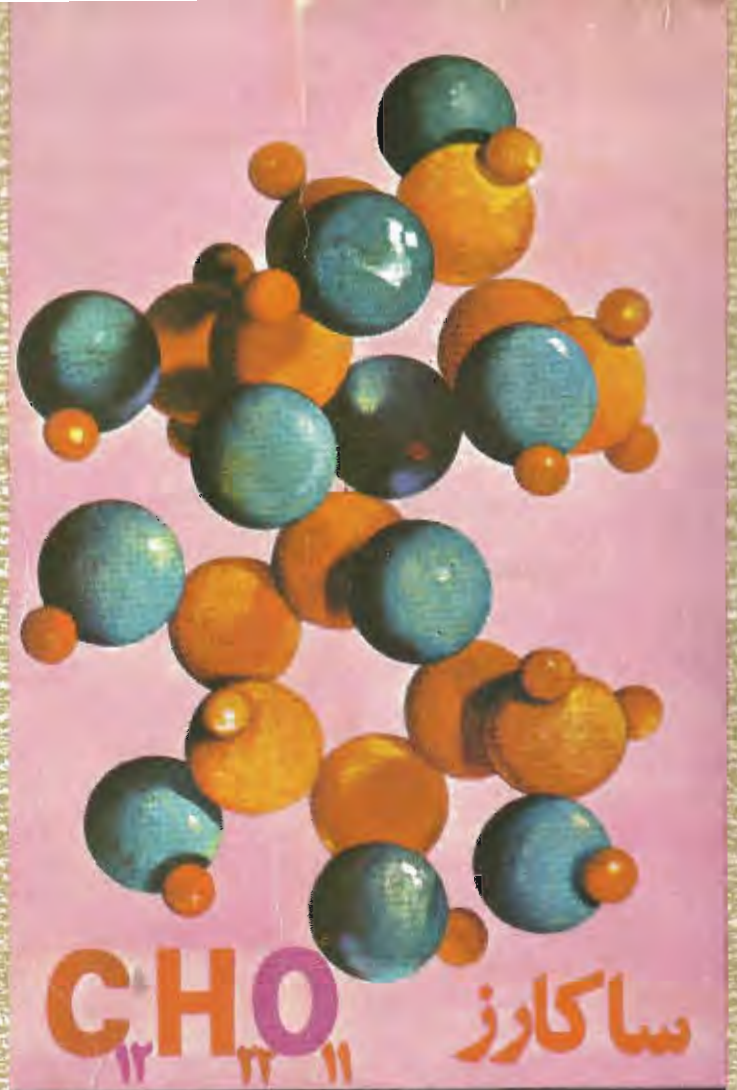
khosro۱۹۵۲



ساکارز $C_{12}H_{22}O_{11}$

شیمی

برای سال ششم طبیعی و ریاضی

توانا بود هر که دانا بود
وزارت آموزش و پرورش

شرکت سهامی خاص چاپ و دانشگاه‌های اهل پراکنده

بها در تمام کشور ۵۴ ریال

khosro۱۹۵۲

توانا بود هرکه دانا بود

وزارت آموزش و پرورش

شیمی

برای سال ششم طبیعی و ریاضی

حق‌چاپ محفوظ

چاپ و توزیع از :

شرکت سهامی خاص طبع و نشر کتابهای درسی ایران

۱۳۵۴

khosro۱۹۵۲

فهرست مندرجات

عنوان	صفحه
بخش اول	
فصل اول – تجزیه وتعیین فرمول مواد آلی	۲
روش تجزیه وتعیین فرمول سادهٔ مواد آلی	۵
تعیین جرم مولکولی	۲۰
فصل دوم – مختصری دربارهٔ ساختمان اتمی وپیوندهای شیمیایی	۳۸
بخش دوم	
فصل اول – تقسیم‌بندی مواد آلی	۶۵
فصل دوم – ئیدروکربورهای سیرشدهٔ خطی	۷۱
متان	۷۵
فصل سوم – ئیدروکربورهای‌اتیلنی‌یااولفینها (آلکنهایاآسنها) ونفت	۸۶
اتیلن	۹۱
نفت	۹۹
فصل چهارم – ئیدروکربورهای استیلنی	۱۲۱
استیلن	۱۲۴
کائوچو	۱۳۰
فصل پنجم – الکلها	۱۳۸
الکلهای یك ظرفیتی نوع اول وسیر شده	۱۴۵
فصل ششم– اتر اکسیدها	۱۶۱

khosro۱۹۵۲

عنوان	صفحه
فصل هفتم – الدئیدها	۱۶۵
فصل هشتم – ستنها	۱۷۷
فصل نهم – اسیدهای چرب	۱۸۳
فصل دهم – استری‌شدن وئیدرولیز	۱۹۵
فصل یازدهم – ایزومری فضایی واسیدالکلها	۲۱۴
فصل دوازدهم – ئیدراتهای کربن	۲۲۵
فصل سیزدهم – ترکیبات آلی نیتروژن‌دار	۲۴۴
فصل چهاردهم – ترکیبات حلقوی	۲۶۱
فصل پانزدهم – فنلها	۲۷۸
فصل شانزدهم – امینهای معطره	۲۸۶
فصل هفدهم – نفتالین	۲۹۱
فصل هجدهم – مواد پروتئینی	۲۹۵
آنزیمها	۳۰۰
اورمونها	۳۰۱
ویتامینها	۳۰۳
آنتی‌بیوتیکها	۳۰۶
سولفونامیدها	۳۰۷
فصل نوزدهم – مختصری دربارهٔ رنگهای آلی ورنگرزی	۳۰۹
معرفهای رنگین	۳۱۲
عطرها	۳۱۳
فصل بیستم– موادغذایی‌وکالری‌آنها،اهمیت‌پختن‌غذاهاونگهداری‌آنها	۳۱۷
مسائل متفرقه	۳۲۵

بخش اول

khosro ۱۹۵۲

به نام خدا

فصل اول

تجزیه و تعیین فرمول مواد آلی

مقدمه

در اوایل قرن گذشته شیمی آلی قسمتی از شیمی بود که در آن از چگونگی استخراج وخواص مواد موجود دربدن حیوان یانبات بحث می‌شد و دانشمندان عقیده داشتند که تهیهٔ مصنوعی مواد آلی ممکن نیست . زیرا معتقد بودند که عاملی به نام **نیروی حیاتی** در تشکیل مواد آلی دخالت دارد وبدون تأثیر این عامل نمی‌توان آنها را از مواد معدنی و یا از ترکیب عناصر موجود در آنها بدست آورد . بنابراین ساختن آنها را در آزمایشگاه نامقدور می‌دانستند . **تا اینکه ووار**[1] (Wohler) آلمانی درسال ۱۸۲۸ موفق شد اوره را که در ادرار جانوران موجود است مصنوعاً بسازد ، ولی کارش به علت نزدیکی فرمول اوره $CO(NH_2)_2$ به فرمول مواد معدنی ،

۱ ـ فردریك وولر (۱۸۸۲ـ۱۸۰۰) استاد دانشگاه گوتینگن در ۲۲ سالگی موفق به ساختن اسید سیانیك و شش سال بعد موفق به ساختن اوره شد و هنگامی که فقط ۲۷ سال داشت آلومینیم را کشف کرد .

مورد توجه واقع نشد، تااینکه **برتلو**[1] الکل متیلیك و الکل معمولی و مخصوصاً استیلن را در سال ۱۸۶۳ مصنوعاً ساخت و کارهایش عقیدهٔ مزبور را تغییر داد . از این تاریخ به بعد دانشمندان به کشف طرق تهیهٔ مصنوعی (سنتز) مواد پرداختند وعلم شیمی آلی رابه پایه‌ای رسانیدندکه نه تنها تهیهٔ اغلب مواد طبیعی بطور مصنوعی میسر شد، بلکه موادی نیز تهیه شدکه در طبیعت اصلاً سابقه نداشت، مانند: نایلون و مواد پلاستیك و غیره . بنابراین امروزه این مواد نیز جزو موادآلی محسوب می‌شوند . اهمیت تهیهٔ مصنوعی مواد آلی بسیار است ، زیرا در تشکیل مواد طبیعی مثلا مواد نباتی، آب و هوا و فصل و زارع و تخم و مدت و آفات دخالت می‌کند، درصورتی که در تهیهٔ مصنوعی این عوامل دخالت ندارند . امروزه از راه سنتز بسیاری از مواد طبیعی ساخته می‌شود ، مانند الکل اتیلیك و اسید استیك وغیره ولی هنوز موفق نشده‌اندکه برخی از مواد مثلاً نشاسته را از راه سنتز تهیه کنند . تعداد مواد آلی که تاکنون شناخته شده است از یك میلیون تجاوز می‌کند و پیوسته تعداد زیادی نیزبرآنها افزوده می‌شود .

اهمیت شیمی آلی ـ قسمت اعظم بدن موجودات زنده را

۱ ـ برتلو (۱۸۲۷ ـ ۱۹۰۷) یکی از دانشمندان بنام شیمی است ، علاوه بر علوم متخصص تاریخ ، زبان و فلسفه نیز بود ، مواد آلی مختلفی رابطور مصنوعی تهیه کرد وهنگامی که استیلن را از ترکیب زغال وئیدروژن به وسیلهٔ جرقهٔ الکتریك بدست آورد و بخصوص موقعی که از استیلن، بنزن، نفتالین و اسیدهای چربی که سابقاً برای آنها وجود نیروی حیاتی را لازم می‌دانستند ساخت دیگر جایی برای قبول نیروی حیاتی باقی نماند و تولید مصنوعی مواد آلی حقیقتی غیرقابل انکار شد .

khosro۱۹۵۲

مواد آلی تشکیل می‌دهند . غذایی که می‌خوریم بیشتر از مواد آلی است . لباس ما خواه پنبه باشد یا پشم یا ابریشم یا موادی مانند نایلون و غیره ، از موادآلی متشکل است . داروها مانند پنی‌سیلین و آسپیرین و سولفامیدها و غیره همگی موادآلی هستند . پس شیمی آلی که راه تهیهٔ این‌مواد راتعلیم می‌دهد و خواص آنها را می‌شمرد تا به‌نحو بهتری آنها را مورد استفاده قرار دهیم ، فوق‌العاده اهمیت دارد .

تفاوت مواد آلی و مواد معدنی

۱ـ تمام مواد آلی کربن دارند ؛ بطوری که مادهٔ آلی بی کربن وجود ندارد. پس می‌توان گفت که شیمی آلی شیمی ترکیبات کربن است . (جز انیدریدکربنیك و اکسیدکربن و سیانورها و مشتقات آنهاکه معمولاً در شیمی معدنی ذکر می‌شوند). وتقریباً تمام آنها نیز ئیدروژن دارند .

۲ـ موادآلی دردرجات حرارت بالا تجزیه می‌شوند ، بطوری که کمتر مادهٔ آلیی می‌توان یافت که حرارت ۵۰۰ درجه را تحمل کند ، درصورتی که برخی از ترکیبات معدنی مانند آهك تا ۲۰۰۰ درجه حرارت را تحمل می کنند .

۳ـ واکنشهای ترکیبات آلی معمولا کندتر از واکنشهای ترکیبات معدنی بوده و اغلب کامل نمی‌شوند. به‌همین‌جهت اهمیت کاتالیزورها در تسریع واکنشهای آنها بیش از مواد معدنی است .

۴ـ در ترکیبات آلی اتمهای کربن بطورکووالانس بایکدیگر متصل می‌شوند ومواد بسیارزیاد ومتنوعی را بوجود می‌آورند. این خاصیت در سایر عناصرکمتر دیده می‌شود .

۵ـ درنتیجهٔ اتصال اتمهای کربن بایکدیگرمولکولهای بزرگی ازترکیبات آلی تشکیل می‌شودکه عدهٔ اتمهای بعضی‌از مولکولهای آنها ممکن است ازهزار وجرم مولکولی آنها نیز از۱۵۰۰۰ تجاوز کند. مثلاً جرم مولکولی آلبومین سفیدهٔ تخم‌مرغ درحدود ۳۴۰۰۰ و فرمول هماتین $C_{۳۴}H_{۳۲}O_۴N_۴FeOH$ است. درصورتی‌که تعداد اتمهای مولکولهای مواد معدنی کم و محدود است .

۶ـ در ترکیبات آلی ممکن است که چند ماده دارای یك فرمول مولکولی ویك‌نسبت صدقسمتی‌باشند (اینگونه مواد رانسبت به هم ایزومر می‌نامند) در صورتی که در مواد معدنی ایزومر کمتر دیده می‌شود. تفاوت ساختمان مولکولی ایزومرها به وسیلهٔفرمول گسترده مشخص می‌شود .

روش تجزیه و تعیین فرمول سادهٔ مواد آلی

الف ـ تهیهٔ مادهٔ خالص

مادهٔ طبیعی اغلب ناخالص است و ابتدا باید با روشهای فیزیکی مانند تقطیر جزء بجزء ، تبلور نوبتی ، انحلال و جذب ، ماده راخالص کنند. تشخیص خلوص یك ماده به وسیلهٔ اندازه‌گیری ثابتهای فیزیکی‌آن یعنی نقطهٔ جوش ، نقطهٔ انجماد ، ضریب شکست نور ، چگالی و غیره تعیین می گردد . زیرا خواص فیزیکی یك مادهٔ شیمیایی خالص همیشه ثابت است .

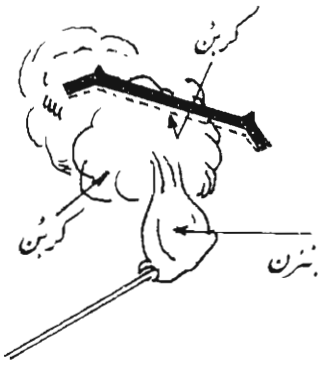
ب ـ تجزیهٔ عنصری کیفی

منظور از تجزیهٔ عنصری کیفی تشخیص عناصری است که

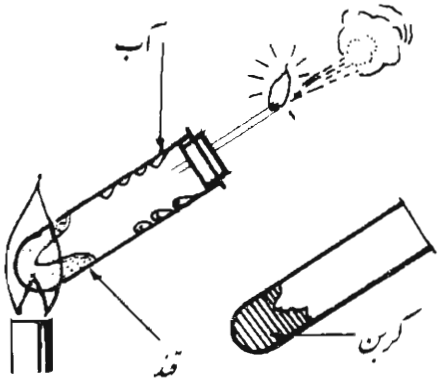
khosro۱۹۵۲

دریك ماده موجود است. موادآلی همه دارای کربن ومعمولاً همه دارای ئیدروژن نیز می‌باشند . عناصری مانند اکسیژن، کلر، برم، ید، نیتروژن، گوگرد، فسفر وگاهی فلزات نیز ممکن است درآنها وجود داشته باشند .

۱ـ تشخیص کربن ـ اگرمادهٔ آلی فرّارنباشد، آن‌را تکلیس



شکل ۲



شکل ۱

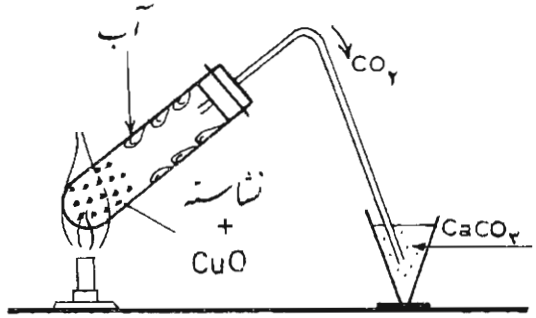
می‌کنند ، باقی ماندن تودهٔ سیاه‌رنگ زغال ، دلیل بر وجودکربن است. پس چوب یا نشاسته یا قندکه باتکلیس، تودهٔ سیاهی برجا می‌گذارندکربن دارند (شکل ۱) .

اگر ماده‌ای بسوزد و از سوختنش دوده برخیزد (شکل ۲) ، کربن دارد ، مانند بنزن‌که از سوختنش دوده برمی‌خیزد .

درحالت‌کلی می‌توان مادهٔ‌آلی راباا‌کسید سیاه مس مخلوط وگرم‌کرد. اگرگازی‌که درنتیجهٔ سوختن‌آن از لوله برمی‌خیزدآب آهك راکدرکند دلیل بروجودکربن درآن ماده است . زیرا کربن مادهٔ آلی در اثر حرارت، اکسید مس را احیاکرده و به‌گاز CO_2 تبدیل‌شده واین‌گازآب‌آهك راکدرکرده است (تشکیل $CaCO_3$):

(شکل ۳)

$$2CuO + C(\text{مادهٔ‌آلی}) \rightarrow 2Cu + CO_2$$
$$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$



شکل ۳

۲ـ تشخیص ئیدروژن ـ مادهٔ‌آلی را با اکسید سیاه مس در لولهٔ دیرگدازی‌که کاملاً خشك است می‌سوزانند. پدیدآمدن قطرات آب درلوله وخروج بخارآب، دلیل بروجود ئیدروژن درساختمان مولکولی مادهٔ آلی خواهد بود (شکل ۳).

$$CuO + 2H(\text{مادهٔ‌آلی}) \rightarrow Cu + H_2O$$

بهتراست درقسمت افقی لولهٔ خروجی‌گازکمی سولفات مس بی‌آب‌که‌گردی تقریباً سفید رنگ است بریزیم دراین‌صورت هنگام خروج بخارآب سولفات مزبور ئیدراته شده وآبی رنگ می‌شود .

۳ـ تشخیص اکسیژن ـ تشخیص وجود اکسیژن درمواد آلی پس‌از تجزیهٔ چندی و تعیین مقدار سایر عناصر است ، بدین‌ترتیب‌که اگر ازجرم مادهٔ آلی مورد تجزیه، جرم‌کل عناصردیگرراکم‌کنیم، باقیمانده مساوی جرم اکسیژن خواهدبود. درماده‌ای‌که این‌باقیمانده

khosro۱۹۵۲

صفر یا درحدود اشتباهات آزمایش باشد ، اکسیژن وجود ندارد .

معمولاً اگر ید درمایعی حل شود، رنگ قهوه‌ای دلیل بروجود اکسیژن ورنگ بنفش دلیل برنبودن اکسیژن درآن مایع می‌باشد .

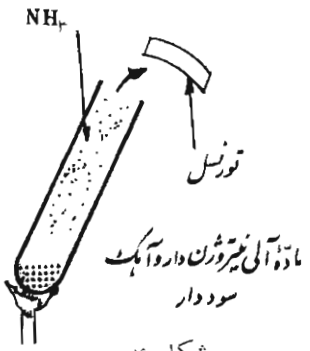
همچنین اگر بتوانیم مادهٔ آلی را محفوظ از اکسیژن هوا حرارت دهیم وگاز CO_2 یا بخارآب حاصل شود معلوم می‌شودکه در مادهٔ آلی اکسیژن وجود داشته است .

۴ـ تشخیص نیتروژن ـ طریقهٔ اول ـ درحدود ۰/۵۰ گرم مادهٔ آلی نیتروژن‌دار مثلاً اوره را باهموزن آن قطعات کوچك سدیم در لولهٔ آزمایش ریخته آنقدر حرارت می‌دهیم که ته لوله کاملاً سرخ شود . در این صورت سدیم ذوب می‌شود و چون مادهٔ آلی کربن دارد ، اگر نیتروژن هم داشته باشد **NaCN** تولید خواهد شد . اگر در لولهٔ مزبور آب بریزیم، زیادی سدیم به سود تبدیل شده وسیانور در آب حل می‌شودکه چون محلول کلرور (یا سولفات) فرو و کلرور فریك برآن اضافه کنیم و بعدکمی اسیدکلریدریك بیفزاییم ، آبی پروس یعنی : $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ تولید می‌شودکه دلیل بروجود نیتروژن است :

$$FeCl_2+6NaCN\rightarrow Na_4Fe(CN)_6+2NaCl$$
$$3Na_4Fe(CN)_6+4FeCl_3\rightarrow Fe_4[Fe(CN_6)]_3+12NaCl$$

طریقهٔ دوم ـ مادهٔ آلی را با آهك سوددار تکلیس می‌کنیم . اگر گاز امونیاك خارج شود ، دلیل بروجود نیتروژن است . گاز امونیاك را می‌توان به وسیلهٔ بو یاکاغذ تورنسل مرطوب (شکل ۴) یا تشکیل دود نوشادر در مجاورت HCl ، یا به کمك معرف **نسلر**

(Nessler) ($K_2[HgI_4]$ محلول درمحیط قلیایی) که تولید رسوب به‌رنگ قهوه‌ای‌می کند، تشخیص داد . باید دانست که این طریقه برای‌تمام مواد نیتروژن‌دار قابل اجرا نیست بلکه موقعی اجرا می‌شودکه مادهٔ آلی مشتق از امونیاك باشد (مانند امیدها) .



شکل ۴

۵ـ تشخیص کلر ، برم ، ید ـ مادهٔ آلی را مانند آزمایش قبل‌باسدیم تکلیس می کنند. اگردرمادهٔ آلی هالوژنی موجود باشد، به ملح سدیم تبدیل می‌شودکه بعداً اگرآن را درآب حل‌کرده وچند قطره HNO_3 و بعد نیترات نقره برآن اضافه‌کنند ، رسوبی حاصل می‌شودکه اگر سفید رنگ باشدکلر ، اگر زردکم‌رنگ باشد برم، و اگر کاملاً زرد رنگ باشد وجود ید را در ترکیب مزبور نشان می‌دهد (اسید نیتریك برای این است‌که کربنات سدیم احتمالی را حل‌کند و مانع تشکیل کربنات نقرهٔ سفید ونامحلول شود. مخصوصاً اگر نیتروژن وگوگرد در مادهٔ آلی موجود باشند باید پس‌از اضافه کردن اسید آن را جوشاند تا سیانور و سولفور درآن باقی نماند، زیرا درغیراین صورت سولفور نقرهٔ سیاه رنگ و سیانور نقرهٔ سفید رنگ هم رسوب می کنند.)

۶ـ تشخیص S و P ـ مادهٔ آلی را باجوهر شورهٔ غلیظ می‌جوشانیم . مادهٔ آلی تجزیه می‌شود و عناصر S و P موجود درآن بترتیب‌به H_2SO_4 و H_3PO_4 تبدیل می‌شوندکه اولی رابه وسیلهٔ تولید

khosro۱۹۵۲

رسوب سفید با $BaCl_2$ در محیط HCl تشخیص می‌دهیم . اسید فسفریك را نیز پس‌از خنثی‌کردن به وسیلهٔ سود ، به وسیلهٔ مخلوطی از امونیاك وکلرور منیزیم وکلرور امونیم تشخیص می‌دهیم ، زیرا تولید رسوب سفید بلوری شکل به فرمول $MgNH_4PO_4 . 6H_2O$ می‌کند .

طریقهٔ دیگر برای تشخیص گوگرد ـ مادهٔ آلی راباسدیم تکلیس می‌کنیم چنانچه گوگرد درترکیب مزبورباشدبه‌سولفورسدیم تبدیل می‌شود. حال اگر برمحلول صاف شده اسیدکلریدریك‌اضافه کرده وآن را بجوشانیم‌گاز H_2S حاصل می‌شودکه برای شناختن آن‌کاغذآغشته به محلول استات سرب به‌آن نزدیك می‌کنیم. ایجاد رنگ قهوه‌ای مایل به سیاه وجود گوگرد را در مادهٔ آلی نشان می‌دهد .

۷ـ تشخیص فلزات ـ مادهٔ آلی را در **تیزاب سلطانی** می‌جوشانند. درنتیجه مادهٔ آلی تجزیه شده وفلزات **به‌صورت ترکیبات** معدنی درمی‌آیندکه می‌توان محلول حاصل‌را درکپسول **چینی‌تبخیر** کرد و در گرد حاصل ، به طریق معمول در شیمی تجزیه ، فلزات موجود را تشخیص داد. دربرخی از موارد ماده را می‌سوزانند ودر خاکستر آن فلزات را تشخیص می‌دهند .

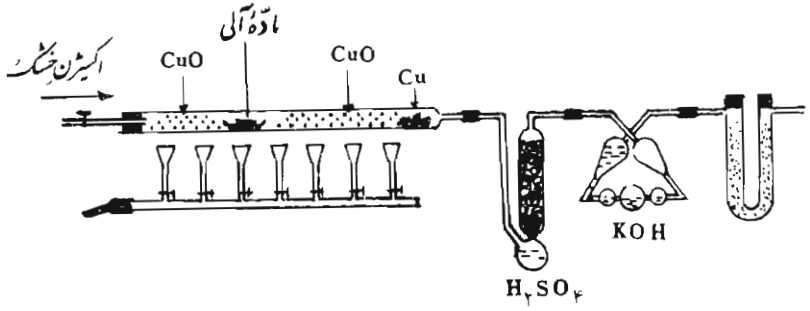
ج ـ تجزیهٔ عنصری کمّی

۱ـ تعیین مقدار کربن و ئیدروژن

حالت اول ـ مادهٔ آلی نیتروژن ندارد. طریقهٔ Liebig[1] ـ

۱- Justus Liebig (۱۸۰۳-۱۸۷۳) دانشمند آلمانی که روش احتراق‌را درتجزیهٔ موادآلی تکمیل‌کرد وشیمی‌کشاورزی را پایه‌گذاری‌نمود.

در لولهٔ احتراق‌که لوله‌ای است دیرگداز به طول یك متر و به قطر ۱/۵ سانتیمتر (شکل ۵)، اول CuO می‌ریزند وبعد مادهٔ موردتجزیه را وزن کرده و در یك ظرف کوچك پلاتینی قرار داده داخل لولهٔ احتراق می‌کنند و بقیهٔ لوله را نیز از اکسید مس انباشته و بر روی



شکل ۵

اجاق می‌گذارند . ابتدا به وسیلهٔ اکسیژن خشك هوای داخل لوله‌ها راکه ممکن است کمی CO_2 وبخار آب داشته باشد بیرون می‌کنند وبعد شعله‌های اجاق را از دو طرف روشن می‌کنند ودرجهٔ حرارت وسط لوله را درحدود (۸۰۰°ـ۶۰۰°) نگاه می‌دارند. دراین حالت مادهٔ مزبور می‌سوزد و بخارات نتیجهٔ احتراق را به وسیلهٔ اکسیژن خشك ، که در تمام مدت آزمایش بملایمت جریان دارد ، اول از لوله‌ای‌که دارای پشم شیشهٔ آغشته به اسید سولفوریك غلیظ است (به جای اسید ممکن است کلرورکلسیم یا پرکلرات منیزیم ریخت) وبعد از لوله‌های بعدی‌که بترتیب دارای محلول پتاس غلیظ وآهك سوددار هستند ، می‌گذرانند (اکسیژن قبلاً از یك ظرف شامل کلرورکلسیم می‌گذرد تا رطوبتش‌گرفته شود). بدیهی‌است وزن این

khosro۱۹۵۲

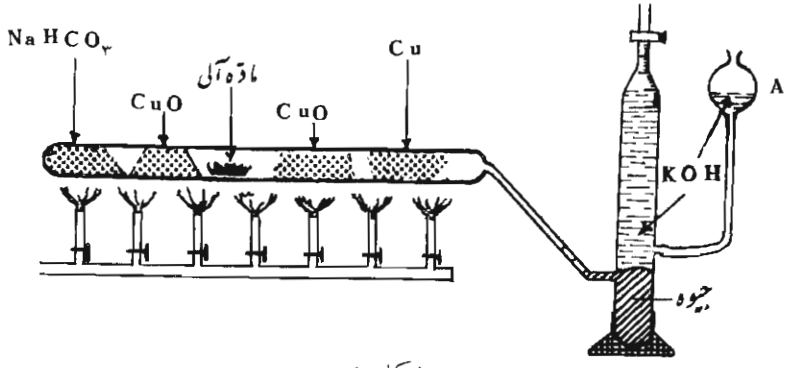
لوله‌ها قبل‌از آزمایش دقیقاً تعیین وبعداز آزمایش‌نیز معین می‌شود. افزایش وزن‌لوله‌های اسید جرم‌آب تولیدشده وافزایش وزن‌ظروف پتاس وآهك سوددار، جرم CO_2 تشکیل‌شده ازاحتراق مادهٔ‌آلی را تعیین می‌کند. جرم ئیدروژن برابر $\frac{۲}{۱۸}$ یا $\frac{۱}{۹}$ جرم آب وجرم کربن $\frac{۱۲}{۴۴}$ یا $\frac{۳}{۱۱}$ جرم CO_2 است .

$$m_C=\frac{۳}{۱۱}mCO_2 \quad و \quad m_H=\frac{۱}{۹}mH_2O$$

حالت دوم ـ مادهٔ آلی نیتروژن نیز دارد ـ درانتهای لولهٔ احتراق، مس خالص قرارمی‌دهند تاترکیبات اکسیژن‌دار نیتروژن، اکسیژن خود را از دست بدهند وبدون جذب‌شدن درلوله‌های اسید و پتاس ازآنها بگذرند و وارد هوا شوند .

۲ ـ تعیین مقدار نیتروژن

۱ـ اندازه‌گیری نیتروژن به روش دوما[۱] ـ انتهای مسدود



شکل ۶

۱ ـ Jean Babtiste André Dumas (۱۸۰۰-۱۸۸۴)
شیمیدان فرانسوی است . شهرت او بیشتر مربوط به روشهای تجزیه وعمل استخلاف در مواد آلی است .

لوله ، پراز جوش شیرین است (شکل ۶) وبقیهٔ لوله مانند آزمایش پیش بترتیب از : اکسید مس، مادهٔ آلی، اکسید مس، وبالاخره مس، پر شده است وچنانکه درشکل دیده می‌شود، لولهٔ خروج‌گاز وارد ظرف پر از محلول پتاس‌گردیده است. ظرف A ولولهٔ متصل به‌آن برای همترازکردن سطوح مایع در لولهٔ مدرج ودر ظرف A است تا فشارگاز محبوس در زیر لوله برابر فشار هوای خارج‌شود .

ابتدا قسمت جوش شیرین را حرارت می‌دهند تا CO_2 تولید شده هوای موجود در لوله‌ها را خارج کند . پس از آنکه دیگر از ظرف محتوی پتاس حبابی برنخاست ، شیر بالای لوله را بسته ، شعلهٔ زیر جوش شیرین را خاموش و سایرشعله‌ها را روشن می‌کنند گازهایی‌که از لولهٔ احتراق خارج می‌شوند همه جذب پتاس می‌شوند و فقط نیتروژن وکمی بخار آب در زیر لولهٔ مدرج جمع می‌گردد . اگر فشار گاز در لوله H و فشار حداکثر بخار آب در همان شرایط F باشد، فشارنیتروژن $H-F$ است. واگر حجم‌گاز V ودرجهٔ حرارت آزمایشگاه نیز t باشد،حجم نیتروژن در شرایط متعارفی از رابطهٔ $V_0=\frac{V(H-F)}{P_0(۱+\alpha t)}$ بدست می‌آید . بنابراین جرم نیتروژن از رابطهٔ :

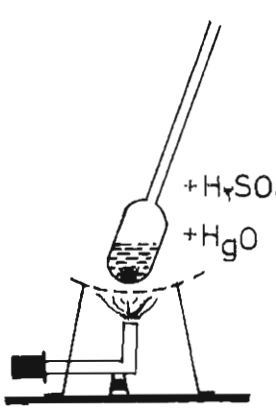
$$m_N=V_0\frac{۲۸}{۲۲۴۰۰}=\frac{V(H-F)}{۷۶\left(۱+\frac{t}{۲۷۳}\right)}\times\frac{۱۴}{۱۱۲۰۰}$$ گرم

بدست خواهد آمد .

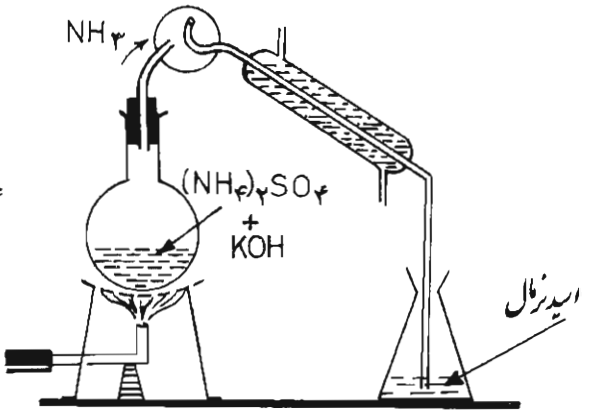
khosro۱۹۵۲

هرچند طریقهٔ بالا درهمهٔ موارد قابل عمل است، ولی طولانی وکند است .

۲ ـ اندازه‌گیری مقدار نیتروژن به روش کلدال[۱] ـ مادهٔ آلی مخصوصاً مواد پروتئینی را با اسید سولفوریك غلیظ و اکسید جیوه یا سولفات مس (به عنوان کاتالیزور) درظرفی مطابق شکلهای ۷ و ۸ گرم می‌کنند. دراین عمل نیتروژن مادهٔ آلی به‌امونیاك تبدیل شده و به‌وسیلهٔ اسید جذب می‌شود. وقتی این عمل تمام شد برنتیجهٔ آن پتاس افزوده گرم می‌کنند گاز امونیاك حاصل می‌شود . گاز تولید شده رادرمقداری محلول اسید به‌غلظت معین وارد می‌نمایند،



شکل ۷



شکل ۸

وباسنجش باقیماندهٔ این‌اسید وبدست‌آوردن مقداراسیدی که‌مصرف خنثی شدن امونیاك شده ، جرم نیتروژن مادهٔ آلی را تعیین می‌کنند.

ج ـ تعیین مقدار هالوژنها ـ چون ترکیبات هالوژن‌دار آلی

۱ ـ J. G. Kjeldahl شیمیدان دانمارکی (۱۹۰۰-۱۸۴۹) .

با نیترات نقره رسوب نمی‌دهند ، مادهٔ آلی را با سدیم ، یا سود تکلیس می‌کنند تا هالوژنها به صورت ترکیبات معدنی درآیند . ترکیب حاصل را در آب حل می‌کنند و محلول حاصل را ابتدا با اسیدنیتریك می‌جوشانندتاسیانور وکربنات‌تشکیل شده تجزیه شوند. سپس یونهای هالوژن را با نیترات نقره، رسوب می‌دهند واز جرم رسوب یا از حجم نیترات نقرهٔ سنجیده‌ای که برای پایان واکنش لازم است ، جرم هالوژن را حساب می‌کنند .

د ـ تعیین مقدار S ـ مادهٔ آلی را با جوهرشورهٔ غلیظ می‌جوشانند تا گوگرد موجود در آن به اسید سولفوریك تبدیل شود و اسید حاصل را می‌توان به سولفات باریم تبدیل‌کرد و از جرم این نمك جرم گوگرد را حساب‌کرد .

ه ـ تعیین مقدار اکسیژن ـ جرم کلیهٔ عناصر موجود در m گرم مادهٔ آلی را حساب کرده و مجموع را از m کم می‌کنیم . تفاضل اگر بیشتر از حدود اشتباهات آزمایش بود ، دلیل بروجود اکسیژن در مادهٔ آلی است و مقدار آن را بدست می‌دهد .

پیدا کردن فرمول ساده و مولکولی مادهٔ آلی ـ به وسیلهٔ تجزیهٔ‌کمی مقدار درصد هریك از عناصری که درمادهٔ آلی موجود است تعیین می‌شود . حال می‌خواهیم نسبت سادهٔ بین عدهٔ اتمهای مختلف دریك ترکیب شیمیایی یعنی‌فرمول سادهٔ‌آن‌را بدست‌آوریم.

فرض کنید که ازتجزیهٔ یك مادهٔ آلی شامل ئیدروژن، کربن واکسیژن نتایج زیر حاصل شده است :

کربن ۴۰٪ ، ئیدروژن ۶/۷٪ و در نتیجه مقدار اکسیژن آن

khosro۱۹۵۲

۵۳/۳٪ می‌باشد . واضح است که این اعداد نسبت مقادیر عناصر مذکور در صدگرم مادهٔ آلی است . برای تعیین فرمول ساده ، هر یك از مقادیر فوق را برجرم اتمی عنصر مربوطه تقسیم می‌کنیم تا نسبت تعداد اتمهای آن عنصر بدست آید :

$$\text{تعداد ئیدروژن} = \frac{۶/۷}{۱} = ۶/۷ \qquad \text{تعداد اکسیژن} = \frac{۵۳/۳}{۱۶} = ۳/۳۳$$

$$\text{تعدادکربن} = \frac{۴۰}{۱۲} = ۳/۳۳$$

یعنی در مقابل ۳/۳۳ اتم کربن ۳/۳۳ اتم اکسیژن و ۶/۷ اتم ئیدروژن در مادهٔ آلی موجود است . اما می‌دانیم که تعداد اتمها نمی‌توانند اعدادکسری باشند وکمترین تعداد اتم عنصری‌که درماده موجود است از یك‌کوچکتر نخواهد بود ، پس اعداد مزبور را بر کوچکترین‌آنها تقسیم می‌کنیم ، نزدیکترین عدد صحیح نمایندهٔ عدهٔ اتمهای عنصر مربوطه خواهد بود :

$$\frac{۳/۳۳}{۳/۳۳} = ۱ \qquad \frac{۶/۷}{۳/۳۳} = ۲ \qquad \frac{۳/۳۳}{۳/۳۳} = ۱$$

این نتیجه حاصل می‌شود که در مقابل هراتم کربن یك اتم اکسیژن و۲ اتم ئیدروژن درترکیب شیمیایی مادهٔ مورد تجزیه وجود دارد وفرمول سادهٔ آن $CH_۲O$ می‌باشد .

البته این اعداد بهیچ وجه تعداد اتمهای عناصر یك مولکول مادهٔ مورد تجزیه را نشان نمی‌دهند زیرا تمام موادی‌که فرمول‌کلی آنها $(CH_۲O)_n$ است ترکیب درصد و همچنین نسبت تعداد عناصر

آنها با هم برابراست. مثلا $C_۶H_{۱۲}O_۶$ ، $HCHO$ و $CH_۳COOH$ سه مادهٔ متفاوت هستندکه فرمول سادهٔ آنها $CH_۲O$ است ولی عدد n در اولی ۶ ، در دومی ۱ ودر سومی ۲ می‌باشد . برای‌آنکه عدد n در مادهٔ مورد تجزیه مشخص شود و فرمول مولکولی آن بدست آید باید جرم مولکولی ماده را تعیین‌کنیم .

مثلا اگر جرم مولکولی مادهٔ مورد نظر برابربا ۱۵۰ باشد، در آن صورت :

$$(CH_۲O)_n = ۱۵۰$$

ودر نتیجه $n = ۵$ و فرمول مولکولی نیز $C_۵H_{۱۰}O_۵$ است .

با در دست داشتن جرم مولکولی مادهٔ شیمیایی، بدون تعیین فرمول سادهٔ‌آن، مستقیماً نیزمی‌توان فرمول مولکولی‌آن را بدست آورد .

مثال ـ مادهٔ شیمیایی ازکربن، ئیدروژن، اکسیژن ونیتروژن ساخته شده است وترکیب درصدآن به‌قرار زیر است : کربن ۲۰٪، ئیدروژن ۶/۶۶٪ ، اکسیژن۲۶/۶۸٪ ونیتروژن ۴۶/۶۶٪ . درصورتی که بدانیم جرم مولکولی مادهٔ شیمیایی برابر با ۶۰ است، فرمول مولکولی‌آن را معین‌کنید .

حل ـ فرمول مولکولی مادهٔ شیمیایی را می‌توان به صورت $C_xH_yO_zN_t$ نشان دادکه درآن x ، y ، z و t بترتیب‌عدهٔ اتمهای کربن ، ئیدروژن ، اکسیژن و نیتروژن در یك مولکول ماده است . بنابراین جرم‌کربن ، ئیدروژن ، اکسیژن و نیتروژن در هر مولکول

khosro۱۹۵۲

این ماده بترتیب $۱۲x$ ، y ، $۱۶z$ و $۱۴t$ است . در این صورت بین جرم مادهٔ شیمیایی و جرمهای عناصر تشکیل دهندهٔ آن این تناسب برقرار است :

گرم نیتروژن	گرم اکسیژن	گرم ئیدروژن	گرم کربن	گرم مادهٔ شیمیایی
۴۶/۶۶	۲۶/۶۸	۶/۶۶	۲۰	۱۰۰
$۱۴t$	$۱۶z$	y	$۱۲x$	۶۰

$x=۱$ $y=۴$ $z=۱$ $t=۲$

در نتیجه فرمول مولکولی آن $CH_۴ON_۲$ است .

در حالت کلی تناسب فوق را می‌توان به صورت زیر نمایش داد :

$$\frac{m}{M}=\frac{m_C}{۱۲x}=\frac{m_H}{y}=\frac{m_O}{۱۶z}=\frac{m_N}{۱۴t}$$

مسئله

۱ ـ فرمول سادهٔ موادی راکه ازکربن ، ئیدروژن و اکسیژن تشکیل شده‌اند وترکیب درصدکربن وئیدروژن آنها به قرارزیراست بدست‌آورید :

H	C
%۹/۰۲	%۵۴/۵۵
%۱۰/۳۴	%۶۲/۰۵
%۱۱/۰۵	%۶۶/۷۲
%۱۱/۶۲	%۶۹/۷۵

۲ـ ۰/۶۳۸ گرم از یك ترکیب آلی شامل‌کربن، ئیدروژن واکسیژن براثر احتراق کامل ۱/۴۵۲ گرم انیدریدکربنیك و ۰/۵۹۴ گرم آب تولید می‌کند . فرمول سادهٔ این ماده را معین‌کنید. ج : $C_۳H_۶O$

۳ـ ۰/۸۴ گرم ازیك مادهٔ آلی کلردار براثر احتراق ۰/۵۹ گرم‌آب و ۰/۴۴ گرم انیدرید کربنیك می‌دهد . از ۱ گرم این ماده نیز طبق دستور ۳/۴۲ گرم‌کلرور نقره بدست می‌آید. اولا فرمول‌سادهٔ این ماده رامعین‌کنید. ثانیاً فرمول مولکولی‌آن را معین‌کنید درصورتی‌که بدانیم جرم مولکولی آن ۱۶۸ است . ج : $CHCl_۲$ و $C_۲H_۲Cl_۴$

۴ـ ترکیبی شامل‌کربن ، ئیدروژن ونیتروژن است . براثر احتراق‌آن ۳/۶۹۶ گرم $CO_۲$ و ۰/۸۸۲ گرم $H_۲O$ تولید می‌شود . برای تعیین نیتروژن این ماده به طریق دوما عمل می‌کنیم . از همان مقدار ماده ۱۵۷ سانتیمتر مکعب نیتروژن درشرایط متعارفی بدست می‌آید ، فرمول سادهٔ ماده را معین‌کنید . ج : $C_۶H_۷N$

۵ ـ ۰/۵۷۶ گرم ازیك مادهٔ آلی نیتروژن‌دارا می‌سوزانیم ۱/۲۹۲ گرم انیدریدکربنیك و ۰/۷۹۲ گرم‌آب بدست می‌آید. برای تعیین نیتروژن آن به طریق دوما عمل می‌کنیم از ۰/۴۶۲ گرم این ماده ۹۳/۷ سانتیمتر مکعب نیتروژن در فشار ۷۵۵ میلیمتر جیوه و دمای $۱۷^{\circ}C$ بدست می‌آید . فرمول سادهٔ ماده را معین‌کنید . ج : $C_۳H_۹N$

۶ـ برای تعیین نیتروژن یك مادهٔ آلی به طریق‌کلدال عمل می‌کنیم و امونیاك حاصل‌از۰/۶۹۳ گرم‌آن ماده را در۲۵سانتیمترمکعب اسیدسولفوریك نرمال وارد می‌کنیم. سپس حجم این محلول را باآب به۲۵۰ سانتیمترمکعب می‌رسانیم. ۲۵سانتیمترمکعب ازاین محلول با۱۶/۴۴سانتیمترمکعب محلول سود دسی‌نرمال خنثی می‌شود . مقدار درصد نیتروژن این ماده را پیداکنید .

ج : ۱۷/۳

۷ـ ۱/۴۷۵ گرم از یك ترکیب شامل‌کربن ، ئیدروژن ، اکسیژن و نیتروژن رامی‌سوزانیم. ۲/۲ گرم انیدریدکربنیك و۱/۱۲۵ گرم آب حاصل می‌شود . برای تعیین نیتروژن‌آن به طریق‌کلدال عمل می‌کنیم . اگرامونیاك حاصل از ۰/۸۸۵ گرم این ماده را در ۲۰ سانتیمتر مکعب اسید سولفوریك نرمال وارد کنیم بقیهٔ اسید با ۲۵ سانتیمتر مکعب محلول سود ۰/۲ نرمال

khosro۱۹۵۲

خنثی می‌شود ، فرمول سادهٔ این ماده را معین کنید . ج : $C_۲H_۵NO$

۸- ۰/۷۹ گرم ازیك ترکیب آلی گوگرددار را طبق دستور به سولفات باریم تبدیل می‌کنیم، وزن سولفات باریم حاصل ۱/۱۶۵ گرم می‌شود، مقدار درصد گوگرد سادهٔ آلی را حساب کنید . ج : ۲۰/۲۵

۹- ۰/۳۹۵ گرم ازترکیبی شامل کربن، ئیدروژن، اکسیژن و گوگرد بر اثر احتراق ۰/۶۶ گرم انیدرید کربنیك و ۰/۱۳۵ گرم آب می‌دهد . از ۱/۷۳۸ گرم این ماده طبق دستور می‌توان ۲/۵۶۳ گرم سولفات باریم بدست آورد . اولا فرمول سادهٔ ساده را معین کنید . ثانیاً فرمول مولکولی آن را معین کنید در صورتی که بدانیم جرم مولکولی آن ۱۵۸ است .

ج : $C_۶H_۶SO_۳$

تعیین جرم مولکولی

راههای فیزیکی

استفاده از چگالی یا دانسیتهٔ نسبی گازها - می‌دانیم که نسبت جرم یك گاز به جرم همان حجم از گاز دیگر (درشرایط یکسان دما وفشار) چگالی گاز اول به گاز دوم است. از سوی دیگرطبق قانون آووگادرو[۱] حجم مولکولی گازها درشرایط یکسان دما وفشار باهم برابر است . بنابراین خواهیم داشت :

$$d=\frac{M}{M'}$$

۱ - فرضیهٔ Avogadro (۱۸۵۶ - ۱۷۷۶) دانشمند ایتالیایی که امروزه به‌صورت قانون بیان می‌شود عبارت ازاین‌است که حجمهای مساوی از گازهای مختلف در شرایط فشار و حرارت یکسان تعداد مولکولهایشان باهم برابر است .

(M مولکول‌گرم گاز اول و M′ مولکول‌گرم گاز دوم و d چگالی گاز اول به‌گاز دوم است) .

مثلا چگالی گاز اکسیژن ($O_۲$) به‌گاز ئیدروژن ($H_۲$) برابربا $\frac{۳۲}{۲}=۱۶$ است .

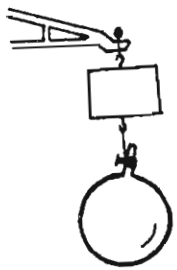
معمولا چگالی گازها رانسبت به‌ئیدروژن‌یاهوا معین می کنند. می‌دانیم که هوا مخلوطی ازگازهای گوناگون است وجرم یك لیتر آن درشرایط متعارفی برابر با ۱/۲۹۳ گرم است . بنابراین چگالی هرگاز نسبت به هوا :

$$d=\frac{M}{۲۲/۴\times ۱/۲۹۳}\approx\frac{M}{۲۹}$$

حال اگرچگالی یك گاز رانسبت به‌گاز دیگر، ازجمله هوا، بدانیم، می‌توان جرم مولکولی آن‌گاز را بدست‌آورد . برای تعیین چگالی‌دو طریقه را ذکر می کنیم :

طریقهٔ ۱- طریقهٔ دوما - این طریقه‌که برای موادگازی‌شکل قابل اجراست ، چنین است : یك بالون خالی ازهوا را وزن می‌کنیم (شکل ۹) بعدآن را ازهوا پرکرده افزایش‌جرم‌آن را به‌کمك ترازو معین می کنیم (m′) وسپس هوای بالون را خالی کرده وآن را از گاز منظور، در همان شرایط از دما وفشار، پرکرده دوباره وزن و افزایش جرم را (m) معین می‌کنیم. خارج قسمت m به m′، چگالی گاز منظورنسبت به‌هوا خواهد بود . پس :

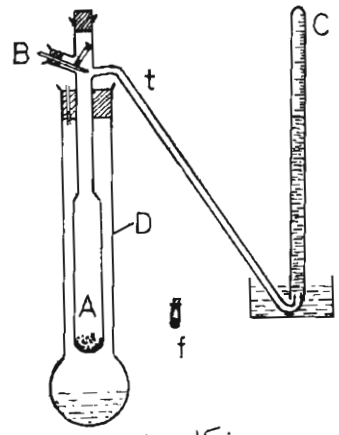
$$d=\frac{m}{m'}$$



شکل۹

khosro۱۹۵۲

طریقهٔ ۲ـ طریقهٔ مایر[۱] ـ این طریقه برای تعیین چگالی به حالت بخار مواد فرّار قابل اجراست . مخزن طویل A که به لولهٔ t متصل است (شکل۱۰) به علت جوشیدن مایع ظرف D دردمای ثابت‌نگه‌داشته می‌شود. نقطهٔ جوش مایع ظرف D باید بالاتر از نقطهٔ جوش مادهٔ مورد



شکل ۱۰

آزمایش باشد . هنگامی‌که از انتهای لولهٔ خروج t در طشتك آب، حبابی برنخاست ، لولهٔ مدرج C را که پر از آب شده روی دهانهٔ خروج گاز در طشتك قرار می‌دهیم و میلهٔ داخل چوب‌پنبهٔ B را بیرون می‌کشیم در این صورت m گرم مادهٔ آلی که در آمپول کوچك f قرار دارد، به پایین مخزن A می‌افتد . این ماده درمخزن به علت دمایی‌که از نقطهٔ جوش آن بیشتر است ، تبخیر می‌شود و حجمی از هوا را به داخل لولهٔ C می‌راند . بدیهی است این حجم هوا مساوی حجم m گرم مادهٔ آلی به حالت بخار می‌باشد . اگر حجم هوا در لولهٔ مدرج ، Vcc و دمای آزمایشگاه t° ، H فشار هوا و F ماکزیمم فشار بخارآب در حرارت t° باشد ، حجم هوا

۱- Victor Meyer (۱۸۴۸-۱۸۹۷) دانشمند آلمانی‌که درمورد ترکیبات نیتروواکسیمها نیز کارهای زیادی انجام داده است .

در شرایط متعارفی (V_0) از رابطهٔ :

$$V_0=\frac{V(H-F)}{۷۶(۱+\alpha t)}$$

بدست می‌آید و جرم آن :

$$m'=V\times\frac{۱/۲۹۳}{۱۰۰۰}\times\frac{H-F}{۷۶}\times\frac{۱}{(۱+\alpha t)}$$

خواهد بود که ۱/۲۹۳ جرم یك لیتر هوا در دمای صفر و فشار ۷۶ سانتیمتر جیوه و $\alpha=\frac{۱}{۲۷۳}$ است . چون جرم همین حجم از ماده ، m می‌باشد پس چگالی به حالت بخار مادهٔ آلی نسبت به هوا از رابطهٔ: $d=\frac{m}{m'}$ محاسبه می‌شود .

تبصره ـ برای‌آزمایش دقیق‌تر باید به جای طشتك ازدستگاه گازسنج مانند شکل ۶ استفاده شود تادر پایان‌آزمایش بتوان فشار گاز داخل لوله و فشار هوای خارج را باهم کاملاً برابرکرد.

مسئله

۱ـ جرم یك لیتر گازی در شرایط متعارفی ۱/۲۵ گرم است . جرم مولکولی گاز را معین‌کنید .
ج : ۲۸

۲ـ حجم ۰/۱ گرم بخار مایعی‌که به شرایط متعارفی برده شده است، ۳۲ سانتیمتر مکعب است . جرم مولکولی آن را معین‌کنید . ج : ۷۰

۳ـ چگالی گازی نسبت به هوا مساوی با ۲ است . جرم مولکولی این‌گاز را معین‌کنید .
ج : ۵۸

۴ـ چگالی هریك ازگازهای اکسیژن، هلیم، امونیاك ومتان رانسبت

khosro۱۹۵۲

به‌گاز ئیدروژن حساب‌کنید . ج : ۱۶ ، ۲ ، ۸/۵ و ۸

۵ـ مخلوطی از ۴۰ درصد حجمی‌گازنیتروژن و ۶۰ درصد حجمی‌گاز اکسیژن تشکیل یافته است . چگالی این مخلوط را نسبت به گاز ئیدروژن حساب‌کنید . ج : ۱۵/۲

۶ـ چگالی مخلوط دوگاز متان و اکسیژن نسبت به ئیدروژن برابر با ۱۴ است . درصد حجمی اجزای مخلوط را حساب‌کنید .

ج : ۲۵٪ و ۷۵٪

۷ـ ۶۰۰ سانتیمتر مکعب بخار بنزن در دمای ۸۷°C و فشار ۶۲۴ میلیمترجیوه ۱/۳ گرم جرم‌دارد. جرم مولکولی‌بنزن را معین‌کنید. ج : ۷۸

۸ـ پنتاکلرور فسفر در دمای ۱۶۲°C بخار می‌شود ودر دمای بیشتر بتدریج به PCl_3 و Cl_2 تجزیه می‌شود. چگالی مخلوط گازی شکل درحال تعادل ($PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2$) در ۱۸۰°C نسبت به هوا تقریباً ۵ است. درصد مولکولهای تجزیه شدهٔ پنتاکلرورفسفر را دراین دما معین‌کنید.

ج : تقریباً ۴۴٪

قوانین رائول[1] ـ می‌دانید که هر مادهٔ خالص دارای نقطهٔ جوش ونقطهٔ انجماد ثابت است. مثلاً آب ، در فشار ۷۶ سانتیمتر جیوه ، در دمای ۰°C یخ می‌بندد و در ۱۰۰°C بجوش می‌آید . از سوی دیگر دمای انجماد و جوش هر مادهٔ خالص مایع تا زمانی که تمام آن منجمد نشده ویا بخار نشده است ، همچنان ثابت می‌ماند. اما اگر ماده‌ای دیگر را در آن حل کنیم ، نقطهٔ جوش حلال بالا می‌رود ونقطهٔ انجماد آن پایین می‌آید . هرچه غلظت محلول بیشتر

۱ـ Francois Marie Raoult فیزیکدان وشیمیدان فرانسوی (۱۸۳۰-۱۹۰۱) .

باشد ، این تغییرات بیشتر است .

رائول باتحقیق دربارهٔ رابطهٔ نزول نقطهٔ انجماد وصعود نقطهٔ جوش محلولها و غلظت آنها به این نتایج رسید :

هرگاه یك مولکول‌گرم از هر مادهٔ غیرالکترولیت وغیر فرار در مقداری معین از حلالی حل شده باشد ، نقطهٔ انجماد حلال به مقداری معین پایین می‌آید و نقطهٔ جوش‌آن نیز به‌مقداری معین بالا می‌رود . مثلاً حل یك مولکول گرم گلیکول ($C_2H_6O_2$) یا یك مولکول گرم مادهٔ غیر الکترولیت دیگر در ۱۰۰۰ گرم آب ، نقطهٔ انجمادآب را ۱/۸۶°C پایین می‌آورد ونقطهٔ جوش‌آن را ۰/۵۲°C بالا می‌برد . همچنین اگر یك دهم مولکول‌گرم گلیکول یا یك دهم مولکول‌گرم‌گلیسرین ($C_3H_8O_3$) رادرهمان مقدار آب (۱۰۰۰ گرم) حل‌کنیم ،نقطهٔ انجماد آب ۰/۱۸۶°C پایین می‌آید ونقطهٔ جوش‌آن ۰/۰۵۲°C بالا می‌رود . یعنی **نزول نقطهٔ انجماد یا صعود نقطهٔ جوش حلال به غلظت مولکولی مادهٔ حل شده بستگی دارد**[1]. قوانین رائول را می‌توان به صورت این رابطه بیان‌کرد :

$$\Delta t = \frac{K}{m'} \times \frac{m}{M}$$

که درآن Δt نزول نقطهٔ انجماد (یا صعود نقطهٔ جوش) حلال ، m

۱ـ باید دانست که منظور ازغلظت مولکولی در اینجا عدهٔ مولکول‌گرمهای‌مادهٔ حل‌شده در۱۰۰۰ گرم‌حلال است که‌آن را مولالیته می‌نامند . عدهٔ‌مولکول‌گرمهای مادهٔ حل‌شده در ۱۰۰۰سانتیمترمکعب محلول‌مولاریته نامیده می‌شود .

khosro۱۹۵۲

جرم مادهٔ حل شده ، M مولکول‌گرم مادهٔ حل‌شده و m' جرم حلال است. K ضریب‌ثابت است وفقط به‌نوع حلال بستگی دارد . توجه کنیدکه $\frac{m}{M}$ عدهٔ مولکول‌گرمهای مادهٔ حل شده را نشان می‌دهد .

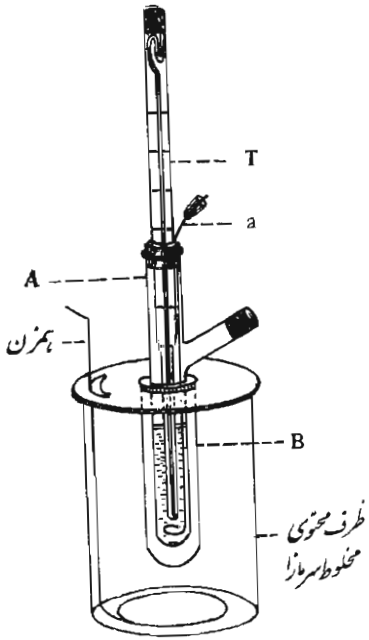
برای تعیین ضریب K یك حلال ، مقداری معین (m گرم) از ماده‌ای راکه جرم مولکولی (M) آن معلوم است، درمقداری معین از حلال (m' گرم) حل می‌کنیم ، Δt را نیز به‌کمك آزمایش معین می‌کنیم و در رابطهٔ بالا قرار می‌دهیم ، K بدست می‌آید . حال بادردست داشتن K ، مقدار مادهٔ حل شده ، مقدار حلال و اندازهٔ نزول‌نقطهٔ انجماد (یا صعودنقطهٔ‌جوش) حلال‌می‌توان جرم مولکولی مادهٔ حل شده را محاسبه‌کرد .

تبصره ـ باید دانست‌که قوانین رائول هم مانند قانون آووگادرو تقریبی است وبنابراین جرم مولکولی موادکه بااین روشها معین می‌شود ، ممکن است تا چند واحد با مقدار حقیقی تفاوت داشته باشد . ولی چنانکه خواهیم دید از همین مقادیر تقریبی نیز می‌توان نتایج درست بدست آورد .

قوانین رائول برای تعیین جرم مولکولی مواد شیمیایی وقتی صادق است‌که : حلال ومادهٔ حل شده اثر شیمیایی بریکدیگرنداشته باشند ، محلول حاصل یونیزه نباشد ، محلول به اندازهٔ کافی رقیق باشد وبعلاوه مادهٔ حل شده فرّار نباشد .

تعیین نزول نقطهٔ انجماد ـ روش کار ـ مایع حلال را در ظرف A (شکل ۱۱) ریخته وآن را درلولهٔ بزرگ B وهمهٔ آنها را

درظرف محتوی‌مخلوط سرمازا (یخ ونمك یایخ ونوشادر یامایع فرّار و غیره) قرار می‌دهند ودر قسمت A دماسنج T و مفتول همزن a راواردمی‌کنند.ازروی T نقطهٔ‌انجمادرا می‌خوانند واز حرکت‌دادن a برای ازبین‌بردن تأخیردرانجماداستفاده‌می‌کنند. گاهی حرکت‌دادن مایع با میلهٔ a کافی نیست، بلکه لازم است که بلورهایی از حلال به محیط اضافه‌کنند تااین‌تأخیردرانجماد از بین برود .



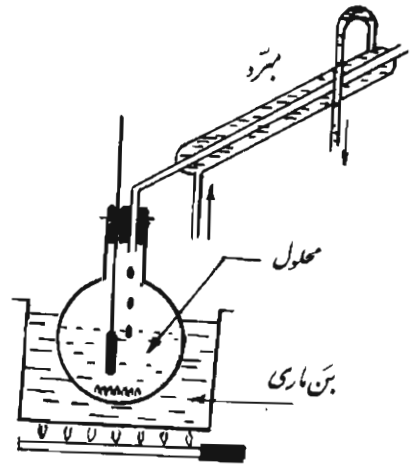
شکل ۱۱- تعیین نزول نقطهٔ انجماد

درآزمایش اول نقطهٔ انجماد حلال خالص را می‌خوانند (t_1) وبعد لوله راگرم می‌کنند تا حلال ذوب شود . مایع حلال را خارج نموده ومحلولی از ۰/۲۰ تا یك‌گرم مادهٔ شیمیایی مورد آزمایش، درصدگرم حلال تهیه ودرلوله می‌ریزند ومجدداً شروع نقطهٔ انجماد را می‌خوانند (t_2) . بنابراین تفاوت دونقطهٔ انجماد در دوآزمایش $\Delta t = t_1 - t_2$ است .

باید دانست که میزان‌الحرارهٔ T معمولاً تا $\frac{1}{20}$ یا $\frac{1}{50}$ درجه مدرج است وتفاوتهای جزئی را بدست می‌دهد .

khosro۱۹۵۲

تعیین صعود نقطهٔ جوش ـ روش کار ـ ازشکل ۱۲ می‌توان راه‌کار را دریافت. دراین آزمایش مبرد برای جلوگیری از خروج حلال است، زیرا خروج حلال سبب تغییرعیار محلول می‌شود. ابتدا حلال خالص را در ظرف ریخته ونقطهٔ جوش آن‌را اندازه می‌گیریم (t_1) و سپس مقدار معینی از مادهٔ مورد نظر را در مقدار معینی از حلال حل‌کرده و بار دیگر نقطهٔ جوش آن را اندازه می‌گیریم (t_2) . تفاوت این دومقداربالارفتن نقطهٔ‌جوش حلال را نشان می‌دهد :



شکل ۱۲

$$\Delta t = t_2 - t_1$$

در قرع مقداری شن قرار داده‌اند تا حرکت آنها از بروز حالت غیرعادی و تأخیر در جوش جلوگیری‌کند .

جدول ضریب نزول نقطهٔ انجماد

مایع	K	نقطهٔ انجماد در فشار متعارفی
آب	۱۸۶۰	۰°C
اسید استیک	۳۹۰۰	۱۶/۵°C
بنزن	۵۲۰۰	۵/۵°C
نیترو بنزن	۶۹۰۰	۵/۱۷°C
کافور	۴۰۰۰۰	۱۷۶/۴°C

جدول ضریب افزایش نقطهٔ جوش

مایع	K′	نقطهٔ جوش
آب	۵۲۰	۱۰۰°C
اسید استیک	۳۰۰۰	۱۱۸
استن	۱۷۲۰	۵۶
بنزن	۲۵۷۰	۸۰
اتر	۲۱۲۰	۳۴/۸
فنل	۳۶۰۰	۱۸۲

مسئله

۱ـ از حل ۳۰ گرم‌گلوکز در هزارگرم آب، نقطهٔ انجماد آب ۰/۳۱ درجه‌کاهش می‌یابد . جرم مولکولی‌گلوکز را حساب‌کنید . ($K_{\text{آب}} = ۱۸۶۰$)

ج : ۱۸۰

۲ـ محلول۴۰ درصد الکل اتیلیك (C_2H_5OH) درآب تقریباً درچه درجه منجمد می‌شود ؟ ج : تقریباً ۲۷°C —

۳ـ آب و الکل اتیلیك را به چه نسبت وزنی مخلوط کنیم تا مخلوط درحدود ۲۰°C — یخ ببندد ؟

ج : نسبت وزن آب به وزن الکل تقریباً مساوی $\frac{۲}{۱}$ است.

۴ـ در رادیاتور اتومبیل ۹لیتر آب ریخته‌اند و ۲ لیتر الکل متیلیك (CH_3OH) ($D = ۰/۸$) به آن افزوده‌اند . پایین‌ترین دمای ممکن که می‌توان اتومبیل را بدون ترس از یخ بستن آب رادیاتور در هوای آزاد قراردا .،کدام است؟ ج : درحدود ۱۰°C —

khosro۱۹۵۲

۵ـ محلولی دارای ۲/۷ گرم فنل معمولی (C_6H_5OH) در ۷۵ گرم بنزن در دمای ۳/۵°C شروع به انجماد می‌کند. درصورتی‌که بنزن خالص در ۵/۵°C منجمد می‌شود. ضریب ثابت نزول نقطهٔ انجماد بنزن را حساب کنید. ج : تقریباً ۵۲۰۰

۶ـ نزول نقطهٔ انجماد محلولی راکه دارای ۰/۲ مولکول گرم مادهٔ حل شده در هزارگرم بنزن است ، حساب‌کنید . ج : ۱/۰۴°C

۷ـ از حل ۱۵ گرم کلروفرم در ۴۰۰ گرم اتر متعارفی ، نقطهٔ جوش اتر ۰/۶۶۵ درجه افزایش می‌یابد . جرم مولکولی‌کلروفرم را حساب‌کنید. ($K_{\text{اتر}} = ۲۱۲۰$) ج : ۱۱۹/۵

۸ـ از حل ۸/۹ گرم آنتراسن ($C_{14}H_{10}$) در ۲۰۰ گرم الکل‌اتیلیک، نقطهٔ جوش الکل °C ۰/۲۹ بالا رفته است. ضریب ثابت صعود نقطهٔ جوش الکل را معین کنید . ج : ۱۱۶۰

۹ـ از حل ۳/۲۴ گرم گوگرد در ۴۰ گرم بنزن ، نقطهٔ جوش بنزن °C ۰/۸۱ بالا می‌رود . فرمول مولکولی‌گوگرد را مشخص‌کنید . ($K_{\text{بنزن}} = ۲۵۷۰$) ج : S_8

۱۰ـ از حل ۵ گرم مادهٔ شیمیایی در ۲۰۰ گرم آب ، محلولی بدست آمده است‌که جریان برق را هدایت نمی‌کند و در دمای °C ۱/۵۵ — یخ می‌بندد . جرم مولکولی این ماده را معین‌کنید . ج : ۳۰

راههای شیمیایی برای تعیین جرم مولکولی مواد آلی

از راههای شیمیایی هنگامی استفاده می‌شود که بتوان تعداد یکی از عوامل را در مولکول مادهٔ آلی تعیین نمود . مثلاً چنانچه بدانیم‌که اسیدی دارای یك عامل اسیدی است کافی است مقدار معینی از آن را بامحلول سود خنثی کنیم.واضح است‌که مقداری از

اسیدکه با یك مولکول‌گرم سود خنثی می‌شود مساوی با مولکول‌گرم آن می‌باشد .

مثال ۱ـ ۰/۶ گرم از اسیدی‌که یك عامل اسیدی در مولکول دارد با ۰/۴ گرم سود خنثی می‌شود ، جرم مولکولی آن را حساب کنید .

حل : چون اسید یك عامل‌اسیدی دارد پس فرمول خنثی‌شدن آن را می‌توان به صورت زیر نوشت :

$$AH + NaOH \rightarrow ANa + H_2O$$

وچنین نتیجه می‌شودکه یك مولکول اسید بایك مولکول سود خنثی می‌شود پس می‌نویسیم :

گرم اسید	گرم سود
۰/۶	۰/۴
x	۴۰

$$x = ۶۰$$

یعنی جرم مولکولی اسید ۶۰ می‌باشد .

مثال ۲ـ اسیدی است یك ظرفیتی وچون نمك نقرهٔ این اسید را تجزیه‌کنیم ، می‌بینیم که‌نسبت جرم نقره به جرم نمك ۰/۶۴ است، جرم مولکولی اسید را تعیین کنید .

حل : اگر جرم مولکولی اسید M فرض شود ، چون اسید یك عامل اسیدی دارد ، رابطهٔ زیر برقرار است :

$$\frac{۱۰۸}{M - ۱ + ۱۰۸} = ۰/۶۴$$

khosro۱۹۵۲

واز آنجا : $M \approx ۶۰$

مسئله

۱ـ ۹/۹۶ گرم نمك نقرهٔ یك اسید دی‌بازیك آلی را سوزانده‌ایم ، ۶/۴۸ گرم نقره به جا مانده است . جرم مولکولی اسید را حساب کنید .
ج : ۱۱۸

۲ـ در مولکول یك اسید آلی فقط یك اتم ئیدروژن قابل استخلاف بافلز وجود دارد. ۱۴/۴۸ گرم ازنمك نقرهٔ این اسید را می‌سوزانیم، ۸/۶۴ گرم نقره به جا می‌ماند . جرم مولکولی اسید را حساب‌کنید . ج : ۷۴

۳ـ فرمول مولکولی نمك‌نقرهٔ یك اسیدآلی $(CH_2)_x(COOAg)_2$ است. ازسوزاندن ۳۶/۵۲ گرم این‌نمك ۲۳/۷۶ گرم نقره باقی مانده است. مقدار x را معین‌کنید . ج : ۲

۴ـ یك باز آلی B با اسید کلروپلاتینیك ترکیبی به فرمول $B_2.H_2PtCl_6$ تولید می‌کند.از۰/۵ گرم این ماده پس‌ازسوزاندن ۰/۱۹۵ گرم پلاتین به‌جا می‌ماند . جرم مولکولی B را معین‌کنید . ج : ۴۵

۵ـ ۲/۱۷ گرم یك اسید یك ظرفیتی با ۲۰ سانتیمتر مکعب محلول سود نرمال خنثی می‌شود. جرم مولکولی اسید را معین‌کنید. ج : ۱۰۸/۵

۶ـ نسبت جرم سدیم به جرم نمك سدیم یك اسید یك ظرفیتی ۰/۲۸ است . جرم مولکولی اسید را معین‌کنید . ج : ۶۰

۷ـ برای خنثی‌کردن ۲/۲۵ گرم یك اسید دو ظرفیتی ۲۰ سانتیمتر ـ مکعب محلول ۲/۵ مولکول گرم در لیتر KOH بکار رفته است . جرم مولکولی اسید را معین‌کنید . ج : ۹۰

مسئله‌های کلی

۱ـ ۰/۳۵۴ گرم از یك مادهٔ آلی نیتروژن‌دارا می‌سوزانیم ۰/۷۰۲

گرم انیدریدکربنیك و ۰/۴۸۶ گرم آب بدست می‌آید. نیتروژن همان مقدار مادهٔ آلی در شرایط متعارفی ۶۷/۲ سانتیمتر مکعب حجم دارد . چگالی به حالت بخار این ماده نسبت به ئیدروژن ۲۹/۵ است . فرمول مولکولی این ماده را معین‌کنید .
ج : C_3H_9N

۲ـ ازیك‌گرم مادهٔ آلی‌برم‌دار ۰/۸۰۷ گرم انیدریدکربنیك، ۰/۴۱۳ گرم‌آب و۱/۷۲ گرم برمورنقره می‌توان تولیدکرد. ۱ـ مقدار درصدکربن، ئیدروژن و برم را در مادهٔ آلی مزبور پیداکنید . ۲ـ فرمول سادهٔ آن را معین‌کنید . ۳ـ فرمول مولکولی و فرمول ساختمانی آن را حدس بزنید.
ج : $H=\%۴/۶$ $C=\%۲۲$ $Br=\%۷۳/۲$ C_2H_5Br

۳ـ از احتراق ۱/۲۸ گرم ازیك مادهٔ آلی ۴/۴ گرم CO_2 و ۰/۷۲ گرم آب بدست آمده است . از طرف دیگر از حل‌کردن ۱/۲۸ گرم از مادهٔ مزبور در۲۵۷ گرم بنزن نقطهٔ غلیان ۰/۱ درجه اضافه شده است. معین‌کنید: اولا وزن مولکولی ، ثانیاً فرمول مولکولی مادهٔ آلی را (برای بنزن $K=۲۵۷۰$) .
ج : $C_{10}H_8$

۴ـ به کمك اکسید مس ۱/۸ گرم مادهٔ آلی را سوزاندیم . در نتیجه ۲/۶۴ گرم CO_2 و ۱/۰۸ گرم آب بدست آمده است. ازطرف دیگر چگالی به حالت بخار ماده نسبت به هوا ۳/۱۲۵ است . فرمول مولکولی ماده و جرم اکسید مس بکار رفته را تعیین‌کنید.
ج : $C_3H_6O_3$

۵ـ ۰/۴۵ گرم از یك مادهٔ آلی را تجزیه نمودیم . اضافه وزن لولهٔ پتاس ۰/۴۴ گرم واضافه وزن‌لولهٔ اسید سولفوریك ۰/۰۹ گرم‌است. ازطرف دیگر می‌دانیم‌که این ماده اسیدی است دو ظرفیتی و ۱/۲۴ گرم ملح امونیم آن با پتاس ، ۰/۳۴ گرم امونیاك می‌دهد . معین‌کنید: اولاً وزن مولکولی مادهٔ مزبور ، ثانیاً فرمول مولکولی آن را .
ج : $C_2O_4H_2$

۶ـ جرم مولکولی یك ترکیب آلی مساوی با ۶۵۰ است . تجزیهٔ شیمیایی نشان می‌دهدکه این ماده دارای ۲/۹۱ درصد گوگرد است . آیا

khosro۱۹۵۲

تجزیه بدرستی انجام‌گرفته است ؟

۷- ۰/۳۱۴ گرم از یك مادهٔ آلی کلردار را می‌سوزانیم . در نتیجه ۱۷۹/۲cc CO_2 و ۱۳۴/۴cc بخارآب درشرایط متعارفی می‌دهد. ازطرف دیگر ۰/۷۸۵ گرم ازهمین ماده را اختیار نموده مطابق دستور عمل می‌کنیم. جرم رسوب‌کلرور نقره ۱/۴۳۵ گرم می‌گردد .

درصورتی که بدانیم مولکول مادهٔ مزبور یك اتم کلر بیشتر ندارد ، معین کنید فرمول مولکولی آن را . ج : C_2H_4OCl

۸- از احتراق ۰/۰۶۶۳ گرم مادهٔ آلی گوگرددار ۰/۰۶۲۱ گرم انیدریدکربنیك و ۰/۰۳۸۱ گرم‌آب‌حاصل شده‌است. ازطرف دیگراز ۰/۰۹۸ گرم این‌ترکیب طبق دستور ۰/۴۸۶ گرم سولفات‌باریم بدست می‌آید. برای تعیین چگالی به‌حالت‌بخار این‌ماده ۰/۲۰۵ گرم ازآن را دردستگاه ویکتور-مایر قرار می‌دهیم وطبق دستور عمل می‌کنیم بخار این‌ماده حجم هوایی برابر با ۵۲/۶ سانتیمتر مکعب را زیر سرپوش می‌راند . دما ۲۰°C وفشار ۷۷۳ میلیمتر جیوه و فشار ماکزیمم بخار آب در ۲۰°C ، ۱۷ میلیمتر جیوه است. فرمول مولکولی این ماده را معین‌کنید . ج : $C_2H_6S_2$

طریقهٔ اودیومتری برای تعیین فرمول ئیدروکربورهای گازی

برای تعیین فرمول مولکولی ئیدروکربورهای‌گازی شکل از طریقهٔ اودیومتری استفاده می‌کنند. برای این‌کار ، V حجم از ماده را با V_1 حجم اکسیژن در اودیومتر وارد می‌کنند (اودیومتر لولهٔ مدرجی است‌که درآن دو مفتول پلاتینی قرار دارد ومی‌توان هنگام مقتضی بین دو مفتول جرقهٔ الکتریکی تولیدکرد). پس از برقراری جرقه ئیدروکربور سوخته آب و CO_2 حاصل می‌شود ولی پس از سرد شدن اودیومتر، آب متکاثف می‌شود و CO_2 و O_2 زیادی باقی

می‌ماند . CO_2 به وسیلهٔ پتاس جذب می‌شود و O_2 باقیمانده هم به وسیلهٔ فسفر قابل جذب است . بنابراین با دو خاصیت اخیر حجم CO_2 حاصل (V_2) و حجم O_2 باقیمانده (V_3) را می‌توانیم حساب کنیم. بدیهی است‌که حجم اکسیژن مصرف شده $V_1 - V_3$ خواهد بود .

فرض می‌کنیم که فرمول مولکولی ماده C_nH_m باشد پس فرمول معادلهٔ سوختن کامل آن

$$C_nH_m + (n+\frac{m}{4})O_2 \longrightarrow nCO_2 + \frac{m}{2}H_2O$$

خواهد بود .

مطابق فرضیهٔ آووگادرو : نسبت بین تعداد مولکولها مساوی است بانسبت بین حجمها . بنابراین :

$$\frac{1}{V} = \frac{n+\frac{m}{4}}{V_1 - V_3} = \frac{n}{V_2}$$

از حل دو معادلهٔ مزبور ، m و n بدست می‌آید .

چنانکه ملاحظه می‌شود در این طریقه لازم نیست که جرم مولکولی تقریبی ماده را داشته باشیم . بدیهی است که حل مزبور برای مادهٔ دو عنصری است .

مسئله

۱- ۱۵ سانتیمتر مکعب ازیك ئیدروکربورگازی شکل برای احتراق کامل ۳۰ سانتیمترمکعب اکسیژن لازم دارد و ۱۵ سانتیمترمکعب انیدرید-

کربنیك تولید می‌کند . فرمول مولکولی ئیدروکربور را معین کنید .

ج : CH_4

۲- ازاحتراق یك ئیدروکربورگازی شکل بامقدارکافی اکسیژن دریك آب سنج گازهایی بدست می‌آیدکه حجم‌آن ۹ برابر حجم ئیدروکربور است. دوسوم این‌گازها قابل جذب پتاس است و بقیه براثر سرد شدن متراکم شده به آب تبدیل می‌شود . فرمول مولکولی این ئیدروکربور را معین‌کنید .

ج : C_6H_6

۳- ۲۲ سانتیمترمکعب از ئیدروکربورگازی‌شکل را با ۷۰ سانتیمتر-مکعب اکسیژن درآب سنجی محترق می‌کنیم. گازهای حاصل را سردکرده به دمای اتاق می‌رسانیم . در این صورت حجم گازها ۴۸ سانتیمتر مکعب می‌شودکه ۴۴ سانتیمتر مکعب آن قابل جذب پتاس و بقیه اکسیژن است . فرمول مولکولی این ئیدروکربور را معین‌کنید . ج : C_2H_4

۴ - ۱۰ سانتیمتر مکعب ئیدروکربور گازی‌شکل را با ۵۰ سانتیمتر-مکعب اکسیژن در آب‌سنج وارد کرده و محترق ساخته‌ایم . حجم گازهای موجود در ظرف پس از سرد شدن و رسیدن به دمای معمولی اتاق ۴۰ سانتیمترمکعب شده است‌که ۱۰ سانتیمترمکعب‌آن قابل جذب پتاس است و بقیه درمحلول قلیایی‌پیروگالول حل می‌شود. فرمول مولکولی ئیدروکربور را معین‌کنید. ج : CH_4

۵ - ۱۰ سانتیمتر مکعب ئیدروکربورگازی شکل را با ۴۷ سانتیمتر مکعب اکسیژن مخلوط کرده و درآب سنج منفجر ساخته‌ایم . ۳۰ سانتیمتر مکعب از گازهای حاصل قابل جذب پتاس و ۲ سانتیمترمکعب‌آن اکسیژن است . فرمول مولکولی ئیدروکربور را معین‌کنید . ج : C_3H_6

۶- ۲۰ سانتیمترمکعب ازیك‌ئیدروکربورگازی‌شکل‌را با۱۰۰سانتیمتر مکعب اکسیژن درآب‌سنج منفجر ساخته‌ایم . حجم‌گازها در دمای اتاق ۸۰ سانتیمتر مکعب شده است . این گازها را از محلول پتاس عبور داده‌ایم

khosro۱۹۵۲

و۴۰ سانتیمترمکعب ازحجم آنهاکم شده‌است فرمول مولکولی ئیدروکربور را معین کنید .

ج : C_2H_4

۷- ترکیبی است به فرمول $CxHyOz$. یك حجم از بخار این ماده باسه حجم اکسیژن دو حجم انیدریدکربنیك وسه حجم بخار آب می‌دهد (در شرایط فشار وحجم یکسان). فرمول مولکولی آن را معین‌کنید .

ج : C_2H_6O

۸- ۱۰ سانتیمتر مکعب مادهٔ گازی شکلی‌که شامل کربن ، ئیدروژن واکسیژن است‌با ۲۵ سانتیمترمکعب اکسیژن درآب سنج ۲۰ سانتیمترمکعب انیدریدکربنیك و ۲۰ سانتیمتر مکعب بخار آب بوجود آورده است. فرمول مولکولی آن چیست ؟

ج : C_2H_4O

راهنمایی - برای حل مسئله‌های ۷ و ۸ می‌توانید معادلهٔ سوختن را به صورت زیر بنویسید :

$$C_nH_mO_p+(n+\frac{m}{4}-\frac{p}{2})O_2 \longrightarrow nCO_2+\frac{m}{2}H_2O$$

و مانند قبل عدهٔ اتمها در مولکول را معین‌کنید .

khosro۱۹۵۲

فصل دوم

مختصری دربارهٔ ساختمان اتمی وپیوندهای شیمیایی

مقدمه ـ درسال چهارم مختصری از ساختمان اتم را آموختیم. دانستیم که هراتم از اجزایی به نام پروتون ، نوترون و الکترون تشکیل شده است که پروتونها ونوترونها درمرکز اتم قسمتی به‌نام هسته را تشکیل می‌دهند و الکترونها که تعدادشان مساوی پروتونهاست در اطراف هسته می‌گردند . همچنین دانستیم که خواص فیزیکی و شیمیایی عناصر با ساختمان اتمی آنها ارتباط مستقیم دارد ، و به همین دلیل همه‌جا برای توضیح خواص مواد ، بخصوص خواص شیمیایی‌آنها ابتدا به‌ساختمان اتمی عناصرتوجه می‌شد. بدین ترتیب درسالهای چهارم وپنجم‌ارتباط خواص فلزی وغیرفلزی‌عناصر،تئوری الکتروولانس وکووالانس، یونیزاسیون، اکسیداسیون واحیا وخواص‌تناوبی عناصر را با ساختمان اتمی عناصر دیدیم . اکنون برای توضیح خواص مواد آلی باید دربارهٔ ساختمان اتمی عناصر و بخصوص **اتم کربن**، و اتصالهای آنها مطالعهٔ بیشتری بکنیم. درشیمی البته الکترون برای ما مهمتر است، به همین جهت فقط به بحث در مورد وضع الکترونها می‌پردازیم.

ساختمان الکترونی اتمها ـ الکترون ذره‌ای است که جرم آن $\frac{۱}{۱۸۳۷}$ جرم اتم ئیدروژن ، یا $۹/۱۰۷ \times ۱۰^{-۲۸}$ گرم می‌باشد . دارای بار الکتریکی منفی است که مقدار آن $۱/۶۵ \times ۱۰^{-۱۹}$ کولن است . قطر آن تعیین‌نشده ولی کمتراز $۱ \times ۱۰^{-۱۳}cm$ می‌باشد. الکترونهای هراتم باسرعتی فوق‌العاده زیاد (الکترون اتم ئیدروژن با سرعتی نزدیک به $\frac{۱}{۱۵۵}$ سرعت سیرنور) برگرد هسته می‌گردند . الکترون ضمن گردش به‌دور هسته، مانند کرهٔ زمین ، به‌دور محور خود نیز می‌چرخد .

تمام‌الکترونهایی‌که دراطراف هستهٔ یك اتم قرارگرفته‌اندآرایش معینی دارندکه،گرچه مستقیماً مشاهده‌پذیرنیست ولی‌باآزمایشهای مختلف بخصوص با تحقیقات مربوط به طیف عناصر می‌توان اطلاعاتی از آن بدست‌آورد.

راتر فرد ، دانشمند انگلیسی، درضمن تحقیقاتی‌که دربارهٔ اتم می‌کرد به پدیده‌هایی برخورد که برای توجیه آنها لازم بود مدل ساختمانی خاصی برای اتم در نظر بگیرد. درمدل اتمی راترفردکه به‌سال ۱۹۱۱ پیشنهاد شد، اتم ازیك هستهٔ مرکزی سنگین تشکیل یافته است‌که بارالکتریکی مثبت دارد و برگردآن الکترونها، در فواصل نسبتاً دور ازآن، با سرعت بسیار زیاد در گردشند. این مدل‌که به‌مدل منظومهٔ شمسی شباهت داشت اساس‌تمام نظریه‌های جدید دربارهٔ ساختمان اتم قرارگرفت .

اشکال اساسی‌مدل راترفرد این بودکه ازلحاظ دینامیك باقوانین مکانیك نیوتونی سازگاری پیدا نمی‌کرد . می‌دانیدکه حرکت سیارات منظومهٔ شمسی براساس‌نیروی جاذبه وباقوانین‌مکانیك توضیح پذیراست، وسیارات می‌توانند برهرمدارمستدیری برگرد خورشید دوران‌کنند ودراین حرکت دورانی نیروی گریز از مرکز مانع «سقوط» آنها درخورشید می‌شود . اما در مورد اتم که دستگاهی‌است الکتریکی، الکترونی‌که درحال دوران است،چون دریك میدان الکتریکی (یا مغناطیسی) حرکت می‌کند ، بنابرقوانین الکتریسیتهٔ جاری[۱] (که درزمان راترفرد شناخته‌شده بود) پیوسته بایدانرژی ازدست‌بدهد ومارپیچ‌وار

۱ـ بنابرتئوری ماکسول وقتی‌که الکترونها درحرکت می‌باشند امواج الکترومغناطیسی منتشر می‌کنند .

khosro۱۹۵۲

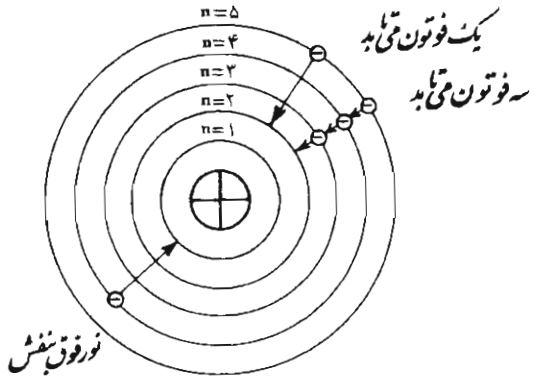
درهستهٔ اتم فروافتد، وحال آنکه چنین چیزی مشاهده نمی‌شود . این بودکه نیلزبور (Niels Bohr) ، فیزیکدان دانمارکی، به سال ۱۹۱۳ اصلاحاتی در مدل اتمی راترفرد پیشنهاد کرد تا این ناسازگاری از میان برداشته شود .

بنابر تئوری بور، الکترونها فقط «مجاز» هستندکه برمدارهای خاصی حرکت کنند . مادام که بریك مدار «مجاز» حرکت می‌کنند نه انرژی جذب می‌کنند و نه انرژی می‌دهند . الکترون برهر مدار مجازی که حرکت می‌کند انرژی معینی دارد . چنانچه الکترونها براثرعواملی (مثلا گرم شدن) انرژی بدست آورند، ازمسیرخود «می‌جهند» وبرمدار بالاتری (که مربوط به‌انرژی بیشتر است) قرارمی‌گیرند. بالعکس چنانچه ازمداربالاتر به‌مدار پایین‌تر(که مربوط به انرژی‌کمتر است) بیفتند مقداری انرژی از دست می‌دهند .

واضح است‌که این مطالب باقوانین مکانیك نیوتونی‌قابل توضیح نمی‌باشد. درحقیقت «بور» برای بیان تئوری خود از تئوری‌کوانتمی تشعشع‌که به وسیلهٔ ماکس‌پلانك درسال ۱۹۰۱مطرح شده بود استفاده‌کرد. نظرداهیانهٔ پلانك این‌بودکه انرژی تشعشعی ماده نمی‌تواند بطور پیوسته واتصالی تغییر کند بلکه تغییرات‌آن‌فقط به‌صورت مضرب صحیحی‌است ازیك‌کوانتم انرژی. به بیان دیگر، انرژی به صورت بسته‌های کوچك یا اجزا یا واحدهای بسیار خردی که کوانتمها نامیده می‌شوند انتقال می‌یابد. **اینشتین** در سال ۱۹۰۵ همین نظر را درمورد نور بکار برد وگفت که تشعشع نور به صورت واحدها یا بسته‌های بسیار خردی صورت می‌گیردکه او آنها را فوتون نامید . مبنای مدل اتمی بور نیزهمین اندیشه بود .

مدل اتمی ئیدروژن «بور» ـ مدلی که بور برای اتم ئیدروژن طرح‌کرد عبارت است ازهسته‌ای شامل‌یك پروتون ومدارهای دایره‌ای شکل معین یا «مجازی»که در اطراف هسته برای تنها الکترون‌آن وجود دارد. در حالت عادی الکترون در نزدیکترین مدار به هسته‌که پایین‌ترین وضع انرژی را دارد می‌گردد (پایین ترین سطح انرژی) . چنانکه دمای ئیدروژن بالارود (مثلا درلوله‌ای که تخلیهٔ الکتریکی درآن انجام شود) الکترون به مدارهای مجاز دیگر می‌رود . در این صورت می‌گویند الکترون «تحریك» شده است ، ولی این حالت تحریك شدگی ناپایدار است والکترون به‌مدار پایین‌تر (سطح انرژی پایین‌تر) باز می‌گردد . الکترون در این بازگشت مقداری انرژی از دست می‌دهدکه به‌صورت نورمنتشرمی‌شود. بوراستدلال‌کردکه اگرالکترونی ازمدار بالاتر به مدار پایین‌تر بیفتد موجب‌تابش یك‌کوانتم انرژی می‌شودکه درحقیقت یك فوتون انرژی نورانی است. بنابراین اگر E_1 انرژی الکترون درمدار پایین‌تر وE_2 انرژی همان الکترون درمدار بالاترباشد، انرژی‌فوتون تابش $E_2 - E_1$ خواهد بود. طبق‌رابطهٔ **پلانك** انرژی فوتون باتواترامواج نور تابش متناسب است $E_2 - E_1 = h\nu$. دراین رابطه h عدد ثابتی است که به ثابت پلانك معروف است و ν تواتر یافرکانس نور می‌باشد.

سال‌گذشته در فیزیك خوانده‌ایدکه نور به‌صورت موج منتشر می‌شود وامسال درفیزیك می‌خوانیدکه هر حرکت موجی دارای تواتر معینی است و



شکل ۱۳

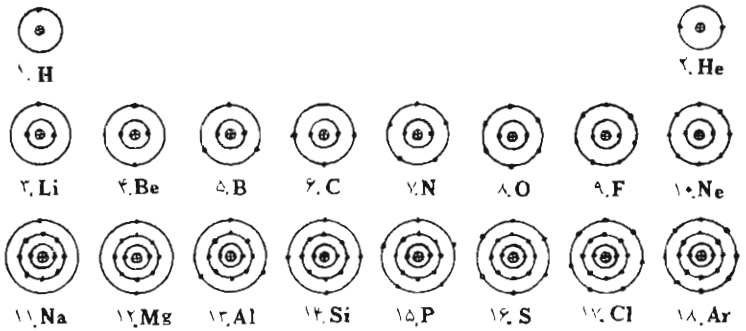
جنس نورهای مختلف به همین تواتربستگی دارد . در رابطهٔ پلانك نیز می‌بینیدکه انرژی‌فوتون نور باتواترآن متناسب‌است، یعنی‌هرچه انرژی فوتون

khosro۱۹۵۲

بیشترباشد تواترنور زیادتر خواهد بود. پس می‌توانید بفهمیدکه اگرنورهایی که از یك منبع نورانی خارج می‌شوند به وسیلهٔ منشور تجزیه شوند (در دستگاهی به نام طیفنما) ، از مطالعهٔ انواع نورهای مختلف (طیف) حاصل و تواتر آنها می‌توانیم به سطوح انرژی وموقعیت الکترونهاکه موجب تابش نور مزبور شده‌اند پی بریم . بور با استدلال ومحاسبات ریاضی توانست به همین طریق شعاع مدارهای مجاز را برای ئیدروژن تعیین‌کند . اواین مدارها را با شماره‌هایی که بطور کلی با علامت n نشان داده می‌شوند مشخص کرد که بعدها **شمارهٔ کوانتم اصلی** نامیده شد . مداری که کوچکترین شعاع را دارد و به هسته نزدیکتر است مداری است که شمارهٔ کوانتم اصلی آن $n=۱$ است وچنانچه درمورد ئیدروژن، الکترون برروی این مدار باشد در پایین‌ترین سطح انرژی قرار دارد ودر نتیجه وضعش‌عادی وثابت است. مقدار n یعنی شمارهٔ کوانتم اصلی برای مدارهای مجازبزرگتر وبالاتر بترتیب ۲، ۳، ..... می‌باشد .

هرگاه یك الکترون از مدار بالاتری به مدار $n=۲$ بیفتد موجب تابش نور مرئی می‌شود . اگر به پایین ترین مدار یعنی $n=۱$ بیفتد موجب تابش نور فوق بنفش می‌شود . اگر الکترون ازمدار $n=۵$ به‌مدار $n=۲$ بیفتد یك فوتون واگر ازمدار $n=۵$ ابتدا به‌مدار $n=۴$ وبعد به‌مدارهای $n=۳$ و $n=۲$ بیفتد سه فوتون نور منتشر می‌شود. واضح است‌که انرژی فوتون حاصل در وضع اول بزرگتر از انرژی فوتونهای حاصل در مراحل متوالی است . اگر تحریك یك الکترون خیلی شدید باشد از هسته خیلی دور شده، ارتباط آن باهسته قطع می‌شود، دراین حالت است‌که اتم به‌صورت یون درمی‌آید .

تئوری بور، طیف سادهٔ ئیدروژن رابخوبی توجیه می‌کرد، لذاکوشش فراوان بعمل‌آمد تاآن را درمورد اتمهای دیگر نیز بکاربرند . در شکل ۱۴ مدارهای الکترونی چند عنصر دیگرکه درسال چهارم نیزآنها را دیده‌اید بر مبنای مدل بور دیده می‌شوند .



شکل ۱۴

قدمی‌که بوربرداشت فقط‌آغازکار بود. مدل اوبرای تمام عناصر کامل نبود و با نتایج تجربی تطبیق نمی‌کرد. لذا ، براثر تحقیقات بعدی خود او و دیگران مدل او بیش از پیش اصلاح شد .

اصلاح تئوری بور- لایه‌های الکترونی - دانستیم‌که از طیف نور عناصرمی‌توان به‌آرایش الکترونی اتم‌آنها پی‌برد. واضح است‌که هرقدر بررسی ومطالعهٔ ما در طیف عناصر کاملتر باشد آرایش الکترونی اتم آنها را بطور دقیق‌تری در می‌یابیم . مدل اتمی بور خطوط سادهٔ طیف ئیدروژن را بخوبی توجیه می‌کند . طیف اتم ئیدروژن که با دستگاههای دقیق‌تر بدست می‌آید نشان می‌دهدکه هرخط طیف، از مجموعهٔ چند خط نازك نزدیك به‌هم تشکیل شده است . برای توجیه چنین‌کیفیتی فرض‌براین است‌که هر مداری، باعدد کوانتمی اصلی معین ، خود ازچند مدار فرعی دیگر تشکیل شده است که انرژی مربوط به‌این‌مدارهای فرعی‌باهم متفاوت بوده، ولی به‌هم نزدیك می‌باشند .

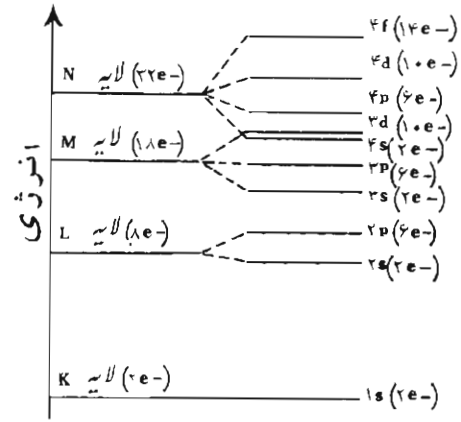
بنا برنظر **سامرفلد** ، این مدارهای فرعی، بطورکلی بیضیهایی با قطر اطول ثابت هستندکه هسته دریکی از دوکانون آنها جای دارد . واضح است در حالت خاصی‌که دو قطر باهم مساوی باشند مدار دایره‌ای شکل می‌باشد .

khosro۱۹۵۲

از طرف دیگر این مدارها همه برروی یك سطح نیستند، بلکه درفضا زوایایی با هم تشکیل می‌دهند.

بدین ترتیب الکترونهایی که بر روی یك مدار هستند در واقع در یك لایه حرکت می‌کنند . هرلایه با عددی مشخص می‌شودکه همان عددکوانتمی اصلی (n) می‌باشد . این لایه ها را با حروف K ، L ، M ، N ، O ، P و Q نشان می‌دهند که بترتیب متناظر با اعداد کوانتمی ۱ ، ۲ ، ۳ ، ۴ ، ۵ ، ۶ و ۷ می‌باشند .

تمام الکترونهای یك لایه انرژی یکسان ندارند وعدد کوانتمی اصلی، انرژی متوسط‌گروه الکترونهای یك لایه را مشخص می‌کند . به‌عبارت دیگر یك سطح انرژی اصلی خود از چند سطح انرژی فرعی نزدیك به هم تشکیل شده است (شکل ۱۵) .



نمودار سطح انرژی لایه‌های اصلی و فرعی الکترونها
الکترون = e-
شکل ۱۵

برای مشخص کردن انرژی وشکل مدارها ووضع آنها نسبت به یکدیگر، اعداد کوانتمی دیگری در نظر گرفته می‌شودکه عبارتند از :

عددکوانتمی سمتی (فرعی) (l) - عدد کوانتمی سمتی l گشتاور الکترون‌رانسبت به‌مرکز مدار مشخص می‌کند و شکل مدار را تعیین می‌کند . عدد کوانتمی سمتی l برای هرعدد کوانتمی اصلی معین n می‌تواند تمام اعداد صحیح از ۰ تا ۱ - n را داشته باشد ؛

بنابراین اگر n = ۱ باشد ، کوانتم سمتی می‌تواند فقط عدد صفر را اختیار کند. اگرعددکوانتمی اصلی n = ۲ باشد، عددکوانتمی سمتی ۰ و ۱ خواهد بود . به جای آنکه مدار را با عددکوانتمی l نشان دهند ، حروف s ، p ، d و f راکه بترتیب مربوط به‌اعدادکوانتمی‌سمتی ۰ ، ۱ ، ۲ و۳ است، بکار می‌برند .

عددکوانتمی مغناطیسی (m) - این‌عدد وضع‌سطح مدارالکترون را نسبت به محور مغناطیسی اتم مشخص می‌کند . عدد کوانتمی مغناطیسی بردار است ، یعنی نه تنها با مقدار عددی بلکه با علامتهای (+) و (-) نیز مشخص می‌شود. این عددکوانتمی،که به حرف m نمایش داده می‌شود، تمام مقادیر صحیح مثبت و منفی از l- تا l از جمله صفر و روی هم رفته ۱+۲l را اختیار می‌کند . مثلاً به ازای l = ۰ ، m = ۰ است و به‌ازای l = ۳ ، m ممکن است یکی‌از مقادیر ۳- ، ۲- ، ۱- ، ۰ ، ۱ ، ۲ و ۳ را داشته باشد .

عدد کوانتمی اسپین[۱] - در سال ۱۹۲۵ دو فیزیکدان هلندی به نام **اولنبك**[۲] و **گوداشمیت**[۳] برای توجیه بعضی‌از خواص طیف نورانی فرض کردندکه الکترون نه تنها برگرد هستهٔ اتم بلکه برگرد محور خودش نیز می‌چرخد. این چرخش ممکن است در دوجهت مخالف هم صورت‌گیرد. به این دوران وضعی الکترون ، عددکوانتمی به نام اسپین نسبت داده می‌شود. اسپین درحقیقت‌گشتاوری است‌که اندازهٔ آن برای‌تمام الکترونها یکی و برابر $\frac{۱}{۲}$ است. اسپین الکترون می‌تواند فقط یکی از دو جهت مخالف هم را داشته باشد . این دو جهت مخالف اسپین مشخص‌کنندهٔ چرخش الکترون در دو جهت مخالف هم می‌باشد (شکل ۱۶) .

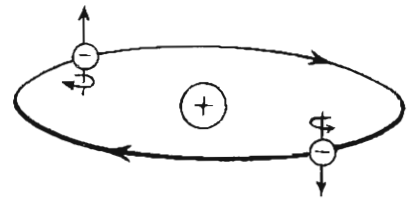
اصل پائولی[۴] - پائولی فیزیکدان اتریشی با بررسی طیف عناصر

---

۱ - Spin ۲ - G.E.Uhlenbeck ۳ - S.A.Goudsmit
۴ - Pauli exclution principle.

khosro۱۹۵۲

وتوجه به موقع آنها درجدول تناوبی قاعده‌ای بدست آوردکه امروز به نام اصل پائولی معروف است. این‌اصل بدین‌ترتیب بیان می‌شودکه دوالکترون یك اتم نمی‌توانند چهار عددکوانتمی یکسان داشته باشند. بنابراین اگر در یك اتم دو الکترونی وجود داشته باشدکه اعدادکوانتمی n ، l و m آنها با هم برابر باشد ، یعنی این دو الکترون مدار معینی از یك لایه را اشغال کرده باشند حتماً اسپین آنها مخالف یکدیگر است (شکل ۱۶) . با شناسایی اعداد کوانتمی فوق و در نظر گرفتن اصل پائولی تعداد الکترونهای هر لایه و بطورکلی ساختمان



شکل ۱۶

الکترونی اتمها معین و مشخص می‌شود . مثلا برنخستین لایه ، $n=۱$ که $l=۰$ و $m=۰$ است حداکثر فقط دو الکترون با اسپینهای مخالف هم می‌تواند وجود داشته باشد . بر دومین لایه که $n=۲$ است ، برمدار $l=۰$ و $m=۰$ حداکثر دو الکترون و برهر یك از مدارهای $l=۱$ و $+۱$ ، ۰ ، -۱ $=m$ نیزحداکثر دوالکترون می‌تواند باشد، یعنی دومین لایه برروی هم می‌تواند دارای ۸ الکترون باشد. به‌همین ترتیب معلوم می‌شود که سومین‌لایه ($n=۳$) می‌تواند مجموعاً ۱۸الکترون و چهارمین لایه ($n=۴$) مجموعاً ۳۲ الکترون داشته باشند . بطورکلی ، حداکثر تعداد الکترونهایی‌که ممکن است دریك لایهٔ n باشد ، بنابر اصل پائولی، ازرابطهٔ $N=۲n^۲$ بدست می‌آید .

هیئت الکترونی یك اتم را می‌توان بآسانی چنین نمایش داد : نخست عدد مربوط به عدد کوانتم اصلی و بعد به دنبال آن حرف مربوط به عدد کوانتم سمتی وسپس تعداد الکترونهایی‌که دراین وضع هستند درگوشهٔ راست بالای این حرف نوشته می‌شود . بنابراین فرمول الکترونی ئیدروژن $۱s^۱$

وفرمول الکترونی هلیم $۱s^۲$ ولیتیم $۱s^۲۲s^۱$ وکربن $۱s^۲۲s^۲۲p^۲$ است.

هیئت الکترونی عناصر ازنظر مکانیك‌کوانتمی (یامکانیك موجی) ـ در تئوری بور یك الکترون چون ذره‌ای مادی درنظر گرفته

عدداتمی	عنصر	K	L		M		
		s	s	p	s	p	d
۱	H	۱					
۲	He	۲					
۳	Li	۲	۱				
۴	Be	۲	۲				
۵	B	۲	۲	۱			
۶	C	۲	۲	۲			
۷	N	۲	۲	۳			
۸	O	۲	۲	۴			
۹	F	۲	۲	۵			
۱۰	Ne	۲	۲	۶			
۱۱	Na	۲	۲	۶	۱		
۱۲	Mg	۲	۲	۶	۲		
۱۳	Al	۲	۲	۶	۲	۱	
۱۴	Si	۲	۲	۶	۲	۲	
۱۵	P	۲	۲	۶	۲	۳	
۱۶	S	۲	۲	۶	۲	۴	
۱۷	Cl	۲	۲	۶	۲	۵	
۱۸	Ar	۲	۲	۶	۲	۶	

می‌شدکه مانند یك گلولهٔ بیلیارد ، در مدار معینی حرکت می‌کند . با چنین فرضی ، به کمك قوانین مکانیك رسمی (مکانیك نیوتونی) ، می‌توان وضع و سرعت یك‌جسم متحرك را درهرلحظه تعیین‌کرد، همانطورکه درمورد سیارات واجرام منظومهٔ شمسی محاسبه می‌شود. اما، باآنکه این قوانین وضع حرکت

اجسام مادی را مشخص می‌دارد، برای توجیه سیستمهای اتمی (الکترون ، هسته)که بافواصل بسیارکم و انرژیهای بسیار خردی سروکار دارد، ناتوان است. به همین دلیل تئوری بور ، باآنکه بسیاری از مسائل مربوط به طیف نور مواد ، تشعشع و سازمان الکترونی مواد را تا حدی مشخص کرد ، از عهدهٔ توضیح کامل‌مسائلی دیگربخصوص مسائل مربوطبه پیوندهای شیمیایی برنیامد ، و احتیاج به تحولی اساسی پیدا کرد . دراین تحول نقش اصلی به عهدهٔ مکانیك کوانتمی بود .

البته دراینجا منظور این نیست‌که بحث‌کاملی از مکانیك‌کوانتمی بمیان آید، اما دانستن اطلاعاتی سطحی از این مطالب ، بخصوص از نظر درك پیوندهای شیمیایی ، ضرورت دارد .

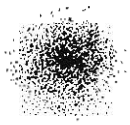
یکی از خصوصیات مکانیك نیوتونی این است‌که به وسیلهٔ آن همیشه می‌توان در هرلحظه مشخصات مکانیکی جسمی را ، از قبیل موضع و سرعت و انرژی و غیره ، بطور قاطع بیان‌کرد . مثلا اگر جسمی باجرم معین تحت تأثیر نیروی معینی قرارگیرد ، سرعت و محل و مسیر آن درهرلحظه ، معین و قابل پیش‌بینی است . اما در مکانیك‌کوانتمی چنین نیست ؛ مکانیك‌کوانتمی فقط بااحتمالات سروکار دارد، یعنی‌ازحل معادلات مربوط فقط میزان احتمال وجود نتیجه‌ای تعیین می‌شود. درسال ۱۹۲۷ دانشمند آلمانی **هایزنبرگ**[1] این مطالب رابه صورت یك اصل بیان‌کردکه امروز اصل عدم قطعیت نامیده می‌شود. بنابراین اصل ، ممکن نیست‌که دریك لحظه بتوان بطور دقیق هم موضع و هم سرعت و در نتیجه انرژی یك ذره (مثلا الکترون) را مشخص کرد . بنابراین ، اصولاً مفهوم مدار یك الکترون تغییر می‌کند . مدار یك الکترون، مثلا مدار الکترون اتم ئیدروژن، بنابر مکانیك نیوتونی، دایره‌ای است به شعاع ۰/۵۳ انگسترم‌که الکترون باسرعت حدود $\frac{۱}{۱۰۰}$ سرعت نور آن را می‌پیماید . اما بنابر مکانیك موجی ، چنین مداری مفهوم خود را از

۱ - Heisenberg

khosro۱۹۵۲

دست می‌دهد، زیرا بایدگفت‌که احتمال وجود الکترون درچنین فاصله‌ای از هستهٔ اتم ئیدروژن زیاد است ، اما بهیچ وجه نمی‌توان چنین نتیجه گرفت که الکترون درست درهمین فاصله حرکت می‌کند ، وگذشته ازاین ، سرعت و جهت دقیقی را نیز نمی‌توان به آن نسبت داد . زیرا دریك سطح و دریك جهت حرکت نمی‌کند ، بلکه حرکت آن درتمام جهات اطراف هسته صورت می‌گیرد . پس می‌توانیم تصور کنیم که الکترون با سرعت بسیار زیادی که برگرد هسته می‌گردد ابری الکترونی دراطراف هسته پدید می‌آوردکه هرجا احتمال وجود الکترون بیشتراست این ابر متراکمتراست. بدین‌ترتیب مفهوم مدار الکترونی به صورت یك منحنی مشخص، ازبین می‌رود. ناحیه‌ای راکه احتمال وجود الکترون درآنجازیاد است یابه‌گفتهٔ دیگر ابر الکترونی درآنجا متراکم است نمی‌توان مدار نامید ؛ از این رو آن را ناحیهٔ مداری یا بنابر قرارداد فقط «مداری» **Orbital** می‌نامند . مشخصات اربیتالها در حالات مختلف متفاوت است. شکل۱۷ اربیتال ۱s را دراتم ئیدروژن نشان می‌دهد.

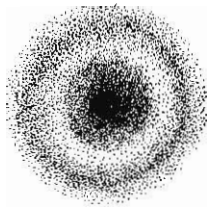
در نخستین لایه، یا نخستین سطح انرژی، که عددکوانتمی اصلی آن $n=۱$ است، مثلا در اتم ئیدروژن ، احتمال وجود الکترون در داخل کره‌ای به شعاع ۰/۵۳Å ، که همان شعاع مدار بور است، ازهرجای دیگربیشتراست، یعنی الکترون درخارج ازاین‌حد هم ممکن است وجود داشته باشد ، اما این احتمال‌کمتر است .



ابر الکترونی اتم ئیدروژن

شکل ۱۷

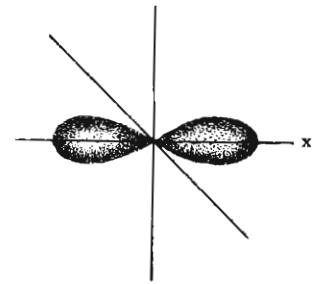
لایه‌ای‌که عدد کوانتمی اصلی آن $n=۲$ است اربیتالهای ۲s و اربیتالهای ۲p را تشکیل می‌دهد . کوانتم سمتی اربیتالهای ۲s ، صفر و کوانتم سمتی اربیتالهای ۲p، یك است. چنانکه قبلا دیدیم اربیتالهای ۲s می‌توانند شامل دو الکترون و اربیتالهای ۲p شامل ۶ الکترون باشند . الکترونهای ۲s مانند الکترونهای ۱s،



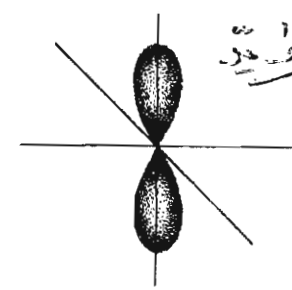
ابر الکترونی اتم لیتیم

شکل ۱۸

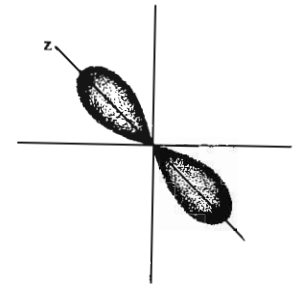
khosro ۱۹۵۲



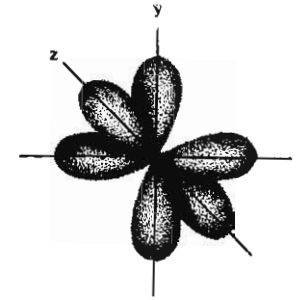
(الف) محور x ها اشغال شده



(ب) محور y ها اشغال شده



(ج) محور z ها اشغال شده



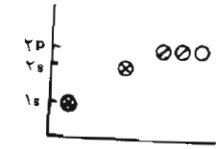
(د) تمام محورها اشغال شده

شکل ۱۹

ابری کروی شکل ایجاد می‌کنند که نسبت به الکترونهای ۱s ، در جایی دورتر از هسته قرار گرفته است (شکل ۱۸) .

اربیتالهای **۲p** ، دارای تقارن کروی نیستند بلکه به شکل «دمبلی» منطبق برسه محور **x** ، **y** و **z** هستند که سه عدد کوانتمی مغناطیسی مشخص کنندهٔ آنهاست . شکل ۱۹ اربیتالهای **۲p** را نسبت به یکدیگر نشان می‌دهد .

وضع اربیتالهای **d** و **f** پیچیده‌تر از آن است که بتوان آنهارا دراینجا موردبحث قرارداد.



الکترونهای اتم کربن

شکل ۲۰ ـ ○ علامت اربیتال و / علامت الکترونی است که آن را اشغال کرده است. پس ⊗ می‌رساند که بر این اربیتال دو الکترون قرار دارد .

اتم کربن ـ باآنچه گفته شد، هیئت الکترونی اتم کربن، که عدد اتمی آن ۶ و در نتیجه دارای ۶ الکترون است ، با فرمول الکترونی زیر مشخص می‌شود .

$$1s^2 2s^2 2p^2$$

شکل ۲۰ اربیتالهای کربن را از نظر تفاوت مقدار انرژی نشان می‌دهد . مطابق این نمودار در اتم کربن دو الکترون «جفت نشده» وجود دارد . می‌دانیم که در هر اربیتال فقط دو الکترون ، آن هم با اسپینهای مخالف هم می‌توانند وجود داشته باشند (اصل پائولی). وقتی که در یك اربیتال فقط یك الکترون وجود دارد، آن الکترون را «تنها» یا «جفت نشده» می‌نامیم . برطبق اصل **Hund** دریك لایهٔ فرعی که انرژی اربیتالها باهم مساوی است (مثلادر کربن، اربیتالهای **۲p**) دو الکترون یك اربیتال را اشغال نمی‌کنند مگر آنکه هریك از اربیتالها حداقل دارای یك الکترون باشد . پس دو الکترون **۲p** در اتم کربن به جای آنکه هردو یك اربیتال را اشغال کنند هریك دریك اربیتال قرار می‌گیرد .

انواع پیوندها ـ در سال چهارم دیدیم که وقتی از ترکیب چند عنصر یك مادهٔ مرکب حاصل می‌شود ، در حقیقت اتمهای این عناصر به یکدیگر پیوسته و یك مولکول مادهٔ مرکب را بوجود آورده‌اند ، ودیدیم که این پیوندها به دو شکل متفاوت است :

پیوند بعضی ترکیبات به صورت الکتروالانس واز آن بعضی دیگر به صورت کووالانس است .

درپیوند الکتروالانسی، الکترونهایی از آخرین لایهٔ الکترونی

khosro۱۹۵۲

یك اتم برروی آخرین لایهٔ الکترونی اتم دیگر قرار می‌گیرند ، بطوری که آخرین لایهٔ الکترونی هراتم شامل ۸ الکترون (باستثنای H و Li) می‌شود . در نتیجه اتمی که الکترون از دست داده بار الکتریکی مثبت و اتمی که الکترون گرفته بار الکتریکی منفی پیدا می‌کند و این دو اتم تحت تأثیر قوای کولنی یکدیگر را جذب می‌کنند . این نوع پیوند را پیوند یونی نیز می‌نامند .

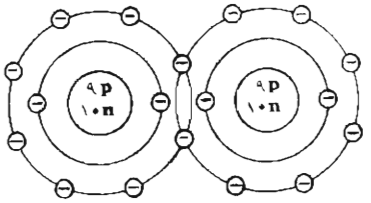
$$Na - e \longrightarrow Na^{+} \qquad Cl + e \longrightarrow Cl^{-}$$

$$Cl^{-} + Na^{+} \longrightarrow Na^{+}Cl^{-}$$

معمولا پیوندهای ترکیبات معدنی بیشتر به‌صورت الکتروولانس می‌باشند و بطوری که در سالهای چهارم وپنجم دیدیم خصوصیات این نوع ترکیبات بطورکلی این است که نقطهٔ ذوب و نقطهٔ جوش آنها زیاد است . معمولا اغلب در آب محلول و در حلالهای آلی نامحلولند . در حال محلول و مذاب هادی الکتریسیته می‌باشند و واکنشهای یونی سریع وآسان دارند .

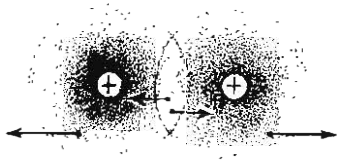
در پیوند کووالانسی ، دو اتم ، چند الکترون به مشارکت می‌گذارند و بدین ترتیب به یکدیگر متصل شده و یك مولکول را بوجود می‌آورند. معمولا برای‌نشان دادن چنین‌پیوندی الکترونهای لایهٔ نهایی اتمهارا به‌صورت نقطه‌هایی دراطراف علامت اختصاری آنها می‌گذارند. مثلا پیوندکووالانسی مولکول ئیدروژن به‌صورت $۲H\cdot \rightarrow H:H$ و در مورد کلر به صورت $:\dot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot + \cdot\dot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \rightarrow :\dot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:\dot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$ نشان داده می‌شود . واضح است که یك زوج الکترون که دروسط دو اتم

قرارگرفته تحت تأثیر هردو هستهٔ اتمها می‌باشند و در لایهٔ الکترونی هردواتم شرکت دارند، بطوری‌که برای هراتم یك لایهٔ ۸ الکترونی حاصل می‌شود . پس اگر بخواهیم شرکت یك زوج الکترونی دو اتم فلوئور را درمدل بور نشان دهیم باید به‌صورت شکل۲۱ باشد. در این شکل مدار دو الکترون برهم افتاده و الکترونهای مشترك بر روی هردو مدار قرار گرفته‌اند .



شکل ۲۱

ولی‌بطوری‌که ملاحظه‌می‌شود برای توضیح حرکت الکترونها در مدارهای مشترك مطابق این مدل‌بسختی‌جواب قانع‌کننده‌ای می‌توان‌یافت درحالی‌که‌باشکل کوانتمی جدید اتمها این توضیح بسهولت امکان‌پذیر است .

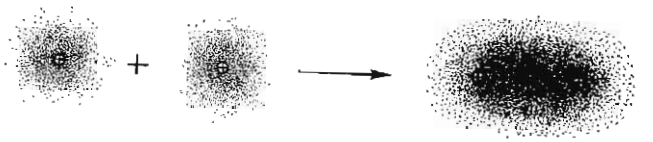


شکل ۲۲

چنانکه دیدیم شکل‌کوانتمی ئیدروژن (شکل ۱۷) عبارت از هسته‌ای است که الکترون به صورت ابری کروی شکل در اطراف‌آن قرارگرفته است . حال با چنین وضعی‌تصورکنیدکه دو اتم ئیدروژن‌که الکترونهایی بااسپین مخالف هم دارند به‌هم نزدیك شوند تا قسمتی از ابر الکترونی آنها در هم رود . در این صورت الکترون هراتم ئیدروژن تحت تأثیر هستهٔ اتم دیگر قرار گرفته و به طرف هم کشیده می‌شوند و هرچه به هم نزدیکتر شوند این نیروی

کشش زیادتر می‌شود. اما درمقابل نیروهای دافعهٔ هسته‌ها نیز زیاد می‌شوند تاجایی که تعادلی بین آنها برقرار می‌گردد وهردو درفاصلهٔ معینی نسبت به یکدیگر قرار می‌گیرند . در این صورت اربیتالهای اتمی جای خود را به یك اربیتال مولکولی یا اربیتال پیوندی می‌دهند (شکل ۲۳) .

این اربیتال جدید شبیه یك اربیتال s طویل شده می‌باشد وآن

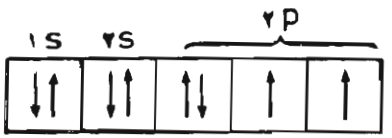


شکل ۲۳

را اربیتال σ (سیگما) وچنین پیوندی راپیوند σ می‌نامند. این اربیتال نسبت به محوری که دو هسته را به هم وصل می‌کند تقارن دارد و بیشتر تراکم یا دانسیتهٔ الکترون بین دو هستهٔ اتم می‌باشد . چنین پیوندی بین اتمهای گوناگون و در اربیتالهای متفاوت نیز بوجود می‌آید ولی در آنها شکل اربیتال حاصل و فاصلهٔ آنها باهم فرق می‌کند . باید دانست که همیشه چنین پیوندی بین الکترونهای تنها یا جفت نشدهٔ اتمها حاصل می‌شود و در این صورت هم الکترونهای جفت نشده‌ای که اسپین مخالف‌هم دارندیك اربیتال پیوندی بوجود می‌آورند . به همین دلیل است که تمام الکترونهای والانسی یك اتم همیشه درپیوندها دخالت نمی‌کنند . مثلا درمورد اکسیژن که فرمول الکترونی آن $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$ می‌باشد ، اربیتالهای $2p_y$ و

khosro۱۹۵۲

$2p_z$ هریك دارای یك الکترون جفت نشده می‌باشند (شکل ۲۴) .

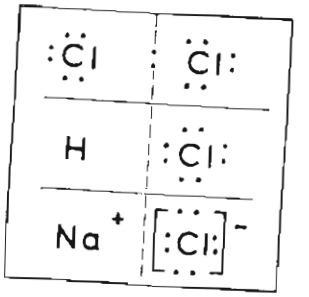


شکل ۲۴

در ترکیب آب همین دو اربیتال هستند که با دو اربیتال 1s ئیدروژن دو پیوند σ بوجود می‌آورند .

پیوندهای قطبی و غیرقطبی ـ اگرپیوندکووالانسی بین دو عنصر یکجور مانند دو اتم کلر یا دو اتم ئیدروژن باشد ، اربیتال مولکول نسبت به دوهستهٔ اتمها متقارن است ودرنتیجه مرکز اثربار مثبت هسته‌ها و مرکز اثربار منفی الکترونها برهم منطبق است، در این صورت پیوند وهمچنین مولکول حاصل را غیر قطبی می‌نامند. براین نوع مولکولها میدانهای الکتریکی اثر محسوسی ندارند ولی اگرپیوند بین دواتم ناجور باشد ، مراکز اثرمثبت ومنفی آنها برهم منطبق نبوده و تراکم الکترونی در نزدیکی هستهٔ اتمی که الکترونگاتیف‌تر است بیشتر متمرکز می‌شود. این‌نوع پیوند راکووالانسی قطبی و مولکول را قطبی یا دوقطبی (دی پول) می‌نامند . در این صورت کمابیش یك سرمولکول منفی وسر دیگرآن مثبت می‌باشد. حال اگر عنصری شدیداً الکترونگاتیف با عنصری شدیداً الکتروپوزتیف ترکیب شود ، الکترونهای یکی کلاً بر روی دیگری منتقل می‌شود و در این صورت دیگر پیوند به صورت کووالانس نبوده

بلکه یك پیوند یونی (الکتروواالانسی) بوجود می‌آید . پس پیوند مولکولهای قطبی نوعی پیوندکووالانسی است که کم یا بیش خاصه‌های پیوند الکتروواالانسی را نیز دارا می‌باشد . مقایسهٔ سه ترکیب زیر مطلب فوق را روشن‌تر می‌کند:



ممکن است مولکولی از چند عنصر ناجور تشکیل شده باشد و در نتیجه دارای پیوندهای قطبی باشد ، ولی خود مولکول بطور کلی غیر قطبی باشد ، در این حالت وضع پیوندها طوری است که اثر یکدیگر را خنثی می‌کنند ، مانند : CH_4 و CCl_4 .

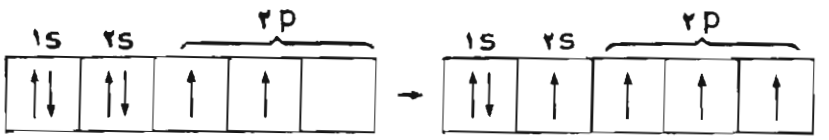
طول پیوند ـ وقتی که دو اتم با پیوندکووالانسی به یکدیگر وصل می‌شوند، فاصلهٔ بین‌مراکز هستهٔ دواتم راطول پیوند می‌نامند. اندازه گیری طول پیوندها به راههای مختلف امکان پذیر است ؛ واحد طولی کـه برای این اندازه گیری بکار می‌رود انگسترم ($\text{Å} = 10^{-8}\text{cm}$) است . درئیدروکربورهای سیر شده طول پیوند $C-H$ ، ۱/۰۹ Å و طول پیوند $C-C$ ، ۱/۵۴ Å است.

قدرت پیوند ـ یکی‌ازخاصه‌های مهم هرپیوندشیمیایی انرژی لازم برای شکستن آن است . هرگاه در مولکولی فقط یك پیوند

khosro۱۹۵۲

شکسته شود درحالی‌که پیوندهای دیگر به حال خود باشند، انرژی لازم برای شکستن آن پیوند را قدرت پیوند می‌نامند . مثلا برای شکستن پیوند $C-C$ در اتان (CH_3-CH_3) در حدود ۸۱ kcal برای هرمولکول‌گرم لازم است واین قدرت پیوند $C-C$ می‌باشد. قدرت پیوند $C-H$ و $H-H$ بترتیب در حدود ۹۸/۶ و ۱۰۳/۴ kcal برای هرمولکول‌گرم می‌باشد .

فرض چهار وجهی کربن ـ کربن دارای فرمول الکترونی $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ می‌باشد وچون فقط دواربیتال نیمه‌پر دارد یعنی بر روی اربیتالهای $2p_y$ و $2p_x$ هر یك ، یك الکترون جفت نشده می‌باشد، لذا باید همیشه دو پیوندکووالانسی داشته باشد ، درحالی که غالب‌ترکیبات کربن‌باچهار پیوندکووالانسی می‌باشد. درحقیقت در این ترکیبها با تبادل مقدارکمی انرژی یك الکترون اربیتال 2s به‌اربیتال $2p_z$ می‌رود ودرنتیجه چهاراربیتال نیمه‌پر یاچهارالکترون جفت نشده حاصل می‌شود (شکل ۲۵) که چهار پیوند کووالانسی ایجاد می‌کنند .

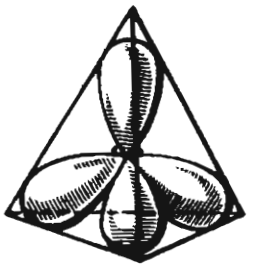


شکل ۲۵

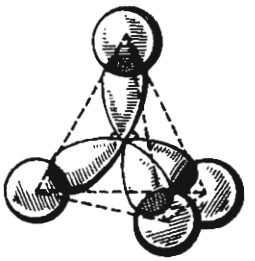
از طرف دیگر سه اربیتال $2p_y$ ، $2p_x$ و $2p_z$ بر هم عمودند (شکل ۱۹) و انرژی بیشتری نسبت به 2s دارند ؛ پس اولا باید در ترکیب CH_4 سه پیوندآن باهم زاویهٔ ۹۰° داشته باشند وثانیاً وضع

khosro۱۹۵۲

ئیدروژنها در داخل مولکول باهم متفاوت باشند، یعنی قدرت پیوند وهمچنین فاصلهٔ آنها یکی‌نباشد؛ درحالی‌که تجربه نشان می‌دهدکه هرچهار اتم ئیدروژن درمولکول متان وضع‌مشابهی دارند. مکانیك موجی ثابت می‌کند که در حقیقت چهار اربیتال ۲s و ۲p در ساختمان متان باهم ممزوج شده وچهار اربیتال‌تازه ازآنها حاصل می‌شودکه وضع همهٔ آنها یکسان است و زوایای بین‌آنها درحدود ۱۰۹° می‌باشد. اربیتالهای جدید راهیبرید sp^3 می‌نامند (شکل۲۶) .



شکل ۲۶- شکل ابرالکترونی‌هیبرید sp^3 اتم‌کربن

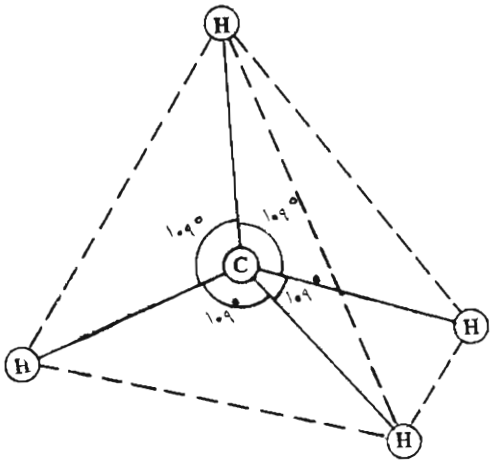


شکل ۲۷- ساختمان الکترونی مولکول متان

شکل ۲۷ اربیتالهای جدید کربن را در ساختمان متان نشان می‌دهد. ازمقایسهٔ آن وشکل اربیتالهای p و s (شکلهای ۱۷ و ۱۹) تغییر وضع آنها مشخص می‌شود .

شکل چهار وجهی نیز که قبلاً بطور تجربی به وسیلهٔ لوبل و وانتهف برای نشان دادن پیوندهای کربن پیشنهاد شده است بخوبی مبین این خواص می‌باشد . یك چهار وجهی شکلی است فضایی‌که به چهار سه بر متساوی‌الاضلاع محدود شده و اگر از مرکز چهار وجهی خطوطی به چهار رأس آن بکشیم زوایای بین آن خطوط

تقریباً ۱۰۹/۵° و طول هر چهار خط باهم برابر می‌شوند . زوایای این خطوط با زوایای پیوندهای کربن درمولکول متان برابرهستند. بطوری‌که درشکل ۲۸ ملاحظه می‌شود C در وسط یك چهار وجهی قرارگرفته وچهاراتم H درچهاررأس این‌چهاروجهی‌قرارگرفته‌اند.



شکل ۲۸

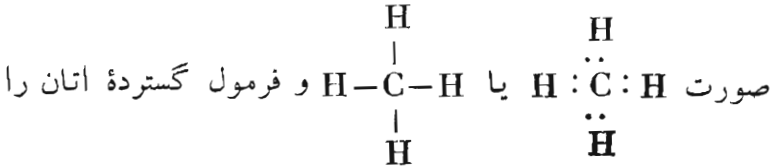
مطالعهٔ ساختمان چهار وجهی از این لحاظ اهمیت داردکه در بارهٔ غالب ترکیبات‌کربن بکار می‌رود .

فرمول گسترده یا فرمول ساختمانی - وقتی که فرمول مولکولی یك ماده را بدست می‌آوریم بهیچ وجه وضع و آرایش معینی‌که اتمها در داخل مولکول دارند مشخص نمی‌شود. مثلاً در ترکیبی به فرمول C_2H_6O معلوم نیست‌که اتمهای عناصر این ماده به چه وضعی قرار دارند وچگونه به هم متصل شده‌اند .

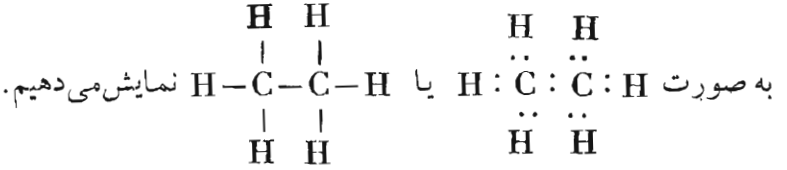
اولین بار به‌منظور تسهیل در امر مطالعهٔ ترکیبات شیمیایی ،

khosro۱۹۵۲

ککوله دانشمند آلمانی بدون آنکه از ماهیت الکتریکی ماده اطلاعی داشته باشد برای نشان دادن پیوند دواتم بین علامت اختصاری آنها خط کوچکی (—) گذاشت. این خط در واقع نشان دهندهٔ یك زوج الکترونی مشترك است که امروز ما برای نشان دادن یك پیوند کووالانسی بکار می‌بریم . بعدها که فرض چهار وجهی بودن کربن مطرح شد و حتی امروز که شکل فضایی مولکول ترکیبات کربن معلوم شده بازهم برای نوشتن فرمولها از همان علامت استفاده می‌شود و فرمولی را که بدین صورت نوشته می‌شود فرمول گسترده یا فرمول ساختمانی ماده می‌نامیم . مثلا فرمول گستردهٔ متان را به



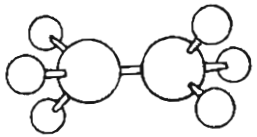
صورت و فرمول گستردهٔ اتان را



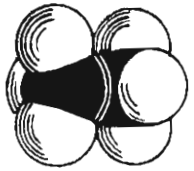
به صورت نمایش می‌دهیم.

واضح است که اگر بخواهیم شکل واقعی ترکیبات کربن را نشان دهیم باید مدلی بسازیم که سه بعدی بودن آنها را مشخص کند و خطوطی که دریك صفحه کشیده می‌شود برای این منظور کافی نیست . به همین دلیل مدلهایی ساخته شده که نمونه‌هایی از آنهارا در شکلهای ۲۹ و ۳۰ می‌بینید .

در شکل ۲۹ مدل مولکول اتان را می‌بینید که دوکربن با یك



شکل ۲۹



شکل ۳۰

پیوند به یکدیگر پیوسته و هرکربن با سه پیوند به سه اتم ئیدروژن متصل شده است، درمدل دیگر (شکل ۳۰) همین پیوندها باندازه‌هایی متناسب با اندازه‌های واقعی درست شده است. بطوری که ملاحظه می‌شود دراین نوع مدلها اندازهٔ نسبی پیوندها که معمولا ازمجموع دو شعاع اتمها کوچکتر می‌باشد بخوبی مشخص می‌شود .

استفاده از فرمول گسترده مطالعهٔ خواص و بخصوص انواع ایزومرهای مواد آلی را آسان می کند .

ایزومری - درترکیبات آلی همیشه یك فرمول مولکولی فقط مربوط به یك ماده نیست ، بلکه ممکن است چند ماده با خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوت دارای یك فرمول مولکولی باشند . برزلیوس در ۱۸۳۰ اینگونه مواد را که خواص متفاوت دارند ولی فرمول مولکولی آنها یکسان است ، نسبت به هم ایزومر[۱] نامید .

مثلا الکل اتیلیك و اتراکسید دی متیل با هم ایزومر هستند ؛ فرمول مولکولی هردو C_2H_6O است ولی خواص متفاوتی دارند ؛ اولی مایع است، درآب بخوبی حل می‌شود ودر واکنش باسدیم ئیدروژن می‌دهد. درصورتی که دومی گاز است، درآب خوب حل

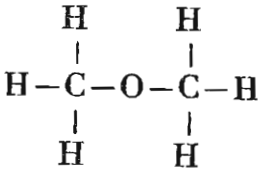
۱- از لغت یونانی **meros** (به معنی جزء یاقسمت) و پیشوند **iso** به معنی «ترکیب شده از اجزای یکسان» .

khosro۱۹۵۲

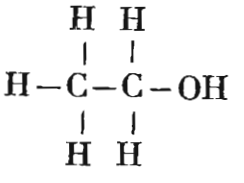
نمی‌شود ودر واکنش باسدیم شرکت نمی کند .

تفاوت خواص دومادهٔ ایزومر مربوط به‌تفاوت‌فرمول‌گسترده (فرمول ساختمانی) یعنی مربوط به وضع و آرایش اتمها در داخل مولکول آنها می‌باشد .

مثلادرمورد دومادهٔ فوق باآنکه فرمول مولکولی هردویکسان است ، فرمولهای‌گستردهٔ متفاوتی دارند :



اتراکسیددی‌متیل



الکل اتیلیک

پس هرچه امکان تغییر وضع اتمها در داخل مولکولی بیشتر باشد ، ایزومرهای بیشتری بوجود می‌آید . مثلا برای فرمول مولکولی C_8H_{18} ، هجده ایزومر امکان‌پذیر است .

تمرین

۱ـ ساختمان الکترونی‌اتم عنصری $1s^2 2s^2 2p^5$ است. این عنصر در چه دوره وگروه جدول تناوبی عناصرقرارگرفته است؟ ظرفیت‌آن را درحالت عادی ودر حالت تحریک شده مشخص‌کنید.

۲ـ ساختمان الکترونی عنصرشمارهٔ ۱۴ را مشخص‌کنید ومعین‌کنیدکه در حالت عادی ودرحالت تحریک شده چه ظرفیتهایی رامی‌تواند اختیارکند؟

۳ـ هریك ازفرمولهای $1s^2 2s^2 2p^2$ و $1s^2 2s^2 2p^4$ ساختمان‌الکترونی اتم چه عنصری را نشان می‌دهد ؟ هریك از اتمهای این دوعنصر دربوند با

ئیدروژن چند الکترون شرکت می‌دهد ؟ اربیتالهای شرکت‌کننده درپیوند با ئیدروژن را نام ببرید .

۴ـ فرمول الکترونی اتم‌کربن را به‌کمك اعدادکوانتمی اصلی وفرعی بنویسید. اتم‌کربن درحالت عادی چند الکترون جفت‌نشده دارد ودر ترکیب با ئیدروژن وتشکیل متان چند الکترون جفت نشده پیدا می‌کند ؟

۵ـ اعداد کوانتمی الکترونهای لایهٔ خارجی‌کربن را بنویسید وتفاوت الکترونها را ازنظر سطوح انرژی درحالت عادی مشخص‌کنید وسپس توضیح دهیدکه این سطوح انرژی پس‌از واکنش بائیدروژن چه تغییراتی‌پیدا می‌کند.

۶ـ تئوری الکترونی چگونه ساختمان چهار وجهی مولکول متان را توضیح می‌دهد ؟

khosro۱۹۵۲

بخش دوم

فصل اول

تقسیم‌بندی موادآلی

دانستیم که عدهٔ موادآلی بسیار زیاداست ونیز دانستیم که همهٔ این مواد از عده‌ای عناصر محدود تشکیل یافته است. کربن وتقریباً ئیدروژن درتمام این مواد وجود دارد؛ اکسیژن، نیتروژن، گوگرد وفسفر نیز دراین مواد نسبتاً زیاد یافت می‌شود،ولی فلزات و دیگر عناصر در مواد آلی کمیاب است .

آنچه موجب ایجاد این همه موادگوناگون ازعده‌ای عناصر معدود می‌شود بیشتر مربوط به این خاصیت اتمهای کربن است که می‌توانند با یکدیگر پیوند پایداری تشکیل دهند و رشته‌های طویلی بوجود آورند .

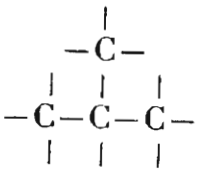
اتمهای یك مولکول مادهٔ آلی ممکن است :

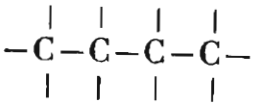
الف ـ یا مانند دانه‌های زنجیر به یکدیگر متصل باشند ، در این حال این دسته مواد را غیرحلقوی یا خطی یازنجیری[۱] یاچرب[۲] گویند ، زیرا جزء اعظم تشکیل دهندهٔ مواد چرب بدین صورتند :

---

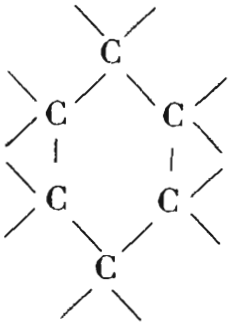
۱ - Acyclique ۲ - Série grasse

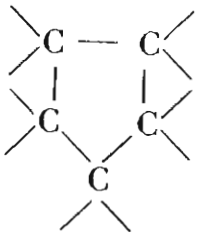
khosro۱۹۵۲

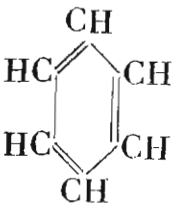




ب ـ یا تشکیل حلقهٔ مسدودی داده باشند ، که دراین‌صورت این مواد را حلقوی[1] گویند.

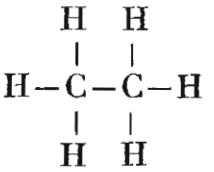




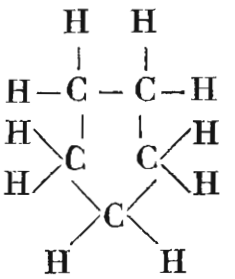
بنزن به فرمول  ومشتقات آن که به‌ترکیبات معطره[2] موسومند ، از جملهٔ ترکیبات حلقوی هستند .

ساده‌ترین مواد آلی ئیدروکربورها می‌باشند. یك ئیدروکربور شامل دوعنصر کربن وئیدروژن است وبنا برآنچه که گفته شد ممکن است زنجیری یا حلقوی باشد . اگر اتمهای کربن یك ئیدروکربور فقط با یك پیوند به یکدیگر پیوسته باشند آنها را ئیدروکربورهای سیر شده می‌نامند ، مانند :

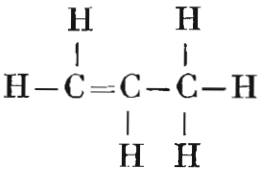
۱ - Cyclique ۲ - Aromatique



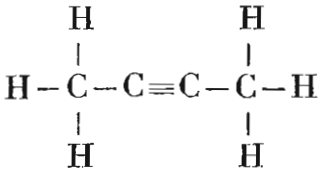
و



اگر دریك مولکول ئیدروکربور دو یا چند اتم کربن به وسیلهٔ **یك‌یاچندپیوند** دوگانه وسه‌گانه به‌هم پیوسته‌باشند آن را ئیدروکربور **سیر نشده** می‌نامند ، مانند:



و



موادآلی دیگر رامی‌توان مشتق از ئیدروکربورها دانست که به جای یك یا چند ئیدروژن آنها عوامل مختلفی قرارگرفته است. منظور ازعامل، اجتماعی است ازعناصرمعین که اگربه‌وضعی‌خاص در مولکول ماده‌ای پیدا شود خواص معینی درآن پدید می‌آورد . درشیمی آلی مواد را برحسب عوامل تقسیم‌بندی می‌کنند تا مطالعهٔ آنها آسان باشد .

خلاصه‌ای از این تقسیم‌بندی به قرار زیر است :

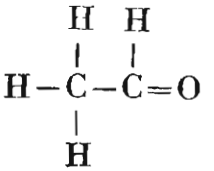
۱ـ الکلها ـ اگر از فرمول ئیدروکربوری یك یا چند H برداریم وبه‌جای‌آن یك یاچند OH (عامل‌الکلی) قراردهیم، فرمول الکل بدست می‌آید ، مانند CH_3OH و CH_2OH-CH_2OH .

فرمول الکلهایی راکه دارای یك عامل الکلی هستند می‌توان

khosro۱۹۵۲

به‌صورت ROH نوشت که در آن R رادیکال یا بنیان یك ئیدروکربور است .

۲ـ الدئیدها ـ الدئیدها ترکیباتی هستند که دارای عامل $-C(=O)-H$ می‌باشند ، مانند :



فرمول الدئیدهایی را که دارای یك عامل الدئیدی هستند می‌توان به صورت $R-C(=O)-H$ نوشت .

۳ـ ستنها ـ ستنها ترکیباتی هستند که دارای عامل $>C=O$ می‌باشند .

پس فرمول عمومی ستنها $R-C(=O)-R'$ می‌باشد .

۴ـ اسیدها ـ اسیدها ترکیباتی هستند که دارای عامل $-C(=O)-OH$ می‌باشند. اسیدها را از اکسیداسیون الدئیدها می‌توان بدست آورد:

$$R-C(=O)-H+O \longrightarrow R-C(=O)-O-H$$

الدئید — اسید

۵ـ استرها ـ در واکنش یك اسید بایك الکل، یك مولکول آب ویك مولکول ماده‌ای به نام استر تولید می‌شود .

$$RCOOH+R'OH \longrightarrow RCOOR'+H_2O$$

استر

پس استرها دارای عامل $-C(=O)-O-$ می‌باشند .

۶ ـ اتراکسیدها ـ اگر ازدو مولکول الکل یك مولکول آب اخذشود اتراکسید بدست می آیدکه فرمولش شبیه فرمول اکسیدهای فلزی است : $2ROH \longrightarrow ROR+H_2O$ که شباهت به فرمول: $2AgOH \longrightarrow AgOAg+H_2O$ دارد .

۷ـ امینها ـ هرگاه یك یا دو یا سه ئیدروژن امونیاك با یك یا دو یا سه بنیان یك ظرفیتی تعویض شود ، امین بدست می آیدکه بترتیب آنها را امین نوع اول (RNH_2) وامین نوع دوم (R_2NH) وامین نوع سوم (R_3N) می‌نامند . البته ممکن است بنیانها یکسان نباشند .

۸ـ امیدها ـ اگر به جای ئیدروژنهای امونیاك مجموعهٔ $R-C(=O)-$ قرار گیرد امید بدست می‌آید . فرمول عمومی امیدهای نوع اول چنین است :

$$R-C(=O)-NH_2$$

امید هم ممکن است نوع دوم $(RCO)_2NH$ یا نوع سوم $(RCO)_3N$ باشد .

۹ـ نیتریلها ـ RCN ـ اگر از امیدی آب گرفته شود نیتریل بدست می‌آید : $RCONH_2 \longrightarrow H_2O+R-CN$

khosro۱۹۵۲

نیتریلها دارای عامل $-C\equiv N$ می‌باشند .

ردیفهای همانند (Séries homologues)

(ردیفهای متشابه‌الترکیب)

همانندها موادی هستندکه فرمول هریك‌ازآنها فقط به‌واسطهٔ یك یا چند CH_2 از دیگری متمایز است.

مثلا مواد همانند باالکل متیلیك (CH_3OH) فرمول عمومی $CH_3(CH_2)_nOH$ را دارند .

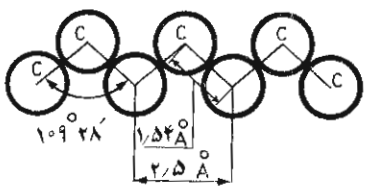
البته خواص شیمیایی مواد همانند با هم شبیه هستند .

فصل دوم

ئیدروکربورهای سیر شدهٔ خطی

(آلکانها[1])

در مولکول این ترکیبات اتمهای کربن مانند دانه‌های یک زنجیر باز با یك اتصال به هم پیوسته‌اند و ظرفیتهای دیگر هر کربن با H پر شده است . در این ترکیبات پیوند اتمهای کربن بایکدیگر و نیز پیوند اتمهای کربن و ئیدروژن به صورت کووالانس واز نوع σ می‌باشد. زاویهٔ بین پیوندهای کووالانسی که اتمهای کربن را به‌هم پیوند می‌دهد، ′۲۸ °۱۰۹ است. قدرت پیوند C—C حدود ۸۱kcal



شکل ۳۱

وطول پیوند بین آنها Å ۱/۵۴ است . چون این ئیدروکربورها نمی‌توانند H جذب کنند و با سایر عناصر نیز ترکیب اضافی تولید نمی‌کنند ، به ئیدروکربورهای سیر شده موسوم شده‌اند . ئیدرو-

---

۱- Alcanes یا Alkanes .

khosro۱۹۵۲

نیتریلها دارای عامل $-C\equiv N$ می‌باشند .

ردیفهای همانند (Séries homologues)

(ردیفهای متشابه‌الترکیب)

همانندها موادی هستندکه فرمول هریك‌ازآنها فقط به‌واسطهٔ یك یا چند CH_2 از دیگری متمایز است.

مثلا مواد همانند باالکل متیلیك (CH_3OH) فرمول عمومی $CH_3(CH_2)_nOH$ را دارند .

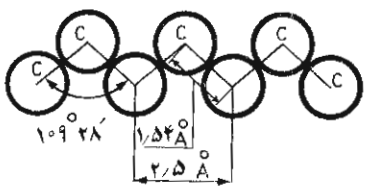
البته خواص شیمیایی مواد همانند با هم شبیه هستند .

فصل دوم

ئیدروکربورهای سیر شدهٔ خطی

(آلکانها[1])

در مولکول این ترکیبات اتمهای کربن مانند دانه‌های یک زنجیر باز با یك اتصال به هم پیوسته‌اند و ظرفیتهای دیگر هر کربن با H پر شده است . در این ترکیبات پیوند اتمهای کربن بایکدیگر و نیز پیوند اتمهای کربن و ئیدروژن به صورت کووالانس واز نوع σ می‌باشد. زاویهٔ بین پیوندهای کووالانسی که اتمهای کربن را به‌هم پیوند می‌دهد، ′۲۸ °۱۰۹ است. قدرت پیوند C—C حدود ۸۱kcal



شکل ۳۱

وطول پیوند بین آنها Å ۱/۵۴ است . چون این ئیدروکربورها نمی‌توانند H جذب کنند و با سایر عناصر نیز ترکیب اضافی تولید نمی‌کنند ، به ئیدروکربورهای سیر شده موسوم شده‌اند . ئیدرو-

---

۱- Alcanes یا Alkanes .

khosro۱۹۵۲

کربورهای سیر شده ردیف همانند را تشکیل می‌دهند. یعنی هر ئیدروکربور دریك یا چند مجموعهٔ CH_2 از سایر ئیدروکربورهای سیر شده متمایز است ودر نتیجه فرمول عمومی آنها را می‌توان به صورت C_nH_{2n+2} نشان داد .

وجود در طبیعت ـ در منابع نفتی و گازهای طبیعی یافت می‌شوند .

نامگذاری ـ چهار ئیدروکربور اول نامهای قدیمی دارند : متان CH_4 واتان C_2H_6 وپروپان C_3H_8 و بوتان C_4H_{10} . نام بقیه را ازنام یونانی اعدادکه نمایندهٔ عدهٔ اتمهای کربن است، می‌گیرند وبه پسوند «آن» ختم می‌کنند . مثلا C_5H_{12} را پنتان و C_6H_{14} را hexane و $C_{12}H_{26}$ را duodécane می‌گویند[1] .

اگر از فرمول هر مولکول ئیدروکربور سیر شده یك اتم H برداریم ، باقیمانده بنیان یا رادیکال یك ظرفیتی R به فرمول C_nH_{2n+1} است. اسم این‌بنیان (آلکیل) ازنام ئیدروکربور به‌وسیلهٔ تبدیل«آن» به«ایل»بدست می‌آید. مثلا CH_3- (ازمتانCH_4)متیل، CH_3-CH_2- (از اتان C_2H_6) اتیل، $CH_3-CH_2-CH_2-$ و $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-$ (از پروپان C_3H_8) بترتیب پروپیل و ایزوپروپیل نام دارند . در نامگذاری ئیدروکربورهای شاخه‌دار ، قاعده چنین

۱ ـ پس بترتیب پیشوند pent و hex و hept و oct و غیره را جلو ane قرار می‌دهند تا اسم ئیدروکربور سیر شده بدست‌آید .

است‌که بزرگترین رشته را مطابق قاعده‌ای‌که قبلاگفته شد نام برده و پیش ازآن نام بنیانهایی راکه درشاخه قرار دارند متذکر شوند . معمولا برای تشخیص محل شاخه باید کربنها را شماره‌گذاری‌کرد وعدد کربنی راکه بنیانها به‌آن وصلند قبل ازاسم هربنیان ذکرکرد. شماره‌گذاری کربنها از طرفی شروع می‌شودکه به شاخه نزدیکتر است. مثلاً فرمولهای‌گسترده و نام سه ایزومر پنتان چنین‌است :

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$
پنتان

$$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$
۲- متیل بوتان

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$$
۲،۲- دیمتیل پروپان

ایزومری ـ چنانچه درفرض چهار وجهی‌کربن ملاحظه شد، متان ایزومر ندارد ، برای اتان وپروپان هم با رسم فرمول‌گسترده نمی توان ایزومر نوشت. ایزومری در ئیدروکربور های سیر شده ازبوتان‌شروع می‌شود وهرقدرعدهٔ‌کربنهابیشترشود برعدهٔ ایزومرها افزوده می‌گردد . مثلا ئیدروکربوری‌که ۴ کربن دارد ، دو ایزومر و ئیدروکربوری‌که پنج‌کربن دارد ، سه ایزومر وئیدروکربوری‌که ۱۰کربن‌دارد، ۷۵ ایزومروبالاخره ئیدروکربوری‌که ۱۳کربن دارد، ۸۰۳ ایزومر ممکن است داشته باشد .

خواص فیزیکی ـ درشرایط متعارفی چهارکربور اول‌گازی شکلند وآنها که ۵ تا ۱۵کربن دارند ، مایع و بقیه جامدند . همهٔ

khosro۱۹۵۲

ئیدروکربورها عملا درآب نامحلولند و وزن مخصوص آنها کمتر ازآب است .

خواص شیمیایی ـ این ئیدروکربورها دارای میل ترکیبی شیمیایی زیاد نیستند و بنابراین به آنها **paraffine** (کم اثر) نیز می‌گویند . اسید سولفوریك ، اسید نیتریك ، بازها واکسیدکننده‌ها در دما وفشار عادی برآنها اثر محسوسی ندارند .

هالوژنها با ئیدروکربورهای سیر شده ترکیبات استخلافی یا جانشینی‌می‌دهند، بدین معنی که ئیدروژن خارج می‌شود وجای خود را به هالوژن می‌دهد :

$$C_2H_6+Cl_2\longrightarrow HCl+C_2H_5Cl$$

و عمل استخلاف ادامه پیدا می‌کند .

این‌ئیدروکربورها براثرگرما تجزیه می‌شوند وبه مولکولهای سبکتر تبدیل می‌شوند. این واکنش‌که به‌کراکینگ موسوم است در صنعت نفت اهمیت فراوان‌کسب‌کرده است. مثال :

$$C_{16}H_{34}\longrightarrow C_8H_{16}+C_8H_{18}$$

اگر پارافینها رابا اسید نیتریك‌تحت فشارگرم‌کنند، ترکیباتی به نام نیتروپارافین ازآنها بدست می‌آید :

$$C_nH_{2n+2}+HNO_3\longrightarrow C_nH_{2n+1}NO_2+H_2O$$

اسید سولفوریك دودکننده نیزاثرمشابهی برپارافینهای سنگین و شاخه‌دار دارد .

ئیدروکربورهای سیر شده مانند تمام مواد آلی سوخته تولید CO_2 و H_2O می‌کنند و گرما هم تولید می‌شود . فرمول عمومی سوختن‌کامل ئیدروکربورهای سیر شده چنین است :

$$C_nH_{2n+2}+\frac{3n+1}{2}O_2\longrightarrow nCO_2+(n+1)H_2O$$

این ئیدروکربورها در اثرحرارت، یاثیدروژن از دست داده به ئیدروکربور های سیر نشده تبدیل می‌شوند و یا مولکول آنها شکسته می‌شود وئیدروکربورهای ساده‌تری ازآنها تشکیل می‌شود.

متان $CH_4=16$

وجود در طبیعت ـ متان که گاز مرداب هم نامیده می‌شود درگازهای بالای چاههای نفت و در معادن زغال سنگ موجود است . از فساد گیاهان در مردابها نیز تشکیل می‌شود. اما بیش‌از همه درگازهای طبیعی یافت می‌شود .

تولید سالانهٔ متان در امریکا ۶۰ میلیارد متر مکعب است که برای سوختن ومصارف شیمیایی وتهیهٔ ئیدروژن مصرف می‌شود .

خواص فیزیکی ـ ازهوا سبکتراست ($\frac{16}{29}$) . بی‌بو وبیرنگ و قابل نفوذتر از هواست و بسختی مایع می‌شود (نقطهٔ جوش آن ۱۶۲° —) . درآب بسیارکم محلول است .

راههای تهیه ـ درصنعت ازگازهای طبیعی استفاده می‌کنند. ولی درآزمایشگاه می‌توان‌آن را به راههای زیر بدست‌آورد:

۱ـ تجزیهٔ جوهر سرکه در حرارت ۲۰۰° و در مجاورت اکسید توریم

$$CH_3COOH\longrightarrow CH_4+CO_2$$

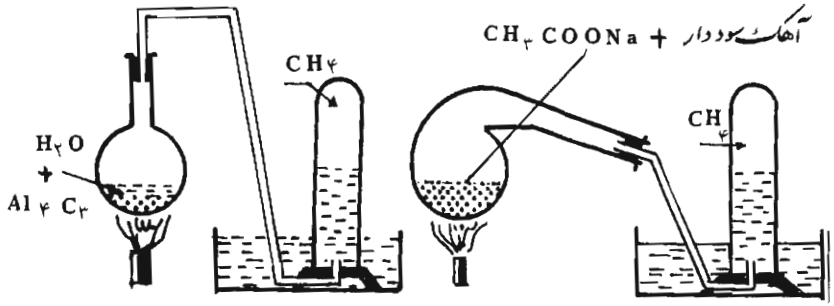
khosro۱۹۵۲

۲- تکلیس استات سدیم خشك با آهك سود دار (شکل ۳۲)

$$CH_3COONa + NaOH \longrightarrow Na_2CO_3 + CH_4$$

۳- ریختن آب یا اسید رقیق بر کربور آلومینیم (شکل ۳۳)

$$Al_4C_3 + 12H_2O \longrightarrow 3CH_4 + 4Al(OH)_3$$



شکل ۳۲ شکل ۳۳

متان را می‌توان به راه سنتز نیز بدست آورد . بهترین طریقهٔ سنتز[1] آن واکنش ئیدروژن وCO در ۲۵۰° و درمجاورت نیکل احیا شده‌است[2].

$$CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$$

در حدود ۵۰۰°C ودرمجاورت نیکل نیز توانسته‌اند سنتز کامل آن را عمل کنند .

$$C + 2H_2 \longrightarrow CH_4$$

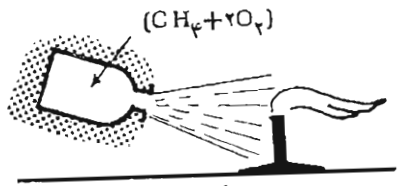
۱- تشکیل یك مادهٔ شیمیایی ازترکیب دو یا چند مادهٔ شیمیایی‌ساده‌تر به سنتز موسوم است

۲- نیکل را از احیای اکسید نیکل به کمك H_2 بدست می‌آورند. در محیط خشك کاتالیزور است . نیکل به‌صورت دیگری (به نام Raney) که سیاه‌رنگ است نیز در محیط مرطوب و در حرارت متعارفی تا ۶۰° به صورت کاتالیزور مصرف می‌شود .

خواص شیمیایی - ۱- اثر حرارت - تا ۱۰۰۰° حرارت را تحمل می‌کند ولی در ۱۲۰۰° تجزیه می‌شود

$$CH_4 \longrightarrow C + 2H_2$$

۲- اثر اکسیژن - متان در اکسیژن به کمك شعله می‌سوزد و مخلوط دو حجم اکسیژن و یك حجم متان منفجر می‌شود . برای انجام دادن این آزمایش ، بالون محتوی مخلوط را درحولهٔ مرطوبی پیچیده وظرف را بدست می‌گیرند وبعد به شعله نزدیك می‌کنند (شکل ۳۴) . متان در هوا با شعلهٔ بیرنگ می‌سوزد .



شکل ۳۴

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O + 210\,kcal$$

در معادن زغال سنگ مخلوط متان وهوا وگرد زغال اغلب انفجارهایی تولید می‌کند و تلفاتی وارد می‌سازد . برای رفع خطر انفجار معدنها لازم است که معدن را تهویه کنند .

گرمای زیادی که از احتراق متان حاصل می‌شود (درحدود ۹۵۰۰ کیلوکالری ازهرمتر مکعب) ، متان را درزمرهٔ مواد سوختنی قابل‌مصرف درآورده است وازاین‌حیث بیشتراز ئیدروژن واکسید کربن ارزش دارد . گاز چراغ (حاصل از تقطیر زغال سنگ) ونیز گازهای حاصل از چاههای نفت، به علت داشتن متان ، درشهرها لوله‌کشی می‌شوند وبه مصرف تولیدگرما می‌رسند .

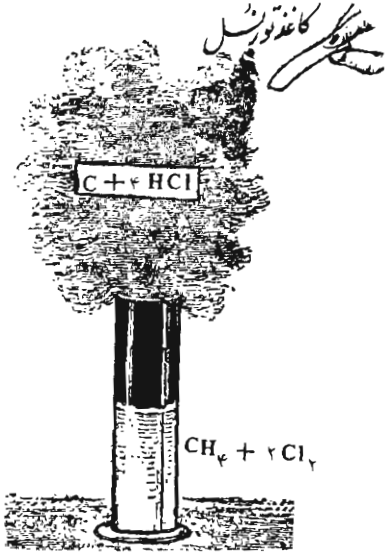
khosro۱۹۵۲

۳- تأثیر هالوژنها -

کلر در نور مستقیم متان را تجزیه می‌کند (شکل ۳۵).

$$CH_4 + 2Cl_2 \longrightarrow 4HCl + C$$

ودر نورغیرمستقیم (سایه) مواد مختلفی بوجود می‌آید :



شکل ۳۵

کلرورمتیل یا منوکلرومتان $CH_4 + Cl_2 \longrightarrow HCl + CH_3Cl$

دیکلرومتان $CH_3Cl + Cl_2 \longrightarrow HCl + CH_2Cl_2$

کلروفرم یا تریکلرومتان $CH_2Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow HCl + CHCl_3$

تتراکلرورکربن $CHCl_3 + Cl_2 \longrightarrow HCl + CCl_4$

بدیهی است که واکنشهای اخیر یکی پس از دیگری انجام گرفته وبنابراین تدریجی هستند .

برم تأثیرش کمتر ازکلر، وید تقریباً بی‌اثر است .

مشتقات هالوژن‌دار ئیدروکربور های سیر شده - اگر فلوئور یاکلر یا برم یا ید جای ئیدروژن ئیدروکربوری را بگیرند، مشتق هالوژن‌دار ئیدروکربور بدست می‌آید . فلوئورکه اثر بسیار شدید دارد سبب از هم پاشیدن مولکول ئیدروکربور می‌شود و به

همین جهت مشتق فلوئوردار ئیدروکربورها بطور غیر مستقیم تولید می‌شود . معمولاً از تأثیر مشتق کلردار یا برم‌دار ئیدروکربورها ویك فلوئورورمعدنی مانند HgF_2، مشتق فلوئوردارئیدروکربورها بدست می‌آید :

$$2C_2H_5Br + HgF_2 \longrightarrow 2C_2H_5F + HgBr_2$$

مشتقات هالوژن‌دار، علاوه براثر مستقیم هالوژن بر ئیدرو- کربور، ازاثر ئیدراسیدها برالکلها درمقابل اسیدسولفوریك:

$$C_2H_5OH + HBr \rightleftarrows C_2H_5Br + H_2O$$

و همچنین از اثر PCl_5 بر الدئیدها و ستنها :

$$CH_3CHO + PCl_5 \longrightarrow CH_3CHCl_2 + POCl_3$$

ونیز از اثر ئیدراسیدها برکربورهای سیر نشده :

$$CH_3CH=CH_2 + HI \longrightarrow CH_3-CHI-CH_3$$

بدست می‌آیند .

۱- نامگذاری و ایزومری- تمام کربنهای ئیدروکربورهای رشته‌ای‌می‌توانند هالوژن‌داشته‌باشند.پس CH_3-CHCl_2 می‌تواند به‌صورت CH_2Cl-CH_2Cl نیزدرآیدونیز $CH_3-CH_2-CHCl_2$ ممکن است به صورتهای :

$CH_3-CCl_2-CH_3$ یا : $CH_2Cl-CH_2-CH_2Cl$

یا : $CH_2Cl-CHCl-CH_3$ باشد که هر چهار با هم ایزومر می‌باشند .

khosro۱۹۵۲

برای نـامیدن مشتقات هـالوژن‌دار دو طریقه مـوجـود است :

در طریقهٔ اول پس ازذکر نام هالوژن و افزودن «اور» به‌آخر آن ، نام بنیان ئیدروکربور را ذکر می‌کنند . مانند CH_3Cl که کلرور متیل نامیده می‌شود .

در طریقهٔ دوم نام هالوژن را به‌کمك لفظ « اُ » به نام ئیدرو-کربور مربوط می‌کنند . پس نام CH_3Cl کلرومتان است .

ذکر شمارهٔ کربنی‌که هالوژن‌بدان متصل‌می‌باشد، برای‌تعیین محل هالوژن نیز لازم است ، مانند : $CH_2Cl-CH_2-CH_3$ که ۱ـ کلروپروپان نام دارد، در صورتی‌که $CH_3-CHCl-CH_3$، ۲ـ کلروپروپان نامیده می‌شود . منظور از عدد ۱ در مادهٔ اول این است‌که‌کلر روی‌کربن شمارهٔ یك ومنظور ازعدد ۲ درمادهٔ دوم این است‌که‌کلر روی‌کربن شمارهٔ ۲ قرارگرفته است .

۲ـ خواص فیزیکی ـ مشتقات هالوژن دار از ئیدرو-کربور مربوط دیرتر می‌جوشند و هرقدر هالوژن در مولکول بیشتر وارد شود ، این اختلاف در درجهٔ جوشیدن بیشتر است . معمولا ترکیبات کلردار از برم‌دار زودتر می‌جوشند . این ترکیبات ازآب سنگین‌ترند ودرآن حل‌نمی‌شوند. هرقدر تراکم هالوژن بیشترباشد، ماده سنگین‌تر خواهد بود .

۳ـ خواص شیمیایی ـ مشتقات هالوژن‌دار ئیدروکربورها بسیارفعال بوده، اتم هالوژن‌آنهاباآسانی باعوامل‌گوناگون جابجا می‌شود و عدهٔ زیادی ترکیبات مختلف ازآنها بدست می‌آید .

بنابراین ازنظرسنتز ترکیبات‌آلی اهمیت زیادی دارند. این‌ترکیبات چون یونیزه نمی‌شوند واکنشهای آنها غالباً کند و ناتمام است و هالوژن آنها با نیترات نقره مشخص نمی‌شود .

با محلول پتاس (درآب) ویابائیدروکسید نقره به‌الکل تبدیل می‌شوند :

$$C_2H_5I+AgOH\longrightarrow C_2H_5OH+AgI$$

در واکنش با فلز سدیم ئیدروکربورهایی با عدهٔ کربنهای بیشتر ، ازآنها بدست می‌آید (واکنش وورتز) :

$$CH_3-\boxed{I+2Na+I}-CH_3\longrightarrow CH_3-CH_3+2NaI$$

بامنیزیم درمحلول اتری، ترکیبات‌آلی‌فلزی بدست می‌آید[1] :

$$C_2H_5I+Mg\longrightarrow \underset{\text{یدوراتیل منیزیم}}{C_2H_5MgI}$$

یکی از خواص این ترکیب واکنش‌آن باآب است :

$$C_2H_5MgI+HOH\longrightarrow C_2H_6+MgIOH$$

با سیانور پتاسیم ، نیتریل :

$$CH_3-\boxed{I+K}-CN\longrightarrow CH_3CN+KI$$

وبا محلول الکلی پتاس به ئیدروکربور اتیلنی تبدیل می‌شوند .

$$C_2H_5Br+\overset{\text{الکلی}}{KOH}\longrightarrow KBr+H_2O+C_2H_4$$

---

۱ ـ ویکتور گرینیار (Grignard) (۱۹۳۵ ـ ۱۸۷۱) شیمیدان فرانسوی در سال ۱۹۰۱ واکنش تهیهٔ ترکیبات‌آلی فلزی (متالوارگانیك) را کشف‌کرد . ترکیبات‌آلی فلزی سپس چنان اهمیتی درسنتز آلی پیدا کردند که گرینیار در سال ۱۹۱۲ به دریافت جایزهٔ نوبل نایل شد .

khosro۱۹۵۲

در فصول آینده خواهیم دید که برای تهیهٔ الکلها ، استرها ، امینها و بسیاری ترکیبات دیگر از آنها استفاده می‌شود .

بعضی از مشتقات هالوژن‌دار مهم ئیدروکربورهای سیرشده

کلروراتیل ـ این ترکیب در فشار کم مایع می‌شود و در ۱۳/۱° می‌جوشد . اگر مقدار کمی از آن برروی پوست بدن ریخته شود بسرعت تبخیرشده، سرمای شدیدی ایجاد می‌کند. به‌همین دلیل درجراحی برای بیحسی موضعی از آن استفاده می‌شود .

کلروفرم ، مایعی است سمی وبیرنگ و سریع‌الحرکه . وزن مخصوص آن ۱/۵ وتقریباً درآب نامحلول است. در ۶۱° می‌جوشد و تنفس بخار آن موجب بیهوشی می‌شود و بنابراین درجراحی بکار می‌رود . کلروفرم حلال خوبی نیز می‌باشد . برای تهیهٔ کلروفرم ، کلوردوشو یا محلولهای قلیایی کلردار را بر الکل یا استون اثر می‌دهند.

کلروفرم راباید دور ازهوا ونورنگهداری کرد، زیرا بسرعت اکسید شده ، ترکیب سمی خطرناکی به نام فسژن از آن تولید می‌شود :

$$۲CHCl_۳ + O_۲ \longrightarrow ۲COCl_۲ + ۲HCl$$

یدوفرم ، مادهٔ جامد متبلوری است به رنگ زرد لیمویی که در ۱۱۹° ذوب می‌شود وبوی نافذی شبیه به‌زعفران دارد . یدوفرم با واکنشهایی‌شبیه به‌کلروفرم ازاثرید ویك قلیا برالکل یااستون بدست می‌آید . در آب تقریباً نامحلول است ولی در الکل بخوبی حل می‌شود . یدوفرم برای ضد عفونی زخمها بکار می‌رود .

تتراکلرور کربن ، مایعی است که در ۷۶/۵° می‌جوشد . وزن مخصوص آن ۱/۵۸ است . بخار آن آتشگیر نیست و چون از هواهم سنگین‌تراست برای آتش نشانی بکار می‌رود. تتراکلرور-کربن برای حل چربیها ، کائوچو وبسیاری مواد دیگر مصرف زیاد دارد . برای تهیهٔ تتراکلرور کربن ، کلر را بر سولفورکربن اثر می‌دهند :

$$CS_۲ + ۳Cl_۲ \longrightarrow CCl_۴ + S_۲Cl_۲$$

فرئون ـ یکی از ترکیبات متان $CCl_۲F_۲$ به نام Fréon یا دیکلرودیفلوئورومتان است که ازاثر $SbF_۳$ بر $CCl_۴$ بدست می‌آید:

$$۳CCl_۴ + ۲SbF_۳ \longrightarrow ۳CCl_۲F_۲ + ۲SbCl_۳$$

فرئون گازی است بی‌بو و بیرنگ (نقطهٔ جوش آن ۳۰° — است) ، آتشگیر نیست و سمیت هم ندارد . در یخچالها به جای امونیاك وانیدرید سولفورو بکار می‌رود .

تمرین ومسئله

۱ـ چگونه می‌توان به روش شیمیایی گاز متان و گاز ئیدروژن را از یکدیگر تمیز داد ؟

۲ـ چرا متان در برابر گرما ازئیدروکربورهای سیر شدهٔ دیگر پایدارتر است ؟

۳ـ جرم مخصوص یکی ازهمولوگهای گازی شکل متان باجرم مخصوص هوا تقریباً برابر است . فرمول این ئیدروکربور را معین کنید .

ج : $C_۲H_۶$

۴- فرمول مولکولی ئیدروکربور سیر شده‌ای را بنویسید که جرم مولکولی‌آن نصف جرم مولکولی اکسیژن است . ج : CH_4

۵- چگالی یك ئیدروکربور سیر شدهٔ گازی‌شکل نسبت به هوا تقریباً ۲ است . فرمول مولکولی‌آن را معین کنید . ج : C_4H_{10}

۶- چند مترمکعب اکسیژن‌برای سوختن یك مترمکعب مخلوط‌گازی دارای ۷۵ درصد حجمی متان، ۱۵درصد اتان، ۵ درصد ئیدروژن و۵ درصد نیتروژن لازم است ؟ ج : ۲/۰۵ مترمکعب

۷- فرمول مولکولی ئیدروکربور متشابه الترکیب با متان را که ۲۸ اتم‌ئیدروژن دارد، بنویسید.

۸- فرمول تجزیهٔ سلولز درمردابها به وسیلهٔ باکتریها به صورت زیر است . آن را موازنه کنید :

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \longrightarrow CO_2 + CH_4$$

۹- ازسوختن ۰/۳۳ گرم ازیك ئیدرو کربور سیر شده ۰/۵۰۴ لیتر در شرایط‌متعارفی‌گازکربنیك تولید شده است. فرمول مولکولی ئیدروکربور را مشخص کنید . ج : C_3H_8

۱۰- برای احتراق ۰/۴۳ گرم ئیدروکربور سیر شده‌ای ۵/۳۲ لیتر هوا لازم است . فرمول مولکولی‌آن را معین‌کنید و فرمولهای‌گستردهٔ تمام ایزومرهای آن را بنویسید . ج : C_6H_{14}

۱۱- از سوختن یك گرم ازیك ئیدروکربور سیر شده ۱/۸ گرم آب بدست‌آمده است . فرمول مولکولی آن را معین‌کنید . ج : C_2H_6

۱۲- چگالی به حالت بخار یکی از مشتقات‌کلردار متان نسبت به‌هوا ۵/۳۲ است . فرمول مولکولی‌آن را معین‌کنید. ج : CCl_4

۱۳- به‌کمك سنتز و ورتز الف - از مخلوط یدورمتیل ویدوراتیل ، ب - از مخلوط برموراتیل وبرمور ایزو پروپیل چه ئیدروکربورهایی تولید می‌شود ؟

khosro۱۳۵۲

۱۴- چگونه با سنتز وورتز ازمتان می‌توان پروپان ساخت و از ۲ لیتر متان چند گرم پروپان بدست می‌آید ؟ فرض می‌کنیم راندمان کلی عمل ۵۰٪ باشد .

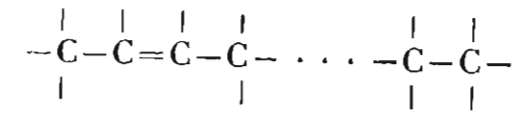
۱۵- چگالی‌به‌حالت‌بخاریك‌ئیدرو کربور سیرشده نسبت به ئیدروژن ۳۶ است. اولاً فرمول مولکولی‌آن را معین‌کنید . ثانیاً درصورتی که بدانیم این ئیدروکربور بر اثر کلر فقط یك مشتق یك استخلافی کلردار تولید می‌کند ، گستردهٔ آن را رسم کنید .

فصل سوم

ئیدروکربورهای اتیلنی یا اولفینها (آلکنها یا آلـنها [1])

و نفت

در این ئیدروکربورها دو اتم کربن باپیوند دوگانه به‌یکدیگر وصلند و بنا براین دو اتم ئیدروژن کمتر از ئیدروکربورهای سیر شدهٔ نظیرخود دارند . این ئیدروکربورها نیز ردیف متشابه التر کیب تشکیل می‌دهندکه فرمول عمومی آنها C_nH_{2n} است .

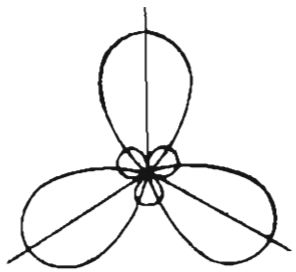


پیوند دوگانه در ئیدروکربورهای اتیلنی ـ قبلا در ساختمان متان دیدیم‌که سه اربیتال 2p ویك‌اربیتال 2s ممزوج شده وهیبریدی بوجود می‌آورندکه عبارت از چهار اربیتال یکسان sp^3 می‌باشد . چنین امتزاجی به نسبتهای دیگر نیز میسر است. در ئیدروکربورهای اتیلنی مثلا در خود اتیلن دو اربیتال 2p ویك اربیتال 2s با هم ممزوج شده و هیبرید جدیدی بوجود می‌آورند که عبارت از سه اربیتال sp^2 می‌باشد. این‌سه اربیتال دریك صفحه بوده و با هم زاویهٔ ۱۲۰° می‌سازند (شکل ۳۶) .

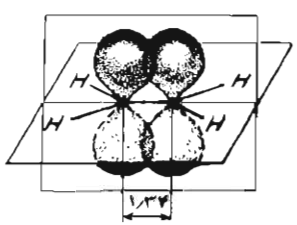
۱ـ Alkenes یا Alcènes .

khosro۱۹۵۲

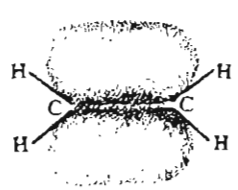
واضح است‌که یك اربیتال 2p شامل یك الکترون جفت نشده نیز باقی می‌ماند . در ساختمان اتیلن یکی از اربیتالهای sp^2 در یك کربن با اربیتال sp^2 کربن دیگر یك پیوند σ بوجود می‌آورد و چهار اربیتال sp^2 دیگر که از دو اتم‌کربن باقی می‌مانند باچهار اتم ئیدروژن چهار پیوند بوجود می‌آورند که همهٔ‌آنها دریک سطح می‌باشند. دو الکترون جفت‌نشده‌ای‌که دراربیتال p دواتم کربن‌قراردارند پیوندی به‌نام‌پیوند π بوجود می‌آورند. پیوند π درصفحه‌ای تشکیل می‌شودکه برصفحهٔ پیوند σ عمود است. ابرهای‌الکترونی‌حاصل ازاین پیوند همانطورکه درشکل۳۸ دیده می‌شود به شکل دو متکا بر روی هم قرار دارند . پس پیوند دوگانهٔ اتیلن در حقیقت یك پیوند (σ+π) می‌باشد . طول این پیوند ۱٫۳۴Å است و قدرت آن ۱۴۵ kcal می‌باشد . یك پیوند π قدرتی در حدود ۶۴ kcal دارد . بنابراین‌نسبت به پیوند σ که قدرتی در حدود ۸۰ kcal دارد سست‌تر می‌باشد .



هیبرید sp^2
شکل ۳۶



شکل ۳۷ـ طرح تشکیل پیوند π در مولکول اتیلن



شکل ۳۸

نامگذاری ـ همان اصول ذکرشده دربخش ئیدروکربورهای

khosro۱۹۵۲

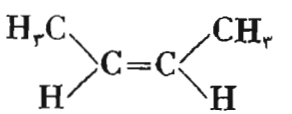
سیر شده را بکار می‌برند ، بااین تفاوت که درهمه جا به‌جای «آن» لفظ «en» وگاهی «ylene» استعمال می‌کنند . مثلا C_2H_4 ، پروپن یا پروپیلن نام دارد . در این دسته بطور استثنا ، پنتن ، C_5H_{10} ، را به جای پنتیلن ، آمیلن می‌نامند .

ایزومری ـ عدهٔ ایزومرها درئیدروکربورهای اتیلنی بیشتراز ئیدروکربورهای سیرشده است، زیرا علاوه بروضع اتصال کربنها، تغییر محل پیوند دوگانه (=) نیز سبب بروز ایزومری می‌گردد[1] .

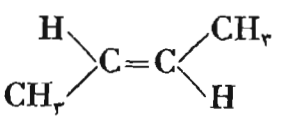
مثلابوتان که ئیدروکربوری سیر شده است، دو ایزومردارد، در صورتی که بوتن که ئیدروکربوری است اتیلنی ، سه ایزومر به فرمولهای زیر دارد[2] :

۱ـ باید دانست که ئیدروکربورهای اتیلنی با ئیدروکربورهای سیرشدهٔ حلقوی نیز ایزومرند . بنابراین بوتن باسیکلوبوتان نیز ایزومر می‌باشد .

۲ـ اتمهای کربن که با پیوند ساده اتصال یافته‌اند می‌توانند حول این پیوند بآزادی در تمام جهات بچرخند وبه همین جهت بوتان نرمال $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ فقط به یك صورت شناخته شده است . اما پیوند دوگانهٔ بین اتمهای کربن از چرخش آزاد جلوگیری می‌کند و در نتیجه بوتن ـ ۲ به دوشکل یافت می‌شود :

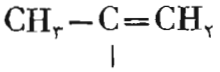


ایزومر cis (بانقطهٔ ذوب ۱۳۸/۹°C — ونقطهٔ جوش ۹/۷°C) و



ایزومر trans (با نقطهٔ ذوب ۱۰۵/۵°C — ونقطهٔ جوش ۰/۹°C). این‌نوع ایزومری‌را **ایزومری سیس ـ ترانس** یا ایزومری هندسی می‌نامند .

$CH_3-CH_2-CH=CH_2$ بوتن ـ۱ و $CH_3-CH=CH-CH_3$ بوتن ـ۲



و

۲ـ متیل پروپن (ایزوبوتیلن)

برای تشخیص محل پیوند دوگانه ، شمارهٔ کربن (شمارهٔ کوچکتر) را نیز ذکر می‌کنند .

خواص فیزیکی ـ درشرایط عادی تا C_4 گاز واز C_5 تا C_{17} مایع وبقیه جامدند .

خواص شیمیایی ـ ۱ـ این ئیدروکربورها چون سیر شده نیستند باکلر وبرم وئیدروژن (درمجاورت نیکل) می‌توانند ترکیبات اضافی تولید کنند .

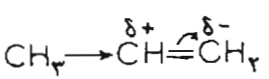
$$C_nH_{2n}+Br_2 \longrightarrow C_nH_{2n}Br_2$$

یا

$$C_nH_{2n}+H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2}$$

بابعضی مواد مرکب نیزترکیب اضافی می‌دهند . مثلا باآب الکل می‌دهند (ئیدراتاسیون)[1] :

۱ـ معلوم شده است که گروه متیل CH_3 الکترونها را ازخود دور می‌کند و به‌همین جهت تراکم ابر الکترونی پیوند π که تحرکش‌بیشتر است، وضع متقارن خود را ازدست می‌دهد وبه سوی اتم‌کربن مقابل‌جابجا می‌شود. درفرمولهای ساختمانی این‌جابجایی‌تراکم الکترونی را باپیکان نشان‌می‌دهند:



حال معلوم می‌شود چرا یون مثبت ئیدروژن از مولکول آب به CH_2 که بار جزئی منفی دارد، می‌پیوندد و یون منفی $\overline{OH}$ روی CH قرارمی‌گیرد (بار جزئی را با δ نمایش می‌دهند) .

khosro۱۹۵۲

$CH_3-CH=CH_2+H_2O \longrightarrow CH_3-CHOH-CH_3$

از ترکیب ازون با اولفینها ازونید بدست می‌آید :

$$R-CH=CH-R'+O_3 \longrightarrow R-\underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle O}{\overset{\diagup}{CH}}}-\underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle O}{\overset{\diagdown}{CH}}}-R'$$

مادهٔ حاصل ترکیب ناپایداری است و براثرآب مولکول آن به دو قسمت و هر قسمت به یك مولکول الدئید تبدیل می‌شود . به کمك این واکنش می‌توان محل پیوند دوگانه را بر روی اولفینها تعیین کرد .

۲ـ مانند تمام ترکیبات آلی می‌سوزند و نتیجهٔ احتراق CO_2 وآب است .

$$C_nH_{2n}+\frac{3}{2}nO_2 \longrightarrow nCO_2+nH_2O$$

۳ـ یك مولکول ئیدروکربور اتیلنی می‌تواند با مولکولهای نظیر خود ترکیب شود ومولکولهای بزرگی بوجود آورد که وزن مولکولی مادهٔ حاصل چندین برابر مولکول مادهٔ اولیه باشد . این عمل را **پولیمریزه شدن** می‌نامند :

$$n\,CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}} \longrightarrow \left(-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-\right)_n$$

پروپیلن — پولی پروپیلن

۴ـ ئیدروکربورهای اتیلنی عموماً و خود اتیلن **خصوصاً در** حرارت ۵۰۰° و به کمك فشار زیاد می‌توانند با **کربورهای سیر**

شده مجتمع شوند و موادی سنگین‌تر تولید کنند .

$$CH_3-CH_2-CH_3+C_2H_4 \longrightarrow C_5H_{12}$$

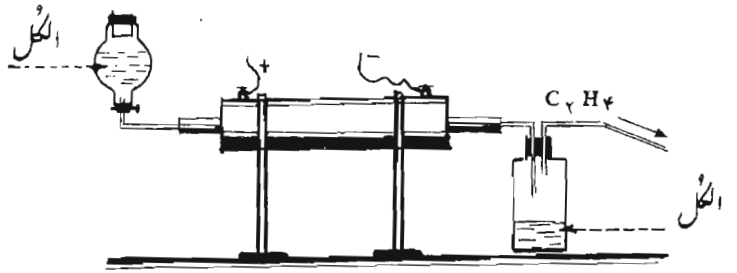
این عمل که تقریباً عکس عمل کراکینگ است الکیلاسیون نامیده می‌شود وبرای تهیهٔ مواد قابل استفاده وگران ازمواد سبك بی‌مصرف یاکم مصرف گازهای نفت بکار می‌رود .

اتیلن C_2H_4

ساده‌ترین ئیدروکربورگروه اولفینها اتیلن است .

طرز تهیه ـ اولفینها درگاز چراغ ومحصول کراکینگ نفت وجود دارند وبطورکلی آنها را ازحرارت دادن الکلها توأم بامواد دیگر مانند اسید سولفوریك ، اسید فسفریك و یا اکسید آلومینیم بدست می‌آورند . برای تهیهٔ اتیلن بخار الکل‌را از روی آلومین در ۴۰۰° عبور می‌دهند . قسمت تجزیه نشدهٔ الکل در ظرف دوم باقی می‌ماند وگاز اتیلن از لوله خارج می‌شود (شکل ۳۹) .

$$C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_4+H_2O$$



شکل ۳۹

khosro۱۹۵۲

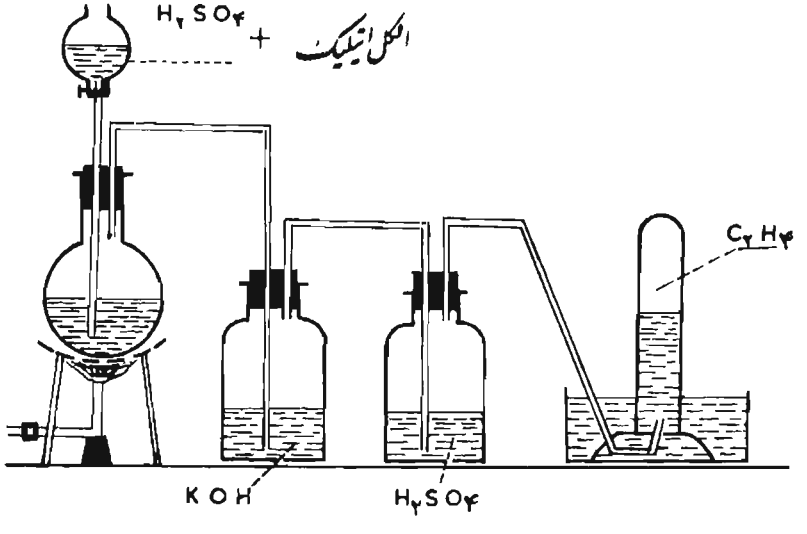
همین عمل آبگیری (دئیدراتاسیون) را ممکن است به وسیلهٔ اسید سولفوریك انجام داد . برای این کار باید الکل اتیلیك را با اسیدسولفوریك غلیظ تا ۱۷۰° دربالونی گرم کرد. واکنشهای انجام یافته را می‌توان به صورت زیرنشان داد :

$$H_2SO_4 + C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5SO_4H + H_2O$$

$$C_2H_5SO_4H \longrightarrow H_2SO_4 + C_2H_4$$

پس بطور خلاصه : $C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_4 + H_2O$

درآزمایش معمولاً مقداری SO_2 از تجزیهٔ اسید و CO_2 از سوختن الکل و $(C_2H_5)_2O$ (اتراکسید) ازتجزیهٔ ناقص الکل، بدست می‌آیدکه برای جداکردن آنها ازاتیلن باید گازهارا مطابق شکل ۴۰



شکل ۴۰

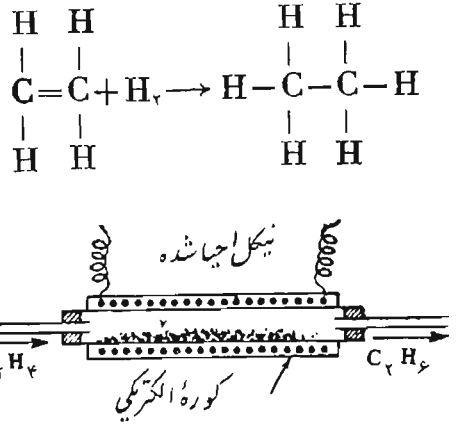
در دوظرف متوالی شست وشو دادکه یکی‌محتوی پتاس‌برای جذب انیدریدها ودیگری دارای اسیدسولفوریك برای نگه‌داشتن اتراکسید است .

خواص فیزیکی ـ گازی است بی‌بو ، تقریباً در آب حل نمی‌شود وچگالی آن $\frac{۲۸}{۲۹}$ است ودر ۱۰۳°ـ مایع می‌شود .

خواص شیمیایی ـ وجود پیوند دوگانه (=) سبب شده است که اتیلن مستعد تولید ترکیبات اضافی باشد .

این استعداد در خواص زیر مشخص می‌شود :

۱ـ اگرمخلوطی به حجم متساوی از C_2H_4 و H_2 را ازروی نیکل احیا شده که ۲۰۰° گرم شده عبور دهند ، اتان تولید می‌شود (ئیدروژناسیون) (شکل ۴۱) .



شکل ۴۱

khosro۱۹۵۲

۲ـ مخلوطی از اتیلن وکلر در سایه مایع چرب مانندی که از آب سبکتر است تولید می‌کند . این ماده روغن هلندی نام دارد و اسم شیمیایی آن کلرور اتیلن یا ۱ ، ۲ ـ دی‌کلرواتان است .

$$C_2H_4+Cl_2\longrightarrow CH_2Cl-CH_2Cl$$

ولی مخلوط آنها در مقابل شعله دوده تولید می‌کند .

$$C_2H_4+2Cl_2\longrightarrow 4HCl+2C$$

اتیلن با برم نیز به‌صورت محلول ترکیب می‌شود و برمور اتیلن CH_2Br-CH_2Br تولید می‌کند .

۳ـ باسایر مواد نیز ترکیبات اضافی می‌دهد و اشباع می‌شود. مانند :

$$C_2H_4+H_2SO_4\longrightarrow C_2H_5SO_4H$$

و

$$C_2H_4+HCl\longrightarrow C_2H_5-Cl$$

اضافه شدن HI و HBr آسانتر از HCl انجام می‌گیرد .

ترکیب اضافی آن با اکسیژن اکسیداتیلن می‌دهد. اکسیداتیلن CH_2-CH_2 (با پل O) در دمای ۲۰۰° ودرمجاورت پودرنقره تولید می‌شود .

این ماده که مایع است با H الکل و با آب گلیکول CH_2OH-CH_2OH می‌دهد .

اتیلن به‌وسیلهٔ محلول قلیایی پرمنگنات پتاسیم اکسید می‌شود و به گلیکول تبدیل می‌گردد .

اتیلن در مجاورت اسید سولفوریك می‌تواند باآب ترکیب شود و الکل تولیدکند ، زیرا ابتدا سولفات اسید اتیل تولید می‌شود و این ماده با یك مولکول آب الکل می‌دهد.

$$C_2H_5SO_4H+H_2O\longrightarrow C_2H_5OH+H_2SO_4$$

خواص دیگر اتیلن ـ اتیلن دراکسیژن می‌سوزد ومخلوطش با آن به‌کمك شعله منفجر می‌شود . اتیلن در هوا باشعلهٔ زردرنگ می‌سوزد .

$$C_2H_4+3O_2\longrightarrow 2CO_2+2H_2O+341kcal$$

گرمای حاصل ازسوختن اتیلن بیش از گرمای حاصل ازسوختن مخلوط ۲۴ گرم کربن و۴ گرم H است ، زیرا تولید اتیلن از مواد اولیهٔ آن باصرف انرژی توأم است وهمین انرژی را هنگام تجزیه و سوختن پس می‌دهد .

اتیلن پولیمریزه می‌شود وعمل پولیمریزه شدن آن درگرما و فشار ودرمجاورت کاتالیزورهایی مانند پراکسیدها وکلرورآلومینیم انجام می‌شود :

$$nC_2H_4\longrightarrow(-CH_2-CH_2-)_n$$

بطور کلی محصول پولیمریزه شدن یك مادهٔ آلی را پولیمر می‌نامند . هر پولیمر از منومرها یا واحد های مشابه هم که با پیوند کووالانسی به شکل زنجیربه دنبال هم پیوسته‌اند تشکیل شده است. پولیمرهای سنگین‌ممکن‌است به‌صورت مولکولهای بزرگی درآیند که بیش‌از ده هزار اتم داشته باشند . طول رشته‌های پولیمری که از

khosro۱۹۵۲

پولیمریزه شدن یك مادهٔ آلی بدست می‌آید، وبنابراین وزن مولکولی آنها، همه باهم یکی نیستند وهمیشه حد متوسطی از وزن مولکولی آنها مورد نظر می‌باشد وآن هم با شرایط عمل تغییر می‌کند .

پولیمری که ازپولیمریزه شدن اتیلن حاصل‌می‌شود، پولی‌اتیلن نامیده می‌شود . جرم مولکولی پولی اتیلن ممکن است به ۳۰۰۰۰ برسد . این نوع پولی اتیلن ارزش صنعتی زیادی دارد و آن را پولیتن گویند . پولیتن مادهٔ پلاستیکی سفید رنگی است که بازها و اسیدها وازجمله اسید فلوئوریدریك برآن بی‌اثر است وعایق خوبی نیز می‌باشد . بنابراین در صنایع شیمیایی برای ساختن لوله و در تلویزیون و رادیو برای عایق‌کردن سیمها بکار می‌رود .

مختصری دربارهٔ پلاستیك ـ پلاستیك[1] به معنی وسیع آن به تمام موادطبیعی ومصنوعی گفته می‌شود که وقتی‌نرم هستند قالب‌پذیر بوده به اشکال مختلف در می‌آیند و پس از سخت شدن شکل خود را حفظ می‌کنند . با این تعریف بسیاری از مواد غیرآلی مانندگل رس، شیشه وفولادهم جزو پلاستیکها محسوب می‌شوند. ولی امروز کلمهٔ پلاستیك معنی محدودتری دارد ومعمولا به موادآلی مصنوعی که خواص مزبور را داشته باشند اطلاق می‌شود .

از نظر شیمیایی ، پلاستیکها موادی هستند بی اثر با وزن مولکولی‌بسیارزیاد وازنظرساختمان مولکولی جزوماکرومولکولها وپولیمرهای سنگین می‌باشند ، یعنی مانند پولی اتیلن از واحدهایی

۱ـ Plastic کلمهٔ یونانی به معنای شکل‌پذیر .

مشابه هم یا منومر هایی‌تشکیل یافته‌اندکه به‌صورت زنجیری طویل به دنبال هم تکرارمی‌شوند . گاهی‌هم این رشته‌های طویل به وسیلهٔ رشته‌های جانبی به‌هم می‌پیوندند وبه شکل شبکهٔ بزرگی‌درمی‌آیند. در فصول آینده ساختمان شیمیایی بعضی از پلاستیکهای دیگر نیز بیان می‌شود . از نظر خواص فیزیکی ، پلاستیکها معمولا محکم هستند، عایق الکتریسیته می‌باشند وخاصیت‌کش‌سانی دارند. امروز پلاستیکها در موارد بسیاری به جای فلزات ، چوب ، چرم و مانند آنها بکار می‌روند . غالباً برای تهیهٔ اشیای گوناگون از پلاستیك، موادی مانند مواد رنگی ، مواد پرکننده و موادی‌که سختی و دیگر خواص‌لازم برای تهیهٔ شیء مورد نظررا فراهم می‌کنند به‌آن اضافه می‌کنند . پلاستیکها را بطورکلی به دو دسته تقسیم می‌کنند : یک دسته پلاستیکهایی‌که بر اثر حرارت نرم می‌شود و چون سرد شود سخت می‌گردد ، بدون آنکه تغییر شیمیایی و فیزیکی حاصل کند . این نوع پلاستیکها را باگرم کردن مجدد می‌توان تغییر شکل داد . دستهٔ دیگر پلاستیکهایی است که بر اثر حرارت خواص شیمیایی و فیزیکی‌آن تغییر می‌کند وباگرم‌کردن مجدد نمی‌توان آنها را تغییر شکل داد .

تمرین و مسئله

۱ـ پیوندهای σ و π در مولکول اتیلن چه تفاوتی دارند ؟

۲ـ چرا اتیلن جزء ئیدروکربورهای سیر نشده است ؟

khosro۱۹۵۲

۳- چگونه می‌توان متان را از ناخالصی اتیلن جداکرد؟

۴- دوراه تهیهٔ کلوراتیل را ذکرکنید ومعادله‌های واکنش مربوط را بنویسید .

۵- ئیدروکربوری است به فرمول C_5H_{10} . آیا فقط براین اساس می‌توان گفت‌که این ئیدروکربور به‌ردیف متشابه‌الترکیب اتیلن تعلق دارد؟

۶- مخلوط متان و پروپیلن با شعلهٔ زرد رنگ می‌سوزد ، اما پس از عبور مخلوط از آب برم درخشندگی شعله‌کمتر می‌شود . چرا ؟

۷- فرمول ساختمانی‌ماده‌ای را که ازترکیب اضافی‌برم با ایزوبوتیلن $(CH_3)_2C=CH_2$ بدست می‌آید ، بنویسید .

۸- کدام ئیدروکربوری است‌که از ترکیب اضافی‌آن با برم ۲ ، ۳- دی برموبوتان تشکیل می‌شود ؟

۹- معادلهٔ واکنش‌بین‌بوتن - ۱ وبرمورئیدروژن ونام ترکیب حاصل را بنویسید .

۱۰- از پولیمریزاسیون تترافلوئوراتیلن $(CF_2=CF_2)$ ماده‌ای بدست می‌آید به‌نام تفلون‌که درمقابل اسید سولفوریك درحال جوش وسدیم فلزی مقاومت می‌کند. تترافلوئوراتیلن‌گازی بیرنگ وبی‌بوست و از پیرولیز دی‌فلوئورکلرمتان $(CHClF_2)$ بدست می‌آید . معادلهٔ واکنش تهیهٔ این ماده را بنویسید .

۱۱- چگالی ئیدروکربور اتیلنی‌گازی شکل نسبت به‌ئیدروژن مساوی با ۲۸ است . فرمول ساختمانی ایزومرهای‌آن را بنویسید .

۱۲- ۰/۲۱ گرم ازیک ئیدروکربور اتیلنی با ۰/۸ گرم برم سیر می‌شود . فرمول مولکولی‌آن را معین‌کنید .

۱۳- برای تهیهٔ یک تن پولی اتیلن (پولیتن) چند مترمکعب‌گازاتیلن لازم است ؟

۱۴- جرم مولکولی پولی اتیلن ۱۴۰۰ است . درجهٔ پولیمریزاسیون

راحساب‌کنید (چند مولکول اتیلن درتشکیل یك مولکول پولی اتیلن شرکت کرده است ؟) .

۱۵- از عبور مخلوط‌گازهای اتیلن ومتان از داخل ظرف دارای برم، ۷ گرم بروزن ظرف اضافه شده است . چند لیترگاز به وسیلهٔ برم جذب شده است ؟

۱۶- محصول ترکیب اضافی کلر با ئیدروکربور اتیلنی ۵۶/۵ بار سنگین‌تر از ئیدروژن است. فرمول مولکولی ئیدروکربور را معین‌کنید .

۱۷- ۱۰۰ گرم الکل معمولی را از لولهٔ محتوی اکسیدآلومینیم‌گرم عبور دادیم و ۳۳/۶ لیتر در شرایط متعارفی ئیدروکربورگازی شکل بدست آوردیم. راندمان عمل را حساب‌کنید .

۱۸- مخلوطی ازمتان واتیلن و $30cm^3$ اکسیژن‌را درآبسنجی منفجر کرده‌ایم. پس ازسرد شدن $20cm^3$ گاز باقی مانده که $16cm^3$ آن قابل جذب پتاس است وبقیه جذب فسفرمی‌شود. از این‌آزمایش حجم متان و اتیلن را حساب کنید .

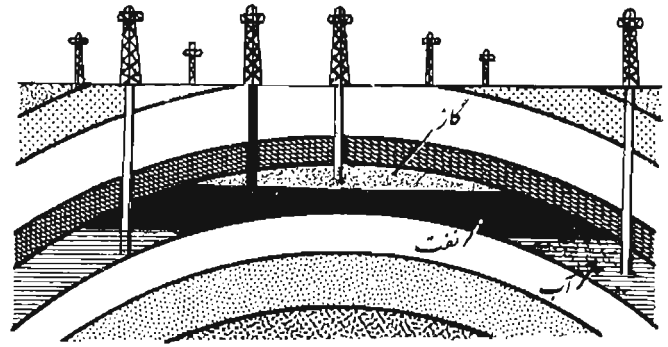
۱۹- درلولهٔ محتوی اکسید مس‌که تاحرارت قرمزگرم شده مخلوطی از متان و اتیلن عبور می‌دهند. این دوگاز می‌سوزند . اگرنتیجهٔ سوختن‌آنها را از ظرف اسید سولفوریك وسپس پتاس عبوردهیم ، بروزن ظرفها بترتیب ۱/۵۸ گرم و۲/۲ گرم افزوده می‌شود. نسبت حجمی دو گاز را در مخلوط و چگالی تئوری مخلوط را نسبت به ئیدروژن حساب‌کنید .

نفت

نفت مخلوطی از ئیدروکربورهای مختلف است و ترکیب شیمیایی ثابت ومعینی ندارد . این مخلوط در خلل و فرج بعضی از لایه‌های زمین‌که اطرافش را قشر غیرقابل نفوذی احاطه‌کرده است

khosro۱۹۵۲

وجود دارد . نفت در این لایه‌هاکه آنها را نفتگیر می‌نامند بین یك طبقه گازکه در بالای‌آن می‌باشد ویك طبقه‌آب شورکه در زیرآن است قرار دارد (شکل ۴۲) .



شکل ۴۲

نوع ئیدروکربور های نفت در نقاط مختلف زمین متفاوت است . نفت بعضی از نقاط بیشتر از نوع ئیدروکربورهای زنجیری ونفت بعضی ازنقاط دیگراز نوع ئیدروکربورهای حلقوی می‌باشد.

نفت‌علاوه‌برئیدروکربورهای‌مختلف‌کمابیش‌دارای ترکیبات اکسیژن‌دار و نیتروژن‌دار وگوگردی نیز هست .

منشأ نفت ـ تئوریهای گوناگونی در بارهٔ منشأ نفت پیشنهاد شده است. بعضی منشأ آن را ازمواد غیرآلی وبعضی دیگر ازمواد آلی دانسته‌اند . نظر مندلیف این بود که از اثر آب بر کربورهای فلزی (بخصوص‌کربورآهن) در شرایط خاصی که در اعماق زمین وجود دارد نفت بوجود می‌آید . گروهی معتقد بوده‌اند که نفت مستقیماً از مواد سازندهٔ آن یعنی‌کربن و ئیدروژن تحت تأثیر اشعهٔ کیهانی از همان ابتدای پیدایش سیارهٔ ما تشکیل شده است .

عده‌ای دیگرگفته‌اند که نفت از تبدیل بقایای گیاهان دریایی تولید شده است و برخی هم آن را نتیجهٔ فساد حیوانات دریایی و بالاخره عده‌ای دیگر هردو عامل را در ایجاد نفت مؤثر دانسته‌اند.

نظریه‌ای‌که امروز مورد قبول اکثر دانشمندان می‌باشد این است‌که منشأنفت ازپلانکتونهای دریایی‌است. پلانکتون به‌حیوانات و نباتات بسیار خردی‌گفته می‌شودکه درآب دریاها به مقدار زیاد وجود دارند. این موجودات عمرشان‌کوتاه و تکثیرشان فوق‌العاده سریع‌است. وقتی‌که پلانکتونها می‌میرند بدنشان مخلوط باگل ولای درآب دریا ته‌نشین می‌شود. این‌مواد رسوبی مرتباً روی هم انباشته می‌شود و فشار لایه‌های رویی مواد رسوبی طبقات زیرین را درهم فشرده و متراکم می‌کند . موجودات مزبور بین لایه‌ها بر اثر عمل باکتریها وکاتالیزورها ویا احتمالا براثر مواد رادیواکتیو در مدتی بسیار طولانی به صورت مواد نفتی در می‌آیند .

برای تشکیل‌نفت محیط رسوبی خاصی لازم است‌که دربیشتر دریاها وجود ندارد. مهمترین شرط ایجادنفت وجود محیط رسوبی فاقد اکسیژن است ، زیرا وجود اکسیژن موجب تجزیهٔ کامل مواد آلی شده چیزی از آنها در خلال رسوبات باقی نمی‌ماند . چنین محیطی دردریاهایی وجود دارد که اولاً فاقد روانهای زیردریایی باشند و ثانیاً حرکات امواج در آن شدید نباشد که آبهای سطحی اکسیژن‌دار را به اعماق دریا برساند .

khosro۱۹۵۲

رسوبهای مولد نفت را درمخازن نفت سنگ مادر می‌نامند. معمولا هرچه ضخامت این لایهٔ سنگ مادر بیشتر باشد ، مخزن از نفت غنی‌تر است .

نفتی که به‌این‌ترتیب تشکیل می‌شود به‌علت خاصیت مویینگی[1] زیاد از خلال سنگهاگذشته زیر یك طبقهٔ غیر قابل نفوذ در فوقانی‌ترین طبقات یك چین خوردگی که تاقدیس نامیده می‌شود ذخیره می‌گردد . سنگهایی که نفت را در خلل و فرج خود نگاه می‌دارند سنگ مخزن نامیده می‌شوند .

اکتشاف نفت ـ چون غالباً نفت در اعماق زمین قرار دارد وبرای کندن چاه هزینهٔ هنگفتی‌لازم است، باید قبلا به وسایل علمی تاآنجا که ممکن است از وجود لایه‌های نفتگیر در زمین اطمینان حاصل کرد .

امروز به‌منظور تعیین وضع لایه‌های زمین، تعیین‌سنگ مادر، سنگ مخزن ولایهٔ محافظ منابع نفتی ، از زمین شناسی و دیرین‌شناسی کمك می‌گیرند و با مطالعات ژئوفیزیکی به‌وسیلهٔ ثقل‌سنجی ولرزه‌سنجی ،ساختمان زیرزمینی‌لایه‌ها را روشن کرده وتاقدیسهایی راکه در زیر لایه‌های سطحی ازنظر پنهان هستند معلوم می‌کنند و به این ترتیب به وجود نفتگیرها پی می‌برند .

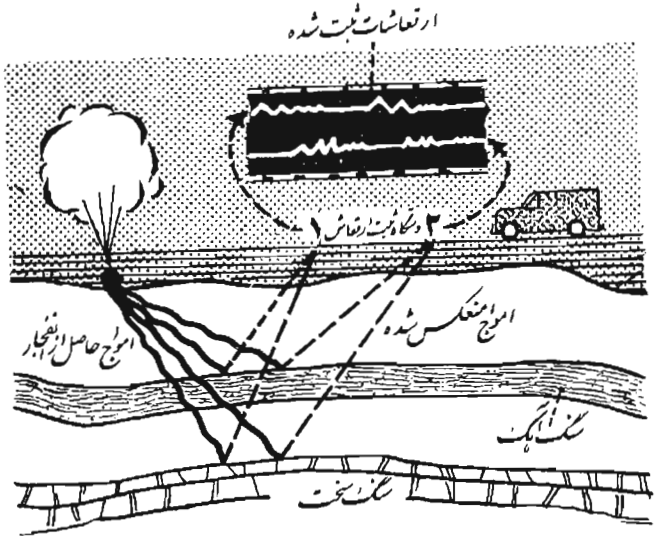
اساس‌ثقل‌سنجی براین خاصیت است که نیروی کشش‌یك جسم سنگین برجسم دیگردریك فاصلهٔ معین‌متناسب بامقدار ماده‌ای است

۱ـ Capillarité

که در هریك از دو جسم وجود دارد و چون ساختمان و تراکم لایه‌های زمین در نقاط مختلف متفاوت است، پس اثر جاذبهٔ زمین در نقاط مختلف با هم فرق دارد بنابراین اگر بتوانیم اثر جاذبه یا نیروی ثقل زمین‌را در نقاط مختلف اندازه‌گیری‌کنیم ، می‌توانیم به وضع‌لایه‌ها و چگونگی ساختمان آنها کمابیش پی بریم .

ثقل‌سنج دستگاهی‌است که اساس‌آن‌وزنه‌ای‌است که به‌انتهای فنر ظریفی آویزان است . نیروی جاذبه روی این وزنه تأثیر نموده وآن را می‌کشد ودر نتیجه فنر متصل به‌آن کشیده می‌شود . مقدار کشش فنر را عقربه‌ای در روی صفحهٔ مدرج نشان می‌دهد .

لرزه‌نگار دستگاهی‌است که برای مطالعهٔ امواج و ارتعاشات زلزله بکار می‌رود و امروز نوع تکمیل شدهٔ آن وسیلهٔ خوبی برای



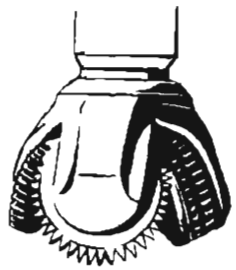
شکل ۴۳

khosro۱۹۵۲

معدن شناسی وتشخیص لایه‌های زیر زمین می‌باشد . برای اکتشاف منابع نفت ، به وسیلهٔ انفجار دینامیت در زمین ، لرزهٔ مصنوعی بوجود می‌آورند. امواجی‌که دراثرانفجار حاصل می‌شود در زمین پایین رفته پس از برخورد با طبقات مختلف زمین منعکس می‌شوند و به روی زمین باز می‌گردند و دستگاههای لرزه‌نگار آنها را ثبت می‌کنند . با تفسیر ومطالعهٔ خطوط روی نوار دستگاه، به ساختمان تحت‌الارضی زمین 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 یاعدم نفت درهرناحیه فقط باکندن چاه معلوم می‌شود .

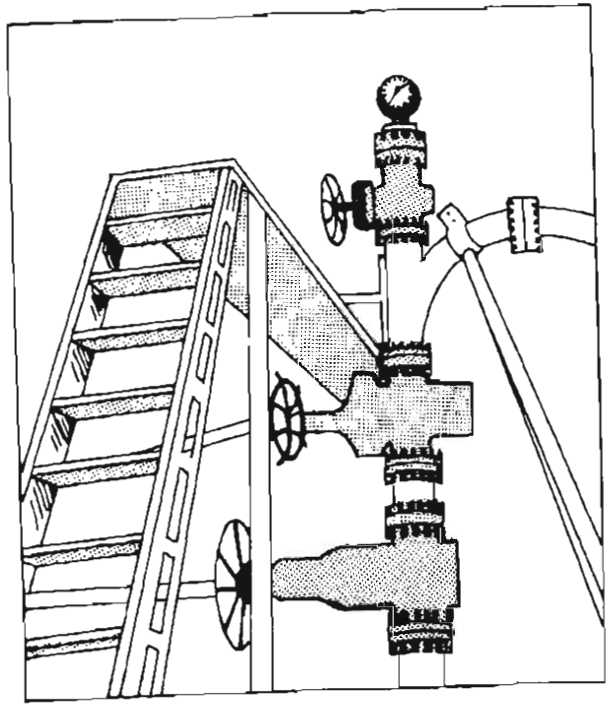
حفاری ـ برای حفر چاه از مته‌های دواری استفاده می‌کنند که‌کار آنها مانند کار مته‌های معمولی است (شکل ۴۴) . این مته‌ها در وسط دگلهای حفاری پولادین‌که بیش از۴۰ متر ارتفاع دارند، قرارگرفته‌اند وبه وسیلهٔ موتور- های بسیارقوی می‌گردند وزمین را حفر می‌کنند . برای بیرون آوردن خاك و خرده سنگهای تراشیده شده ، از دوغاب مخصوصی که از گل و آب و برخی‌مواد شیمیایی‌تهیه می‌شود وآن راگل‌حفاری می‌گویند استفاده می‌کنند. این‌گل‌حفاری ازدرون لوله‌ای‌که به‌سر مته مربوط است به



شکل ۴۴

درون‌چاه واردمی‌شود وخرده‌سنگها راباخودحمل‌می‌کند وازخارج لوله بیرون می‌آید. وزن مخصوص‌گل‌حفاری طوری است‌که خرده سنگها در آن شناور می‌مانند . گل حفاری علاوه بر بیرون کشیدن خرده سنگها از چاه ، فایده های دیگری هم دارد ، از جمله آنکه سر مته را خنك نگه می‌دارد و در اثر فشاری‌که بردیوارهٔ چاه وارد می‌آورد از ریزش آن جلوگیری ، و بدنهٔ آن را اندود می‌کند ، وتا حدی مانع فوران نفت نیز می‌شود .

هنگام حفر چاه نصب شیر پیچ (شکل ۴۵) بر روی دهانهٔ چاه



شکل ۴۵

khosro۱۹۵۲

ضروری است ، زیرا چنانچه مته ناگهان با لایه‌ای برخوردکندکه نفت یاگاز پرفشاری در آن باشد ، نفت و یا گاز از چاه فوران می‌کند ودر این هنگام با کمك شیر پیچ می‌توان در چاه را بسته و مانع طغیان آن شد .

وقتی‌که مته به لایهٔ نفت دار نزدیك می‌شود ، حبابهای گاز وآثارنفت درگل‌حفاری ظاهرمی‌شود. دراین موقع وزن مخصوص گل حفاری را زیاد می‌کنند تا ازخروج گاز جلوگیری شود وسپس با اندازه‌گیری پی درپی فشار گاز و احتیاط کامل اعمال بعدی را انجام می‌دهند. سپس‌لوله‌ای به‌درون چاه می‌فرستندکه سرآن منافذ متعددی دارد و از منافذ این لوله نفت در آن راه می‌یابد . در این حال اگر فشار زیاد باشد، نفت خود بخود وگرنه به‌کمك تلمبه از چاه خارج می‌شود .

در سالهای اخیر حفاری در زیر دریا نیز توسعهٔ زیادی‌یافته است .

گازهای طبیعی ـ دانستیم‌که در منابع نفتی همیشه مقداری گاز وجود دارد . این‌گازها یا در بالای نفت قرار دارند ویا درآن حل شده‌اند . به همین دلیل نفت خامی را که از چاه بیرون می‌آید ابتدا به‌دستگاه تفکیك می‌برند وگازهای مزبور را از آن جدا می‌کنند . گازهای طبیعی نفت مخلوطی از ئیدروکربورهای سبك مانند: متان ، اتان، پروپان، بوتان، پنتان وحتی ئیدروکربورهای ردیف بالاتر است، ولی‌قسمت عمدهٔ آنهاگاز متان می‌باشد. غالباً نیتروژن وانیدریدکربنیك وگاهی سولفور ئیدروژن وهلیم (نفتهای ایران و امریکا) نیز در آنها وجود دارد . به وسیلهٔ سرد کردن و تراکم گازهای مزبور ، ئیدروکربورهای پروپان ، بوتان ، پنتان وغیره را ازآن جدا می‌سازند و بقیه را به عنوان سوخت درکوره‌های صنعتی یا درشهرها بکار می‌برند. مخلوطی ازئیدروکربورهای بوتان و پنتان و ئیدروکربورهای ردیف بالاتر که به طریق فوق از گازطبیعی بدست می‌آید، مایع فراری است‌که‌آن را بنزین طبیعی یا بنزین سبك می‌نامند .

مقدار زیادی ازگاز طبیعی امروز به مصرف تهیهٔ دوده می‌رسد . دوده در صنایع لاستیك‌سازی، رنگ سازی و باطری خشك وکاغذ کاربن به‌مقدار زیاد مصرف می‌شود. تهیهٔ دوده ازگاز طبیعی به دوطریق انجام می‌شود :

الف ـ به وسیلهٔ احتراق ناقص با هوای محدود :

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow C + 2H_2O$$
(هوا)

ب ـ به وسیلهٔ تجزیه در دمای ۱۲۰۰° :

$$CH_4 \longrightarrow C + 2H_2$$

گاز طبیعی منبع خوبی نیز برای تهیهٔ ئیدروژن می‌باشد. برای این‌کار، آن را با بخارآب در دمای ۴۵۰° از روی کاتالیزورعبور می‌دهند :

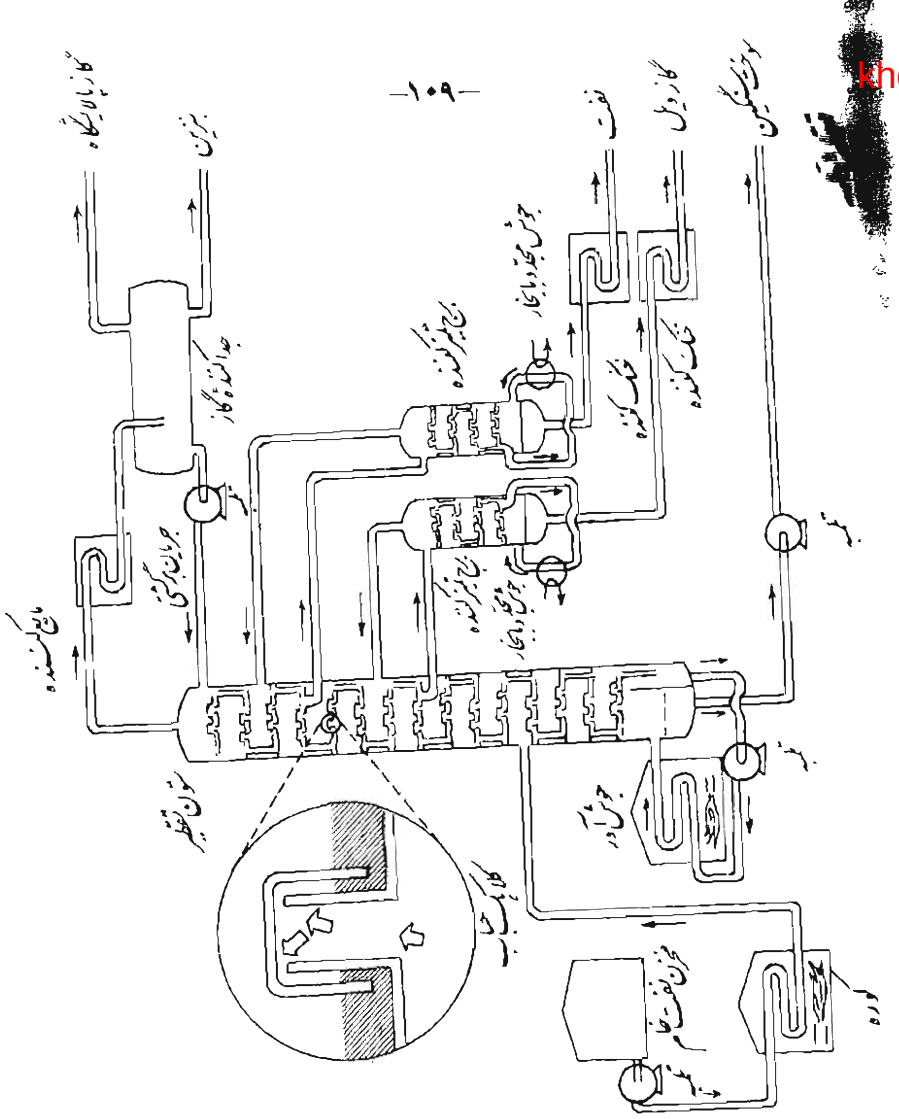
$$CH_4 + H_2O \xrightarrow[450^\circ]{Ni} CO + 3H_2$$

khosro۱۹۵۲

پالایش نفت ـ پالایش نفت مجموعهٔ عملیاتی است که به‌وسیلهٔ آنها بسیاری از مواد گوناگون مانند بنزین، نفت سفید، گازویل، قیر، گریس و غیره از نفت خام بدست می‌آید. عملیات عمدهٔ پالایش را به سه دستهٔ اساسی می‌توان تقسیم کرد: عمل جداکردن، عمل تبدیل وعمل اصلاح مواد.

۱ـ جداکردن ـ گفتیم که نفت خام از ئیدروکربور های گوناگون تشکیل شده است. برای اینکه بتوانیم از آنها استفاده کنیم بایدآنهارا ازهم جداکنیم. جداکردن موادی‌که باهم مخلوط هستند به طرق مختلف امکان پذیر است. در مورد جداکردن مواد نفتی از یکدیگر بیشتر از راه تقطیر وگاهی نیز به‌وسیلهٔ جذب برخی ازآنها توسط یك مادهٔ دیگر عمل می‌کنند. می‌دانیم که تقطیر یعنی تبخیر یك مایع ودوباره سردکردن وتبدیل‌آن بخار به صورت مایع می‌باشد؛ ونیز می‌دانیم‌که هرمادهٔ خالص شیمیایی‌نقطهٔ جوش ثابتی دارد. پس هرگاه مخلوط چند مایع را تبخیر و دوباره آنها راسرد کنیم، هریك در دمای معینی مایع می‌شوند که در این صورت با استفاده از ستونهای مخصوص به نام ستون تقطیر، می‌توان مواد فرارتر را ازمواد دیرجوشتر جداکرد. چنین عملی را تقطیرتدریجی یا تقطیر جزء بجزء می‌نامند.

در تقطیر نفت، نفت خام را در دستگاهی حرارت می‌دهند وسپس‌آن را وارد برج تقطیر می‌کنند. در قسمتهای مختلف برج، اجزای مختلف برحسب نقطهٔ جوششان به صورت مایع درآمده از برج خارج می‌شوند (شکل ۴۶).



شکل ۴۶

موادی‌که از تقطیر نفت بدست می‌آیند بترتیب عبارتند از :

۱ـ تا صفر درجه گازهای سبك .

۲ـ ازحدود ۰ تاحدود ۲۰۰درجهٔ سانتیگراد، گازولین حاصل می‌شود که مجموعهٔ ئیدروکربورهایی از $C_۴$ تا $C_{۱۲}$ می‌باشد . ترکیبات ساده‌تر آن به اسم اتر نفت به‌عنوان حلال وبقیه به‌صورت بنزین هواپیما وبنزین موتورهای انفجاری مصرف می‌شود .

۳ ـ از حدود ۱۷۰ تا حدود ۲۷۵ درجهٔ سانتیگراد نفت سفید بدست می‌آید که ئیدروکربورهایی هستند از $C_{۱۱}$ تا $C_{۱۸}$ و برای چراغها و بخاریها وسوخت جت مصرف می‌شود .

۴ ـ از حدود ۲۵۰ تا حدود ۳۵۰ درجهٔ سانتیگراد نفت گاز (گازویل) بدست می‌آید که ئیدروکربورهایی از $C_{۱۷}$ به بالا هستند و در ماشینهای دیزل ، تراکتور، کشتی وکوره‌های صنعتی مصرف می‌شود .

چون در درجات حرارت بالاتر ئیدروکربورها تجزیه می‌شوند ، آنچه راکه از عمل بالا باقی می‌ماند و به مازوت موسوم است ، در خلأ تقطیر می‌کنند و در نتیجه موادی برای تهیهٔ انواع روغن ماشین ، وازلین ، پارافین ومانند آنها بدست می‌آورند .

منظور ازتقطیر درخلأ ، تقطیر درظرفی است که تقریباً خالی از هوا باشد . تقطیر درخلأ دوفایده دارد : یکی‌آنکه چون‌گرمای کمتری برای تبخیر مواد نفتی لازم است ، سوخت کمتری مصرف می‌شود . دیگر آنکه چون نفت از این راه در دمای کمتری بجوش می‌آید ، ساختمان مولکولی اجزای آن خرد نمی‌شود .

khosro۱۹۵۲

۲ـ تبدیل ـ پس از پیدایش صنعت نفت تا مدتها پالایش نفت منحصر به همان روش تقطیر و ازهم جدا کردن مواد مختلف بود . اما مقدار مورد احتیاج بعضی از مواد نفتی مانند بنزین روز‌بروز زیاد می‌شد و مقدار بنزینی که بطورطبیعی درنفت خام وجود داشت تکافوی این احتیاج را نمی‌کرد . ضمناً کم‌کم معلوم شدکه بر اثر حرارت ، ساختمان مولکول برخی از مواد نفتی در هم شکسته شده و می‌توان آنها را از نوعی به نوع دیگر تبدیل کرد . امروز درصنعت نفت مواد نسبتاً سنگین نفتی را دراثر حرارت بدون کاتالیزور و یا به کمك کاتالیزور به مواد دیگری تبدیل می‌کنند که قسمت عمدهٔ آنها مواد سبکتری هستند و این عمل را کراکینگ می‌نامند . درعمل‌کراکینگ مولکولهای مواد به اجزای‌کوچکتری تجزیه می‌شوند و مقداری ازآنها مجدداً باهم ترکیب شده واجزای سنگین‌تری‌بوجود می‌آورند. واکنشهایی‌که به‌هنگام عمل‌کراکینگ بوقوع می‌پیوندد بسیار متنوع و پیچیده است و از هرئیدروکربوری ممکن است مواد مختلف تولید شود که نوع آنها بستگی به درجهٔ حرارت ، فشار و (اگر در مقابل کاتالیزور باشد) جنس کاتالیزور مصرف‌شده دارد. شکستن زنجیر یك مولکول ئیدروکربورسیرشده از هرجای آن امکان پذیر است و اجزای شکسته شده ممکن است ئیدروکربور سیر نشده و یا ئیدروژن باشد . مهمترین واکنشهای شیمیایی که در عمل کراکینگ بوقوع می‌پیوندند عبارتند از :

$$C_nH_{۲n+۲} \longrightarrow C_nH_{۲n} + H_۲$$

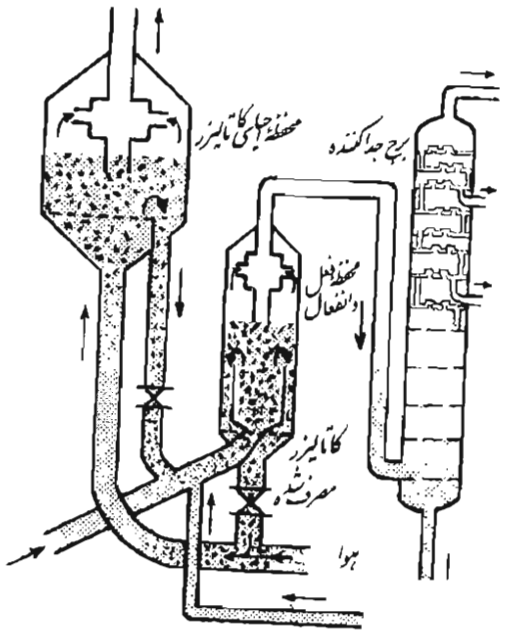
$$C_{(n+m)}H_{۲(n+m)+۲} \longrightarrow C_nH_{۲n} + C_mH_{۲m+۲}$$

khosro۱۹۵۲

انرژی لازم برای گسستن پیوند C—C کمتر از C—H و استحکام هردوآنها کمتر از پیوند C=C است (به صفحات ۵۶ و ۸۷ رجوع شود) .

از این رو وقتی که مولکول یك ئیدروکربور سیر شده شکسته می‌شود ، ئیدروژن و ئیدروکربور سیر نشده از آن بدست می‌آید .

پس‌ازشکسته شدن‌مولکول ممکن‌است بعضی‌از ئیدروکربور-های سیرنشدهٔ حاصل ازآن باهم ترکیب شوند ومولکولهای بزرگی از نوع ئیدروکربورهای زنجیری یا حلقوی بوجود آورند . در عمل کراکینگ ، حرارت بیشتر موجب تسریع عمل کراکینگ می‌شود و فشار بیشتر موجب تراکم و تشکیل مولکولهای بزرگتری می‌شود . طول زمان‌عمل نیزدرنوع وکیفیت محصولات مؤثر می‌باشد . اگر مدت زمان عمل کراکینگ نسبتاً طولانی باشد، مجال تجزیه بیشتر است و احتمال تبدیل ئیدرو-کربورها به کربن و ئیدروژن بیشتر می-شود .



شکل ۴۷

کراکینگ اگر فقط به وسیلهٔ حرارت انجام شود ، عمل را کراکینگ حرارتی و اگر به کمك کاتالیزور انجام شود ، آن را کراکینگ کاتالیزوری می‌نامند . درکراکینگ‌کاتالیزوری عمل در دما و فشار کمتری انجام می‌شود و کاتالیزور معمولا مخلوطی از سیلیس و اکسید آلومینیم است . پس در عمل‌کراکینگ بطورکلی برخی از مواد نسبتاً سنگین نفت تجزیه شده و از آن مواد سبکتر و سنگین تر از خود مادهٔ اولیه بوجود می‌آید . اما چون منظور از تبدیل ، تهیهٔ مواد مرغوبتر وگرانبهاتر است، عملا سعی می‌شودکه با تنظیم عوامل مؤثر ، کار تبدیل طوری صورت گیرد که از یك طرف مادهٔ مرغوب و مورد نظر مثلا بنزین بیشتر حاصل شود و از طرف دیگر مواد خیلی سبك وخیلی سنگین‌که هردوکم مصرف ترند کمتربوجودآید. مواد سبك‌گازی شکلی‌که ازعمل‌کراکینگ‌بدست می‌آید منبع سرشاری ازاولفینها وئیدروکربورهای‌سبك است‌که در صنایع پتروشیمی مورد استعمال فراوان دارند .

تبدیل مواد علاوه برعمل‌کراکینگ به وسیلهٔ اعمال‌دیگری از جمله پولیمریزاسیون و الکیلاسیون نیز انجام می‌گیرد . اعمال پولیمریزاسیون والکیلاسیون عکس عمل‌کراکینگ می‌باشند . یعنی به وسیلهٔ این اعمال از مولکولهای‌کوچکتر، مولکولهای بزرگتری بدست می‌آید. مثلا با پولیمریزاسیون دومولکول ازیك نوع ئیدرو-کربور سیرنشده مانند بوتن C_4H_8 به کمك کاتالیزور و در حرارت زیاد، یك‌مولکول‌اکتن C_8H_{16} تولیدمی‌شودکه با عمل‌ئیدروژناسیون می‌توان‌آن را به‌یك ئیدروکربورسیرشده مانند اکتان C_8H_{18} تبدیل

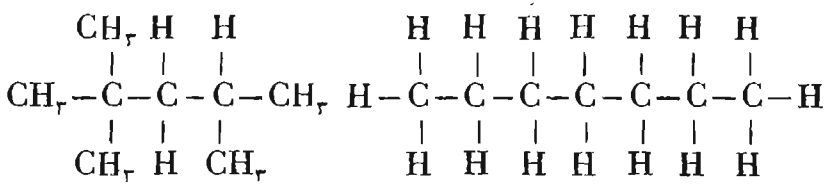
khosro۱۳۵۲

کرد . اسید فسفریك ، اسید سولفوریك و سیلیکات آلومینیم کاتالیزورهای پولیمریزاسیون ئیدروکربورهای سیر نشده هستند. در عمل الکیلاسیون یك ئیدروکربور سیر نشده مانند بوتن با یك ئیدروکربور سیر شده مانند ایزوبوتان به‌کمك کاتالیزور که معمولا اسیدسولفوریك است ترکیب می‌شود و ئیدروکربور سیر شده مانند ایزواکتان بدست می‌آید .

بنابراین گازهایی که از تقطیر یا از چاههای نفت بدست می‌آیند و همچنین گازهایی که از عمل کراکینگ حاصل می‌شوند با اعمال مزبور به مواد مفید و پرارزشی تبدیل می‌شوند . امروز در پالایشگاهها به همین طرق بهترین نوع بنزین را تهیه می‌کنند .

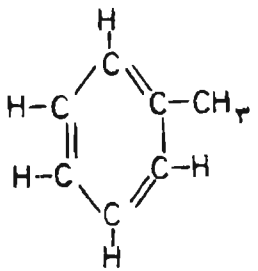
اصلاح فراورده‌های نفتی ـ بنزین یا مواد نفتی دیگری که ازراه تقطیروغیره بدست می‌آیند کاملا آمادهٔ مصرف نیستند ونقایصی دارند. برای رفع این نقایص باید درآنها تغییراتی داده شود. برای اصلاح فراورده‌های نفتی اولا مواد زاید و زیان آوری که احتمالا درآنها باقی مانده وموجب تغییر رنگ وبوودیگر خواص آنها می‌باشدگرفته می‌شود. ثانیاً با اضافه‌کردن مواد یاترکیبات دیگر نفتی آنها را برای مصرف مورد نظر آماده می‌کنند . مثلا گاز سولفور ئیدروژن و مواد صمغی از جملهٔ موادی هستند که وجود آنها در فراورده‌های نفتی ، زیان‌آور وموجب تغییر بو و رنگ آنها نیزمی‌شود . به همین دلیل فراورده‌های نفتی را پس‌از تولید، برای‌گرفتن سولفور ئیدروژن آن با مواد قلیایی و برای گرفتن مواد صمغی و فضولات‌آن با اسید سولفوریك شست وشو می‌دهند .

بنزین مرغوب ـ گازولین که ماآن را بنزین[1] می‌نامیم مایعی است بیرنگ وآتشگیرکه بطورعمده درماشینهای درونسوز مصرف می‌شود. قبل از اختراع ماشینهای درونسوزاین ماده ارزش ومورد استعمال چندانی‌نداشت ولی باتوسعهٔ اینگونه ماشینها مصرف بنزین بقدری زیاد شد که دیگر تقطیر مستقیم نفت برای تهیهٔ بنزین مورد احتیاج ، کافی نبود و روشهای دیگری برای تهیهٔ آن متداول‌گردید. بنزین مخلوطی ازصدها ئیدروکربورگوناگون است که عدهٔ اتمهای کربن مولکول‌آنها بین ۴ تا ۱۲ می‌باشد. این ئیدروکربورها بیشتر از نوع ئیدروکربورهای سیر شدهٔ زنجیری یا حلقوی بی‌شاخه یا شاخه دار می‌باشند . ئیدروکربورهای حلقوی و زنجیری سیر نشده نیز درآنها یافت می‌شود. نمونه‌هایی ازمولکول این ئیدروکربورها در زیر دیده می‌شود :

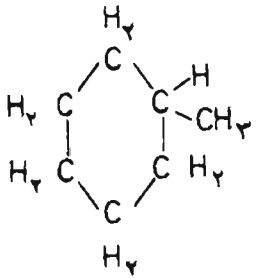


ایزواکتان یا ۲،۲،۴ـتری‌متیل‌پنتان

هپتان



تولوئن



متیل سیکلوهگزان

۱ـ کلمهٔ بنزین‌که در فارسی معادل گازولین بکار برده می‌شود ، نباید با نام بنزن که نام ترکیبی به فرمول C_6H_6 است اشتباه شود .

khosro۱۹۵۲

پس بنزین بسته به اینکه بیشتر ازچه اجزایی تشکیل شده باشد انواع مختلف داردکه همهٔ آنها از نظر سوختن یکسان نیستند .

می‌دانیم‌که در ماشینهای درونسوز مخلوط بخار بنزین و هوا درون استوانه، پس‌از فشرده شدن، به وسیلهٔ جرقهٔ الکتریك محترق می‌شود و انبساط گازهای حاصل موجب راندن پیستون می‌شود . چنانچه این‌عمل‌بطور یکنواخت انجام شود وانفجار بموقع صورت گیرد ، فشار بطور مداوم بر پیستونها وارد می‌آید و موتور خوب کار می‌کند ، ولی اگر مخلوط قابل احتراق در حین فشرده شدن یعنی زمانی که هنوز پیستون به نقطهٔ بازگشت نرسیده و بنا براین قبل از ایجاد جرقه بر اثر گرمای حاصل از تراکم منفجر شود ، ضربه‌های بی‌موقع و نامرتبی بر پیستون وارد می‌آید و از موتور صدای «غژغژ» یا «تق‌تق[1]» شنیده می‌شود . وقتی که موتور دچار «تق‌تق» می‌شود، بنزین بطور کامل نمی‌سوزد، قدرت موتور کاهش می‌یابد و زود فرسوده می‌شود. بنزین مرغوب آن است‌که به‌هنگام احتراق در موتور موجب «تق‌تق» نشود . ئیدروکربورهای شاخه‌دار مانند ایزواکتان و ئیدروکربورهای حلقوی سیر شده و همچنین ئیدروکربورهای معطر دیرتر وآرامتر می‌سوزند وبنابراین درموتور تق‌تق ایجاد نمی‌کنند، ولی برعکس ئیدروکربورهای زنجیری بی‌شاخه مانند هپتان احتراق زود و سریعی دارند و بنابراین سوخت خوبی بحساب نمی‌آیند .

میزان خاصیت «ضدتق‌تق» یك سوخت معین ازعدد اکتان آن مشخص می‌شود . عدد اکتان عددی است که بطور دلخواه برای ایزواکتان‌که سوخت خوبی‌است۱۰۰وبرای هپتان‌نرمال‌که سوخت بدی است صفر تعیین شده است . عدد اکتان هرسوخت دیگری با مقایسهٔ مخلوطی ازاین دوبه وسیلهٔ ماشین مخصوصی معین می‌شود. مثلا هرگاه اثر«تق‌تق» سوخت معینی بااثر «تق‌تق» مخلوط ۲۰حجم هپتان نرمال و۸۰ حجم ایزواکتان برابرباشد، عدد اکتان سوخت مزبور ۸۰ می‌باشد . واضح است که هرچه عدد اکتان یك سوخت بیشترباشد سوخت بهتری محسوب می‌شود. هنگامی‌که این قرارداد درمورد عدد اکتان بعمل می‌آمد سوختی بهتراز ایزواکتان شناخته نشده بود ، ولی امروز موادی بهتر از ایزواکتان تهیه شده است. بنابراین عدد اکتان‌آنها از۱۰۰ تجاوز می‌کند .

برای آنکه عدد اکتان بنزینهای معمولی را زیاد کنند ، یا مقداری ایزواکتان و ئیدروکربورهای حلقوی ویا مقداری‌تتراتیل سرب $(C_2H_5)_4Pb$ همراه با برموراتیلن[1] بدان می‌افزایند . بنزین هواپیما باید درجهٔ اکتان زیاد داشته باشد وهیچگونه مواد اولفینی که احتمال‌پولیمریزاسیون وایجاد موادصمغی‌برای‌آنها زیاد است، درآن نباشد. امروزبهترین‌بنزینها را از راه‌کراکینگ والکیلاسیون تهیه می‌کنند .

۱- اصطلاح«تق‌تق»درمقابل‌اصطلاح Knocking یا Detonation آورده شده است.

۱- برموراتیلن اثری، روی عدد اکتان ندارد . افزودن آن به خاطر جلوگیری از رسوب سرب برسیلندرهاست .

پتروشیمی ـ پتروشیمی صنعتی است که به وسیلهٔ آن از مواد نفتی مواد شیمیایی گوناگون فراهم می‌شود . می‌دانیم که بسیاری ازمواد مورد احتیاج زندگی روزانهٔ ما ازموادآلی است وبسیاری از این مواد امروز مصنوعاً ساخته می‌شود . نفت یکی از منابع بزرگ تهیهٔ این مواد می‌باشد . در نفت انواع ئیدروکربورهای مختلف وجود دارد وازآنها انواع ئیدروکربورهای دیگر را نیزاز طریق کراکینگ و الکیلاسیون و غیره می‌توان بدست آورد . به وسیلهٔ هالوژناسیون، ئیدروژناسیون ، سولفوناسیون، نیتراسیون و اکسیداسیون ایجاد عوامل‌مختلف دراین ترکیبات امکان‌پذیراست؛ بنابراین با این اعمال واعمال شیمیایی‌دیگری مانند پولیمریزاسیون و تراکم می‌توان از مواد نفتی ، مـوادی از قبیل پلاستیکها ، نایلونها ، الیاف مصنوعی، داروهای گندزدا وحشره‌کش وهمچنین الکل ، گلیسرین ، شامپو ، کرمها و لوسیونهای زیبایی و انواع داروهای دیگر وبالاخره بسیاری مواد رنگی، مواد منفجره ، مواد پاك‌کننده، کودهای شیمیایی وبسیاری مواد دیگرحتی مواد غذایی را تهیه کرد . در این کتاب در موارد مختلف ازتهیهٔ این مواد بحث می‌شود .

نفت ایران ـ دارسی که ازمعدن طلای Mount – Morgan افریقا ثروت بسیاری اندوخته بود به فکر استخراج نفت افتاد . او درتاریخ خوانده‌بودکه مردم جنوب‌ایران درزمان فینیقیها زورقهای خود را با مادهٔ سیاهی غیرقابل نفوذ می‌کرده‌اند ونیز شنیده بودکه

khosro۱۹۵۲

درزمان قدیم درجنوب ایران آتشکده‌های طبیعی‌وجود داشته است. دارسی که یك مهندس معدن بود دریافت که در جنوب ایران معادن نفت وجود دارد ؛ به همین دلیل به ایران آمد و در سال ۱۹۰۱ از مظفرالدین‌شاه امتیازاستخراج نفت رابدست آورد. دارسی بسهولت به مقصود نرسید . پس‌از صرف هزینه های بسیار در سال ۱۹۰۸ اولین چاه نفت در میدان نفتون مسجد سلیمان در عمق ۳۶۰ متربه نفت رسید . منافعی که از این راه عاید شد ، بقدری بود که فقط عوارض مختصری که به آن تعلق گرفت چرخهـای اقتصاد یك امپراتوری بزرگ را در مدت یك قرن براه انداخت .

تمرین

۱ـ چرا نفت نقطهٔ جوش ثابت ندارد ؟

۲ـ آیاممکن است اجزای‌تشکیل دهندهٔ نفت رابایك فرمول مولکولی نشان داد ؟

۳ـ معادله‌های شیمیایی چند واکنش‌کراکینگ ئیدروکربور $C_{۱۲}H_{۲۶}$ را بنویسید .

۴ـ بین‌عمل‌کراکینگ وتقطیرنفت چه‌شباهت‌وچه تفاوتی‌موجوداست؟

۵ـ چگونه می‌توان بنزین‌تهیه شده از راه‌کراکینگ را ازبنزین حاصل از تقطیر مستقیم نفت تمیز داد؟

۶ـ چرا ئیدروکربورهای اتیلنی حاصل از کراکینگ در جریان عمل کراکینگ تجزیه نمی‌شوند ؟

۷ـ جداکردن محصولات‌کراکینگ نفت‌که در دماهای زیاد تولید می‌شوند، دشوارترازجداکردن محصولات‌کراکینگ دردماهای پایین است. چرا؟

khosro۱۲۰۹۵۲

۸ـ عدد اکتانی چیست وچگونه می‌توان آن را زیادکرد ؟

۹ـ چرا تقطیرمازوت را در فشارکم انجام می‌دهند ؟

۱۰ـ کدامیك از گازهای حاصل از کراکینگ نفت را می‌توان برای تهیهٔ این الکلها بکاربرد :

$(CH_3)_3COH$ ، $CH_3-CHOH-CH_3$ ، C_2H_5OH

۱۱ـ برای سادگی در محاسبات فرض می‌کنیم که بنزین مخلوطی از ایزومرهای هپتان است . اولا بخار بنزین و هوا را به چه نسبت حجمی در موتورهای درونسوز وارد کنیم تا عمل سوختن کامل انجام گیرد ؟ ثانیاً برای سوختن کامل یك گرم بنزین چند لیتر هوا لازم است ؟

۱۲ـ

khosro۱۹۵۲

فصل چهارم

ئیدروکربورهای استیلنی

(آلکینها یا آلسینها)[۱]

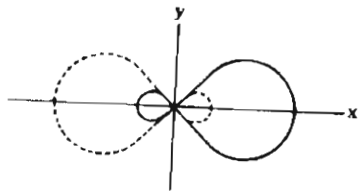
سردستهٔ ئیدروکربورهای استیلنی ، استیلن (C_2H_2) است . بین دوکربن این‌ئیدروکربورها یك پیوند سه‌گانه (≡) موجود است و بنابراین دو اتم ئیدروژن کمتر از ئیدروکربورهای اتیلنی دارند . این ئیدروکربورهانیزردیف متشابه‌التر کیب‌تشکیل‌می‌دهندکه فرمول عمومی‌آنها C_nH_{2n-2} است .

پیوند سه گانهٔ ئیدروکربورهای استیلنی ـ پیوند سه گانه‌ای که دراین ترکیبات وجود دارد، درحقیقت یك پیوند σ ودوپیوند π می‌باشد، بدین ترتیب‌که ازیك اربیتال s وفقط یك اربیتال p در هراتم‌کربن هیبریدی حاصل می‌شود که اربیتالهای sp^1 نامیده می‌شوند (شکل ۴۸). بنابراین از هر اتم‌کربن دواربیتال p می‌ماند (شکل ۴۹). این دواربیتال p با دواربیتال p از اتم‌کربن دیگر تشکیل دو پیوند π می‌دهندکه در دوصفحهٔ عمود برهم قراردارند (شکل ۵۰) . از اربیتال sp^1 یك‌کربن با اربیتال sp^1 کربن دیگر یك پیوند محکم σ نیزحاصل می‌شود. بنابراین پیوند سه‌گانهٔ بین دواتم‌کربن مولکول استیلن به‌صورت یك پیوند σ ودوپیوند π که‌آن را به‌صورت غلافی

۱- Alkynes یا Alcynes .

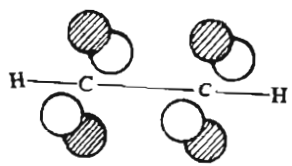
khosro۱۹۵۲

درمیان گرفته‌اند، می‌باشد .

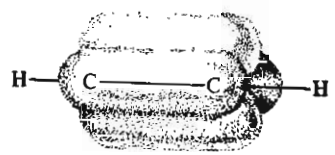


هیبرید sp^1

شکل ۴۸



شکل ۴۹



شکل ۵۰

قدرت این پیوند ۱۹۰/۵kcal وطول آن ۱/۲۱Å می‌باشد .

نامگذاری ـ نامگذاری این ئیدروکربورها مانند ئیدروکربورهای سیر شده است، منتهی به‌جای لفظ «ane» لفظ «yne» را بکار می‌برند .

اتین (استیلن)	$H-C\equiv C-H$
پروپین (آلیلن)	$CH_3-C\equiv CH$
بوتین ـ۱	$CH_3-CH_2-C\equiv CH$
بوتین ـ۲	$CH_3-C\equiv C-CH_3$

ایزومری ـ عدهٔ ایزومرهای آنها بیش از عدهٔ ایزومرهای ئیدروکربورهای سیر شده و مانند ئیدروکربورهای اتیلنی است . باید دانست که ئیدروکربورهای دو اتیلنی نیز فرمول عمومیشان

C_nH_{2n-2} است و بنابراین با این دسته ئیدروکربورها نیز ایزومر می‌باشند .

مثلاً $CH_2=C=CH_2$ (پروپادین) ایزومر allylene : $CH_3-C\equiv CH$ است .

خواص فیزیکی ـ تا C_4 گازی شکل واز C_4 تا C_{15} مایع و بقیه جامدند .

خواص شیمیایی ـ اولاً : خواص عمومی پیوند سه گانه (≡) ـ میل‌جذب این ئیدروکربورها برای عناصر وبنیانها بیشتر از ئیدروکربورهای اتیلنی است .

۱ـ با ئیدروژن ترکیب شده به ئیدروکربور اتیلنی یا سیرشده تبدیل می‌شوند .

$$R-C\equiv C-H+2H\longrightarrow RCH=CH_2$$
$$R-C\equiv C-H+4H\longrightarrow R-CH_2-CH_3$$

۲ـ با هالوژنها و ئیدراسیدهای هالوژن‌دار نیز ترکیبات اضافی می‌دهند .

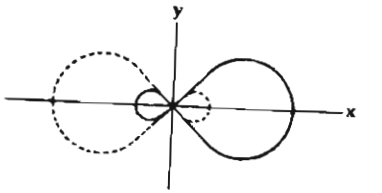
$$R-C\equiv C-H+2Br_2\longrightarrow R-CBr_2-CHBr_2$$
$$R-C\equiv C-H+2HBr\longrightarrow R-CBr_2-CH_3$$

۳ـ باآب به‌کمك اسیدسولفوریك ویك نمك دوظرفیتی جیوه جمع می‌شوند و ستن می‌دهند .

$$R-C\equiv C-H+H_2O\longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

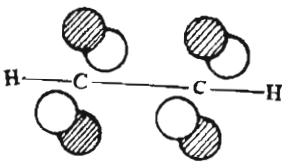
khosro۱۹۵۲

درمیان گرفته‌اند، می‌باشد .

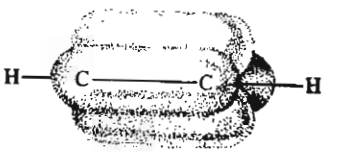


هیبرید sp^1

شکل ۴۸



شکل ۴۹



شکل ۵۰

قدرت این پیوند 190/5kcal وطول آن 1/21Å می‌باشد .

نامگذاری ـ نامگذاری این ئیدروکربورها مانند ئیدروکربور-های سیر شده است، منتهی به‌جای لفظ «ane» لفظ «yne» را بکار می‌برند .

اتین (استیلن)	$H-C\equiv C-H$
پروپین (آلیلن)	$CH_3-C\equiv CH$
بوتین ـ۱	$CH_3-CH_2-C\equiv CH$
بوتین ـ۲	$CH_3-C\equiv C-CH_3$

ایزومری ـ عدهٔ ایزومرهای آنها بیش از عدهٔ ایزومرهای ئیدروکربورهای سیر شده و مانند **ئیدروکربورهای اتیلنی** است . باید دانست که ئیدروکربورهای **دو اتیلنی** نیز **فرمول عمومیشان**

C_nH_{2n-2} است و بنابراین با این دسته ئیدروکربورها نیز ایزومر می‌باشند .

مثلاً $CH_2=C=CH_2$ (پروپادین) ایزومر allylene : $CH_3-C\equiv CH$ است .

خواص فیزیکی ـ تا C_4 گازی شکل واز C_4 تا C_{15} مایع و بقیه جامدند .

خواص شیمیایی ـ اولاً : خواص عمومی پیوند سه گانه (≡) ـ میل‌جذب این ئیدروکربورها برای عناصر وبنیانها بیشتر از ئیدروکربورهای اتیلنی است .

۱ـ با ئیدروژن ترکیب شده به ئیدروکربور اتیلنی یا سیرشده تبدیل می‌شوند .

$$R-C\equiv C-H+2H\longrightarrow RCH=CH_2$$
$$R-C\equiv C-H+4H\longrightarrow R-CH_2-CH_3$$

۲ـ با هالوژنها و ئیدراسیدهای هالوژن‌دار نیز ترکیبات اضافی می‌دهند .

$$R-C\equiv C-H+2Br_2\longrightarrow R-CBr_2-CHBr_2$$
$$R-C\equiv C-H+2HBr\longrightarrow R-CBr_2-CH_3$$

۳ـ باآب به‌کمك اسیدسولفوریك ویك نمك دوظرفیتی جیوه جمع می‌شوند و ستن می‌دهند .

$$R-C\equiv C-H+H_2O\longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

khosro۱۹۵۲

ثانیاً: خواص مربوط به محل پیوند سه‌گانه (≡)-ئیدروکربورهای استیلنی را به دو دستهٔ $R-C\equiv C-H$ و $R-C\equiv C-R'$ می‌توان تقسیم کرد. از دستهٔ اول خود استیلن را می‌توان یادکرد.

دستهٔ اول دارای ئیدروژنهایی هستند که با فلزات قابل استخلافند. مثلا بامحلول کلرورکوئیوروامونیاکی ترکیبی به‌صورت $RC\equiv C-Cu$ حاصل می‌شود.

استیلن $C_2H_2=۲۶$

وجود در طبیعت ـ در طبیعت موجود نیست ولی از سوختن ناقص مواد آلی مثلا نفت بدست می‌آید.

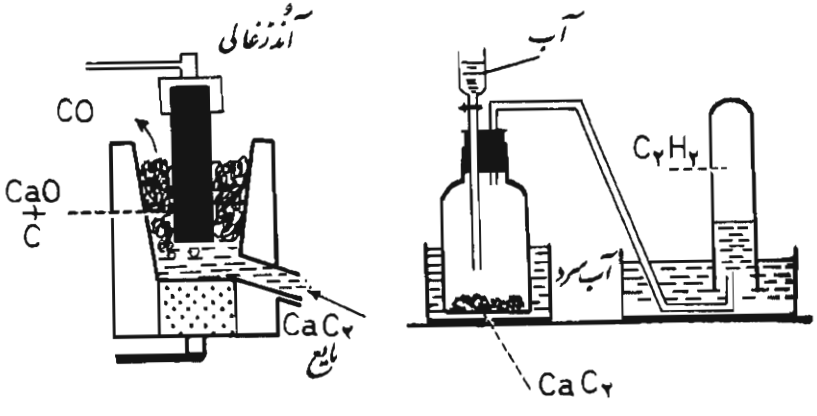
خواص فیزیکی ـ گازی است بیرنگ، ازهوا سبکتراست، خالصش بدبو نیست ولی‌ناخالصش بوی سیرمی‌دهد (به علت وجود PH_3). به مقدارکم درآب حل می‌شود ودر استون بخوبی محلول است، بطوری‌که در تجارت برای حمل ونقل‌آن ازمحلول استیلن در استون که تحت فشار $10kg/cm^2$ در ظرفهای فولادی قرار گرفته است، استفاده می‌شود. استیلن بسهولت مایع می‌شود ولی مایع‌آن با کمترین ضربه منفجر می‌گردد و بدین جهت آن را نباید مایع کرد.

طرز تهیه ـ از اثر آب برکربور کلسیم که بهتر است استیلورکلسیم نامیده شود، بدست می‌آورند (شکل ۵۱).

کربورکلسیم از واکنش زغال‌کك و اکسیدکلسیم در کورهٔ الکتریك بدست می‌آید (شکل ۵۲).

$$CaO+3C\longrightarrow CaC_2+CO$$

$$CaC_2+2H_2O\longrightarrow C_2H_2+Ca(OH)_2$$



شکل ۵۱

شکل ۵۲

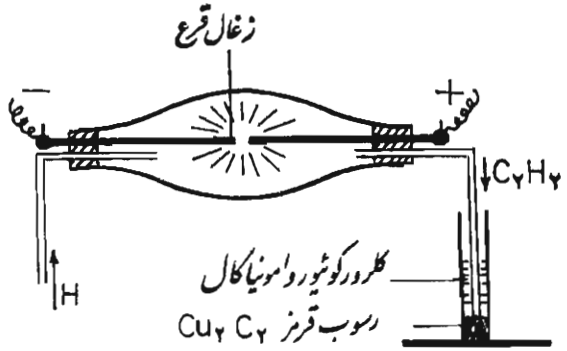
برای از بین بردن گازهای بد بو مانند PH_3 و H_2S که از تجزیهٔ فسفورها وسولفورهای موجود درکربورکلسیم‌بدست‌می‌آید، باید گازها را از ظرف پراز محلول سولفات مس عبور داد.

امروزه استیلن‌را ازمتان‌نیزکه درگازهای طبیعی‌وجود دارد، به روش کراکینگ حرارتی (در حدود ۱۵۰۰°C) تهیه می‌کنند:

$$2CH_4\longrightarrow C_2H_2+3H_2$$

سنتز استیلنـ برتلو در حباب شیشه‌ای ودر جریان H بین دو قطب زغال تخلیهٔ الکتریکی انجام داد و استیلن را بدست آورد (شکل ۵۳).

khosro۱۹۵۲



شکل ۵۳

نظر به اینکه استیلن با H_2 می‌تواند اتیلن و اتان تولیدکند و نیز ممکن است متراکم شده بنزن بدهد و بعلاوه با آن می‌توان الکل و الدئید و اسید استیك و بالاخره اغلب مواد آلی دیگر را ساخت، سنتز استیلن ازلحاظ علم شیمی اهمیت بسیار دارد .

خواص شیمیایی ـ ۱ـ استیلن فشرده وبخصوص مایع آن بر اثر ضربه منفجر می‌شود . علت این انفجار تجزیهٔ استیلن و تولید گرمای شدید و انبساط H تولید شده است .

$$C_2H_2 \longrightarrow 2C + H_2 + 58kcal$$

استیلن در هوا باشعلهٔ پردود می‌سوزد ومخلوطش با آن قابل انفجار است. گرمای سوختن ۲۶ گرم استیلن‌بیش ازگرمای سوختن ۲۴ گرم کربن و ۲ گرم ئیدروژن است ، زیرا انرژیی‌که در هنگام تشکیل شدنش در آن ذخیره شده در هنگام سوختن از آن خارج می‌شود .

$$C_2H_2 + \frac{5}{2}O_2 \longrightarrow 2CO_2 + H_2O + 317kcal$$

ازگرمای سوختن استیلن (بیش‌از ۳۰۰۰°) برای ذوب فلزات استفاده می‌کنند. اسباب این‌کار شالوموا‌ستیلن‌نام دارد (شکل۵۴)،

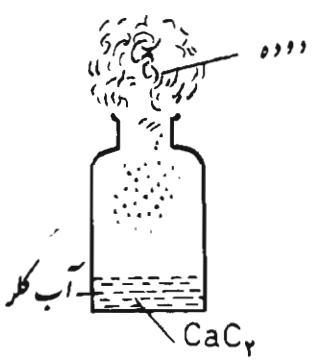
شکل ۵۴ ـ شالوبو

که شعلهٔ آن می‌تواند حتی آهن را در زیرآب ذوب کند، یا وسیلهٔ بریدن و جوش خوردن فولادگردد . از احتراق ناقص استیلن دودهٔ زیادی تولید می‌شود .

$$C_2H_2 + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow CO_2 + C + H_2O$$

درچراغهای مخصوص، ازسوختن ناقص استیلن برای تولید نور نیز استفاده می‌کنند .

۲ـ اثرکلر ـ مخلوط‌کردن استیلن وکلر خطرداردد، ولی اگر یك قطعه‌کربورکلسیم را درآب کلر بیندازند دوده بر می‌خیزد (شکل ۵۵) .



شکل ۵۵

$$C_2H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl + 2C + 102kcal$$

ولی‌استیلن باکلردرمقابل پنتاکلرورانتیموان $SbCl_5$ ترکیبات

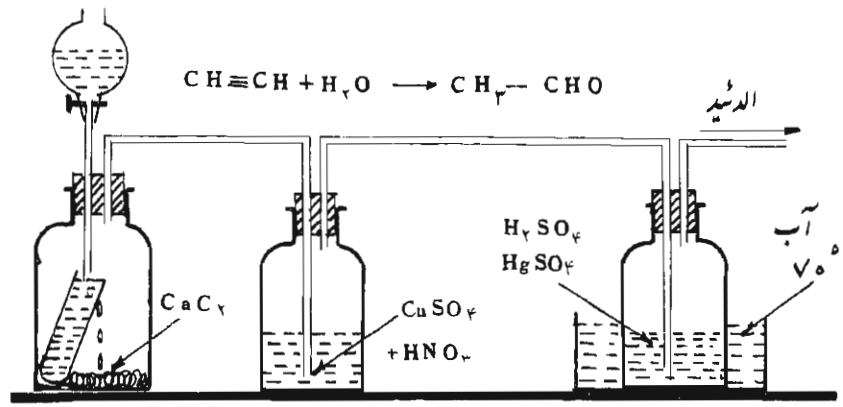
khosro۱۹۵۲

اضافی $C_2H_2Cl_2$ و $C_2H_2Cl_4$ تولید می‌کند .

۳ـ با ئیدروژن ترکیبات اضافی تولید می‌کند . در این عمل ابتدا اتیلن و سپس اتان تشکیل می‌شود . کاتالیزور عمل نیکل احیا شده است .

۴ـ استیلن بائیدراسیدهاترکیب می‌شود، مثلا با اسیدبرمیدریك HBr ، $CH_2=CHBr$ و بعد CH_3-CHBr_2 می‌دهد. ازترکیب آن با HCl ، $CH_2=CHCl$ کلروروینیل[1] بدست می‌آید که گازی شکل بوده ، بآسانی پولیمریزه می‌شود وپولیمرسنگینی به‌نام پولی کلرور وینیل ایجاد می‌کند که درصنعت پلاستیك سازی بکار می‌رود . پلاستیکهای حاصل از این ماده ، آتشگیر نیست ، شفاف و عایق خوبی نیز می‌باشد .

۵ ـ با آب در مجاورت کاتالیزور، ترکیب واستالدئید تولید



شکل ۵۶

۱ـ رادیکال ئیدروکربور سیر نشده $CH_2=CH-$ راوینیل می‌نامند.

می‌شود (شکل ۵۶) .

$$C_2H_2+H_2O\longrightarrow CH_3CHO$$

برای این منظورباید استیلن را از مخلوط اسید سولفوریك و سولفات مرکوریك که تا ۷۰° گرم شده عبور دهند.

چون از الدئید به وسیلهٔ احیا ، الکل وبه وسیلهٔ اکسید شدن، اسید می‌توان گرفت ، اهمیت استیلن در تهیهٔ مصنوعی مواد درك می‌شود .

۶ـ پیوند سه‌گانهٔ بین اتمهای کربن، پیوند اتمهای ئیدروژن‌با کربن راضعیف می‌کند وبه همین‌جهت اتمهای ئیدروژن درمولکول استیلن قابلیت استخلاف با فلزات را پیداکرده‌اند. مثلا اگر استیلن را در محلول امونیاکی کلرور کوئیورو وارد کنیم رسوب قرمز استیلورمس (Cu_2C_2) تولید می‌شود :

$$2[Cu(NH_3)_2]^+ + C_2H_2 \longrightarrow Cu_2C_2\downarrow + 2NH_4^+ + 2NH_3$$

در مورد نقره باید استیلن را در نیترات نقرهٔ امونیاکی وارد کرد تا رسوب سفید استیلور نقره (Ag_2C_2) تولید شود . پس دو محلول نیترات نقرهٔ امونیاکی و کلرور کوئیورو امونیاکی معرف استیلن هستند .

$$2[Ag(NH_3)_2]^+ + C_2H_2 \longrightarrow Ag_2C_2\downarrow + 2NH_4^+ + 2NH_3$$

۷ ـ **پولیمریزه شدن ـ** هرگاه استیلن را در لولهٔ خمیده‌ای گرم کنیم، ابتدا به علت گرما حجمش زیاد می‌شود، ولی بعدکم شده

khosro۱۹۵۲

شکل ۵۷- بالارفتن آب درلوله نشان می‌دهدکه حجم گاز درون آن کم شده است .

بنزن تولید می‌کند (شکل ۵۷) .

$$3C_2H_2 \longrightarrow C_6H_6$$

با اینکه درمجاورت زغال قرع و کلرور آلومینیم توانسته‌اند راندمان این عمل راتا ۶ درصد زیاد کنند ، به علت گرانی، این طریقه هنوز مورد توجه واقع نشده است .

پولیمریزه شدن استیلن اگر درمجاورت کلرور کوئیورو باشد وینیل استیلن حاصل می‌شودکه در ساختن کائوچوی مصنوعی از آن استفاده می‌شود .

$$2H-C\equiv C-H \longrightarrow CH_2=CH-C\equiv CH$$

وینیل استیلن

کائوچو

کائوچوی طبیعی به حالت خالص پولیمری است به فرمول کلی $(C_5H_8)_n$ که ازمایع شیری رنگی به‌نام لاتکس که شیرهٔ نوعی از درختان منطقهٔ حاره است بدست می‌آید . این ماده به حالت خالص خاصیت کش‌سانی دارد و آب در آن نفوذ نمی‌کند . کائوچو در قرن شانزدهم به وسیلهٔ کاشفان اسپانیایی و پرتغالی از امریکای جنوبی و مرکزی به اروپاآورده شد . کاشفان مزبور دیده بودندکه بومیهای امریکا از این ماده توپهای بازی درست می‌کنند وقایقهای

خود را باآن اندود می‌نمایند. بومیان شیرهٔ حاصل ازدرخت مزبور راکائوچویعنی «اشك درخت» می‌نامیدند واین‌نام بعداً برای ماده‌ای که ما امروزآن راکائوچو می‌نامیم بکار رفت .

کائوچو در لاتکس به صورت محلول کلوئید وجود دارد . اضافه‌کردن کمی اسید استیك به لاتکس موجب انعقاد آن می‌شود و مادهٔ چسبنده از آن جدا می‌گردد . این مادهٔ منعقد شده را بین غلطکهایی می‌فشرند وسپس خشك می‌کنند. مادهٔ حاصل‌راکه همان کائوچو است به صورت ورقه بدست می‌آورند .

ساختمان شیمیایی کائوچو ـ اولین بار درسال ۱۸۲۶ میشل فارادی فیزیکدان انگلیسی ، ثابت کرد که فرمول سادهٔ کائوچو C_5H_8 می‌باشد . ازطرف دیگر ازتقطیر تخریبی کائوچو ئیدروکربور مایعی به نام ایزوپرن (۲ـ متیل بوتادین) به فرمول :

$$CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CH=CH_2$$

بدست می‌آید . تحقیقات آزمایشگاهی نیز نشان می دهدکه کائوچوخود ئیدروکربوری سیر نشده است‌که به هر پنج کربن آن یك مولکول ئیدروژن یا کلرورئیدروژن ممکن است اضافه شود . در ۱۹۰۴ هاریس از ترکیب کائوچو با ازون ، محل پیوندهای دوگانهٔ آن را معلوم کرد واین نتیجه حاصل شد که کائوچو پولیمری است‌که فرمول‌گستردهٔ یك واحد یا منومرآن :

$$-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2-$$

khosro۱۹۵۲

می‌باشد. اشتودینگر وزن مولکولی کائوچوی طبیعی را در حدود ۱۷۰۰۰۰ تعیین کرد که مطابق با ۲۵۰۰ واحد ایزوپرن است. یعنی در فرمول $(C_5H_8)_n$ ، n در حدود ۲۵۰۰ است[۱]. البته مولکولهای کائوچو همه به یك اندازه نیستند، یعنی وزن مولکولی آن درحدود نسبتاً زیادی تغییرمی‌کند و بنابراین ارقام فوق فقط یك حد متوسطی بیش نیست.

ولکانیزاسیون کائوچو ـ کائوچو در بنزن، بنزین و سولفور کربن بخوبی حل می‌شود. درسرما شکننده وبراثرگرم‌کردن چسبنده می‌گردد. این خواص موجب می‌شود که کائوچوی خالص مورد استعمال زیادی‌نداشته باشد، ولی کشف عمل ولکانیزاسیون به‌وسیلهٔ چارلزگودیر درسال ۱۸۳۹ موجب پیدایش‌صنعت لاستیك سازی شد وکائوچومواردداستعمال‌زیادی پیداکرد. برای ولکانیزه‌کردن‌کائوچو به‌آن‌گوگرد می‌افزایند. دراین عمل‌گوگرد بین مولکولهای کائوچو در محل بندهای دوگانه قرار می‌گیرد و آنها را به هم می‌پیوندد. در این صورت مادهٔ حاصل دیگر چسبنده نیست، در مقابل سرما و گرما وعوامل شیمیایی بیشتر مقاومت می‌کند وخواص‌آن درحدود دمای نسبتاً زیادی ثابت می‌ماند.

برای تهیهٔ اشیای لاستیکی برحسب مصارف مختلف، علاوه برگوگرد مواد دیگری مانند پرکننده‌ها، مواد ضد اکسیدکنندگی، مواد تسریع کنندهٔ عمل ولکانیزاسیون و مواد رنگی نیز به‌کائوچو

۱ـ وزن مولکولی کائوچو از ۵۰۰۰۰ تا ۵۰۰۰۰۰ نیز ذکرشده است.

می‌افزایند. دوده به‌عنوان پرکننده درلاستیکهای سیاه رنگ مصرف می‌شود و ضمناً موجب استحکام و پایداری‌آن نیز می‌شود. اکسید روی برای رنگ سفید و تری‌سولفورانتیموان برای رنگ قرمز در آنها بکار می‌رود. مواد ضد اکسیدکنندگی ازسفت شدن وشکننده شدن لاستیك درمقابل هوا جلوگیری می‌کند. درعمل مواد لازم را با کائوچو خوب مخلوط‌کرده سپس‌آن را حرارت می‌دهند. مقدار گوگرد ومدت زمان‌گرم شدن، درجهٔ سختی محصول ولکانیزه شده را معین می‌کند. این نوع ولکانیزاسیون را ولکانیزاسیون گرم می‌نامند.

درنوع‌دیگرعمل‌ولکانیزاسیون‌که‌آن‌را ولکانیزاسیون سردمی‌نامند، اشیای‌کائوچویی را تحت اثرمحلول‌گوگرددرسولفورکربن، یا کلرورگوگرد قرار می‌دهند. این عمل در مورد اشیای‌کوچك و نازك انجام می‌شود.

کائوچویی‌که گوگرد زیاد بدان افزوده شده باشد (تا حدود ۳۰٪) به مادهٔ جامدی‌که خاصیت کشسانی ندارد تبدیل می‌شود. این ماده را ابونیت می‌گویند وبه عنوان عایق در وسایل الکتریکی مصرف زیاد دارد.

کائوچوی مصنوعی ـ احتیاج روزافزون به‌مواد کائوچویی بخصوص دردوران جنگ‌وهمچنین انحصارمنابع طبیعی‌آن به‌وسیلهٔ کشورهای خاص، موجب شدکه‌برای تهیهٔ‌کائوچوی مصنوعی‌تلاش پی‌گیر و فراوانی مبذول شود. بدین منظور درکشورهای مختلف

khosro۱۹۵۲

برای تهیهٔ کائوچوی مصنوعی تحقیقات زیاد بعمل آمد و از مواد مختلف ، کائوچو بطور مصنوعی تهیه شد. ترکیب کائوچوهای مصنوعی با نوع طبیعی آن یکسان نیست ، ولی آنها موادی هستند شبیه کائوچوی طبیعی که در بعضی موارد خواصی بهتر از نوع طبیعی آن دارا هستند. درزیر ترکیب چندنوع مهم آن باختصار بیان می‌شود :

یك نوع کائوچوی مصنوعی پولیمری از کلروپرن (۲- کلرو- بوتادین) است به نام نئوپرن . دانستیم که هرگاه دومولکول استیلن با هم ترکیب شود ترکیبی به نام وینیل استیلن حاصل می‌شود. این ترکیب با کلرورئیدروژن ترکیبی به‌نام کلروپرن می‌دهد :

$$CH_2=CH-C\equiv CH+HCl\longrightarrow CH_2=\underset{\text{کلروپرن}}{\underset{|}{\overset{Cl}{C}}}-CH=CH_2$$

وینیل‌استیلن

از پولیمریزه شدن کلروپرن ، پولیمری به نام نئوپرن بدست می‌آید که ساختمان هر واحد آن :

$$-CH_2-\underset{|}{\overset{Cl}{C}}=CH-CH_2-$$

می‌باشد .

این طریق از سال ۱۹۳۱ به وسیلهٔ دانشمند امریکایی نیولند[1] استاد دانشگاه نتردام عملی گردید . نئوپرن در مقابل هوا ، نور ،

۱- S.A.Nieuwland

حرارت و مواد شیمیایی بخصوص بنزین ونفت مقاومت دارد، ولی چون گران تمام می‌شود ، مورد استعمال آن محدود است. انواع دیگر کائوچوهای مصنوعی از بوتادین ساخته می‌شود . بوتادین ترکیبی دی اولفینی است به فرمول $CH_2=CH-CH=CH_2$. امروز از طرق مختلف مثلا از کراکینگ نفت یا ئیدروژن‌گیری از بوتان و بوتن و همچنین از الکل اتیلیك‌والدئیداستیك که هردوآنها را از استیلن به قیمت ارزان می‌توان تهیه کرد ، بدست می‌آورند .

نوعی کائوچوی مصنوعی که ازپولیمریزه شدن بوتادین همراه بااستیرن بدست می‌آید بونا اس Buna-S یا GRS[1] نامیده‌می‌شود. استیرن ئیدروکربوری است به فرمول $C_6H_5C_2H_3$ که از بنزن و اتیلن حاصل می‌شود . کاتالیزور این عمل سدیم فلزی یا پراکسیدها می‌باشد . در این عمل ابتدا اتیل بنزن بدست می‌آید . سپس اتیل بنزن با از دست دادن ئیدروژن به استیرن تبدیل می‌شود .

GRI کائوچوی مصنوعی دیگری است که از پولیمریزه شدن ایزوبوتیلن همراه بابوتادین بدست می‌آید. ایزوبوتیلن ایزومربوتیلن است و از عمل کراکینگ بدست می‌آید.

تمرین و مسئله

۱- ازسوختن یك مولکول‌گرم استیلن ۳۱۷ کیلوکالری حرارت حاصل

۱- این نوع کائوچو ابتدا در آلمان ساخته شد وبونااس نام گرفت و سپس در امریکا متداول‌گردید و GRS نامیده شد .

khosro۱۹۵۲

می‌شود . از سوختن یک مترمکعب (در شرایط متعارفی) استیلن چه مقدار حرارت بدست می‌آید ؟

۲ـ فرمول معادلهٔ شیمیایی سوختن کامل استیلن رابا اکسیژن بنویسید ومعین‌کنید: اولا چه نسبت حجمی بین دوگازاستیلن واکسیژن موجود است، ثانیاً برای سوختن کامل ۲۶ سانتیمتر مکعب گازاستیلن چه حجم اکسیژن بکار می‌رود ؟

۳ـ حداکثر چندگرم برم درواکنش ترکیب اضافی با۱۱/۲ لیتراستیلن (در شرایط متعارفی) وارد عمل می‌شود ؟

۴ـ از پولیمریزاسیون ۱۰ مولکول گرم استیلن یک مولکول گرم بنزن بدست‌آمده است. راندمان عمل‌را حساب‌کنید.

۵ـ بر مخلوطی از کربورآلومینیم وکربور کلسیم آب اثر می‌دهیم . چگالی مخلوط‌گازهای تولید شده نسبت به ئیدروژن مساوی با ۱۰ است . نسبت جرم دوکربور را درمخلوط معین‌کنید .

۶ـ به مخلوط ۲ لیتر اتان واستیلن ۲ لیتر ئیدروژن افزودیم ومخلوط گازی جدید را از روی کاتالیزور نیکل عبور دادیم تاکلیهٔ واکنشهای ممکن انجام‌گرفت . درنتیجه حجم مخلوط کاهش یافت وبه ۳/۲ لیتر رسید. درصد حجمی اتان واستیلن‌را درمخلوط اولیه حساب‌کنید .

۷ـ چگونه می‌توان از استیلن‌کلوراتیل بدست‌آورد ؟

۸ـ چگونه می‌توان از استیلن ۱ ، ۲ـ دی‌کلرواتان‌تهیه‌کرد ؟

۹ـ ۰/۲۷ گرم بوتادین‌را درمقداری زیاد برم وارد می‌کنیم . حساب کنید حداکثر چند گرم برم در ترکیب اضافی با این مقدار بوتادین شرکت می‌کند .

۱۰ـ چرا لاستیک محکمتر ازکائوچواست وبرخلاف‌آن دربنزین حل نمی‌شود ؟

۱۱ ـ ساختمان پولی کلوروینیل را می‌توان به شکل زیر نشان داد:

$$-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-\cdots$$

فرمول ساختمانی منومر آن را مشخص‌کنید .

khosro۱۹۵۲

فصل پنجم

الکلها

الکلها را می‌توان مشتقاتی از ئیدروکربورها دانست که در مولکول آنها به جای یك یا چند اتم ئیدروژن ئیدروکربور، یك یا چند عامل «OH» که آن را ئیدروکسیل می‌نامند قرارگرفته است ، مانند الکل متیلیك CH_3OH یا بطورکلی ROH که درآن «OH» عامل الکلی و R بنیان نامیده می‌شود . چنانچه در مولکول الکلی چند عامل OH موجود باشد ، در این صورت الکل را چند عاملی گویند، مانند گلیسرین که دارای سه عامل الکلی است :

$$CH_2OH-CHOH-CH_2OH$$

باید توجه کرد که در الکل چند عاملی هر «OH» به یك کربن وصل است ، زیرا اگر دو OH به یك کربن متصل باشند ماده به الدئید یا ستن تبدیل می‌گردد :

$$R-CH\begin{matrix}O\\ \\OH\end{matrix}\!\!\begin{matrix}H\\ \\ \end{matrix} \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H+H_2O$$

بنیان الکلی ممکن است سیر نشده باشد ؛ در این صورت ظرفیت مضاعف نمی‌تواند به کربن دارای عامل الکلی اتصال داشته باشد ، زیرا تغییر محل اتمها در داخل مولکول ماده را به الدئید یا ستن تبدیل می‌کند :

$$R-\overset{H}{\overset{|}{C}}=\overset{H}{\overset{|}{C}}-O-H \longrightarrow R-\overset{H}{\overset{|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\ \ H$$

البته الکلهای سیرنشده نیزوجود دارند، اماگروه OH— روی کربن با پیوند ساده قرار دارد مانند $CH_2=CH-CH_2OH$ (الکل آلیلیك) .

الکلها می‌توانند عوامل دیگر نیز داشته باشند ، مانند اسید لاکتیك $CH_3-CHOH-COOH$ که هم دارای عامل الکلی و هم دارای عامل اسیدی است .

وجود در طبیعت ـ الکلها درموادگیاهی وحیوانی به‌صورت ترکیب مثلا در چربیها و مومها وغیره وجود دارند .

نامگذاری ـ نام ئیدروکربوری را که الکل ازآن مشتق شده می‌برند و آخرش را به (ol) ختم کرده و به آن نیز عددی که محل OH را در مولکول تعیین می‌کند ، می‌افزایند ، مثلا :

$CH_3-CHOH-CH_3$ پروپانل - ۱ و $CH_3-CH_2-CH_2OH$ پروپانل ـ۲ نامیده می‌شود .

khosro۱۹۵۲

اگر دوعامل الکلی موجود باشد ، به جای (ol) باید (diol) افزود واگر عدهٔ عاملها بیشترباشد باید «تری»، «تترا» وغیره بیفزایند . پس نام گلیسرین $CH_2OH-CHOH-CH_2OH$ propantriol است .

در طرز دیگر نامگذاری ، پس از ذکر کلمهٔ الکل، نام بنیان را می‌آورند و آخرش را به (ایك) ختم می‌کنند . مانند اتانل C_2H_5-OH که الکل اتیلیك نیز گفته می‌شود .

ایزومری ـ علاوه بر ایزومرهایی که ممکن است مربوط به بنیان الکلها باشد ، تغییر محل عامل الکلی نیز ایزومرهای جدیدی را سبب می‌شود وبه همین جهت ایزومری در الکلها بیشتراز ئیدرو-کربورهاست . مثلا پروپان ایزومر ندارد ، ولی دو نوع پروپانل وجود دارد :

$CH_3-CH_2-CH_2OH$ (پروپانل ـ۱ (الکل پروپیلیك)) و $CH_3-CHOH-CH_3$ (پروپانل ـ۲ (الکل ایزوپروپیلیك))

الکلها با اتراکسیدها نیز ایزومر می‌باشند . مثلا $(CH_3)_2O$ با C_2H_5OH ایزومر است .

خلاصه اینکه الکلها بمراتب بیشتر از ئیدروکربورهای سیر شده ایزومر دارند ، بطوری که هفت ایزومر به فرمول مولکولی $C_4H_{10}O$ وجود دارد (ایزومرها را رسم کنید) و نیز هشت نوع پنتانل $C_5H_{11}OH$ وجود داردکه نقطهٔ جوش آنها از ۱۰۲° تا ۱۳۸° تغییرمی‌کند (۱۴ ایزومر به‌فرمول مولکولی $C_5H_{12}O$ وجود دارد) .

خواص فیزیکی ـ چون خواص الکلهای غیر مشخص را نمی‌توان تحت قاعده درآورد ، در این قسمت فقط الکلهای خطی سیر شده و یک ظرفیتی و نوع اول را در نظر می‌گیریم ، مانند C_2H_5-OH. این الکلها از C_1 تا C_4 مایعند واز C_5 تا C_{12} روغنی شکل وبقیه جامدند .

الکلهای مایع در حجم زیاد ، آبی می‌نمایند . نقطهٔ جوش الکلها به ازای هرکربن تقریباً ۲۰° افزایش می‌یابداین الکلها تا C_3 به هرنسبت با آب مخلوط می‌شوند ، ولی هرقدر عدهٔ کربنها بیشتر شود قابلیت انحلال کمتر می‌گردد .

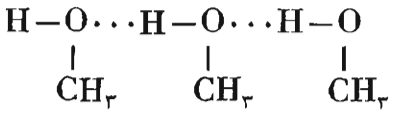
نخستین‌نمایندگان ردیف الکلها مایعند درصورتی‌که نخستین‌نمایندگان گروههای دیگر که تا حال دیده‌اید (ئیدروکربورها) گازی شکلند . افزایش نقطهٔ جوش الکلها را چگونه می‌توان توضیح داد ؟ آیا ممکن است افزایش نقطهٔ جوش‌الکلها را به‌افزایش جرم مولکولی‌آنها به سبب ورود اتم‌اکسیژن درمولکول‌نسبت داد ؟ اما جرم مولکولی الکل‌متیلیك CH_3OH مساوی با ۳۲ و جرم مولکولی پروپان C_3H_8 مساوی با ۴۴ است ، با وجود این الکل متیلیك مایع است و پروپان گاز است . جرم مولکولی کلرور متیل CH_3Cl از آن هم‌بیشتر است (۵۰/۵) ، با این حال کلرورمتیل‌گازی‌شکل است .

پس چه چیز مولکول الکل متیلیك راکه خود بخود نسبتاً سبك است، به حالت مایع نگه می‌دارد ؟

درمولکولهای الکل رادیکال ئیدروکربور واتم‌ئیدروژن بااتم اکسیژن بریك خط مستقیم قرار ندارند ، بلکه با هم زاویه‌ای تشکیل می‌دهند . در اتم اکسیژن جفتهای الکترونی آزاد وجود دارد واتم اکسیژن به حساب همین جفتهای الکترونی آزاد خود می‌تواند با اتم ئیدروژن مولکول دیگر

khosro۱۹۵۲

که به سبب جابجا شدن الکترونها به سوی اتم اکسیژن، بارالکتریکی مثبت پیدا کرده است ، در تأثیر متقابل شرکت کند . این تأثیر متقابل که خصلت الکترواستاتیکی دارد ، پیوند ئیدروژنی نامیده می‌شود و در فرمولها باچند نقطه مشخص می‌شود :

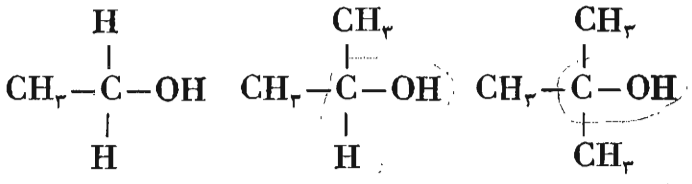


پایداری پیوند ئیدروژنی کمتراز پیوندکووالانسی عادی است (درحدود ۱۰ بار) .

مولکولهای الکل به حساب پیوندهای ئیدروژنی مجتمع هستند، مانند این است که به یکدیگر چسبیده‌اند وبه همین جهت نقطهٔ جوش ماده افزایش می‌یابد . پیوند ئیدروژنی براثر گرما پاره می‌شود، مولکولهاآزاد می‌شوند و ماده فراریت خود را باز می‌یابد . حلالیت الکل در آب به وسیلهٔ تشکیل پیوند ئیدروژنی بین‌مولکولهای الکل وآب قابل‌توضیح است. ئیدروکربورها باآب پیوند ئیدروژنی نمی‌دهند وبه همین جهت درآب حل نمی‌شوند. کاهش حلالیت الکلهای سنگین باغیرقابل حل بودن رادیکالهای ئیدروکربور سنگین درآب بستگی دارد .

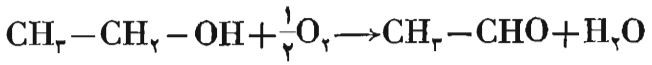
الکلهای اولیه بوی الکل معمولی را دارند ، در صورتی که الکلهای متوسط ، بدبو و الکلهای جامد ، بی‌بو هستند .

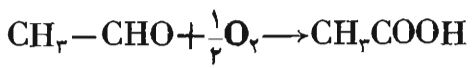
تقسیم بندی الکلها ـ الکلها را برحسب نوع کربنی که دارای عامل‌الکلی است به‌سه‌نوع تقسیم می‌کنند: اگرعامل الکلی برروی کربن نوع اول یعنی کربنی که فقط به یك کربن دیگر متصل است قرارگرفته باشد ، الکل را نوع اول ، واگر این کربن نوع دوم یا سوم باشد ، یعنی با ۲ یا ۳ کربن دیگر مربوط باشد ، الکل را نوع دوم یا سوم گویند .



کربن نوع ۱ — الکل نوع ۱ | کربن نوع ۲ — الکل نوع ۲ | کربن نوع ۳ — الکل نوع ۳

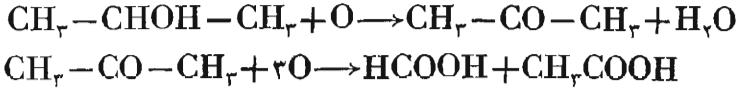
تفاوت انواع الکلها از نظر اکسیداسیون ـ الکل نوع اول در اثر اکسیداسیون ابتدا یك الدئید وسپس یك اسید تولید می‌کندکه عدهٔ کربنهای آن با عدهٔ کربنهای الکل اولیه مساوی است .





بعلاوه الکلهای‌نوع اول باثبات‌تر ازدونوع دیگرند، بطوری که گرمای ۳۶۰° را تحمل می‌کنند وتجزیه نمی‌شوند .

الکلهای نوع دوم دراثراکسیداسیون یك ستن می‌دهند که‌عدهٔ کربنهایش باکربنهای‌الکل‌مربوطه مساوی‌است، ولی‌بااکسیداسیون بعدی، این ستن، درمحل اکسیژن، به دوقسمت می‌شود و هرقسمت یك اسید تولید می‌کند :



این الکلها ناپایدارتر ازنوع اول ولی پایدارتر ازنوع سوم

khosro۱۹۵۲

بطوری که درجهٔ ذوب نفتالین ، ۲۸۸° رابخوبی تحمل می‌کنند، در صورتی که نوع سوم در این درجه تجزیه می‌شود .

اما در اکسیداسیون الکلهای نوع سوم ممکن نیست الدئید یا ستنی که عدهٔ کربنهایش باکربنهای الکل مساوی باشد تولید شود ، بلکه این الکلها در محل OH دارای بند مضاعف شده وبعد به چند جزء تقسیم و هر جزء بطور مجزا اکسید می‌شود و الدئید یا ستن می‌دهد . در صورتی که هر جزء بیشتر اکسید شود ، به اسید ختم می‌گردد (الدئید به‌یك اسید وستن به دواسید) پس اکسیداسیون کامل الکل نوع سوم منجر به چند اسید می‌شود (اغلب سه اسید) .

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_3 \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2+H_2O$$

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}=CH_2+2O \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_3+H-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-H$$

که بعدالدئید به‌یك اسید HCOOH وستن به دواسید تبدیل می‌شود.

ازخواص ذکر شده راهی برای تشخیص نوع الکل پیش بینی می‌گردد. توضیح اینکه اگر از اکسیداسیون الکلی یك الدئید یا یك اسیدبدست‌آید، الکل، نوع اول است واگر یك ستن یا دومولکول اسید بدست آید ، نوع دوم است و بالاخره اگر ئیدروکربوری با بند مضاعف بدست‌آید و سپس با اکسیداسیون بیشتر ، این ئیدروکربور تولید سه مولکول اسیدکند ، الکل ، نوع سوم است. علاوه

برخاصیت مزبور، الکلهای نوع اول از دوم و دوم ازسوم فعالترند وبا اسیدها بترتیب بهتر و بیشتر استرمی‌دهند .

طرز تهیهٔ عمومی الکلها ـ ۱ـ ازترکیب اضافی آب بائیدروکربور اتیلنی :

$$C_nH_{2n}+HOH \longrightarrow C_nH_{2n+1}OH$$

۲ـ از ئیدرولیز هالوژنورهای الکیل :

$$R-Cl+KOH \longrightarrow R-OH+KCl$$

۳ـ از احیای الدئیدها و ستنها :

الکل نوع اول $R-CHO+2H \longrightarrow R-CH_2OH$

الکل نوع دوم $R-CO-R'+2H \longrightarrow R-CHOH-R'$

الکلهای یك‌ظرفیتی نوع اول و سیرشده

فرمول عمومی ئیدروکربورهای سیر شده C_nH_{2n+2} است . اگر یك H در این فرمول به OH تبدیل شود، فرمول الکلهای سیر شده و یك عاملی بدست می‌آید . پس این گروه نیز ردیف متشابه‌ـ الترکیب تشکیل می‌دهند و فرمول عمومی آنها $C_nH_{(2n+1)}OH$ می‌باشد. اگر $n=1$ باشد ، الکل متیلیك و اگر $n=2$ باشد ، الکل اتیلیك C_2H_5OH بدست خواهد آمد .

الکل متیلیك یا متانل یا عرق چوب CH_3OH

خواص فیزیکی ـ الکل متیلیك مایعی است بیرنگ ، در ۶۴/۷° می‌جوشد ، از آب سبکتر است (d=۰/۷۹) ، یکی از

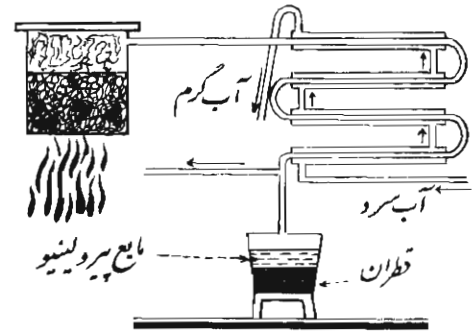
khosro۱۹۵۲

حلالهای خوب وارزان است و برای تقلیب الکل معمولی نیز بکار می‌رود .

طرز تهیه ـ از تقطیر چوب ـ چنانچه چوب را در ظرفی چدنی (شکل ۵۸) بشدت حرارت دهیم ، اجزایی از آن حاصل می‌شود که عبارتند از :

۱ـ گازهای سوختنی ، که مهمترین آنها H_2 ، CH_4 ، CO ، CO_2 و N_2 می‌باشند .

۲ـ جزء مایع که از دو قسمت تشکیل شده : یک قسمت روغنی شکل به نام قطران وقسمت دیگر که آبگون است و به نام مایع پیرولینیو



شکل ۵۸

معروف می‌باشد . مایع پیرولینیو بطور عمده شامل الکل متیلیك ، اسید استیك ، استن و استات متیل است .

۳ـ جزء جامد که زغال چوب می‌باشد .

از تقطیرجزء بجزء مایع پیرولینیو می‌توان الکل‌متیلیك بدست آورد و برای این کار ابتدا به مایع مزبور آهك اضافه می‌کنند . فرمولهای واکنش به قرار زیرند :

$$2CH_3COOH + Ca(OH)_2 \longrightarrow (CH_3COO)_2Ca + 2H_2O$$

$$2CH_3COOCH_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow (CH_3COO)_2Ca + 2CH_3OH$$

چنانکه فرمولها نیز می‌رسانند ، عرق چوب قسمتی نیز از تجزیهٔ استات متیل بدست می‌آید . برای آنکه استن تقطیر نشود ، قدری بیسولفیت سدیم نیز به مخلوط می‌افزایند .

امروز الکل متیلیك را بیشتر از احیای اکسید کربن به وسیلهٔ ئیدروژن در دمای ۴۵۰° و فشار ۲۰۰ اتمسفر به وسیلهٔ کاتالیزور اکسید روی تهیه می‌کنند :

$$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH$$

خواص شیمیایی الکل متیلیك شبیه به خواص الکل اتیلیك است .

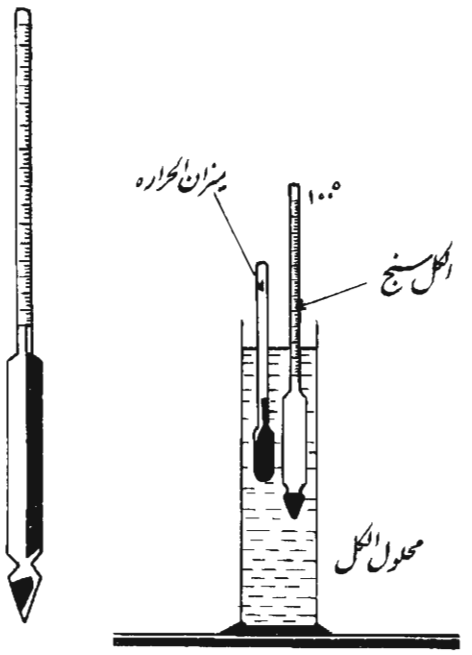
الکل اتیلیك یا الکل معمولی یا اتانل

اول دفعه محمد زکریای رازی شراب را در قرع و انبیق تقطیرکرد و الکل بدست آورد . برتلو آن را از راه سنتز تهیه‌کرد. این ماده در طبیعت در مایعات و آب میوه‌های تخمیر شده وجود دارد .

خواص فیزیکی ـ الکل اتیلیك مایعی است بیرنگ با طعم سوزان . ازآب سبکتر ($d_{15} = 0/795$) ونم‌گیر است . در ۷۸/۳۵° می‌جوشد و در ۱۱۴° — منجمد می‌شود وبه هرنسبت باآب مخلوط می‌شود، ولی ازاختلاط ۵۲cc آب با ۴۸cc الکل بیش از ۹۶/۳cc مایع بدست نمی‌آید . درجهٔ هرمخلوط الکلی عدد سانتیمتر مکعب الکل خالص موجود در ۱۰۰cc مخلوط است. مثلا الکل ۷۰ درجه، الکلی است‌که در هر ۱۰۰cc آن ۷۰cc الکل خالص وجود دارد .

khosro۱۹۵۲

درجهٔ یك محلول الکلی را به وسیلهٔ الکل‌سنج می‌سنجند (شکل ۵۹) که از مقدار فرو رفتن آن در مایع ، درجهٔ الکل تعیین می‌شود. در داروخانه ها ، برای تبدیل تقریبی الکل °۹۵ به الکل مثلا °۶۰، در ۶۰cc الکل °۹۵ آنقدر آب



شکل ۵۹

می‌ریزند تا ۹۵cc شود. برای سنجیدن درجهٔ الکلی شراب، ۱۰۰cc آن را تقطیر می‌کنند و حجم مایع تقطیر شده را با آب مقطر به ۱۰۰cc رسانیده ودرجه‌اش‌را اندازه می‌گیرند تادرجهٔ شراب بدست آید . الکل خالص را الکل مطلق نیز می‌گویند .

الکل یکی از حلالهای بسیارعالی است . ید، کافور وعطرها را در خود حل می‌کند. الکل ضد عفونی‌کننده است وآلبومینها را منعقد می‌کند . اگر سفیدهٔ تخم مرغ خام را در الکل سفید بیندازیم منعقد می‌شود .

چون به مشروبات الکلی ، مالیات (حق باندرل) تعلق

می‌گیرد ولی الکلهای مخصوص مصارف صنعتی از مالیات معافند، به الکلهای نوع اخیر مواد سمی ، بدبو و رنگی اضافه می‌کنند تا به مصرف شرب نرسند . در این صورت این نوع الکلها را تقلیبی گویند .

تهیهٔ الکل ـ راههای تهیهٔ الکل را به دو دسته می‌توان تقسیم کرد :

الف ـ سنتز ـ سنتز چند نوع است که بهترین آنها طریقهٔ برتلو است .

در این طریقه ، آب را با اتیلن به وسیلهٔ یك اسید ترکیب می‌کنند :

$$C_2H_4 + H_2SO_4 \longrightarrow C_2H_5SO_4H$$
$$C_2H_5SO_4H + H_2O \longrightarrow C_2H_5OH + H_2SO_4$$

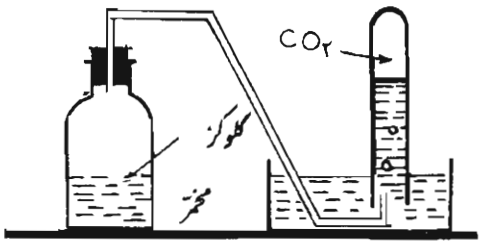
ب ـ تخمیر ـ مخمر آبجو قارچی است که با جوانه زدن تکثیر می‌یابد (شکل ۶۰) . اگر این قارچ مجاور یك مادهٔ قندی تخمیر پذیرقرارگیرد، موادی ازخود ترشح می‌کندکه سبب استحالهٔ آن می‌شود ، این مواد راکه کاتالیزورهای آلی هستند ، آنزیم می‌نامند . در بین قندها گلوکز $C_6H_{12}O_6$ که در انگور وجود دارد به کمك این‌مواد تخمیرشده والکل می‌دهد (شکل ۶۱) (تهیهٔ شراب) .

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2CO_2 + 2C_2H_5OH$$

آنزیمی‌که سبب این‌استحاله می‌شود زیماز یاالکلازنام دارد. اگر مخمر را برساکارز یا قند معمولی $C_{12}H_{22}O_{11}$ بیفزایند، ابتدا آن را به‌گلوکز و لوولز تبدیل می‌کند و بعد تخمیر الکلی را انجام

khosro۱۹۵۲

شکل ۶۰ ـ مخمر



شکل ۶۱ ـ تخمیر الکلی

می‌دهد . آنزیمی که ساکارز را ئیدرولیز می‌کند Invertase نام دارد .

$$C_{۱۲}H_{۲۲}O_{۱۱}+H_۲O\longrightarrow C_۶H_{۱۲}O_۶+C_۶H_{۱۲}O_۶$$

مالتاز نیز آنزیمی است که از مخمر حاصل می‌شود و باعث ئیدرولیز مالتوز شده آن را به دو مولکول گلوکز تبدیل می‌کند .

نظر به‌گرانی مواد قندی ذکر شده ، برای تهیهٔ الکل ، از نشاسته یا سلولز می‌توان استفاده‌کرد . در مورد نشاسته ، ابتدا آن را به وسیلهٔ آمیلاز به مالتوز تبدیل می‌کنند . آمیلاز آنزیمی است که درمالت موجود است. برای تهیهٔ مالت، جورا درجای تاریکی سبز می‌کنند؛ وقتی‌که ریشه‌اش یك سانتیمتر شد، آن را بو می‌دهند تا رشدش متوقف شود . بعد آن راکوبیده درآب می‌ریزند وبدان مادهٔ نشاسته‌ای اضافه می‌کنند . این محلول را در گرمای بین ۴۰° تا ۷۰° قرار می‌دهند؛ هنگامی‌که مایع دیگر به وسیلهٔ ید آبی نشود، آن را صاف می‌کنند . مایع صاف شده دارای مالتوز، و شیرین است .

فرمول تبدیل نشاسته چنین است :

$$(C_۶H_{۱۰}O_۵)_n+\frac{n}{۲}H_۲O\longrightarrow\frac{n}{۲}C_{۱۲}H_{۲۲}O_{۱۱}$$

سپس مادهٔ اخیراگر درمجاورت مخمر قرارگیرد، به وسیلهٔ مالتاز، اول به گلوکز وبعد در اثر زیماز به الکل تبدیل می‌شود (طرز تهیهٔ آبجو) .

نشاسته باآب به‌کمك اسید سولفوریك نیز ئیدرولیز می‌شود .

$$(C_۶H_{۱۰}O_۵)_n+nH_۲O\longrightarrow nC_۶H_{۱۲}O_۶$$

محلولهای الکلی که ازتخمیر بدست می‌آیند از لحاظ مقدار الکل فرق دارند . در شرابها ۱۰٪ و در آبجو ۶٪ و در عرق که از تقطیر حاصل می‌شود ۳۰ تا ۵۰٪ و بیشتر است . عرق طبی باید از تقطیر شراب تهیه شده باشد (شکل ۶۲) . الکل خالص ، به علت آبگیر بودن ، تهیه‌اش مشکل است . برای تهیهٔ آن باید الکل ۹۵ درجهٔ معمولی را در مجاورت اکسید باریم تقطیرکرد .

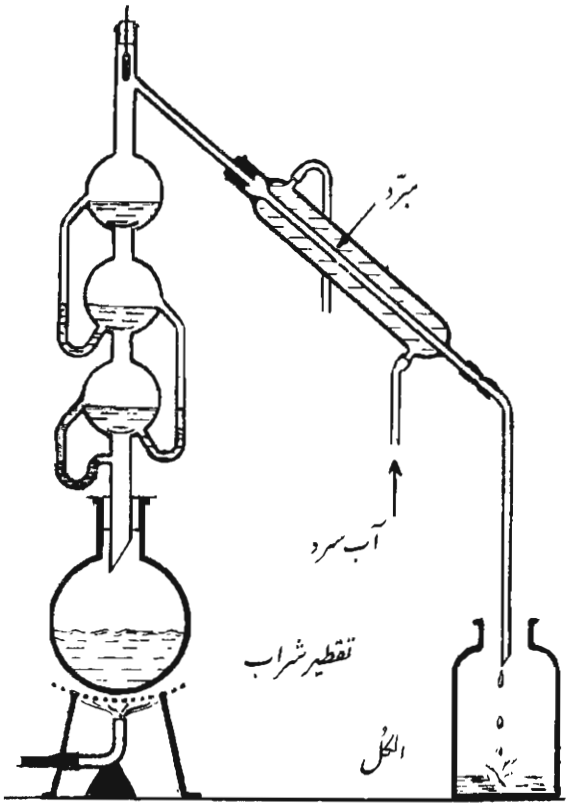
ازتخمیر الکلی، علاوه برالکل،مواد دیگری مانند استالدیید، الکل پروپیلیك ، الکل بوتیلیك و الکل آمیلیك نیز بدست می‌آید . این مواد عموماً سمی هستند و از تخمیر مواد سفیده‌ای (البومین) موجود درآب میوه‌ها یا مایعات تخمیرپذیر ایجاد می‌شوند .

خواص شیمیایی ـ الف ـ اثر گرما ـ در ۵۰۰° قسمتی از آن به $CH_۳CHO$ تبدیل می‌شود .

$$CH_۳-CH_۲OH\xrightarrow{۵۰۰}CH_۳CHO+H_۲$$

ب ـ اثر کلر ـ کلر الکل را ابتدا اکسید می‌کند وبعدکلرال

khosro۱۹۵۲



شکل ۶۲

می‌سازد .

$$C_2H_5OH + Cl_2 \longrightarrow 2HCl + CH_3-CHO$$
$$CH_3CHO + 3Cl_2 \longrightarrow CCl_3CHO + 3HCl$$

ج ـ اثر اکسیژن ـ ۱ـ سوختن ـ در هوا بدون دود می‌سوزد .

۲ ـ اکسیداسیون ـ با مواد اکسید کننده (مانند مخلوط اسید سولفوریك و بیکرومات پتاسیم ، اسیدسولفوریك وپرمنگنات

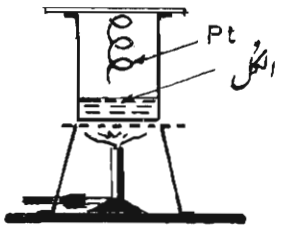
پتاسیم وغیره) یا اکسیژن هوا درمجاورت مفتول پلاتین سرخ، اول الدئید می‌دهد وبعد با اکسیداسیون بیشتر، اسید تولید می‌کند .

$$C_2H_5OH + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O + CH_3CHO$$

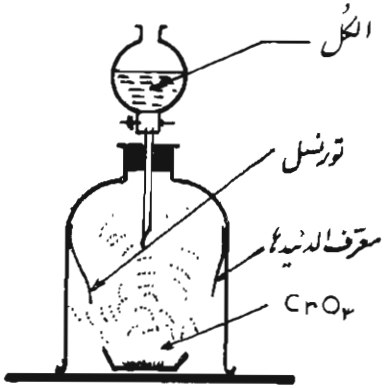
$$CH_3CHO + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3COOH$$

این اعمال گرمازاست و مفتول پلاتین سرخ در جریان واکنشها در بالای ظرف الکل به سرخی خود باقی می‌ماند . این آزمایش را آزمایش چراغ فلسفه نام‌گذارده‌اند (شکل ۶۳) .

هرگاه برانیدریدکرومیك، الکل بریزند ، عمل بشدت شروع شده مخلوطی از الدئید و اسید بدست می‌آید (شکل ۶۴) .



شکل ۶۳



شکل ۶۴

د ـ اثر مخمرها ـ میکودرما آستی ، به واسطهٔ آنزیمی که ترشح می‌کند ، می‌تواند اکسیژن هوا رابه الکل داده سرکه بسازد (تبدیل شراب به سرکه) .

$$C_2H_5OH + O_2 \longrightarrow CH_3COOH + H_2O$$

khosro۱۹۵۲

ه ـ اثر مواد آبگیر ـ اسید سولفوریك در ۱۴۰° و آلومین در ۲۵۰° الکل را به اتر اکسید تبدیل می‌کنند :

$$۲C_۲H_۵OH \longrightarrow C_۲H_۵-O-C_۲H_۵ + H_۲O$$

درحقیقت اسید سولفوریك ابتدا سولفات اسیداتیل می‌دهد که بعد با الکل، اتر اکسید داده و خودآزاد می‌شود:

$$H_۲SO_۴ + C_۲H_۵OH \longrightarrow C_۲H_۵SO_۴H + H_۲O$$
$$C_۲H_۵SO_۴H + C_۲H_۵OH \longrightarrow H_۲SO_۴ + C_۲H_۵-O-C_۲H_۵$$

ولی درگرمای بیشتر اتیلن تولید می‌شود:

$$C_۲H_۵OH \longrightarrow C_۲H_۴ + H_۲O$$

و ـ استری‌شدن ـ با اسیدها استر می‌دهد :

$$C_۲H_۵OH + CH_۳COOH \rightleftharpoons CH_۳COOC_۲H_۵ + H_۲O$$

ز ـ اثرفلزات ـ قابلیت تحرك اتم‌ئیدروژن گروه‌ئیدروکسیل از سایر اتمهای ئیدروژن الکل بیشتر است ، بطوری که ئیدروژن $-OH$ به وسیلهٔ فلزات قلیایی آزاد می‌شود . مثلا با سدیم :

$$C_۲H_۵OH + Na \longrightarrow \underset{\text{اتیلات‌سدیم}}{C_۲H_۵ONa} + \frac{۱}{۲}H_۲$$

ح ـ گروه ئیدروکسیل الکل بتمامی نیز می‌تواند در واکنش شرکت کند . مثلا با هالوژنورهای ئیدروژن و مشتقات هالوژن‌دار فسفر :

$$C_۲H_۵OH + HBr \rightleftharpoons H_۲O + C_۲H_۵Br$$

پنتاکلرورفسفر $PCl_۵ + C_۲H_۵OH \longrightarrow POCl_۳ + C_۲H_۵Cl + HCl$

اکسی‌کلرورفسفر $POCl_۳ + ۳C_۲H_۵OH \longrightarrow H_۳PO_۴ + ۳C_۲H_۵Cl$

تری‌کلرورفسفر $PCl_۳ + ۳C_۲H_۵OH \longrightarrow \underset{\text{اسیدفسفرو}}{H_۳PO_۳} + ۳C_۲H_۵Cl$

الکل پروپیلیك یا پروپانل $C_۳H_۷OH$

دونوع الکل پروپیلیك موجود است : یکی پروپانل-۱ یاالکل پروپیلیك نوع اول ($CH_۳-CH_۲-CH_۲OH$) ودیگری پروپانل-۲ ($CH_۳-CHOH-CH_۳$) یا الکل ایزوپروپیلیك که الکل‌نوع دوم است .

اولی در ۷۸° می‌جوشد ووزن مخصوصش ۰/۸۰۴ است‌ودومی در ۸۱° می‌جوشد و وزن مخصوصش ۰/۷۸۹ است.

از اکسیداسیون الکل‌پروپیلیك نوع اول، اول‌الدئید و سپس اسیدپروپیونیك تولید می‌شود:

$$CH_۳-CH_۲-CH_۲OH + O \longrightarrow CH_۳-CH_۲-CHO + H_۲O$$
$$CH_۳-CH_۲-CHO + O \longrightarrow CH_۳-CH_۲-COOH$$

ولی‌از اکسیداسیون‌الکل ایزوپروپیلیك، $CO_۲$ واسیداستیك به دست می‌آید:

$$CH_۳-CHOH-CH_۳ + O \longrightarrow CH_۳-CO-CH_۳ + H_۲O$$
$$CH_۳-CO-CH_۳ + ۲O_۲ \longrightarrow CO_۲ + CH_۳COOH + H_۲O$$

الکل پروپیلیك نوع اول کمتر مصرف صنعتی دارد و برای تهیهٔ آن باید محلول پتاس را برکلرورپروپیل اثرداد. ولی‌الکل‌ایزو-پروپیلیك از اثرآب بر پروپیلن که محصول کراکینگ است بدست

khosro۱۹۵۲

می‌آید:

$$CH_3-CH=CH_2+H_2O\longrightarrow CH_3-CHOH-CH_3$$

همین‌الکل را ازاحیای استن نیز می‌توان بدست آورد، ولی طریقهٔ اول بیشتر معمول است:

$$CH_3COCH_3+2H\longrightarrow CH_3-CHOH-CH_3$$

الکلهای چند عاملی یا چند الکلیها

ساده‌ترین چند الکلیها اتان دیول (اتیلن گلیکول) CH_2OH-CH_2OH است که ماده‌ای است شیرین وچون محلول آن در آب دیرمنجمد می‌شود ، در اتومبیلها به عنوان ضدیخ بکار می‌رود .

مشهورترین چندالکلیها گلیسرین است .

گلیسرین یا پروپان‌تریول $CH_2OH-CHOH-CH_2OH$

گلیسرین به‌صورت استر درچربیها موجود است .

خواص فیزیکی ـ مایعی‌است لزج، بیرنگ و سنگین‌تر از آب (d = ۱٫۲۶). مزهٔ‌آن شیرین است و با آب و الکل به‌هرنسبت مخلوط می‌شود. در ۲۹۰° می‌جوشد. درصفردرجه، انجمادآن‌شروع می‌شود وتقریباً همیشه‌به‌علت تأخیردرانجماد (surfusion) بسختی جامد می‌شود، ولی‌بلورهای‌جامدآن درکمتراز ۱۸° ذوب‌نمی‌شوند. گلیسرین برای نرم‌کردن پوست و تهیهٔ نیتروگلیسرین و همچنین به عنوان ضدیخ دراتومبیلها بکار می‌رود.

تهیهٔ گلیسرین ـ ۱ ـ ئیدرولیز چربیها (گلیسریدها) ـ چربیها را با محلول سود می‌جوشانند[1] . در نتیجه گلیسرین و ملح سدیم اسیدهای چرب که صابون نامیده می‌شود بدست می‌آید :

$$(RCOO)_3C_3H_5+3NaOH\longrightarrow 3RCOONa+C_3H_5(OH)_3$$

به مخلوط حاصل آب نمك اضافه می‌کنند ، صابون رو می‌ایستد وگلیسرین در محلول نمك باقی می‌ماند . صابون را جدا می‌کنند و محلول‌گلیسرین درآب نمك را در خلأ (فشار۱۰میلیمتر جیوه) تقطیر می‌کنند تا نقطهٔ جوش گلیسرین تا ۱۸۰° پایین آید و بدون تجزیه شدن، بخار و درظرف دیگر مایع شود.

۲ ـ طریقهٔ سنتز ـ از تأثیر گازکلر بر پروپیلن در گرما (۴۰۰ ـ ۵۰۰°C) کلرورآلیل تولید می‌شودکه بامحلول قلیا به‌الکل آلیلیك تبدیل می‌شود:

$$CH_2=CH-CH_3+Cl_2\longrightarrow HCl+CH_2=CH-CH_2Cl$$

کلرورآلیل

$$CH_2=CH-CH_2Cl+NaOH\longrightarrow NaCl+CH_2=CH-CH_2OH$$

الکل‌آلیلیك

الکل‌آلیلیك حاصل را می‌توان به راههای‌گوناگون ازجمله از تأثیر پراکسید ئیدروژن در حضور کاتالیزوربه گلیسرین تبدیل کرد :

---

۱ ـ فرمول و ترکیب چربیها و همچنین توضیح بیشتر دربارهٔ واکنش تهیهٔ صابون را در فصل دهم خواهید دید .

khosro۱۹۵۲

$$CH_2=CH-CH_2OH+HO-OH\rightarrow CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2(OH)$$

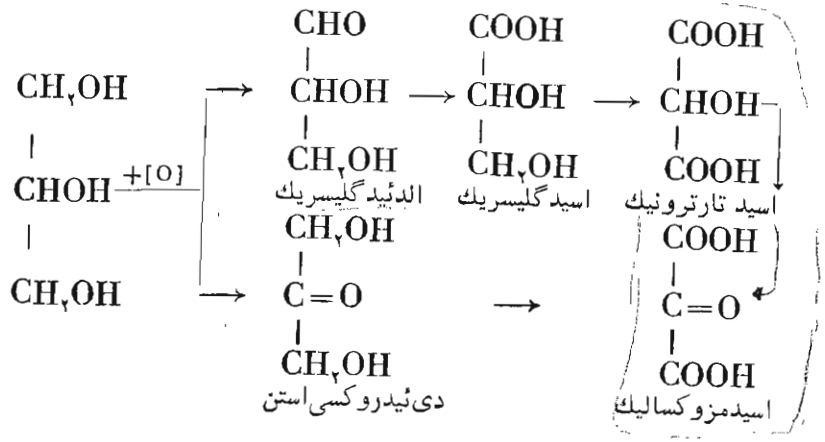
خواص شیمیایی ـ ۱ـ اثر گرما ـ گلیسرین با گرما آب از دست داده و آکرولیین (acroleine) می‌دهد. بوی بد سوختن چربیها به‌علت این ماده است. آکرولیین سمی است.

$$C_3H_5(OH)_3\longrightarrow 2H_2O+CH_2=CH-CHO$$

۲ـ اثر اکسیژن ـ آتشگیر نیست ولی مانند روغنها با فتیله می‌سوزد و نتیجهٔ احتراق کامل آن CO_2 و H_2O می‌باشد:

$$C_3H_5(OH)_3+\frac{7}{2}O_2\longrightarrow 3CO_2+4H_2O$$

گلیسرین براثر اکسیداسیون مانند همهٔ الکلهای نوع اول و دوم اکسید می‌شود. محصولات اکسیداسیون گلیسرین به نوع اکسیدکننده بستگی دارد. مواد مهم که بر اثر اکسیداسیون گلیسرین تولید می‌شود، در طرح اجمالی زیر نشان داده شده است:



۳ـ اثر اسیدها ـ گلیسرین سه عامل الکلی داردکه با اسیدها ممکن است استرهای مختلف تولیدکند:

$$3RCOOH+C_3H_5(OH)_3\rightleftarrows(RCOO)_3C_3H_5+3H_2O$$

مشهورترین استرهای آن نیتروگلیسرین است.

هرگاه‌جریان‌باریکی ازگلیسرین‌رادرمخلوط اسیدسولفوریك غلیظ (نم‌گیر) و اسید نیتریك غلیظ واردکنیم مایع غلیظ چسبناکی که نیتروگلیسرین است، بدست می‌آید:

$$C_3H_5(OH)_3+3HONO_2\longrightarrow C_3H_5(ONO_2)_3+3H_2O$$

نیتروگلیسرین اسم غلطی است که به این ماده داده‌اند. نام صحیح آن‌تری نیترات‌گلیسریل است، زیرااین ماده یك استراست و مشتق‌نیتره نیست. درتهیهٔ نیتروگلیسرین‌باید دقت‌کردکه‌درجهٔ حرارت محیط عمل از ۲۵° تجاوز نکند والا خطر انفجار در پیش خواهد بود. نیتروگلیسرین سنگین‌تراز آب (d=۱/۶) وشیرین‌مزه و سمی است و درآب‌کم محلول‌است.

نیتروگلیسرین یکی از مواد منفجرهٔ شدید و مشهوراست وبا فشار وٌضربه وگرمای ناگهانی منفجرمی‌شود، زیراتجزیهٔ آن‌گرماـ زاست و انفجار به علت انبساط شدیدگازهاست. افزایش ناگهانی فشار بیشتر از افزایش حرارت مؤثراست.

$$2C_3H_5(NO_3)_3\longrightarrow 6CO_2+5H_2O+3N_2+\frac{1}{2}O_2+720kcal$$

برای آنکه از شدت انفجارآن‌کاسته شود، نوبل آن را با

khosro۱۹۵۲

سیلیس مخلوط کرد و مخلوط را دینامیت نامیدکه در مقابل ضربه‌های شدیدتر منفجر می‌شود. نیتروگلیسرین مخلوط با نیتروسلولز باروت بی‌دود نام دارد.

اسید فسفریك با گلیسرین تولید اسیدگلیسروفسفریك می‌کند که ملح کلسیم آن به فرمول :

$$CH_2OH-CHOH-CH_2PO_4Ca$$

در پزشکی برای تقویت اعصاب مصرف می‌شود.

khosro۱۹۵۲

فصل ششم

اتراکسیدها $R-O-R$

هرگاه از دومولکول الکل یك مولکول آب بگیرند ماده‌ای تولید می‌شود که به‌علت شباهت فرمولش با فرمول اکسیدهای فلزی، اتراکسید نامیده می‌شود. اگر دو مولکول مختلف بکار برده شود اتراکسید ناجور بدست می‌آید.

$$۲ROH \longrightarrow H_۲O + R-O-R$$
$$۲AgOH \longrightarrow H_۲O + Ag-O-Ag$$
$$ROH + R'OH \longrightarrow H_۲O + R-O-R'$$

مهمترین اتراکسیدها، اتراکسید اتیل $(C_۲H_۵)_۲O$ است که از خواصش خواص بقیهٔ اتراکسیدها را می‌توان درك کرد.

اترمتعارفی یا اتراکسید اتیل یا اترسولفوریك

خواص فیزیکیـ مایعی بیرنگ وبسیارفرّاراست. $D = ۰/۷۱۵$ ودر $۳۴/۸^\circ$ می‌جوشد.

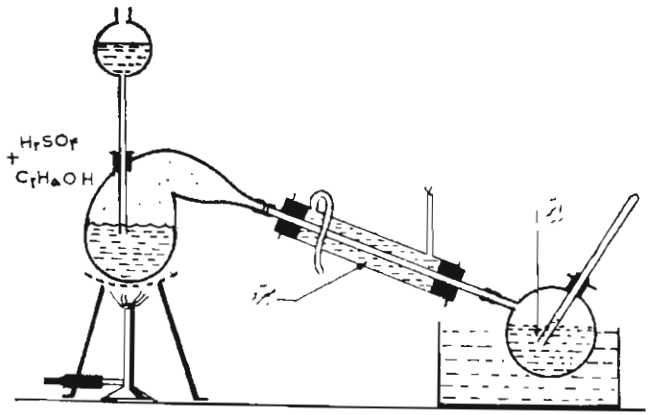
اتر درآب کم محلول است (۱۲٪) ولی در الکل بخوبی حل

khosro۱۹۵۲

می‌شود. اتر یکی ازحلالهای شیمی‌است. مواد چربی، رزینها وپنبهٔ باروتی را در خود حل می‌کند. اتر خیلی خالص اتر بیهوشی‌نامیده می‌شود زیرا در پزشکی و جراحی برای بیهوش کردن بیماران استعمال می‌شود. برای این‌منظورباید بیمار بخار اتر را تنفس کند. خوردن اتر باعث اعتیاد به‌آن می‌شود .

طرز تهیه ـ بخار الکل را ازروی آلومین در ۲۶۰°-۲۴۰ عبور می‌دهند. عمل آبگیری با اسید سولفوریك نیز میسراست. عمل باید درکمتراز ۱۴۰° انجام‌گیرد، زیرا در درجات بالاتر مخلوطی از اتیلن واتر بدست می‌آید (شکل۶۵).

$$H_2SO_4 + C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5SO_4H + H_2O$$
$$C_2H_5SO_4H + C_2H_5OH \longrightarrow (C_2H_5)_2O + H_2SO_4$$



شکل۶۵

خواص شیمیایی ـ اتر فوق‌العاده آتشگیر است . چون بخارات اتر ازهوا سنگین‌تر و نیز آتشگیراست، دراستعمال آن‌باید

دقت زیادکرد. هرگزنباید نزدیك شعله باآن‌کارکرد وبعلاوه باید در شیشه‌های اتر را بخوبی مسدود ساخت .

PCl_5با اتر درگرما، کلوراتیل می‌دهد:

$$C_2H_5-O-C_2H_5 + PCl_5 \longrightarrow POCl_3 + 2C_2H_5Cl$$

اسید سولفوریك غلیظ در سرما نیز اتررا تجزیه می‌کند:

$$2H_2SO_4 + (C_2H_5)_2O \longrightarrow H_2O + 2C_2H_5SO_4H$$

تمرین و مسئله

۱ ـ چرا الکلها جریان برق را هدایت نمی‌کنند ، با اینکه مانند بازها گروه ئیدروکسیل‌دارند؟

۲ ـ فرمول مولکولی اتراکسیدهایی راکه از حرارت دادن به‌مخلوط الکل متیلیك ، الکل اتیلیك و اسید سولفوریك تشکیل می‌شوند ، بنویسید.

۳ ـ چگونه می‌توان ازالکل‌پروپیلیك، الکل‌ایزوپروپیلیك تهیه‌کرد؟

۴ ـ آیا می‌توان گلیسرین را از همولوگهای‌گلیکول بحساب آورد ؟

۵ ـ معادله‌هایی‌بنویسیدکه به‌کمك‌آنها می‌توان این تبدیلات راانجام داد :

$$C_2H_5Cl \rightleftharpoons C_2H_5OH$$
$$\rightleftharpoons \quad \rightleftharpoons$$
$$C_2H_4$$

۶ ـ دونوع ماده هردوبا فرمول مولکولیC_2H_6O می‌شناسیم:الکل اتیلیك و اتراکسیدمتیل. نقطهٔ جوش الکل اتیلیك در حدود ۷۸°C است، درصورتی‌که اتراکسید متیل درحدود ۲۴°C — بجوش می‌آید. این تفاوت زیاد نقاط جوش را به‌کمك پیوند ئیدروژنی توضیح دهید.

۷ ـ از تأثیر ۳/۷ گرم الکل یك ظرفیتی سیر شده با سدیم ، ۵۶۰ سانتیمترمکعب در شرایط متعارفی‌گاز ئیدروژن آزاد شده است . جرم مولکولی و فرمول مولکولی الکل را مشخص کنید و گستردهٔ کلیهٔ ایزومرهای آن‌را بنویسید .

khosro۱۹۵۲

۸- از تأثیر ۲/۵ گرم سدیم بر ۲/۳ گرم الکل اتیلیك خالص چه حجم ئیدروژن آزاد می‌شود ؟

۹- ازتأثیر مقداری زیاد سدیم بر الکل پروپیلیك خالص ۵۶ سانتیمتر مکعب درشرایط متعارفی گازئیدروژن آزاد شده‌است. چندگرم الکل دراین واکنش شرکت‌کرده است؟

۱۰- چه حجم هوا برای سوختن ۱/۶ گرم الکل متیلیك لازم است ؟

۱۱- از ۲۱ گرم الکل اتیلیك ۲۵ گرم یدوراتیل بدست آمده است. این مقدارچند درصد مقداری است‌که معادلهٔ شیمیایی نشان می‌دهد؟

۱۲- مقداری الکل اتیلیك را به‌وسیلهٔ مخلوط سولفوکرومیك اکسید کرده‌ایم و تمام‌آن به‌اسید استیك تبدیل شده است. معین‌کنیدکه هرسانتیمتر مکعب از محلول دسینرمال بیکرومات پتاسیم چند سانتیمتر مکعب الکل مطلق را اکسید می‌کند. (D=۰/۸)

۱۳- ۱۰۰ سانتیمتر مکعب محلول گلوکز ۵گرم در لیتر را تخمیر الکلی‌کرده‌ایم. اگر از تغییر حجم صرف‌نظر شود، درجهٔ الکلی مایع تولید شده چقدراست؟ (D=۰/۸)

۱۴- چگالی نیتروگلیسرین ۱/۶ است و مواد حاصل از انفجار به دمای ۳۱۴۵°C رسیده‌اند . رابطهٔ بین حجم اولیه و حجم مواد حاصل از انفجار را معین‌کنید .

khosro۱۹۵۲

فصل هفتم

الدئیدها[1]

الدئیدها دارای عامل $-C(=O)-H$ هستند . فرمول کلی آنها $R-C(=O)-H$ است. گروه $-C(=O)-$ کربنیل نامیده می‌شود .

نامگذاری و ایزومری ـ نام معمولی الدئیدها را از نام اسیدهای مربوط گرفته‌اند . مثلا $HCHO$ را الدئید فرمیك یا فرمالدئید، CH_3CHO را الدئید استیك یااستالدئید و C_2H_5-CHO را الدئید پروپیونیك می‌گویند . طبق نامگذاری ژنو به نام ئیدروـ کربورمربوط، پسوند **al** اضافه می‌کنند. بنابراین $HCHO$ متانال، CH_3CHO اتانال و C_2H_5CHO پروپانال نام دارد .

۱ـ کلمهٔ الدئید مخفف کلمات لاتینی **alcohol dehydrogenatus** است، یعنی الکلی که ئیدروژن آن جدا شده است.

khosro۱۹۵۲

در الدئید ، ایزومری بیشتر از الکلها و کتونها هاست ، زیرا علاوه براینکه بنیان آن می‌تواند تغییر کند ، محل عامل نیز مؤثر است وبعلاوه الدئیدها باستنها ایزومرند بطوری که استون $CH_3-CO-CH_3$ با الدئید پروپیونیک CH_3-CH_2-CHO ایزومر است.

اینك به ذکر الدئیداستیك می‌پردازیم (خواص سایر الدئیدها را به‌کمك آن می‌توان دریافت) .

اتانال یا استالدئید CH_3CHO

در مواد تخمیر شدهٔ الکلی و درشراب موجود است.

خواص فیزیکی ـ مایعی است بیرنگ باچگالی مساوی چگالی الکل، بسیار فرّار است (نقطهٔ جوش آن ۲۱°)، بوی مخصوص محرکی دارد و درآب و بسیاری از حلالهای آلی حل می‌شود.

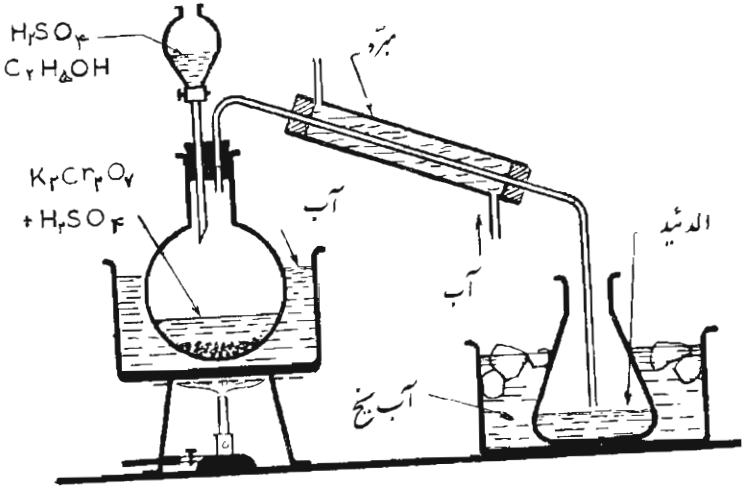
طرز تهیهـ مخلوط سولفوکرومیك والکل را به‌کمك بن‌ماری به دمای حدود ۵۰°C می‌رسانیم (شکل۶۶) .

$$3CH_3CH_2OH+4H_2SO_4+K_2Cr_2O_7\longrightarrow Cr_2(SO_4)_3+K_2SO_4+7H_2O+3CH_3CHO$$

اکسیداسیون در هوا و مجاورت با کاتالیزور مس و درجهٔ حرارت ۳۰۰° نیز میسر است .

$$C_2H_5OH\longrightarrow CH_3CHO+H_2$$

الدئید استیك از تکلیس فرمیات و استات کلسیم نیز بدست می‌آید.



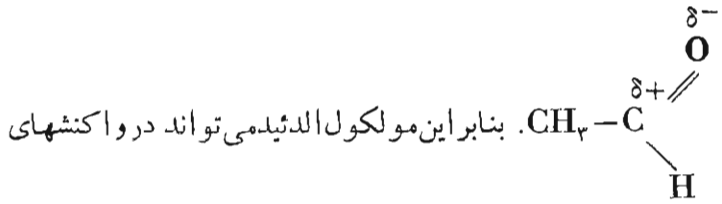
شکل ۶۶

$$(HCOO)_2Ca+(CH_3COO)_2Ca\longrightarrow 2CH_3CHO+2CaCO_3$$

استیلن نیز با آب در مجاورت کلرورمرکوریك این ماده را تولید می‌کند. $C_2H_2+H_2O\longrightarrow CH_3CHO$

خواص شیمیاییـ **الف**ـ **ترکیب اضافی**ـ اکثر واکنشهای الدئیدها (وستنها)را وجودگروه کربنیل $C=O$ سبب‌می‌شود. پیوند دوگانه بین اتمهای کربن و اکسیژن با پیوند دوگانه بین اتمهای کربن (پیوند σ + پیوند π) شباهت دارد . لکن‌پیوند دوگانه بین اتمهای‌کربن واکسیژن قطبی است یعنی‌تراکم الکترونی(مخصوصاً پیوندπ) ازاتم‌کربن به‌سوی اتم اکسیژن جابجا می‌شود و در نتیجه اتم‌اکسیژن بارجزئی منفی واتم کربن بارجزئی مثبت پیدا می‌کند:

khosro۱۹۵۲



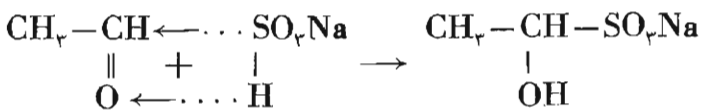
CH_3-C (δ+ C, δ− O, H). بنابراین مولکول الدئیدمی‌تواند در واکنشهای اضافی شرکت کند.

۱ ـ در ترکیب اضافی با ئیدروژن الکل بدست می‌آید:

$$CH_3CHO+H_2\longrightarrow CH_3CH_2OH$$

این عمل به وسیلهٔ اثرملغمهٔ سدیم با آب یا اسید وفلز روی و یا به وسیلهٔ گاز ئیدروژن به‌کمك کاتالیزور نیکل انجام می‌شود.

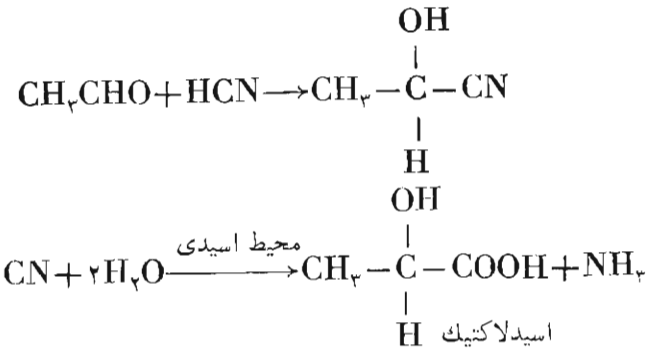
۲ ـ اثربیسولفیت سدیم ـ الدئیدی که تازه از تقطیر بدست آمده بسهولت بابیسولفیت سدیم ترکیب الدئید بیسولفیتیك می‌دهد.



از این خاصیت در تصفیهٔ الدئید استفاده می‌شود، چه از اثر HCl براین ماده، دوباره الدئید آزاد می‌شود .

$$CH_3-CH(OH)-SO_3Na+HCl\longrightarrow CH_3CHO+NaCl+SO_2\uparrow+H_2O$$

۳ـ الدئیدها با HCN ترکیب اضافی داده و سیانیدرین تولید می‌کنند. تشکیل این ترکیب از نظر سنتز اهمیت زیاد دارد ، زیرا ترکیب حاصل یك‌کربن بیش از مادهٔ اولیه دارد و در اثر ئیدرولیز به یك ئیدروکسی اسید تبدیل می‌شود .

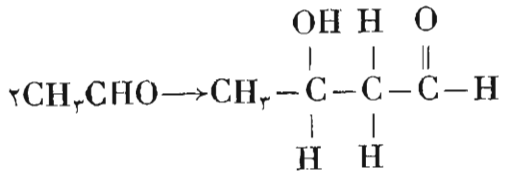


$CH_3CHO+HCN\longrightarrow CH_3-C(OH)(H)-CN$

$CH_3-C(OH)(H)-CN+2H_2O\xrightarrow{\text{محیط اسیدی}}CH_3-C(OH)(H)-COOH+NH_3$

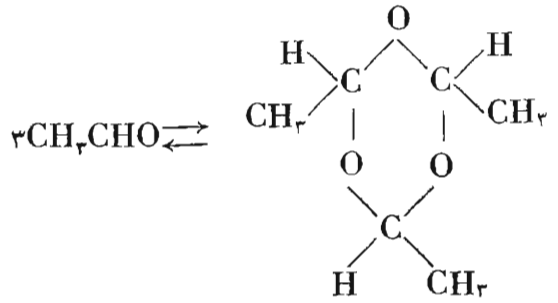
اسیدلاکتیك

ب ـ الدولی شدن ـ در محیط قلیایی ، دو مولکول الدئید با یکدیگر ترکیب و به‌ماده‌ای تبدیل می‌شوند که هم عامل الدئیدی و هم عامل الکلی دارد . به همین جهت مادهٔ حاصل را الدول می‌نامند .



$2CH_3CHO\longrightarrow CH_3-CH(OH)-CH(H)-C(=O)-H$

ج ـ پولیمریزاسیون ـ درمجاورت‌چندقطره اسیدسولفوریك غلیظ مایعی به نام پارالدئید به فرمول $(CH_3-CHO)_3$ تولید می‌شود . پارالدئید درگرما ودر مجاورت اسید مجدداً به الدئید تبدیل می‌شود . پس فرمول دوطرفه است .



$3CH_3CHO\rightleftharpoons$

khosro۱۹۵۲

پارالدئید خاصیت الدئیدها را ندارد وبنابراین عامل الدئیدی ندارد .

همین الدئید در ۱۰° — (مخلوط یخ و نمك) و در مجاورت کمی‌اسید سولفوریك غلیظ به پولیمری دیگر تبدیل می‌شودکه جامد است و متالدئید نام دارد . این ماده در ۱۳۰° تصعید می‌شود و در آب نامحلول است و موقع تبخیر به الدئید تبدیل می‌شود .

$$4CH_3CHO \xrightarrow{\text{کمی اسید سولفوریك}} (CH_3CHO)_4$$

د ـ اکسیداسیون ـ ۱ـ اگر مخلوطی از هوای خشك وبخار الدئید را ازروی استات منگنز در ۵۰۰° حرارت عبور دهیم، تولید اسید استیك می‌شود (سنتز مهم اسید استیك) .

$$CH_3CHO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3COOH$$

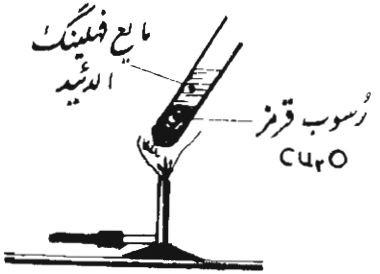
اکسیداسیون با هوا در مجاورت پلاتین‌هم میسر است (مانند آزمایش چراغ فلسفه‌که درمبحث الکل ذکرشد عمل می‌شود) .

اکسیداسیون با اکسید کننده های قوی مانند CrO_3 یا $KMnO_4$ سریعتر انجام می‌گیرد .

۲ـ الدئید استیك ، محلول پرمنگنات پتاسیم را در مجاورت اسید سولفوریك بیرنگ می‌کند .

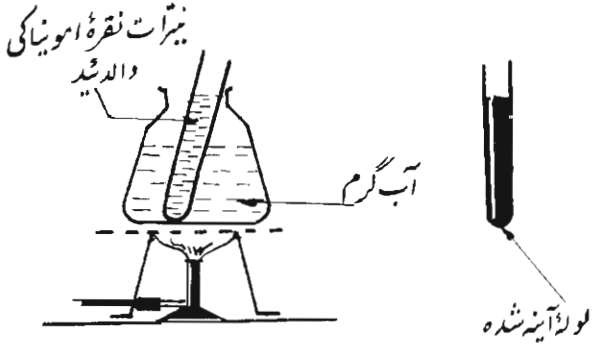
$$5CH_3CHO + 3H_2SO_4 + 2KMnO_4 \longrightarrow$$
$$5CH_3COOH + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

۳ـ مایع فهلینگ[1] را در گرما بیرنگ می‌کند و نتیجه رسوب قرمز Cu_2O است (شکل ۶۷) .



شکل ۶۷

$$CH_3CHO + 2Cu(OH)_2 \longrightarrow CH_3COOH + 2H_2O + Cu_2O\downarrow$$



شکل ۶۸

۴ ـ با نیترات نقرهٔ امونیاکی رسوب نقره حاصل می‌شود (شکل ۶۸) .

۱ـ مایع فهلینگ مشتمل بردو مایع A و B به فرمول زیر است :
فهلینگ A ـ سولفات مس متبلور ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) ۳۴/۶۶ گرم وآب به مقدار کافی تا ۵۰۰cc .
فهلینگ B ـ ملح سنیت seignette (تارترات سدیم و پتاسیم) ۱۷۳ گرم، سود سوزآور ۵۰ گرم ، آب به‌مقدارکافی تا ۵۰۰cc . ازمخلوط شدن آنها ئیدروکسید مس حاصل می‌شود .

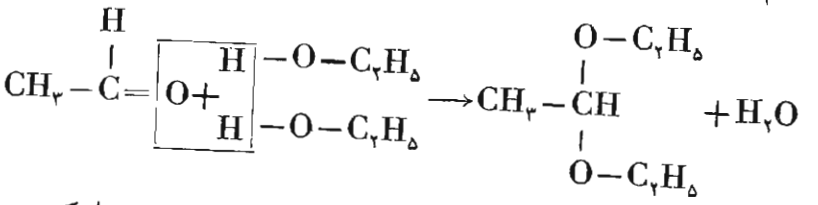
$$CuSO_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + Cu(OH)_2$$

ئیدروکسیدمس در مجاورت ملح سنیت رسوب نمی‌کند .

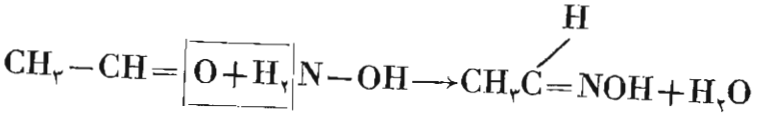
khosro ۱۹۵۲

$$CH_3CHO + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow 2Ag\downarrow + CH_3COONH_4 + 3NH_3 + H_2O$$

هـ ـ واکنشهای جابجایی ـ ۱ ـ از گرم کردن مخلوط الکل و الدئید در مجاورت کلرورئیدروژن به عنوان کاتالیزور ماده‌ای به نام دی اتیل استال تشکیل می‌شود .

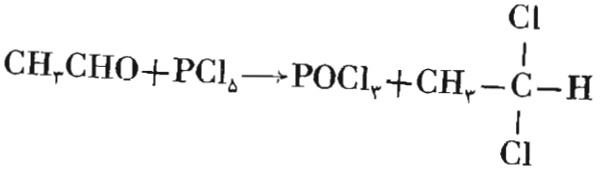


۲ ـ الدئیدها با ئیدروکسیل امین موادی به نام اوکسیم تولید می‌کنند :



مادهٔ حاصل از تأثیر استالدئید بر ئیدروکسیل امین ، استالدوکسیم نامیده می‌شود . از این ماده در اثراحیا، امین بدست می‌آید .

۳ ـ از تأثیر PCl_5 برالدئید ، اتم اکسیژن با دواتم هالوژن جابجا می‌شود .



تشخیص الدئیدها ـ فوشین مادهٔ قرمز رنگی است. محلول آن که به وسیلهٔ SO_2 بیرنگ شده است ، در مجاورت کمی الدئید به رنگ قرمز تیره در می‌آید . از این خاصیت می‌توان به وجود الدئید پی‌برد . این معرف را معرف شیف[1] می‌نامند .

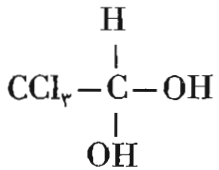
کلرال یا الدئید تریکلر استیک

کلرال مشتق سه استخلافی کلر دار استالدئید است (CCl_3CHO) .

برای تهیهٔ آن ، گازکلر را بر الکل تأثیر می‌دهند .

$$C_2H_5OH + 4Cl_2 \rightarrow 5HCl + CCl_3CHO$$

کلرال مایعی است بیرنگ با بوی زننده و نافذ و اشك آور که در ۹۸° می‌جوشد. در آب ئیدرات کلرال تشکیل می‌دهد. ئیدرات کلرال مادهٔ جامدی است که در ۵۷° ذوب ودر ۹۷° تجزیه می‌گردد وبا آنکه کمتر اتفاق می‌افتد ، در مولکول آن دو OH به یك کربن متصل شده است .



ئیدرات کلرال

ئیدرات کلرال به‌عنوان مسکّن وخواب آور درپزشکی مصرف

۱ـ Schiff

khosro۱۹۵۲

می‌شود . کلرال با سود و پتاس ، کلروفرم می‌دهد .

$$CCl_3CHO + KOH \longrightarrow CHCl_3 + HCOOK$$

از این واکنش معلوم می‌شود که استخلاف سه اتم کلر به جای سه اتم ئیدروژن، پیوند بین دو اتم کربن را در مولکول کلرال ضعیف کرده است .

الدئید فرمیك HCHO

گازی است با بوی محرك ، در ۲۱° — مایع می‌شود و در آب محلول است. محلول ۴۰٪ آن‌را درتجارت فرمالین می‌گویند. ماده‌ای است ضد عفونی کننده که برای ضد عفونی کردن اشیا و لوازم و هوای اتاقها استعمال می‌شود ولی تنفس آن خطرناك است .

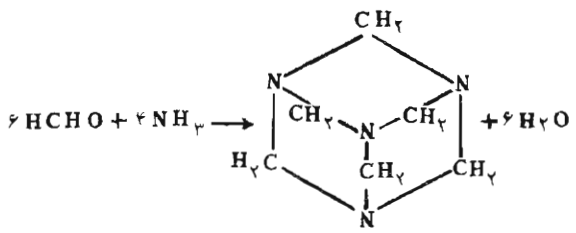
الدئید فرمیك در صنعت از اکسیداسیون الکل متیلیك یامتان به وسیلهٔ هوا در مجاورت کاتالیزور مس سرخ شده بدست می‌آید.

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow HCHO + H_2O$$

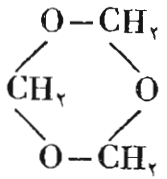
$$CH_3OH + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow HCHO + H_2O$$

خواص شیمیایی ـ الدئید فرمیك تقریباً تمام خواص الدئیدها را که قبلا در مورد الدئید استیك بیان شد دارا می‌باشد ، مگر در موارد زیر :

۱ـ با امونیاك هگزامتیلن ترامین یا اوروتروپین $(CH_2)_6N_4$ می‌دهد .



۲ـ پولیمریزاسیون ـ گاز فرمالدئید در حرارت معمولی پولیمریزه شده به تری اکسی متیلن یا تری اکسان تبدیل می‌شودکه ماده‌ای است جامد ، نقطهٔ ذوب آن ۶۱° است و در آب محلول می‌باشد. این‌ماده دارای خاصیت الدئیدی نبوده وفرمول آن حلقوی است .



محلول رقیق فرمالدئید باثبات است ، ولی از محلول غلیظ آن در اثر تبخیر مادهٔ جامدی حاصل می‌شود به فرمول کلی $(CH_2O)_n.H_2O$. درفرمول این ماده‌که پارافرمالدئید نامیده می‌شود تعداد n مشخص نیست وبستگی به شرایط عمل داردکه ممکن است از ۶ تا ۵۰ تغییرکند . اگر در محلول فرمالدئید چند قطره اسید سولفوریك اضافه کنید ، پولی اکسی متیلن حاصل می‌شودکه فرمول آن $(CH_2O)_n$ است و درآن n بیش از ۱۰۰ می‌باشد .

از تمام این پولیمرها در اثر حرارت ، الدئید فرمیك حاصل

khosro۱۹۵۲

می‌شود ولی معمولاً در موارد لزوم از پارافرمالدئید استفاده می‌کنند .

۳- **الدولیزاسیون** ـ الدئید فرمیك در مجاورت آب آهك به صورت الدولی متراکم شده ترکیبی شبیه قندها از آن حاصل می‌شود .

khosro۱۹۵۲

فصل هشتم

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R'$$

ستنها

ستنها نتیجهٔ اکسید شدن الکلهای نوع دوم است.

ایزومری و نامگذاری ـ ئیدرو کربورهای مربوط را نام برده آخرش را به (one) ختم می‌کنند ، مانند $CH_3COC_2H_5$ که butanone است، ولی‌همین ماده را متیل اتیل ستن‌هم می‌گویند . پس در طریقهٔ دوم ، به نام بنیانها ،کلمهٔ ستن را اضافه می‌کنند .

تغییرمحل اکسیژن سبب تولید ایزومری می‌شود . بدیهی است که الدئید با ستنی‌که همانقدرکربن دارد ایزومر است .

خواص فیزیکی ـ همه جامد یا مایعند . خواص آنها را از خواص استن‌که سردستهٔ آنهاست می‌توان استنباط‌کرد .

استن $CH_3-CO-CH_3$ (acetone)

propanone را استن نیز می‌گویند . در اسانسهای نباتی و ادرار بعضی از بیماران موجود است . استن ساده ترین ستنهاست.

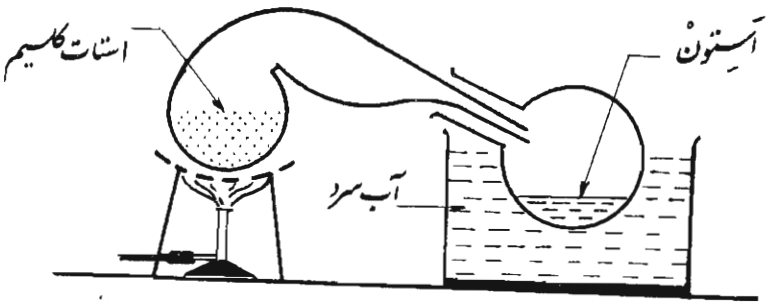
خواص فیزیکی ـ مایعی است بیرنگ با بوی مخصوص .

khosro۱۹۵۲

از آب سبکتر است، در ۵۶° می‌جوشد وبنابراین فرّار است . استن یکی از حلالهای خوب است . پنبهٔ باروتی و فیلم را در خود حل می‌کند. به‌همین‌جهت درتهیهٔ لاك، ابریشم مصنوعی،مواد انفجاری بکار می‌رود .

طرز تهیه ـ ۱ـ استات‌کلسیم را درقرع چینی‌تکلیس می‌کنند (شکل ۶۹) .

$$(CH_3COO)_2Ca \longrightarrow CH_3COCH_3 + CaCO_3$$



شکل ۶۹

۲ ـ اسید استیك را تبخیر و بخارش را از لولهٔ دارای اکسید روی یا آلومینیم که تا ۴۰۰° گرم شده عبور می‌دهند .

۳ـ در ۴۲۰° و در مجاورت اکسیدفریك وآهن متخلخل، از واکنش استیلن باآب بدست می‌آید .

$$2C_2H_2 + 3H_2O \xrightarrow{} CH_3COCH_3 + CO_2 + 2H_2$$

۴ ـ از اکسیداسیون الکل ایزوپروپیلیك و همچنین از تخمیر مواد نشاسته‌ای نیز استن بدست می‌آید .

خواص شیمیایی استن ـ اگر فرمول استن را $(CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3)$ بافرمول استالدئید $(CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H)$ مقایسه کنیم، مشاهده می‌شود که هردو دارای عامل کربنیل $-\overset{|}{C}=O$ هستند. بنا براین برخی از خواص ستنها شبیه خواص الدئیدهاست (این شباهت در ستنهای سنگین کمتراست) .

الف ـ **ترکیب اضافی ـ** استن ازجهات زیرشبیه الدئیدهاست:

۱ـاثر ئیدروژن ـ در ۱۲۰° حرارت بخاراستن و ئیدروژن در مجاورت نیکل احیا شده پروپانل‌ـ۲ می‌دهد .

$$CH_3COCH_3 + H_2 \longrightarrow CH_3-CHOH-CH_3$$

عمل احیا به وسیلهٔ ملغمهٔ سدیم و آب هم انجام می‌گیرد.

۲ـ اثربیسولفیت سدیم‌ـ چون محلول‌بیسولفیت سدیم و استن را به هم بزنیم ، رسوبی شبیه به آنچه الدئید تولید می‌کند ، تولید می‌شود .

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + H-SO_2Na \longrightarrow CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{C}}-SO_2Na$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3$$

استن بیسولفیتیك

khosro۱۹۵۲

از خاصیت مزبور برای تصفیهٔ استن استفاده می‌شود.

$$CH_3COCH_3 + HCl \longrightarrow CH_3COCH_3 + NaCl + H_2O + SO_2\uparrow$$

استن بیسولفیتیک

۳ ـ با اسید سیانیدریك نیز مانند الدئیدها ترکیب می‌شود.

ب ـ استن مانند الدئیدها در محیط قلیایی ضعیف (محلول کربنات سدیم) تولید ماده‌ای می‌کند که هم دارای عامل ستنی وهم عامل الکلی است.

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=O + CH_3-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}(OH)-CH_2-CO-CH_3$$

ولی در مقابل یك باز قوی، عمل تراکم با از دست دادن یك مولکول آب انجام می‌شود.

$$2CH_3COCH_3 \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CO-CH_3 + H_2O$$

اکسیدمزیتیل

ج ـ اکسیداسیون ـ فقط مواد اکسیدکنندهٔ قوی مانند مخلوط پرمنگنات پتاسیم و جوهرگوگرد برآن اثرمی‌کنند ولی نه آنچنانکه برالدئید اثر می‌کنند. دراینجا مولکول استن شکسته ودو اسیدتشکیل می‌شود.

$$CH_3-CO-CH_3 + \tfrac{3}{2}O_2 \longrightarrow CH_3-COOH + HCOOH$$

خاصیت احیاکنندگی ستن خیلی کمتر ازالدئید است، یعنی برمایع فهلینگ ونیترات نقره ومواد اکسیدکنندهٔ ضعیف بی‌اثراست. و این یك اختلاف اساسی میان الدئید و ستن است.

د ـ **اثرکلر** ـ کلر وهیپوکلریتها باآن ترکیبات استخلافی‌می‌دهند (مانند الدئید)

$$CH_3COCH_3 + 3Cl_2 \longrightarrow CH_3COCCl_3 + 3HCl$$

این ماده (تری‌کلرواستن) با سود، کلروفرم می‌دهد

$$CH_3COCCl_3 + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + CHCl_3$$

ه ـ **اثر** PCl_5 ـ مانند الدئید، ازتأثیر PCl_5 برستن دواتم کلر به‌جای یك اتم اکسیژن عامل کربنیل قرار می‌گیرد

$$CH_3COCH_3 + PCl_5 \longrightarrow POCl_3 + CH_3CCl_2CH_3$$

تمرین و مسئله

۱ ـ نقطهٔ جوش الکل متیلیك $64/7^\circ C$ است در صورتی‌که الدئید فرمیك در $-21^\circ C$ و الدئیداستیك در $21^\circ C$ بجوش می‌آید. این تفاوت زیاد نقاط جوش را به‌کمك پیوند ئیدروژنی توضیح دهید.

۲ ـ ماده‌ای به فرمول $C_4H_{10}O$ در اختیارداریم. فرمول ساختمانی ماده را مشخص‌کنید در صورتی‌که بدانیم: الف ـ بر اثرگرم‌کردن آن‌بااسید استیك ترکیبی‌به‌فرمول $C_6H_{12}O_2$ تشکیل می‌شود، ب ـ براثراکسیداسیون آن ترکیبی به‌فرمول C_4H_8O بدست می‌آیدکه با بیسولفیت سدیم ترکیب اضافی می‌دهد ولی در واکنش تشکیل آینهٔ نقره شرکت نمی‌کند. واکنشهای انجام یافته را نیز بنویسید.

۳ ـ الدئیدفرمیك در محیط قلیایی به الکل متیلیك و اسید فرمیك تبدیل می‌شود (واکنش کانیتسارو Cannizzaro). در این واکنش مثل

khosro۱۹۵۲

این است که یك مولکول فرمالدئید ئیدروژنهای مولکول آب ویك مولکول فرمالدئید دیگر، اکسیژن آب را می‌گیرد وعمل اکسیداسیون واحیا صورت می‌گیرد. معادلهٔ واکنش را بنویسید.

۴ - از اکسیدکردن ۱۰۰ سانتیمتر مکعب‌الکل متیلیك (D = ۰/۸) ۱۲۰ گرم محلول ۳ درصد فرمالدئید بدست آمده است . بازده عمل را حساب کنید.

۵ - چگونه می‌توان از استالدئید برموراتیل تهیه کرد؟

۶ - از تأثیر ۰/۲۲ گرم الدئیداستیك بر مایع فهلینگ چه مقدار رسوب تولید می‌شود ؟

۷ - از اکسیداسیون ۱/۰۸ گرم الدئید متشابه الترکیب با الدئید استیك به وسیلهٔ اکسیدنقرهٔ امونیاکی ۳/۲۴ گرم نقرهٔ فلزی‌آزاد شده‌است. وزن مولکولی و فرمول مولکولی الدئید را پیداکنید.

khosro۱۹۵۲

فصل نهم

اسیدهای چرب

$C_nH_{2n+1}COOH$

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

اسیدهای چرب موادی هستندکه درآنهاگروه (کربوکسیل) وجود دارد، مانند جوهر سرکه CH_3COOH. اسیدها ممکن است یك یا چند عامل اسیدی داشته باشند و نیز ممکن است علاوه برعامل اسیدی، سایرعوامل را نیزداشته باشند، مانند اسیدالکلها و امینو اسیدها.

نامگذاری- نام‌ئیدروکربورمربوطه رابه(oïque) ختم‌می‌کنند وکلمهٔ اسید راهم‌به‌آن اضافه می‌کنند، مانند CH_3COOH که آن را اسیداتانوییك و $\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix}$ که‌آن را اسیداتان دی اوییك می‌نامند.

اغلب اسیدها اسامی اختصاصی دارند، مثلا اسید اتانوییك را اسید استیك و اسید متانوییك را اسید فرمیك می‌نامند.

خواص فیزیکی - چون اسید های آلی خواص مختلف

khosro۱۹۵۲

دارند، دراین‌بحث اسیدهای یك عاملی‌سیرشده را درنظرمی‌گیریم. این اسیدها مواد مشابهی را تشکیل می‌دهند که از C_1 تا C_4 مایع روان می‌باشند ودراثر حرارت، بدون تجزیه شدن، بخارمی‌شوند، بوی تندی دارند و به هر نسبت درآب حل می‌شوند. از C_4 تا C_9 بوی بدی دارند (بوی چربی تند شده)، روغنی شکل هستند و حلالیت آنها در آب با افزایش جرم مولکولی کاهش می‌یابد. از C_{10} به بعد جامد وبی‌بوهستند و شباهت به پارافین دارند. اسید-های نوع اخیر به‌واسطهٔ گرما، قبل از جوشیدن تجزیه می‌شوند. تمام اسیدها در الکل و اتر محلولند. نقطهٔ جوش آنها به ازای هرکربن در حدود ۲۰° افزوده می‌شود. خواص شیمیایی آنها را از مطالعهٔ خواص اسید استیك می‌توان نتیجه‌گرفت.

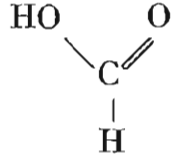
اسیدهای چرب سیرشده

اسید های یك عاملی سیر شده نیز مانند الکلها و الدئیدها ردیف متشابه التر‌کیب تشکیل می‌دهند و فرمول عمومی آنها $H(CH_2)_nCOOH$ یا $C_nH_{2n+1}COOH$ است. این اسیدها را از آن جهت چرب گویندکه همانندهای سنگین آنها در ساختمان چربیها شرکت دارند. ساده‌ترین اسیدهای چرب، اسید فرمیك و مهمترین آنها اسید استیك است.

اسید فرمیك یا جوهر مورچه (HCOOH)

در نیش برخی‌از حشرات موجود است و چون اولین بار از تقطیر مورچه بدست آمده، به جوهرمورچه موسوم‌است. دردمای

عادی مایعی‌است بیرنگ بابوی‌تند ومزهٔ سوزان؛ به‌هرنسبت باآب مخلوط می‌شود. ماده ای است احیا کننده، زیرا در ساختمان مولکولی آن عامل الدئیدی نیزدیده می‌شود.



اسید فرمیك محلول نیترات نقرهٔ امونیاکی‌را احیا می‌کند و بآسانی به وسیلهٔ پرمنگنات پتاسیم و انیدریدکرومیك اکسید شده به CO_2 و آب تبدیل می‌شود، درصورتی‌که سایر اسیدهای چرب سیر شده این خاصیت را ندارند. ۱۲ مرتبه بیشتر از اسید استیك یونیزه می‌شود و جرم مولکولیش نیز کمتر است، بنا بر این از لحاظ آثار اسیدی برجوهر سرکه مزیت دارد.

تمام فرمیاتها تقریباً در آب محلولند. اسید فرمیك در گرما تجزیه می‌شود و نتیجهٔ تجزیه، در مجاورت آلومین یا سیلیس یا اسید سولفوریك، آب و اکسیدکربن است، ولی در مجاورت مس یا نیکل احیا شده و نیز در مجاورت کاتالیزورهای اکسید روی و قلع دوظرفیتی، نتیجه ئیدروژن و CO_2 است.

تهیهٔ صنعتی اسید فرمیك به وسیلهٔ سنتز است، بدین ترتیب که‌گاز CO را با سود در ۲۰۰° حرارت وفشار ۸ اتمسفرترکیب می‌کنند. به این طریق فرمیات حاصل می‌شود.

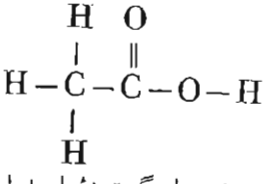
$$CO+NaOH\longrightarrow HCOONa$$

khosro۱۹۵۲

بعد فرمیات را با اسید مجاورمی‌کنند تا اسید فرمیك آزاد شود.

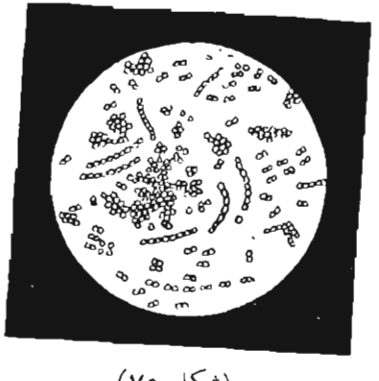
جوهر سرکه یا اسید استیك CH_3COOH

خواص فیزیکی ـ اسید استیك خالص دردمای عادی مایع بیرنگی است با بوی تند سرکه و مزهٔ سوزان. در حدود ۱۶/۵°C منجمد می‌شود. بلورهای آن شبیه یخ است و به‌همین جهت اسید استیك صددرصد را اسید استیك یخی شکل (glaciale) می‌نامند. درحدود ۱۱۸°C می‌جوشد. چگالی آن ۱/۰۵ است. درآب محلول و چگالی محلول آن با عیار ۰/۷۷، ماکزیمم است (D=۱/۰۸).



فرمول گستردهٔ اسید استیك

طرز تهیه ـ این اسید را از چند راه می‌توان تهیه کرد :



(شکل ۷۰)

۱ ـ تخمیر ـ الکل موجود در شراب به وسیلهٔ باکتری مخصوصی که میکودرما-آستی (micoderma-aceti) (شکل ۷۰) نامیده می‌شود، براثر اکسیژن هوا به‌اسید استیك تبدیل می‌شود. این موجود، هوازی است، به‌همین‌علت درسطح فوقانی سرکه قشری ژلاتینی شکل تشکیل می‌دهد. ادامهٔ اثر میکودرم سبب اکسید شدن خود سرکه و از بین رفتن مزهٔ ترش آن می‌شود. در ایران پس از آنکه آب انگور را برای شیره‌گرفتند، از باقیمانده‌که آثاری از مواد قندی در بردارد برای تهیهٔ سرکه استفاده می‌کنند. سرکهٔ حاصل از انگور بهترین نوع سرکه است و اگر از خرما استفاده شود، سرکهٔ بدست آمده رنگ بدی دارد. سرکهٔ خوراکی معمولا محلول ۵ ـ ۳ درصد اسید استیك است.

۲ ـ سنتز ـ بطوری‌که قبلاً ملاحظه شد، از ترکیب استیلن و آب در مجاورت نمکهای جیوه، الدئید استیك حاصل می‌شود. از اکسیداسیون این الدئید، اسید استیك بدست می‌آید.

$$C_2H_2+H_2O\longrightarrow CH_3CHO$$

$$CH_3CHO+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow CH_3COOH$$

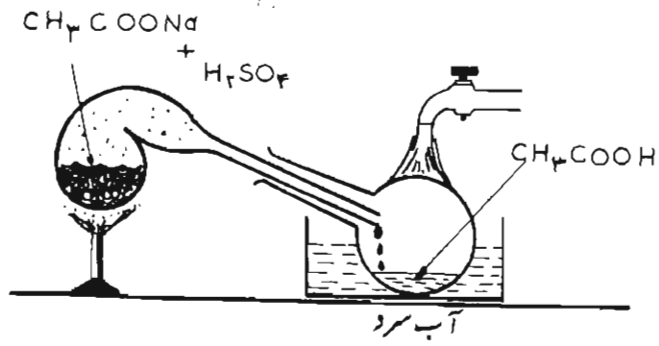
۳ ـ تقطیر چوب ـ درمبحث الکل متیلیك گفتیم که مقداری اسید استیك در جزء مایعی که به نام پیرولینیو معروف است وجود دارد. برای تهیهٔ اسید استیك از پیرولینیو، به‌آن آهك اضافه‌کرده و سپس تقطیر می‌کنند. استات‌کلسیم در ظرف باقی‌می‌ماندکه پس از تصفیه‌کردن، آن را با اسید سولفوریك مخلوط و مجدداً تقطیر می‌کنند تا اسید استیك در ظرف دیگر بدست‌آید.

$$(CH_3COO)_2Ca+H_2SO_4\longrightarrow CaSO_4+2CH_3COOH$$

۴ ـ در آزمایشگاه ـ استات‌کلسیم‌یا استات‌سدیم رابا اسید-

khosro۱۹۵۲

سولفوریك مخلوط و تقطیر می‌کنند (شکل۷۱).



شکل۷۱

خواص شیمیایی - ۱ - خواص اسیدی - محلول اسید استیك در آب خاصیت اسیدی دارد: ترش مزه است، تورنسل‌را به رنگ سرخ در می‌آورد ، جریان برق را عبور می‌دهد . این آثار نشان می‌دهدکه اسید استیك در محلول یونیزه می‌شود:

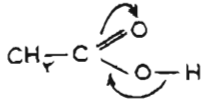
$$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$$

با وجود این اسید استیك اسیدی است ضعیف و ازاسیدهای معدنی بسیار ضعیف‌تر است .

معلوم می‌شود که تحرك اتم ئیدروژن گروه ئیدروکسیل در اسیدها بیش از الکلهاست . از مقایسهٔ $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$ و $CH_3-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}-OH$

ملاحظه می‌شود که در اسید یك اتم اکسیژن به‌جای دو اتم ئیدروژن الکل قرارگرفته است . پس وجودگروه‌کربنیل باعث تحرك بیشتر ئیدروژن گروه

ئیدروکسیل شده است . همانطور که در الدئید دیدیم ، تراکم ابر الکترونی پیوند $C=O$ به‌طرف عنصر الکترونگاتیوتر (اکسیژن) جابجا می‌شود. به‌همین جهت اتم کربن بار جزئی مثبت پیدا می‌کند . حال اگر گروه کربنیل ($C=O$) با گروه ئیدروکسیل (OH) همراه باشد، اتم کربن الکترونهای اکسیژن ئیدروکسیل را به سوی خود می‌کشد و اتم اکسیژن ابرتراکم الکترونی پیوند $O-H$ را به‌سوی خود جابجا می‌کند. در نتیجه اتم ئیدروژن تحرك زیاد پیدا می‌کند . این جابجایی الکترونها درمولکول با پیکان مشخص شده است :



محلول اسید استیك بازها را خنثی می‌کند ، بربرخی‌فلزات و اکسیدها و نمکها اثر می‌کند و نمك استات می‌دهد :

$$CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + H_2O$$
$$2CH_3COOH + Fe \longrightarrow (CH_3COO)_2Fe + H_2$$
$$2CH_3COOH + CuO \longrightarrow (CH_3COO)_2Cu + H_2O$$
$$2CH_3COOH + CaCO_3 \longrightarrow (CH_3COO)_2Ca + CO_2 + H_2O$$

استاتها تماماً محلولند .

۲ - اثرگرما - در۲۰۰° و درمجاورت اکسید توریم ThO_2، متان و CO_2 تولید می‌شود .

$$CH_3COOH \xrightarrow{\Delta} CH_4 + CO_2$$

ولی در۴۰۰° درمجاورت اکسیدروی یا اکسیدآلومینیم، استن‌بیشتر

khosro۱۹۵۲

بدست می‌آید.

$$2CH_3COOH \xrightarrow{410^\circ} CH_3COCH_3 + CO_2 + H_2O$$

۳ ـ با الکلها استر می‌دهد ولی واکنش آن بازگشتنی است

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

در واکنش محلول اسید با محلول سود، H اسید وOH سود و در واکنش اسید بی‌آب با الکل بی‌آب، H الکل و OH اسید، وارد عمل می‌شوند. ولی با مقایسهٔ فرمولهای دو عمل، بنظر می‌رسد که بین آن دو تشابهی وجود دارد.

۴ ـ اسیداستیک درمقابل مواد اکسیدکننده اکسید نمی‌شود ولی بخارش قابل سوختن است.

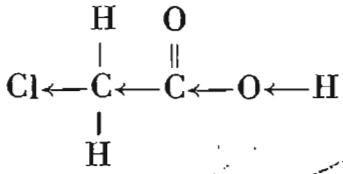
$$C_2H_4O_2 + 2O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O + 378kcal$$

۵ ـ کلر بر اسید استیک اثر کرده و در بنیان استخلاف بعمل می‌آورد.

$$CH_3COOH + Cl_2 \longrightarrow HCl + CH_2ClCOOH$$

اسید کلراستیک

مشتقات هالوژن‌دار اسید استیک ازخود اسید استیک قوی‌ترند. اتم هالوژن در ترکیب نه تنها الکترونهای نزدیک را به‌سوی خود می‌کشد بلکه روی الکترونهای دورتر نیز اثر می‌کند وتراکم الکترونی را به‌سوی خودجابجا می‌کند. به‌همین جهت اتم‌ئیدروژن تحرك بیشتر پیدا می‌کند و بآسانی از مولکول جدا می‌شود. طرح زیر جابجا شدن تراکم الکترونی را نشان می‌دهد:



۶ ـ با PCl_5 و $POCl_3$ و PCl_3 کلروراستیل[1] می‌دهد.

$$PCl_5 + CH_3COOH \longrightarrow POCl_3 + CH_3COCl + HCl$$

$$POCl_3 + 3CH_3COOH \longrightarrow H_3PO_4 + 3CH_3COCl$$

کلرور استیل مایعی است بیرنگ که در ۵۵° می‌جوشد. برای تهیهٔ آن می‌توان استات سدیم را براکسی کلرور فسفر اثر داد و یا همانطورکه در بالااشاره شد، از اثر پنتاکلرورفسفربر اسیداستیك آن را تهیه کرد

$$3CH_3COONa + POCl_3 \longrightarrow Na_3PO_4 + 3CH_3COCl$$

اغلب اعمالی‌که با اسید استیك بسختی انجام می‌گیرد، با این ماده بآسانی انجام می‌شود. با آب والکل و امونیاك بهتر از

---

۱ ـ بنیان $R-C(=O)-$ را آسیل می‌نامند. درنامگذاری این بنیانها پسوند ایل بکارمی‌برند مثلا $H-C(=O)-$ را فرمیل (از اسید فرمیك) و $CH_3-C(=O)-$ را استیل (از اسید استیك) می‌نامند.

khosro۱۹۵۲

اسید استیك در واکنش شرکت می‌کند .

$$CH_3COCl + H_2O \longrightarrow HCl + CH_3COOH$$
$$CH_3COCl + C_2H_5OH \longrightarrow HCl + CH_3COOC_2H_5$$
$$CH_3COCl + 2NH_3 \longrightarrow NH_4Cl + CH_3CONH_2$$

انیدرید استیك ـ ازتأثیرکلرور استیل براستات سدیم بدست می‌آید :

$$CH_3COCl + CH_3COONa \longrightarrow NaCl + (CH_3CO)_2O$$

انیدریداستیك مایعی‌است‌بابوی‌تند، فرّارکه باآب اسیداستیك می‌دهد ونیز سایر خواص انیدریدها را دارد .

استاتها ـ استاتها ، نمکها یا استرهای اسید استیك هستند . مشهورترین‌آنها عبارتند از :

استات سدیم ماده‌ای است جامد؛ نامتبلورآن در ۳۰۰° ذوب می‌شود ، ولی متبلورآن که سه مولکول آب دارد ، در ۵۸° ذوب می‌شود و در ۳۰۰° با سود متان می‌دهد . از تأثیر استات سدیم بر کلروراتیل ، استات اتیل تولید می‌شود .

استات امونیم CH_3COONH_4 در ۱۱۳° ذوب می‌شود ودر ۲۰۰° استامید می‌دهد :

$$CH_3COONH_4 \longrightarrow CH_3CONH_2 + H_2O$$

استات‌کلسیم در ۴۵۰° استن می‌دهد .

استات مس $(CH_3COO)_2Cu$ در مبارزه با انگل گیاهان بکار می‌رود .

استات سرب‌که از اثر اسید استیك بر لیتارژ (PbO) بدست می‌آید ومحلول‌آن سمی‌است، درپزشکی ودرنقاشی مصرف‌دارد .

استات فریك‌که رنگش‌عنابی است (با این خاصیت می‌توان استاتها را شناخت) .

استات آلومینیم که در آب گرم ئیدرولیز می‌شود . از این خاصیت در تولید رنگ ثابت لاکی در رنگرزی استفاده می‌شود .

استات‌اتیل واستات متیل ازحلالهای مشهورند. استات وینیل به فرمول زیر :

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-CH=CH_2$$

خاصیت پولیمریزاسیون دارد و برای ساختن شیشهٔ پلاستیکی بکار می‌رود . بالاخره استات سلولز که با آن ابریشم مصنوعی و فیلمی می‌سازندکه آتشگیر نیست .

تمرین و مسئله

۱ـ فرمول عمومی اسیدهای یك ظرفیتی را می‌توان به صورت RCOOH نشان داد . R (رادیکال ئیدروکربور) را در اسیدهای زیر پیدا کنید: اسیدبوتیریك $C_4H_8O_2$ ، اسیدوالریك $C_5H_{10}O_2$ ، اسیدکاپروئیك $C_6H_{12}O_2$ ، اسید مارگاریك $C_{17}H_{34}O_2$.

۲ـ چگونه می‌توان از اتیلن استات اتیل تهیه‌کرد ؟

۳ـ در ئیدروکربورهای اتیلنی خوانده‌اید که رادیکال CH_3 الکترون را از خود می‌راند . اسید فرمیك قویتر از اسید استیك است. آیا این واقعیت باوجود رادیکال متیل درمولکول اسید استیك و دورکردن الکترون به وسیلهٔ آن ، مطابقت دارد ؟

khosro۱۹۵۲

۴ـ کدامیك ازاین اسیدها قویتر است : الف ـ اسیدکلراستیك یا اسید تریکلراستیک ، ب ـ اسید تریکلراستیک یا اسید تری فلوئور استیک .

۵ـ اسید اکسالیك را می‌توان ازاکسیدکردن اتیلن گلیکول تهیه‌کرد. معادلهٔ واکنش را بنویسید .

۶ـ چرا کربنات کلسیم دراسیداستیك حل می‌شود ولی سولفات‌کلسیم حتی درگرما نیز در این اسید حل نمی‌شود ؟

۷ـ چگالی به حالت بخار یکی از اسیدهای متشابه‌الترکیب با اسیداستیك نسبت به اسید استیك درحدود ۰/۷۷ است. فرمول‌مولکولی اسید را مشخص‌کنید .

۸ـ ازسوختن ۰/۳۰ گرم یك‌اسیدآلی‌یك ظرفیتی، ۰/۴۴ گرم CO_2 و ۰/۱۸ گرم آب بدست آمده است . اگر ملح سدیم این‌اسید ۲۸/۱ درصد سدیم داشته باشد ، فرمول مولکولی اسید را معین‌کنید .

۹ـ صد گرم از یك بی‌اسید آلی ۴۰/۶۷ گرم کربن و ۵/۰۸ گرم ئیدروژن دارد وچون باسود خنثی‌شود ، ملح خنثای‌آن ۲۸/۴ درصد سدیم دارد . فرمول مولکولی این اسید را بدست‌آورید .

۱۰ـ از تکلیس ۰/۱۸۱ گرم نمك نقرهٔ اسیدآلی یك ظرفیتی سیرشده ۰/۱۰۸ گرم‌نقره بدست‌آمده است . جرم مولکولی وفرمول مولکولی اسید را مشخص‌کنید .

۱۱ـ برای خنثی‌کردن ۰/۱ مولکول گرم اسید چرب سیرشده ۸گرم سود بکار رفته است . جرم مولکولی اسید ۱۰۴ است . فرمول ساختمانی اسید را معین‌کنید .

۱۲ـ چه حجم فرمالین ۲۰ درصد ($D=1/06 g/cm^3$) باید به محلول امونیاکی اکسید نقره افزود تا ۲/۱۶ گرم نقره بدست‌آید ؟

۱۳ـ برای خنثی‌کردن ۰/۶۳ گرم اسیدآلی دوظرفیتی 35^{cc} محلول ۰/۴ نرمال سود سوزآور بکار رفته است. جرم مولکولی وفرمول مولکولی اسید را مشخص‌کنید .

khosro۱۹۵۲

فصل دهم

استری شدن و ئیدرولیز

هرگاه اسیدی بر الکلی تأثیر کند ، OH اسید با H الکل آب می‌دهد واز بقیهٔ آنها ترکیبی حاصل می‌شود که آن را استر و این عمل را استری شدن می‌نامند . مانند اثر اسید استیك برالکل :

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

این عمل شباهت به اثراسیدبریك باز (یعنی خنثی شدن) دارد

$$HNO_3 + NaOH \longrightarrow NaNO_3 + H_2O$$

با این تفاوت که واکنش استری شدن بازگشتنی است .

عکس عمل استری شدن، ئیدرولیز یا صابونی شدن نام دارد وهمین عمل عکس‌است که عمل‌استری شدن را درحد معینی متوقف می‌کند، یعنی تعادل تشکیل می‌دهد .

$$\text{آب} + \text{استر} \rightleftarrows \text{الکل} + \text{اسید}$$

مختصری از تعادل شیمیایی و یکطرفه کردن واکنشهای بازگشتنی ـ بسیاری از واکنشهای شیمیایی کامل‌نیستند، بدین‌معنی

khosro۱۹۵۲

که وقتی مثلا دو مادهٔ A و B برهم اثر می‌کنند ومواد دیگری مانند C و D را بوجود می‌آورند ، دو مادهٔ C و D نیز در همان شرایط بر هم اثر کرده مواد اولیه را بوجود می‌آورند . اینگونه واکنشها را ، واکنشهای بازگشتنی می‌نامند و آنها را به صورت زیر نشان می‌دهند :

$$A+B \underset{(۲)}{\overset{(۱)}{\rightleftarrows}} C+D$$

اینگونه واکنشها در حقیقت از دو واکنش معکوس هم تشکیل می‌شوند . واضح است که در ابتدای عمل ، واکنش (۱) سریعتر است ، ولی کم کم که مواد C و D حاصل شوند ، سرعت[۱] واکنش(۲) زیاد شده وسرعت واکنش (۱) تقلیل‌می‌یابدتا جایی که سرعت دو واکنش باهم برابر می‌شود ؛ در این حال می‌گویند یك **تعادل شیمیایی** برقرار شده است . وقتی یك واکنش بازگشتنی به حال تعادل می‌رسد، مقدار مواد یا به‌عبارت بهتر غلظت موادی که در واکنش مزبورشرکت دارند، تغییر نمی‌کند زیرا سرعت واکنش از هردو طرف با هم برابر است .

طبق قانون اثر جرم که در سال ۱۸۶۷ به وسیلهٔ **Guldberg** و **Waage** بیان شد، سرعت هر واکنش شیمیایی در درجهٔ حرارت

۱ ـ به زبان ریاضی ، سرعت در هر زمان مشتق تغییرات تعداد مولکولهای مادهٔ تولید شده درواحد حجم نسبت به‌زمان است : $V=\frac{dc}{dt}$.

معین، متناسب است با حاصل ضرب غلظت موادی که در واکنش با یکدیگر شرکت می‌کنند . چنانچه سرعت واکنش (۱) را $V_۱$ و سرعت واکنش (۲) را $V_۲$ بگیریم ، خواهیم داشت :

$$V_۱=k_۱[A][B]$$
$$V_۲=k_۲[C][D]$$

علامت [ ] برای نشان دادن غلظت مولکولی مواد مزبور می‌باشد و $k_۱$ و $k_۲$ مقادیر ثابتی می‌باشند .

وقتی‌تعادل برقرار می‌شود، دوسرعت باهم مساوی می‌شوند، پس :

$$V_۱=V_۲$$
$$k_۱[A][B]=k_۲[C][D]$$

ویا خواهیم داشت :

$$\frac{[C][D]}{[A][B]}=\frac{k_۱}{k_۲}=K$$

رابطهٔ فوق نشان می‌دهدکه هنگامی که در یك واکنش بازگشتنی تعادل برقرارمی‌شود، حاصل ضرب غلظت مولکولی موادی که حاصل می‌شوند نسبت به حاصل ضرب غلظت مولکولی مواد اولیه مقداری است ثابت . این مقدار ثابت راکه به حرف K نشان داده می‌شود ، **ثابت تعادل** می‌نامند . مقدار K برای یك واکنش مخصوص ، ثابت است و فقط به درجهٔ حرارت بستگی دارد . کاتالیزور و تغییر فشار وتغییر غلظت برآن اثری ندارد .

khosro۱۹۵۲

کاتالیزورها در یك واکنش بازگشتنی معمولا بـر هر دو واکنش اثر کرده سرعتها را زیاد می‌کنند و بنابراین واکنش زودتر به حالت تعادل می‌رسد .

حال‌چنانچه رابطهٔ فوق را به صورت زیربنویسیم، اثرتغییرات غلظت را می‌توانیم درحالت تعادل مطالعه‌کنیم :

$$K[A][B]=[C][D]$$

چنانچه غلظت مادهٔ A ویا B درطرف چپ این واکنش زیاد شود ، چون مقدار K ثابت است، بناچار مقدار مادهٔ C یا D نیز باید زیاد شود تا مقدار ثابت تعادل تغییر نکند .

بالعکس اگر یکی ازاجزای واکنش را بطریقی ازمحیط عمل خارج کنیم، واکنش درجهت تشکیل‌آن ماده آنقدرجلو می‌رود تا تعادل برقرار گردد. به همین دلیل وقتی در واکنشی، رسوبی حاصل می‌شود و یا گازی بدست می‌آید که از محیط عمل‌خارج می‌شود، واکنش یکطرفه وکامل می‌گردد .

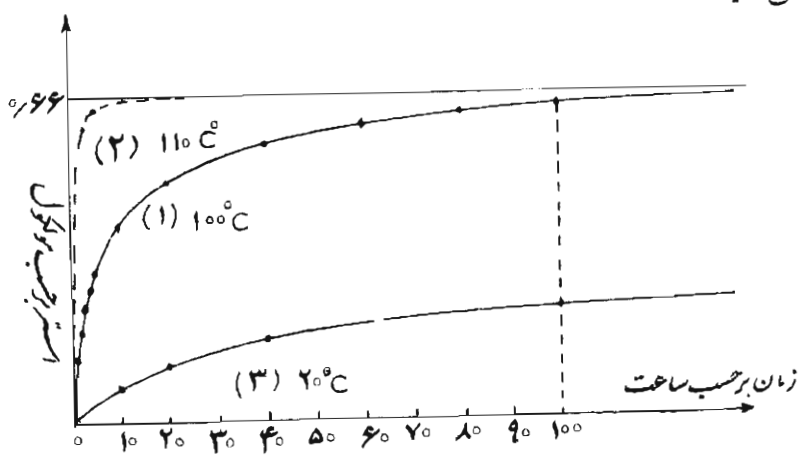
قانون اثرجرم وروابط حاصل از آن،موارد استعمال متعددی در شیمی صنعتی و شیمی تجزیه دارد .

مطالعهٔ عمل استری شدن به صورت یك تعادل شیمیایی ـ

مطالعهٔ تجربی ـ چند لولهٔ آزمایش که دهانهٔ آنهارا می‌توان درموقع لزوم بست، انتخاب‌کرده ودر هریك، یك مولکول‌گرم اسیداستیك و یك مولکول گرم الکل اتیلیك می‌ریزیم وهمه را مسدودکرده در ظرف‌آب جوش قرارمی‌دهیم ودر زمانهای معین، لوله‌ها رابتدریج

یکی پس از دیگری برمی‌داریم و پس از سرد کردن در مجاورت فنل‌فتالئین وبه‌کمك محلول سودنرمال، اسیدآزاد بکارنرفته درآنها را اندازه می‌گیریم. مشاهده می‌کنیم که، هرچه زمان پیش می‌رود، مقدار استر بیشتر می‌شود ، ولی پس از ۲۰۰ ساعت ، مقدار استر ودرنتیجه نسبت مواد دیگرتقریباً تغییرنمی‌کند (استرازo/۶۶ مولکول بیشترنمی‌شود) . همین‌آزمایش را در درجات حرارت مختلف می‌توان انجام داد .

مقدار استر و تغییرات آن را که با تجربیات مختلف تعیین شده در شکل ۷۲ ، برای درجات حرارت ۲۰، ۱۰۰، ۱۱۰ مشاهده می‌کنید .



شکل ۷۲ ـ منحنی استری شدن اسید استیك و الکل

با مُطالعهٔ منحنی شکل ۷۲ می‌توان فهمیدکه :

اولا ـ عمل استری شدن محدود است و مثلاً در آزمایش

khosro۱۹۵۲

مزبور وقتی که عدهٔ مولکولهای استر به ۰/۶۶ مولکول برسد، سرعت تولید استر با سرعت عمل ئیدرولیز برابر می‌شود و در نتیجه عمل تشکیل استر ازحد مزبور تجاوز نمی‌کند . البته این حد ، بانوع الکل و اسید بستگی دارد .

ثانیاً ـ درجهٔ حرارت در مقدار حد استری شدن (مثلاً ۶۶٪ برای استات اتیل) تقریباً مؤثر نیست وافزایش درجهٔ حرارت، فقط مدت رسیدن به این حد راکم می‌کند . به عبارت دیگر، سرعت با حرارت زیاد می‌شود، بدون آنکه بهرهٔ عمل تفاوت کند . برای فهم بیشتر این مطلب به سه منحنی شکل ۷۲ توجه کنید ، مجانب هر سه منحنی یکی است (همان ۶۶٪) ولی در منحنی ۲ (۱۱۰°) پس از تقریباً ۴۰ ساعت و در منحنی ۱ (۱۰۰°) پس از ۲۰۰ ساعت و در منحنی ۳ (۲۰°) پس‌از چند ماه این حد حاصل می‌شود، درحالی که اگر روی محور زمان محل یك ساعت را تعیین کرده و خط قائمی رسم کنیم وتعداد مولکولهای استر تولید شده را درمدت یك ساعت روی سه منحنی تعیین کنیم ، در منحنی ۳ (۲۰°) مقدارآن ۰/۰۰۲ و در منحنی ۱ (۱۰۰°) ۰/۱۳ و در منحنی ۲ (۱۱۰°) مقدار آن ۰/۵۲ خواهد بود .

بکار بردن قانون اثر جرم در عمل استری شدن ـ هرگاه واکنش فوق را به صورت :

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

بنویسیم ، طبق قانون اثر جرم می‌توان نوشت :

$$\frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]} = K$$

چنانچه آزمایش را بایك مولکول گرم الکل و یك مولکول گرم اسید شروع کنیم ، بطوری که ملاحظه شد ، هنگامی که تعادل حاصل می شود، مقدار استر حاصل شده ۰/۶۶ یا $\frac{۲}{۳}$ مولکول‌گرم خواهد بود ، بنابراین ازالکل و اسید اولیه هریك $\frac{۱}{۳}$ مولکول گرم باقی مانده و $\frac{۲}{۳}$ مولکول گرم هم آب تشکیل شده است ، پس :

$$\frac{\frac{۲}{۳}\times\frac{۲}{۳}}{\left(۱-\frac{۲}{۳}\right)\left(۱-\frac{۲}{۳}\right)} = K \qquad K = ۴$$

یعنی مقدار ثابت تعادل برای واکنش مزبور ۴ می‌باشد که همانطورکه گفته شد، مقداری است ثابت . حال چنانچه عمل را بایك مولکول گرم الکل و دو مولکول گرم اسید شروع کنیم ، چون‌مقدار K ثابت است ناچار غلظت مواد دیگرتغییر می‌پذیرد که می‌توان آن را از رابطهٔ زیرحساب کرد :

$$\frac{x \times x}{(۲-x)(۱-x)} = ۴ \qquad x = ۰/۸۵$$

یعنی در واکنش دو مولکول گرم اسید با یك مولکول گرم الکل ۰/۸۵ مولکول گرم استر تشکیل می‌شود . پس با اضافه‌کردن

khosro۱۹۵۲

غلظت مواد طرف چپ واکنش و یا کم‌کردن مواد طرف راست واکنش فوق می‌توان واکنش مزبور را به سمت استری شدن جلو برد و بطوری‌که قبلا گفته شد ، کاتالیزور و حرارت نیز رسیدن به حالت تعادل واکنش مزبور را تسریع می‌کنند .

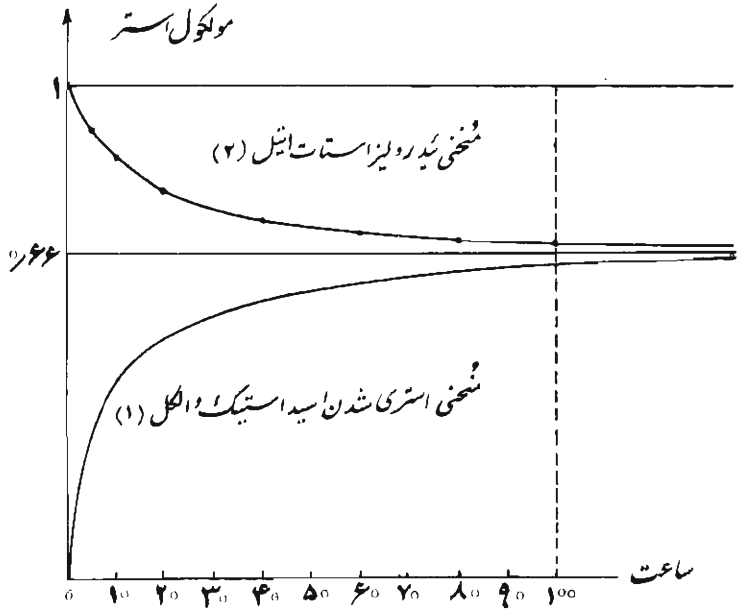
اثر کاتالیزور درتسریع یك واکنش رامی‌توان با آزمایش زیر مشاهده نمود :

اگر در ظرفی اسید سولفوریك و اسید بوریك و الکل اتیلیك ودر ظرف دیگر فقط اسید بوریك و الکل اتیلیك بریزیم و به هردو شعلهٔ کبریت نزدیك کنیم ، ملاحظه می‌شودکه هردو می‌سوزند ولی رنگ شعله‌ای که از ظرف اول برمی‌خیزد سبزتر است و این می‌رساندکه طی یك زمان معین ، در ظرف دارای اسید سولفوریك ، بورات‌اتیل بیشترتولیدشده است ، زیراجوهرگوگرد عمل‌کاتالیزوری دارد .

ئیدرولیز ـ عکس عمل‌استری شدن ، ئیدرولیز نام‌دارد. تمام مطالبی که در عمل استری شدن گفتیم ، در ئیدرولیز نیز مشاهده می‌شود ، یعنی اگر استری را درآب بریزیم ، به اسید والکل تبدیل می‌شود . این عمل نیزکند ومحدود است .

در شکل ۷۳ منحنیهای ئیدرولیز و استری شدن با هم دیده می‌شوند .

بدیهی است که طبق رابطهٔ اثر جرم ، افزایش آب ، عمل ئیدرولیز را پیش می‌برد واستر راکم می‌کند .



شکل ۷۳

خواص فیزیکی استرها ـ ردیفهای سبك استرها مایعات فرارند ، در آب کم حل می‌شوند ، اغلب آنها خوشبو هستند و به جای عطرهای طبیعی بکار می‌روند ، مثلاً استات ایزو امیل $CH_3COOC_5H_{11}$ ، در ۱۳۹° می‌جوشد و دارای بوی گلابی است و $C_3H_7COOC_2H_5$ بوتیرات اتیل ، در ۱۲۱° می‌جوشد و بوی زردآلومی‌دهد . بعضی استرها مانند استات اتیل ، استات ایزوامیل را به عنوان حلال پلاستیك وتهیهٔ لاکها بکار می‌برند .

khosro۱۹۵۲

تمرین و مسئله

۱ـ نام استرهای زیررا بنویسید وفرمول ساختمانی اسید والکلی راکه هریك از این استرها ازآنها ساخته شده است، مشخص‌کنید:

$C_2H_5-COOC_2H_5$ ، $H-COOC_3H_7$

۲ـ اسیدهای چرب یك ظرفیتی واسترهایی‌که عدهٔ اتمهای کربن برابر دارند ، بایکدیگر ایزومرند. فرمولهای‌گستردهٔ همهٔ ایزومرهای اسید واستر به فرمول $C_5H_{10}O_2$ را رسم‌کنید .

۳ـ معادلهٔ واکنش‌تشکیل‌استات ایزوامیل‌رابنویسید (فرمول ساختمانی الکل ایزوآمیلیك $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2OH$ است) .

۴ـ چگونه با در دست داشتن کربورکلسیم و استفادهٔ تکمیلی فقط از مواد غیرآلی می‌توان استات اتیل تهیه‌کرد؟

۵ـ برای تهیهٔ ۷۰/۴گرم استات اتیل چه مقداراسیداستیك لازم‌است، در صورتی‌که بدانیم این مقدار استر ۸۰ درصد محصول تئوری است .

۶ـ دومادهٔ شیمیایی‌که ایزومر یکدیگرند ، دردست است. چگالی به حالت بخارآنها نسبت به‌ئیدروژن مساوی با۳۰ است. یکی‌ازآنها ئیدرولیز می‌شود ودو مادهٔ اکسیژن‌دار می‌دهد ودیگری درواکنش استری شدن باالکل شرکت می‌کند . فرمول ساختمانی این دوماده را مشخص‌کنید .

۷ـ مادهٔ شیمیایی با فرمول مولکولی $C_2H_4O_2$ در واکنش با سدیم فلزی شرکت نمی‌کند ولی درواکنش با محلول سود سوزآور استات سدیم می‌دهد . فرمول ساختمانی این ماده را مشخص‌کنید .

۸ـ دو مادهٔ شیمیایی هر دو به فرمول مولکولی $C_2H_4O_2$ موجود است . یکی‌ازآنها از اکسیداسیون یك الدئید تولید می‌شود ودیگری‌ازتأثیر

یك اسید بریك الکل بدست می‌آید . فرمول‌گستردهٔ هریك از این دو ماده را بنویسید .

۹ـ دو مادهٔ شیمیایی هر دو به فرمول مولکولی $C_4H_8O_2$ موجود است. یکی ازآنها باکربنات سدیم‌گازکربنیك می‌دهد ودیگری این‌خاصیت را ندارد اما با محلول سود سوز آور ، نمك و الکل تولید می‌کند . ساختمان شیمیایی دوماده را مشخص‌کنید .

۱۰ـ ماده‌ای به‌فرمول $C_5H_{12}O$ در اختیار داریم به‌منظور شناسایی ساختمان شیمیایی آن آزمایشهای زیر را انجام می‌دهیم : الف ـ آن را با اسید استیك گرما می‌دهیم ، ترکیبی به فرمول $C_7H_{14}O_2$ بدست می‌آید ، ب ـ آن را اکسید می‌کنیم . ابتدا ترکیب $C_5H_{10}O$ وسپس مخلوطی از دو اسید : اسید استیك واسید پروپیونیك تولید می‌شود . ساختمان شیمیایی این ماده را مشخص‌کنید .

لیپیدها

لیپیدها استرهای اسیدهای چرب هستندکه درآب نامحلولند و در حلالهای آلی مانند اتر ،کلروفرم ، تتراکلرور کربن و غیره حل می‌شوند و عبارتند ازگلیسریدها یا چربیها، فسفاتیدها ، مومها و غیره. مشهورترین لیپیدها ، گلیسریدها هستند .

گلیسریدها

گلیسریدها یا چربیها ، استرهای گلیسرین و اسیدهای چرب هستند. ساختمان مولکولی آنها را می‌توان چنین نشان داد :

$$\begin{array}{l} CH_2-O-H \quad HO-CO-R_1 \\ CH-O-H+HO-CO-R_2 \\ CH_2-O-H \quad HO-CO-R_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2-O-COR_1 \\ CH-O-COR_2 \\ CH_2-O-COR_3 \end{array} + 3H_2O$$

گلیسرین　　اسید چرب　　گلیسرید

khosro۱۹۵۲

اولین بار به سال ۱۸۵۴ ، برتلو از حرارت دادن گلیسرین با اسیدها به طریق سنتز ، چربی تهیه کرد .

مهمترین اسیدهای چرب که در چربیهای طبیعی وجود دارند عبارتند از :

اسید بوتیریك C_3H_7COOH ، که استر گلیسرین آن بوتیرین نامیده‌می‌شود ودر کره وجود دارد؛ **اسیدپالمیتیك** $C_{15}H_{31}COOH$ و **اسیداستئاریك** $C_{17}H_{35}COOH$ که گلیسریدهای آنها جامد وبه نامهای پالمیتین و استئارین موسومند .

اسیدهای سیر نشده ، که در فرمول آنها پیوند دوگانه موجود است ، مانند اسید اولئیك $C_{17}H_{33}COOH$ که یك پیوند دوگانه بین کربنهای ۹ و ۱۰ دارد و اسید لینولئیك $C_{17}H_{31}COOH$ که دو پیوند دوگانه دارد (یکی بین کربنهای ۹ و ۱۰ و دیگری بین کربنهای ۱۲ و ۱۳) و اسید لینولنیك $C_{17}H_{29}COOH$ که سه پیوند دوگانه دارد (بین کربنهای ۹ و۱۰، ۱۲ و۱۳ ، ۱۵ و۱۶) . گلیسرید اسید اولئیك، اولئین نامیده می‌شودکه مایع است . ممکن است در چربیها همهٔ عوامل گلیسرین استری نشده باشد. هرگاه عوامل الکلی گلیسرین با اسیدهای مختلف استری شده باشد ، گلیسرید را مختلط می‌گویند .

روغنهای خوراکی و جلوگیری از فساد آنها

روغنهای خوراکی را به دو دستهٔ حیوانی و نباتی می‌توان تقسیم کرد . روغن حیوانی خوراکی معمولی ، روغنی است که آن

را از ذوب کره بدست می‌آورند . در ایران معمولاکره را ذوب و صاف می‌کنند و محفوظ از هوا نگه می‌دارند .

روغنهای نباتی ، اغلب از دانه های نباتی روغن دار مانند بادام و زیتون و پستهٔ کوهی وکرچك وکتان وپنبه‌دانه وشاهدانه و غیره گرفته می‌شود . برای استخراج روغن ، دانه‌ها را تحت فشار قرار می‌دهند .

خواص فیزیکی گلیسریدها ـ گلیسرید های سیر نشده مانند اولئین ، مایع ولی استئارین و پالمیتین ، جامدند و برحسب نسبت اختلاط آنها دریك روغن، ممکن است مایع (روغن زیتون که بیشتر اولئین دارد) یا جامد (پیه که بیشتر استئارین دارد) باشند. روغنهای معمولی که خمیری هستند مخلوطی از اولئین و استئارین می‌باشند . هرقدر روغنی جامدترباشد، استئارین وپالمیتین بیشتر واولئین کمتر دارد .

اگرروغن‌زیتون‌را درلیوانی‌ریخته ولیوان رادریخ قراردهیم، ملاحظه می‌کنیم که به دو طبقه تقسیم می‌شود : طبقهٔ رو (اولئین) مایع است و در ۶° — جامد می‌شود ، طبقهٔ زیر (پالمیتین) جامد است و در ۶۰° ذوب می‌شود . ۷۰٪ روغن زیتون ، اولئین و بقیه پالمیتین و استئارین و لینولئین است .

همهٔ روغنها ازآب سبکترند، عملا درآب حل‌نمی‌شوند ولی دربسیاری ازحلالهای آلی مانند بنزین ، اتر، کلروفرم وتتراکلرور- کربن حل می‌شوند .

khosro۱۹۵۲

خواص شیمیایی ـ ئیدرولیز چربیها یا گلیسریدها ـ گلیسرید را تحت فشار بخار آب قرار می‌دهند تا ئیدرولیز شود . این عمل ممکن است در محیط قلیایی انجام گیرد؛ دراین صورت مادهٔ تولید شده ، صابون نامیده می‌شود. پس صابون نمك اسیدهای چرب است.

$$(RCOO)_3C_3H_5 + 3H_2O \longrightarrow 3RCOOH + C_3H_5(OH)_3$$
$$(RCOO)_3C_3H_5 + 3NaOH \longrightarrow 3RCOONa + C_3H_5(OH)_3$$

روغنهای دارای پیوند دوگانه، عناصری مانند ید واکسیژن و برم را جذب کرده، سیرمی‌شوند. از روی مقدار یدجذب شده (در مجاورت کاتالیزور املاح جیوه) مقدار روغن سیر نشده را تعیین می‌کنند. مقدار ید (بر حسب گرم) که به وسیلهٔ ۱۰۰ گرم از یك روغن جذب می‌شود، **عدد ید** آن روغن نامیده می‌شود. پس هرچه عدد ید یك روغن بیشتر باشد ، دلیل آن است که گلیسریدهای سیر نشدهٔ آن بیشتر است و می‌توان از مقدار یدی که یك روغن جذب می‌کند، آن را تشخیص داد.

با ئیدروژن دادن به روغنهای مایع، روغن جامد تهیه می‌کنند و از این خاصیت برای تهیهٔ روغنهای خوراکی از روغنهای نباتی مایع استفاده می‌نمایند .

روغنها حرارت را تا دمای معینی بدون هیچ تغییری تحمل می‌کنند. این دما بستگی به نوع روغن دارد. هرگاه درجهٔ حرارت از دمای معین بالاتررود، روغن تجزیه شده بوی تند ایجاد می‌کند.

یکی از علل تند شدن کره، ئیدرولیز گلیسریدهای سبك کره وتولید اسید فرّار و سبك در آن است. قارچها و انگلها و وجود مقدار بسیارکمی فلز نیز باعث فسادکره و روغنها می‌شود . این عوامل موجب اکسید شدن روغنها می‌شوند ؛ به این ترتیب که اکسیژن روی پیوندهای دوگانهٔ روغن افزوده شده وپس از تغییرات، ازآنها الدئید، ستن ، الکل و بالاخره اسیدهای بد بو تولید می‌کند ، نور خورشید نیز تند شدن روغن را تسریع می‌کند . ولی بعضی از روغنهایی که پیوند دوگانه دارند ، پس از جذب کردن اکسیژن ، جامد می‌شوند . مانند روغن گردو و بزرك . این روغنها را خشك شونده می‌نامند .

چربی از غذاهای اصلی لازم برای انسان است و بیش از غذاهای دیگر انرژی ایجاد می‌کند.

باید دانست که چربی درروده‌ها به وسیلهٔ لیپاز ئیدرولیزشده به گلیسرین و اسید چرب تبدیل می‌شود که هریك جداگانه جذب می‌شود و پس از جذب مجدداً در بدن چربیهای جدیدی تشکیل می‌شوند . چربیها مادهٔ اولیه برای تهیهٔ گلیسرین وصابون هستند .

صابون

ملح سدیم اسیدهای چرب، صابون جامد معمولی را تشکیل می‌دهد و ملح پتاسیم آن، صابون مایع است . صابون سایرفلزات نامحلول است و مصارف صنعتی وگاهی طبی دارد .

در دهات ایران ، برای تهیهٔ صابون، پیه را در حلبی (پیت-

khosro۱۹۵۲

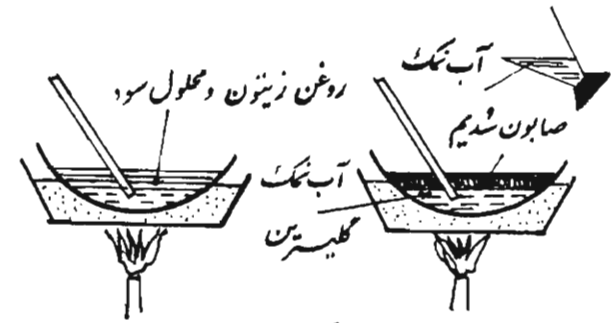
های نفتی) ذوب می‌کنند و درحلبی دیگرقلیاب وآهک را مخلوط کرده مایع زلال روی آن را که محلول سود است ، به چربی افزوده و پس از جوشاندن کافی ، به آن آب نمک غلیظ اضافه می‌کنند . صابون روی آن می‌ایستد که برداشته ودرقالب‌می‌ریزند و بعد می‌خشکانند .

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + 2NaOH$$

درآزمایشگاه نیز می‌توان همین کاررا با روغن زیتون انجام داد (شکل۷۴) . فرمول تشکیل صابون چنین است :

$$(RCOO)_3C_3H_5 + 3NaOH \longrightarrow 3RCOONa + C_3H_5(OH)_3$$

چربی — صابون — گلیسرین



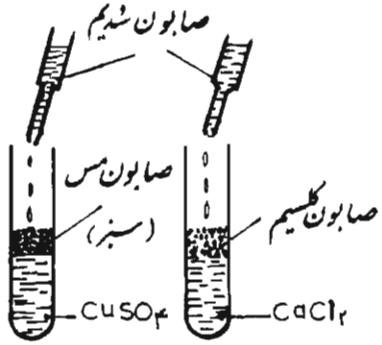
شکل ۷۴

صابونهای قلیایی درآب محلولند، ولی در آبی که املاح کلسیم‌دارد، چون صابون به صابون کلسیم‌نامحلول تبدیل می‌شود، کف نمی‌کند

$$2C_{17}H_{35}COONa + Ca^{++} \longrightarrow (C_{17}H_{35}COO)_2Ca\downarrow + 2Na^{+}$$

درشکل۷۵ ملاحظه می‌کنیدکه‌با ریختن محلول صابون سدیم (صابون معمولی) درمحلول کلرورکلسیم وسولفات مس، رسوب

حاصل می‌شود .



شکل ۷۵

صابون آلومینیم‌را مخلوط با پارافین در ساختن مشمعها بکار می‌برند .

اثر چرکبری صابون را درقدیم‌به‌علت وجود مقدارکمی مواد قلیایی آزاد در آن می‌دانستند . ولی امروز معتقدند که مولکولهای دراز صابون، یک سر نمکی محلول درآب و یک سر ئیدروکربور محلول در روغن دارند و به این ترتیب مولکولهای صابون بین قطرات روغن وآب قرارگرفته و به معلق ماندن و حل شدن چربی کمک می‌کنند و در نتیجه چربی (چرك) به صورت امولسیون درآمده و با آب می‌رود. آزمایشهای متعدد فیزیکی و شیمیایی صحت این نظریه را ثابت می‌کنند .

امروز با استفاده از نظریهٔفوق درموردپاك‌کنندگی‌صابونها، توانسته‌اند مواد پاك‌کنندهٔ[1] دیگری تهیه‌کنندکه مواد اولیهٔ تهیهٔآنها فقط چربیها نمی‌باشند، بلکه از ئیدروکربورهای پارافینی که در نفتها موجودند نیزتهیه می‌شوند وبدین ترتیب ارزانترو زیادتربدست می‌آیند. فرمول این مواد و طرق تهیهٔ آنها متفاوت است. یکی از راههای تهیهٔ آنها این است‌که الکلهای یک عاملی شامل۱۲ تا۲۰

۱ - Detergents

khosro۱۹۵۲

کربن‌را به‌وسیلهٔ اسید سولفوریک وبه‌صورت یک‌ترکیب سولفات اسید درمی‌آورند

$$RCH_2OH + H_2SO_4 \longrightarrow RCH_2O-SO_3H \longrightarrow RCH_2OSO_3Na$$

ملح سدیم ترکیب مزبور، همان خواص صابونها را دارد ، یعنی یک سر آن محلول در آب و سر دیگر ،محلول درچربی‌است و چون قدرت انحلال آنها زیادتر از صابونهای معمولی است و بعلاوه در آب نمک و آبهای سخت یعنی آبهای شامل ترکیبات کلسیم و منیزیم نیز رسوب نمی‌دهند ، برصابونهای معمولی مزیت دارند. در آب که برای محلول قلیایی هم مضر باشد ، ایجاد نمی‌کنند . یکی از معروفترین این ترکیبات لاریل (دودسیل) سولفات سدیم است $C_{12}H_{25}OSO_3Na$.

در صابونهای لباسشویی که فقط به‌منظورشستن لباس تهیه می‌شود ، علاوه بر صابون ، در حدود ۲۰٪ تا ۳۰٪ کربنات سدیم نیز هست و به علت همین خاصیت قلیایی زیاد ، چرك زدایی آن شدید ولی برای پوست مضر است .

تمرین و مسئله

۱ ـ از نظر فیزیکی و شیمیایی چه تفاوتی بین چربیهای مایع وجامد وجود دارد؟

۲ ـ چگونه می‌توان ازصابون اسید چرب بدست آورد و به‌کمك چه موادی ممکن است این اسید را به مادهٔ قابل حل در آب تبدیل‌کرد ؟

۳ ـ چرا صابون در آبهای سخت بیش از آبهای سبك برای شست و شوی لباس مصرف می‌شود؟

۴ ـ معادله های یونی اثر محلول آبی استئارات سدیم را اولا بر بیکربنات کلسیم، ثانیاً براسید سولفوریك بنویسید ؟

۵ ـ ضریب اسیدی چربی مقدار پتاس لازم (برحسب میلیگرم) برای خنثی‌کردن اسید آزاد موجود در یك‌گرم چربی است . ضریب اسیدی یك نمونه چربی را که برای خنثی کردن ۲/۸ گرم آن ۳ سانتیمتر مکعب محلول دسینرمال‌ئیدروکسید پتاسیم بکاررفته‌است، حساب‌کنید. ج : ۶

۶ ـ برای صابونی‌کردن ۱۴/۸ گرم یك گلیسرید ۷۲ سانتیمترمکعب محلول ۱۰ درصد NaOH به جرم مخصوص $1/12 g/cm^3$ مصرف شده است . فرمول‌گلیسرید را مشخص‌کنید .

khosro۱۹۵۲

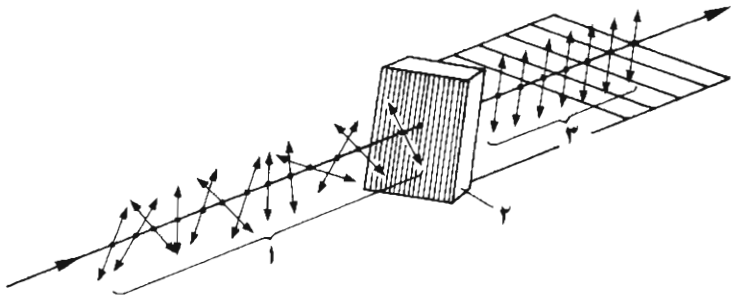
فصل یازدهم

ایزومری فضایی و اسید الکلها

ایزومری فضایی یا Stereoisomerie

معلوم شده است که نور عادی ارتعاشات الکترومغناطیسی است که با طول موجهای متفاوت منتشر می‌شود. نور از نوع ارتعاشات عرضی است. ارتعاشات نور تکرنگ، مثلا نوری که از لامپ سدیم صادر می‌شود ، فقط با یك طول موج عمود بر امتداد انتشار در جهات مختلف صورت می‌گیرد .

بر اثر عبور شعاع نور از بعضی دستگاههای نوری مثلا از منشور نیکول، همهٔ نوسانات باستثنای آنهایی که در سطحی معین صورت می‌گیرند، جذب می‌شوند (شکل ۷۶). نوسانات شعاعی که خارج می‌شود در یك سطح صورت می‌گیرد . این شعاع را شعاع پولاریزه (قطبی شده) می‌گویند . منشور نیکول را از بلور اسپات ایسلند تهیه می‌کنند . می‌دانید که بلور اسپات ایسلند خاصیت انکسار مضاعف دارد. دو شعاع که در نتیجهٔ انکسار مضاعف در بلور اسپات ایسلند بدست می‌آیند ، پولاریزه اند و در دو سطح عمود بر یکدیگر



شکل ۷۶ ـ پولاریزه شدن نور : ۱ ـ نوسانها در نور عادی ، ۲ ـ منشور پولاریزور ، ۳ ـ نوسانها در نور پولاریزه

ارتعاش می‌کنند .

نیکول[1] بلور اسپات ایسلند را طوری برید و بریده‌ها را با صمغ کانادا به‌هم وصل کرد که یکی از دو شعاع پولاریزه از بلور عبور می‌کند، اما دیگری در محل بریدگی انعکاس می‌یابد و به وسیلهٔ سطح سیاه شدهٔ بلور جذب می‌شود .

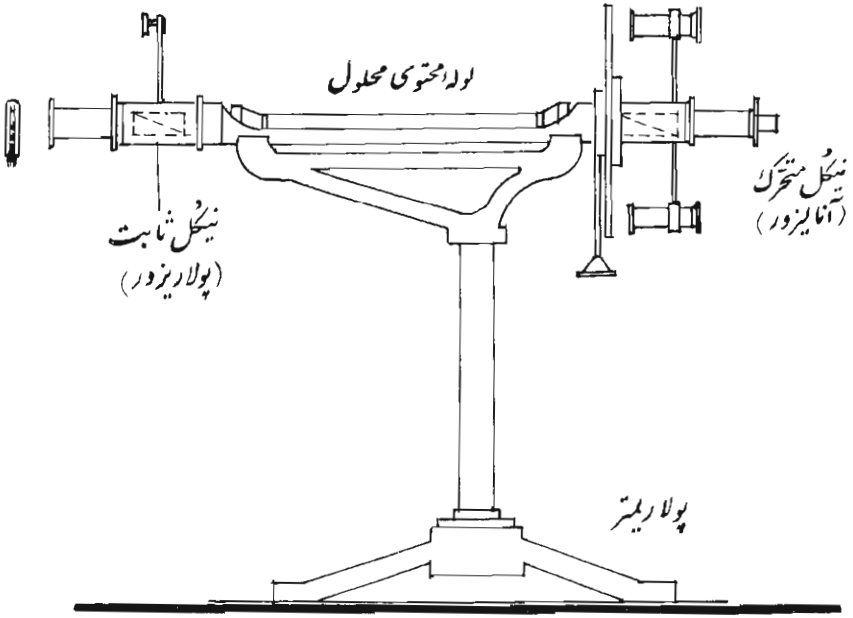
اگر دو اسپات را که هر یك به نحو مذکور بریده شده و به‌نام منشور نیکول موسوم است ، در طرفین یك لولهٔ استوانه‌ای قرار دهیم و نیکول اول را ثابت کرده و نیکول دوم را طوری بگذاریم که حول محور استوانه قابل دوران باشد، وآن‌وقت جلو نیکول ثابت با چراغ سدیم نور زرد تولید کنیم و از پشت نیکول متحرك شعله را نگاه کنیم ، خواهیم دید که اگر محورهای دو نیکول در امتداد یکدیگر باشند، نور زرد دیده می‌شود، ولی اگر محورها بر هم عمود باشند، خاموشی ایجاد می‌شود، یعنی دو نیکول، با اینکه هر دو شفافند،

۱ ـ William Nicol فیزیکدان انگلیسی (۱۷۶۸-۱۸۵۱).

khosro۱۹۵۲

سر هم مانع عبور نور می‌کردند.

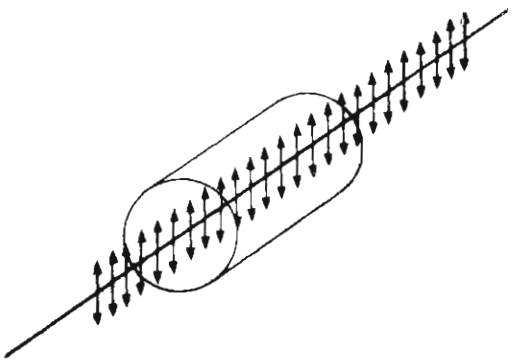
دستگاهی که از دو منشور نیکول تشکیل یافته و بین آنها فضایی برای لولهٔ محتوی مایع یا محلول مورد تحقیق قرار دارد، به پولاریمتر (شکل ۷۷) موسوم است. منشور نیکول ثابت را



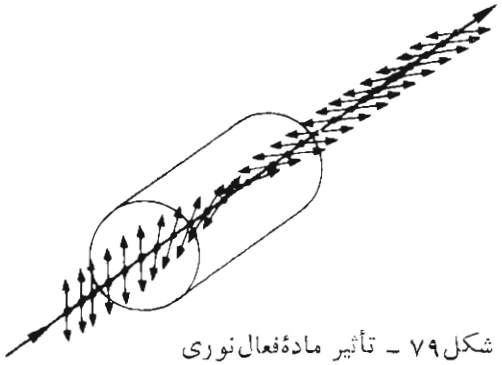
شکل ۷۷

پولاریزور «polariseur» (تولیدکنندهٔ نور قطبی) ومنشور نیکول متحرك را **آنالیزور** «analyseur» (آشکارکننده) گویند.

مواد مؤثر برنور پولاریزهـ اگر دونیکول را دروضع عمود بریکدیگر قرار داده و در بین آن دو، لوله‌ای شیشه‌ای پر از محلول اسید تارتریك یا محلول قند معمولی بگذاریم، دیده می‌شود که بر خلاف سابق شعلهٔ زرد ظاهر می‌شود. هر ماده‌ای که مانند قند



شکل ۷۸ ـ عبور نور پولاریزه از ماده‌ای که فعالیت نوری ندارد.



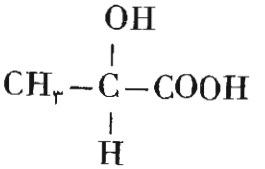
شکل۷۹ ـ تأثیر مادهٔفعال‌نوری بر نور پولاریزه

بتواندوضع‌خاموشی را تغییردهد، به‌مادهٔ مؤثربرنورقطبی شده موسوم است. اگر برای اعادهٔ حالت خاموشی‌مجبورشوند که آنالیزور را به راست بچرخانند، ماده‌را **راست گردان** گویند و اگر بعکس برای خاموشی‌مجدد لازم باشدکه نیکول را به چپ دوران دهند، ماده را **چپ گردان** گویند. باید دانست‌که مقدار دوران آنالیزور، یعنی دوران نور قطبی شده برای هرماده، با غلظت محلول، باطول لولهٔ شامل محلول، با طول موج نور وبا درجهٔ حرارت مربوط است ومقدار این چرخش برای یك مادهٔ بخصوص مقداری ثابت است.

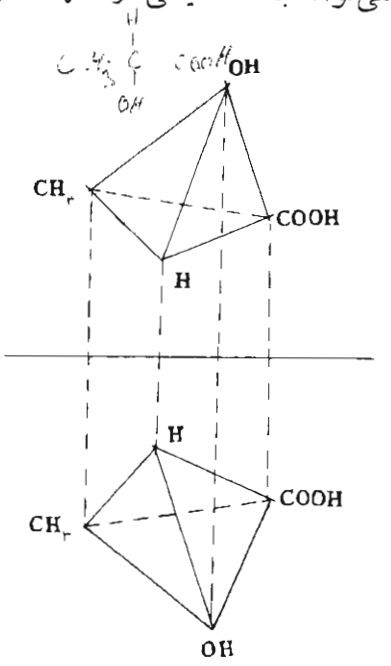
پولاریمترهایی‌که برای تشخیص غلظت قند بکار می‌رود، ساکاریمتر یا قندسنج نام دارند.

khosro۱۹۵۲

یکی از مواد مؤثر بر نور پولاریزه، اسیدلاکتیك یا α – ئیدروکسی پروپیونیك اسید است



دراین ترکیب، کربن دوم مانند هر کربن دیگر به‌صورت چهار-وجهی است، ولی خاصیت مخصوص آن این است که چهار جزء متصل به چهار رأسش باهم متفاوتند. چنین کربنی راکربن بی‌تقارن (assymetrique) گویند. هر کربن بی تقارن در فضا دو نوع می‌تواند باشدکه یکی از آنها تصویر دیگری نسبت به آینه خواهد بود (شکل۸۰). این دو شکل، با داشتن شباهت، بر هم قابل انطباق‌نبوده بنابراین یکی‌نیستند.



شکل ۸۰

سه‌نوع اسیدلاکتیك بافرمول $CH_3CHOHCOOH$ وجود داردکه‌ازآن‌میان فقط‌دونوعش برنور پولاریزه مؤثرند، یکی راست‌گردان و دیگری چپ-گردان است. نوع سومی نیز هست‌که برنور پولاریزه بی اثر

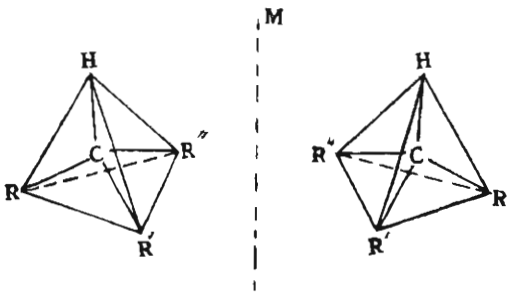
است ولی به‌کمك تبلور و ملاحظه با میکروسکوپ در آن اجزای متفاوتی‌که دوبدو متقارن و به یکدیگر چسبیده‌اند، تشخیص داده می‌شود. این نوع را راسمیك گویند.

پاستور اولین بار متوجه شدکه بلورهای اینگونه مواد[1] به‌دو شکل قرینهٔ هم هستند و این بلورهاکه از یك نوع ترکیب شیمیایی معین می‌باشند، برهم قابل‌انطباق نبوده واثرمتفاوتی برنورپولاریزه دارند.

بعدها لوبل و وانتهف متوجه شدندکه اثرموادبرنور پولاریزه مربوط به ساختمان مولکولی آنهاست و به این نتیجه رسیدندکه:

هرماده‌ای که یك کربن بی تقارن داشته باشد، بر نورپولاریزه مؤثر خواهد بود.

نظربه‌اینکه هرکربن بی‌تقارن ممکن‌است درفضا به‌دوصورت قرینهٔ هم یعنی یکی عکس دیگری نسبت به آینه باشد (شکل ۸۱)



شکل۸۱

قبول کردندکه یکی از این‌دو صورت (شکل۸۱) مادهٔ راست‌گردان

۱ ـ مطالعهٔ خود او در بارهٔ تارتارات سدیم و امونیم بود.

khosro۱۹۵۲

و دیگری مادهٔ چپ‌گردان را تشکیل می‌دهد. دو ماده راکه فرمول مولکولی وگستردهٔ یکسان داشته و اغلب جز تأثیر برنورقطبی شده تفاوت‌چندانی ندارند[۱]، نسبت به هم استرئوایزومر یا ایزومرفضایی گویند، زیرا فرق آنها همان فرق دستکش راست وچپ است، یعنی‌با وجود شباهت، قابل انطباق نیستند.

اسید الکلها

اسید الکلها هم عامل الکلی دارند و هم عامل اسیدی، بنابراین خواص هردورا دارند. خاصیت اسیدی این اسیدها از اسیدهای چرب نظیرشان بیشتر است. مثلا $CH_2OH-COOH$ تقریباً ۱۰ مرتبه از CH_3COOH قویتر است، یعنی ده مرتبه بیشتر یونیزه می‌شود. هرقدرOH از COOH دورترباشد، خاصیت اسیدی کمتر است. مثلا$CH_2CHOHCOOH$چهارمرتبه‌ازCH_2OHCH_2COOH قویتر است. مشهورترین اسیدالکلها عبارتند از:

اسیدگلیکولیک $(CH_2OH-COOH)$، ماده‌ای است جامدکه در آبغوره وجود دارد و ملح کلسیم آن محلول است.

اسیدلاکتیک ـ اسیدلاکتیک یا ئیدروکسی‌پروپیونیک اسید به وسیلهٔ شئل در شیر ترش شده‌کشف شد. این ترکیب به صورت دو ایزومر وجود دارد که یکی:

CH_2OH-CH_2-COOH : β ـ ئیدروکسی پروپیونیک اسید

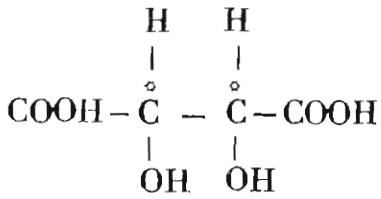
و دیگری $CH_3-CHOH-COOH$: α ـ ئیدروکسی پروپیونیک اسید

می‌باشد، اسیدلاکتیک معمولی که α ـ ئیدروکسی‌پروپیونیک اسید می‌باشد، دارای یک‌کربن بی‌تقارن است و بطوری‌که ملاحظه شد بر نور پولاریزه مؤثر است: نوع راست‌گردان آن در ماهیچه‌های بدن وجود دارد.

همانطورکه در مبحث الدئید دیدید به طریق سنتز می‌توان از اثر اسید سیانیدریک بر الدئیداستیک، اسید لاکتیک تهیه‌کرد.

نوع بی‌اثر (راسمیک) این اسید در 18° ذوب می‌شود، بنا براین در تابستان مایعی است با بوی تندکه ضدعفونی خوبی است و املاحش درآب، محلول و برنور پولاریزه بی‌اثراست.

اسید تارتریک ـ این اسید شامل دوکربن بی‌تقارن است.

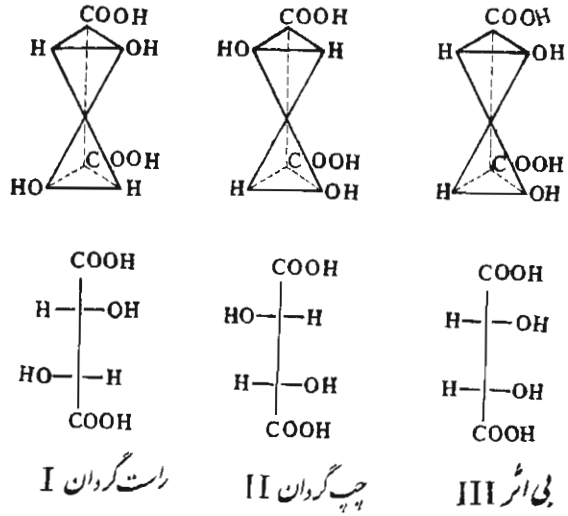


۱ ـ درمارچوبه ماده‌ای به نام **asparagine** هست‌که راست‌گردان آن شیرین ولی جب‌گردانس بیمزه است.

khosro۱۹۵۲

چهار نوع اسید تارتریك شناخته شده است :

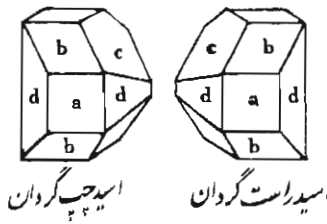
۱ ـ **اسید راست**، که دوکربن نامتقارن موجود درآن‌هردو



شکل ۸۲

راست‌گردانند (شکل۸۲ ـ I). ملح پتاسیم آن به نام تارتر درانگور هست و هنگامی که انگور به شراب تبدیل می‌شود به علت عدم انحلالش درآب والکل رسوب می‌کند .

۲ـ **اسید چپ**، که دو کربن آن هر دو چپ گردانند (شکل ۸۲ـ II) . این ماده را پاستور ازملح راسمیك بدست آورد ، بدین طریق‌که در زیر



شکل ۸۳

میکروسکوپ، در نوع راسمیك (شکل۸۳) دانه‌های به‌هم‌چسبیده‌ای تشخیص دادکه عده‌ای مانند دستکش راست و عدهٔ دیگر مانند دستکش چپ بودند. چون آنها را با پنس کوچکی از یکدیگر جدا کرد، دیدکه یکی نوع اسید راست ودیگری نوع اسید چپ است. باید دانست‌که اسید چپ درالکل محلول است .

۳ ـ **اسیدراسمیك** ، ازجوشیدن اسید راست درمجاورت سود تولید می‌شود. **این ماده را می‌توان مخلوطی به مقدار مساوی از راست وچپ دانست.**

۴ـ **اسید بی‌اثر**، که در آن یکی ازکربنها راست و دیگری چپ است و به‌علت تساوی راست‌گردانی با چپ‌گردانی‌بی‌اثر شده است (شکل۸۲ III).

معمولادرفرمول‌گستردهٔ این‌ماده یک‌خط تقارن وجود دارد.

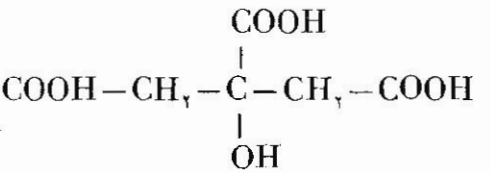
این ماده نیزدرضمن تهیهٔ اسیدراسمیك بدست می‌آید، ولی شکل ذرات بلورینش در زیرمیکروسکوپ هیچ فرقی باهم ندارند.

اسید تارتریکی‌که از راه سنتز بدست می‌آید مخلوطی است ازراسمیك و بی‌اثر.

اسید سیتریك ـ جوهرلیمو $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ درلیموترش‌و نارنج وجود دارد و در شیر نیز مقداری سیترات هست .جوهرلیمو را ازآب لیموترش می‌گیرند، بدین طریق‌که اول‌آن‌را می‌جوشانند تا البومین و مواد پروتئیدی موجود در آن منعقد شود و بعد صاف می‌کنند و بر صاف شده، آب آهک می‌ریزند و می‌جوشانند تا

khosro۱۹۵۲

سیترات کلسیم که در آب نامحلول است، ته‌نشین شود. بعد بر آن اسید سولفوریک اثر می‌دهند، اسید سیتریک آزاد می‌شود. اسید سیتریک سه مرتبه عامل اسید و یک مرتبه عامل الکل نوع سوم دارد.



ملح خنثای کلسیم آن نامحلول است.

تمرین

۱ـ مادهٔ شیمیایی با فرمول $C_4H_{10}O$ بر نور پولاریزه مؤثر است. فرمول گسترده و نام آن را بنویسید.

۲ـ چگونه می‌توان از استیلن اسیدلاکتیک تهیه کرد؟

۳ـ فرمولهای گستردهٔ الکلهای دارای فرمول مولکولی $C_5H_{11}OH$ را بنویسید و نشان دهید کدامیک ازایزومرها دارای اتم کربن نامتقارن است.

۴ـ کدامیک از ترکیبات زیر برنورپولاریزه مؤثر است:

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$ ،

$HOCH_2-CHOH-CHO$، $HOOC-CH_2-CHBr-COOH$

۵ـ اسیدی است به فرمول $C_5H_{10}O_2$ که بر نور پولاریزه مؤثر است. فرمول ساختمانی آن را مشخص کنید.

khosro۱۹۵۲

فصل دوازدهم

ئیدراتهای کربن

ئیدراتهای کربن گروهی از مواد آلی طبیعی هستندکه فرمول کلی آنها را می‌توان به صورت $C_n(H_2O)_m$ نمایش داد . پس از کشف ساختمان این مواد معلوم شدکه فرمول برخی از موادکه در دستهٔ ئیدراتهای کربن جا می‌گیرند، با این فرمول مطابقت نمی‌کند مانند $CH_2(CHOH)_4CHO$ متیل‌پنتوز. برعکس عده‌ای از ترکیبات راکه فرمول آنها بااین رابطه مطابقت دارد، نمی‌توان ئیدرات کربن دانست مانند $C_2H_4O_2$ اسید استیك . امروزه اصطلاح ئیدراتهای کربن شامل پولی الکلهایی است که بسیاری از آنها یا دارای عوامل الدئیدی وستنی هستند و یا براثر ئیدرولیز به پولی الکلهای دارای عوامل الدئیدی وستنی تبدیل می‌شوند .

ئیدراتهای کربن را به دو گروه بزرگ تقسیم می‌کنند :

۱ـ ئیدراتهای کربن‌ساده یاقندهای ساده (منوساکاریدها یا اوزها)،

۲ـ ئیدراتهای کربن مرکب یا قندهای مرکب (پولی ساکاریدها یا پولیوزها) .

khosro۱۹۵۲

اوزها یا قندهای ساده ـ این مواد به قند ساده‌تر از خود ئیدرولیز نمی‌شوند و ممکن است از ۳ تا ۱۰ کربن داشته باشند . این ترکیبات در حقیقت الدئید الکلها وستن الکلها می‌باشند .

مشهورترین قندهای ساده پنتوزها وهگزوزها هستند . پنتوزها در ساختمان صمغها ولعاب دانه‌ها شرکت دارند .

هگزوزهاکه با فرمول $C_6(H_2O)_6$ نشان داده می‌شوند ، در نباتات و حیوانات موجودند .

هگزوزهایی راکه عامل الدئیدی دارند ، الدوهگزوز : $CH_2OH-(CHOH)_4-CHO$ گویند ، مانند گلوکز و مانوز و گالاکتوز ؛ ولی اگر عامل ستنی داشته باشند ، ستوهگزوز نامیده می‌شوند ، مانند فروکتوز یا لوولز :

$$CH_2OH-CO-(CHOH)_3-CH_2OH$$

هگزوزها به واسطهٔ داشتن کربنهای نامتقارن، عدهٔ ایزومرهای فضایی در آنها زیاد است .

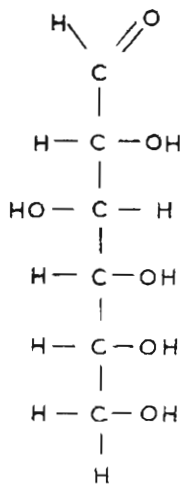
مشهورترین هگزوزها، گلوکز است که دارای ۱۶ ایزومر فضایی است . بطور کلی هرماده که دارای n کربن نامتقارن باشد، دارای 2^n ایزومر فضایی است . مثلا فروکتوز که سه کربن نامتقارن دارد، دارای ۸ ایزومر فضایی می‌باشد .

خواص گلوکز ـ گلوکز یا قند انگور به مقادیر زیاد در میوه‌های شیرین یافت می‌شود . گلوکز خالص به‌صورت بلورهای سفیدیافت می‌شودکه در ۱۴۶° ذوب و در آب بخوبی حل می‌شود و

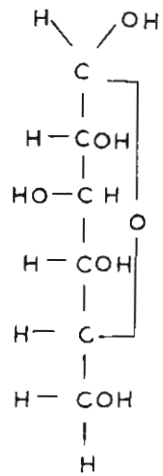
شربت گلوکز بدست می‌آید . شیرینی آن ازقند معمولی کمتر است.

محلول گلوکز در آب، راست‌گردان نور پولاریزه است.

گلوکز دارای ۵ عامل الکلی و یك عامل الدئیدی است (فرمول I) .



(I)



(II)

ولی چون گلوکز خواص کامل الدئیدها را ندارد ، معلوم شده است که فرمول آن وبطور کلی تمام هگزوزها به‌صورت حلقوی می‌باشد (فرمول II) .

بطوری که ملاحظه می‌شود، فرمول I دارای چهار کربن بی‌تقارن است، درحالی که فرمول II وجود ۵ کربن بی‌تقارن رانشان می‌دهد ؛ که‌در این صورت تعداد ایزومرهای گلوکز به ۳۲ می‌رسد.

اثر بازها ـ اگر بر محلول گلوکز مقداری سود غلیظ اضافه

khosro۱۹۵۲

کنیم ، رنگ آن زرد می‌گردد واگر آن را بشدت حرارت دهیم ، رنگ محلول قهوه‌ای می‌شود . از این واکنش می‌توان محلول گلوکز را از ساکارز که قهوه‌ای نمی‌گردد ، تشخیص داد .

اثر حرارت ـ اگر گلوکز تجارتی را حرارت دهیم ، در ۱۷۰° آب از دست می‌دهد ودر حدود ۲۰۰° ، رنگش تغییر می‌کند وکارامل بدست می‌آید ، سپس بخارات قابل اشتعال از آن خارج می‌شود وبالاخره زغال براق سیاه رنگی باقی می‌گذارد .

اثر اسیدهای آلی ـ اسید استیک با گلوکز استر پنتا استات می‌دهد .

اثر ئیدروژن ـ ئیدروژن (اثر ملغمهٔ سدیم برآب) گلوکز را به الکل شش ظرفیتی تبدیل می‌کند

$$CH_2OH-(CHOH)_4-CHO+H_2\longrightarrow CH_2OH-(CHOH)_4-CH_2OH$$

سربیتل

خاصیت احیا کنندگی ـ گلوکز خاصیت احیا کنندگی الدئیدها را دارد . اگرگلوکز را با مایع فهلینگ حرارت دهیم ، رسوب قرمز Cu_2O آشکار می‌گردد . به این وسیله می‌توان گلوکز را از ساکارز که برمایع فهلینگ بی‌اثر است ، تمیز داد . همچنین اگر در بالونی گلوکز و نیترات نقرهٔ امونیاکی بریزیم وکمی حرارت دهیم ، درون بالون ذرات نقره رسوب می‌کند و آن را آینه می‌سازد .

اسید نیتریک نیز گلوکز را اکسید کرده ابتدا اسیدگلوکونیک و

سپس اسیدساخاریک تولید می‌کند

$$CH_2OH-(CHOH)_4-CHO+O\longrightarrow CH_2OH-(CHOH)_4-COOH$$

اسیدگلوکونیک

$$CH_2OH-(CHOH)_4-COOH+O_2\longrightarrow COOH-(CHOH)_4-COOH+H_2O$$

اسید ساخاریک

تخمیر گلوکز ـ گلوکز به کمك مخمرها می‌تواند به مواد ساده‌تر تبدیل شود . چگونگی این تبدیلات به نوع مخمر و شرایط عمل مربوط است. گلوکز به وسیلهٔ مخمرآبجو، بطورعمده به‌الکل وگازکربنیك تبدیل می‌گردد. اگر مخمرآبجو درمجاورت سولفیت سدیم برگلوکز اثرکند ، گلوکز تبدیل به‌گلیسرین (۳۰٪) واستالدئید و انیدریدکربنیك می‌شود .

$$C_6H_{12}O_6\longrightarrow C_3H_5(OH)_3+CH_3CHO+CO_2$$

طرز تهیه ـ هرگاه نشاسته را با جوهر گوگرد (۲٪ محلول) مخلوط کرده و بجوشانند یا بخار آب جوش از آن عبور دهند، به گلوکز تبدیل می‌شود

$$(C_6H_{10}O_5)_n+nH_2O\longrightarrow nC_6H_{12}O_6$$

موارد استعمال گلوکز ـ گلوکز مستقیماً قابل جذب است. سرم‌گلوکز، محلول رقیق‌آن است وبه‌بیمارانی‌که ازجهاز هاضمه نمی‌توانند استفاده‌کنند برای تغذیه تزریق می‌شود.

دوقندیها (دی ساکاریدها) ـ از دو قندیها ساکارز (قند

khosro۱۹۵۲

معمولی)، مالتوز و لاکتوز مشهورند .

ساکارز ـ ساکارز در اغلب گیاهان به مقدار کم و در نیشکر و چغندر قند به مقدار زیاد وجود دارد .

فرمول مولکولی آن $C_{۱۲}H_{۲۲}O_{۱۱}$ است و آن را از چغندرقند یا نیشکر می‌گیرند .

طرز تهیه از چغندر قند ـ چغندر قند را رنده می‌کنند و در آب ۶۰° قرار می‌دهند تا جدار سلولها منعقد و پاره شود ودرنتیجه ساکارز بتواند از داخل شیرهٔ سلولها خارج و در آب وارد شود . محلول را صاف و با شیرآهك مخلوط می‌کنند تا قند به سوکرات کلسیم محلول، و اسیدها و مواد رنگی وپروتئینی به ترکیبات کف مانند یا رسوب تبدیل شوند . چون از محلول صاف شده ، گاز $CO_۲$ عبور دهند، سوکرات کلسیم تجزیه و کربنات نامحلول ته ـ نشین می‌شود و با خودکثافات را همراه می‌برد . در این‌موقع اگر محلول‌را صاف ودرفشارکم تبخیر کنند، شکررنگین بدست می‌آید. شکر را با چند مرتبه حل‌کردن و عبور دادن از زغال حیوانی و مجدداً متبلورکردن، به صورت شکر سفید درمی‌آورند .

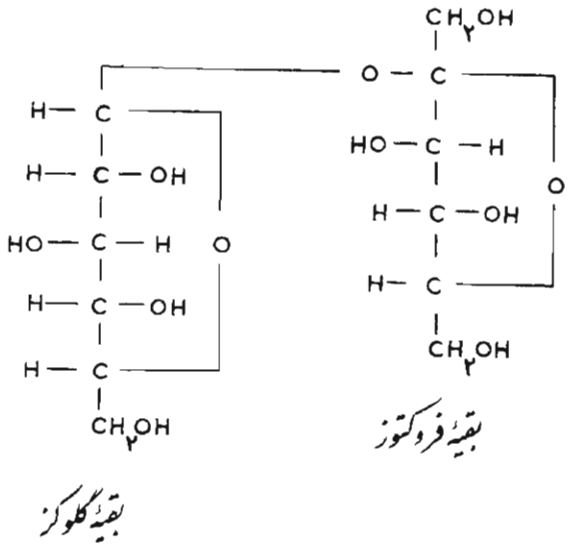
جداکردن شکر متبلور شده از شربت در دستگاه سانتریفوژ انجام می‌گیرد. در این دستگاه استوانه‌های سوراخداری است که درحول محورخود می‌چرخد و درنتیجهٔ نیروی‌گریز از مرکز، مایع از سوراخها می‌گذرد ولی شکر باقی می‌ماند .

خواص ـ قند متبلور در ۱۶۰° ذوب می‌شود و قند مذاب حاصل پس از سرد شدن ، به جسم جامد بی شکلی تبدیل می‌شود که بعد بتدریج متبلور می‌گردد . قند در اثر حرارت دادن شدیدتر به جسم قهوه‌ای رنگی به نام‌کارامل تبدیل می‌شود .

محلول ساکارز راست‌گردان نور است وچون ئیدرولیزشود به یك مولکول گلوکز راست گردان و یك مولکول فروکتوز (یالوولز) که شدیداً چپ‌گردان نور است، تبدیل می‌شود و سرجمع، مخلوط حاصل ازئیدرولیزقند، چپ‌گردان نوراست. به همین دلیل مخلوط مزبور را قند معکوس می‌نامند . ئیدرولیز درمحیط اسیدی یا به‌وسیلهٔ آنزیم انورتاز (موجود درمخمر) سریعترانجام می‌گیرد.

$$\underset{\text{ساکارز}}{C_{۱۲}H_{۲۲}O_{۱۱}} + H_۲O \longrightarrow \underset{\text{گلوکز}}{C_۶H_{۱۲}O_۶} + \underset{\text{لوولز}}{C_۶H_{۱۲}O_۶}$$

قند معمولی احیاکننده نیست وبرای سنجش، آن‌رادرمجاورت یك اسید می‌جوشانند تا به‌قند احیاکننده تبدیل شود. قند اخیررا با محلول فهلینگ می‌سنجند. بنا براین ساکارز عامل الدئیدی ندارد و فرمول آن به‌صورت زیر می‌باشد:



khosro۱۹۵۲

مالتوز ـ فرمول آن به حالت متبلور $C_{۱۲}H_{۲۲}O_{۱۱} \cdot H_۲O$ است و چنانچه گفتیم از اثر آنزیم موجود در مالت و همچنین از اثر پتیالین موجود در آب دهان برنشاسته بدست می‌آید .

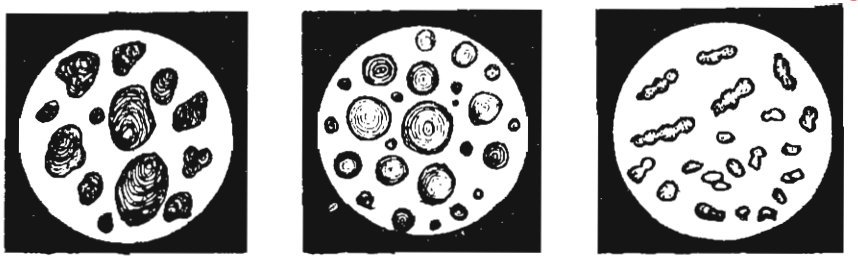
مالتوزمتبلور به‌صورت بلورهای سوزنی شکل‌سفید ومحلول آن راست‌گردان است . از ئیدرولیز مالتوز ، دو مولکول گلوکز بدست می‌آید . این قند مانند الدوهگزوزها مایع فهلینگ را احیا می‌کند . شیرینی آن از قند معمولی کمتر است .

لاکتوز $(C_{۱۲}H_{۲۲}O_{۱۱})$ ـ لاکتوز یا قند شیر، در شیر وجود دارد و به همین جهت قند شیر نامیده می‌شود . این قند نیزدرحالت تبلور یك مولکول آب تبلور دارد . شیرینی لاکتوز کمتر از قند معمولی است. ازئیدرولیزلاکتوز، گالاکتوزوگلوکزبدست می‌آید. لاکتوز راست‌گردان نور است و مایع فهلینگ را احیا می‌کند .

چندقندیها ـ ازچندقندیهابه‌شرح نشاسته وسلولزمی‌پردازیم:

نشاسته $(C_۶H_{۱۰}O_۵)_n$ ـ در تمام گیاهان سبزیافت می‌شود . نشاسته بیشتر در دانه‌ها و در برخی ازگیاهان مانند سیب‌زمینی در ساقهٔ زیرزمینی جمع شده است .

مقدارنشاسته‌درگندم درحدود۷۰٪، دربرنج‌درحدود ۸۰٪ ودر سیب‌زمینی‌درحدود ۲۵٪ است. شکل‌دانهٔ نشاستهٔ غلات مختلف زیر میکروسکوپ فرق می‌کند ، بطوری که می‌توان نشاستهٔ یك آرد را زیر میکروسکوپ دید و خلوص یا تقلب در آن را تشخیص‌داد.



سیب‌زمینی　　گندم　　برنج

شکل۸۴

در شکل ۸۴ نشاستهٔ گندم و فکول یعنی نشاستهٔ سیب زمینی و نشاستهٔ برنج در زیر میکروسکوپ دیده می‌شود .

نشاسته در آب سرد خیلی‌کم حل می‌شود . اگر آن را در آب سرد ریخته‌گرم‌کنیم، چسب نشاسته بدست می‌آید که شیری رنگ است و در ۱۵۰° در آب حل و قابل صاف شدن می‌شودکه در این صورت به آن نشاستهٔ محلول‌گویند.

نشاسته از دو قسمت متمایز تشکیل شده است: یکی آمیلوز که محلول است و خاصیت تولید لعاب وآبی شدن در مقابل ید، ازخواص‌آن است، وبقیه **amylopectine** است‌که درحدود ۸۰٪ دانه‌های نشاسته را تشکیل می‌دهد و درمقابل ید ، رنگ قرمز بنفش ایجاد می‌کند .

سایر خواص نشاسته در زیر خلاصه می‌شود:

۱ ـ با جوشاندن در محیط اسید ، خاصه عبور بخار آب جوش از مخلوط اسید و نشاسته ، تولید دکسترین و بعد گلوکز می‌شود .

۲- با آمیلاز (آنزیم موجود در مالت) ، مالتوز به‌فرمول $C_{12}H_{22}O_{11}$ می‌دهد. ئیدرولیزمالتوزدومولکول گلوکز تولیدمی کند.

۳ - ید آن را آبی می‌کند . این خاصیت در گرما زایل می‌شود و در سرما مجدداً بروز می‌کند .

۴ - در فرمول نشاسته، عدد n کاملا معلوم نیست .

۵ - پارچهٔ سفیدی که در چسب نشاسته فرورود، با اتو براق می‌شود . این خاصیت به علت تولید دکسترین است؛ زیرا اگر نشاسته را در حدود ۱۸۰-۲۰۰ درجه حرارت دهیم ، به دکسترین تبدیل می‌شود .

سلولز - سلولز غشای سلولهای جوان گیاهی راتشکیل می‌دهد. پنبه و کتان تقریباً سلولز خالصند ، زیرا ۸۵ تا ۹۰٪ آنها سلولز ، ۶ تا ۸٪ آب ، ۱٪ مواد نیتروژن‌دار وچربیها وبقیه‌مواد معدنی‌است.

برای تهیهٔ سلولزخالص، پنبه‌را درمحلول ۱٪ سود می‌گذارند و بعد از مدتی آن را با آب شسته و به کمك HCl خنثی کرده و رنگش را با آب ژاول زایل می‌کنند .

فرمول سلولز $(C_6H_{10}O_5)_n$ است که n درآن معلوم نیست .

خواص فیزیکی - سلولز درآب وحلالهای معمولی نامحلول است. در مایع شوانزر و محلول غلیظ کلرور روی حل می‌شود . باید دانست که حلش درمایع شوانزر مشکل است، زیرا سلولزباید خالص، و حلال نیز باید غلیظ باشد .

khosro۱۹۵۲

خواص شیمیایی- اثرقلیاییها - ۱- محلول رقیق قلیایی برآن تأثیر ندارد، به‌همین جهت می‌توان پارچه ها را با صابون شست. محلول قلیایی ۱۰٪ خارج الیاف سلولزی را متورم و براق می‌کند (نخ مرسریزه) ولی از اثر محلول غلیظ سود بر سلولز ، آلکالی سلولز بدست می‌آیدکه با سولفورکربن مایعی غلیظ تولید می‌کند که مادهٔ اولیهٔ خوبی برای تهیهٔ ابریشم مصنوعی است (ابریشم ویسکوز).

۲- اثراسیدها - درمحلول غلیظ اسیدسولفوریك قشرخارجی الیاف سلولزی خمیر شده که پس از شست وشو با آب به صورت پوست درمی‌آید (پارشمن نباتی) .

اگر سلولز را در محلول اسید سولفوریك چند ساعت خیس کنند و نتیجه را در آب ریخته بجوشانند، گلوکز تولید می‌شود .

مخلوط اسید سولفوریك و اسید نیتریك با پنبه ترکیبات نیتره تولید می‌کند که آنها را بترتیب می‌توان منو و دی و تری نیترو سلولز نامید ، زیرا $C_6H_{10}O_5$ بیش از سه NO_2 نمی‌تواند جذب کند . کلودین ، محلول دی نیتروسلولز در اتر و الکل است وبرای پوشاندن زخمها از اثر محیط استعمال می‌شود . تری نیترو سلولز ظاهر پنبه را دارد (پنبهٔ باروتی) ولی خرد شده و براثر ضربه منفجر می‌شود .

$$2C_6H_7O_2(NO_2)_3 \longrightarrow 7CO_2 + 5CO + 3H_2O + 3N_2 + 4H_2 + 600\,kcal$$

khosro۱۹۵۲

دی‌نیترو سلولز ، اگر با الکل و کافور مالش داده شود ، جسمی قالب پذیر و صیقل پذیر به نام سلولویید بدست می‌آید (پلاستیك حاصل از پنبه) که سابقاً در ساختمان فیلم و شانه و غیره مصرف می‌شد؛ ولی امروز از استات سلولز و کافور جسم دیگری به نام cellite با همان مصارف سلولویید می‌سازند که چون عیب آتشگیری سلولویید را ندارد بر نوع قبلی ترجیح دارد.

ابریشم مصنوعی ـ اگر محلول کلودین را درظرفی دارای سوراخهای ریز ریخته و آن را با فشار از سوراخها رد کرده در آب واردکنند ، رشته‌های ابریشم مانندی بدست می‌آید که با بیسولفورسدیم می‌توان قابلیت اشتعال آن را هم گرفت. این ابریشم به ابریشم Chardonnet موسوم است .

اگر در ظرف مزبور محلول سلولز درمایع شواتزر ریخته و سوراخها را در ظرفی دارای محلول رقیق اسید قرار دهند، هنگام ورود محلول دراسید، امونیاك مایع شواتزر خنثی می‌شود وسلولز به‌صورت ابریشم درمی‌آید. این ابریشم مصنوعی بدون بومی‌سوزد ومانند یك نخ، بدون پیچ وتاب سوخته وخاکسترسفیدی شبیه شکل نخ اولیه تولید می‌کند، درصورتی‌که ابریشم‌طبیعی‌بسختی می‌سوزد وسوختنش مانند مو با پیچ وتاب توأم است ودرآخرنیز گلولهٔ سیاه رنگی باقی می‌گذارد . ابریشم طبیعی درهنگام سوختن بوی‌خاصی از خود ظاهر می‌سازد .

کاغذ

برای نوشتن ، در ابتدا از سنگ و پوست و برگ درختان استفاده می‌شد . برگ پاپیروس برای این منظور مصرف عامه داشت. اختراع کاغذ را به چینیها نسبت می‌دهند .

صنعت کاغذ سازی هنگامی اهمیت یافت که صنعت چاپ اختراع شد.

تهیهٔ کاغذ ـ ۹۰ درصد کاغذها را با الیاف‌چوبی می‌سازند و فقط ۱۰ درصد از پنبه ساخته می‌شود . درقدیم کاغذ باکارگاههای دستی تهیه می‌شد . ولی امروز ماشینهای عظیمی برای این منظور موجود است .

برای تهیهٔ کاغذ ، پنبه یا قطعات ریز چوب را در محلول $Ca(HSO_3)_2$ می‌پزند . خمیری را که به این طریق بدست می‌آید با گاز SO_2 بیرنگ می‌کنند وگاهی نیز برای این منظورگاز کلربکار می‌برند، سپس خمیر بیرنگ شده را با چسبی که محتوی سود و سولفات آلومینیم و یك مادهٔ سفت‌کننده‌که محتوی تالك وسولفات باریم است مخلوط می‌کنند تا به‌خوبی ظاهر و به سفیدی منظر آن کمك کند. خمیرحاصل را برروی دواستوانهٔ فلزی متحرك می‌ریزند که با بخارآب گرم می‌شود . به این‌طریق خمیرآب خود راازدست می‌دهد و بعد به وسیلهٔ استوانه‌های فلزی دیگربه صورت ورقه‌های نازك درمی‌آید و لوله‌های بزرگ آن به‌خارج می‌رود .

khosro۱۹۵۲

تهیهٔ کاغذ فرمولهای دیگری نیز دارد که در یکی از آنها از بیسولفیت‌منیزیم استفاده می‌شود و خمیر مابین ۱۰۰° و ۱۴۰° خشک می‌شود .

خمیری که برای تهیهٔ مقوا و فیبر بکار می‌رود، از چوب و مواد ارزان قیمت تهیه می‌شود و حاجت به نرم بودن خمیر و بی‌رنگ کردن آن هم نیست .

الیاف و تمیز دادن آنها از یکدیگر

الیاف را به دو دستهٔ طبیعی و مصنوعی می‌توان تقسیم کرد. الیاف طبیعی مانند پنبه و کتان و ابریشم طبیعی و پشم. الیاف مصنوعی مانند ابریشم مصنوعی و نایلون .

الیاف طبیعی را نیز می‌توان به دو دستهٔ گیاهی و حیوانی تقسیم کرد. الیاف گیاهی شامل پنبه و کتان، و الیاف حیوانی طبیعی شامل پشم و ابریشم است .

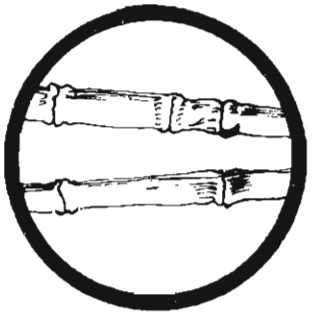
الیاف پنبه‌ای ـ الیاف پنبه‌ای به طول تقریباً شش سانتیمتر است و بر روی پنبه‌دانهٔ داخل غوزه وجود دارد. می‌دانیم که غوزه هنگام رسیدن ، شکافته و پنبهٔ آن آشکار می‌شود وحتی قسمتی نیز از شکاف بیرون می‌آید .

شکل ۸۵ ـ الیاف پنبه

چون غوزه را بچینیم و پنبه را خارج سازیم، باید با دست یا با ماشین پنبه دانه‌اش را جدا سازیم. این پنبه چرب است و باید چربی

آن با آب و مواد شیمیایی گرفته شود . در زیر میکروسکوپ الیاف پنبه و مقطع هریك از الیاف به‌شکلی است که در شکل ۸۵ می‌بینید . قبلا گفتیم که پنبه تقریباً از سلولز تشکیل شده است .

الیاف کتانی ـ الیاف کتانی را از ساقهٔ گیاه کتان بدست می‌آورند .



شکل ۸۶ ـ الیاف کتان

هریك از الیاف کتان ، که تقریباً از سلولز تشکیل شده، در زیر میکروسکوپ به صورت استوانه‌های نیشکر مجسم می‌شود و بنابراین با منظرهٔ پنبه متفاوت است (شکل ۸۶) .

پشم ـ پشم از الیاف حیوانی است. پشم گوسفند و در برخی از کشورها پشم شتر مصرف دارد. بهترین پشمها پشم گوسفند مرینوس است که نژادش استرالیایی است. در شکل ۸۷ الیاف پشم زیر میکروسکوپ دیده می‌شود .

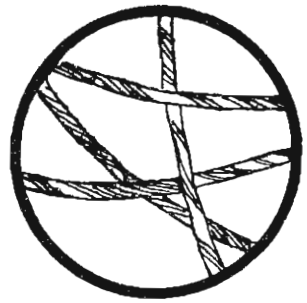
شکل ۸۷ ـ الیاف پشم

ساختمان شیمیایی پشم به ساختمان سم و شاخ نزدیك است و بنابراین جزو مواد پروتیدی یعنی مواد مخصوص نیتروژن‌دار است .

khosro۱۹۵۲

در پشم عناصر کربن وئیدروژن واکسیژن وگوگرد موجودند. اگر پشم را بسوزانیم ، بوی ترکیبات نیتروژن دار و بوی سوختن گوگرد به مشام می‌رسد .

ابریشم ـ می‌دانیم که کرم ابریشم ازبرگ درخت توت تغذیه کرده و از مادهٔ مخصوصی که ترشح می‌کند دورخود را می‌پوشاند، وبنابر این خود را در محفظه‌ای که پیله نام دارد محبوس می‌کند . اگر پیله را در آب گرم قرار دهند ، می‌توانند از آن کلاف ابریشم درست کنند .



شکل ۸۸

ابریشم طبیعی محکم است و در زیر میکروسکوپ به شکل ۸۸ دیده می‌شود .

تمیز دادن الیاف از یکدیگر ـ در شکل ۸۹ مقطع الیاف را در زیر میکروسکوپ می‌بینید؛ پس باتوجه به شکل هریك از الیاف در زیر میکروسکوپ یا ذره‌بین، می‌توان جنس الیاف را تمیزداد . یك طریقهٔ دیگر برای تمیز دادن الیاف از یکدیگر، طریقهٔ شیمیایی است که باید ازخواص متمایزهٔ هریك از رشته‌ها استفاده نمود.

۱ـ سوختن ـ اگرالیاف را بسوزانیم، پنبه وکتان مانند چوب بدون پیچ وتاب می‌سوزند و خاکستری به شکل نخ اولیه برجا می‌گذارند ، ولی پشم وابریشم باپیچ وتاب می‌سوزند وخاکسترشان به شکل گلوله‌ای سیاه است وهنگام سوختن ، هریك بوی مخصوصی

شکل ۸۹

تولید می‌کنند .

۲ـ الیاف پنبه‌ای و کتانی در مقابل مواد قلیایی پایدارترند . اگر الیاف را در محلول ۵٪ پتاس مدتی بجوشانیم ، در پنبه وکتان تغییری پدید نمی‌آید، درصورتی‌که الیاف پشم وابریشم متورم شده وهضم می‌گردند . اگر به محلول حاصل، استات سرب بیفزاییم و تولید رنگ قهوه‌ای بشود ، معلوم می‌شودکه الیاف پشمی است ، زیرا پشم گوگرد دارد .

۳ـ اگریك ربع ساعت رشته‌های موردآزمایش‌را درمحلول نیترات جیوه بجوشانیم ، پشم و ابریشم به علت داشتن نیتروژن ، قرمز متمایل به بنفش می‌شوند ، در صورتی که پنبه و کتان تغییر نمی‌کنند .

khosro۱۹۵۲

از لحاظ تشخیص، ابریشم مصنوعی حاصل از سلولز، مانند پارچه‌های پنبه‌ای است وفقط از لحاظ منظره در زیر میکروسکوپ از پنبه متمایز است .

تمرین

۱ ـ بر اساس چه آزمایشهایی می‌توان ساختمان گلوکز را نتیجه گرفت ؟

۲ـ چگونه می‌توان محلولهای گلوکزوساکارز را ازیکدیگر تمیز داد؟

۳ـ درتهیهٔ قند ازچغندرقند چراشیرآهك بکارمی‌برند وسپس گازکربنیك برآن اثر می‌دهند ؟

۴ـ در گیاهان ئیدرات کربنی به نام آرابینوز وجود دارد . این ماده الدوپنتوز است. فرمول ساختمانی‌آن را بنویسید .

۵ـ شیرهٔ سیب نارس با یُد به‌رنگ‌آبی در می‌آید . شیرهٔ سیب رسیده محلول امونیاکی اکسید نقره را احیا می‌کند. این پدیده‌ها را توضیح دهید.

۶ـ اینوزیت یاقندعضله به‌فرمول $(CHOH)_6$ ازچه‌دسته مواد است وبا کدام مادهٔ معروف ایزومر است ؟

۷ـ از سوختن کامل ئیدراتهای کربن و چربیها گازکربنیك وآب تولید می‌شود . نسبت حجمی گازکربنیك تشکیل شده به اکسیژن مصرف شده را در سوختن کامل مواد زیر پیداکنید : الف ـ گلوکز، ب ـ چربی (برای سادگی درمحاسبات فرض می‌کنیم‌که چربی ازتری‌اولئین خالص تشکیل یافته باشد). اعداد بدست آمده را با نتایج زیر مقایسه کنید : الف ـ بر اثر کار عضلانی شدید در هر دقیقه ۵/۴۱ سانتیمتر مکعب اکسیژن جذب و ۵/۴۰ سانتیمتر مکعب گازکربنیك دفع می‌شود ، ب ـ حیوانات درهنگام گرسنگی درهردقیقه ۱/۸ سانتیمتر مکعب اکسیژن جذب و۱/۲۶ سانتیمترمکعب گازکربنیك دفع

می‌کنند . درهریك ازاین دوحالت کدامیك ازدوماده (گلوکز یا چربی) بیشتر در معرض اکسیداسیون قرار می‌گیرد ؟

۸ـ از ئیدرولیز ۸/۱ کیلوگرم نشاسته حد اکثرچه مقدارگلوکز می‌توان تهیه کرد ؟

۹ ـ گازکربنیك حاصل از تخمیر الکلی ۰/۱ مولکول‌گرم گلوکز را وارد آب‌آهك می‌کنیم ؛ چندگرم رسوب تولید می‌شود ؟

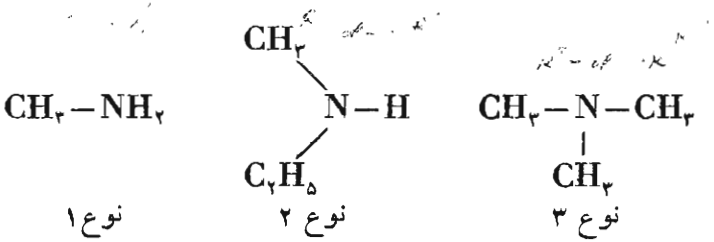
فصل سیزدهم

ترکیبات آلی نیتروژن‌دار

نیتروژن در اغلب مواد آلی موجود است . مواد نیتروژن‌دار مشهور عبارتند ازامینها، امیدها، نیتریلها، پروتیدها والکالوییدها. بعلاوه در برخی از ویتامینها و اورمونها و آنتی بیوتیکها مانند پنی‌سیلین نیز موجود است .

امینها

هرگاه اتمهای H امونیاك به‌وسیلهٔ بنیان‌ئیدروکربوراستخلاف شود ، ماده‌ای تولید می‌شود با خواص امونیاك که امین نام دارد . برحسب عدهٔ ئیدروژنهای استخلاف شده، امین را نوع اول یانوع دوم یا نوع سوم‌گویند .



نوع ۱ نوع ۲ نوع ۳

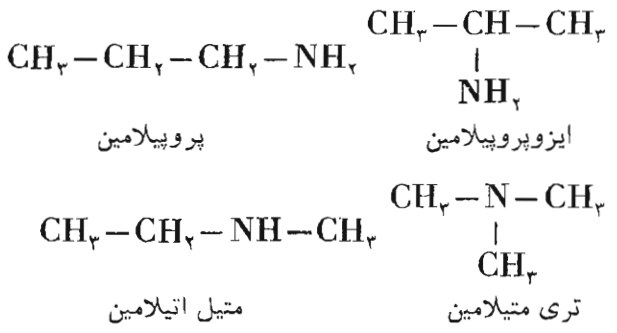
نامگذاری ـ پس‌از ذکرنام بنیان، کلمهٔ امین‌را ذکرمی‌کنند.

khosro۱۹۵۲

مثلا موادفوق رابترتیب ازچپ به‌راست منومتیلامین ومتیل اتیلامین وتری متیلامین می‌نامند .

خواص فیزیکی ـ امینهای با جرم مولکولی کم به حالت گازند و بتدریج که جرم مولکولی آنها زیاد می‌شود ، به حالت مایع و جامد در می‌آیند. امینهای ساده‌تر بوی شبیه امونیاك دارند. عده‌ای از آنها بدبو هستند ، مثلا بوی مردار به واسطهٔ دو امین putrescine و cadaverine[1] است ومنومتیلامین بوی ماهی‌مانده را می‌دهد .

ایزومری ـ ایزومری در امینها بیش از ئیدروکربورهاست ، زیرا هم اتمهای کربن وهم عامل امین در جاهای مختلف قرار می‌گیرند . مثلا ایزومرهای پروپیلامین به قرار زیر است :



پروپیلامین ایزوپروپیلامین

متیل اتیلامین تری متیلامین

چنانکه ملاحظه می‌شود، امینهای نوع اول ودوم وسوم باهم

---

۱ ـ دو امین مزبور جزء دستهٔ پتومایینها بوده و فرمول پوترسین $NH_2-(CH_2)_4-NH_2$ و نام شیمیاییش ترامتیلن دیامین می‌باشد و فرمول کاداورین $NH_2(CH_2)_5NH_2$ و نام شیمیاییش پنتامتیلن دیامین می‌باشد .

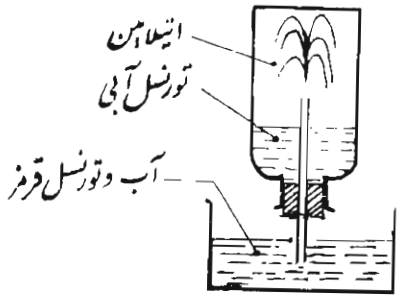
khosro۱۹۵۲

ایزومرند .

خواص شیمیایی ـ خواص امینها خیلی‌شبیه به‌امونیاك است.

اتیلامین

خواص فیزیکی ـ اتیلامین درحدود ۱۷° بجوش‌می‌آید وبویی شبیه امونیاك دارد. درآب بیشتر از امونیاك محلول است، بطوری که تجربهٔ فوران آب را نیز می‌توان با آن عملی ساخت (شکل ۹۰) . در هر لیتر آب ۱۵° در حدود ۱۰۰۰ لیتر آن حل می‌شود (امونیاك فقط ۸۰۰ لیتر حل می‌شود) .



شکل ۹۰

طرز تهیه ـ طریقهٔ هفمن ـ C_2H_5I و NH_3 را درالکل حل می‌کنند ، ابتدا تولید یدوراتیلامونیم می‌شود وسپس براثر امونیاك، اتیلامین تشکیل می‌شود .

$$C_2H_5I + NH_3 \longrightarrow C_2H_5NH_2 \cdot HI$$
$$C_2H_5NH_2I + NH_3 \longrightarrow NH_4I + C_2H_5NH_2$$

ولی همین عمل با امین نوع اول هم تکرار می‌شود و دی‌اتیلامین تولید می‌شود .

$$C_2H_5I + C_2H_5NH_2 \longrightarrow (C_2H_5)_2NH_2I$$
$$(C_2H_5)_2NH_2I + NH_3 \longrightarrow (C_2H_5)_2NH + NH_4I$$

و بالاخره $(C_2H_5)_3N$ و یدورترا اتیلامونیم $(C_2H_5)_4NI$

بدست می‌آید . برای جداکردن مواد، باید تقطیر جزء بجزء کرد.

خواص شیمیایی ـ خواص شیمیایی اتیلامین ونیزهمهٔ امینها شبیه امونیاك است .

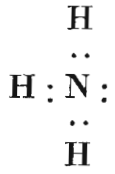
۱ـ محلول آن درآب مانند محلول امونیاك درآب ئیدروکسید بوجود می‌آورد

$$NH_3 + H_2O \longrightarrow [NH_4]OH$$ ئیدروکسید امونیم

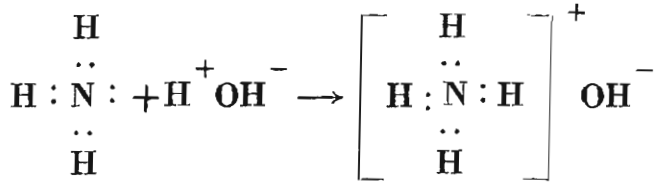
$$C_2H_5NH_2 + H_2O \longrightarrow [C_2H_5NH_3]OH$$ ئیدروکسید اتیلامونیم

که خاصیت قلیایی دارد . خاصیت قلیایی ئیدروکسید اتیلامونیم از محلول امونیاك بسیار زیادتر است .

ساختمان الکترونی امونیاك چنین است :

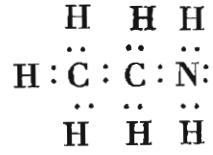


سه الکترون از پنج الکترون ظرفیتی اتم نیتروژن با سه اتم ئیدروژن در پیوند کووالانسی شرکت می‌کنند ویك جفت الکترون آزاد باقی می‌ماند. وقتی‌که امونیاك درآب حل می‌شود، این جفت الکترون آزاد در واکنش با یون ئیدروژن شرکت می‌کند و آن را به نیتروژن پیوند می‌دهد . در نتیجه برای اتم نیتروژن پیوند کووالانسی جدید بوجود می‌آید :

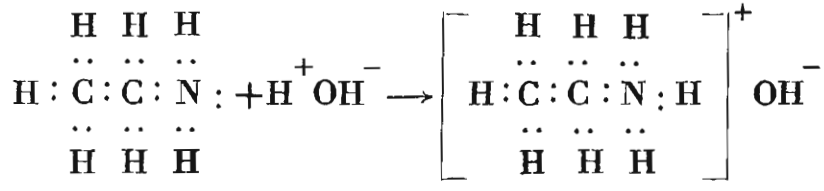


ساختمان الکترونی‌امینهاشبیه‌ساختمان‌امونیاك است، یعنی اتم‌نیتروژن در امینها نیز یك جفت الکترون آزاد دارد :

khosro۱۹۵۲



وقتی‌که امین در آب حل می‌شود ، یون ئیدروژن را به سوی خود می‌کشد ویون ئیدروکسیل آزاد می‌شود :



به‌این ترتیب شباهت خواص امینها وامونیاك آشکار می‌شود. اما چرا خاصیت قلیایی امینها از امونیاك بیشتر است ؟

بنیان ئیدروکربور جفت الکترون کووالانسی را ازخود دور می‌کند، یعنی ابرهای الکترونی پیوند $C-N$ به سوی نیتروژن جابجا می‌شود. اتم نیتروژن‌که تراکم الکترونی در اطراف‌آن افزایش یافته است، یون ئیدروژن را محکمتر نگه می‌دارد . درنتیجه‌گروه ئیدروکسیل آزادتر می‌شود وخاصیت قلیایی ترکیب شدت می‌یابد .

۲ـ مانند امونیاك، اسیدها را خنثی می‌کند .

$$C_2H_5NH_2\cdot HCl \text{ یا } HCl+C_2H_5NH_2\longrightarrow[C_2H_5NH_3]Cl$$

کلرور اتیلامونیم

اتیلامین مانند امونیاك با HCl دود سفید تولید می‌کند که همان کلرور اتیلامونیم است .

با اسید سولفوریك نیزسولفات اتیلامونیم تولید می‌شود .

$$H_2SO_4+2C_2H_5NH_2\longrightarrow(C_2H_5NH_3)_2SO_4$$

۳ـ مانند امونیاك ، ئیدروکسیدهای فلزی را راسب می‌کند .

$$FeSO_4+2C_2H_5NH_2OH\longrightarrow(C_2H_5NH_3)_2SO_4+Fe(OH)_2\downarrow$$

ئیدروکسیدهای فلزی محلول درامونیاك در امین نیزحل شده ویون کمپلکس تولید می‌کنند . مثلا با سولفات مس ابتدا رسوب $Cu(OH)_2$ کبود رنگ تولید می‌شود که بعد حل شده ، محلول آبی پررنگ به فرمول $Cu(C_2H_5NH_2)_4(OH)_2$ تولید می‌شود ، و به همین طریق بانیترات نقره رسوب Ag_2O می‌دهدکه بعد در امین حل می‌شود .

۴ـ املاح امینها چون بایك بازمثلا سود یا پتاس گرم شوند، امین از نو جدا می‌شود، مانندکلرواتیلامونیم‌که چون با سود گرم شود ، اتیلامین تولید می‌کند .

$$C_2H_5NH_2\cdot HCl+NaOH\longrightarrow NaCl+H_2O+C_2H_5NH_2$$

شکل ۹۱

اثر اکسیژن ـ بر خلاف امونیاك، درهوا می‌سوزد . اگر طبق شکل ۹۱، محلول اتیلامین راگرم‌کنیم وبه‌بخارات‌حاصل، شعله نزدیك کنیم ، طبق فرمول زیر می‌سوزد :

$$2C_2H_5NH_2+\frac{15}{2}O_2\longrightarrow 4CO_2+7H_2O+N_2$$

khosro۱۹۵۲

اثر اسید نیترو بر امینها :

الف- امین نوع اول با اسید نیترو، نیتروژن والکل می‌دهد:

$$C_2H_5NH_2+O=N-OH\longrightarrow H_2O+C_2H_5OH+N_2$$

ب - امین نوع دوم با اسید نیترو، نیتروزامین می‌دهد :

$$(CH_3)_2NH+HO-N=O\longrightarrow H_2O+\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!N-N=O$$

نیتروزودی‌متیلامین

ج - امین نوع سوم بر اسید نیترو، مانند امینهای نوع اول و دوم اثر نمی‌کند .

بنا براین ازخواص مزبور، نوع امین‌را می‌توان تشخیص‌داد.

نایلون

نایلون‌اول‌دفعه‌به‌توسط Carothers امریکایی‌ساخته‌شد(۱۹۳۸). نایلون نتیجهٔ تراکم اسید آدیپیك $COOH-(CH_2)_4-COOH$ و هگزامتیلن دیامین $NH_2-(CH_2)_6-NH_2$ است . از تأثیر چند مولکول برهم وخروج آب، رشتهٔ طویلی بدست می‌آید به‌صورت:

$$\ldots-NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO-\ldots$$

دیامین — بنیان اسید

که آن را می‌توان پلیامید نامید .

در فرمول‌گستردهٔ مزبور، دو جزء قابل تشخیص وجود دارد که متوالیاً تکرار می‌شود .

نخ‌نایلونی ازنظرخاصیت شبیه ابریشم طبیعی‌است، فوق‌العاده محکم است وبرای‌تهیهٔ جوراب، کشباف، طناب، تورماهیگیری و

موی انواع برس بکار می‌رود .

امروزبرای ساختن نایلون، اسیدها وامینهای دیگررا نیز بکار می‌برند .

+ امیدها

اگراتمهای H امونیاك بایك یادویاسه باقیماندهٔ‌اسید (RCO) تعویض شود، امید تولید می‌گردد. در اینجا نیز، مانندامینها، امید ممکن‌است نوع اول $RCONH_2$ یا نوع دوم $(RCO)_2NH$ یانوع سوم $(RCO)_3N$ باشد .

نام امیدها ازاسم اسید مربوط مشتق می‌شود، مانند:

CH_3CONH_2 — استامید (امیداسیداستیك)

$\begin{matrix}CONH_2\\|\\CONH_2\end{matrix}$ — اکسامید (امیداسیدا کسالیك)

بجزفرمامیدکه درشرایط معمولی‌مایع است، **امیدهای دیگر** جامد و قابل تبلورند.

استامید $CH_3-CO-NH_2$

خواص فیزیکی - استامیدمحلول درآب است، در ۸۲° وب می‌شود ودر ۲۲۲° می‌جوشد .

طرز تهیه - ۱- استات امونیم خشك بر اثر حرارت به‌آب و استامید تجزیه می‌شود .

$$CH_3COONH_4\longrightarrow CH_3CONH_2+H_2O$$

khosro۱۹۵۲

۲ ـ کلروراستیل یا انیدریداستیك را برامونیاك اثر می‌دهند

$$CH_3COCl + 2NH_3 \longrightarrow CH_3CONH_2 + NH_4Cl$$
$$(CH_3CO)_2O + 2NH_3 \longrightarrow CH_3CONH_2 + CH_3COONH_4$$

خواص شیمیایی ـ ۱ ـ خاصیت آمفوتری ـ استامید ازلحاظ معرفها خنثی است ولی به علت NH_2 با اسیدهای قوی مانند اسیدکلریدریك ترکیب می‌شود وملحی به‌صورت CH_3CONH_3Cl بوجود می‌آوردکه با آب بآسانی تجزیه می‌شود .

استامید خاصیت اسیدی به معنی اخص را ندارد، ولی یکی از ئیدروژنهای NH_2- با فلزات قابل تعویض است. مثلا بااکسید جیوه و اکسید نقره $(CH_3CONH)_2Hg$ و $CH_3CONHAg$ می‌دهد .

۲ ـ ئیدرولیز ـ امیدها مانند استرها ئیدرولیز می‌شوند و این عمل در مجاورت سود و اسیدکامل می‌شود .

$$CH_3-C(=O)-NH_2 + HOH \xrightarrow{NaOH} NH_3 + CH_3COONa$$
$$CH_3-C(=O)-NH_2 + HOH \xrightarrow{HCl} NH_4Cl + CH_3COOH$$

۳ ـ جذب آب از امیدها ـ درمجاورت انیدریدفسفریك حتی در سرما، نیتریل استیك یا استونیتریل تولید می‌کند

$$CH_3CONH_2 \longrightarrow H_2O + CH_3CN$$

۴ ـ اثر اسیدنیترو ـ اسیدنیترو برآن اثرکرده، ازت و اسید حاصل می‌شود

$$CH_3CONH_2 + O=N-OH \longrightarrow CH_3COOH + N_2 + H_2O$$

این عمل شبیه اثر اسیدنیترو بر امینهای نوع اول است.

۵ ـ اکسیداسیون ـ با هیپوبرمیت سدیم تولیدمتیلامین می‌کند

$$CH_3CONH_2 + NaBrO \longrightarrow CO_2 + CH_3-NH_2 + NaBr$$

اوره

$$O=C(NH_2)(NH_2)$$

اوره یاکربامید در ادرار انسان و حیوانات پستانداروجود دارد. روزانه بطور متوسط ۳۰گرم اوره همراه ادرار ازانسان دفع می‌شود. در خون نیز معمولا باید ۰/۲۵ تا ۰/۳۵ گرم در هر لیتر موجود باشد و زیاد شدنش به مرض اورمی موسوم است .

خواص فیزیکی ـ ماده‌ای جامد و قابل‌تبلور است؛ درآب و الکل واتر محلول است (در اترکمتر ولی درآب به وزن مساوی حل می‌گردد) . در ۱۳۳° ذوب و در این هنگام کمی تجزیه می‌شود .

طرزتهیه ـ الف ـ ازادرار ـ اول‌برادرار، استات‌سرب می‌ریزند تا مواد البومینوییدی آن رسوب کند . پس از صاف کردن ، بر آن اسید نیتریك غلیظ اضافه می‌کنند . به این طریق نیترات اوره $[CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3]$ تولید می‌شود که در محیط اسید نیتریك نامحلول است . رسوب تولید شده چون مواد صفراوی همراه دارد

khosro۱۹۵۲

زرد است . آن را چندبار تصفیه‌کرده و بعد با کربنات باریم اوره را آزاد می‌کنند

$$2CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3 + BaCO_3 \longrightarrow 2CO(NH_2)_2 + Ba(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

محلول را تبخیر می‌کنند و اوره را در الکل حل‌کرده و از بقیه جدا نموده با تبخیر محلول الکلی حاصل، اوره را بدست می‌آورند .

ب تهیهٔ مصنوعی ـ ۱- Wöhler از حرارت دادن سیانات امونیم آن را بدست آورد

$$NH_4OCN \rightleftarrows CO(NH_2)_2$$

۲ ـ از تأثیر فسژن (کلرورکربنیل) بر امونیاك بدست می‌آید

$$COCl_2 + 4NH_3 \longrightarrow CO(NH_2)_2 + 2NH_4Cl$$

۳ـ درصنعت مخلوطی از انیدریدکربنیك و امونیاك را تحت فشارگرم می‌کنند و اوره بدست می‌آورند

$$CO_2 + 2NH_3 \longrightarrow CO(NH_2)_2 + H_2O$$

۴ـ از تأثیر آب بر سیانامید نیز تولید می‌شود

$$H_2N-CN + H_2O \longrightarrow H_2N-CO-NH_2$$

خواص شیمیایی ـ چون دو NH_2 باقیماندهٔ باز (امونیاك) در مقابل یك CO باقیماندهٔ اسید در آن موجود است ، خاصیت قلیایی آن ازدیگر امیدها بیشتر است .

۱ـ **اثر اسیدها** ـ هرمولکولش با یك اسید یك ظرفیتی بیشتر نمی‌تواند ترکیب شود . ملح نیترات آن $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ ،

در اسید نیتریك و ملح اکسالات آن، در اسید اگزالیك نامحلول است .

۲ـ **ئیدرولیز** ـ اوره مانند امیدها باآب درمجاورت اسیدها و قلیاها ئیدرولیز می‌شود ؛ چنانچه عمل در مجاورت قلیا باشد ، امونیاك حاصل آزاد می‌شود و انیدریدکربنیك به وسیلهٔ قلیا جذب می‌شود و چنانچه در مجاورت اسید باشد ، CO_2 و نمك امونیم بدست می‌آید. عمل ئیدرولیز اوره به‌کمك آنزیم اوره‌آزیز انجام می‌شود .

$$O-C\begin{cases} NH_2 + H-O-H \\ NH_2 + H-O-H \end{cases} \longrightarrow 2NH_3 + \left[O=C\begin{cases} OH \\ OH \end{cases}\right] \longrightarrow 2NH_3 + CO_2 + H_2O$$

بوی آبریزهای همگانی به علت همین تخمیر و آزاد شدن امونیاك است .

۳ـ اگر اوره راگرم‌کنیم ، در هنگام ذوب شروع به تجزیه می‌کند وامونیاك وبیوره تولید می‌شود:

$$2CO(NH_2)_2 \longrightarrow NH_3 + \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ O=C \\ | \\ N-H \\ | \\ O=C \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$$

khosro۱۹۵۲

بیوره به علت داشتن مجموعهٔ $O=C-N-H$ (که در
|
پپتیدها هم موجود است) با املاح مس دو ظرفیتی درمحیط قلیایی رنگ بنفش تولید می‌کند .

برای تشخیص اوره و پپتیدها درآزمایشگاه، ازاین خاصیت استفاده می‌شود .

۴ـ از اوره و الدئید فرمیك ، پلاستیك بیرنگی شبیه به شیشه حاصل‌می‌شود. دراین‌عمل ابتدا الدئید بااوره ماده‌ای‌به‌نام دی متیلُل اوره می‌دهد :

$$CO(NH_2)_2+2HCHO\longrightarrow O=C(NH-CH_2OH)_2$$

سپس مادهٔ مزبور در اثر حرارت با اوره متراکم شده با از دست دادن‌آب ، پلاستیك تولید می‌کند :

$$HO-CH_2NHCONHCH_2-OH+H-NHCONH-H+HO-CH_2NHCONHCH_2-OH \rightarrow \cdots -CH_2NHCONHCH_2-NHCONH-CH_2NHCONHCH_2-\cdots +nH_2O$$

۵ ـ اثر اکسید کننده‌ها ـ اوره سنجی ـ هیپوکلریتها و هیپوبرمیتهای قلیایی ، اوره را تجزیه می‌کنند. کربن و ئیدروژن به حالت‌گازکربنیك وآب در می‌آید و نیتروژن‌آزاد می‌شود .

$$CO(NH_2)_2+3KOBr\longrightarrow CO_2+N_2+2H_2O+3KBr$$

اگر گازکربنیك حاصل را به وسیلهٔ یك محلول قلیایی جذب

کنیم ، از حجم نیتروژن ، می‌توان جرم اورهٔ مربوط را بدست آورد . اگرحجم نیتروژن $V_0\,cm^3$ باشد، جرم اوره $\frac{V_0\times 60}{22400}$ گرم خواهد بود .

۶ـ اسید نیترو بر اوره مانند امیدها اثرمی‌کند وگاز نیتروژن و اسید تولید می‌کند

$$CO(NH_2)_2+2HNO_2\longrightarrow 2N_2\uparrow+3H_2O+CO_2\uparrow$$

۷ ـ از **تأثیر اسیدها وکلرور اسیدها** وانیدرید اسیدها بر اوره ترکیباتی به نام **اورئیدها تولید می‌شود** . مثلا با اسید مالونیك ، مالونیل اوره یا اسید باربیتوریك ایجاد می‌کند .

$$O=C(NH-H)_2+HO-OC-CH_2-CO-OH\longrightarrow O=C(NH-CO)_2CH_2+2H_2O$$

ازاسیدباربیتوریك داروهای خواب‌آورومسکن مانند ورونال، گاردنال ولومینال تهیه می‌کنند .

نیتریلها

نیتریلها موادی هستندکه دارای عامل $CN-$ می‌باشند. برای نامگذاری آنها ، ازنام اسیدی که همان عده‌کربن را دارد استفاده می‌کنند. مثلا از اسیداستیك، CH_3-CN استونیتریل‌مشتق می‌شود. نظر به اینکه مادهٔ اخیر را می‌توان نمك اسیدسیانیدریك دانست، به آن سیانور متیل نیز می‌گویند . این ماده اتان نیتریل نیز خوانده

khosro۱۹۵۲

می‌شود .

خواص فیزیکی ـ نیتریلها مایع یا جامدند و در طبیعت به حالت آزاد وجود ندارند .

طرز تهیه ـ از امیدها آب می‌گیرند

$$RCONH_2 \longrightarrow RCN + H_2O$$

خواص شیمیایی ـ سیر شده نیستند . با ئیدروژن و آب ترکیب می‌شوند .

$R-C\equiv N + 4H \longrightarrow R-CH_2-NH_2$ (تهیهٔ امین)

$R-C\equiv N + H_2O \longrightarrow R-CONH_2$ (تهیهٔ امید)

اسید سیانیدریك یا اسید پروسیك (HCN)

اسیدسیانیدریك مایعی‌است بیرنگ‌بابوی بادام تلخ که درحدود ۲۵° می‌جوشد . درآب حل می‌شود. اسیدسیانیدریك وسیانورها از سموم کشنده‌اند. سمیت سیانورها به علت تشکیل یون CN^- است. اسید سیانیدریك از ئیدرولیز آمیگدالین موجود دربادام تلخ به‌وسیلهٔ آنزیم موجود درخود بادام تلخ نیز بدست می‌آید .

این اسید در گاز چراغ موجود است . از شست وشوی آن در سود، سیانور بدست می‌آیدکه به‌کمك تبلورآن را جدا می‌کنند وبه‌کمك یك اسیدمعدنی‌اسیدسیانیدریك آزاد می‌شود. درآزمایشگاه از اثر اسید سولفوریك رقیق بر فروسیانور پتاسیم تهیه می‌شود .

$$K_4Fe(CN)_6 + 5H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + 4KHSO_4 + 6HCN$$

اسید سیانیدریك اسیدی ضعیف است و نمکهای آن سیانور نامیده می‌شود . سیانور سدیم را برای تهیهٔ طلا و سیانور پتاسیم را درآبکاری بکار می‌برند .

دی سیان (سیانوژن) C_2N_2 یا $N\equiv C-C\equiv N$

سیانوژن ، گازی است بسیار خطرناك که ازگداختن سیانور جیوه بدست می‌آید

$$Hg(CN)_2 \longrightarrow Hg + C_2N_2$$

ازتأثیر محلول سیانورپتاسیم برمحلول سولفات مس‌نیزبدست می‌آید

$$2CuSO_4 + 4KCN \longrightarrow 2K_2SO_4 + 2CuCN + (CN)_2$$

دی سیان نیتریل اسیداکسالیك است وبنابراین می‌توان‌آن را اکسانیتریل نامید . چنانچه از اکسالات امونیم در مجاورت مواد آبگیر وبه کمك حرارت آب بگیریم ، سیانوژن تولید می‌شود

$$\begin{array}{l} COONH_4 \\ | \\ COONH_4 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CN \\ | \\ CN \end{array} + 4H_2O$$

خواص شیمیایی ـ خواص شیمیایی سیانوژن شبیه به‌خواص هالوژنهاست .

(۱)
$$\begin{cases} Cl_2 + H_2 \longrightarrow 2HCl \\ C_2N_2 + H_2 \longrightarrow 2HCN \end{cases}$$

(۲)
$$\begin{cases} Cl_2 + 2K \longrightarrow 2KCl \\ C_2N_2 + 2K \longrightarrow 2KCN \end{cases}$$

khosro۱۹۵۲

(۳)
$$\begin{cases} Cl_2 + 2KOH \longrightarrow KClO + KCl + H_2O \\ C_2N_2 + 2KOH \longrightarrow KCNO + KCN + H_2O \end{cases}$$

سیانور سیانات

تمرین و مسئله

۱ـ متیلامین تقریباً درکلیهٔ خواص شبیه امونیاك است . از روی چه خاصیتی می‌توان آن را از امونیاك تمیزداد ؟

۲ـ مادهٔ شیمیایی با فرمول مولکولی C_3H_9N در واکنش با اسید نیترو C_3H_8O را تولید می‌کند و C_3H_8O نیز بر اثر اکسیداسیون به پروپانال تبدیل می‌شود . فرمول ساختمانی و نام C_3H_9N را مشخص کنید .

۳ـ مخلوطی از متیلامین ودیمتیلامین به وزن ۲/۴۴ گرم را درآب حل می‌کنیم . محلول حاصل با ۶۷cc محلول اسید نرمال خنثی می‌شود . در صد اجزای مخلوط را حساب‌کنید .

۴ـ ۳/۲۶ گرم کلروراتیلامونیم را با سود کافی حرارت می‌دهیم . جرم اتیلامین‌تولید شده را حساب‌کنید.

۵ ـ ۱۰۰cc محلول اوره را به وسیلهٔ هیپوبرمیت اکسیدکرده‌ایم ، ۴۰cc نیتروژن بدست آمده است . در هرلیتر محلول چندگرم اوره موجود است ؟

۶ ـ مقداری استامید را با سود تکلیس کرده‌ایم . گاز امونیاك تولید شده را وارد ۱۰۰cc محلول‌نرمال اسید کلریدریک کرده‌ایم . اسید خنثی نشده با ۶۰cc محلول سود نرمال خنثی می‌شود . جرم استامید را حساب کنید .

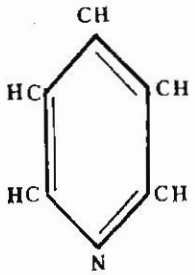
۷ـ برای واردکردن گروه کربوکسیل‌درترکیبات‌آلی، ازاسیدسیانیدریك وسیانورهای قلیایی استفاده می‌کنند . برای هریك از این دو مورد یک مثال ذکر کنید .

khosro۱۹۵۲

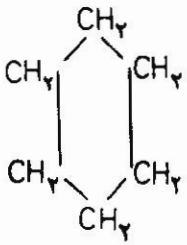
فصل چهاردهم

ترکیبات حلقوی (Cyclique)

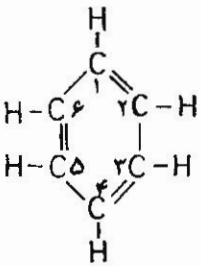
هرگاه اتمهای عناصری که یك مادهٔ مرکب راتشکیل‌می‌دهند به یکدیگر طوری متصل باشند که حلقهٔ مسدودی تشکیل دهند، ماده راحلقوی گویند. حلقهٔ ترکیبات حلقوی آلی، یا همگنند یعنی فقط از کربن تشکیل شده‌اند مانند سیکلوهگزان و بنزن، یا ناهمگنند، یعنی عناصر دیگر نیز در تشکیل حلقه شرکت کرده‌اند، مانند پیریدین. ترکیبات حلقوی همگن به دو دستهٔ سیر شده و سیر نشده تقسیم می‌شوند. نمونهٔ سیر شده، سیکلوهگزان و نمونهٔ سیر نشده، بنزن است.



پیریدین



سیکلوهگزان



بنزن

ترکیبات معطره

نظر به اینکه یك عده از ترکیبات بنزن مانند اسانس بادام تلخ و وانیل معطرند ، مشتقات بنزن و همچنین ترکیبات شامل دو یا چند هستهٔ بنزن را ترکیبات معطره نیز می‌گویند . ساده ترین و مهمترین نمایندهٔ ئیدروکربورهای معطره بنزن است که در قطران زغال‌سنگ موجود است. قطران زغال سنگ یکی از منابع عمدهٔ صنعتی ئیدروکربورهای معطره است . بر اثر تکلیس زغال سنگ (درحدود°C۱۰۰۰)، گازچراغ، قطران وزغال‌کك بدست می‌آید. قسمت عمدهٔ‌گاز چراغ را ئیدروژن، متان و سایر ئیدروکربورها تشکیل می‌دهد . از تقطیر قطران زغال سنگ بنزن و همولوگهای آن، فنل، نفتالین وبسیاری مواد دیگر بدست می‌آورند :

۱ـ روغن سبك تا °۱۷۰ بدست می‌آید واین قسمت درحدود ۶٪ قطران را تشکیل می‌دهد .

۲ـ روغن نفتالین‌دارکه بین°۱۷۰ تا °۲۳۰ بدست می‌آید ودر حدود ۲۵٪ قطران ازاین روغن است .

۳ـ روغن‌سنگین‌که بین °۲۳۰ تا °۲۸۰ بدست‌می‌آید ودرحدود ۱۰٪ قطران را تشکیل می‌دهد .

۴ ـ روغنهای آنتراسنی که بین°۲۸۰ تا °۳۸۰ بدست‌می‌آید و درحدود ۱۰٪ قطران را تشکیل می‌دهد .

تفاوت بین ترکیبات معطره و ترکیبات خطی (غیر حلقوی)

۱ ـ اسید نیتریك واسید سولفوریك غلیظ با ئیدروکربورهای

khosro۱۹۵۲

خطی سیرشده در شرایط عادی ترکیباتی نمی‌دهند، ولی‌باترکیبات معطره بآسانی ترکیبات نیتره وسولفونه می‌دهند

$$C_6H_6 + HNO_3 \longrightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O$$

$$C_6H_6 + H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5SO_3H + H_2O$$

اسیدبنزن‌سولفونیك

۲ ـ ئیدروکربورهای‌معطره‌که دارای رشته‌های فرعی‌هستند، به وسیلهٔ اکسیدکننده‌ها، اکسید می‌شوند و رشتهٔ فرعی آنها ازبین رفته وفقط به یك عامل اسیدی تبدیل می‌گردند (مانند تولوئن‌که به وسیلهٔ اکسیداسیون، به اسید بنزوییك تبدیل می‌شود)، درصورتی‌که این خاصیت در ئیدروکربور غیرحلقوی سیرشده وجود ندارد .

۳ ـ در ئیدروکربورهای معطره اگر هالوژنی به حلقه متصل باشد بسختی می‌توان آن را استخلاف یا تعویض کرد، درصورتی که در ئیدروکربورهای خطی این عمل آسانتر است .

بنزن(C_6H_6)

بنزن به‌وسیلهٔ فارادی[۱] کشف شد (۱۸۲۵) و **ککوله**[۲] در۱۸۶۵ حلقوی بودن آن راکشف‌کرد وفرمول‌گسترده‌ای برای آن‌پیشنهاد نمود .

طرز تهیه ـ۱ ـ بنزن را از تقطیر روغنهای سبك‌قطران‌زغال سنگ تهیه می‌کنند .

موادی‌که درروغنهای سبك‌وجوددارد، غیرازبنزن‌که در°۸۰

۱ـ Michael Faraday شیمیدان انگلیسی (۱۷۹۱-۱۸۶۷).

۲ـ Kekule شیمیدان آلمانی (۱۸۲۹-۱۸۹۶) .

khosro۱۹۵۲

می‌جوشد ، تولوئن است که در ۱۱۰° می‌جوشد و گزیلن که در ۱۴۰° می‌جوشد.

۲ - **طریقهٔ برتلو** - اگر استیلن را در ظرف سربسته‌ای تا ۶۰۰ درجه گرم کنند، پولیمریزه می‌شود و بنزن تولید می‌کند

$$3C_2H_2 \longrightarrow C_6H_6$$

این عمل نخستین بار به وسیلهٔ برتلو درسال ۱۸۶۶ انجام شد.

۳ - **طریقهٔ میچرلیخ** - اگر اسید بنزوییك را در مجاورت ئیدروکسیدکلسیم تکلیس کنیم، بنزن تولید می‌شود

$$(C_6H_5COO)_2Ca + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2C_6H_6 + 2CaCO_3$$

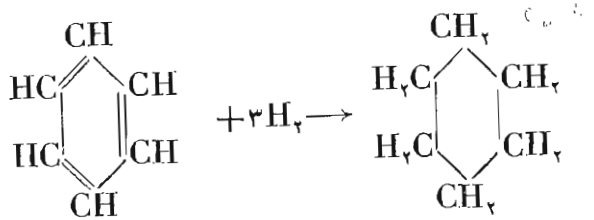
خواص فیزیکی - مایعی است بیرنگ ، متحرك ، با بوی مخصوص، فرار، از آب سبکتر ($d = 0/87$) و در آن نامحلول است. به‌هرنسبت درالکل واتر واستن و سولفورکربن حل می‌شود. بنزن در ۵/۵° متبلور می‌شود، در ۸۰° می‌جوشد و یکی ازحلالهای خوب و مشهور است . گوگرد ، کافور ، مواد چرب، کائوچو ، رزینها و لاستیکهای تویی اتوموبیلها را در خود حل‌می‌کند و به همین جهت درچسباندن لاستیك وگالوش از آن استفاده می‌شود .

اگر کمی‌ید را درآب بریزیم، رنگ بسیارکم رنگ‌قهوه‌ای تولید می‌شود. اگر روی این‌آب ، بنزن اضافه‌کنیم وتکان دهیم ، همهٔ ید درآن جمع شده و آب بیرنگ می‌شود و انحلال شدید ید در بنزن را به اثبات می‌رساند .

خواص شیمیایی - ۱ - بنزن مانند تمام ئیدروکربورها می‌سوزد . براثر سوختن آن مانند سوختن استیلن دودهٔ بسیارتشکیل می‌شود . بر اثر سوختن کامل آن انیدریدکربنیك و آب تولید می‌شود:

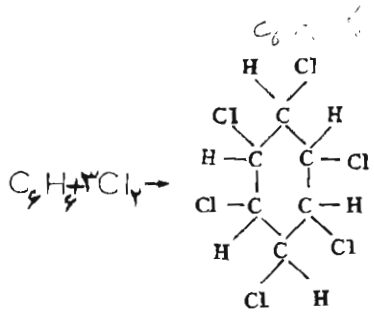
$$2C_6H_6 + 15O_2 \longrightarrow 12CO_2 + 6H_2O$$

۲ - بنزن، سیرشده نیست، زیرا با ئیدروژن ترکیب اضافی می‌دهد (درمجاورت نیکل احیا شده در ۱۵۰°). ترکیب تولیدشده سیکلوهگزان است .



۳ - کلر نیز مانند ئیدروژن بنزن را سیر می‌کند.

اگر گاز کلر وبخاربنزن را درظرفی مقابل نور شدیدآفتاب قراردهیم، دودسفیدی‌تولید می‌شودکه بلورهای‌جامد $C_6H_6Cl_6$ به نام هگزا - کلرور بنزن (هگزاکلرو - سیکلوهگزان) است و بمرور به جدارظرف می-



khosro۱۹۵۲

نشیند . این ماده یکی از مواد ضد حشره است .

از خواص فوق معلوم می‌شود که بنزن سیر شده نیست و در فرمول گستردهٔ آن باید ۳ پیوند دوگانه موجود باشد. ولی کلروبرم با بنزن درمجاورت کاتالیزورهای کلرور آلومینیم یا آهن، ترکیبات استخلافی هم می‌دهد . آخرین ترکیب C_6Cl_6 است که باید آن را هگزاکلروبنزن نامید .

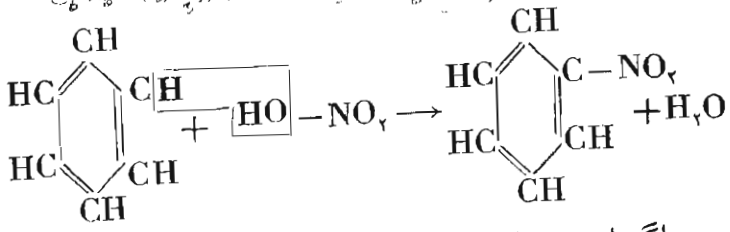
مادهٔ اخیر در مجاورت $AlCl_3$ تولید می‌گردد و C_6H_5Cl فقط درمجاورت I ودرسرما حاصل می‌شود. بابرم، عمل سخت‌تر است و بدون آهن انجام نمی‌گیرد . اگر بنزن را با برم مجاور کنیم، عملی انجام نمی‌شود ولی بمحض ریختن برادهٔ آهن عمل شروع می‌شود .

منوکلرو بنزن مایعی است که در ۱۳۲° می‌جوشد . این ماده به مقدار زیاد تهیه می‌شود، زیرا در تهیهٔ بسیاری مواد دیگر بکار می‌رود. DDT[1] که یکی از مواد حشره‌کش قوی است و مصرف فوق‌العاده‌ای دارد از واکنش منوکلرو بنزن وکلرال در مجاورت اسید سولفوریك غلیظ بدست می‌آید.

۴ ـ با اوزون ترکیبی به نام تری اوزونید $C_6H_6(O_3)_3$ تولید می‌کند که باآب به $CHO-CHO$ تبدیل می‌شود. این خاصیت نیز وجود۳ پیوند دوگانه را نشان می‌دهد .

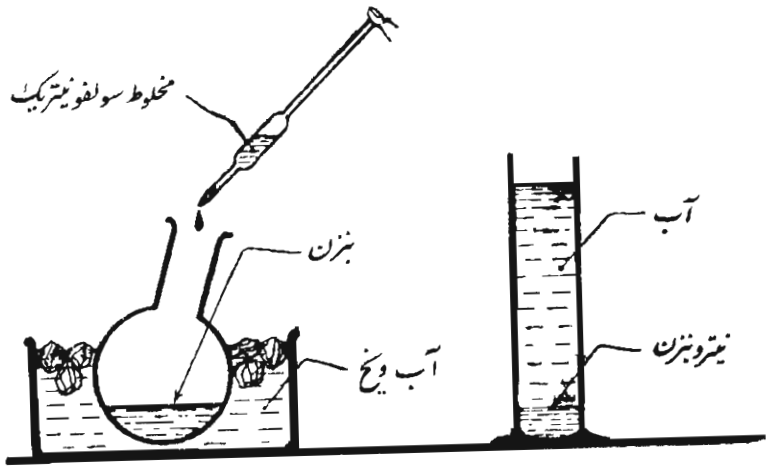
۱ ـ نام شیمیایی DDT ، پارادیکلرودیفنیل تریکلرومتیل‌متان است .

۵ ـ هرگاه اسید نیتریك دود کننده (مخلوط اسید سولفوریك و اسید نیتریك بهتر است) را بر بنزنی که با آب سرد خنك شده ، بریزیم و نتیجه را درآب واردکنیم ، ماده‌ای روغنی شکل ته نشین می‌شود که نیتروبنزن نام دارد . دراین عمل هیچ گازی آزاد نمی‌شود (شکل ۹۲) .



اگر اسید سولفوریك بیشتر باشد ، در حرارت بیشتر ، دی‌نیتروبنزن $C_6H_4(NO_2)_2$ و اگر اولئوم باشد، بسختی تری نیتروبنزن هم بدست می‌آید $C_6H_3(NO_2)_3$.

واردکردن NO_2- (باقیماندهٔ اسید نیتریك) را درترکیبی،



شکل ۹۲

khosro۱۹۵۲

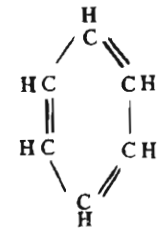
نیتراسیون می‌نامند .

۶ـ اسید سولفوریك غلیظ (اولئوم) بنزن را حل کرده ، اسید بنزن سولفونیك می‌دهد. ترکیباتِ تولید شده دراین‌حالت نیزمنحصر به $C_6H_5SO_3H$ و $C_6H_4(SO_3H)_2$ و $C_6H_3(SO_3H)_3$ (بنزن منو و دی وتری سولفونیك اسید) است .

وارد کردن SO_3H- (باقیماندهٔ اسید سولفوریك) را در ترکیبی، سولفوناسیون می‌نامند .

بطوری که ملاحظه می‌شود ، به عکس انتظار ، در بعضی واکنشها برخلاف ترکیبات سیرنشده ، ترکیب اضافی انجام نمی‌گیرد و این قضیه با خاصیت وجود پیوند دوگانه سازگار نیست .

ساختمان بنزن ـ ککوله در سال ۱۸۶۵ با مطالعهٔ خواص بنزن ، یك فرمول حلقوی برای بنزن پیشنهاد کرد . طبق این فرمول ، شش اتم کربن یك مولکول بنزن تشکیل حلقه‌ای می‌دهند که در بین آنها یك درمیان پیونددوگانه وجود دارد. این فرمول‌باخواص بنزن مطابقت دارد ، زیرا ازاین شکل نتیجه‌گرفته می‌شودکه بنزن دارای خواص زیر است :



۱ـ یك مولکول‌بنزن می‌تواند با ۶ اتم H یا۶ اتم‌کلر ترکیب شود .

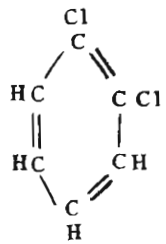
بنزن نمی‌تواند با بیش از ۶ اتم H جمع شود ، یعنی در مادهٔ

حاصل (C_6H_{12}) پیوند دوگانه را سه گانه موجود نیست وچون فقط به صورت یك حلقهٔ شش ضلعی می‌توان فرمول سه قلده‌ای برای C_6H_{12} رسم کرد ، معلوم می‌شود که مادهٔ مزبور حتماً حلقوی و بنابراین بنزن نیزکه این ماده را پایه‌اوزده است ، حلقوی است .

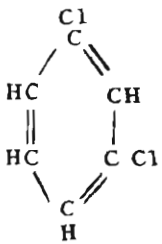
۲ـ چون فرمول ککوله حلقوی است ، هرشش اتم ئیدروژن درمولکول آن‌وضع مشابه دارند وبنابراین هر کدام گه‌باکلر استخلاف شود ، فرق نمی‌کند و یك گسترده بیشتر بدست نمی‌آید . در عمل نیز تا به حال بیش از یک مشتق یك استخلافی کلر از بنزن بدست نیامده است .

۳ـ ترکیب دو استخلافی درفرمول ککوله به سه صورت میسر است : یااستخلاف روی دوکربن‌مجاور (این وضع‌را اورتو گویند) ، یا روی دوکربن مقابل (این وضع را پارا گویند) است ، یا بین دو محل استخلاف فقط یك‌کربن‌فاصله است (این وضع را متاگویند). در عمل نیز سه مشتق دواستخلافی بنزن وجود دارد .

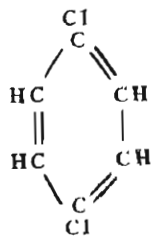
مثلاً ترکیب دو استخلافی کلردار آن سه نوع است :



اورتودی‌کلروبنزن



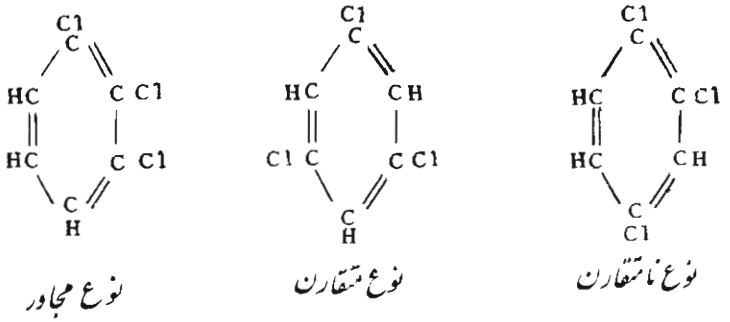
متادی‌کلروبنزن



پارادی‌کلروبنزن

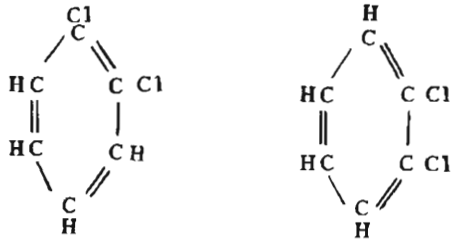
khosro۱۹۵۲

تجربه نشان می‌دهدکه ترکیب سه استخلافی آن نیز منحصربه ... ترکیب است وفرمول ککوله نیزهمین‌عده را پیش‌بینی می کند :

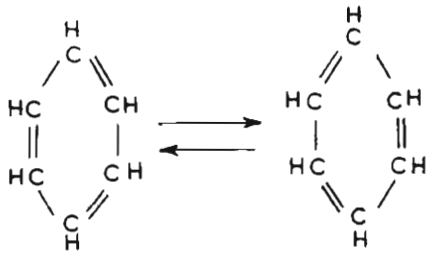


۱،۲،۴-تریکلروبنزن ۱،۳،۵-تریکلروبنزن ۱،۲،۳-تریکلروبنزن

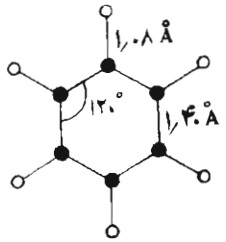
با آنکه فرمول مزبور با اغلب خواص بنزن مطابقت کامل دارد ، ولی مؤید بعضی خواص دیگرآن نیست . مثلاً درعمل بیش از یك نوع اورتودیکلروبنزن وجود ندارد ، ولی فرمول مزبور وجود دو ایزومر را برای آن پیش بینی می‌کند ؛ بطوری که در فرمولهای زیر ملاحظه می‌شود، دریکی از آنها بین دواتم کربنی که به‌کلرها اتصال دارند ، پیوند دوگانه وجود دارد و در دیگری موجود نیست .



ازاین روککوله ناچارشدفرمول پیشنهادی خودرا بدین‌ترتیب اصلاح کندکه پیوندهای دوگانه درمولکول‌بنزن وضع ثابتی‌ندارند، بلکه پیوسته بین دوحالت مختلف نوسان می‌کنند :



امروزه ساختمان بنزن، که باوسایل فیزیکی جدید معلوم شده، عبارت از این است‌که اتمهای‌کربن در مولکول بنزن یك شش ضلعی‌منظم مسطح را بوجود می‌آورندکه هرضلع آن ۱٫۴۰Å است .

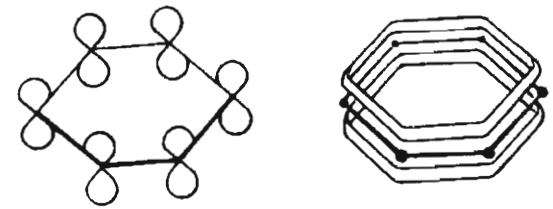


شکل ۹۳

پس معلوم می‌شودکه طول پیوند C—C در بنزن ، از یك پیوند یگانهٔ بین دو کربن (۱٫۵۴Å) کمتر است ولی از پیوند دوگانه (۱٫۳۴Å) بیشتر می‌باشد .

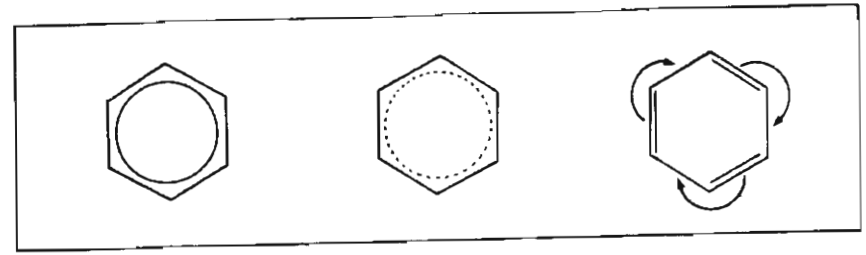
قبلا دیدیم‌که یك‌پیوند دوگانه ازیك‌پیوند σ ویك پیوند π تشکیل‌شده است . بنابراین در ساختمان بنزن باید شش‌کربن هریك بایک پیوند σ به هم وصل شده باشند وسه پیوند π در میان آنها نیز وجود داشته باشد . ولی در حقیقت شش‌کربن بنزن‌آنطور معادل هم بوده و نسبت به‌هم متقارن می‌باشند که بهیچ وجه نمی‌توان‌گفت‌کدام دوکربن فقط پیوند σ وکدام دوکربن دیگر پیوند π+σ دارند . واین بدان معنی است که ابرهای الکترونی پیوند π مکان معینی نداشته وقدرت تحرك زیادی دارند ، بطوری‌که می‌توان‌گفت هرکربنی‌دارای‌نوعی‌پیوند π می‌باشدکه ازاربیتالهای p باقیمانده از هیبرید sp^2 تشکیل شده‌اند (شکل ۹۴) .

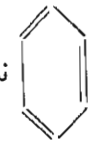
khosro۱۹۵۲



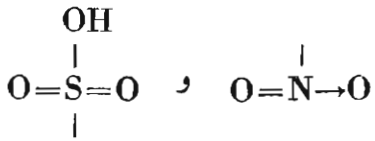
شکل ۹۴

برای اینکه یکنواختی توزیع تراکم الکترونی در مولکول بنزن را نشان دهند ، فرمول ساختمانی آن را گاهی به این صورتها نمایش می‌دهند :



ولی امروزه نیز برای نمایش ساختمان بنزن ازفرمول ککوله استفاده می‌کنند ، هرچندکه این فرمول خصلت پیوندها را مشخص نمی‌کند . فرمول ککوله را نیز برای سادگی به صورت  نشان می‌دهند .

تبصره ـ باید دانست که در ترکیبات استخلافی بنزن ، اگر جزئی که اول استخلاف می‌شود بدون پیوند دوگانه باشد (مانند OH و NH_2 و Cl و غیره) ، استخلاف ثانی بیشتر در وضع اورتو و پاراست، یعنی استخلاف در وضع متا کمتر بوجود می‌آید. ولی اگرجزئی که اول استخلاف می‌شوددارای پیوند دوگانه باشد، مانند:



استخلاف ثانی بیشتر در وضع متاست وکمتر در وضع پارا واورتو دیده می‌شود .

تولوئن یا متیل بنزن $CH_3-C_6H_5$

ئیدروکربورهای حلقوی مشتق شده از بنزن ، یعنی ئیدروکربورهای شعبه‌دار بنزن ، تماماً مایع و درآب نامحلول ولی در الکل محلولند . یکی از این مواد تولوئن است . تولوئن همانند (همولوگ) بنزن است. چون اول دفعه آن را از تقطیر خشك صمغ تولو (tolu) گرفته‌اند این نام را پیداکرده است .

خواص فیزیکی ـ مایعی‌است بیرنگ بابوی بنزن . در ۱۱۰° می‌جوشد و در ۹۴/۵° ـ منجمد می‌شود . به همین جهت در دماسنجهایی که درجهٔ حرارتهای پست را می‌سنجند ، بکار می‌رود .

طرز تهیه ـ ۱ـ ازتقطیر روغن سبك قطران زغال‌سنگ بدست می‌آید .

۲ـ طریقهٔ Friedel-Crafts که به‌کمك $AlCl_3$ تهیه می‌شود:

۳ـ طریقهٔ Fittig-Wurtz :

khosro۱۹۵۲

۴ـ ازهپتان‌نرمال‌دردمای حدود ۶۰۰°C ودرحضورکاتالیزور $Cr_2O_3-Al_2O_3$:

$$C_7H_{16}\longrightarrow C_6H_5-CH_3+4H_2$$

خواص شیمیایی ـ بنیان متیل CH_3 و باقیماندهٔ بنزن یعنی فنیل C_6H_5 ، درآن موجود است و بنابراین تمام خواص دو بنیان را دارد .

الف ـ خواص بنیان متیل ـ کلر درحرارت زیاد با تولوئن ترکیبات استخلافی در CH_3 تولید می‌کند . اولین مادهٔ بدست‌آمده $C_6H_5-CH_2Cl$ کلرور بنزیل است . به بنیان $C_6H_5-CH_2-$ بنزیل می‌گویند . این ماده باپتاس، صابونی می‌شود والکل بنزیلیك می‌دهد :

$$C_6H_5-CH_2Cl+KOH\longrightarrow C_6H_5CH_2OH+KCl$$

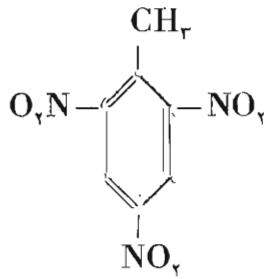
ب ـ خواص بنیان فنیل C_6H_5 ـ تمام خواص‌حلقهٔ بنزن در آن موجود است :

۱ـ در مجاورت ید (کاتالیزور) و حرارت کم، کلر در حلقه استخلاف می‌شود واولین‌ماده‌ای‌که بدست‌می‌آید $C_6H_4Cl-CH_3$ است .

۲ـ اسید نیتریك درمجاورت اسید سولفوریك تولید ترکیبات نیتره در حلقه می‌کند

$$C_6H_5CH_3+HNO_3\longrightarrow C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH_3\end{cases}+H_2O$$

در عمل بیشتر اورتو و پارانیترو تولوئن و خیلی کمتر نوع متا تولید می‌شود . اگراسید نیتریك زیاد باشد ، تری نیترو تولوئن (T.N.T) تولید می‌شودکه خاصیت انفجاری بسیار شدیدی دارد .



۲ ، ۴ ، ۶ ـ تری‌نیتروتولوئن

۳ـ با اسیدسولفوریك، اسیدتولوئن سولفونیك بدست می‌آید

$$C_6H_5CH_3+H_2SO_4\longrightarrow C_6H_4\begin{cases}CH_3\\SO_3H\end{cases}+H_2O$$

ج ـ تأثیر دوبنیان بریکدیگر ـ ۱ـ تأثیر C_6H_5 بر CH_3 ـ متان مستقیماً قابلیت اکسید شدن را ندارد ولی درتولوئن، به علت وجود C_6H_5 ، بنیان متیل می‌تواند مستقیماً اکسید و به عامل اسید تبدیل شود . به همین دلیل از اکسیداسیون تولوئن به وسیلهٔ مخلوط پرمنگنات‌پتاسیم‌یابیکرومات‌پتاسیم واسیدسولفوریك، اسیدبنزوییك حاصل می‌شود .

$$C_6H_5-CH_3+3O\longrightarrow C_6H_5-C\begin{cases}O\\OH\end{cases}+H_2O$$

۲ـ تأثیربنیان متیل بربنیان فنیل ـ درحلقهٔ بنزن‌تمام ئیدروژنها خواص مشابه دارند، در صورتی‌که در تولوئن به علت ورود CH_3

khosro۱۹۵۲

درحلقهٔ بنزن، این خاصیت از بین رفته است. مثلا دو ئیدروژنی که با CH_2 دروضع اورتو قرار دارند ونیز ئیدروژنی که باآن در وضع پارا واقع است ، اتصالشان به‌حلقه سست‌تراز سابق شده است . به عکس‌این ئیدروژنها، ئیدروژنی که با CH_2 دروضع متا قرار دارد، محکمتر از آنها به حلقه چسبیده است ، به همین غلت است که در تولوئن استخلاف در وضع اورتووپارا آسان واستخلاف در وضع متا مشکل است.

گزیلن یا دیمتیل بنزن $C_6H_4(CH_3)_2$

از تقطیر روغن سبك قطران زغال سنگ بدست می‌آید. طرق مصنوعی تهیه که برای تولوئن ذکر شد در مورد این ماده نیز قابل اجراست .

گزیلن سه ایزومراورتو ومتا وپارا داردکه نقطهٔ جوش‌آنها به یکدیگر نزدیك است . از اکسیداسیون اورتو گزیلن، اسید اورتو-فتالیك تولید می‌شودکه درصنعت رنگ سازی اهمیت زیاد دارد .

تمرین

۱- بین فرمول ساختمانی بنزن‌که به وسیلهٔ‌ککوله پیشنهاد شده بود با خواص بنزن چه تناقضی وجود دارد وتئوری الکترونی این تناقض راچگونه توضیح می‌دهد ؟

۲- سه مایع : بنزن، هگزان و هگزن موجود است . چگونه می‌توان آنهارا به‌طریق شیمیایی ازیکدیگر تشخیص داد ؟

۳- واکنشهایی ذکرکنیدکه نشان دهند بنزن: الف- به‌ئیدروکربورهای

سیرشده شباهت دارد، ب - به‌ئیدروکربورهای سیرنشده شباهت دارد، ج - به هیچیك ازاین دودسته شباهت ندارد وخواص مخصوص به خود دارد .

۴- چگونه می‌توان از متان، بنزن تهیه‌کرد ؟

۵- فرمول‌کلی ئیدروکربورهای متشابه‌الترکیب بابنزن را بنویسید .

۶- فرمول ساختمانی‌ایزومرهای معطره به‌فرمول C_8H_{10} رابنویسید.

۷- ئیدروکربوزی است به فرمول C_7H_8 که رنگ آب برم را تغییر نمی‌دهد اما در ترکیب اضافی با ئیدروژن به متیل سیکلوهگزان و براثر اکسیداسیون به اسید بنزوییك تبدیل می‌شود . فرمول ساختمانی این ئیدرو-کربور را مشخص‌کنید .

۸- براثرپولیمریزاسیون (تریمریزاسیون) پروپین، یکی‌ازهمولوگهای بنزن بدست می‌آید . معادلهٔ واکنش را بنویسید و نام ترکیب حاصل را ذکر کنید .

۹- وینیل بنزن (استیرول) را می‌توان از دئیدروژناسیون اتیل بنزن بدست‌آورد . معادلهٔ واکنش را بنویسید .

۱۰- از ۷/۸ گرم بنزن ، ۹/۸۴ گرم نیتروبنزن بدست‌آمده است . راندمان عمل را حساب‌کنید .

فصل پانزدهم

فنلها

فنلها ترکیباتی هستندکه در آنها به‌جای یك یا چند ئیدروژن هستهٔ بنزنی، یك یا چندگروه OH قرارگرفته است . فنل معمولی C_6H_5OH ساده‌ترین فنلهاست . فنلها ازلحاظ خواص عمومی اثر یك اسید بسیار ضعیف را دارند و بر خلاف الکلها می‌توانند بازها را خنثی کنند و نمك بدهند.

از فنلهای مشهور، جز فنل معمولی C_6H_5OH می‌توان کرزول $CH_3-C_6H_4-OH$ را نام بردکه به سه صورت اورتو و متا و پارا ممکن است موجود باشد .

فنل معمولی یا اسید فنیك یا اسیدکاربولیك

C_6H_5OH

طرز تهیه ـ ۱ـ روغن متوسط قطران زغال سنگ رابا سود مجاور می‌کنند و نتیجه را با آب می‌شویند ، فنات سدیم در آب حل می‌شود

$$C_6H_5OH+NaOH\longrightarrow C_6H_5ONa+H_2O$$

khosro۱۹۵۲

در صورتی که مابقی مواد که در آب نامحلولند باقی می‌مانند . آب حاصل‌ازشست وشورا تبخیرمی کنند تا فنات‌سدیم بدست‌آید. فنات سدیم را با اسید مجاور می‌کنند تا اسید فنیك آزاد شود .

۲ ـ طریقهٔ سنتز ـ اسید بنزن سولفونیك را با سود ذوب می‌کنند (ذوب قلیایی در ۳۰۰°) تا فنات سدیم بدست آید

$$C_6H_5SO_2H+3NaOH\longrightarrow C_6H_5ONa+Na_2SO_3+2H_2O$$

مخلوط بدست آمده را با آب می‌شویند و محلول حاصل‌را با اسید مجاور می‌کنند تا اسید فنیك آزاد شود .

خواص فیزیکی ـ به صورت سوزنهای بیرنگ با بوی مخصوص متبلور می‌شود و بمرور به قرمزی می‌گراید. فنل‌ماده‌ای است سمی و متلاشی کنندهٔ انساج . در ۱۵° وزن مخصوصش ۱/۰۶۵ است . در ۴۲° ذوب می‌شود و در ۱۸۲° می‌جوشد ، ولی در شرایط معمولی نیز بخار می‌شود . در آب هم حل می‌شود و با یك مولکول آب ، متبلور می‌شود و بلورهای آن در ۱۶° ذوب می‌شود .

فنل درالکل و اتر وبنزن وکلروفرم‌وسولفورکربن وگلیسرین و روغنها و اسید استیك محلول است . در آب نیز در ۷۰° کاملا محلول است .

فنل سمی است خطرناك وضد سم‌آن سوکرات‌کلسیم است.

خواص شیمیایی ـ ۱ـ خواص گروه ئیدروکسیل ـفنل از نظر ساختمان تا اندازه‌ای شبیه الکلهاست . مثلا مانند الکل استر

khosro۱۹۵۴

تولید می‌کند ولی این عمل به آسانی الکل انجام نمی‌گیرد . با انیدرید استیك درمجاورت اسیدسولفوریك استات فنیل تولیدمی‌شود

$$(CH_3CO)_2O + 2C_6H_5OH \longrightarrow 2CH_3COOC_6H_5 + H_2O$$

اگر بخار اسید فنیك را از روی اکسید توریم که به کمك حرارت سرخ شده ، عبور دهیم ، اتراکسیددی‌فنیل تولید می‌گردد

$$2C_6H_5OH \longrightarrow C_6H_5-O-C_6H_5 + H_2O$$

ئیدروژن عامل‌فنلی می‌تواند با فلزات فعال استخلاف شود.

$$2C_6H_5OH + 2Na \longrightarrow 2C_6H_5ONa + H_2$$

ولی برخلاف الکلها ومانند اسیدها می‌تواند بر سود و پتاس اثرکند و فنات بدهد

$$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

به همین علت‌است‌که فنل معمولی‌را اسید فنیك نیزمی‌گویند. اما این خاصیت اسیدی‌فنل‌بسیار ضعیف است، زیرا حتی انیدرید-کربنیك هم می‌تواند آن را از محلول فناتها خارج سازد .

علت تحرك زیاد اتم‌ئیدروژن‌گروه ئیدروکسیل فنل‌درمقایسه با الکلها چیست؟ هستهٔ بنزنی خاصیت‌کشش الکترونی به‌سوی خود را دارد والکترونهای اتم اکسیژن‌گروه ئیدروکسیل رابه‌سوی خود می‌کشد . بنا بر این تراکم الکترونی پیوند O—H گروه بیشتراز پیش‌به سوی اکسیژن جابجا می‌شود ودرنتیجه اتم‌ئیدروژن پیوندش با مولکول ضعیف‌تر می‌شود و تحرك بیشتر پیدا می‌کند .

۲- **خواص هستهٔ بنزنی** - اتمهای ئیدروژن هستهٔ بنزنی‌همان

خواص اتمهای ئیدروژن بنزن را ندارند. مثلا بنزن در واکنش با آب برم شرکت نمی‌کند اما اگر در محلول فنل، آب برم بریزیم، رسوب سفید تولید می‌شود (۲، ۴ ، ۶ - تری‌برموفنل) ورنگ آب برم زایل می‌گردد

$$C_6H_5OH + 3Br_2 \longrightarrow 3HBr + C_6H_2Br_3OH$$

این عمل بقدری دقیق است که می‌توان ازروی جرم رسوب سفید حاصل، غلظت محلولهای اسید فنیك را معین‌کرد .

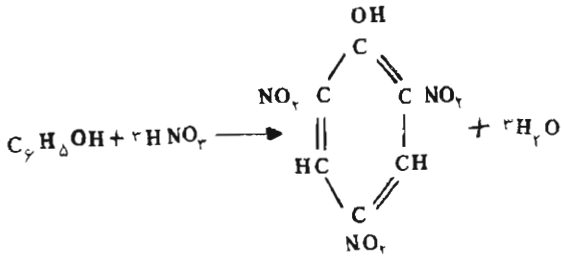
همانطورکه هستهٔ بنزنی برگروه OH اثر می‌کند وتحرك اتم ئیدروژن آن را زیادترمی‌کند، گروه‌ئیدروکسیل نیز بر هستهٔ بنزنی اثر می‌کند و موجب می‌شود که سه اتم ئیدروژن‌آن (دروضع ۲ ، ۴ و۶) آسانتر استخلاف شود .

فنل آسانتراز بنزن سولفونه و نیتره می‌شود .

با اسید سولفوریك ، فنل سولفونیك اسید تولید می‌کند

$$C_6H_5OH + H_2SO_4 \longrightarrow H_2O + C_6H_4\begin{cases}SO_3H\\OH\end{cases}$$

با اسید نیتریك مشتقات نیتره می‌دهد، و آخرین ترکیبی که به‌این طریق تولید می‌شود، اسیدپیکریك (۲ ، ۴، ۶- تری‌نیتروفنل) نام دارد .



khosro۱۹۵۲

اسیدپیکریك ماده‌ای است تلخ‌مزه (pikros در یونانی به معنی تلخ است) و متبلور وزردرنگ ، در ۱۲۲° ذوب می‌شود و ازمواد انفجاری است .

در خواص فنل دیدیم که فنل دارای خواص اسیدی ضعیف است . اما اسیدپیکریك که دارای سه گروه NO_2 در حلقهٔ فنل است ، دارای خواص اسیدی قویتر است . علت این است که ورود NO_2 در حلقهٔ فنلی سبب تحریك ئیدروژن گروه OH می‌گردد و درنتیجه ، جدا شدن H را از اکسیژن درعامل ، آسانتر می‌کند .

املاح امونیم وپتاسیم اسیدپیکریك در آب تقریباً نامحلولند. از این خاصیت برای تشخیص املاح پتاسیم استفاده می‌کنند.

فنل باالدئیدفرمیك ترکیب اضافی به فرمول $HOC_6H_4CH_2OH$ می‌دهدکه سالیژنین نام دارد . این ماده در محیط اسیدی یا قلیایی بر اثر تراکم ، مواد پلاستیکی می‌دهد که ابتدا نرمند و بتدریج سخت می‌شوند وبه Bakelites مشهورند. این پلاستیکها کار عاج مصنوعی را انجام داده و برای دستهٔ کارد و ابزارهای مختلف بکار می‌روند . این نوع پلاستیك اول دفعه به وسیلهٔ با ئلاند امریکایی‌الاصل و شیمیست بلژیکی ساخته شد .

فنل به مقدار زیاد برای تهیهٔ پلاستیك و سنتز مواد دارویی بکار می‌رود و ضد عفونی کنندهٔ قوی است .

تشخیص اسید فنیك ـ محلول اسید فنیك با محلول کلرور‌ـ فریك رنگ بنفش تولید می‌کند و از روی همین خاصیت شناخته می‌شود .

الکلهای معطره

الکلهای معطره ترکیباتی هستند که در آنها گروه OH به شاخه های جانبی یك ئیدروکربور معطره اتصال یافته است و مانند الکلها از اثر محلول پتاس بر ترکیبات هالوژن‌دار بدست می‌آیند ، مثلاً :

$$C_6H_5CH_2Cl + KOH \longrightarrow KCl + C_6H_5CH_2OH$$

کلرور بنزیل — الکل بنزیلیك

خواص آنها با خواص عمومی الکلهای دیگر شبیه است . استرهای آنها در عطرسازی مصرف دارند .

یکی ازالکلهای معطره $C_6H_5CH_2OH$ (الکل بنزیلیك)است که به صورت استربنزوات درصمغ تولو و صمغ پرو ودراسانسهای نارنج و یاس موجود است .

الکل بنزیلیك اگر اکسید شود بنزالدئید (الدئیدبنزوییك) C_6H_5CHO می‌دهد که در طبیعت به صورت گلوکزیدآمیگدالین در بادام تلخ و در هستهٔ بعضی میوه‌ها وجود دارد . براثر ئیدرولیز آمیگدالین این ماده تولید می‌شود وبوی بادام تلخ هم به‌علت‌وجود همین ماده است و به همین جهت این ماده را عطربادام تلخ گویند. از اکسیداسیون بنزالدئید ، اسید بنزوییك C_6H_5COOH بدست

khosro۱۹۵۲

می‌آید . اسید بنزوییك را از اکسیداسیون مستقیم خود تولوئن نیز می‌توان بدست آورد . این اسید ضد عفونی‌کننده است و به همین جهت آن را درکنسروسازی بکار می‌برند. درتهیهٔ رنگها و عطرنیز بکار می‌رود .

یکی‌دیگراز الکلهای‌معطره الکل‌فنیل‌اتیلیك $C_6H_5-(CH_2)_2OH$ است‌که یکی از مواد تشکیل دهندهٔ اسانس‌گل سرخ است .

سالیژنین به فرمول $HO-C_6H_4-CH_2OH$ نیزیکی‌ازفنل الکلهاست‌که به صورت‌گلوکزید سالیسین دربرگها وپوست درخت بید موجود است .

تمرین و مسئله

۱ ـ تأثیر متقابل هستهٔ بنزنی و گروه OH در مولکول فنل چگونه است ؟ چه آزمایشهایی پاسخ شما را تأیید می‌کند؟

۲ ـ چرا محلول آبی فنات سدیم براثر عبورگازکربنیك از آن ، تیره می‌شود ؟

۳ ـ ترکیبی است به فرمول $HO-C_6H_4-CH_2OH$.

معادلهٔ واکنش آن را : الف ـ با سدیم ، ب ـ با محلول سود بنویسید .

۴ ـ یکی‌از راههای جدید تهیهٔ فنل معمولی‌اکسیدکردن ایزوپروپیل بنزن است . در این عمل استن نیز تشکیل می‌شود . معادلهٔ شیمیایی تهیهٔ فنل را از این راه بنویسید .

۵ ـ الکل بنزیلیك وکرزول باهم ایزومرند . معادلهٔ واکنش هر یک را : الف ـ با سدیم ، ب ـ با محلول سود بنویسید .

۶ ـ ماده‌ای است از مشتقات بنزن به فرمول C_7H_6O که بآسانی اکسید نقره را احیا می‌کند . فرمول ساختمانی این ماده و اسید تولید شده از آن و الکل مولد آن را مشخص‌کنید .

۷ ـ برای خنثی‌کردن ۱۰ گرم محلول مخلوط اسید استیک و فنل در آب ۴۷/۶ سانتیمترمکعب محلول ۶/۴ درصد NaOH به‌جرم مخصوص $1/05 g/cm^3$ لازم شده است و بر اثرمقدار زیادی ازآب برم بر همان مقدار محلول ، ۹/۹۳ گرم رسوب تولید شده است . غلظت درصد فنل و اسید استیك را در محلول حساب کنید .

ج: ۳۵٪ اسید استیک، ۲۸/۲٪ فنل

khosro۱۹۵۲

فصل شانزدهم

امینهای معطره

هرگاه ئیدروژنهای امونیاك با یك یا چند بنیان ئیدروکربور معطره تعویض شود، امین معطره بدست می‌آید . امینهای معطره‌نیز ممکن‌است‌نوع‌اول $C_6H_5-NH_2$یانوع‌دوم $C_6H_5-NH-CH_3$ یا نوع سوم باشند و بالاخره ممکن است‌که مثل امینهای خطی ترکیبی شبیه ئیدروکسید امونیم NH_4OH تولید کنند ، مانند $C_6H_5N(CH_3)_3OH$. امینهای معطرهٔ نوع اول، مایع یا جامد و اغلب بیرنگند . درآب کم حل‌می‌شوند ووزن مخصوص آنها تقریباً یك ونقطهٔ غلیان‌آنها از ۱۸۰° متجاوز است . خواص قلیایی‌امینهای معطره از خواص قلیایی امونیاك و امینهای سیرشده ضعیف‌تراست. علت ضعف خواص قلیایی امینهای معطره تأثیر بنیان فنیلC_6H_5- است . در فنل خواندیدکه هستهٔ بنزنی خاصیت‌کشش الکترونی به سوی خود را دارد و بنیان معطره خواص‌اسیدی را افزایش‌می‌دهد. در مورد امینهای معطره نیزهستهٔ بنزنی جفت الکترون آزادنیتروژن رابه‌سوی‌خود می‌کشد وبنابراین تراکم‌الکترونی‌دراطراف نیتروژن

کاهش می‌یابدوپیوند آن‌بائیدروژن‌سست‌ترمی‌شودواین به‌آن معنی است‌که یونهای ئیدروکسیل آزادکمتردر محلول تشکیل می‌شود و درنتیجه خاصیت قلیایی‌کاهش می‌یابد.

انیلین (فنیلامین یا امینوبنزن)

$C_6H_5-NH_2$

طرز تهیه ـ انیلین را از احیای نیتروبنزن بدست می‌آورند . معمولا از فلزات روی، آهن وقلع (درمحیط اسیدی) به عنوان احیاکننده استفاده می‌کنند

$$C_6H_5NO_2+6H\longrightarrow C_6H_5NH_2+2H_2O$$

خواص فیزیکی ـ انیلین مایعی است روغنی‌شکل، بیرنگ، در $-6°C$ ذوب می‌شود و در ۱۸۴/۴° می‌جوشد، در آب خیلی کم حل می‌شود ، سمی است بسیار خطرناك، در الکل و ئیدرو ـ کربورها نیز حل می‌شود و فسفر وگوگرد و کافور را نیز در خود حل‌می‌کند. انیلین مادهٔ اولیه‌برای تهیه‌بسیاری‌ازرنگهاودار‌وهاست.

خواص شیمیایی ـ ۱- **خواص NH_2** ـانیلین‌خاصیت قلیایی دارد، ولی‌این خاصیت درآن زیادنیست، زیرا محلولش‌الکترولیت خوبی نیست و رنگ تورنسل قرمز را هم نمی‌تواند بطور مشهود آبی‌کند .

مانند امینهای سیرشده براسیدها اثر می‌کند . مثلا با اسید ـ کلریدریك غلیظ، کلرور فنیلامونیم یاکلریدرات انیلین می‌دهد

$$HCl+C_6H_5NH_2\longrightarrow[C_6H_5NH_3]Cl\text{یا}C_6H_5NH_2.HCl$$

khosro۱۹۵۲

ولی نمکهای حاصل، ازنمکهای حاصل از امینهای سیرشده وامونیاك بی‌ثبات‌ترند .

اگر اثر اسیدها بر انیلین با حرارت طولانی همراه باشد ویا انیدریدهارا برانیلین اثردهیم (حتی‌درسرما)، انیلید حاصل‌می‌شود . مانند اثر اسیداستیك بر انیلین‌که استانیلید حاصل می‌شود

$$CH_3COOH+C_6H_5NH_2\longrightarrow C_6H_5-NHCOCH_3+H_2O$$

استانیلید

ئیدروژنهای‌گروه NH_2 انیلین قابلیت استخلاف با الکیلهارا دارد مثلا بایدورمتیل امین نوع دوم می‌دهد

$$C_6H_5NH_2+ICH_3\longrightarrow C_6H_5NHCH_3.HI$$

بطوری‌که قبلا ملاحظه شد، از اثر اسیدنیترو برامینهای‌نوع اول، نیتروژن والکل‌حاصل می‌شود، ولی‌ازاثراسیدنیتروبرانیلین در سرما ماده‌ای‌به فرمول $C_6H_5-N=N-OH$ به‌نام‌ئیدروکسی‌دی ازوبنزن[1] تولید می‌شود که ترکیبی دی ازوییك است و در صنعت رنگرزی فوق‌العاده اهمیت دارد؛ این ترکیب در اثر حرارت‌تجزیه شده ونیتروژن می‌دهد

$$C_6H_5N_2OH\longrightarrow C_6H_5OH+N_2$$

۲ ـ خواص حلقهٔ بنزنی ـ همانطور که قبلا گفته شد گروه NH_2- واکنشهای استخلاف درحلقهٔ‌بنزن‌را دردووضع اورتووپارا نسبت به گروهٔ NH_2- آسان می‌کنند مثلا ازتأثیر آب برم برمحلول

۱ ـ معمولا چون در این ترکیب، مخلوط اسیدکلریدریك و نیتریت‌ـ سدیم بکار می‌برند ، نتیجهٔ عمل کلرور دی ازوبنزن می‌باشد .

انیلین رسوب ۲ ، ۴ ، ۶ ـ تری برموانیلین تولید می‌شود :

$$C_6H_5NH_2+3Br_2\longrightarrow 3HBr+C_6H_2(Br)_3NH_2$$

با اسید سولفوریك غلیظ ابتدا سولفات اسید انیلین حاصل می‌شودکه درحرارت ۱۸۰ درجه‌آب از دست داده به انیلید و سپس به‌انیلین پاراسولفونیك تبدیل می‌شود، نتیجهٔ نهایی‌عبارت است از :

$$H_2SO_4+C_6H_5NH_2\longrightarrow SO_3H-C_6H_4-NH_2+H_2O$$

انیلین براثر اکسیدکننده‌ها به موادی رنگین تبدیل می‌شود . مثلا براثر مخلوط سولفوکرومیك برآن یك ردیف مواد به رنگهای گوناگون تشکیل می‌شودکه محصول نهایی رنگی‌است سیاه‌که در رنگرزی بکار می‌رود

تمرین ومسئله

۱ـ انیلین‌درآب خالص‌بهترحل‌می‌شودیادرآبی‌که‌دارای‌کمی‌اسیداست؟

۲ـ بعداز آزمایش با انیلین لازم است که ظرفها را از باقیماندهٔ انیلین پاك‌کرد . برای این‌کارچه ماده‌ای را باید بکار برد : آب، محلول رقیق سود یا محلول رقیق اسیدکلریدریك؟

۳ـ چرا امینهای معطره ازنظر خاصیت بازی ضعیف‌تر ازامینهای ردیف سیر شده‌اند ؟

۴ـ از نظر خاصیت بازی کدامیك ضعیف تر است : فنیلامین یا دی‌ـ فنیلامین ؟

khosro۱۹۵۲

۵ ـ چگونه می‌توان از کربور کلسیم ، به عنوان مادهٔ اولیه ، انیلین تهیه کرد ؟

۶ ـ چگونه می‌توان این مخلوطها را از راههای شیمیایی جدا کرد : الف ـ مخلوط الکل اتیلیك واسید استیك، ب ـ مخلوط الکل بوتیلیك وفنل، ج ـ مخلوط بنزن وانیلین .

۷ـ درآزمایشگاه ازاحیای ۶۱/۵ گرم نیترو بنزن۴۴ گرم انیلین بدست آمده است . راندمان عمل را حساب‌کنید .

۸ ـ به محلول رقیق انیلین در آب مقداری زیاد آب برم افزودیم ، ۳/۳ گرم رسوب حاصل شد . چندگرم انیلین درمحلول موجود بوده است؟

۹ـ از ۵۰ گرم مخلوط بنزن، فنل وانیلین جریانی ازکلرور ئیدروژن عبور دادیم . رسوب حاصل را روی کاغذ صافی جمع‌کردیم ، ۲۶ گرم بروزن آن اضافه شد . باقیمانده را بامحلول سود عمل‌کردیم ، محلول به دوقسمت تقسیم‌شدکه قسمت بالایی۱۷/۷۵ سانتیمترمکعب‌حجم داشت وجرم‌مخصوص آن $0/88 g/cm^3$ بود . درصد اجزای مخلوط را حساب‌کنید .

ج . بنزن ۳۱/۲۴٪، انیلین ۳۷/۳۴٪، اسید فنیك ۳۱/۴۲٪

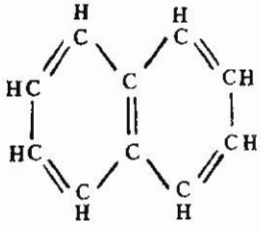
khosro۱۹۵۲

فصل هفدهم

نفتالین $C_{10}H_8$

طرز تهیه ـ روغنهای متوسط قطران زغال را که شامل فنل نیز می‌باشد ، سرد می‌کنند . نفتالین متبلور می‌شود که آن را به وسیلهٔ سانتریفوژ جدا می‌کنند . مادهٔ جامد حاصل را با اسید وسود شست و شو می‌دهند و بار دیگر تقطیر می‌کنند تا نفتالین خالص بدست آید .

خواص فیزیکی ـ نفتالین ماده‌ای است بلورین ، معمولا به صورت ورقه‌های سفید براق ، در ۸۰° ذوب می‌شود و در ۲۱۸° می‌جوشد ودر اغلب حلالهای معمولی مانند الکل جوش وبنزن حل می‌گردد . درآب نامحلول است و دارای بوی مخصوصی است . با وجود آنکه نقطهٔ جوش آن زیاد است ، با این حال فرار بوده و تصعید می‌گردد .



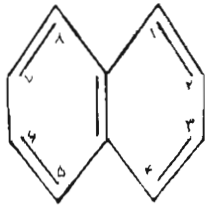
فرمول نفتالین ـ پس از تعیین فرمول بنزن بـه وسیلهٔ

khosro۱۹۵۲

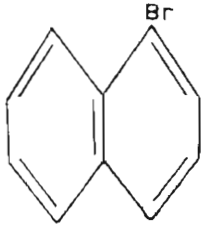
ککلوله ، فرمول نفتالین در سال ۱۸۶۶ به وسیلهٔ **ارلن مایر**[۱] به صورت شکل صفحهٔ قبل پیشنهاد شد .

طبق این فرمول ، نفتالین از دوحلقهٔ بنزنی تشکیل یافته که هردو حلقه در دو اتم کربن با هم مشترك می‌باشند .

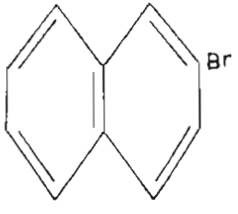
فرمول نفتالین را اغلب به‌صورت سادهٔ زیرنشان داده وشماره‌گذاری می‌کنند :



هر مشتق یك استخلافی نفتالین دو نوع ایزومر دارد که با α یا β مشخص می‌شود . اگر استخلاف روی اتمهای کربن ۱ ، ۴ ، ۵ و ۸ که مستقیماً به اتمهای کربن مشترك مربوطند ، صورت گیرد ، مشتق α بدست می‌آید . اما از استخلاف روی اتمهای کربن ۲ ، ۳ ، ۶ و ۷ مشتق β تولید می‌شود . مثلا دونوع منو برمونفتالین موجود است :



α-منوبرمونفتالین



β-منوبرمونفتالین

۱- Emil Erlenmeyer شیمیدان آلمانی (۱۹۰۹-۱۸۲۵) که مبتکر یك‌نوع ظرف مخروطی‌شکل ته‌پهن شیشه‌ای نیز بوده که درآزمایشگاه بکارمی‌رود وبه نام خود او مشهوراست .

خواص شیمیایی ـ بیشتر خواص آن شبیه بنزن است ؛ با ئیدروژن وکلرترکیبات اضافی‌می‌دهد. باکلردرمجاورت کاتالیزور، ترکیبات استخلافی نیز ایجاد می‌کند .

با اسید نیتریك سرد درمجاورت اسید سولفوریك، ترکیبات نیتره تولید می‌شود که از مشتق منونیترهٔ آن دو نوع α و β موجود است . مشتق دو استخلافی آن عدهٔ زیادی ایزومر دارد . نفتالین با اسید سولفوریك نیز ترکیبات سولفونه تولید می‌کند .

$$C_{۱۰}H_{۸}+H_{۲}SO_{۴}\longrightarrow C_{۱۰}H_{۷}SO_{۳}H+H_{۲}O$$

نفتالین سولفونیك اسید حاصل براثر سود خنثی می‌شود واگر باسود ذوب شود (ذوب قلیایی) نفتولات می‌دهد

$$C_{۱۰}H_{۷}SO_{۳}Na+۲NaOH\longrightarrow C_{۱۰}H_{۷}ONa+Na_{۲}SO_{۳}+H_{۲}O$$

این نفتولات ، به‌کمك یك اسید رقیق به نفتل تبدیل می‌گردد که دو نوع α و β دارد . نوع α در پزشکی مصرف دارد .

اکسید کننده‌ها نفتالین را اکسید کرده آن را به اسید اورتو فتالیك تبدیل می‌کنند . اکسیداسیون نفتالین در ۴۰۰° تا ۵۰۰° و در مجاورت پنتااکسید وانادیم $V_{۲}O_{۵}$ به وسیلهٔ هوا هم میسر است

$$C_{۱۰}H_{۸}+\frac{۹}{۲}O_{۲}\longrightarrow C_{۶}H_{۴}(COOH)_{۲}+۲CO_{۲}+H_{۲}O$$

در این عمل ، به علت گرمای زیاد معمولا انیدرید فتالیك حاصل می‌شود

khosro۱۹۵۲

$$C_6H_4\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} \longrightarrow H_2O + C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O$$ (انیدرید فتالیك)

مشتق نیترهٔ نفتالین نیزبه وسیلهٔ مواد احیاکننده ، احیا می‌شود و امین مربوط را می‌دهد

$$C_{10}H_7NO_2 + 3H_2 \longrightarrow 2H_2O + C_{10}H_7 - NH_2$$ نفتیلامین

khosro۱۹۵۲

فصل هجدهم

مواد پروتئینی ، آنزیمها ، اورمونها ، ویتامینها ، آنتی بیوتیکها ، سولفونامیدها

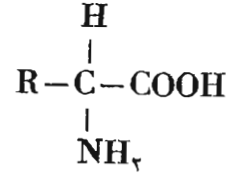
مواد پروتئینی

پروتئینها موادی هستندکه جزء اصلی پروتوپلاسم می‌باشند و در خون ، گوشت ، استخوان ، مو ، شاخ ، پر ، پشم ، شیر ، دانهٔ گیاه و بطورکلی در تمام اعضای جانوران و گیاهان وجود دارند. ساختمان پروتئینهابسیار درهم وپیچیده است وازنظر اهمیت بسیار زیادی که در فعالیتهای حیاتی دارند ، تحقیقات پی‌گیر و دامنه داری برای تعیین ساختمان وخواص آنها بعمل آمده است و در این راه ، باوجود مشکلات بسیار زیادی‌که از نظر تنوع ، تغییر و حساسیت در مقابل عوامل شیمیایی و فیزیکی برای مطالعهٔ آنها وجود دارد، نتایج موفقیت‌آمیزی حاصل‌شده است. پروتئینها شامل کربن ، ئیدروژن، اکسیژن ، نیتروژن ومعمولا مقداری گوگرد و فسفر می‌باشند. بعضی عناصر دیگر مانندآهن، ید، مس، کلر وغیره

khosro۱۹۵۲

نیز ممکن است در ساختمان آنها وجود داشته باشند .

از ئیدرولیز پروتئینها ، اسیدهای امینه بوجود می‌آید. بنابر- این اسیدهای امینه اجزای ساختمانی پروتئینها می‌باشند . اسیدهای امینه ترکیباتی هستند که هم عامل کربوکسیل اسیدی $-COOH$ وهم عامل بازی $-NH_2$ دارند وفرمول عمومی آنها رابه صورت زیر می‌توان نوشت :



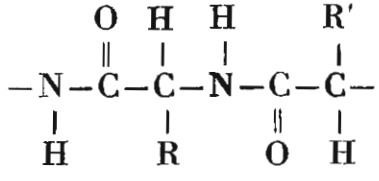
ساده ترین اسیدهای امینه ، گلیسین یا گلیکوکول است

$$H_2N-CH_2-COOH$$

تقریباً سی نوع اسید امینه شناخته شده است که درحدود بیست نوع آن برای بدن انسان ضروری است . عده‌ای از این اسیدهای امینه به وسیلهٔ انواع دیگر آنها ساخته می‌شود ، ولی حداقل هشت نوع ازانواع آنهااسیدهای امینهٔ اصلی هستند که باید به وسیلهٔ غذاهای مختلف در بدن تأمین شود . قسمت عمدهٔ آنها به وسیلهٔ غذاهای حیوانی مانندگوشت، شیر، تخم مرغ وماهی وقسمت دیگراز منابع نباتی مانند لوبیا ، نخود ، گردو وغیره تأمین می‌شود .

اسیدهای امینه در بدن موجود زنده ، فعالیت بسیار زیادی دارند. عامل اسیدی یك اسیدامینه برعامل‌بازی یك اسید امینهٔ دیگر اثر می‌کند وبا جدا شدن یك مولکول آب از مجموع آن دو، آنها

به یکدیگر می‌پیوندند وبه همین طریق عدهٔ زیادی از اسیدهای امینه به یکدیگر متصل می‌شوند و رشتهٔ طویلی را بوجود می‌آورند. این رشته‌های طویل‌را پولی پپتید می‌نامندکه اسکلت مولکولهای بزرگ پروتئینها را تشکیل می‌دهند، دریك اتصال پپتیدی $-NHCO-$ ، کربن ونیتروژن ازیك طرف باهم وازطرف دیگرباعوامل‌گوناگون در فواصل منظم متصل می‌باشند .



چند رشته پولی‌پپتید نیزممکن است به‌شکل حلقه‌های حلزونی به هم بپیوندند . به این ترتیب همانطور که از حروف الفبا هزاران کلمهٔ گوناگون بدست می‌آید ، از بیست وچند اسید امینه هزاران مادهٔ پروتئینی مختلف ساخته می‌شود . وزن مولکولی پروتئینهایی که به این‌طریق ایجاد می‌شوند تا۱۰,۰۰۰,۰۰۰ ممکن است برسد. هضم پروتئینها در بدن یا ئیدرولیز آنها منجر به تشکیل مشتقاتی از مواد پروتئینی‌می‌شودکه سرانجام ازآنها اسیدهای امینهٔ نسبتاً ساده بدست می‌آید. آخرین‌محصول‌اکسیداسیون اسیدهای امینه دربدن، اوره است‌که به وسیلهٔ ادرار دفع می‌شود .

پروتئینها در حلالهای عادی حل نمی‌شوند . ازحل بعضی از آنها در آب یك محلول کلوئید حاصل می‌شود . هرگاه بر روی

khosro۱۹۵۲

پروتئینها اسید نیتریك غلیظ بریزیم ، رنگ زردی ایجاد می‌شود که اگر بدان محلول امونیاك بیفزاییم رنگ نارنجی پیدا می‌کند . این واکنش را واکنش گزانتوپروتئیك[1] می‌نامند وبرای تشخیص پروتئینها بکار می‌رود . رنگ زردی که از اثر اسید نیتریك بر پوست ایجاد می‌شود نتیجهٔ همین واکنش است . همچنین اگر به یك پروتئین ، ئیدروکسیدسدیم وچند قطره محلول سولفات کوئیوریك بیفزاییم ، رنگ بنفش ایجاد می‌شود . این واکنش نیزبرای تشخیص پروتئینها بکار می‌رود وآن را واکنش بیوره (صفحهٔ ۲۵۶) می‌نامند .

پروتئینها را به دو دستهٔ بزرگ می‌توان تقسیم کرد : الف ـ پروتئینهای جور یا ساده ؛ ب ـ پروتئینهای ناجور یا مزدوج .

پروتئینهای جور ـ از ئیدرولیز این دسته از پروتئینها فقط اسیدهای امینه یا مشتقات آنها حاصل می‌شود و آنها را برحسب خواصشان به‌چندگروه تقسیم می‌کنندکه بعضی ازآنها عبارتند از :

۱ـ البومینها ـ این‌گروه از پروتئینها درآب محلولند . براثر حرارت منعقد می‌شوند و ترکیباتی خنثی هستند . البومین سفیدهٔ تخم مرغ و البومین‌سرم خون والبومین بافتهای ماهیچه‌ای، نمونه‌ای ازاین گروه است .

۲ـ گلوبولینها ـ این گروه در محلولهای خیلی رقیق نمك محلول هستند ولی‌درآب نامحلول‌می‌باشند وخاصیت اسیدی‌ضعیفی دارند؛مانند فیبرینوژن خون، گلوبولین سرم‌خون‌وبافت ماهیچه‌ای.

۱ـ Xanthoproteic

۳ ـ هیستنها ـ این پروتئینها درآب واسیدهای رقیق‌محلولند. واکنش بازی شدید دارند و در اثر حرارت منعقد نمی‌شوند . این پروتئینها به‌صورت نوکلئوپروتئینها در گلبولهای سفید وقرمز خون وجود دارند .

۴ـ اسکلرو پروتئینها (البومینوئیدها) ـ پروتئینهایی‌هستند که در آب ، اسیدهای رقیق ، بازها و محلول نمك ، نامحلول می‌باشند ؛ مانندکرآتین‌که جزء اصلی ساختمان مو ، شاخ، سم، ناخن و پر می‌باشند .

پروتئینهای ناجور (پروتئیدها) ـ این پروتئینها ترکیبی از پروتئینهای ساده و مواد غیر پروتئینی می‌باشند و از ئیدرولیز آنها پروتئینهای ساده ومواد غیر پروتئینی بدست می‌آید . مهمترین آنها عبارتند از :

۱ ـفسفو پروتئینها ـ این پروتئینها واکنش اسیدی دارند و قسمت غیر پروتئینی آنها اسید فسفریك است . مشهورترین فسفو‌پروتئینها ، کازئین شیر است که اثر اسیدی آن کربناتها را تجزیه می‌کند . کازئین در محلولهای قلیایی ضعیف حل می‌شود و نمك تشکیل می‌دهد. در شیر ، کازئین به صورت نمك‌کلسیم آن وجود دارد .

۲ـ نوکلئو پروتئینهاـ این پروتئینها اجزای ساختمان هستهٔ سلول می‌باشند و از ئیدرولیز آنها پروتئین ساده و اسید نوکلئیك بدست می‌آید .

khosro۱۹۵۲

۳ ـ کرموپروتئینها ـ این پروتئینها ترکیبی از پروتئینهای ساده و موادرنگی می‌باشند. مهمترین آنها هموگلوبین، مادهٔ رنگی گلبول قرمز خون است که ترکیبی از یك پروتئین به نام گلوبین و مادهٔ رنگینی به نام هموکروموژن است .

۴ ـ گلوکو پروتئینها ـ قسمت غیر پروتئینی این پروتئینها شامل مشتقاتی از ئیدراتهای کربن است . مانند میوسین بزاق .

آنزیمها

آنزیمها مواد پروتئینی بسیار پیچیده‌ای هستندکه در سلولهای موجودات زنده تولید می‌شوند وعوامل کاتالیزوری کلیهٔ واکنشهای حیاتی دربدن می‌باشند. اکسیداسیون مواد غذایی، ساختن پروتوپلاسم جدید، هضم غذا واعمالی‌مانند آنهابه‌کمك آنزیمهاصورت می‌گیرد . هر مرحله از واکنشهای شیمیایی بسیار در هم و پیچیدهٔ اعمال حیاتی به وسیلهٔ آنزیم مخصوص کنترل می‌شود. آنزیمها در حکم کلیدهایی هستندکه هر یك قفل خاصی را باز می کند . مقدار بسیارکمی از هر آنزیم ، می‌تواند واکنشی راکه در دمای زیاد و به مدت طولانی انجام می‌شود، بسرعت و دردمای‌پست‌تری انجام دهد . نام آنزیم ازکلمهٔ یونانی Zyme به معنی « خمیرمایه »گرفته شده است .

پاستورکه ماهیت تخمیرراکشف کرده بود، تصورمی‌کردکه خودسلول زنده درعمل تخمیر دخالت دارد، ولی بوخنر[۱] در۱۸۹۷

۱ ـ Buchner زیست شیمیدان آلمانی که در ۱۹۰۷ به دریافت جایزهٔ نوبل شیمی نایل آمد .

از مخمر، عصاره‌ای بدست آوردکه به‌وسیلهٔ آن مادهٔ قندی به‌الکل تبدیل می‌شد. اوبدین ترتیب ثابت کردکه عمل‌تخمیربه خود موجود زنده ارتباطی ندارد، بلکه اثرآنزیمی است‌که‌ازآن ترشح می‌شود. در سال ۱۹۲۶ سامنر[۱] آنزیم متبلور خالصی به نام اوره‌آز راکه کاتالیزور ئیدرولیز اوره است ، تهیه‌کرد .

درسالهای اخیرمبحث‌آنزیمولوژی توسعهٔ فراوان یافته است و امروزه آنزیمهای بسیاری را بطور خالص بدست آورده‌اند . بعضی ازآنزیمها را سالها پیش می‌شناخته‌اند ، مانند پتیالین‌که در بزاق موجود است و موجب شروع هضم مواد نشاسته‌ای می‌شود و یا پپسین‌که درعصارهٔ اسیدی معده وجود دارد و در هضم‌گوشت و دیگر مواد پروتئینی مؤثر است . بجز این چند آنزیم‌که هریك برای خود اسم خاصی دارد ، نام آنزیمها ترکیبی از نام ماده‌ای که تحت اثر آنزیم قرار می‌گیرد و پسوند **آز** می‌باشد، مانندلیپاز، لاکتاز و مالتاز .

اورمونها

اورمونها موادی‌هستندکه در بعضی غده‌های بدن ساخته‌شده و مستقیماً در خون وارد می‌گردند و به قسمتهای دیگر بدن انتقال می‌یابند . وظیفهٔ اورمونها تنظیم و تعادل اعمال بدن می‌باشد . بعضی از اورمونها محرك آنزیمها هستند و بعضی خودکاتالیزور

۱ ـ Sumner زیست شیمیدان امریکایی که به اتفاق دو نفر از همکارانش در ۱۹۶۴ جایزهٔ نوبل درشیمی را بدست آوردند .

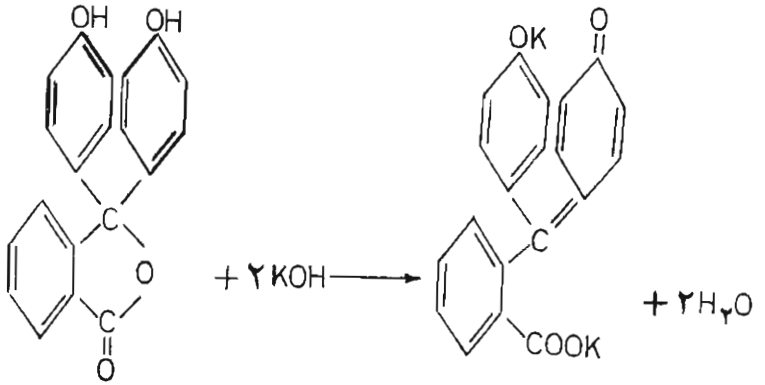
khosro۱۹۵۲

واکنشهای حیاتی می‌باشند . فقدان و یا ازدیاد **اورمونها در** بدن موجب بروز بعضی بیماریها می‌شود . مثلا انسولین، **اورمونی** است که به‌وسیلهٔ گروهی از سلولهای لوزالمعده ساخته می‌شود و اکسید-اسیون ئیدراتهای کربن در ماهیچه‌ها و ذخیره شدن گلیکوژن در ماهیچه‌ها را تنظیم می‌کند . فقدان انسولین در بدن موجب بیماری دیابت می‌شود .

در ۱۹۲۲ دانشمند کانادایی فردریك بنتینگ[1] توانست انسولین را ازبافتهای لوزالمعدهٔ حیوانات استخراج کند . انسولین را می-توان برای بهبود حال بیماران دیابتی به آنان تزریق کرد. انسولین یکی از ساده‌ترین مواد پروتئینی است و در سال ۱۹۵۴ ساختمان پیچیدهٔ آن شناخته شد. مولکول انسولین از پنجاه ویك عامل اسید امینه که ازهفده نوع مختلف می‌باشد ، ترکیب یافته است .

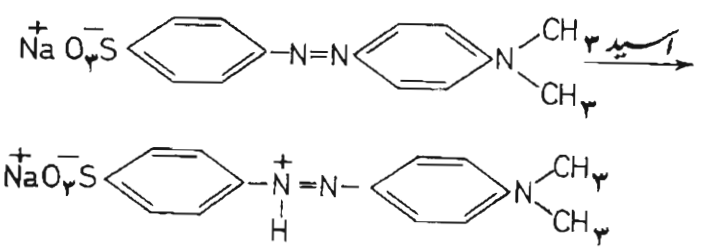
آدرنالین اورمون دیگری است که درغده‌های فوق کلیه تشکیل می‌شود. هنگام ترس وخشم، مقداری از این اورمون درخون وارد می‌شود و تغییراتی در بدن ایجاد می‌کند که آن را آماده برای هر گونه عکس‌العملی می‌نماید . فشار خون بالا می‌رود ، تنفس سریع وضربان قلب تند می‌شود ، زمان لخته شدن خون کاهش می‌پذیرد و از ذخیرهٔ گلیکوژن کبد، قند در خون وارد می‌شود. همچنین خستگی ماهیچه‌ها به مقدار زیاد کاهش می‌یابد . آدرنالین به طریق سنتز نیز ساخته می‌شود و در جراحی به عنوان محرك قلب و پایین آورندهٔ

۱ - Frederick Banting



فنل فتالئین در مقابل محلولهای قلیایی بسیار غلیظ بیرنگ است .

متیل اورانژ (هلیانتین) ـ متیل اورانژ یا دیفنیل امینواز وبنزن-سولفونات سدیم بلورهای نارنجی رنگی است که به عنوان معرف اسیدها بکار می‌رود . این ماده درمحلولهای بازی به صورت یون منفی زرد رنگ ودر محلولهای اسیدی به صورت یك یون دوقطبی قرمز رنگ درمی‌آید .



عطرها

عطرها موادی پیچیده هستند که برحس بویایی اثر خوشی دارند . این مواد بیشتر در گل و گاهی در برگ ، ریشه ، ساقه و

khosro۱۹۵۲

زمان انعقاد خون بکار می‌رود .

تیروکسین اورمونی است که در غدهٔ تیروئید تولید می‌شود و متابولیسم اساسی بدن را تنظیم می‌کند . در هر مولکول این مادهٔ آلی چهار اتم ید وجود دارد. چنانچه غذای روزانه بقدرکافی ید نداشته باشد ، غدهٔ تیروئید بزرگ می‌شود. کاهش یا افزایش تیروکسین موجب بروز امراض مختلف می‌شود .

ویتامینها

ویتامینها گروهی از موادگوناگون هستند که به مقدارکم در بدن برای رشدطبیعی وانجام اعمال حیاتی بسیارضروری می‌باشند وکمبود آنها در بدن موجب بروز بیماریهای گوناگون می‌شود . همهٔ ویتامینها برخلاف اورمونها در بدن ساخته نمی‌شوند و باید به وسیلهٔ غذاها به بدن برسند . اهمیت ویتامینها در تغذیه ، اولین بار به سال ۱۹۱۱ بر اثر تحقیقات فرنك[۱] و آیکمن[۲] معلوم شد . نام ویتامینها را با حروف الفبا مشخص کرده‌اند ولی بعدها که معلوم شد در یك ویتامین معین بیش از یك مادهٔ شیمیایی وجود دارد ، به نامهای دیگر نیز خوانده شدند . امروزه فرمول ویتامینها مشخص شده و به طریق مصنوعی نیز آنها را تهیه می‌کنند .

بعضی از ویتامینها درچربیها حل‌می‌شوند، مانند ویتامینهای A و D،E،K و بعضی دیگرمحلول درآب هستند مانند ویتامینهای B و C . در زیر خواص ویتامینها باختصار بیان می‌شود :

۱ - Frunk ۲ - Eijkman

حتی میوه و دانهٔ بعضی گیاهان وجود دارد. بعضی مواد معطر مانند مشك در بدن حیوانات یافت می‌شوند. مشك در کیسهٔ زیرشکم نوعی غزال که در کوههای هیمالایا وجود دارد، جمع‌می‌شود. درگلبرگ گلها عطربه‌صورت مادهٔ روغنی شکل فرار وجود دارد . این مواد در بعضی گلها مانند رز به حالت آزاد و در بعضی دیگر مانند یاس ومریم به صورت گلوکزیدی است که در شرایط مناسب تحت اثر آنزیمهای بخصوصی به‌مواد معطر فرارتجزیه می‌شوند. اسانس‌معطر هرگیاه معمولا از چند مادهٔ شیمیایی گوناگون تشکیل شده که بوی خاص آن بیشترمربوط به بعضی ازآن مواد است. مثلا بوی اسانس بادام بیشتر مربوط به الدئید بنزوییك و بوی اسانس میخك بیشتر مربوط به‌ماده‌ای به‌نام اوژنول وبوی اسانس‌پوست لیموترش بیشتر مربوط به‌ماده‌ای به‌نام سیترال است . جداکردن این‌مواد ازگیاه‌کار آسانی‌نیست، زیرابه‌طریقی که می‌توان یکی‌ازاین موادرا جداکرد، ممکن‌است موجب تجزیه وازبین رفتن‌مواد دیگرشود. برای‌گرفتن عطرگیاهان طرق‌مختلفی‌معمول است که بعضی‌ازآنها باختصاربیان می‌شود :

تقطیر ـ دراین‌طریقه قسمت معطرگیاه را درظرف سربسته‌ای باآب می‌جوشانند . غالباً برای اینکه عمل‌گرم‌کردن موجب تجزیهٔ مواد مورد نظر نشود، ظرف را به‌کمك لوله‌های حامل بخار، گرم می‌کنند ویا مستقیماً بخار را از داخل ظرف عبور می‌دهند . بخار آب، مواد معطر را باخود می‌برد و در دستگاه تقطیری که به ظرف

khosro۱۹۵۲

ویتامین A - ویتامین A ماده‌ای روغنی شکل و متمایل به رنگ زرد است که در چربیها حل می‌شود. این ویتامین الکل سیر شده است که به‌کاروتن، مادهٔ زرد رنگ موجود در بعضی سبزیها و میوه‌های زرد مانند هویج، گلابی وزردآلوشبیه است. بدن ازهمین ماده ویتامین A می‌سازد و به مقدار قابل ملاحظه‌ای در کبد ذخیره می‌کند. ویتامین A درشیر، کره، زردهٔ تخم مرغ، روغن ماهی وبیشتر میوه‌ها وسبزیها وجود دارد. کمبودآن دربدن موجب بروز امراض‌جلدی، شبکوری وضعف قوهٔ بینایی ونقصان وزن می‌شود.

ویتامین B کمپلکس. شامل حداقل دوازده مادهٔ شیمیایی گوناگون‌است که ضرورت همهٔ‌آنها برای بدن‌یکسان نیست. بعضی از آنها در ساخته شدن مواد فعال‌کنندهٔ آنزیمهایی‌که در اکسیداسیون ئیدراتهای‌کربن دربدن دخالت دارند، بسیارضروری هستند؛ این‌نوع ویتامینها حتی به‌مقداربسیارکم، برای رشد طبیعی وسلامت بدن بسیار لازمند. مهمترین این ویتامینها ویتامین B_1 (تیامین)، ویتامین B_2 (ریبوفلاوین)، ویتامین B_6 (پیریدوکسین) و ویتامین B_{12} (کُبالامین)است. دانه‌های حبوبات وغلات وهمچنین جگرشامل‌این ویتامینها می‌باشند. کمبود ویتامین B_1 موجب بروزمرض بری‌بری، فلج اعضا و ناراحتیهای عصبی می‌شود. ویتامین B_{12} برای معالجهٔ کم خونی مفید است. کمبود ویتامین B_6 موجب بیماریهای پوست می‌شود.

ویتامین C - فرمول مولکولی ویتامین C یا اسید اسکوربیک نسبتاًساده است $C_6H_8O_6$. این‌ویتامین درمیوه‌های تازه وبخصوص

مرکبات وگوجه فرنگی فراوان است ودر میوه‌های خشك نیست و نیز هنگام طبخ غذا ازبین می‌رود. کمبود این ویتامین موجب بروز بیماری اسکوربوت می‌شود. مشخصات این بیماری، کم خونی، ضعف، تورم لثه و خونریزی است، این بیماری قبلا در بین دریانوردانی که‌برای مدت زیادازخوردن میوه‌ها وسبزیهای‌تازه محروم بودند فراوان دیده می‌شد، ولی بعداً معلوم شد که اضافه کردن مرکبات به غذای دریانوردان، ازاین بیماری جلوگیری می‌کند.

ویتامین D - ویتامین D یا کلسیفرول $C_{28}H_{43}OH$ یکی از چند الکل سیر نشدهٔ جامدی است که به‌نام استرولها در بدن یافت می‌شوند. این ویتامین درآب محلول نیست ولی درچربی حل می‌شود. وجود این ویتامین دربدن برای جذب‌کلسیم وفسفرکه موجب نمو استخوان ودندان می‌شوند، ضروری است وفقدان آن دربدن موجب بروزبیماری نرمی‌استخوان (راشیتیسم) می‌شود. این‌ویتامین درشیر، کره، تخم مرغ وچربی حیوانات مانند روغن ماهی یافت می‌شود. ویتامین D در بدن براثر تابش نور تولید می‌شود.

ویتامین E - این ویتامین برای تولید مثل بعضی حیوانات ضروری است. به همین جهت این ویتامین را «ویتامین‌ضد عقیمی» می‌نامند. ویتامین E در چربی حل می‌شود و گیاهک دانه های نباتی منبع اصلی این ویتامین است. مکانیسم اثر آن در بدن هنوز معلوم نیست.

ویتامین K - این ویتامین برای تولید پروترومبین لازم است.

khosro۱۹۵۲

پروترومبین ماده‌ای است که در خون وجود دارد و از عوامل انعقاد خون است . فقدان آن دربدن بخصوص هنگام وضع حمل، موجب خونریزی شدید می‌شود . این ویتامین در چربی حل می‌شود ودر سبزیهایی مانندکاهو واسفناج یافت می‌شود .

آنتی بیوتیکها

آنتی‌بیوتیکها موادی هستند که در بعضی موجودات میکروسکوپی تولید می‌شوند وبه صورت محلولهای رقیق می‌توانند ازنمو موجودات میکروسکوپی دیگری جلوگیری‌کنند ویا آنها را از بین ببرند. اولین آنتی‌بیوتیك، به‌نام پنی‌سیلین، به‌وسیلهٔ الکساندرفلمینگ میکروب‌شناس انگلیسی کشف‌شد. دانشمندمزبور دریکی ازروزهای سال ۱۹۲۹ که مشغول کشف باکتریهای گوناگون بود ، متوجه شد که در یکی از ظرفهای کشت که قارچ سبز رنگی رشد کرده است، باکتریها مرده‌اند. او متوجه شدکه قارچهای مزبور ماده‌ای تولید می‌کنند که موجب مرگ باکتریها می‌شود. چون قارچها Penicillum notatum نامیده می‌شوند ، فلمینگ مادهٔ حاصل ازآنها را پنی‌سیلین نامید . بلافاصله پس‌از این‌کشف ، گروهی از دانشمندان انگلیسی برای تهیه وتحقیق اثر آن برامراض مختلف ، اقدام‌کردند . در ۱۹۴۱ اولین بار اثرکاملا مثبت آن آشکار شد ومعلوم‌گردیدکه پنی‌سیلین قادراست عمل باکتریهای عفونت‌زا را، حتی اگر به نسبت $\frac{۱}{۵۵،۰۰۰،۰۰۰}$ درآب رقیق شود ، متوقف سازد . امروزه این ماده را به طریق سنتزهم تهیه می‌کنند وموارد استعمال فراوانی دارد .

در ۱۹۴۴ در امریکا محصول دیگری به نام استروپتومیسین کشف شدکه بربعضی‌عفونتهایی‌که درمقابل پنی‌سیلین ودیگرداروها مقاومت می‌کردند ، مؤثر واقع می‌شد .

اورمیسین، ترامیسین، کلرومیسیتین نیز ازجملهٔ آنتی بیوتیك‌هایی هستند که امروز مورد استعمال فراوان دارند . ساختمان شیمیایی‌این موادواثری‌که برموجودات ذره‌بینی دارندکاملا متفاوت است. بعضی ازآنهامانند پنی‌سیلین برای امراض‌حاصل ازباکتریها اثر فراوان دارد وبعضی دیگربرای امراض بخصوص بکارمی‌روند. مثلا استروپتومیسین‌برای بیماری سل وکلرومیسیتین برای‌تب تیفوئید مؤثر است .

تحقیق برای تهیهٔ‌آنتی‌بیوتیکهای جدید ومؤثر باسرعت زیادی ادامه دارد و امید می‌رود که انسان بتواند برغالب بیماریهایی که سالیان دراز بشریت را تهدید می‌کرده است ، چیره شود .

سولفونامیدها

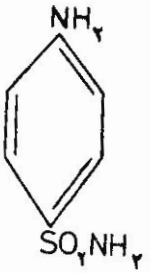
سولفونامیدهاگروهی‌ازمواد شیمیایی‌هستندکه اثرضد باکتری شدیدی دارند و برای مداوای بیماریهای عفونی درپزشکی بکار می‌روند .

نحوهٔ اثر این مواد برباکتریها این است که از تشکیل اسیدفولیك در باکتریها جلوگیری می‌کنند وبدین ترتیب از رشد و نمو آنهاممانعت می‌نمایند. اسیدفولیك‌ماده‌ای است ازگروه ویتامینهای B که در هرسلول زنده وجود دارد و برای ساختن اجزای اصلی

khosro۱۹۵۲

پروتوپلاسم ضروری است. بدن انسان اسید فولیك را از راه تغذیه بدست می‌آورد، ولی غالب باکتریها باید آن را ازمواد ساده تری بسازند. چون سولفونامیدها ازساختن این‌ماده جلوگیری می‌کنند، بدون آنکه برای بدن مزاحمتی ایجاد کنند، مانع نمو باکتریها می‌شوند.

اولین سولفونامید ماده‌ای به نام پرونتوزیل بود که در سال ۱۹۳۲ ساخته شد واثرآن برعفونتهای حاصل از استرپتوکوك محقق گردید. به دنبال آن سولفونامیدهای مؤثرتر و بی‌ضررتری ساخته شدکه امروزه عدهٔ زیادی ازآنهابرای معالجهٔ بیماریهای‌گوناگون مصرف می‌شوند. ساختمان اصلی و مؤثر همهٔ این مواد ترکیبی به نام پارا امینوبنزن سولفونامید است که نام دارویی آن سولفانیلید می‌باشد. سولفونامیدهای دیگر از تعویض یا اضافه شدن عوامل دیگری به این ماده بدست می‌آیند.



پارا امینوبنزن سولفونامید

از سولفونامیدهای معروف : سولفادیازین، سولفاگوانیدین و سولفاتیازول را می‌توان نام برد.

khosro۱۹۵۲

فصل نوزدهم

رنگها ، معرفها و مواد معطر

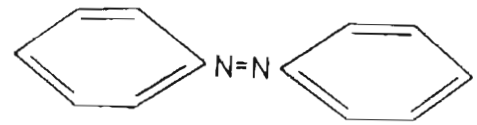
مختصری در بارهٔ رنگهای آلی و رنگرزی

رنگ به‌آنگونه موادگفته می‌شودکه باآنها الیاف پارچه‌ای را رنگ می‌کنند و رنگ پارچه براثر شستن ومالش با چیز دیگر از بین نمی‌رود . بنابراین رنگ با مادهٔ رنگین فرق دارد . بعضی از مواد ، رنگین هستند ولی باآنها نمی‌توان الیاف را رنگ‌کرد . مثلا ازو بنزن مادهٔ قرمز رنگی است، ولی روی پارچه قرار نمی‌گیرد .

بطورکلی بعضی عوامل موجود در موادآلی می‌توانند طول موج معینی ازنور را جذب‌کنند. واضح است‌که هرگاه نورجذب شده در ناحیهٔ طیف مرئی نور سفید باشد ، مادهٔ مزبور در مقابل نور سفید ، رنگین خواهد بود . این عوامل را کروموفور (حامل رنگ) می‌نامند. ازجملهٔ کروموفورهای قوی عوامل‌نیترو $-NO_2$ ، ازو $-N=N-$ و نیتروزو $-NO$ می‌باشند . مثلا ازوبنزن مادهٔ

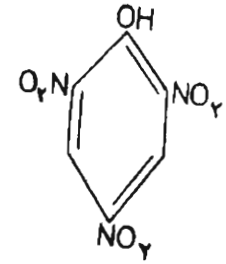
khosro۱۹۵۲

رنگین است ولی رنگ نیست .



ازوبنزن

برای آنکه یك مادهٔ رنگین قدرت رنگ‌کنندگی‌هم داشته‌باشد باید علاوه برعوامل کروموفور، عوامل تثبیت‌کنندهٔ رنگ هم داشته باشد . این عوامل را آکسوکروم (مشدد رنگ) می‌نامند . آکسوکرومها، هم تشدید کنندهٔ رنگ هستند (یعنی ناحیهٔ جذب نوررا ازسمت ماورای‌بنفش به‌طرف قرمزجلومی‌برند) وهم قدرت رنگ‌کنندگی مواد رنگین را زیاد می‌کنند. مهمترین آکسوکرومها عوامل $OH-$ ، $COOH-$ ، NH_2- و SO_3H- می‌باشند . مثلا اسید پیکریك ، مادهٔ رنگین است وقدرت رنگ‌کنندگی هم دارد .



اسید پیکریك

بعضی رنگها مستقیماً جذب الیاف پنبه‌ای می‌شوند. اینگونه رنگها را رنگهای بیواسطه می‌توان نامید . بسیاری رنگهای دیگرجذب الیاف‌پشمی وابریشمی‌می‌شوند، ولی‌برالیاف پنبه‌ای قرار نمی‌گیرند ؛ چنین رنگهایی‌را رنگهای دندانه‌ای‌گویندومواد راکه‌موجب‌اتصال‌رنگ به‌پارچه‌می‌شوند دندانه‌می‌نامند.دندانه‌های معمولی‌رنگرزی‌عبارتند ازاستات آلومینیم، نمکهای فریك ومس و ترکیبات‌قلع. برای رنگ‌کردن‌پارچه به وسیلهٔ دندانه ، ابتدا آن را در محلولی از دندانه فرو می‌برند وسپس‌آن را تحت اثر بخار آب

یا محلولهای قلیایی قرار می‌دهند ؛ در این صورت برروی پارچه ئیدروکسید فلزی تشکیل می‌شودکه بخوبی رنگ را جذب می‌کند . ازیك نوع رنگ ولی‌با استفاده ازدندانه‌های گوناگون، رنگهای متفاوتی برپارچه تشکیل می‌شود .

رنگهای طبیعی و رنگهای مصنوعی ـ در قدیم رنگهای آلی منحصراً ازگیاهان وحیوانات استخراج می‌شد . مثلا رنگ قرمز آلیزارین را ازریشهٔ روناس ونیل را ازگیاه نیل می‌گرفتند. همچنین از نوعی حلزونهای دریایی که در سواحل دریای مدیترانه یافت می‌شدنوعی رنگ ارغوانی‌بدست می‌آوردندکه‌برای رنگ پارچه‌های‌گران قیمت بکار می‌بردند. ازاین حیوانات مادهٔ بیرنگی ترشح می‌شود که در مجاورت هوا اکسید شده به رنگ تبدیل می‌شود . ولی امروزه بیشتر رنگها را بطور مصنوعی می‌سازند .

اولین‌رنگ مصنوعی به‌نام مُو (**mauve**) که رنگی ارغوانی است ، در سال ۱۸۵۶ به وسیلهٔ شیمیدان هجده سالهٔ انگلیسی به نام ویلیام پرکین ساخته شد . پرکین هنگامی که می‌خواست از آنیلین موجود در قطران زغال ، بعضی از مشتقات آن را بدست آورد ، این رنگ راکشف‌کرد . کار او انقلابی در علم و صنعت رنگرزی بوجودآورد وپایهٔ صنعت رنگهای مصنوعی‌را بنانهاد. صدها رنگی که در طبیعت موجود نبود ساخته شد و در زمان حاضر رنگهای مصنوعی تقریباً بطورکامل جانشین رنگهای طبیعی شده است.

khosro۱۹۵۲

معرفهای رنگین

معرفهای رنگین ، رنگهایی هستند که در حدود pH معینی رنگشان تغییر می‌کند و معروفترین آنها عبارتند از تورنسل ، فنل‌فتالئین وهلیانتین .

تورنسل، مخلوطی‌از رنگهایی است که جزء عمدهٔ آن ترکیبی به نام ازولیتمین است . این ماده به حالت آزاد، قرمز رنگ است، ولی نمکهای قلیایی آن آبی رنگ می‌باشد. تورنسل قدیمیترین و معمولی‌ترین معرف اسیدها وبازهاست. تورنسل معمولا از گلسنگی به‌نام روسلاتنکتوریاتهیه می‌شود. گلسنگ مزبور راپس‌از له‌کردن، چند هفته در مقابل هوا قرار می‌دهند و بدان محلولی از امونیاك و پتاس وآهك می‌افزایند . گلسنگ براثر تخمیر ، قرمز و سپس آبی می‌شود . با اضافه‌کردن سولفات‌کلسیم به‌آن، خمیری بدست می‌آورندکه می‌توان آن را قالب وخشك‌کرد .

فنل فتالئین ـ از گرم‌کردن مخلوطی ازانیدرید فتالیك وفنل در مجاورت اسیدسولفوریك بدست می‌آید. فنل فتالئین مادهٔ جامد بیرنگی است‌که بیشتر به عنوان معرف بکار می‌رود . محلول الکلی آن در مقابل اسیدها بیرنگ ودر مقابل بازها قرمز رنگ است . علت تغییر رنگ فنل فتالئین این است‌که در مقابل قلیاها ساختمان کینونی پیدا می‌کند .

مزبور مربوط است متراکم شده به مایع تبدیل می‌شود. مادهٔ معطر در این مایع به صورت ذرات روغنی شکل معلق است . این ذرات پس‌از مدتی برروی مایع جمع می‌شود وبآسانی ممکن است آن را جداکرد . معمولا مقدارکمی از مادهٔ معطر در آب حل می‌شود . محلول آبکی مادهٔ معطرگلاب نامیده می‌شود . مواد معطر در الکل معمولی بهترحل می‌شوند . ازحل‌کامل مواد معطردرالکل، ادوکلن بدست می‌آید .

طریقهٔ استخراج عطر به‌کمك حلالهای فرّار ـ دراین طریقه قسمت معطرگیاه را در استوانه‌های مسدودی قرار می‌دهند و حلال فرّاری مانند اتر نفت خالص را ازمیان‌آنها بآهستگی می‌گذرانند . آخرین استوانه به دستگاه تقطیری مربوط است‌که درفشارکم کار می‌کند. دراین‌دستگاه حلال، تقطیرشده برای‌استفاده مجدد به‌مخزن فرستاده می‌شود ومادهٔ معطر باقی می‌ماند .

طریقهٔ فشردن ـ این طریقه تنها در بارهٔ اجسامی که دارای مقدار زیادی مواد معطرهستندقابل‌اجراست. مثلا اسانسهای پوست لیموونارنج وغیره رابه این طریق می‌توان استخراج‌کرد. برای این عمل پوستهای حامل مواد معطر رابین صفحات ماشین مخصوصی می‌فشارند .

گاهی برای حل‌وجذب مواد معطرگلها، ازچربیهای خالص نیز استفاده می‌کنند . این طریقه ازقدیم معمول بوده است .

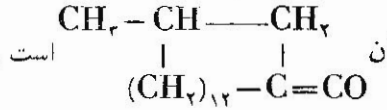
عطرهای مصنوعی ـ بسیاری ازموادمعطررا امروزه به‌طریق

khosro ۱۹۵۲

سنتز تهیه می‌کنند . درغالب موارد ، تهیهٔ مواد معطر از طریق سنتز ارزانتر تمام می‌شود. مثلا استات بنزیل که دریاس وجود دارد از الکل بنزیلیك ارزانتر تهیه می‌شود. به طریق‌سنتز ، مواد معطر دیگری نیز می‌سازند که درطبیعت یافت نمی‌شود ، مانند فنیل استالدئید که بویی شبیه بوی سنبل دارد و یا ترکیباتی مانند مشتقات دی وتری‌نیتروبوتیل تولوئن و بوتیل اکسیلن[1] که بویی شبیه مشك دارند .

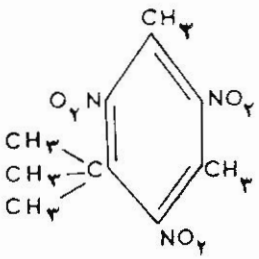
مواد معطرامروزه درتهیهٔ لوازم‌آرایش وبسیاری موارد دیگر بکار می‌روند . استرهای فراری‌که بویی شبیه بوی بعضی از میوه‌ها دارند، در خوشبو کردن غذاها ونوشابه‌ها بکار می‌روند .

۱ـ بوی مشك طبیعی‌مربوط به ماده‌ای است به‌نام موسکون‌که فرمول



آن است .

فرمول یکی از موادی‌که به طریق‌سنتزتهیه می‌شود وبوی مشك دارد ، چنین است :



khosro۱۹۵۲

فصل بیستم

مواد غذایی و کالری آنها، اهمیت پختن غذاها و نگهداری آنها

موادغذایی ـ مواد غذایی آنگونه موادی هستند که انسان برای نمو ، ترمیم، تأمین انرژی و ادامهٔ اعمال حیاتی بدن خود بدانها نیازمند است. مواد غذایی لازم برای بدن عبارتند از :مواد چربی ، مواد قندی ، مواد پروتئینی ، مواد معدنی، آب وویتامینها که اکنون کم و بیش به خواص و ساختمان شیمیایی آنها آشنایی داریم .

مواد چربی و قندی و پروتئینی منابع ایجاد انرژی برای بدن می‌باشند. در بین آنها انرژی مواد چربی بیش از دو برابر مواد قندی و پروتئینی است . انرژی مواد پروتئینی و مواد قندی تقریباً با هم برابر است. مقدار انرژی مواد غذایی‌برحسب مقدارحرارتی که از اکسیداسیون کامل آنها بدست می‌آید ، تعیین می‌شود . مقدار متوسط این انرژی برای مواد قندی۴ ، برای مواد چربی ۹ و برای مواد پروتئینی۴کیلوکالری‌گرم است . برای مقایسهٔ کالری

khosro۱۹۵۲

غذاهای گوناگون ، ابتدا نوع و مقدار مواد متشکلهٔ هر غذا را در صدگرم آن تعیین می‌کنند و بعد انرژی کل حاصل از صدگرم غذا را بدست می‌آورند . مثلا صدگرم شیر شامل ۴/۷ گرم مادهٔ قندی، ۳/۶ گرم مادهٔ چربی و ۳/۳ گرم مادهٔ پروتئینی است که انرژی حاصل از این مواد بترتیب ۱۸/۸ ، ۳۲/۴ و ۱۳/۲ کیلوکالری است . پس انرژی صدگرم شیر ۶۴/۴ کیلو کالری است که آن را ارزش کالریی شیر می‌نامند .

مواد پروتئینی علاوه بر ایجاد انرژی ، برای رشد و ترمیم بافتهای بدن نیز لازم است . ویتامینها ، مواد معدنی و آب وبعضی از پروتئینها هم تنظیم اعمال حیاتی را بعهده دارند .

انواع غذا مانندگوشت، لبنیات ، تخم‌مرغ ، سبزیها ، نان و میوه‌ها که غذاهای روزانهٔ ما را تشکیل می‌دهند ، شامل انواع مواد غذایی لازم می‌باشند . در زیر چند غذای مهم باختصار بیان می‌شود :

شیر ـ شیر غذای کاملی است که محتوی آب ،قند ، چربی، ویتامین ، مواد معدنی و پروتئین است. درشیرگاو ۵ـ ۴٪ مادهٔ قندی (لاکتوز)، ۳/۳٪ مواد پروتئینی(کازئین، لاکتالبومین و لاکتاگلوبولین) و ۳/۶٪ موادچربی (گلیسریدهایی مانند پالمیتین ، اولئین و بوتیرین) وجوددارد. ویتامینهای A ، B_1 ، B_2 ، C وD وهمچنین عناصر کلسیم، آهن، فسفر و ید به‌صورت ترکیب درشیرموجودند. بنابراین شیر نه‌تنهابرای کودکان بلکه برای بزرگسالان غذای خوبی است.

شیرمحیط مناسبی برای رشد میکروبهای مختلف است ، به همین دلیل شیررا قبل از خوردن پاستوریزه می‌کنند. برای پاستوریزه کردن شیر ، یا آن‌را سی دقیقه دردمای ۶۲° و یا ۱۵ ثانیه در دمای ۷۲° نگه می‌دارند و سپس بلافاصله آن را سرد می‌کنند . امروزه بیشتر به طریق دوم که به طریق سریع مشهور است شیر را پاستوریزه می‌کنند. کارخانهٔ شیرپاستوریزهٔ تهران‌هم‌به همین‌طریق عمل‌می‌کند. درعمل پاستوریزه کردن شیر ، غالب میکروبهایی که احتمالا درشیر ممکن است وجود داشته باشند ، از بین می‌روند .

پنیر ـ پنیر یکی از فراورده‌های شیر است که انواع بسیار مختلفی دارد ولی اساس ساختن آنها تقریباً یکسان است . هرگاه به شیر مایهٔ پنیر اضافه شود ، شیر منعقد شده جسم جامدی به نام پنیر ازآن بدست می‌آید که آن را ازمحلولی که باآن مخلوط است جدا می‌کنند . لاکتوز و مقداری ازمواد محلول شیر دراین محلول باقی می‌مانند، ولی‌چون ازهرلیتر شیر تقریباً ۶۰گرم پنیر بدست می‌آید، پنیر منبع سرشاری از مواد پروتئینی ، چربی ، فسفر ، کلسیم و ویتامینها بخصوص ویتامین A می‌باشد. مایهٔ پنیرماده‌ای است که از معدهٔ گوساله بدست می‌آیدوشامل آنزیمی‌است که آن‌راپرزوریارنین می‌گویند .

ماست ـ شیر براثر مخمرهای لاکتیکی[1] مخصوصی به‌ماست تبدیل می‌شود. این مخمرها موجب تبدیل لاکتوزشیربه اسیدلاکتیک

۱ـ لاکتوباسیلوس بولگاریوس واستریتوکوکوس‌لاکتیس .

khosro۱۹۵۲

شده ومواد پروتئینی شیر (کازئین ، لاکتالبومین و گلوبولین) را به پپتونها واسیدهای امینه تبدیل می‌کنند. برای **تهیهٔ ماست**، ابتدا شیر را جوشانده وسپس سرد می‌کنند تا به دمای حدود ۴۰° برسد، بعد مقداری مایهٔ ماست (ماست کهنه) که شامل مخمرهای مزبور می‌باشد ، بدان اضافه می‌کنند ؛ پس از ۴ تا ۵ ساعت ماست بدست می‌آید . ممکن است به جای ماست کهنه از مخمرهای کشت شده استفاده کرد .

تخم مرغ ـ تخم مرغ شامل مواد غذایی فراوانی است ، بطوری که برای مراحل اولیهٔ رشد جنین جوجه کافی می‌باشد. سفیدهٔ تخم‌مرغ مایع بیرنگی‌است که ۶۰٪ وزن تخم‌مرغ راتشکیل می‌دهد. یك‌هشتم این‌مایع‌پروتئین وبقیهٔ آن آب است. پروتئین آن اووآلبومین است و مقدارکمی املاح نیز در آن وجود دارد . زردهٔ تخم مرغ شامل مواد غذایی بیشتری است . تقریباً یك سوم زردهٔ تخم مرغ چربی، نیم آن آب ویك ششم آن مواد پروتئینی است و ویتامینهای A ، D و B در تخم مرغ وجود دارد . نمکهایی که در آن یافت می‌شوند شامل عناصر آهن، فسفر وکلسیم می‌باشند .

گوشت ـ ترکیب گوشتهای حیوانهای مختلف و اندامهای مختلف یك حیوان با هم متفاوت است. این ترکیب حتی بانژاد و نوع تغذیهٔ حیوان نیزبستگی دارد. معمولا بافتهای ماهیچه‌ای ازسه قسمت آب ، یك قسمت پروتئینهایی مانند کلاژن والاستین، مقدار کمی چربی، درحدود یك درصد عناصری مانند فسفر، پتاسیم وآهن

به‌صورت موادمعدنی‌ومقداری ویتامینهای‌گروه B تشکیل‌شده است درگوشت مانند تخم مرغ ئیدراتهای‌کربن وجود ندارد. ویتامینهای C و D نیز درگوشت یافت نمی‌شوند .

اهمیت پختن مواد غذایی ـ منظور از پختن غذا علاوه بر رفع انگلهای مضری که ممکن است احتمالا درغذاهای گوناگون وجود داشته باشد، بیشتر نرم‌کردن وخوش طعم‌کردن وتبدیل‌آنها به مواد ساده‌تری است‌که بهتر قابل هضم باشند . پختن غذاها به طرق مختلف انجام می‌شود، ولی بطورکلی می‌توان گفت‌که برای پختن غذاهاآنهارا یابطورخشك وبدون اضافه‌کردن‌آب حرارت می‌دهند (کباب‌کردن، بریان‌کردن، بو دادن ...) ویا بطور مرطوب یعنی با اضافه‌کردن‌آب‌آنهاراگرم می‌کنند (جوشاندن، پختن با بخار...). هریك ازاین‌طریقه‌ها بنحوی‌تغییراتی‌درغذاها بوجود می‌آورد وبرای نوعی غذای مخصوص‌مفید است. مثلا حرارت تنها، موجب انعقاد پروتئینها وتجزیهٔ بعضی ازآنها و تبخیر آب و همچنین تجزیهٔ بعضی ویتامینها می‌شود؛ ولی به هنگام جوشیدن درآب ، کلاژن گوشت یعنی مادهٔ پروتئینی بافت پیوندی‌آن ئیدرولیزشده وبه ژلاتین محلول تبدیل می‌شود ودر نتیجه تارهای ماهیچه‌ای‌آن ازهم جدا می‌شوند. ضمناً مواد محلول‌آن هم درآب حل شده ازگوشت جدا می‌شوند. به همین دلیل‌گوشتی مانندگوشت ماهی‌که بافت پیوندی‌کمی دارد ومواد محلول‌آن زیاد است اگر درآب پخته شود، بیمزه می‌شود و گوشتهایی‌که بافت‌پیوندی ضخیمی دارند، برای‌کباب‌کردن‌مناسب

khosro۱۹۵۲

نیستند، زیرا مواد پروتئینی آنها منعقد شده ، سخت می‌شوند .

نگهداری غذاها ـ بیشترغذاها اگرمدتی درجایی بمانندکم‌کم فاسد می‌شوند ودیگر قابل خوردن نیستند . کپکها، مخمرها و باکتریها مهمترین‌عامل فساد غذاها می‌باشند. غذا درمحیطهای گرم ومرطوب محل مناسبی برای رشد این‌موجودات می‌باشند؛ بنابراین برای‌نگهداری غذاها بایدآنها را ازتأثیر موجودات مزبورمحفوظ داشت . روشهای نگهداری غذاها معمولا عبارتند از :

۱ـ استفاده ازمواد شیمیایی ، ۲ـ بی‌آب‌کردن ، ۳ـ سترون کردن به وسیلهٔ حرارت ، ۴ـ سردکردن .

۱ـ استفاده از مواد شیمیایی ـ استفاده ازمواد شیمیایی‌مانند نمك، شوره، دود ومانندآنها برای محافظت غذاها روش‌متداولی است‌که ازقدیم نیز معمول بوده است. مثلا برای نگهداری گوشت به‌آن نمك می‌زنند. دراین عمل نمك باشیرهٔ‌گوشت مخلوط می‌شود وآن راغلیظ می‌کند. هرگاه موجود زنده‌ای درمحیط آبکی غلیظی قرارگیرد، آب ازسلولهای‌آن خارج می‌شود وموجود مزبور می‌میرد . دود دادن نیز موجب کشتن آنها می‌شود . امروزه از مواد شیمیایی دیگرمانند اسید بنزوئیك، اسید سیتریك، دیفنیل، اورتوفنیل‌فنل وانیدرید سولفورو نیزاستفاده می‌شود. استفاده ازمواد شیمیایی برای نگهداری غذاها باید به حدکاملا معینی باشد، زیرا اگرمقدار آن زیادتر ازحد مجاز باشد، مسمومیت ایجاد می‌کند .

۲ـ بی‌آب کردن ـ کپکها ، مخمرها و باکتریها برای رشد وتولید مثل به‌آب نیازمندند . بنابراین اگر مقدار آب غذاها را تا حداقل‌معینی (که برای غذاهای مختلف فرق می‌کند) کاهش دهیم، تکثیرآنها غیر ممکن می‌شود . عمل خشك کردن غذاها ومیوه‌ها به وسیلهٔ‌آفتاب ازخیلی قدیم معمول بوده است ودرکشتیها ومیدانهای جنگ ازغذاهای خشك استفاده می‌شده است . امروزه برای خشك کردن‌غذاهاآنهارا درظرفهای‌مخصوصی‌قرارمی‌دهند وهوای‌گرمی که دما ورطوبت‌آن تنظیم‌شده است، ازمیان غذاها عبور می‌دهند. برای غذاهایی‌که تاب گرما ندارند از خشك‌کننده‌های با فشارکم استفاده می‌کنندکه دراین صورت‌عمل خشك‌کردن در دمای پایین‌تری امکان پذیر می‌شود. اخیراً خشك کردن به حال انجماد توسعه یافته است . دراین طریقه غذای یخ زده را در فشار هوای کم قرار می‌دهند؛ دراین صورت براثر تصعید، آب‌آن‌کم می‌شود. متأسفانه این طریقه با مزایایی‌که دارد بسیار گران تمام می‌شود .

۳ـ سترون‌کردن به وسیلهٔ حرارت ـ به وسیلهٔ حرارت یا اشعهٔ X یا γ نیز می‌توان موجودات ذره بینی غذاها را ازبین برد ، ولی‌برای‌نگهداری غذاهاباید مطمئن بودکه مجدداً آن غذاها مورد حملهٔ موجودات مزبور قرار نگیرند واین درصورتی ممکن است‌که غذا در ظرف سربسته‌ای باقی بماند. به همین دلیل بسیاری ازغذاها در قوطیهای فلزی مناسبی‌که درآنها بطورغیرقابل نفوذی بسته شده است، نگهداری می‌شوند .

دراین طریقه ابتدا سبزیها، میوه‌ها، یا غذاهای دیگر را در

khosro۱۹۵۲

قوطی ریخته و آن را تا حدود یك سانتیمتر پایین‌تر از لبهٔ قوطی از مایعی‌پرمی‌کنند (نوع این‌مایع برای غذاهای مختلف فرق می‌کند، مثلاً برای سبزیها آب نمك وبرای میوه‌ها محلول‌قند بکارمی‌رود)، بعدآن‌راگرم می‌کنند تاهوای درون قوطی‌خارج شود؛ سپس در آن‌را محکم لحیم‌کرده ومجدداً آن راتا دمای معینی‌گرم می‌کنند؛ در این صورت تمام موجودات زنده‌ای که ممکن است در ظرف وجود داشته باشند می‌میرند. امروزه این طریق نگهداری غذاها بسیار متداول است وغذاهایی‌که دراین قوطیها نگهداری می‌شوند مدتها سالم باقی می‌مانند.

۴ـ سردکردن ـ تکثیرموجودات زندهٔمیکروسکوپی درسرما به مقیاس زیادکاهش می‌یابد. بنابراین غذا را می‌توان برای مدتی در یخچال نگهداری‌کرد. برای نگهداری مقدار غذای زیادتر و در مدت طولانی‌تر، علاوه برسردکردن، مقداری گازکربنیك نیز در محیط وارد می‌کنند. درچنین شرایطی تکثیرمیکروبها تقریباً متوقف می‌شود.

khosro۱۹۵۲

مسائل متفرقه

۱ـ ده سانتیمترمکعب ازیك محلول اسید اگزالیك با۴ سانتیمترمکعب سود نیم نرمال خنثی شده است ؛ فرمول واکنش را بنویسید و غلظت اسید را حساب کنید . (طبیعی و ریاضی ۳۶)

۲ـ مقدار معینی از یك ئیدرو کربور را که ۲ مرتبه از هوا سنگین تر است با اکسیژن می‌سوزانیم ؛ مشاهده می‌کنیم‌که ۲۰/۸ گرم اکسیژن برای احتراق کامل آن لازم است و۹ گرم‌آب تولید می‌کند . معین کنید فرمول مولکولی این ئیدروکربور را . (طبیعی و ریاضی ۳۶)

۳ـ مخلوطی از بوتان و ئیدروژن موجود است . این مخلوط را با اکسیژن می‌سوزانیم ؛ مشاهده می‌کنیم‌که ۷۵ سانتیمتر مکعب اکسیژن برای سوزاندن مخلوط لازم‌است و۴۰ سانتیمترمکعب‌انیدریدکربنیك‌تولید می‌شود. مقدار درصد حجمی مخلوط را تعیین کنید . (طبیعی و ریاضی ۳۶)

۴ـ از تجزیهٔ ۰/۱۹۵ گرم از یك ئیدروکربور ، ۰/۱۸ گرم‌کربن و ۰/۰۱۵ گرم ئیدروژن بدست می‌آید . چگالی به حالت بخار ئیدروکربور نسبت به هوا مساوی ۲/۷ است . معین‌کنید : اولا فرمول‌آن را . ثانیاً در صورتی‌که بدانیم این ماده ازمواد معطره (بنزنی) است ،گستردهٔ‌آن را رسم کنید . ثالثاً این ئیدروکربور را در مجاورت نیکل احیا شده ، در حرارت با ئیدروژن سیر می‌کنیم ؛ گستردهٔ مادهٔ تولید شده را بکشید . رابعاً ۱۵/۶ گرم ازئیدروکربور اولیه را با مخلوط سولفونیتریك عمل می‌کنیم؛ معین‌کنید مادهٔ منونیترهٔ حاصل راچگونه می‌توان به انیلین تبدیل‌کرد؛ واگر فرض‌کنیم

khosro۱۹۵۲

واکنشها کامل باشد، وزن انیلین تولید شده را حساب کنید .
(طبیعی و ریاضی ۴۲)

۵- ۵۰ گرم کربورکلسیم را باآب عمل می‌کنیم ؛ ۱۶/۸ لیتر استیلن درشرایط متعارفی تولید می‌کند. اولا درجهٔ خلوص کربورکلسیم راتعیین کنید. ثانیاً این مقدار استیلن باچه حجم اکسیژن‌بطورکامل می‌سوزد ؟ ثالثاً اگراین مقدار استیلن راحرارت دهیم، چه مقدار بنزن بدست می‌آوریم ؟ فرض می‌کنیم راندمان عمل ۹۰ درصد باشد . (طبیعی و ریاضی ۴۱)

۶- از تجزیهٔ ۰/۷۷ گرم اژیك مادهٔ آلی A که ازکربن و ئیدروژن واکسیژن مرکب است، ۰/۶۳ گرم‌آب و۱/۵۴ گرم‌گازکربنیك بدست‌آمده است . اگر ۱/۶۵ گرم مادهٔ A را در۱۰۰ گرم‌آب حل کنیم ، نزول نقطهٔ انجمادآب ۰/۶۹ درجه می‌شود ، درصورتی‌که اگر $\frac{۱}{۵۰}$ مولکول‌گرم از یك مادهٔ دیگر B را در ۱۰۰ گرم‌آب حل‌کنیم، نزول نقطهٔ انجماد ۰/۳۷ درجه می‌گردد . تعیین‌کنید : اولا فرمول مولکولی مادهٔ‌آلی A را . ثانیاً فرمول گستردهٔ آن را ، در صورتی‌که می‌دانیم مادهٔ A الدئید است. و تعیین کنید چه مقدار آن را اکسید کنیم تا ۱/۲ گرم اسید بدست آید. فرمول واکنشها را بنویسید . (طبیعی و ریاضی ۳۹)

۷- از تجزیهٔ ۰/۸۸ گرم یك مادهٔ آلی‌که فقط یك اتم اکسیژن درهر مولکول‌دارد،معلوم شده است‌که ۰/۶ گرم‌آن‌کربن و۰/۱۲ گرم‌آن‌ئیدروژن است . اولا فرمول مولکولی ماده را تعیین کنید . ثانیاً گستردهٔ ایزومرهای $C_۵H_{۱۲}O$ را رسم‌کنید. ثالثاً کدام‌گستردهٔ قسمت ثانیاً راباید انتخاب‌کرد، در صورتی‌که بدانیم‌مادهٔ مورد نظر، قابل اکسیدشدن‌بوده ولی ازاکسیداسیون‌آن نمی‌توان الدئید یاستنی‌که ۵ کربن دارا باشد بدست آورد . (ریاضی ۳۸)

۸- جرم مخصوص‌مخلوطی‌ازبنزن والکل‌اتیلیك $۰/۸۰۲۸\ g/cm^۳$ است . جرم مخصوص الکل و بنزن بترتیب $۰/۷۸۰\ g/cm^۳$ و

$۰/۸۸۰\ g/cm^۳$ است . معین کنید : اولا حجم هوای لازم برای سوختن یك حجم بخار حاصل ازاین مخلوط را؛ ثانیاً $۱\ cm^۳$ ازاین مخلوط باچه حجم محلول نرمال بیکرومات پتاسیم اکسید می‌شود .

۹- اترسلی است‌که از الکل اتیلیك ویك اسیدآلی سیرشدهٔ یك ظرفیتی تشکیل شده است . ۵/۸ گرم این اترسل را با ۱۰۰ سانتیمتر مکعب محلول پتاس ۰/۷۵ نرمال مخلوط کرده حرارت می‌دهیم . پس از مدتی چند قطره فنل فتالئین به‌آن می‌افزاییم، مشاهده می‌کنیم‌که رنگ محلول قرمز می‌شود. برای ازبین‌بردن این رنگ یعنی ازبین بردن پتاس زیادی ۲۵ سانتیمترمکعب اسید سولفوریك نرمال لازم است . جرم مولکولی و فرمول مولکولی ونام اسیدآلی و اترسل را مشخص کنید . (نهایی ۳۶)

۱۰- از تجزیهٔ ۰/۵۱ گرم مادهٔ آلی اضافه‌وزن لوله‌های پتاس ۱/۱ گرم واضافه وزن لوله‌های اسید سولفوریك ۰/۴۵ گرم شده است . چگالی بخار آن نسبت به هوا ۳/۵۱ است. اولا فرمول مولکولی‌آن را معین‌کنید؛ ثانیاً در صورتی‌که بدانیم این ماده اترسل است و از تأثیر اسید استیك بریك الکل بدست آمده است ، فرمول مولکولی این الکل‌را بنویسید ؛ ثالثاً معین کنید چه اسیدی را باید باالکل‌اتیلیك عمل‌کرد تااترسل حاصل ایزومراترسل فوق باشد . نام اترسل اخیر وفرمول‌گستردهٔ‌آن را بنویسید . (نهایی ۳۹)

۱۱- ۰/۶ گرم مادهٔ آلی را تجزیه می‌کنیم ، ۰/۸۸ گرم $CO_۲$ و ۰/۳۶ گرم $H_۲O$ تولید می‌شود . چگالی به حالت بخار ماده نسبت به‌هوا ۲/۰۶ است. اولا فرمول مولکولی ماده را معین کنید ؛ ثانیاً در صورتی‌که بدانیم این ماده اسید است ، گستردهٔ آن را رسم کنید ؛ ثالثاً مادهٔ دیگری که الدول است دارای همین فرمول مولکولی است، گستردهٔ آن را رسم کنید؛ رابعاً ۴/۱ گرم ازنمك سدیم اسید فوق را باآهك سوددار تکلیس می‌کنیم . معین‌کنیدگاز حاصل راباچه حجم هوا مخلوط‌کنیم تادر مجاورت شعله انفجار ماکزیمم باشد . (نهایی ۴۰)

۱۲- از سوختن ۰/۳۳ گرم مادهٔ آلی ۰/۶۶ گرم CO_2 و ۰/۲۷ گرم H_2O تولید می‌شود . درهرمولکول این مادهٔآلی فقط دو اتم اکسیژن وجود دارد . اولا فرمول مولکولی آن را معین کنید ؛ ثانیاً مادهٔ آلی فوق اترسل است . معین کنید چه فرمولهای گسترده‌ای را می‌توان برای آن پیش‌بینی کرد؛ ثالثاً اگر این اترسل را باسود عمل کنیم، نمکی حاصل می‌شودکه جرمش $\frac{41}{44}$ جرم اترسل است. معین کنید نام اترسل ونام اسید والکلی راکه ازواکنش آنها اترسل فوق تولید می‌شود . (نهایی ۴۱)

۱۳- مقدار عناصر درصد گرم یك اسیدآلی به قرار زیر است : کربن ۴۰٪ ، اکسیژن ۵۳/۳۳٪ و ئیدروژن ۶/۶۷٪ . چگالی به حالت بخار آن نسبت به هوا مساوی با ۲/۰۶ است . اولا فرمول گستردهٔ آن را معین کنید؛ ثانیاً اگر ۲۴ گرم ازاسیدفوق‌را اختیارکرده‌وبخواهیم‌ابتداآن‌رابه نمك امونیم وسپس به‌امیدآن اسیدتبدیل کنیم، معین کنید چگونه‌باید عمل‌نمود. فرمولهای واکنشها را بنویسید و وزن امیدی را که می‌توان بدست آورد حساب کنید ، فرض می‌کنیم بازدهٔ عمل ۹۰ درصد باشد؛ ثالثاً چگونه می‌توان امید فوق رابه امین تبدیل‌کرد ؟ (نهایی ۴۲)

۱۴- ۱۲ گرم محلول اسید استیك، ۵۰cc محلول نرمال پتاس راخنثی می‌کند . عیار اسید را معین کنید.

۱۵- ۹/۴ گرم فنل را با مخلوط اسید نیتریك و اسیدسولفوریك عمل کرده‌ایم . راندمان عمل۸۰٪ است. اولاتعیین کنید جرم مادهٔنیترهٔ بدست‌آمده را؛ثانیاً ۰/۲۲۹ گرم این‌ماده راسوزانده‌ایم وگازهای‌بدست‌آمده را ازظروف اسید سولفوریك غلیظ و پتاس عبور داده‌ایم . حجم نیتروژن باقیمانده را حساب کنید . ج : اول ۱۸/۳۲ گرم، دوم $33/6cm^3$

۱۶ - ادرار مریض مبتلا به مرض قند را برای تجزیه به آزمایشگاه فرستاده‌اند. ۱۰cc ادرار درمجاورت فنل فتالئین با ۲cc سود دسینرمال‌قرمز

khosro۱۹۵۲

شده است . ۱۰cc دیگر ادرار در اوره سنج ، ۵cc گاز نیتروژن تولیدکرده است . ۱۰cc دیگر ادرار ، مخلوط ۱۰cc فهلینگ A و ۱۰cc فهلینگ B را بیرنگ‌کرده ومخلوط ۱۰cc فهلینگ A و ۱۰cc فهلینگ B به‌وسیلهٔ ۸cc محلول گلوکز ده در هزار بیرنگ می‌شود . از معلومات بالا اسیدیتهٔ ادرار را (برحسب اسید سولفوریك) وغلظت اوره وقند را حساب کنید .

۱۷ - محلولی از دیمتیلامین وکلورومتیل و کلریدرات منومتیلامین موجود است. این محلول دارای خواص زیر است :

محلول با ۱۰cc اسیدکلریدریك نرمال خنثی می‌شود و چون محلول خنثی شده را تبخیر کنیم، ۲۲/۴cc گازخشك درشرایط متعارفی‌بدست می‌آید وبعلاوه ۱/۴۹ گرم‌گرد خشك نیز درظرف تبخیر باقی می‌ماند .

اولا مقدار سه ماده را تعیین کنید .

ثانیاً اگرگرد مزبوررا باآهك تکلیس کنیم، چندلیتر گازخشك درشرایط متعارفی بدست می‌آید واین‌گازها چندسانتیمترمکعب اسید سولفوریك نرمال را خنثی می‌کند ؟

ثالثاً تمام فرمولها را بنویسید . (ششم طبیعی شهریور ۲۹)

۱۸- ۰/۴۴ گرم یك اسیدآلی با ۲/۵cc محلول سود خنثی می‌شود و ۴cc محلول سود با ۴cc اسید نیتریك به غلظت ۱۲۶ گرم در لیتر خنثی می‌گردد . اسید آلی، یك ظرفیتی است. جرم مولکولی‌آن را تعیین کنید.

از تجزیهٔ ۰/۸۸ گرم اسیدآلی مزبور، ۶۷۲cc درشرایط متعارفی‌گاز کربنیك بدست می‌آید و ۰/۳۶ گرم آب تولید می‌شود . فرمول مولکولی ماده را تعیین کنید وگستردهٔ ایزومرهایش را بکشید .

۱۹- مخلوطی است ازالدئید اتیلیك واسیداستیك. برمخلوط، قطره‌ای فنل‌فتالئین ریخته‌ایم . برای خنثی شدن‌آن ۱۰cc سود دسینرمال لازم است. چون نتیجهٔ عمل را تبخیر ومواد خارج شده را در مایع فهلینگ وارد کنیم ، ۱/۴۴ گرم رسوب قرمز بدست می‌آید . مقدار دو ماده را تعیین کنید. معلوم

khosro۱۹۵۲

کنیدکه در مجاورت اسید سولفوریك، مخلوط مزبورچند cc پرمنگنات نرمال را می‌تواند بیرنگ‌کند .

۲۰ـ از احتراق ۰/۳ گرم مادهٔ‌آلی، ۰/۶۶ گرم CO_2 و۰/۳۶ گرم آب بدست‌آمده است. ازطرف دیگر، محلول‌یك درصدآن درآب در ۰/۳ — درجه منجمد می‌شود . ضریب ثابت رائول ۱۸۵۰ است . تعیین کنید اولا فرمول مولکولی ماده وفرمول‌گستردهٔ تمام ایزومرهای‌آن را . ثانیاً اگر از اکسیداسیون کامل ۰/۳ گرم ماده ، محلول اسیدی بدست‌آید که با ۱۰cc سود نرمال خنثی شود، تعیین‌کنیدکدامیك از فرمولهای‌گسترده با این‌خاصیت تطبیق می‌کند . (نهایی ششم ریاضی)

ج : $CH_3-CHOH-CH_3$

۲۱ ـ از سوزاندن ۰/۳ گرم مادهٔ آلی نیتروژن دار ، ۰/۲۲ گرم CO_2 و ۰/۱۸ گرم آب بدست آمده است . در آزمایش دیگر ، همان مقدارماده را اختیار می‌کنیم وآن‌را باآهك سوددار عمل می‌کنیم. گاز حاصل ۵cc محلول دونرمال اسیدسولفوریك راخنثی می‌کند.درصورتی‌که بدانیم‌اگر ۰/۱۲ گرم ازملح منوکلریدرات‌آن درآب حل شود با نیترات نقره۰/۱۷۸ گرم رسوب کلرور نقره می‌دهد ، فرمول ماده را تعیین کنید . (نهایی)

ج : $CO(NH_2)_2$

۲۲ـ مخلوطی از اسیدکلریدریك واسید فرمیك واسید استیك با ۳۶cc محلول $\frac{1}{4}$ نرمال پتاس خنثی می‌شود. نمکهای حاصل‌را بطور خالص باپتاس تکلیس‌می‌کنیم.گازهای متصاعد (CH_4 و H) درشرایط متعارفی ۱۵۶/۸cc حجم دارند. به‌این مخلوط‌گازی مقدار زیادی اکسیژن اضافه وجرقهٔ الکتریك تولید می‌کنیم . پس از سرد کردن گازهای حاصل ، ۸۸cc گاز می‌ماند که قسمتی ازآن جذب پتاس می‌شود وبقیه‌که ۲۰/۸cc است، جذب فسفر می‌گردد . وزن هریك از ۳ اسید را درمخلوط وحجم اکسیژنی راکه در ابتدا به مخلوط گازی اضافه شده است ، معلوم‌کنید .

ج: $200cm^3$ و HCl ۰/۰۷۳ واسیدفرمیك ۰/۱۸۴ واسیداستیك ۰/۱۸

۲۳ ـ از تجزیهٔ ۰/۷۴ گرم مادهٔ آلی مرکب از کربن و ئیدروژن و اکسیژن ، نتایج زیرحاصل شده است :

CO_2 ۱/۷۶ گرم وآب ۰/۹ گرم . ازطرف دیگر، باآزمایش معلوم شده است که ۵۲۸/۵cc از بخار این ماده در ۱۰۰° حرارت و فشار ۷۵۰ میلیمتر جیوه ، ۱/۸۰ گرم وزن دارد . معین‌کنید : اولا وزن مولکولی و فرمول مولکولی ماده را . ثانیاً همهٔ ایزومرهای‌آن را . ثالثاً درصورتی‌که بدانیم این‌ماده اتراکسید نیست واز اکسیداسیون ۰/۲۰۳۵ گرم آن محلول اسیدی بدست می‌آید که با ۵۵cc پتاس دسینرمال خنثی می‌شود ، معین‌کنید فرمول گستردهٔ مادهٔ مزبور را .

ج : $C_4H_{10}O$

۲۴ـ از تجزیهٔ ۰/۹۰ گرم مادهٔ آلی مرکب از کربن و ئیدروژن و اکسیژن،اضافه وزن لولهٔ‌پتاس ۱/۳۲ گرم واضافه وزن لوله‌های اسید ۰/۵۴ گرم است . آزمایش نشان می‌دهدکه این ماده اسید یك ظرفیتی است ؛ واگر همان مقدار ماده را با سود نرمال عمل کنیم ، ۱۰cc آن راخنثی می‌کند .

معین‌کنید اولا فرمول مولکولی ماده را ، درصورتی‌که بدانیم این‌ماده عامل الکلی نوع اول نیز دارد . ثانیاً فرمول گستردهٔ ایزومرهای آن را بنویسید .

۲۵ـ مادهٔ آلیی مرکب ازکربن ، اکسیژن و ئیدروژن موجود است . m گرم از آن را می‌سوزانیم ؛ ۰/۸۸ گرم CO_2 و۰/۲۷ گرم‌آب می‌دهد. از طرف دیگر ، اگر $\frac{1}{1000}$ مولکول گرم ماده را بسوزانیم، CO_2 حاصل، ۴۰cc آب باریت ۰/۲ نرمال را خنثی می‌کند در صورتی که می‌دانیم این ماده «بی‌اسید» است و نمك نقرهٔ آن را اگر تجزیه کنیم از ۱/۱۶ گرم آن ۰/۷۲ گرم نقرهٔ خالص بدست می‌آید ، معین کنید : اولا وزن مولکولی و ثانیاً وزن مادهٔ مورد تجزیه (m) وثالثاً فرمول‌مولکولی ماده ورابعاً فرمول گستردهٔ ماده را ، در صورتی که می‌دانیم این ماده دارای عامل الکلی نوع سوم نیز هست .

ج : $m=0/67$ و ۱۳۴

۲۶- یك اسید آلی کلردار دارای خواص زیر است :

الف - از تجزیهٔ ۱/۰۸۵ گرم آن ۱/۳۲ گرم CO_2 و ۰/۴۵ گرم آب تولید می‌شود .

ب - ۲/۱۷ گرم اسید چون باسدیم وسود تکلیس شود ونتیجه بامخلوط جوهر شوره و نیترات نقره بجوشد ، ۲/۸۷ گرم رسوب سفید تولیدمی‌کند .

ج - ۱/۰۸۵ گرم اسید ، ۱۰cc سود نرمال را خنثی می‌کند و از مخلوط شدن مقدارمعین اسید با مقادیر متغیر ومختلف سود، بیش ازیك‌نوع نمك بدست نمی‌آید .

اولا فرمول مولکولی ماده راپیداکنید. ثانیاً گستردهٔ تمام ایزومرهای اسیدی اسید مزبور را رسم‌کنید ونام هرفرمول را بنویسید . ثالثاً باتوجه به فرض چهاروجهی کربن ونتایج آن، تعیین‌کنیدکه هرفرمول گسترده نظیرباچند مادهٔ متفاوت است واین تفاوت ازچه قراراست . (شهریور ۲۹ ریاضی)

۲۷- شرابی که دارای ۱۲۰cc الکل در لیتر است ، تبدیل به سرکه می‌شود . اولا حساب کنید منتهای غلظتی را که دارا خواهد بود (به ازای وزن اسید درلیتر). ثانیاً به چه طریقی‌ازسرکهٔ حاصل‌می‌توان متان تهیه‌کرد؟ حجم متان‌که ازیك لیترسرکه بدست می‌آید در $15^{\circ}C$ و ۶۶۰ میلیمتر جیوه فشار چقدرخواهد بود؟ وزن یك سانتیمترمکعب‌الکل ۰/۷۹۵ گرم می‌باشد. ثالثاً اگربرای اکسیداسیون الکل مذکورجهت تبدیل به سرکه محلول نرمال پرمنگنات پتاسیم بکار بریم ، چه حجمی از محلول اخیربرای یك لیتر شراب لازم خواهد بود ؟ (خرداد ۲۸ طبیعی)

۲۸- اگر ۱/۸۴ گرم از یك مادهٔ آلی مرکب از C و H و O را در ۱۰۰ گرم‌آب حل کنیم ، نزول نقطهٔ انجماد حلال همان قدرخواهد بود که ۰/۹۲ گرم الکل اتیلیك را درهمین مقدارآب حل کنیم . از طرف دیگر از تجزیهٔ ۰/۴۶ گرم ازهمین ماده ، ۰/۶۶ گرم CO_2 و ۰/۳۶ گرم‌آب تولید می‌شود . بالاخره یك گرم از این ماده با ۱/۹۶ گرم اسید استیك تولید یك

khosro۱۹۵۲

استر خنثی می‌نماید . تعیین کنید : اولا وزن مولکولی این ماده را . ثانیاً فرمول مولکولی‌این ماده را. ثالثاً فرمول گستردهٔ ماده وفرمول استرتشکیل شده را . (خرداد ۲۹ ریاضی)

ج : $C_3H_5(OH)_3$

۲۹- ۱/۵۶۵ گرم ازاسیدآلی کلردار یك ظرفیتی دراثر ۱۰cc محلول نرمال سود خنثی می‌شود . ۳/۱۳ گرم از این اسید را با سدیم عمل نموده با اسیدنیتریك می‌جوشانیم وسپس نیترات نقرهٔ زیاد می‌افزاییم ؛ ۲/۸۷ گرم رسوب حاصل می‌شود . از سوختن ۱/۵۶۵ گرم از این اسید ، ۳/۰۸گرم گاز کربنیك و ۰/۴۵ گرم‌آب بدست آمده است. فرمول این اسید رامعلوم کنید وفرمول ایزومرهای مختلف آن رابنویسید . (خرداد ۲۸ ریاضی)

ج : $C_6H_4ClCOOH$

۳۰- محلولی از مخلوط یك الدئید یك عاملی (یك ظرفیتی) و اسیدش موجود است. به وسیلهٔ آزمایش ، نتایج زیر بدست‌آمده است :

الف - ۱۰۰cc از این محلول با ۲۰cc سود دسینرمال خنثی شده است، واز تبخیر محلول خنثی شدهٔ حاصل ۱/۰۶ گرم الدئید خالص بدست آمده است .

ب- ۷cc ازمحلول الدئید، پس‌از خنثی‌شدن می‌تواند محلول‌حاصل از مخلوط شدن ۱۰cc محلول‌فهلینگ A و۱۰cc محلول‌فهلینگ B را بیرنگ کند (فهلینگ A درهرلیتر ۳۵ گرم سولفات متبلور دارد $CuSO_4.5H_2O$)

ج - از احتراق کامل ۱/۰۶ گرم الدئید مزبور ، ۳/۰۸ گرم گاز کربنیك و ۰/۵۴ گرم‌آب بدست می‌آید .

اولا فرمول تمام اعمال شیمیایی انجام شده را بنویسید.

ثانیاً فرمول الدئید واسیدش را پیدا کنید .

ثالثاً غلظت دو ماده را تعیین کنید . (خرداد ۲۷ طبیعی)

ج : C_6H_5CHO

khosro۱۹۵۲

۳۱- محلولی از نمك طعام و اوره ویك اسید موجود است. باآن این سه آزمایش را انجام می‌دهیم :

الف - ۱۰cc آن را باسود نرمال خنثی می‌کنیم ؛ ۲cc سود مصرف می‌شود .

ب - ۱۰cc دیگر را خنثی می‌کنیم وسپس چند قطره محلول کرومات پتاسیم افزوده وازبورت،قطره‌قطره محلول دسینرمال نیترات نقره می‌افزاییم. پس‌ازریختن ۱۰cc محلول نیترات‌نقره‌مزبور،رنگ قرمزآجری ظاهرمی‌شود.

ج - ۱۰cc دیگر محلول را با هیپوبرمیت سدیم وسود در اوره سنج وارد می‌کنیم . در آخر آزمایش ، سطح جیوهٔ داخل سرپوش مدرج ۱۰cm ازسطح جیوهٔ طشتك بالاتر وحجم‌گاز در زیرسرپوش ۱۵cc ودرجهٔ حرارتش ۲۷/۳ و فشار جو ۷۶ سانتیمتر جیوه است. غلظت نمك و اوره و نرمالیتهٔ اسید را حساب کنید . (شهریور ۲۷ طبیعی)

۳۲- ازاحتراق ۰/۵۴ گرم مادهٔ‌آلی نیتروژن‌دار؛اضافه وزن لوله‌های پتاس ۱/۳۲ گرم واضافه وزن ظروف پلاتین‌آغشته به اسیدسولفوریك ۰/۳۶ گرم می‌شود. همان وزن ازمادهٔ‌آلی را درمجاورت‌آهك سوددار حرارت داده وگاز حاصل را وارد ۲۰cc محلول اسید سولفوریك نرمال می‌کنیم . بعداز پایان عمل، دوقطره فنل فتالئین به‌محلول اسیداضافه می‌کنیم.اسید سولفوریك باقیمانده‌را بامحلول KOH نرمال خنثی می‌نماییم. برای اینکه رنگ قرمز درمحلول‌پیدا شود، ۱۰cc ازمحلول پتاس مصرف می‌شود . چگالی به‌حالت بخار این مادهٔ‌آلی نسبت به‌هوا ۳/۷۲ است . فرمول مولکولی مادهٔ آلی را تعیین‌کنید، واز طرف دیگر، یك مولکول مادهٔ مذکور با دو مولکول HCl خنثی می‌شود . مطلوب است فرمول‌گستردهٔ آن . (شهریور ۲۷ طبیعی)

ج : $C_6H_4(NH_2)_2$

۳۳- ۱۰cc محلول اسیداکسالیك واسیداستیك به‌وسیلهٔ ۳cc محلول

نرمال سود خنثی‌می‌شود. ۱۰۰cc ازهمان محلول بامقدار زیادی‌کلرورکلسیم تولید رسوب اکسالات می‌کندکه به حالت خشك و بی آب ۱/۲۸ گرم وزن دارد. اولا وزن هرکدام از اسیدهارا دریك لیتر محلول تعیین‌کنید. ثانیاً همان مقدار اسیداکسالیك موجود در $100cm^3$ رابه‌حال خشك با اسیدسولفوریك غلیظ گرم می‌کنیم وگاز حاصل را ازلوله‌ای‌که به حرارت قرمز ، سرخ شده ومحتوی اکسید سیاه مس است ، عبور می‌دهیم . حجم‌گاز حاصل را در صفر درجه وفشار متعارفی (۷۶) حساب کنید وفرمول عملیات رابنویسید .

(شهریور ۲۸ طبیعی)

۳۴- یك مادهٔ‌آلی مایع وخالص را تجزیه می‌کنیم . ازاحتراق ۰/۵۰ گرم‌آن ، ۱/۴۱۹ گرم CO_2 و ۰/۳۳۹ گرم آب بدست می‌آید . از طرف دیگر ۰/۴۶۵ گرم از مادهٔ مزبور را باآهك سوددار تکلیس می‌کنیم وجریان ئیدروژن از روی‌آن عبور می‌دهیم و گاز حاصل را در ۲۰cc محلول اسید- سولفوریك وارد می‌کنیم . مشاهده می‌شودکه برای خنثی شدن بقیهٔ محلول، ۵cc از محلول نیم نرمال پتاس لازم می‌شود ؛ در صورتی که می‌دانیم فعلا برای خنثی کردن همین محلول اسید سولفوریك فقط ۱۵cc محلول پتاس مزبورلازم است، فرمول مولکولی‌ماده وغلظت اسیدسولفوریك راتعیین‌کنید چگالی بخار مادهٔ مزبور نسبت به هوا ۳/۲۱ است . (خرداد ۲۹ طبیعی)

ج : $C_6H_5NH_2$

۳۵- ۷۹ گرم‌استات‌کلسیم رادرقرعی‌کاملا حرارت می‌دهند.معین‌کنید:

اولا چه مادهٔ آلیی متصاعد می‌شود ومقدارآن چقدراست .

ثانیاً اگر روی مادهٔ آلی حاصل ، جریانی از کلروارد کنند بطوری‌که فقط دو اتم‌کلر در روی‌کربن آن استخلاف شود و بعد این ماده حاصل را با محلول KOH عمل‌نموده سپس‌اکسیدنمایند، چه ماده‌ای‌بدست خواهدآمد؟

ثالثاً- اگرهمان ۷۹ گرم استات‌کلسیم خشك را تکلیس‌کرده با PCl_5 عمل‌کنند ، چه ماده‌ای بدست خواهدآمد ومقدارش چقدر است ؟

رابعاً بالاخره اگر همان ۷۹ گرم استات کلسیم را براسید سولفوریك اثر دهند پس از ختم عمل، جریانی ازکلر روی اسید حاصل اثردهند بطوری

khosro۱۹۵۲

که تمام ئیدروژن رادیکال اسید با Cl استخلاف گردد ، چه ماده‌ای بدست خواهد آمد ؟ و اگر مادهٔ بدست‌آمده را با KOH عمل نمایند ، مادهٔ آلی جدیدی تولید می‌شود؛ مقدارآن چقدراست؟ (خرداد ۳۰ طبیعی)

۳۶- ۱/۲۹۵ گرم ازمنوکلریدرات یك مادهٔ آلی‌را درآب حل کرده و بانیترات نقره عمل می‌نماییم. درنتیجه مقدار ۱/۴۳۵ گرم رسوب‌کلرور نقره بدست می‌آید . ازطرف دیگر، ۱/۸۶ گرم مادهٔآلی اولیه را تجزیه نمودیم، در نتیجه ۵/۲۸ گرم CO_2 و ۱/۲۶ گرم‌آب ودرآزمایش دیگر ۰/۳۴ گرم امونیاك تولید شد. معین‌کنید :

اولا فرمول مولکولی ووزن مولکولی وترکیب وشکل ساختمانی این ماده را .

ثانیاً چگونه می‌توان این مادهٔ آلی را تهیه‌کرد؟

ثالثاً ازعمل این‌ماده بامحلول سولفات مس‌چه ماده‌ای‌تولید می‌گردد؟

(خرداد ۲۰ ریاضی)

ج : $C_6H_5NH_2$

۳۷- از تجزیهٔ ۰/۸۷ گرم مادهٔ آلی مرکب از کربن و ئیدروژن و اکسیژن ، اضافه وزن لوله های اسید سولفوریك ۰/۸۱ گرم و اضافه وزن لوله‌های پتاس ۱/۹۸ گرم می‌گردد . چگالی به حالت بخار ماده نسبت به هوا مساوی ۲ است . تعیین‌کنید :

اولا فرمول مولکولی ماده را .

ثانیاً درصورتی‌که بدانیم این‌ماده‌برنیترات نقرهٔ امونیاکی ومایع فهلینگ اثر دارد وآنها را احیا می‌کند، فرمول‌گستردهٔ ماده رابنویسید .

ثالثاً همان مقدار از ماده را مجدداً اختیار کرده باپنتاکلرور فسفرعمل می‌کنیم . وزن مادهٔآلی‌بدست‌آمده را حساب‌کنید وگستردهٔ تمام ایزومرهای مادهٔآلی اخیر را بنویسید ونام شیمیایی‌آنها را ذکرکنید واثرمحلول پتاس را برایزومری‌که دارای کربن نامتقارن است شرح دهید .

ج : C_2H_5CHO

۳۸- از تجزیهٔ $\frac{1}{100}$ مولکول‌گرم از یك مادهٔآلی مرکب از C و H و Br، $\frac{1}{40}$ مولکول‌گرم آب و ۱/۳۴۴ لیتر CO_2 بدست‌آمده است .

در آزمایش دیگر، برم همان مادهٔ آلی رابه صورت برمورسدیم تبدیل کرده وبرآن نیترات‌نقره می‌ریزند. وزن رسوب حاصل ۱/۸۸ گرم‌می‌گردد. اولا وزن مادهٔ آلی ونام آن را تعیین کنید . ثانیاً اگربخواهیم ازهمان مقدار مادهٔ آلی، تولوئن تهیه‌کنیم، چگونه باید عمل‌کرد وچه مقدارتولوئن بدست می‌آید؟ ثالثاً تولوئن بدست‌آمده را به حالت جوش با کلر عمل می‌کنیم و ترکیب منوکلرهٔ حاصل را با پتاس عمل می‌نماییم . معین کنید اگر نتیجه را اکسیدکنیم ، چندگرم اسید بدست می‌آید . رابعاً $\frac{1}{10}$ مولکول‌گرم دیگر از مادهٔ اولیه را با برموراتیل درمجاورت سدیم عمل می‌کنیم. وزن مادهٔ حاصل را بدست‌آورید و ایزومرهای‌آن را بکشید ونام هریك ازآنها را ذکرکنید .

ج : C_6H_5Br

۳۹- از تجزیهٔ ۱/۱۸ گرم مادهٔ آلی نیتروژن دار ، اضافه وزن لولهٔ پتاس ۱/۷۶ گرم و اضافه وزن لولهٔ اسید سولفوریك ۰/۹ گرم می‌شود و ۲۲۴cc گاز نیتروژن در شرایط متعارفی نیز بدست می‌آید .

از طرف دیگر، محلول۱ درصدآن درآب در۰/۳۱۳ — درجه منجمد می‌شود . معین کنید :

اولا فرمول مولکولی ماده را (ضریب ثابت رائول ۱۸۵۰ است) .

ثانیاً ماده‌ای به فرمول C_2H_5NO موجود است درصورتی‌که بدانیم این‌ماده امید است، فرمول گستردهٔآن را بنویسید .

ثالثاً محلولی ازامیدرا اختیارمی‌کنند وآن را باسود می‌جوشانند وگاز حاصل را در ۱۰۰cc محلول نرمال اسیدسولفوریك وارد می‌کنند. قسمتی‌از اسید سولفوریك را خنثی می‌کند . برای خنثی‌کردن باقیماندهٔ اسید، یك گرم سود لازم است . معین‌کنید مقدار امید را . (طبیعی خرداد ۳۱)

khosro۱۹۵۲

۴۰ ـ محلولی از اسیدکلریدریك واسیداستیك موجود است. ۱۰cc از آن با ۸cc محلول نرمال سود خنثی می‌شود . نمکهای حاصل را به حالت خشك باآهك سوددار تکلیس می‌کنند . گازی متصاعد می‌شود که آن را با مقدار زیادی اکسیژن مخلوط نموده ودر آن جرقهٔ الکتریك تولید می‌کنند . پس‌ازخاتمهٔ واکنش وسردکردن،گازها را ازظرف پتاس‌عبورمی‌دهند ۶۷/۲cc از حجم‌آنها کاسته می‌شود. ازاین‌آزمایشها غلظت هردو اسید را در محلول حساب کنید . (ریاضی خرداد ۳۱)

۴۱ـ از تجزیهٔ ۱/۴۸ گرم مادهٔ آلی مرکب از C و O و H، اضافه وزن لولهٔ پتاس ۳/۵۱ گرم واضافه وزن لولهٔ اسیدسولفوریك ۱/۸۲۵ گرم است. چگالی به حالت بخارماده نسبت به هوا ۲/۵۵ است. معین‌کنید :

اولا فرمول مولکولی ماده را .

ثانیاً درصورتی‌که بدانیم این‌ماده الکل‌نوع سوم است، فرمول‌گستردهٔ آن را تعیین‌کنید .

ثالثاً تعیین‌کنید ازاکسیداسیون‌همان مقدار الکل‌نوع اول ودوم ایزومر آن، چندگرم اسید بدست می‌آید ونام هریك از اسیدها را ذکرکنید، وحساب کنید هریك باچند cc سود ۰/۸ نرمال خنثی می‌شود .

(ریاضی‌شهریور ۳۱)

۴۲ـ از تجزیهٔ ۰/۳۲۷گرم از یك اسیدآلی‌کلردار یك ظرفیتی، اضافه وزن لوله‌های پتاس ۰/۱۷۶ گرم واضافه وزن لوله‌های اسید سولفوریك ۰/۰۱۸ گرم شده است . در آزمایش دیگر ، همان مقدار از ماده را اختیار کرده با سدیم تکلیس می‌کنند ؛ سپس با اسید نیتریك جوشانده نیترات نقره می‌افزایند؛ وزن رسوب حاصل ۰/۸۶۱ گرم می‌شود . درصورتی که بدانیم محلولی از این اسید با ۸cc پتاس نیم‌نرمال‌خنثی می‌شود ونمك پتاس بدست آمده ، ۰/۸۰۶ گرم وزن دارد، معین‌کنید :

اولا فرمول‌گستردهٔ مادهٔ‌آلی را .

ثانیاً اگر حجم محلول اسید در آزمایش اخیر مساوی ۱۰cc باشد ، نرمالیته وغلظت مولکولی اسید را حساب‌کنید .

ثالثاً نمك پتاسیم را باپتاس‌تکلیس می‌کنند. وزن مادهٔ آلی‌بدست‌آمده را حساب‌کنید (جرم مولکولی را اگر نتوانستید حساب‌کنید ۱۶۳/۵ محسوب دارید) . (طبیعی شهریور ۳۱)

۴۳ـ از تجزیهٔ ۰/۴۴ گرم از یک مادهٔ آلی ، اضافه وزن لوله‌های اسیدسولفوریک ۰/۳۶گرم واضافه‌وزن لوله‌های‌پتاس ۰/۸۸گرم شده‌است.

اولا فرمول سادهٔ ماده را بدست آورید .

ثانیاً درصورتی‌که بدانیم از حل‌کردن ۱/۲ گرم ماده در۱۰۰گرم‌آب نقطهٔ انجماد آب ۰/۴۸ — درجه می‌گردد ، فرمول مولکولی ماده راتعیین کنید . ضریب ثابت رائول ۱۸۰۰ فرض می‌شود .

ثالثاً درصورتی‌که بدانیم این ماده الدئید است ، فرمول‌گستردهٔ آن را بکشید .

رابعاً ۰/۴۴گرم ماده را اختیار می‌کنیم ودرمجاورت اسیدسولفوریك با بیکرومات پتاسیم دسینرمال آن را اکسید می‌کنیم . چند cc بیکرومات مصرف می‌شود ؟

خامساً اگر درمجاورت چند قطره اسید سولفوریک ، سه مولکول آن پولیمریزه شود ، چه ماده‌ای بدست می‌آید؟ فرمول‌گستردهٔ آن را رسم‌کنید.

(ریاضی خرداد ۳۳)

۴۴ـ از تجزیهٔ ۰/۱۴۵ گرم یك مادهٔ آلی مرکب از C و O و H، اضافه وزن لوله‌های پتاس ۰/۳۳گرم واضافه وزن لوله‌های اسیدسولفوریك ۰/۱۳۵ گرم شده است .

اولا معین‌کنید ترکیب صد قسمتی‌آن را .

ثانیاً اگر ۰/۲۹گرم ازاین مادهٔ‌آلی‌را دردستگاه میرقرار دهیم، هوایی هم حجم خود را جابجا می‌کند که در شرایط متعارفی حجم‌آن برابر ۱۱۲cc است . معین‌کنید فرمول مولکولی ماده را .

khosro۱۹۵۲

ثالثاً درصورتی که بدانیم این ماده ستن است، فرمول گستردهٔ آن را بنویسید.
رابعاً طرز تهیهٔ این ماده را بیان کنید .
خامساً اثر ئیدروژن واکسیژن اکسیدکننده‌ها را روی آن بنویسید .
(ریاضی شهریور ۳۳)

۴۵- یك مولکول گرم ازیك مادهٔ آلی نیتروژن‌دار بایك مولکول گرم اسیدکلریدریك خنثی می‌شود . دریك آزمایش ، ۵۰cc از محلول ۱۱/۸ گرم در لیتر این مادهٔ آلی درآب با ۲۰cc اسیدکلریدریك نیم‌نرمال خنثی می‌شود و از سوختن ۰/۲۳۶ گرم مادهٔ آلی، ۰/۵۲۸ گرم CO_2 و ۰/۳۲۴ گرم آب و ۴۴/۸cc نیتروژن در شرایط متعارفی تولید می‌شود .
اولا فرمول مولکولی ماده و فرمول گستردهٔ تمام ایزومرهای آن را بنویسید .
ثانیاً درصورتی که بدانیم این ماده امین نوع سوم است، فرمول گستردهٔ آن را بنویسید ونام آن را ذکر کنید .
ثالثاً $\frac{1}{10}$ مولکول گرم ازاین مادهٔ آلی را اختیار نموده وآن را با محلول سولفات آهن دوظرفیتی عمل می‌کنیم. وزن رسوب حاصل را پیداکنید وفرمول گستردهٔ مادهٔ محلول بدست آمده رابنویسید .
رابعاً اگر به جای سولفات آهن ، محلول کلرورآلومینیم اختیار کنیم، فرمول واکنش را بنویسید ووزن رسوب حاصل را تعیین کنید (اگرنتوانستید جرم مولکولی را حساب کنید، آن را ۵۹ بگیرید) . (طبیعی خرداد ۳۳)

۴۶- از حل یك گرم از یك الدئید سیر شدهٔ یك ظرفیتی (یك عاملی) در صدگرم آب ، نزول نقطهٔ انجمادی برابر ۰/۳۲ درجه حاصل می‌شود . معلوم کنید :
الف - فرمول الدئید ونام آن را .
ب - ۰/۲۹ گرم از این الدئید ، چند سانتیمتر مکعب مایع فهلینگ (۳۵ گرم سولفات مس متبلور در لیتر) را بیرنگ می‌کند. ضریب ثابت رائول ۱۸۵۰ و آب تبلور سولفات مس پنج مولکول است . (طبیعی و ریاضی ۴۳)

۴۷- مخلوطی ازگازهای متان واتیلن را با اکسیژن کافی درآب سنجی واردکرده جرقهٔ الکتریك برقرار می‌کنیم؛ عمل احتراق کامل می‌شود. حاصل احتراق را از لوله های محتوی اسید سولفوریك غلیظ و پتاس می‌گذرانیم . اضافه وزن لوله‌های اسید ۰/۷۲ گرم واضافه وزن لوله‌های پتاس ۱/۳۲ گرم می‌شود. معلوم کنید نسبت درصد حجمی هریك ازدوگازمتان واتیلن رادرمخلوط.

۴۸- معلوم کنید : الف - برای تهیهٔ ۲۵ لیترشراب به درجهٔ الکلی ۹ چه حجم محلول پنج گرم درلیترگلوکز لازم است .
ب - درنتیجهٔ تبدیل ۲۵ لیتر شراب فوق به سرکه، چه مقدار اسید استیك خالص می‌توان بدست آورد ؟
وزن مخصوص الکل ۰/۸ = D . (طبیعی وریاضی متفرقهٔ ۴۳)

۴۹- ترکیب درصد یك مادهٔ آلی نیتروژن‌دار به قرار زیر است :
کربن ۵۳/۳۳ گرم، ئیدروژن ۱۵/۵۵ گرم، نیتروژن ۳۱/۱۲ گرم.
از تأثیر ۰/۸۱۵ گرم منوکلریدرات این مادهٔ آلی برنیترات نقره ، ۱/۴۳۵ گرم رسوب حاصل می‌شود. معلوم کنید فرمول مولکولی مادهٔ آلی وفرمول گستردهٔ ایزومرهای آن را . (طبیعی و ریاضی متفرقهٔ ۴۳)

۵۰- مخلوطی ازاسیدکلریدریك واسید فرمیك به‌وسیلهٔ بیست سانتیمتر مکعب محلول نرمال سودسوزآور خنثی می‌شود. نمکهای حاصل رابه حالت خلوص باسود تکلیس می‌کنیم . ۲۲۴ سانتیمتر مکعب گاز درشرایط متعارفی بدست می‌آید . معلوم کنید وزن هریك از دو اسید را در مخلوط فوق .
(طبیعی ۴۴)

۵۱- از تجزیهٔ ۱/۱۸ گرم ازیك مادهٔ آلی نیتروژن دار، ۱/۶۲ گرم آب و ۱۳۴۴ سانتیمتر مکعب گازکربنیك و ۲۲۴ سانتیمتر مکعب نیتروژن در شرایط متعارفی بدست می‌آید . از طرف دیگر ، ۱/۱۸ گرم از این مادهٔ آلی را در ۱۰۰ گرم آب حل می‌کنیم ؛ نزول نقطهٔ انجماد ۰/۳۷ درجه

khosro۱۹۵۲

می‌شود ، در صورتی‌که اگر یك دهم مولکول گرم از یك مادهٔ غیر مشخص راکه یونیزه نمی‌شود درهزارگرم آب حل‌کنیم، نزول نقطهٔ انجماد ۰/۱۸۵ درجه می‌گردد . فرمول مولکولی ماده و فرمول گستردهٔ تمام ایزومرهای آن را بنویسید . (طبیعی ۴۴)

۵۲- بیست سانتیمتر مکعب از یك محلول استامید را با مقداری‌کافی سود سوزآور حرارت داده‌ایم. گاز حاصل را درصد سانتیمتر مکعب محلول دسینرمال اسید سولفوریك وارد کرده‌ایم ؛ مشاهده‌گردیدکه برای خنثی شدن کامل اسید، باید پنج سانتیمترمکعب محلول نیم‌نرمال‌سود سوزآورنیزاضافه کنیم. معلوم‌کنید مقدار استامید رادریك لیترمحلول فوق . (ریاضی ۴۴)

۵۳ - از تجزیهٔ ۲/۲۶ گرم از یك مادهٔ آلی که در هر مولکول دو اتم کلردارد ، ۱/۰۸ گرم‌آب و ۱/۳۴۴ لیترگازکربنیك در شرایط متعارفی بدست آمده است . از طرف دیگر ، همان مقدار مادهٔ آلی را با سدیم تکلیس کرده و در مجاورت اسید نیتریك با نیترات نقره عمل کرده‌ایم ؛ ۵/۷۴ گرم رسوب حاصل‌شده است. فرمول‌مولکولی ماده ونام‌آن وفرمول‌گستردهٔ تمام ایزومرهای آن را بنویسید ، و اثر پتاس را برایزومری‌که دارای‌کربن غیر-متقارن (کربن بی‌تقارن) است ، بنویسید . (ریاضی ۴۴)

۵۴- ۰/۸۴ گرم ازیك ئیدروکربور اتیلنی (متشابه‌الترکیب با اتیلن) با ۳/۲ گرم برم سیر می‌شود. فرمول مولکولی ئیدروکربور را تعیین‌کنید. (طبیعی ۴۵)

۵۵- ئیدروکربور گازی شکل ۸۰ درصدکربن دارد وچگالی‌آن نسبت به‌ئیدروژن مساوی با ۱۵است. فرمول مولکولی ئیدروکربور راتعیین‌کنید. (طبیعی ۴۵)

۵۶- ۱/۷۵ گرم مادهٔ آلی نیتروژن‌دار راتجزیه‌کردیم وگاز امونیاك تشکیل شده را در۱۰۰ سانتیمتر مکعب محلول اسید سولفوریك ۲۹/۴ گرم درلیتر وارد نمودیم. زیادی اسید به‌وسیلهٔ ۵۰ سانتیمترمکعب محلول ۰/۸ نرمال سود سوزآور خنثی شد. جرم نیتروژن موجود در ۱۰۰ گرم مادهٔ آلی راحساب‌کنید . (ریاضی ۴۵)

۵۷- ساده‌ترین فرمول یك ئیدروکربور گازی شکل، CH_2 وجرم یك لیترآن درشرایط متعارفی، ۲/۵ گرم است. فرمول مولکولی ئیدروکربور را تعیین‌کنید . (ریاضی ۴۵)

۵۸- مخلوط‌گازی شکل قابل احتراقی از $10cm^3$ ازیك ئیدروکربور و $70cm^3$ اکسیژن تشکیل شده است . پس‌از احتراق مخلوط و سرد کردن مواد حاصل ، $45cm^3$ گاز بدست می‌آید که $\frac{8}{9}$ آن قابل جذب پتاس وبقیه قابل جذب فسفر است . حجم گازها در شرایط متساوی (دما وفشار) اندازه-گیری شده است .

۱- فرمول مولکولی ئیدروکربور را بدست‌آورید .

۲- چگالی گاز را بطور تقریب نسبت به هوا حساب‌کنید .

۳- فرمولهای گستردهٔ ایزومرهای مختلف‌آن را بنویسید .

ج : C_4H_{10} (رشتهٔ علوم تجربی - لیون)

۵۹- مخلوطی‌است‌از متان، اتیلن وئیدروژن به حجم $40cm^3$. این مخلوط راهمراه با $130cm^3$ اکسیژن درآب‌سنجی وارد می‌کنیم. پس‌ازایجاد جرقهٔ برق درآب‌سنج وسردکردن محصول،حجم‌گاز باقیمانده $94cm^3$ است که $56cm^3$ آن قابل جذب پتاس وبقیه قابل جذب فسفر است .

۱- معادلات سوختن‌را بنویسید. ۲- ترکیب‌مخلوط اولیه راپیداکنید. (رشتهٔ ریاضی - پواتیه)

ج : ئیدروژن $8cm^3$ ، متان $8cm^3$ ، اتیلن $24cm^3$

۶۰- از احتراق ۰/۲۴۴ گرم مادهٔ آلی‌که مرکب ازکربن، ئیدروژن و اکسیژن است ، ۰/۵۸۱ گرم انیدریدکربنیك و ۰/۲۹۷ گرم آب بدست آمده است . ازطرف دیگر ، آزمایش نشان می‌دهد که چگالی بخار این ماده نسبت به‌هوا بین ۲/۱ و ۲/۶ است. معین‌کنید :

khosro۱۹۵۲

۱- فرمول مولکولی ماده را ؛ ۲- نام وفرمول گستردهٔ تمام ایزومرهای آن را . ج : $C_4H_{10}O$ (رشتهٔ ریاضی - پاریس)

۶۱ - مخلوطی است از الکل اتیلیك و الکل متیلیك . در صورتی که بدانیم چگالی به حالت بخار این مخلوط نسبت به ئیدروژن برابر ۱۹/۵ می‌باشد ، معین کنید : اولا به چه نسبت مولکولی این دو الکل مخلوط می‌باشند . ثانیاً مقداری از این مخلوط را اختیارکرده وبا اکسیژن می‌سوزانیم. جرم انیدریدکربنیك حاصل برابر ۰/۲۶۴ گرم می‌گردد ؛ جرم هریك از دو الکل را دراین مقدار از مخلوط حساب کنید . ثالثاً اگرهمین مقدار ازمخلوط دو الکل را مجدداً اختیار کرده و آنها را اکسید کنیم تا به اسیدهای مربوط تبدیل گردند ، معین کنید اسیدهای حاصل روی هم رفته باچه حجم سود نیم نرمال خنثی می‌شوند . (کنکور دانشگاه صنعتی آریامهر ۴۵)

۶۲- از تجزیهٔ مادهٔ آلی معلوم شده است که در آن ۲۴/۲۴ در صد کربن ، ۴/۰۵ درصد ئیدروژن و ۷۱/۷۱ درصد کلر موجود است . الف - فرمول سادهٔ ماده را تعیین کنید . ب - چگالی به حالت بخار ماده نسبت به هوا ۳/۴۲ است؛جرم مولکولی‌وفرمول مولکولی‌آن راتعیین‌کنید وگستردهٔ کلیهٔ ایزومرهای‌آن‌را رسم‌کنید و نام هریك را بنویسید. ج-معادلهٔ شیمیایی اثر هریك از ایزومرها را بر محلول پتاس بنویسید و نام هر یك از موادآلی تولید شده را ذکر کنید . (طبیعی ۴۶)

۶۳- از گرم کردن ۳ گرم الکل یك ظرفیتی سیرشدهٔ غیر حلقوی با اسیدسولفوریك غلیظ ، ۰/۸۴ لیتردرشرایط متعارفی ئیدروکربور گازی‌شکل تولید شده است . راندمان عمل ۷۵ درصد است . معادلهٔ‌کلی تبدیل الکل را بـه ئیدروکربور بنویسید و جرم مولکولی و فرمول مولکولی الکل را تعیین کنید . (ریاضی ۴۶)

۶۴ - برای تعیین فرمول مولکولی یك ئیدروکربور گازی شکل ، ۵ سانتیمترمکعب‌آن را با۱۲ سانتیمترمکعب اکسیژن درآب سنج واردکردیم وجرقه زدیم؛ پس از مایع‌کردن بخارآب تولید شده ، ۷ سانتیمتر مکعب‌گاز

باقی ماند که ۵ سانتیمتر مکعب آن به وسیلهٔ محلول پتاس و بقیه به وسیلهٔ فسفرجذب‌شد. اندازه‌گیریهادرشرایط یکسان حرارت وفشارصورت گرفته است. معادلهٔ‌کلی سوختن ئیدروکربور را بنویسید وفرمول مولکولی‌ان را تعیین کنید . (ریاضی ۴۶)

۶۵ - مخلوطی گازی شکل ، با حجم مساوی از پروپان و بوتان (پروپیلن) در اختیار داریم . اولا محاسبه‌کنید که برای احتراق‌کامل یك لیتر از مخلوط چه حجمی هوا لازم است ($\frac{۱}{۵}$ حجم هوا را اکسیژن بگیرید) . ثانیاً تعیین کنید که برای ئیدروژناسیون یك لیتر مخلوط ، چه حجمی گاز ئیدروژن لازم است. ثالثاً چگالی مخلوط رانسبت به‌گاز ئیدروژن تعیین‌کنید (حجم‌گازها تحت شرایط یکسان منظورشده است) . (شهریور ۴۶ ریاضی)

۶۶- الدئیدی است به فرمول $R-CHO$ با بنیان سیرشدهٔ زنجیری (متشابه‌التر‌کیب‌باالدئیداستیك). ازاکسیداسیون‌این‌الدئیداسیدی‌حاصل‌می‌شود که چون اسید حاصل را تحت اثر پنتاکلرور فسفر قرار دهیم ، دراین واکنش، ترکیب‌آلی‌کلرداری‌نتیجه می‌گرددکه در۱/۸۵گرم‌آن ۰/۷۱ گرم‌کلرتمرکز دارد. واکنشهارابنویسید. الدئید واسید مربوط رامشخص‌کنید ونام علمی‌آنها را بگویید . (شهریور ۴۶ ریاضی)

۶۷- از سوختن ۳/۵ گرم از یك ئیدروکربور گازی شکل ۱۱ گرم انیدریدکربنیك تشکیل شده است . جرم یك لیتر این ئیدروکربور در شرایط متعارفی ۱/۲۵گرم است. فرمول مولکولی ئیدروکربور را تعیین‌کنید . (شهریور ۴۶ طبیعی)

۶۸- مقداری ازیك ئیدروکربور را ازلولهٔ محتوی اکسید مس‌گداخته عبورمی‌دهیم وگازهای احتراق را ازلوله‌های‌کلرورکلسیم وپتاس‌می‌گذرانیم. به وزن‌لوله‌ها بترتیب ۰/۹ و ۲/۲گرم اضافه می‌شود بادرنظرگرفتن اینکه وزن این ئیدروکربور درمجاورت ئیدروژن وکاتالیزور $\frac{۴۵}{۴۲}$ وزن‌اولیه‌اش می‌رسید ، مطلوب است :

۱- فرمول ئیدروکربور .

khosro۱۹۵۲

۲ـ مادهٔ حاصل از ترکیب این ئیدروکربور و آب با ذکر کاتالیزور و فرمولهای مربوطه .

۳ـ اگر ۲/۳ گرم ازمادهٔ حاصل‌را تبدیل به‌اسیدنماییم باذکرفرمولهای مربوطه معین کنید چند سانتیمتر مکعب سود ۲ نرمال برای خنثی کردن این اسید لازم است . (دانشگاه صنعتی آریامهر ۴۶)

۶۹ـ یك ترکیب آلی به فرمول $C_nH_{2n}O_n$ مفروض است که ۴۰ درصد وزن آن را کربن تشکیل می‌دهد . فرمول مولکولی ترکیب آلی را بدست‌آورید . ترکیب مورد نظر ازگروه اسید ـ الکلهاست ؛ چه‌گسترده‌هایی برای‌آن می‌توان نوشت ونام شیمیایی‌آنها چیست؟ توضیح دهیدکه با هریك از آنها چند نوع منطبق است . (خرداد ۴۷ ریاضی)

۷۰ـ ازسوختن ۱۵۶/۸ سانتیمتر مکعب (درشرایط متعارفی) ئیدروـ کربورگازی شکل ۶۲۷/۲ سانتیمترمکعب (درشرایط متعارفی)گازکربنیك و ۰/۵۰۴ گرم آب تولید شده است . فرمول مولکولی ئیدروکربور را تعیین کنید . (خرداد ۴۷ طبیعی)

۷۱ـ ۱۰ سانتیمترمکعب محلول‌منومتیلامین به‌وسیلهٔ ۸ سانتیمترمکعب اسید کلریدریك با غلظت ۴۳/۸ گرم در لیتر خنثی می‌شود ؛ فرمول واکنش رابنویسید ومحاسبه کنیدکه‌یك لیتر ازمحلول امین چه حجمی‌گازمنومتیلامین تحت شرایط متعارفی دربر دارد . (خرداد۴۷ ریاضی)

۷۲ـ از احتراق‌کامل ۱/۱ گرم ئیدروکربوری، ۱/۲۶ گرم‌آب حاصل شده است. یك مولکول ازاین ئیدروکربور می‌تواند درمجاور کاتالیزور، دو مولکول ئیدروژن‌جذب نماید، وتحت تأثیر اوزن وآب به‌دومولکول الدئید فرمیك ویك مولکول الدئید A (بدون انشعاب) تبدیل شود، معلوم‌کنید :

۱ـ فرمول مولکولی وگستردهٔ ئیدروکربور .

۲ـ تعداد ونوع اربیتالهای شرکت‌کننده در تشکیل پیوندهای π .

۳ـ چگونه الدئید A رابه دی‌اسید B وامین‌مربوطه(امین C)، تبدیل می‌نمایند ؟ واکنشهای‌آن را بنویسید .

۴ـ ازتراکم اسید B ، وامین C ، چه مادهٔ پلاستیکی نتیجه می‌شود؟ واکنش مربوطه رانوشته ، نام محصول حاصل و موارد استعمال صنعتی آن را شرح دهید . (ر ۴۷ پلی‌تکنیك تهران)

۷۳ـ دراین آزمایشها : الف ـ انحلال یك دهم مولکول گرم گلوکز دریك لیترآب ، ب ـ انحلال یك دهم مولکول گرم نمك طعام دریك لیترآب، نزول نقطهٔ انجماد آب درکدامیك بیشتر است ؟ (شهریور ۴۷ ریاضی)

۷۴ـ چگالی مخلوطی ازگازهای اتان و استیلن نسبت به‌گاز ئیدروژن ۱۴/۲ است . اولا نسبت درصد حجمی گازها را در مخلوط محاسبه کنید . ثانیاً چگونه می‌توان با روش شیمیایی از مخلوط گازهای فوق گاز اتان را جدانمود (فرمول واکنش را بنویسید). (شهریور ۴۷ ریاضی)

۷۵ـ ۱/۲ گرم اوره رابامحلول سودکافی می‌جوشانیم . گاز متصاعده را در ۱۲۰ سانتیمتر مکعب اسید سولفوریك با غلظت ۳۹/۲ گرم در لیتر وارد می‌نماییم. محاسبه‌کنید برای خنثی‌کردن باقیماندهٔ اسید چه حجمی سود $\frac{N}{8}$ لازم است .

ثانیاً همان مقدار اوره را تحت اثر اسید نیترو قرار می‌دهیم . گازهای متصاعده از واکنش کامل را از محلول پتاس می‌گذرانیم . حجم‌گاز باقیمانده تحت شرایط متعارفی‌چه خواهد بود ؟ (شهریور ۴۷ ریاضی)

۷۶ـ از ۱۵/۶ گرم بنزن، اسید بنزن منوسولفونیك تهیه شده است (راندمان ۷۵٪) . اولا برای خنثی کردن اسید حاصل چند سانتیمتر مکعب سود (۲N) لازم است ؟ ثانیاً از اسید حاصل چگونه می‌توان فنل معمولی تهیه نمود؟ (فرمولهای واکنش را بنویسید). (شهریور ۴۷ ریاضی)

۷۷ـ براثر سوختن ۳/۶۶ گرم مادهٔ آلی ۹/۲۴ گرم انیدرید کربنیك و ۱/۶۲ گرم‌آب تولید شده است . از طرف دیگر محلول ۱۰ درصد آن در اتر متعارفی در ۳۷/۵۳°C بجوش می‌آید ، در صورتی که نقطهٔ جوش اتر خالص در همان شرایط ۳۵/۶°C است . ضریب ثابت بالا رفتن نقطهٔ جوش

khosro۱۹۵۲

حلال (اتر) مساوی با ۲۱۲۰ است . اولا جرم مولکولی وفرمول مولکولی مادهٔ آلی را معین کنید . ثانیاً مادهٔآلی اسید معطره است ، فرمول گسترده ونام آن را بنویسید . (شهریور ۴۷ طبیعی)

۷۸- مخلوطی ازگازهای اتیلن واستیلن داریم. این مخلوط با ۱/۲۵ برابر حجمش گاز ئیدروژن سیر می‌شود (حجمها تحت شرایط یکسان) . اولا درصد حجمی مخلوط را حساب‌کنید. ثانیاً چه جرمی ازاین مخلوط را انتخاب کنیم‌که تحت شرایط متعارفی ۲۲/۴ لیتر حجم داشته باشد .
(خرداد ۴۸ ریاضی)

۷۹- برای تهیهٔ الدئید استیك از اثر سولفوکرومیك بر الکل استفاده شده است . فرمول واکنش را بنویسید و محاسبه کنید که $\frac{۱}{۳۰}$ مولکول گرم بیکرومات پتاسیم درواکنش‌کامل‌برای تهیهٔ چه‌مقدار الدئیداستیك لازم‌است.
(خرداد ۴۸ ریاضی)

۸۰- مقدار درصد عناصر دریك ترکیب آلی‌که جرم مولکولی آن در حدود ۶۰ نتیجه شده است، به قرار زیرمی‌باشد: کربن ۴۰/۶۷%، ئیدروژن ۸/۴۷% ، اکسیژن ۲۷/۱۲%، نیتروژن ۲۳/۷۳% . اولا فرمول ساده، ثانیاً فرمول مولکولی ماده را پیداکنید . مادهٔ مورد آزمایش ، درنتیجهٔ ترکیب با آب به نمك امونیم تبدیل می‌شود . این ماده چیست ؟ (خرداد ۴۸ ریاضی)

۸۱- برای خنثی‌کردن ۴/۸ گرم اسید چرب متشابه‌الترکیب با اسید فرمیك ۱۶/۹۵ سانتیمتر مکعب محلول ۲۲/۴ درصد پتاس بکار رفته است (جرم مخصوص محلول پتاس $۱/۱۸ g/cm^۳$ است) . جرم مولکولی و فرمول مولکولی اسید را مشخص‌کنید . (خرداد ۴۸ طبیعی)

۸۲- یك حجم مخلوط به‌حالت بخاربنزن وسیکلوهگزان به‌کمك ۸/۴ حجم‌گازاکسیژن احتراق‌کامل‌می‌یابد . الف - درصد حجمی‌هریك‌را درمخلوط بدست‌آورید ؛ ب - برای سیرکردن یك حجم مخلوط چه حجمی گاز ئیدروژن لازم است ؟ (حجمها در شرایط یکسان) (خرداد ۴۹ ریاضی)

۸۳- ۶۴/۸۶ درصد وزنیك ترکیب‌آلی A راکربن تشکیل می‌دهد.

آزمایش نشان می‌دهدکه ترکیب A الکل است که چون از یك مولکول آن یك مولکول‌آب بگیریم، ئیدروکربور اتیلنی B نتیجه می‌شود. الف - فرمول مولکولی الکل‌را مشخص‌کنید ؛ ب - گستردهٔ ایزومرهای الکلی الکل A و گستردهٔ ایزومرهای اتیلنی B را بنویسید . (خرداد ۴۹ ریاضی)

۸۴- اسید اکسالیك با دومولکول آب متبلور است . چه مقدار اسید- اکسالیك متبلور رابایددرآب حل‌کنیم وحجم‌محلول رابه ۲۵۰cc برسانیم تا ۲۵cc از این محلول به‌کمك ۲۰cc سود باغلظت ۵ گرم درلیتر خنثی شود (فرمول و محاسبه) . (خرداد ۴۹ ریاضی)

۸۵ - برای سنجش غلظت اوره در محلولی ، ۱۰cc آن را تحت اثر محلول قلیایی هیپوبرومیت سدیم قرار داده‌ایم . از این واکنش ۰/۱۱۲ گرم نیتروژن‌آزاد شده است. غلظت اوره رابدست‌آورید. (خرداد ۴۹ طبیعی)

۸۶- ۰/۳ مولکول گرم اسید استیك خالص را با ۰/۳ مولکول‌گرم الکل اتیلیك آمیخته‌ایم . آزمایش نشان می‌دهد که هنگام برقراری تعادل شیمیایی ، مقداری اسید درمحیط عمل موجود است که به کمك ۵۰cc سود ۲N خنثی می‌شود. با استفاده ازاین معلومات ، تعیین‌کنید که هنگام تعادل ، چندگرم الکل اتیلیك وچندگرم استر درمحیط عمل وجود داشته است .
(خرداد ۴۹ طبیعی)

۸۷- راندمان تبدیل منونیتروبنزن به انیلین ۹۰% است . الف - برای تهیهٔ ۹/۳گرم انیلین، چندگرم منونیتروبنزن‌لازم است ؟ ب - از این مقدار انیلین درواکنش کامل بااسیدکلریدریك چه مقدار نمك می‌توان نتیجه‌گرفت؟
(خرداد ۴۹ طبیعی)

۸۸- ازاثرآب بر کربورآلومینیم‌گاز A واز اثرآب برکربورکلسیم‌گاز B متصاعد می‌شود . اگر بخواهیم حجم‌گاز A ، ۱/۵ برابر حجم گاز B باشد (شرایط یکسان) محاسبه‌کنید: اولا باچه نسبت وزنی‌بایدکربورآلومینیم وکربور کلسیم خالص راتحت اثرآب قرار دهیم؛ ثانیاً یك حجم مخلوط فوق

khosro۱۹۵۲

از گازهای A و B به کمك چند حجم‌گاز اکسیژن (شرایط یکسان) احتراق کامل می‌یابد . (شهریور ۴۹ ریاضی)

۸۹- ازتکلیس نمك‌کلسیم منواسیدی (ازگروه اسیداستیك)، ستنی‌حاصل می‌شود که از احتراق کامل ۰/۴۳ گرم آن ، ۱/۱ گرم گازکربنیك بدست می‌آید. اسیدآلی وستن‌حاصل رامشخص‌کنید (فرمولهای واکنش رابنویسید). (شهریور ۴۹ ریاضی)

۹۰ - برای خنثی کردن کامل ۱۰cc محلول اتیلامین ۲۰cc اسید- کلریدریك ۲ مولکول گرم درلیتر و ۴۰cc اسید سولفوریك $\frac{۱}{۴}$ مولکول‌گرم در لیتر لازم است . غلظت محلول اتیلامین رابرحسب مولکول‌گرم درلیتر محاسبه‌کنید (فرمولهای واکنش‌را بنویسید) . (شهریور ۴۹ ریاضی)

۹۱- از احتراق کامل ۰/۳ گرم ترکیب آلی به فرمول C_xH_yO ، ۰/۶۶ گرم‌گازکربنیك و ۰/۳۶گرم‌آب نتیجه می‌شود . فرمول این ترکیب را مشخص کنید . ایزومروهای‌آن را نشان دهید . (شهریور ۴۹ طبیعی)

۹۲ - برای اکسیداسیون m گرم الکل پروپیلیك ، در تبدیل به اسید مربوط، ۲ گرم اکسیژن (از مادهٔ اکسیدکننده) لازم است . اولا m را تعیین کنید ؛ ثانیاً اگر بخواهیم همین عمل را در شرایط مناسب، به‌کمك محلول دسینرمال بیکرومات پتاسیم ، در محیط سولفوریك انجام دهیم ، در واکنش کامل چه حجمی محلول بیکرومات لازم خواهد بود (فرمول واکنشها را بنویسید) (شهریور ۴۹ طبیعی)

۹۳- محلولی ازفنل معمولی را به دوقسمت مساوی تقسیم نموده‌ایم. قسمت اول با افزایش ۰/۸گرم سود کاملا به‌فنات تبدیل می‌شود . محاسبه کنیدکه قسمت دوم درواکنش‌کامل‌باچه مقدار برم وارد عمل‌می‌شود (گستردهٔ محصول واکنش را رسم‌کنید) . (شهریور ۴۹ طبیعی)

۹۴ - ۵۶۰ سانتیمترمکعب مخلوط گازهای اتیلن و استیلن (شرایط متعارفی)که ۲۰٪ حجم آن را اتیلن تشکیل می‌دهد، درواکنش اضافی کامل، چه حجمی محلول برم با غلظت ۶/۴گرم درلیتر را می‌تواند بیرنگ کند ؟ (خرداد ۵۰ ریاضی)

۹۵ - الکل نوع دومی مفروض است. ازاکسیداسیون این الکل‌مثلی به فرمول $C_nH_{۲n}O$ نتیجه می‌شود که چگالی بخار آن نسبت به هوا $d=۲/۴۸$ می‌باشد . اولاً الکل نوع دوم را مشخص کنید . ثانیاً اگر اکسیداسیون این الکل را تا تشکیل اسید های آلی متوقف بدانیم ، تعیین کنید چه مقدار الکل را اکسید نماییم تا محصول اکسیداسیون به‌کمك ۱۰۰ سانتیمترمکعب سود نرمال خنثی شود (فرمول واکنشها را بنویسید) . (خرداد ۵۰ ریاضی)

۹۶ - از ئیدروژناسیون ۳/۲۸ گرم نیتریلی به فرمول مولکولی $C_۲H_۳N$ مقداری امین نتیجه‌می‌شودکه‌می‌تواند ۶۴ سانتیمترمکعب محلول نرمال اسید سولفوریك‌راخنثی‌کند . راندمان تبدیل نیتریل را به‌امین‌محاسبه کنید (فرمولهای واکنش را بنویسید) . (خرداد ۵۰ ریاضی)

۹۷ - برای احتراق کامل $\frac{۱}{۱۰}$ مولکول‌گرم ئیدروکربور سیر شدهٔ زنجیری ۱۷/۹۲ لیترگازاکسیژن (شرایط متعارفی)لازم است . ئیدروکربور رامشخص‌کنید و ایزومرهای‌آن را بنویسید. (خرداده۵طبیعی)

۹۸ - از واکنش اسید فرمیك با الکل نوع اولی ازگروه الکل اتیلیك استری‌نتیجه می‌شودکه چگالی‌به حالت بخارآن نسبت به‌گاز کربنیك $d=۲$ می‌باشد. اولا استر را مشخص‌کنید وگستردهٔ‌آن را رسم‌نمایید. ثانیاً گستردهٔ اسیدهایی‌را رسم‌کنیدکه با استرفوق ایزومر باشند. (خرداده۵طبیعی)

۹۹ - از اکسیداسیون ۲/۳۶گرم استامید به‌کمك هیپوبرومیت سدیم مقداری امین نتیجه می‌شود که می‌تواند ۳۶ سانتیمترمکعب محلول نرمال اسید سولفوریك را خنثی کند . راندمان تبدیل امید را به امین محاسبه کنید (فرمول واکنشها را بنویسید). (خرداده۵طبیعی)

۱۰۰ - ازتجزیهٔ ۱/۳۲گرم یك ترکیب آلی به فرمول $C_xH_yO_۲$، ۲/۶۴ گرم انیدرید کربنیك و ۱/۰۸ گرم آب نتیجه می‌شود . فرمول

khosro۱۹۵۲

مولکولی ترکیب آلی را مشخص‌کنید . مادهٔ آلی اسید است . ایزومرهای اسیدی آن را بنویسید . (شهریور۵۰ ریاضی)

۱۰۱ ـ ۲/۳۶ گرم استامید را به دوقسمت مساوی تقسیم‌نموده‌ایم :

۱ ـ قسمت اول را با محلول سودکافی می‌جوشانیم . گاز متصاعده چند سانتیمترمکعب اسیدسولفوریک $\frac{N}{۴}$ را خنثی می‌کند؟

۲ ـ قسمت دوم را تحت اثر اسید نیترو قرار می‌دهیم ، حجم گاز متصاعده را تحت شرایط متعارفی بدست آورید (فرمول کلیهٔ واکنشها را بنویسید) . (شهریور۵۰ ریاضی)

۱۰۲ـ درآزمایشی ازئیدروژناسیون $\frac{۱}{۸}$ مولکول گرم‌بنزن $\frac{۱}{۱۲}$ مولکول گرم سیکلوهگزان نتیجه شده است . راندمان تبدیل بنزن به سیکلوهگزان را بدست‌آورید (فرمول واکنش را بنویسید) . (شهریور۵۰ ریاضی)

۱۰۳ ـ ۱/۷۷ گرم مادهٔ آلی نیتروژن دار را مورد تجزیهٔ شیمیایی قرارداده‌ایم . ۳/۹۶ گرم انیدریدکربنیک و ۲/۴۳ گرم آب نتیجه می‌شود . درآزمایش دیگرهمان مقدارمادهٔ آلی را طبق روش دوما عمل‌می‌کنیم ، حجم گازنیتروژن درشرایط متعارفی۳۳۶ سانتیمترمکعب است . فرمول‌سادهٔ مادهٔ آلی را بدست آورید .

۱۰۴ ـ الدئیدی با فرمول مولکولی $C_۴H_۶O$ دراختیار داریم .

اولا ۲/۳۲ گرم الدئید فوق درواکنش برمحلول نیترات‌نقرهٔ امونیاکی چه مقدارنقره آزاد می‌کند ؟

ثانیاً ۲/۳۲ گرم دیگرالدئید فوق ، با چه مقدار بیسولفیت سدیم تولید ترکیب اضافی می‌نماید ؟ واکنشها راکامل در نظر بگیرید (فرمولهای واکنش را بنویسید) . (شهریور۵۰ طبیعی)

۱۰۵ ـ راندمان تبدیل بنزن به اسید بنزن‌منوسولفونیک ۷۵٪ است. برای تهیهٔ یك مولکول گرم اسید بنزن منوسولفونیک چند گرم بنزن لازم است ؟ (فرمول واکنش را بنویسید) . (شهریور۵۰ طبیعی)

جدول علامات اختصاری و اوزان اتمی تقریبی عناصر به ترتیب اعداد اتمی

khosro۱۹۵۲

عدد اتمی	نام عنصر	علامت عنصر	وزن اتمی	عدد اتمی	نام عنصر	علامت عنصر	وزن اتمی
۱	ئیدروژن	H	۱	۲۹	مس	Cu	۶۳/۵
۲	هلیم	He	۴	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	ارسنیك	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	روبیدیم	Rb	۸۵/۵
۱۰	نئون	Ne	۲۰	۳۸	استرنسیم	Sr	۸۷/۵
۱۱	سدیم	Na	۲۳	۳۹	ایتریم	Y	۸۹
۱۲	منیزیم	Mg	۲۴	۴۰	زیرکونیم	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	رودیم	Rh	۱۰۳
۱۸	آرگن	Ar	۴۰	۴۶	پالادیم	Pd	۱۰۶/۵
۱۹	پتاسیم	K	۳۹	۴۷	نقره	Ag	۱۰۸
۲۰	کلسیم	Ca	۴۰	۴۸	کادمیم	Cd	۱۱۲/۵
۲۱	اسکاندیم	Sc	۴۵	۴۹	اندیم	In	۱۱۴/۵
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	Xe	۱۳۱
۲۷	کبالت	Co	۵۹	۵۵	سزیم	Cs	۱۳۳
۲۸	نیکل	Ni	۵۸/۵	۵۶	باریم	Ba	۱۳۷

khosro۱۹۵۲

جدول علامات اختصاری واوزان اتمی تقریبی عناصر به‌ترتیب اعداد اتمی

عدد اتمی	نام عنصر	علامت عنصر	وزن اتمی	عدد اتمی	نام عنصر	علامت عنصر	وزن اتمی
۵۷	لانتانم	La	۱۳۹	۸۱	تالیم	Tl	۲۰۴
۵۸	سریم	Ce	۱۴۰	۸۲	سرب	Pb	۲۰۷
۵۹	براسئودیمیم	Pr	۱۴۱	۸۳	بیسموت	Bi	۲۰۹
۶۰	نئودیمیم	Nd	۱۴۴	۸۴	پولولیم	Po	۲۱۰
۶۱	پرومتیم	Pm	۱۴۷	۸۵	استاتین	At	۲۱۰*
۶۲	ساماریم	Sm	۱۵۰/۵	۸۶	رادون	Rn	۲۲۲*
۶۳	اروپیم	Eu	۱۵۲	۸۷	فرانسیم	Fr	۲۲۳*
۶۴	گادولینیم	Gd	۱۵۷	۸۸	رادیم	Ra	۲۲۶*
۶۵	تربیم	Tb	۱۵۹	۸۹	آکتینیم	Ac	۲۲۷*
۶۶	دیسپرونیم	Dy	۱۶۲/۵	۹۰	توریم	Th	۲۳۲
۶۷	هولمیم	Ho	۱۶۵	۹۱	پروتاکتینیم	Pa	۲۳۱*
۶۸	اربیم	Er	۱۶۷	۹۲	اورانیم	U	۲۳۸
۶۹	تولیم	Tm	۱۶۹	۹۳	نپتونیم	Np	۲۳۷*
۷۰	ایتربیم	Yb	۱۷۳	۹۴	پلوتونیم	Pu	۲۴۲*
۷۱	لوتسیم	Lu	۱۷۵	۹۵	امریسیم	Am	۲۴۳*
۷۲	هافنیم	Hf	۱۷۸/۵	۹۶	کوریم	Cm	۲۴۷*
۷۳	تانتال	Ta	۱۸۱	۹۷	برکلیم	Bk	۲۴۹*
۷۴	تنگستن	W	۱۸۴	۹۸	کالیفورنیم	Cf	۲۵۱*
۷۵	رنیم	Re	۱۸۶	۹۹	اینشتینیم	Es	۲۵۴*
۷۶	اسمیم	Os	۱۹۰	۱۰۰	فرمیم	Fm	۲۵۳*
۷۷	ایریدیم	Ir	۱۹۲	۱۰۱	مندلویم	Md	۲۵۶*
۷۸	پلاتین	Pt	۱۹۵	۱۰۲	نوبلیم	No	۲۵۴*
۷۹	طلا	Au	۱۹۷	۱۰۳	لاورانسیم	Lw	۲۵۷*
۸۰	جیوه	Hg	۲۰۰/۵	۱۰۴	کورچاتوویم	Ku	۲۶۴*

اوزان اتمی عناصری‌که به علامت * مشخص شده مربوط به فراوانترین یا باثبات‌ترین ایزوتوپهای آن عنصر است .

پایان

khosro۱۹۵۲

جدول تناوبی عناصر

فلزات
شبه‌فلزات
غیرفلزات
گازهای بی‌اثر

فلزات سبک

غیرفلزات

گازهای بی‌اثر

آرایش الکترونی عناصر انتهای هر دوره

	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	
۱ K	۱,۰۰۸ H ۱ ۱																	۴,۰۰۲۶ He ۲ ۲
۲ L	۶,۹۳۹ Li ۳ ۲،۱	۹,۰۱۲ Be ۴ ۲،۲											۱۰,۸۱۱ B ۵ ۲،۳	۱۲,۰۱۱ C ۶ ۲،۴	۱۴,۰۰۷ N ۷ ۲،۵	۱۵,۹۹۹ O ۸ ۲،۶	۱۸,۹۹۸ F ۹ ۲،۷	۲۰,۱۸۳ Ne ۱۰ ۲،۸
۳ M	۲۲,۹۹۰ Na ۱۱ ۲،۸،۱	۲۴,۳۱۲ Mg ۱۲ ۲،۸،۲											۲۶,۹۸۲ Al ۱۳ ۲،۸،۳	۲۸,۰۸۶ Si ۱۴ ۲،۸،۴	۳۰,۹۷۴ P ۱۵ ۲،۸،۵	۳۲,۰۶۴ S ۱۶ ۲،۸،۶	۳۵,۴۵۲ Cl ۱۷ ۲،۸،۷	۳۹,۹۴۸ Ar ۱۸ ۲،۸،۸
۴ N	۳۹,۱۰۲ K ۱۹ ۲،۸،۸،۱	۴۰,۰۸ Ca ۲۰ ۲،۸،۸،۲	۴۴,۹۵۶ Sc ۲۱ ۲،۸،۹،۲	۴۷,۹۰ Ti ۲۲ ۲،۸،۱۰،۲	۵۰,۹۴۲ V ۲۳ ۲،۸،۱۱،۲	۵۱,۹۹۶ Cr ۲۴ ۲،۸،۱۳،۱	۵۴,۹۳۸ Mn ۲۵ ۲،۸،۱۳،۲	۵۵,۸۴۷ Fe ۲۶ ۲،۸،۱۴،۲	۵۸,۹۳۳ Co ۲۷ ۲،۸،۱۵،۲	۵۸,۷۱ Ni ۲۸ ۲،۸،۱۶،۲	۶۳,۵۴ Cu ۲۹ ۲،۸،۱۸،۱	۶۵,۳۷ Zn ۳۰ ۲،۸،۱۸،۲	۶۹,۷۲ Ga ۳۱ ۲،۸،۱۸،۳	۷۲,۵۹ Ge ۳۲ ۲،۸،۱۸،۴	۷۴,۹۲۲ As ۳۳ ۲،۸،۱۸،۵	۷۸,۹۶ Se ۳۴ ۲،۸،۱۸،۶	۷۹,۹۰۹ Br ۳۵ ۲،۸،۱۸،۷	۸۳,۸۰ Kr ۳۶ ۲،۸،۱۸،۸
۵ O	۸۵,۴۷ Rb ۳۷ ۲،۸،۱۸،۸،۱	۸۷,۶۲ Sr ۳۸ ۲،۸،۱۸،۸،۲	۸۸,۹۰۵ Y ۳۹ ۲،۸،۱۸،۹،۲	۹۱,۲۲ Zr ۴۰ ۲،۸،۱۸،۱۰،۲	۹۲,۹۰۶ Nb ۴۱ ۲،۸،۱۸،۱۲،۱	۹۵,۹۴ Mo ۴۲ ۲،۸،۱۸،۱۳،۱	(۹۹) Tc ۴۳ ۲،۸،۱۸،۱۳،۲	۱۰۱,۰۷ Ru ۴۴ ۲،۸،۱۸،۱۵،۱	۱۰۲,۹۰۵ Rh ۴۵ ۲،۸،۱۸،۱۶،۱	۱۰۶,۴ Pd ۴۶ ۲،۸،۱۸،۱۸	۱۰۷,۸۷۰ Ag ۴۷ ۲،۸،۱۸،۱۸،۱	۱۱۲,۴۰ Cd ۴۸ ۲،۸،۱۸،۱۸،۲	۱۱۴,۸۲ In ۴۹ ۲،۸،۱۸،۱۸،۳	۱۱۸,۶۹ Sn ۵۰ ۲،۸،۱۸،۱۸،۴	۱۲۱,۷۵ Sb ۵۱ ۲،۸،۱۸،۱۸،۵	۱۲۷,۶۰ Te ۵۲ ۲،۸،۱۸،۱۸،۶	۱۲۶,۹۰۴ I ۵۳ ۲،۸،۱۸،۱۸،۷	۱۳۱,۴۰ Xe ۵۴ ۲،۸،۱۸،۱۸،۸
۶ P	۱۳۲,۹۰۵ Cs ۵۵ ۲،۸،۱۸،۱۸،۸،۱	۱۳۷,۳۴ Ba ۵۶ ۲،۸،۱۸،۱۸،۸،۲	لانتانیدها ۵۷-۷۱	۱۷۸,۴۹ Hf ۷۲ ۲،۸،۱۸،۳۲،۱۰،۲	۱۸۰,۹۵ Ta ۷۳ ۲،۸،۱۸،۳۲،۱۱،۲	۱۸۳,۸۵ W ۷۴ ۲،۸،۱۸،۳۲،۱۲،۲	۱۸۶,۲ Re ۷۵ ۲،۸،۱۸،۳۲،۱۳،۲	۱۹۰,۲ Os ۷۶ ۲،۸،۱۸،۳۲،۱۴،۲	۱۹۲,۲ Ir ۷۷ ۲،۸،۱۸،۳۲،۱۷	۱۹۵,۰۹ Pt ۷۸ ۲،۸،۱۸،۳۲،۱۷،۱	۱۹۶,۹۶۷ Au ۷۹ ۲،۸،۱۸،۳۲،۱۸،۱	۲۰۰,۵۹ Hg ۸۰ ۲،۸،۱۸،۳۲،۱۸،۲	۲۰۴,۳۷ Tl ۸۱ ۲،۸،۱۸،۳۲،۱۸،۳	۲۰۷,۱۹ Pb ۸۲ ۲،۸،۱۸،۳۲،۱۸،۴	۲۰۸,۹۸۰ Bi ۸۳ ۲،۸،۱۸،۳۲،۱۸،۵	(۲۱۰) Po ۸۴ ۲،۸،۱۸،۳۲،۱۸،۶	(۲۱۰) At ۸۵ ۲،۸،۱۸،۳۲،۱۸،۷	(۲۲۲) Rn ۸۶ ۲،۸،۱۸،۳۲،۱۸،۸
۷ Q	(۲۲۳) Fr ۸۷ ۲،۸،۱۸،۳۲،۱۸،۸،۱	(۲۲۶) Ra ۸۸ ۲،۸،۱۸،۳۲،۱۸،۸،۲	آکتینیدها ۸۹-۱۰۳															

باشروع دورهٔ ششم و سانتانیم، ... بجای ۰ باید ۱۸-۸-۲ منظور شود.

وزنهای اتمی داخل پرانتز اعداد جرمی پایدارترین ایزوتوپ عناصر رادیواکتیو است.

لانتانیدها	۱۳۸,۹۱ La ۵۷ ۲،۸،۱۸،۱۸،۹،۲	۱۴۰,۱۲ Ce ۵۸ ۲،۸،۱۸،۲۰،۸،۲	۱۴۰,۹۱ Pr ۵۹ ۲،۸،۱۸،۲۱،۸،۲	۱۴۴,۲۴ Nd ۶۰ ۲،۸،۱۸،۲۲،۸،۲	(۱۴۷) Pm ۶۱ ۲،۸،۱۸،۲۳،۸،۲	۱۵۰,۳۵ Sm ۶۲ ۲،۸،۱۸،۲۴،۸،۲	۱۵۱,۹۶ Eu ۶۳ ۲،۸،۱۸،۲۵،۸،۲	۱۵۷,۲۵ Gd ۶۴ ۲،۸،۱۸،۲۵،۹،۲	۱۵۸,۹۲ Tb ۶۵ ۲،۸،۱۸،۲۷،۸،۲	۱۶۲,۵۰ Dy ۶۶ ۲،۸،۱۸،۲۸،۸،۲	۱۶۴,۹۳ Ho ۶۷ ۲،۸،۱۸،۲۹،۸،۲	۱۶۷,۲۶ Er ۶۸ ۲،۸،۱۸،۳۰،۸،۲	۱۶۸,۹۳ Tm ۶۹ ۲،۸،۱۸،۳۱،۸،۲	۱۷۳,۰۴ Yb ۷۰ ۲،۸،۱۸،۳۲،۸،۲	۱۷۴,۹۷ Lu ۷۱ ۲،۸،۱۸،۳۲،۹،۲
آکتینیدها	(۲۲۷) Ac ۸۹ ۲،۸،۱۸،۳۲،۱۸،۹،۲	۲۳۲,۰۴ Th ۹۰ ۲،۸،۱۸،۳۲،۱۸،۱۰،۲	(۲۳۱) Pa ۹۱ ۲،۸،۱۸،۳۲،۲۰،۹،۲	۲۳۸,۰۳ U ۹۲ ۲،۸،۱۸،۳۲،۲۱،۹،۲	(۲۳۷) Np ۹۳ ۲،۸،۱۸،۳۲،۲۲،۹،۲	(۲۴۲) Pu ۹۴ ۲،۸،۱۸،۳۲،۲۴،۸،۲	(۲۴۳) Am ۹۵ ۲،۸،۱۸،۳۲،۲۵،۸،۲	(۲۴۷) Cm ۹۶ ۲،۸،۱۸،۳۲،۲۵،۹،۲	(۲۴۹) Bk ۹۷ ۲،۸،۱۸،۳۲،۲۶،۹،۲	(۲۵۱) Cf ۹۸ ۲،۸،۱۸،۳۲،۲۷،۹،۲	(۲۵۴) Es ۹۹ ۲،۸،۱۸،۳۲،۲۹،۸،۲	(۲۵۳) Fm ۱۰۰ ۲،۸،۱۸،۳۲،۳۰،۸،۲	(۲۵۶) Md ۱۰۱ ۲،۸،۱۸،۳۲،۳۱،۸،۲	(۲۵۴) No ۱۰۲ ۲،۸،۱۸،۳۲،۳۲،۸،۲	(۲۵۷?) Lw ۱۰۳ ۲،۸،۱۸،۳۲،۳۲،۹،۲

راهنما

وزن اتمی (بر پایهٔ کربن = ۱۲)

علامت اختصاری

عدد اتمی

ساختمان الکترونی