



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : عضوية فيزيائية

المحاضرة : نوبة/عملي/

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z Facebook Group :

كلية العلوم

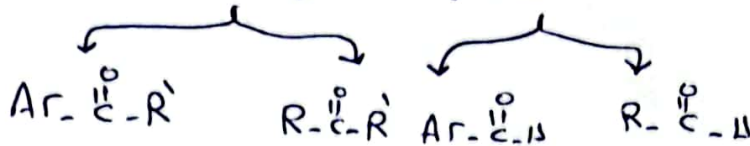
10

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

تفاعلات الرضفة النيكلوفيلية

مقدمة:
المصنوع
فيزياء

الألدهيد والكتونات



البنية

تحتوي الألدهيدات والكتونات على مجموعة الكربونيل وتحتوي مجموعة الكربونيل على رابطة (C=O) ورابطة (C-H) وتميز مجموعة الكربونيل بالقطبية نظراً لوجود ذرة الأوكسجين ذات الكهربية العالية.

وهذه البنية تتأثر في الألدهيدات والكتونات من معظم الخواص والفرق هو ذرة الهيدروجين في الألدهيدات وهذا الفرق يؤدي إلى فروقات مثل:

- ① تتأكسد الألدهيدات بسهولة بينما تتأخر الكتونات بصعوبة فقط.
- ② الألدهيدات أكثر تفاعلية عامة من الكتونات نتيجة الرضفة النيكلوفيلية وهذا التفاعل المميز لمركبات الكربونيل



الخواص الفيزيائية:

① الألدهيدات أعلى درجات الغليان من الألكان المتماوية بالوزن الجزيئي لكن أقل من الكحولات.

② تذوب الألدهيدات بالماو بدرجات متفاوتة وتقل الذرابة مع زيادة طول السلسلة.

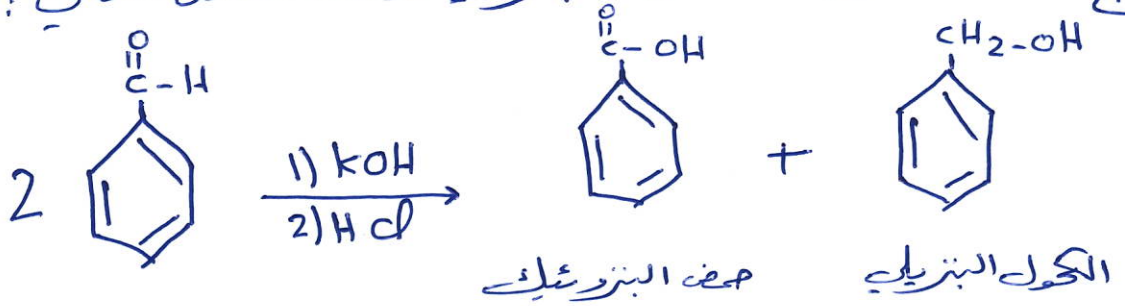
①

تفاعل كانيزارو

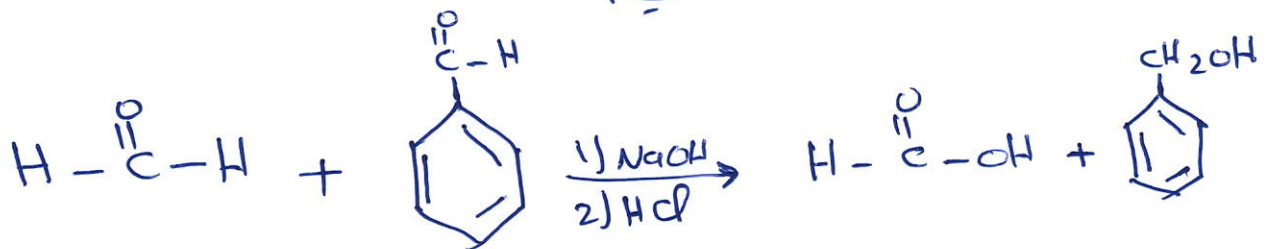
المقدمة النظرية:

تفاعل كانيزارو هو تفاعل أكسدة - إرجاع خاص بالألدهيدات ويتم في وسط قلوي، ويمكن لهذا التفاعل أن يكون ذاتياً (ألدهيد واحد) أو متصلاً (ألدهيدين مختلفين) وينتج عن هذا التفاعل حمض كربوكسيل وكحول. يظن هذا التفاعل عادة على الألدهيدات العطرية ولكن يمكن تطبيقه أيضاً على الألدهيدات الأليفاتية بشرط عدم امتوائها على كربون حامض α (في هذه الحالة تكون تكافؤ الأولي) «بمعنى عدم وجود هيدروجين حامض في α »

أجريت هذا التفاعل للمرة الأولى على البنزالدهيد في وسط من هيدروكسيد البوتاسيوم منتج حمض البنزويك والكحول البنزيلي. وفي التفاعل التالي:



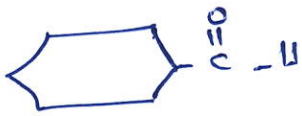
وكذلك على تفاعل كانيزارو المتصالب بين الفورم ألدهيد والبنزالدهيد. فإوسط من هيدروكسيد الصوديوم فكان الناتج حمض الفورمك والكحول البنزيلي. وفي التفاعل التالي:



2



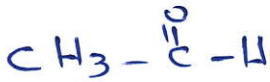
يصلح



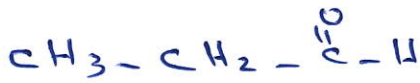
لا يصلح



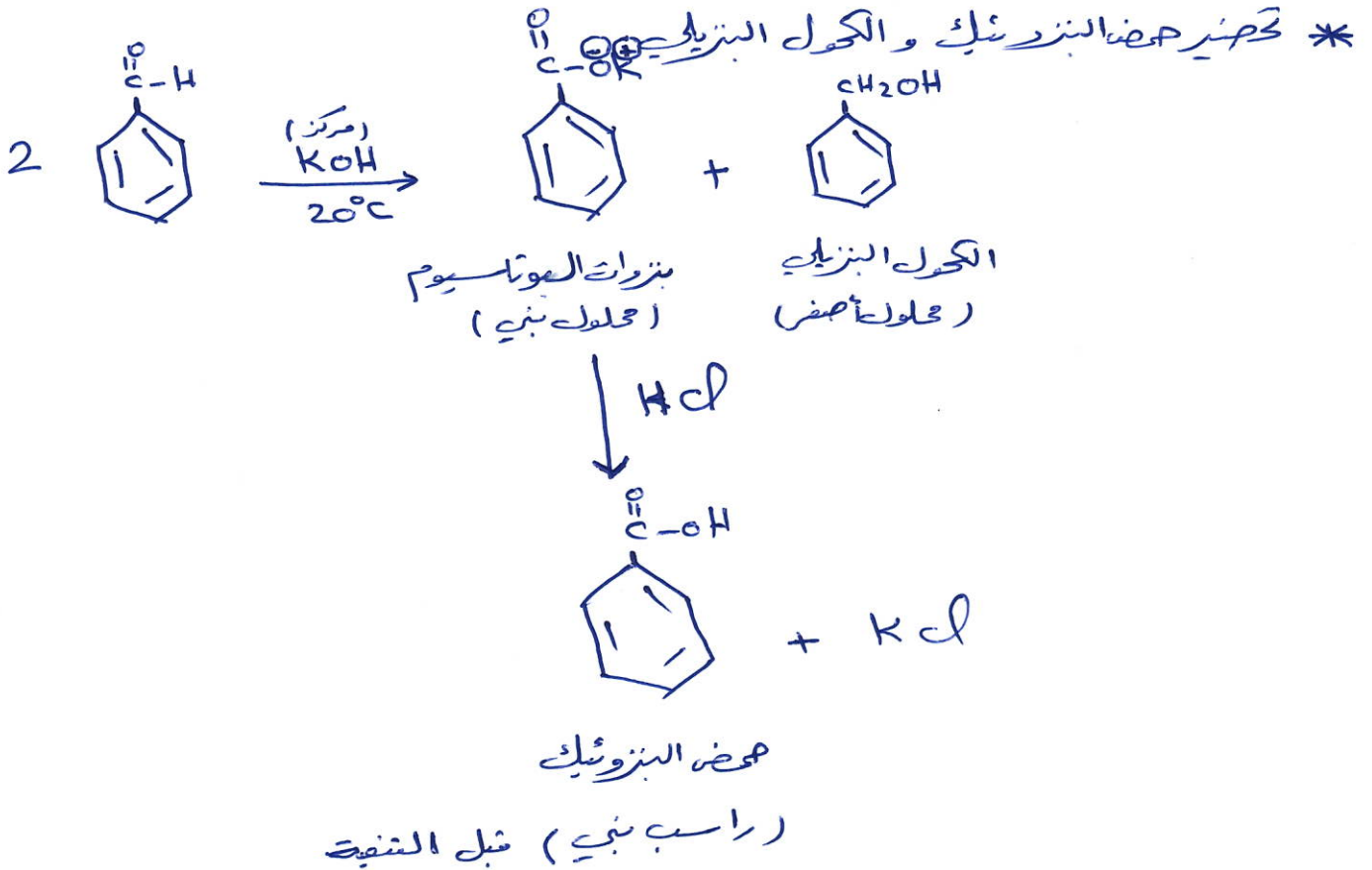
يصلح



لا يصلح



لا يصلح



* شروط تفاعل كانيزارو :

1- الذهب غير حامدي على هيدروكسجين كربون α (ألفا) ويطري

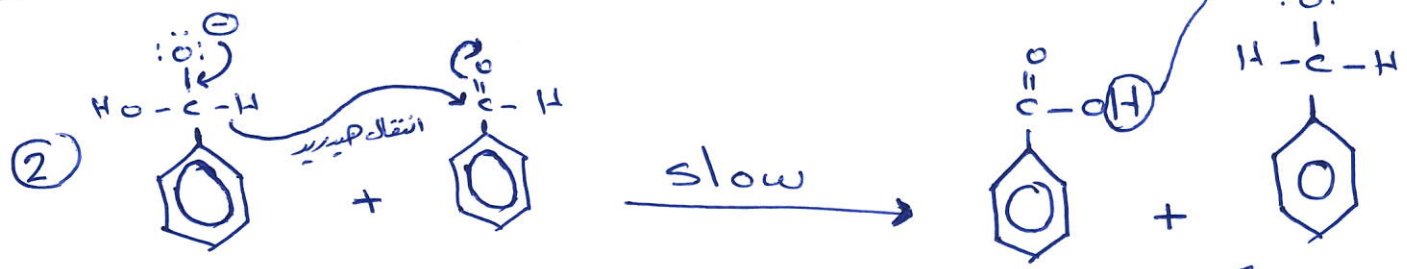
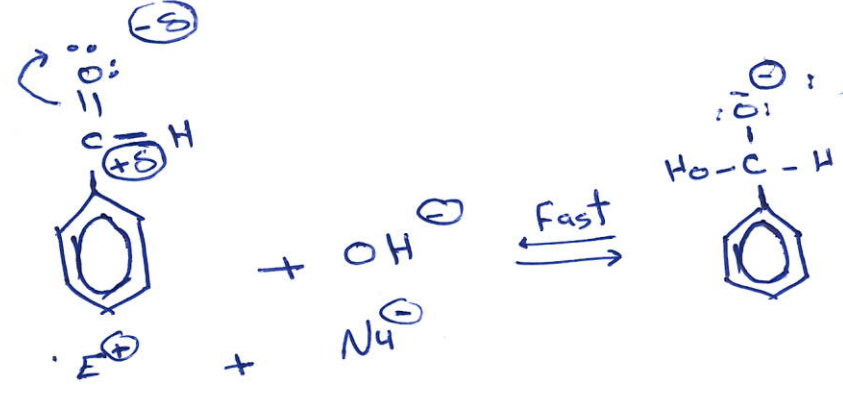
2- وسط قلوي شديد

3- يتم تخطوئته الأذلة أكثره مصطباً حمضاً كربونياً والثانية ارجاع مصطباً كحول

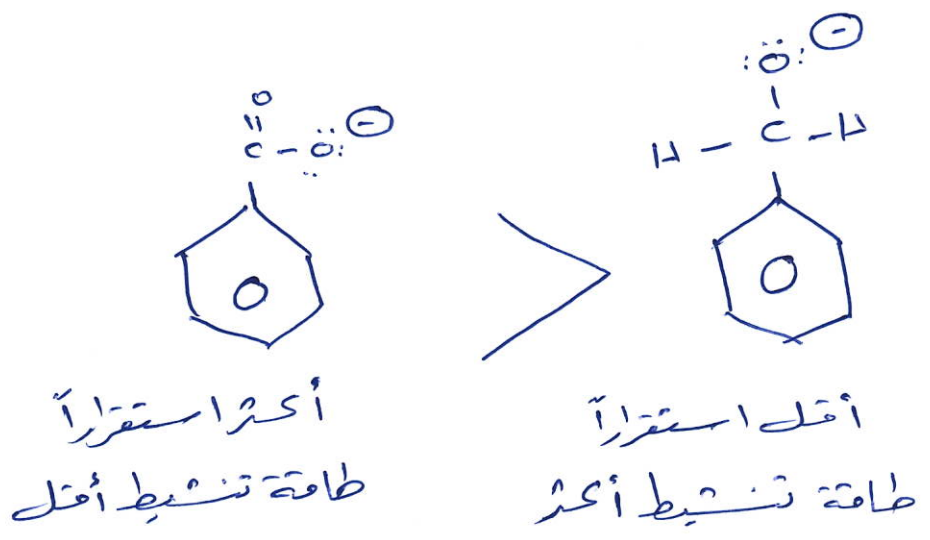
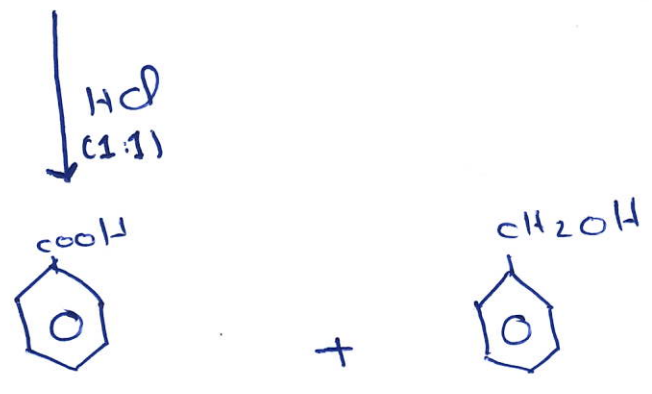
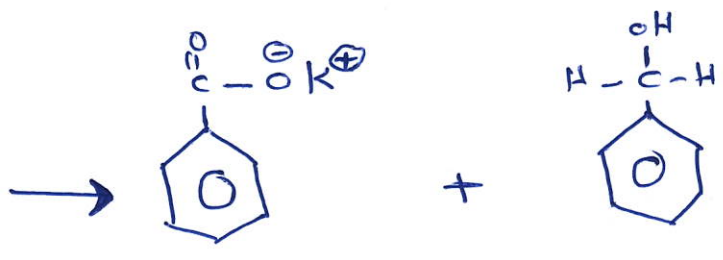
3

* آلية تفاعل كانيزارو :

1
2
3



تستقبل الأوكسجين البروتون من المحفz لأن المحفz كأيون أكثر استقراراً أما الآخر سيجتبه السالبة متركزة على الأوكسجين واحد أقل استقراراً



ملاحظة:

5

- 3- نضع في قمع التقطير (8,5ml) من البنزألدهيد ثم نترك المبرد العكوس ونضيف البنزألدهيد دفعة واحدة ونظقت الصنبور
- 4- نخفف المزيج تحت شروط التقطير المرشدة لمدة 60 دقيقة ونبردها نبرد
- 5- ينقل محتويات المزيج الى قمع الفصل.

6- نضيف الى قمع الفصل 20ml ماء + 25ml تولوين ونظف القمع جيداً ونفصل الطبقة العضوية عن المائية ثم نضد الاستخلاص للطبقة المائية بـ 10ml تولوين ونضيف الطبقة العضوية الى اللدراصة الطبقة العضوية السابقة.

معالجة الطبقة العضوية (الصفراء)

- أ) نضع الطبقة العضوية في قمع الفصل ونغسلها بالماء عدة مرات حتى تصبح مقذلة (15ml) ونشأكد بواسطة ورقة عباد الشمس
- ب) نضع المادة العضوية في بيير ونضيف كبريتات الصوديوم اللامائية لإزالة آثار الرطوبة
ننقل الطبقة العضوية عن الكبريتات بالإبابة أو الترشيح وننقلها الى صهولة

- ج) نضيف منظف الفلوان الى الصهولة ونترك جهاز التقطير وننظر اولاً تحت 110°C وهي عبارة عن ماء وتولوين بينما يتقطر الكحول البنزولي عند الدرجة 110°C

معالجة الطبقة المائية (بيجة)

- أ) - نضع الطبقة المائية في بيير ونضعه في حمام ثلجي ونضيف إليه حمض كلور الماء المركز على دفعات مع التحريك حتى تمام الترسيب فتحصل على راسب بني من حمض البنزويك
- ب) نرشح ونجيب المردود

التكاثف الألدولي

المقدمة النظرية:

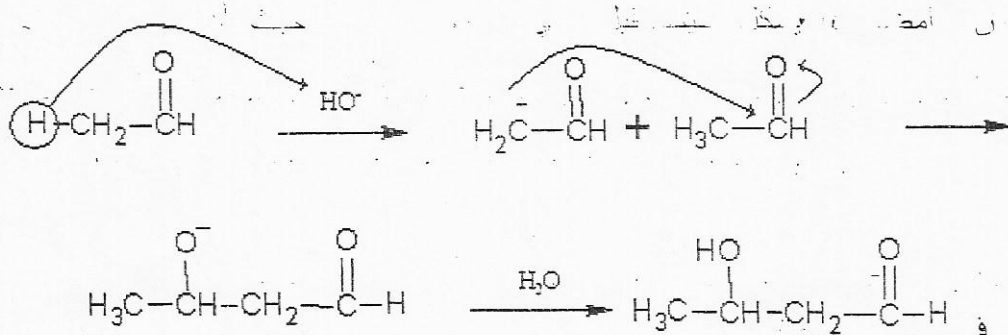
تعد تفاعلات تكاثف الألديدات والكيونات من أهم تفاعلات تشكيل الرابطة كربون-كربون، ويعد تفاعل التكاثف الألدولي من أهم هذه التفاعلات.

تتطلب تفاعلات التكاثف الألدولي توافر الشروط التالية:

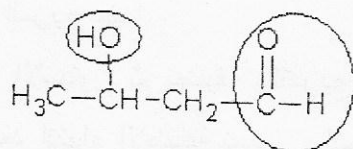
- زمرة كربونيل تقوم بدور الالكتروفيل.
- كربون حامضي α يشكل النيكليوفيل الذي سيقوم بالهجوم، حيث أن الكربون α هو ذرة الكربون المجاورة للزمرة الوظيفية، ويكون هذا الكربون حامضي عند مجاورته لزمرة ساحبة للإلكترونات ومرتبطة مع ذرة هيدروجين، حيث أن ذرة الكربون المجاورة لزمرة ساحبة تكون قادرة على التخلي عن الهيدروجين المرتبطة بها بسهولة وهذا سبب تسميتها بالكربون الحامضية.

- وسط قلوي لنزع البروتون من الكربون الحامضي α .

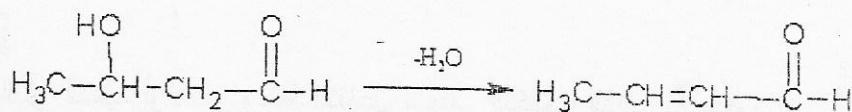
تم إجراء التكاثف الألدولي لأول مرة على جزيئة الاسيت الألدية في وسط من هيدروكسيد الصوديوم وذلك وفق التفاعل التالي:



تأتي تسمية هذا التفاعل بالتكاتف الالذولي كون المركب الناتج يحوي زمرة (الدهيدية) وزمرة (كحولية).

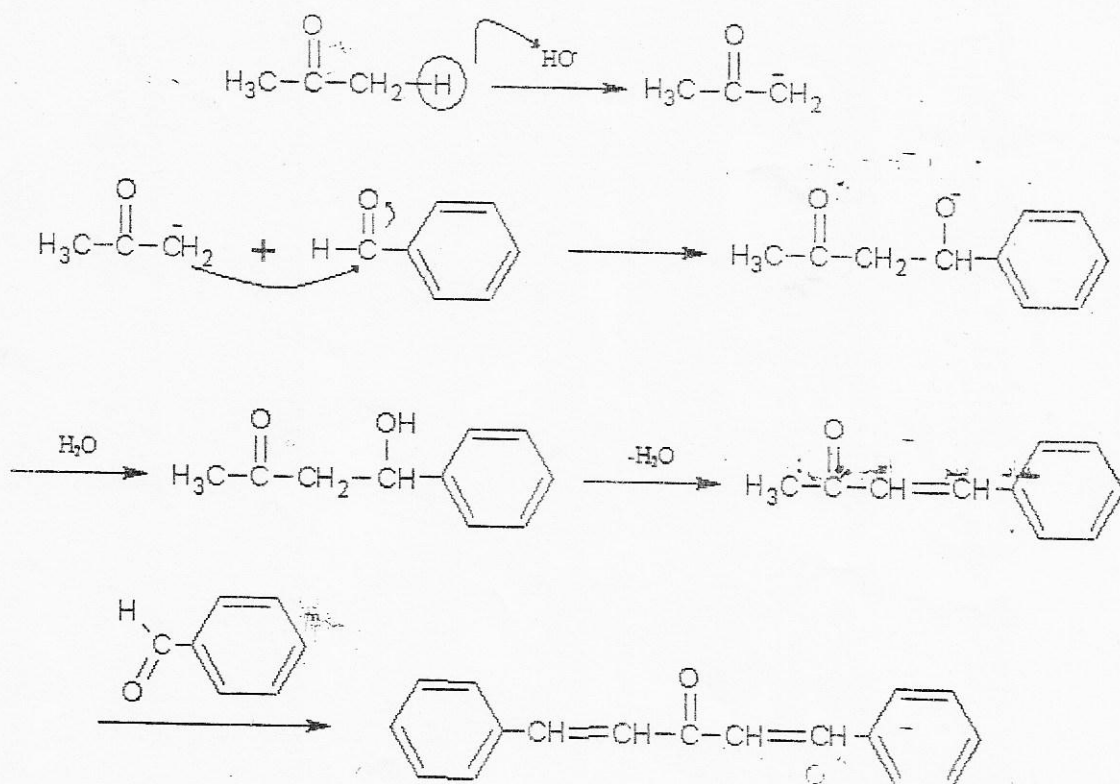


عند وجود ذرة هيدروجين على الكربون المجاور للزمرة الهيدروكسيلية، يتم حذف جزيئة ماء وذلك وفقاً لقاعدة زايترسف.



تحضير ثنائي بنزال أسيتون:

• آلية التفاعل:



• طريقة العمل:

نضع في بيشر 12.5ml من محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيز 5N و 12.5ml من الايتانول و 6ml من البنز ألدھيد ونحرك المزيج جيداً.
نضع في بيشر آخر 2ml من الالاسيتون ثم نضيفه بالتدرج قطرة فقطرة وعلى فترة 10 دقائق فوق محتويات البيشر الأول، بعد انتهاء الإضافة نستمر بالتحريك لمدة 10 دقائق، فنلاحظ تشكل راسب أصفر من ثنائي بنزال أسيتون.
نرشح الراسب ونتركه للأسبوع القادم لحساب المرردود.

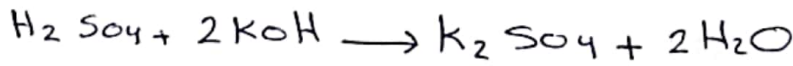
ملاحظات:

- نضع البنز ألدھيد أولاً في وسط التفاعل لتجنب التكاثر الذاتي للالاسيتون.
- نضيف الالاسيتون بالتدرج لتجنب التكاثر الذاتي للالاسيتون.

حساب مردود التفاعل

$$\text{مردود التفاعل} = \frac{\text{القيمة العملية}}{\text{القيمة النظرية}} \times 100$$

⊗ نأخذ مثال بسيط :



① - نوازن المعادلة (موازنة)

من المعادلة نقول مول واحد من حمض الكبريت يتفاعل مع مولين من KOH لبعض مول من كبريتات البوتاسيوم ومولين من الماء.

② نوزن الناتج بعد إجراء التجربة المنبرية وتكون القيمة العملية.

③ حسب المردود (القيمة) النظرية من عدد مولات المادة المطلوبة.

⊙ لدينا 2,46gr من KOH واطلة في التفاعل وكان الناتج 2,98gr من K_2SO_4 ما هو المردود المئوي؟

S:32 H:1 O:16 K:39

$$n_{\text{KOH}} = \frac{m(\text{gr})}{M(\text{gr/mole})}$$

- حسب عدد مولات KOH الراقلة في التفاعل

$$= \frac{2,46}{56} = 0,0439 \text{ mole}$$

- من المعادلة نلاحظ أن النسبة المولية بين K_2SO_4 : KOH هي 1 : 2

أي عدد مولات K_2SO_4 يأتي نصف عدد مولات KOH

$$n_{\text{K}_2\text{SO}_4} = \frac{0,0439}{2} = 0,0219 \text{ mole}$$

$$M_{\text{K}_2\text{SO}_4} = 174 \text{ gr/mole}$$

- حسب الكتلة المولية لـ K_2SO_4

①

- بحسب المردود (القيمة) النظرية لضرب عدد المولات في الكتلة المولية

$$m = n \cdot M \quad \Leftrightarrow \quad n = \frac{m}{M}$$

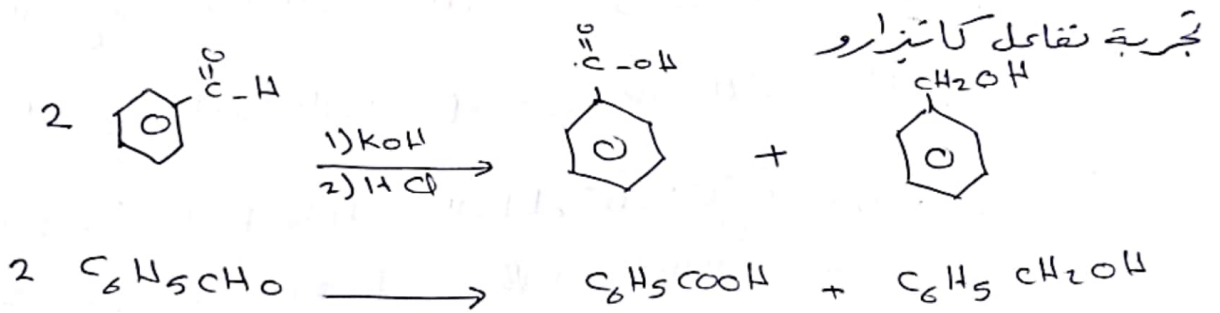
انطلاقاً من القانون

$$m = 0,0219 \times 174 = 3,82 \text{ (gr)}$$

- فتكون المردود المئوي للفاعل هو

$$\frac{\text{القيمة العملية}}{\text{القيمة النظرية}} \times 100$$

$$\frac{2,98}{3,82} \times 100 = 78 \%$$



البنزالدهيد $M = 106 \text{ gr/mol}$

$\rho = 1,0415 \text{ gr/cm}^3$

حمض البنزويك $M = 122 \text{ gr/mol}$

الكحول البنزويك $M = 108 \text{ gr/mol}$

- من قانون الكثافة بحسب كتلة البنزالدهيد الداخلة في التفاعل ولما أن كمية البنزالدهيد الداخلة في التفاعل هي 8,5

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho \cdot V$$

$$= 1,0415 \cdot 8,5 = 8,852 \text{ (gr)}$$

(2)

طاب المردود المئوي لمحضر البنزوينك:

حسب عدد مولات البنزالدهيد الداخلة في التفاعل

$$n_{\text{البنزالدهيد}} = \frac{m(\text{gr})}{M(\text{gr/mole})}$$
$$= \frac{8,852}{106} = 0,0835 \text{ mole}$$

من المعادلة نلاحظ ان النسبة المولية بين البنزالدهيد وحمض البنزوينك هي 2 : 1

اي عدد مولات حمض البنزوينك تساوي نصف عدد مولات البنزالدهيد

$$n_{\text{حمض البنزوينك}} = \frac{0,0835}{2} = 0,04175 \text{ mole}$$

حسب القيمة النظرية لمحضر البنزوينك

$$m = M \cdot n$$

$$= 122 \cdot 0,04175 = 5,094 \text{ (gr)}$$

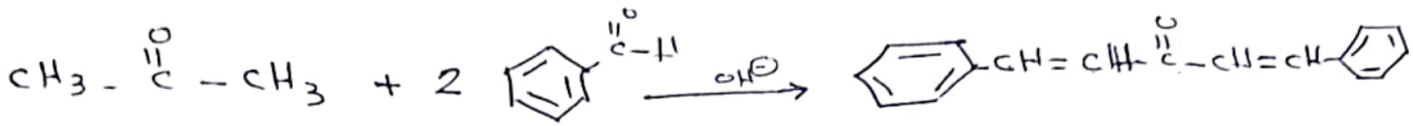
فيكون للمردود المئوي للتفاعل هو

$$\frac{\text{القيمة العملية}}{\text{القيمة النظرية}} \times 100$$

$$\frac{\text{ناجح التفاعل}}{5,09} \times 100 = \boxed{} \%$$

وبنفس الطريقة حسب الكحول البنزيلي من القيام بتقطيره .

تجربة التكاثر الألدولي :



$M = 58 \text{ gr/mole}$
الاستيرون

$\rho = 0,791 \text{ gr/cm}^3$

$M = 106 \text{ gr/mole}$
البنزالدهيد

$\rho = 1,0415 \text{ gr/cm}^3$

$M = 234 \text{ gr/mole}$
ثنائي بنزال
الاستيرون

~~C₆H₆~~
~~C₆H₅~~
~~C₆H₅CHO~~

من الممكن الإرتطاف في الحسابات من الاستيرون أو من البنزالدهيد مع الانتباه إلى عدد المولات .

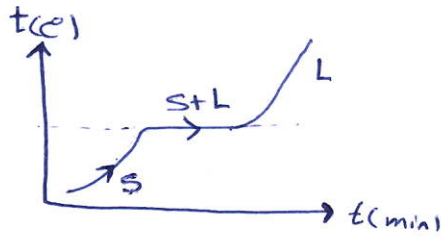
تعيين الكتلة الجزيئية بطريقة انخفاض نقطة التجمد

* المبدأ

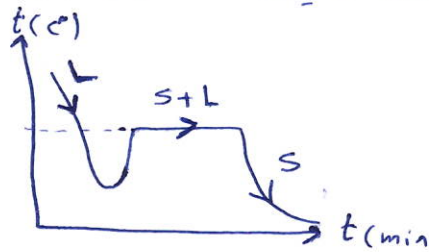
إن التوازن بين طورين هليج - سائل لمادة نقية تحت ضغط معين يتم عند درجة ثابتة من الحرارة T_0 مثال التوازن التالي :



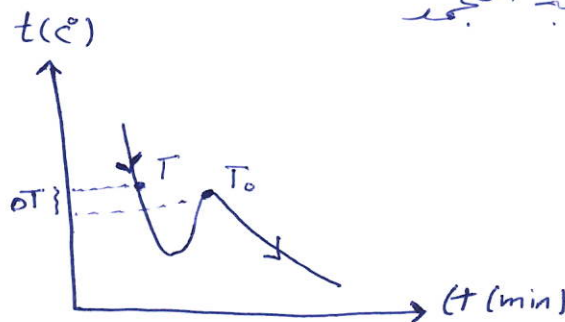
الذي يتم تحت ضغط 1 atm عند الدرجة 0°C (مفرد درجة مئوية). لكن مما يجدر ملاحظته هو أنه إذا سخنا قطعة من الجليد فقد تنصهر في الدرجة 0°C



ولكن عندما يبرد الماء السائل فإنه لا يتجمد في أغلب الأحيان في هذه الدرجة ولكن يتأخر في التجمد ويعود السبب إلى ظاهرة موقفة الإرضهار



من المعلوم أنه عندما يتخلك في مذيب نقية A كمية قليلة من مادة نقية B فإن المحلول لا يتجمد في الدرجة T_0 (درجة تجمد المذيب النقي A) ولكن في درجة حرارة أدنى T ويعرف الفرق $(\Delta T = T_0 - T)$ بانخفاض درجة التجمد



(2)

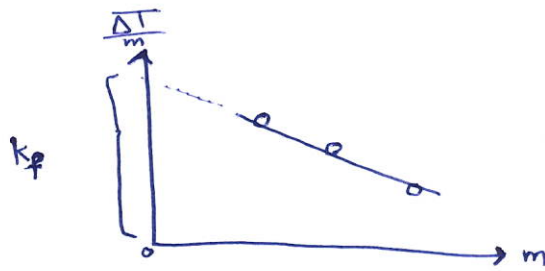
لتفرض أن الجسم النقي المخل يوفد في المحلول على شكل هزئيات كتلتها المولية M_2 ولتفرض أن هذا المحلول ممدود جداً يمكن أن نطبق القانون الحدي لراؤول :

$$\Delta T = k_f \cdot m$$

\swarrow الفرق وهو انخفاض درجة التجمد \downarrow ثابت الخافض نقطة التجمد (الثابت الكريوسكوبي) (يتعلق بالمذيب فقط) \searrow المولالية (عدد المولات من المادة المذابة في 1 kg من المذيب)

إن عبارة القانون الحدي تعني أن هذا القانون تقريبي ولكن الأفران بين قيم ΔT ، $k_f \cdot m$ المقيدة يقترب من الصفر عندما m صغير جداً وتكون في محلول

$$k_f = \lim_{m \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta T}{m} \right) \quad \text{متناهي في التمدد أي أن}$$



لتحديد k_f عملياً تجري عدة قياسات (ΔT من أجل قيم صغيرة ومختلفة للمولالية) وتعمل بيانياً $\frac{\Delta T}{m} = f(m)$ ومن ثم يمدد المستقيم الناتج حتى $m=0$

وبالعكس إذا كان الثابت الكريوسكوبي k_f للمذيب معلوم فيمكن تحديد الكتلة المولية للجسم المخل M_2 بالتعبير عن القانون الحدي لراؤول عن المولالية

$$m = \frac{m_2}{M_2} \quad \begin{array}{l} \rightarrow \text{الكتلة المذابة في 1 kg من المذيب} \\ \leftarrow \text{المولالية} \end{array}$$

↓
الكتلة المولية للجسم المخل

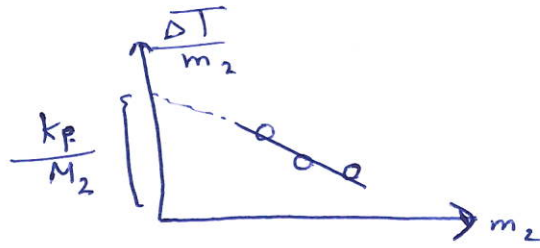
$$\Delta T = k_f \cdot \frac{m_2}{M_2}$$

$$\left(\frac{\Delta T}{m_2} \right)_{m_2 \rightarrow 0} = \frac{k_f}{M_2}$$

(3)

ونمثل بيانياً $\frac{\Delta T}{m_2} = F(m_2)$ من أجل قيم صغيرة ومختلفة لـ m_2 فينتج خط

مستقيم يعمود على $m_2 = 0$ فنحصل على المقادير $\frac{k_f}{M_2}$



أما إذا كانت المادة المنحلة متفككة على شكل شوارد مثال NaCl فيكتب القانون الحدي لراؤول

$$\Delta T = n \cdot k_f \cdot m$$

$$\left(\frac{\Delta T}{m} \right)_{m \rightarrow 0} = n \cdot k_f$$

$$\left(\frac{\Delta T}{m_2} \right)_{m_2 \rightarrow 0} = n \frac{k_f}{M_2}$$

حيث n عدد الجزيئات (الشوارد) الناتجة عن تفكك مول من المادة المنحلة

فمثالنا: NaCl عدد الشوارد $n = 2$

ويمكن حساب الكتلة المولية نظرياً من القانون

$$M_2 = \frac{1000 \cdot k_f \cdot m_2}{m_1 \cdot \Delta T}$$

← الكتلة المولية
→ كتلة المنحلة (gr)

↓
↓

كتلة المحل (المذيب) في
الفرق بين درجتان الحرارة

طريقة العمل :

1- حضر ثلاثة محاليل من البولة $M = 60 \text{ gr/mole}$ بولة

100 غ / كغ (100 غ في لتر من الماء) ($m = 1,66$)

60 غ / كغ (60 غ في لتر من الماء) ($m = 1$)

20 غ / كغ (20 غ في لتر من الماء) ($m = 0,33$)

2- حضر محام تاجي (شاي + ملح)

3- هناء 20 ml من كل محلول من محاليل البولة المحضرة وقد درجت التجمد

4. أملأ الجدول التالي

| التركيز | المولالية m | T | ΔT | $\frac{\Delta T}{m}$ | m_2 | $\frac{\Delta T}{m_2}$ |
|------------|---------------|-----|------------|----------------------|-------|------------------------|
| 100 غ / كغ | 1,66 | | | | 100 | |
| 60 غ / كغ | 1 | | | | 60 | |
| 20 غ / كغ | 0,33 | | | | 20 | |

5- من مبيانات $\Delta T / m$ بدلالة المولالية واصب الثابت الكريوسكوبي بالطريقة البيانية

6- اصب الكتلة المولية بالطريقة البيانية والطريقة العددية للمحاليل الثلاثة المحضرة

تصبن فلات الازيتيل بواسطة هيدروكسيد الصوديوم

ندرس في هذه التجربة تفاعل تصبن فلات الازيتيل :



ملاحظة أثناء سير التفاعل سيتناقص تركيز هيدروكسيد الصوديوم وبالتالي
فيكون تتبع التفاعل بمعايرة هيدروكسيد من مزيج التفاعل لمحلول قياسي من حمض
كلور الماء بوجود مؤثر الفينول فتالين

أو بتجميد التفاعل بإضافة كمية زائدة من محلول حمض قياسي إلى كمية محددة من
مزيج التفاعل والذي يتفاعل مباشرة مع هيدروكسيد الصوديوم المتبقي في
مزيج التفاعل ثم تجرى معايرة الحمض الزائد بواسطة محلول قياسي
أو من الممكن تتبع التفاعل بالقياس المستمر للناقلية الكهربائية حيث إن كل
من فلات الازيتيل والايثانول مواد غير مشرورة أو ضعيفة الشدة أثناء
سير التفاعل تسهل الشدة عالية الناقلية الكهربائية OH^- والشدة
 CH_3COO^- منخفضة الناقلية وبالتالي الناقلية ستناقص أثناء جريان
التفاعل.

سنتعمق في هذه التجربة بطريقة المعايرة

إن سرعة تفاعل تصبن فلات الازيتيل تتحدد بتركيز كل من المحلات والاساس

باعتبار a : التركيز الأولي لمولات الازيتيل

b : التركيز الأولي لسوراد الهيدروكسيد

X : تركيز سوراد المحلات المتكاملة من اللوحة t (تقدير الملح)

$$\frac{-dx}{dt} = k_2 (b-x)(a-x) \quad \dots (1)$$

وبالتكامل نجد

$$k = \frac{1}{t(b-a)} \cdot \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$$

طريقة العمل :

1- نأخذ 50ml من محلول الاستيل 0,1N

50ml من NaOH 0,1N

لحظة الإضافة هي لحظة البدء ونغير الوقت (نضبط الوقت)

2- نأخذ 5ml من المزيج المتفاعل في أرنصة مختلفة محتلتة ونضرب HCl (0,03N)

بوجود محلول الفينول فتأخذ

نحل الحجم .

الملاحظات والمناقشة :

1- احب تركيز الاستيل المتبقية دون تفاعل $(a-x)$

2- احب ثابت السرعة k ثابت العلاقة (2) مع ملاحظة

أن تركيز المحلات ياتي تركيز المرات أي $a=b$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{(a-x)^2} = k \cdot dt \Rightarrow \frac{1}{a-x} = k \cdot t$$

والتكامل

3- ملأ الجدول التالي

| t(min) | V(HCl) | (N.V) = (N.V) | (a-x) | $\frac{1}{a-x}$ |
|--------|--------|---------------|-------|-----------------|
| 3 | | | | |
| 10 | | | | |
| 20 | | | | |
| 30 | | | | |
| ⋮ | | | | |

4- ارسم المعنى البياني $\frac{1}{a-x} = f(t)$ وتأكد من مرتبة التفاعل

5- احب ثابت السرعة بيانياً .

6- عينه زمن نصف التفاعل .