كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثانية**

المادة : كيمياء عضوية١

المحاضرة ٣+٤+٥+٦+٧/عملي/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

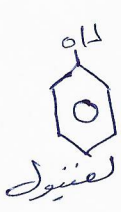
2026

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

١٣

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

(9)

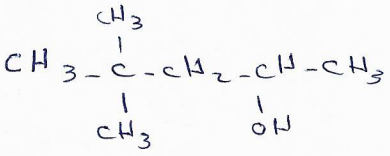


الفينول

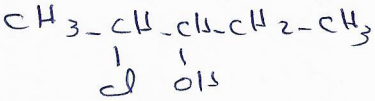
1- 3-برومو البروبانول

$HOCH_2CH_2CH_2Br$

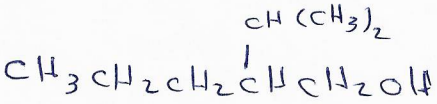
2- 4، 4-ثنائي ميثيل البنتانول



3- 2-كلورو البنتانول



1- 2-ايزو بروبيل البنتانول



البوتن - 3 - ول - 1-

$CH_2=CHCH_2CH_2OH$

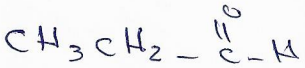
الميثانال (أو) (الفورم ألدهيد)

الإيثانال (أو) (الأسيت ألدهيد)

CH_3-CHO

البنز ألدهيد

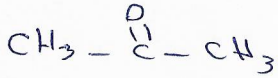
البروبانال



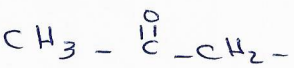
البنتانال

$CH_3CH_2CH_2CH_2CHO$

البروبانون (أو) الأسيتون



البنتانون - 2 -



حمض الميثانويك أو حمض النمل أو حمض الفورميك

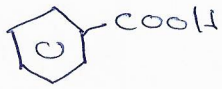
أو $HCOOH$

(١٥)

CH_3COOH حمض الإيثانويك (أو) حمض الخل (أو) حمض الأسيتيك

CH_3CH_2COOH حمض البروبانويك

$CH_3CH_2CH_2COOH$ حمض البوتانويك

 حمض البنزويك

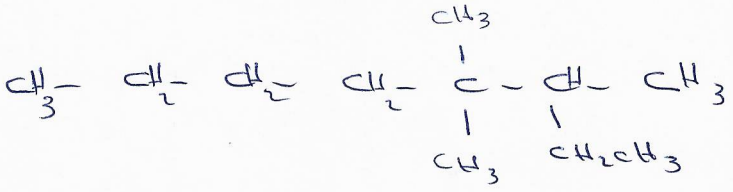
$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_3$ ميثانوات الميثيل (أو) فورمات الميثيل (أو) فورمات الميثيل

$CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH(CH_3)_2$ بروبانوات ايزو البروبيل

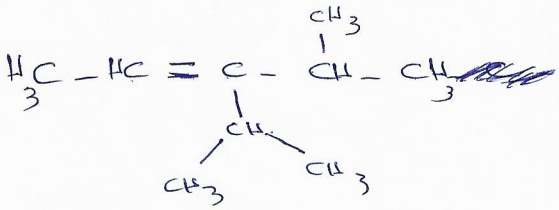
$CH_3CH_2CH_2\overset{Cl}{\overset{|}{C}}HCH_2COOH$ حمض 3 - كلورو الهكسانويك

اكتب صيغة كل من المركبات التالية

2- ايثيل - 3,3 - ثنائي ميثيل الهبتان

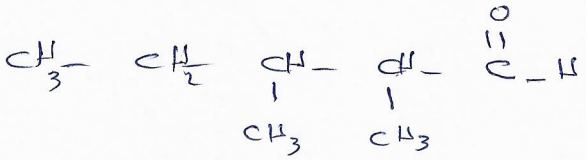


2- ميثيل - 3- ايزو بروبيل البنتين - 3

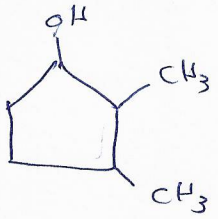


(١١)

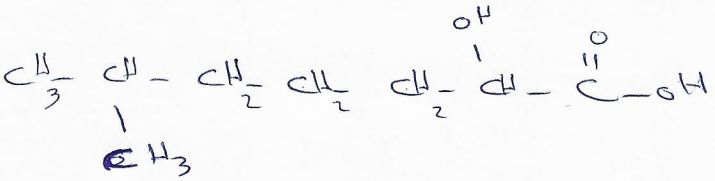
٢,٣ - ثنائي ميثيل البنتانال



٢,٣ - ثنائي ميثيل حلقي البنتانول



٢ - هيدروكسي - ٥ - ميثيل حمض الهيبتانويك



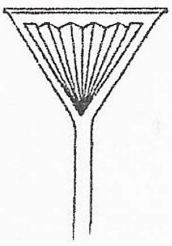
التنقية بالبلورة

Crystallization

تستخدم عملية البلورة لتنقية المركبات العضوية الصلبة من الشوائب العالقة بها، إذ إنّ استخدام المواد غير النقية في التفاعلات العضوية يؤدي إلى تشكيل نواتج غير نقية تحتوي على مركبات ثانوية عديدة لايمكن تتبعها من جهة، ولا يمكن التعرف على هويتها (من خلال ثوابتها الفيزيائية) إذا كانت مشوبة من جهة أخرى . أما في مجال الأغذية والأدوية فالمواصفات القياسية الدولية للمواد تتطلب أن تتمتع المواد المستخدمة في صناعتها بدرجة عالية من النقاوة، ولا يسمح بإدخال المواد غير النقية فيها . مما يجعل من إعادة البلورة عملية ضرورية في جميع المجالات، الأكاديمية منها والصناعية .

تتلخص عملية إعادة البلورة بتسخين المادة العضوية الصلبة المشوبة مع محل مناسب تحت شروط التقطير المرتد، ثم ترشيحها على الساخن للتخلص من الشوائب غير المنحلة، ثم يترك المزيج ليبرد ببطء حتى ظهور البلّورات، وأخيراً ترشيح البلّورات الناتجة للتخلص من الشوائب المنحلة .

ـ خلال عملية البلورة أو إعادة البلورة نحتاج لإجراء عملية الترشيح لفصل المكونات الصلبة عن المواد السائلة، لذلك يجب التعرف أولاً على أنواع الترشيح المستخدمة في المختبرات .



قمع ترشيح عادي

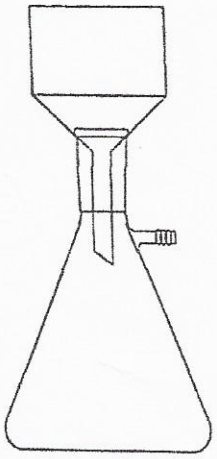
ـ أنواع الترشيح :

أ ـ الترشيح العادي : يستخدم فيه قمع زجاجي أو بلاستيكي مع ورقة ترشيح ذات مسامات مختلفة تبعاً لأقطار المواد الصلبة المراد فصلها عن السوائل التي تحتويها، أويستعاض عن ورقة الترشيح أحياناً بقطعة من القطن إذا كانت أقطار المواد الصلبة المراد فصلها كبيرة بشكل كاف .

تحضر ورقة الترشيح بثنيها عدة ثنيات بحيث نحصل على أكبر عدد ممكن من الحواف أو الكسرات الحادة (على شكل أوكرديون)، ثم توضع داخل القمع المناسب (الموجود فوق ارلينماير أو حلقة معدنية) مع الأخذ بعين الاعتبار أن يكون ارتفاع ورقة الترشيح أقل من الارتفاع الداخلي للقمع المستخدم (بحيث لاتزيد حواف ورقة الترشيح عن الحواف الخارجية للقمع) .

تجرى عملية الترشيح بإضافة مزيج المواد الصلبة والسائلة إلى داخل ورقة الترشيح ببطء في البداية حتى يتثنى لورقة الترشيح أن تتبلل بالسائل المكون منه المزيج، ثم تضاعف كمية المادة المضافة بالتدريج لتبقى في النهاية المواد الصلبة على ورقة الترشيح ويمر السائل من خلالها خالياً من المعلّقات الصلبة إلى الوعاء المستقبل .

ب – <u>الترشيح تحت التفريغ (تحت ضغط مخفف)</u> :



قمع بوخنر مع أرلينماير تفريغ

ويستخدم فيه قمع بوخنر ذو السطح الداخلي المسطح والمثقب، والذي يتم تثبيته بإحكام فوق ارلينماير يحتوي على فتحة جانبية (يدعى ارلينماير التفريغ) . أما الفتحة الجانبية لارلينماير التفريغ فيتم وصلها عبر أنبوبٍ مطاطي (خرطوم) إلى مخلية إما زيتية (محرك لسحب الهواء) أو مخلية مائية يتم تثبيتها على فتحة صنبور الماء . وتتلخص آلية عملها في إمرار تيار الماء المتدفق من فتحة الصنبور عبر أنبوب بقطرٍ أصغر بكثير من قطر الصنبور مما يؤدي إلى زيادة سرعة تدفق المياه، والذي بدوره يدفع أمامه الهواء المتوازن مابين الأنبوب وارلينماير التفريغ، نتيجة اتصالهما معاً، مما يجعله يخفض من كمية الهواء الموجود في الارلينماير، وبالتالي تحدث عملية التخلية (أو انخفاض للضغط داخله) .

أما فائدة عملية التخلية فتكمن في زيادة سرعة عملية الترشيح، إذ أن السائل ينتقل عبر المسامات من الجانب ذي الضغط المرتفع إلى الجانب ذي الضغط المنخفض .

2

يتم تحضير ورقة الترشيح بقصها بشكل دائري لنحصل على ورقة بقطر أصغر قليلاً من القطر الداخلي لقمع الفصل، وبنفس الوقت يكون قطره كافياً لسد ثقوب القمع جميعها .

تجري العملية بوضع ورقة الترشيح على القمع ثم ترطيبها بقليل من المحل المستخدم في التجربة، ثم يتم وصلها مع المخلية (عندئذٍ يتم سحب الورقة والتصاقها تماماً بأسفل السطح الداخلي للقمع)، ويضاف المزيج المراد فصل مكوناته الصلبة عن السائلة .

<u>ملاحظة</u> : عند الانتهاء من الترشيح، يجب فصل الأنبوب المطاطي عن المخلية قبل إغلاق المخلية، لأن العكس يؤدي إلى ارتداد السائل من المخلية إلى الأرلينماير .

ـ <u>عملية البلورة أو إعادة البلورة :</u>

لإجراء عملية البلورة يجب بدايةً اختيار المحل المناسب، وحتى تكون عملية الاختيار صحيحة يتوجب توافر الشروط التالية :

1ـ معرفة الصفات الكيميائية للمادة المراد تنقيتها، بهدف اختيار المحل المناسب .

2ـ أن لا يتفاعل المحل المختار مع المادة المراد تنقيتها .

3ـ أن ينفصل المحل عن سطح البلّورات عند الغسل والتجفيف، (أي أن لايكون لزجاً وذو ضغط جزيئي مرتفع بحيث يصعب التخلص منه عند انتهاء دوره، وأن لا يشكل محلولاً غروياً يصعب ترشيحه).

4 ـ أن تكون درجة غليان المحل أقل من درجة انصهار المركب الصلب المراد تنقيته، وأن لايكون ضغط بخاره عالياً جداً، حتى لايتم خسارة كمية كبيرة منه أثناء التسخين، وأن لايكون منخفضاً حتى نتمكن من التخلص منه بسرعة وبسهولة أثناء تجفيف البلّورات النهائية، وبتعبيرٍ آخر أن يكون متوسط التطاير .

5 ـ يفضّل أن يكون المحل المختار غير قابل للاشتعال، متوفر ـ رخيص الثمن ـ وغير سام .

6 ـ أن تكون المادة المراد تنقيتها سيئة الانحلال عند درجات الحرارة المنخفضة في المحل المنتقى وجيدة الانحلال بالتسخين .

أما عملية البلورة فتجرى وفقاً للخطوات التالية :

3

1ـ تحل المادة الصلبة المشوبة والمراد تنقيتها بمحلٍ ساخن، تم اختياره مسبقاً وفقاً للشروط السابقة .

2ـ يرشح المحلول على الساخن لإزالة المواد العالقة وغير المنحلّة إن وجدت .

3ـ تبرد الرشاحة حتى ظهور وتمام البلورة .

4ـ تفصل البلّورات عن السائل بالترشيح، ثم تغسل بمحلٍ بارد .

5ـ تجفف البلّورات النقية الناتجة وتحسب منها النسبة المئوية للشوائب أو للمادة النقية في المادة التي أجريت لها عملية إعادة البلورة .

ـ أما في حال عدم تشكل بلّورات بعد وقتٍ طويل من التبريد، نلجأ إلى اتباع إحدى الإجراءات التالية :

1ـ حك الجدار الداخلي للوعاء الزجاجي الحاوي على الرشاحة .

2ـ زرع بلّورات نقية، للحصول على مراكز تبلور .

3ـ تركيز المحلول، بتبخيره حتى الحصول على محلول مشبع للمادة العضوية .

وفي حال عدم إمكانية الحصول على محل مناسب ووحيد، نلجأ عندئذٍ إلى استخدام مزيج من المحلاّت القابلة للامتزاج، ونذكر من المزائج الأكثر استخداماً في هذا المجال :

ـ الماء مع كلٍ من الميتانول أو الايتانول أو الأسيتون أو حمض الخل (وتستخدم هذه المزائج لإعادة بلورة المواد القطبية) .

ـ ايتر البترول مع كلٍ من خلات الايتيل أو ثنائي كلورو ميتان أو البنزن أوالتولويين (وتستخدم هذه المزائج من أجل إعادة بلورة المواد اللاقطبية أو ضعيفة القطبية) .

نستنتج مماسبق، بأن عملية البلورة تقوم على حل المادة الصلبة المراد تنقيتها في المحل الأكثر قدرةً على حلها من مزيج المحلاّت المختار، ثم يضاف المحل الأخر ببطء وبكمياتٍ قليلة حتى ظهور عكارة خفيفة، عندئذٍ توقف الإضافة ويبرد المحلول للحصول على البلّورات النقية .

تنقية الأسيت أنيليد بإعادة البلورة

طريقة العمل:

1- خذ 1g من الأسيت أنيليد وأضف إليها 30ml من الماء المقطر.

2- سخن في حمام مائي حتى تمام الذوبان (خلال ذلك جهز قمع نظيف مع ورقة ترشيح مثنية وبيشر نظيف).

3- رشح على الساخن لفصل الشوائب غير الذوابة.

4- اترك الرشاحة حتى تبرد.

5- افصل البلورات المتشكلة بالترشيح ثم اغسلها وهي في قمع الترشيح بقليل من الماء للتخلص من الشوائب الذوابة المتبقية.

6- جفف البلورات جيداً.

7- قم بحساب المردود وفق العلاقة:

$$\text{حساب المردود} = \frac{\text{الوزن العملي}}{\text{الوزن النظري}} * 100$$

(قياس درجة الانصهار)

درجة الانصهار:

تعرف بأنها الدرجة التي يكون فيها الطورين الصلب والسائل في حالة توازن وهي من الثوابت الفيزيائية للمادة والتي بواسطتها يمكن تميزها عن أي مادة أخرى، تعتبر درجة الانصهار مقياس لدرجة نقاوة المادة. فالمادة النقية يكون الفرق في درجة الحرارة عند بداية عملية الانصهار ونهايتها في حدود درجة واحدة؛ بينما في حالة المادة غير النقية - التي تحتوي على شوائب- فإن الفرق يكون كبير.

ما الفرق بين الانصهار و الذوبان؟

تؤكد جميع المراجع أن كلا من الذوبان والانصهار تعني تحول الجسم من الحالة الصلبة للحالة السائلة، لكن مفهوم الانصهار يستعمل أكثر للفلزات، بينما يستخدم مصطلح الذوبان للماء.

ففي الانصهار تتحول مادة واحدة فقط من الحالة الصلبة إلى السائلة بفعل الحرارة أو أي عامل آخر من العوامل المؤثرة على الانصهار، أما الذوبان فيحدث بين مادتين تحفز الأولى ذوبان الأخرى، والخليط الناتج يتضمن كلا المادتين، وفيما يأتي أهم الفروقات بينهما:

يستخدم مصطلح الانصهار للتعبير عن مادة واحدة فقط، بينما يستخدم الذوبان للتعبير عن مادتين مختلفتين.

يحدث الانصهار نتيجة لرفع درجة الحرارة، بينما يحصل الذوبان نتيجة خلط مادتين والذي قد يتضمن تغيرات كيميائية.

يتكون ناتج عملية الانصهار من مادة واحدة منصهرة، بينما يتكون ناتج عملية الذوبان من مادتين مذاب ومذيب حتى لو لم تظهر المادة المذابة.

ينتج عن عملية الانصهار سائل مكون من مادة واحدة فقط، بينما ينتج عن عملية الذوبان سائل مكون من مادة مذابة ومادة مذيبة سائلة.

العوامل المؤثرة على درجة الانصهار؟

أولاً- تأثير الشوائب:

يسبب وجود الشوائب انخفاض درجة الانصهار مقارنة بدرجة حرارة الانصهار الفعلية للمركب النقي، إذ تتكوّن المادة الصلبة من شبكة موحدة ومنظمة، وتتطلب قدراً من درجة الحرارة لتفكيكها للانتقال إلى المرحلة السائلة، أما في حال احتواء المادة على شوائب؛ فإن المادة الصلبة ستتكون من بنية غير منظمة، مما يتطلب طاقة أقل بكثير. تذوب المواد الصلبة غير النقية عند درجات حرارة منخفضة، وقد تذوب أيضًا في نطاق درجة حرارة أوسع؛ يُعرف باسم انخفاض درجة الانصهار، ويكون نطاق درجة الانصهار للمواد الصلبة النقية ضيقًا، وعادة ما يتراوح بين 1 إلى 2 درجة مئوية فقط، ويعرف باسم درجة الانصهار الحادة، ويشار إلى أن الشوائب تسبب عيوبًا هيكلية تجعل التغلب على التفاعلات الجزيئية بين الجزيئات أسهل، فكلما زادت الشوائب في العينة؛ كلما انخفضت درجة الانصهار. أي أن الشوائب قادرة على إحداث مشاكل وعيوب في الروابط بين الجزيئات مما يؤدي إلى إضعافها وسهولة كسرها.

ثانياً - حجم جزيئات المادة:

يؤثر الحجم الجزيئي للمادة على درجة الانصهار، إذ تذوب الجزيئات الأصغر حجمًا في درجات حرارة أقل من الجزيئات الأكبر حجمًا، فعلى سبيل المثال، تبلغ درجة انصهار الإيثانول 114.1 درجة مئوية ، بينما تبلغ درجة انصهار الاتيل سيللوز 151 درجة مئوية حيث إن الجزيئات الكبيرة لها هياكل عملاقة تتكون من العديد من الذرات اللافلزية المرتبطة بالذرات المجاورة بواسطة روابط تساهمية، والمواد ذات الهياكل التساهمية العملاقة، مثل الماس والجرافيت والسيليكا، لها درجات انصهار عالية للغاية لأن العديد من الروابط التساهمية القوية يجب أن تنكسر قبل أن تذوب المادة كليًا.

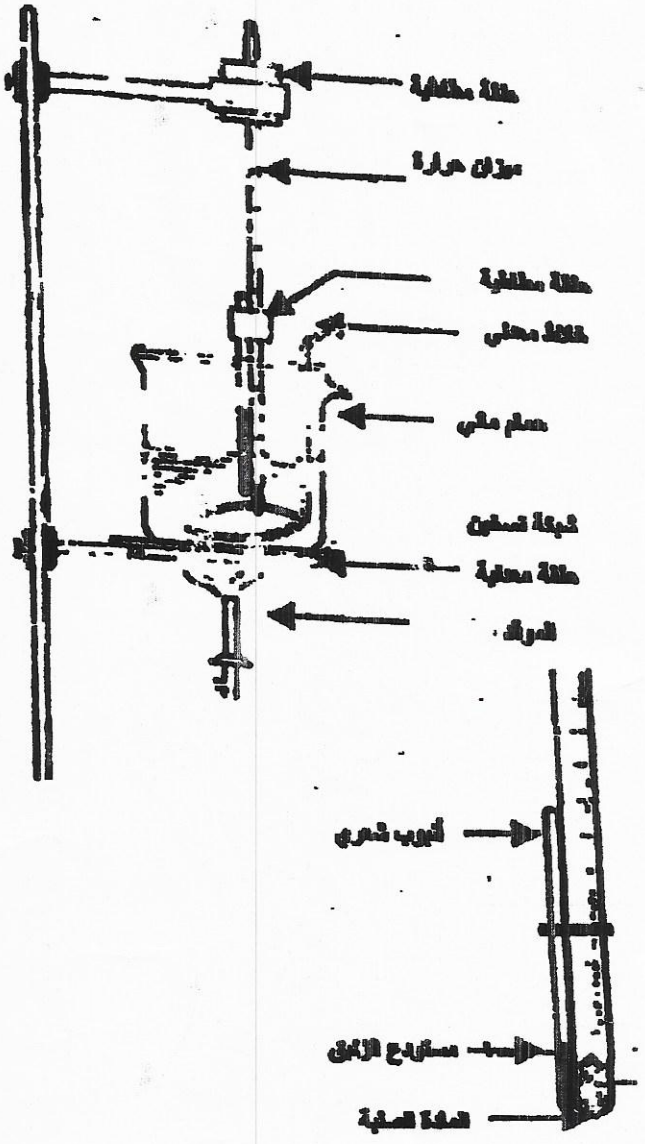
ثالثاً- قوة التجاذب بين الجزيئات:

هو نوع القوى التي تربط بين الجزيئات المكونة للمادة، حيث تؤدي الروابط الأقوى بين الجزيئات إلى درجات انصهار أعلى، فعادةً ما تمتلك المركبات الأيونية درجات انصهار عالية، لأن القوى الكهروستاتيكية (أو القوى الأيونية) التي تربط بين الأيونات تكون قوية جدًا، أما في المركبات العضوية، فيؤدي وجود القطبية، أو الروابط الهيدروجينية بشكلٍ خاص، إلى امتلاكها درجة انصهار عالية أيضًا، فدرجة انصهار المواد القطبية أعلى من درجة انصهار المواد غير القطبية ذات الأحجام المماثلة.

إن كل نوع من أنواع القوى بين الجزيئات له قوة جذب مختلفة، ولذلك تتطلب المركبات التي تحتوي على روابط هيدروجينية طاقة أكبر لكسر التجاذب بين الجزيئات من المركبات غير القطبية التي لها قوى تشتت لندن (قوى فاندرفالس) فقط، وبالتالي، فإن وجود روابط هيدروجينية يزيد من درجة انصهار المادة.

رابعاً - الضغط المطبق:

فكلما زاد الضغط المطبق على مادة ما كلما أدى هذا إلى انخفاض درجة انصهارها، وبشكل أوضح تنصهر المادة بسرعة وسهولة أكبر كلما زاد الضغط المطبق عليها.



الجهاز المستخدم في قياس درجة الانصهار

قياس درجة الانصهار لمركب النفتالين

1- خذ كمية صغيرة من المادة العضوية الصلبة المراد قياس درجة انصهارها وسحقها بشكل جيد بين طرفي ورقة الترشيح أو بواسطة طرف الغطاء الزجاجي.

2- أملأ أنبوباً شعرياً مسدوداً من إحدى طرفيه بمسحوق المادة الصلبة، وذلك بضغط طرفه المفتوح على مسحوق المادة ثم بنقر طرفه المسدود على الطاولة، حتى تضمن سقوط المسحوق إلى قعر الأنبوب الشعري، ثم كرر العملية حتى يتم امتلاء حوالي 1 سم منه ارتفاعاً.

3- ثبت الأنبوب الشعري إلى ميزان الحرارة باستخدام حلقة مطاطية. ثم قم بتثبيتها ضمن الحمام المائي.

4- سخن الحمام المائي على مصباح غازي.

5- راقب درجة الحرارة ولاحظ بدء تحول المادة الصلبة إلى سائل (والتي تظهر على شكل استرطاب للمادة في الأنبوب الشعري) ثم سجل درجة الحرارة.

6- سجل درجة الحرارة ثانية عندما تتحول كامل المادة الصلبة إلى سائل (يجب ألا يتجاوز الفرق بين القراءتين درجتين من الحرارة على أبعد تقدير).

7- يسجل مجال درجة الانصهار بعد أن يحسب المتوسط لكل من بدء الانصهار (T) ونهايته (T2).

قياس درجة الغليان

تعريف درجة الغليان:

تعرف بشكل عام بأنها درجة الحرارة التي يتساوى عندها ضغط بخار السائل مع الضغط الجوي.

حيث تؤدي زيادة درجة الحرارة إلى زيادة في الطاقة الحركية لجزيئات السائل .وهذه الزيادة تقلل قوة التجاذب بين هذه الجزيئات فيزداد عدد الجزيئات التي تغادر سطح السائل إلى الحيز الذي فوقه مما يؤدي إلى زيادة الضغط البخاري للسائل وعندما يتساوى الضغط البخاري للسائل مع الضغط الجوي فأن السائل يبدأ بالغليان.

وبناءً عليه فأن درجة غليان السائل هي الدرجة الحرارية التي يتساوى عندها ضغط بخار السائل مع الضغط الخارجي.

-عند الوصول لدرجة الغليان تثبت درجة الحرارة مع استمرار التسخين حتى يتبخر كل السائل ، وذلك لأن الطاقة الحرارية الممتصة يتم استغلالها في تحويل السائل إلى بخار عند درجة الغليان.

العوامل المؤثرة على درجة الغليان

(1) قوى التجاذب بين الجزيئات

-كلما زاد التجاذب بين جزيئات السائل تزداد درجة غليانه وذلك لازدياد الطاقة اللازمة لفصل الجزيئات بعضها عن بعض.

-فمثلاً الجزيئات القطبية درجات غلياتها أعلى من الجزيئات غير القطبية المتقاربة في الوزن الجزيئي.

-وكذلك وجود روابط هيدروجينية بين الجزيئات القطبية يزيد من تجاذبها وبالتالي تزداد درجة غلياتها.

-درجة غليان الميثانول CH_3OH اعلى من الميثان CH_4 وذلك لأن الميثانول يحتوي بين جزيئاته على روابط هيدروجينية ، أما الميثان فهو غير قطبي أصلاً.

-درجة غليان الإيثانول C_2H_5OH أعلى من الإيثر الميثيلي CH_3OCH_3 وذلك لأن الإيثانول يوجد بين جزيئاته روابط هيدروجينية بعكس الإيثر الميثيلي.

(2) الوزن الجزئي للسوائل: كلما زاد الوزن الجزئي زادت القوى ما بين جزيئات السائل الأمر الذي يؤدي إلى صعوبة فصل الروابط الموجودة بين الجزيئات بالتالي تزداد درجة الغليان.

(3) الضغط الخارجي

-تعتمد درجة غليان سائل ماء على الضغط الخارجي ، أي أنه كلما زاد الضغط الخارجي تزداد درجة الغليان.

- درجة غليان الماء عند سطح البحر أي عند (1atm) تساوي .(100C°)
- في الأماكن المنخفضة تزداد درجة غليان الماء عن (100C°) وذلك لازدياد الضغط الخارجي.
- في الأماكن المرتفعة تقل درجة غليان الماء عن (100C°) وذلك لانخفاض الضغط الخارجي.

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

تطبيق: هناك أواني تستخدم للطهي تسمى أواني الضغط حيث يتم عدم السماح للبخار الموجود داخل جهاز الضغط بالخروج فيزداد الضغط في الداخل وتزداد درجة الغليان إلى أعلى من (100 °C) وهذا يساعد على زيادة سرعة الطهي.

الفرق بين الغليان والتبخر:

تشرح النقاط المذكورة أدناه الفرق بين الغليان والتبخر:

1. الغليان هو تحول المادة من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية عند درجة حرارة معينة

مثل غلي الماء، فعند درجة (100 °C). أما التبخر فهو تحول المادة من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية قبل الوصول إلى درجة الغليان مثل: تنشيف الملابس بالهواء وحرارة الشمس، وكذلك تبخر المستنقعات والبرك المائية.

2. الغليان هو ظاهرة كبيرة، بمعنى أنه يحدث في كل أنحاء السائل. وعلى العكس، فإن التبخر هو ظواهر سطحية تحدث فقط على سطح السائل.

3. لا يحدث غليان السائل إلا عند نقطة غليان ذلك السائل، أي أنه يحدث فقط عند درجة حرارة محددة. في مقابل ذلك، يمكن أن تحدث عملية التبخر عند أي درجة حرارة.

4. عند الغليان، تتشكل الفقاعات داخل السائل، ثم تتحرك صعوداً ثم تنفجر في الغاز، في حين لا تتشكل الفقاعات في عملية التبخر.

5. في حين أن مصدر الطاقة مطلوب في عملية الغليان، في طاقة التبخر يتم توفيرها من قبل المحطة.

6. في درجة الغليان، تظل درجة حرارة السائل نفسها، في حين أن درجة حرارة السائل تميل إلى الانخفاض في حالة التبخر.

وتبعاً لما سبق يمكننا أن نفسر سبب ارتفاع درجة الغليان والانصهار لمادة ما وانخفاضها لمادة أخرى:

- **الألكانات** تكون الروابط C-H و C-C فيها قليلة الاستقطاب، وتكون قوى الترابط بشكل كامل تقريباً من نوع فاندرفالس، والتي تكون أكبر في السلاسل الأطول مقارنة مع المركبات ذات السلاسل القصيرة، لأنه بازدياد طول السلسلة تزداد عدد الأمكنة القادرة على التجاذب المتبادل، وهذا ما يفسر ازدياد درجتي الإنصهار والغليان في الألكانات النظامية بازدياد طول السلسلة، فالميتان وحتى البوتان هي غازات، بينما ابتداءً من البنتان وحتى الهبتاديكان هي سوائل، أما باقي المركبات الهيدروكربونية التي تحتوي على أكثر من 18 ذرة كربون فتكون بشكل مركبات صلبة في الدرجة العادية من الحرارة.

كما يؤدي التفرع في الألكانات إلى نقصان إمكانية التأثير المتبادل ما بين الجزيئات مما يؤدي إلى انخفاض درجة الغليان.

أما وجود المتبادلات في الالكانات فيؤدي إلى زيادة قوى الترابط بين الجزيئات (وذلك في الالكانات التي لها نفس طول السلسة أو نفس الوزن الجزيئي)، وبالتالي يؤدي إلى ازدياد في درجات غليانها وانصهارها، وكمثال على ذلك، البوتان غاز بينما بروموالبوتان سائل.

- **الالكينات:** حيث أن وجود الرابطة المضاعفة فيها تعيق التلامس بين الجزيئات، مما تجعلها تغلي وتنصهر عند درجة حرارة أدنى من درجات غليان وانصهار الالكانات الموافقة، مثل السكلوبنتان (د غ 49 م°) السيكلوبنتن (د غ 44 م°).

أما المقارنة بين الشكلين الفراغيين سيس (المقرون) و ترانس (المفروق) للالكنات، فتشير إلى تميز المماكبات سيس بدرجات غليان أعلى بسبب امتلاكها لعزم ثنائي قطب، في حين يكون هذا العزم معدوماً في المماكبات ترانس.

كما يؤدي الترافق بين الروابط المضاعفة المتجاورة في الالكنات إلى ازدياد استقطاب الجزيئة، وبالتالي ازدياداً في درجات غليانها. فمثلاً يغلي 4.2- هكسادائين عند الدرجة 80 م° بينما درجة غليان 5,1- هكسادائين هي 61 م°.

- **المركبات العطرية:** إن إدخال المتبادلات إلى الحلقة البنزينية يؤدي إلى ظهور قوى ترابط بين الجزيئات، وبالتالي إلى ارتفاع درجة غليانها. ولكنه في أغلب الحالات تخفض من درجة انصهار هذه المواد، والتي تنسب إلى انخفاض التناظر في الجزيئة المستبدلة والتي بدورها تعيق ترتيب الجزيئات ضمن الشبكة البلورية في الحالة الصلبة.

أما عند إمكانية تشكل الروابط الهدروجينية ما بين الجزيئات العطرية، كما في الفينول أو حمض البنزوئيك فإن درجة الانصهار تصبح مرتفعة نسبياً مقارنة مع المركبات الشبيهة التي لاتشكل هذا النوع من الروابط.

- بينما **الأمينات** تمتلك درجات غليان أخفض من الأغوال والحموض الكربوكسيلية ذات الأوزان الجزيئية الموافقة، بسبب ميل ذرة الآزوت الأقل (من الأكسجين الأكثر كهرسلبية) لتشكيل الروابط الهيدروجينية.

- كما أن **الأغوال** تمتلك درجات غليان أعلى من الايترات الموافقة، التي لا تشكل الروابط الهدروجينية.

- أما **الحموض الكربوكسيلية** فتمتلك درجات انصهار وغليان أعلى من الاسترات الموافقة، بسبب عدم قدرة هذا الأخير على تشكيل الروابط الهيدروجينية.

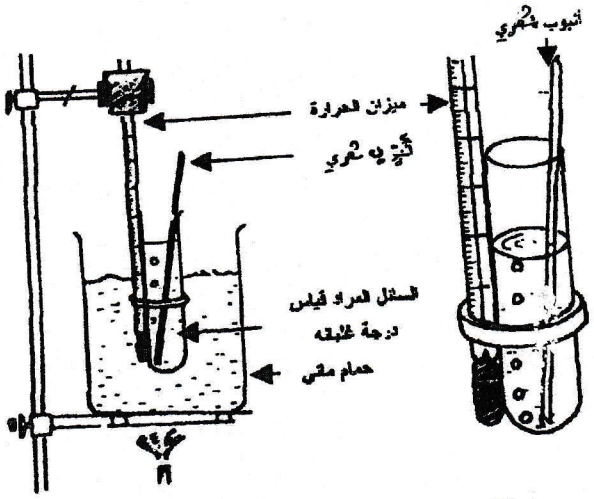
كما يفسر وجود الحموض الكربوكسيلية في تجمعات لجزيئتين أو أكثر بسبب تشكيلها للجسور بين جزيئاتها من خلال انجذاب الهدروجين الفقير بالإلكترونات إلى الأكسجين الكربونيلي الغني بالالكترونات.

ـ طريقة العمل :

لقياس درجة الغليان :

1ـ خذ كمية (حوالي 3 مل) من السائل المراد تعيين درجة غليانه في أنبوب اختبار صغير، بحيث لا يزيد حجمه عن ثلثي حجم الأنبوب، ثم ضع فيه أنبوب شعري بشكلٍ مقلوب بحيث تتجه فتحته نحو الأسفل وطرفه المغلق نحو الأعلى . (يتم تحضير الأنبوب الشعري بتسخين أحد طرفيه على لهب مصباح بنزن مع تحريكه بشكلٍ دائري حتى يتم انسداد ذلك الطرف، ويتم التأكد من ذلك بالنفخ فيه بعد تبريده) .

2ـ ثبت الأنبوب الذي يحتوي على السائل مع ميزان الحرارة باستخدام حلقة مطاطية، بحيث يكون مستودع الزئبق ملامساً للأنبوب الشعري وبمستواه .



الجهاز المستخدم لقياس درجة الغليان .

3ـ خذ بيشر سعة 250 مل واملأه ثلثيه بالماء (لاستخدامه كحمام مائي)، ثم ثبت الحلقة المعدنية على الحامل، وضع فوقها شبكة معدنية مطلية بالاسبست، ومن ثم ضع البيشر (الحمام المائي) فوق الشبكة .

4ـ ضع أنبوب الاختبار مع ميزان الحرارة ضمن الحمام المائي وثبته إلى الحامل، بحيث يرتفع الأنبوب عن قعر البيشر بحوالي 2 سم .

5ـ سخن الحمام المائي على مصباح غازي مع التحريك المستمر (لتأمين التوزيع المتجانس للحرارة) مستخدماً قضيباً معدنياً معكوفا على شكل حلقة من إحدى طرفيه .

6ـ راقب درجة الحرارة ولاحظ بدء خروج الهواء على شكل فقاعات غازية من فتحة الأنبوب الشعري، ثم سجل درجة الحرارة لحظة انتظام سرعة خروج الفقاعات، ثم أبعد المصدر الحراري وراقب تباطأ سرعة خروج الفقاعات وسجل درجة حرارة توقفها، ثم خذ المتوسط على أنها درجة غليان السائل الحقيقية (يجب أن لايتجاوز المجال ثلاث درجات على أكثر تقدير) .

التقطـــير

Distillation

هـــي إحـــدى الطرق المتبعة لفصل وتنقية المركبات العضوية السائلة، ولتعيين نقاط غلـــيانها . وبعبارةٍ أخرى يمكن أن تعرَّف عملية التقطير على أنها عملية مستخدمة لفصل مكـــونات مزيج مؤلف من عدة مواد سائلة أو صلبة منحلة في سائل . وتجرى هذه العملية بتبخيـــر المادة السائلة المراد فصلها أو تنقيتها بفعل الحرارة، ثم تكثيف الأبخرة المتصاعدة فـــي وعـــاءٍ مستقل للحصول على القطارة، وذلك اعتماداً على الاختلاف أو التباين ما بين درجات غليان المكونات النقية التي تتكون منها تلك المزائج .

ـــ مـــبدأ عمـلـــية التقطير : إن مبدأ عملية الفصل أو التنقية وفقاً لعملية التقطير، كما وجـــدنا، يقـــوم بشكلٍ أساسي على الاختلاف فيما بين درجات غليان مكونات المزيج، لذلك يجب بداية أن نعرف ما هي درجة الغليان .

ـــ درجة الغليان : هي درجة الحرارة التي يتساوى عندها ضغط بخار السائل مع الضغط الخارجي المحيط، أو المطبق . ويقصد بضغط بخار السائل، ذلك الضغط الذي يتولد نتيجةً لحدوث التصادمات مابين جزيئات المادة وهي في الحالة الغازية مع بعضها البعض من جهة، ومع جدران الوعاء الذي يحتويها من جهةٍ أخرى . وهكذا فإن تركيز الجزيئات الغازية فوق سطح السائل سوف يزداد مع زيادة درجة الحرارة، بثبات العوامل الأخرى . ويجب الإشارة هنا إلى أن السوائل تختلف عن بعضها البعض بمدى تبخّرها، وبتعبيرٍ أخر تختلف بضغوطها البخارية، ويعود ذلك إلى الاختلاف في قوى التجاذب الكائنة مابين الجزيئات .

يتعلق ضغط البخار فوق مزيجٍ من المكونات بكلٍ من تركيز وضغط هذه المكونات ـــ وفقاً لقانون راؤول ـــ الذي يقول " بأن لكل سائل ضغط بخار معين عند درجة حرارة معينة أو ثابتة، ويبدأ السائل بالغليان عندما يصبح ضغط بخاره مساوياً للضغط الخارجي، ويزداد ضغط البخار كلما كان السائل أكثر تطايراً " :

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

$$X_1 = n_1 / n_1 + n_2 + ..\quad \text{و} \quad P_1 = P_0 \times X_1$$

حيث P_1 ضغط بخار السائل فوق المزيج، و P_{01} ضغط بخار السائل فوق السائل النقي، و X_1 الكسر المولي للمكون .

و كما هو واضح من العلاقة فإن مجموع الكسور المولية للمكونات يجب أن يساوي الواحد . ففي حالة المادة السائلة نقية ولا تحتوي على مواد منحلة فإن X_1 أي الكسر المولي للمركب يساوي الواحد، وبالتالي ضغط بخاره يساوي ضغط بخاره فوق سائله النقي .

لكن عندما يضم السائل مواد منحلة فإن الكسر المولي للسائل (المحل) سوف يصبح أقل من الواحد وبالتالي ضغطه فوق السائل يصبح أقل من ضغط بخاره فوق سائله النقي كالتالي :

$$P_1 = P_{01} \times (1-X_2)$$

وذلك بفرض أن X_1 و X_2 يرمزان إلى الكسر المولي لكلٍ من السائل والمادة المنحلة على الترتيب .

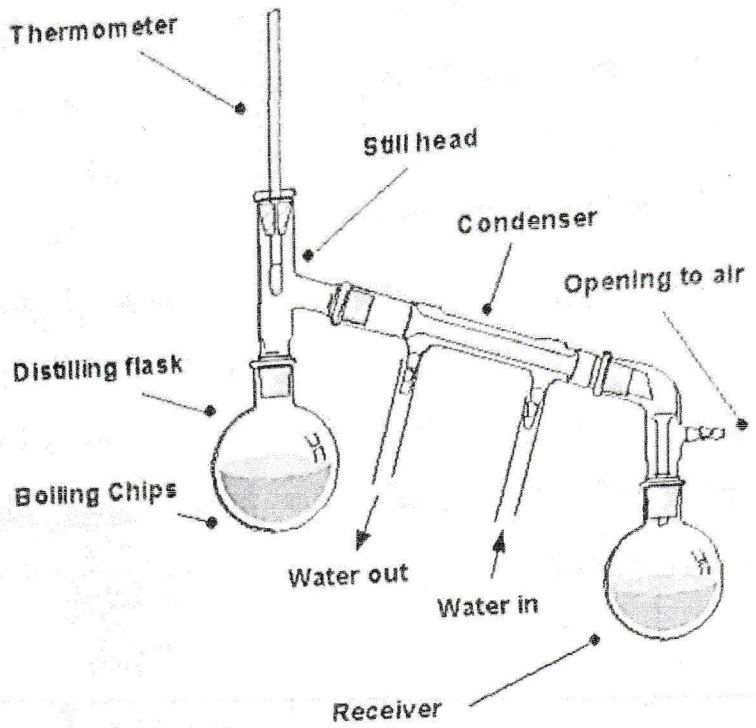
وهذا ما يفسر انخفاض ضغط بخار الماء الذي يحتوي على قليلٍ من المواد المنحلة مثل السكر أو أحد الأملاح، وبالتالي ارتفاع درجة غليانه .

أنواع التقطير : هناك عدة أنواع للتقطير تبعاً لخصائص المزيج المراد فصله :

1ـ ***التقطير البسيط :*** هذا النمط من التقطير يستخدم عندما تكون درجات غليان المكونات المراد فصلها منخفضة وتقع تقريباً ضمن المجال 40-150 مْ، وذلك لأن الكثير من المواد العضوية تتخرب أو تتفكك فوق ذلك المجال من درجات الحرارة، في حين يتعذر تقطير سائل درجة غليانه أقل من 40 مْ دون خسارة كبير منه . كما يستخدم هذا النوع من التقطير لتنقية السوائل المشوبة بمواد غير متطايرة أو للفصل الجزئي لمزيج مكون من سائلين يمتلكان درجات غليان متباعدة، لأن ذلك من شأنه أن يؤمن فصلاً جيداً فيما بينها .

تتم العملية في حوجلة مصنفرة غالباً تملأ بثلثها وحتى نصفها من السائل المراد تقطيره مع عدة قطع من منظمات الغليان . ثم توصل الحوجلة مع المبرد لتكثيف البخار، والذي ينتهي بدوره بمزراب معكوف بشكلٍ مائل لسيلان السائل المتكاثف إلى المستقبل، ويحتوي المبرد على فتحة جانبية لتأمين التوازن مع الضغط الخارجي (توصل الفتحة الجانبية مع مخلية عند إجراء التقطير تحت ضغط مخفف)، وفي الخطوة الأخيرة يتم وصل المبرد مع المستقبل لاستقبال البخار المتكاثف .

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner



الجهاز المستخدم لإجراء التقطير البسيط

عندما تبدأ عملية التقطير تَثبت درجة حرارة المادة المتقطرة، والتي يتم جمعها عندئذٍ مادامت درجة الحرارة ثابتة، وفي حال انخفاض أو ارتفاع درجة الحرارة عن درجة غليان المادة يبعد المصدر الحراري وتوقف عملية التقطير، حيث يحظر تقطير المادة حتى الجفاف تجنباً لانجراف المواد الأخرى غير المرغوبة فيها كالشوائب .

2ـ ***التقطير تحت الضغط المخفف أو تحت التفريغ :*** يلجأ لهذا النوع من التقطير تجنباً لتفكك المركبات في أغلب الأحيان، حيث تسمح هذه الطريقة بالعمل عند درجات الحرارة المنخفضة . ويستعمل لذلك نفس جهاز التقطير البسيط بعد إجراء التعديلات التالية :

ـ استبدال الحوجلة بحوجلة أخرى مستديرة القعر (بيضوية متطاولة الشكل)، التي تملأ بأقل من ثلث حجمها فقط، كما يتم استبدال منظمات الغليان بصوف زجاجي منعاً لانجراف المزيج بشكل كامل من الحوجلة إلى المستقبل أثناء إجراء عملية التقطير، ويتم وصل الفتحة الجانبية للمبرد مع جهاز لتفرغ الهواء مثل :

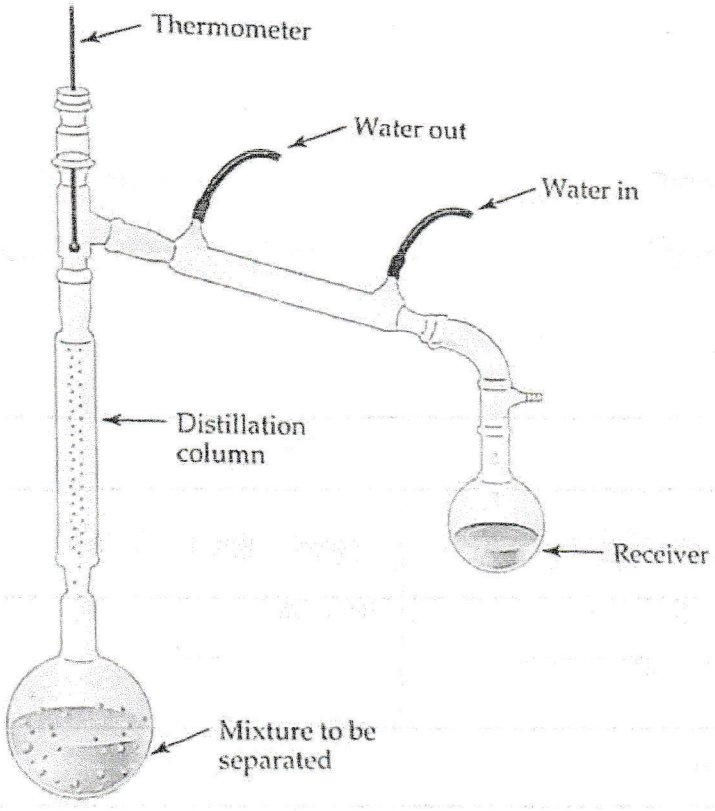
ـ المضخة المائية والتي يمكنها تأمين ضغط مخفف يمكن أن تصل إلى أقل من 100 مم زئبقي، تبعاً لضغط المياه الواردة إلى المختبر .

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

ـ المضخة الزيتية أو الهوائية الكهربائيتين اللتان تؤمنان ضغطاً مخففاً يمكن أن تصل 0.1 مم زئبقي، وفي حالات خاصة حتى 0.01 مم زئبقي .

وعند الانتهاء من العملية يجب فصل المضخة أولاً قبل إيقاف عملها، وذلك تجنباً لارتداد السائل المقطر إلى حوجلة التقطير . وكمثال على هذا النوع من التقطير، لنأخذ الغليسرول الذي درجة غليانه 290 مْ عند الضغط الجوي النظامي (760 مم زئبقي)، إضافة إلى أنه يمكن أن يتفكك عند قرب هذه الدرجة ويتحول إلى غاز الأكرولين السام . أما عند تقطيره عند ضغط مخفف قدره 5 مم زئبقي، فإن درجة غليانه سوف تنخفض حتى 156 مْ، مما يسمح بإجراء التقطير بعيداً عن مجال تفكك هذا المركب .

3ـ **التقطير المجزأ:** يعتمد على التباين (الاختلاف) فيما بين درجات غليان



الجهاز المستخدم لإجراء التقطير المجزأ

السوائل المكونة للمزيج، فعندما نسخّن مزيجاً مكوناً من سائلين، فإنه سوف يتقطر السائل ذو درجة الغليان الاخفض أولاً، ثم ترتفع درجة الحرارة فيتقطر خليط من السائلين الممتزجين، إلى أن تستقر درجة الحرارة ثانيةً (عند درجة غليان السائل

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

الثاني) فيبدأ السائل الثاني الأقل تطايراً (المكون الثاني) بالتبخر، والذي يتم جمعه كقطارة ثانية منفصلة .

4ـ الجرف ببخار الماء : تستخدم هذه الطريقة لفصل المواد العضوية السائلة ذات درجات الغليان المرتفعة والتي لا تنحل أو قليلة الانحلال في الماء، ولاسيما المركبات غير الثابتة عند درجات الحرارة المرتفعة .

وتجري العملية بإمرار تيارٍ من بخار الماء خلال مزيج من المواد العضوية الساخنة، ثم تكثيف المواد المتبخرة، لنحصل في النهاية على مزيج من الماء مع المواد العضوية المجروفة .

المبدأ : ويتلخص المبدأ في أن الضغط الكلي لمزيجٍ من الغازات يساوي مجموع الضغوط الجزيئية التي تساهم بها الغازات المكونة للمزيج .

$$P = p_a + p_b + p_c + \dots$$

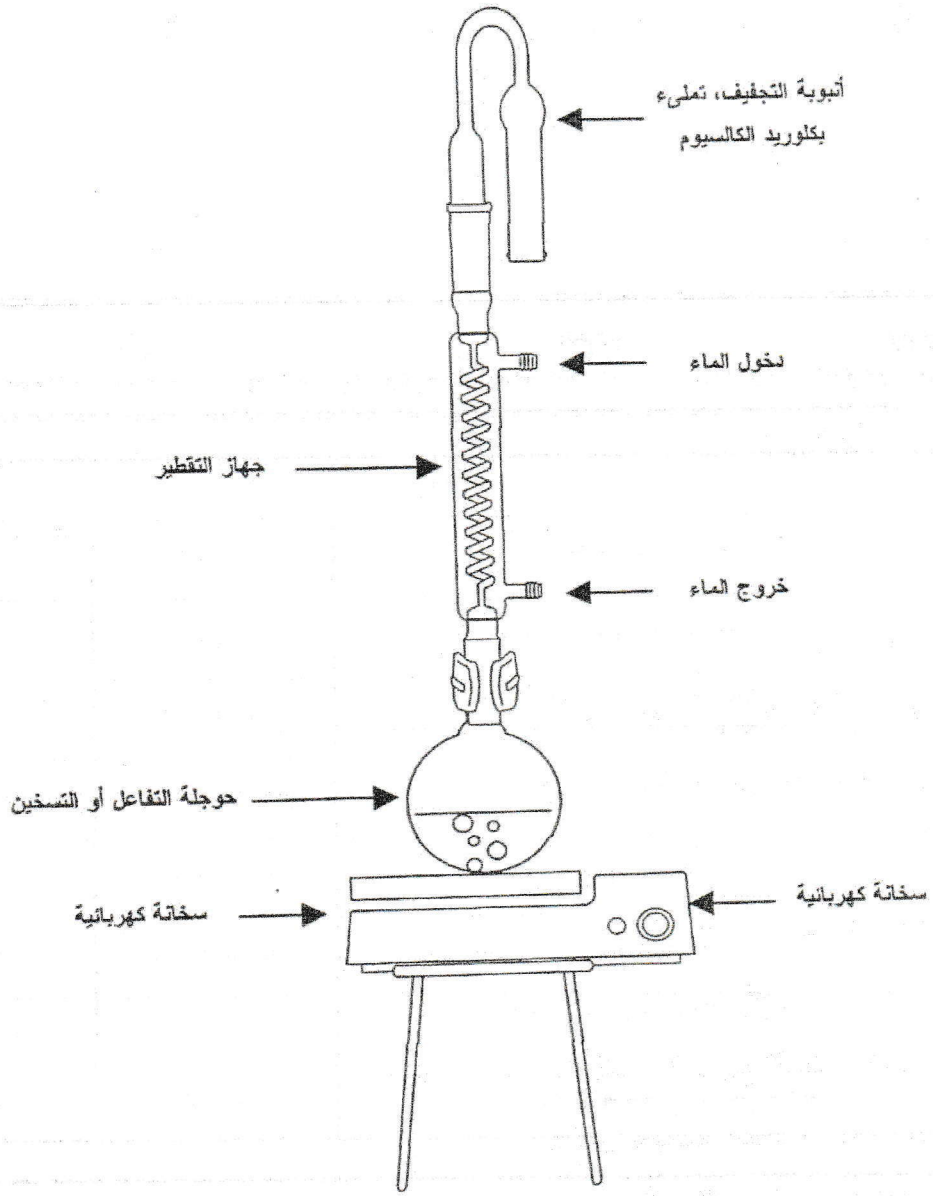
ويلاحظ أن الضغط الكلي لبخار المزيج في أية درجة من الحرارة، هو أكبر من ضغط بخار أيٍ من مكونات المزيج على حده، وعلى هذا الأساس فإن درجة غليان مزيج من السوائل ــ غير القابلة للامتزاج مع بعضها البعض ــ سوف تكون أخفض من درجة غليان أيٍ من مكوناته فيما لو تم تقطيره بشكلٍ منفصل .

فمثلاً : مزيج الماء (درجة غليانه 100مْ) وبرومو بنزن (درجة غليانه 156 مْ)، يتقطر عند الدرجة 95 مْ، وهي أدنى من درجة غليان الماء .

5ـ التقطير المرتد : هي عملية تسمح بتسخين المزيج السائل تحت الضغط النظامي إلى درجة غليان إحدى مكوناته، ولمدة تطول حسب الحاجة، دون خسارة في السائل . لأن الأبخرة المنطلقة تتكاثف في المبرد وترتد إلى الحوجلة مرة أخرى .

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

بالرغم من أن التقطير المرتد لا يستخدم لفصل المواد عن بعضها البعض وإنما للعمل عند درجات غليان هذه المواد، إلا أن أغلب المراجع تصنفها ضمن أنواع



الجهاز المستخدم لإجراء التقطير العكوس

التقطير، وربما يعود ذلك إلى أن العملية تتضمن عمليتي التبخير والتكاثف التي يقوم عليها مبدأ التقطير .

تتم العملية بوصل الحوجلة مع المبرد العكوس، الذي تزود فتحته العلوية أحياناً بأنبوبة كلوريد الكالسيوم اللامائي، لعزله عن الرطوبة الخارجية عند العمل بالمحلاّت اللامائية .

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

يجب الإشارة هنا إلى أن هذا النوع من التقطير يستخدم خلال عمليات الاستخلاص وخلال مراحل الاصطناع العضوي التي تحتاج لتسخين لفترة زمنية طويلة .

الملاحظات العامة حول عملية التقطير :

1ـ يستخدم التسخين غير المباشر للسوائل القابلة للالتهاب أو الاشتعال، وذلك إما باستخدام الحمام المائي لدى إجراء التقطير عند درجة حرارة لاتزيد عن 80 مْ، أو باستخدام الحمام الزيتي لدى إجراء التقطير عند درجة حرارة تزيد عن 80 مْ وحتى 200 مْ، ويستعاض عنهما بالسخانة الكهربائية في حال توفرها .

2ـ يجب أن تكون درجة حرارة المصدر الحراري (حمام مائي أو زيتي أو سخان كهربائي) أكبر من درجة التقطير بحوالي 30-50 مْ، لأن الفرق بين درجة حرارة المصدر الحراري ودرجة حرارة الحوجلة هي بحدود 10-30 مْ .

3ـ يجب إيقاف التقطير عند ازدياد أونقصان درجة حرارة التقطير عن درجة غليان المادة المقطرة .

4ـ يجب تجنب التقطير حتى الجفاف، وإنما توقف العملية عند بقاء حوالي 2 مل في الحوجلة، منعاً من انجراف الشوائب والبقايا مع المادة المقطرة من جهة، وتجنباً لتفكك المواد الصلبة من جهةٍ أخرى .

5ـ يجب أن لا تزيد سرعة عملية التقطير عن قطرة/ ثانية .

6ـ استخدام منظمات الغليان عند إجراء عملية التقطير .

7ـ تهمل القطرات الأولى من القطارة (رأس التقطير) والقطرات الأخيرة (ذيل التقطير) .

ـ الاستخدامات الشائعة لأنواع التقطير المتعددة :

عند العمل في مخابر الكيمياء العضوية هناك ست حالات من التقطير يمكن أن نصادفها وهي :

1ـ مزيج مادة سائلة مع مواد صلبة منحلة وثابتة حرارياً : حيث يلجأ للتقطير العادي لإجراء عملية الفصل .

2ـ مزيج مادة سائلة مع مواد صلبة منحلة وغير ثابتة حرارياً : يلجأ للتقطير تحت التفريغ لإجراء عملية الفصل، تجنباً لتفكك المادة الصلبة غير الثابتة حرارياً .

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

3ـ مزيج مواد سائلة متقاربة في درجات غليانها وقابلة للامتزاج مع بعضها البعض وثابتة حرارياً : يلجأ للتقطير المجزأ لإجراء عملية الفصل .

4ـ مزيج مادة سائلة، ذو درجة غليان مرتفعة أو غير ثابتة حرارياً وقابلة للمزج مع الماء، مع مركبات أخرى : يلجأ للتقطير تحت التفريغ لإجراء عملية الفصل، مما يسمح بالعمل عند درجات الحرارة المنخفضة .

5ـ مزيج مادة سائلة، تملك درجة غليان مرتفعة وغير قابلة للمزج مع الماء، مع مركبات أخرى : يستخدم الجرف ببخار الماء، لإجراء عملية الفصل الذي يسمح بالعمل عند درجة غليان أقل أو تساوي درجة غليان الماء .

6ـ عندما تتطلب التجربة العمل عند درجات غليان المزيج دون خسارة في مكوناتها : نلجأ إلى التقطير المرتد .

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner