگر زنجیر هیدروکربنی خیلی بلند باشد، پاک کننده در روغن ها به خوبی محلول است ولی در آب حل نمی شود .

آلودگی های ایجاد شده به وسیله پاک کننده های غیرصابونی:

می دانید که مواد طبیعی می توانند در چرخه زندگی وارد شوند . به عنوان مثال چربی های موجود در طبیعت که مولکول های آنها دارای شاخه فرعی نیستند و صابون معمولی از آنها ساخته می شود، می توانند به وسیله باکتریها تجزیه شوند و به این ترتیب در چرخه زندگی وارد گردند . بعضی از انواع پاک کننده های غیرصابونی مانند پاک کننده ای که از دودسیل بنزن ساخته می شود دارای شاخه فرعی هستند و از جنس مواد طبیعی قابل تجزیه به وسیله باکتریها نمی باشند . بنا بر این بقا و تراکم این ماده غیرطبیعی ساخته دست بشر در طبیعت باعث آلودگی روزافزون آبها می گردد . برای جلوگیری از آلودگیهای روزافزون حاصل از این نوع پاک کننده های غیرطبیعی ، هم اکنون در بسیاری از کشورها از پاک کننده هایی استفاده می شود که دارای شاخه فرعی نیستند .

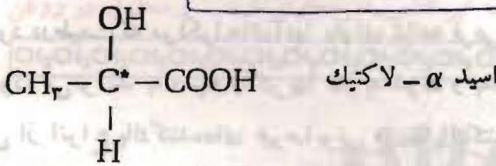


اشکال اساسی دیگر وجود ترکیبات فسفردار در پاک کننده های غیرصابونی است که برای جلوگیری از واکنش یونهای کلسیم و منیزیم موجود در آب سخت با ماده پاک کننده ، به آن اضافه می شود . این مواد در اعماق رودخانه ها و دریاچه ها رسوب کرده باعث رشد غیرعادی قارچها و جلبکها می شوند . مصرف اکسیژن محلول در آب به وسیله این موجودات باعث مرگ ماهی ها می شود .

موها- همانطور که قبلا اشاره شد ، روغن ها و چربی ها همگی گلیسرید هستند در صورتیکه موها استر اسیدهای چرب با الکل های سنگین از قبیل میرسیل الکل ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{OH}$) می باشند . به عنوان مثال ، موم زنبور عسل که پالمیتات میرسیل به فرمول $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOC}_{15}\text{H}_{31}$ است، ذکر می شود .

۱۰- اسید الکلها. ایزومری نوری

بسیاری از ترکیبات آلی در مولکول خود دارای دو یا چند عامل شیمیایی هستند. برای مثال، از اسید الکلها نام می‌بریم. در این ترکیبات، همان‌طور که از نامشان پیداست، عامل اسیدی و عامل الکلی توأم در مولکول وجود دارند. یکی از مهمترین اسید الکلها، اسید α -لاکتیک، $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{COOH}$ ، است که در شیر ترش شده وجود دارد و آن را اسید α -تیدروکسی پروپیونیک نیز می‌نامند. نام این اسید به روش آیوپاک، اسید ۲-تیدروکسی پروپانوئیک است. اسید لاکتیک دارای یک اتم کربن نامتقارن است. اتم کربن نامتقارن اتم کربنی است که با چهار گروه مختلف پیوند داشته باشد.

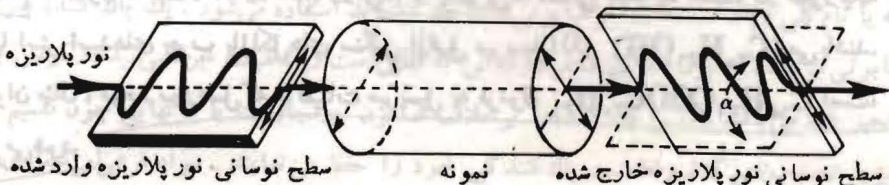


در فرمول اسید لاکتیک، اتم کربن نامتقارن با یک ستاره مشخص شده است. وجود یک اتم کربن نامتقارن در یک مولکول موجب نامتقارن شدن آن مولکول می‌شود.

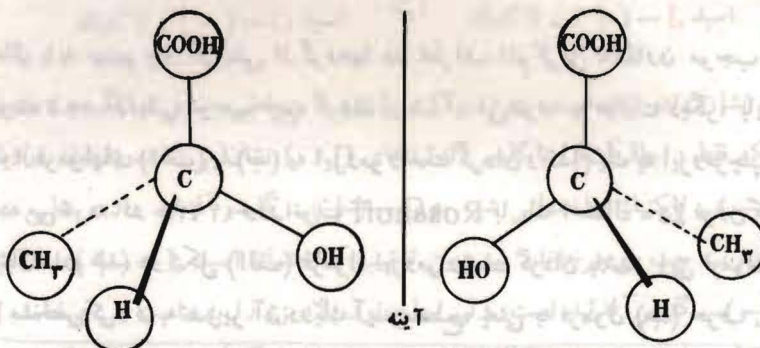
به طور کلی، ترکیباتی که نامتقارن باشند، نوع جدیدی از ایزومری، موسوم به «ایزومری نوری» پدید می‌آورند. ایزومرهای نوری می‌توانند فعالیت نوری داشته باشند، یعنی می‌توانند بر «نور پلاریزه»^۲ اثر بگذارند و سطح نوسانی نور پلاریزه را به راست (در جهت حرکت عقربه‌های ساعت) یا به چپ (در خلاف جهت حرکت عقربه‌های ساعت) بچرخانند.

۱- اتم کربنی را که بلافاصله پس از عامل اسیدی قرار گرفته است، اتم کربن α و اتم کربنهای بعدی را به ترتیب، اتم کربن β ، اتم کربن γ و غیره می‌نامند. اسید α -لاکتیک ایزومر دیگری موسوم به اسید β -لاکتیک (اسید β -تیدروکسی پروپیونیک) نیز دارد که فرمول آن $\text{HOCH}_2-\overset{\beta}{\text{C}}\text{H}-\overset{\alpha}{\text{C}}\text{H}_2-\text{COOH}$ است.

۲- در فیزیک سالهای پیش با نور پلاریزه آشنا شده‌اید. برای تعیین میزان فعالیت نوری یک ترکیب، ماده مورد آزمایش و یا محلول آن را در لوله‌ای وارد می‌کنند و از داخل آن نور پلاریزه عبور می‌دهند. درجه فعالیت نوری ترکیب از روی میزان چرخش سطح نوسانی نور پلاریزه تعیین می‌شود. دستگاهی که درجه فعالیت نوری را به وسیله آن اندازه می‌گیرند، پلاریمتر Polarimeter می‌نامند.



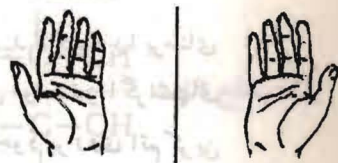
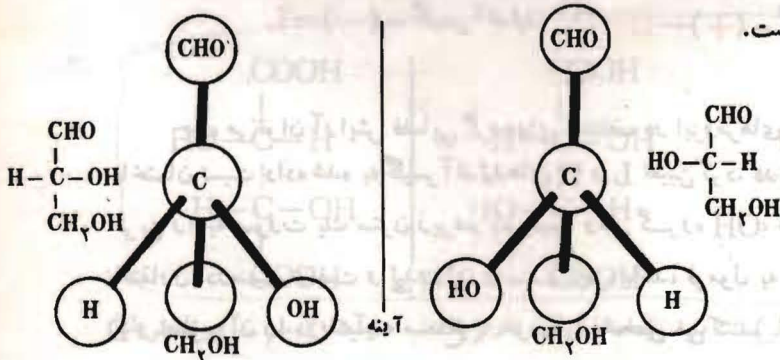
ساده‌ترین ترکیبات نامتقارن آنهایی هستند که مانند اسید لاکتیک در مولکول خود یک اتم کربن نامتقارن داشته باشند. اسید لاکتیک دارای دو ایزومر نوری است. در ایزومرهای نوری، آرایش فضایی، یعنی موقعیت گروههای مختلف در فضا، متفاوت است. آرایش فضایی گروههای مختلف را در اسید لاکتیک به صورت زیر نشان می‌دهند.



ایزومرهای نوری اسید لاکتیک تصویر یکدیگر در یک آینه مسطحند و نمی‌توان آنها را بر یکدیگر منطبق کرد، یعنی نمی‌توان آنها را به گونه‌ای بر روی یکدیگر قرار داد که هر گروه بر گروه مشابه خود منطبق شود. ایزومری که سطح نور پلاریزه را به راست می‌چرخاند،

ایزومر راست گردان نامیده می‌شود. ایزومر دیگر سطح نور پلاریزه را به همان اندازه، ولی در جهت مخالف، یعنی به چپ می‌چرخاند. از این رو، آن را **چپ گردان** می‌نامند. ایزومرهای

نوری اسید لاکتیک در تمام خواص فیزیکی خود، به استثنای اثر بر نور پلاریزه، با یکدیگر مشابهند. نمایش فضایی ایزومرهای نوری آسان نیست. در اکثر موارد از فرمولهای مسطح استفاده می‌کنند. برای آشنا شدن با چگونگی نمایش ایزومرهای نوری بر روی سطح، ابتدا به آرایش فضایی گروههای مختلف در دو ایزومر گلیسر آلدهید (۲، ۳- دی‌تیدروکسی پروپانال) توجه می‌کنیم. برای گلیسر آلدهید نیز دو ایزومر نوری وجود دارد. که تصویر یکدیگر در یک آینه مسطح می‌باشند و برهم منطبق نمی‌شوند. رابطه این دو ایزومر با یکدیگر مانند رابطه دست راست با دست چپ است.

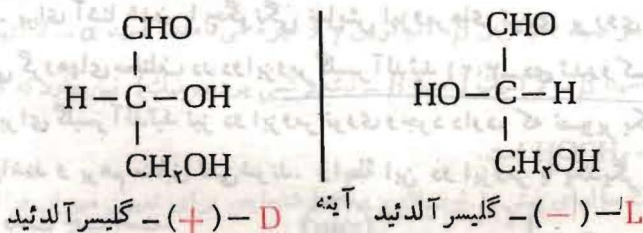


فرمول (الف) بر فرمول (ب) منطبق نمی‌شود، درست مانند دست راست و دست چپ که قابل انطباق بر یکدیگر نیستند (دستکش دست راست را نمی‌توان در دست چپ کرد). (ب) ایزومر نوری در گلیسر آلدهید. (الف)

در این مورد نیز یکی از ایزومرها سطح نوسانی نور پلاریزه را به راست می چرخاند و در نتیجه، راست گردان Dextrorotatory نامیده می شود. این ایزومر را با علامت **+** مشخص می کنند. ایزومر دیگر، سطح نوسانی نور پلاریزه را به همان اندازه به چپ می چرخاند. این ایزومر را چپ گردان Levorotatory می نامند. و با علامت **-** مشخص می کنند.

حال باید ببینیم چه آرایشی از گروهها در اطراف اتم کربن نامتقارن موجب راست گردان بودن و چه آرایشی موجب چپ گردان بودن آن می شود. به عبارت دیگر، باید ببینیم کدام يك از فرمولهای (الف) یا (ب) به ایزومر راست گردان و کدام يك به ایزومر چپ گردان نسبت داده می شود. در ۱۹۳۰، روزانوف Rosanoff با يك احتمال ۵۰٪ فرض کرد که فرمول نشان داده شده در شکل (الف) فرمول ایزومر راست گردان باشد. این فرمول را با حرف D مشخص کرد و به تصویر آن در يك آینه مسطح، یعنی به فرمول (ب) حرف L نسبت داد. نوزده سال بعد، بررسی های انجام شده نشان دادند که فرض روزانوف درست بوده است. یعنی گلیسرآلدئید D واقعاً راست گردان است.

بنابراین، اگر اتمهای کربن را به صورت يك ستون در زیر یکدیگر رسم کنیم، به طوری که عامل آلدئیدی در بالا و گروه CH_2OH در پائین قرار گیرد، وقتی گروه OH، موجود بر روی اتم کربن نامتقارن، در سمت راست و تیدروژن در سمت چپ نوشته شود، فرمول به دست آمده را ایزومر D و تصویر آن در يك آینه مسطح را ایزومر L می نامند.



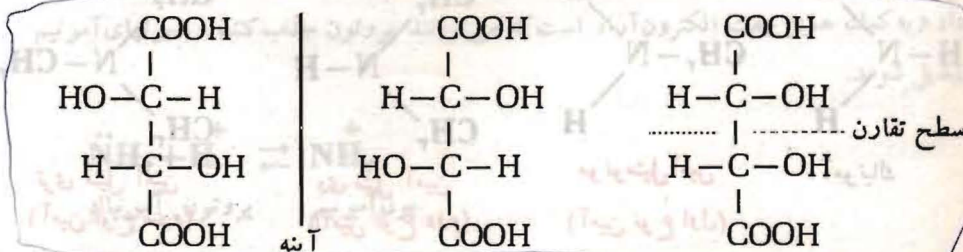
حال می توان آرایش فضایی گروههای مختلف در ایزومرهای اسید لاکتیک را بر مبنای ساختمان نسبت داده شده به گلیسرآلدئیدهای D و L تعیین کرد. در این مورد نیز اگر اتمهای کربن را به صورت يك ستون زیر هم بنویسیم، وقتی گروه OH، موجود بر روی اتم کربن نامتقارن، در سمت راست و تیدروژن در سمت چپ باشد، فرمول به دست آمده را با حرف D و تصویر آن را در يك آینه مسطح با حرف L مشخص می کنند.



همان طور که نشان داده شده است، حروف D و L جهت چرخش نوری ترکیب را مشخص نمی کنند، بلکه فقط رابطه آن را با گلیسر آلدییدهای D و L نشان می دهند. به عبارت دیگر، اسید D - (-) - لاكتيك ساختمانی شبیه به D - (+) - گلیسر آلدیید دارد، ولی سطح نور پلاریزه را به چپ می چرخاند، به همین ترتیب، ساختمان اسید L - (+) - لاكتيك شبیه L - (-) - گلیسر آلدیید است، ولی سطح نور پلاریزه را به راست می چرخاند.

مخلوطی با نسبتهای مساوی از ایزومرهای راست گردان و چپ گردان، **راسمیک Racemic** نامیده می شود و بر نور پلاریزه اثری ندارد زیرا همان قدر که یکی از ایزومرها سطح نور پلاریزه را به راست می چرخاند، ایزومر دیگر سطح نور پلاریزه را به چپ می چرخاند. بنابراین، چرخشی در سطح نور پلاریزه مشاهده نمی شود.

اسید تارتريك یکی دیگر از اسید الکلهای است. این ترکیب در مولکول خود دو اتم کربن نامتقارن مشابه دارد. اسید تارتريك، اسید الکلی با چهار اتم کربن است که دارای دو عامل اسیدی و دو عامل الکلی است. بر مبنای ساختمانهای نسبت داده شده به گلیسر آلدییدهای D و L، فرمولهای مسطح ایزومرهای نوری اسید تارتريك به صورت زیر نشان داده می شوند (آرایش های D و L از روی آرایش فضایی اتم کربن نامتقارن پائینی تعیین می شود. یعنی وقتی OH متصل به اتم کربن نامتقارن پائینی در سمت راست نوشته شود، ایزومر D و چنانچه در سمت چپ قرار گیرد، ایزومر L خواهیم داشت).



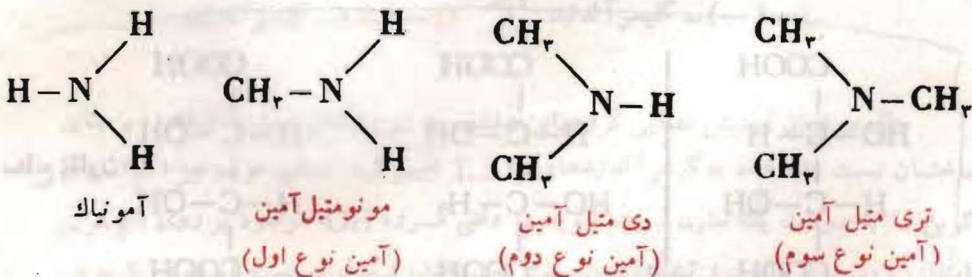
اسید مزو تارتريك (بی اثر) اسید L - (+) - تارتريك اسید D - (-) - تارتريك

همان طور که نشان داده شده است، ایزومرهای راست گردان و چپ گردان اسید تارتريك، تصوير يكديگر در يك آينه مسطحند. در اين مورد نيز مخلوطی با نسبتهاي مساوی از اين دو ايزومر، اسيد تارتريك راسميك خوانده می شود که بر نور پلاریزه اثری ندارد. علاوه بر ایزومرهای راست گردان و چپ گردان، ایزومر دیگری نیز وجود دارد که اصطلاحاً اسيد تارتريك «مزو meso» خوانده می شود و بر نور پلاریزه مؤثر نیست. زیرا برخلاف دو ایزومر دیگر، مولکول این ایزومر متقارن است (مولکول اسيد مزو تارتريك دارای يك سطح تقارن است، و سطح تقارن سطحی است که مولکول را به دو نیمه مولکول کاملاً مشابه تقسیم می کند، به طوری که هر نیمه مولکول تصوير نیمه دیگر در يك آينه مسطح است. این سطح به وسیله يك خط نقطه چین نشان داده شده است). به عبارت دیگر، در مولکول اسيد تارتريك راست گردان، هر دو اتم کربن نامتقارن سطح نور پلاریزه را به راست می چرخانند. در نتیجه، کل مولکول راست گردان است. در اسيد تارتريك چپ گردان، هر دو اتم کربن نامتقارن سطح نور پلاریزه را به چپ می چرخانند. در نتیجه، کل مولکول چپ گردان است. در اسيد مزو-تارتريك، یکی از اتمهای کربن نامتقارن، سطح نور پلاریزه را به راست و اتم کربن نامتقارن دیگر، سطح نور پلاریزه را به همان اندازه به چپ می چرخاند. بنابراین، کل مولکول، از نظر فعالیت نوری، خنثی است و بر نور پلاریزه اثری نخواهد داشت.

آمین‌ها و آمیدها

۱۱- آمین‌ها:

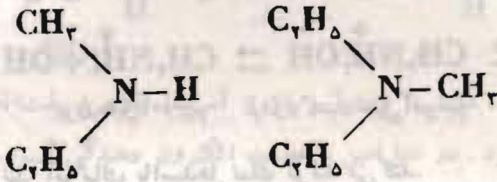
چنانچه تئیدروژن‌های آمونیاک را یکی پس از دیگری به وسیله گروههای متیل جانشین سازیم، به ترتیب مونتیل آمین، دی متیل آمین و تری متیل آمین به دست می آید.



به طور کلی هر گاه به جای يك تئیدروژن آمونیاک، يك بنیان آلی قرار گیرد، آمین نوع اوله هر گاه به جای دو یا سه تئیدروژن آمونیاک دو یا سه بنیان آلی قرار گیرد، آمین نوع دوم یا سوم

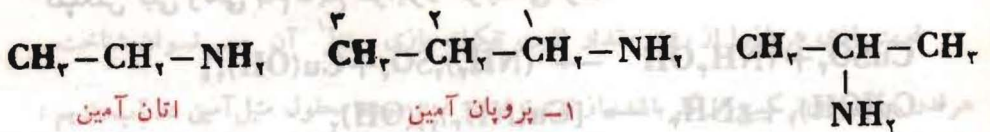
پدید خواهد آمد.

همانطور که نشان داده شده است، برای نامیدن آمین‌ها، به روش معمولی، ابتدا نام گروه الکیل موجود بر روی نیتروژن و سپس کلمه «آمین» را ذکر می‌کنند. اگر گروه‌های الکیل موجود بر روی نیتروژن متفاوت باشند، نام هر یک به‌طور جداگانه ذکر می‌شود. مانند:



متیل دی اتیل آمین متیل اتیل آمین

در روش آیوپاک، برای نامیدن آمین‌های نوع اول، ابتدا نام تیدروکربن، و سپس کلمه آمین را ذکر می‌کنند و در صورت وجود شاخه، بلندترین زنجیر کربنی را مشخص و آنرا به عنوان تیدروکربن اصلی انتخاب می‌کنند. محل گروه $-\text{NH}_2$ را بر روی زنجیر اصلی به وسیله کوچکترین عدد ممکن مشخص می‌سازند و قبل از نام آمین شماره کربن دارای $-\text{NH}_2$ را می‌خوانند.



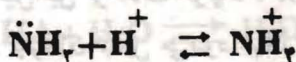
اتان آمین

۱- پروپان آمین

۲- پروپان آمین

از آنجا که نامگذاری آمین‌ها به‌ویژه آمین‌های نوع دوم و سوم به‌روش آیوپاک خیلی مشکل است، هنوز هم در بسیاری از موارد از روش قدیمی و معمولی نامگذاری استفاده می‌کنند.

آمین‌ها نیز مانند آمونیاک دارای خاصیت بازی هستند. خاصیت بازی آمونیاک و آمین‌ها را می‌توان به‌وجود یک جفت الکترون آزاد (جفت الکترون غیر پیوندی) بر روی نیتروژن نسبت داد و به کمک همین جفت الکترون آزاد است که می‌توانند پروتون جذب کنند و به یونهای آمونیم تبدیل شوند.



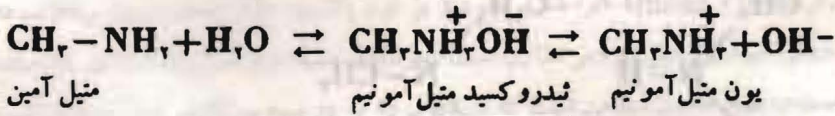
یون آمونیم پروتون آمونیاک



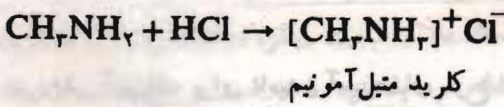
یون متیل آمونیم پروتون متیل آمین

برخی خواص آمینهای نوع اول

متیل آمین ساده ترین آمینهای نوع اول است. در درجه حرارت معمولی گازی شکل است و بویی شبیه به بوی آمونیاک دارد، به خوبی در آب حل می شود. محلول یا بخارات آن کاغذ تورنسل قرمز را آبی می کند. واکنش آن را با آب می توان به صورت زیر نمایش داد:

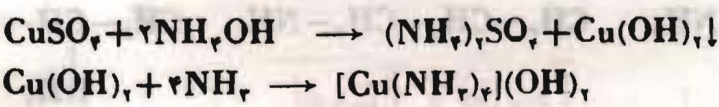


مانند آمونیاک، با اسیدها نمک تولید می کند.

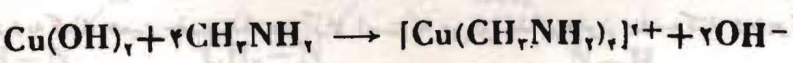
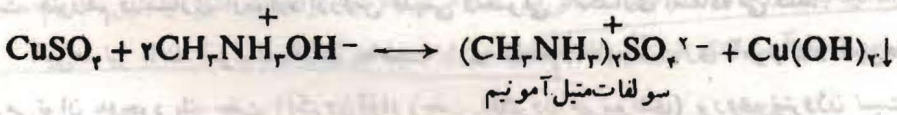


تمرین: در کلرید متیل آمونیم نوع پیوندهای نیتروژن را مشخص کرده و نیز تعداد آنها را معین نمایید.

آزمایش نشان میدهد که اگر محلول آمونیاک را در محلول سولفات مس (II) بریزیم، ابتدا رسوب فیروزه ای رنگ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ تشکیل می شود و با حل شدن رسوب در زیاده آمونیاک، کمپلکس نیلی رنگی بنام مایع شوایتزر تولید می گردد.



حال اگر محلول متیل آمین در آب را به محلول سولفات مس بیافزاییم، در این مورد نیز ابتدا همان رسوب فیروزه ای رنگ تشکیل می شود (نیدروکسید مس) سپس این رسوب در زیاده متیل آمین حل می گردد و محلول آبی تیره رنگی پدید می آید.



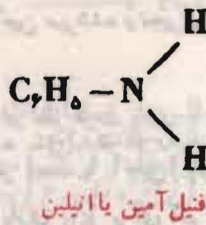
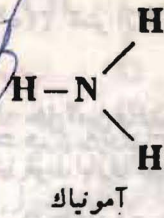
متیل آمین برخلاف آمونیاک، در هوا با شعله زرد رنگی به آسانی می سوزد و به دی اکسید کربن، آب و نیتروژن تبدیل می شود. $4\text{CH}_3\text{NH}_2 + 9\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}_2$

تمرین: واکنش فوق را از راه تغییرات عدد اکسیداسیون موازنه کنید.

انیلین یا فنیل آمین ساده ترین آمین آروماتیک است که از جانشین کردن یکی از نیدروژنهای

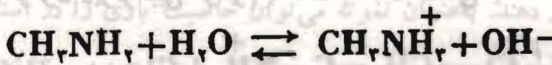
۱- از حل کردن پنبه در محلول غلیظ مایع شوایتزر، **ابریشم مصنوعی** شوایتزر می سازند.

آمونیاک به وسیله یک گروه فنیل (C_6H_5-) بدست می آید.



همانطور که در بالا یادآوری شد، خاصیت بازی آمونیاک و آمین ها به وجود جفت الکترون آزاد بر روی نیتروژن نسبت داده می شود. در متیل آمین، خصلت الکترون دهنده گسروه متیل الکترونها پیوندی $C-N$ را به سمت نیتروژن می راند و تراکم الکترونی را در اطراف نیتروژن افزایش می دهد. بنابراین الکترونهاي آزاد نیتروژن آسان تر می توانند پروتون جذب کنند و در نتیجه قوت بازی متیل آمین از آمونیاک بیشتر است. در آنیلین برعکس، همانطور که در مورد فنل دیده شد، حلقه بنزنی الکترون را به خود جذب می کند، و تراکم الکترونی را در اطراف نیتروژن کاهش می دهد. در نتیجه الکترونهاي غیر پیوندی نیتروژن بیش از پیش به حلقه بنزن نزدیک می شوند و مشکل تر می توانند پروتون جذب کنند. بنابراین قوت بازی فنیل آمین از آمونیاک کمتر است.

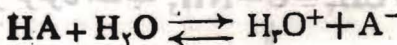
قوت بازی هر باز را از روی مقدار ثابت تفکیک بازی k_b آن می توان شناخت. هر قدر K_b برای ترکیبی بزرگتر باشد، باز قوی تر است. در مورد محلول متیل آمین در آب داریم:



$$k_b = \frac{[CH_3NH_2^+][OH^-]}{[CH_3NH_2][H_2O]} = 4.4 \times 10^{-4}$$

مقدار K_b برای آمونیاک و آنیلین به ترتیب در حدود 1.8×10^{-5} و 4×10^{-10} است.

۱- به یاد دارید که در مورد محلول یک اسید (HA)، ثابت تفکیک اسیدی (k_a) آن در آب به صورت زیر بررسی می شود:



$$k_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]}$$

نظیر این اصطلاح را برای محلول باز در نظر می گیرند و ثابت تفکیک باز را با k_b نشان می دهند.

بدین ترتیب ملاحظه می شود که قوت بازی يك آمین معطر نوع اول مانند انیلین در حدود يك میلیون مرتبه (۱۰^۶) کمتر از قوت بازی يك آمین سیر شده زنجیری نوع اول مانند متیل آمین است.

تمرین:

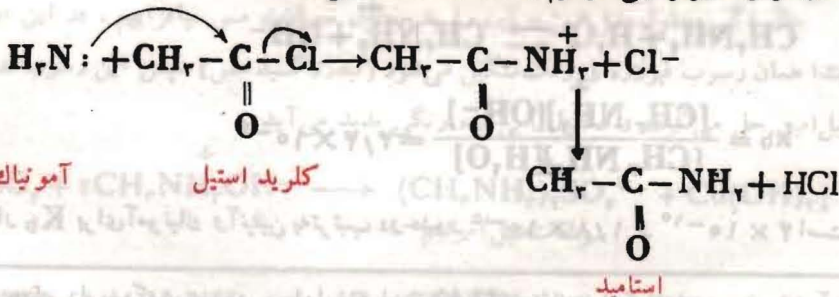
- ۱- متیل آمین و دی متیل آمین را از نظر قوت بازی با یکدیگر مقایسه کنید. *قوت بازی متیل آمین از متیل آمین بیشتر است چون در متیل آمین دو گروه متیل (دهنده) موجود دارند و برای امین در اول درجه اول قوت بازی بیشتر است یا آنیلین؟ چرا؟*
- ۲- قوت بازی دی فنیل آمین بیشتر است یا آنیلین؟ *قوت بازی دی فنیل آمین کمتر از آنیلین است.*
- ۳- در جدول زیر، ثابت تفکیک بازی Kb برای آمونیاک، آنیلین و اتیل آمین داده شده است. نام هر یک از این مواد را در بالای Kb مربوط به آن بنویسید.

نام ماده	استی آمین	آمونیاک	آنیلین (متیل آمین)
Kb	۴,۷ × ۱۰ ^{-۴}	۱,۸ × ۱۰ ^{-۵}	۲ × ۱۰ ^{-۱۰}

۱۲- استامید

چنانچه کلرید استیل $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl}$ را تحت تأثیر آمونیاک قرار دهند، يك واکنش جانشینی

نوکلئوفیلی (آمونیاک با جفت الکترون آزاد خود يك نوکلئوفیل به شمار می رود) صورت می گیرد و مطابق فرمول زیر ترکیبی موسوم به استامید به دست می آید.

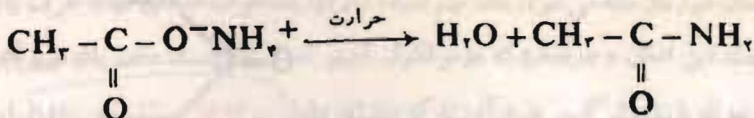


اگر فرمول استامید $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$ را با فرمول اسید استیک $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$

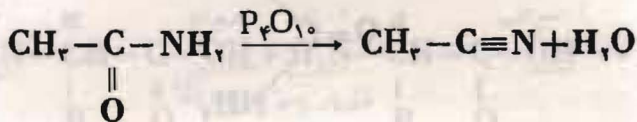
مقایسه کنیم، ملاحظه می شود که گروه $-\text{NH}_2$ جای گروه OH را در اسید استیک گرفته است.

استامید را در آزمایشگاه از حرارت دادن استات آمونیم به دست می آورند.

استات آمونیم در اثر حرارت يك مولکول آب از دست می دهد و به استامید تبدیل می شود.



چنانچه در این عمل از مواد آبگیر نیز استفاده شود (مانند P_2O_5) استامید حاصل می تواند يك مولکول دیگر آب از دست بدهد و ترکیبی موسوم به سیانید متیل یا استونیتریل (است چون درون یک آبن دو گروه متیل (شده اکسید) وجود دارد که در آن اکسید در ادراف نیتروژن حاصل می شود) به فرمول $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$ پدید آید.



استامید

سیانید متیل

همانطور که در بالا نشان داده شده است، در استامید دو عامل $-\text{NH}_2$ و $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ در نزدیکی یکدیگر قرار گرفته اند و مجموعاً عامل آمید را که به صورت $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ نمایش داده می شود، تشکیل می دهند.

نزدیکی یکدیگر قوت بازی استامید را به صورت $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ افزایش می دهد. به عنوان نمونه می توان خاصیت بازی را در استامید مورد توجه قرار داد. ملاحظه می شود که استامید نیز مانند متیل آمین دارای عامل $-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ می باشد. ولی قوت بازی استامید به مراتب کمتر از متیل آمین است. زیرا گروه کربنیل (که يك الکترون گیرنده قوی است) اثر الکترونی پیوند $\text{C}-\text{N}$ را به سمت خود جذب می کند و از نیتروژن دور می سازد. در نتیجه الکترونهاي غیر پیوندی موجود بر روی اتم نیتروژن در استامید برای قرار گرفتن در اختیار يك جزء اسید (مثلا يك پروتون) تمایل کمتری از خود نشان می دهد.

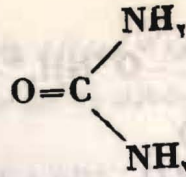


$$k_b = 4/4 \times 10^{-4}$$

$$k_b \sim 10^{-15}$$

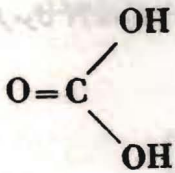
به عبارت دیگر، قوت بازی استامید در حدود 10^{11} مرتبه کمتر از قوت بازی متیل آمین

است.

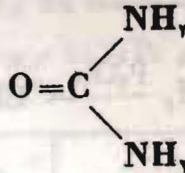


۱۳- اوره :

اوره یا کربامید را می توان به عنوان مشتق عاملی اسید کربنیک به حساب آورد. چنانچه دو گروه OH در اسید کربنیک به وسیله دو گروه NH₂ جانشین شود، اوره به دست می آید.

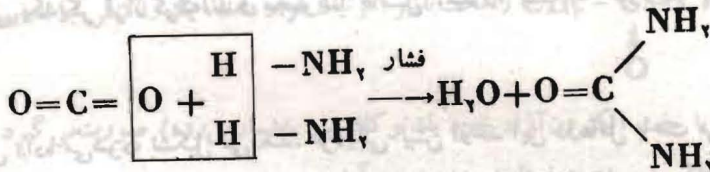


اسید کربنیک



اوره یا کربامید

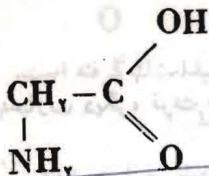
اوره ماده ای است بی رنگ، جامد متبلور و محلول در آب، نخستین ترکیب آلی است که از مواد معدنی در آزمایشگاه ساخته شده است. امروزه مقادیر قابل توجهی اوره را در صنعت از حرارت دادن دی اکسید کربن با گاز آمونیاک تحت فشار زیاد می سازند. (به همین روش در کارخانه کود شیمیایی شیراز اوره ساخته می شود).



اوره به عنوان کود شیمیایی و در تهیه برخی مواد دارویی و پلاستیکها مصرف فراوان دارد.

۱۴- آمینو اسیدها و پروتئینها :

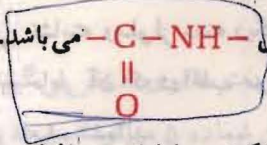
اگر در ساختمان اسیدهای کربو کسلیک، یک گروه آمینی NH₂ وارد شود، ترکیب حاصل را آمینو اسید می نامند. در آمینو اسیدهای مهم، عامل آمین بر روی اتم کربنی که بلافاصله بعد از عامل اسیدی قرار گرفته است، مستقر می باشد (این اتم کربن را همانطور که قبلا نیز اشاره شد، اتم کربن α می نامند). بدین جهت، این آمینو اسیدها، α- آمینو اسید خوانده می شوند. ساده ترین آمینو اسیدها اسید آمینو استیک است که به گلیسین (glycine) یا گلی کوکول نیز شهرت دارد.



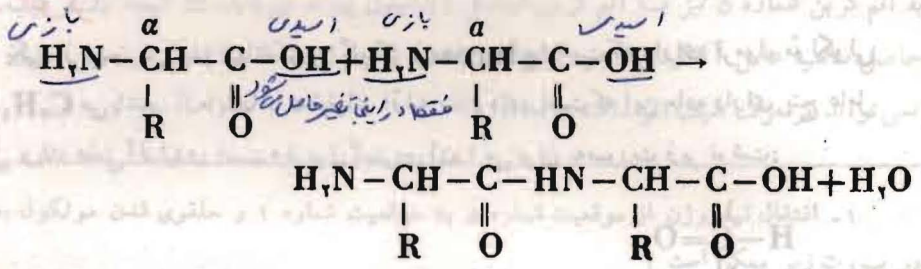
اسید آمینو استیک یا گلیسین

پپتید و از زنجیره هم پیوستن آمینو اسیدها حاصل می شود اثر دوار آمینو اسید بر یکدیگر در تشکیل پپتید
 اثر آمینو اسید یا هم متصل شوند پس پپتید حاصل می شوند

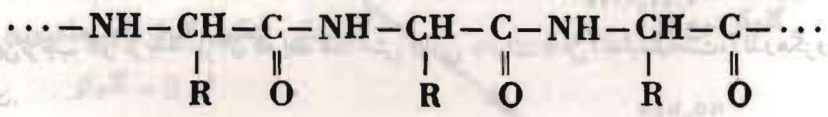
همان طور ملاحظه می شود، يك آمینو اسید، دارای يك طرف اسیدی و يك طرف بازی است.
 بدین جهت این امکان وجود دارد که دو مولکول آمینو اسید با ازدست دادن يك مولکول آب با
 یکدیگر پیوند یابند و ترکیبی پدید آورند که دارای عامل $-C-NH-$ می باشد. این عامل را



اصطلاحاً **عامل پپتیدی (peptide)** می نامند. در این واکنش، عامل اسیدی از يك مولکول آمینو
 اسید با عامل آمینی از مولکول دیگر عمل می کند.

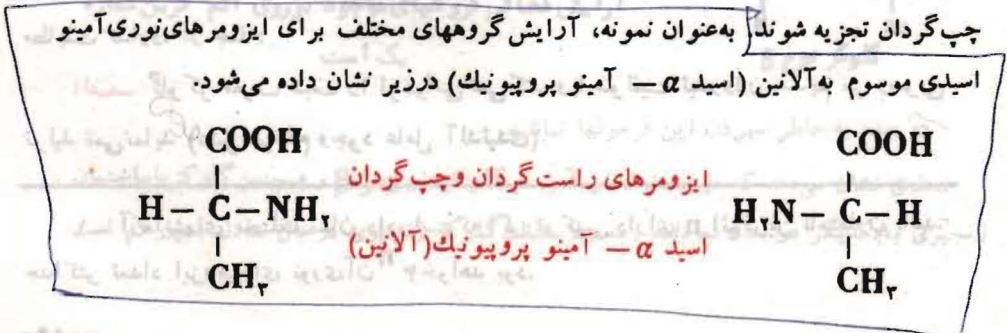


ترکیب حاصل را يك دی پپتید (**dipeptide**) می نامند. در این ترکیب باز هم يك عامل
 اسیدی آزاد و يك عامل آمینی آزاد وجود دارد و خواهد توانست از طرف اسیدی خود با عامل آمینی
 آمینو اسیدهای دیگر و از طرف آمینی با عامل اسیدی از آمینو اسیدهای دیگر، از طریق تشکیل
 پیوندهای پپتیدی متحد گردد. بدین ترتیب مولکولهای بزرگی با زنجیرهای بسیار بلند موسوم به
 پلی پپتید (**polypeptide**) که همان **پروتئین (proteine)**ها باشند، تشکیل می شود. بنا بر این
 يك پلی پپتید یا پروتئین دارای ساختمان زیر است.



وقتی يك ماده پروتئینی را ئیدرولیز می کنند، پیوندهای پپتیدی شکسته می شوند و آمینو
 اسیدهایی که ساده ترین اجزاء ساختمانی پروتئینها هستند، نتیجه می گردند.

تمام آمینو اسیدها (به استثنای اسید α - آمینو استیک)، حداقل، دارای يك اتم کربن
 نامتقارن می باشند (اتم کربن α) و بنابراین می توانند به ایزومرهای فعال نوری راست گردان و
 چپ گردان تجزیه شوند (اسید α - آمینو پروپیونیک) در زیر نشان داده می شود.

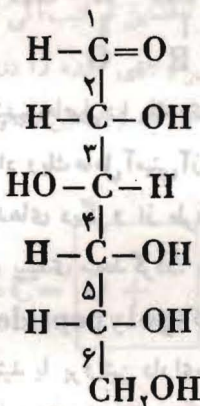


تیدراتهای کربن

قند معمولی، نشاسته و سلولز دسته دیگری از مواد هستند که دارای چندین عامل می باشند. این دسته مواد به خاطر آن که در اغلب موارد دارای فرمول عمومی $C_x(H_2O)_y$ می باشند، تیدراتهای کربن نامیده شده اند.

۱۵- گلوکز

یکی از مهمترین تیدراتهای کربن گلوکز (glucose) است که دارای فرمول مولکولی $C_6H_{12}O_6$ می باشد. آزمایشها و تحقیقاتی اولیه نشان داده است که این ماده دارای پنج عامل الکلی و یک عامل آلدئیدی است و فرمول گسترده آن را می توان به صورت زیر نوشت:



D - (+) - گلوکز

بدین ترتیب گلوکز به خاطر آن که یک قند شش کربنی دارای عامل آلدئیدی است، آلدوهگروز

نام گرفت.

این فرمول گسترده نشان می دهد که کربن های شماره ۲، ۳، ۴ و ۵ نامتقارن هستند. بنابراین وجود ۱۶ ایزومر نوری^۱ برای گلوکز پیش بینی می شود. آزمایش نیز این موضوع را تأیید کرده و گلوکز معمولی یکی از این ۱۶ ایزومر است.

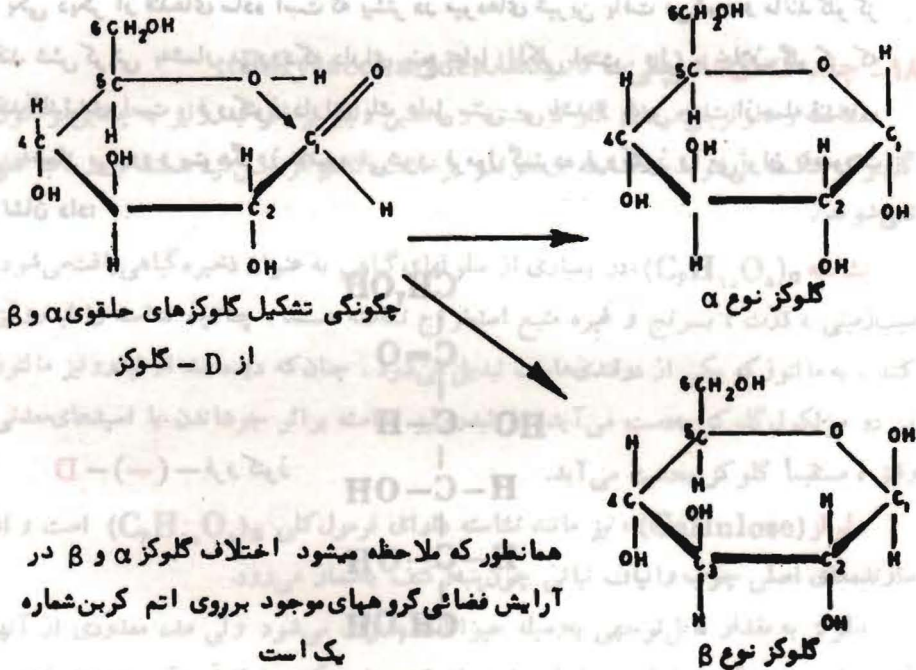
آزمایشها و تحقیقات دیگر خواص دیگری را برای گلوکز نشان داده که با فرمول بالا مطابقت ندارد. از جمله:

الف- گلوکز معرف شیف را ارغوانی نمی کند و با سولفیت تیدروژن سدیم نیز رسوبی تولید نمی نماید (دلیل بر عدم وجود عامل آلدئیدی).

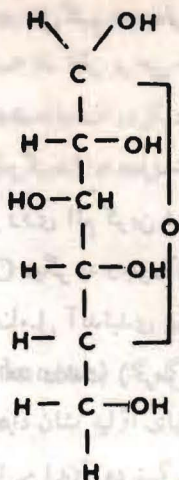
۱- آزمایشهای مختلف نشان داده است که اگر ترکیبی دارای n اتم کربن نامتقارن باشد، حداکثر تعداد ایزومرهای نوری آن 2^n خواهد بود.

ب- اگر گلوکز معمولی را در آب حل کنیم و محلول حاصل را در دمای بالاتر از 98° متبلور کنیم، بلورهایی به دست می آید که از نظر برخی خواص مانند میزان چرخش سطح نوسان نور پلاریزه، با گلوکز اولیه تفاوت دارد. به این دلیل و دلایل دیگر فرمول گلوکز را به صورت حلقوی در نظر می گیرند. به این ترتیب که تیدروژن عامل الکلی موجود بر روی اتم کربن شماره ۵ می تواند بر روی اکسیژن عامل آلدهیدی منتقل شود و یک عامل OH دیگر به وجود آورد. اکسیژن عامل الکلی مربوط به اتم کربن شماره ۵ نیز با اتم کربن عامل آلدهیدی پیوند می یابد. در نتیجه در ترکیب حاصل ظاهراً عامل آلدهیدی وجود نخواهد داشت (فرمول صفحه بعد) و به همین علت نمی تواند بر معرف شیف اثر داشته باشد.

۱- انتقال تیدروژن از موقعیت شماره ۵ به موقعیت شماره ۱ و حلقوی شدن مولکول به دو صورت زیر ممکن است :

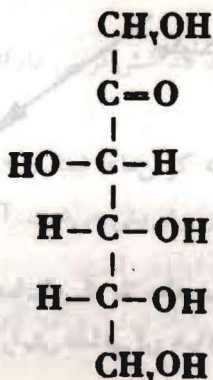


در صدد به خاطر سپردن این فرمولها نباشید. تحقیق نشان می دهد که در محلولهای آبی ، گلوکزهای α و β و همچنین گلوکز با ساختمان زنجیری بایکدیگر در حال تعادلند . معمولاً غلظت گلوکز زنجیری در حال تعادل بسیار کم است .



۱۶- فروکتوز (fructose)

یکی دیگر از قندهای ساده است که بیشتر در میوه‌های شیرین یافت می‌شود و مانند گلوکز یک قند شش کربنی به‌شمار می‌رود که دارای پنج عامل الکلی است. ولی برخلاف گلوکز که یک قند آلدهیدی است، فروکتوز دارای یک عامل ستی می‌باشد و بدین جهت از جمله قندهای ستی به‌شمار می‌رود و ستوهگروز نامیده می‌شود. فرمول گسترده فروکتوز را می‌توان به‌صورت زیر نشان داد:



D - (-) - فروکتوز

این فرمول نشان دهنده وجود ۳ اتم کربن نامتقارن و در نتیجه امکان پیدایش ۸ ایزومر نوری است که فروکتوز معمولی یکی از این هشت ایزومر به‌شمار می‌رود. فروکتوز نیز می‌تواند به‌صورت حلقوی درآید. در این مورد برخلاف گلوکز که حلقه‌ای شش گوش دارد، حلقه‌ای پنج گوش تشکیل می‌شود.

۱۷- دو قندی‌ها :

گلوکز و فروکتوز را قند ساده می‌دانیم زیرا نمی‌توان آنها را یدرولیز کرد. به عبارت دیگر از یدرولیز آنها قند ساده‌تری به دست نمی‌آید. این نوع قند را يك قندی یا مونوساکارید (monosaccharide) می‌نامند. عده‌ای از یدراتهای کربن از دو مولکول قند ساده تشکیل شده‌اند و از یدرولیز آنها دو مولکول قند ساده به دست می‌آید. ساکارز $C_{12}H_{22}O_{11}$ یا قند معمولی (Sucrose) یکی از دو قندی‌های یادی ساکاریدها (disaccharide) است و در اثر یدرولیز به دو مولکول قند ساده یعنی يك مولکول گلوکز و يك مولکول فروکتوز تبدیل می‌شود.

از دو قندی‌های مهم دیگر **لاکتوز** (Lactose - قند شیر) و **مالتوز** (maltose) را نام می‌بریم. لاکتوز در اثر یدرولیز به دو مولکول قند ساده یعنی گلوکز و دیگری گالاکتوز (galactose) تبدیل می‌شود در صورتیکه از یدرولیز يك مولکول مالتوز فقط دو مولکول گلوکز به دست می‌آید.

۱۸- چند قندی‌ها (پلی ساکاریدها Polysaccharides):

نشاسته و سلولز پلی‌مرهای گلوکز هستند و به همین دلیل بر اثر یدرولیز به چندین مولکول گلوکز شکسته می‌شوند. نشاسته و سلولز برخلاف گلوکز بی‌مزه هستند و در آب حل نمی‌شوند.

نشاسته $(C_6H_{10}O_5)_n$ ، در بسیاری از سلولهای گیاهی به عنوان ذخیره گیاهی یافت می‌شود. سبب زمینی، ذرت، برنج و غیره منبع استخراج نشاسته هستند. چنانچه نشاسته را یدرولیز کنند، به مالتوز که یکی از دو قندی‌هاست تبدیل می‌شود. چنان‌که دیده شد از یدرولیز مالتوز نیز دو مولکول گلوکز به دست می‌آید. از یدرولیز نشاسته بر اثر جوشاندن با اسیدهای معدنی رقیق، مستقیماً گلوکز به دست می‌آید.

سلولز (Cellulose)، نیز مانند نشاسته دارای فرمول کلی $(C_6H_{10}O_5)_n$ است و از سازنده‌های اصلی چوب و الیاف نباتی چون پنبه و کف به شمار می‌رود.

سلولز به مقدار قابل توجهی به وسیله حیوانات مصرف می‌شود ولی عده معدودی از آنها آنزیم‌هایی دارند که می‌توانند سلولز را به يك قندی‌ها بشکنند تا قابل جذب حیوان باشد. سلولز در نتیجه یدرولیز اسیدی به گلوکز تبدیل می‌شود. بعضی از میکرو اورگانیزم‌ها می‌توانند سلولز را به اجزاء کوچک‌تر تجزیه نمایند. همین میکرو اورگانیزم‌ها مسئول تخمیر مواد سلولزی هستند که در نتیجه متان و گاز دی‌اکسید کربن تشکیل می‌گردد.

سلولز موارد کاربرد فراوانی دارد و در تهیه کاغذ، فیلم‌های مختلف، مواد پلاستیکی و مواد منفجره

به کار می رود. مقدار قابل توجهی استات سلولز را از اثر اسید استیک، انیدرید استیک و اسید سولفوریک غلیظ بر سلولز به دست می آورند.

نیترات سلولز را نیز از اثر اسید نیتریک و اسید سولفوریک بر سلولز تهیه می کنند. نیترات سلولز در تهیه بعضی از مواد پلاستیکی مصرف می شود ولی بسیار قابل اشتعال است. تری نیترات سلولز به عنوان ماده منفجره مصرف می شود (پنبه باروتی).

همان طور که اشاره شد، نشاسته و سلولز هر دو در اثر ئیدرولیز به گلوکز تجزیه می شوند ولی باید توجه داشت که میان این دو ترکیب تفاوت مهمی از نظر ساختمانی وجود دارد (منظور چگونگی پیوند مولکولهای گلوکز با یکدیگر است). ظاهراً در سلولز، مولکولهای β -گلوکز به یکدیگر پیوند یافته و در نشاسته، مولکولهای α -گلوکز به یکدیگر متصلند.

پرسش و تمرین

۱- اگر از ۱- پروپانول به کمک اسید سولفوریک غلیظ آب بگیریم چه ماده ای به دست می آید؟

اگر ماده حاصل را مجدداً در حضور اسید سولفوریک با آب ترکیب کنیم چه ماده ای تولید خواهد شد؟ واکنش های لازم را بنویسید.

۲- از تأثیر ۳/۷ گرم الکل یک عاملی سیر شده با سدیم، 560°C گاز ئیدروژن در شرایط متعاری آزاد شده است. جرم مولکولی و فرمول مولکولی الکل را مشخص کنید و گسترده کلید ایزومرهای آن را بنویسید.

۳- نقطه جوش استالدئید 21°C ، اتانل 78°C و اتیلن گلیکول 197°C است. چه علتی برای تفاوت زیاد نقطه جوش این سه ماده در نظر می گیرید؟

۴- الکل های زیر را بر حسب کم شدن سرعت واکنش آن ها با اسید کلریدریک در مجاورت کلریدروی مرتب کنید: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ، $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3$ ، $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$



۵- یک ماده شیمیایی به فرمول $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ در واکنش با سدیم ئیدروژن آزاد می کند و با اسید کلریدریک و کلرید روی به سرعت شیری رنگ می شود. فرمول ساختمانی و نام آن را مشخص کنید.

۶- مقیاسی از یک محلول گلوکز ۱۰۸ گرم در لیتر را تخمیر الکلی کرده ایم. درجه الکلی مایع تولید شده را حساب کنید ($D=0.78$).

۷- از اکسیداسیون 100°C متیل الکل خالص ($D=0.78$)، ۱۲۰ گرم محلول ۴۵ درصد فرمالدئید به دست آمده است. بازده (راندمان) عمل را حساب کنید.

۸- چرا قوت اسیدی اسید فرمیک از اسیداستیک بیشتر است؟

اسیدهای زیر را به ترتیب قوت اسیدی مرتب کنید و فرمول آنها را بنویسید.

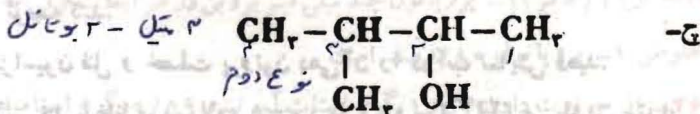
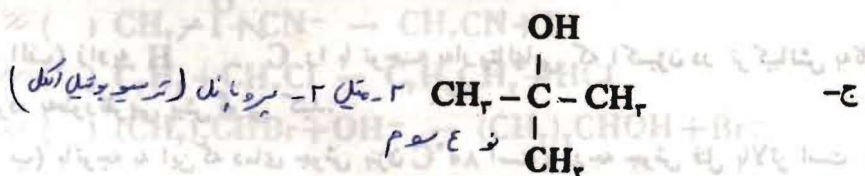
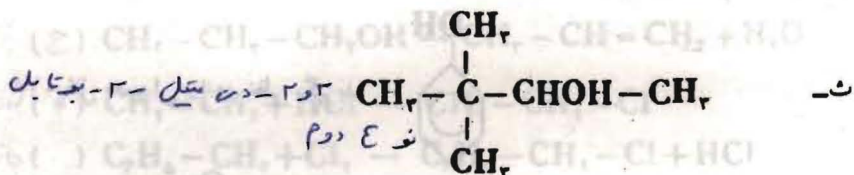
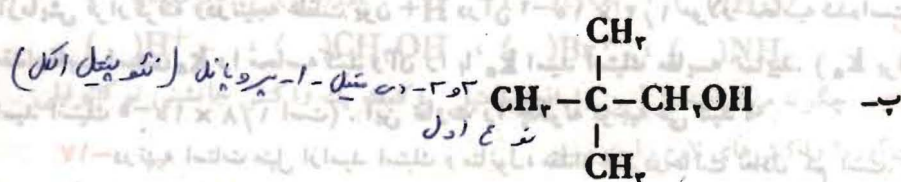
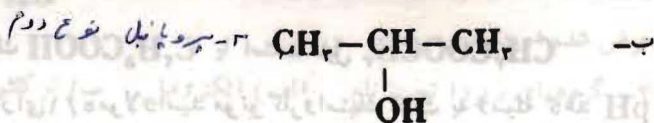
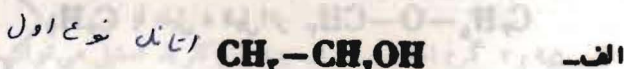
اسیدتری کلرواستیک، اسیدتری فلوئورواستیک، اسیدمونو کلرواستیک.

۹- يك ترکیب شیمیایی با فرمول مولکولی $C_3H_6O_3$ در واکنش با سدیم شرکت

نمی کند ولی در واکنش با محلول سود سوزآور استات سدیم می دهد. فرمول ساختمانی این ماده را مشخص کنید.

۱۰- نام الکل های زیر را بنویسید و آنها را بر اساس نوع الکل تقسیم کنید. کدامیک

از این الکلها دارای ایزومر مؤثر بر نور پلاریزه است؟ چرا؟



۱۱- ماده بی شیمیایی به فرمول $C_4H_{10}O$ بر نور پلاریزه مؤثر است. فرمول

ساختمانی و نام آن را بنویسید.

۱۲- اسیدی است به فرمول $C_6H_{10}O_7$ که برنور پلازیزه مؤثر است. فرمول ساختمانی آنرا مشخص کنید.

۱۳- آنیلین در آب خالص بهتر حل می شود یا آبی که دارای مقدار کمی اسید است؟ چرا؟

۱۴- فرمول گسترده و نام دو ایزومر از هپتان (C_7H_{16}) را بنویسید که دارای کربن نامتقارن باشند.

۱۵- کدام یک از مواد زیر نقطه جوش بالاتری دارد؟ چرا؟

الف- بوتانول $CH_3(CH_2)_3OH$ یا دی اتیل اتر $C_2H_5-O-C_2H_5$

ب- کرزول $C_9H_7 \begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ OH \end{matrix}$ یا متیل ه فیل اتر $C_7H_5-O-CH_3$

پ- اسید پروپانویک C_3H_7COOH یا استات متیل CH_3COOCH_3

۱۶- محلولی که دارای ۱/۵ مولار اسید مونوکلرواستیک است به وسیله کاغذ pH مورد آزمایش قرار گرفته و در نتیجه غلظت یون H^+ در آن 2×10^{-2} مولار محاسبه شده است. مقدار ثابت اسیدی k_a را محاسبه کنید و آن را با k_a اسید استیک مقایسه نمایید. (k_a برای اسید استیک 5×10^{-5} است). این تفاوت را چگونه توجیه می کنید؟

۱۷- در تهیه استات متیل از اسید استیک و متانول، مقدار استر در حالت تعادل کم است. با توجه به اصل لوشاتلیه. چگونه می توان مقدار استات متیل را زیاد کرد؟



۱۸- فنل معمولی را در نظر بگیرید.

الف) زاویه $C-O-H$ را با توجه به اریتمالهایی که اکسیژن در ترکیباتش به کار می برد، به طور تقریبی پیش گویی کنید.

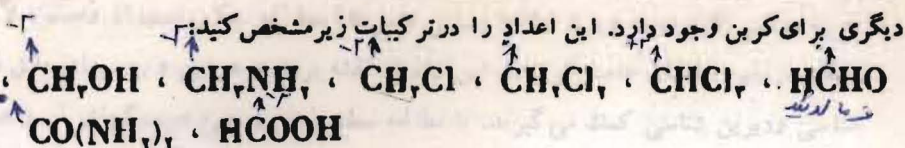
ب) با توجه به این که دمای جوش بنزن $80^\circ C$ است، درجه جوش فنل بالاتر است یا پایین تر؟ نظر خود را توجیه کنید.

پ) معادله یونیزاسیون فنل و خصلت پروتون دهی آن را در آب نمایش دهید.

ت) در محلول آبی فنل با غلظت ۱ مولار، $[H^+] = 1.1 \times 10^{-5}$ می باشد. مقدار k_a آنرا محاسبه کنید.

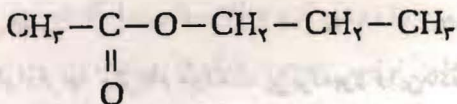
۱۹- بالاترین عدد اکسیداسیون اتم کربن در CO_2 و پایین ترین عدد اکسیداسیون آن در

CH_4 است. بین این دو حد، در ترکیباتی که فقط یک اتم کربن داشته باشند، اعداد اکسیداسیون



۲۰- نام استر زیرو فرمول اسید و الکل را که برای تهیه آن به کار رفته است،

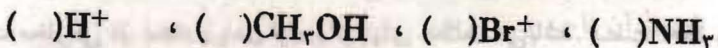
بنویسید:



۲۱- ۲/۹۵ گرم استامید را از چند گرم کلرید استیل می توان تهیه کرد؟ بازده عمل صد

درصد فرض شده است.

۲۲- گروههای زیر را تحت نام الف) الکتروفل (ب) نوکلئوفیل طبقه بندی کنید.

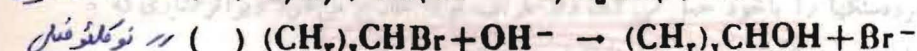
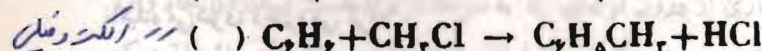
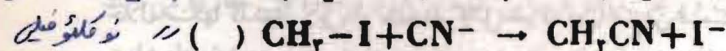
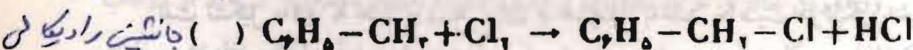
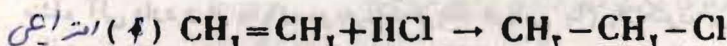
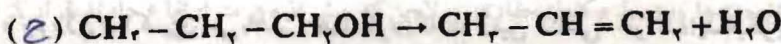


۲۳- چگونه می توان متیل آمین را از یدید متیل به کمک یک واکنش جانشینی نوکلئوفیلی

به دست آورد؟ واکنش های لازم را بنویسید.

۲۴- واکنش های زیر را تحت عنوان های الف) جانشینی (ب) افزایشی (پ) حذفی،

طبقه بندی کنید:



۲۵- از ۱۲/۵ گرم ۱- پروپانول چند میلی لیتر پروپن در شرایط متعارفی به دست می آید؟

درجه خلوص ۱- پروپانول ۸۰ درصد است.

۲۶- از حرارت دادن ۱/۵۴ گرم استات آمونیم، ۵/۵۹ گرم استامید بدست آمده

است. بازده واکنش چند درصد است؟

فصل سوم

برخی صنایع شیمی آلی

صنعت نفت

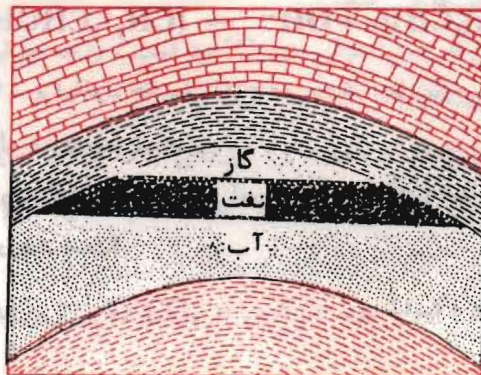
بشراز قرن‌ها پیش به وجود نفت پی برده بود و این ماده روغنی شکل و اعجاب‌آمیز از دیرباز مورد استفاده پیشینیان بوده است. نفت را OIL یا Petroleum (روغن سنگ) می‌نامند. در زبان اوستایی «نپتا» به معنی روغن معدنی است که کلدانیها و عربها آن را از فارسی گرفته و نفت خوانده‌اند.

هم اکنون بیش از دوسوم انرژی مصرفی جهان از نفت تأمین می‌شود. همچنین بیش از نیمی از ترکیبات آلی شناخته شده از فرآورده‌های نفتی به دست می‌آیند.

نفت مخلوطی از تعداد زیادی تیدروکربنهای مختلف می‌باشد. قسمت اعظم مواد تشکیل دهنده نفت شامل آلکانها (تیدروکربنهای زنجیری سیر شده)، سیکلو آلکانها (تیدروکربنهای حلقوی سیر شده) و تیدروکربنهای معطر (آروماتیکها) می‌باشد. بدیهی است که نسبت این مواد در نفت استخراج شده از نقاط مختلف زمین متفاوت است.

نفت علاوه بر تیدروکربنهای مختلف، کم و بیش دارای ترکیباتی از عناصر دیگر مانند گوگرد، نیتروژن و اکسیژن می‌باشد. همانطوریکه در زمین شناسی خوانده‌اید می‌گویند نفت منشاء آلی دارد و از بقایای موجودات کوچک دریایی بنام پلانکتون بوجود آمده است.

نفت تشکیل یافته به علت مایع بودن و همچنین به علت خاصیت موئینگی محیط خود از خلال سنگها گذشته، زیر یک طبقه غیر قابل نفوذ، در بالاترین قسمت یک چین خوردگی که تاقدیس نامیده می‌شود، ذخیره می‌گردد.



اکتشاف نفت - چون معمولاً نفت در اعماق زمین وجود دارد، برای کندن چاه و دسترسی به آن هزینه هنگفتی لازم است و باید قبلاً با وسایل علمی تا آنجا که ممکن است از وجود لایه‌های نفتگیر در زمین اطمینان حاصل کرد. در این راه از نقشه برداری هوایی و بررسی‌های دقیق زمین‌شناسی و دیرین‌شناسی کمک می‌گیرند. با مطالعه سطح زمین و چین خوردگی‌های آن و همچنین مطالعه روی فسیلهای موجود، پیش‌بینی‌های ارزشمندی در باره لایه‌های زیر زمینی يك منطقه صورت می‌گیرد. به کمک بررسی‌های ژئوفیزیکی بد وسیله نقل سنجی و لرزه‌نگاری نیز می‌توان با اطمینان بیشتری ساختمان تحت‌الارضی زمین را روشن کرد و ناقدیسهایی را که در زیر لایه‌های سطحی از نظر پنهان هستند معلوم کرد و به این ترتیب به وجود نفتگیرها پی برد.

اساس لرزه نگاری به این ترتیب است که برای اکتشاف منابع نفت به وسیله انفجار دینامیت در زمین، لرزه مصنوعی ایجاد می‌کنند. امواج حاصل بر اثر انفجار در زمین پائین رفته و پس از برخورد با طبقات مختلف زمین منعکس می‌شوند و به روی زمین بازمی‌گردند و دستگاه‌های لرزه‌نگار آنها را ثبت می‌کند.

با تفسیر و مطالعه خطوط روی نوار دستگاه، به ساختمان تحت‌الارضی و در نتیجه به امکان وجود منابع نفت در آن ناحیه پی می‌برند.

باید دانست که اعمال فوق فقط ساختمان طبقات زیر زمین را مشخص می‌کند. وجود یا عدم نفت در هر ناحیه فقط با کندن چاه معلوم می‌شود.

حفاری - برای حفر چاه از متدهای دواری استفاده می‌کنند که کار آنها مانند متدهای معمولی است.

این متدها در وسط دکل‌های حفاری بولادین که بیش از ۵ متر ارتفاع دارند، قرار گرفته‌اند و به وسیله موتورهای بسیار قوی می‌گردند و زمین را حفر می‌کنند.

برای بیرون آوردن خاک و خرده سنگهای تراشیده شده و خنک نگه داشتن سر مته از دوغاب مخصوصی که از نوعی گل و آب و برخی مواد شیمیایی تهیه می‌شود و آن را گل حفاری می‌نامند استفاده می‌کنند. این گل حفاری از درون لوله‌ای که به سر مته مربوط است به درون چاه وارد می‌شود و خرده سنگها را با خود حمل می‌کند، و از اطراف لوله خارج می‌شود و بر اثر فشاری که بر دیواره چاه وارد می‌کند از ریزش آن جلوگیری می‌نماید.

وقتی که مته به لایه نفت‌دار نزدیک می‌شود حبابهای گاز و آثار نفت در گل حفاری ظاهر می‌شود. در این موقع لوله‌ای به درون چاه می‌فرستند و خروج نفت را با شیرهایی در بالای آن کنترل می‌کنند.

معمولاً فشار درونی چاه نفت کافی است که نفت را سالها بیرون براند ولی هرگاه فشار کافی نباشد از تلمبه استفاده می‌کنند.

با به کار بردن تکنیکهای جدید، توانسته اند چاههایی به عمق ۸ کیلومتر نیز حفر کنند. همچنین با نصب سکوهای شناور و دکلهای جدید حفاری در دریا، امکان حفر چاههای نفت در نقاطی که عمق آب در آن بیش از ۲۰۰ متر است فراهم گردیده است.

به علت فشار زیاد درون حفره نفتی، مقدار زیادی از گاز در نفت خام حل شده است. به همین دلیل نفت خامی را که از چاه بیرون می آید قبل از انتقال دادن به پالایشگاه، ابتدا به دستگاه تفکیک مخصوصی می برند تا قسمت اعظم گازهای سبک و آب نمک آن را جدا سازند. گازی که مستقیماً از چاههای نفت خارج می شود با گازی که به این وسیله از نفت خام تفکیک می گردد، پس از تصفیه به صورت گاز طبیعی به وسیله شبکه گاز رسانی برای مصارف سوخت و صنایع پتروشیمی توزیع می شود.

گاز طبیعی نفت مخلوطی از هیدروکربنهای سیر شده سبک مانند متان، اتان و اندکی پروپان و بوتان است. قسمت عمده این گاز، متان و مقدار کمتری اتان می باشد. در این گازها لبا آثاری از نیتروژن، دی اکسید کربن و گاهی سولفید هیدروژن و هلیوم وجود دارد.

هم اکنون اقدامات دامنه داری برای توسعه بهره برداری از منابع گاز و گسترش شبکه های گاز رسانی در شهرها و روستاهای مختلف کشور بعمل می آید. در کشور جمهوری اسلامی ایران، تعداد منازل و کارخانجاتی که از گاز طبیعی استفاده می کنند رو به افزایش است و در نظر است که تمام مردم ایران اعم از روستایی و شهری بتوانند از گاز طبیعی استفاده نمایند.

پالایش نفت - پالایش نفت مجموعه عملیاتی است که به وسیله آنها بسیاری از مواد گوناگون از جمله **بنزین**، **نفت سفید**، **نفت گاز** (**گازوئیل Gasoil**)، **گریس**، **قیر** و غیره از نفت خام به دست می آید.

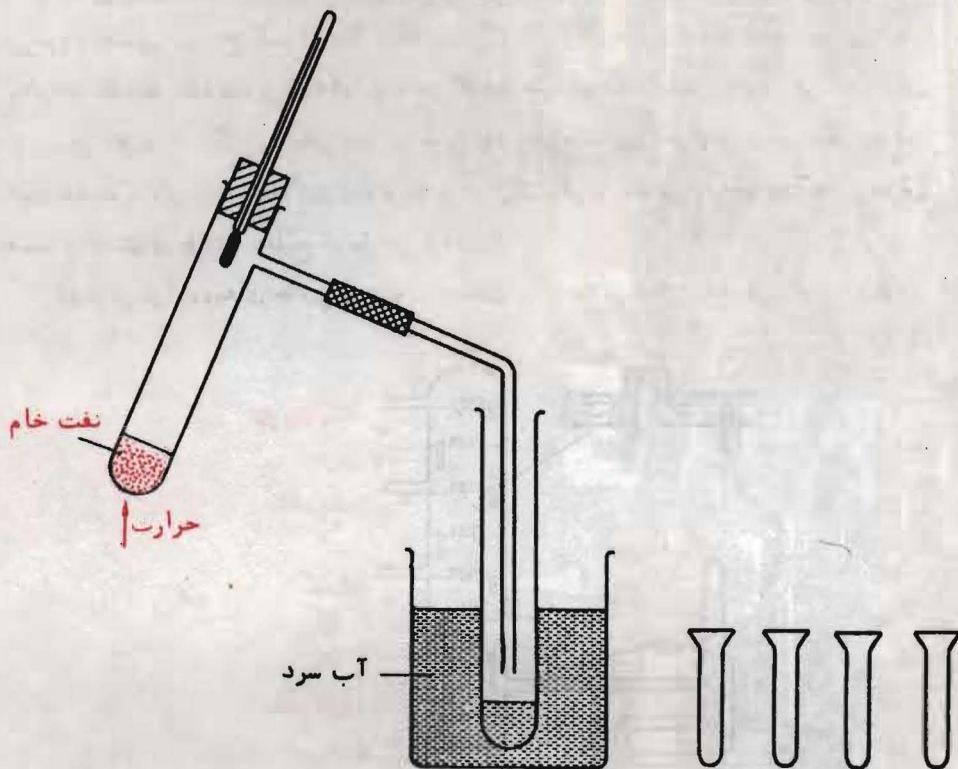
عملیات اساسی پالایش را به سه دسته کلی می توان تقسیم کرد. عمل جدا کردن، عمل تبدیل و عمل تصفیه فرآورده های نفتی:

الف- جدا کردن مواد - همان طور که گفته شد، نفت خام مخلوطی از هیدروکربنهای گوناگون است. برای آن که بتوانیم از آنها استفاده کنیم باید آنها را تا حد مطلوب از یکدیگر جدا کنیم. جدا کردن موادی که با هم مخلوط هستند به طرق مختلف امکان پذیر است.

در صنعت نفت، مخلوط هیدروکربنها را حرارت داده تبخیر می کنند. آنگاه بخارات حاصل را در دستگاهی که برج تقطیر نامیده می شود، در دماهای متفاوت به مایع تبدیل می کنند و در نتیجه

به فرآورده‌های گوناگونی می‌رسند. این عمل را **تقطیر جزء به جزء - Fractional Distillation** می‌نامند.

آزمایش - ابزار و مواد مورد نیاز - دستگاهی مطابق شکل، نفت خام، در حدود ۲ یا ۳ سانتیمتر مکعب نفت خام را در لوله بریزید و یک تکه پنبه نسوز در لوله وارد کنید تا نفت خام به وسیله آن جذب شود. دستگاه را به ملایمت حرارت دهید و محصولات تقطیر را در لوله‌های جداگانه



با توجه به درجه دماسنج جمع آوری کنید

لوله شماره ۱ تا دمای 70°C

لوله شماره ۲ دمای 70°C تا 130°C

لوله شماره ۳ دمای 130°C تا 180°C

لوله شماره ۴ دمای 180°C تا 240°C

لوله شماره ۵ باقیمانده

با توجه به رنگ و بوی هر یک از محصولات، چند قطره از هر یک را در شیشه ساعتی بریزید

و شعله‌ای به آن نزدیک کنید. کدام یک آسانتر شعله‌ور می‌شود و با دود کمتری می‌سوزد؟

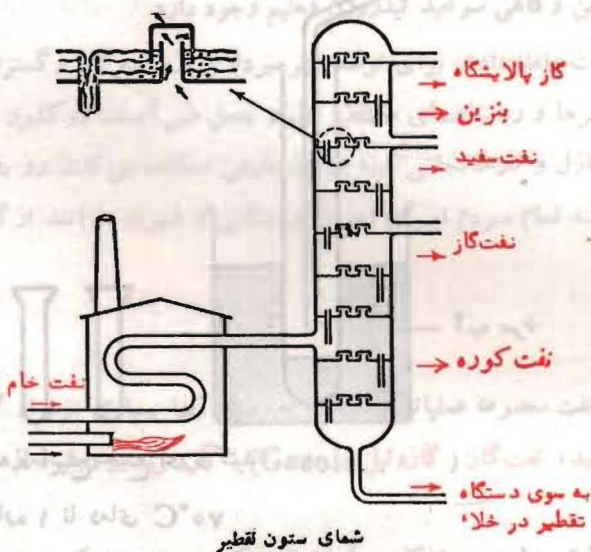
هر یک از این فرآورده‌ها خود مخلوطی از ژیدروکربنهای مختلفی است که نقطه جوش نزدیک

به هم دارند.

در پالایشگاه در نخستین مرحله تقطیر، نفت خام را درون لوله‌هایی در کوره مخصوصی تا حدود 350°C گرم می‌کنند. در این دما بخشی از اجزاء فرارتر آن می‌جوشد و بخش دیگری همچنان به صورت مایع باقی می‌ماند. مخلوط را به برج تقطیر جزء به جزء هدایت می‌کنند. مایع داغ به سوی درجه پائینی برج سرازیر می‌شود.

بخش تبخیر شده نیز روانه طبقات بالایی برج می‌شود. در هر طبقه که معمولاً سینی نامیده می‌شود، چندین سوراخ که از بالا با کلاهک یا فنجان معکوسی پوشانده شده وجود دارد. بخارات متصاعد شده در زیر کلاهکها با مایعی که قبلاً متراکم شده است برخورد می‌کند. بدین ترتیب مولکولهای سنگین‌تر بخار در مایع سینی باقی می‌ماند و مولکولهای سبکتر بالا می‌رود. چون طبقات بالاتر برج دمای کمتری دارند، مواد فرارتر مرتباً بالاتر رفته و موادی که دیرجوش هستند در بخشهای پائینتر به مایع تبدیل می‌گردند.

مهمترین فرآورده‌های حاصل از طبقات مختلف برج مطابق شکل شامل مواد زیر است:

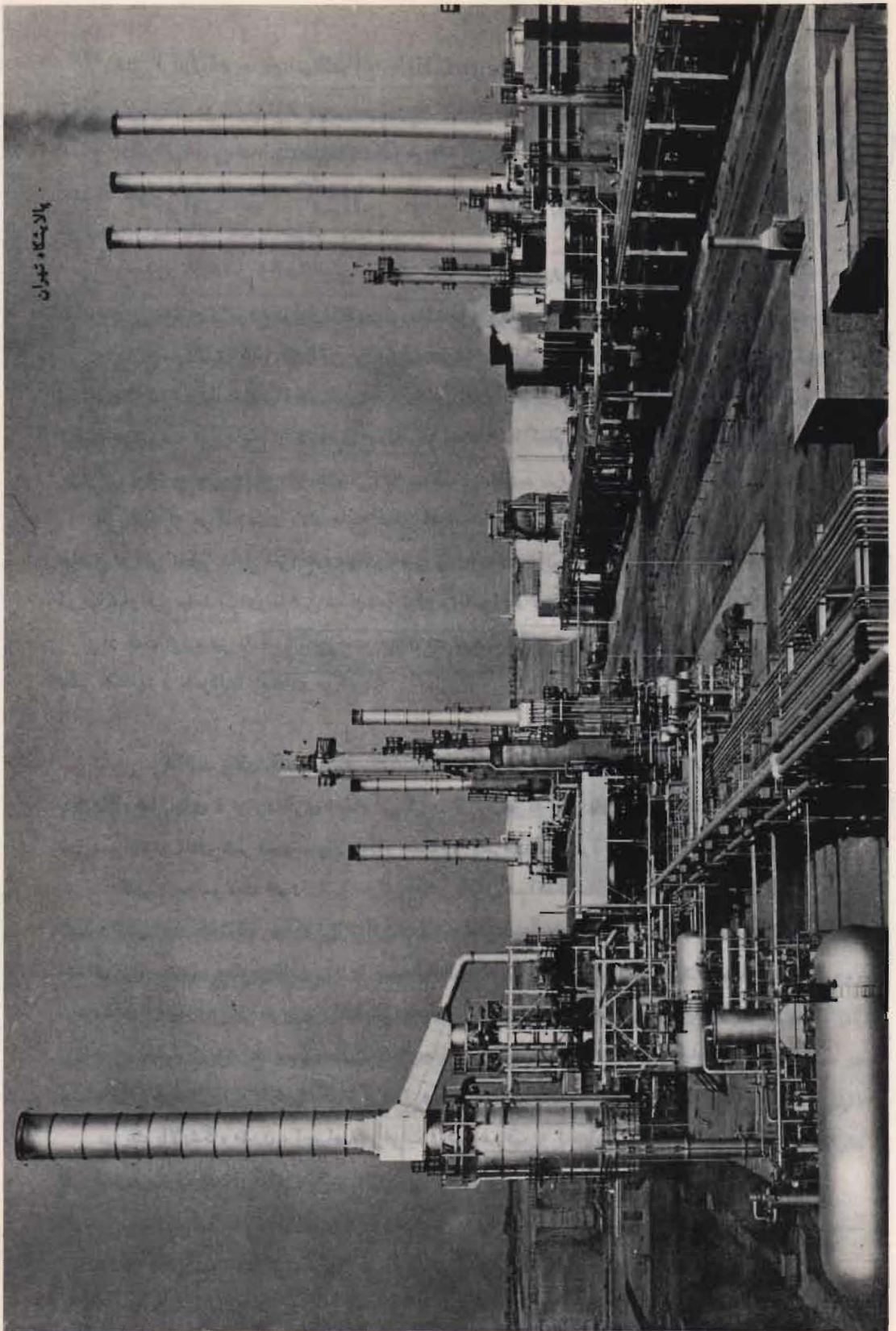


۱- گازهای سبک پالایشگاه و بنزین - با سرد کردن این مخلوط، بنزین به مایع تبدیل شده

از گازها جدا می‌گردد. بخشی از این گازها که اغلب شامل متان و اتان بوده و قابل تبدیل به مایع نیستند در پالایشگاه به عنوان سوخت به مصرف می‌رسد. بخش دیگر را که شامل پروپان و بوتان است، در دمای معمولی بر اثر فشار به مایع تبدیل کرده در بشکه‌های فولادی به عنوان گاز سوختنی به مصرف سوخت خانگی می‌رسانند.

۲- برش بنزین - این برش از ئیدروکربنهای تقطیر شده شامل ئیدروکربنهای سبک با

نقطه‌های جوش مختلف است که حداکثر نقطه جوش آنها در حدود 175°C درجه سانتیگراد می‌باشد.



بخش فرارتر آن به نام اترنفت (Petroleum Ether) به عنوان حلال مواد آلی و

بقیه به صورت بنزین هواپیما و بنزین موتورهای انفجاری مصرف می‌شود.

۳- برش نفت سفید (Kerosine) - حداکثر نقطه جوش این ئیدروکربنها که از دسته

قبلی سنگین تر هستند. در حدود 25°C است. نفت سفید معمولاً در چراغها و بخاریها و به عنوان

سوخت هواپیماهای جت به مصرف می‌رسند.

۴- برش ۳ گازوئیل (نفت ۳از)- حداکثر نقطه جوش ئیدروکربنهای این برش در حدود

350°C می‌باشد و در انواع موتورهای دیزلی مانند موتورهای مولد برق و لکوموتیو مصرف می‌شود.

مایع جمع آوری شده در پائین برج را، در فشار معمولی تقطیر نمی‌کنند زیرا تبخیر آن

به دمای بالاتری نیاز دارد که در این دما، بخشی از ئیدروکربنهای آن به مولکولهای کوچکتر

شکسته می‌شود. این مایع را در برج دیگری تحت فشار کم تقطیر می‌کنند (معمولاً آن را

تقطیر در خلا می‌نامند).

می‌دانید که هرگاه فشار روی مایع کمتر باشد، در دمای پائین تر می‌جوشد. فرآورده‌های

حاصل از این تقطیر شامل انواع روغنهای ماشین (روغنهای روان کننده برای چرخها و دنده‌ها)،

مومها (پارافین جامد برای ساختن شمع، عایقها و اکسها)، نفت کوره، همچنین قیر می‌باشد.

از نفت کوره نیز به عنوان سوخت ارزان در نیروگاههای تولید برق و بسیاری موارد دیگر

نظیر حمامها و نانواینها استفاده می‌شود.

ب- تبدیل - فعالیت پالایشگاهها منحصر به تفکیک نفت خام به اجزای آن نمی‌باشد. در

پالایشگاه فعلیهای فراوان دیگری انجام می‌گیرد. از آنجا که نیاز بازار مصرف فرآورده‌های

نفتی همواره در حال تغییر است، پالایشگاه همگام با پیشرفت صنعت و تحولات اقتصادی ناگزیر

است که کیفیت محصولات خود را با خواسته‌های بازار هم‌آهنگ سازد و همواره بر حسب نیاز،

تغییر و تبدیلی در ساختمان مولکولی فرآورده‌ها و مشخصات آنها به عمل آورد. برای مثال در

ابتدای قرن بیستم، بیشترین نیاز مردم به نفت سفید بود که برای روشنایی به کار می‌رفت. با توسعه

موتورهای انفجاری نیاز به بنزین افزایش یافت. از سوی دیگر با دسترسی به الکتریسیته ارزان

نیاز به نفت سفید کم شد. در بیست سال گذشته مجدداً با مصرف روز افزون نفت سفید در موتورهای

جت، نیاز به نفت سفید با کیفیت گوناگون و ویژه افزایش یافت.

در يك پالایشگاه مدرن، اجزاء نامرغوب و کم مصرف به اجزاء مرغوب تبدیل می‌گردد.

از یکسو می‌توان مولکولهای سنگین نفتی مانند مولکولهای گازوئیل را به مولکولهای سبکتری

چون بنزین خرد کرد و از سوی می‌توان دو یا چند مولکول موجود در يك فرآورده سبک و

فرار را با یکدیگر ترکیب کرد و مولکولهای سنگین تری به وجود آورد. این نوع «بازی با

مولکولها» و تبدیل نوعی به نوع دیگر از مهمترین فعالیت‌های پالایشگاه نفت می باشد.

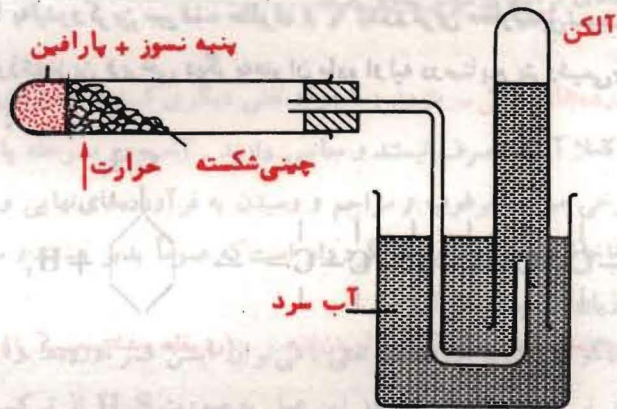
یکی از مهمترین تبدیلهای در صنعت نفت، **کراکینگ** نام دارد. در عمل کراکینگ، مولکولهای بزرگ به مولکولهای کوچک درهم شکسته می شوند. می توان واکنش زیر را مثالی از کراکینگ دانست:



هتان (تیدروکربن سیر شده) پنتن (تیدروکربن سیر نشده) دودکان (در نفت مفید)

عمل کراکینگ ممکن است در اثر حرارت و فشار، بدون کاتالیزور و یا به کمک کاتالیزور صورت بگیرد. هرگاه کراکینگ فقط به وسیله حرارت انجام بگیرد، آن را کراکینگ حرارتی می گویند که در دمای بالاتر انجام می گیرد و در قدیم بیشتر مورد استفاده بوده است، و هرگاه به کمک کاتالیزور انجام گیرد **کراکینگ کاتالیزوری** نامیده می شود.

آزمایش - ایزار و مواد مورد نیاز - دستگاهی مطابق شکل، چند تکه پارافین جامد (شمع پارافینی).



چند تکه پارافین جامد در لوله آزمایش بریزید و کمی آن را گرم کنید و یک تکه پنبه نسوز روی آن قرار دهید تا کاملاً پارافین ذوب شده را به خود جذب کند. چند تکه چینی شکسته روی آن بریزید و دستگاه را مطابق شکل نصب کنید. دستگاه را حرارت دهید و بخارات حاصل را در سطح آب جمع آوری کنید. در این عمل مولکولهای سنگین شکسته شده و مقداری تیدروکربن اتیلنی تولید می کند. برای پی بردن به وجود تیدروکربن اتیلنی چند قطره آب برم در لوله دارای گاز بریزید. چه تغییری ایجاد می شود؟

در حال حاضر تقریباً اغلب اعمال صورت گرفته در کراکینگ حرارتی را می توان با استفاده

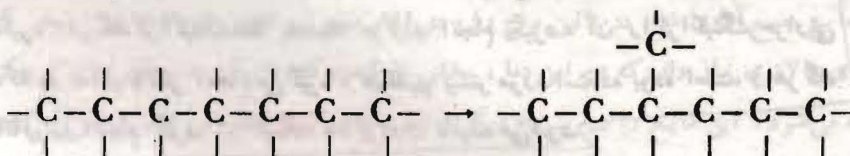
۱- کراکینگ (Cracking) به معنی خورد کردن

از کاتالیزور در دمای کمتر و فشار پائین تر انجام داد. این کاتالیزورها اغلب از نوع سیلیس یا آلومین هستند.

امتیاز مهم کراکینگ کاتالیزوری، امکان تغییر شرایط و کنترل محصولات بر حسب دلخواه و تهیه انواع فرآورده‌های مرغوبتر و گرانبهاتر است. مثال تبدیلهای انجام یافته در کراکینگ کاتالیزوری به قرار زیر است.

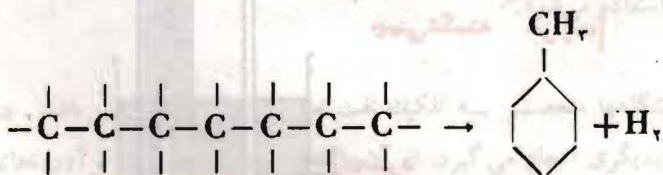
۱- تبدیل به ایزومر - در این روش می‌توان ئیدروکربنهای زنجیری بدون شاخه فرعی

را به ئیدروکربنهای شاخه‌دار تبدیل کرد.

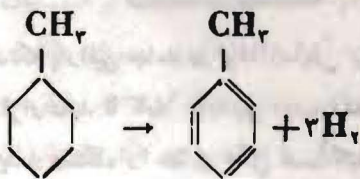


۲- حلقوی کردن - با گرفتن ئیدروژن از یک ئیدروکربن زنجیری سیر شده بدون شاخه

فرعی می‌توان آن را به ئیدروکربن سیر شده حلقوی و یا ئیدروکربن معطر تبدیل نمود. برخی از این ترکیبات برای بهسوزی بنزین و برخی دیگر به عنوان ماده اولیه در صنایع پتروشیمی به کار می‌روند. مثال این واکنش‌ها:



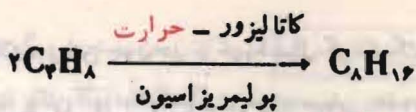
متیل سیکلو هگزان (ترکیب سیر شده حلقوی)



تولون (ترکیب معطر)

پولیمریزاسیون و الکیلاسیون - با توجه به فراوانی گازها و فرآورده‌های سبک حاصل از

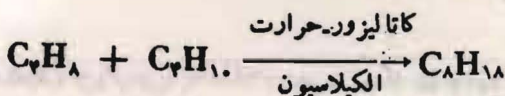
اعمال کراکینگ می‌توان از نوع دیگری واکنش استفاده کرد که در آن مولکولهای کوچکتر با یکدیگر ترکیب می‌شوند و مولکولهای بزرگتری به وجود می‌آیند. در پولیمریزاسیون از ترکیب فرآورده‌های گازی شکل یکنواخت سبک می‌توان سوخت بنزینی مایع تهیه نمود. مثال آن ترکیب دومولکول ئیدروکربن سیر نشده بوتن با یکدیگر است:



یکی از ایزومرهای اکتن بوتن

با عمل هیدروژناسیون می‌توان اکتن حاصل را به ایزومری از اکتان C_8H_{18} که یک هیدروکربن سیر شده است تبدیل کرد.

در الکیلاسیون می‌توان یک هیدروکربن سیر نشده مانند بوتن را با یک هیدروکربن سیر شده مانند ایزوبوتان ترکیب کرد و هیدروکربنی مانند ایزواکتان تهیه نمود.



ایزواکتان ایزوبوتان (سیر شده) بوتن (سیر نشده)


بنابراین با اجرای اعمال گوناگون فوق می‌توان گازهایی که از تقطیر یا از چاههای نفت به دست می‌آیند، همچنین گازهایی را که از کراکینگ حاصل می‌شوند به انواع بسیار مرغوب بنزین و فرآورده‌های گرانبهای دیگر تبدیل کرد.


ج - تصفیه فرآورده‌های نفتی - بنزین یا مواد نفتی دیگری که به روشهای تقطیر و غیره به دست می‌آیند کاملاً آماده مصرف نیستند و معایبی دارند. آخرین مرحله پالایش، زدودن ناخالصی‌ها یا برخی مواد نامرغوب و مزاحم و رسیدن به فرآورده‌های نهایی و مرغوب است. یکی از مهمترین ناخالصی‌ها ترکیبات گوگرد دار است که عموماً بدبو هستند و سوختن آنها نیز گازهای سمی و زیان آور پدید می‌آورد.

برای زدودن گوگرد از فرآورده‌های نفتی، می‌توان این فرآورده‌ها را با هیدروژن در مجاورت کاتالیزور ترکیب کرد. گوگرد در این عمل به صورت H_2S از ترکیب آلی حذف می‌شود.

برای بازیافتن گوگرد از H_2S نیز از دستگاههای دیگری استفاده می‌شود.

زدودن نیتروژن و اکسیژن از ترکیبات نفتی نیز با هیدروژن امکان پذیر است. برای مثال

گاز هیدروژن، نیتروژن را از پیریدین  به صورت آمونیاک و همچنین اکسیژن را از فنل

 به صورت آب حذف می‌کند و آنها را به هیدروکربن تبدیل می‌نماید.

علاوه بر این چون در برخی اعمال کراکینگ نوعی ئیدروکربن سیر نشده پدید می آید که از پیوند یافتن آنها با یکدیگر، مواد صمغی به وجود می آید، برای خارج کردن این فرآورده‌ها و همچنین ئیدروکربنهای آروماتیک و قسمتی از ترکیبات گوگردی، مواد نفتی را با SO_2 مایع مجاور می کنند تا مواد ذکر شده در آن حل شده و جدا شود.

با توجه به مجموع اعمال انجام یافته در پالایشگاه می توان پی برد که یک پالایشگاه امروزی در حقیقت یک مجتمع صنعتی پیچیده است که نیاز به آخرین تکنولوژیها در سطح وسیعی از علوم و فنون مختلف دارد.

میزان به‌وزنی بنزین - عدد اکتان - می دانیم که در ماشینهای درون سوز، مخلوط بخار بنزین و هوا درون سیلندر، پس از فشرده شدن، به وسیله جرقه الکتریکی منفجر می شود.

گازهای حاصل در اثر گرمای شدید تولید شده به شدت منبسط شده موجب راندن پیستون می شوند. چنانچه این عمل به طور یکنواخت انجام شود و انفجار به موقع صورت گیرد، فشار به طور مداوم بر پیستونها وارد می آید و موتور خوب و منظم کار می کند. ولی اگر مخلوط قابل احتراق هنگام فشرده شدن یعنی زمانی که هنوز پیستون به نقطه بازگشت نرسیده و قبل از ایجاد جرقه، بر اثر گرمای حاصل از تراکم منفجر شود، ضربدهای بی موقع و نامرتبی بر پیستون وارد می آید و از موتور صدای «تق تق» شنیده می شود. وقتی که موتور دچار تق تق می شود، بنزین به طور کامل نمی سوزد. قدرت موتور کاهش می یابد و ارزش آن زیاد می شود و بالاخره موتور زودتر فرسوده می گردد. بنزین مرغوب آن است که به هنگام احتراق در موتور موجب تق تق نشود.

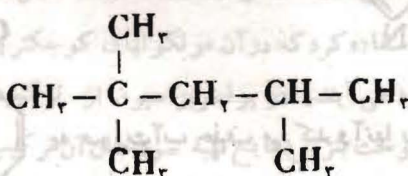
ئیدروکربنهای شاخه دار مانند «ایزواکتان» و ئیدروکربنهای حلقوی سیر شده، همچنین ئیدروکربنهای آروماتیک دیرتر و آرامتر می سوزند و بنا بر این در موتور تق تق ایجاد نمی کنند ولی برعکس ئیدروکربنهای زنجیری بی شاخه مانند هپتان، احتراقی زود و سریعی دارند و بنا بر این سوخت خوبی برای اتومبیل به حساب نمی آیند.

میزان خاصیت ضد تق تق یک سوخت معین از عدد اکتان آن مشخص می شود - عدد اکتان بنزین

عددی است که بطور قراردادی برای «ایزواکتان» که سوخت خوبی است معادل ۱۰۰ و برای هپتان

۱ - اصطلاح تق تق در مقابل اصطلاحات Knocking و Detonation آورده شده است.

۲ - منظور از ایزواکتان در این مورد،



۴، ۲، ۲ - تری متیل پنتان است؛

نرمال که سوخت بسیار بدی است، صفر تعیین شده است. **عدداکتان** هر سوخت دیگری با مقایسه مخلوطی از این دو به وسیله ماشین استاندارد مخصوصی معین می‌شود. مثلاً هر گاه اثر تق تق بنزین معینی با اثر تق تق مخلوط ۱۰ حجم هپتان نرمال و ۹۰ حجم ایزواکتان برابر باشد عدداکتان بنزین مزبور ۹۰ می‌باشد. واضح است که هر چه عدداکتان یک سوخت بیشتر باشد، سوخت بهتری به‌شمار می‌آید.

هنگامی که این قرارداد در مورد عدداکتان به عمل آمد سوختی بهتر از «ایزواکتان» شناخته نشده بود ولی امروزه موادی بهتر از «ایزواکتان» تهیه شده است که عدداکتان آنها از ۱۰۰ نیز تجاوز می‌کند.

به‌طور کلی عدداکتان ئیدروکربنهای زنجیری بدون شاخه فرعی، پائین و ئیدروکربنهای سیر شده حلقوی دارای عدداکتان متوسط می‌باشند، در صورتیکه ئیدروکربنهای زنجیری سیر شده پر شاخه و ئیدروکربنهای معطر عدداکتان بالائی دارند.

با افزودن برخی ترکیبات دیگر به ویژه تترا اتیل سرب $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ به بنزین از خاصیت تق تق آن کاسته می‌شود و عدداکتان آن بالا می‌رود. چون بنزین حاصل از تقطیر یا کراکینگ دارای عدداکتان دقیق و مناسبی نیست معمولاً از تترا اتیل سرب برای تنظیم عدداکتان بنزین تا میزان مناسب استفاده می‌کنند. سرب موجود در این ماده به صورت اکسید سرب درمی‌آید که ممکن است در موتور اتومبیل رسوب کرده باعث آسیبهایی به موتور گردد. برای جلوگیری از رسوب کردن آن، مقداری برمید اتیلن (۱،۲-دی برمواتان) $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ نیز به بنزین اضافه می‌کنند. برمید سرب حاصل به هنگام سوختن بنزین در گرمای موتور تصعید می‌شود و بخارات آن همراه با گازهای احتراق از راه لوله اگزوز خارج می‌شود.

تفاوت بنزین معمولی و بنزین سوپر در عدداکتان آنهاست در کشور ما، عدداکتان بنزین معمولی ۹۰ و بنزین سوپر ۹۷ است. برای بالا بردن عدداکتان در بنزین سوپر معمولاً از روش ایزومریزاسیون استفاده می‌کنند.

تلاشهای انجام شده برای مبارزه با آلودگی هوا - هر چند در گذشته، صنایع را مسئول عمده آلودگی هوا قلمداد می‌کردند ولی اکنون با تعداد روزافزون وسایط نقلیه در سراسر جهان منبع اخیر نقش عمده‌ای در آلودگی هوا ایفا می‌کند و بیشترین درصد را از لحاظ عوامل آلوده کننده محیط زیست دارا می‌باشد. به همین دلیل در چند سال گذشته اقدامات پی‌گیری جهت تعیین استاندارد ضد آلودگی وسایط نقلیه در بسیاری از کشورهای پیشرفته به عمل آمده و در حال اجراست. یکی از اقدامات، کاهش تدریجی میزان تترا اتیل سرب طی ۱۰ سال گذشته رسیدن به مرحله قطع نهایی آن است. بدیهی است که اجرای این امر با انجام دادن برخی تغییرات در

کراکینگ و در ساختمان موتور مصرف کننده بنزین صورت می گیرد.

با اجرای قوانین ضد آلودگی و تعیین استانداردهای مخصوص موتور در برخی کشورها تغییرات عمده‌ای در موتورهای بنزینی در حال انجام است که نتایج چشمگیری به شرح زیر نشان داده است.

الف - از میزان ئیدروکربنهای نسوخته در موتور که وارد هوا می‌شود، به نسبت ۸۵ درصد کاسته شده است.

ب - گاز سمی مونوکسید کربن خارج شده از لوله اگزوز به میزان ۶۵ درصد کاهش یافته است.

پ - اکسیدهای نیتروژن به میزان قابل ملاحظه‌ای کم شده است.

کاهش این مواد سمی نتیجه تغییراتی به شرح زیر است:

اولا - در کاربوراتور اتوبیلها تغییراتی داده شده تا بتوانند به صورت خودکار نسبت سوخت به هوا را کنترل کنند.

ثانیا - تبدیل کننده کاتالیزوری در سر راه گازهای خروجی اگزوز نصب گردیده تا ئیدروکربنهای نسوخته و مونوکسید کربن را بسوزانند و اکسیدهای نیتروژن را تجزیه کنند.

ثالثا - سیستم تولید جرقه الکتریکی بهبود یافته است تا احتراق به صورت کاملتری انجام شود.

صنایع پتروشیمی - بیش از نیم قرن از مصرف فرآورده‌های نفتی به صورتی غیر از سوخت

می گذرد^۱. به مرور زمان و با پیشرفت علم و تکنولوژی، انسان تعداد روزافزونی از ئیدروکربنها را به طور خالص از سایر فرآورده‌های نفتی جدا کرده و به مصرف تولید سایر مواد شیمیایی و صنعتی

رسانیده است. صنایع وابسته به نفت را که از مواد نفتی محصولات غیر نفتی تهیه می کنند، صنایع پتروشیمی می نامند. مواد اولیه حاصل از صنعت نفت که برای تهیه سایر فرآورده‌های شیمیایی به کار می رود

مواد پتروشیمی نامیده می شوند.

در حال حاضر از کل ئیدروکربنهای تولیدی در جهان فقط حدود پنج درصد به عنوان مواد

اولیه در صنایع پتروشیمی به مصرف می رسد ولی ارزش فرآورده‌های ساخته شده از این پنج درصد

در حدود ۲ برابر ارزش محصولات نفتی است که از بقیه ۹۵ درصد ئیدروکربنهای تولیدی

به فروش می رسد. بنابراین کاملاً منطقی است که حتی المقدور از مصرف این ئیدروکربنها

به عنوان مولد انرژی جلوگیری به عمل آید و اولویت خاصی برای استفاده از این ذخایر

با ارزش و محدود در دنیا در صنایع پتروشیمی داده شود.

۱- در ۱۹۱۸ در آمریکا از پروپن به دست آمده از مواد نفتی، پروپانول تهیه کردند.

گسترش صنایع پتروشیمی اثرات بسیار چشمگیر و پراهمیتی در پیشرفت اقتصادی ونوسه صنایع و بالابردن سطح تکنولوژی درجهان و در سالهای اخیر در ایران داشته است. به علت تنوع زیاد فرآورده‌های پتروشیمی فقط به آن قسمت از آنها که هم اکنون در ایران در حال تهیه یا مشمول طرح در حال تأسیس است اکتفا می‌کنیم.

فرآورده‌های پتروشیمی کارخانه کود شیمیایی شیراز و مجتمع پتروشیمی بندر امام خمینی. در این دو مجتمع با استفاده از گاز ئیدروژن حاصل از گاز طبیعی و نیتروژن هوا، سالانه صدها هزار تن آمونیاک تهیه می‌شود. آمونیاک حاصل همراه با مواد دیگر برای ساختن مقادیر عظیمی اوره، اسید نیتريك، نترات آمونیم، کودهای مخلوط وغيره به کار می‌رود. در این مجتمعها همچنین مواد دیگری از قبیل کربنات سدیم، فسفات سدیم، گوگرد، اسید سولفوریک و اسید فسفریک نیز تهیه می‌شود.

مجتمع پتروشیمی آبادان - با استفاده از گاز اتیلن و پروپن حاصل از پالایشگاه نفت آبادان، سالانه مقادیر زیادی پلاستیک نوع P.V.C همراه با هزاران تن سودسوزآور و نوعی فرآورده شیمیایی به نام دودسیل بنزن تهیه می‌شود.

چنانکه قبلاً دیدیم از ماده اخیر در کشور ما برای تهیه بودرهای رختشویی (مواد پاک‌کننده غیر صابونی) استفاده می‌کنند. طبق طرح دیگری قرار است انواع فرآورده‌های شیمیایی آروماتیک در آبادان تهیه شود.

مجتمع پتروشیمی ایران که از بزرگترین مجتمع‌های پتروشیمی دنیا خواهد بود عهده‌دار تهیه مقادیر زیادی مواد شیمیایی گوناگون از قبیل مواد زیر می‌باشد:

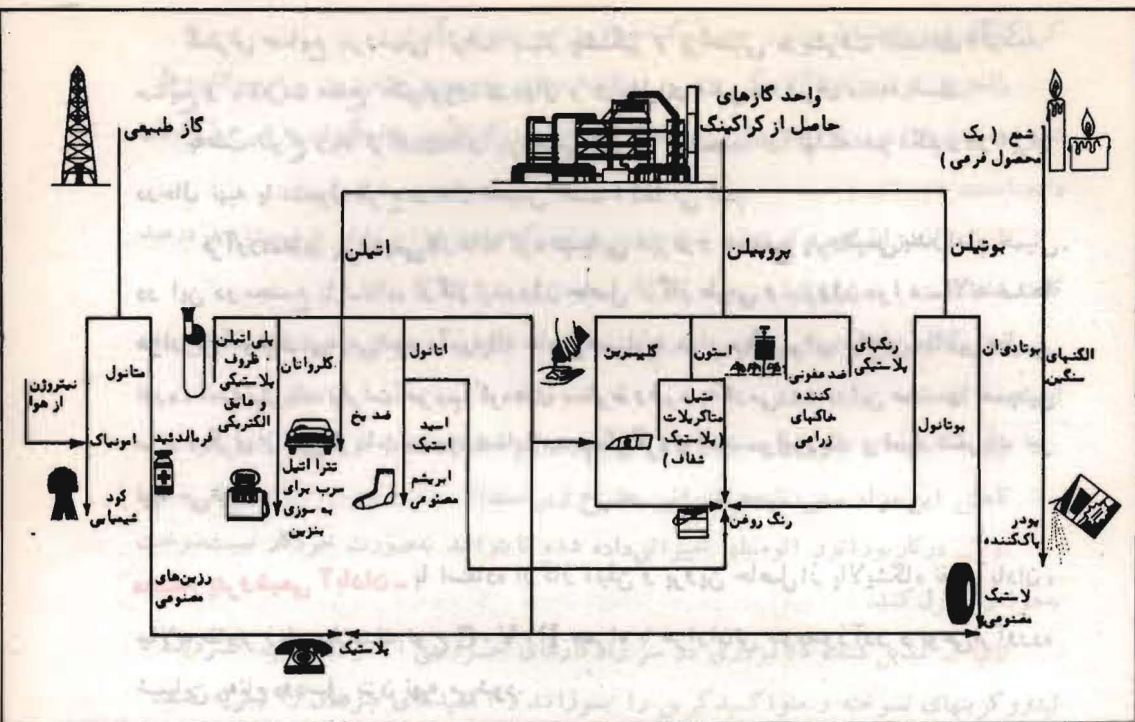
کلرید اتیلن، کلریدوبنیل، پلی اتیلن، پلی پروپیلن، کائوچوی مصنوعی، بنزن، آنیلین و مشتقات آن، سودسوزآور و گاز مایع.

بالاخره باید از کارخانه دوده‌سازی (کربن بلاک) اهواز نیز نام برد که این ماده را از سوختن ناقص گاز طبیعی تهیه می‌نماید. ماده اخیر در رنگسازی و لاستیک‌سازی و برخی صنایع دیگر اهمیت فراوان دارد.

در پایان یادآور می‌شویم که صنایع مهم دیگری چون تهیه سایر انواع پلاستیکها و نایلن‌ها، الیاف مصنوعی، داروهای گندزدا و حشره‌کشها، شامپوها و کرمهای زیبایی، مواد منفجره و غیره نیز وابسته به صنایع پتروشیمی است. شمای صفحه بعد برخی از فرآورده‌های صنایع پتروشیمی را نشان می‌دهد.

پولیمرها - ماکرو مولکولهای مصنوعی

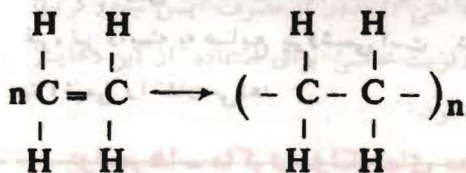
ترکیباتی مانند نشاسته، سلولز و مواد پروتئینی نمونه‌هایی از پولیمهای طبیعی هستند



برخی از مواد فرآورده‌های پتروشیمی حاصل از صنعت نفت

پولیمرها یا ما کرومولکولها، مولکولهایی با جرم مولکولی بسیار زیاد هستند که از بهم پیوستن مولکولهای ساده به وجود آمده‌اند. این مولکولهای ساده اولیه را **مونومر (monomere)** می‌نامند. مثلاً در نشاسته و سلولز مونومر، گلوکز است و در پروتئین‌ها، آمینو اسیدها مونومر، را تشکیل می‌دهند. بسیاری از پولیمرها مهم در طبیعت وجود ندارند و به روشهای آزمایشگاهی تهیه می‌شوند. اکثر آنها از زنجیرهای بسیار طویل تشکیل شده‌اند. در بعضی موارد این زنجیرهای طویل در جهت عرضی نیز با یکدیگر ارتباط دارند.

تعدادی از پولیمرها از ترکیباتی که دارای پیوند دوگانه کربن - کربن می‌باشند به روشی که آن را پولیمریزاسیون افزایشی می‌نامند تشکیل می‌شوند. مثلاً همان‌طور که قبلاً نیز اشاره کردیم، اتیلن تحت فشار زیاد و در حرارت ۱۰۰ تا ۲۰۰ درجه پولیمریزه می‌شود. پولیمر حاصل را پلی‌اتیلن یا پولیتن می‌نامند.

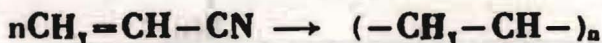


در واکنش بالا ترکیب آنقدر ادامه پیدا می‌کند تا زنجیرهایی متشکل از صدها یا هزارها

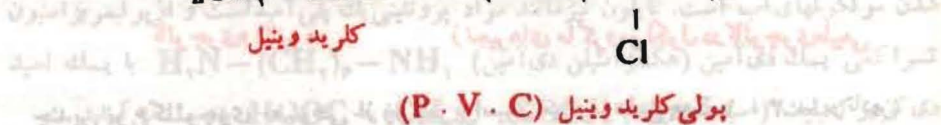
واحد ساختمانی $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ به دست آید. جرم مولکولی پولی اتیلن بین هزار تا بیست هزار تغییر می کند.

پولیمرهای پراهمینی از پولیمریزاسیون مشتقات اتیلن به دست آمده است.

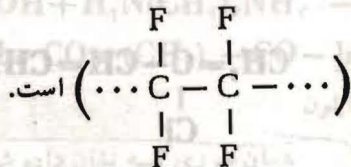
مثلا اورلون (Orlon) و اکریلان (Acrilan) پلیمرهای اکریلونیتریل به فرمول $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ می باشند. ساختمان این پولیمرها به صورت زیر نمایش داده می شود.



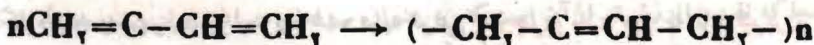
کلریدوینیل $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ از مونومرهای بسیار مهم در تهیه پلاستیکهای وینیلی می باشد.



تفلون نیز که یک ترکیب آلی فلئوئوردار است دارای واحد ساختمانی

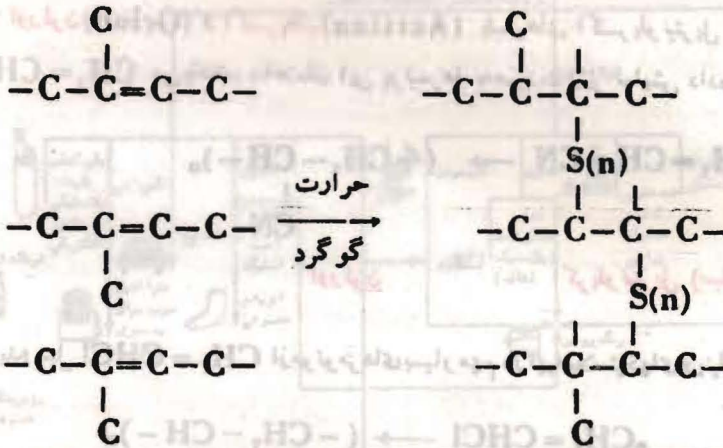


کائوچوی طبیعی پولیمر نیدروکربنی است که در مولکول خود دارای دو پیوند دو گانه است و ۲- متیل - ۱،۳- بوتادین خوانده می شود. کائوچوی طبیعی از زنجیرهای طولی تشکیل شده است که هر یک از بهم پیوستن هزارها مولکول واحد ساختمانی بالاً به وجود آمده است.



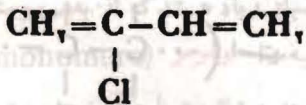
توجه داشته باشید که پولیمر به دست آمده دارای پیوندهای دو گانه است. وقتی این پولیمر را با گوگرد حرارت می دهند، زنجیرهای ماکرومولکول با استفاده از این پیوندهای دو گانه و به کمک پیوندهای گوگردی به یکدیگر متصل می شوند و در نتیجه کائوچو خاصیت کشسانی (لاستیک)

بیشتری پیدا می کند. این نوع کائوچو (لاستیک) را کائوچوی ولکانیزه و این عمل را ولکانیزاسیون (Vulcanization) می نامند.

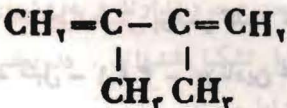


کائوچوی ولکانیزه زنجیرهای ماکرومولکول در کائوچوی طبیعی

چندین نوع کائوچوی مصنوعی از پولیمریزاسیون مونومرهایی چون ۱، ۳- بوتادین $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)$ ، ۲، ۴- کلرو - ۱، ۳- بوتادین (کلروپرن) :



و ۲، ۳- دی متیل ۱، ۳- بوتادین :



به تنهایی و یا مخلوط باهم به دست آمده است.

کلروپرن به سهولت پولیمریزه شده و به نوعی کائوچوی مصنوعی به نام **نوپرن** مبدل میشود.

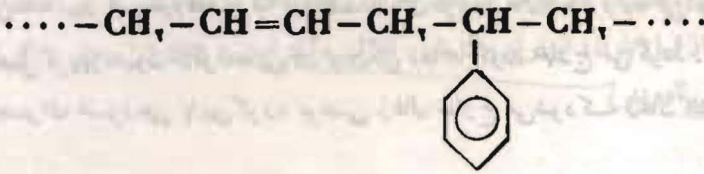
کوپولیمر - اگر دو مونومر مختلف را باهم پولیمریزه کنند، پولیمر به دست آمده را

کوپولیمر و این عمل را **کوپولیمریزاسیون** می نامند. ساختمان و خواص این مواد به نسبت مونومرها

بستگی دارد مثلاً بونا - اس (Buna - S) لاستیکی است که از کوپولیمریزاسیون ۱، ۳-

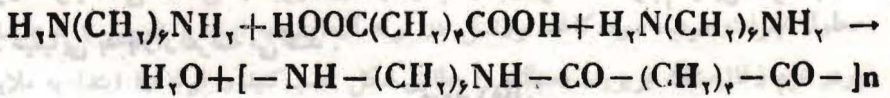
بوتادین با استیرن یا وینیل بنزن $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2)$ به دست آمده است.

قسمتی از ساختمان این کوپولیمر به صورت زیر نمایش داده می شود.



پولیمریزاسیون تراکمی - اگر تعدادی مولکول مونومر با یکدیگر ترکیب شوند و مولکولهای کوچکی مانند آب، آمونیاک و غیره خارج سازند، عمل را پولیمریزاسیون تراکمی می نامند. همان طوری که قبلاً دیدیم نشاسته و سلولز از پولیمریزاسیون تراکمی مولکولهای گلوکز با خارج کردن آب تشکیل شده اند.

به همین ترتیب، پروتئین ها نتیجه پولیمریزاسیون تراکمی تعدادی مولکول آمینو اسید با خارج شدن مولکولهای آب است. نایلون نیز مانند مواد پروتئینی یک پلی آمید است و از پولیمریزاسیون تراکمی یک دی آمین (هگزامیلن دی آمین) $\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}_2$ با یک اسید دی کربوکسیلیک (اسید آدی پیک) $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$ به دست می آید.



نایلون

همان طوری که نشان داده شده است، نایلون یک کوپولیمر تراکمی است زیرا از کوپولیمریزاسیون تراکمی دو مونومر به دست آمده است. دا کرون نیز نوعی کوپولیمر تراکمی است.

صنعت تقطیر زغال سنگ و کک سازی

از آنجا که نفت با ارزش تر از آن است که به عنوان سوخت مصرف شود، بشر مجدداً به فکر استفاده گسترده تر از زغال سنگ افتاده است.

زغال سنگ در طبیعت به اشکال مختلفی وجود دارد که در بسیاری از موارد به عنوان سوخت به مصرف می رسند و در موارد دیگر نیز برای تهیه زغال کک و گاز سوختنی یا فرآورده های

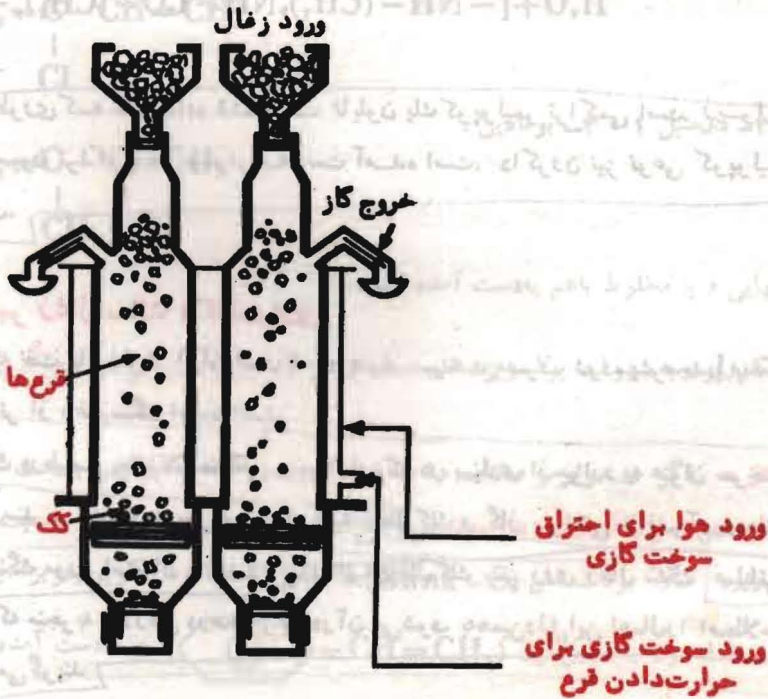
قطران زغال سنگ مورد استعمال دارند. برای تهیه زغال کک بر روی زغال سنگ عملیاتی انجام می دهند که منجر به بالا رفتن درصد کربن در آن می شود. به همین دلیل این اعمال را اصطلاحاً

کربنیزاسیون می گویند

در این اعمال ، زغال سنگ استخراج شده را در کوره های مخصوصی دور از هوا به شدت حرارت می دهند. در این کوره ها مرتباً از قسمت بالای کوره زغال سنگ وارد می شود و گازهای حاصل از عمل کربنیزاسیون از لوله هایی در نزدیکی دهانه کوره خارج می گردد .
از مجرای خروجی پایین کوره نوعی زغال خارج می شود که زغال کک (Coke) نام دارد .

چنان که می دانید از این نوع زغال برای استخراج سنگ معدن آهن در کوره بلند استفاده می کنند .

در کشور ما، عمل کربنیزاسیون زغال سنگ در مجتمع ذوب آهن اصفهان انجام می گیرد . بخارات حاصل از کربونیزاسیون زغال سنگ شامل مواد گوناگونی است که برای جدا کردن و استفاده از آنها، ابتدا این بخارات را سرد و متراکم می کنند. تا قسمتهایی که در دمای معمولی مایع یا جامد است جدا شود. گاز باقیمانده را در آب وارد می کنند تا آمونیاک موجود در آن جدا شود. این گاز پس از طی کردن مراحل مختلف تصفیه و خشک کردن به عنوان سوخت استفاده می شود. در برخی کشورها به ویژه کشورهای اروپایی، این گاز را به وسیله شبکه لوله کشی گازرسانی شهری به صورت گاز سوختی منازل به مصرف می رسانند. محلول آمونیاکی حاصل از عبور دادن گاز از آب را به سولفات امونیم تبدیل کرده به عنوان کود شیمیایی به بازار عرضه می کنند.



مایع روغنی شکل حاصل که از سرد کردن و متراکم نمودن بخارات باقی می ماند، **قطران** زغال سنگ (Coal tar) نام دارد. از تقطیر قطران زغال سنگ و انجام دادن برخی اعمال شیمیایی مواد گوناگونی از قبیل بنزن، تولوئن، گزلین، نفتالن، آنتراسن، فنانترون، فنل، گزینول و غیره به دست می آورند

آزمایش تقطیر زغال سنگ ابزار و مواد مورد نیاز. دستگاهی مطابق شکل، زغال سنگ،



محلول نیترات سرب، سود، کاغذ تورنسل. در لوله آزمایش به ارتفاع تقریبی ۲ تا ۳ سانتیمتر پودر نرم زغال سنگ بریزید، دستگاه را مطابق شکل نصب کنید و لوله را ابتدا به ملایمت و سپس به شدت حرارت دهید. پس از اطمینان از خروج هوای درون لوله [I]، شعله کبریتی را با احتیاط به لوله خروج گاز نزدیک کنید. آیا گاز می سوزد؟ (برای اطمینان از خارج شدن هوای درون لوله [I]، می توانید کاغذی را به محلول نیترات سرب آغشته کرده به لوله خروج گاز نزدیک کنید. کاغذ سیاه رنگ می شود. چرا؟). مایع جمع شده در لوله [I] را در لوله آزمایشی بریزید. آیا به دو لایه تقسیم می شود؟ چند قطره محلول سود غلیظ به آن اضافه کنید و حرارت دهید. یک تکه کاغذ تورنسل مرطوب به دهانه لوله نزدیک کنید. چه تغییر رنگی مشاهده می کنید؟ این تغییر رنگ معرف وجود چه نوع ماده ای در بخارات تولید شده است؟ اگر میله شیشه ای آغشته به محلول غلیظ اسید کلریدریک را به بخارات تولید شده نزدیک کنیم چه تغییری مشاهده می شود. در مجموع چه نوع فرآورده هایی از تقطیر زغال سنگ و هریک در کدام قسمت دستگاه به دست آمده است؟

۱- Phenanthrene $C_{14}H_{10}$ ایزومر آنتراسن می باشد.

صنعت قند

قند معمولی یا ساکارز بر مصرف ترین ماده قندی در جهان است. مهمترین منابع این ماده قندی، **چغندر قند و نیشکر** می باشد که تا حدود ۲۰ درصد قند در بردارد.

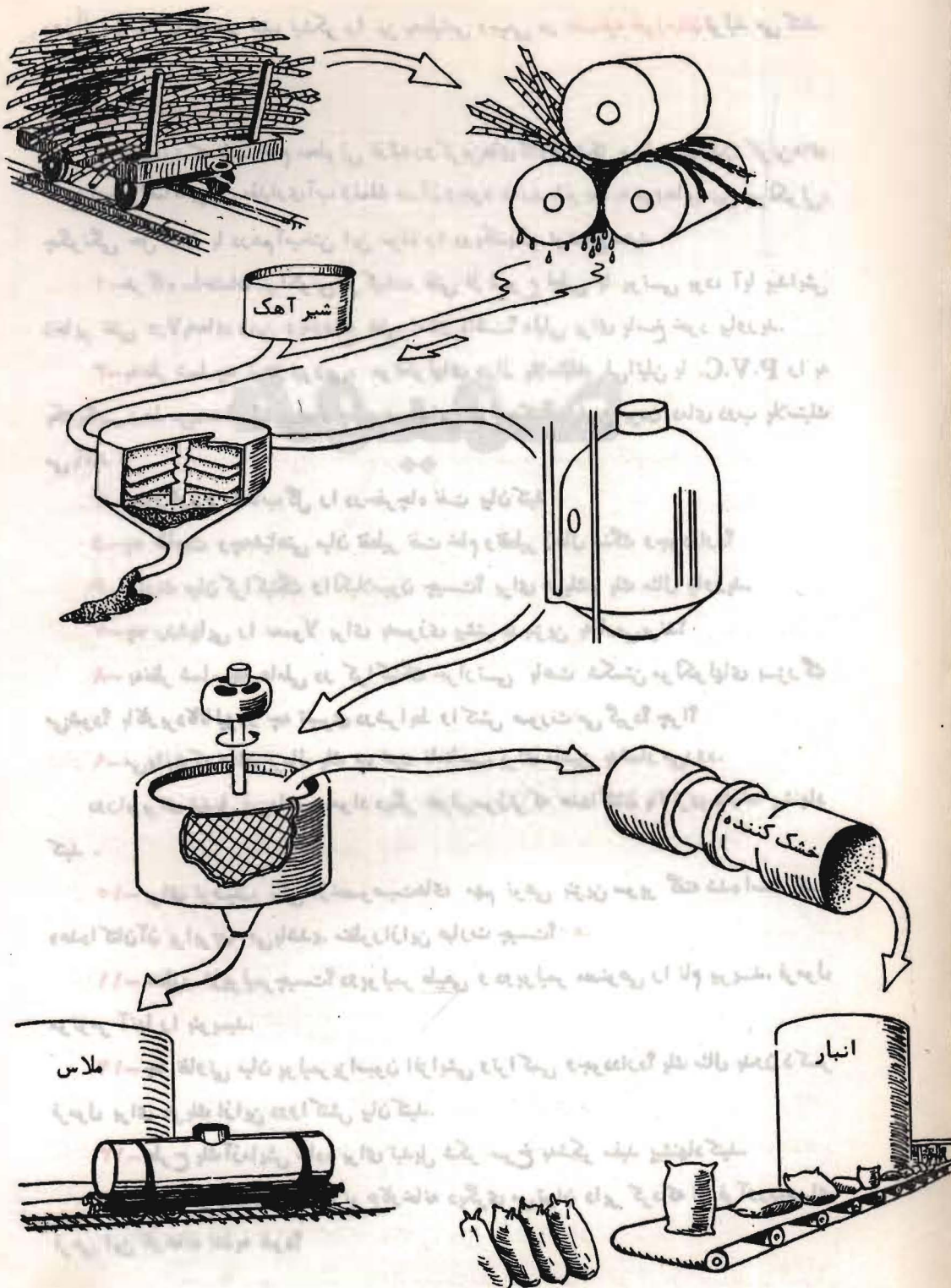
برای تهیه قند از چغندر یا نیشکر، ابتدا باید شیر، محتوی ماده قندی را از بافت گیاهی خارج کرد. در مورد قند چغندر، چغندر را پس از شستشو، ابتدا رنده کرده به صورت خلال درمی آورند. خلالها را در آب داغ وارد می کنند تا پس از پاره شدن جدار سلولها، قند در آب حل شود. در مورد نیشکر نیز ساقه ها را با فشار از لای غلطک هایی عبور می دهند تا شیر نیشکر از آنها خارج شود.

شیره به دست آمده از چغندر یا نیشکر، به علت دارا بودن اسیدهای آلی، پروتئین ها و ناخالصی- های دیگر نمی تواند متبلور شود. برای جدا کردن این ناخالصی ها به شیره حاصل، شیر آهک می زنند. اسیدهای آلی خشی می شوند، پروتئین ها که در شیره به صورت کلوئیدی وجود دارد منعقد می شوند و تقریباً تمام ناخالصی های موجود در شیره غیر از مسود رنگی از آن جدا می شوند. در این شرایط ساکارز موجود در شیره به صورت سوکرات کلسیم محلول باقی می ماند. پس از جدا کردن ناخالصی ها، از داخل محلول گاز دی اکسید کربن عبور می دهند. کربنات- کلسیم رسوب می کند و ماده قندی مجدداً به صورت ساکارز درمی آید که در محلول باقی می ماند. پس از جدا کردن ناخالصی ها، از داخل محلول، گاز دی اکسید کربن عبور می دهند. کربنات- معمولاً برای جلوگیری از تجزیه شکر به وسیله حرارت، عمل تغلیظ را در دیگهای سربسته و در فشار کم انجام می دهند تا نیازی به دمای نسبتاً بالا نباشد.

شکری که به این ترتیب به دست می آید ناخالص و رنگی است. برای خالص کردن آن مجدداً شکر ناخالص را در آب حل کرده و پس از عبور دادن از روی یک ماده رنگبر (معمولاً زغال چوب فعال شده یا زغال حیوانی)، مجدداً آب آهک اضافه می کنند. در اینجا نیز پس از جدا کردن ناخالصی ها، از داخل محلول، گاز دی اکسید کربن عبور می دهند و محلول باقیمانده را تغلیظ و متبلور می نمایند. برای رسیدن به شکر سفید و مرغوب ممکن است اعمال تصفیه و تبلور را حتی برای چند مرتبه تکرار کنند.

در هر عمل تبلور، چه در مرحله مقدماتی استخراج شکر ناخالص و چه در مرحله تصفیه، پس از جدا کردن بلورها، مایع نسبتاً غلیظ و قهوه ای رنگی برجای می ماند که در حدود ۵۰٪ قند دارد ولی به علت وجود ناخالصی ها، شکر آن متبلور نمی شود. این مایع **ملاس** نامیده می شود و اغلب به مصرف تهیه الکل می رسد.

تقاله چغندر را که پس از جدا کردن شیره در مرحله اول باقی می ماند، به علت در برداشتن مواد پروتئینی معمولاً به مصرف خوراک دام می رسانند. می دانید که در ایران، اضافه برگسترش



مراحل تهیه قند از نیشکر

روزافزون صنعت چغندر قند، نیشکر را نیز به مقیاس وسیعی در **هفت تپه خوزستان** تولید می کند.

پوشش و تمرین

۱- می دانید که نفت خام محلولی از یدروکربن های گازی شکل و جامد در یدروکربن های مایع است. اضافه بر این مقداری آب و نمک در آن وجود دارد. با توجه به نیروهای بین مولکولی، چگونگی حل شدن یا درهم آمیختن این مواد را در یکدیگر توضیح دهید.

۲- هرگاه ساختمان مولکولی ترکیبات نفتی از نسوع قطعی یا یونی بود، آیا پیدایش ذخایر نفتی در لایه های زمین و بدو وضع فعلی امکان داشت؟ دلیلی برای پاسخ خود بیاورید.

۳- به نظر شما چه نوع نیرویی، مولکولهای دراز پلاستیک پلی اتیلن یا P.V.C. را به یکدیگر ربط می دهد؟ آیا وجود چنین نیروهایی توجه کننده پایین بودن دمای ذوب پلاستیک می باشد؟

۴- امتیاز کاربرد دوغاب گل را در خرفچاه نفت بیان کنید.

۵- چه تفاوت وجه شباهتی میان تقطیر نفت خام و تقطیر زغال سنگ وجود دارد؟

۶- تفاوت میان کراکینگ والکیلاسیون چیست؟ برای هر یک، یک مثال بیاورید.

۷- چه روشهایی را معمولا برای به سوزی بیشتر در بنزین به کار می برند؟

۸- به نظر شما، چه عاملی در کراکینگ حرارتی باعث شکستن مولکولهای بزرگ می شود؟ با کاربرد کاتالیزور چه تغییری در شرایط واکنش صورت می گیرد؟ چرا؟

۹- می دانید که هپتان نرمال یک سوخت نامناسب برای ماشین به شمار می رود.

دوراه برای تبدیل این ماده به مواد دیگر خوش سوزتر که عدد اکتان بالاتری دارند پیشنهاد کنید.

۱۰- برای توصیف یکی از خصوصیت های مهم نوعی بنزین سوپر گفته شده است که «عدد اکتان آن برابر ۹۷ می باشد». منظور از این عبارت چیست؟

۱۱- منظور از پولیمر چیست؟ دو پولیمر طبیعی و دو پولیمر مصنوعی را نام ببرید. فرمول مونومر آنها را بنویسید.

۱۲- چه تفاوتی میان پولیمریزاسیون افزایشی و تراکمی وجود دارد؟ یک مثال بدون ذکر فرمول برای هر یک از این دو واکنش بیان کنید.

۱۳- طرح یک آزمایش ساده برای تبدیل شکر سرخ به شکر سفید پیشنهاد کنید.

۱۴- در کارخانه قند، چه نوع کارخانه دیگری می توان دایر کرد که از فرآورده های فرعی این کارخانه تغذیه شود؟

ضمیمہ

تذکرہ
کمیونٹاری بر ہول

AMV	AMW	AMX	AMY	AMZ	AMAA	AMAB	AMAC	AMAD	AMAE	AMAF	AMAG	AMAH	AMAI	AMAJ	AMAK	AMAL	AMAM	AMAN	AMAO	AMAP	AMAQ	AMAR	AMAS	AMAT	AMAU	AMAV	AMAW	AMAX	AMAY	AMAZ	AMAA	AMAB	AMAC	AMAD	AMAE	AMAF	AMAG	AMAH	AMAI	AMAJ	AMAK	AMAL	AMAM	AMAN	AMAO	AMAP	AMAQ	AMAR	AMAS	AMAT	AMAU	AMAV	AMAW	AMAX	AMAY	AMAZ																																											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100

ضمیمه شماره ۱

جدول تناوبی عناصر

دوره تناوب

$n=1$	1 H 1.00																		VIII 2 He 4.00																	
	IA	IIA	عناصر واسطه										IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA																			
$n=2$	3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.8	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.0	10 Ne 20.2																		
$n=3$	11 Na 23.0	12 Mg 24.3	13 Al 27.0	14 Si 28.1	15 P 31.0	16 S 32.1	17 Cl 35.5	18 Ar 39.9	19 K 39.1	20 Ca 40.1	21 Sc 45.0	22 Ti 47.9	23 V 50.9	24 Cr 52.0	25 Mn 54.9	26 Fe 55.8	27 Co 58.9	28 Ni 58.7	29 Cu 63.5	30 Zn 65.4	31 Ga 69.7	32 Ge 72.6	33 As 74.9	34 Se 79.0	35 Br 79.9	36 Kr 83.8										
$n=4$	37 Rb 85.5	38 Sr 87.6	39 Y 88.9	40 Zr 91.2	41 Nb 92.9	42 Mo 95.9	43 Tc (99)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3	55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57x La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.9	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
$n=5$	87 Fr (223)	88 Ra (226)	89xx Ac (227)	104 Ku 260	105 Ha	106	107	108																												

$n=6$	x	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (147)	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
$n=7$	xx	90 Th (232.0)	91 Pa (231)	92 U 238.0	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (249)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (253)	101 Md (256)	102 No (253)	103 Lr (257)

جدول طول برخی پیوندهای شیمیایی

ضمیمه شماره ۳

طول پیوند Å	نوع پیوند (ترکیب)	طول پیوند Å	نوع پیوند (ترکیب)
۱/۲۰	C≡C (الکینها)	۱/۰۷	C-H (آلکانها)
۱/۳۱	C-F (فلورآلکانها)	۱/۰۰	N-H (آمینها)
۱/۷۶	C-Cl (کلروآلکانها)	۰/۹۶	O-H (الکها)
۱/۹۲	C-Br (برموآلکانها)	۱/۲۲	S-H (تیولها)
۲/۱۲	C-I (یدوآلکانها)	۱/۴۷	C-N (آمینها)
۱/۲۲	C=O (ستهها)	۱/۴۲	C-O (الکها)
۱/۱۶	C=N (نیتریلها)	۱/۵۲	C-C (آلکانها)
۱/۳۹	C=C (بنزن)	۱/۳۲	C=C (الکها)

ضمیمه شماره ۳

جدول مقدار انرژی تعدادی از پیوندهای ساده (کیلوکالری بر مول)

H	C	N	O	F	Si	P	S	Cl	Br	I	
۱۰۴	۹۹	۹۳	۱۱۰	۱۳۴/۵	۷۰	۷۶	۸۳	۱۰۳	۷۹	۷۱	H
	۸۳	۷۰	۸۵	۱۰۵	۶۹	۶۳	۶۲	۷۹	۶۶	۵۷	C
		۳۹	۲۸	۶۵	—	۵۰	—	۴۸	۵۸	—	N
			۳۵	۲۲	۸۸	۸۴	—	۴۹	—	۴۸	O
				۳۷	۱۲۹	۱۱۷	۶۸	۶۱	۴۷	—	F
					۲۲	۵۱	۵۲	۸۶	۶۹	۵۱	Si
						۵۱	۵۵	۷۹	۶۵	۵۱	P
							۵۲	۶۰	۵۱	—	S
								۵۸	۵۲	۵۰	Cl
									۲۶	۲۳	Br
										۳۶	I

مقدار انرژی تعدادی از پیوندهای چندگانه (کیلوکالری بر مول)

O=O ۱۹۹ C=C ۱۴۶ C=N ۱۴۷ (دی اکسید کربن) C=O ۱۹۲ N=N ۱۰۰

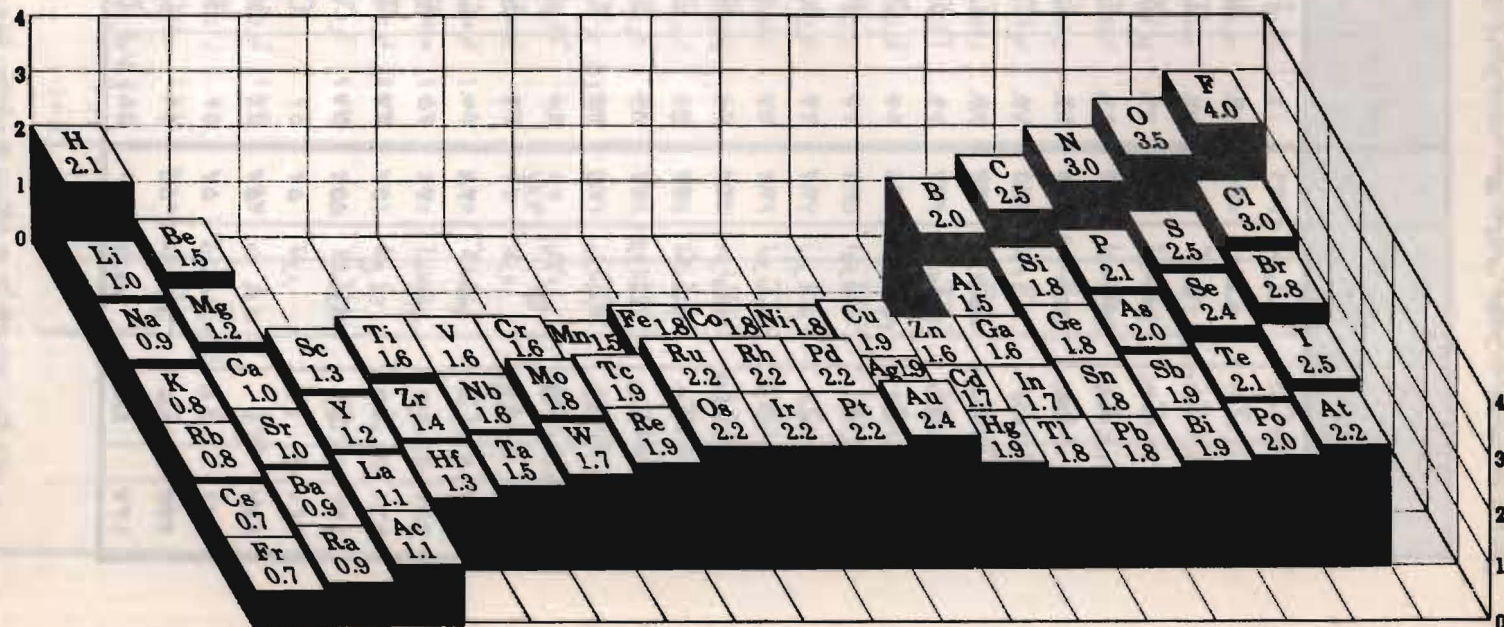
C≡C ۲۰۰ C≡N ۲۱۳ (مونو کسید کربن) C≡O ۲۵۶ N≡N ۲۲۵

جدول انرژیهای یونیتراسیون ممتوالی نیت عنصر اول جدول تناوبی ضمیمه شماره ۴
(کلو کالری بر مول kcal/mol)

عدد اتمی	علائق شیمیایی	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅	E ₆	E ₇	E ₈	E ₉	E ₁₀	E ₁₁	E ₁₂	E ₁₃	E ₁₄	E ₁₅	E ₁₆	E ₁₇	E ₁₈	E ₁₉	E ₂₀	ارایش الکترونی	
۱	H	۲۱۲																					1s ¹
۲	He	۵۲۷	۱۲۵۴																				1s ²
۳	Li	۱۲۵	۱۷۳۳	۲۸۲۲																			1s ² 2s ¹
۴	Be	۲۱۴	۲۱۰	۲۵۵۰	۵۰۲۰																		1s ² 2s ²
۵	B	۱۹۱	۵۷۹	۸۷۴	۵۹۸۲	۷۸۲۵																	1s ² 2s ² 2p ¹
۶	C	۲۶۱	۵۶۳	۱۱۰۵	۱۴۷۸	۹۰۳۲	۱۱۳۹۷																1s ² 2s ² 2p ²
۷	N	۳۳۴	۶۸۳	۱۰۹۳	۱۷۸۷	۲۵۵۰	۱۲۷۲۹	۱۵۳۸۱															1s ² 2s ² 2p ³
۸	O	۳۱۴	۸۰۹	۱۲۶۶	۱۷۸۵	۲۶۲۷	۳۱۸۵	۱۷۰۲۸	۲۰۰۹۴														1s ² 2s ² 2p ⁴
۹	F	۴۰۱	۸۰۵	۱۲۴۶	۲۰۰۹	۲۶۳۳	۳۶۲۳	۴۳۷۱	۵۱۹۹۷	۵۵۲۳۷													1s ² 2s ² 2p ⁵
۱۰	Ne	۴۹۸	۹۲۳	۱۴۶۲	۲۳۳۹	۳۹۱۰	۴۶۳۱	۴۷۸۰	۵۵۱۴	۶۷۵۷۵	۳۱۲۱۰												1s ² 2s ² 2p ⁶
۱۱	Na	۱۱۸	۱۰۹۱	۱۶۵۱	۲۲۸۱	۳۱۹۳	۳۹۶۹	۴۸۰۸	۶۰۹۲	۶۹۱۳	۳۳۷۸۵	۳۸۰۱۷											1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ¹
۱۲	Mg	۱۷۵	۲۳۶	۱۸۴۷	۲۵۱۸	۳۲۵۶	۴۳۰۱	۵۱۸۶	۶۱۳۲	۷۵۶۱	۴۰۶۱۰	۴۵۲۵۸											1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ²
۱۳	Al	۱۳۶	۲۳۴	۶۵۵	۱۷۶۵	۲۵۳۴	۳۳۹۱	۵۵۶۷	۶۵۵۸	۷۶۱۴	۹۱۷۸	۱۰۱۹۳	۴۸۱۰۱	۵۳۱۳۰									1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ¹
۱۴	Si	۱۸۷	۳۷۶	۷۷۳	۱۰۴۰	۲۸۳۴	۴۷۲۷	۵۶۷۳	۶۹۶۴	۸۰۹۳	۹۲۲۷	۱۰۹۹۷	۱۲۰۷۲	۵۶۱۱۷	۶۱۶۳۹								1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ²
۱۵	P	۲۲۰	۲۵۴	۶۹۶	۱۱۸۵	۲۴۹۹	۵۰۷۳	۶۰۶۵	۷۱۲۶	۸۵۵۵	۹۷۷۷	۱۱۰۴۶	۱۲۹۵۶	۱۴۱۰۸	۶۳۹۵۸	۷۰۷۸۷							1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ³
۱۶	S	۲۲۸	۵۳۷	۸۰۲	۱۰۹۱	۱۶۷۶	۲۰۲۹	۲۵۵۲	۳۵۵۲	۴۷۴۰	۵۴۰۸	۱۰۳۰۸	۱۱۶۳۲	۱۳۰۲۰	۱۵۰۲۶	۱۶۳۰۶	۲۲۲۲۱	۸۰۵۷۲					1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁴
۱۷	Cl	۲۹۷	۵۴۹	۹۱۳	۱۲۳۱	۱۵۶۳	۲۳۲۷	۲۶۲۹	۳۵۲۵	۴۵۲۵	۵۴۹۲	۱۰۴۹۲	۱۲۹۹۹	۱۵۱۲۷	۱۷۲۷۲	۱۸۶۵۶	۲۴۲۵۳	۹۰۹۹۴					1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁵
۱۸	Ar	۳۶۲	۶۳۶	۹۳۹	۱۳۳۹	۱۷۳۰	۲۰۹۸	۲۵۵۹	۳۳۹۸	۴۳۳۱	۵۳۳۱	۱۱۰۵۳۳	۱۲۴۰۶	۱۴۳۵۱	۱۵۵۸۱۹	۱۷۲۱۰	۱۹۶۹۳	۲۱۱۶۹	۵۵۰۰۷	۱۰۲۰۶۴			1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶
۱۹	K	۴۱۹	۷۲۹	۱۰۵۴	۱۴۰۴	۱۹۰۵	۲۳۰۶	۲۶۹۸	۳۵۵۱	۴۰۳۶	۱۱۵۹۹	۱۳۰۰۶	۱۴۵۰۵	۱۶۴۶۵	۱۸۱۲۸	۱۹۸۵۵	۲۳۲۲۲	۳۳۸۴۴	۱۰۳۰۷	۱۰۲۰۷	۱۱۳۷۵۵		1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ¹
۲۰	Ca	۴۳۱	۷۷۲	۱۱۱۲	۱۵۲۷	۱۹۲۶	۲۴۴۰	۲۹۲۹	۳۳۹۰	۴۳۳۵	۴۸۶۶	۱۳۶۲۸	۱۵۱۲۷	۱۶۷۲۴	۱۸۸۱۷	۲۰۶۳۹	۲۳۲۶۰	۳۵۰۶۶	۱۴۶۸۰	۱۱۸۳۷۵	۱۲۱۱۵		1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ²

ضمیمه شماره ۵

جدول الکترونگاتیوی عناصر



جدول نشانه‌های شیمیایی و جرم‌های اتمی تقریبی عناصر به ترتیب اعداد اتمی

عدد اتمی	نام عنصر	نشانه عنصر	جرم اتمی	عدد اتمی	نام عنصر	نشانه عنصر	جرم اتمی
۱	هیدروژن	H	۱	۲۹	مس	Cu	۶۳/۵
۲	هلیوم	He	۲	۳۰	روی	Zn	۶۵
۳	لیتیم	Li	۷	۳۱	گالیم	Ga	۶۹/۵
۴	بریلیم	Be	۹	۳۲	ژرمانیم	Ge	۷۲/۵
۵	بر	B	۱۱	۳۳	ارسنیک	As	۷۵
۶	کربن	C	۱۲	۳۴	سلنیم	Se	۷۹
۷	نیتروژن	N	۱۴	۳۵	برم	Br	۸۰
۸	اکسیژن	O	۱۶	۳۶	کریپتون	Kr	۸۳/۵
۹	فلوئور	F	۱۹	۳۷	روبییدیم	Rb	۸۵/۵
۱۰	نئون	Ne	۲۰	۳۸	استرونتیم	Sr	۸۷/۵
۱۱	سدیم (ناتریوم)	Na	۲۳	۳۹	ایتیریم	Y	۸۹
۱۲	منیزیم	Mg	۲۴	۴۰	زیرکیم	Zr	۹۱
۱۳	آلومینیم	Al	۲۷	۴۱	نیوبیم	Nb	۹۳
۱۴	سیلیسیم	Si	۲۸	۴۲	مولیبدن	Mo	۹۶
۱۵	فسفر	P	۳۱	۴۳	تکنسیم	Tc	۹۹*
۱۶	گوگرد	S	۳۲	۴۴	روتنیم	Ru	۱۰۱
۱۷	کلر	Cl	۳۵/۵	۴۵	رودیوم	Rh	۱۰۳
۱۸	آرگن	Ar	۴۰	۴۶	پالادیم	Pd	۱۰۶/۵
۱۹	پتاسیم (کالیم)	K	۳۹	۴۷	نقره	Ag	۱۰۸
۲۰	کلسیم	Ca	۴۰	۴۸	کادمیم	Cd	۱۱۲/۵
۲۱	اسکاندیم	Sc	۴۵	۴۹	ایندیوم	In	۱۱۲/۵
۲۲	تیتانیم	Ti	۴۷	۵۰	قلع	Sn	۱۱۸/۵
۲۳	وانادیم	V	۵۱	۵۱	انتیموان	Sb	۱۲۱/۵
۲۴	کروم	Cr	۵۲	۵۲	تلور	Te	۱۲۷/۵
۲۵	منگنز	Mn	۵۵	۵۳	ید	I	۱۲۷
۲۶	آهن	Fe	۵۶	۵۴	گزنون (زنون)	Xe	۱۳۱
۲۷	کوبالت	Co	۵۹	۵۵	سزیم	Cs	۱۳۳
۲۸	نیکل	Ni	۵۸/۵	۵۶	باریم	Ba	۱۳۷

جدول نشانه‌های شیمیایی و جرم‌های اتمی تقریبی عناصر به ترتیب اعداد اتمی

عدد اتمی	نام عنصر	نشانه عنصر	جرم اتمی	عدد اتمی	نام عنصر	نشانه عنصر	جرم اتمی
۵۷	لانتان	La	۱۳۹	۸۱	تالیم	Tl	۲۰۴
۵۸	سرب	Ce	۱۴۰	۸۲	سرب	Pb	۲۰۷
۵۹	پراسئودیم	Pr	۱۴۱	۸۳	بسموت	Bi	۲۰۹
۶۰	نئودیم	Nd	۱۴۲	۸۴	پولولیم	Po	۲۱۰
۶۱	پرومتیم	Pm	۱۴۲	۸۵	استاتین	At	۲۱۰*
۶۲	ساماریوم	Sm	۱۵۰/۵	۸۶	رادون	Rn	۲۲۲*
۶۳	اروپیم	Eu	۱۵۲	۸۷	فرانسیم	Fr	۲۲۳*
۶۴	گادولینیم	Gd	۱۵۷	۸۸	رادیم	Ra	۲۲۶*
۶۵	تریم	Tb	۱۵۹	۸۹	آکتینیم	Ac	۲۲۷*
۶۶	دیسپروسیم	Dy	۱۶۲/۵	۹۰	توریم	Th	۲۳۲
۶۷	هولیم	Ho	۱۶۵	۹۱	پروتاکتینیم	Pa	۲۳۱*
۶۸	اریتم	Er	۱۶۷	۹۲	اورانیوم	U	۲۳۸
۶۹	تولیم	Tm	۱۶۹	۹۳	نپتونیم	Np	۲۳۷*
۷۰	ایتریم	Yb	۱۷۳	۹۴	پلوتونیم	Pu	۲۴۲*
۷۱	لوتسیم	Lu	۱۷۵	۹۵	امریسیم	Am	۲۴۳*
۷۲	هافنیم	Hf	۱۷۸/۵	۹۶	کوریم	Cm	۲۴۷*
۷۳	تانالت	Ta	۱۸۱	۹۷	برکلیم	Bk	۲۴۹*
۷۴	تنگستن	W	۱۸۲	۹۸	کالیفورنیم	Cf	۲۵۱*
	(ولفرام)			۹۹	ایشتینیم	Es	۲۵۲*
۷۵	رنیم	Re	۱۸۶	۱۰۰	فرمیم	Fm	۲۵۳*
۷۶	اسمیم	Os	۱۹۰	۱۰۱	مندلویوم	Md	۲۵۶*
۷۷	ایریدیم	Ir	۱۹۲	۱۰۲	نوبلیم	No	۲۵۲*
۷۸	پلاتین	Pt	۱۹۵	۱۰۳	لورنسیم	Lw (Lr)	۲۵۷*
۷۹	طلا	Au	۱۹۷	۱۰۴	کورچاتوویوم	Ku	۲۶۴*
					رادرفوردیم	(Rf)	
۸۰	جیوه	Hg	۲۰۰/۵	۱۰۵	هانیم	Ha	
				۱۰۶	نیلز بوهریم	(Ns)	
				۱۰۷			
				۱۰۸			

جرم‌های اتمی عناصری که به علامت * مشخص شده مربوط به فراوانترین یا پایدارترین ایزوتوپهای آن عنصر است.

جدول پتانسیل‌های الکتروود استاندارد برخی نیمه واکنشها
(سری الکتروشیمیایی عناصر)

اکسیدکننده	احیاکننده	E° (ولت)
	$Li^{+} + e^{-} \rightarrow Li$	-۲/۰۲
	$K^{+} + e^{-} \rightarrow K$	-۲/۹۳
	$Ba^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Ba$	-۲/۹۰
	$Ca^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Ca$	-۲/۸۷
	$Na^{+} + e^{-} \rightarrow Na$	-۲/۷۱
	$Mg^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Mg$	-۲/۳۶
	$Al^{3+} + 3e^{-} \rightarrow Al$	-۱/۶۶
	$Mn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Mn$	-۱/۱۸
	$2H_2O + 2e^{-} \rightarrow H_2 + 2OH^{-}$	-۰/۸۲
	$Zn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Zn$	-۰/۷۶
	$Cr^{3+} + 3e^{-} \rightarrow Cr$	-۰/۷۴
	$Fe^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Fe$	-۰/۴۴
	$Co^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Co$	-۰/۲۸
	$Ni^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Ni$	-۰/۲۵
	$Sn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Sn$	-۰/۱۴
	$Pb^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Pb$	-۰/۱۳
	$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$	۰/۰۰
	$Sn^{4+} + 2e^{-} \rightarrow Sn^{2+}$	+۰/۱۵
	$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$	+۰/۳۴
	$O_2 + 2H_2O + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-}$	+۰/۴۰
	$I_2 + 2e^{-} \rightarrow 2I^{-}$	+۰/۵۳
	$Fe^{3+} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}$	+۰/۷۷
	$Ag^{+} + e^{-} \rightarrow Ag$	+۰/۸
	$Hg^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Hg$	+۰/۸۵
	$Br_2 + 2e^{-} \rightarrow 2Br^{-}$	+۱/۰۶
	$O_2 + 2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow 2H_2O$	+۱/۲۳
	$Cl_2 + 2e^{-} \rightarrow 2Cl^{-}$	+۱/۳۶
	$Au^{3+} + 3e^{-} \rightarrow Au$	+۱/۵۰
	$F_2 + 2e^{-} \rightarrow 2F^{-}$	+۲/۸۷
	$SO_4^{2-} + 2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow SO_2 + 2H_2O$	+۰/۱۷۲
	$NO_3^{-} + 2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow NO + 2H_2O$	+۰/۹۶
	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^{+} + 6e^{-} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+۱/۳۳
	$MnO_4^{-} + 8H^{+} + 5e^{-} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+۱/۵۱

افزایش قدرت اکسیدکنندگی

افزایش قدرت احیاکنندگی



شکل روی جلد،
آرایش فضایی اتمهای تشکیل دهنده مولکول
نئوپنتان را نشان می دهد.

قیمت در تمام کشور ۱۱۰ ریال