



التعليم المفتوح

الكيمياء الزراعية

أ.د. حسين محمد جلال الدين على
أستاذ الكيمياء الحيوية الزراعية

أ.د. نجاح الشحات على السيد.
أستاذ الكيمياء الحيوية الزراعية

حقوق النشر

اسم الكتاب : الكيمياء الزراعية
أسماء المؤلفون : أ.د. نجاح الشحات على السيد
أ.د. حسين محمد جلال

رقم الإيداع : ٢٠٠٧/٤٠٣٣
الترقيم الدولي : ٩ - ٢٧٨ - ٢٣٧ - ٩٧٧
الطبعة الأولى : ٢٠٠٩

حقوق الطبع والنشر محفوظة لمركز التعليم المفتوح بكلية الزراعة - جامعة عين شمس ، ولا يجوز نشر أي جزء من هذا الكتاب ، أو اختزان مادته بطريقة الاسترجاع أو نقله على أي وجه ، أو بأي طريقة ، سواء أكانت إلكترونية ، أو ميكانيكية ، أو بالتصوير ، أو بالتسجيل ، أو بخلاف ذلك إلا بموافقة الناشر على هذا كتابة ومقما

مقدمة

الكيمياء هي احد العلوم الطبيعية التى تبحث فى تركيب المادة ودراسة خواصها و تفاعلاتها و الكيمياء الزراعية تعتبر احد التطبيقات لأسس علم الكيمياء فى مجال الأنتاج الزراعى و الأنتاج الحيوانى و التصنيع الغذائى بفروعه المختلفة.

و تحقيقا لأهداف تطوير التعليم وتمشيا مع التقدم العلمى والتكنولوجى للمساهمة فى فهم المشكلات الاقتصادية لزيادة الأنتاج فقد تناول الكتاب عرض موضوعات المنهج بحيث يتضمن البساطة فى تقديم الحقائق والمفاهيم المختلفة الخاصة بمجالات الكيمياء الزراعية و التى تشمل الكيمياء التحليلية الوصفية والكمية والكيمياء العضوية والكيمياء الحيوية وغيرها.

و حرصنا فى كل باب من أبواب المقرر على تنمية المعرفة للطالب مع الحرص على عرض وشرح الموضوع شرحا مبسطا يمكنه من فهم المعلومة وذلك بأسلوب ملائم يحقق الهدف و يتمشى مع أهداف التعليم المفتوح.

و لقد زود الكتاب بالعديد من الأمثلة والتطبيقات المختلفة علاوة على أسئلة للتقويم تتمشى مع مستوى الطالب وأهداف المرحلة.

ولا شك أن كل مؤلف يواجه مشكلة تحديد كمية المعلومات النظرية بالنسبة للمعلومات العملية أو التطبيقات فى مؤلفه ومهما تكن النتيجة التى يصل إليها لابد أن يكون الكتاب محدد الأبواب، ولا جدال فى أن الحصول على التوازن بين الأسس النظرية و التطبيقات العملية هو ما يجب أن يحصل عليه الطالب حتى يتمكن من الاستفادة القصوى لدراسة هذا المقرر.

ونحن إذ نقدم هذا الجهد المتواضع ندعو الله سبحانه وتعالى أن يعود بالفائدة المرجوة على الدارسين سائلين إياه أن يوفقنا لخدمة وطننا الغالى مصر.

المؤلفان

المحتويات

	الباب الأول: الكيمياء التحليلية
١	* التحليل الوصفي للشقوق القاعدية
٩	* التحليل الوصفي للشقوق الحامضية
١٥	* التفاعلات الكيميائية
٢٤	* الأتزان الكيميائي
٣٢	* الذوبان وحاصل الإذابة
٣٦	* الأس الهيدروجيني والمحاليل المنظمة
٤٤	* الكيمياء التحليلية الكمية
٤٥	* التحليل الكمي بالحجم
٤٨	* المحاليل والتركيز
٥٤	* تخفيف المحاليل
٥٦	* حسابات الوزن المكافئ
٦٠	* تفاعلات الحموضة والقلوية
٦٨	* تفاعلات الترسيب
٧٠	* تفاعلات الأكسدة والاختزال
	الباب الثاني: الكيمياء العضوية
٨٢	* تسمية المركبات العضوية
٨٢	* التفاعلات العضوية والحيوية
٩٢	١- التهجين في ذرة الكربون
٩٢	٢- تأثير الاستبدالات
٩٤	٣- كسر الرابطة الاشترائية
٩٧	٤- النيوكليوفيلات والالكتروفيلات
٩٧	٥- التشابه الفراغي للمركبات العضوية
١٠٢	٦- أنواع التفاعلات العضوية
١٠٢	أ- تفاعلات الإزالة
١٠٤	ب- تفاعلات الإضافة
١٠٨	ج- تفاعلات الاستبدال
١١١	* الكحولات و الايثرات
١١٧	* الألدهيدات والكيونات
١٢٦	* الأحماض الكربوكسيلية

١٣١	* مشتقات الأحماض الكربوكسيلية
١٣٦	* الأمينات
١٣٨	* كيمياء المركبات العطرية
١٥٧	الباب الثالث: الكيمياء الحيوية
١٥٧	* الكربوهيدرات
١٧٢	* البروتينات
١٨٢	* الأنزيمات
١٩١	* الأحماض النووية
١٩٦	* الليبيدات
٢٠٢	* النواتج الطبيعية
٢٠٢	الفيتامينات
٢١٠	منظمات النمو النباتية
٢١٣	الزيوت العطرية

الباب الأول

الكيمياء التحليلية Analytical Chemistry

تمهيد:

الكيمياء هي احد العلوم التطبيقية التى تبحث في تركيب المادة ودراسة خواصها وتفاعلاتها. وتعتبر الكيمياء الزراعية أحد تطبيقات أسس علم الكيمياء في مجال الإنتاج الزراعى بفروعه المختلفة النباتى والحيوانى والتصنيع الزراعى. والكيمياء التحليلية هي ذلك الفرع من فروع الكيمياء والذى يختص بتمييز العناصر وتقدير نسبتها في المركبات المختلفة، وهذا العلم يستخدمه الكيميائى في الأبحاث العلمية وحل المشاكل المختلفة للعمليات الحسابية المرتبطة بعمليات التحاليل المختلفة. ونوع التحليل يتوقف على مقدار الدقة المطلوبة فهو أما إن يكون التحليل ماكرو macro وقيه تستخدم كمية من المادة في حدود ٠,١ جم أو أكثر إذا كانت صلبة أو عشرات الملليترات إذا كانت سائلة وتكون دقة الميزان في حدود ٠,٢ مجم. أو يكون التحليل من النوع ميكرو micro وتكون العينة في حدود ١ - ٠,٥٠ مجم أو أجزاء من الملليлит وهذا يتطلب ميزان حساسيته في حدود ٠,٠٠١ مجم، وتمتاز طرق التحليل من النوع الميكرو بسرعة الإنجاز واستخدام كميات ضئيلة من المادة المراد تحليلها. وتتضمن الكيمياء التحليلية قسمين رئيسيين هما :

* التحليل الوصفى Quatitative analysis وتختص بتحديد نوع العناصر أو الايونات المختلفة التى تدخل في تركيب المادة المراد التعرف عليها.

* التحليل الكمي Quantitative analysis وتختص بتقدير نسبة العناصر بعضها الى بعض في المادة تحت الاختبار. ومن الواضح إن التحليل الوصفى لا بد إن يسبق التحليل الكمي حيث تتوقف الطريقة المستخدمة في التحليل الكمي على نوع العناصر الموجودة، وجدير بالذكر إن بعض العمليات التحليلية الكمية يكون بسيطاً والبعض الآخر معقداً وتتوقف صعوبة التقدير على طبيعة وعدد المواد المراد تقديرها ووجود بعض المكونات التى تعوق عملية التقدير وهذا يتطلب من الكيميائى المهارة والخبرة لإجراء التحليل بالصورة الصحيحة.

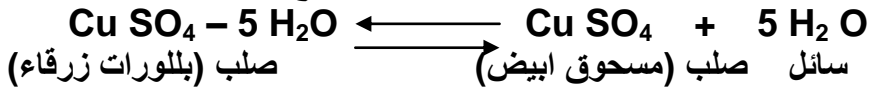
التحليل الوصفى للشقوق القاعدية

يختص هذا الفرع من التحليل بالكشف عن العناصر في صورة أملاح بنوعها " الفلزات أو المعادن والتي تتواجد في الملح في صورة شقوق قاعدية أو كاتيونات واللافلزات أو المعادن في صورة شقوق حامضية أو أيونان ". ويتم التحليل بإضافة بعض محاليل الجواهر الكشافة الأخرى Reagents الى محلول الملح

مما ينتج عنه ظهور رواسب أو ألوان يمكن على أساسها تحديد نوع الكاتيون والأنيون المكون لكل ملح. إلا أنه يسبق ذلك دراسة الخواص الطبيعية **Physical properties** للملح مما يساعد على التعرف على الملح بصورة تقريبية ومن أهم هذه الخواص مايلي:

١- **اللون Color** يعتبر لون الملح في الحالة الصلبة دليلاً هاماً في معرفة نوع الكاتيون أو الأنيون المكون للملح، فمثلاً أملاح النحاس يكون لونها أخضر أو أزرق حسب نوع الأنيون المحاحب لأيون النحاسيك، كما أن أملاح الحديدوز يمل لونها للأخضر بينما يكون لون أملاح الحديدك أصفر أو بني، أما معظم أملاح الصوديوم والبوتاسيوم والأمونيوم الصلبة يكون لونها أبيض إلا إذا كان الأنيون المصاحب هو البرمنجنات فيكون اللون بنفسجي أو الكرومات فيصبح اللون اصفر.

٢- **التبلور Crystalization** تختلف الأملاح الصلبة عن بعضها فالبعض يكون على صورة بللورات أو في صورة مسحوق فمثلاً أملاح الكربونات معظمها في صورة مسحوق غير متبلور مثل كربونات الكالسيوم وكربونات الماغنسيوم بينما معظم أملاح الكلوريد والنترات والكبريتات تكون في صورة متبلورة (أي بها ماء تبلور)، ومعظم الأملاح المتبلورة تفقد ماء تبلورها بالتسخين متحولة الى مسحوق وخير مثال على ذلك ملح كبريتات النحاس



٣- **التميع Deliquescence** يحدث التميع لبعض الأملاح إذا امتص سطحها الخارجى بخار الماء وذاب فيها مكوناً محلولاً مشبعاً كما هو الحال في حالة ملح كلوريد الكالسيوم ونترات الزنك .

٤- **التزه Efflorescence** هذه الظاهرة عكس التميع حيث يفقد الملح جزء او كل ماء التبلور ومثالاً على ذلك ملح كربونات الصوديوم المتبلورة.

٥- **الذوبان Solubility** معظم المواد الكيماوية قابلة للذوبان في الماء بدرجات متفاوتة وكل مادة تتميز بدرجة ذوبان خاصة بها. وتعرف درجة ذوبان المادة بأنها أقصى كمية من المادة يمكن إذابتها في كمية محدودة من المذيب (الماء) في درجة حرارة معينة ويعبر عنها بعدد جرامات المادة المذابة لكل ١٠٠ جم ماء أو كميتها بالمول / لتر من المحلول الناتج.

وتعتبر المادة القابلة للذوبان Soluble في الماء إذا كانت درجة ذوبانها أكثر من ١ جم / ١٠٠ مل وغير قابلة للذوبان insoluble في الماء إذا كانت درجة ذوبانها أقل من ٠,١ جم / ١٠٠ مل، وشحيحة الذوبان Sparingly soluble في الماء إذا كانت درجة ذوبانها تتراوح بين ٠,١ - ١ جم / ١٠٠ مل. وفيما يلي جدول مختصر للكشف عن المعادن الشائعة والتي يتواجد بعضها في التربة أو النبات أو الماء والتي تعطى رواسب نتيجة تفاعلاتها مع جواهر كشافه محددة.

المعدن	الجواهر الكشاف المستخدمة	طبيعة الراسب
Ag ⁺ Pb ⁺² Hg ₂ ⁺²	حامض HCl مخفف بارد	AgCl راسب ابيض يذوب في محلول النشادر PbCl ₂ راسب ابيض يذوب بالتسخين Hg ₂ Cl ₂ راسب ابيض يذوب في الماء الملكي
Cu ⁺² Hg ⁺² Cd ⁺² As ⁺³ Sn ⁺⁴	H ₂ S في وجود حامض HCl المخفف	CuS راسب اسود لا يذوب في (NH ₄) ₂ S ₂ HgS راسب اسود لا يذوب في (NH ₄) ₂ S ₂ CdS راسب اصفرلا يذوب في (NH ₄) ₂ S ₂ As ₂ S ₃ راسب اصفر يذوب في (NH ₄) ₂ S ₂ SnS ₂ راسب اصفر يذوب في (NH ₄) ₂ S ₂
Fe ⁺² Fe ⁺³ Al ⁺³ Cr ⁺²	NH ₄ OH في وجود NH ₄ Cl	Fe(OH) ₂ راسب أخضر Fe(OH) ₃ راسب بني جيلاتيني Al(OH) ₃ راسب ابيض جيلاتيني Cr(OH) ₃ راسب اخضر جيلاتيني
Mn ⁺² Zn ⁺²	H ₂ S في وجود NH ₄ Cl + NH ₄ OH	MnS راسب جلدي ZnS راسب ابيض
Ba ⁺² Ca ⁺² Sr ⁺²	(NH ₄) ₂ CO ₃ في وجود NH ₄ Cl + NH ₄ OH	BaCO ₃ راسب ابيض CaCO ₃ راسب ابيض SrCO ₃ راسب ابيض
Mg ⁺² K ⁺ NH ₄ ⁺ Na ⁺	Na ₂ HPO ₄ في وجود NH ₄ OH + NH ₄ Cl NaHC ₄ H ₄ O ₆ محلول نسلر اختبار اللهب	Mg NH ₄ PO ₄ راسب ابيض بلوري KHC ₄ H ₄ O ₆ راسب ابيض بلوري راسب اصفر أو بني يتكون طيف اصفر ذهبي

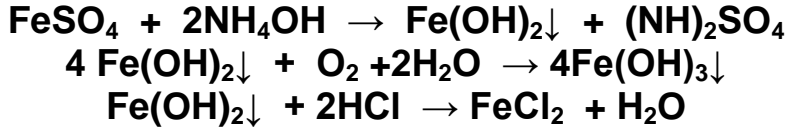
وسنسررد فيما يلى بعض التفاعلات لمجموعة من العناصر الشائعة والتي تهم العاملون في المجال الزراعى.

١- عنصر الحديد Fe

يتواجد في صورتان هما كاتيون الحديدوز Fe^{2+} وكاتيون الحديد Fe^{3+}
أ- اختبارات الحديدوز (Fe^{2+})

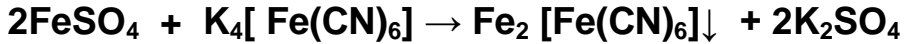
التفاعل مع هيدروكسيد الامونيوم.

يتكون راسب غروى لون اخضر متسخ من هيدروكسيد الحديدوز يتحول الى اللون البنى المحمر نتيجة تاكسدة بالأكسجين الموجود في الهواء الى هيدروكسيد الحديديك ويزوب الراسب في الأحماض المخففة.



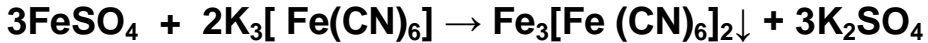
التفاعل مع حديد وسيانيد البوتاسيوم.

يتكون راسب ابيض من حديد وسيانيد الحديدوز الذي يكتسب لوناً ازرقاً باهتاً نتيجة تاكسد جزء من الحديدوز الى الحديديك.



التفاعل مع حديدى سيانيد البوتاسيوم.

يتكون راسب ازرق غامق من حديدى سيانيد الحديدوز يعرف بأسم "ازرق تيرنبل" لا يذوب في الأحماض.



التفاعل مع العوامل المؤكسدة.

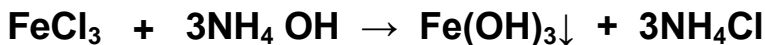
يتأكسد ايون الحديدوز في محاليله الى ايون الحديديك باستخدام عامل مؤكسد في وسط حامضى.

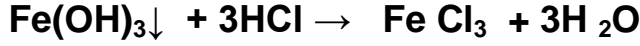


ب) اختبارات ايون الحديد (Fe^{3+})

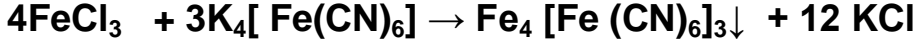
التفاعل مع هيدروكيد الامونيوم

يتكون راسب هلامى لونه بنى محمر من هيدروكسيد الحديديك يذوب فى الأحماض المخففة.



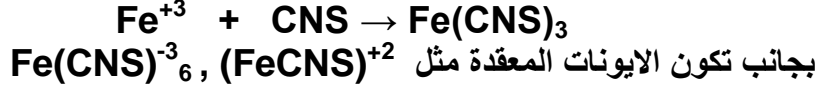


التفاعل مع حديد وسيانيد البوتاسيوم.
يتكون راسب ازرق غامق من حديد وسيانيد الحديد يطلق عليه " ازرق بروسيا" لا يذوب فى الأحماض.



التفاعل مع حديدى سيانيد البوتاسيوم.
لا يتكون راسب ولكن يكتسب المحلول لوناً بنياً.

التفاعل مع ثيوسيانات البوتاسيوم.
يتكون المحلول باللون الأحمر الدموى نتيجة تكون ثيوسيانات الحديد.

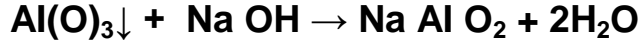
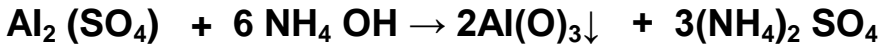


٢- عنصر الألمنيوم Al

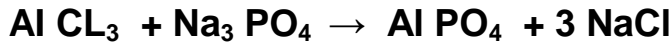
يتواجد عنصر الألمنيوم فى صورة كاتيون الألومنيوم Al^{+3} والذي يعطى الاختبارات التالية:

التفاعل مع هيدروكسيد الألومنيوم

يتكون راسب ابيض جيلاتينى من هيدروكسيد الألومنيوم يذوب فى كل من الأحماض والصودا الكاوية.



التفاعل مع فوسفات الصوديوم.
يتكون راسب ابيض من فوسفات الألومنيوم يذوب فى الأحماض المعدنية ويزوب بعلة فى حامض الخليك.

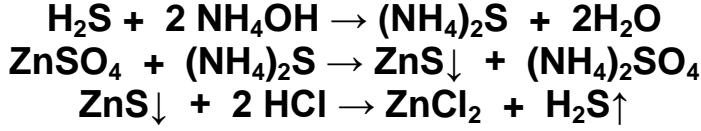


٣- عنصر الخارصين Zn

الشكل الأيونى السائد للخارصين (الزنك) هو Zn^{++} والذي يعطى الاختبارات الوصفية الآتية:

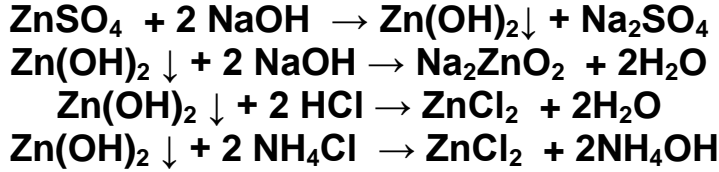
التفاعل مع كبريتور الهيدروجين.

عند امرار غاز H_2S فى محلول الخارصين المحتوى على $3NH_4OH + NH_4Cl$ حتى يصبح المحلول قلوياً يتكون راسب ابيض من كبريتور الخارصين لا يذوب فى حامض الخليك ولكن يذوب فى الأحماض المعدنية المخففة.



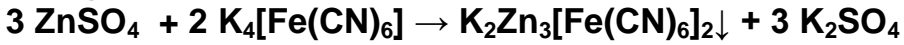
التفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم.

عند إضافة بعض قطرات من هيدروكسيد الصوديوم لمحلول الخارصين يتكون راسب ابيض جيلاتينى من هيدروكسيد الخارصين الذى يذوب فى الزيادة من الكاشف مكونا خارصينات الصوديوم كما انه يذوب فى الأحماض وكذلك يختص الراسب عند رجة مع كلوريد الأمونيوم، ويرجع ذوبان الراسب أو اختفائه إلى خفض ايونات الخارصين أو الهيدروكسيد فى الراسب.



التفاعل مع حديد وسيانيد البوتاسيوم.

يتكون راسب ابيض من حديد وسيانيد الخارصين والبوتاسيوم وبذلك يمكن تمييز الخارصين عن الألومنيوم بهذا التفاعل الذى لا يعطى راسب مع Al^{+3} .

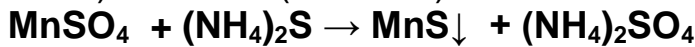


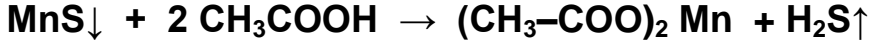
٤- عنصر المنجنيز Mn

يتواجد عنصر المنجنيز فى عدة صور تأكسدية مثل Mn^{+4} ، MnO_4^- ، Mn^{+2} الخ وما سيتم استخدامه فى التحليل الوصفى هو أيون المنجنوز Mn^{+2} .

التفاعل مع كبريتور الهيدروجين H_2S

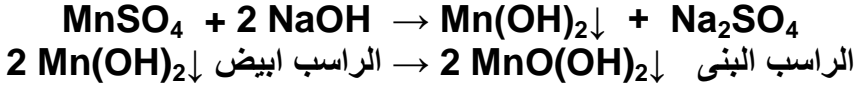
يتكون راسب ابيض من هيدروكسيد المنجنوز لا يذوب فى الزيادة من الكاشف ولكنه يذوب فى الأحماض المخففة، ويكتسب الراسب اللون البنى بتعرضه فترة للهواء حيث يتأكسد المنجنوز (ثنائى التكافؤ) إلى المنجنيك (رباعى التكافؤ).





التفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم.

يتكون راسب ابيض من هيدروكسيد المنجنوز لا يذوب في الزيادة من الكاشف ولكنه يذوب في الأحماض المخففة، ويكتسب الراسب اللون البنى بعرضه فترة للهواء حيث يتأكسد المنجنوز (ثنائي التكافؤ) إلى المنجنيك (رباعي التكافؤ).

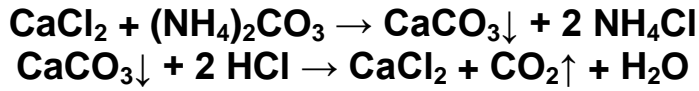


٥- عنصر الكالسيوم Ca

يتواجد في صورة أيونية ثنائية Ca^{++}

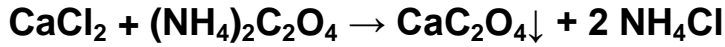
التفاعل مع كربونات الأمونيوم.

يتكون راسب ابيض من كربونات الكالسيوم يذوب في الأحماض المخففة مع حدوث فوران وتصاعد غاز CO_2 .



التفاعل مع اكسالات الأمونيوم.

عند معاملة محلول ملح الكالسيوم بمحلول من اكسالات الأمونيوم يتكون راسب ابيض من اكسالات الكالسيوم يذوب في الأحماض المعدنية ولا يذوب في حامض الخليك.



اختبار اللهب.

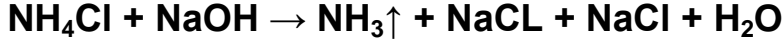
تعطى أملاح الكالسيوم طيفا لونه احمر طوبى أثناء احتراقها في اللهب.

٦- عنصر النتروجين N

يتواجد في عدة صور مثل مجموعة الأمونيوم NH_4^+ أو أنيون النترات NO_3^- وغيرها وسنلقى بعض اختبارات كاتيون الأمونيوم NH_4^+ الوصفية:

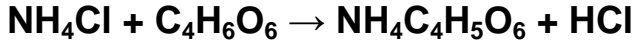
التفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم.

عند تسخين ملح الأمونيوم في صورة صلبة أو محلول مركز منه مع قليل من هيدروكسيد الصوديوم يتصاعد غاز النشادر NH_3 المميز برائحته ويحول ورقة عباد الشمس حمراء مبللة الى اللون الأزرق كما انه يكون سحباً بيضاء عند تعرضه لساق زجاجية مبللة بحامض الهيدروكلوريك HCL المركز.



التفاعل مع حامض الطرطريك.

عند معالجة محلول ملح الأمونيوم بحامض الطرطريك يتكون راسب ابيض طرطرات الأمونيوم بالرج.



التفاعل مع رابع كلوريد البلاتينيوم.

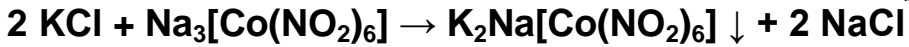
يعطى محلول الأمونيوم المحامض مع $Pt Cl_4$ راسب اصفر بللورى لا يذوب في الكحول.

٧- عنصر البوتاسيوم K

يتواجد عنصر البوتاسيوم في الصورة الكاتيون K^+ لمعظم مركباته.

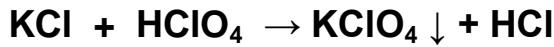
التفاعل مع كويى نترت الصوديوم.

يتكون راسب اصفر بللورى من كويى نترت الصوديوم والبوتاسيوم لا يذوب في حامض الخليك.



التفاعل مع حامض فوق الكلوريك.

يتكون راسب ابيض بللورى من فوق كلورات البوتاسيوم ويزداد الراسب وضوحاً بإضافة ضع قطرات من كحول الايثانول.



أختبار الذهب.

يحترق ملح البوتاسيوم بلهب بنفسجى من خلال زجاجة زرقاء.

التحليل الوصفى للشقوق الحامضية

يشير مصطلح " الشقوق الحامضية" الى عناصر لا فلزية عندما تصبح في صورة متانية يطلق عليها اينونات وهى ذرة أو أكثر من الذرات مرتبطة معاً بروابط اشتراكية ومحملة بشحنات سالبة. ويمكن تقسيم الشقوق الحامضية "

الايونات Anions " حسب تأثرها بالأحماض المعدنية المخففة أو المركزة الى الأقسام التالية:

١- مجموعة حامض الهيدروكلوريك المخفف.

هذه الشقوق الحامضية تتأثر بحامض HCL المخفف (أو H₂SO₄ المخفف) إذ يدخل ضمن تركيبها أحماض ضعيفة سهلة التطاير أو الانحلال نتيجة غازات يمكن الكشف عنها وهي تتضمن :

الكربونات CO₃⁼ - البيكربونات HCO₃⁻ - الكبريتيد S⁼ - الكبريتيت SO₃⁼ - النثريت NO₂⁻ - الهيبوكلوريت CLO⁻ - السيانيد CN⁻ وغيرها.

٢- مجموعة حامض الكبرتيك المركز.

يتضمن الشقوق الحامضية التي لا تتأثر بمعاملتها بحامض HCl المخفف ولكنها تتأثر بحامض الكبرتيك المركز ومن أمثلتها انيونات الكلوريد Cl⁻ ، البروميد Br⁻، اليوديد I⁻، النترات NO₃⁻، الكلورات CLO₃⁻ وغيرها.

٣- مجموعة الشقوق الحامضية التي لا تتأثر بالأحماض.

تشمل الشقوق الحامضية التي لا تعطى أملاحها أي تفاعل ظاهر مع HCl المخفف أو حامض H₂SO₄ المركز ويمكن التعرف عليها بترسيب بعض أملاحها ولذا يطلق عليها " مجموعة الترسيب" ومن أمثلتها الكبريتات SO₄⁼ ، الفوسفات PO₄⁼، الزرنيخات AsO₄⁼، البورات B₄O₇⁼ . الخ.

كذلك توجد انيونات أخرى يمكن تمييزها بتفاعلات التأكسد والاختزال في محاليلها مثل البرمنجنات MnO₄⁻ - الكرومات CrO₄⁼ - البيكرومات Cr₂O₇⁼ وغيرها.

القسم الأول: مجموعة حامض الهيدروكلوريك المخفف.

سنهتم في هذه المجموعة بالاختبارات الوصفية لانيونات الكربونات والبيكربونات.

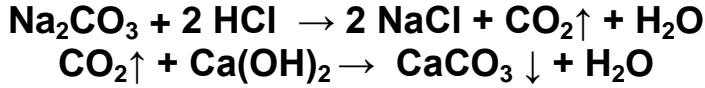
١- أنيون الكربونات CO₃⁼

الكربونات هي الأملاح الأصلية لحامض الكربونيك H₂CO₃ الذي لا يوجد على صورة حرة حيث انه حامض ضعيف جداً وينحل الى CO₂↑ والماء، وحيث إن الحامض ضعيفاً فان أملاح الكربونات تكون قلوية التأثير ومعظم

الكربونات لا تذوب أملاحها في الماء فيما عدا كورونات الصوديوم والبوتاسيوم والألمونيوم، وفيما يلي التفاعلات المميزة لأيون الكربونات.

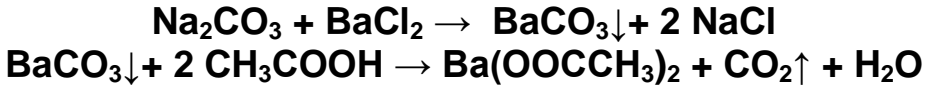
التفاعل مع حامض الهيدروكلوريك المخفف.

عند إضافة بضع قطرات من حامض الهيدروكلوريك المخفف (أو أي حامض آخر عضوي أو معدني) إلى قليل من الملح الصلب فإنه يحدث فوران ويتصاعد CO_2 عديم اللون والرائحة والذي يعكر ماء الجير لتكوين كربونات الكالسيوم الغير ذائبة.



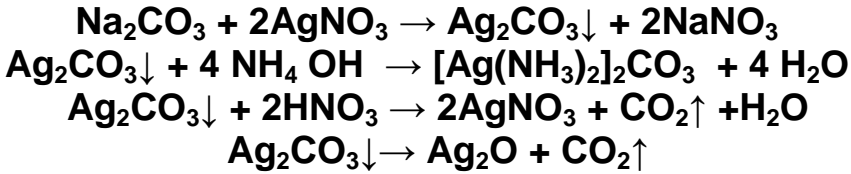
التفاعل مع محلول كلوريد الباريوم.

عند معاملة محلول ملح الكربونات بقليل من محلول كلوريد الباريوم يتكون راسب ابيض من كربونات الباريوم يذوب في الأحماض المخففة مع حدوث فوران نتيجة تصاعد CO_2 .



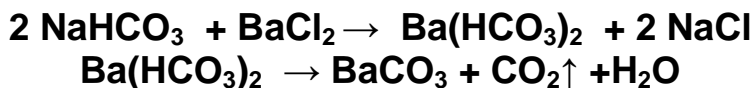
التفاعل مع محلول نترات الفضة.

عند إضافة بضع قطرات من محلول نترات الفضة إلى محلول الكربونات يتكون راسب ابيض من كربونات الفضة الذي يذوب في محلول هيدروكسيد الألمونيوم ويذوب في حامض النتريك، وعند غليان راسب كربونات الفضة فإنه يسود نتيجة انحلاله إلى أكسيد الفضة CO_2 .



٢- أيون البيكربونات HCO_3^-

البيكربونات هي الأملاح الحامضية لحامض الكربونيك وجميع البيكربونات ذائبة في الماء وتتحل بالحرارة إلى الماء والكورونات وثاني أكسيد الكربون ويمكن التأكد من أن الملح بيكربونات عن طريق ذوبان قليل من الملح مع الرج فإذا لم يذوب يكون كربونات وإذا تم ذوبانه فإنه يضاف إليه قليل من محلول كلوريد الباريوم فإذا أعطى راسب ابيض على البارد فالشق كربونات وإذا أعطى راسب بالتسخين فالشق يكون بيكربونات.



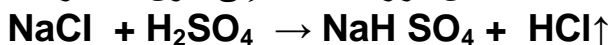
القسم الثانى: مجموعة حامض الكبريتيك المركز.
سنتناول فى دراستنا لهذا القسم على أنيون الكلوريد Cl^- وأنيون النترات NO_3^-

١- أنيون الكلوريد Cl^-

أنيون الكلوريد يشير إلى الشق الحامض لحامض HCl وهو من الأحماض المعدنية القوية. وجميع أملاح الكلوريدات ذائبة ماعدا كلوريد الفضة وكلوريد الرصاص وكلوريد الزئبقوز.

التفاعل مع حامض الكبريتيك المركز.

عند إضافة بضع قطرات من حامض الكبريتيك المركز إلى قليل من الملح الصلب تتصاعد أبخرة غاز HCl الذى يعرف برائحته النفاذه وتكوين سحب بيضاء من كلوريد الأمونيوم عند تعرضه لساق مبللة بمحلول هيدروكسيد امونيوم، كما انه يحول لون ورقة عباد الشمس الزرقاء المبللة إلى اللون الأحمر.



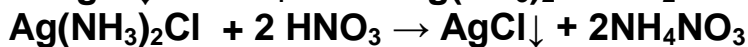
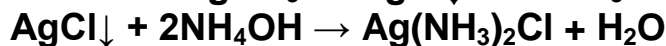
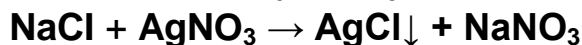
التفاعل مع حامض H_2SO_4 المركز فى وجود ثانى أكسيد المنجنيز.

عند معاملة مخروط من ملح الكلوريد وثانى أكسيد المنجنيز بنسبة ١:١ تقريباً بحامض الكبريتيك المركز والتسخين الهين يتصاعد غاز الكلور الذى يمكن التعرف عليه برائحته الخانقة ولونه الأخضر الضارب إلى الصفرة وكذلك تبيضه لورقة عباد شمس حمراء مبللة بالماء.



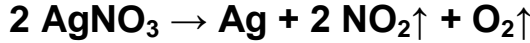
التفاعل مع محلول نترات الفضة.

عند معاملة محلول ملح الكلوريد بمحلول نترات الفضة يتكون راسب ابيض متجبين من كلوريد الفضة يحول إلى اللون البنفسجى بالتعرض للضوء، لا يذوب فى الأحماض المخففة ولكنه يذوب فى محلول هيدروكسيد الأمونيوم ويمكن إعادة ترسيب كلوريد الفضة من المحلول النشارى بمعادلته بحامض النتريك المخفف.



٢- أيون النترات NO_3^-

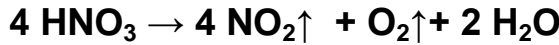
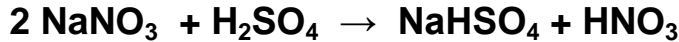
أيون النترات NO_3^- هو الشق الحامضى لحامض النتريك وهو من الأحماض المعدنية القوية ويعتبر أيضاً من العوامل المؤكسدة القوية وحيث أنه يؤكسد عدداً من العوامل المختزلة لذلك يستخدم فى التحليل فى إذابة عدد من المعادن والسبائك التى لا تذوب فى حامض HCl وغالباً ما يكون ناتج اختزاله NO , NO_2 وأحياناً N_2 ، وجميع أملاح النترات قابلة للذوبان فى الماء ماعدا النترات القاعدية للزئبق والبيزموت. وتتحلل أملاح النترات بالحرارة وتختلف نواتج التحلل باختلاف الشق القاعدى المصاحب فمثلاً فى حالة نترات الصوديوم والبوتاسيوم يتصاعد غاز الأكسجين ويتكون نريت الفلز أما نترات الأمونيوم فتحلل حرارياً ويتصاعد بخار الماء وغاز أكسيد النتروز N_2O ، وعندما يكون الشق القاعدى المصاحب هو احد كاتيونات الفلزات الثقيلة فإنه تيبقى أكسيد الفلز وأحياناً الفلز ذاته نتيجة التحلل بالحرارة.



وفيما يلى التفاعلات المميزة لأيون النترات:

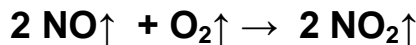
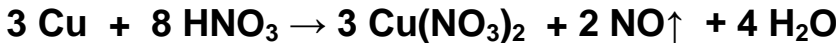
التفاعل مع حامض الكبرتيك المركز.

عند إضافة الكاشف إلى الملح الصلب مع التسخين تتصاعد أبخرة بنية حمراء من ثانى أكسيد النتروجين NO_2 مصحوبة بأبخرة نفاذة من حامض النتريك .



التفاعل مع H_2SO_4 المركز فى وجود معدن النحاس.

تتصاعد أبخرة بنية من NO كما فى التفاعل السابق إذ أن معدن النحاس يساعد على انحلال حامض النتريك واختزاله إلى أكسيد نتريك NO الذى يتحد مع أكسجين الهواء مكوناً NO_2 ويتلون المحلول باللون الأزرق المميز للنحاسيك.

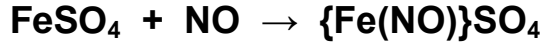
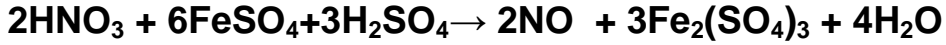
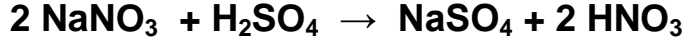


أختبار الحلقة السمراء.

يضاف لمحلول النترات محلول مشبع من كبريتات الحديدوز حديث التحضير (لضمان عدم تأكسد الحديدوز إلى حديدك بالهواء الجوى) بكميات متساوية

وتخلطاً معاً ثم يضاف لهما والأنبوبة في وضع مائل نسبياً وباحتراس وعلى جدار الأنبوبة نقطة نقطة من حامض الكبريتيك المركز بحيث تتكون طبقة من الحامض أسفل المخلوطة السابق فنلاحظ تكون حلقة سمراء بنية عند سطح الانفصال وهذه الحلقة السمراء ما هي إلا مركب معقد ناتج من اتحاد NO مع الزيادة من الحديدوز، ويختفى هذا اللون برج المخلوطة وبالتسخين يتحلل المعقد ويتصاعد .

NO



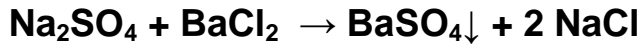
القسم الثالث: مجموعة الشقوق الحامضية التي لا تتأثر بالأحماض.
يتضمن هذا القسم الشقوق الحامضية التي لا تتأثر تأثيراً ملحوظاً بإضافة حامض HCl المخفف أو حامض H₂SO₄ المركز وستجرى الاختبارات الوصفية لكل من ايون الكبريتات وايون الفوسفات في هذه المجموعة.

١- أنيون الكبريتات SO₄⁼

أنيون الكبريتات هو الشق الحامضى لحامض الكبريتيك وهو من الأحماض المعدنية إلا إن قوته اقل من HCl أو HNO₃ وأملاح الكبريتات قابلة للذوبان في الماء ماعدا كل من كبريتات الرصاص والباريوم والسترنشيوم أما كبريتات الكالسيوم فهي شحيحة الذوبان. وفيما يلي التفاعلات المميزة لايون الكبريتات.

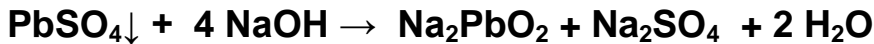
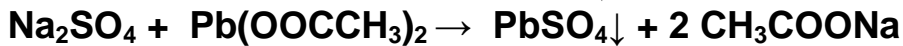
التفاعل مع محلول كلوريد الباريوم.

يتكون راسب ابيض من كبريتات الباريوم لا يذوب في الأحماض المعدنية.



التفاعل مع محلول خلات الرصاص.

عند معاملة ملح الكبريتات بمحلول من خلات الرصاص يتكون راسب ابيض من كبريتات الرصاص يذوب في محلول مركز من خلات الأمونيوم ويذوب كذلك في محلول هيدروكسيد الصوديوم.

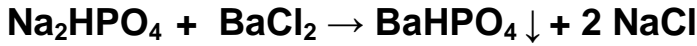


٢- أنيون الفوسفات PO_4^{3-}

أنيون الفوسفات هو الشق الحامضى لحامض الارثوفوسفوريك H_3PO_4 وهو حامض متوسط القوة ويعطى ثلاثة أنواع من الأملاح الأحادية والثنائية والثلاثية القاعدة، والأملاح الأحادية القاعدية للكالسيوم $Ca(H_2PO_4)_2$ والباريوم $Ba(H_2PO_4)_2$ تذوب فى الماء أما باقى الأملاح فهى شحيحة أو عديمة الذوبان. وفيما يلى التفاعلات المميزة لانيون الفوسفات.

التفاعل مع كلوريد الباريوم.

عند معاملة محلول فوسفات الصوديوم ثنائية القاعدة بالكشاف يتكون راسب ابيض من فوسفات الباريوم أحادية الهيدروجين يذوب فى الأحماض المخففة.



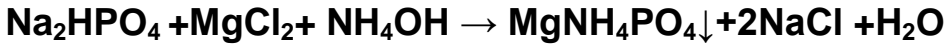
التفاعل مع نترات الفضة.

يتكون راسب اصفر من فوسفات الفضة يذوب فى كل من محلول هيدروكسيد الأمونيوم وحامض النتريك المخفف.



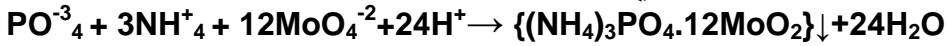
التفاعل مع مزيج المغنيسيا.

مزيج المغنيسيا عبارة عن مخلوط من كلوريد المغنسيوم وهيدروكسيد الامونيوم وكلوريد الامونيوم وعند إضافة هذا المزيج لمحلول ملح الفوسفات يكون راسب ابيض متبلور من فوسفات الامونيوم والمغنسيوم يذوب فى الأحماض المعدنية وفى حامض الخليك.



التفاعل مع محلول موليبيدات الامونيوم.

عند إضافة محلول موليبيدات الامونيوم $(NH_4)_2MoO_4$ بكمية زائدة إلى بضع قطرات من محلول الفوسفات وبضع قطرات حامض نتريك مركز والتسخين الهين يتكون راسب اصفر كئارى من فوسفوموليبيدات الامونيوم ويجب ملاحظة إن هذا الراسب يذوب فى وجود الزيادة من الفوسفات مكوناً أيون معقد.

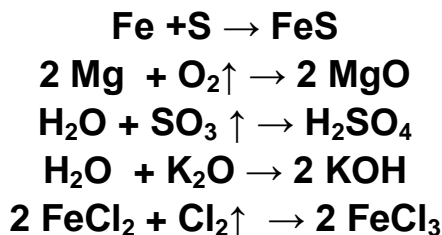


التفاعلات الكيميائية

تتضمن التفاعلات الكيميائية في مجال الكيمياء التحليلية الوصفية الانواع الرئيسية التالية:

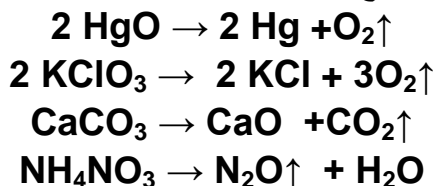
١- الاتحاد الكيميائي Combination

يحدث في هذا النوع أن تتحد مادتان أو أكثر بطريقة مباشرة لتكوين مركب واحد بصرف النظر عن كون المواد المتفاعلة عناصر أو مركبات وتوضح المعادلات الآتية هذا النوع من التفاعل :-



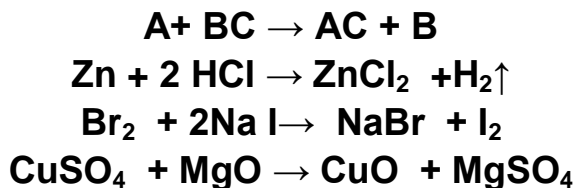
٢- الانحلال Decomposition

هذا النوع من التفاعلات عكس تفاعلات الاتحاد الكيميائي اي أنها عبارة عن عملية تكسير لجزئ معقد إلى مادتين أو أكثر وقد تكون النواتج عناصر أو مركبات ومن أمثلة هذا النوع من التفاعل ما يلي :-



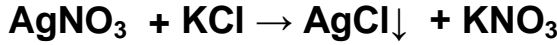
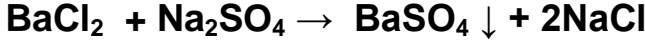
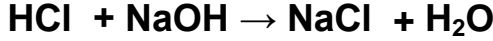
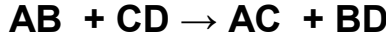
٣- الاستبدال Displacement

عندما يتفاعل عنصر ما مع مركب بحيث يتحد العنصر مع احد مكونات المركب المذكور ويتبع ذلك انفرد الجزء الباقي من المركب فان التفاعل يعرف بالاستبدال.



٤- التبادل المزدوج Metathesis

يتضمن هذا التفاعل حدوث تبادل المجموعات أو العناصر في مركبين.



وقد تسمى بعض التفاعلات بأسماء خاصة و منها:

أ- تفاعلات التعادل مثل تفاعل حامض مع قاعدة.

ب- تفاعلات الأكسدة والاختزال.

ج - تفاعلات تامة وتفاعلات عكسية.

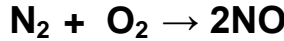
د- تفاعلات حرارية حيث يصاحب حدوثها تغيرات حرارية وقد تكون:

i- طارده للحرارة حيث يصاحبها انطلاق حرارة مثل حرارة الاحتراق أو حرارة

الذوبان للصودا الكاوية في الماء أو لحامض الكبريتيك المركز في الماء.

ii- ماصة للحرارة حيث يصاحب التفاعل امتصاص حرارة اى يلزم لها كمية من

الحرارة لكي يتم التفاعل مثل تكوين أكسيد النتريك من عناصره.



وجدير بالذكر إن المعاملات الكيميائية التي جاء ذكرها آنفاً والتي تمثل الانواع

المختلفة من التفاعلات الكيميائية ما هي إلا معادلات جزئية molecular

equations إذ تحتوى هذه المعادلات على الرموز الجزئية للمواد المتفاعلة

والناتجة عن التفاعل، وقد يوحي هذا بأن التفاعل يحدث بين جزئ من مادة وجزئ

من مادة أخرى ولكن في الحقيقة تكون التفاعلات الكيميائية في معظم الأحوال

تفاعلات أيونية ionic equations وخاصة عندما يضاف محلول مادة الى

محلول مادة أخرى. ويفضل عادة في حالة التفاعلات التي تحدث بين المواد في

محاليلها المائية إن تكتب في الصورة الأيونية وهذا يدعونا الى دراسة مبادئ

النظرية الأيونية والإلمام ببعض المفاهيم في هذا المجال.

أولاً : تقسيم المواد حسب توصيلها الكهربى.

تقسم المركبات الكيميائية المختلفة حسب قدرتها على توصيل التيار الكهربائى

الى:

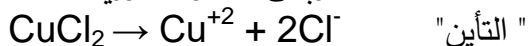
١- **الكتروليئات:** وهى مواد توصل محاليلها أو مصاهيرها التيار الكهربائى وتتحلل الى مواد ايسط منها وتشمل الأحماض القوية والقواعد القوية والأملاح.
٢- **اللاكتروليئات:** وهى مواد رديئة التوصيل للتيار الكهربائى. وهى أما سوائل مثل الماء النقى أو البنزين أو الجلسرين أو في صورة محاليل مثل محلول السكر في الماء.

والتفكك الالكتروليتى عملية تفكك جزئيات المواد الى ايونات" ويطلق عليها أيضا " الانفصال الايونى " إذا كانت في الصورة الأيونية على حالتها الصلبة مثل ملح الطعام (كلوريد الصوديوم). وتتم عملية التفكك بالذوبان أو بالانصهار، ولقد قسمت الالكتروليئات تبعاً لمقدار الجزء المتأين " اى مقدار الايونات الناتجة عن تأين الجزئيات" وهى ما تعرف بدرجة التأين الى :

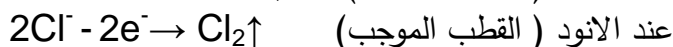
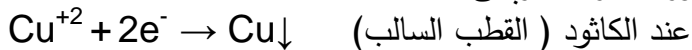
الكتروليئات قوية: وهى مواد تسمح بمرور التيار الكهربائى بدرجة عالية مثل محاليل الأحماض القوية كحامض HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , $HClO_4$ أو محاليل القلويات القوية مثل $NaOH$, KOH , $LiOH$ أو محاليل الأملاح مثل $NaCl$, KNO_3 وغيرها.

الكتروليئات ضعيفة: وهى مركبات تسمح بمرور التيار الكهربائى بدرجة بسيطة وتشمل محاليل الأحماض الضعيفة كحامض الخليك وحامض اللاكتيك والقواعد الضعيفة مثل هيدروكسيد الامونيوم ويمكن تفسير سريان التيار الكهربائى من خلال ظاهرة التحلل الكهربى حيث انه بإذابة الكتروليت في الماء أو انصهاره فان بعض جزئياته تفكك الى شقين يعرف كل منهما بالايون، والالكتروليئات القوية مثل $NaCl$ لا توصل التيار وهى في الصورة الصلبة رغم إنها في صورة أيونية، وذلك لان ايوناتها متجمعة بقوة الجذب الكهربى، وعند إذابتها في الماء تتباعد الايونات عن بعضها حيث تتغلب جزئيات الماء على قوة الجذب الكهروستاتيكى كما أنه يسبب تأدرت للايونات ويفصلها عن بعضها فيؤدى ذلك الى مرور التيار الكهربائى بواسطة هذه الايونات وتتوجة الايونات أثناء مرور التيار الى الأقطاب المخالفة حيث نجد أن الكاتيونات (ايونات محمله بشحنة موجبة) مثل ايونات الفلزات والهيدروجين والامونيوم تتجة ناحية المهبط (الكاثود) حيث تكتسب منه الالكترونات متحوله الى ذرات متعادلة بعضها في صورة غازية مثل H_2 أو في صورة ذرات فلز نشط مثل الصوديوم الذي يتفاعل مع الماء معطيا الصودا الكاوية ويتصاعد غاز H_2 وبعض الفلزات التى لاتذوب في الماء تترسب حول المهبط ويزيد على ذلك وزنه مثل النحاس والخاصين.

أما الأيونات (أيونات محملة بشحنة سالبة) مثل أيونات اللافلزات والهيدروكسيد وتتجه نحو المصعد (الأنود) حيث تفقد الإلكترونات وتصبح متعادلة متحولة إلى ذرات اللافلز ومثال ذلك التفكك الكهربائي لمحلول كلوريد النحاسيك.



وعند مرور التيار الكهربائي نجد أن:



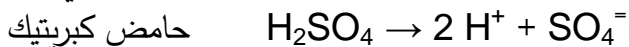
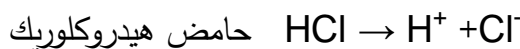
ولقد تم الاستفادة من عمليات التحليل الكهربائي في عديد من الصناعات مثل تحضير الصودا الكاوية NaOH من ملح الطعام NaCl أو تنقية خامات المعادن مثل تنقية النحاس من الشوائب كما تجدر الإشارة إلى إن المواد التي توصل التيار الكهربائي دون إن تتحلل به مثل الفلزات كالنحاس تسمى الموصلات المعدنية حيث يسرى التيار الكهربائي على صورة سيل من الإلكترونات ولذلك تسمى أيضا بالموصلات الالكترونية ، بينما المواد التي لاتوصل التيار الكهربائي فتسمى بالمواد العازلة مثل الزجاج والمطاط.

ثانيا: الأحماض والقواعد والأملاح.

لقد كان لنتائج النظرية الأيونية الحديثة بعض التفسيرات لكثير من المفاهيم العلمية والتي ساهمت في توضيح سلوك المواد في التفاعلات الكيميائية ومن أهمها:

١- الأحماض Acids

عند التحليل الكهربائي لمحاليل الأحماض وجد أنه تنتج أيونات الهيدروجين عند المهبط أما باقى الحامض (الأيونات المرتبطة بهيدروجين الحامض) فتتجه عند المصعد ومثال ذلك:



وعلى ذلك فيعرف الحامض بأنه مادة الكتروليتية تنتج أيونات الهيدروجين الموجبة H^+ والتي عند ذوبانها في الماء تتحد معه معطية ايون الهيدرونيوم $(\text{H}_3\text{O})^+$ و للاختصار يستخدم H^+ وهو الذي التأثير الحامضى للحامض.

أنواع الأحماض.

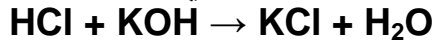
تقسم الأحماض وفقاً لعدة أسس من بينها قوة التآين وقاعدية الحامض كما يلي:
أ- من حيث قوة التآين: ترجع قوة تآين الحامض إلى درجة تركيز أيونات H^+ الناتجة في المحلول نتيجة ذوبان الحامض في الماء ، وفي الواقع لا يوجد أي جزيئات غير متأينة من الحامض القوي عند ذوبانه في الماء وتشمل:

* أحماض قوية حيث تتأين كلية في محالها المائية مثل الأحماض المعدنية وترتب وفقاً لدرجة التآين كما يلي : $H_2SO_4 < HCl < HNO_3$

* أحماض ضعيفة حيث تتأين جزئياً في المحلول المائي (أي إن محلولها المائي يحتوي على أيونات H^+ بكمية قليلة وعلى الجزيئات غير المتأينة من الحامض بوفرة ، ويحدث اتزان بين الأيونات الناتجة والجزيئات المتفككة مثل حامض الفوسفوريك H_3PO_3 ، حامض الكربونيك H_2CO_3 ومن الأحماض العضوية مثل حامض الخليك CH_3COOH .

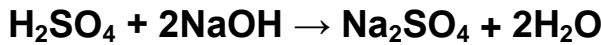
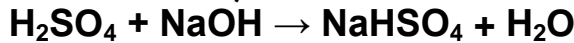
ب- من حيث قاعدية الحامض: تعرف قاعدية الحامض بأنها عبارة عن عدد ذرات H البدول (أي التي يمكن إن يحل محلها فلز) في جزء الحامض فمنها:

* أحماض أحادية القاعدية : أي يحتوي جزء الحامض على ذرة H واحدة مثل حامض الهيدروكلوريك HCl وحامض النتريك HNO_3 .



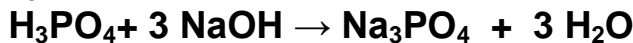
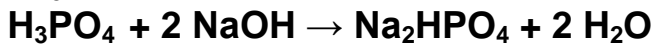
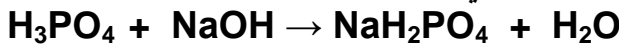
* أحماض ثنائية القاعدية : حيث تحتوي جزء الحامض على ذرتي H بدول

مثل حامض الكبريتيك H_2SO_4 وحامض الكربونيك H_2CO_3



* أحماض ثلاثية القاعدية : ومنها يحتوي جزء الحامض على ثلاث ذرات H

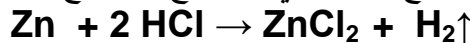
بدول مثل حامض الفوسفوريك H_3PO_4



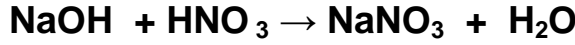
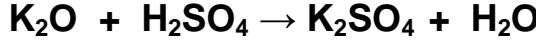
الخواص العامة للأحماض.

أ- يتميز جزء الحامض بوجود H والذي يرجع إليه الخواص المشتركة للأحماض (حيث يحمر ورقة عباد شمس زرقاء مبلله)، كما أن طعمها لاذع.

ب - تتفاعل الأحماض مع الفلزات ويتكون ملح الفلز مع تصاعد H_2



ج - تتفاعل الأحماض مع الأكاسيد والهيدروكسيدات ويتكون الملح والماء .



د - تتفاعل الأحماض مع الأملاح القاعدية مثل تفاعلها مع كربونات الصوديوم أو بيكربونات الصوديوم ويتصاعد غاز CO_2



٢- القواعد Bases

القواعد هي المواد التي تتفاعل مع الأحماض وتكون ملحا وماء وتشمل أكاسيد وهيدروكسيدات الفلزات وهيدروكسيد الامونيوم، ويطلق على القواعد التي تذوب في الماء بالقلويات **Alkalis** مثل هيدروكسيد الصوديوم ولذلك نجد أن كل القلويات قواعد ولكن ليست كل القواعد قلويات.

القلوى : مادة الكتروليتية تعطى عند ذوبانها في الماء ايونات الهيدروكسيد OH^- واليها يعزى التأثير القلوى.

الخواص العامة للقلويات.

١ - يتميز جزئى القلوى باحتوائه على شق هيدروكسيد OH^- أو أكثر واليه ترجع الخواص المشتركة للقلويات حيث أن محلولها يغير لون ورقة عباد الشمس الحمراء المبلله بالماء الى اللون الأزرق كما انه محلول ذو طعم قابض وتأثيرها كاو على الجلد.

ب - تتفاعل القلويات والقواعد مع الأحماض معطية الملح والماء

أنواع القواعد.

تقسم وفقا لقابليتها للذوبان في الماء الى:

١ - قواعد لاتذوب في الماء مثل أكسيد النحاسيك

ب - قواعد تذوب في الماء وتسمى قلويات وتزداد قوة القلوى بزيادة درجة تأينه

(أى بزيادة تركيز ايونات الهيدروكسيد الناتجة عند الذوبان في الماء) ومنها

١ - قلويات قوية التأين حيث تتأين تماما في المحلول (أى لا توجد جزئيات غير

متأنية من القلوى في الماء) مثل هيدروكسيد البوتاسيوم **KOH** وهيدروكسيد

الصوديوم **NaOH**.

ii - قلويات ضعيفة التآين مثل هيدروكسيد الامونيوم (حيث تتواجد الايونات الناتجة عنها في حالة اتزان مع الجزيئات الغير متأينة).



3- الأملاح Salts

الملح كيميائيا هو الكتروليت ناتج من اتحاد الحامض مع القلوى ولا يعطى عند تفككة في الماء ايونات H^+ أو ايونات OH^- . ويتكون جزىء الملح من شقين احدهما حامضى (شق سالب أو انيون) ومصدره الحامض وشق قاعدى (شق موجب أو كاتيون) ومصدره القلوى مثل NaCl , NH_4NO_3 , K_2SO_4

أنواع الأملاح

ا - أملاح اصلية: وهى التى لا تحتوى على H في جزيئاتها حيث تتكون نتيجة إحلل الفلز محل كل H الحامض مثل كربونات الصوديوم Na_2CO_3 ، كلوريد

البوتاسيوم KCl

ب - أملاح هيدروجينية : وهى الأملاح التى تتكون نتيجة إحلل الفلز محل بعض ذرات H الحامض مثل بيكربونات الصوديوم NaHCO_3 ، فوسفات أحادى البوتاسيوم KH_2PO_4 وكبريتات الصوديوم الهيدروجينية NaHSO_4 .

ج - أملاح قاعدية : عبارة عن أملاح متعادلة (أصلية) مرتبطة مع قاعدة أثناء تكوين الملح وهذه القاعدة قد تكون أكسيد أو هيدروكسيد فلز الملح مثل كربونات النحاسيك القاعدية $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ويعزى التأثير القاعدى لوجود مجموعات OH^- في الملح ويجب إن نشير إلى إن الملح قد يكون لا مائيا حيث لا يحتوى جزىء الملح على اى ماء تبلور مثل NaCl وقد يكون الملح متبلورا (أى يحتوى جزىء الملح على جزيئات ماء التبلور ارتبطت بالملح أثناء تكوينه) مثل

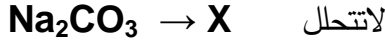


الخواص العامة للأملاح

ا - تأثير الحرارة :

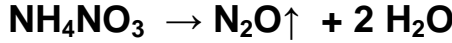
يختلف تأثير الحرارة على الأملاح حسب نوع الشق الحامض كما يلى:

أ - أملاح الكربونات والبيكربونات.



ب - أملاح النترات

تتحلل بالحرارة الى أكسيد الفلز ، O_2 ، NO_2 فيما عدا نترات الامونيوم فإنها تتحلل الى الماء وأكسيد النتروز.

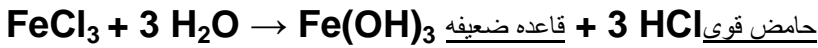


التحليل المائي للأملاح

من المعلوم إن التعادل هو تفاعل الحامض مع القاعدة لتكوين الملح والماء ، وبعض الأملاح عند ذوبانها في الماء يحدث لها تحلل الى مكوناتها اي يحدث لها عملية تميؤ. والتميؤ هو عملية تحلل الملح بالماء نتيجة تفاعل التبادل المزدوج بين ايونات الماء وشقى الملح لتكوين الحامض والقاعدة الناتج منهما الملح، ويكون تأثير المحلول الناتج حامضيا أو قلويا أو متعادلا تبعا لقوة الحامض أو القاعدة المشتق منها الملح. وتنقسم الأملاح من حيث تأثير محاليلها المائية على صبغة عباد الشمس الى:

ا - **أملاح متعادلة:** تتكون من شق حامضى قوى وشق قاعدى قوى مثل كلوريد الصوديوم أو من شق قاعدى ضعيف وشق حامضى ضعيف مثل خلات الامونيوم وتأثير المحلول الناتج عن تميؤ الملح المتعادل يكون متعادلا.

ب - **أملاح حامضية:** وهى المكونة من شق حامضى قوى وشق قاعدى ضعيف وتكون محاليلها المائية ذات تأثير حامضى مثل كلوريد الامونيوم وكلوريد الحديدك.



ويصبح تركيز ايونات H^+ في المحلول الناتج أكثر من تركيز ايونات OH^- ويصبح تبعا لذلك المحلول حامضى.

ج - **أملاح قاعدية:** وهى المكونة من شق حامضى ضعيف وشق قاعدى قوى لذا تكون محاليلها المائية ذات تأثير قلوى مثل كربونات الصوديوم.



وعلية يصبح المحلول قلوى التأثير نتيجة وفرة ايونات الهيدروكسيد OH^- القاعدية على حساب ايونات الهيدروجين الحامضية H^+ .

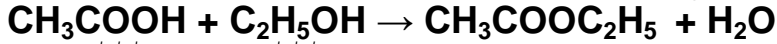
ثالثا: التفاعلات التامة والتفاعلات العكسية.

التفاعل التام: تتحول فيه المواد المتفاعلة تحولا كاملا الى المواد الناتجة من التفاعل ، اى يسير التفاعل في اتجاه واحد ويسمى تفاعل طردى ويميز هذا النوع من التفاعل بسهم تتجه رأسه تجاه النواتج.



بداية التفاعل	√	صفر	صفر	صفر
نهاية التفاعل	صفر	√	√	√

التفاعل العكسى: حيث تتفاعل المواد الناتجة من التفاعل لتعطى المواد الداخلة في التفاعل ويسمى تفاعل عكسى ويميز بسهمين متعاكسين مثل تفاعل حامض الخليك مع الايثانول لتكوين استر الايثل استيات.



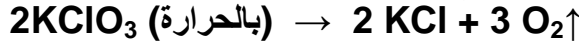
بداية التجربه	√√√	√√√	صفر	صفر
نهاية التجربه	√	√	√√	√√

ويطلق على نهاية التجربة إن التفاعل متزن بمعنى أن معدل اتحاد حامض الخليك مع الايثانول لتكوين الاستر يتساوى مع معدل تفكك الاستر لتكوين حامض الخليك والايثانول.

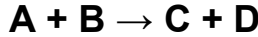
حالة الاتزان: هى الحالة التى يتساوى فيها سرعة التفاعل الطردى مع سرعة التفاعل العكسى ولهذه الأنواع من التفاعلات ثوابت تعرف بثابت الاتزان k الذى لا يتغير إلا بتغير درجة الحرارة ، وسيتم عرض هذا النوع من التفاعلات بصورة أكثر إسهابا في باب الاتزان الكيميائى.

الاتزان الكيميائي Chemical equilibrium

كما سبق إن وضعنا إن التفاعل قد يكون كاملا (غير عكسي Irreversible) لو يكون التفاعل عكسيا Reversible ويعتبر التفاعل كاملا عندما تتحول كل المواد التي تدخل في التفاعل الى نواتج Products ولا يتبقى شيئا من المواد الداخلة في التفاعل Reactants فمثلا عند تسخين مادة كلورات البوتاسيوم فإنها تتحلل الى كلوريد البوتاسيوم والاكسجين وفقا للمعادلة.



ويلاحظ في المعادلة السابقة إن السهم في اتجاه واحد ويشير الى انحلال كلورات البوتاسيوم الى كلوريد البوتاسيوم والاكسجين أما التفاعل العكسي (يصحبه تكوين كلورات البوتاسيوم من كلوريد البوتاسيوم والاكسجين) لا يمكن حدوثه ولذلك يشير هذا التفاعل الى انه تفاعل كامل وبصفه عامه يمكن كتابة معادلة التفاعل الكامل على النحو التالي:



ويشير هذا التفاعل الى إن المواد المشتركة في التفاعل والتي كانت موجودة في بداية التجربة هي $\text{A} + \text{B}$ أما في نهاية التجربة فلا يوجد إلا المادتين $\text{C} + \text{D}$ وفي نفس الوقت تشير هذه المعادلة الى إن مول واحد من المادة A يتفاعل مع مول واحد من المادة B مكونا مول واحد من كل من المادة C والمادة D ، ويكفي معرفة كمية مادة واحدة لتحديد كميات المواد الثلاث الأخرى (عندما تكون المعادلة مضبوطة).

أما النوع الأخر من التفاعلات والذي يسمى بالتفاعلات العكسية وهي التفاعلات التي تحدث في كل من الاتجاهين فيعبر عنه كالتالي:



وتشير هذه المعادلة الى انه في بداية التجربة كانت توجد المادتان $\text{A} \& \text{B}$ أما في نهاية التجربة فيوجد الأربعة مواد $\text{A} \& \text{B} \& \text{C} \& \text{D}$ ويوجد عدد كبير من التفاعلات يتبع التفاعلات العكسية ، ومن المعادلة السابقة يمكن استنتاج مايلي:

١- المادتان A, B يعبران عن المواد المشتركة في التفاعل أما المادتان C, D فيعبران عن نواتج التفاعل.

٢- تشير الحروف a, b, c, d الى الكمية بالمول من المواد المشتركة والناجمة عن التفاعل ويشير السهمان المتضادان الى حالة الاتزان بين المواد.

٣ - تدل المعادلة أيضا على حدوث تفاعلين الأول عبارة عن اتحاد A & B ويحدده السهم المتجه لليمين (→) إما التفاعل الثاني فهو اتحاد C & D ويحدده السهم المتجه لليسار (←) ويمكن التعبير عن سرعة التفاعل كما يلي:

$$K_1[A][B] = \rightarrow \text{سرعة التفاعل في الاتجاه}$$

$$K_2[A][B] = \leftarrow \text{سرعة التفاعل في اتجاه}$$

حيث أن K_1 , K_2 ثابت سرعة التفاعل الأول والثاني وكذلك $[A],[B],[C],[D]$ تعبر عن التركيز المولر للمواد الأربعة A, B, C, D.

٤ - تتوقف سرعة التفاعل (→) على تركيز الماتين A, B وسرعة التفاعل الثاني (←) على تركيز الماتين C, D مع ملاحظة إن التفاعل في نفس الاتجاهين يتم تحت نفس الظروف.

٥ - في بداية التجربة يوجد المادتين A, B فقط وعندما بدء التفاعل فإنه يوجد أربع مواد A, B, C, D وباستمرار هذا التفاعل يتغير تركيز كل من هذه المواد الأربعة.

٦ - يستمر التفاعل المتعاكسان حتى النقطة التي يصبح عندها سرعة التفاعلين العكسيين واحدة وبمعنى آخر تكون سرعة إنتاج C, D مساوية لسرعة اختفاء B, A, وتعرف هذه النقطة بنقطة الاتزان.

٧ - عندما يصل التفاعل العكسي الى نقطة الاتزان تبقى درجة تركيز كل من المواد A, B, C, D ثابتة لا يتغير طالما إن درجة الحرارة ثابتة، وعند تغير درجة الحرارة فإنه يحدث اضطراب في الاتزان ويصل التفاعل الى نقطة اتزان جديدة ومختلفة عن نقطة الاتزان السابقة.

٨ - تكون سرعة التفاعل (→) أكبر ما يمكن في بدء التجربة حتى تصل الى الحد الأدنى عند الاتزان ويصاحب ذلك نقص في تركيزها المتفاعلة اما سرعة تفاعل C, D فتصل حدها الأقصى عند الاتزان وتكون قيمتها صفر في بداية التفاعل.



$$K_1[A][B] = R_1 \quad (\rightarrow) \text{تكون سرعة التفاعل في الاتجاه}$$

$$K_2[C][D] = R_2 \quad (\leftarrow) \text{وتكون سرعة التفاعل في الاتجاه الثاني}$$

حيث تعبر R_1 , R_2 عن سرعة التفاعل في الاتجاه (→) والاتجاه (←). K_1 , K_2 عن ثابت سرعة التفاعل الاول (→) وثابت سرعة التفاعل الثاني (←).

وتعبر القيمة الموجودة بين الأقواس بالتركيز المولر للمواد المتفاعلة والمواد الناتجة، وعند الاتزان تكون سرعة التفاعلين العكسيين واحدة ويصبح

$$R_1 [A][B] = R_2 [C][D]$$

أي $R_1 \div R_2 = [C][D] \div [A][B]$ ويطلق على قيمة $R_1 \div R_2$ ثابت يعرف بثابت الاتزان ويرمز له بالرمز العام K وهو ثابت للتفاعل طالما إن درجة الحرارة ثابتة.

أي إن ثابت الاتزان K يساوي حاصل ضرب تركيز المواد الناتجة بالمولر على حاصل ضرب تركيز المواد المتفاعلة بالمولر (وذلك عند نقطة الاتزان). والنسبة بين تركيز المواد الناتجة من التفاعل الى الداخلة في التفاعل يسمى معامل التفاعل Q وهو يمكن إن يكون اصغر من أو اكبر من أو مساو لثابت الاتزان عند ثبوت درجة الحرارة فإذا كان

$$Q = K \quad \text{في تفاعل ما فان هذا يدل على وجود حالة اتزان.}$$

$Q < K$ في تفاعل ما يدل على وجود كميات كبيرة من المواد الداخلة في التفاعل وبتجة التفاعل تلقائيا نحو تكوين نواتج التفاعل .

$Q > K$ في تفاعل ما يدل على وجود كميات كبيرة من المواد الناتجة التفاعل وبتجة التفاعل تلقائيا نحو تكوين المواد الداخلة.

حساب الكمية والتركيز عند الاتزان.

لحساب ثابت الاتزان K لابد من حساب الكمية بالمولر لمواد التفاعل " الداخلة والخارجة" عند الاتزان ثم تحول الى التركيز المولر لها وذلك بقسمة الكمية بالمولر على الحجم الذي يشغله التفاعل بالتر، ومعلوم أن الكميات المختلفة عند الاتزان تقل عن الكميات التي بدئت بها التجربة بما يساوي كمية المواد المستهلكة للوصول الى نقطة الاتزان.

ملحوظة: في مسائل الاتزان لابد إن تكون معادلة التفاعل مضبوطة حتى يتسنى حساب الكميات الفعلية من المواد الداخلة والخارجة وكذلك التركيز المولر لها بصورة صحيحة.

مثال:



بدئت التجربة بكمية قدرها واحد مول من A ، ٣ مول من B في إناء حجمه ١٠ لتر وعند الاتزان كانت كمية B بالمول تساوي ٢,٧٥ . احسب ثابت الاتزان وكميات كل من A , B , C عند الاتزان .

الحل

ما استهلك (مول)	0.5	0.25	0.75
المعادلة المضبوطة	2A	+ B	→ 3C
بداية التجربه (مول)	1	3	0
عند الاتزان (مول)	0.5	2.75	0.75
التركيز عند الاتزان (مولر)	$0.5 \div 10$	$2.75 \div 10$	$0.75 \div 10$

وواضح من المعادلة المضبوطة أن كل ٢ مول من A تستهلك واحد مول من B لتكون ٣ مول من C وحيث أن المثال يشير الى كمية B في بدء التجربة حيث كانت ٣ مول وأصبحت عند الاتزان ٢,٧٥ مول إذن ما ستهلك منها هو ٠,٢٥. وهذه يصاحبها استهلاك ٢ × ٠,٢٥ = ٠,٥ مول من A لتنتج ٣ × ٠,٢٥ = ٠,٧٥ مول من C.

$$K = [C]^3 \div [A]^2 [B] = [0.75 \div 10]^3 \div [0.5 \div 10]^2 [2.75 \div 10] = 0.164$$

وفى المثال السابق حيث أعطيت للمواد الداخلة والخارجة رموزا غير معلومة فقد تم ضبط المعادلة من قبل والتي تشير الى الأرقام السابقة لهذه الرموز في المعادلة.

وأحيانا يكون التفاعل العكسى فى صورة غازية (المواد المتفاعلة والنااتجة غازات) وفى هذه الحالة يحسب ثابت الاتزان على أساس الضغط والذي يرمز K_p بدلالة ثابت الاتزان الذي يحسب على أساس التركيز وسنرمز عامة بالرمز K_c بدلا من K والعلاقة الرياضية التى تربط بينهما هي:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

K_p = ثابت الاتزان على أساس الضغط

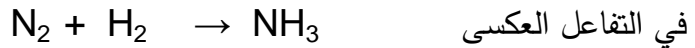
K_c = ثابت الاتزان على أساس التركيز المولر

R = ثابت الغازات وقيمه ٠,٠٨٢ لتر درجة^{-١} مول^{-١}

T = درجة الحرارة المطلقة = (٢٧٣ + الدرجة المئوية)

Δn = (عدد الجزيئات الناتجة من التفاعل - عدد الجزيئات الداخلة في التفاعل)

مثال:



بدء التفاعل فى درجة ٤٠٠ م° بكمية قدرها ٠,٧ مول غاز الهيدروجين ، ٠,٢ مول من غاز النيتروجين فى اناء سعته ١ لتر وعند الاتزان كانت كمية غاز

النشادر ٠,٢ مول . احسب K_p , K_c

الحل

لابد من ضبط معادلة التفاعل	0.2	0.3	0.1	ما استهلك (مول)
$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$				المعادلة المضبوطة
	0	0.7	0.2	بداية التجربة (مول)
	0.2	0.4	0.1	عند الاتزان (مول)
	$0.2 \div 1$	$0.4 \div 1$	$0.1 \div 1$	التركيز عند الاتزان (مولر)

$K_c = [0.2]^2 \div [0.1] [0.4]^3 = 6.25$
 $K_p = [6.25] [0.082 \times (273 + 100)]^{-2} = 1.3 \times 10^{-3}$

العوامل التي تؤثر في الاتزان .

من المعلوم أن وصول التفاعل الى نقطة الاتزان يشير الى إن سرعة التفاعلين المتعاكسين متساوية ويصبح من الطبيعي إن يؤثر بعض العوامل على تغير سرعة التفاعل الكيميائي مثل الضغط والتركيز ودرجة الحرارة وغيرها على الاتزان، ويؤدى اى عامل يؤثر على سرعة التفاعل الى اضطراب في حالة الاتزان ويتبعه اتجاه التفاعل جهة اليسار أو اليمين. وقد قام العالم الفرنسى لويس لوشاتيليه بدراسة تلك العوامل على الاتزان وتلخص قاعدة لوشاتيليه فيما يلي:

" إذا حدث تغير في عامل أو أكثر من العوامل المؤثرة على النظام المتزن مثل الضغط أو التركيز أو درجة الحرارة فإن النظام يتجه الى الناحية التى تبطل أو تقلل من هذا التأثير " وسنسرده فيما يلي توضيح لمفهوم هذه القاعدة.

١- تأثير درجة تركيز المواد المشتركة في التفاعل على الاتزان.

يمكن أن توضح مدلول هذا التأثير بالاستعانة بالمعادلة العامة $A + B \rightarrow C + D$ فإنه عند نقطة الاتزان يكون سرعة تفاعل $A+B$ مساوية لسرعة التفاعل للمواد $C+D$ فإذا أضيف للنظام المتزن كمية اخرى من $A+B$ أو كليهما فإنه يتبع ذلك زيادة سرعة التفاعل في الاتجاه (\rightarrow) والذي يصاحبه اتحاد جزء من A مع جزء B وزيادة انتاج المادتين C و D وهذا بدوره يؤدي الى زيادة سرعة التفاعل في الاتجاه (\leftarrow) حتى تتساوى السرعتين ويصبح النظام متزنا مره اخرى مع ملاحظة إن قيمة ثابت الاتزان في الحالتين واحدة لم تتغير. ويحدث نفس التأثير السابق إذا تم سحب أحد المكونات $D + C$ او كليهما من النظام. ويحدث عكس

ماسبق إذا تم سحب جزء من $B + A$ او إضافة كمية من $D + C$ ويستمر التفاعل حتى يعود الى نقطة الاتزان الاولى.

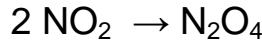
ويمكن أن تلخص ماسبق في أنه عند إضافة كمية من مادة توجد في الطرف الايمن من المعادلة في التفاعل العكسى أو سحب أى من المواد في الطرف الايسر فإن الاتزان يتجه من اليمين الى اليسار والعكس صحيح مع بقاء قيمة ثابت الاتزان دون تغيير (وذلك عند ثبوت درجة الحرارة).

٢ - تأثير الضغط الكلى على الاتزان.

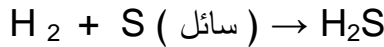
يؤثر الضغط تأثيرا واضحا على الاتزان وخاصة في الانظمة الغازية، وكما سبق ذكره في قاعدة لوشاتيليه فإن زيادة الضغط الكلى الواقع على نظام غازى متزن تؤدي الى إن الاتزان يقاوم هذا التأثير بأن يتجه للناحية التى تتبع عدد اقل من الجزيئات الغازية وبالتالي يؤدي ذلك الى تقليل الضغط. والعكس صحيح بمعنى إنه كلما انخفض الضغط الخارجى على النظام الغازى المتزن فإن ذلك يؤدي إلى الاتجاه الذي تزداد فيه عدد الجزيئات الغازية.

وبصفه عامه يمكن القول أن زيادة الضغط يؤدي الى تكوين المواد التى تشغل حيزا اقل أى تحويل التفاعل للاتجاه الذي ينتج عدد اقل من الجزيئات الغازية والعكس صحيح.

أما في حالة تساوى عدد الجزيئات المتفاعله وعدد الجزيئات الناتجه من التفاعل فإن حالة الاتزان لاتتأثر بتغير الضغط وذلك لان حجم المواد المتفاعله وحجم المواد الناتجة متساوى فى المثال .



يؤدي زيادة الضغط لاتجاه التفاعل المتزن الى ناحية تكوين N_2O_4 (→) والعكس صحيح أى أن انخفاض الضغط (زيادة الحجم) تؤدي الى اتجاه الاتزان ناحية تكوي NO_2 وفى نفس الوقت زيادة انحلال N_2O_4 اما في التفاعل العكسى الاتى $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{HI}$ فإن عدد الجزيئات على جانبي المعادلة متساوى ولذا ليس للضغط اى تأثير بالزيادة او النقصان ويجب ملاحظة إن الضغط يكون له تأثيرا واضحا في حالة وجود مواد على الصورة الغازية .



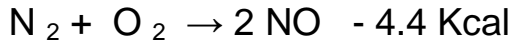
ف نجد من المعادلتين السابقتين إن الضغط له تأثير واضح على المعادلة

الثانية (كل مكونات التفاعل العكسى في حالة غازية) حيث انه في المعادلة

الاولى يكون التغيير في حجم S السائل صغيرا لدرجة يمكن اهماله وبالتالي لا يكون للضغط اى تأثير على انتاج او انحلال H₂S اما في المعادلة الثانية فإن زيادة الضغط على التفاعل المتزن تؤدي الى زيادة انتاج H₂S كما ان قيمة K_c لا تتأثر بتغيير الضغط بالزيادة او النقصان على التفاعل المتزن.

٣ - تأثير درجة الحرارة على الاتزان

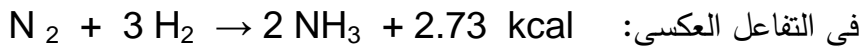
نلاحظ أن بعض التفاعلات الكيميائية تصحبها انطلاق كمية من الحرارة وتسمى تفاعلات طاردة للحرارة Exothermic وبعض التفاعلات الاخرى تمتص كمية من الحرارة لكي يتم التفاعل وتسمى بتفاعلات ماصه للحرارة Endothermic والبعض الاخر لا يصاحبه انطلاق او امتصاص حرارة ويسمى Isothermic وطبقا لقاعدة لوشاتيليه فإن رفع درجة الحرارة يؤدي الى اتجاه التفاعل نحو الاتجاه للمواد الماصه للحرارة والعكس صحيح ويصاحب ارتفاع او انخفاض درجة حرارة التفاعل العكسى لهذا النوع من التفاعلات تغيير في قيمة الاتزان K نتيجة تغير درجة حرارة التفاعل. ففي التفاعل:



فهذا التفاعل ماص للحرارة بمعنى ان زيادة درجة حرارة التفاعل تؤدي الى اتحاد النيتروجين والاكسجين لتكوين اكسيد النيتريك NO وانخفاض درجة الحرارة يؤدي الى تحلله مع تغيير في قيمة K الجديدة مقارنة بقيمتها قبل تغيير درجة الحرارة.

٤ - تأثير العوامل اللمسية على الاتزان.

عندما يتطلب التفاعل العكسى وجود عوامل لمسية (عوامل مساعدة او عوامل حفازة) catalysts فإن العامل اللمسى يسرع من حدوث التفاعل في الاتجاهين المتضادين بنفس الدرجة حيث إنه يقلل من طاقة التنشيط اللازمة لكي يتم التفاعل ولا يؤثر العامل اللمس على ثابت الاتزان او تركيز المواد المشتركة في التفاعل. مثال:



في التفاعل العكسى: اذا كان K_c لهذا التفاعل في درجة ٤٠٠م يساوى ٠,٥٠٧ ، K_p له في نفس الدرجة يساوى ١,٦٦ × ١٠^{-٤} فما هو تأثير كل من زيادة الضغط - ارتفاع درجة حرارة التفاعل ما قيمة K_p و K_c عندما يزداد الضغط وما قيمتهما عندما نرفع درجة الحرارة الى ٤٥٠م اذا كان العامل اللمس له تأثير على التفاعل فما هو دوره وهل يؤثر على قيمة K_p و K_c.

الحل

- أ - واضح أولاً إن المعادلة مضبوطة ولا تحتاج لعملية ضبط فالعناصر المكونة لموادها في طرفي المعادلة متساوية .
- ب - يؤدي زيادة الضغط الى اتجاه التفاعل المتزن للناحية التي تشغل حجم اقل وهي تكوين غاز النشادر NH_3 .
- ج - يؤدي ارتفاع درجة الحرارة الى انحلال غاز النشادر لان التفاعل العكسي السابق طارد للحرارة .
- د - لايتغير قيمة K_p و K_c بتغير الضغط حيث إن نقطة الاتزان الجديده الناتجة عن تغير الضغط لها نفس قيمة K_p و K_c للاتزان الاول قبل التغير .
- هـ - عند رفع درجة الحرارة الى $450^\circ C$ فإن K_c الجديد لايساوى $0,507$ وقيمة K_p عند نقطة الاتزان الجديدة لاتساوى $1,66 \times 10^{-4}$ بل لهما قيمتان مختلفتان .
- و - العامل اللمس يسرع من التفاعلين المتعاكسين للوصول لنقطة الاتزان بسرعة دون إن يغير من قيم ثابت الاتزان او تركيز المواد المشتركة عند الاتزان .

الذوبان وحاصل الإذابة

يعتمد التحليل الوصفي في كثير من التفاعلات عند الكشف عن الشقوق القاعدية والحامضية المكونة للأملاح المختلفة على ترسيبها واختلاف درجة ذوبان المركبات في المذيبات المختلفة وكيفية ترسيبها نتيجة تفاعلها مع محاليل أخرى هو الأساس في فهم التحليل الوصفي.

فمن ناحية ذوبان المركبات في الماء فإنه تعتبر المادة قابلة للذوبان إذا كانت درجة ذوبانها أكثر من ١ جم / ١٠٠ مل وغير قابلة للذوبان في الماء إذا كانت درجة ذوبانها اقل من ٠,١ جم / ١٠٠ مل وشحيحة الذوبان في الماء إذا كانت درجة ذوبانها بين ٠,١ - ١ جم / ١٠٠ مل.

أما المحاليل فهي ناتجة من ذوبان المذاب في المذيب وهي تنقسم إلى:

١- المحلول المشبع Saturated solution

وهو المحلول الذي يحتوى على كمية من المادة المذابة مساوية للكمية التي تعبر عن درجة ذوبانها في درجة الحرارة معينة، ولا يمكن إذابة كمية أخرى من المذاب في هذا المحلول دون تغيير في درجة الحرارة أو الحجم أو الضغط. وعند إضافة كمية من المذاب لهذا المحلول في صورة صلبة فإنها لا تذوب مكونة راسب في المحلول المشبع مع ملاحظة إن المحلول المشبع لمادة ما قد يذوب مواد أخرى بخلاف المادة الأصلية المشبع بها.

٢- المحلول الغير مشبع Unsaturated solution

هو المحلول الذي يحتوى على كمية من المذاب اقل من الكمية التي تعبر عن درجة ذوبانه في درجة حرارة معينة، ومن الطبيعي أن يذاب جزء آخر من المذاب في هذا المحلول ويستمر هكذا حتى يصل إلى درجة التشبع.

٣- المحلول فوق المشبع Supersaturated solution

عبارة عن المحلول الذي يحتوى على كمية من المذاب اكبر من الكمية التي تعبر عن درجة ذوبانه في درجة حرارة معينة. ويمكن الحصول على المحلول فوق المشبع برفع درجة حرارة المحلول تدريجياً مع إذابة كميات إضافية من المذاب ثم يترك المحلول ليبرد تدريجياً دون رجه وعندما تصل درجة الحرارة إلى الدرجة

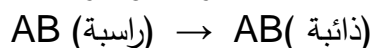
العادية فان المحلول يحتوى على كمية من المذاب اكبر من الكمية التى تعبر عن درجة ذوبانه فى هذه الدرجة من الحرارة.

حاصل الاذابة.

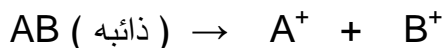
المحلول الحقيقي يتكون من طور واحد سائل وهو ذلك المحلول الذى يكون من النوع المشبع أو غير المشبع أما المحلول المشبع الموجود به زيادة من المذاب ترسبت فانه محلول غير متجانس ويحتوى على طورين (محلول، صلب) ومن خلال المحاليل غير المتجانسة يمكننا التعرف على المعنى المقصود من مصطلح حاصل الاذابة.

عند ذوبان مذاب فى الماء فان ايونات المذاب تتفصل وترتبط بجزئيات الماء وفى نفس الوقت يحدث العكس وان كان بسرعة متفاوتة حيث يترسب جزء من الايونات الذائبة عندما تتفصل من المحلول وتستمر هذه العملية إلى أن يصبح معدل الذوبان مساوياً لمعدل الترسيب وفى هذه الحالة يصبح المحلول مشبعاً. ويوجد حالتان من الاتزان الديناميكي لهذا المحلول المشبع:

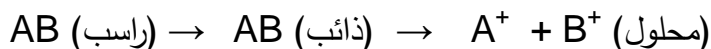
١- حالة اتزان بين المذاب الصلب المترسب والجزئيات الذائبة غير المتأينة.



٢- حالة اتزان فى المحلول نفسه بين الجزئيات الذائبة غير المتأينة والايونات الناتجة من التأين.



ويمكن توضيح حالتى الاتزان فى هذا المحلول الغير متجانس (محلول + راسب) بالمعادلة التالية:



وواضح من المعادلة انه عند درجة حرارة معينة تكون كمية AB الغير متأينة وذائبة فى المحلول ثابتة وكذلك كمية الايونات الموجودة معها فى حالة اتزان تكون ثابتة أيضاً، وإى تغيير فى هذه الكميات يؤدي إلى اضطراب للاتزان حيث تتحول هذه الصور إلى بعضها حتى يعود النظام المتزن مرة أخرى، بمعنى انه إذا زادت كمية A^+ ، B^+ أو كليهما عن الكمية الموجودة عند حالة الاتزان فلا بد أن تتحد بعض الايونات مع بعضها وتعطى الجزء الذائب وحيث انه ثابت أيضاً لأنه فى حالة اتزان مع الجزء AB الراسب فان الجزئيات الذائبة والغير متأينة والتي زادت عن حد التشبع تتفصل فى شكل راسب والعكس صحيح ولنأخذ مثالاً توضيحياً لذلك:

في محلول مشبع لملح قليل الذوبان مثل AgCl

$$\text{AgCl} \downarrow \rightarrow \text{AgCl} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$$

ويحسب ثابت الانقسام أو التآين كما يلي:

$$K = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \div [\text{AgCl}]$$

وحيث إن تركيز جزئيات Ag Cl الغير متأينة في المحلول ثابتة فإن

$$K [\text{AgCl}] = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad \text{المعادلة تصبح}$$

والمقدار الثابت $K [\text{AgCl}]$ يعرف بثابت جديد هو حاصل الاذابة. وعلى ذلك فإنه يمكن القول أن في المحلول المشبع لاي مادة شحيحة الذوبان فإن حاصل ضرب التركيز المولر للايونات المكونة للمادة مرفوع كل منها إلى أس يساوى عدد الايونات لكل شق في الرمز الجزيئي للمركب عبارة عن مقدار ثابت هو حاصل الاذابة (S) وهى قيمة صغيرة وفيما يلي ثابت حاصل لإذابة لبعض المركبات.

$$S_{\text{AgBr}} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 7.7 \times 10^{-13}$$

$$S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-12}$$

وعلى ذلك فإن قيمة حاصل الاذابة للاكتتروليت شحيح الذوبان $A_x B_z$ هو

$$S_{A_x B_z} = [A^+]^x [B^-]^z$$

وعلى هذا يصبح في المحلول الغير مشبع للملح AB

$$[A^+][B^-] < S_{AB}$$

وفي المحلول المشبع $[A^+][B^-] = S_{AB}$ والراسب في هذا المحلول المشبع يبدأ في التكون عندما يصبح حاصل ضرب تركيز الايونات في المحلول اكبر من قيمة حاصل الاذابة $[A^+][B^-] > S_{AB}$

نظرية ذوبان الرواسب.

مما سبق يتضح لنا لى يتكون راسب لالكتروليت ما فإن حاصل ضرب تركيز الايونات المكونة له في المحلول لابد أن تزيد عن قيمة حاصل الاذابه له، والعكس صحيح. بمعنى انه لإذابة اى راسب لابد من خفض حاصل التركيز الايونى له عن قيمة حاصل الاذابة ويمكن أن يتم ذلك بإحدى الطرق التالية:

١- تكوين جزئيات ضعيفة التآين.

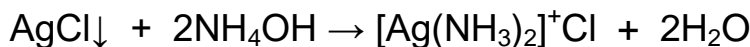
وقد يكون الجزئيء ضعيف التآين هو حامض ضعيف أو قلوى ضعيف أو ملح ضعيف التآين أو جزئى الماء فمثلاً عند ذوبان $\text{BaCO}_3 \downarrow$ فى حامض HCl يتم

الذوبان لتكون الحامض الضعيف H_2CO_3 (حامض الكربونيك) الذى ينحل إلى $CO_2\uparrow$ وماء.

أما عند إذابة $Zn(OH)_2\downarrow$ فى محلول كلوريد أمونيوم فإن الراسب يذوب لتكون القلوى الضعيف NH_4OH وبالتالي ينخفض تركيز ايونات OH^- . أما ذوبان $PbSO_4\downarrow$ فى محلول مركز من خلات الامونيوم CH_3COONH_4 فهذا يرجع لتكون الملح الضعيف خلات الرصاص وبالتالي ينخفض تركيز أيونات Pb^{++} و قد يكون سبب الذوبان للراسب تكون جزئ الماء H_2O ضعيف التأين كما فى حالة ذوبان الهيدروكسيدات الراسبة مما يقلل من تركيز ايونات OH^- .

٢- تكوين ايون معقد.

تستعمل هذه الطريقة فى إذابة الكثير من الرواسب حيث يمكن تكون هذا النوع من الايونات Complex ions فمثلاً يذوب راسب $AgCl$ فى محلول NH_4OH لتكون الايون المعقد " ايون الفضة النشادرى " $[Ag(NH_3)_2]^+$ وبذلك يقل تركيز ايون Ag^+ .

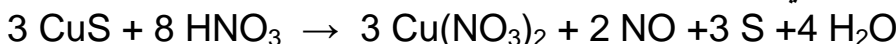


٣- تكوين راسب اقل ذوباناً.

اى تكوين راسب ذو حاصل إذابة اقل يدخل فى تكوينه احد الايونات المكونة للراسب المذاب، فمثلاً يذوب $CuI\downarrow$ يويد النحاسوز. ذو حاصل إذابة (1.1×10^{-12}) فى ثيوسيانات الامونيوم ويتكون راسب من ثيوسيانات النحاسوز $CuCNS\downarrow$ ذو حاصل إذابة (4×10^{-14}) وبذلك ينخفض تركيز النحاسوز ويزوب الراسب بدرجة كبيرة (CuI) .

٤- عن طريق تفاعلات الأكسدة والاختزال.

حيث يتم خفض تركيز احد الايونات الداخلة فى تكوين الراسب عن طريق تحويله لصورة أخرى نتيجة عمليات الأكسدة والاختزال، فمثلاً يذوب راسب كبريتيد النحاسيك $CuS\downarrow$ فى حامض النتريك الساخن نتيجة خفض تركيز ايون الكبريتيد S^{2-} عن طريق أكسدته إلى عنصر الكبريت S واختزال حامض النتريك إلى أكسيد نتريك

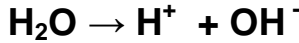


الأس الهيدروجيني والمحاليل المنظمة pH and Buffer Solutions

إن تركيز ايون الهيدروجين H^+ له أهميته البالغة في الحياة فمعظم التفاعلات الحيوية داخل وخارج الخلايا للكائن الحي تحتاج لدرجات pH محددة لكي يتم التفاعل على الوجه الامثل فمثلا درجة pH دم الإنسان تتحصر بين 7.3-7.5 واختلال هذه القيمة بالزيادة أو النقصان يعنى وجود حالة مرضية يتطلب علاجها. كما يلعب دوراً هاماً في التربة الزراعية لما له من تأثيرات هائلة على امتصاص العناصر الغذائية ونمو وتكاثر الكائنات الدقيقة. كما أننا لا يمكن أن نغفل أهميته البالغة في الصناعات الغذائية والألبان ومنتجاتها. لذلك سنستعرض لتركيز ايونات H^+ والأس الهيدروجيني لها pH مع إلقاء الضوء على المحاليل المنظمة وتركيبها وأهميتها.

أولاً: تركيز ايونات الهيدروجين في الماء .

يعتبر الماء من اللالكتروليتات ولذلك فإنه يتأين تأيناً ضعيفاً للغاية وفقاً للمعادلة التالية المبسطة:



وعند تطبيق قانون الاتزان الكيميائي وجد إن ثابت الاتزان للماء النقي K_W يساوى 10^{-14} على درجة ٢٥°م.

$$K_W [H_2O] = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

كما يعرف K_W أيضاً بثابت تأين الماء وحيث إن $[H^+]$ يتساوى مع $[OH^-]$ ، فإن

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

الأس الهيدروجيني pH

في عام ١٩٠٩ استخدم لعالم سورنس للتعبير عن تركيز ايونات الهيدروجين لوغاريتمياً وأدخل الاصطلاح الأسى الهيدروجيني pH والذي يعبر عنه بالمعادلة التالية :-

$$pH = -\log [H^+] \text{ or } 1/\log [H^+]$$

وبنفس الطريقة وضع اصطلاح الأس الهيدروكسيلي pOH للتعبير عن تركيز الهيدروكسيد بالطريقة اللوغارتمية.

$$pOH = -\log [OH^-]$$

$$pH + pOH = 14$$

$$pH = pOH = 7$$

ثانياً: حساب تركيز أيونات الهيدروجين لمحاليل الألكتروليتات.

كما سبق أن وضحنا إن الألكتروليتات مواد إما أن تكون قوية التآين أو ضعيفة التآين وأيوناتها لها القدرة على توصيل التيار الكهربى وسندرس حساب تركيز أيونات الهيدروجين، pH له للمحاليل التالية :-

محاليل الأحماض ومحاليل القواعد و المحاليل المنظمة

١- محاليل الأحماض: الحامض وفقاً لنظرية برونستد عبارة عن مواد تعطى بروتونات فى الماء سواء كانت جزيئية أو أيونية،

حامض ← برونون + قاعدة

ويطلق على الحامض والقاعدة بزواج الحامض والقاعدة المرافقة. والحامض القوى يصاحبه قاعدة مرافقة ضعيفة وبالتالي يميل بشدة لفقد البروتون، فأيون Cl^- فى المحلول المائى لحامض HCl على سبيل المثال قاعدة مرافقة ضعيفة للغاية ولا تميل للاتحاد بالبروتون لتكوين جزئ HCl وعلى العكس من ذلك إن قاعدة الخلات القوية تميل بشدة للاتحاد مع البروتون لتكون حامض الخليك فى المحاليل المائية. والأحماض قد تكون قوية التآين مثل NH_3 ، HCl ، $HClO_4$ وقد تكون ضعيفة التآين مثل حامض الخليك CH_3COOH ، حامض الأيدروسيانيك HCN والماء H_2O وغيرها.

١- حساب تركيز أيونات الهيدروجين فى الأحماض القوية:

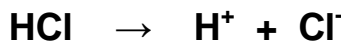
تنقسم الأحماض قوية التآين فى الماء انقساماً كاملاً مثل



وعلى ذلك فإن تركيز $[H^+]$ فيها يساوى التركيز المولر لها نظراً لتآينها الكامل ومن قيمة $[H^+]$ يحسب pH أما H^+ الناتجة من الماء فتهمل لقلتها جداً بالنسبة H^+ الحامض.

مثال: احسب $[H^+]$ ، pH، $[OH^-]$ ، pOH لمحلول 0.01 مولر HCl

الحل



$$0.01 \quad 0.01$$

$$[H^+] \text{ بالمولر} = 0.01 = 10^{-2}$$

$$pH = -\log [H^+] = -\log 10^{-2} = 2$$

بالنسبة لتركيز ايونات $[OH^-]$ فليس لها مصدر سوى لماء

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}, \quad [10^{-2}][OH^-] = 10^{-14}, \quad [OH^-] = 10^{-12}$$

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log 10^{-12} = 12$$

ب- في الأحماض الضعيفة التآين.

وتنقسم هذه الأحماض في محاليلها المائية انقساماً جزئياً كما هو موضح في المعادلة التالية لانقسام أو تآين حامض الخليك



ويمكن إن تعبر عن ثابت الانقسام للحامض بهذه العلاقة

$$K_a = [CH_3COO^-][H^+] \div [CH_3COOH]$$

وحيث إن $[CH_3COO^-] = [H^+]$ فإن $K_a = [H^+]^2 \div [CH_3COOH]$ وبفرض أن تركيز الحامض $[A]$ فإن تركيز $[H^+]$ في هذا الحامض الضعيف يحسب من العلاقة

$$[H^+] = (K_a[A])^{1/2}$$

$$pH = -\log [H^+]$$

ولحساب pH نعلم إن

$$pH = -1/2 \log (K_a[A])$$

مثال : احسب تركيز ايون $[H^+]$, $[OH^-]$, pH , pOH في محلول 0.01 مولر حامض خليك علماً بأن $K_a = 10^{-5} \times 1.8 \text{ mol/L}$ في درجة ٢٥ م°.

الحل

$$[H^+] = (K_a[A])^{1/2} = (1.8 \times 10^{-5} \times 0.1)^{1/2} = 0.00134 \text{ M}$$

$$\therefore pH = -\log [H^+] = -\log 0.00134$$

$$[OH^-] = 10^{-14} \div [H^+] = 10^{-14} \div 0.00134$$

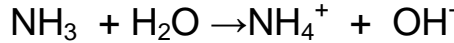
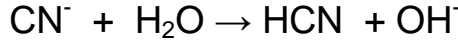
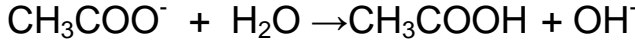
$$pOH = 14 - pH = 14 - (-\log 0.00134)$$

ويتأثر ثابت الانقسام للجزئ الضعيف بدرجة التركيز لمحلول هذا الالكتروليت الضعيف فمثلاً 0.01 مولر حامض خليك يكون K_a له على درجة ٢٥ م° مساوياً 1.84×10^{-5} بينما عند تركيز محلول منه 0.5 مولر يصبح K_a مساوياً للقيمة 1.65×10^{-5} كذلك تؤثر درجة الحرارة عليه وكلما زادت درجة الحرارة انخفضت درجة تآين الالكتروليت الضعيف فمثلاً K_b لمحلول NH_4OH على درجة ١٨ م°

يساوى 1.72×10^{-5} بينما تصبح قيمة ذلك الثابت لنفس المحلول وبنفس التركيز مساوياً للقيمة 1.04×10^{-5} عندما تكون درجة حرارة المحلول 125°C .

٢- محاليل القواعد.

تحتوى محاليل القواعد على ايونات OH^- إما فى صورة مضافة مثل KOH , NaOH أو كنتيجة لبعض التفاعلات مثل :



وعلى ذلك يمكن التعبير عن قاعدية المحاليل بناءً على مقدار ما تحويه من مجموعات الهيدروكسيد وباستخدام نفس الأسلوب الرياضى المتبع لحساب تركيز $[\text{H}^+]$ فى المحاليل الحامضية يمكن الوصول إلى معادلات مشابهة لحساب $[\text{OH}^-]$ فى محاليل القواعد وحساب $[\text{H}^+]$ فيها من خلال العلاقة

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} \quad \text{أو} \quad [\text{H}^+] = 10^{-14} \div [\text{OH}^-]$$

أ- المحاليل القاعدية القوية.

حيث تنقسم انقساماً كاملاً فى محاليلها وأهمها NaOH , KOH



ويمكن التعبير عن المعادلة بصورة عامة كما يلى:-



فإذا كان التركيز محلول القاعدة $[\text{B}]$ مولر فإن تركيز $[\text{OH}^-]$ يماثل تماماً نتيجة الانقسام الكامل للقاعدة.

$$[\text{OH}^-] = [\text{B}]$$

ويصبح تركيز $[\text{H}^+]$ مساوياً لـ $10^{-14} \div [\text{OH}^-] = 10^{-14} \div [\text{B}]$

أما قيمة pH , pOH فى محاليل القواعد القوية فتحسب على النحو التالى :

$$\text{pOH} = -\log [\text{B}]$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log [\text{B}]$$

مثال: احسب $[\text{H}^+]$, pH لمحلول 0.1 مولر من هيدروكسيد الصوديوم

الحل



$$0.1 \qquad \qquad \qquad 0.1$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-14} \div 0.1 = 10^{-13}$$

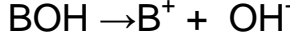
$$pH = -\log [H^+] = -\log 10^{-13} = 13$$

ب - المحاليل القاعدية الضعيفة.

ومن أمثلتها هيدروكسيد الأمونيوم $NH_4 OH$ الذى ينقسم جزئياً فى الماء:



ويمكن أن يعبر عن المعادلة بصفة عامة كما يلي :



$$[OH^-] = (K_b[B])^{1/2}$$

حيث أن $[B]$ هو التركيز المولر للقاعدة الضعيفة، K_b ثابت انقسام القاعدة الضعيفة ويصبح

$$[H^+] = 10^{-14} \div (K_b[B])^{1/2}$$

$$pH = 14 + \frac{1}{2} \log (K_b + [B])$$

مثال: احسب $[H^+]$, pOH لمحلول تركيزه 0.1 مولر من هيدروكسيد الأمونيوم

إذا علمت أن ثابت انقسام القاعدة $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$

الحل

NH_4OH قاعدة ضعيفة

$$[OH^-] = (K_b[B])^{1/2} = (1.8 \times 10^{-5} \times 0.1)^{1/2}$$

$$\therefore [H^+] = 10^{-14} \div (1.8 \times 10^{-6})^{1/2} = 7.45 \times 10^{-12}$$

$$\therefore pH = -\log [H^+] = -\log 7.45 \times 10^{-12} = 11.13$$

٣- حساب تركيز ايونات الهيدروجين فى المحاليل المنظمة.

المحلول المنظم Buffer Solution هو المحلول الذى يقاوم التغير فى درجة

pH عند إضافة حامض أو قاعدة ويتركب المحلول المنظم من :

أ- حامض ضعيف مع أحد أملاحه من قاعدة قوية.

ب- قاعدة ضعيفة مع احد أملاحها من حامض قوى.

ومن أمثلة المحاليل المنظمة : (حامض خليك + خلات صوديوم)، (هيدروكسيد

أمونيوم + كلوريد أمونيوم)، المحلول Tris buffer والذى يستخدم فى المجال

الحيوي عند قياس النشاط الانزيمى وغيره من التفاعلات الحيوية.

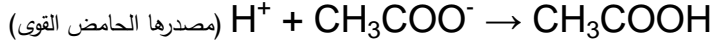
ميكانيكية عمل المحلول المنظم.

عند إضافة قلوي مثل NaOH إلى محلول منظم مثل (حامض خليك + خلات صوديوم) يحدث الآتي:



وهذا معناه بصورة أكثر وضوحاً أن أيونات OH^- تتحد مع البروتونات H^+ المنفردة من انقسام حامض الخليك لتكوين جزئيات الماء، بمعنى أن إضافة القلوي تجبر حامض الخليك على الانقسام وانفراد H^+ و التي تلاشى تأثير أيونات OH^- القلوية وتحافظ على درجة pH المحلول.

عند إضافة H^+ (مصدرها الأحماض القوية) إلى المحلول المنظم يواجه بأيونات الخلات (مصدرها خلات الصوديوم) وتكوين جزئيات من حامض الخليك ضعيف التأين وبالتالي لا يتغير درجة pH للمحلول.



القدرة أو السعة التنظيمية للمحلول المنظم.

يؤثر على قدرة أو سعة Capacity المحلول المنظم عاملان هما :-

أ- التركيز المولر لمكونات المحلول المنظم

حيث تزداد القدرة التنظيمية للمحلول بزيادة تركيز مكونات المحلول المنظم، وتركيز المحلول المنظم يشير إلى مجموع الكميات بالمول للحامض الضعيف وملحه أو القاعدة الضعيفة وملحها منسوبا لحجم هذا المحلول . فمثلاً محلول (حامض خليك + خلات صوديوم) 0.1 مولر على سبيل المثال قد يعني أن هذا المحلول يحتوى على 0.05 مول من كل من حامض الخليك و خلات الصوديوم فى اللتر ، يعنى 0.065 مول حامض الخليك 0.035 مول خلات الصوديوم فى نفس الحجم من المحلول (التر) ٠٠٠٠٠ وهكذا.

ب- نسبة تركيز القاعدة المرافقة إلى الحامض الضعيف.

من البديهي أن أقصى قدرة تنظيمية هي تلك التي يتساوى فيها كل من تركيزه القاعدة المرافقة (الملح) مع تركيز الحامض الضعيف اى عندها يصبح pH المحلول المنظم مساوياً لـ pKa للحامض الضعيف ولذلك يراعى باستمرار فى اختيار المحلول المنظم أن يكون pH له مساو أو قريب جداً من قيمة pKa للحامض الضعيف بالإضافة إلى ذلك يفضل زيادة تركيز المحلول المنظم بشرط إلا يكون له تأثير مثبط للنشاط الانزيمى أو النظم الفسيولوجية الاخرى.

مثال: كيف تحضر لتراً واحداً من محلول منظم الخلات تركيزه 0.1 مولر، وقيمة pH له تساوى 5.22 علماً بأن pKa له 4.74.

الحل

نحدد أولاً نسبة القاعدة المرافقة للحامض الضعيف طبقاً لمعادلة هندرسون - هاسلبالخ للمحاليل المنظمة وهي

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right)$$

$$5.22 = 4.74 + \log \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right)$$

$$0.48 = \log \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right)$$

$$\text{antilog } 0.48 = 3$$

وعلى ذلك فإنه نسبة القاعدة المرافقة "الملح" CH_3COO^- للحامض CH_3COOH تساوى 3 : 1 وبذلك يمكن تحديد كمية كل منها فى المحلول النهائى كما يلى:

$$\text{كمية الخلات } \text{CH}_3\text{COO}^- \text{ جم} = 0.1 \times \frac{3}{4} \times (82) = 6.3 \text{ جرام}$$

$$\text{كمية حامض الخليك بالجرام} = 0.1 \times \frac{1}{4} \times (60) = 1.15 \text{ جرام}$$

طرق قياس pH

أن توقف الكثير من التفاعلات الحيوية على درجة pH أوجب ضرورة ملحه لإيجاد طرق دقيقة لقياسه بسهولة فى هذه المحاليل البيولوجية المختلفة دون المساس بمكوناتها أو التأثير على نشاطها الفسيولوجى وتشمل طرق القياس طريقتين رئيسيتين هي :

أ- القياسات الكهربائية

ب- القياسات اللونية باستخدام الدلائل

وتعتبر الطريقة الأولى أكثر دقة من الطرق اللونية إلا ان الطرق اللونية رغم أن قياساتها لدرجة pH تقريبية إلا إنها أسهل فى الاستخدام وأسرع.

أ- القياسات الكهربائية Electrometric Methods

يستخدم جهاز pH meter بغمس قطبى الجهاز فى المحلول وقراءة التدرج ويتركب جهاز pH meter من خلية كهربية مكونة من قطبين :

أ- القطب الزجاجى glass electrode ويحتوى على محلول 0.1 مولر HCl داخل غشاء زجاجى يسمح فقط بنفاذ H^+ ويتصل بمقياس فرق الجهد Voltmeter بسلك من معدن الفضة المغلف بطبقة من كلوريد الفضة.

ii- القطب القياسي Reference electrode ويحتوى على سلك من معدن البلاتين داخل عجينة من الزئبق وكلوريد الزئبقوز Hg/Hg_2Cl_2 منغمس في محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم داخل حاوية لا تسمح بمرور أيونات H^+ وفي درجات الحرارة العالية يغمس سلك بلاتين داخل عجينة من الفضة وكلوريد الفضة $Ag/AgCl$ وقياس فرق الجهد للمحلول المراد قياس درجة pH له يمكن حساب ذلك من المعادلات الخاصة بهذه التقنية.

ب- القياسات اللونية باستخدام الدلائل.

هذه القياسات تعطى قراءات تقريبية لقيمة pH وتمتاز بسهولة استخدامها وتنقسم إلى :

i- الدلائل السائلة Liquid indicators

ii- شرائط أو أوراق الدلائل Indicator strips or pH papers

وتمتاز الدلائل في كلا الوسيلتين بأن تغير اللون فيها يقع في مدى ضيق لدرجة pH فمثلا دليل المثيل اورانج يقع التغير في درجات pH من 4.4 الى 3.1 بمعنى أن قيم pH الأقل من 3.1 تعطى لوناً احمر والتي تكون اكبر من 4.4 تعطى لوناً برتقالياً أو أصفر أما داخل المجال فيكون اللون وسطاً بين اللونين الأحمر والبرتقالى.

والدلائل السائلة تمتاز بقدرتها على تقدير pH في المحاليل المنظمة الضعيفة للغاية أو المحاليل الغير منظمة وبسرعة دون الانتظار لفترات طويلة وغالباً ما تستخدم في قياس pH لماء الشرب والماء المقطر ومياه المجارى والصرف ومياه الأحواض السمكية ومياه الحمامات ومستخلص التربة وغيرها. أما الدلائل الموجودة في صورة شرائط أو أوراق فهي ممسوكة على أوراق سليولوزية لا تسمح بخروج اللون للدليل في المحاليل التي تقاس لو تركت لفترة أطول، وكلما كانت درجة pH للمحاليل المنظمة ذات التركيزات المنخفضة احتاج القياس الأقرب للواقع ترك الشريط أو الورقة في المحلول فترة اكبر لا تقل عن 15 دقيقة ويمكن استخدام هذه الأوراق لقياس درجات pH في اللحوم والمواد الغذائية حيث لا تصلح الدلائل السائلة.

الكيمياء التحليلية الكمية

وهي كما سبق إن اشرنا تختص بتمييز العناصر وتقدير نسبتها في المركبات المختلفة. وهذا النوع من التحليل يلعب دورا هاما في مجالات عديدة من افرع العلم المختلفة، ولقد تطورت طرق التحليل الكمي تطورا هائلا في شتى المجالات بل وتعددت تلك الطرق وسنسرده البعض منها بايجاز فيما يلي:

١ - التحليل الكمي بالحجم Volumetric analysis

وفيه تقدر المادة كميًا بقياس حجم محلولها الذي يكافئ حجما معينا من محلول معلوم التركيز عند تفاعلها معا، فمثلا يمكن تقدير حامض الكبريتيك في حجم معين من محلوله بمعايرته بمحلول معلوم التركيز من البوتاسا الكاوية .

٢ - التحليل الكمي بالوزن Gravimetric analysis

وفيه تقدر المادة او العنصر في صورة مركب نقي معروف تركيبه وتوزن ، وهذا النوع من التحليل يتطلب مهارة ودقة عاليتين لانتوفا الا في صاحب الخبرة.

٣ - التحليل الطيفي Spectroscopy

وفيه تستخدم الاشعة الكهرومغناطيسية لإثارة جزء معين في المركب (يتطلب طول موجي محدد ذو طاقة محددة) وتقاس درجة الإثارة من خلال امتصاص المادة للمدى المحدد من الاشعة التي قد تقع في المجال المرئي او الغير مرئي مثل الاشعة فوق البنفسجية او الاشعة تحت الحمراء.

٤ - التحليل الغازي Gasometric analysis

ويعتمد هذا النوع من التحليل على تحويل المادة او احد مكوناتها الى غاز يقدر حجمه ووزنه مثل تحول الكربون في الصلب الى غاز CO₂ الذي يقدر وزنه عن طريق امتصاصه في وزن معلوم من الجير الصودي.

٥ - التحليل الكروماتوجرافي Chromatographic analysis

ويعتمد هذا التحليل على الاختلاف في الهجرة التقاضلية للمواد عن بعضها في المخلوط وتقديرها ويعتمد ذلك على وجود طورين غير ممتزجين هما الطور الثابت والطور المتحرك.

التحليل الكمي بالحجم Volumetric analysis

يلزم في مجال الكيمياء التحليلية حساب تركيز المحاليل بدقة وقبل الدخول في ذلك لابد من الالمام ببعض المفاهيم الأساسية والتي تمثل حجر الأساس في الحسابات المختلفة لأنواع التركيز في مجال الكيمياء التحليلية ومن هذه المفاهيم الأساسية معرفة مضمون الذرة والايون والوزن الجزئي والكمية بالمول واهمية المعادلة الكيميائية وغيرها مما سنتطرق اليه في الصفحات التالية.

اولا: طرق التعبير عن الكمية.

يعبر عن الكمية عادة بوحدات الوزن الطبيعية مثل الجرام والكيلوجرام وغيرها لكن هناك وحدات وزن كيميائية لابد من استخدامها للمشتغل في مجال الكيمياء التحليلية وخاصة في العمليات الحسابية المختلفة وتتضمن:

١- جرام - ذرة **gram-atom**: يستخدم هذا الاصطلاح في حالة العناصر النقية وهوعبارة عن الوزن الذرى للعنصر بالجرامات كما انه يعبر عن وزن عدد ثابت من الذرات يعرف برقم افوجادرو وقيمته المتفق عليها هي $6,023 \times 10^{23}$. وعلى سبيل المثال:

$$1 \text{ جم} - \text{ذرة Na} = 23 \text{ حجم} = \text{وزن } 6,023 \times 10^{23} \text{ ذرة Na}$$

$$\text{س جم} - \text{ذرة Na} = \text{س} \times 23 \text{ جم} = \text{وزن س} \times 6,023 \times 10^{23} \text{ ذرة Na}$$

ومما سبق يمكن حساب كمية العنصر جم - ذرة كما يلي :

$$\text{كمية العنصر جم} - \text{ذرة} = \text{وزن العنصر جم} \div \text{الوزن الذرى للعنصر (جم)}$$

او = عدد الذرات \div رقم افوجادرو

مثال: استخدم في تفاعل معين ٤ جم من عنصر الكالسيوم - احسب عدد ذرات الكالسيوم في ذلك الوزن، ماهى كمية الكالسيوم بالجرام - ذرة في ذلك الوزن ، احسب وزن ذرة الكالسيوم بالجرام اذا علمت إن الوزن الذرى للكالسيوم = ٤٠

الحل

لمعرفة عدد الذرات بدلالة وزن العنصر او العكس فلا بد من حساب الكمية (جم - ذرة)

$$\text{كمية Ca جم} - \text{ذرة} = 40 \div 4 = 0,1$$

$$\text{عدد ذرات الكالسيوم} = 0,1 \times 6,023 \times 10^{23}$$

$$\text{وزن ذرة Ca جم} = 40 \div 6,023 \times 10^{23}$$

٢- جم - ايون gram - ion: الايون ذرة فقدت او اكتسبت بعض الالكترونات وبالتالي يصبح الفرق في وزن الذرة والايون الناتج منها عبارة عن وزن الالكترونات المفقودة او المكتسبة وهو ضئيل جدا. لذلك نتعامل مع الايون (سواء كان موجب او سالب) بنفس الوزن الذرى للعنصر الناتج منه وبذلك يكون :

$$\begin{aligned} 1 \text{ جم} - \text{ايون} = 1 \text{ جم} - \text{ذرة} &= \text{الوزن الذرى للعنصر بالجرام} \\ \text{الكمية جم} - \text{ايون} &= \text{وزن الايونات جم} \div \text{الوزن الذرى للعنصر} \\ \text{او} &= \text{عدد الايونات} \div 6,023 \times 10^{23} \end{aligned}$$

اي إن :

$$\begin{aligned} 1 \text{ جم} - \text{ايون Fe}^{++} &= 55.85 \text{ جم} \text{ (الوزن الذرى للحديد)} \\ \text{وزن Fe}^{++} &= 10^{23} \times 6.023 \text{ ايون Fe}^{++} \\ 1 \text{ جم} - \text{ايون Fe}^{+3} &= 55.85 \text{ جم} \text{ (الوزن الذرى للحديد)} \\ \text{وزن Fe}^{+3} &= 10^{23} \times 6.023 \text{ ايون Fe}^{+3} \\ 1 \text{ جم} - \text{ايون Fe} &= 55.85 \text{ جم} \text{ (الوزن الذرى للحديد)} \\ \text{وزن Fe} &= 10^{23} \times 6.023 \text{ ايون Fe} \end{aligned}$$

مثال: ماعدد ايونات K^+ التى توجد في محلول يحتوى على ٧,٨ جم بوتاسيوم
علما بأن الوزن الذرى للبوتاسيوم $K = 39$

الحل

$$\begin{aligned} \text{كمية K}^+ \text{ جم} - \text{ايون} &= 39 \div 7,8 = 0,2 \\ \text{عدد ايونات البوتاسيوم} &= 0,2 \times 6,023 \times 10^{23} \end{aligned}$$

٣- جم - جزئى (مول): يستخدم هذا الاصطلاح للتعبير عن المركبات النقية ومعروف إن الوزن الجزيئى للمركب يساوى مجموع الاوزان الذرية للعناصر الداخلة في تركيبه، فمثلا الوزن الجزيئى لكلوريد الصوديوم $NaCl$ = الوزن الذرى Na^+ + الوزن الذرى Cl^- = $23 + 35,5 = 58,5$

والمول عبارة عن الوزن الجزيئى للمركب بالجرام كما أنه يعبر عن وزن عدد ثابت من الجزيئات مقداره $6,023 \times 10^{23}$ (رقم افوجادرو) فمثلا:

$$\begin{aligned} 1 \text{ مول CaCO}_3 &= 100 \text{ اجم} \text{ (لان الوزن الجزيئى CaCO}_3 = 100) \\ \text{وزن CaCO}_3 &= 10^{23} \times 6,023 \text{ اجزء CaCO}_3 \end{aligned}$$

كذلك من الواضح أن المول الواحد من $CaCO_3$ يحتوى على :

١ جم-ذرة Ca و ١ جم-ذرة C و ٣ جم-ذرة O

و المول الواحد من حامض H_3PO_4 يحتوى على:

ويمكن حساب % لكل عنصر من العلاقة الرياضية التالية

$$\begin{aligned} \% \text{ للعنصر في المركب} &= (\text{وزن العنصر في المركب} \div \text{الوزن الجزيئي}) \times 100 \\ \% \text{ O في فوسفات الكالسيوم} &= (16 \times 8 \div 310) \times 100 = 41,29\% \\ \% \text{ Ca} &= (40 \times 3 \div 310) \times 100 = 38,71\% \\ \% \text{ P} &= (31 \times 2 \div 310) \times 100 = 20\% \end{aligned}$$

ثالثا : العامل الحسابى (العامل الكيمائى)

Calculation (Chemical) Factor

يشير العامل الحسابى الى النسبة بين مادتين تكافىء كل منهما الاخرى وبمعنى اخر يدل هذا العامل على النسبة التى توضح الوزن من مادة ما الذى يوجد في وحدة وزنية من مادة اخرى ذات علاقة بالمادة الاولى - ويجب ملاحظة تساوى عدد الذرات للمادة او العنصر المواد تقديره في بسط ومقام النسبة ونعبر عنها رياضيا كما يلى:

$$\text{وزن المادة المطلوبه (جم)} = \text{وزن المادة المعلومه (جم)} \times (\text{الوزن الجزيئى للمطلوبه} \div \text{الوزن الجزيئى للمعلومه})$$

مثال : احسب وزن اكسيد الحديد المغناطيسى Fe_3O_4 الذى يمكن الحصول عليه من ٤ جم كربونات حديدوز FeCO_3

الحل

$$\text{وزن } \text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ (جم)} = 4 \times (3\text{FeCO}_3 \div \text{Fe}_3\text{O}_4) = 4 \times (231,00 \div 347,00) = 2,67$$

المحاليل والتركيز Solutions and concentration

تلعب المحاليل دورا هاما في حياتنا حيث أن تغذية الكائن الحى تعتمد في حصوله على العناصر الغذائية في صورة محاليل لأن جميع العمليات الحيوية وغالبية التفاعلات الكيميائية تتم في وسط مائى لهذه المواد اى في صورة محاليل.

المحلول: مخلوط متجانس من مادتين او اكثر يمثل احدهما المذاب solute (مادة او مجموعة المواد التى تتواجد بكميات اصغر) والمذيب solvent (المادة التى تتواجد بكمية اكبر) وغالبا مايكون المذيب هو الماء، فمثلا محلول الملح يمثل الملح الكمية الاقل ولذلك فهو المذاب ويمثل الماء المذيب وايضا لو إن محلولاً يحتوى على ٢٠ مليلتر كحول ، ٨٠ مليلتر ماء فإن الكحول يمثل المذاب والماء يمثل المذيب وخليطهما المتجانس يمثل المحلول.

$$\text{مذاب} + \text{مذيب} = \text{محلول solution}$$

مذاب + ماء = محلول مائى و مذاب + كحول = محلول كحولى
وتتعدد انواع المحاليل رغم إن المفهوم الشائع للمحلول يشير الى ذوبان مادة صلبة
(مذاب) في سائل (المذيب) كالماء لكن هناك محاليل غازية فمثلا ذوبان السكر
في الماء (محلول سكرى) هو صورة لذوبان (صلب / سائل) اما الهواء فهو
صورة لذوبان الاكسجين في غاز النيتروجين اى في صورة (غاز / غاز)
وهناك العديد من الامثلة الاخرى للمحاليل كذوبان غاز في سائل مثل ذوبان
CO₂ في مشروب الصودا او ذوبان سائل في صلب كذوبان الزئبق في الفضة

الطرق المختلفة للتعبير عن تركيز المحاليل

تركيز المحلول يدلنا على كمية المذاب التى تتواجد في كمية محددة او
حجم محدد من المذيب او المحلول وعموما توجد عدة طرق للتعبير عن التركيز
سواء كان ذلك يعتمد على الكميات النسبية لكل من المذاب والمذيب مثل التركيز
المئوى او يعبر عن كمية المذاب في وحدة الحجم من المحلول مثل التركيز المولر
و التركيز العيارى والتركيز جم/ لتر وغيرها.
ويعنى اصطلاح محلول مخفف او محلول مركز للتعبير عن تركيز المحلول فمثلا
المحلول المخفف يحتوى على كمية قليلة من المذاب في المحلول اما المحلول
المركز فهو الذي يحتوى على كمية كبيرة من المذاب في المحلول
و انواع التركيز المستخدمة عامة في مجال الكيمياء التحليلية تتضمن :

١ - التركيز بالجرام / وحدة الحجم.

حيث تعبر عن تركيز المحلول بالجرامات من المذاب لكل لتر او مليلتر من
المحلول فمثلا اذا كان محلول من NaCl تركيزه ١٠ جم/ لتر فهذا معناه ذوبان
١٠ جم من كلوريد الصوديوم في كمية من الماء واكمال حجم المحلول بالماء الى
لتر.

٢ - التركيز المئوى.

يشير هذا النوع من التركيز الى كمية المادة المذابة (او حجمها) في ١٠٠ جم من
المحلول (او في ١٠٠ مل من المحلول) حسب نوع التركيز
المستخدم فمثلا محلول بروميد البوتاسيوم KBr ٤% يعنى ذوبان ٤ جم من KBr
في قليل من الماء واكمال وزن المحلول الى ١٠٠ جم وبصورة اخرى تعنى ٤%

ذوبان ٤ جم من المذاب في ٩٦ جم من الماء لانتاج ١٠٠ جم من المحلول المذكور. ويشمل التركيز المئوي (او النسبة المئوية) لعدة انواع هي :

% وزنيه-وزنيه او % و- و = (وزن المذاب جم ÷ وزن المحلول جم) × ١٠٠

% وزنيه-حجميه او % ح- و = (وزن المذاب جم ÷ حجم المحلول مل) × ١٠٠

% حجميه-وزنيه او % ح- و = (حجم المذاب مل ÷ وزن المحلول جم) × ١٠٠

% حجميه-حجميه او % ح- ح = (حجم المذاب مل ÷ حجم المحلول مل) × ١٠٠

ويمكن تحويل النسبة المئوية من صورة لآخرى من خلال اوزان وحجوم وكثافة كل من المذاب والمحلول .

مثال: اذيب ٥ جم من كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$ في ٢٧ جم ماء - احسب التركيز المئوي و - و ، و - ح اذا علمت ان كثافة المحلول ١,٠٢ جم / مل.

الحل

$$\begin{aligned} \text{وزن المحلول} &= \text{وزن المذاب} + \text{وزن المذيب} = ٥ + ٢٧ = ٣٢ \text{ جم} \\ \text{حجم المحلول} &= \text{وزن المحلول} \div \text{كثافة المحلول} = ٣٢ \div ١,٠٢ = ٣١,٣٨ \text{ مل} \\ \% \text{ و- و} &= (٥ \div ٣٢) \times ١٠٠ = ١٢,٦٣ \% \\ \% \text{ و- ح} &= (٣١,٣٨ \div ٥) \times ١٠٠ = ١٥,٩٠ \% \end{aligned}$$

ملحوظة هامة: من الخطأ اعتبار ان حجم المذاب + حجم المذيب = حجم المحلول ويرجع ذلك الى اختلاف المسافات البينية بين جزيئات كل من المذاب والمذيب.

مثال: اذيب ٥ جم من مادة عضوية كثافتها ٠,٩ جم/مل في الماء وكان حجم المحلول ٤٥ مل وكثافته ١,٢ جم/مل - احسب التركيز المئوي بطريقة الاربعة.

الحل

$$\begin{aligned} \text{وزن المذاب} &= ٥ \text{ جم و حجم المذاب} = ٥ \div ٠,٩ = ٥,٦ \text{ مل} \\ \text{وزن المحلول} &= \text{حجم المحلول} \times \text{كثافة المحلول} = ٤٥ \times ١,٢ = ٥٤ \text{ جم} \\ \% \text{ و- و} &= (٥ \div ٥٤) \times ١٠٠ = ٩,٣ \% \\ \% \text{ و- ح} &= (٤٥ \div ٥) \times ١٠٠ = ١١,١١ \% \\ \% \text{ ح- و} &= (٥٤ \div ٥,٥٦) \times ١٠٠ = ١٠,٣ \% \\ \% \text{ ح- ح} &= (٤٥ \div ٥,٥٦) \times ١٠٠ = ١٢,٣٥ \% \end{aligned}$$

٣ - التركيز المولر (M).

يستخدم هذا التركيز بكثرة في نطاق الكيمياء التحليلية حيث يعبر عن كمية المذاب بالمول / لتر محلول i ، كمية المذاب ملليمول / مليلتر محلول ولحساب كمية المذاب بالمول = وزن المذاب جم ÷ الوزن الجزيئي للمذاب

و التركيز المولر = كمية المذاب بالمول ÷ حجم المحلول باللتر

او = كمية المذاب ملليمول ÷ حجم المحلول بالمليلتر.

فمثلا محلول من HCl تركيزه ٠,٣ مولر تعنى ذوبان ٠,٣ مول من HCl في الماء واكمل حجم المحلول الى لتر.

مثال : احسب التركيز المولر لحامض الكبريتيك الذي يحتوى على ٢٠ جم من الحامض في ٢٠٠ مل من محلوله.

الحل

التركيز المولر = كمية المذاب بالمول ÷ حجم المحلول باللتر.

$$= \frac{(98 \div 20)}{(1000 \div 200)} = 1,02 \text{ مولر}$$

مثال: تحدث نوبة السكر للانسان اذا اصبح تركيز الجلوكوز في الدم ٦٠ مجم / ١٠٠ مل دم - احسب التركيز المولر للسكر في الدم عندما يتعرض الشخص لنوبة السكر اذا علمت ان الوزن الجزيئي للجلوكوز ١٨٠.

الحل :

التركيز المولر = كمية المذاب بالمول ÷ حجم المحلول لتر

او = كمية المذاب بالملليمول ÷ حجم المحلول مليلتر

$$= \frac{(180 \div 60)}{100} = 0,0033 \text{ مولر}$$

٤ - التركيز العياري (N)

تعتمد طرق الحساب الخاصة بتفاعلات التعادل او الترسيب او تفاعلات الأكسدة والاختزال على التركيز العياري. ويرتبط التركيز العياري بالتركيز المولر من حيث اتخاذ اللتر كوحدة للحجم اما كمية المذاب فيعبر عنها بالمكافىء والمحلول العياري هو ذلك المحلول (الذي يحتوى اللتر منه على مكافىء واحد من المذاب او يحتوى الملليتر الواحد منه على ملليكافىء واحد من المذاب) فمثلا محلول ٣ عياري من KBr يحتوى اللتر منه على ٣ مكافىء من KBr.

وجدير بالذكر إن التركيز المولر يتم حسابه بسهولة ويظل ثابت لا يتغير بتغير نوع التفاعل اما التركيز العياري فيختلف للمركب الواحد باختلاف نوع التفاعل فمثلا محلول تتروكسالات البوتاسيوم $\text{KHC}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ٠,١ مولر

يصبح تركيزه العياري $٠,١ \times ١ = ٠,١$ عند تقدير K

ويصبح $٠,١ \times ٣ = ٠,٣$ عند تقديره كحامض

ويصبح $٠,١ \times ٤ = ٠,٤$ عند تقديره كمرسب

ويمكن حساب التركيز العياري من العلاقة

التركيز العياري = كمية المذاب (مكافىء) ÷ حجم المحلول (لتر)

او = كمية المذاب (ملليمكافىء) ÷ حجم المحلول (مليلتر)

وفيما يلى العلاقة الرياضية التى تربط بين كل من :-

(المول والمكافىء) - (الوزن الجزيئى والوزن المكافىء) -

(التركيز المولر والتركيز العياري) وتتلخص هذه العلاقات فيما يلى :

الكمية بالمول $\times ه =$ الكمية بالمكافىء

الوزن الجزيئى $\div ه =$ الوزن المكافىء

التركيز المولر $\times ه =$ التركيز العياري

لكن يجب إن نشير هنا الى إن العمليات الحسابية في الكيمياء التحليلية ترتبط بنوعين من المعطيات هما:

١- معطيات قيمتها ثابتة لاتتغير بتغير نوع التفاعل وتشمل الكمية بالمول، الوزن الجزيئى، التركيز المولر.

ب- معطيات تتغير قيمتها بتغير نوع التفاعل وتتضمن الكمية بالمكافىء والوزن المكافىء والتركيز العياري.

وترتبط المعطيات الثابتة (والتي يتم حساب اى منها بطريقة بسيطة) بالمعطيات المتغيرة (والتي تتطلب فهم نوع التفاعل ونواتجه) من خلال النقاط التالية والتي تشير لمفهوم القيمة (ه) التى سبق ذكرها في العلاقات السابقة.

١- يمكن حساب عدد المكافئات او الوزن المكافىء او التركيز العياري للايون من شحنته وذلك بدلالة الكمية بالمول او الوزن الجزيئى او التركيز المولر فمثلا:

ايون Fe^{+3} المول الواحد منه = ٣ مكافىء و

الوزن المكافىء = الوزن الجزيئى $\div ٣ = ٥٦ \div ٣$

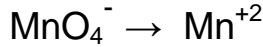
التركيز العياري = التركيز المولر $\times ٣$

ب- في تفاعلات التعادل (حموضة وقلوية) يمكن أن نعبر عن مقدار الشحنة

(ه) بعدد H^+ البدول في الحامض أو عدد مجاميع OH^- في القلوى فمثلا ٠,١

مول H_2SO_4 الكمية بالمكافء منه = الكمية بالمول $\times 2 = 0,2$

ج- في تفاعلات الاكسده والاختزال يمكن أن نعبر عن مقدار الشحنة او التكافؤ (هـ) للجزء المشترك في التفاعل عن طريق عدد الالكترونات التي فقدت او اكتسبت اثناء التفاعل فمثلا عندما يختزل ايون البرمنجنات الى ايون المنجنور يصاحب ذلك اكتساب خمسة الكترونات .



وبالتالى فان س مول MnO_4^- يعطى كمية بالمكافء = س $\times 5$ ويكون الوزن المكافء = $5 \div MnO_4^-$ و التركيز العيارى = التركيز المولر $\times 5$

مثال: احسب كل من الكمية بالمكافء والوزن المكافء والتركيز العيارى في الحالات التالية:

١- محلول حجمه ١٠٠ مليلتر وتركيزه ٠,١ مولر في حامض الفوسفوريك H_3PO_4 .

٢ - محلول حجمه ١٠٠ مليلتر ويحتوى على ٧,٩ جم برمنجنات بوتاسيوم $KMnO_4$ (تفاعل اكسده واختزال حيث يختزل ايون البرمنجنات الى ايون المنجنور ويصاحب ذلك التفاعل اكتساب 5 الكترونات) مع العلم بأن الوزن الجزيئى لحامض $H_3PO_4 = 98$ ، للبرمنجنات $KMnO_4 = 158$

الحل

الكمية بالمول = $(100 \div 1000) \times 0,1 = 0,1$ مول
الكمية بالمكافء = الكمية بالمول $\times 3 = 3 \times 0,1 = 0,3$
الوزن المكافء = الوزن الجزيئى $\div 3 = 98 \div 3 = 32,67$
التركيز المعيارى = التركيز المولر $\times 3 = 3 \times 0,1 = 0,3$ عيارى
كمية البرمنجنات بالمول = $158 \div 7,9 = 0,05$
كمية البرمنجنات بالمكافء = الكمية بالمول $\times 5 = 5 \times 0,05 = 0,25$
التركيز المولر للبرمنجنات = $(1000 \div 100) \div 0,05 = 0,5$
التركيز العيارى = التركيز المولر $\times 5 = 5 \times 0,5 = 2,5$
الوزن المكافء = الوزن الجزيئى $\div 5 = 158 \div 5 = 31,6$

تخفيف المحاليل.

ما الهدف من تخفيف المحاليل ؟

الهدف من تخفيف المحاليل هو الاقلال من تركيزها ومن المعلوم إن عملية التخفيف يصاحبها تغير في الحجم النهائى للمحلول وبالتالي يصاحب ذلك نقص في تركيز المادة المذابة وعموما يحدث التخفيف اما بالماء او بمحلول من نفس النوع او محلول مختلف.

طرق تخفيف المحاليل.

١ - التخفيف بالماء .

يصاحب إضافة الماء لمحلول معلوم التركيز زيادة في حجم المحلول الناتج مع بقاء كمية المذاب كما هي وبالتالي يحدث تخفيف للمحلول وفى عملية التخفيف بالماء يكون :

حجم المحلول × تركيزه (قبل التخفيف) = حجم المحلول × تركيزه (بعد التخفيف)
مثال : محلول من كلوريد الصوديوم تركيزه ٠,١ مولر وحجمه ١٠٠ مل ، خفف بالماء حتى اصبح حجم المحلول ٢٥٠ مل - احسب التركيز المولر للمحلول الناتج.

الحل

$$\begin{aligned} \text{حجم المحلول} \times \text{تركيزه (قبل التخفيف)} &= \text{حجم المحلول} \times \text{تركيزه (بعد التخفيف)} \\ ١٠٠ \times ٠,١ &= ٢٥٠ \times \text{التركيز} \\ \text{التركيز بعد التخفيف} &= ٢٥٠ \div (٠,١ \times ١٠٠) = ٠,٤ \text{ مولر} \end{aligned}$$

ب - التخفيف بمحلول من نفس النوع.

عند إضافة محلول (ذو حجم وتركيز معين) الى محلول اخر من نفس النوع (معلوم الحجم والتركيز ايضا) فإن كل من المحلولين يخفف الاخر ولكن المذاب والمذيب في كل محلول من نفس النوع للمحلول الاخر فإن عملية الحساب تخضع للعلاقة.

حجم المحلول الاول × تركيزه + حجم المحلول الثانى × تركيزه = حجم المحلول النهائى × تركيزه.
مثال : احسب التركيز المولر لمحلول كلوريد بوتاسيوم اذا اضيف ١٠٠ مل كلوريد بوتاسيوم ٠,١ مولر الى ١٥٠ مل كلوريد بوتاسيوم ٠,٢ مولر.

الحل

$$\text{حجم المحلول الاول} \times \text{تركيزه} + \text{حجم المحلول الثانى} \times \text{تركيزه} = \text{حجم المحلول النهائى} \times \text{تركيزه}.$$

$$\text{التركيز} \times 250 = 0,2 \times 150 + 0,1 \times 100$$

$$\text{التركيز المولر للمحلول النهائي} = (30 + 10) \div 250 = 0,16 \text{ مولر}$$

ج - التخفيف بمحلول مختلف.

عند إضافة محلول معلوم حجمه وتركيزه لمحلول آخر (المذاب فيه مختلف) معلوم الحجم والتركيز فإن كل من المحلولين يخفف الآخر وينظر لكل محلول على انه مذيب يخفف الآخر بمعنى إن المحلول النهائي لا يمكن إن نعبر عنه بتركيز واحد ولكن يعبر عنه بتركيز كل من المواد المذابة فيه.

مثال :- محلول من NaCl حجمه 100 مل وتركيزه 0,1 مولر اضيف الى محلول من K₂SO₄ حجمه 400 مل وتركيزه 0,08 مولر - احسب التركيز المولر للمحلول النهائي.

الحل :-

سيكون للمحلول النهائي تركيزين احدهما يخص NaCl والآخر يخص K₂SO₄ ولذلك يكون حجم المحلول النهائي = 100 + 400 = 500 مل في حالة NaCl

$$\text{حجم المحلول} \times \text{تركيزه (قبل)} = \text{حجم المحلول} \times \text{تركيزه (بعد)}$$

$$100 \times 0,1 = 500 \times \text{التركيز}$$

تركيز NaCl في المحلول النهائي = $(0,1 \times 100) \div 500 = 0,02$ مولر وفي حالة K₂SO₄

$$\text{حجم المحلول} \times \text{تركيزه (قبل)} = \text{حجم المحلول} \times \text{تركيزه (بعد)}$$

$$400 \times 0,08 = 500 \times \text{التركيز}$$

$$\text{تركيز K}_2\text{SO}_4 \text{ في المحلول النهائي} = (0,08 \times 400) \div 500 = 0,064$$

المحاليل القياسية: هي محاليل ذات تركيز معلوم بالضبط (بصرف النظر عن طريقة التعبير عن هذا التركيز).

ومن ابسط طرق تحضير المحلول القياسي الطريقة المباشرة التي تعتمد على اخذ وزنه دقيقة من المذاب (توزن بواسطة ميزان حساس) حيث تذاب في الماء ويكمل الحجم بالماء الى حجم معلوم بواسطة دورق معيارى معلوم الحجم. ولا بد إن تتوفر في المادة المذابة(المذاب) ان تكون :

خالية من الشوائب (نقية)، غير متميعة (لا تمتص رطوبة من الجو)، غير متزهره (لا تفقد ماؤها في الوسط المحيط) ومعلومة التركيب ، ويطلق على المواد التي تنطبق عليها هذه الشروط بالمواد القياسية.

حسابات الوزن المكافئ.

وتتضمن التفاعلات في الكيمياء التحليلية نوعان:

اولا : تفاعل ليس من نوع الاكسدة والاختزال Non-Redox ويشمل تفاعلات

التعادل (حموضة وقلوية) وتفاعلات الترسيب وتكوين المترابكات .

ثانيا: تفاعلات الاكسدة والاختزال Redox ويصاحب هذا النوع من التفاعل فقد

او اكتساب الكترون او اكثر للجزء المشترك في التفاعل .

وعندما يحدث التفاعل الكيميائي ايا كان نوعه فإنه يتم على اساس المكافئات

بمعنى أن :

المكافئ من اى مادة يتفاعل مع المكافئ من مادة اخرى ليعطى مكافئ او

اكثر لنواتج التفاعل فمثلا في المعادلة التالية تشير الى إن :



٣ مول من A تتفاعل مع ٥ مول من B لتكوين ٧ مول من D ، مول من E ،

٢ مول من G (او يستخدم عدد الجزيئات بدلا من المول)

لكن يتفاعل مكافئ واحد من A مع مكافئ واحد من B لتكوين مكافئ واحد

من كل من D , E , G وتحسب عدد المكافئات بأى من الطرق التى سبق ذكرها

وهي:

الكمية بالمول × التكافؤ

او حجم المحلول باللتر × التركيز العياري

او الوزن بالجرام ÷ الوزن المكافئ

ولقد بينا سابقا العلاقات التى تربط بين القيم الثابته (التى تحسب بطريقة بسيطة)

مثل الكمية بالمول والتركيز المولر والوزن الجزيئى ومايقابلها من قيم متغيره (

تتغير حسب نوع التفاعل) وهى الكمية بالمكافئ والتركيز العياري والوزن

المكافئ .

وسنوجز فيما يلى بعض المعلومات التى تساعد الطالب على فهم العمليات

الحسابية الخاصة بكل من المكافئ و الوزن المكافئ في تفاعلات التعادل

(الحموضة والقلوية) وتفاعلات الترسيب وفى تفاعلات الأوكسدة والاختزال.

اولا: تفاعلات الحموضة والقلوية.

في الواقع يصاحب تفاعلات الحموضة والقلوية (تفاعلات التعادل) اتحاد البروتون H^+ من الحامض مع ايون الهيدروكسيد OH^- من القلوي لتكوين جزيء الماء H_2O .



حيث تعتبر المعادلة السابقة في الصورة الايونية (بمعنى إن الاحماض قوية التآين او القلويات قوية التآين تكتب في الصورة الايونية اما الجزيئات الضعيفة التآين منها فتكتب في الصورة الجزيئية).

والاحماض القوية مثل حامض الهيدروكلوريك HCl وحامض النتريك HNO_3 وحامض الكبريتيك H_2SO_4 وحامض فوق الكلوريك $HClO_4$ وماعدها تعتبر احماض ضعيفة التآين مثل حامض الخليك CH_3COOH وحامض الكبريتوز H_2SO_3 وحامض الفوسفوريك H_3PO_4 وغيرها.

والقلويات القوية مثل هيدروكسيد الصوديوم $NaOH$ وهيدروكسيد البوتاسيوم KOH وهيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$ وما عداها قلويات ضعيفة التآين مثل هيدروكسيد الامونيوم NH_4OH وهيدروكسيد الحديدك $Fe(OH)_3$ وغيرها

وواضح من المعادلة إن قيمة الشحنة في تفاعلات الحموضة والقلوية تحتص بعدد H^+ (مادة حامضية) أو OH^- (مادة قاعدية) وهي التي تعبر عن تكافؤ الحامض او القلوي والتي باستخدامها يمكن حساب المكافئات بدلالة الكمية بالمول او الوزن المكافئ بدلالة الوزن الجزيئي بدلالة الوزن الجزيئي وفيما يلي بعض الامثلة التي توضع ذلك المفهوم.

مثال: احسب الوزن المكافئ لكل من :



الحل

الوزن المكافئ = الوزن الجزيئي ÷ التكافؤ

في حالة H_3PO_4 التكافؤ = 3 لأنه يحتوي على $3H^+$

الوزن المكافئ لحامض $H_3PO_4 = H_3PO_4 \div 3$

وفى حالة $Ca(OH)_2$ يكون تكافؤه = 2 لأنه قلوي يحتوي على $2OH^-$

الوزن المكافئ = $Ca(OH)_2 \div 2$

وفى حالة HCl يكون التكافؤ = 1 لأنه حامض يحتوي على H^+

الوزن المكافئ = $HCl \div 1$

وفى حالة KOH كقلوي يكون تكافؤه = 1 لاحتوائه على OH^-

$$\text{الوزن المكافىء} = \text{KOH} \div 1$$

ويلاحظ إن كتابة الرمز الجزيئى هى بديل عن حساب الوزن الجزيئى للمركب .

مثال : احسب الوزن بالجرام والكمية بالمكافىء لكل مما يأتى :

$$1 - 0,1 \text{ مول } \text{Fe(OH)}_3$$

$$2 - \text{محلول حجمه } 100 \text{ مل وتركيزه } 0,1 \text{ مولر في حامض HCl}$$

$$3 - \text{محلول يحتوى على } 6 \times 10^{-2} \text{ حامض خليك } \text{CH}_3\text{COOH}$$

الحل

$$1 - \text{وزن } \text{Fe(OH)}_3 \text{ جم} = 0,1 \times \text{Fe(OH)}_3$$

$$\text{كمية } \text{Fe(OH)}_3 \text{ بالمكافىء} = 3 \times 0,1 = 0,3 \text{ (التكافؤ} = 3)$$

$$2 - \text{كمية HCl بالمول} = (1000 \div 100) \times 0,1 = 0,1 \text{ مول}$$

$$\text{كمية HCl بالمكافىء} = 0,1 \times 1 = 0,1 \text{ (التكافؤ} = 1)$$

$$\text{وزن HCl جم} = 0,1 \times \text{HCl}$$

$$3 - \text{كمية حامض } \text{CH}_3\text{COOH} \text{ بالمول} = 6 \times 10^{-2} \div 6 \times 10^{-2} = 0,001$$

$$\text{كمية حامض الخليك بالجرام} = 0,001 \times \text{CH}_3\text{COOH}$$

$$\text{كمية حامض الخليك بالمكافىء} = 1 \times 0,001 = 0,001 \text{ (التكافؤ} = 1)$$

ثانيا :- تفاعلات الترسيب.

في تفاعلات الترسيب يتكون راسب من الايونات المشتركة في التفاعل ويحسب

التكافؤ في هذا النوع من التفاعلات بمقدار شحنة الايون المشترك فى التفاعل

فمثلا:



نجد إن تكافؤ Ag^+ = 1 ، Ag_2SO_4 = 2 وهكذا

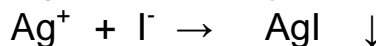
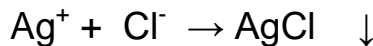
وتكافؤ Cl^- في NaCl = 1 ، FeCl_3 = 3 وهكذا

مثال :- عند معاملة محلول يحتوى على 0,1 مول من كل من كلوريد الصوديوم

ويوديد الكالسيوم احسب كمية نترات الفضة بالمول اللازمة لترسيب الكلوريد

واليوديد في المحلول .

الحل



عدد مكافئات نترات الفضة = عدد مكافئات NaCl + عدد مكافئات CaCl_2

$$= 0,1 \times 1 + 0,1 \times 2$$

$$= 0,1 + 0,2 = 0,3 \text{ مكافىء}$$

وحيث أن الكمية بالمكافىء = الكمية بالمول \times التكافؤ

$$0,3 = ? \times 1 \text{ (التكافؤ } Ag^+ = 1)$$

$$كمية نترات الفضة بالمول = 0,3 \div 1 = 0,3 \text{ مول}$$

ثالثاً: تفاعلات الاكسدة والاختزال.

في هذا النوع من التفاعلات يصاحبه فقد أو اكتساب الالكترونات وليس بالضرورة ظهور تلك الالكترونات في معادلة التفاعل وهذه الالكترونات هي التي تعبر بطريق غير مباشر عن مقدار التكافؤ للجزء المشترك في التفاعل ولحساب ذلك لابد من حساب التكافؤ قبل وبعد حدوث التفاعل للجزء المشترك فيه والفرق الجبرى هو الذي يعبر عن التكافؤ للذرة الواحدة ومقدار التكافؤ انذاك يمثل (عدد ذرات ذلك الجزء \times مقدار التكافؤ للذرة الواحدة).

ولتبسيط هذه العملية لابد إن نراعى النقاط التالية :

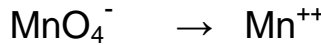
- ١- اذا كان الجزء المشترك في التفاعل غير مشحون فمقدار التكافؤ له = صفر
- ٢- اذا كان الجزء المشترك في التفاعل مرتبطاً بالاكسجين فإن مقدار التكافؤ له يحسب كما يلي:

عدد ذرات الاكسجين $\times 2 +$ (مقدار شحنة الايون ككل بإشاراتها للعنصر المرتبط بالاكسجين).

ولتوضيح ذلك نأخذ بعض الامثلة :

مثال: احسب مقدار الشحنة (التكافؤ) لعنصر المنجنيز Mn في تفاعل الاكسدة - الاختزال الخاص بايون البرمنجنات MnO_4^- .

الحل



$$\text{التكافؤ} \quad 2 = (1 -) + 2 \times 4 \quad 7$$

مقدار التغير في التكافؤ الذي صاحب حدوث التفاعل = $7 - 2 = 5$

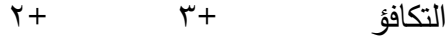
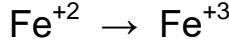
واحد مول $KMnO_4 = 5$ مكافىء

والتركيز العيارى لها = التركيز المولر $\times 5$

والوزن المكافىء للبرمنجنات = الوزن الجزيئى $\div 5$

مثال : اذا تحول ايون Fe^{+2} الى ايون Fe^{+3} (تفاعل اكسدة واختزال) فأحسب الوزن المكافىء لكل منهما في هذا التفاعل.

الحل



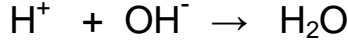
التغير في التكافؤ = 3 - 2 = -1



وسنتعرض لكل قسم من هذه الأقسام بمزيد من الدراسة حتى يتمكن الطالب من الاستفادة في التطبيق للمعلومات التي سيتم دراستها.

تفاعلات الحموضة والقلوية

تمثل التفاعلات التي من نوع الحموضة والقلوية اتحاد أيون H^+ مع أيون OH^- لتكوين جزيء الماء .



ويعرف أيضا هذا النوع من التفاعلات بتفاعلات التعادل ، ومصدر H^+ هو الأحماض سواء كانت قوية التآين أو ضعيفة أو الأكاسيد الحامضية التي تعطي أحماضا بذوبانها في الماء أو الأملاح الحامضية (مشتقة من قاعدة ضعيفة وحامض قوى والتي تعطي بتحللها المائي الحامض القوي الذي يعطي H^+) ، وبوجه عام يطلق على المواد التي تعتبر مصدرا لأيونات H^+ في المحلول اسم المواد الحامضية.

أما أيونات OH^- فمصدرها المواد القاعدية التي تتضمن القلويات سواء كانت قوية أو ضعيفة التآين أو الأكاسيد القاعدية والتي تعطي قواعد نتيجة ذوبانها في الماء أو الأملاح القاعدية (مشتقة من حامض ضعيف وقاعدة قوية والتي بتحللها المائي تعطي القلوي الذي ينتج OH^-).

وفي تفاعلات التعادل تحدد نقطة التعادل والتي يتساوى فيها عدد مكافئات H^+ (المادة الحامضية) مع عدد مكافئات OH^- (المادة القاعدية) بواسطة الدليل المناسب من دلائل الحموضة والقلوية.

١ - المواد الحامضية (مصدر البروتونات H^+ في المحلول)

تتضمن المواد الحامضية الأحماض ، الأكاسيد الحامضية ، الأملاح الحامضية وفيما يلي نبذة عن كل منها لمعرفة كيفية حساب التكافؤ وبالتالي باقي الحسابات:

أ - الحامض : مادة تعطى بذوبانها في الماء ايونات H^+ (تتواجد بصورة حقيقية في صورة ايون الهيدرونيوم $(H_3O)^+$ وهى قوية التآين مثل HCl , HNO_3 او ضعيفة مثل H_2SO_4 , CH_3COOH , HCN , H_3PO_4 وغيرها ويحسب التكافؤ من خلال عدد H^+ الناتج من الحامض.

ب) - الاكسيد الحامضى: ناتج من اتحاد اللافلز مع الاكسجين ويعطى عند ذوبانه في الماء الحامض المقابل والذي يحسب منه تكافؤ الاكسيد الحامضى كما يلى:-

الاكسيد الحامضى	الحامض المقابل	التكافؤ = عدد H^+
ثانى اكسيد الكبريت	حامض الكبريتور	2
ثالث اكسيد الكبريت	حامض الكبريتيك	2
ثانى اكسيد الكربون	حامض الكربونيك	2
خامس اكسيد النتروجين	حامض النتريك	2
خامس اكسيد الفوسفور	حامض الفوسفوريك	6

ج) - الاملاح الحامضية : ناتجة من تعادل قلوبى ضعيف مع حامض قوى ومن امثلتها NH_4Cl ويؤدى ذوبان الملح في الماء لانتاج HCl قوى التآين (يعطى وفرة من H^+) والقاعدة الضعيفة NH_4OH (تعطى OH^- بكمية قليلة جدا) فيصبح المحلول حامضى.

٢ - المواد القاعدية (مصدر أيونات OH^- فى المحلول)

وهذه تتضمن كل من القواعد والاكاسيد القاعدية والاملاح القاعدية.

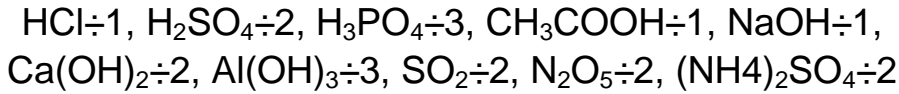
أ) القاعدة : هى المادة التى تعطى ايونات OH^- بذوبانها فى الماء وقد تكون القواعد قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم $NaOH$ وهيدروكسيد البوتاسيوم KOH وقد يكون البعض الاخر ضعيف التآين مثل هيدروكسيد الامونيوم NH_4OH .

ب) الاكسيد القاعدى : ناتج من اتحاد الفلز مع الاكسجين ويعطى الاكسيد القاعدى عند ذوبانه فى الماء قاعدة او قلوبى ومن امثلتها:

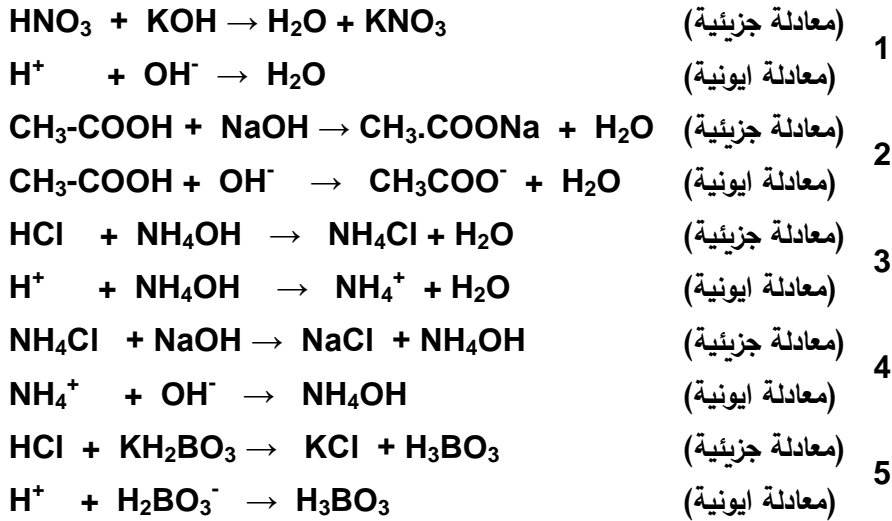
عدد OH^- = التكافؤ	القلوبى الناتج	الاكسيد القاعدى
2	$2NaOH$	اكسيد الصوديوم Na_2O
2	$Ca(OH)_2$	اكسيد الكالسيوم CaO
6	$2Al(OH)_3$	اكسيد الالومنيوم Al_2O_3

(ج) **ملح قاعدي** : وهو ناتج من تعادل قاعدة قوية مع حامض ضعيف مثل كربونات الصوديوم وبيكربونات الصوديوم والبوراكس وقيمة التكافؤ تحسب من (عدد ذرات الفلز في الجزيء × تكافؤ الفلز).

من المعلومات السابقة يمكن حساب الوزن المكافئ بدلالة التكافؤ والوزن الجزيئي للمركب سواء كان مادة حامضية او مادة قاعدية وفقاً للأنواع المختلفة وسنضرب الامثلة التالية للوزن المكافئ لعدد من هذه المواد (ويعبر الرمز الجزيئي عن الوزن الجزيئي).



المعادلات الايونية في تفاعلات الحموضة والقلوية. تعتبر معظم التفاعلات في الكيمياء التحليلية من النوع الايوني لكن بصفة عامة يعبر عن الجزيء قوى التأين بالصورة الايونية (H^+ من الحامض و OH^- من القلوي) أما الجزيء الضعيف فيكتب في صورته الجزيئية. وفيما يلي الامثلة التي توضح هذا المفهوم:



مثال: ماهو حجم الحامض 0.1 ع اللازم للتعاقل مع 4 جم NaOH

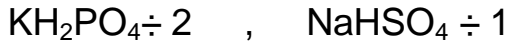
الحل

عدد مكافئات الحامض = عدد مكافئات القلوي NaOH

$$1 \div (\text{NaOH} \div 4) = 0.1 \times (1000 \div \text{ح})$$

مثال: احسب الوزن المكافئ للمواد التالية فى تفاعلات الحموضة والقلوية كبريتات صوديوم هيدروجينية - فوسفات احادى البوتاسيوم.

الحل



مثال: محلول حجمه 150 مل ويحتوى على 0.01 مول بوراكس وتركيزه 0.2 مولر فى هيدروكسيد الكالسيوم - احسب حجم HNO_3 0.2 ع اللازم للتعاقد مع المحلول.

الحل

$$\text{عدد مكافئات } \text{HNO}_3 = \text{عدد مكافئات } \text{Ca(OH)}_2 + \text{عدد مكافئات البوراكس}$$

$$2 \times 0.1 + 0.2 \times (1000 \div 150) = 0.2 \times (1000 \div \text{ح})$$

الادلة المستخدمة فى تفاعلات الحموضة والقلوية.

عند معايرة حامض مع قلوب يلزم دليل مناسب لتحديد نقطة التعاقد وجدير بالذكر ان المحلول عند نقطة التعاقد قد يكون متعادلاً او حامضياً او قاعدياً حسب نوع الملح المتكون وهذا يتطلب عدة دلائل لتحديد نقطة التعاقد بدقة. والدلائل المستخدمة فى تفاعلات الحموضة والقلوية اما ان تكون احماض عضوية ضعيفة التآين جدا او قواعد ضعيفة التآين جدا وفى حالتها المتآنية يصبح لون ايون الدليل مختلف عن لون الدليل فى صورته الجزيئية واذا رمزنا للدليل الحامض بالرمز HA والدليل القاعدى بالرمز BOH فإنه عند تآينها يحدث الاتزان التالى:



(له لون) (عديم اللون) (لونه مخالف عن A^-)



(له لون) (عديم اللون) (لونه مخالف عن B^+)

والدليل المناسب هو الذى يتغير لونه فى اللحظة التى يوجد فيها كميات متكافئة من الحامض والقاعدة (اى عند نقطة المكافئ).ويمكن ان نضع فى الاعتبار أنه :

- ١- فى حالة تعادل (قلوى قوى + حامض ضعيف) كتعادل الصودا الكاوية مع حامض الخليك يصلح دليل الفينولفتالين حيث نجد ان تركيز H^+ عند نقطة المكافئ اكبر من 10^{-7} ولا يصلح دليل المثيل اورانج او البروموفينول بلو.
- ٢- عند تعادل حامض قوى مع قاعدة ضعيفة مثل تعادل حامض HCl مع NH_4OH يكون تركيز H^+ عند نقطة المكافئ اقل من 10^{-7} ويصلح لذلك دليل المثيل اورانج او البروموفينول بلو ولا يصلح دليل الفينولفتالين.
- ٣- عند تعادل حامض ضعيف مع قاعدة ضعيفة مثل تعادل حامض الخليك وهيدروكسيد الامونيوم يكون مدى التغير فى تركيز H^+ ضئيلاً جداً حيث لا يصلح اى دليل.
- ٤- عند تعادل حامض قوى مع قلوى قوى يستخدم اى دليل.
- ٥- الكربونات الراسبة مثل $CaCO_3$, $BaCO_3$ لا يمكن معادلتها فى وجود الفينولفتالين حيث لا يتغير الدليل بينما يتم التعادل فى وجود دليل المثيل اورانج او البروموفينول بلو ، ويكون التكافؤ = ٢

بعض التطبيقات على تفاعلات الحموضة والقلوية.

١ - حساب درجة النقاوة:

يوجد العديد من المواد والمستخدمه على نطاق كبير فى مجال الكيمياء التحليلية وتحتوى على شوائب من مواد اخرى، وهذه الشوائب قد تكون فعالة (اى تشترك المادة المكونة لها فى التفاعل) وفى هذه الحالة تستهلك الشوائب ما يكافئها من المحلول المستخدم فى عملية التعادل وقد تكون هذه الشوائب غير فعالة (اى لاتدخل فى التفاعل مع المادة الاساسية) وفى هذه الحالة لاتستهلك اى كمية من المحلول اللازم للتعادل و سواء كانت الشوائب فعالة او غير فعالة فانها تمثل جزءاً من وزن العينة المراد حساب درجة نقاوتها.

وبصفة عامة يجب ملاحظة ان الشوائب الفعالة يمكن ان تصبح غير فعالة باختيار طريقة التقدير المناسبة فمثلاً اذا كان لدينا عينة من HCl تحتوى على شوائب من HNO_3 فنجد ان استخدام NaOH فى التقدير تتفاعل مع كل من HCl , HNO_3 (حيث يتفاعل OH^- من القلوى مع H^+ من الحامض فى العينة) اما باستخدام محلول نترات الفضة فى التقدير فيؤدى إلى ان تصبح الشوائب الممثل لها HNO_3 غير فعالة حيث ان Ag^+ يرسب Cl^- فقط فى صورة $AgCl$.

مثال: عينة غير نقية من NaOH وزنها 0.39 جم وتحتوى على شوائب من NaCl - لزم لمعادلتها 60 مل HCl 0.15 ع - احسب درجة نقاوة العينة.

الحل

واضح أن NaCl شوائب غير فعالة وبالتالي لا تتفاعل مع HCl

عدد مكافئات HCl = عدد مكافئات NaOH

$$(NaOH \div w) = 0.15 \times (1000 \div 60) \div 1$$

$$\text{درجة النقاوة} = (w \div \text{الوزن الكلى}) \times 100 = 100 \times (0.39 \div 0.36) = 92\%$$

مثال: عينة من كربونات الصوديوم وزنها 5.335 جم لزم لمعادلتها 100 مل H_2SO_4 0.5 مولر احسب % للشوائب؟

الحل

حيث أنه لم يذكر اسم الشوائب فهي غير فعالة

وزن الكربونات النقية و؟ جم ، وزن الشوائب (5.335 - ؟) جم

عدد مكافئات H_2SO_4 = عدد مكافئات Na_2CO_3

$$(Na_2CO_3 \div w) = 2 \times 0.5 \times (1000 \div 100) \div 2$$

∴ و؟ = 5.3 جم وزن الشوائب = 0.035 جم

$$\text{∴} \% \text{ للشوائب} = 100 \times (5.335 \div 0.035) = 0.66\%$$

٢- حساب ماء التبلور.

من المعلوم ان ماء التبلور يدخل فى حساب وزن المركب وفى حساب وزنه الجزئى، وهذا الماء له قيم محددة من العدد مع كل جزئ من المركب فمثلاً فى

كبريتات النحاس الزرقاء $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ نلاحظ ان كل جزئ من

$CuSO_4$ يرتبط مع 5 جزئيات من الماء لتكوين الجزئ المتبلور . وجدير بالذكر

ان هناك مركبات غير متبلورة (اي لاتحتوى جزئياتها على ماء تبلور) ويختلف ماء

التبلور الذى يدخل فى التركيب الجزئى اثناء عملية التبلور عن الماء الملوث

للعينة حيث يوجد كشوائب والذى يمتص بواسطة العينة فمثلا .

يدل هذا الرمز $Na_2CO_3 - 10H_2O$ على ان جزئ Na_2CO_3 فى صورة

متبلورة ويحتوى كل جزئ اثناء تبلوره على عشرة جزئيات من ماء التبلور.

بينما الرمز $Na_2CO_3 + 10H_2O$ يدل على مخلوط من Na_2CO_3 مع الماء

الممتص او الملوث لها.

مثال : عينة من حامض الاكساليك المتبلور وزنها 0.36 جم لزم لمعادلتها 25 مل NaOH 0.4 ع في وجود دليل الفينولفتالين - احسب ماء التبلور في العينة.

الحل

بفرض ان ماء التبلور = X

عدد مكافئات NaOH = عدد مكافئات حامض الاكساليك

$$(2 \div H_2C_2O_4 - X H_2O) \div 0.63 = 0.4 \times (1000 \div 25)$$

$$X = 2 \text{ وبالتالي يصبح رمز الحامض المتبلور } H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$$

٣- تقدير مكونات مخلوط يحتوى على مواد نقية

يمكن معرفة مكونات مخلوط من المواد الحامضية او القاعدية او غيرها من خلال التفاعلات الكمية التي تستخدم في الكيمياء التحليلية وفي هذا النوع من المسائل يصبح للمحلول الكلي المحتوى على مخلوط المواد عيارية كلية تحسب من قسمة مجموع مكافئات المخلوط على حجم محلوله بالتر وعيارية جزئية خاصة بكل مكون من مكونات المخلوط تحسب ايضا بقسمة عدد مكافئات احد مكونات المخلوط على حجم المحلول المحتوى على هذا المكون معبراً عنه بالتر.

مثال : يلزم لمعادلة 0.5 جم من مخلوط من CaO , Ba(OH)₂ 25 مل 0.3 HCl ع - احسب % لمكونات المخلوط

الحل

بفرض وزن CaO و؟ جم ؛ وزن Ba(OH)₂ 0.5 - و ؟ جم

عدد مكافئات HCl = عدد مكافئات CaO + عدد مكافئات Ba(OH)₂

$$0.3 \times 0.025 = (2 \div CaO) \div 0.5 + (2 \div Ba(OH)_2) \div 0.3$$

$$100 \times (0.5 \div 0.5) = \% \text{ CaO}$$

$$100 \times (0.3 \div 0.3) = \% \text{ Ba(OH)}_2$$

٤- التعادل الرجعى

يقصد بالتعادل الرجعى اشتراك مادة تكفى للتعادل وزيادة حيث تعادل الزيادة منها بمادة اخرى وتصبح العملية الحسابية الخاصة بالتعادل الرجعى هي :
عدد مكافئات المادة المشتركة في اكثر من تفاعل = عدد مكافئات المواد المتفاعلة معها
ويستخدم هذا التفاعل في عديد من الحالات منها على سبيل المثال:
تقدير الاكاسيد والهيدروكسيدات والكربونات غير الذائبة في الماء.

مثال : عينة من $MgCO_3$ وزنها 1 جم عوملت بحجم قدرة 50 مل HNO_3 ٠,٢ ع ولزم لمعادلة الزيادة من الحامض 35 مل $NaOH$ 0.1 ع - احسب % لنقاوة العينة.

الحل

$$\begin{aligned} \text{عدد مكافئات } HNO_3 &= \text{عدد مكافئات } MgCO_3 + \text{عدد مكافئات } NaOH \\ 0.2 \times 0.050 &= \text{و؟} \div (2 \div MgCO_3) + 0.1 \times 0.035 \\ \text{عدد مكافئات } MgCO_3 &= (1 \div \text{و}) \times 100 \end{aligned}$$

مثال : مخلوط وزنه 1.4 جم يحتوى على ZnO , Al_2O_3 عومل بكمية قدرها 0.03 مول H_2SO_4 - لزم لمعادلة الزيادة من العينة 17 مل KOH 0.3 ع احسب % لمكونات المخلوط.

الحل

$$\begin{aligned} \text{نفرض ان وزن } ZnO \text{ و؟ جم ، وزن } Al_2O_3 \text{ (و؟) جم} \\ \text{عدد مكافئات } H_2SO_4 &= \text{عدد مكافئات } ZnO + \text{عدد مكافئات } Al_2O_3 + \text{عدد مكافئات } KOH \\ 2 \times 0.03 &= \text{و} \div (2 \div ZnO) + 1.4 - \text{و} \div (6 \div Al_2O_3) + 0.3 \times 0.017 \\ \text{CaO \%} &= (1.4 \div \text{و}) \times 100 \text{ ؛ } Al_2O_3 \% = (1.4 \div \text{و}) \times 100 \end{aligned}$$

٥- تقدير النشادر فى ملح الامونيوم.

تتفاعل أملاح الامونيوم مع هيدروكسيد الصوديوم بالتسخين وغالبا تضاف كميته من القلوى تكفى لطرد الامونيا وزيادة حيث تعادل الزيادة بحامض معلوم للعياريه فى وجود اى دليل وتصبح طريقه الحساب كما يلى :

$$\text{عدد مكافئات } NaOH = \text{عدد مكافئات ملح الامونيوم} + \text{عدد مكافئات الحامض}$$

مثال مخلوط يحتوى على 0.1 مول من كل من NH_4Cl و $(NH_4)_2PO_4$ عومل بمحلول يحتوى على ٢٠ جم $NaOH$ احسب حجم HCl ٠,١ ع اللازم للتعادل مع المحلول - ماوزن الازوت الناتج من المخلوط

الحل

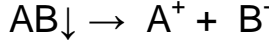
$$\begin{aligned} \text{عدد مكافئات } NaOH &= \text{عدد مكافئات } NH_4Cl + \text{عدد مكافئات } (NH_4)_2PO_4 + \text{عدد مكافئات } HCl \\ 20 \div NaOH &= 1 \times 1.0 + 3 \times 1.0 + \text{ح} \times 1.0 \\ \text{ح} &= 100 \text{ مل} \end{aligned}$$

$$\text{عدد مكافئات } N = \text{عدد مكافئات } NH_3 \text{ (من } NH_4Cl) + \text{عدد مكافئات } NH_3 \text{ (من } (NH_4)_2PO_4)$$

$$\div 14 = 1.0 + 0.3 = 1.3 \text{ ومنها نوجد وزن } N \text{ الناتج}$$

تفاعلات الترسيب

من المعلوم انه فى تفاعلات الترسيب يصاحب عمليه التعادل تكوين راسب شحيح الذوبان ، ويعتمد تكون ذلك الراسب على ثابت حاصل الاذابه (وهو مختلف فى قيمته من راسب لآخر)



ثابت حاصل الاذابه $(A^+) (B^-)$

وتستخدم تفاعلات الترسيب بصورة كمييه لتقدير الكالسيوم Ca^{++} وذلك بترسيبه فى صوره اكسالات كالسيوم أو كربونات كالسيوم أو تقدير الباريوم Ba^{++} عن طريق ترسيبه كمييا فى صوره كربونات باريوم أو كبريتات باريوم أو تقدير الهاليدات (I^- , Br^- , Cl^-) بواسطة نترات الفضة والتي يطلق عليها المعاييرة الفضية وهى ما ستتضمنه الدراسة فى هذا المقرر الأولى. وقبل أن نتطرق للمعايرة الفضية سوف نلقى الضوء على بعض طرق حساب كل من الوزن المكافىء والتركيز العيارى والمكافىء فى تفاعلات الترسيب وهى بإيجاز كما يلى:

الكميه بالمكافىء = الكمييه بالمول \times مجموع شحنة الايون الذى تم ترسيبه

الوزن المكافىء = الوزن الجزيئى \div مجموع شحنة الايون الذى تم ترسيبه

التركيز المعيارى = التركيز المولر \times مجموع شحنة الايون الذى تم ترسيبه

فمثلا الوزن المكافىء Ag^+ = وزنها الجزيئى وتركيزها العيارى مساويا لتركيزها المولر. (لان شحنة ايون Ag^+ = 1)

المعايرة الفضية

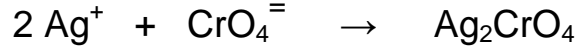
فى طرق التحليل الكمي بالحجم فى المعايرة الفضية يستخدم محلول قياسي من $AgNO_3$ لتقدير Cl^- ، Br^- ، I^- ، CNS^- بأحدي طريقتين:

الطريقة المباشرة: وفيها يتم التعادل مباشرة بين نترات الفضة $AgNO_3$ (الساحه) ومحلول الهاليد (كلوريد Cl^- أو بروميد Br^- أو يوديد I^-) فى الدورق المخروطى حتى الوصول لنقطه التعادل (باستخدام الدليل المناسب).

طريقه التعادل الرجعى: وفيها يضاف كمييه من $AgNO_3$ تكفى للتعادل و زيادة حيث تعادل الزيادة بواسطة محلول قياسي معلوم التركيز من ثيوسيانات البوتاسيوم

.KCNS

في حالة التعادل المباشر : عدد مكافئات AgNO_3 = عدد مكافئات الهاليد
ويستخدم في حالة التعادل المباشر دليل كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 حيث
تحدد نقطه التعادل بتكون راسب احمر طوي



احمر طوي اصفر عديم اللون

أما في حالة التعادل الرجعي فيستخدم شب الحديدك كدليل حيث تحدد نقطة
التعادل بتكوين لون احمر دموي



مثال: ما حجم نترات الفضة ٠,١ مولر اللازم للتعادل مع ٠,١ مول كلوريد صوديوم
، ٠,٢ مكافء KCNS

الحل

$$\text{عدد مكافئات } \text{AgNO}_3 = \text{عدد مكافئات } \text{NaCl} + \text{عدد مكافئات } \text{KCNS}$$

$$= ٠,١ \times (١٠٠٠ \div \text{ح}) + ١ \times ٠,١ = ٠,٢$$

تفاعلات الأكسدة والاختزال

من المعروف أن تفاعلات التأكسد والاختزال تختلف عن تفاعلات الحموضة والقلوية وتفاعلات الترسيب حيث انه يحدث تغير في رقم تأكسد الجزء المشترك في التفاعل نتيجة حدوث التفاعل.

رقم التأكسد : هو مقدار الشحنة الكهربائية التي تحملها ذرة ما عندما توزع الالكترونات في مركب ما بين ذراته بطريقة معينة. وهو يعطى تعريفاً عن تكافؤ العناصر المختلفة في المركبات دون الرجوع إلى تركيبها الإلكتروني، ويستخدم رقم التأكسد في ضبط المعادلات الخاصة بتفاعلات التأكسد والاختزال. وفيما يلي بعض أرقام التأكسد لبعض المواد المستخدمة في حالات التأكسد والاختزال:

١- في جميع مركبات الهيدروجين يكون رقم تأكسد الهيدروجين = +1 فيما عدا الهيدريدات = -1 وكلمة هيدريد تعنى ارتباط الهيدروجين بفلز فقط مثل CaH_2 ، NaH وغيرها.

٢- رقم تأكسد الأكسجين في مركباته = -2 فيما عدا فوق الأكاسيد = -1 وفوق أكسيد مثل Na_2O_2 ، H_2O_2 فوق أكسيد الهيدروجين.

٣- رقم تأكسد الهالوجين في الهاليدات = -1 مثل NaI ، KCl .

٤- رقم تأكسد الايون = شحنته فمثلا رقم تأكسد Na^+ = +1 ، Cu^{++} = +2 ، S^{--} = -2 ، SO_4^{--} = -2 .

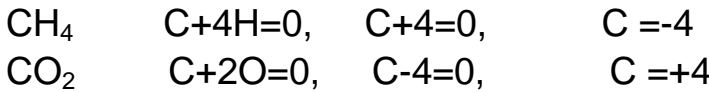
٥- رقم تأكسد كل من Li ، Na ، K ، NH_4 في مركباتها = +1 .

٦- مجموع أرقام تأكسد العناصر داخل الجزيء = صفر.

٧- رقم تأكسد العنصر على حالته المنفردة = صفر.

٨- في المركبات الاشتراكية يحسب رقم تأكسد الكربون وفقاً للقاعدة رقم (6) ، (7) حسب الحال.

مثال: احسب رقم تأكسد C في المركبات الآتية :



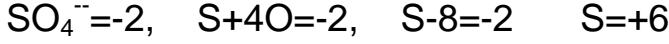
مثال: احسب رقم تأكسد الكبريت في $\text{S}_4\text{O}_6^{--}$ ، S ، SO_4^{--} ، Na_2S

الحل

Na₂S جزئى وبالتالي يحسب رقم التاكسد للكبريت بالصورة

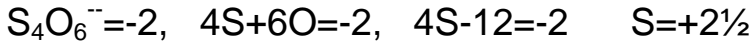


SO₄²⁻ ايون الكبريتات



S عنصر على حالته المنفردة ويكون رقم تأكسده = صفر

S₄O₆⁼ ايون التتراثيونات.



التأكسد والاختزال.

التأكسد بتعريفه الالكترونى فقد العنصر للالكترونات والاختزال اكتساب العنصر للالكترونات ولكن يمكن أن يتم التأكسد ب :

اتحاد العنصر مع الأوكسجين او فقد المادة للهيدروجين.

وعلى ذلك يكون الاختزال أيضا ب :

اكتساب العنصر أو اتحاده مع الهيدروجين او فقد المادة للأوكسجين.

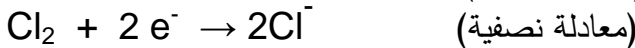
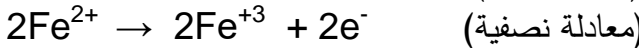
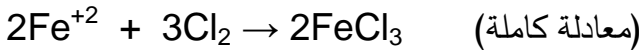
وعملية التأكسد والاختزال متلازمة بمعنى أنه لا يتم عملية الأوكسدة دون أن يصاحبها اختزال ولذلك يستخدم الاصطلاح Redox للإشارة إلى عملية التأكسد - الاختزال. ويمكن استنتاج نوع التفاعل الكيميائى بالرجوع إلى رقم التأكسد للعناصر المختلفة قبل وبعد التفاعل حيث لا يحدث اى تغير فى رقم تأكسد العناصر فى تفاعلات الحموضة والقلوية أو الترسيب، ويقتصر التغير فى رقم التأكسد على تفاعلات التأكسد والاختزال.

التأكسد عبارة عن التغير الكيميائى الذى يزداد فيه رقم تأكسد العنصر

الاختزال عبارة عن التغير الكيميائى الذى يصحبه **انخفاض** فى رقم تأكسد العنصر

(عكس التأكسد).

ففى التفاعل

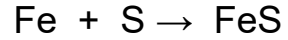


حيث حدث أكسدة للحديدوز الى حديدك وفى نفس الوقت حدث اختزال للكور إلى كلوريد (كما هو موضح بالمعادلات النصفية السابقة).

والمعادلة النصفية المضبوطة يشير فيها عدد الالكترونات المفقودة أو المكتسبة بمقدار التكافؤ لهذا العنصر في تفاعل Redox.

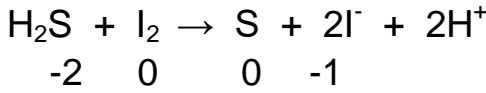
العامل المؤكسد والعامل المختزل.

يطلق على العنصر أو المادة التي تختزل بالعامل المؤكسد، كما أن المادة أو العنصر الذي يتأكسد يسمى بالعامل المختزل، وهذا بالطبع يطلق على المواد التي تحتوى على العناصر التي يطرأ عليها تغير في رقم التأكسد فمثلا في تفاعل:



بعد أن Fe تغير رقم تأكسده من صفر إلى +2 أى أنه تأكسد ويسمى في هذه الحالة بالعامل المختزل بينما نجد أن الكبريت S قد أنخفض رقم تأكسده من صفر إلى -2 أى أنه اختزل ويسمى في هذه الحالة بالعامل المؤكسد.

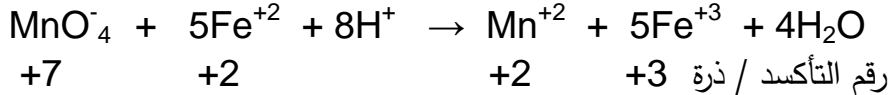
مثال : فى التفاعل



I_2 العامل المؤكسد هو
 H_2S العامل المختزل هو

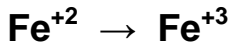
رقم التأكسد / ذرة
العنصر الذى تأكسد هو S
العنصر الذى اختزل هو I_2

مثال: فى التفاعل:

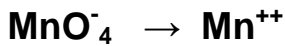


رقم التأكسد / ذرة
العنصر الذى تأكسد هو 5Fe^{+2}
العنصر الذى اختزل هو MnO_4^-
مثال : احسب رقم التاكسد لكل من KMnO_4 , FeSO_4 فى تفاعلات

التأكسد والاختزال



رقم التأكسد / ذرة
التغير فى رقم التأكسد = 1
∴ الوزن المكافئ = $1 \div \text{FeSO}_4$



رقم التأكسد / ذرة
التغير فى رقم التأكسد = $7+ - 2+ = 5+$ ∴ الوزن المكافئ = $5 \div \text{KMnO}_4$

ضبط المعادلات الأيونية الخاصة بتفاعلات التأكسد والاختزال.

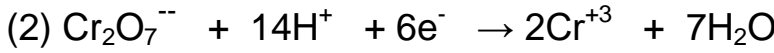
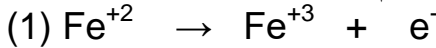
توجد طريقتان لضبط معادلات التأكسد والاختزال هما:
الطريقة الأولى : وتسمى بطريقة الأيون - الكترولون أو المعادلة النصفية.
الطريقة الثانية : وتسمى بطريقة المعادلة الكاملة.

أولاً: طريقة المعادلة النصفية و فيها يكتب التفاعل فى صورة معادلتين نصفيتين إحداهما تشير إلى فقد الالكترولونات من العامل المختزل والمعادلة الأخرى تشير إلى اكتساب الالكترولونات بواسطة العامل المؤكسد.

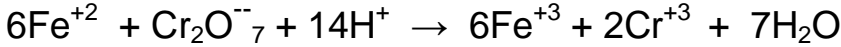
ولكتابة هذه المعادلات يجب مراعاة الآتى:

- 1- كتابة الرمز الكيمائى الصحيح للجزء المشترك فى التفاعل (كعامل مؤكسد او مختزل) ونتاجة وضبط العناصر ماعدا H , O .
- 2- ضبط O بإضافة الماء .
- 3- ضبط المعادلة النصفية من ناحية الهيدروجين بإضافة H^+ .
- 4- ضبط الشحنات وذلك بالإضافة الالكترولونات.

مثال: تفاعل ايون Fe^{+2} مع بيكرومات البوتاسيوم.



ولإضافة المعادلة النصفية رقم (1) للمعادلة النصفية رقم (2) للحصول على المعادلة الكاملة لابد من ضرب المعادله (1) $\times 6$ والجمع للتخلص من e^{-} فى طرفى المعادلة



ثانياً : طريقة المعادلة الكاملة و فيها تتبع الخطوات الآتية :

1- تكتب الرموز الكيمائية الصحيحة لكل من المواد المتفاعلة والنتاجة من التفاعل .

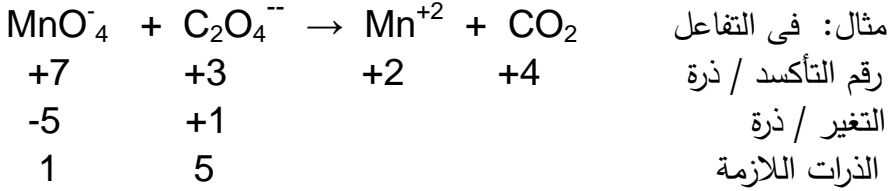
2- توضع أرقام تأكسد العناصر التى اختزلت أو تأكسدت (رقم التأكسد / ذرة).

3- يحسب التغير فى رقم التأكسد فى العامل المؤكسد وفى العامل المختزل (التغير / ذرة).

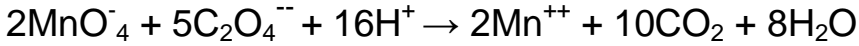
4- تكتب الذرات (الجزئيات) اللازمه وهى معكوس أرقام التغير / ذرة.

٥- توزن المعادلة من ناحية الشحنات بإضافة H^+ ، OH^- (حسب وسط التفاعل).

٦- تضبط المعادلة أخيراً بإضافة الماء.



الجزئيات اللازمة $MnO_4^- + 2\frac{1}{2}C_2O_4^{--} \rightarrow Mn^{+2} + 5CO_2$
و الضبط النهائى المعادلة الكاملة هو:



العلاقة بين عيارية المحلول كحامض وكعامل مؤكسد و كعامل مختزل.

تتفاعل محاليل بعض المواد مثل حامض الاكساليك وتتروكسالات البوتاسيوم مع القلويات كحامض وفى نفس الوقت تتفاعل مع البرمنجنات كعوامل مختزلة وربما أدى ذلك إلى اختلاف قيمة التركيز العيارى لنفس المركب فى تفاعلات الحموضة عن تفاعلات التأكسد والاختزال وعلى سبيل المثال فى مركب تتروكسالات البوتاسيوم $KHC_2O_4-H_2C_2O_4-2H_2O$ 1 مولر من المركب يصبح تركيزه العيارى كحامض 3 عيارى (لوجود 3 أيونات H^+) بينما فى تفاعلات Redox تتأكسد مجموعة الاكسالات إلى CO_2 كما فى المعادلة



وواضح إن قيمة رقم التأكسد = $2 \times 2 = 4$ لوجود مجموعتى اكسالات فى المركب وبالتالي يصبح

واحد مولر من المركب = $4 \times 1 = 4$ عيارى كعامل مختزل

1مولر = 3ع كحامض = 4ع كعامل مختزل لمركب التتروكسالات.

وكذلك يمكن حساب باقى العلاقات كالوزن المكافئ والمكافئ بمعنى أن :

الوزن المكافئ = الوزن الجزئى ÷ 3 كحامض

= الوزن الجزئى ÷ 4 كعامل مختزل

واحد مول = 3 مكافئ كحامض = 4 مكافئ كعامل مختزل

مثال: محلول من تتروكسالات البوتاسيوم 0.075 ع عند تفاعله مع NaOH -
احسب عيارية المحلول عندما يتفاعل مع $KMnO_4$

الحل

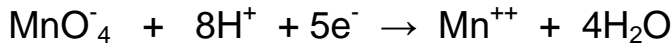
عند تفاعل تتروكسالات مع القلوى يعمل كحامض ويكون تكافؤه = 3 بينما فى
تفاعله مع البرمنجنات يعمل كعامل مختزل ويكون تكافؤه = 4
1 مولر = 3 ع كحامض = 4 ع كمختزل
0.075 ؟

تركيزه العيارى كعامل كمختزل (؟) = $(0.075 \times 4) \div 3 = 0.1$ ع
وتركيزه المولر = 0.025 مولر
وهذه ناتجة من قسمة ($0.075 \div 3$)، ($0.1 \div 4$)

أهم العوامل المؤكسدة.

١- برمنجات البوتاسيوم $KMnO_4$

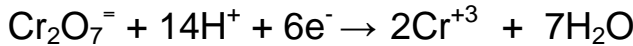
تستخدم كعامل مؤكسد يتفاعل بدرجة خاصة فى وسط حامضى مع عدد من المواد
المختزلة، وهى مادة غير نقية لاحتوائها على شوائب من ثاني أكسيد المنجنيز
ولذلك لا يمكن أن نحضر منها محلولاً قياسياً معلوم تركيزه بالضبط عن طريق
الوزن المباشر ولكن يحضر من خلال قياس التركيز بالضبط بمادة قياسية مثل
حامض الاكساليك $H_2CO_4-2H_2O$. ويتحول البرمنجنات MnO_4^- فى الوسط
الحامضى إلى ايون Mn^{++} ويصاحب ذلك اكتساب خمسة الكترونات (تمثل قيمة
التكافؤ).



وتستخدم البرمنجنات فى تقدير الحديد فى خاماته و H_2O_2 وغيرها .

٢- بيكرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$

من العوامل المؤكسدة التى تتواجد فى صورة نقية حيث يمكن تحضير محلول
قياسى منها بأخذ وزنه مناسبة تذاب فى الماء ويكمل الحجم إلى ما هو مطلوب
وتختزل البيكرومات ذات اللون البرتقالى إلى ايون الكروميك الأخضر.



وتستخدم لتقدير الحديد فى مركباته

أهم العوامل المختزلة.

- حامض الاكساليك وأملاحه مثل $K_2C_2O_4$ وتتروكسالات البوتاسيوم وغيرها.
- ملح كبريتات الحديدوز.
- أملاح حامض الكبريتوز مثل K_2SO_3 , $KHSO_3$ وغيرها.

مثال: احسب حجم برمنجنات البوتاسيوم 0.02 مولر (وسط حامضى) اللازم للتعاقد مع كل من:

- أ) 0.004 مول اكسالات بوتاسيوم حامضة KHC_2O_4 .
ب) محلول حجمه 20 مل من كبريتات الحديدوز $FeSO_4$ 0.1 مولر.
ج) 0.002 مكافئ حامض اكساليك $H_2C_2O_4$

الحل

$$\begin{aligned} \text{أ) عدد مكافئات } KMnO_4 &= \text{عدد مكافئات } KHC_2O_4 \\ (1000 \div 5) \times 0.02 &= 2 \times 0.004 \\ \text{ب) عدد مكافئات } KMnO_4 &= \text{عدد مكافئات } FeSO_4 \\ (1000 \div 5) \times 0.02 &= 1 \times 0.1 \times (1000 \div 20) \\ \text{ج) عدد مكافئات } KMnO_4 &= \text{عدد مكافئات } H_2C_2O_4 \\ (1000 \div 5) \times 0.02 &= 0.002 \end{aligned}$$

مثال: عينة غير نقية وزنها 1 جم تحتوى على حامض اكساليك، اكسالات بوتاسيوم حامضة وشوائب غير فعالة اذيببت فى الماء فلزم لمعادلتها 20 مل 0.5 KOH ع وأخذت وزنه مماثله من العينة السابقة وعودلت بواسطة البرمنجنات فلزم لمعادلتها 40.1 مل 0.4 ع احسب % المكونات العينة.

الحل

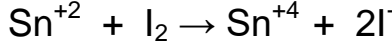
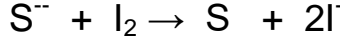
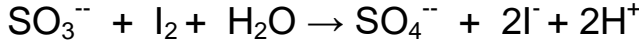
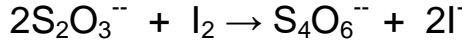
بفرض أن وزن $H_2C_2O_4$ وجم ؛ وزن KHC_2O_4 ط جم

$$\begin{aligned} \text{عدد مكافئات } KOH &= \text{عدد مكافئات } H_2C_2O_4 + \text{عدد مكافئات } KHC_2O_4 \\ 0.5 \times (1000 \div 1) &= (2 \div (H_2C_2O_4 \div \text{و})) + (1 \div (KHC_2O_4 \div \text{ط})) \\ \text{عدد مكافئات } KMnO_4 &= \text{عدد مكافئات } H_2C_2O_4 + \text{عدد مكافئات } KHC_2O_4 \\ (1000 \div 5) \times 0.4 &= (2 \div (H_2C_2O_4 \div \text{و})) + (2 \div (KHC_2O_4 \div \text{ط})) \\ \% H_2C_2O_4 &= 100 \times (1 \div \text{و}) \\ \% KHC_2O_4 &= 100 \times (1 \div \text{ط}) \end{aligned}$$

القياس اليودي.

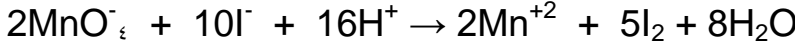
يتضمن القياس اليودي تفاعل اليود كعامل مؤكسد (الطريقة المباشرة وتسمى Iodimetry) أو بالطريقة غير المباشرة حيث يتفاعل اليود I^- مع عامل مؤكسد ليتكون اليود I_2 والذي يعاير بمحلول قياسي من الثيوكبريتات. وجددير بالذكر أن عدد مكافئات اليود يساوى عدد مكافئات العامل المؤكسد الذى أنتجها.

(أ) الطريقة المباشرة: حيث يتفاعل اليود مباشرة مع المادة المراد تقديرها ومنها: الثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}$ ، الكبريتيت SO_3^{2-} ، والكبريتيد S^{2-} ، القصدير Sn^{+2} حسب المعادلات الآتية :

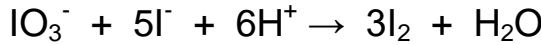


(ب) الطريقة غير المباشرة: حيث يتفاعل I^- الذى يضاف بكمية تكفى للتفاعل مع العامل المؤكسد وزيادة حيث ينفرد اليود I_2 الذى يتعادل بمحلول الثيوكبريتات ومن أمثلة هذه التفاعلات:

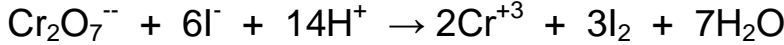
■ تفاعل البرمنجنات مع اليويد



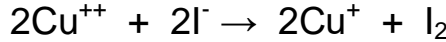
■ تفاعل اليودات IO_3^- مع اليويد



■ تفاعل البيكرومات مع اليويد



■ تفاعل اليويد مع النحاسيك Cu^{+2}



وغيرها ويستخدم النشا كدليل فى القياس اليودى الذى يعطى مع I_2 لون ازرق.

مثال: ما حجم اليود 0.1 ع اللازم للتعادل مع مخلوط يحتوى على 0.01 مول كبريتيت صوديوم ، 0.4 جم قصدير.

الحل

$$\text{عدد مكافئات اليود} = \text{عدد مكافئات } SO_3^{2-} + \text{عدد مكافئات } Sn^{+2}$$
$$(ح \div 1000) \times 0.1 = 2 \times 0.01 + (2 \div Sn^{+2}) \div 0.4$$

مثال: عينة غير نقية من برمنجنات البوتاسيوم وزنها 0.5 جم اذيتت في قليل من الماء وأضيف إليها محلول يوديد بوتاسيوم بكمية زائدة في وسط حامضى فلزم لمعادلة اليود المنفرد 35 مل ثيوكبريتات 0.1 ع . احسب درجة نقاوة العينة .

الحل

من المعلوم أن الشوائب غير فعالة لأنها لم تذكر في المثال أو لم يحدد رمزها وبفرض أن وزن $KMnO_4$ و جم

$$\text{عدد مكافئات الثيوكبريتات} = \text{عدد مكافئات اليود} = \text{عدد مكافئات البرمنجنات}$$

$$(ح \div 1000) \times 0,1 = \text{و} \div (2 \div KMnO_4)$$

$$\text{درجة النقاوة} = (0,5 \div 100) \times 100$$

نقاط هامة

المول: كمية من المادة تعبر عن وزنها الجزيئى بالجرام وهى تمثل وزن عدد معين من الجزيئات يعرف برقم افوجادرو وقيمه $6,023 \times 10^{23}$.
الكمية بالمول = عدد الجزيئات (الذرات او الايونات) $\div 6,023 \times 10^{23}$
او = الوزن جم \div الوزن الجزيئى او الوزن الذرى
يشير العامل الحسابى الى النسبة بين مادتين تكافئ كل منها الاخرى - اى يدل على النسبة التى توضح الوزن من مادة ما الذى يوجد في وحدة وزنية من مادة اخرى ذات علاقة بالمادة الاولى .

$$\% \text{ و - و} = (\text{وزن المذاب جم} \div \text{وزن المحلول جم}) \times 100$$

$$\% \text{ و - ح} = (\text{وزن المذاب جم} \div \text{حجم المحلول مل}) \times 100$$

$$\% \text{ ح - و} = (\text{حجم المذاب مل} \div \text{وزن المحلول جم}) \times 100$$

$$\% \text{ ح - ح} = (\text{حجم المذاب مل} \div \text{حجم المحلول مل}) \times 100$$

$$\text{التركيز المولر} = \text{كمية المذاب (مول)} \div \text{حجم المحلول (لتر)}$$

$$= \text{كمية المذاب (مليمول)} \div \text{حجم المحلول (مليلتر)}$$

$$\text{التركيز العيارى} = \text{كمية المذاب (مكافىء)} \div \text{حجم المحلول (لتر)}$$

$$= \text{كمية المذاب (مليمكافىء)} \div \text{حجم المحلول (مليلتر)}$$

$$\text{الكمية بالمكافىء} = \text{الكمية بالمول} \times \text{التكافؤ}$$

$$= \text{ح المحلول لتر} \times \text{التركيز المولر} \times \text{التكافؤ}$$

$$= \text{وزن المركب حجم} \div \text{الوزن المكافىء}$$

حجم المحلول بالتر × التركيز المولر = كمية المذاب بالمول
حجم المحلول بالتر × التركيز العياري = كمية المذاب بالمكافىء
المحلول القياسى عبارة عن محلول معلوم القوة بصرف النظر عن طريقة التعبير
عن التركيز .

فى حالة التعادل تكون عدد مكافئات الحامض = عدد مكافئات القاعدة
يستخدم اى دليل فى عمليات التعادل بين الأحماض القوية والقواعد القوية
يستخدم دليل الفينولفثالين عند تعادل الأحماض الضعيفة مع القواعد القوية
يستخدم دليل IMO و B.p.b عند تعادل قاعدة ضعيفة مع حامض قوى
تفاعلات الترسيب تشير إلى تكوين راسب أثناء التعادل واهم هذه التفاعلات التى
من نوع المعايرة الفضية حيث يستخدم نترات الفضة للتعادل
تحدد نقطه التعادل فى المعايرة الفضية باستخدام طريقه موهر (التعادل المباشر)
فى وجود دليل الكرومات أو طريقه فولهارد (التعادل الرجعى) باستخدام دليل
شب الحديدىك.

تستخدم المعايرة الفضية لتقدير الهاليدات (I^- , Br^- , Cl^-) ، CNS^-
يصاحب تفاعلات التأكسد والاختزال حدوث تغير فى رقم تأكسد الجزء المشترك
فى التفاعل .

رقم التأكسد يمثل الشحنة الكهربائية التى تحملها ذرة ما عندما توزع الالكترونات
فى مركب ما بين ذراته بطريقة معينة .

الاختزال هو اكتساب العنصر لالكترونات (اى ينخفض التكافؤ) .
يطلق على العنصر أو المادة التى تختزل اسم العامل المؤكسد وعلى المادة التى
تتأكسد اسم العامل المختزل .

أسئلة وتمارين

١- ضع علامة (✓) امام العبارة الصحيحة وعلامة (×) امام العبارة الخطأ مع تصويب الخطأ.

- () في المحلول تتجمع جزئيات المذاب في قاع الاناء بمرور الوقت.
() المحاليل المخففة تحتوى على كمية قليلة من المذاب
() المحلول القياسى هو المحلول الذي تركيزه العيارى يساوى واحد
() الوزن الجزيئى والوزن المكافىء لمركب ماثابت في جميع تفاعلاته
() تتغير كمية المول للمركب بتغير نوع التفاعل

اكمل العبارات التالية مما يناسبها:

يشير التركيز المئوى الىحسب نوع التركيز المستخدم
الهدف من تخفيف المحاليل هو
الكمية بالمكافىء =×.....
في تفاعل الاكسدة والاختزال يعبر عن التكافؤ للجزء المشترك في التفاعل عن طريق
..... = التركيز المولر ×

احسب المطلوب في التدريبات التالية :

- ١- ماهى كمية الماء التى يلزم اضافتها الى ١٠٠ مل من محلول KCl ٠,١ مولر لكي يصبح تركيزه ٠,٠٦ مولر.
٢- ما وزن الباريوم Ba الناتج من ١٠ جم كبريتات باريوم $BaSO_4$.
٣- محلول من NaCl حجمه ٢٠٠ مل وتركيزه ٠,٠٢ مولر اضيف اليه محلول من $MgSO_4$ حجمه ٣٠٠ مل وتركيزه ٠,١ مولر - احسب التركيز المولر للمحلول الناتج.
٤- محلول من NaCl حجمه ٢٠ مل وتركيزه ٢ مولر - احسب % و - ح له.

احسب التركيز العيارى لكل من: محلول حامض H_2SO_4 ٠,١ مولر ، محول من $Al(OH)_3$ ٠,٠٦ مولر ، محلول من حامض الخليك CH_3COOH ٠,١٢ مولر ، محلول من NaOH ٠,٢ مولر.
فرق بين:

أ- حامض وقاعدة ب- التعادل والتعادل الرجعي ج- أكسيد حامضى
وأكسيد قاعدى د- الوزن المكانى والوزن الجزيئى ه- المول والمكافىء

- ضع علامة (√) أمام العبارة الصحيحة وعلامة (X) أمام العبارة الخاطئه
- أ - نقطه التعادل هى التى عندها يتساوى مكافئات كل من OH^- ؛ H^+ ()
- ب- يعتبر حامض CH_3COOH حامض قوى ()
- ج- حجم الحامض X تركيزه المولر = حجم القلوى X تركيزه المولر ()
- د- الوزن المكافىء لحامض H_3PO_4 = وزنه الجزيئى ÷ 3 ()
- ه- الدليل حامض ضعيف أو قاعدة ضعيفة عديمة اللون ()

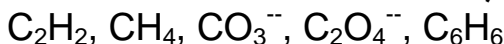
اكتب المعادلة الايونيه التى توضح تفاعل نترات الفضة مع كل من :

أ - KI ب- CaBr_2 ج - K_2CrO_4 د- AlCl_3

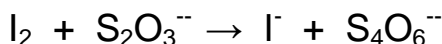
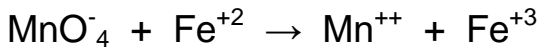
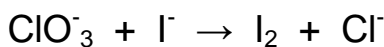
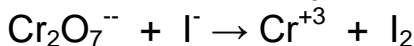
قارن بين:

- أ) العامل المؤكسد والعامل المختزل ب) رقم التأكسد والتكافؤ
- ج) القياس النيودى المباشر وغير المباشر د) التأكسد والاختزال

اكتب رقم تأكسد الكربون فى كل من:



اكتب المعادلات الأيونية المضبوطة للتفاعلات الآتية:



محلول كبريتات الحديدوز والامونيوم $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ حجمه
30 مل ويحتوى على 1.176 جم - احسب حجم البيكرومات 0.01 مولر اللازمة
للتعادل مع 15 مليلتر من المحلول.

الباب الثانى

الكيمياء العضوية Organic Chemistry

أشتق أسم الكيمياء العضوية من أعضاء الكائنات الحية "Organs" حيث إنه بدء بدراسة المركبات الكيميائية المخلقة في الخلايا الحية مثل اليوريا والسكريات والنشا والشموع والزيوت النباتية. إلا أن التعريف السائد اليوم للكيمياء العضوية هو كيمياء مركبات الكربون. ورغم أن هناك بعض المركبات الغير عضوية المحتوية على كربون مثل ثاني أكسيد الكربون وأملاح الكربونات والسيانيد ، إلا أن هذا التعريف لا يزال مقبولا حيث أن كل المركبات العضوية تحتوي على ذرة كربون على الأقل. وبناء على ذلك فإن كل المركبات الحيوية من كربوهيدرات ودهون وبروتينات هي مركبات عضوية ينطبق عليها القواعد والتفاعلات الخاصة بالمركبات العضوية الأخرى. وقد تحتوي المركبات العضوية على عناصر أخرى مثل الهيدروجين والأكسجين والنيتروجين والفسفور والكبريت والهالوجينات مثل الفلور والكلور واليود كذلك بعض المعادن مثل الحديد والماغنسيوم. ونظرا للكم الهائل من المركبات العضوية الذي يصل إلى مئات الملايين والذي يضاف إليه عدة آلاف سنويا من المركبات العضوية المخلقة معمليا أو المستخلصة من مصادر حيوية، فإنه تم تقسيم المركبات العضوية إلى أقسام تبعا لتركيبها الكيميائي ونوع المجموعة الدالة بها وهو ما تم أتباعه فى هذا الباب.

تسمية المركبات العضوية

Nomenclature of Organic Compounds

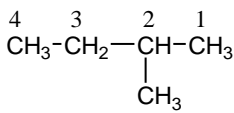
وضع الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية IUPAC قواعد للتسمية العلمية للمركبات العضوية سنذكر ملخص لبعضها فيما يلي. وسيتم الالتزام بكتابة التسمية العلمية تبعا للـ IUPAC باللغة الانجليزية وذلك تجنبنا للتسمية المبهمة أو الخاطئة الناتجة من عدم تماثل الأحرف العربية والانجليزية وكذلك حتى يستطيع الطالب فهم النشرات المصاحبة للكيمائيات الزراعية Agrochemicals والدوريات المختلفة. كما أن هناك أسماء شائعة لبعض المركبات العضوية سيتم أيضا ذكرها.

١ - تسمية مركبات الكان Alkanes

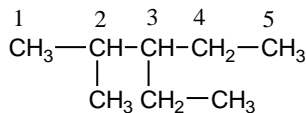
مركبان الكان هي المركبات العضوية التي تتكون من ذرات كربون وهيدروجين فقط كما لا تحتوي على روابط زوجية أو ثلاثية (مشبعة) وفيما يلي أسماء العشرة مركبات الأولى من مركبات الكان، كذلك أسماء المجموعات أو الشقوق الناتجة عن إزالة ذرة هيدروجين طرفية.

الاسم	الشق	الاسم	الكان
Methyl	CH ₃ -	Metane	CH ₄
Ethyl	CH ₃ - CH ₂ -	Ethane	CH ₃ - CH ₃
Propyl	CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ -	Propane	CH ₃ - CH ₂ - CH ₃
Butyl	CH ₃ - (CH ₂) ₂ - CH ₂ -	Butane	CH ₃ - (CH ₂) ₂ - CH ₃
Pentyl	CH ₃ - (CH ₂) ₃ - CH ₂ -	Pentane	CH ₃ - (CH ₂) ₃ - CH ₃
Hexyl	CH ₃ - (CH ₂) ₄ - CH ₂ -	Hexane	CH ₃ - (CH ₂) ₄ - CH ₃
Heptyl	CH ₃ - (CH ₂) ₅ - CH ₂ -	Heptane	CH ₃ - (CH ₂) ₅ - CH ₃
Octyl	CH ₃ - (CH ₂) ₆ - CH ₂ -	Octane	CH ₃ - (CH ₂) ₆ - CH ₃
Nonyl	CH ₃ - (CH ₂) ₇ - CH ₂ -	Nonane	CH ₃ - (CH ₂) ₇ - CH ₃
Decyl	CH ₃ - (CH ₂) ₈ - CH ₂ -	Decane	CH ₃ - (CH ₂) ₈ - CH ₃

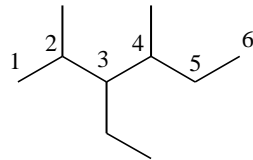
ويلاحظ أن مركبات الكان تنتهي بالمقطع "ane" وعند تسمية الشقوق يستبدل بالمقطع "yl". وعند وجود سلسلة أو سلاسل فرعية يتم إختيار أطول سلسلة وترقيمها من الطرف الذي يجعل السلاسل الفرعية محمولة على ذرات السلسلة الرئيسية ذات الأرقام الأصغر وتسمى السلاسل المتفرعة بأسماء الشقوق السابق ذكرها.



2-Methyl butane
(Isopentane)



3-Ethyl-2-methyl pentane



3-Ethyl-2,4-dimethyl hexane

ويلاحظ عند تسمية المركبات ما يلي:

* يسبق أسم كل مجموعة أستبدالية رقم ذرة الكربون التي تحملها في السلسلة الرئيسية.

* في حالة وجود أكثر من سلسلة أستبدالية فإنه يتم ذكرهم تبعا للحروف الأبجدية بمعنى Ethyl تسبق Methyl بصرف النظر عن رقم ذرة الكربون التي تحملها.

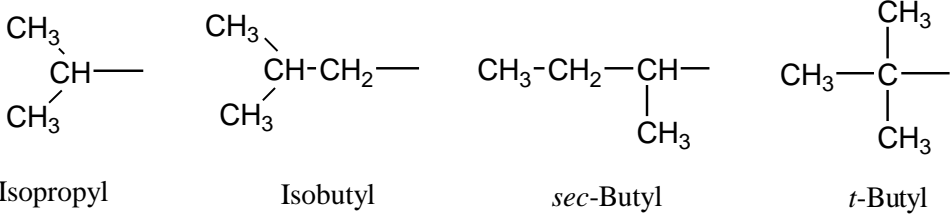
* عند وجود مجموعتين أو أكثر متماثلتين تستخدم المقاطع

di, tri, tetra, penta, hexa, hepta, octa, nona, deca

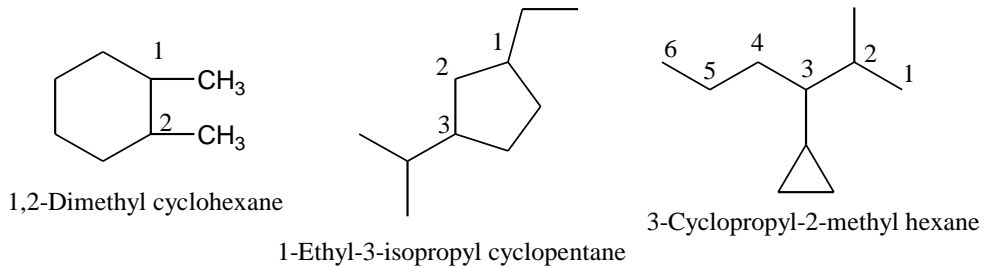
وهذه المقاطع لا تؤثر على ترتيب المجموعات أي أن Ethyl تسبق Dimethyl.

* يمكن استخدام الرسم الخطي لسهولة التوضيح حيث كل زاوية أو طرف يعبر عن ذرة كربون.

* كما يوضح الشكل التالي التركيب الهيكلى لمركبات الـ "Iso" كذلك تركيب بعض مجاميع الكيل الخاصة مثل "t-Butyl" و "sec-Butyl".



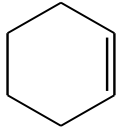
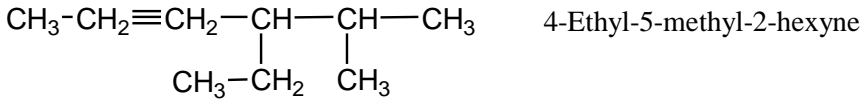
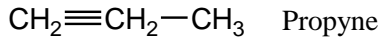
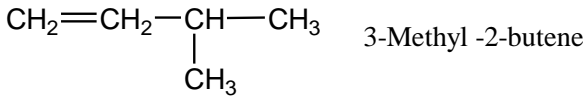
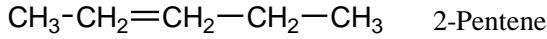
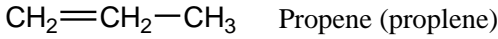
* يستخدم المقطع "Cyclo" لتسمية المركبات الحلقية ويتم ترقيم ذراتها كما سبق بما يعطى للمجموعات الاستبدالية أقل ترقيم. وفي حالة أن يكون عدد ذرات الكربون بالحلقة قل من عدد ذرات الكربون بالسلسلة تعتبر الحلقة مجموعة أستبدالية على الحلقة.



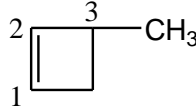
٢- تسمية المركبات العضوية الغير مشبعة (الكين والكاين)

Alkenes and Alkynes

المركبات العضوية غير المشبعة هي التي تحتوي على روابط زوجية (الكين) أو ثلاثية (الكاين) ويتم تسمية هذه المركبات باستخدام القواعد السابقة مع اختيار السلسلة الرئيسية وهي في هذه الحالة أطول سلسلة تحتوي على الرابطة الزوجية أو الثلاثية. وترقم السلسلة من الطرف الذي يعطي ذرتي الكربون المشاركين في الرابطة الغير مشبعة أقل رقم، ويسبق الأسم الرقم الأصغر بينهم ويستبدل المقطع "ane" في مركبات الكان بالمقطع "ene" في مركبات الكين والمقطع "yne" في مركبات الكاين، كما هو موضح بالأمثلة التالية (الأسماء الشائعة لبعض هذه المركبات تم كتابتها بين الأقواس).



Cyclohexene

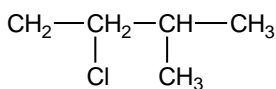


3-Methyl-1-cyclobutene

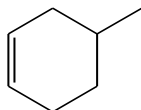
٣- تسمية هاليدات الكيل Alkyl halides

تأخذ هاليدات الكيل البسيطة الأسم العام "Alkyl halide" بينما في المركبات الأكثر تعقيدا تعتبر ذرة الهالوجين أحد الاستبدالات مثل مجموعات الكيل وتستخدم

المقاطع Fluro, Chloro, Bromo, Iodo



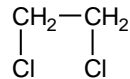
2-Chloro-3-methyl butane



4-Bromo-1-cyclohexene



Dichloromethane
(methylene Chloride)



1,2-Dichloroethane
(ethylene chloride)

٤- تسمية الكحولات - الالدهيدات - الكيتونات - الاحماض الكربوكسيلية

Alcohols, Aldehydes, Ketones, Carboxylic acids

تستخدم القواعد العامة السابق ذكرها في مركبات الكان مع أستبدال المقطع "e" بالمقاطع التالية :

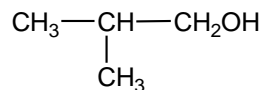
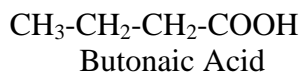
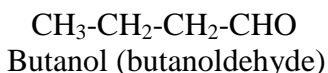
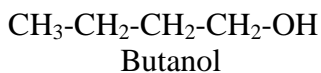
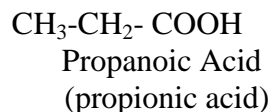
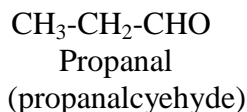
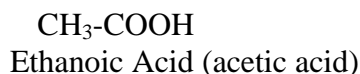
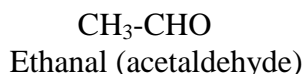
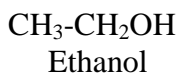
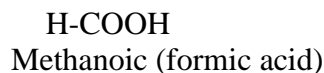
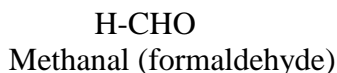
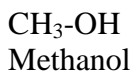
الكحولات يستخدم المقطع "ol".

الالدهيدات يستخدم المقطع "al" بينما التسمية الشائعة يستخدم المقطع "aldehyde".

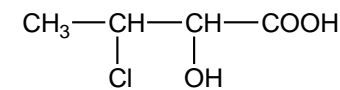
الكيتونات يستخدم المقطع "one".

الأحماض الكربوكسيلية يستخدم المقطع "oic".

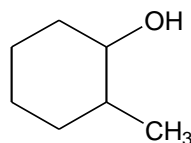
ويلاحظ أن مجموعتي الالدهيد والكربوكسيل لابد أن تكون طرفية وتحمل الرقم "١".



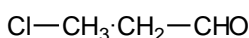
2-Methyl 1-1-propanol
(isobutanol)



3-Chloro-2-hydroxy butanoic acid



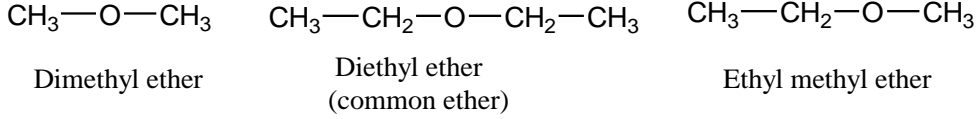
2-Methyl cyclohexanol



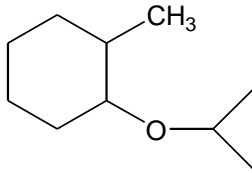
3-Chloro-propanal

٥- تسمية الايثرات Ethers

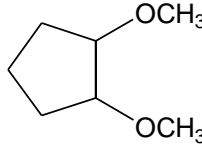
تنتج الايثرات من ارتباط ذرة أكسجين بمجموعتين الكيل، لذلك تشتق تسميتها من اسم مجموعتي الكيل ثم كلمة "Ether" وعند اختلاف مجموعتي الكيل ترتب أبجديا، كما هو موضح بالأمثلة التالية:



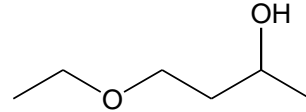
وفي حالة الايثرات التي تحتوي على مجموعة الكيل بسيطة وأخرى أكثر تعقيدا، يعتبر الجزء من الايثر الذي يحتوي على مجموعة الكيل البسيطة (R—O) استبدال على مجموعة الكيل الأخرى وتأخذ الاسم العام "Alkoxy" كما في الأمثلة التالية:



1-Isopropoxy-2-methoxy
cyclohexane



1,2-Dimethoxy
cyclopentane



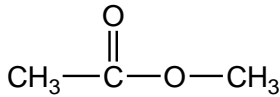
4-Methoxy-2-butanol

٦- تسمية مشتقات الأحماض الكربوكسيلية

Carboxylic Acid Derivatives

تشمل مشتقات الأحماض الكربوكسيلية كل من الاسترات والأميدات وهاليدات الأسيل وأنديرات الأحماض والنيتريلات.

* تسمى الاسترات من جزئين، الجزء الأول هو اسم مجموعة الكيل المرتبطة بالأكسجين ثم اسم الجزء المشتق من الحامض مع تغيير المقطع "ic" بالمقطع "ate".



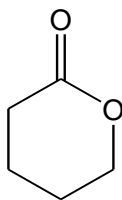
Methyl ethanoate
(methyl acetate)



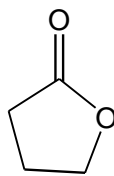
Ethyl propionate
(ethyl propionate)

* الأحماض الكربوكسيلية التي تحتوي على مجموعة هيدروكسيل وخاصة في الوضع γ (4) أو δ (5) تكون أسترات حلقة خماسية أو سداسية على الترتيب،

وتسمى الاسترات الحلقية لاكتون Lactone وهي تنتشر في كثير من المركبات الطبيعية.

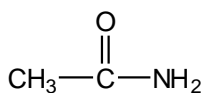


5-Hydroxypentanoic acid lactone
(δ -lactone)

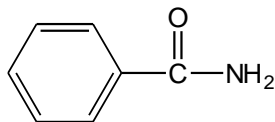


4-Hydroxybutanoic acid lactone
(γ -lactone)

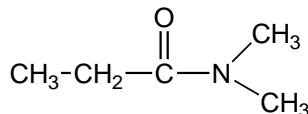
* تسمى الأميدات بذكر أولاً مجموعات الكيل التي على ذرة النتروجين (إن وجدت) ثم يذكر أسم الحامض العضوي المشتق منه مع استبدال المقطع "oic" بالمقطع "amide" و تسمى الأميدات الحلقية لاكتام Lactame.



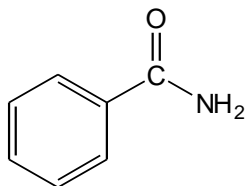
Ethanamide
(acetamide)



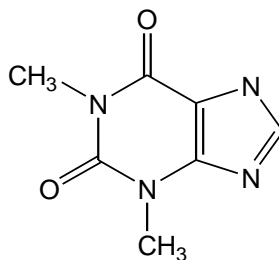
Benzamide



Dimethylpropanamide

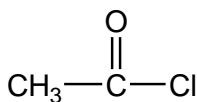


Nicotinamide (vitamin B3)

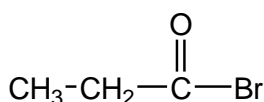


Caffeine (a lactame)

* هاليدات الأسيل تسمى باستبدال المقطع "ic" من الحامض المشتق منه بالمقطع "yl" ثم يذكر أسم الهاليد.



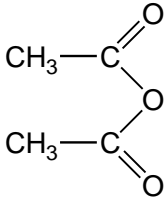
Ethanoyl chloride
(acetyl chloride)



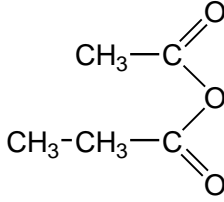
Propanoyl bromide
(propionyl bromide)

* تسمى أندريدات الأحماض المتماثلة (المكونة من حامض واحد) بأستبدال كلمة "acid" من اسم الحامض بكلمة "anhydride" بينما أندريدات الأحماض الغير

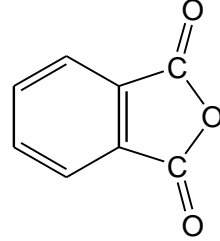
متمثلة (المشتقة من حامضين مختلفين) فتسمى بذكر اسم الحامضين ثم كلمة "anhydride".



Ethanoic anhydride
(acetic anhydride)

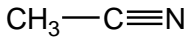


Ethanoic propanoic anhydride
(acetic propionic anhydride)

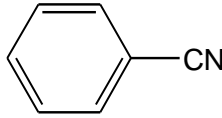


Phthalic anhydride

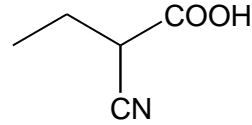
* تسمى مركبات النيتريل (تسمى أيضا مركبات السيانيد Cyanide) وذلك بإضافة المقطع "nitrile" لأسم الكان الذي يحمل نفس عدد ذرات الكربون. وإذا أُعتبرت مجموعة أستبدالية تسمى "Cyano" كما أن هناك أيضا بعض الأسماء الشائعة.



Ethanitrile
(acetonitrile)



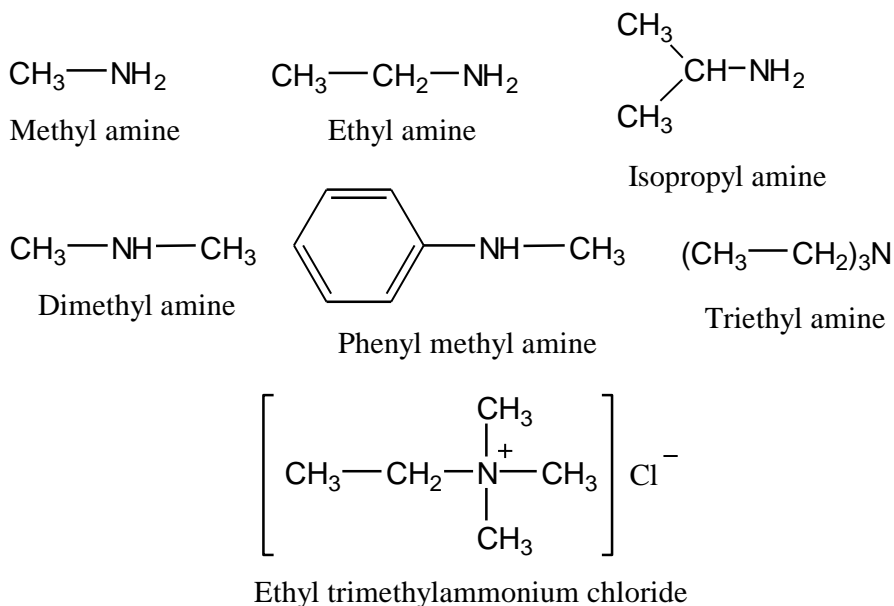
Benzonitrile



2-Cyano butanoic

٧- تسمية الأمينات Amines

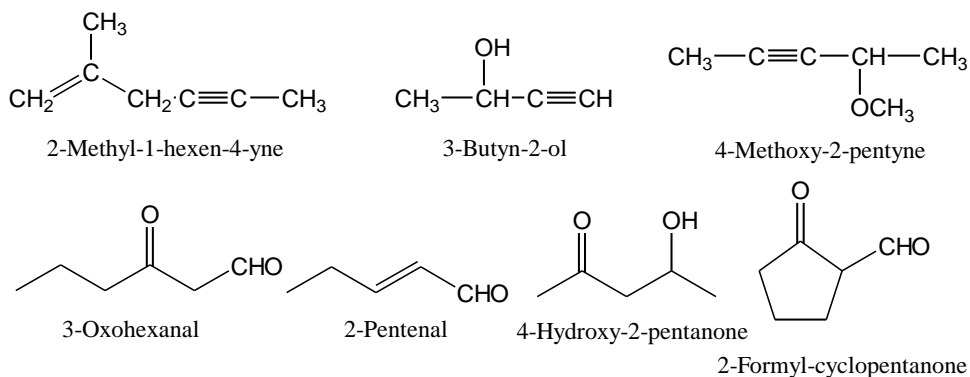
تشق أسماء الأمينات من مجموعات الكيل حيث أن الاسم العام لها "Alkylamine" وقد ترتبط مجموعة الأمين بمجموعة الكيل واحدة وتسمى أمينات أولى أو ترتبط بمجموعتين أو ثلاث مجموعات الكيل فتسمى أمينات ثانية أو ثالثة على الترتيب، وعند اختلاف مجموعات الكيل ترتب أبجديا. وقد تحمل ذرة النيتروجين أربعة مجموعات الكيل، وبالتالي تحمل شحنة موجبة كما في أملاح الأمونيوم.



٨- تسمية المركبات عديدة المجموعات الدالة

Multi-Functional Groups

في حالة وجود أكثر من مجموعة دالة بالجزيء فإنه يتم اختيار السلسلة الرئيسية للمركب والتي تحتوي على المجموعة الدالة الأكثر أولوية كما هي مرتبة تنازليا في الجدول التالي، بينما تأخذ المجموعات الأخرى بالجزئ البادئات prefixes الموضحة أيضا بالأمثلة التالية.



Functional Group المجموعة الدالة	Prefix البادئة
- COOH (Carboxyl)	
- CHO (Aldehyde)	Formyl
- CO - (Ketone)	Oxo
- OH (Alcohol)	Hydroxy
- NH ₂ (Amine)	Amino
R-C≡C-R (Alkyne)	Yne
(R) ₂ C=C(R) ₂ (Alkene)	Ene
R-, Ph-, F-, Cl-, Br-, I-, NO ₂ -, etc.	Alkyl, Phenyl, Fluro, Chloro, Bromo, Iodo, Nitro

التفاعلات العضوية والحيوية

Organic And Biological Reactions

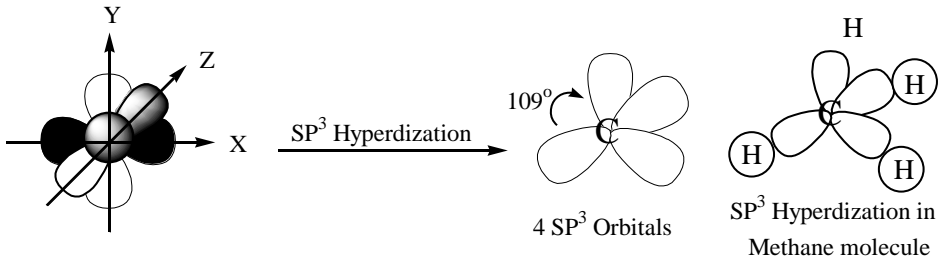
لفهم ودراسة التفاعلات العضوية والحيوية فإنه لا بد من التعرف على بعض الاصطلاحات والقواعد العامة نذكرها في هذا الباب.

١- التهجين في ذرة الكربون Hperdization

ذرة الكربون تحتوي على ستة الكترونات توزيعهم في المدارات الذرية هو $1S^2 2S^2 2P^2$ ، أي أن هناك أربعة الكترونات في مستوى الطاقة الثاني (الخارجي) لذرة الكربون الذي يحتوي على مدار (S) وثلاثة مدارات من النوع P (P_x, P_y, P_z). ولكن عند دخول هذه الالكترونات في روابط اشتراكية في المركبات العضوية فإنه يحدث تهجين بين المدار (2S) و الثلاثة مدارات ($2P$). وهناك ثلاثة أنواع لهذا التهجين نذكرها فيما يلي.

أ- التهجين SP^3

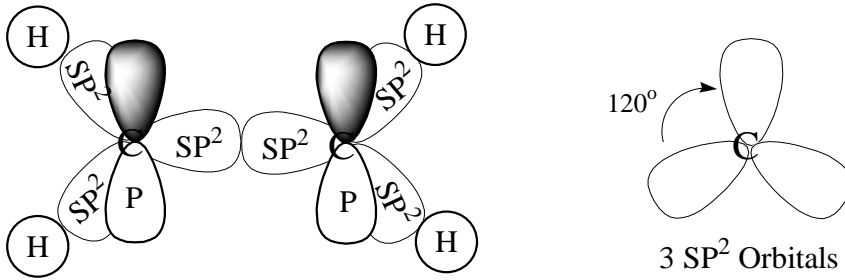
وفيه يتم تهجين المدار (2S) مع الثلاثة مدارات ($2P$) لتكوين أربعة مدارات جزيئية متكافئة تسمى SP^3 ويحمل كل من هذه المدارات الكترون واحد وبالتالي تأخذ ذرة الكربون الشكل Tetrahedral (Td) حيث تكون الزاوية بينهم $109,5^\circ$ كما هو موضح بالشكل التالي:



ويوجد هذا التهجين في ذرات الكربون المشبعة (التي لا تشارك في روابط زوجية أو ثلاثية) مثل ذرات الكربون في مركبات الكان (مثل الميثان والإيثان) حيث تشارك المدارات SP^3 في تكوين أربعة روابط اشتراكية، كما هو موضح بالشكل المقابل.

ب- التهجين SP^2

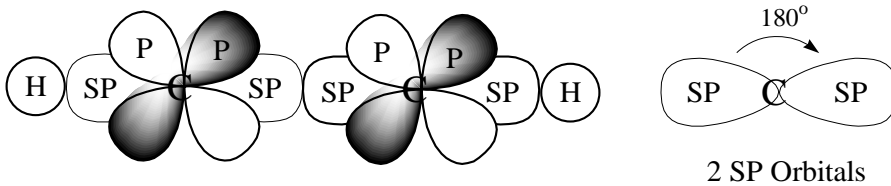
ويتم فيه تهجين المدار (2S) مع مدارين فقط من الثلاث مدارات P، لتكوين ثلاثة مدارات جزيئية تسمى SP^2 . بينما يبقى مدار P كما هو. ويوجد الكترون واحد في كل من هذه المدارات الأربعة في مستوى واحد Planer والزاوية بين كل منهم 120° . ويوجد هذا التهجين في ذرات الكربون المشاركة في الروابط الزوجية كما في مركبات الكين (مثل الاثيلين) حيث تشارك الألكترونات بالمدارات SP^2 في تكوين الروابط الفردية بينما يشارك الالكترتون في المدار P في تكوين الرابطة الزوجية (π -Bond) كما هو موضح بالشكل التالي:



SP^2 Hyperdization in Ethane molecule

ج- التهجين SP

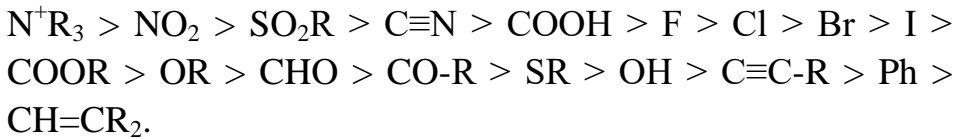
يهجن المدار (2S) مع مدار واحد من المدارات P لتكوين مدارين جزيئين من النوع SP ويبقى مدارين P دون تهجين، ويوجد الكترون في كل من هذه المدارات الأربعة. وتكون الزاوية بين المدارين SP 180° أي أن الجزيء يأخذ الشكل الخطي أو المستقيم Linear ويوجد هذا التهجين في ذرات الكربون المشاركة في رابطتين زوجيتين أو رابطة ثلاثية كما هو موضح الشكل التالي:



SP Hyperdization in Ethylene molecule

٢- تأثير الاستبدالات Substituent Effects

يمكن تقسيم المجموعات الدالة الى قسمين، مجموعات ساحبة للإلكترونات Electron Withdrawing Groups (e.w.g.) ومجموعات معطية للإلكترونات Electron Donating Groups (e.d.g.) وهو تقسيم نسبي نسبة لذرة الهيدروجين. وهي تعتمد على قدرة أي مجموعة على سحب زوج الكروني لرابطة فردية إليها مقارنة بذرة هيدروجين إذا وضعت مكانها بالجزيء (Inductive effect). فالمجموعات الساحبة للإلكترونات (e.w.g.) لها قدرة أعلى من ذرة الهيدروجين في سحب الزوج الإلكتروني الداخل في رابطة اشتراكية إليها، بينما المجموعات المعطية للإلكترونات (e.d.g.) لها قدرة أقل من ذرة الهيدروجين. ويمكن ترتيب المجموعات الساحبة للإلكترونات كما يلي:



ويلاحظ أن المجموعات الساحبة للإلكترونات إما تحتوي على ذرة تحمل شحنة موجبة أو ذرة مشاركة في رابطة زوجية أو ثلاثية أو ذرة ذو كهروسالبية عالية.

كما يمكن ترتيب المجموعات المعطية للإلكترونات (e.d.g.) كما يلي:



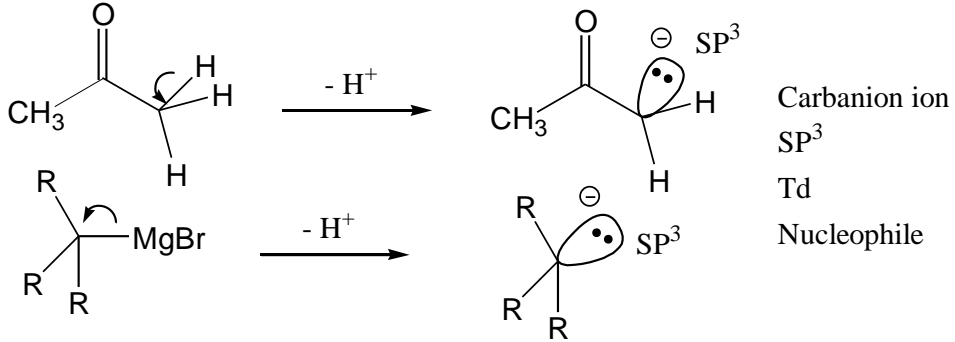
٣- كسر الرابطة الاشتراكية Covalent Bond Cleavage

تنشأ الرابطة الاشتراكية أو التساهمية من اشتراك كل ذرة الكرون وذلك للوصول إلى التركيب الثماني من الإلكترونات الأكثر ثباتا . ويتم كسر هذه الرابطة أثناء التفاعلات بإحدى الطريقتين التاليتين :

أ- الكسر المتجانس Homolytic fission

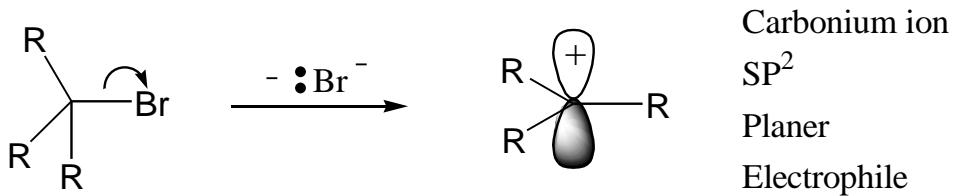
وفيه يتم كسر الرابطة الاشتراكية حيث تأخذ كل ذرة الألكترون الخاص بها وبالتالي تتكون ذرات أو شقوق متعادلة (لا تحمل شحنات) ولكنها تحتوي على الكرون مفرد، وتسمى بالشقوق الحرة Free radicals. وعند تكوين الشقوق الحرة يعاد تهجين ذرة الكربون لتصبح SP^2 حيث ينفرد المدار P الذي يحمل الإلكترون المفرد، بينما يحمل كل من الثلاث مدارات SP^2 زوج الكروني

حيث أن المعادن ذو كهروسالبية منخفضة. ويحمل أيون الكربانيوم زوج الكتروني غير مرتبط يمكن أن يشارك به لتكوين رابطة اشتراكية مع ذرة أخرى لذلك يعتبر ايون الكربانيوم معطي للالكترونات أو محب للشحنة الموجبة Nucleophilic.



* أيون الكربونيوم Carbonium ion

تفقد فيه ذرة الكربون الزوج الالكتروني المكون للرابطة الاشترائية وتحمل ايون الكربونيوم إلى SP² وتأخذ الشكل المسطح Planer، حيث تحمل كل من المدارات SP² الثلاثة زوج الكتروني بينما يظل المدار P فارغا يمكن أن يستقبل زوج الكتروني، أي أن ايون الكربونيوم محب أو مستقبل للالكترونات Electrophile. ويكون أيون الكربونيوم أكثر ثباتا (أقل طاقة) كلما زادت مجموعات الكيل المعطية للالكترونات على ذرة الكربون الموجبة مما يقلل من شحنتها الموجبة، أي يزداد ثبات أيون الكربونيوم المتكون على ذرة كربون ثالثة أكثر من ذلك المتكون على ذرة كربون ثانية أو أولى (1 > 2 > 3). وعادة يتكون أيون الكربونيوم عندما ترتبط ذرة الكربون بذرة ذو كهروسالبية العالية أو مجموعة مغادرة جيدة Leaving group (LG) مثل إحدى ذرات الهالوجين (Cl, Br, I) التي تأخذ الزوج الألكتروني وتترك الشحنة الموجبة على ذرة الكربون.



٤ - النيوكلوفيلات والالكتروفيلات Nucleophiles and Electrophiles

النيوكلوفيلات هي مواد تحمل على الأقل زوج الكتروني غير مرتبط (غير مشارك في أي رابطة) وهي غالبا ما تحمل شحنة سالبة كما تسمى Lewis base لقدرتها على إعطاء الكترونات، وفيما يلي بعض النيوكلوفيلات مرتبة تبعا لقوتها: $R-S^- > NH_2^- > R_3P: > R-SH > ^-:CN > I^- > R_2NH > ^-OR > ^-OH > Br^- > Cl^- > R-COO^- > R-OH > H_2O$.

بينما الالكتروفيلات بها مدار غير مكتمل بالالكترونات وبالتالي فهي محبة أو لها قدرة على جذب الألكترونات لذلك تسمى أيضا Lewis acid وغالبا ما تحمل شحنة موجبة مثل H^+ والشقوق الحرة وأيون الكربونيوم.

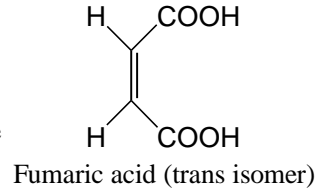
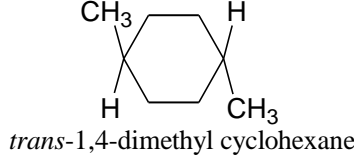
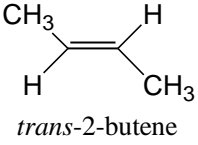
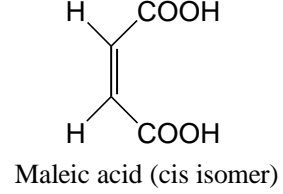
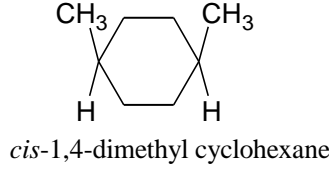
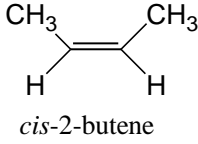
٥ - التشابه الفراغي للمركبات العضوية

Stereoisomerism of Organic Compounds

هناك بعض المركبات العضوية والحيوية التي تتشابه في رمزها البنائي ولكنها تختلف فقط في اتجاه المجموعات أو الذرات في الفراغ لذلك فهي تسمى بالمشابهات الفراغية. وتنقسم المشابهات الفراغية إلى مشابهات هندسية ومشابهات ضوئية.

أ- التشابه الهندسي Geometric isomerism

تتشابه المشابهات الهندسية في الرمز البنائي ولكنها تختلف في اتجاه المجموعات الأستبدالية حول الرابطة الزوجية أو الحلقات. فإذا كانت المجموعات المتشابهة في اتجاه واحد يسمى المشابه *Cis*، أما إذا أجهت المجموعتين المتشابهتين في اتجاهين مختلفين فيسمى المشابهة *Trans* كما هو موضح في الأمثلة التالية:



ب- التشابه الضوئي Optical isomerism

تنتشر المشابهات الضوئية في المركبات العضوية والحيوية وهي كمشابهات فراغية فهي تشترك في الرمز البنائي ولكنها تختلف في تأثيرها على الضوء المستقطب Polarized light. وال ضوء المستقطب هو الضوء الذي يسير في مستوى واحد. وتسمى المركبات التي تقوم بتغيير مسار الضوء المستقطب بالمركبات النشطة ضوئيا Optically active ويمكن قياس ذلك بواسطة جهاز اليولاريمتر Polarimeter الذي يتكون من مصدر ضوء ذو طول موجي واحد Monochromatic light غالبا ما يكون لمبة الصوديوم Sodium Yellow D Line ذو الطول الموجي 5890 Å، ويمر الضوء خلال عدسة ينفذ من خلالها الضوء في مستوى واحد فقط. ثم يمر الضوء بالعينة التي قد يخرج من خلالها الضوء دون أي تغيير في مساره إذا كان المركب غير نشط ضوئيا Optically inactive بينما إذا كان المركب نشط ضوئيا فإن الضوء المستقطب قد ينحرف جهة اليمين ويسمى المتشابه الضوئي في هذه الحالة Dextrorotatory ويوضع العلامة (+) قبل الاسم لتمييزه، أو ينحرف الضوء المستقطب جهة اليسار ويسمى المشابه الضوئي Levorotatory وتوضع العلامة (-) قبل الاسم. ويوضح الشكل التالي تركيب جهاز اليولاريمتر.



Light source



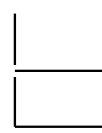
Monochromator light



Polarizing lens



Polarized light



Sample



Deviated light

Polarimeter

وتسمى الزاوية التي أنحرف بها الضوء المستقطب بالدوران الضوئي (α) وهي تختلف من مادة نشطة ضوئيا لأخرى، كما أنها تعتمد على تركيز المادة وسمك العينة بالجهاز، لذلك يتم حساب أيضا الدوران النوعي Specific rotation $[\alpha]_{\lambda}^T$ الذي يعتمد فقط على درجة الحرارة والطول الموجي المستخدم، ويتم حسابه للمحاليل بواسطة القانون:

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \alpha / CL$$

بينما إذا وضع بالجهاز مادة نقية غير دائبة في مذيب فإن دورانها النوي يحسب من القانون:

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \alpha / dL$$

حيث T درجة الحرارة المستخدمة وهي ٢٥°م إذا لم تذكر
 λ الطول الموجي المستخدم ويكتب D إذا استخدمت لمبة الصوديوم
 α الدوران الضوئي
C التركيز بالجـم / مل
L طول أنبوبة العينة بالدسمتر (dm = ١٠ سم)
D كثافة السائل جم / مل

مثال :

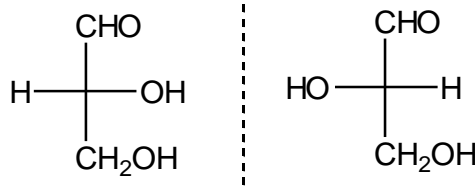
أحسب الدوران النوي لعينة تركيزها ٥ جم / ١٠٠ مل حيث كان الدوران الضوئي +٣٠ عند استخدام لمبة الصوديوم، وطول الأنبوبة ١٠ سم ودرجة حرارة ٢٥°م.

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{(+30)}{(5/100) \times 1} = (+) 600$$

مصدر النشاط الضوئي.

ترجع ظاهرة النشاط الضوئي لبعض المركبات إلى أنها غير متماثلة Asymmetric أو تسمى Chiral وهي المركبات التي لا ينطبق عليها أي من عناصر التماثل التي سيتم دراستها لاحقا ولكن غالبا ما يرجع ذلك إلى وجود ذرة كربون غير متماثلة وهي التي تحمل أربعة مجموعات مختلفة مثل الذرة رقم (٢) في جزيء الجليسرالدهيد الذي تكون صورته في المرآة هي المشابه الضوئي

الأخر له، ويتشابه كل منهم في جميع الخواص الطبيعية والكيميائية فيما عدا التأثير على الضوء المستقطب والتفاعل مع المركبات الأخرى النشطة ضوئياً. فإحدهما يحرف الضوء المستقطب جهة اليمين (+) بينما يحرف الآخر الضوء المستقطب بنفس الدرجة ولكن في اتجاه اليسار (-). أي أن هناك مشابهيين ضوئيين Enantiomers لجزيء الجليسرالدهيد كل منهم صورة في المرآة للآخر. كما يسمى أحد المشابهيين (D) وهو الذي تحمل ذرة الكربون غير متماثلة المجموعة الدالة جهة اليمين بينما صورته في المرآة تسمى (L).

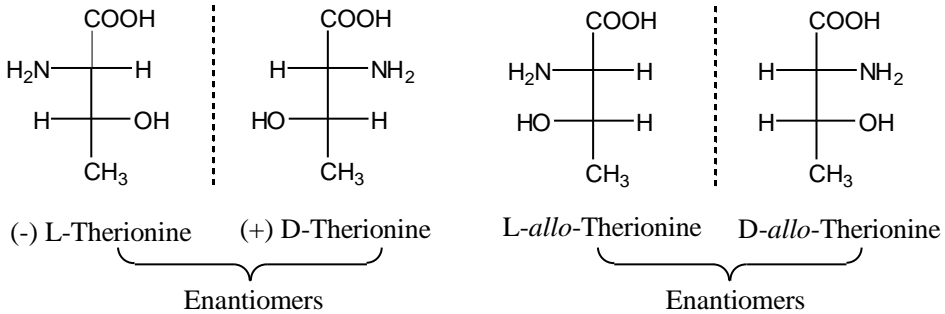


(+) D-Glyceraldehyde (-) L-Glyceraldehyde

$$[\alpha]_{\lambda}^T = (+) 8.7^{\circ}$$

$$[\alpha]_{\lambda}^T = (-) 8.7^{\circ}$$

وعند زيادة عدد ذرات الكربون غير المتماثلة بالجزيء فإن عدد المشابهيات الضوئية للمركب تزداد تبعا للقانون 2^n ، حيث n هي عدد ذرات الكربون غير المتماثلة بالجزيء. ففي حامض أميني ثريونين Therionine ذرتين كربون غير متماثلتين وله أربعة مشابهيات ضوئية كما هو موضح بالشكل التالي.



ومما تقدم يمكن توضيح النقاط التالية:

* يتم تحديد المشابه D أو L بعد رسم الجزيء في صورة رأسية وتكون المجموعة الأكثر أكسدة إلى أعلى فيما يعرف بصيغة فيشر Fischer Projection. فإذا كانت المجموعة الدالة على أسفل ذرة كربون غير متماثلة جهة اليمين يسمى المشابه ، أما إذا كانت جهة اليسار يسمى المشابه L.

* في حالة الأحماض الأمينية فإنه أصطلح على أن تحديد المشابه D أو L يعتمد على اتجاه مجموعة الأمين.

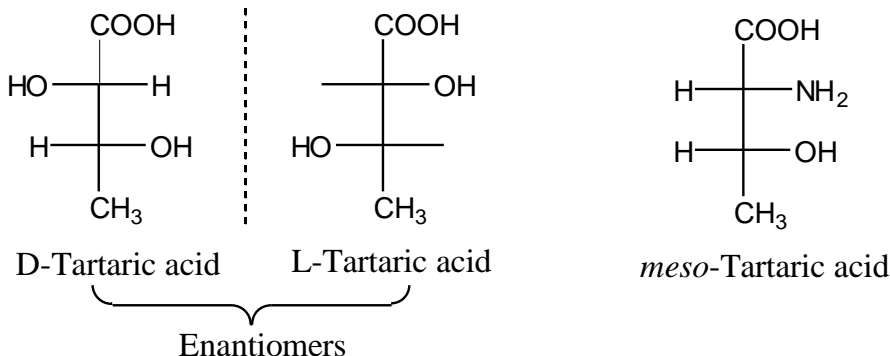
* العلاقة بين المشابهات الفراغية ، L هي جسم وصوته في المرآة أي Enantiomers فإذا كان أحدهم يحرف الضوء المستقطب جهة اليمين (+) فإن الآخر يحرف الضوء المستقطب جهة اليسار (-). وقد يكون المشابه D في أحد المركبات يحرف الضوء المستقطب جهة اليمين بينما يكون المشابه D لمركب آخر يحرف الضوء المستقطب جهة اليسار والعكس صحيح، لاحظ ذلك في كل من الجليسر الدهيد وحامض أمين ثريونين.

* عدد المشابهات الضوئية يزداد بزيادة عدد ذرات الكربون غير المتماثلة في الجزيء ويكون أقصى عدد للمشابهات الضوئية لأي جزيء غير متماثل هو 2^n . فجزيء الجليسر الدهيد يحتوى على ذرة كربون واحد غير متماثلة وبالتالي فإن له $2^1 = 2$ مشابه ضوئي. بينما جزيء الثريونين به ذرتين كربون غير متماثلة وبالتالي فإن عدد مشابهاته الضوئية $2^2 = 4$ مشابهات.

* كل مشابه ضوئي وصورته في المرآة لجزيء الثريونين تعبر Enantiomers أي أن هناك زوجين من Enantiomers. العلاقة بين أي مشابه ضوئي في أحد الزوجين وأي مشابه ضوئي في الزوج الآخر تسي Diastereoisomers أي إنها مشابهات ضوئية ولكنها ليست Enantiomers.

* عند وجود مشابه ضوئي وصورته في المرآة Enantiomers بنفس النسبة (١ : ١) معاً، يسمى هذا المخلوط الرسمي Racemic mixture وهو ليس له دوران ضوئي لكن كل منهم يلغي تأثير الآخر على الضوء المستقطب .

* عدد المشابهات الضوئية قد يكون أقل من ذلك المستنتج من القانون 2^n وذلك إذا احتوى المشابه الضوئي على مستوى تماثل وهو مستوى يقسم الجزيء إلى نصفين كل منهم صورة في المرآة للآخر ويسمى هذا المشابه Meso هو مشابه رغم احتوائه على ذرات كربون غير متماثلة إلا أنه غير نشط ضوئياً وصورته في المرآة تنطبق عليه أي إنه نفس المشابه كما في حالة جزيء حامض الطرطريك الذي رغم احتوائه على ذرتين غير متماثلتين إلا أن له ٣ مشابهات ضوئية فقط، اثنين منهم (L , D) علاقتهم Enantiomers بينما الثالث Meso غير نشط ضوئياً وعلاقته بأي من الاثنين الآخرين Diastereoisomers.



٦- أنواع التفاعلات العضوية Types of Organic Reactions

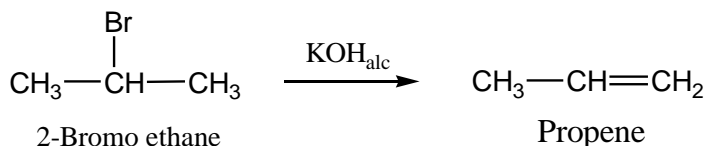
يمكن وضع كثير من التفاعلات العضوية والحيوية وخاصة تلك التي تعتمد على تفاعل مواد محبة للالكترونات أو الشحنة السالبة Electrophile مع مواد محبة للنواة أو الشحنة الموجبة Nucleophile إلى ثلاثة أقسام هي تفاعلات الإزالة والإضافة والاستبدال.

أ- تفاعلات الإزالة Elimination reactions

وهي تفاعلات يتم من خلالها تحضير مركبات الكين والكاين، وفيها يتم إزالة إما هالوجين أو هيدروكسيل من ذرة كربون وإزالة بروتون من ذرة الكربون المجاورة وتكوين رابطة زوجية.

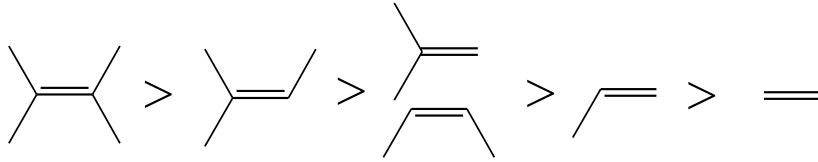
١- إزالة الأحماض الهالوجينية (HX) من هاليدات الكيل.

يتم إزالة الأحماض الهالوجينية (HX) حيث $\text{Cl, Br, I} = \text{X}$ من هاليدات الكيل الثانية أو الثالثة بواسطة قواعد قوية مثل هيدروكسيد البوتاسيوم KOH الكحولية (الذائبة في كحول) أو أملاح الكحولات (Alkoxides) مثل ميثوكسيد أو إيثوكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم.

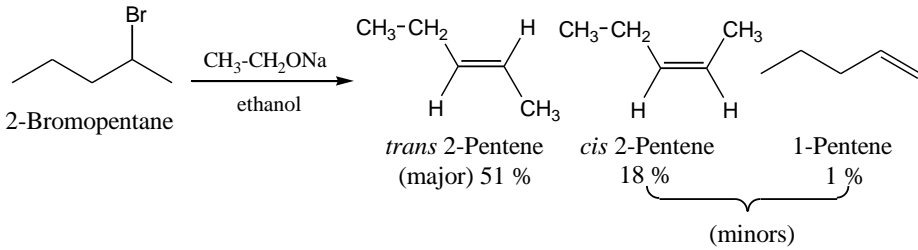
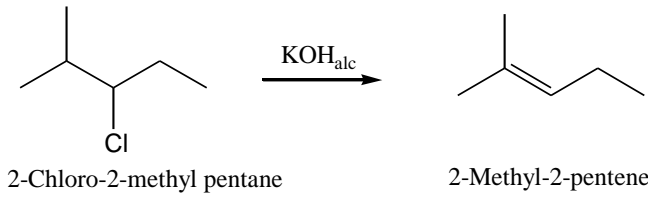


وفي حالة احتمال تكوين أكثر من الكين فإنه تبعاً لقاعدة Saytseff، فإن الناتج الرئيسي هو الكين الذي تحمل فيه ذرتي الكربون المشاركة في الرابطة الزوجية

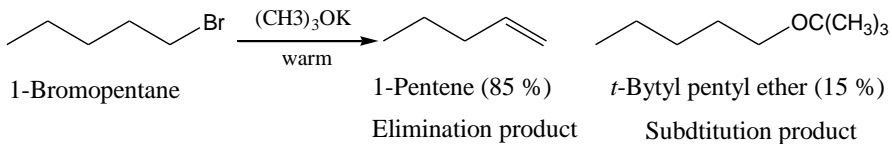
أكبر عدد من مجموعات الكيل حيث أن الرابطة الزوجية الأكثر استبدالاً هي الأكثر ثباتاً ويمكن ترتيب درجة ثبات الروابط الزوجية كما يلي:



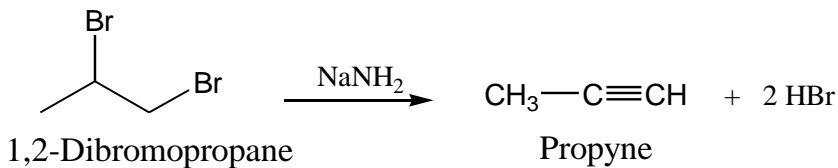
كما أن المشابهة *Trans* أكثر ثباتاً من المشابهة *Cis* كما يوضحه الأمثلة التالية:



كذلك هاليدات الكيل الأولى يمكن أن تخضع لتفاعلات الإزالة ولكن باستخدام قاعدة أكثر قاعدية ومنتشعبة مثل Potassium *t*-butoxide تفاعلات الأستبدال كما يوضحه المثال التالي:

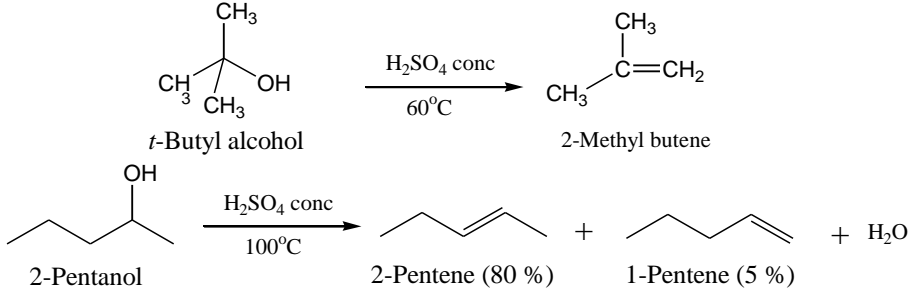


يمكن أيضاً تحضير الكاين (أو الرابطة الثلاثية) وذلك بإزالة جزيئين HX من مركبات ثنائية الهالوجين على ذرتين كربون متجاورتين وذلك باستخدام قاعدة أقوى من KOH مثل صودا أمين NaNH_2



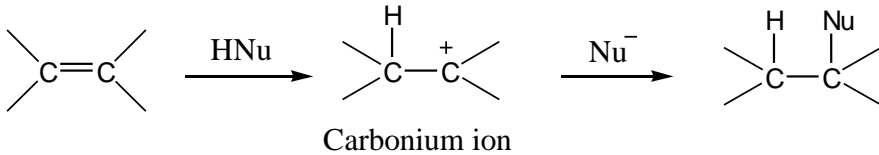
ii- إزالة جزيء ماء (HOH) من الكحولات.

تخضع الكحولات لتفاعلات الإزالة بواسطة التسخين مع حامض البريتيك المركز. ويتكون أيضا الكين نسبيا تبعا لقاعدة Saytseff.

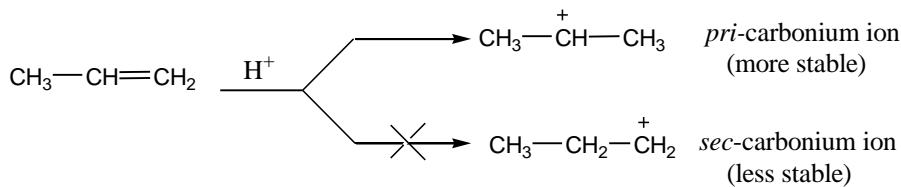


ب- تفاعلات الإضافة Addition reactions

تعتبر تفاعلات الإضافة من أهم تفاعلات مركبات الكين والكين حيث أن الزوج الإلكتروني المكون للرابطة الزوجية أو الثلاثية (يسمى π -electrons) يهاجم ويرتبط بالشق الموجب من المادة المضافة ($\text{Electrophile } E^+$) الذي غالبا ما يكون بروتون (H^+) لذلك تسمى تفاعلات الإضافة الألكتروفيلية Electrophilic addition ويتكون شحنة موجبة على ذرة الكربون الأخرى المشاركة في الرابطة الزوجية مكونا أيون الكربونيوم الموجب. والخطوة الثانية أن يهاجم الشق السالب من المادة المضافة (Nucleophile) ذرة الكربون الموجبة (أيون الكربونيوم) مكونا الناتج النهائي.

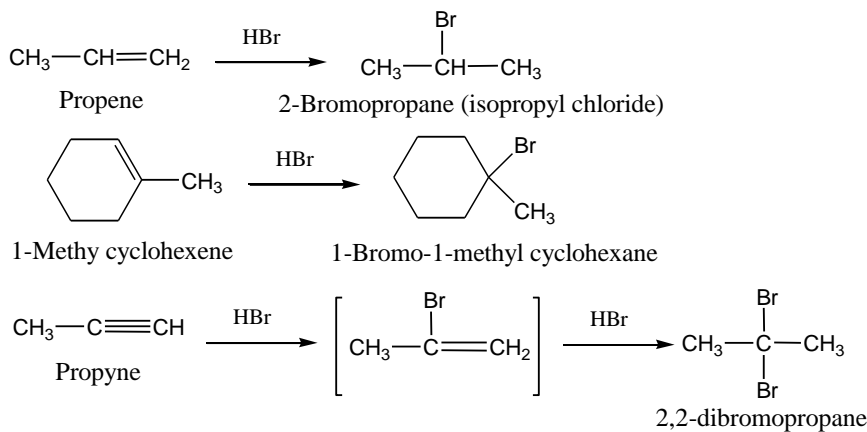


وفي حالة أختلاف عدد ذرات الهيدروجين على كل من ذرتي الكربون المشاركتين في الرابطة الزوجية فإن الألكتروفيل أو البروتون يهاجم ذرة الكربون التي تحمل عدد أكبر من ذرات الهيدروجين، وتسمى هذه القاعدة بقاعدة ماركونيكوف Markonikov. ويرجع سبب ذلك إلى تكوين أيون الكربونيوم على ذرة الكربون التي تحمل عدد أقل من ذرات الهيدروجين أي الأكثر استبدالا بمجموعات الكيل المعطية للألكترونات والتي تكون أكثر ثباتا (more stable) كما ذكر سابقا.



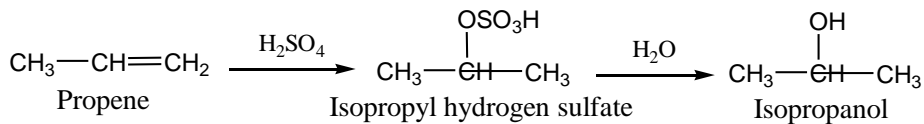
i- إضافة الأحماض الهالوجينية (HX) Hdrohalogenation

يتم إضافة الأحماض الهالوجينية مثل حامض الهيدروبروميك HBr وحامض الهيدروكلوريك HCl على الرابطة الزوجية أو الثلاثية تبعا لقاعدة ماركونيكوف. وفي حالة الرابطة الثلاثية يضاف جزئين من الحامض الهالوجيني.

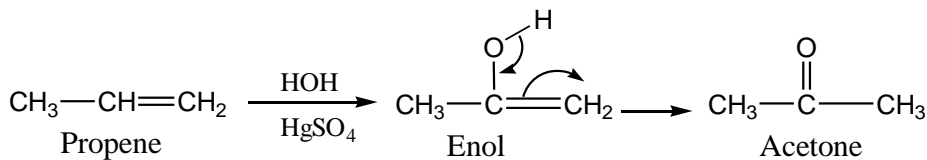


ii- إضافة جزيء ماء (HOH) Hydration

يمكن إضافة ماء إلى الرابطة الزوجية في وجود حامض الكبريتيك المخفف لتحضير الكحولات، حيث يتم أولا إضافة حامض الكبريتيك لتكوين بيكبريتات الكيل Alkyl hydrogen sulfate ثم تستبدل مجموعة البيكبريتيت بمجموعة الهيدروكسيل في وجود الماء. ويتم الإضافة أيضا تبعا لقاعدة ماركونيكوف.



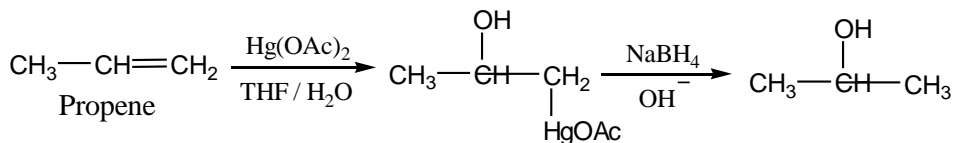
إضافة الماء لمركبات الكاين تتم في وجود ايونات الزئبق Hg^{2+} ، حيث توضع مجموعة الهيدروكسيل على ذرة كربون مشاركة في رابطة زوجية فيما يسمى Enol الذي يحدث له إعادة ترتيب جزئي Rearrangement مكونا مجموعة كربونيل.



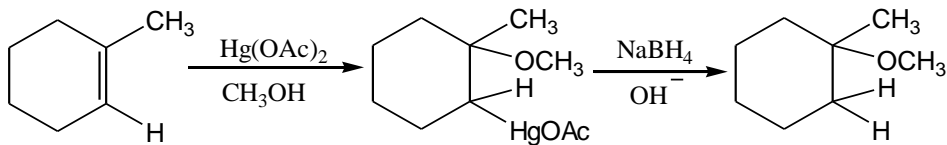
(iii) إضافة الماء أو الكحول بواسطة خلات الزئبق

Oxy- and alkylmercuration

يفضل هذا التفاعل لإضافة الماء للرابطية الزوجية حيث أنه يعطى كمية ناتج yield أكبر من استخدام حامض الكبريتيك، كما لا يتكون أيون الكربونيوم. بالإضافة أن التفاعل يتبع قاعدة ماركونيكوف. و يستخدم تتراهيدروفيوران (THF) كمذيب مع الماء.

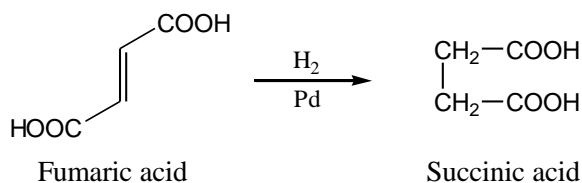
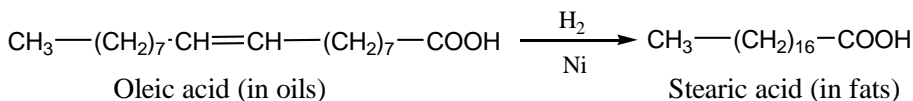


كذلك يمكن تحضير الأثيرات بنفس التفاعل ولكن باستخدام الكحول كمذيب.

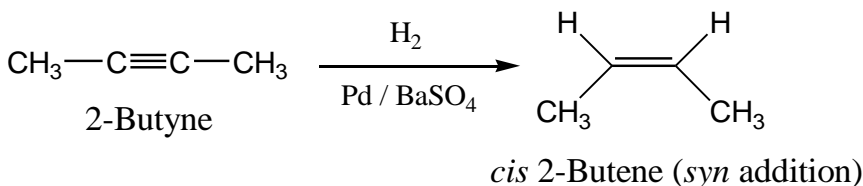


-iv إضافة هيدروجين (H₂) Hydrogenation

يتم تشبيع الرابطة الزوجية بالهيدروجين في وجود عامل مساعد من Ni أو Pd أو Pt ويستخدم هذا التفاعل بكثرة في صناعة السمن الصناعي من الزيوت النباتية الغنية بالأحماض الدهنية الغير مشبعة من حامض أوليك oleic فيتم هدرجة الروابط الزوجية لتتحول إلى أحماض دهنية مشبعة وهي المكون الرئيسي للدهون كما سيتم ذكره لاحقاً. ويتم إضافة ذرتي الهيدروجين Syn أي في نفس الاتجاه.

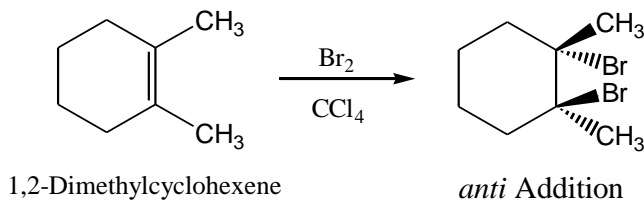
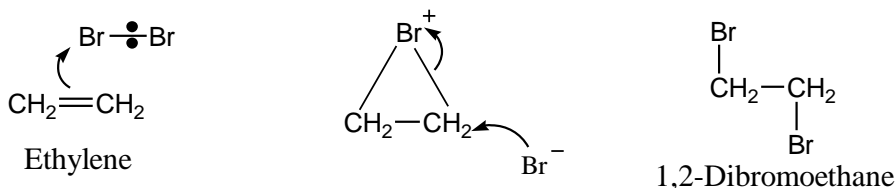


كما يمكن أختزال الكاين إلى الكين وذلك باستخدام عامل مساعد غير نشط وذلك بوضع BaSO_4 أو Quinoline مع Pd فيما يعرف بـ Lindler's catalyst وينتج المشابهة *Cis*.



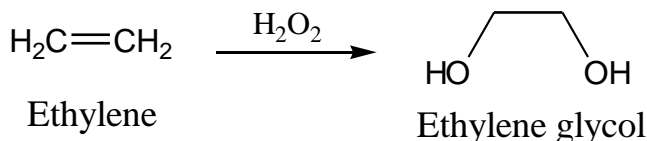
v- إضافة هالوجين (X₂) Halogenation

تعتبر الهالوجينات (X₂) الكتروفيل (E⁺) يمكن أن تهاجم الرابطة الزوجية ليتم تفاعل الإضافة. ويعتبر تفاعل البروم في وجود رابع كلوريد الكربون CCl₄ كمذيب من طرق الكشف عن الروابط الزوجية حيث يختفي لون البروم الأحمر، وإن كان هناك بعض المركبات الأخرى التي تعطي هذا التفاعل مثل الالدهيدات والكيونات والفينولات والانيلىينات. ويتم الإضافة *Anti* أي في اتجاهين مختلفين. ولا يستخدم هذا التفاعل مع F₂ حيث قد يؤدي إلى انفجار كذلك مع I₂ حيث يحدث التفاعل العكسي مكونا الكين مرة أخرى.



vi- إضافة فوق أكسيد الهيدروجين (H₂O₂) Hydrogen peroxide

يمكن إضافة مجموعة هيدروكسيل لكل ذرة كربون مشاركة في الرابطة الزوجية إما بواسطة H₂O₂ أو محلول KMnO₄ في وسط قلوي. وهي من طرق تحضير الجليكولات.



ج- تفاعلات الاستبدال Substitution reaction

ينتشر كثير من تفاعلات الاستبدال في الكيمياء العضوية والحيوية ويمكن تقسيمها إلى ثلاثة أقسام رئيسية.

i- تفاعلات استبدال الشق الحر Free radical substitution reactions

ii- تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي

Nucleophilic substitution reactions

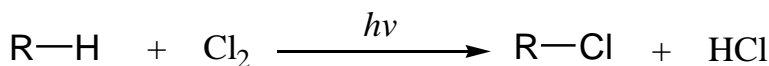
iii- تفاعلات الاستبدال الألكتروفيلى

Electrophilic substitution reactions

وسيتم هنا دراسة تفاعلات استبدال الشق الحر والاستبدال النيوكليوفيلي بينما سيتم دراسة الاستبدال الألكتروفيلى في كيمياء المركبات العطرية.

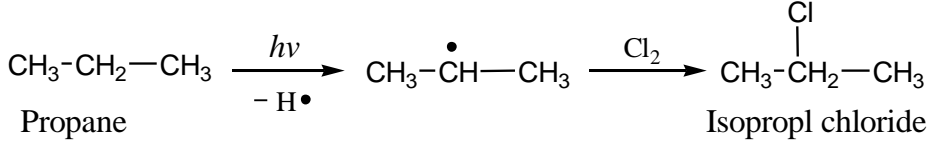
i- تفاعلات استبدال الشق الحر Free radical substitution reactions

ويتم فيها استبدال ذرة هيدروجين في مركبات الكان بذرة هالوجين وذلك في وجود الضوء أو التسخين.

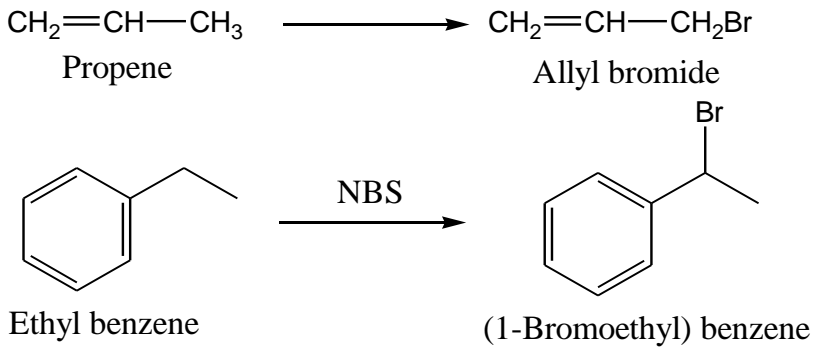


والتفاعل ليس له أهمية تخليقية كبيرة حيث عادة ما يتكون مخلوط من مركبات أحادية وعديدة الاستبدال فمركب مثل البروبان ينتج عنه مركبين أحادية الاستبدال وأربعة مركبات ثنائية الاستبدال بالإضافة إلى المركبات عديدة الاستبدال. ولكن نظرا لأن التفاعل يتم من خلال تكوين الشق الحر لمركب الكان بعد فقد ذرة

الهيدروجين، وبم أن كما ذكر سابقا أن درجة ثبات الشقوق الحرة تزداد بزيادة أستبدالات مجموعات الألكيل ($3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$) فإن الناتج الرئيسي أحادي الأستبدال كما هو موضح في التفاعل التالي:



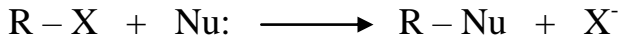
كذلك فإن تكون شق حر على ذرة كربون مجاورة لرابطة زوجية أو حلقة بنزين (الوضع الأليلي) يكون على درجة من الثبات ويمكن أن يستبدل ذرة هيدروجين في ذلك الوضع بذرة هالوجين ويستخدم لذلك مركب (NBS) *N*-Bromosuccinamide كمصدر للهالوجين حيث أن استخدام بروم Br_2 قد يشبع الرابطة الزوجية.



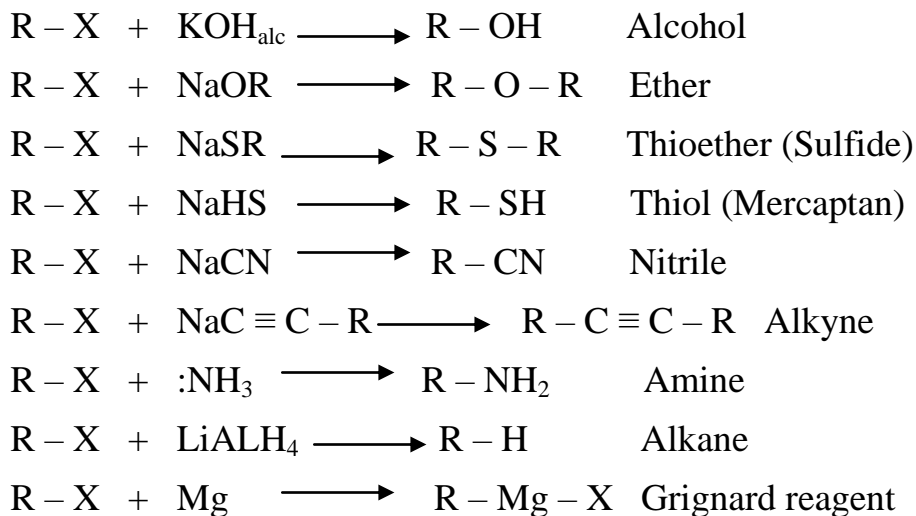
ii- تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي

Nucleophilic substitution reactions

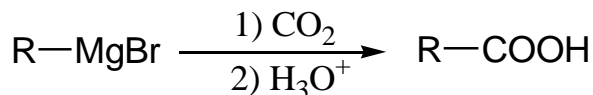
يعتمد الاستبدال النيوكليوفيلي على وجود مجموعة مغادرة (LG) Leaving Group على ذرة كربون، وهي ذرة أو مجموعة تحتوي على ذرة ذو كهروسالبية مرتفعة يمكن أن تسحب الزوج الإلكتروني المرتبط بذرة الكربون وتغادر ليحل محلها نيوكليوفيل (Nu:) الذي يهاجم ذرة الكربون ويرتبط بها. وكما ذكر سابقا فإن النيوكليوفيل هو ذرة أو مجموعة تحمل زوج الكتروني غير مرتبط وقد تحمل شحنة سالبة.



ومن أهم المجموعات المغادرة الجيدة هي الهالوجينات وهي بالترتيب تبعا لسهولة مغادرتها ذرة الكربون $I^- > Br^- > Cl^-$. وهو عكس ترتيب درجة قاعدية هذه الأيونات حيث أنه كلما انخفضت درجة قاعدية الأيون أو كان يحمل شحنة موجبة كلما ضعف ارتباطه بذرة الكربون وبالتالي يمكن أن تغادر بسهولة أكثر. وتوضح الأمثلة التالية بعض النيوكليوفيلات التي تستخدم لتحضير كثير من المركبات العضوية من هاليدات الكيل.



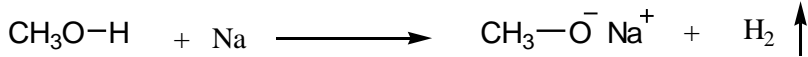
ويجب إضافة أن هاليدات الكيل التي تتجح في تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي هي هاليدات الكيل الأول والثانية بينما تفشل هاليدات الكيل الثالثة لأنها تعطي تفاعلات الإزالة بسهولة. ويتم تحضير بواسطة التفاعل الأخير مركبات جرينيارد وهي مركبات نشطة تستخدم في كثير من المجموعات الدالة كما ذكر في باب الألهيدات و الكيتونات لتحضير الكحولات، كذلك لتحضير الأحماض الكربوكسيلية بواسطة التفاعل مع ثاني أكسيد الكربون.



الكحولات و الايثرات Alcohols and Ethers

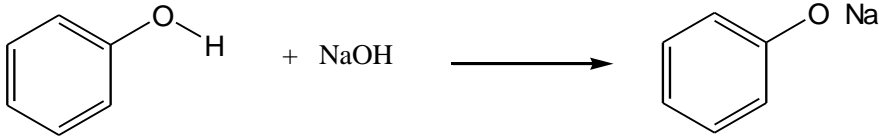
١- درجة حموضة الكحولات Alcohol acidity

تعتبر الكحولات أحماض ضعيفة جدا حيث تتفاعل مع الفلزات و القواعد القوية (Na, K, NaNH₂) لتكوين الكوكسيد Alkoxide .



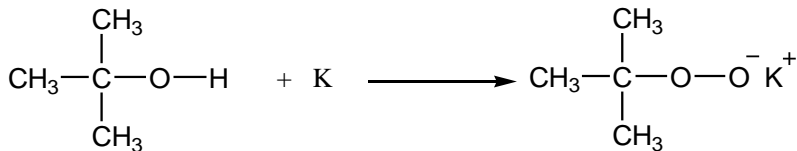
Sodium methoxide

بينما تعتبر الفينولات أكثر حامضية من الكحولات الاليفاتية حيث أنها تتفاعل مع قواعد أضعف نسبيا (NaOH, KOH) مكونة الفينوكسيد Phenoxides .



Sodium phenoxide

ويرجع ذلك لقدرة الاكسجين في phenoxide أو Alkoxide الناتج على تحمل الشحنة السالبة، وبما أن حلقة الفينيل phenyl تعتبر مجموعة ساحبة للإلكترونات وبالتالي تقلل الشحنة السالبة على ذرة الاكسجين وتقلل طاقتها مما يسهل من خروج البروتون من الفينول (أكثر حامضية) بينما مجموعات الالكيل في الكحولات الاليفاتية معطية للإلكترونات مما يزيد الشحنة السالبة على ذرة الاكسجين في الكوكسيد الناتج مما يصعب من خروج البروتون (أقل حامضية). وبذلك فكلما زادت حجم مجموعة الالكيل في الكحولات فإنها تكون أقل حامضية، لذلك تتفاعل الكحولات الأولى والثانية ببطء مع الصوديوم بينما يستخدم البوتاسيوم الأكثر نشاطا من الصوديوم لتحضير الكوكسيد للكحولات الثالثة:



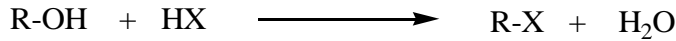
Potassium *t*-butoxide

٢- تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي

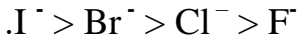
Nucleophilic substitution reactions

أ- التفاعل مع الأحماض الهالوجينية.

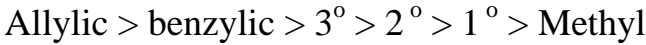
تختلف الكحولات عن هاليدات الالكيل في أنها لا تخضع للاستبدال النيوكليوفيلي أى لاتتفاعل مع أى من النيوكليوفيلات (Nu:) فى وسط قلووى أو متعادل ويرجع ذلك لأن مجموعة الهيدروكسيل شديدة القاعدية أن تصبح مجموعة مغادرة جيدة (Good LG). بينما فى الوسط الحامضى ينتقل بروتون الى ذرة الاكسجين مكونا أيون الاوكسونيوم (OH^+) الذى يعتبر مجموعة مغادرة جيدة لأنه يخرج فى صورة H_2O ذات القاعدية الضعيفة. ومثال ذلك تفاعل الكحولات مع الأحماض الهالوجينية Hydrogen halides (HX) لتكوين هاليدات الكيل.



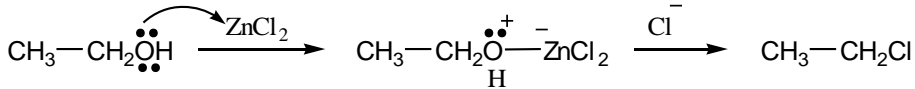
ويكون ترتيب قوة أيونات الهالوجين (X^-) للعمل كنيوكليوفيل هو



ويكون ترتيب الكحولات تبعا لنشاطها تجاه الاستبدال النيوكليوفيلي هو



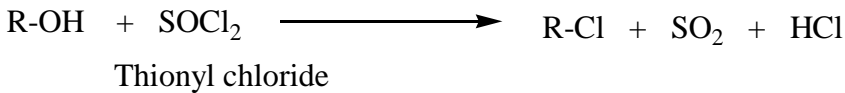
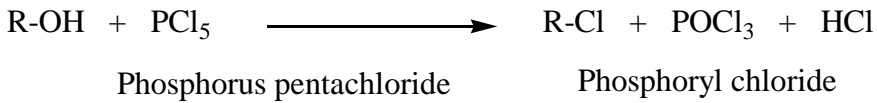
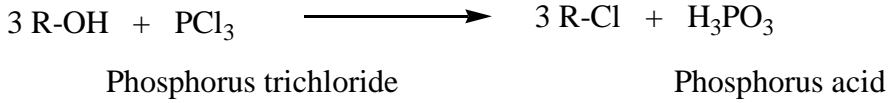
فبينما تتفاعل كل الكحولات مع الأحماض الهالوجينية الأكثر نشاطا (HI, HBr) فان تفاعل الكحولات الأولى والثانية مع HCl يحتاج مساعدة من ZnCl_2 الذى يعتبر Strong Lewis acid وبالتالي له القدرة على سحب زوج من الالكترونات من ذرة الاكسجين التى تحمل شحنة موجبة وتصبح بذلك أكثر الكتروفيلية وبالتالي مجموعة مغادرة (LG) جيدة.



ويعرف الجواهر الكشاف $\text{HCl} + \text{ZnCl}_2$ Lucas reagent ويمكن أن يستخدم لتمييز الكحولات الثالثة عن الأولى والثانية (Lucas test)، حيث تتفاعل الكحولات الثالثة بسرعة على درجة حرارة الغرفة مكونا *t*-alkyl chloride الغير ذائب فى الماء وبالتالي ينفصل فى صورة طبقة عضوية. حيث يستغرق تفاعل كل من الكحولات الثالثة و الثانية و الأولى حوالى ١، ٢-٥، ٦ دقائق.

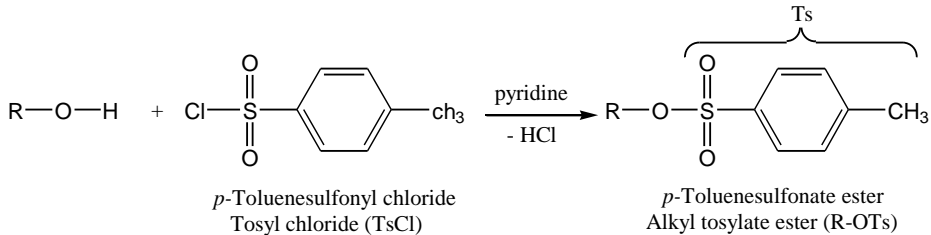
ب- جواهر كشافة أخرى لتحضير هاليدات الكيل من الكحولات.

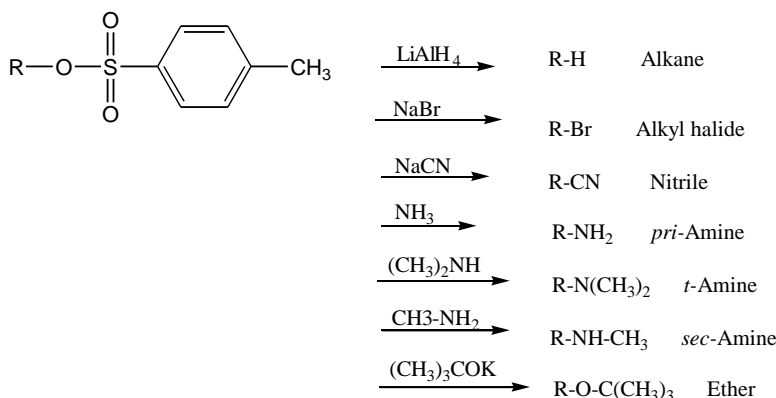
أشهر هذه الجواهر الكشافة استخداما هي PCl_3 , PBr_3 , PCl_5 , SOCl_2 بينما PI_3 يمكن تحضيره *in situ* من الفوسفور واليود وكذلك PBr_5 من تفاعل PBr_3 مع البروم. وتعطى هذه الجواهر الكشافة ناتج مرتفع (high yield) مع الكحولات الأولى والثانية بينما يمكن أن تعطى الكحولات الثالثة تفاعلات الازالة.



ج- تحضير وتفاعلات الـ Tosylates

تتفاعل الكحولات في وجود البريديين مع *p*-Toluenesulfonyl chloride ويختصر باسم Tosyl chloride (TsCl) مكونا Tosylates التي تعتبر مجموعة مغادرة جيدة (good LG) حيث تتفاعل مع كثير من النيوكليوفيلات (Nu:) بسهولة وسرعة أكبر من هاليدات الالكيل. وتنجح هذه التفاعلات مع الكحولات الأولى والثانية حيث يسود الاستبدال على تفاعلات الازالة.



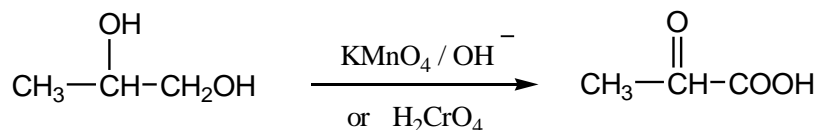


(٣) أكسدة الكحولات Alcohol oxidation

يمكن تقسيم العوامل المؤكسدة للكحولات الأولى والثانية الى أربعة أقسام تبعا لنواتج الأكسدة ، بينما الكحولات الثالثة لا تتأكسد فى الوسط القلوى ويحدث لها تفاعلات الازالة واعادة الترتيب فى الوسط الحامضى.

(أ) برمنجنات البوتاسيوم القاعدية Alkaline potassium permanganate
(KMnO₄ + OH⁻) أو حامض الكورميك Chormic acid (H₂CrO₄).

أى من هذه الجواهر الكشافة يعتبر عامل مؤكسد قوى يقوم بأكسدة الكحولات الأولى الى الأحماض الكربوكسيلية المقابلة وأكسدة الكحولات الثانية الى كيتونات . فى حالة استخدام برمنجنات البوتاسيوم تتم الأكسدة فى وسط قلوى باستخدام محلول منظم مع المحافظة على ظروف التفاعل حيث أن الوسط الحامضى أو التسخين أو زيادة تركيز البرمنجنات يؤدي الى تكسير الروابط بين ذرات الكربون Overoxidation. أما حامض الكورميك فيتم تحضيره فى دورق التفاعل *in situ* باذابة بيكرومات البوتاسيوم فى حامض الكبريتيك المخفف.

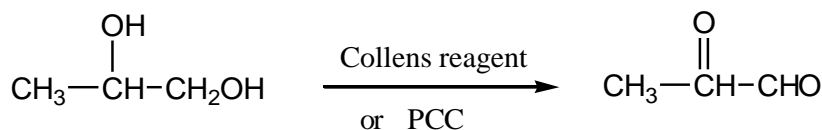


(ب) عوامل مؤكسدة تحوى أكسيد الكروميك (CrO₃)

Collins reagent 2C₅H₅N:CrO₃ -i

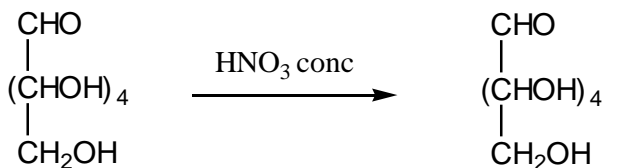
Pyridinium chlorochromate (PCC) C₅H₅N: CrO₃.HCl -ii

تقوم هذه الجواهر الكشافة بأكسدة الكحولات الأولى الى الدهيدات والكحولات الثانية الى كيتونات بناتج تفاعل مرتفع (high yield).



ج- حامض النيتريك المركز.

يقوم حامض النيتريك المركز بأكسدة الكحولات الأولى والالدهيدات الى أحماض كربوكسيلية ويجب التحكم فى التفاعل جيدا حتى لا يتم أكسدة الروابط بين ذرات الكربون (كما فى الأكسدة بواسطة البرمنجنات) بينما لا تتأكسد الكحولات الثانية لذلك يستخدم هذا التفاعل فى أكسدة السكريات الى أحماض Aldaric acids.



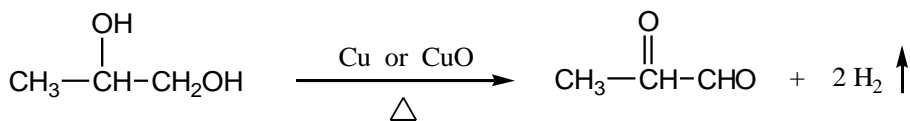
Glucose

Glucaric acid

د- الأكسدة بواسطة نزع هيدروجين فى وجود عامل مساعد

Catalytic dehydrogenation

لايستخدم هذا التفاعل فى المعامل ولكنه يستخدم فى الصناعة لاحتياجه لدرجات حرارة وضغط مرتفعة ويمكن أن يستخدم الهيدروجين الناتج من عمليات صناعة أخرى. كما أن كثير من الكحولات لا تتحمل هذه الظروف.



هـ) أكسدة الجليكولات Glycol oxidation

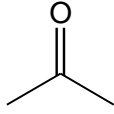
يقوم حامض البيرايوديك (HIO₄) Periodic acid بكسر الرابطة بين أى ذرتى كربون تحمل كل منهم احدى المجموعات الثالثة: هيدروكسيل، الدهيد، كيتون.

- يتم أكسدة الكحول الأول الى جزئ فورمالدهيد (H-CHO)

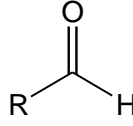
الألدهيدات والكيونات

Aldehydes and Ketones

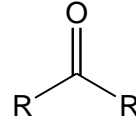
تسمى المجموعة التى تشتمل على ذرة كربون مرتبطة برابطة زوجية مع ذرة أكسجين بمجموعة كربونيل (C=O) ، وبالتالي فان تهجين ذرة الكربون هو SP^2 . و عند ارتباط ذرة الكربون بمجموعة الكيل وذرة هيدروجين (أى تكون مجموعة الكربونيل طرفية) فتسمى بالدهيد، أما اذا ارتبطت مجموعة الكربونيل بمجموعتين الكيل (أى تكون مجموعة الكربونيل وسطية) فانها تسمى كيتون.



Carbonyl group



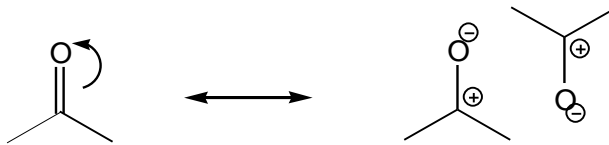
Aldehydes



Ketones

الخواص الطبيعية للألدهيدات والكيونات.

يؤدى تكوين رابطة زوجية (π -bond) بين ذرة الكربون وذرة الأكسجين ذو الكهروسالبية المرتفعة الى حدوث استقطاب polarization أى جذب للزوج الالكترونى المكون للرابطة (π) جهة ذرة الأكسجين، مما يكون شبه شحنة موجبة على ذرة الكربون وشبه شحنة سالبة على ذرة الأكسجين. وبالتالي يحدث تجاذب بين جزيئات الالدهيدات والكيونات نتيجة تجاذب الأقطاب المختلفة مما يسمى Dipole-dipole interaction. و هوما يفسر ارتفاع درجة غليان الالدهيدات والكيونات عن مركبات الكان والايثرات ذات الوزن الجزيئى المشابه. ونظرا لأن أول أعضاء الألدهيدات (فورمالدهيد H-CHO) غاز فانه يستخدم فى صورة محلول مائى 40% ويسمى فورمالين Formalin.

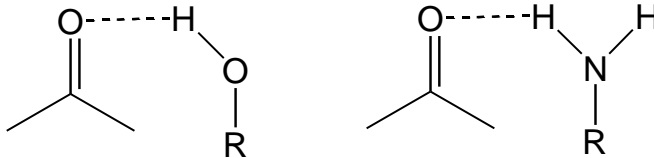


Dipole-Dipole Interaction

ورغم أن الاثيرات تحتوى أيضا على رابطة بين ذرتى كربون وأكسجين الا انها رابطة فردية، واستقطاب الزوج الالكترونى للرابطة الفردية (σ -electrons) يكون أضعف بكثير من استقطاب الكترولونات الرابطة الزوجية (π -electrons) وبالتالي يقل تجاذب جزيئات الاثير وتنخفض درجة غليانه.

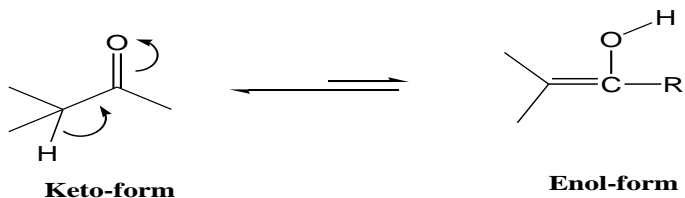
وعلى عكس ذلك فان الكحولات لها درجة غليان أعلى من الألهيدات والكيثونات وذلك لوجود ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة الأكسجين وبالتالي تتكون روابط هيدروجينية بين جزيئات الكحول. ويلاحظ أن تجاذب الجزيئات نتيجة ارتباطها بروابط هيدروجينية يكون أقوى من مجرد التجاذب بين أقطاب مختلفة-dipole interaction كما فى الألهيدات والكيثونات. تذكر أن الروابط الهيدروجينية أضعف من الروابط الأسترابية و تنساء من ارتباط ذرة نو كهروسالبية عالية (O, S, N) مع ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة نو كهروسالبية عالية أخرى.

ورغم أنه لايتكون روابط هيدروجينية بين جزيئات الألهيدات والكيثونات الا أنهم يكونوا روابط هيدروجينية مع المركبات المحتوية على مجاميع -NH, -OH- لذلك تعتبر الالهيدات والكيثونات مذيب جيد للكحولات والأمينات كما أنها تذوب جيدا فى الماء.



ظاهرة Tautomerism

فى وجود أثار من حامض او قلوى فى محاليل اللهيدات والكيثونات فانه يحدث انتقال بروتون من ذرة كربون (α) لمجموعة الكربونيل الى ذرة أكسجين مجموعة الكربونيل مع انتقال الالكترولونات كما هو موضح بالشكل التالى، حيث تتكون صورتين احدهما كربونيليه وتسمى Keto form والأخرى تحتوى على ذرة كربون تحمل مجموعة هيدروكسيل وتشارك فى رابطة زوجية فتسمى Enol form. وتسمى هذه الظاهرة (انتقال البروتون والالكترولونات) Tautomerism كما تسمى كل صورة Tautomer.



تفاعلات الالدهيدات والكيوتونات.

تعتبر الالدهيدات والكيوتونات من أكثر المركبات العضوية ثراء في تفاعلاتها ويرجع ذلك لعدة أسباب، قد يكون أهمها هو استقطاب Polarization الأكسجين للزوج الالكتروني الخاص بالرابطية الزوجية في مجموعة الكربونيل (π -electrons) كما ذكر سابقا، مما يضع شبه شحنة موجبة على ذرة الكربون وشبه شحنة سالبة على ذرة الأكسجين، وبالتالي تخضع مجموعة الكربونيل لتفاعلات الاضافة حيث يهاجم النيوكليوفيل ذرة الكربون الموجبة بينما يضاف الالكتروفيل (غالبا بروتون H^+) الى ذرة الأكسجين.

كما أن عملية Tautomerism وبالتالي تكوين Enol form السابق ذكرها تؤدي الى خلق شحنة سالبة على ذرة الكربون المجاورة لمجموعة الكربونيل، مما يسبب كثير من التفاعلات لهذه الذرة، كما سيتم ذكره لاحقا. أضف الى ذلك قدرة الالدهيدات والكيوتونات على الاختزال كما أن الالدهيدات يمكن أكسدتها بسهولة.

لذلك يمكن وضع تفاعلات الالدهيدات والكيوتونات تحت الأقسام التالية :

١- تفاعلات الاضافة.

٢- تفاعلات اضافة يتبعها ازالة.

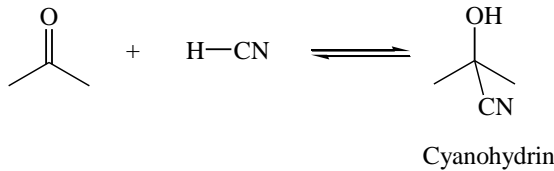
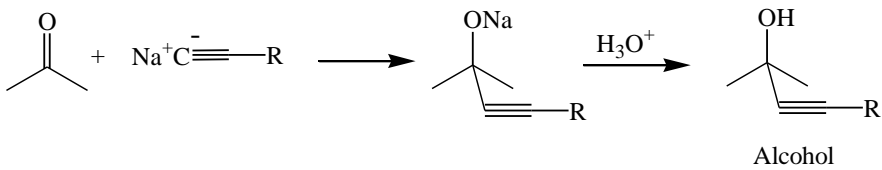
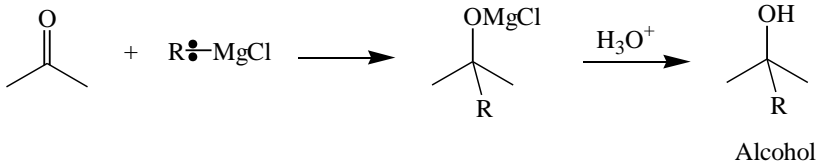
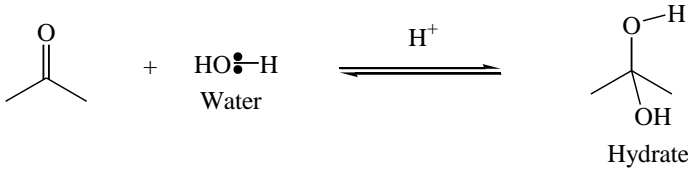
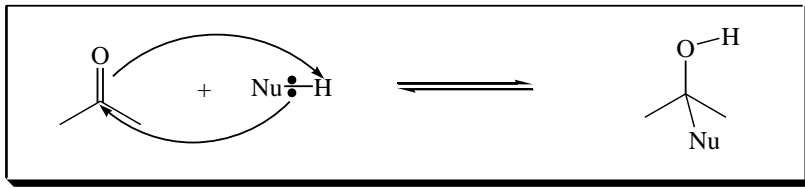
٣- تفاعلات الأكسدة والاختزال.

٤- تفاعلات نتيجة عملية Enolization .

١- تفاعلات الاضافة.

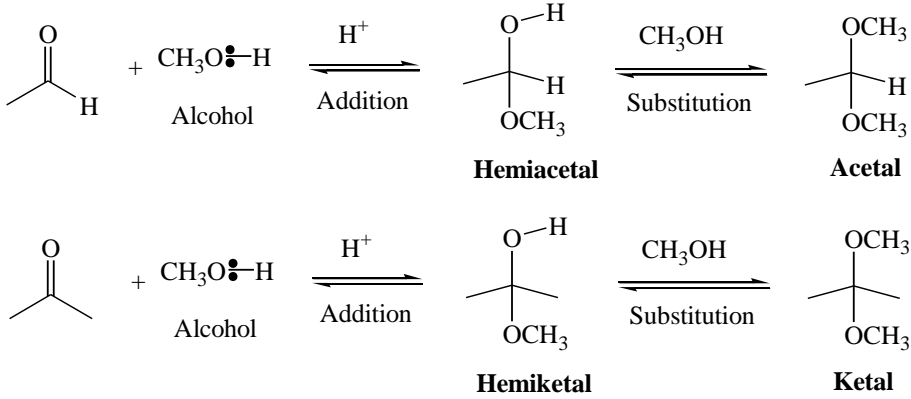
تخضع الرابطة الزوجية في مجموعة الكربونيل بالالدهيدات والكيوتونات لتفاعلات الاضافة، كما في الرابطة الزوجية لمركبات الكين، ولكن في تفاعلات الكربونيل ليس هناك حاجة لقاعدة ماركونيكوف حيث أن ذرة الكربون تحمل شبه شحنة موجبة وبالتالي تهاجم بواسطة النيوكليوفيل (Nu^-) بينما يهاجم الالكتروفيل (غالبا H^+) ذرة الأكسجين. ففي حالة اضافة ماء يتكون مركب به ذرة كربون تحمل مجموعتين هيدروكسيل يسمى هيدرات Hydrate وهو مركب غير ثابت

ويكون في حالة أتران مع الألهيد أو الكيتون الأصلي. وعند إضافة حامض هيدروسيانيك HCN (حامض ضعيف 9.1 pKa) تتكون مركبات Cyanohydrin وهي التي تحوى ذرة كربون تحمل مجموعتي هيروكسيل و سيانيد. أما ذرة الكربون في مركبات جرينيارد و الأسيلينيدات (أملاح الأسيتيلينات) فهي مرتبطة بذرة فلز (Na, Mg) وبالتالي فهي تحمل شحنة سالبة (أيون كربانيون) أى نيوكليوفيل كما ذكر سابقا لذلك فهي تهاجم ذرة كربون مجموعة الكربونيل بينما ترتبط ذرة الفلز بالأكسجين، وبالتحليل المائى يحل بروتون محل الفلز لتكوين مجموعة هيدروكسيل.



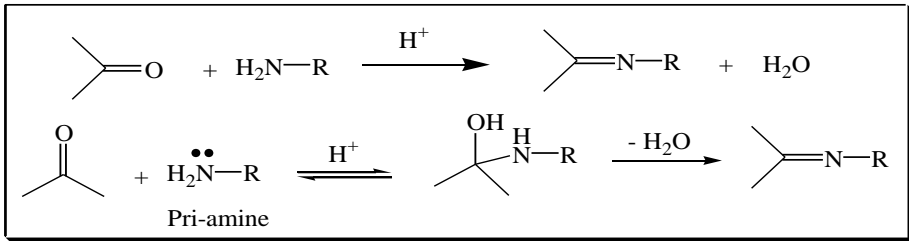
أما الكحولات فتتفاعل أيضا بالإضافة لتكوين Hemiacetal مع الألهيدات و Hemiketal مع الكيتونات، وكلاهما يحتوى على ذرة كربون تحمل مجموعتي

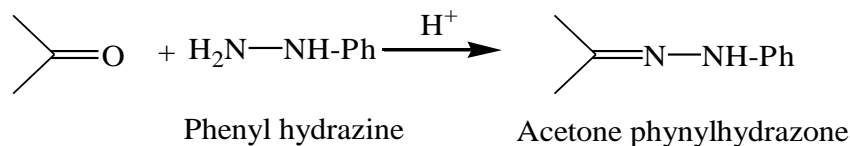
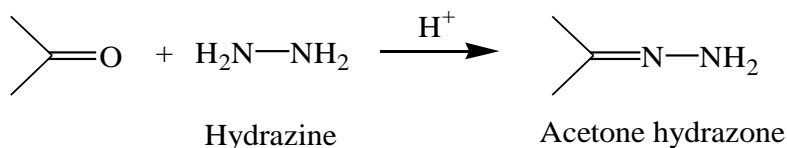
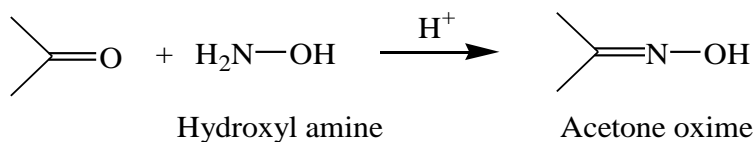
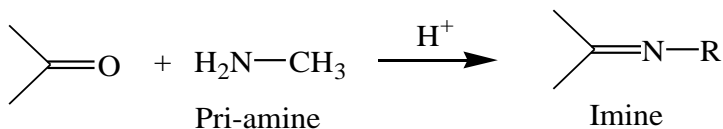
هيدروكسيل و الكوكسى (-RO). ولكن يتفاعل جزئى ثانى من الكحول مع هذه النواتج ولكن بالأستبدال النيوكليوفيلى لمجموعة الهيدروكسيل مكونا Acetal أو Ketal على الترتيب وكلاهما يحتوى على ذرة كربون تحمل مجموعتين الكوكسى. و الكحولات مثل الماء تعتبر نيوكليوفيل ضعيف لذلك يلزم إضافة وسط حامضى لدفع التفاعل جهة تكوين النواتج (غالبا TsOH) حيث يرتبط البروتون (H^+) بذرة الأكسجين مما يزيد من شبة الشحنة الموجبة لذرة الكربون (يزيد من Electrophilicity لذرة الكربون).



٢- تفاعلات الاضافة يتبعها ازالة.

تتفاعل الأمينات الأولى ($R-NH_2$) وبعض الجواهر الكشافة التى تحتوى أيضا على مجموعة الأمين ($-NH_2$) بالاضافة حيث تضاف مجموعة الأمين كنيوكليوفيل الى ذرة الكربون ويضاف البروتون الى ذرة الأكسجين مكونا مجموعة هيدروكسيل. والخطوة التالية هى تفاعل ازالة حيث تزال مجموعة الهيدروكسيل من على ذرة الكربون وبروتون من على ذرة النيتروجين المجاورة ويتكون رابطة زوجية. ويستخدم تفاعل الفينيل الهيدرازين للتمييز بين السكريات المختلفة كما سيتم ذكره لاحقا.

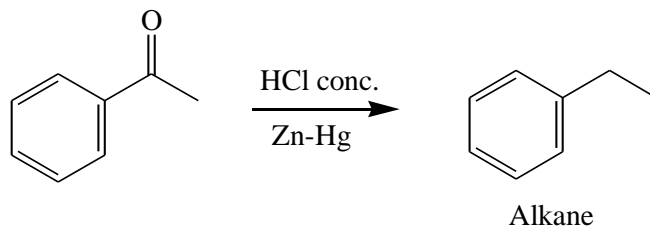
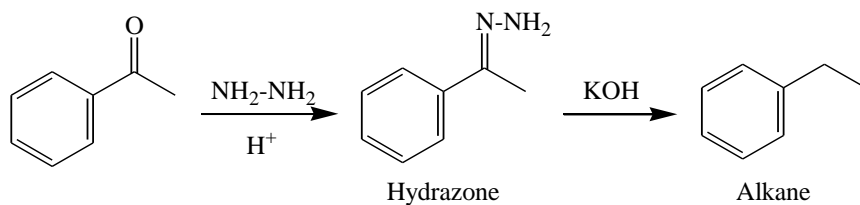




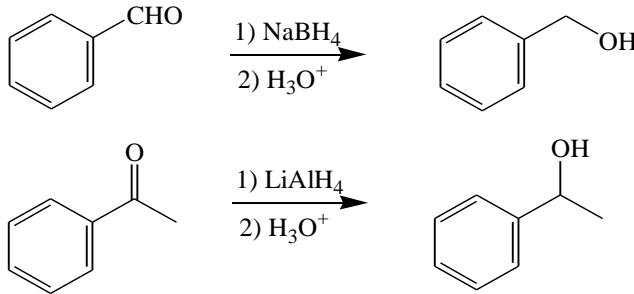
٣- تفاعلات الأكسدة و الأختزال.

(١) أختزال الأدهيدات و الكيتونات.

يتم أختزال أختزال الأدهيدات و الكيتونات الى الكان (Alkane) المقابل بواسطة تفاعل Clemmensen أو تفاعل Walf-Kishner ($\text{NH}_2-\text{NH}_2/\text{KOH}$) أو تفاعل ($\text{HCl}/\text{Zn-Hg}$) كما هو موضح بالتفاعلات التالية.

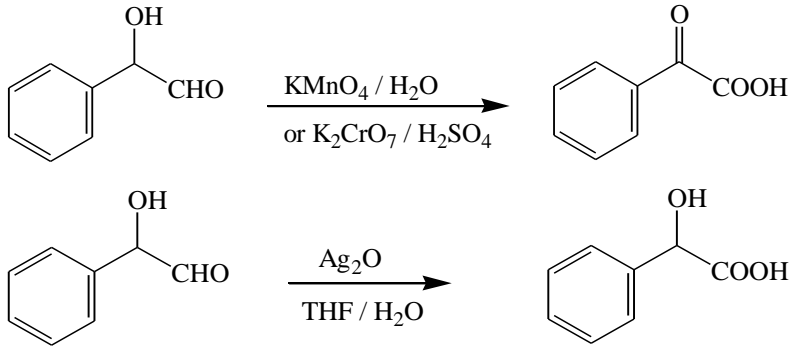


كما يتم أختزال الألدهيدات و الكيتونات الى الكحولات الأولى أو الثانية على الترتيب بواسطة LiAlH_4 or NaBH_4 .

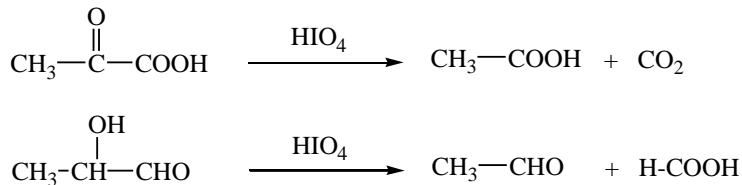


ب-أكسدة الألدهيدات و الكيتونات.

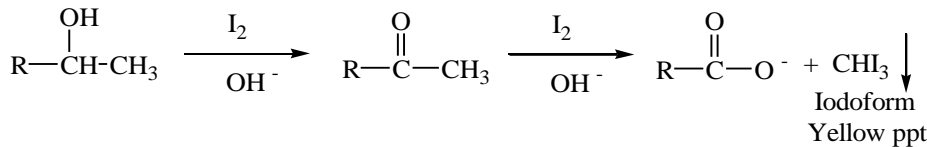
يمكن أكسدة الألدهيدات بسهولة بواسطة معظم العوامل المؤكسدة التي تؤكسد الكحولات مثل بمنجنات أو بيكرومات البوتاسيوم الى الأحماض الكربوكسيلية المقابلة. كما أن هناك بعض العوامل المؤكسدة التي تؤكسد الألدهيدات دون أكسدة الكحولات وخاصة بعض الكاتيونات مثل Cu^{++} (محاليل فهلنج و بندكت) و Ag^+ (محلول تولنس).



على عكس اللألدهيدات، فإن الكيتونات لا تتأكسد بسهولة إلا في حالات خاصة مثل أختبار حامض البيروأيوديك HIO_4 السابق ذكرة في تفاعلات الكحولات حيث ينجح هذا التفاعل في حالة وجود أى من مجموعات الكربونيل أو الهيدروكسيل و الكربوكسيل متجورتين.

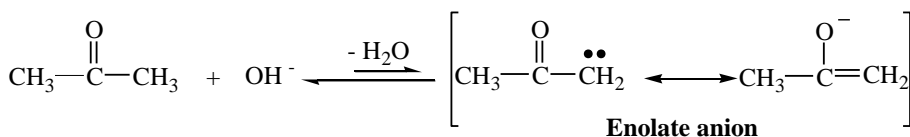


كما تتأكسد الكيتونات (أو الكحولات) التى تحتوى مجموعة ميثيل (-CH₃) مجاورة بواسطة اختبار الهالوفورم (I₂/OH⁻) حيث يتكون أملاح الأحماض الكربوكسيلية و راسب أصفر من الأيدوفورم (CH₃I) تبعا للمعادلات التالية.

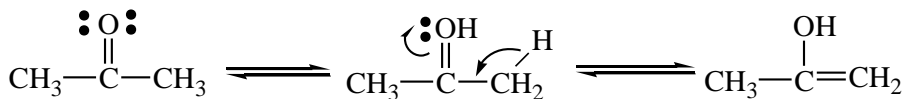


٤- تفاعلات نتيجة عملية Enolization

كما ذكر سابقا فإن عملية Tautomerism و تكوين الصورة الاينولية تتم فى وجود وسط قلوى أو حامضى، وتتم فى السط القلوى على خطوة واحدة وبتجة الأتزان أكثر لتكوين الصورة الكيتونية حيث أن أنيون الأينولات أكثر قاعدية من أنيون الهيدروكسيل.



بينما تتم فى الوسط الحامضى على خطوتين.



Keto form

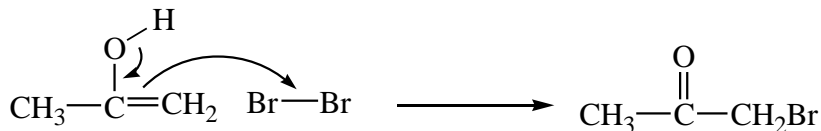
Enolate form

و تعتبر الصورة الاينولية مسؤلة عن كثير من تفاعلات الألدهيدات و الكيتونات نذكر منها ما يلى:

١- الأستبدال بالهالوجين على ذرة الكربون المجاورة α-Halogenation

تتفاعل الكيتونات مع الهالوجينات (I₂, Br₂, Cl₂) فى الوسط الحامضى أو القلوى وإن كان التفاعل يعطى ناتج أعلى فى الوسط الحامضى كما أن حامض الخليك يستخدم أيضا كمذيب ثم يضاف كمية مناسبة من الهالوجين لأستبدال بروتون واحد فى الوضع α للكيتونات، حيث أن أستخدام كمية زائدة يؤدى الى أستبدال ذرة هيدروجين أخرى بالهالوجين وخاصة فى الوسط القلوى. و تدخل ذرة الهالوجين الثانية على نفس ذرة الكربون حيث أن بروتون هذه الذرة يكون محصورا بين

مجموعتين صاحبتين للألكترونات هما ذرة الهالوجين الأولى و مجموعة الكربونيل. ولا يستخدم هذا التفاعل مع الألكهيدات حيث تتأكسد بسهولة بواسطة الهالوجينات الى الأحماض الكربوكسيلية المقابلة.



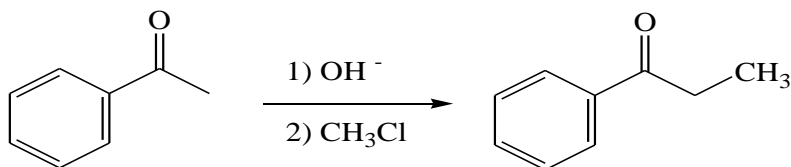
Enolate form
Acid condition

ب- تفاعلات الكلة والتكثيف Alkylation and condensation reactions

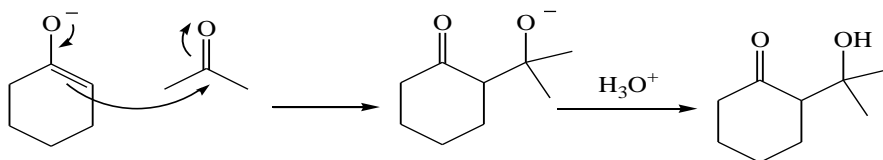
كما ذكر سابقا فإنه عند تكوين الاينولات في الوسط القلوى فإن ذرة الكربون المجاورة لمجموعة الكربونيل تحمل شحنة سالبة (نيكليوفيل جيد) و بالتالى فهي تتفاعل مع العديد من الألكتروليفيلات. ففي حالة أستخدام هاليد الكيل كالألكتروليفيل فإن مجموعة الكيل (R-) تدخل في الوضع α لمجموعة الكربونيل و يسمى هذا التفاعل الكلة Alkylation.



Enolate anion
Base condition



أما إذا استخدمت ذرة كربون مجموعة كربونيل لجزئ آخر والتي تحمل أيضا شحنة سالبة موجبة كالألكتروليفيل فإن التفاعل يسمى تكثيف Condensation.

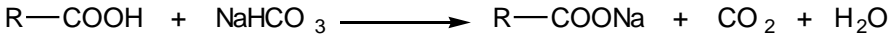
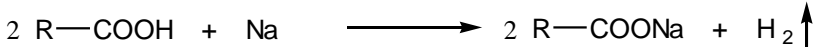


Enolate anion
Base condition

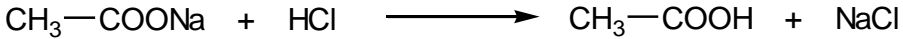
الأحماض الكربوكسيلية Carboxylic Acids

١- تحضير الأملاح الكربوكسيلية Carboxylic Salts

تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع الفلزات مثل الصوديوم أو البوتاسيوم أو القلويات مثل هيدروكسيد الصوديوم أو كربونات الصوديوم أو بيكربونات الصوديوم أو هيدروكسيد الكالسيوم مكونة أملاح كما هو موضح فيمايلي:



ويلاحظ أن الأملاح الناتجة لها تأثير قلوى حيث أنها ناتجة من حامض ضعيف (الحامض الكربوكسيلي) و قاعدة قوية مثل (هيدروكسيد الصوديوم أو هيدروكسيد البوتاسيوم). ويمكن الحصول على الأحماض الكربوكسيلية من أملاحها بإضافة الأحماض غير العضوية مثل HCl , H_2SO_4 , HNO_3 .

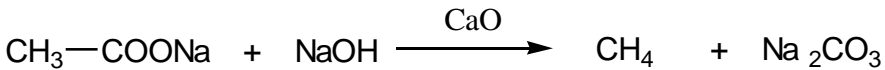


Sodium acetate

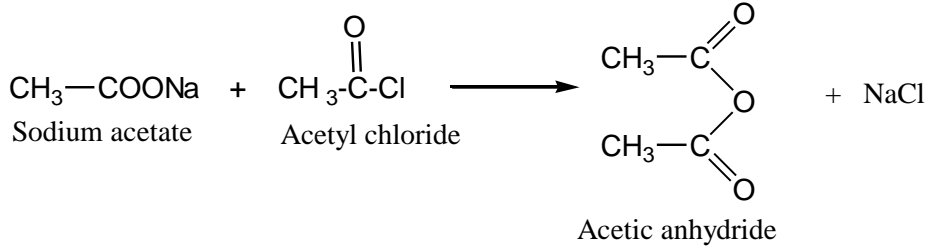
Acetic acid

وتعتبر أملاح الأحماض الكربوكسيلية ذات أهمية في الكيمياء العضوية نظرا لاستخدامها في تحضير الكثير من المركبات العضوية كما في الأمثلة التالية:

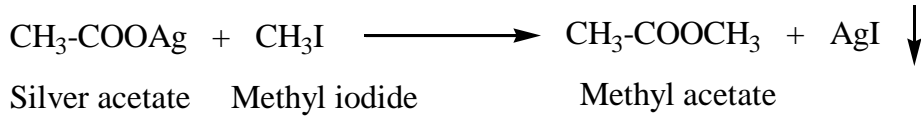
أ- تتفاعل أملاح الصوديوم للأحماض العضوية مع الجير الصودي مكونة الكان الذي يحتوى على عدد من ذرات الكربون يقل عن الحامض العضوى بذرة واحدة.



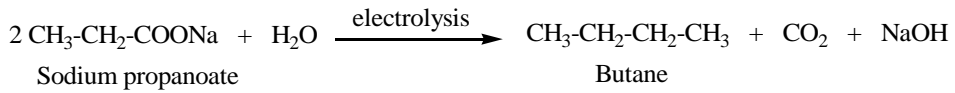
ب- تتفاعل الأملاح مع هاليدات الاسيل وينتج أندريدات الأحماض.



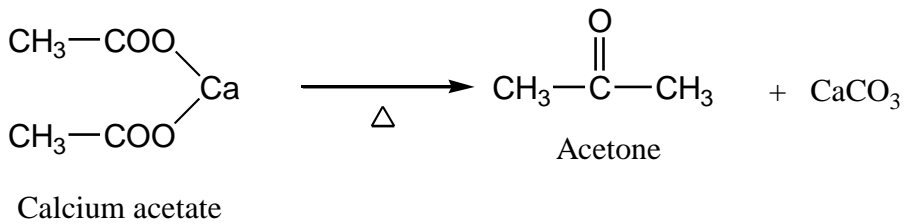
ج- تتفاعل أملاح الفضة مع هاليدات الالكيل مكونة الأسترات بينما يرسب هاليد الفضة مما يدفع التفاعل لأن يكتمل.



د- تتحول أملاح الصوديوم عند تحليلها كهربائيا الى الألكان الذى يحتوى على عدد من ذرات الكربون يقل باثنين عن ضعف عدد ذرات الكربون فى الحامض العضوى.

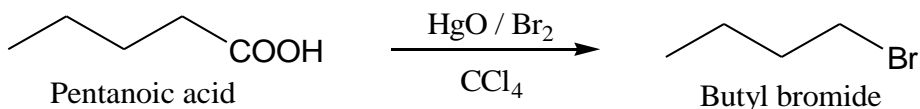


هـ- أملاح الكالسيوم أو الباريوم عند تسخينها تعطى الكيتونات.

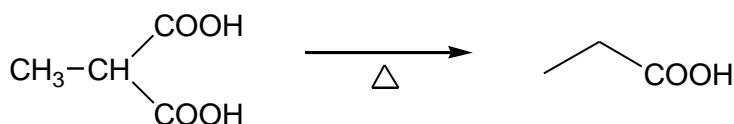
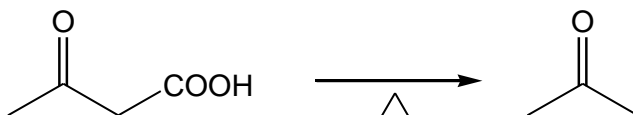


و- أملاح الأمونيوم عند تسخينها تعطى الأميدات.



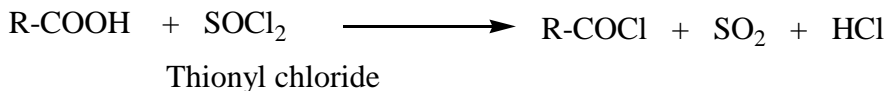
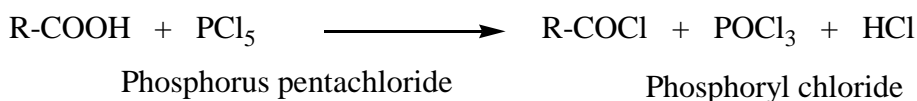
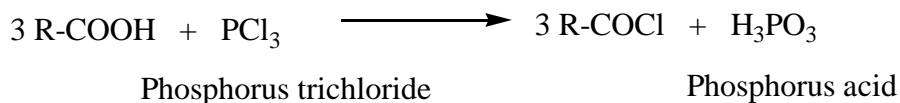


كما يمكن نزع مجموعة الكربوكسيل من الأحماض العضوية التي تحتوى فى الوضع β على مجموعة كيتون أو كربوكسيل و ذلك بالتسخين.



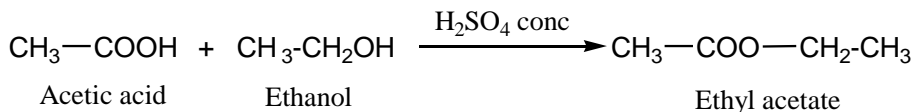
٤- تحضير هاليدات الاحماض Acid Halides

تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع كل من هاليدات الفوسفور ($\text{PCl}_5, \text{PCl}_3$) و ثيونيل كلوريد (SOCl_2) لتعطى هاليدات الاحماض. ويمتاز مركب ثيونيل كلوريد عن الجواهر الكشافة الأخرى فى أن نواتج تفاعله غازية يسهل التخلص منها وبذلك يكون كلوريد الحامض على درجة عالية من النقاء.



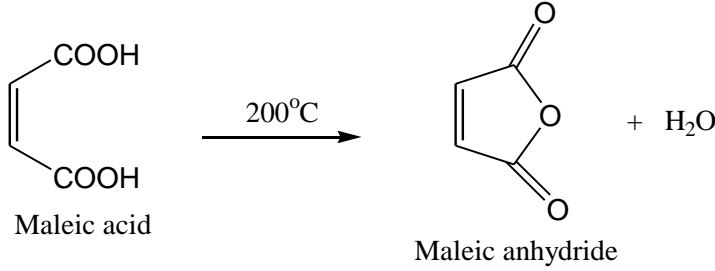
٥- تحضير الاسترات Esters

تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع الكحولات مكونة استرات و يجرى التفاعل فى وجود آثار من حامض الكبريتيك المركز كعامل لمسئ.



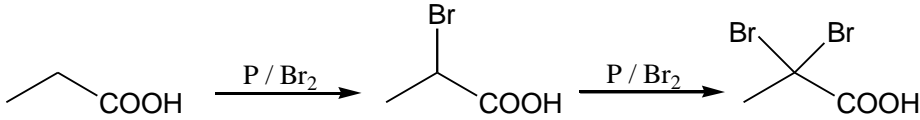
٦- تحضير أندريدات الاحماض Acid Anhydrides

غالبا لا يتم تحضير الأسترات من الأحماض الكربوكسيلية مباشرة ولكن يمكن تحضيرها من أملاح الأحماض كما ذكر سابقا. وإن كان ينجح ذلك عند تسخين الأحماض الكربوكسيلية ثنائية القاعدية التي تكون أندريدات أحماض ذات الحلقات الجماسية و السداسية.



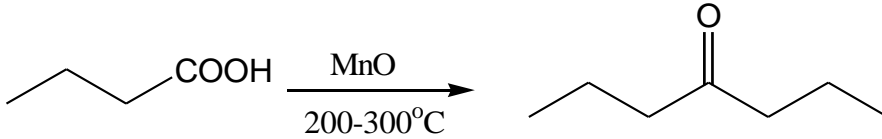
٧- تحضير المشتقات الهالوجينية Halogen Derivatives

تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع الكلور أو البروم في وجود أثار قليلة من الفوسفور الأحمر لتكوين الأحماض الفا هالوجين، و يسمى هذا التفاعل بتفاعل هل-فولهارد-زيلنسكى (Hell-Volhard-Zelinsky (H.V.Z). ويتم بتسخين مخلوط الحامض والفوسفور الأحمر والبروم في حمام مائى على درجة ٨٠ م.



٨- تحضير الكيتونات Ketones

تتكون الكيتونات عند امرار أبخرة الأحماض المشبعة أحادية الكربوكسيل على أكسيد المنجنوز فى درجة حرارة ٢٠٠ - ٣٠٠ م.



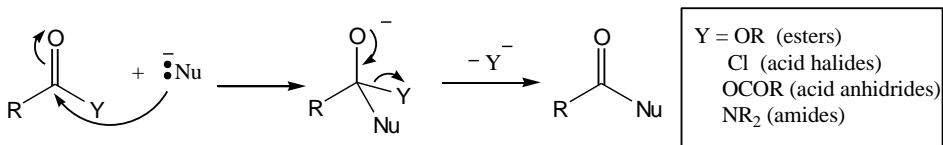
مشتقات الأحماض الكربوكسيلية

Carboxylic Acid Derivatives

تشمل مشتقات الأحماض الكربوكسيلية كل من هاليدات الاحماض acid halides وأندريدات الاحماض acid anhydrides، والاسترات esters و الاميدات amides وتركيبها يشابة تركيب الأحماض الكربوكسيلية باستبدال مجموعة الهيدروكسيل بمجموعة أخرى (y) ذو كهروسالبية عالية و التي ترتبط بمجموعة الأسيل (R- CO-)، وتخضع معظم تفاعلات مشتقات الأحماض الكربوكسيلية لميكانيكية تفاعلات الاستبدال النيوكلوفيلي على مجموعة الأسيل Nucleophilic acyl substitution reactions حيث تعمل المجموعة (y) كمجموعة مغادرة leaving group (LG) وذلك على خطوتين :

١- يهاجم النيكليوفيل ذرة كربون مجموعة الأسيل و تنكسر الرابطة الزوجية حيث تسحب ذرة الأكسجين الزوج الألكتروني وتحمل شحنة سالبة ويعاد تهجين ذرة الكربون الى sp^3 وتأخذ الشكل الرباعي Td.

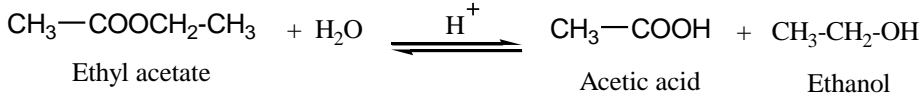
٢- يعود الزوج الألكتروني ليكون الرابطة الزوجية بين الكربون و الأكسجين مع خروج المجموعة (y).



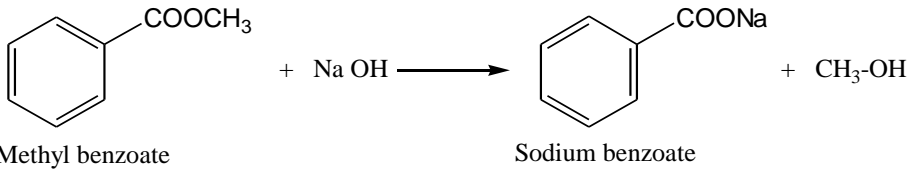
١- تفاعلات الاسترات Reactions of Esters

توجد استرات الأحماض للكحولات أحادية الهيدروكسيل في الكثير من الثمار والأزهار وتعتبر هذه الاسترات مسئولة عن الرائحة المميزة للثمار، وعلى سبيل المثال، ميثيل بيوتانوات معزول من زيت الأناناس، ويعتبر أيزوبنتيل اسيتات أحد مكونات زيت الموز، واوكتيل اسيتات (رائحة البرتقال)، أضف الى ذلك أن استرات الجليسرول مع بعض الأحماض الكربوكسيلية تمثل الزيوت النباتية والحيوانية.

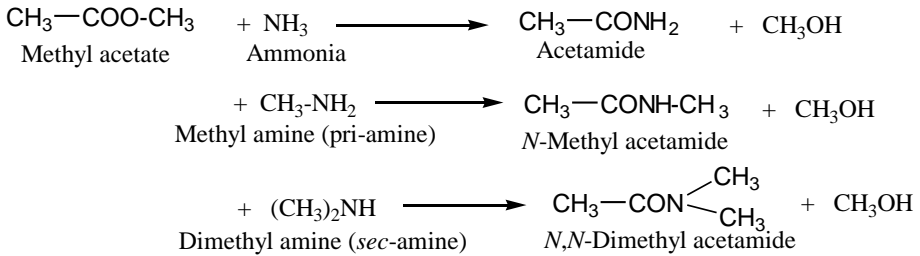
تبعاً لميكانيكية الأستبدال النيوكليوفيلي للأسيل، فإن الأسترات تتفاعل مع بعض النيوكليوفيلات مثل الماء في وسط حامضي لتعطي مكوناتها الأصلية من الكحولات و الأحماض الكربوكسيلية وهو تفاعل عكسي يستخدم أيضاً كما ذكر سابقاً في تحضير الأسترات من الأحماض الكربوكسيلية.



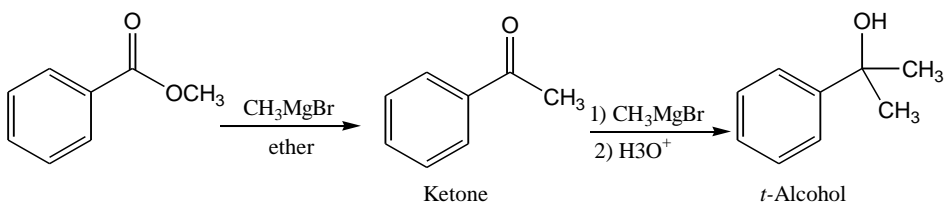
كما تتفاعل مع القلويات القوية مثل NaOH لتعطي أملاح و الأحماض الكربوكسيلية و هي المكون الرئيسي للصابون، لذلك يسمى هذا التفاعل بالتصين Saponification.



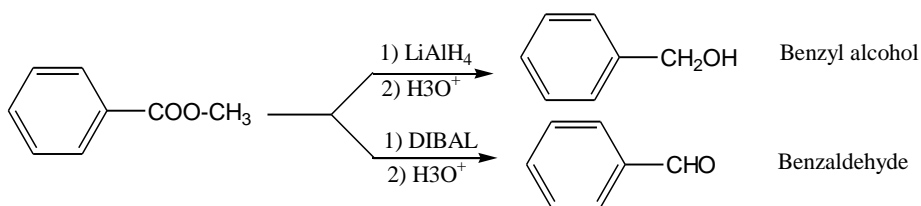
كما تتفاعل الأسترات مع الأمونيا أو الأمينات الأولى أو الثانية لتعطي أميدات و كحولات، وتسمى هذه التفاعلات Aminolysis.



تتفاعل الأسترات مع مركبات جرينيارد كمصدر لأيون الكربانيون السالب (R⁻) الذي يعمل كما ذكر سابقاً كلنيوكليوفيل، و يشارك في التفاعل جزئيين من مركب جرينيارد حيث يتفاعل الأول بميكانيكية الأستبدال النيوكليوفيلي للأسيل ليعطي كيتون الذي يتفاعل مع الجزء الثاني من جرينيارد كما ذكر سابقاً في باب الكيتونات لينتج كحولات ثلاثة بها مجموعتين الكيل متشابهتين مصدرهما مركب جرينيارد.

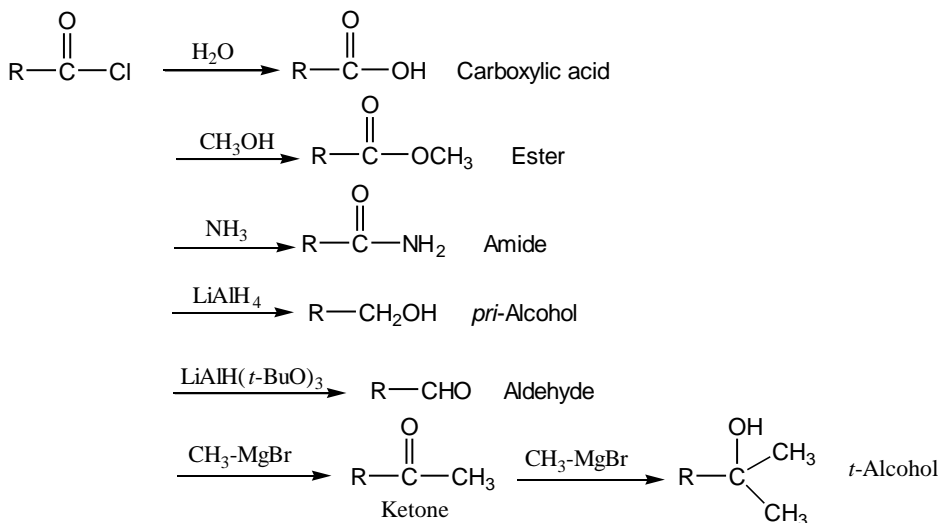


هيدريدات المعادن تعتبر مصدر لأيون الهيدريد (H^-) الذي يعمل أيضا كنيوكليوفيل ويقوم بأختزال العديد من المركبات و منها الأسترات. وفي حالة استخدام هيدريد معدن قوى مثل LiAlH_4 يتم أختزال الأسترات للكحولات بينما استخدام هيدريد أقل نشاطا مثل Diisobutyl aluminum hydride (DIBAL) يقف الأختزال عند الألهيدات.



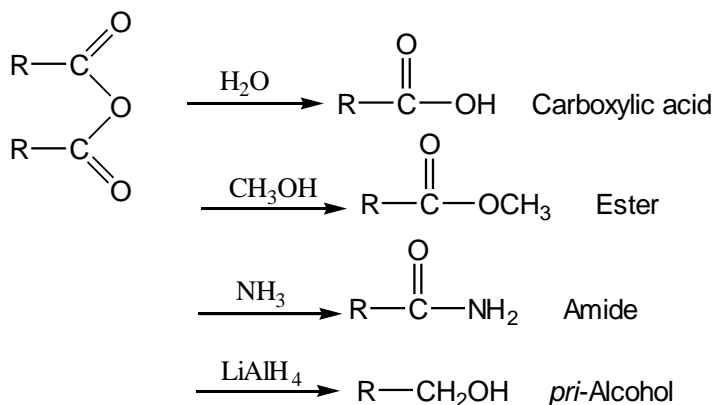
٢- تفاعلات هاليدات الأحماض Reactions of acid halides

تحدث معظم تفاعلات هاليدات الأحماض بواسطة ميكانيكية الاستبدال النيوكليوفيلي للأسيل، حيث يتم استبدال الهالوجين بواسطة العديد من النيوكليوفيلات (Nu^-) فمتلا تتفاعل هاليدات الأحماض مع الماء كنيوكليوفيل لتعطي الحامض الكربوكسيلي المقابل، أو مع الكحولات لتعطي استرات، وتتفاعل مع الأمونيا أو الأمينات لتعطي أميدات. كما تتفاعل مع أيون الهيدريد (H^-) الناتج من بعض هيدريدات المعادن مثل $\text{LiAlH}(t\text{-BuO})_3$ لتعطي الدهيدات وقد يستمر الأختزال لتعطي كحولات أولى كما في حالة الأختزال بواسطة LiAlH_4 ، أما التفاعل مع جزيئين من مركبات جرينيارد يعطي كحول ثالث كما هو موضح بالأمثلة التالية:



٣- تفاعلات أندريدات الأحماض Reactions of Acid Anhydride

تتشابه كيمياء أندريدات الأحماض مع كلوريدات الأحماض، لذلك تتفاعل أندريدات الأحماض مع الماء لتكوين الأحماض، ومع الكحولات لتكوين الاسترات، ومع الأمونيا أو الأمينات لتكوين الاميدات، وأخيرا مع ليثيوم المونيوم هيدريد LiAlH_4 لتكوين كحولات أولية كما هو موضح بالتفاعلات التالية :

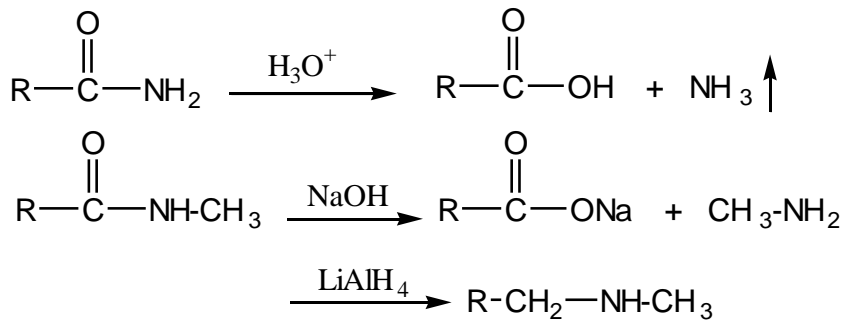


٤- تفاعلات الاميدات Reactions of Amides

تفاعل الاميدات أقل بكثير من كلوريدات و أندريدات اللأحماض أو الاسترات ويرجع ذلك الى أن ذرة كربون مجموعة الأמיד أقل الكتروفيلية (أقل شحنة موجبة) وذلك لوجود ذرة النيتروجين المجاورة و التي لها القدرة على إعطاء الزوج الألكتروني الخاص بها مما يقلل من الشحنة الموجبة على الكربون. لذلك فان

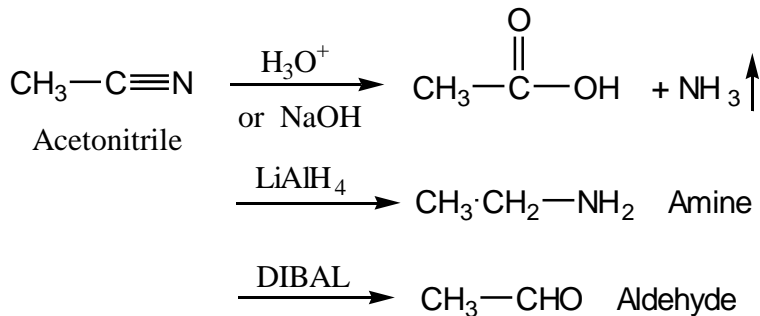
درجة الثبات العالية و قلة النشاط للأميدات أهلها لأن تكون الوحدة الرئيسية في تركيب البروتينات كما سيتم ذكره لاحقاً.

تتحلل الأميدات مائياً مثل الأسترات في وسط حامضي أو قلوي لتعطي مكوناتها الأصلية من الأحماض العضوية أو أملاحها و الأمونيا أو الأمينات، كما تختزل الأميدات بواسطة هيدريد قوى مثل LiAlH_4 إلى الأمينات كما هو موضح بالتفاعلات التالية :



٥- تفاعلات النتريلات Reactions of Nitriles

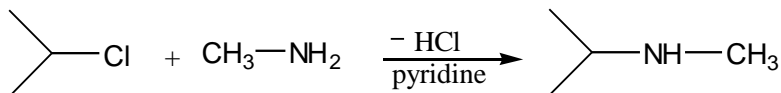
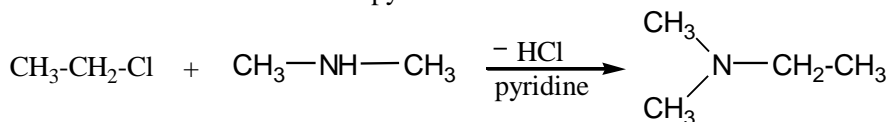
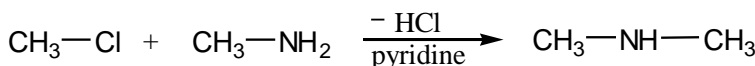
رغم أن مجموعة السيانيد أو النيتريل ($-\text{C}\equiv\text{N}$) لا تحتوي على مجموعة الأسيل ($\text{R}-\text{CO}-$) مثل باقى مشتقات الأحماض العضوية، إلا أنها تعطي تفاعلات مشابهة لذلك تعتبر من مشتقات الأحماض العضوية فهي تتحلل مائياً في وسط حامضي أو قاعدي لتعطي أحماض كربوكسيلية وأمونيا أو أمين. كذلك فهي تختزل بواسطة الهيدريد القوى LiAlH_4 لتعطي أمينات أولى، بينما الهيدريد الأضعف DIBAL يعطي الدهيدات.



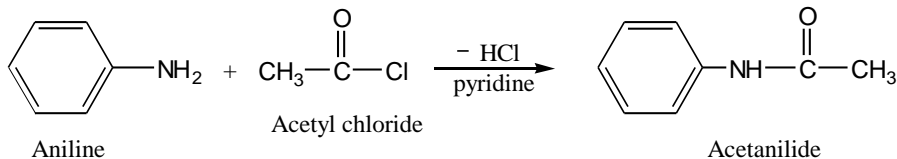
الامينات Amines

١- تفاعل الامينات مع هاليدات الكيل و هاليدات الأسيل.

غالبا ما تعطى هاليدات الكيل الأولى و الثانية مع الأمينات تفاعلات الأستبدال بينما تفاعل هاليدات الكيل الثالثة بالأزالة كما ذكر سابقا.

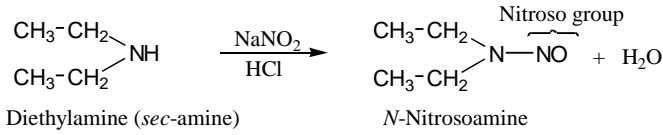
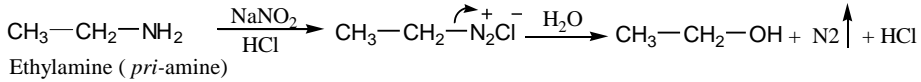


بينما تتفاعل الأمينات مع هاليدات الأسيل لتعطى أميدات.



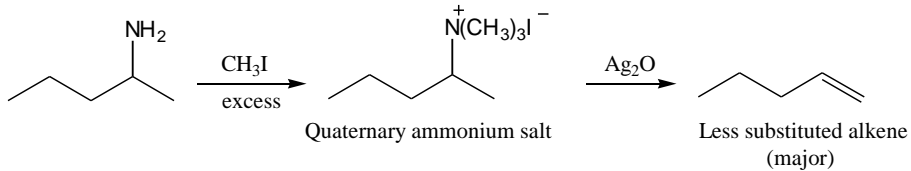
٢- تفاعل الامينات مع حامض النيتروز.

يتم تحضير حامض النيتروز فى دورق التفاعل *in situ* من تفاعل NaNO_2 مع HCl . يتفاعل حامض النيتروز مع الامينات الثلاثة وتختلف تبعا لذلك نواتج التفاعل وبالتالي يمكن أن يستخدم هذا التفاعل للتمييز بين الامينات الثلاثة. فتعطى الأمينات الأولى أملاح الديازونيوم وهى غير ثابتة حيث تفقد جزئى من غاز النيتروجين، ويلاحظ أن أملاح الديازونيوم للأمينات العطرية على قدر أعلى من الثبات (عند درجة حرارة أقل من الصفر) ولها أهمية تخليقية سيتم ذكرها فى باب المركبات العطرية. كما تعطى الأمينات الثانية مركبات النيتروز وأمين وهى مركبات مسرطنة و غير ذائبة فى الماء، بينما لاتتفاعل الأمينات الثالثة كما هو مبين فى التفاعلات التالية :



٣- تفاعل ازالة هوفمان Hofmann Elemination Reaction

يعامل الامين فى تفاعل هوفمان بكمية زائدة من أيودوميثان Iodomethane وبالتالي يتكون ملح أمونيوم رباعى الالكيل الذى يخضع لتفاعل ازالة بتسخينه مع اكسيد الفضة ليعطى الامين و الالكين الأقل استبدالاً (عكس تفاعلات الأزالة لهاليدات الكيل و الكحولات التى تخضع لقاعدة Saytseff rule) كما يوضحه المثال التالى.



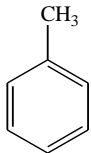
كيمياء المركبات العطرية

Chemistry of Aromatic Compounds

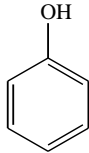
عادة ما تقسم المركبات العضوية الى مركبات اليقاتية وهى التى قد تم دراستها حتى الان ومركبات عطرية. وتشمل المركبات العطرية مجموعة كبيرة من المركبات يعتبر البنزين ومشتقاته من أكثر هذه المركبات انتشارا فى الطبيعة. ويستخلص البنزين من نواتج تقطير البترول وهو سائل عديم اللون ذو رائحة مميزة و يعتبر مذيب غير قطبى لا يذوب فى الماء، كما إنه مسبب لمرض السرطان Carcinogenic لذا يجب التعامل معه بحرص. وتنتشر المركبات المحتوية على حلقات البنزين فى كل من المملكةين النباتية والحيوانية مثل الفلافينات والفيتامينات التى يعمل بعضها كمرافقات انزيمية كذلك فى الهرمونات والاستيرويدات وبعض الاحماض الامينية مثل الفينيل الانين والتيروزين والتربتوفان. وسيتم التركيز فى هذا المقرر على بعض الخواص الطبيعية والكيميائية للبنزين ومشتقاته وخاصة تلك الخواص والتفاعلات التى تميز المركبات العطرية عن المركبات الاليفاتية.

قواعد تسمية المركبات البنزينية Nomenclature

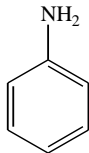
١- وافق الاتحاد الدولى للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC) على التسميات الشائعة لبعض المركبات البنزينية كما بالأمثلة التالية:



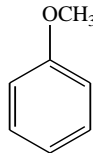
Toluene



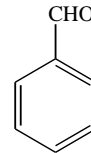
Phenol



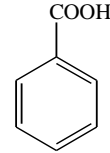
Aniline



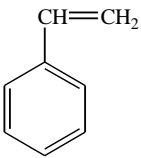
Anisole



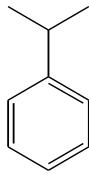
Benzaldehyde



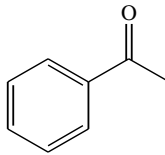
Benzoic Acid



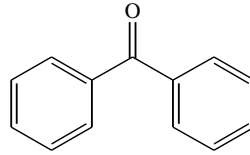
Styrene



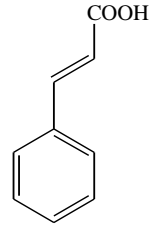
Cumene



Acetophenone

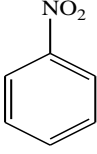


Benzophenone

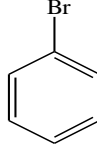


Cinnamic Acid

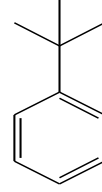
٢- فى حالة عدم وجود اسم شائع معترف به فانه يتم تسمية المجموعة الاستبدالية كاشتقاق للبنزين.



Nitrobenzene



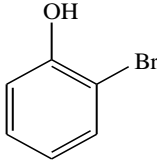
Bromobenzene



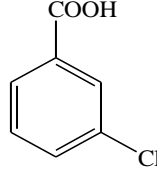
t-Butylbenzene

٣- فى حالة وجود مجموعتين استبداليتين يتم اضافة احدى المقاطع ortho, meta, para والتي غالبا تختصر الى (o-, m-, p-) لتوضيح ما اذا كانت العلاقة بين وضع المجموعتين الاستبداليتين 1,2 أو 1,3 أو 1,4 على الترتيب.

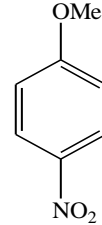
٤- اذا كان أحد الاستبدالات مرتبطة بأحد الاسماء الشائعة للمركبات السابق ذكرها فى بند (١) تستخدم فى التسمية مع اعتبار المجموعة الاخرى استبدال لهذا المركب.



o-Bromophenol

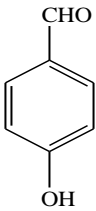


m-Chlorobenzoic Acid

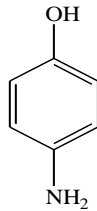


p-Nitroanisole

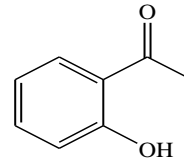
٥- اذا ارتبطت كلتا المجموعتين بلاسماء الشائعة السابق ذكرها فيستخدم الاسم الشائع للمركب الذى تذكر فيه المجموعة الداله فى نهايه الاسم (suffix) كمركب رئيسى بينما تعتبر المجموعة الداله الاخرى كاستبدال لهذا المركب .



p-Hydroxybenzaldehyde

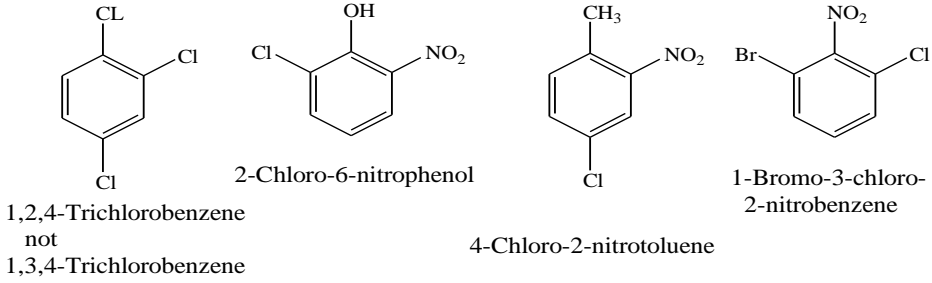


p-Aminophenol

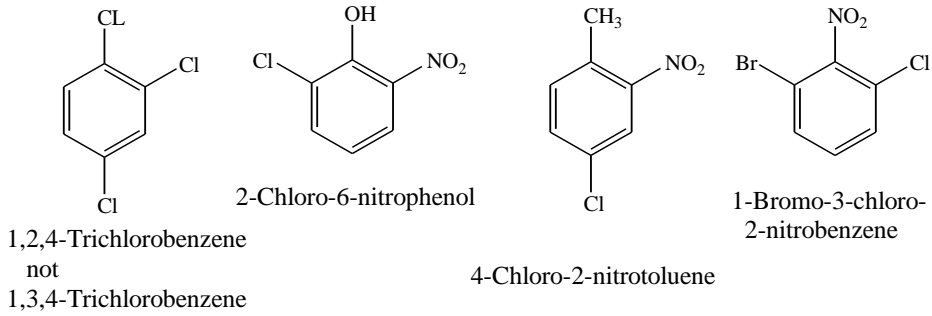


o-Hydroxyacetophenone

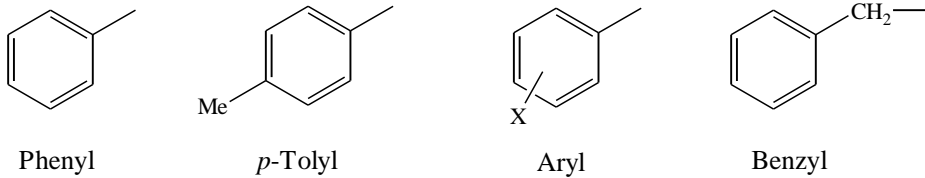
٦- في حالة المركبات البنزينية عديدة الاستبدال فلا بد من استخدام الترقيم من الجهة التي تعطى أرقام أصغر وفي حالة التساوي ترتب المجموعات أبجديا.



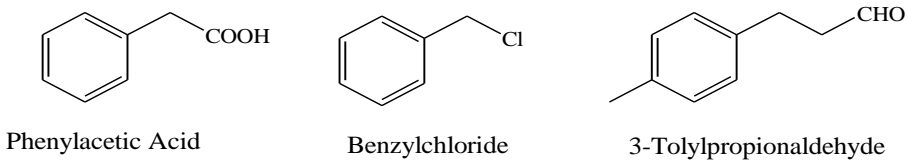
٧- في حالة المركبات البنزينية عديدة الاستبدال فلا بد من استخدام الترقيم من الجهة التي تعطى أرقام أصغر وفي حالة التساوي ترتب المجموعات أبجديا.



٨- في حالة عدم انطباق أى من القواعد السابقة يستخدم قواعد IUPAC التقليدية المستخدمة للمركبات الالفاتية. كما يمكن استخدام حلقة البنزين وبعض استبدالاتها كشقوق مثل شقوق الالكيل مثل:

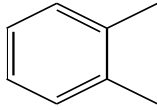


و من أمثله أستخدام هذه الشقوق في تسميه بعض المركبات العطرية:

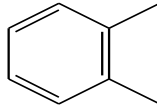


التأرجح في المركبات العطرية Resonance of aromatic compounds

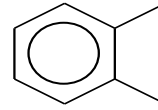
من أهم ما يميز المركبات العطرية عن المركبات الأليفاتية هي ظاهرة تأرجح الروابط الزوجية داخل الحلقة بصورة مستمرة. لذلك مركب مثل *o*-xylene يمكن كتابته بأي من الصور التالية:



(1)

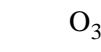
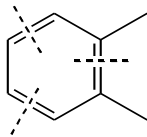


(2)

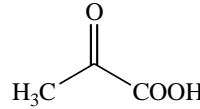


(3)

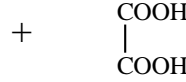
وقد أثبتت الخواص الطبيعية والكيميائية لمركبات البنزين ذلك التأرجح فقد وجد أن طول الرابطة بين كل نرتين كربون داخل الحلقة متساوى (1.40 Å) وهو وسط بين طول الرابطة الفردية (1.54 Å) والرابطة الزوجية التقليدية في المركبات الأليفاتية (1.33 Å) كما أن الستة زوايا bond angle داخل الحلقة متساوى (120°) مما يثبت عدم ثبات تلك الروابط داخل الحلقة. فإذا فرض خطأ ثبات الروابط الزوجية لكانت حلقة البنزين تحتوي على ثلاثة روابط فردية أطول من الروابط الفردية داخل الحلقة. كذلك لكان مركب *o*-xylene عبارة عن مركبين لهم التركيب الكيميائي 1، 2 السابق ذكرهم ولأعطى كل منهم نواتج مختلفة عند أكسدته بواسطة الأوزون O₃



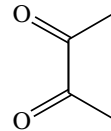
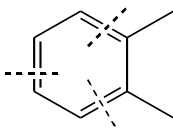
2



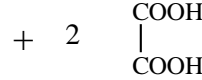
Pyrovic Acid



Oxalic Acid



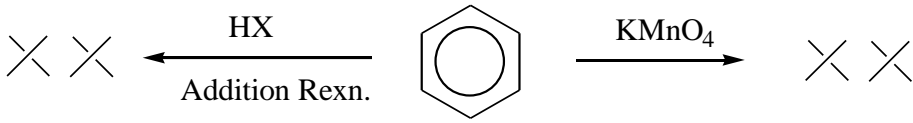
Buta-2,3-dione



Oxalic Acid

ولكن الواقع أنه عند أكسدة *o*-xylene بواسطة الأوزون فإنه أعطى كل النواتج السابقة مما يدل على وجود *o*-xylene في كلتا الصورتين نتيجة عملية التأرجح .resonance

كما وجد أن عملية التآرجح تؤدي الى ثبات *stabilization* أى انخفاض طاقة حلقة البنزين، لذلك فالروابط الزوجية فى حلقة البنزين لا يحدث لها تفاعلات الاضافة المعروفة مع الروابط الزوجية فى مركبات الالكين . كما أن البنزين لايتأكسد بواسطة محلول برمنجنات البوتاسيوم (اختبار باير). كذلك فان عملية هدرجة *Hydrogenation* (تفاعل الروابط الزوجية مع H_2) فى مركبات الالكين تتم عند درجة حرارة الغرفة بينما هدرجة البنزين ومشتقاته تحتاج الى حرارة وضغط مرتفع وذلك لحاجة التفاعل الى طاقة تنشيط أعلى.

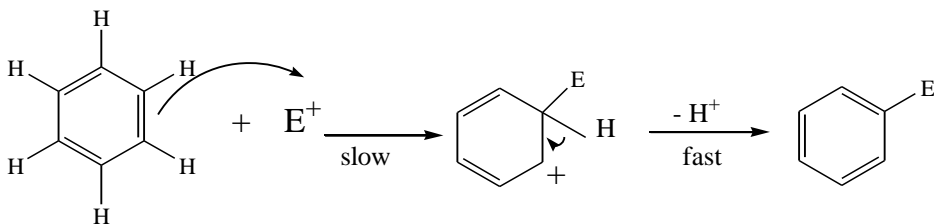


تفاعلات المركبات البنزينية Reactions of benzene compounds

رغم أن المركبات البنزينية لاتعطى تفاعلات الاضافة الخاصة بالروابط الزوجية الا أن مركبات البنزين أبعد ما يكون عن أن تكون مركبات خاملة، بل على العكس فانها تعطى كثير من التفاعلات المميزة والمتنوعة نورد بعضها فيما يلى.

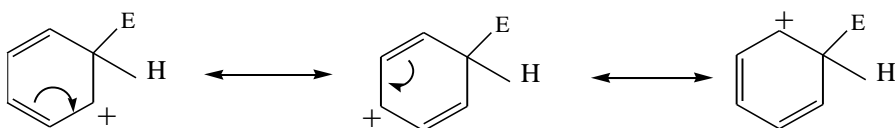
الاستبدال الالكتروفيلى للمركبات العطرية Electrophilic substitution

على الرغم من أن الالكترونات المكونة للروابط الزوجية π - electrons بحلقة البنزين على قدر من الثبات *stabilized* نتيجة عملية التآرجح *resonance* الا أن هذه الالكترونات لازالت تجعل من البنزين أو مشتقاته له خواص نيوكليوفيليه وان كانت بدرجة أقل من مثيلتها فى مركبات الالكين. لذلك تتفاعل المركبات العطرية مع كثير من الجواهر الكشافة الالكتروفيليه القوية بالاستبدال. وغالبا ما يتم ذلك على خطوتين يتفاعل فى الخطوة الاولى الالكتروفيل E^+ مع الروابط الزوجية التى تكسر ويتكون رابطة فردية بين الالكتروفيل E^+ واحدى ذرتى كربون الرابطة الزوجية لذلك يسمى هذا المركب الوسطى معقد سيجما σ - complex الذى يحمل شحنة موجبة، وبما أن حلقة البنزين فى هذه الحالة تحمل شحنة موجبة فتسمى *benzonium ion*. بينما فى الخطوة الثانية يفقد المركب الوسطى (*intermediate*) بروتون ويتكون رابطة زوجية لتعود الحلقة العطرية مرة أخرى.



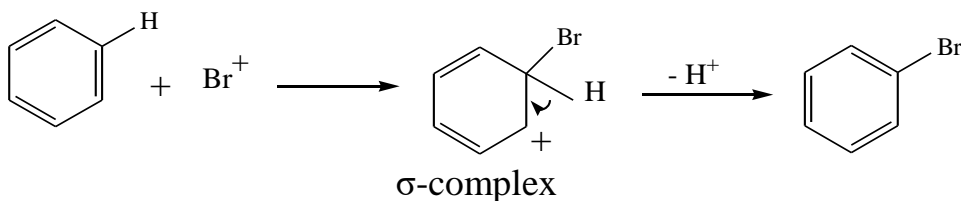
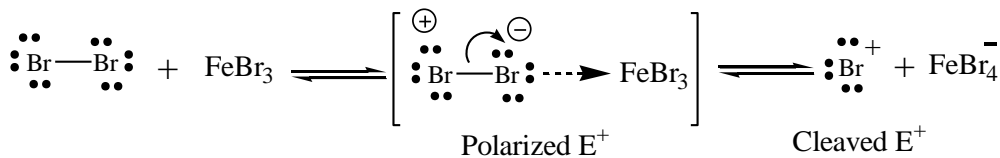
σ -Complex (Benzenonium ion)

ويعتبر المركب الوسطى σ -complex على قدر من الثبات النسبي نظرا لتأرجح الشحنة الموجبة على ثلاثة ذرات كربون.

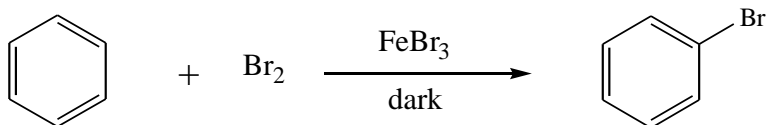


(أ) تفاعلات الهلجنة Halogenation

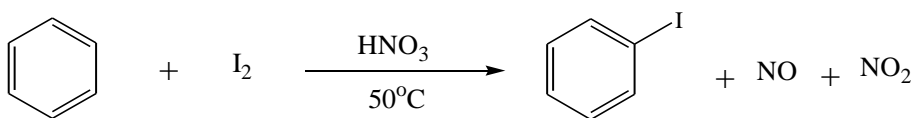
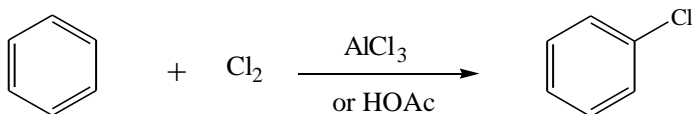
تفاعلات الهلجنة Halogenation هي التي يتم فيها استبدال ذرة هيدروجين على الحلقة العطرية بذرة هالوجين (F, Cl, Br, I). عند إضافة العامل المساعد بروميد الحديد الذي يعمل كحامض (Lewis acid) إلى البروم فإنه يجذب الإلكترونات من إحدى ذرتي جزئ البروم Br_2 التي تقوم بدورها بسحب الإلكترونات من الذرة الثانية وبالتالي يتكون شبه شحنة سالبة على إحدى ذرتي جزئ البروم وأخرى موجبة على ذرة البروم الأخرى وهو ما يسمى بالاستقطاب polarization. وبالتالي تكون ذرة البروم التي تحمل شبه شحنة موجبة هي الإلكترونوفيل E^+ الذي يهاجم حلقة البنزين وقد تنفصل ذرة البروم لتحمل شحنة موجبة كما هو موضح بالمعادلة:



ويكون التفاعل النهائي:

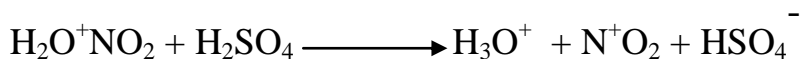
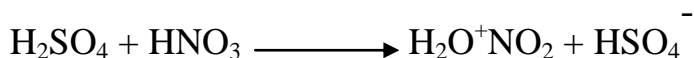


كما يعطى كل من I_2 , Cl_2 نفس التفاعل:

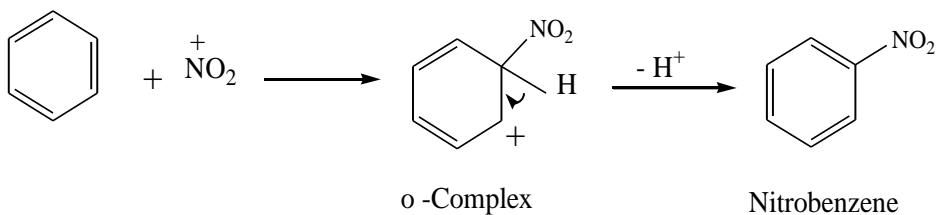


ب- التفاعل مع حامض النيتريك Nitration

ينتج الالكتروفيل E^+ في هذا التفاعل من تفاعل حامض النيتريك مع حامض الكبريتيك المركز

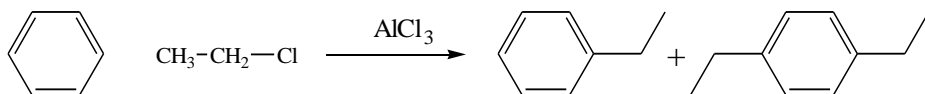


والالكتروفيل الناتج هو أيون النيترونيوم Nitronium وهو الكتروفيل قوى تحمل ذرة النيتروجين فيه الشحنة الموجبة كما هو موضح:



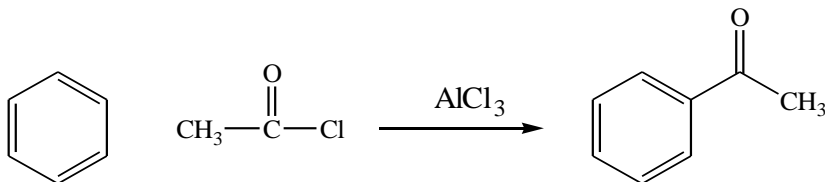
ج- تفاعل Friedel-Crafts Alkylation

يتم بواسطة هذا التفاعل ادخال مجموعات الكيل (R) على حلقة البنزين وذلك باضافة هاليدات الكيل (R-X) الى المركب العطري في وجود Lewis acid كعامل مساعد مثل $AlCl_3$, $FeBr_3$.



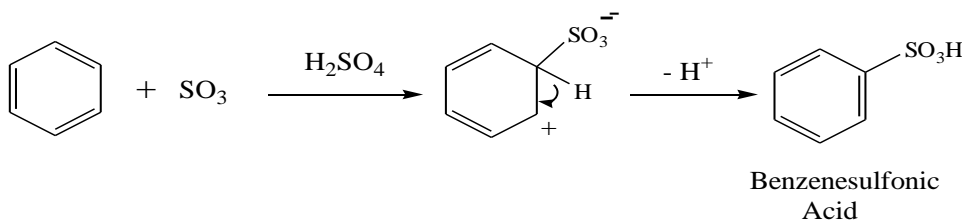
د- تفاعلات Acylation

و هو تفاعل مشابه لتفاعل Alkylation ولكن بأستبدال مجموعة اسيل (R- CO-) بدلا من مجموعة الكيل (R) على الحلقة العطرية وذلك باضافة الاسيل كلوريد في وجود عامل مساعد Lewis acid. وترجع أهمية هذا التفاعل الى أنه يلافى التفاعلات الجانبية لتفاعلات Alkylation. كما يلاحظ أن عملية ال- acylation لا تتم في وجود أى من المجموعات الساحبة للألكترونات التى تثبط من نشاط حلقة البنزين تجاه تفاعلات الأستبدال الألكتروفيلى (المجموعات المجهة للوضع m).



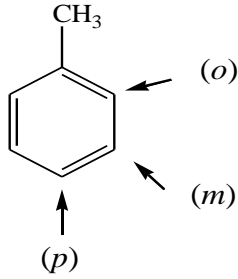
هـ تفاعل Sulfonation

عملية sulfonation هى أضافه مجموعه سلفونيل لحلقة البنزين بواسطة حامض الكبريتيك المدخن Fuming sulfuric Acid ($H_2SO_4 + SO_3$) ليعطى بنزين سلفونيك أسيد.

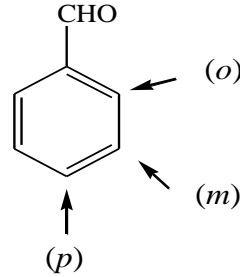


قواعد التوجيه Orientation rules

فى الجزء السابق تم دراسة تفاعلات الاستبدال الالكتروفيليه المختلفه للمركبات العطرية والتي يكون من نتيجتها ادخال مجموعات مختلفه مثل Cl , Br , NO_2 , R- , R-CO- على حلقة البنزين. ولكن السؤال الذى قد يطرح بعد ذلك هو فى أى موضع يمكن أن تدخل هذه المجموعات على حلقة البنزين فى حالة استخدام مركب عطري يحتوى أصلا على أحد المجموعات الاستبدالية. فى حالة اجراء أى تفاعل استبدال على مركب التولوين أو البنزالدهيد فانه فى كل حالة هناك ثلاثة احتمالات لدخول المجموعة الجديدة فى الوضع o , m , p نسبيا للمجموعة الاستبدالية الاصلية.



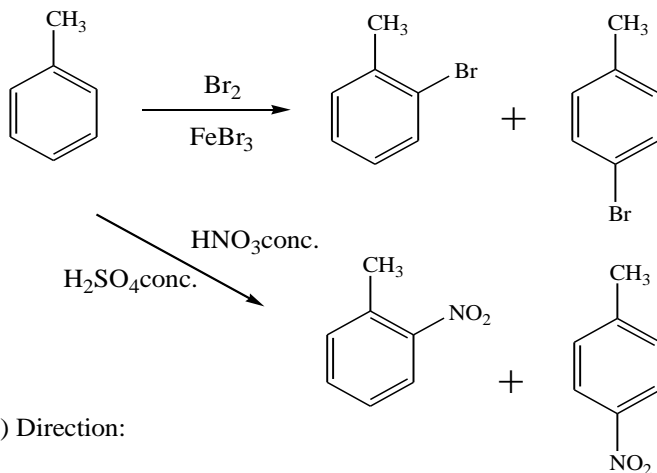
Toluene



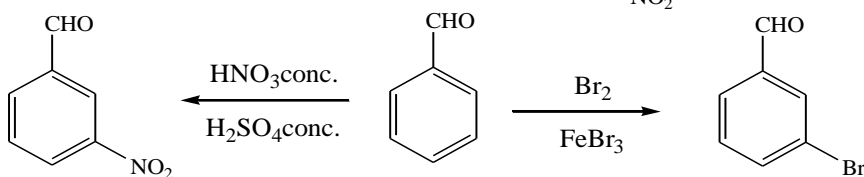
Benzaldehyde

وقد وجد أنه عند اجراء أى من التفاعلات الاستبدالية السابق ذكرها على التولوين فان المجموعة الجديدة تدخل فى الوضع (o) أو (p) بينما عند اجراء أى من هذه التفاعلات على مركب البنزالدهيد فان المركب الرئيسى الناتج من التفاعل يحتوى على المجموعة الجديدة فى الوضع (m) بالنسبة لمجموعة الالدهيد مما يدل على أن العامل المؤثر على توجيه المجموعة الاستبدالية الجديدة هو نوعية المجموعة الاستبدالية الاولى على حلقة البنزين وليست طبيعة المجموعة الجديدة.

(*o, p*) Direction:

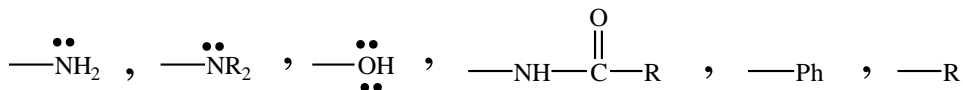


(*m*) Direction:



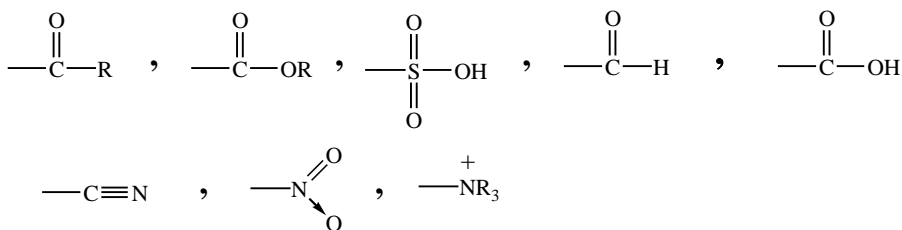
لذلك يمكن تقسيم المجموعات الاستبدالية التي قد توجد على حلقة البنزين الى قسمين رئيسيين:

(١) مجموعات توجه المجموعة الجديدة للوضع (*o*) or (*p*) ويلاحظ أن الذرة المرتبطة بالحلقة العطرية في هذه المجموعات مشبعة (لا تشترك في أي من الروابط الزوجية أو الثلاثية). وأمثلة هذه المجموعة الهاليدات F, Cl, Br بالإضافة للمجموعات التالية:



(٢) مجموعات توجه المجموعة الجديدة للوضع (*m*) *m*-Director groups

ويلاحظ في معظم أفراد هذه المجموعات الدالة أن الذرة المرتبطة بالحلقة العطرية تكون غير مشبعة (مشاركة في رابطة زوجية أو ثلاثية) مما يجعلها تحمل شحنة أو شبه شحنة موجبة وبالتالي تكون مجموعة ساحبة للإلكترونات من الحلقة ومن أمثلة هذه المجموعات:



أضافة مجموعة ثالثة.

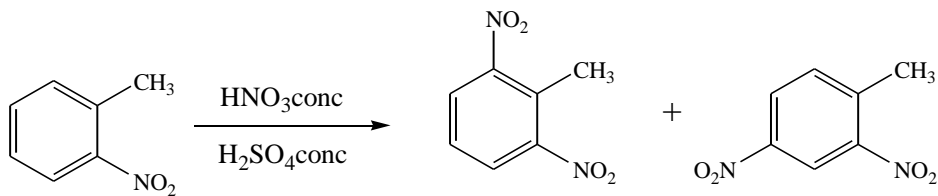
فى حالة اجراء تفاعل استبدال الكتروفيلى على حلقة بنزين تحمل مجموعتين فانه غالبا ما يتكون مخلوط من أكثر من ناتج ولتسهيل معرفة الناتج الرئيسى يمكن تقسيم المجموعات الاستبدالية على الحلقة الى ما يلى:

١- مجموعات منشطة للحلقة قوية وموجهة (*o, p*) مثل مجموعات OR, NR_2 .

٢- مجموعات الالكيل والهالوجينات.

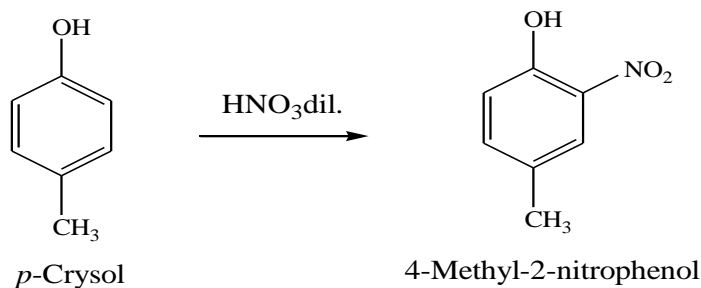
٣- المجموعات الغير منشطة للحلقة وموجهة للوضع (*m*) ولتحديد وضع المجموعة الالكتروفيلية E^+ الجديدة يتبع القواعد التالية:

١- اذا كانت المجموعتان الاستبداليتان على الحلقة كلاهما يوجه المجموعة الجديدة الى نفس الموضع فانه يكون الوضع المتوقع لناتج التفاعل.



o-Nitrotoluene

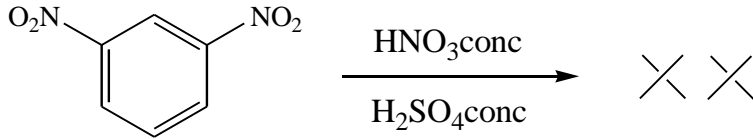
٢- اذا كانت المجموعتان الاستبداليتان يتبعان مجموعتين مختلفتين، فان المجموعة الاستبدالية الاكثر تنشيطا للحلقة يكون لها التأثير الاكبر.



p-Cresol

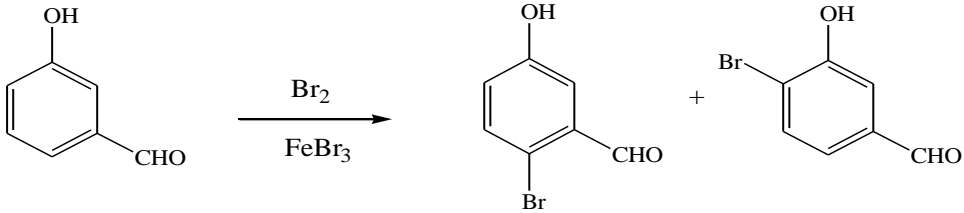
4-Methyl-2-nitrophenol

٣- اذا كانت المجموعتان الاستبداليتان يتبعان نفس القسم وكل منهما توجه الـ E^+ لوضع مختلف فانه ينتج مخلوط يصعب التنبؤ به. وفي حالة أن تكون المجموعتان تتبع قسم المجموعات المثبطة لنشاط الحلقة العطرية (القسم الثالث) فانه غالبا مايصعب اجراء الاستبدال الثالث نظرا للتثبيط الشديد الناتج من الحلقة.



Dinitrobenzene

٤- في حالة وجود المجموعتان الاستبداليتان في الوضع (*m*) فانه غالبا مايصعب دخول المجموعة الثالثة بينهم ويفضل أى وضع توجيهه آخر.



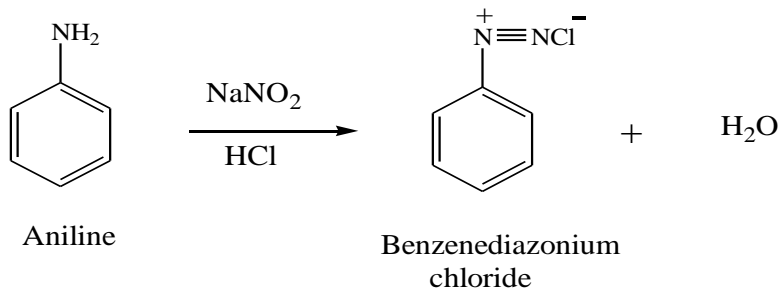
m-Hydroxybenzaldehyde

بعض التفاعلات العطرية المتنوعة.

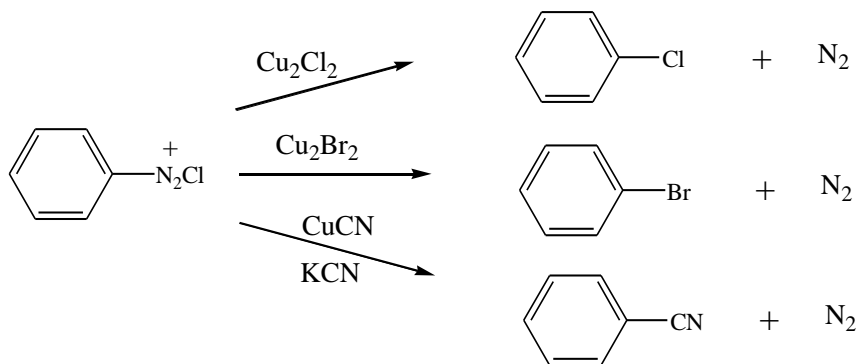
١ - التفاعلات الاستبدالية النيوكليوفيلية على الحلقة العطرية

Aromatic Nucleophilic Substitution Reactions

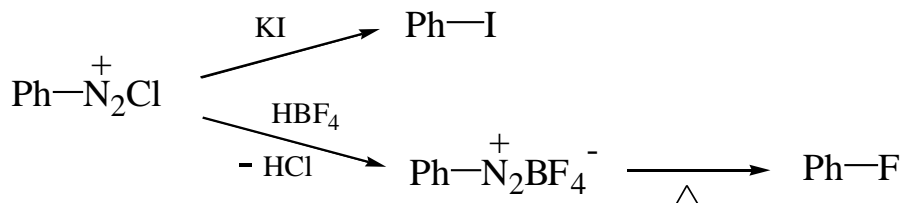
غالبا لاتعطى هاليدات الكيل العطرية التفاعلات الاستبدالية النيوكليوفيلية الا تحت ظروف شديدة من الضغط ودرجة الحرارة ووجود مجموعات ساحبة للإلكترونات قوية، ويرجع ذلك الى قوة الرابطة الفردية الناتجة من مدار sp^2 . ومن أهم التفاعلات الاستبدالية النيوكليوفيلية على الحلقة العطرية تفاعلات أملاح الديازونيوم Benzenediazonium salt التي يتم تحضيرها من تفاعل الانيلين مع حامض النيتروز Nitrous acid (HNO_2) الذي ينتج من تفاعل أملاح النيتريت مع حامض الهيدروكلوريك.



وتعتبر أملاح الديازونيوم نشطة جدا في تفاعلاتها الاستبدالية مع عديد من النيوكليوفيل (Nu^-) نظرا لأن جزئ النيتروجين N_2 يعتبر مجموعة مغادرة جيدة *Good leaving group*. وتتفاعل أملاح الديازونيوم مع املاح الهاليدات F^- , I^- , Cl^- , Br^- , I^- وأملاح السيانيد (CN^-) ويعطى تفاعلها مع أملاح F^- , I^- , CN^- فلوريد أو يوديد أو سيانيد البنزين التي لايمكن الحصول عليهم مباشرة من التفاعلات الاستبدالية الالكتروفيلية السابق دراستها.

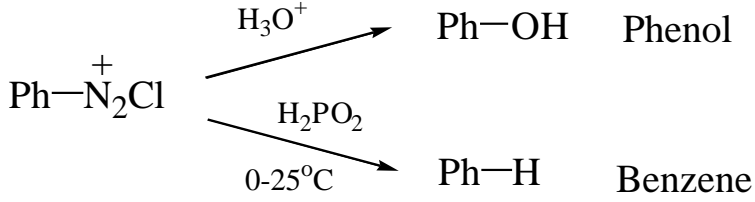


كما تتفاعل أملاح الديازونيوم مع يوديد البوتاسيوم KI و حامض fluoroboric acid (HBF_4) كمصدر لأيونات اليوديد والفلوريد .



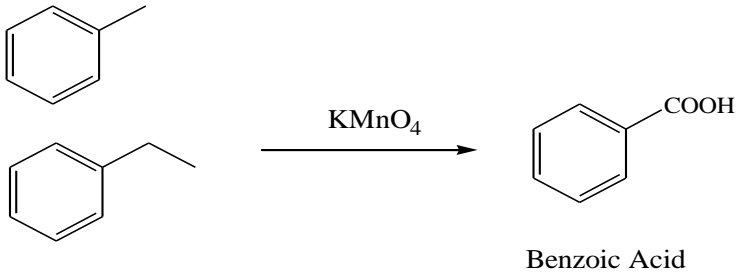
ومن أهمية هذه التفاعلات أيضا اضافة مجموعة هيدروكسيل للحلقة لتحضير الفينولات وذلك بتسخين أملاح الديازونيوم في وسط حامضى كذلك يستخدم تحويل

الانيلينات الى أملاح الديازونيوم فى نزع مجموعات الامين من الحلقة العطرية
 بالتفاعل مع حامض Hypophosphorus acid



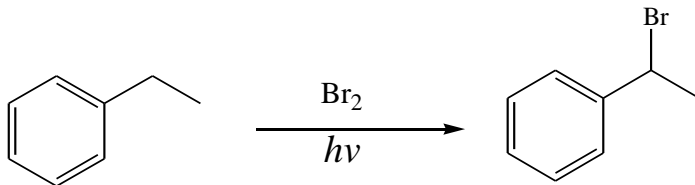
٢- أكسدة سلسلة الالكيل على الحلقة العطرية.

من أهم ما يميز المركبات العطرية هى أن ذرة الكربون المتصلة مباشرة بالحلقة
 Benzylic carbon عندما تحمل شحنة موجبة Carbonium أو شحنة سالبة
 Carbonion أو شق حر Free radical فانها تكون على درجة عالية من
 الثبات نظرا للتأرجح resonance كما ذكر سابقا فى بعض التفاعلات. لذلك
 يسهل أكسدة أى سلسلة الكيل على حلقة البنزين بواسطة KMnO_4 (تفاعل باير)
 مكونا مجموعة كربوكسيل. ويلاحظ أن البنزين نفسه لايعطى هذا الاختبار نظرا
 للثبات الناتج من تأرجح الروابط الزوجية كما ذكر سابقا.



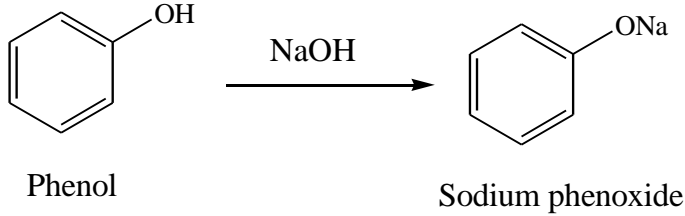
٣- تفاعل السلسلة الجانبية مع الهالوجين.

يختلف هذا التفاعل عن تفاعل الهالوجين كالكترول فيل مع الحلقة لان الهالوجين هنا
 يضاف على ذرة الكربون المتصلة بالحلقة من خلال تفاعلات الشق الحر Free
 radicals ولا يحتاج هذا التفاعل عامل مساعد ويتم فى الضوء.



٤- تفاعلات خاصة بالفينولات.

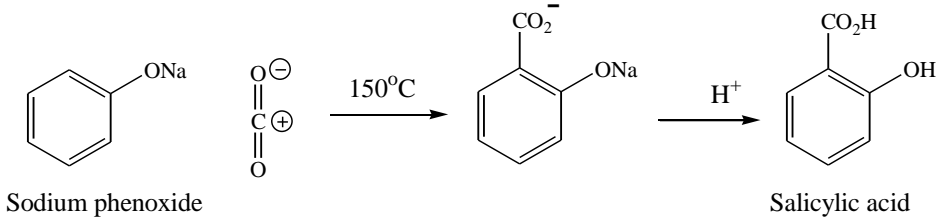
نظرا لان حلقة البنزين مجموعة ساحبة للالكترونات (e.w.g.) فانه يسهل لمجموعة الهيدروكسيل الفينولية (-OH) أن تفقد البروتون في وسط قلوى قوى من NaOH معطيا أيون الفينوكسيد.



كذلك نظرا لأن مجموعة الهيدروكسيل من المجموعات المنشطة القوية Strong activator لحلقة البنزين مما يجعلها تعطى بسهولة تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية حتى مع الكتروفيل ضعيف مثل CO_2 , CCl_2 : كما هو موضح بالأمثلة التالية:

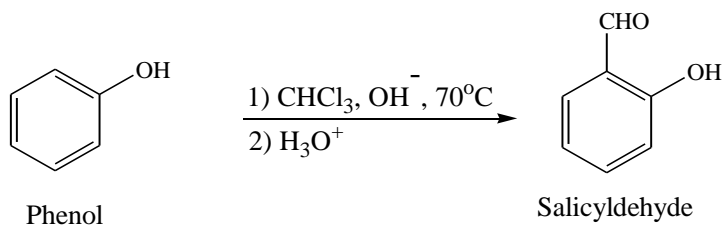
أ- تفاعل Kolbe

يتفاعل فينوكسيد الصوديوم مع CO_2 لينتج سالييلات الصوديوم بعد اضافة مجموعة كربوكسيل في الوضع ortho



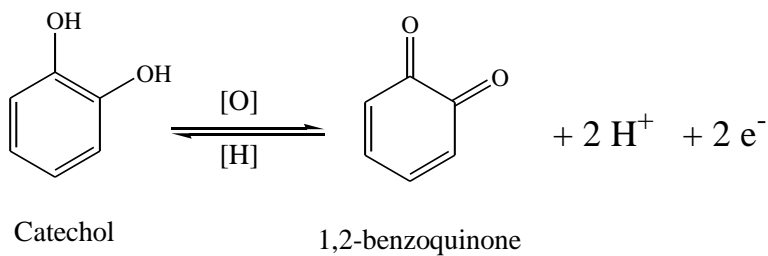
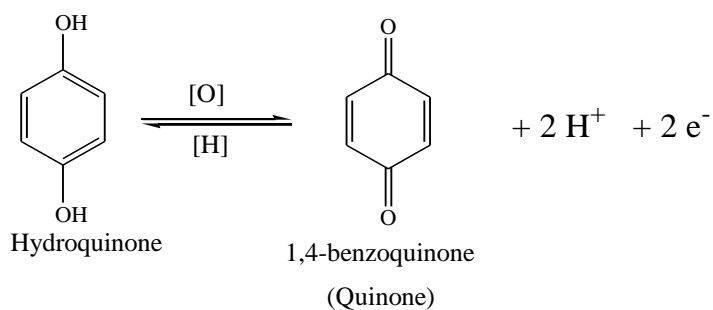
ب- تفاعل Reimer-Tiemann

عند اضافة وسط قلوى الى الكلوروفورم CHCl_3 يتم نزع البروتون ثم فقد أيون الكلوريد مكونا مادة الداى كلوروكاربين CCl_2 : التى بها ذرة كربون تحمل ستة الكترونات فقط أى يمكن أن تعتبر الكتروفيل يهاجم حلقة البنزين للفينول فى الوضع ortho مكونا بعد التحليل المائى الساليسالدهيد.



ج- أكسدة الفينولات.

الفينول نفسه مقاوم للأكسدة بينما يمكن أن تتأكسد بسهولة الهيدروكينون والكاتيكول بواسطة أيونات الفضة أو الحديديك إلى مركبات الـ Quinones.



نقاط هامة

* المجموعات الساحبة للإلكترونات (e.w.g.) لها قدرة أعلى من ذرة الهيدروجين على جذب الزوج الإلكتروني الداخل في رابطة إلكترونية إليها مثل مجموعات (NO₂, CN, COOH, CHO, COR)، بينما المجموعات المعطية للإلكترونات (e.d.g.) لها قدرة أقل من ذرة الهيدروجين مثل مجاميع الكيل (R).

* النيوكليوفيلات (Nu:) هي مواد تحمل على الأقل زوج الكتروني غير مرتبط (غير مشارك في أي رابطة) وقد تحمل شحنة سالبة كما تسمى Lewis base لقدرتها على إعطاء الكترونات، وفيما يلي بعض النيوكليوفيلات مرتبة تبعا لقوتها:
R-S⁻ > NH₂⁻ > R₃P: > R-SH > :CN⁻ > I⁻ > R₂NH > OR⁻ > OH⁻ > Br⁻ > Cl⁻ > R-COO⁻ > R-OH > H₂O.

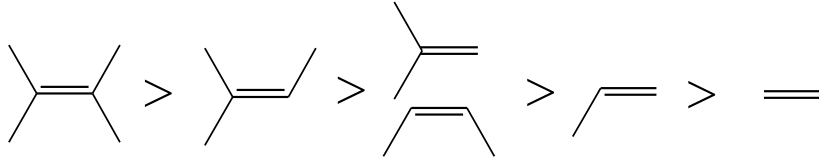
بينما الألكتروفيلات (E) بها مدار غير مكتمل بالإلكترونات وبالتالي فهي محبة أو لها قدرة على جذب الألكترونات لذلك تسمى أيضا Lewis acid وغالبا ما تحمل شحنة موجبة مثل H⁺ والشقوق الحرة وأيون الكربونيوم.

* المجموعات المغادرة (Leaving Groups (LG) هي ذرة أو مجموعة تحتوي على ذرة ذو كهروسالبية مرتفعة يمكن أن تسحب الزوج الإلكتروني المرتبط بذرة الكربون وتغادر ليحل محلها نيوكليوفيل (Nu:) الذي يهاجم ذرة الكربون ويرتبط بها.

* ذرة الكربون غير المتماثلة Asymmetric or chiral carbon atom هي التي تحمل أربعة مجموعات مختلفة.

* كل من المشابهات الضوئية Enantiomers صورة في المرآة للآخر، إحداهما يحرف الضوء المستقطب جهة اليمين (+) بينما يحرف الآخر الضوء المستقطب بنفس الدرجة ولكن في اتجاه اليسار (-). كما يسمى أحد المشابهين (D) وهو الذي تحمل فيه ذرة الكربون غير المتماثلة المجموعة الدالة جهة اليمين بينما صورته في المرآة تسمى (L).

* قاعدة Saytseff: في تفاعلات الأزالة يكون الناتج الرئيسي هو الكين الذي تحمل فيه ذرتي الكربون المشاركتين في الرابطة الزوجية أكبر عدد من مجموعات الكيل حيث أن الرابطة الزوجية الأكثر استبدالاً هي الأكثر ثباتاً، كما أن المشابه *Trans* أكثر ثباتاً من المشابه *Cis*. ويمكن ترتيب درجة ثبات الروابط الزوجية كما يلي:

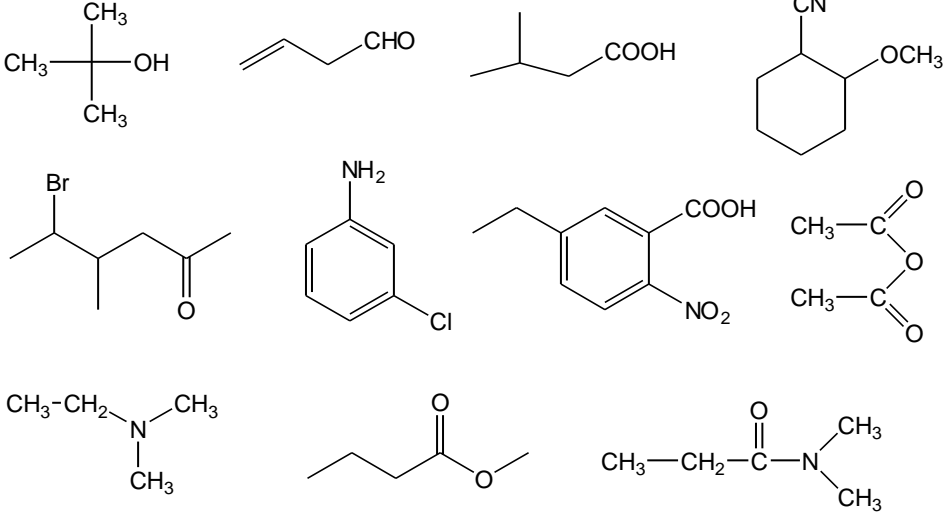


* قاعدة ماركونيكوف Markonikov: في تفاعلات الأضافة على رابطة زوجية تحمل كل ذرة كربون مشاركة في الرابطة الزوجية عدد مختلف من ذرات الهيدروجين، فإن الألكتروفيل أو البروتون يهاجم ذرة الكربون التي تحمل عدد أكبر من ذرات الهيدروجين.

* قواعد التوجيه في المركبات العطرية (صفحات).

أسئلة وتمارين

١- أكتب الأسماء العلمية والأسماء الشائعة (إن وجدت) للمركبات التالية:

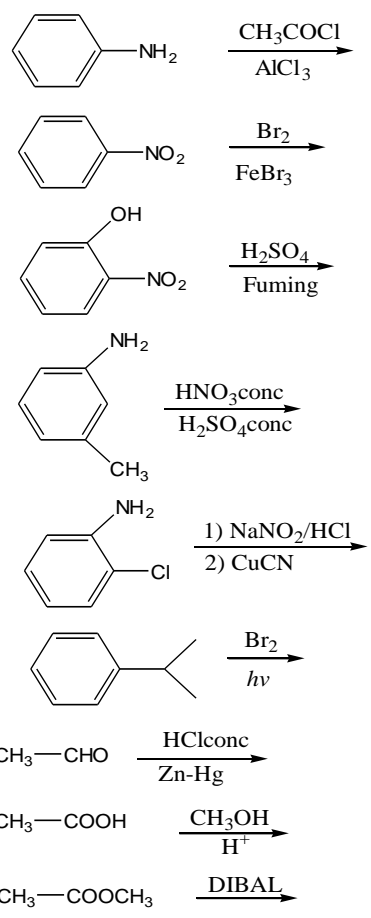
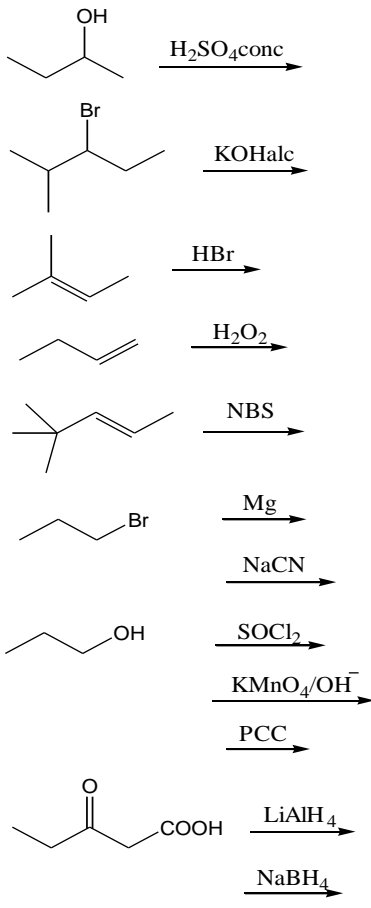


٢- أكتب رموز المركبات التالية:

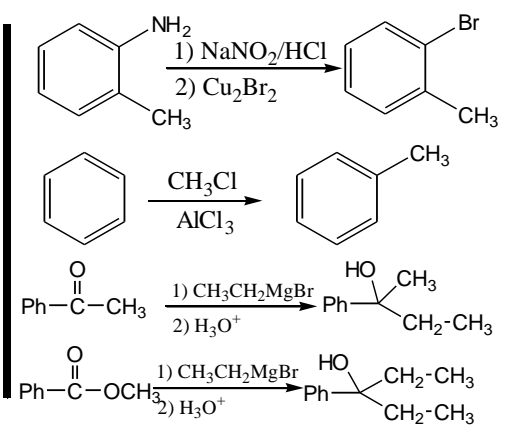
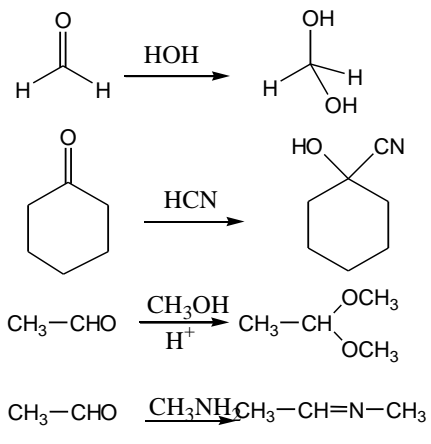
Isopropyl acetate, *t*-Butyl ethyl amine, *o*-Methoxy aniline, 1-Amino 3-chlorocyclopentane, 3-cyanocyclohexanone, Ethyl benzoate, Benzoyl bromide, 5-methyl 4-nitro 3-hexanol.

٣- أكتب المشابهات الفراغية لمركب 2-bromo 3-chlorobutane

٤- أكمل المعادلات التالية:



٥- وضح بالمعادلات ميكانيكية التفاعلات التالية:



الباب الثالث

Biochemistry الكيمياء الحيوية

Carbohydrate الكربوهيدرات

* تعتبر المواد الكربوهيدراتية هي المصدر الرئيسي والمباشر للطاقة في الخلية الحية.

* تتكون المواد الكربوهيدراتية من عناصر الكربون والهيدروجين والأكسجين.

* وحدة تكوين المواد الكربوهيدراتية هي السكريات الأحادية ذات التركيب العام $(CH_2O)_n$ حيث n تساوى غالبا ٥ أو ٦.

* تنقسم المواد الكربوهيدراتية إلى الأقسام التالية:

١- السكريات الأحادية (Monosaccharides) ورمزها العام كما ذكر $(CH_2O)_n$.

٢- السكريات الثنائية (Disaccharides) وهي تتكون من وحدتين من السكريات الأحادية مرتبطين برابطة جليكوزيدية Glcoside bond.

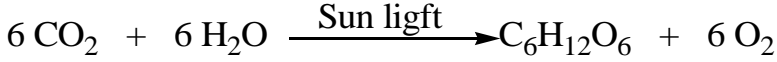
٣- السكريات العديدة (Polysaccharides) وهي تتكون من ارتباط العديد من السكريات الأحادية قد تصل لأكثر من مليون وحدة.

السكريات الأحادية Monosaccharides

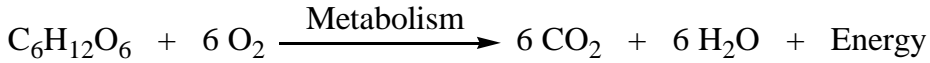
* يعتبر سكر الجلوكوز أكثر السكريات الأحادية انتشارا في الخلايا الحية، كما أنه يدخل في تركيب معظم السكريات الثنائية المتعددة.

* يعتبر الجلوكوز المسئول الأول عن إنتاج الطاقة في الخلايا الحية اللازمة لنشاط الكائن الحي وذلك من خلال العديد من التفاعلات الحيوية مثل دورة كريس Crib Cycle كما ينتج ثاني أكسيد الكربون CO_2 والماء H_2O . ويتخلص الكائن الحي من CO_2 أثناء عملية النفس. ويتم تخزين الزيادة من الجلوكوز في الحيوانات الثديية داخل الكبد في صورة جليكوجين (سكر عديد) كما يمكن أن يتحول إلى دهون، بينما تؤدي زيادته بنسبة كبيرة إلى مرض السكر Diabetes. ويتم تخزين الجلوكوز في الخلايا النباتية في صورة النشا (سكر عديد).

* يتم تخليق الجلوكوز في النبات من ثاني أكسيد الكربون والماء بواسطة بعض الأنزيمات وفي وجود الضوء فيما يعرف بعملية التمثيل الضوئي Photosynthesis وذلك تبعا للمعادلة العامة التالية:



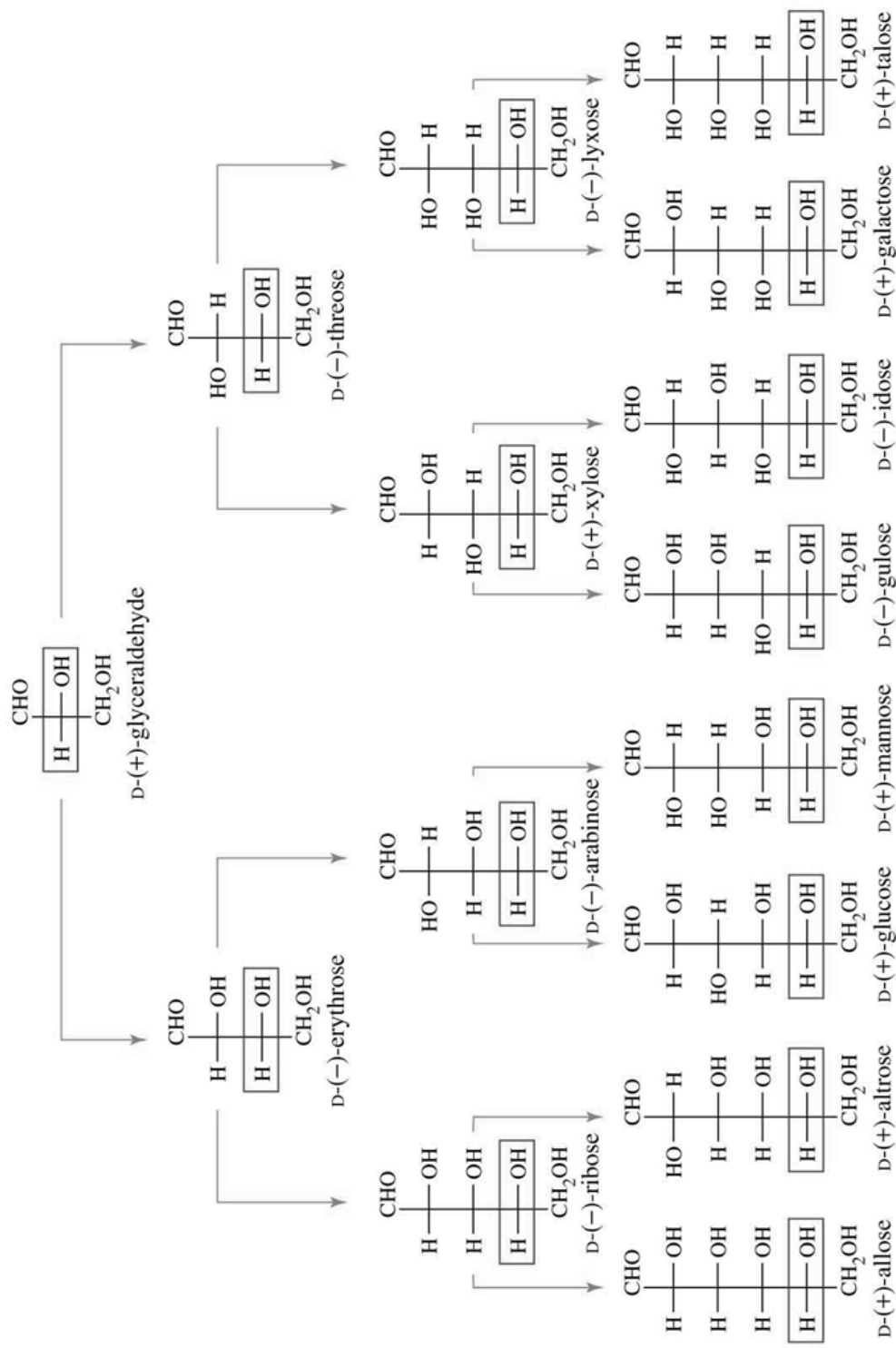
بينما يتأكسد الجلوكوز في الخلايا الحية أثناء عملية التمثيل الغذائي Metabolism إلى H_2O , CO_2 كما ذكر سابقا لإنتاج الطاقة تبعا للمعادلة العامة التالية:

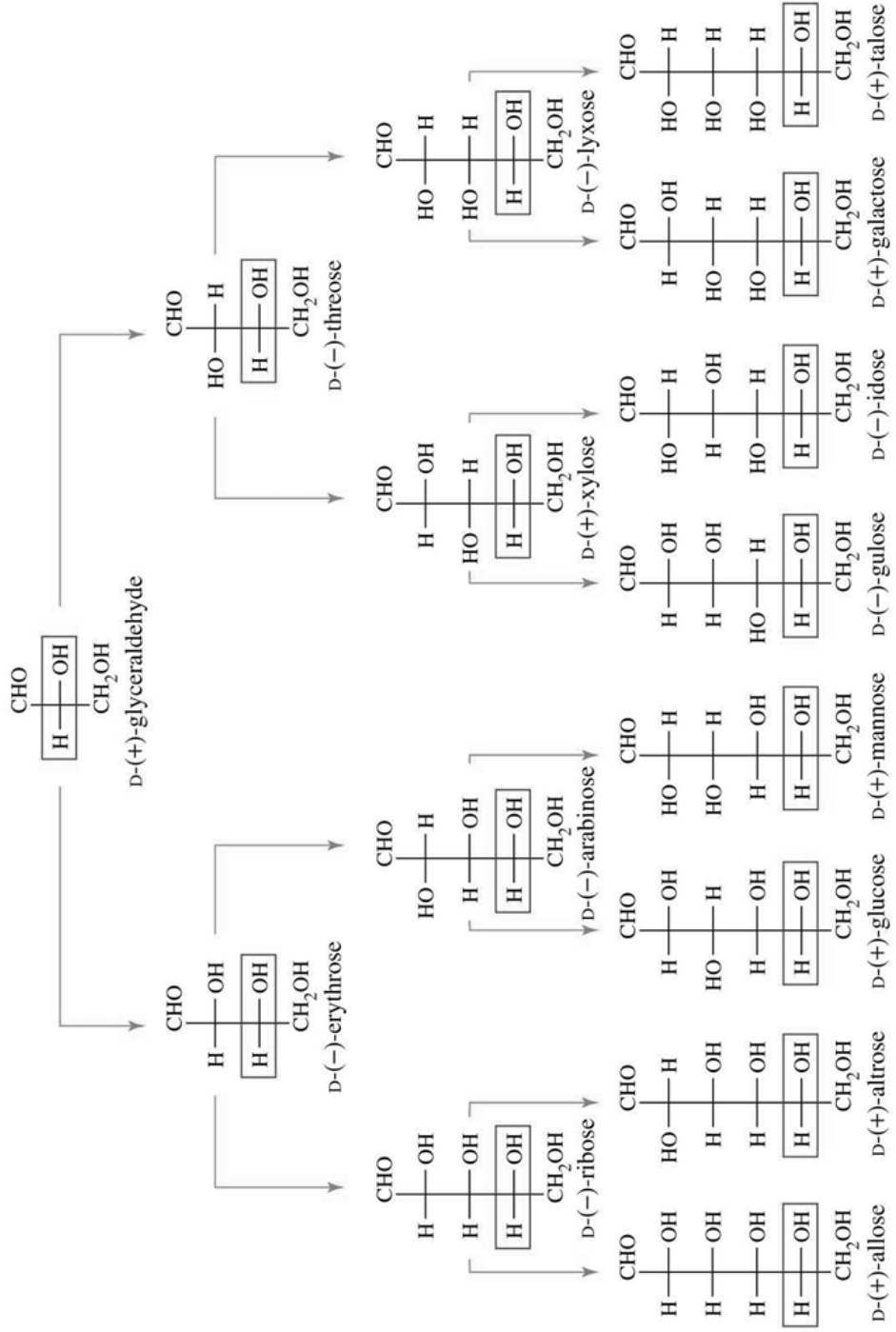


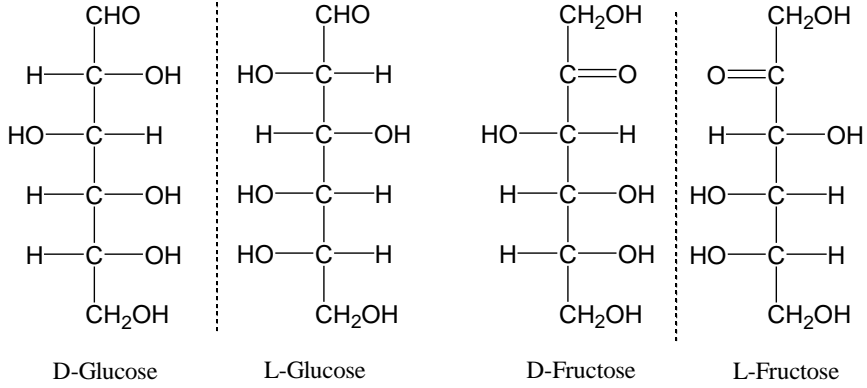
ويمكن ملاحظة من التفاعلين السابقين أن عملية التمثيل الغذائي (أكسدة الجلوكوز في الخلايا لإنتاج الطاقة) هي عكس عملية التمثيل الضوئي في النبات.

تقسيم والتركيب الكيميائي للسكريات الأحادية.

للسكريات الأحادية التركيب العام $(\text{CH}_2\text{O})_n$ حيث أن عدد ذرات الكربون (n) من ٣ إلى ٦. وتدخل إحدى ذرات الكربون في الجزيء في مجموعة الدهيد (ويسمى سكر ألدهيدي Aldoses) أو مجموعة كيتون (ويسمى سكر كيتوني Ketoses). كما تحمل ذرات الكربون الأخرى بالجزيء مجموعات هيدروكسيل (OH). ويوضح الشكلين التاليين السكريات الالدهيدية و الكيتونية من ٣ - ٦ ذرات كربون، وإن كان أكثر السكريات الالدهيدية انتشارا في الخلايا الحية من السكريات الخماسية سكر الريبوز (الذي يدخل في تركيب الأحماض النووية) ومن السكريات السداسية الجلوكوز و اللاكتوز و المانوز. ويلاحظ أن كل المشابهات المذكورة بالشكل هي المشابهات (D) وهي التي تتجه فيها مجموعة الهيدروكسيل على ذرة الكربون الغير متماثلة لإبعد عن مجموعة الكربونيل جهة اليمين. وبمأن جميع السكريات الأحادية تحتوي على ذرة كربون أو أكثر غير متماثلة، فإنهم جميعا لهم نشاط ضوئي، وتعتبر صورتهم بالمرآة مشابهات ضوئية لهم وتكون فيها مجموعة الهيدروكسيل على ذرة الكربون الغير متماثلة الأبعد عن مجموعة الكربونيل جهة اليسار، وتسمى هذه المشابهات (L). أي أن العلاقة بين D, L نفس السكر هي علاقة المشابهات ضوئية Enantiomer.







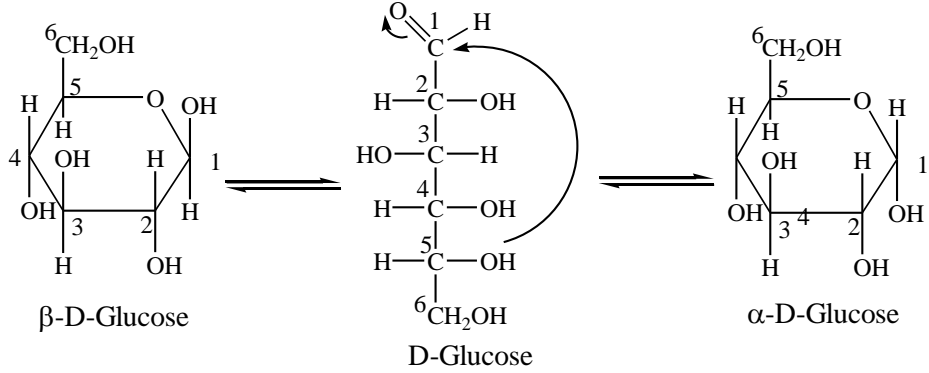
* المشابهات التي تختلف في الوضع الفراغي لذرة كربون واحدة (مثل الجلوكوز والجالاكتوز في C_4 أو الجلوكوز والمانوز في C_2) تسمى مشابهات إيميرية Epimers.

* يعتبر الفركتوز أكثر السكريات الكيتونية انتشاراً في الطبيعة.

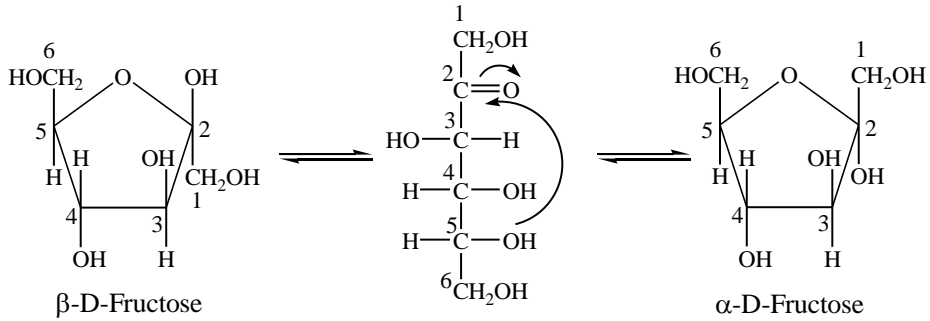
* توجد السكريات الخماسية والسداسية في محاليلها في حالة اتزان بين الصورة المستقيمة والصورة الحلقية. تتكون الصورة الحلقية من تفاعل مجموعة الهيدروكسيل (غالباً رقم خمسة C_5 في السكريات السداسية) مع مجموعة الكربونيل (الدهيد أو كيتون) لتكوين هيمي أسيتال ذو حلقة سداسية تسمى Pyranose في حالة السكريات الألدهيدية أو تكوين هيمي كيتال ذو حلقة خماسية تسمى Furanose في حالة السكريات الكيتونية مثل الفركتوز.

* في الصورة الحلقية تتحول مجموعة الألدريد أو الكيتوني إلى كحول (OH) وتسمى هذه المجموعة مجموعة هيدروكسيل انومارية كما تسمى ذرة الكربون التي تحملها ذرة الكربون الانومارية (C_1 في حالة الجلوكوز، C_2 في حالة الفركتوز).

* ينشأ عن تحول مجموعة الكربونيل إلى مجموعة هيدروكسيل صورتين حلقيتين، أما أن تتكون مجموعة الهيدروكسيل الجديدة (الانومارية) أسفل الحلقة وتسمى في هذه الحالة (α -) أو تتكون أعلى الحلقة وتسمى (β -) أي أن الجلوكوز يوجد في محاليله المائية في حالة اتزان بين 3 صور، صورة مستقيمة وصورتين حلقيتين (α , β) كما هو موضح بالشكل التالي:



* كما يوجد الفركتوز في صورة حلقة خماسية (Furanose) نتيجة تفاعل مجموعة الهيدروكسيل على ذرة كربون رقم خمسة (C_5) مع مجموعة الكيتون (C_2) ويوجد أيضا في محاليلة المائية في حالة أوازن بين الصورة المستقيمة والصورتين الحلقيتين (α, β) كما هو موضح بالشكل التالي:

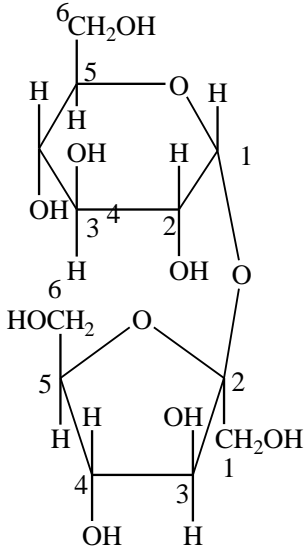


السكريات الثنائية Disaccharides

تنتشر بعض السكريات الثنائية في الخلايا النباتية وخاصة سكريات السكروز والمالتوز واللاكتوز والسلوبيوز، وسوف نوضح أهمية والتركيب الكيميائي لكل منهم.

١- سكر السكروز Sucrose

يعتبر السكروز هو سكر المائدة المستخلص من قصب السكر أو بنجر السكر. و يتكون السكروز من ارتباط مجموعة الهيدروكسيل الأنومارية (C_1) في الجلوكوز α -Glucopyranose مع مجموعة الهيدروكسيل الأنومارية (C_2) في الفركتوز β -Fructofuranose مع خروج جزيء ماء. ويمكن ملاحظة النقاط التالية:

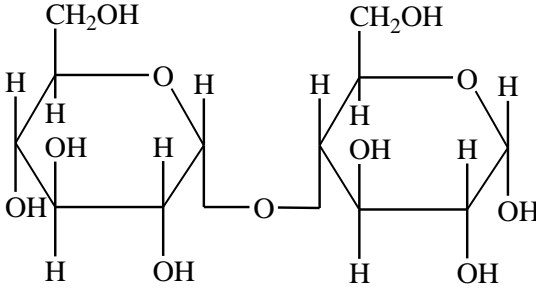


* نتيجة ارتباط مجموعة الهيدروكسيل الانومارية في كل من الجلوكوز والفركتوز ، فإن جزيء السكر لا يحتوي على مجموعة هيدروكسيل والفركتوز، فإن جزيء السكر الناتج لا يحتوي على مجموعة هيدروكسيل حرة.

* الرابطة بين جزيئي الجلوكوز والفركتوز تسمى رابطة جليكوزيدية وهى (α) بالنسبة للجلوكوز و (β) بالنسبة للفركتوز.

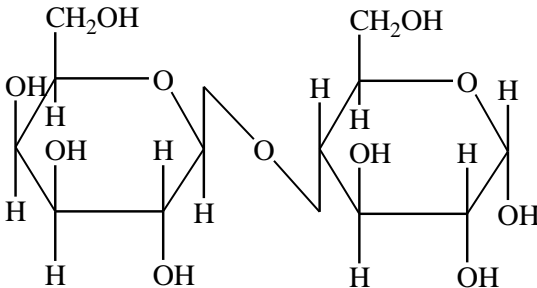
* تحلل السكر في الجسم يعطي جلوكوز وفركتوز، أي إنه المتفاعل العكس لتخليقه ويقوم بهذا التفاعل أنزيم Sucrase.

٢- سكر المالتوز Maltose



يوجد سكر المالتوز في الشعير، ويتكون من ارتباط مجموعة هيدروكسيل أنومارية من سكر الجلوكوز مع مجموعة هيدروكسيل على ذرة كربون رقم أربعة C_4 من جزيء جلوكوز آخر. أي أن المالتوز يتكون من

ارتباط جزيئين جلوكوز برابطة ($\alpha - 1,4$). ويلاحظ في جزيء المالتوز أن أحد جزيئي الجلوكوز لا زال يحتوي على مجموعة هيدروكسيل انومارية حرة. ويقوم بتفاعل تخليق أو تحليل المالتوز أنزيم Maltase.

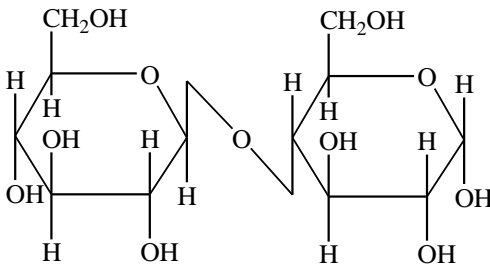


٣- سكر اللاكتوز Lactose

يوجد سكر اللاكتوز في اللبن، وهو يتكون من ارتباط مجموعة هيدروكسيل أنومارية للجلالكتوز (C_1) في الوضع (β) مع

مجموعة هيدروكسيل على ذرة رقم أربعة (C4) لجزء جلوكوز. أي أن المالتوز يتكون من ارتباط جزئي جلاكتوز مع جزئي جلوكوز برابطة (1,4 - β). ويلاحظ أن جزئي اللاكتوز يحتوي على مجموعة هيدروكسيل انومارية حرة في جزئي الجلوكوز. ويقوم بتفاعل تخليق وتحليل اللاكتوز أنزيم Lactase.

٤- سكر السلوبيوز Cellobiose



ينتج سكر السلوبيوز من تحلل السليولوز (سكر عديد) بواسطة أنزيم Cellulase. ويتكون هذا السكر من وحدتين جلوكوز مرتبطتين برابطة جليكوزيدية (1,4- β)، أي أن أحد جزئي الجلوكوز لازال يحمل مجموعة هيدروكسيل انومارية حرة.

كما يوضح الجدول التالي درجة المذاق الحلو لبعض السكريات الطبيعية والمخلقة نسبة إلى سكر السكروز الذي يأخذ درجة واحد (1.0).

Carbohydrate	Relative sweetness	Artificial sweetener	Relative sweetness
Fructose	1.74	saccharin	450
Invert sugar	1.25	Accsulfame-k	200
Sucrose	1.00	Aspartame	160
Honey	0.97		
Glucose	0.74		
Maltose	0.33		
Galactose	0.32		
Lactose	0.16		

السكريات العديدة Palysacchoride

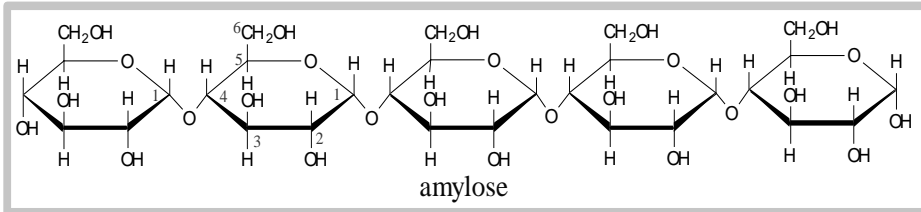
تعتبر السكريات العديدة بوليمر من السكريات الأحادية التي غالبا ما تكون وحدات الجلوكوز، وهي تنتشر بكثرة خاصة في الأنسجة النباتية وتتنوع أهميتها ووظائفها وسنذكر منها النشا والدكسترين والسليلوز المتواجدون في الأنسجة النباتية كذلك الجليكوجين من الأنسجة الحيوانية.

١ - النشا Starch

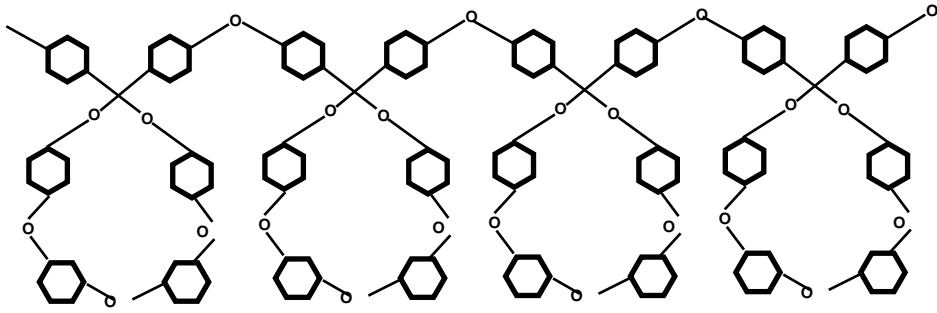
تنتشر حبيبات النشا في كثير من سيتوبلازم الخلايا النباتية وخاصة في الدرنات مثل البطاطس والقلقاس، كذلك الحبوب مثل القمح والشعير والذرة. ويعتبر النشا مخزن للجلوكوز بالخلية. والتحليل المائي الجزئي للنشا يعطي بوليمر أقل في الوزن الجزيئي وعدد وحدات الجلوكوز يسمى دكسترين Dextrin ويستخدم كمادة لاصقة في طابع البريد لعدم سميته. ويتكون النشا من نوعين من البوليمر الأميلوز (٢٥%) والاميلوبكتين (٧٥%). وقد تصل عدد وحدات الجلوكوز في كل منهما إلى مليون وحدة .

أ- الأميلوز Amylose

يتكون الأميلوز من ارتباط وحدات من الجلوكوز بالرابطة α -1,4 لذلك فالتحليل المائي للأميلوز يعطي مالتوز ثم α - جلوكوز.



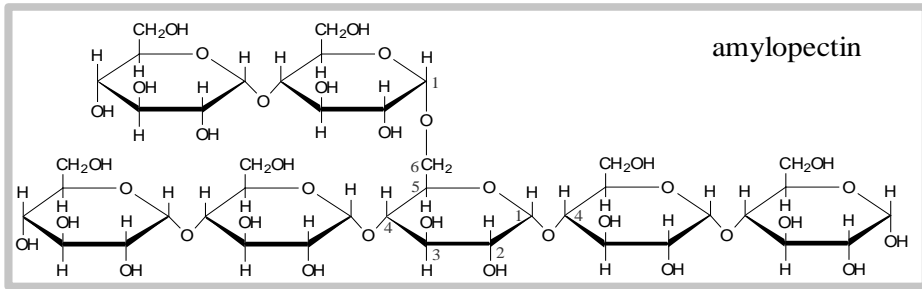
ويأخذ جزيء الأميلوز الشكل الحلزوني المسئول عن إعطاء الأميلوز أو النشا لون أزرق مع اليود، حيث تدخل جزيئات اليود داخل الشكل الحلزوني.



الشكل الحلزوني الأميلوز

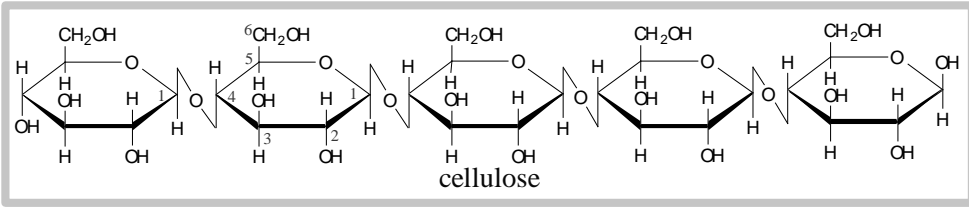
ب- الأميلوبكتين Amylopectin

يتكون الأميلوبكتين من ارتباط وحدات الجلوكوز برابطة $(\alpha-1,4)$ مثل الأميلوز، ولكن هناك تفرغات ناتجة من الارتباط برابطة $(\alpha-1,6)$ لذلك يتكون الجزيء من عدة سلاسل مرتبطة مما يعطي حبيبة النشا الشكل المتماسك كما يسهل عمل أنزيمات تحلل النشا (Amylase) للعمل عند أطراف هذه السلاسل.



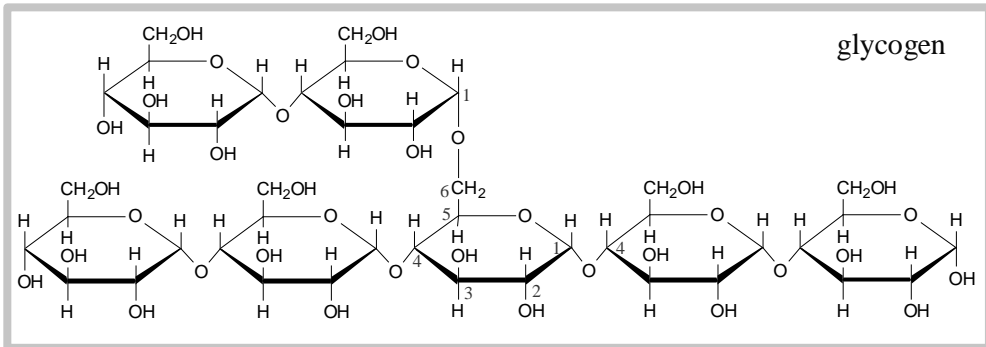
٢- السليلوز Cellulose

يعتبر السليلوز أكثر البوليمرات الحيوية انتشاراً في الطبيعة حيث يكون التركيب الأساسي لجدر الخلايا النباتية والفطرية والطحالب كما يمثل معظم تركيب القطن وأكثر من ٥٠% من الخشب. ويتكون جزيء السليلوز من ارتباط جزيئات الجلوكوز (٢٠٠٠-٦٠٠٠ وحدة جلوكوز) برابطة $(\alpha-1,4)$ لتكوين سلسلة مستقيمة تشكل ألياف السليلوز المتماسكة. ولا يستطيع جسم الإنسان تحليل السليلوز لعدم احتوائه على أنزيمات β -glycosidase التي تقوم بتحليل الرابطة $\beta-1,4$ في السليلوز بينما تقوم بعض المجترات بهضم السليلوز لوجود بعض أنواع البكتيريا في معدتها تحتوي على هذه الأنزيمات.



٣- الجليكوجين Glycogen

يقوم جسم الانسان بتخزين السكر الزائد في الدم في صورة جليكوجين بالكبد والعضلات. ويتشابه تركيب الجليكوجين مع تركيب الأميلوبكتين حيث يتكون من ارتباط وحدات الجلوكوز بالرابطة $(\alpha-1,4)$ مع وجود تفرعات $(\alpha-1,6)$ ويصل أيضا عدد وحدات الجلوكوز إلى 10^6 وحدة. ولكن يختلف الجليكوجين عن الأميلوبكتين بأن به عدد أكبر من التفرعات $(\alpha-1,6)$ مما يزيد من عدد النهايات الطرفية للجزيء وبالتالي يسرع من تحليله بالإنزيمات وهو ما تحتاجه العضلات لسرعة حصولها على الطاقة المطلوبة لنشاطها.



بعض تفاعلات السكريات.

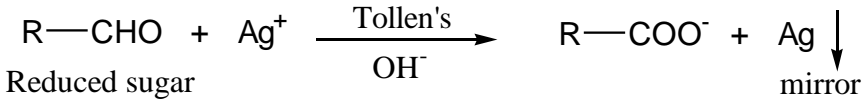
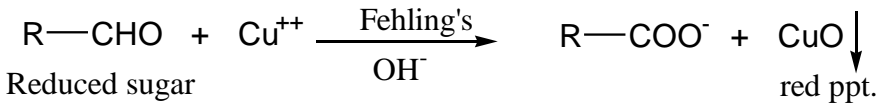
تحتوي السكريات على مجموعة كربونيل وبالتالي فإنها تعطي معظم تفاعلات مركبات الكربونيل السابق ذكرها مثل التفاعل مع الهيدرازين والفينيل هيدرازين لتكوين الهيدرازون. كذلك يمكن اختزال مجموعة الكربونيل إلى الكحولات المقابلة. كما أن مجموعة الألدريد بالسكريات الالدهيدية يمكن أكسدتها بسهولة بواسطة العديد من العوامل المؤكسدة. كما أن كل السكريات تحتوي على العديد من مجموعات الهيدروكسيل وبذلك فهي أيضا تعطي كل تفاعلات الكحولات السابق ذكرها. وفيما يلي سرد لبعض تفاعلات السكريات والمواد الكربوهيدراتية عموما.

١ - أكسدة السكريات.

يمكن تقسيم السكريات تبعاً لقدرتها على الأكسدة (أن تكون عوامل مختزلة) إلى قسمين:

أ- سكريات مختزلة Reducing Sugars

وهي التي يمكن أكسدتها في وسط قلوي بواسطة محاليل فهلنج أو بندكت (كبريتات النحاسيك CuSO_4) أو محلول تولنس (إيدروكسيد الفضة النشادري $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$) وتختزل السكريات المختزلة أيونات النحاسيك الزرقاء في محاليل فهلنج وبندكت إلى أكسيد النحاسوز الأحمر، بينما تختزل أيونات الفضة (Ag^+) في محلول تولنس إلى معدن الفضة (Ag) الذي يرسب على جدار الأنبوبة معطياً مرآة. وتشمل السكريات المختزلة كل السكريات الأحادية (الدهيدية أو كيتونية) والسكريات الثنائية التي تحتوي على مجموعة هيدروكسيل انومارية حرة (مالتوز واللاكتوز والسلوبوز).



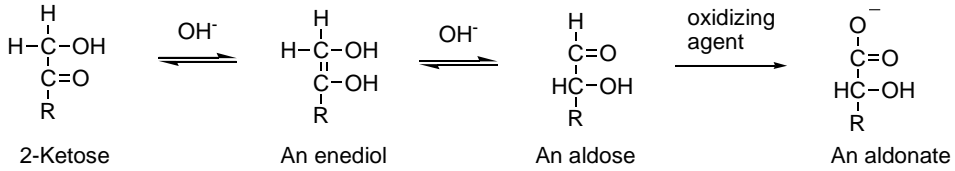
ب- السكريات غير المختزلة Non-reducing Sugars

وتشمل السكريات غير المختزلة السكريات الثنائية التي لا تحتوي على مجموعة هيدروكسيل انومارية حرة مثل السكروز، وبالتالي فهي لا تعطي نتيجة موجبة مع اختبارات فهلنج، بندكت، تولنس كذلك فإن كل السكريات العديدة غير مختزلة رغم إحتواء وحدة الجلوكوز الطرفية على مجموعة هيدروكسيل أنومارية حرة ولكن تأثيرها ضعيف جداً نظراً لضخامة الوزن الجزيئي لهذه السكريات التي تشمل على الألاف من وحدات الجلوكوز كما ذكر من قبل.

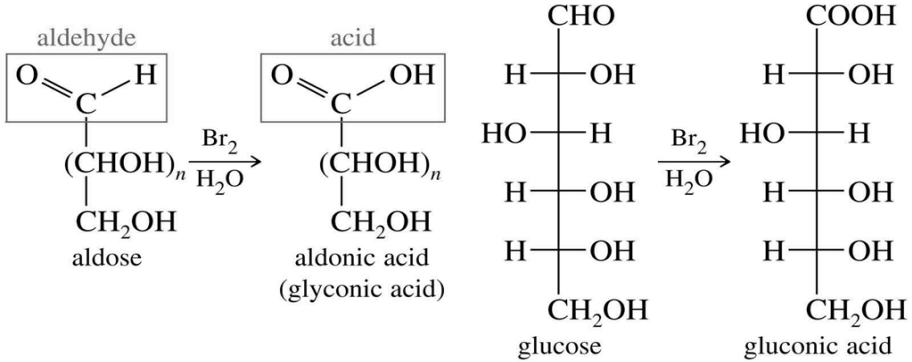
وأهمية وجود مجموعة هيدروكسيل أنومارية حرة لاتمام عملية أكسدة السكريات هي أنها تسمح بوجود الصورة الحلقية في حالة أتران مع الصورة المستقيمة التي يوجد بها مجموعة الالدهيد قابلة للأكسدة. كما أن الوسط القلوي يزيد من تواجد

الصورة المستقيمة على حساب الصورة الحلقية التي تتكون أساسا في الوسط الحامض.

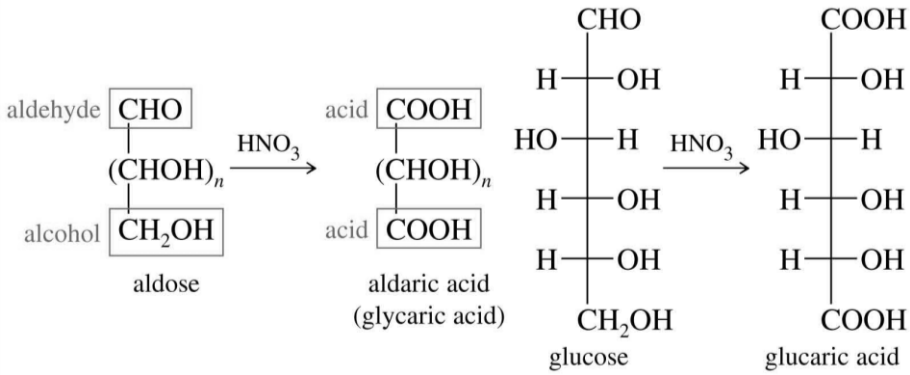
كما أن السكريات الأحادية الكيتونية تعتبر مختزلة رغم إحتوائها على مجموعة الكيتون صعبة الأكسدة، ولكن في حالة السكريات الكيتونية فإنه يحدث لها إعادة ترتيب جزئي enediol rearrangement في الوسط القلوي لتعطي سكريات الدهيدية سهلة الأكسدة كما هو موضح بالمعادلات التالية:



كما يمكن أكسدة السكريات الالدهيدية فقط بواسطة محلول البروم ($\text{Br}_2, \text{H}_2\text{O}$) في وسط قلوي ضعيف من كربونات الكالسيوم CaCO_3 لتعطي أيضا الأحماض الالدونية Aldonic acids المقابلة.



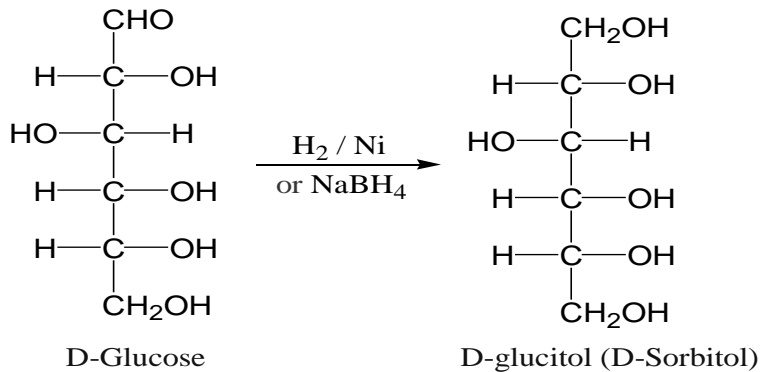
بينما الأكسدة بواسطة عامل مؤكسد أقوى مثل حامض النيتريك فإنه يؤكسد كل من الالدهيد والكحول الأول إلى مجموعات كربوكسيل أحماض اللداريك Aldaric acids.



تقوم بعض الأنزيمات بأكسدة متخصصة لمجموعة الكحول الأول إلى مجموعة كربوكسيل دون أكسدة مجموعة الالدهيد لتعطي أحماض يورونيك Uronic acids.

٢- اختزال السكريات.

كما ذكر سابقا فإن مجموعة الكربونيل (الدهيد أو كيتون) يمكن إختزالها بواسطة LiAlH_4 أو NaBH_4 كذلك بواسطة H_2 / Ni لتعطي كحول. وتسمى الكحولات الناتجة من إختزال السكريات باستبدال المقطع ose في السكريات بالمقطع itol، فيسمى الكحول الناتج من إختزال الجلوكوز glucital والاسم الشائع له Soritol وهو يوجد في الطبيعة في بعض الفواكه و الطحالب، ويستخدم لمرضى السكر حيث أن درجة مذاقه الحلو ٦٠% من السكروز، كما يضاف في الأغذية لمنع جفافها حيث يرتبط بروابط هيدروجينية مع الماء.



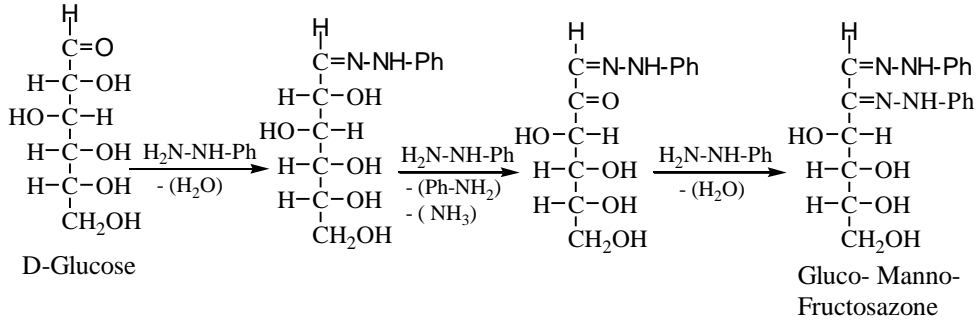
٣- تفاعلات تكوين الأوسازون Osazones

كما ذكر في تفاعلات الالدهيدات والكيتونات فإنها تتفاعل مع الفينيل هيدرازين لتكوين الهيدرازون. وفي حالة السكريات الالدهيدية أو الكيتونية تستهلك ٣ جزيئات فينيل هيدرازين كما هو موضح بالتفاعلات التالية :

* تتفاعل مجموعة الكربونيل (الدهيد أو كيتون) مع الجزيء الأول لتكوين الهيدرازون.

* يقوم الجزيء الثاني من الفينيل هيدرازين بأكسدة مجموعة الهيدروكسيل على ذرة كربون رقم اثنين (C_2) في السكريات الالدهيدية، بينما يؤكسد الكحول الأول (C_1) في السكريات الكيتونية إلى مجموعة ألدهيد.

* يتفاعل الجزيء الثالث مع مجموعة الكربونيل الجديدة لتكوين الأوسازون .Osazones



ومركبات الأوسازون الناتجة تظهر في صورة راسب بلوري أصغر يمكن بواسطتها تمييز السكريات حيث أن كل منهم يعطي شكل بلوري مختلف يظهر بوضوح تحت الميكروسكوب. ولكن يلاحظ أن كل من الجلوكوز والمانور والفركتوز ينتج عنهم نفس الأوسازون (علل).

البروتينات Proteins

ترجع تسمية البروتينات Proteins إلى الكلمة اليونانية protios ومعناها الأهمية الحيوية في الأنظمة الحية، والبروتينات مجموعة كبيرة من المركبات العضوية التي يدخل في تركيبها النيتروجين وهي على درجة عالية من التعقيد حيث يتراوح أوزانها الجزيئي من عدة الآلاف إلى عدة ملايين. وتشكل البروتينات نسبة كبيرة من المواد الصلبة في الخلايا الحية ويتراوح نسبة النيتروجين (N) في البروتينات بين 15 – 18 %.

تتكون البروتينات من ارتباط الأحماض الامينية مع بعضها بواسطة الروابط الببتيدية، أي أن الأحماض الامينية هي أحجار البناء الأساسية للبروتين وتختلف أنواع البروتينات على حسب عدد و نوع الأحماض الامينية وتتابعها داخل السلسلة، وتتحلل البروتينات مائياً (بالأحماض أو القلويات أو الأنزيمات) معطية في النهاية الأحماض الامينية في صورة حرة. وأثناء عملية التحلل المائي للبروتينات، تتحول من مركبات ذات وزن جزيئي مرتفع إلى مركبات أبسط كما يلي: بروتين ← بروتينوز ← ببتيدات عديدة ← ببتيدات بسيطة ← أحماض امينية.

وظائف البروتينات.

١- للبروتينات وظيفة بنائية حيث تدخل في بناء بروتينات الجسم مثل Keratin في الجلد والشعر والأظافر، و Myosin في العضلات، Collagen, Elastin في الأربطة و الغضاريف.

٢- جميع الأنزيمات (عوامل الحفز الحيوية) التي تنظم العمليات الحيوية في الكائن الحي ما هي الا بروتينات.

٣- تلعب البروتينات دوراً أساسياً في تنظيم درجة الحموضة pH في السوائل الحيوية والدم ويرجع هذا إلى طبيعتها الامفوتيرية (Amphoteretic تعمل كحامض في الوسط القلوي و كقلوي في الوسط الحامضي).

٤- تكون البروتينات الأجسام المضادة Antibodies والتي تظهر في سيرم الدم لمواجهة الأجسام الغريبة ذات الوزن الجزيئي المرتفع التي تدخل الجسم والتي

تسمى **Antigen** مثل بروتينات الميكروبات، لذلك فهي تشكل جهاز المناعة في الجسم.

٥- تقوم البروتينات بنقل عدد كبير من الجزيئات الصغيرة والكبيرة داخل الأنسجة الحية كنقل الدم للأكسجين (حيث يكون مرتبطاً بالهيموجلوبين) كما يتم نقل بعض الهرمونات الغير بروتينية عن طريق ارتباطها بالبروتينات.

٦- للبروتينات دوراً هاماً ورئيسياً في الحركة حيث أنها المكون الرئيسي للعضلات كما أنها لها دوراً كبيراً في نقل المؤثرات العصبية.

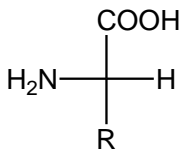
٧- لها بعض الوظائف الخاصة مثل ارتباط بعض البروتينات مع الكاروتين في شبكية العين مما يساعد على الإبصار، كما يعمل بعضها كهرمونات مثل الأنسولين أو مضادات للأكسدة مثل الجلوتاثيون.

٨- تستعمل أحيانا كمصدر للطاقة.

التركيب الكيميائي للأحماض الأمينية.


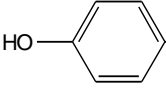
الدور الاساسى للأحماض الامينية هو تكوين البروتينات لكنها تعتبر مصدراً لتكوين بعض المركبات مثل هرمون الأدرينالين وهرمون الغدة الدرقية (Thyroxine). كما يعتبر حامض الترتوفان مصدراً رئيسياً لتخليق حامض Indole acetic acid والذي يمثل الاوكسين Auxin الرئيسى فى النبات كما سيتم ذكره لاحقاً.

تعرف الأحماض الأمينية في مجال الكيمياء عموماً بأنها جزيئات عضوية تحتوى على مجاميع الأمين والكربوكسيل، أما في مجال الكيمياء الحيوية فالتعريف أقصر ويشير إلي الأحماض ألفا – أمينية حيث تتصل كل من مجموعة الأمين (NH₂) ومجموعة الكربوكسيل (COOH) بنفس ذرة الكربون والتي تعرف باسم ألفا – كربون. وعلى ذلك فالرمز العام للأحماض الامينية التي تدخل في تركيب البروتين



والتي يطلق عليها أسم **Proteinogenic or standard** وعددها عشرون حامضاً أمينياً، وكلها فيما عدا الحامض الأميني جليسين Glycine تحتوى على الأقل على ذرة كربون غير متماثلة، وبالتالي فإن لهم مشابهاً ضوئية. ويتم تخليق حيويًا المشابهاً (L) فقط، وهي **L-α-Amino acids**

المشابهات التي تتجده فيها مجموعة الأمين جهة اليسار في صيغة فيشر السابق ذكرها. و هي تختلف فقط في تركيب المجموعة (R). كما تقسم هذه الأحماض الى

α -Amino acids	Name	Abbreviation
<u>A- Neutral amino acids:</u>		
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Glycine	Gly
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Alanine	Ala
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH-CH-COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Valine	Val
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH-CH}_2\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Leucine	Leu
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Isoleucine	Ile
	Phenylalanine	Phe
	Tyrosine	Tyr
$\text{HO-CH}_2\text{-CH-COOH}$ NH_2	Serine	Ser
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Threonine	Thr
$\text{HS-CH}_2\text{-CH-COOH}$ NH_2	Cysteine	Cys
$\text{CH}_3\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-COOH}$ NH_2	Methionine	Met

أحماض متعادلة وحامضية

(تحتوى على

مجموعتين

كربوكسيلية)

وقاعدية (تحتوى

على مجموعتين

أمين) كما

يوضحها الجدول

المقابل.

بالإضافة الى ذلك

فإن هناك بعض

الأحماض الأمينية

التي لا تدخل في

تركيب

البروتينات ولكنها

توجد في بعض

الخلايا الحية،

مثل الصورة (D)

لبعض الأحماض

الأمينية مثل

D- حامض

Glutamic

الذى يوجد في

الجدار الخلوى

لكثير من

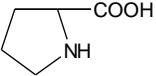
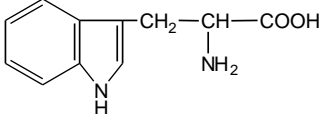
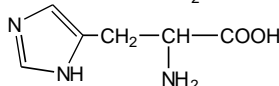
البكتريا، حامض

D-Alanine

الذى يوجد في

يرقات بعض

الحشرات، حامض D-Serine الذى يوجد في دودة الأرض. كما يوجد العديد

α -Amino acids	Name	Abbreviation
<u>A- Neutral amino acids:</u>		
	Proline	Pro
	Tryptophan	Trp
$\text{H}_2\text{NOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	Asparagine	Asn
$\text{H}_2\text{NOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	Glutamine	Gln
<u>B- Acedic amino acids:</u>		
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	Aspartic acid	Asp
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	Glutamic acid	Glu
<u>C- Basic amino acids:</u>		
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	Lysine	Lys
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{NH})-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	Arginine	Arg
	Histidine	His

من الأحماض
الأمينية
الأخرى التي
أستخلصت من
بعض الكائنات
الحية والتي لا
تدخل في
تركيب
البروتينات
والتي يوضح
بعضها الشكل
التالي،
ويلاحظ أن
حامض

Cystine

وهو الصورة
المؤكسدة من
حامض

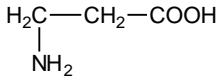
Cysteine

يوجد في
الصورتين
(D, L)
الصورة

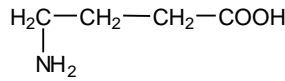
لا

توجد في

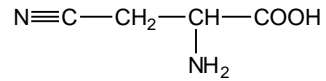
الطبيعة. كذلك حامض β -Cyanoalanine سام لبعض الكائنات الحية.



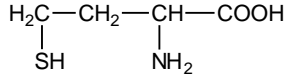
β-Alanine



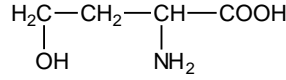
γ-Aminobutyric acid



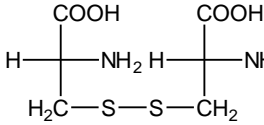
Canoalanine



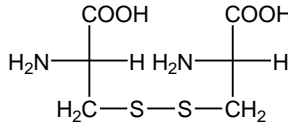
Homocysteine



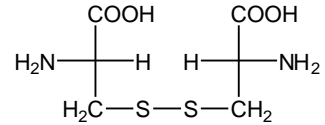
Homoserine



D-Cystine



L-Cystine



meso-Cystine

ويجدر بالذكر أن النبات له القدرة على تخليق كل ما يحتاجه من مركبات حيوية ومنها الأحماض الأمينية، وذلك من مركبات بسيطة كالماء، CO_2 والأملاح التي يمتصها من التربة. أما الكائنات الحيوانية و منها الإنسان فهي غير قادرة على تكوين كل احتياجاتها من الأحماض الأمينية داخل أجسامها ولذلك يلزم إمدادها ببعض الأحماض التي لا تستطيع تخليقها ولهذا تقسم الأحماض الأمينية على حسب قدرة هذه الكائنات على تخليقها إلى :

١- أحماض أمينية أساسية Essential amino acids

وتتضمن مجموعة الأحماض الأمينية التي لا يستطيع الكائن الحيواني تخليقها داخل جسمه ولذلك يلزم توافرها في الأغذية التي تقدم له وتشمل الأحماض الآتية: فالين - ليوسين - ايزوليوسين - ثريونين - ليسين - ميثيونين - فينيل الانين - هستيدين - تربتوفان - أرجينين.

٢- أحماض أمينية غير أساسية Non-essential amino acids

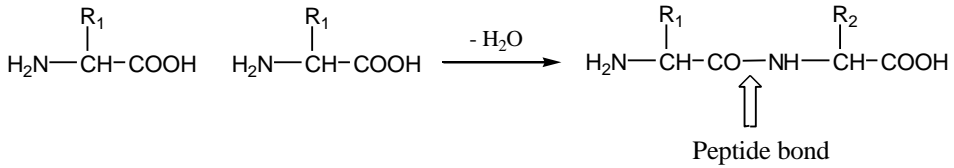
وتتضمن الأحماض الأمينية التي يستطيع الكائن الحيواني تخليقها داخل جسمه وتشمل باقي العشرين حامضا أمينيا السابق ذكرها.

مستويات بناء البروتين.

البروتين عبارة عن سلسلة ببتيد حديد أو أكثر وتختلف البروتينات من بعضها في بناءها الكيميائي حسب عدد ونوع الأحماض الامينية وتتابعها في الجزئ بجانب التوزيع الفراغى للذرات والمجموعات بالنسبة لبعضها. ولذلك فأن مستويات بناء البروتين تشمل:

1- البناء الأولي Primary structure

تتحد الأحماض الامينية مع بعضها لتكوين سلاسل ببتيدية من خلال تكوين الروابط الببتيدية الناتجة من اتحاد مجموعة الأمين (NH_2) في حامض أميني مع مجموعة كربوكسيل (COOH) من حامض أميني آخر مع فقد جزئ ماء وتكوين ببتيد ثنائى.



وباتحاد ثلاث جزئيات أحماض امينية يتكون ببتيد ثلاثى يحتوى على رابطتين ببتيديتين وهكذا حتى يتكون الببتيد العديد الذى يعطى فى النهاية جزئ البروتين.

2- البناء الثانوى Secondary structure

يشير إلى التوزيع الفراغى للذرات والمجموعات فى السلسلة الببتيدية ووضعها بالنسبة لبعضها فى الفراغ نتيجة التفافها مع بعضها فى شكل حلزونى.

3- البناء الثالث Tertiary structure

يشير إلى الشكل المجسم ثلاثى الأبعاد الذى يكونه جزئ البروتين نتيجة التفاف السلاسل الببتيدية على بعضها وتكورها ليأخذ الجزئ شكله، حيث تتكون معظم البروتينات من أكثر من سلسلة ببتيدية. كذلك يوضح البناء الرابع الروابط الثانوية مثل الرابطة الهيدروجينية ورابطة فان دير فالس (قوى التجاذب بين الشحنات المختلفة التى تتكون لحظياً على طول السلاسل الببتيدية نتيجة حركة الالكترونات حول الذرات المختلفة) بجانب الروابط من النوع $\text{S}-\text{S}$ (الناشئة من ارتباط جزيئين Cysteine) دوراً هاماً فى تثبيت تركيب البروتين و ارتباط السلاسل الببتيدية ببعضها.

٤- البناء الرابع Quaternary structure

ويشير إلى تجمع جزئيات البروتين مكونة بروتين متعدد الوحدات ويحتوى على مستويات البناء الثلاثة السابقة.

تقسيم البروتينات.

تقسم البروتينات حسب تركيبها الكيميائى إلى:

١- بروتينات بسيطة Simple proteins

وهى البروتينات التى تعطى عند تحللها مائيا أحماض أمينية فقط، أى إنها غير مرتبطة بأى جزئيات أخرى غير بروتينية. ومن أمثلتها الالبومين Albumin (الزلال) ويذوب فى الماء ومحاليل الأملاح ويتخثر بالحرارة ومن أمثلته البيومين الدم والبيومين البيض (بياض البيض). وأيضا بروتين الجلوبيولين Globulin وهو لا يذوب فى الماء ويذوب فى محاليل الأملاح المخففة ويتخثر بالحرارة ومن أمثلته جلوبيولين مصل الدم، والكيراتين Keratin وهو الذى يكون الجزء الصلب من الشعر والريش والقرون والأظافر.

٢- بروتينات مرتبطة Conjugated proteins

وهى تعطى عند تحللها مائيا جزئيات غير بروتينية بجانب الأحماض الامينية كما فى الأمثلة التالية:

أسم البروتين	المجموعة المرتبطة
Nucleoproteins	
Ribosomes	RNA
Tobacco mosaic virus	RNA
Glycoproteins	
γ -Globulin	galactose, mannose
Lipoproteins	
Plasma β_1 -lipoproteins	phospholipid, cholesterol

Flavoproteins

Succinate dehydrogenase	FAD
D-Amino acid oxidase	FAD

Phosphoproteins

Casein (milk proteins)	phosphate group bonded to serine hydroxyl group
------------------------	---

Hemoproteins

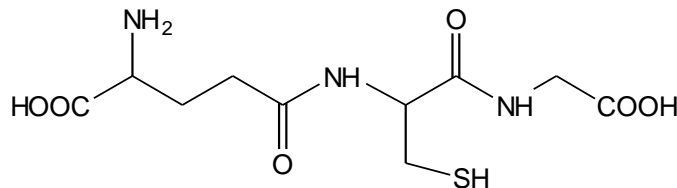
Hemoglobin	Fe porphorin
Cytochrome c	Fe porphorin
Catalase	Fe porphorin

Metalloproteins

Cytochrome oxidase	Fe, Cu
Alcohol dehydrogenase	Zn
Xanthine oxidase	Fe, Mo

٣- البروتينات المشتقة Derivative proteins

تتضمن مشتقات البروتين نواتج التحلل المائي الجزئي للبروتينات وقبل الوصول إلى الأحماض الأمينية مثل بروتينوزات و ببتونات و ببتيدات. وبعضها يلعب دوراً حيوياً في الأنظمة الحية مثل الببتيد الثلاثي جلوتاثيون **Glutathione** الذي يتكون من أحماض **Glutamic-Cysteine-Glycine**. ويدخل الجلوتاثيون في تفاعلات الأكسدة والاختزال عن طريق أكسدة مجموعة **Sulfhydryl or Thiol (SH)** إلى مجموعة **Disulfide (-S-S-)** لذلك يعتبر الجلوتاثيون من مضادات الأكسدة الهامة التي تحمي الجسم من كثير من الأمراض مثل السرطان.

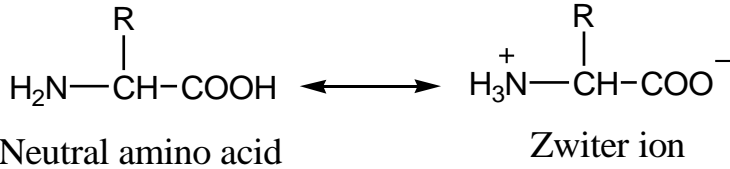


Glutathione
(γ -glutamylcysteinylglycine)

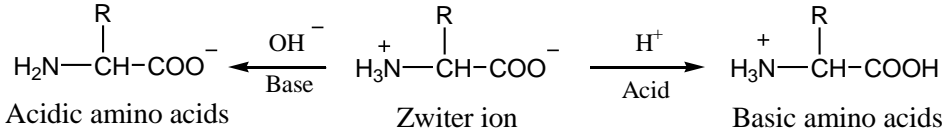
كذلك يعتبر هرمون الأنسولين من البروتينات المشتقة ويتكون من سلسلتين ببتيديتان مرتبطتان بالرابعة (-S-S-) Disulfide والذي يقوم بتنظيم تركيز سكر في الدم، ولا يؤخذ الأنسولين عن طريق الفم حيث أن العصارة الهضمية تكسر الرابطة المذكورة ويصبح عديم الفاعلية.

الخواص الطبيعية و الكيميائية للأحماض الأمينية و البروتينات.

١- تحتوى الأحماض الأمينية على مجموعة أمين (تعمل كقاعدة وتستقبل البروتون) ومجموعة كربوكسيل (تعمل كحامض وتمنح البروتون) لذلك فهي تكون ملحاً داخلياً يسمى أيون زويتر Zwitter ion وهى الصورة التى تتواجد عليها الأحماض الأمينية المتعادلة فى الخلايا الحية.



وتتفاعل الأحماض الامينية مع الأحماض وتحمل شحنة موجبة على مجموعة الأمين، وهى الصورة التى توجد عليها الأحماض الامينية القاعدية فى الخلية. كذلك تتفاعل الأحماض الامينية مع القلويات (أى أن لها خواص أمفوتيرية (Amphoteric) وتحمل فى هذه الحالة شحنة سالبة على مجموعة الكربوكسيل، وهى الصورة التى توجد عليها الأحماض الامينية الحامضية فى الخلية، حيث أن الخلية درجة حموضة الخلية (pH ~ 6.5) وسط بين درجة تأين كل منهم.



٢- نقطة التعادل الكهربى للبروتين Isolelectric point هى درجة pH والتي يتساوى عندها عدد الشحنات السالبة مع عدد الشحنات الموجبة وتكون عندها البروتينات فى صورة راسبة.

٣- تتحرك البروتينات فى المجال الكهربى حسب الشحنة التى يحملها جزئى البروتون والتي تتوقف على الوسط الذى يتواجد فيه البروتين (فهو يحمل شحنة

موجبة فى الوسط الحامضى وشحنة سالبة فى الوسط القلوى) ومن ثم يتحرك إلى القطب المخالف. ويتحرك جزئ البروتين المشحون بتأثر القوة الدافعة الكهربائية أما سرعة الحركة فتتوقف على عدد الشحنات وحجم الجزئ ويستفاد من ذلك فى فصل البروتينات بطريقة Electrophoresis.

٤- تعطى البروتينات محاليل غروية بطيئة الانتشار، كذلك للبروتينات كما ذكر سابقا خواص أمفوتيرية لاحتوائها على بعض مجاميع كربوكسيل و أمين حرة وبذلك تعمل دوراً تنظيمياً للحفاظ على درجة pH فى الدم والسوائل الحيوية.

٥- حدوث أى تغييرات فى الصفات الطبيعية أو الكيميائية أو الحيوية للبروتين تسمى Denaturation ويطلق على البروتين الذى حدث له تغيير فى طبيعته Denaturated protein. ويحدث هذا التغيير نتيجة التغير فى الشكل الفراغى لجزئ البروتين متضمناً الأنتشاء أو الطى أو الالتفاف ويكون مصاحباً فى الغالب بتكسير بعض الروابط الثانوية التى تحافظ على الشكل الجسم للبروتين. ويحدث ذلك فى الغالب بسبب التسخين أو إضافة الأحماض أو القلويات المركزة أو بعض المواد الكيماوية الأخرى. ونظراً لارتباط الوظيفة الحيوية للبروتين بشكله الفراغى فإن البروتين يفقد وظيفته الحيوية لأى تغير يطرأ عليه نتيجة لهدم البناء الثانى أو الثالث أو الرابع للبروتين.

الأنزيمات Enzymes

الإنزيمات مادة بروتينية متخصصة تعمل كعوامل مساعدة حيوية ووظيفتها إسراع تفاعلات البناء والهدم في الخلايا الحية. وذلك من خلال تكوين معقد ذو طاقة تنشيط منخفضة من المادة المتفاعلة Substrate مع الإنزيم ثم يتفكك المعقد معطياً نواتج التفاعل وينفرد الإنزيم مرة أخرى دون تغيير ليستمر التفاعل. ويوجد بكل أنزيم مركز أو أكثر من المراكز النشطة وهي عبارة عن إحدى المجموعات الفعالة الداخلة في تركيب الأحماض الامينية المكونة لبروتين الإنزيم، وهذه المراكز النشطة هي التي ترتبط مع مادة التفاعل لتكوين معقد من الإنزيم مع مادة التفاعل. ومن هذه المراكز النشطة مجموعة الهيدروكسيل OH الداخلة في تركيب الحامض الأميني Serine الذي يدخل في بناء بروتين إنزيم Chymotrypsin الذي يقوم بتحليل بعض البروتينات.

ميكانيكية التفاعلات الإنزيمية.

ميكانيكية عمل الإنزيم مرتبط بتخفيض طاقة التنشيط اللازمة لحدوث التفاعل الكيميائي، ولكي يحدث ذلك يتطلب أن يكون التصادم بين جزيئات المادة والإنزيم مثمراً مما يؤدي إلى تكون المعقد النشط الذي يتحلل إلى نواتج والإنزيم



حيث يشير E للإنزيم، S لمادة التفاعل، E^*S للمعقد النشط، P لنواتج التفاعل. وبهذا نرى أن الإنزيم يشترك في التفاعل ولكنه يخرج من التفاعل بدون حدوث أي تغير في حالته. وبهذا تصبح وظيفة الإنزيم هو توجيه التفاعل في الاتجاه الخاص به بالإضافة إلى الإسراع من التفاعل وخفض طاقة.

المرافقات الإنزيمية Enzyme cofactors

يعتمد نشاط بعض الإنزيمات على وجود مرافق للإنزيم الذي يكون عادة مركز حدوث التفاعل. وقد يكون المرافق الإنزيمي أيون بعض المعادن مثل أيونات Fe^{2+} ، Fe^{3+} مع إنزيمات Catalase, Peroxidase، وأيون Zn^{2+} مع إنزيم Alcohol dehydrogenase، و Cytochromes.

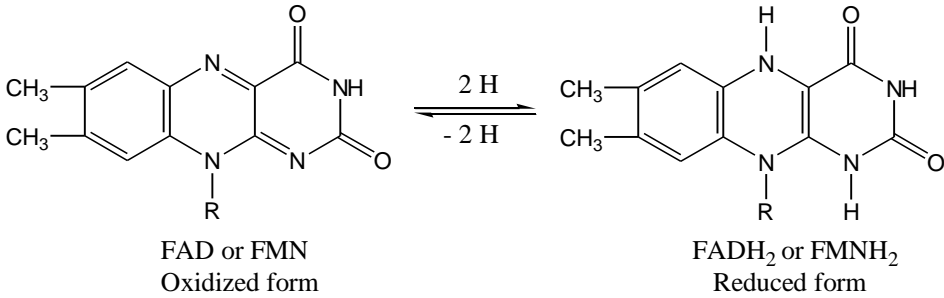
وتسمى هذه الإنزيمات **Metalloenzymes**. وقد يكون المرافق الإنزيمي جزءاً عضوي يسمى **Coenzyme** وفي حالة إرتباطه بشدة مع الإنزيم يسمى **Prothetic group** بينما يسمى الجزء البروتيني من الإنزيم **Haloenzyme**. وتعتبر كثير من الفيتامينات التي سيتم ذكرها لاحقاً مرافقات إنزيمية أو تدخل في تركيبها الكيميائي. ومن أمثلتها المرافقات الإنزيمية التالية الخاصة بتفاعلات الأكسدة و الإختزال والتي تعمل على نقل الهيدروجين من العوامل المختزلة الى العوامل المؤكسدة.

Nicotinamide adenine dinucleotide (NAD^+ , NADH)

Nicotinamide adenine dinucleotide phosphate (NADP^+ , NADPH)

Flavin adenine dinucleotide (FAD , FADH_2)

Flavin mononucleotide (FMN , FMNH_2)



العلاقة بين الإنزيم والعامل المساعد الغير إنزيمي.

كل من الإنزيم والعامل المساعد يؤدي إلى تخفيض طاقة التنشيط والإسراع من التفاعل، ولكن غالباً ما تكون الإنزيمات أكثر كفاءة ولنضرب المثل التالي :

يتحلل فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2 إلى $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ تبعاً للمعادلة:



ويتطلب التفاعل في عدم وجود أى عامل مساعد طاقة قدرها 18 كيلو كالورى لتحلل مول واحد من H_2O_2 . وفي وجود البلاتينيوم Pt كعامل مساعد تصبح الطاقة المطلوبة 11.7 كيلو كالورى / مول، بينما عند استخدام انزيم الكتاليز **Catalase** كعامل مساعد تنخفض طاقة التنشيط الى 1.7 كيلو كالورى / مول. ويمكن عمل مقارنة بين الإنزيمات والعوامل المساعدة الأخرى من حيث:

(١) **التخصص** : نظرا لأن الإنزيم كبروتين ذو حجم كبير و شكل فراغى محدد، مما يحدد نوع مادة التفاعل **Substrate** التى يعمل ليها، فبعض الإنزيمات تؤثر على مادة واحدة فقط ويكون هذا التخصص مطلق ومثال ذلك إنزيم **Glucose-6-phosphatase** وهو متخصص لإزالة مجموعة الفوسفات من **Glucose-6-phosphate** فقط. وهناك إنزيمات اقل تخصصاً وتعمل على مجموعة من مثل إنزيمات **Acid and Alkaline phosphatases** التى تزيل مجموعة الفوسفات من كثير من المركبات. وعلى الجانب الأخر فإن معظم العوامل المساعدة الغير إنزيمية غير متخصصة.

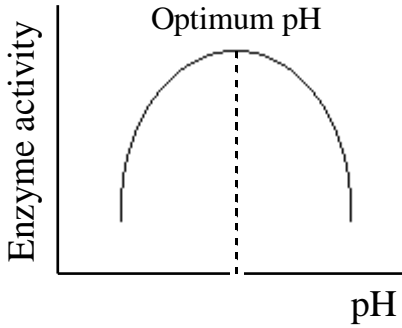
(٢) **التركيب** : الانزيم مادة بروتينية والعامل المساعد مادة غير ذلك.

(٣) **طاقة التنشيط** : أصغير فى حالة إستخدام الإنزيمات كعوامل المساعدة.

(٤) **درجة الحرارة** : تعمل الإنزيمات فى مدى من درجات الحرارة فى حدود 50-30 م° وتفقد نشاطها فى درجات الحرارة الأعلى نظرا لتغير تركيبها وشكلها الفراغى **Denaturation**، بينما تزداد سرعة التفاعل بارتفاع درجة الحرارة فى وجود العوامل المساعدة الأخرى.

العوامل التى تؤثر على سرعة التفاعل الانزيمى.

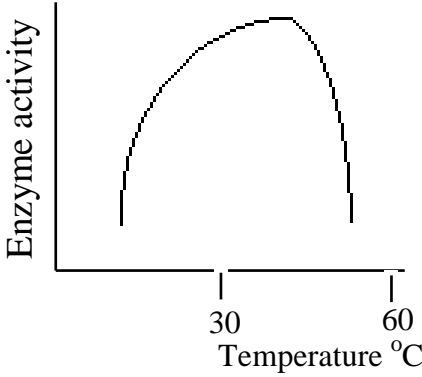
١ - درجة الحموضة pH



لكل إنزيم درجة حموضة مثلى **Optimum pH** يعمل عندها و يقل نشاط الإنزيم تدريجيا كلما بعد عن هذه الدرجة. فهناك إنزيمات لا تعمل إلا فى الوسط الحامضى مثل **Pepsin** الذى ينشط عند pH من 2.5-1.5 وأخرى تعمل فى الوسط المتعادل مثل انزيم **Urease** الذى ينشط

عند $pH = 7$ وأخرى تعمل فى الوسط القاعدى مثل انزيم **Arginase** والذى يعمل عند $pH 9.5-9.9$.

٢- درجة الحرارة.

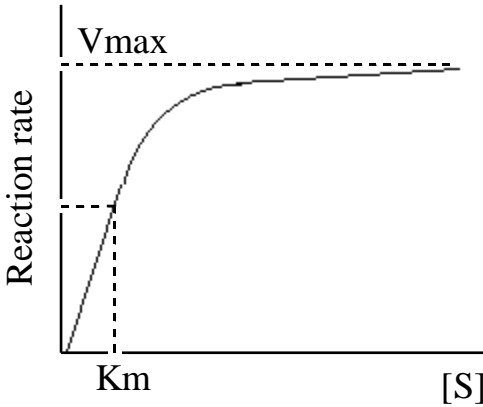


تزيد درجة الحرارة من معدل سرعة التفاعل الإنزيمي ولكن إلى حد معين يقل بعده معدل سرعة التفاعل الإنزيمي مع زيادة درجة الحرارة. ويرجع ذلك إلى طبيعة الانزيم البروتينية حيث يحدث له عملية تغير في طبيعته و شكله الفراغى .Denaturation

٣- تركيز الإنزيم.

يزداد معدل سرعة التفاعل الإنزيمي بزيادة تركيز الانزيم.

٤- تركيز مادة التفاعل Substrate



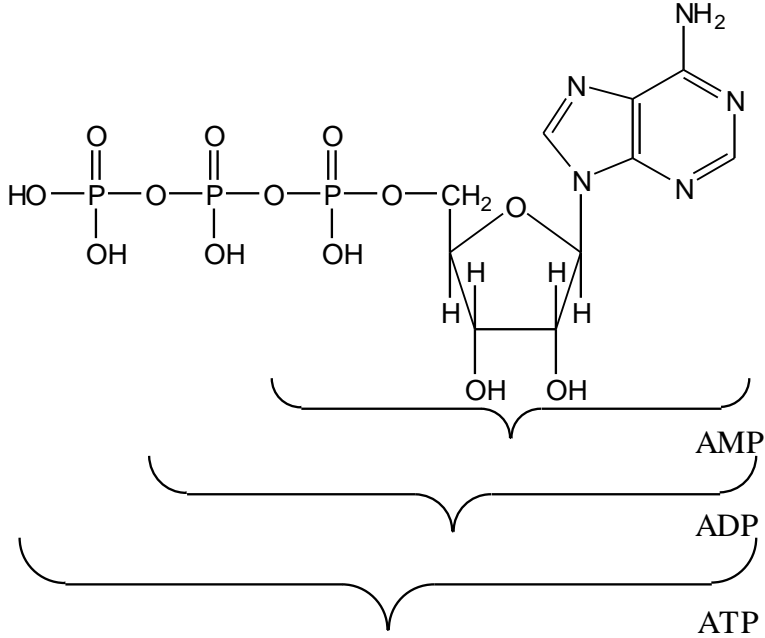
يزداد نشاط الإنزيم بزيادة تركيز المادة المتفاعلة [S] حتى تتشبع كل المراكز النشطة بالإنزيم، عندئذ تكون سرعة التفاعل هي القصوى Vmax ولا يزداد بعدها سرعة التفاعل بزيادة تركيز المادة المتفاعلة. ويعرف تركز المادة المتفاعلة عند نصف السرعة القصوى بثابت ميكالس Michaelis constant [Km].

٤- المثبطات الإنزيمية.

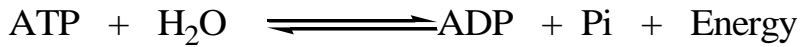
يطلق على المواد التي تقلل من سرعة التفاعل الإنزيمي مثبطات Inhibitors، وهذه المثبطات مهمة جداً لقدرتها على التحكم في ميكانيكية الأنظمة الحيوية. والتثبيط الإنزيمي قد يكون غير عكسي حيث يرتبط المثبط مع الانزيم بروابط تساهمية قوية ويصبح تفكك الانزيم منه ضعيف جداً، أو قد يكون تثبيط عكسي حيث يكون الارتباط بين المثبط والانزيم عكسياً بمعنى أنه يمكن إزالة المثبط مع عودة النشاط للانزيم مرة أخرى.

مصدر الطاقة في الخلية.

تحتاج كثير من التفاعلات الإنزيمية كذلك أنشطة الكائن الحي الى الطاقة، لذلك فإن الخلية الحية تحتوى على العديد من المركبات الكيميائية الغنية بالطاقة من أهمها Adenosine 5'-triphosphate (ATP) التى تتكون من القاعدة النيتروجينية Adenine و سكر Ribose وثلاث مجموعات فوسفات.



تتحلل جزيئات ATP مائيا لتعطي Adenosine 5'-diphosphate (ADP) و مجموعة فوسفات غير عضوية (Pi) و تنفرد كمية من الطاقة.



كما يمكن أن تتحلل جزيئات ADP مائيا لتعطي AMP و طاقة أيضا. وسبب غناء هذه المركبات بالطاقة أن مجموعات الهيدروكسيل الخاصة بمجموعات الفوسفات تكون متأينة في الخلية (pH~7) أى أن الجزيئات تحمل شحنات سالبة متجاورة مما يرفع من طاقتها، بينما عند تحللها وفقد مجموعات الفوسفات تقل طاقتها وينفرد فرق الطاقة.

تقدير نشاط الإنزيمات.

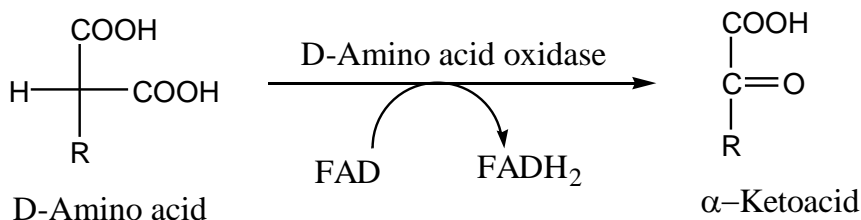
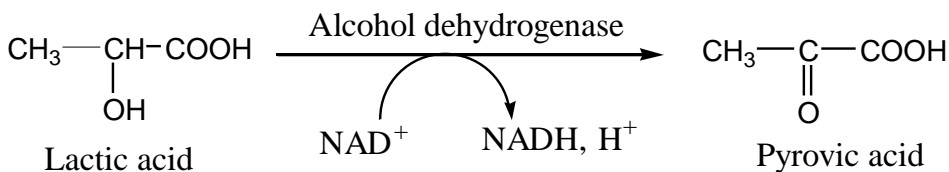
يختلف نشاط الإنزيم تبعاً لمصادرة المختلفة كذلك تبعاً للمعملة بالكيماويات مثل الأدوية للإنسان، أو المبيدات للنبات أو للحشرات، كما قد يختلف نشاط الإنزيم تبعاً للحلة الصحية أو المرحلة العمرية للإنسان. لذلك كثيراً ما يتم تقدير نشاط الإنزيمات كمؤشر للحلة الصحية أو التعرض للمبيدات أو الكيماويات المختلفة. ويتم تقدير نشاط الإنزيمات إما بتتبع معدل إستهلاك مادة التفاعل Substrate أو معدل تكون ناتج التفاعل، وإن كانت الطريقة الأخيرة أكثر دقة حيث إنه غالباً ما يتم وضع كمية كبيرة من مادة التفاعل مما يقلل من دقة تتبع إختفائها. ووحدات النشاط الإنزيمي هي إما وحدة الإنزيم Enzyme unit وهي كمية الإنزيم اللازمة لتحويل (10^{-6} mol) $1.0 \mu\text{mol}$ من مادة التفاعل إلى نواتج في الدقيقة عند 37°C . أو وحدة النشاط النوعي Specific activity وهي عدد وحدات الإنزيم لكل مليجرام بروتين، وهي تعتبر أيضاً مقياس لدرجة نقاوة الإنزيم.

تقسيم الانزيمات.

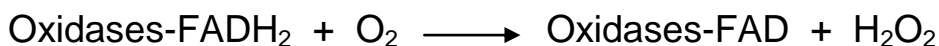
تستخدم حالياً التقسيم التالي للإنزيمات حيث تقسم إلى ستة أقسام رئيسية وهي كالاتى :

١- إنزيمات الأكسدة و الإختزال Oxido-reductases

وينتسب إليها الإنزيمات التي تقوم بتفاعلات الأكسدة والإختزال مثل إنزيمات Dehydrogenases و إنزيمات Oxidases. ومنها إنزيم Lactate dehydrogenase (LDH) الذى يؤكسد حامض Lactic acid إلى حامض Pyrovic acid فى وجود المرافق الأنزيمي NAD^+ ، وإنزيم D-Amino acid oxidase الذى يؤكسد الأحماض الأمينية إلى الأحماض الكيتونية المقابلة فى وجود المرافق الأنزيمي FAD. ويمكن تتبع تفاعلات الإنزيمات التي تعمل مع المرافقات NAD^+ بواسطة أجهزة القياس الضوئي Spectrophotometers حيث تمتص الضوء عند طول موجى 340nm بينما صورتها المختزلة NADH لاتمتص الضوء.

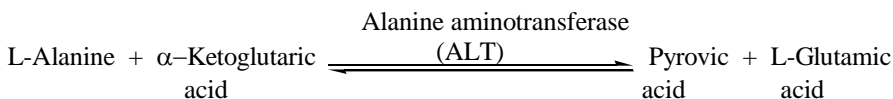
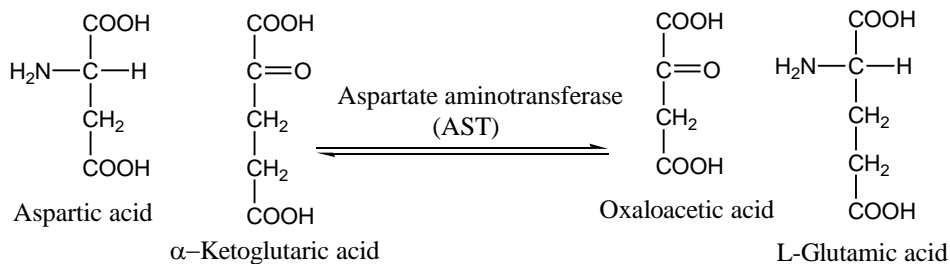


وتختلف إنزيمات Oxidases عن إنزيمات Dehydrogenases في إن الصورة المختزلة من مرافقاتها الإنزيمية يمكن إعادة أكسدها بسهولة بواسطة الأكسجين الجوى.



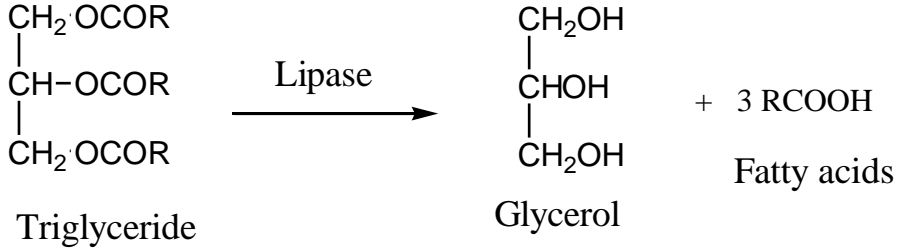
٢- الإنزيمات الناقلة Transferases

وتشمل الإنزيمات التى تنقل جزئى أو مجموعة كيميائية من مركب لأخر مثل إنزيمات Aminotransferases التى تقوم بنقل مجموعة الأمين من بعض الأحماض الأمينية الى الحمض الكيتونية. ويساهم المرافق الإنزيمى Pyridoxal phosphate فى نقل مجموعة الأمين.



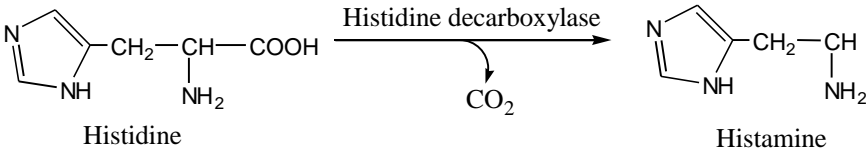
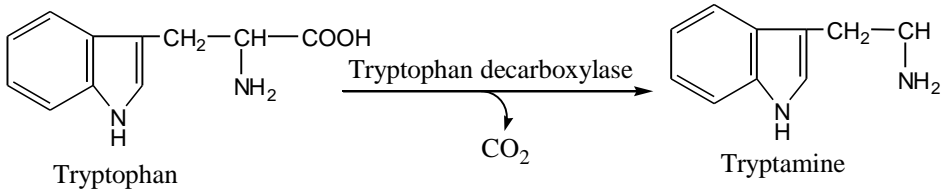
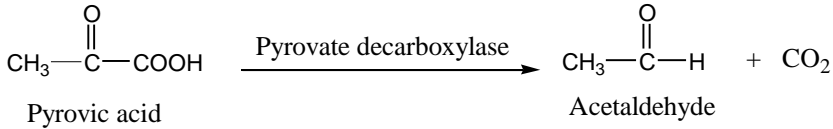
٣- الإنزيمات المحللة Hydrolases

وهي الإنزيمات التي تساعد على تحلل المركب مائيا مثل إنزيم Lipase الذي يحلل الدهون إلى أحماض دهنية وكحول الجكسرول.



٤- الإنزيمات النازعة Lyases

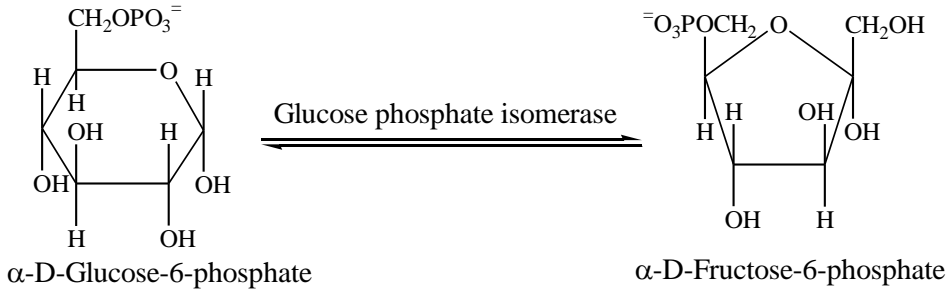
تعمل على إضافة أو نزع مجموعة كيميائية من مادة التفاعل بدون اشتراك الماء مثل إنزيمات Decarboxylases التي تقوم بنزع مجموعة الكربوكسيل من الأحماض العضوية لتخرج في صورة CO_2 .



ويعتبر Tryptamine بادئ لتخليق الأكسين IAA الذي سيتم ذكره لاحقا في منظمات النمو، بينما يعتبر Histamine موسع للأوعية الدموية Vasodilator ويتكون في الجسم نتيجة بعض الألتهابات أو الحساسية.

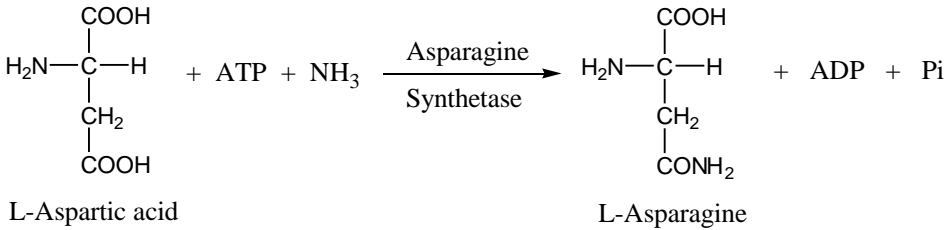
٥) إنزيمات التشابه Isomerases

وهي الإنزيمات التي تحول أحد مشابهاً المركب لمشابه آخر له.



٦) **الإنزيمات المخلقة Ligases** وهي الإنزيمات المخلقة لمواد جديدة مع تكوين إحدى الروابط التالية:

(C-O, C-S, C-N, C-C). ويتم الحصول على الطاقة اللازمة من جزيئات ATP. مثل إنزيم Asparagine synthetase الذي يخلق الحامض الأميني Asparagine من حامض Aspartic acid.



الأهمية التطبيقية للإنزيمات في الصناعة.

تستخدم الإنزيمات في الصناعات الغذائية للحصول على منتجات ذات قيمة غذائية عالية ولها خواص جيدة من حيث الطعم والرائحة والمظهر الخارجى. وللإنزيمات دور كبير في كثير من الصناعات مثل صناعات الخبز و البيرة والتبغ و إنتاج الأحماض العضوية و الأحماض الأمينية والفيتامينات والمضادات الحيوية. وأمكن الحصول على كثير من الإنزيمات بكميات إقتصادية من الكائنات الدقيقة سواء بكتيرية أو فطرية مثل إنزيمات

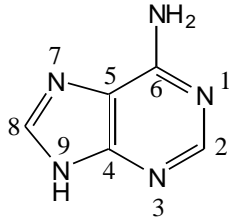
Lipase, Cellulase, Protease.

الأحماض النووية Nucleic acids

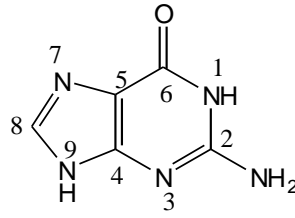
الأحماض النووية جزئيات ذات وزن جزيئى كبير جدا وتوجد فى جميع الخلايا الحية وتمثل ٥ - ١٠% من الوزن الجاف للخلايا. وهى تتضمن نوعين مختلفين كيميائيا ووظيفيا، إحداهما حامض Deoxyribonucleic acid (DNA) وهو المكون الرئيسى للكروموسومات التى تحمل المعلومات الوراثية ونقلها للأجيال المتعاقبة للكائن الحى، والحامض الآخر Ribonucleic acid (RNA) التى لها دور رئيسى فى ترجمة تلك المعلومات فى صورة بروتينات مميزة لكل خلية. وتتكون الأحماض النووية من وحدات بنائية متكررة تعرف بأسم النيوكليوتيدات Nucleotides.

تركيب النيوكليوتيدات Nucleotides

تتركب النيوكليوتيدات من ثلاثة مكونات هى القاعدة النتروجينية و السكر الخماسى و مجموعة الفوسفات. والسكر الخماسى قد يكون Ribose ويوجد فى DNA أو قد يكون Deoxyribose ويوجد فى RNA. أما القواعد النتروجينية المشاركة فى تركيب الأحماض النووية تتدرج تحت مجموعتى Purines أو Pyrimidines. وتحتوى نيوكليوتيدات الـ DNA على قواعد Adenine, Guanine, Cytosine, Thymine بينما نيوكليوتيدات الـ RNA تحتوى على قواعد Adenine, Guanine, Cytosine, Uracil. وكل هذه القواعد و الموضحة فى الشكل التالى تمتص الضوء عند أطوال موجية 250, 280 nm مما يستخدم فى التقدير الكمى للنيوكليوتيدات و الأحماض النووية.

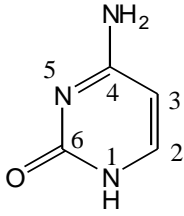


Adenine

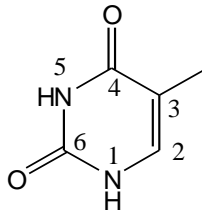


Guanine

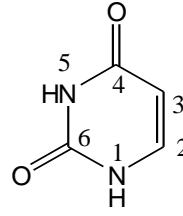
Purines



Cytosine



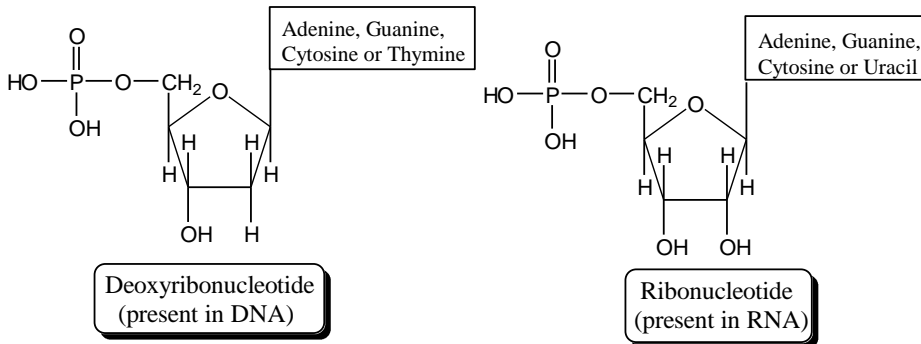
Thymine



Uracil

Pyrimidines

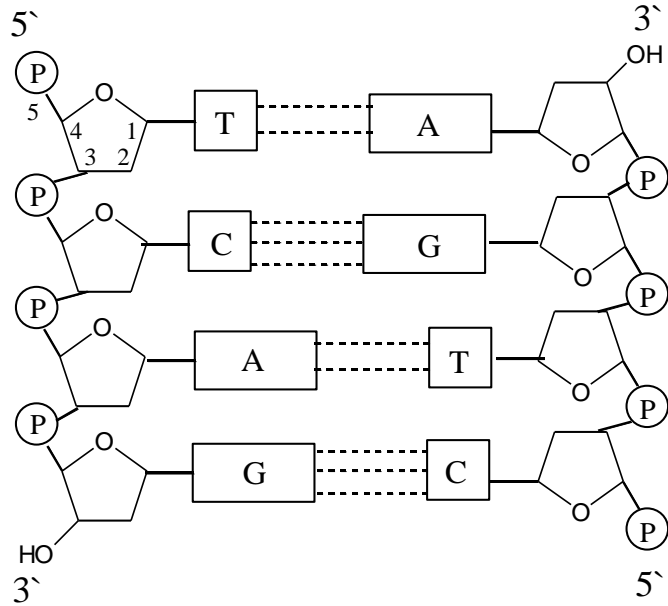
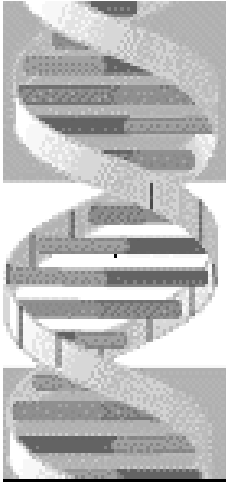
والمركب الناتج من إرتباط القاعدة النيتروجينية بالسكر الخماسي يعرف بإسم نيوكليوزيد **Nucleoside**، ويتم الأرتباط بين ذرة الكربون رقم واحد في السكر الخماسي بذرة النيتروجين رقم تسعة في قواعد **Purines** أو رقم واحد في قواعد **Pyrimidines**. وعند إرتباط مجموعة الهيدروكسيل على ذرة الكربون رقم خمسة في السكر الخماسي للنيوكليوزيد بمجموعة الفوسفات فهي تعتبر نيوكليوتيد كامل، وهي نوعان **Deoxyribonucleotide** و **Ribonucleotide** تبعا لنوع السكر المستخدم كما هو موضح بالشكل العام التالي.



وبناء على هذا التعريف فإن كل من جزيئات ATP, NAD, FAD تعتبر Ribonucleotides حيث أن كل منها تحتوى على سكر الريبوز و مجموعة فوسفات على الأقل بالإضافة إلى قاعدة نيتروجينية وإن كنت قد تكون مختلفة عن تلك المستخدمة فى تركيب الأحماض النووية، فجزيئات NAD تحتوى على القاعدة النيتروجينية Nicotinamide (vitamin B3) بينما جزيئات FAD تحتوى على Flavin كما سبق ذكره.

تركيب الأحماض النووية Nucleic acids

كما أشرنا سابقا فإن الأحماض النووية تتكون من سلاسل من وحدات النيوكليوتيدات التى ترتبط بروابط إلكترونية بين ذرة الكربون رقم ثلاثة فى السكر الخماسى لإحدى النيوكليوتيدات مع مجموعة الفوسفات بالنيوكليوتيد التالى. و يحتوى جزيء على سلسلة واحدة، بينما غالبا ما يحتوى جزيء فى معظم الكائنات الحية على سلسلتين مرتبطتين و تأخذ الشكل الملتف Double-helical حيث تحتوى كل لفة على حوالى خمسة نيوكليوتيدات من كل سلسلة. وتوجد مجموعات الفوسفات فى الخارج بينما ترتبط القواعد النيتروجينية فى الداخل بروابط هيدروجينية، حيث تقابل كل قاعدة من Purines ذات الحلقتين قاعدة من Pyrimidines ذات الحلقة الواحة مما يحافظ على المسافة الثابتة بين السلسلتين. وتكون السلسلتين المرتبطتين متعاكستين، أى ان تبدأ أحد السلسلتين من الطرف الذى يحتوى على مجموعة فوسفات حرة (على ذرة كربون خمسة فى السكر) بينما تبدأ السلسلة الأخرى من الطرف ذات مجموعة الهيدروكسيل على ذرة الكربون رقم ثلاثة، كما يوضحها الشكل التالى:



أحماض RNA وتخليق البروتين.

تعمل الأحماض النووية RNA على تخليق البروتينات باستخدام المعلومات الوراثية المتواجدة في جزيئات DNA. ويوجد ثلاثة أنواع من RNA لكل منهم دور في تخليق البروتين. وفيما يلي ذكر لأهمية ودور كل منهم.

١ - حامض RNA الرسول (m-RNA) Masenger RNA

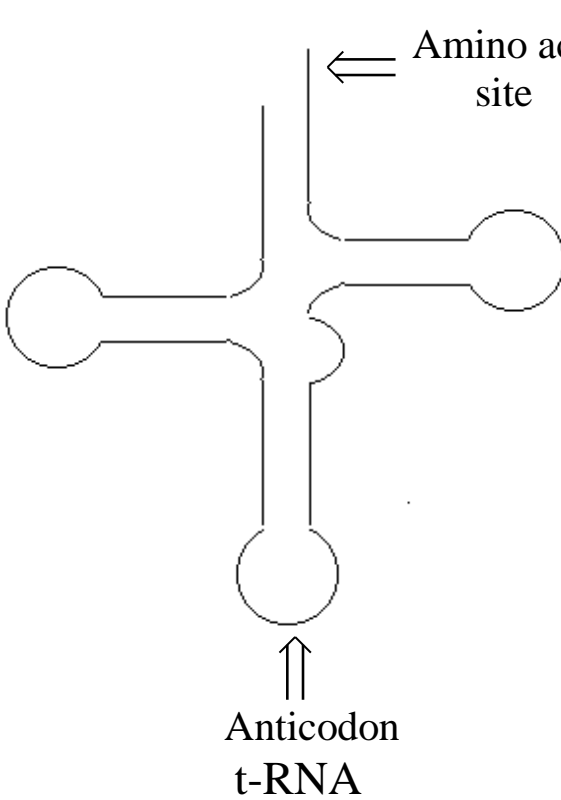
يتم نسخ (بناء) Transcript جزيئات m-RNA إنزيما على جزيئات DNA التي تحمل المعلومات الوراثية في النواه ثم ينتقل بعد ذلك إلى السيتوبلازم. ويحتوى كل جزيء m-RNA على ثلاثة نيوكليوتيدات متتالية AUG التي يرتبط بها الريبوزوم rRNA لتبدأ عملية تخليق السلاسل الببتيدية Translation. وكل ثلاث نيوكليوتيدات متتالية على جزيء m-RNA Codon.

٢- حامض RNA الريبوزومي (r-RNA) Ribosomal RNA

يتكون من وحتين أحدهما كبيرة و الأخرى صغيرة يرتبطا على AUG codon بـ mRNA ثم ينتقلا على التتابع أثناء تخليق السلاسل الببتيدية. ودورة الأساس هي ربط جزئيات tRNA بجزئ mRNA.

٣- حامض RNA الناقل (t-RNA) Transfer RNA

يتكون من سلسلة من النيوكليوتيدات التي تأخذ الشكل الموضح. ويحتوى على موقعين مهمين الأول فى طرف السلسلة و هو يحدد نوع الحامض الأميني الذى يرتبط به، لذلك هناك عشرون نوع من جزئيات t-RNA لنقل العشرين حامض



أمينى التى تدخل فى تركيب البروتين، حيث أن هناك على الأقل نوع لكل حامض أميني. أما الموقع الثانى فيوجد فى منتصف السلسلة ويسمى Anticodon وهو الذى يرتبط بجزئ mRNA عند أُلـ Codon المرتبط بـ r-RNA ليكون معقد من الثلاث جزئيات.

ويلاحظ أن r-RNA يسمح بإرتباط جزئيين من t-RNA على m-RNA، كل منهم مرتبط بحامض أميني مما يسمح بإرتباط الحامضين

الأمينيين برابطة ببتيدية. ثم ينفصل الحامض الأميني الأول من t-RNA الذى ينفصل هو الآخر من mRNA. وينتقل جزئ r-RNA على mRNA مما يسمح بإرتباط جزئ آخر من t-RNA (حاملا حامض أميني جديد) على الـ Codon التالى. وتستمر هذه العملية حتى يصل r-RNA الى Stop codon الذى ينهى هذه العملية.

الليبيدات Lipids

الليبيدات مركبات عضوية حيوية موجودة داخل الكائنات الحية وهي لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية الغير قطبية مثل الأثير والكلوروفورم والبنزين وغيرها، وتلعب الليبيدات دوراً هاماً للكائن الحي فهي:

- ١- مصدراً للطاقة المخزنة.
- ٢- تدخل في تركيب الأغشية البيولوجية.
- ٣- مصدراً لبعض الفيتامينات مثل D2, D3.
- ٤- تتكون منها الأحماض المرارية التي تساعد على إذابة الزيوت و الدهون.
- ٥- تغطي سطح بعض الكائنات الحية للحماية.

تقسيم الليبيدات.

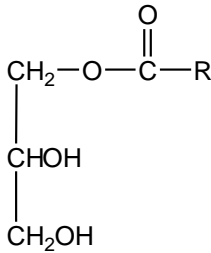
تقسم الليبيدات حسب قابليتها للتصبن إلى قسمين رئيسيين:

١ - أليبيدات معقدة.

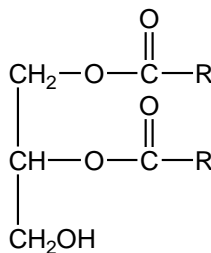
وهي تتميز بأنها تحتوي في تركيبها الكيميائي على الأحماض الدهنية. لذلك فهي مواد متصبنة، أي تعطى بمعاملتها بالقلوى والتسخين أملاح الأحماض الدهنية (صابون). وهي تشمل:

١- الجلسريدات Glycerides

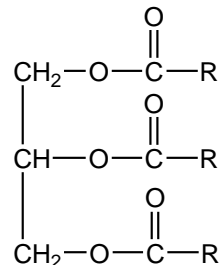
وهي إسترات الأحماض الدهنية مع الجلسرول وهي المكون الرئيسي لزيوت ودهون النباتات والحيوانات وقد تكون أحادية أو ثنائية أو ثلاثية تبعاً لعدد الأحماض الدهنية بالجزئ.



1-Monoacylglycerol



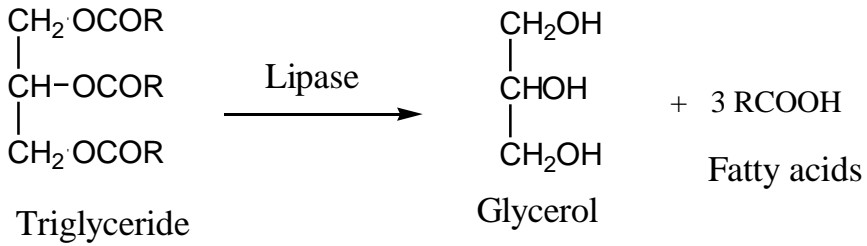
1,2-Diacylglycerol



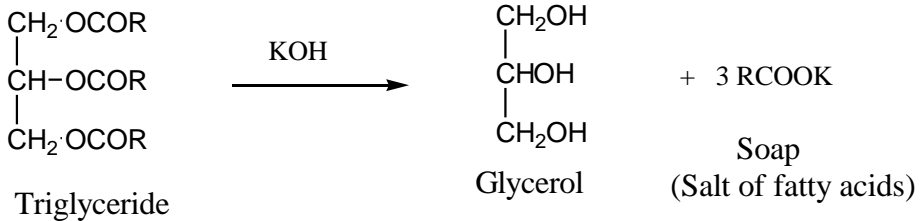
Triacylglycerol

والأسم العام للجليسيريدات هو Acylglycerol وهو يعتمد على نوع وعدد الأحماض الدهنية بالجزئ مثل Tristearoylglycerol, Trioleoylglycerol, Tripalmitoylglycerol, التي تحتوى كل منها على ثلاثة جزيئات من الحامض الدهنى المشتق منة الأسم، كما أن لهم الأسماء الشائعة .Tristearin, Tripalmitin, Triolein

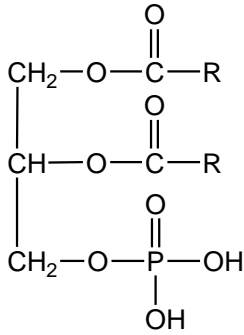
وتتحلل الجليسيريدات مائيا فى الوسط الحامضى أو فى وجود إنزيم المتواجد فى عصارة البنكرياس الى الأحماض الدهنية و الجلسرول.



كما تتحلل الجليسيريدات فى الوسط القلوى لتعطى الجلسرول و أملاح الأحماض الدهنية (الصابون) لذلك تسمى هذه العملية التصبن Saponification. والصابون عبارة عن أملاح الصوديوم أو البوتاسيوم للأحماض الدهنية، وواضح من الرمز العام لجزئ الصابون أن له طرفين احدهما قطبى (يذوب فى الماء) والأخر غير قطبى (يذوب فى الدهون والشحوم) ولذلك عند التخلص من الادران (كالأتربة والدهون وغيرها) يعمل الصابون على نزع هذه الادران حيث يرتبط الطرف القطبى بالماء والطرف الغير قطبى بالادران وينزعها وتنتقل للماء.



ب- الفوسفوليبيدات أو الفوسفوجليسيريدات



Phosphoglycerides or phospholipids

هى جليسيريدات تحنوى على الفوسفور فى تركيبها فى صورة مجموعة فوسفات، لذلك فهى أكثر قضيبة من الجليسيريدات الثلاثية. وهى توجد أساسا فى أغشية الخلايا.

ج- الجليكوليبيدات Glycolipids

Phosphoglyceride

عبارة عن جليسيريدات تحنوى على شق كربوهيدراتى مثل الجلوكوز أو الجلاكتوز مرتبط بآحدى مجموعات هيدروكسيل الجلسرول. وهى توجد بكثرة فى النهايات العصبية كما توجد أيضا فى أغشية الخلايا ولكن بدرجة أقل من الفوسفوجليسيريدات.

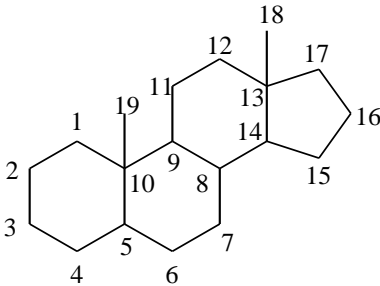
د- الشموع Waxes

وهى إسترات الأحماض الدهنية مع كحولات أحادية الهيدروكسيل ذات وزن جزيئ مرتفع Fatty alcohols. وهى توجد كغلاف للحماية على الجلد و الريش، كذلك على الوراق و الثمار. كما أن المكون الرئيسى لشمع عسل النحل هو أستر حامض Palmitic مع كحولات ذو سلسلة من ٢٦ إلى ٣٤ ذرة كربون.

٢ - الليبيدات البسيطة.

وهى مواد عضوية غير قضيبة ذائبة فى الزيوت و الدهون ولا يدخل فى تركيبها الكيمائى جلسرول ولا أحماض دهنية، لذلك فهى غير قابلة للتصبن وتشمل الأستيرويدات Steroids مثل الكوليستيرول وبعض الهرمونات الجنسية، بجانب التربينات Terpenoids والتى تتكون أساساً من وحدات الايزوبرين وسيتم دراستها فى الزيوت العطرية.

الأستيرويدات Steroids



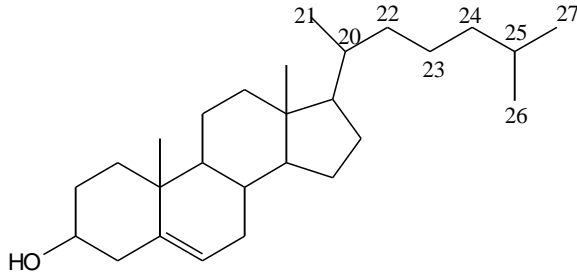
مجموعة المركبات المشتقة من

Perhydrocyclopentano-

phenanthrene الذى يتكون من أربع

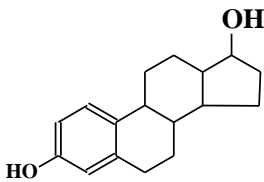
حلقات إحداها حلقة خماسية كما هو موضح

بالرمز المقابل.

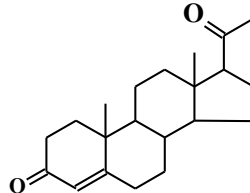


ومن أهمها الكوليسترول وهو المكون الرئيسي الاستيرولي في الحيوان ونادراً ما يوجد في النبات ويعتبر من مكونات أغشية الخلية الحيوانية ولا تستطيع الخلية الحياة بدونه كما يدخل في تركيب الأحماض المرارية والتخليق الحيوي لفيتامين D3 كما سيتم ذكره لاحقاً.

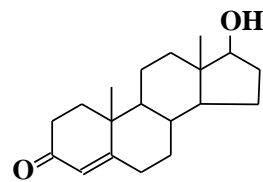
كذلك من الأستيرويدات بعض الهرمونات الحيوانية الجنسية وأهمها هرمون التسترون Testesteron (هرمون ذكري) والبروجستيرون Progesteron (هرمون الحمل) وهرمون الاستراديول Stradiol (هرمون انثوي).



Stradiol



Progesteron



testesteron

الأحماض الدهنية Fatty acids

عبارة عن أحماض كربوكسيلية عادة ما تكون ذات سلسلة كربونية طويلة، وبالتالي فهي لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في بعض المذيبات العضوية. كما تحتوى على عدد زوجي من ذرات الكربون لأنها تخلق حيويًا من (Acetyl CoA) الذي يقوم بتكرار إضافة ذرتين كربون إلى الهيكل الكربوني. وتقسّم الأحماض الدهنية وفقاً لدرجة تشبعها إلى:

١- أحماض دهنية مشبعة Saturated fatty acids وهي التي لا تحتوى على روابط زوجية.

٢- أحماض دهنية غير مشبعة Unsaturated fatty acids وهي التي تحتوى على رابطة زوجية أو أكثر والتي غالباً ما تكون في الوضع الفراغي Cis. ورغم أن الثدييات تستطيع تخليق الأحماض الدهنية المشبعة إلا أنها لا تستطيع ذلك مع

الأحماض الدهنية غير المشبعة و يجب أن يحتوى الغذاء عليها، لذلك تسمى أحماض الدهنية أساسية Essential fatty acids وأهمها حامض Linoleic acid.

ويمكن توضيح التركيب الكيميائي للأحماض الدهنية برمز يعبر عن عدد ذرات الكربون و عدد ومواقع الروابط الزوجية مثل رمز $18:2^{\Delta 9,12}$ لحامض Linoleic acid الذى يحتوى على 18 ذرة كربون ورابطتين زوجيتين تبدأن عند ذرتى 9, 12.

ويلاحظ إن معظم الأحماض الدهنية المشبعة صلبة بينما الأحماض الدهنية غير المشبعة سائلة عند درجة حرارة الغرفة. لذلك نجد أن الزيوت السائلة تحتوى على نسبة أعلى من الأحماض الدهنية غير المشبعة بينما الدهون الصلبة تحتوى على نسبة أقل، ويمكن بالمعايرة الكمية للزيوت و الدهون بولسطة اليود أو البروم تقدير النسبة التقريبية للأحماض الدهنية غير المشبعة. وفيما يلى التركيب الكيميائى للأحماض الدهنية الشائع تواجدها.

Common name	IUPAC name	Sympol	m.p. (°C)
Saturated fatty acids:			
Lauric	<i>n</i> -dodecanoic	12:0	44.2
Myristic	<i>n</i> -tetradecanoic	14:0	53.9
Palmitic	<i>n</i> -hexadecanoic	16:0	63.1
Stearic	<i>n</i> -octadecanoic	18:0	69.6
Arachidic	<i>n</i> -eicosanoic	20:0	76.5
Lignoceric	<i>n</i> -tetracosanoic	24:0	86.0
Unsaturated fatty acids:			
Palmitoleic		16:1 ^{Δ9}	- 0.5
Oleic		18:1 ^{Δ9}	13.4
Linoleic		18:2 ^{Δ9,12}	- 5.0
Linolenic		18:3 ^{Δ9,12,15}	- 11.0
Arachidonic		18:4 ^{Δ5,8,11,14}	- 49.5

التزنخ Rancidity

جدير بالذكر أن الأحماض الدهنية الغير مشبعة (التي تحتوى على روابط زوجية) توجد بنسبة أعلى فى الزيوت عنها فى الدهون وهى التى تعطى الزيوت القوام السائل، كذلك هى المسئولة عن ظاهرة التزنخ. والزيوت والدهون رغم إختلاف كمية الأحماض الدهنية الغير مشبعة بها عرضة للتزنخ وهو صورة من الأكسدة الكيميائية الذاتية بتأثير الضوء والهواء وأيونات بعض المعادن (مثل الحديد و النحاس) ويصاحب ذلك تكوين بعض الشقوق الحرة و البيروكسيدات (ROOH)، ويتكون فى النهاية أحماض كيتونية و هيدركسى كيتونية ويصبح الزيت غير صالح للاستعمال الأدمى و يصيب الإنسان بأمراض خطيرة. لذلك يتم تقدير كثير من الخواص الطبيعية و الثوابت الكيميائية للزيت التى سيتم ذكرها فى جزء الزيوت العطرية، وذلك للتأكد من جودة الزيت وسلامة تخزينه و مطابقتة للمواصفات وصلاحيته للاستخدام الأدمى.

النواتج الطبيعية Natural Products

تنقسم المركبات الحيوية التي تنتجها الخلايا الحية إلى نواتج أولية Primary metabolites وهي المواد الكربوهيدراتية والبروتينات والزيوت والدهون والأحماض النووية حيث تنتجها الخلية بكميات كبيرة نسبياً، ونواتج ثانوية Secondary metabolites كما تسمى النواتج الطبيعية وهي مركبات عضوية تنتجها الخلية بكميات صغيرة نسبياً ولكن لها أهمية بيولوجية واقتصادية كبيرة مثل الفيتامينات ومنظمات النمو والزيوت العطرية والقلويدات والمركبات الفينولية.

الفيتامينات Vitamins

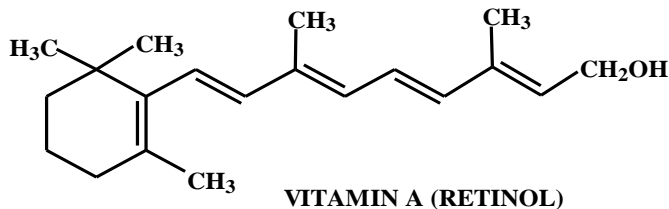
الفيتامينات هي مركبات عضوية أساسية لاتمام العمليات الحيوية بالجسم حيث يعمل بعضها كمرافقات أنزيمية، وغالبا ما يحتاجها الإنسان في غذائه ويؤدي نقصها إلى أعراض مرضية وهي لا تعطي سعرات حرارية للجسم. وتنقسم الفيتامينات إلى قسمين رئيسيين:

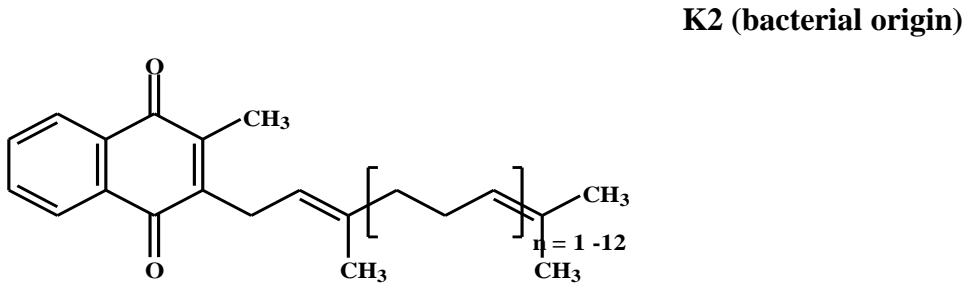
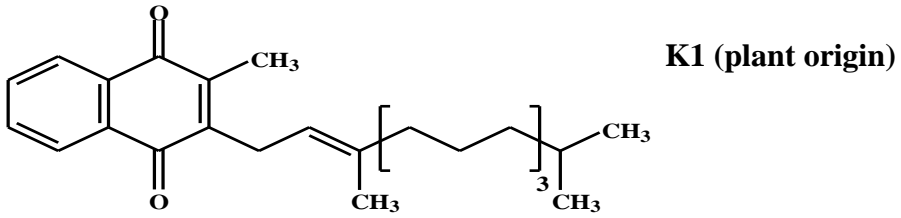
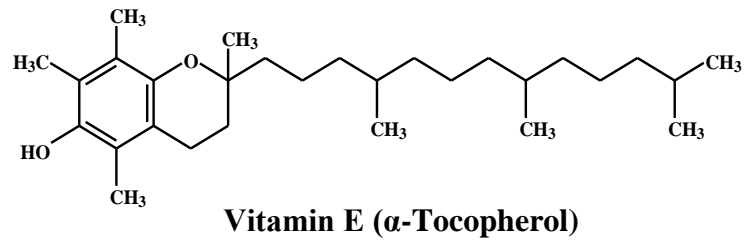
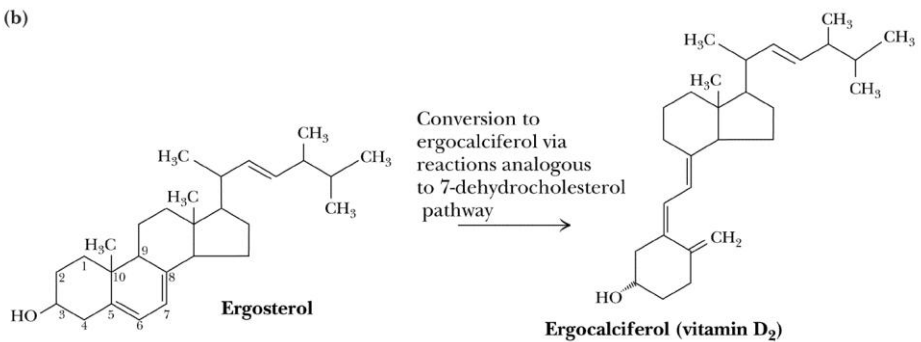
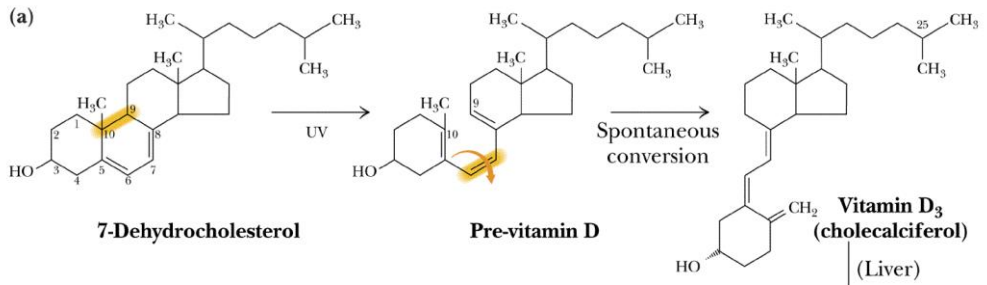
١ - فيتامينات ذائبة في الدهون.

هي مركبات غير قطبية تذوب في المذيبات العضوية، مثل فيتامينات K , E , D , A.

نشاطه الحيوي	مصادره الطبيعية	أسم الفيتامين ومرادفاته
له دور مهم في شبكية العين retina والنظر كذلك في أغشية الأنف ونمو العظام. نقصه يؤدي إلى فقد الأبصار. له تأثير سام عند تناوله بكمية كبيرة (> ٢٠٠ ملج للبالغين، ١٠٠ ملج	فيتامين A نفسه يوجد فقط في المصادر الحيوانية مثل اللحوم واللبن وصفار البيض. ولكن باديء الفيتامين (Provitamin) الذي يمكن للجسم أن يخلق منه فيتامين A وهي الكاروتينات توجد	A Retinol

<p>للأطفال) حيث يؤدي إلى نزيف في أغشية الأنف والقيء وضعف النظر وزيادة ضغط سوائل المخ مما قد يؤدي للوفاة.</p>	<p>في الجزر والخضروات الورقية مثل السبانخ.</p>	
<p>الأهمية الرئيسية هي زيادة امتصاص وترسيب الكالسيوم والفسفور على العظام.</p>	<p>يخلق في الجلد من بعض الستيرويدات بعد التعرض لأشعة الشمس. D₂ يخلق من Ergosteol D₃ يخلق من Cholesterol يوجد في المصادر الحيوانية مثل الكبد واللبن والبيض وزيت السمك</p>	<p>D₃ , D₂</p>
<p>مضاد أكسدة طبيعي، يقلل من مخاطر بعض الأمراض مثل أمراض القلب والسرطان، يزيد من امتصاص الحديد ويحمي فيتامين A والكاروتينات من الأكسدة.</p>	<p>يوجد في معظم الزيوت النباتية والحبوب والكبد.</p>	<p>E Tocopherols</p>
<p>له دور في عملية تجلط الدم.</p>	<p>يوجد في الكبد والخضروات الورقية مثل السبانخ والكرنب. كما تقوم بعض البكتريا بتخليقه في الامعاء</p>	<p>K</p>





٢ - فيتامينات ذائبة في الماء.

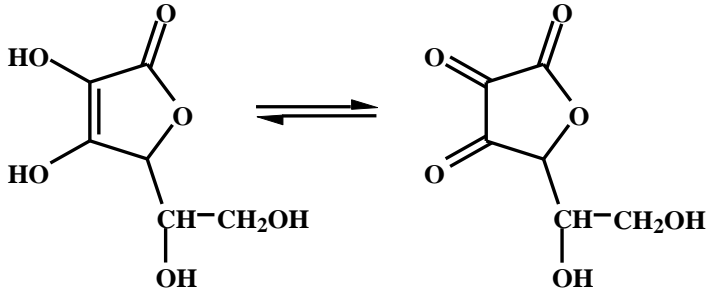
وهي مركبات قطبية تذوب في الماء والمذيبات القطبية، مثل فيتامينات C , B.

نشاطه الحيوي	مصادره الطبيعية	اسم الفيتامين ومرادفاته
يعمل (مثل فيتامين E) كمضاد للأكسدة. يساعد في امتصاص الحديد، يعتقد أن نسبة عالية منه (١٠٠٠ ملج) تقلل الكولسترول في الدم وتقاوم البرد.	الانسان من الحيوانات القليلة التي لا تستطيع تخليق فيتامين C في الكبد. كما يسهل أكسدته لذلك لا بد من الحصول عليه من الخضروات والفاكهة الطازجة. يوجد في الموالح والفلفل الأخضر والكرنب.	C حامض الأسكوربيك Ascorbic Acid
مثل معظم أفراد فيتامين B التي لها دور في أكسدة المواد الكربوهيدراتية والليبيدات لانتاج الطاقة، فإن Thiamine pyrophosphate يعمل كمرافق أنزيمي لبعض أنزيمات dehydrogenase, decarboxylases. حامض HCl في المعدة ضروري لامتناس B1. نقصه يؤدي إلى مرض البريبري (ضعف عام وفقد للشهية وتأثر الجهاز العصبي).	يوجد في حبوب القمح الكاملة والخميرة وصفار البيض. المعاملة بالكبريتيت أو CO ₂ لحفظ الأغذية يؤثر على محتواها من B1.	B1 Thiamine

<p>فيتامين B2 هو جزء من التركيب الكيميائي للمرافقات الأنزيمية FMN/FAD لأنزيمات delydrogenases reductases, oxidases التي تساهم في تفاعلات الأكسدة والاختزال الخاصة بالكربوهيدرات والليبيدات والبروتينات. نقصه يؤدي إلى نقص في النمو وتأثر الجهاز العصبي.</p>	<p>يوجد في اللبن واللحم وهو حساس جدا للضوء.</p>	<p>B2 Riboflovin</p>
<p>فيتامين B3 هو جزء من التركيب الكيميائي للمرافقات النزيمية NADP, NAD التي تعمل أيضا في تفاعلات الأكسدة والاختزال. نقصه يؤدي إلى نقص في النمو وفقد الشهية والإسهال وتأثر الجهاز العصبي.</p>	<p>يوجد في الحبوب والبقوليات والخميرة واللحوم والأسماك والدواجن.</p>	<p>B3 Niacin nicotinamide nicotinic acid</p>
<p>يدخل في التركيب الكيميائي للأحماض النووية (DNA, RNA) ومركبات السيتوكينين (هرمونات نباتية).</p>	<p>يوجد في اللحوم والبيض والبقوليات.</p>	<p>B4 Adenine</p>
<p>يدخل في التركيب الكيميائي للمرافق الأنزيمي Acetyl Co-A الذي يقوم بنقل مجموعة الاستيل من مركب لأخر أثناء التحولات الحيوية للكربوهيدرات والبروتين والأحماض الدهنية</p>	<p>يوجد في اللحوم والكبد والبيض واللبن والعسل الأسود والكرنب والقرنبيط والبطاطا.</p>	<p>B5 Pantothenic acid</p>

<p>يدخل في تركيب المرافقات الأنزيمية المصاحبة لأنزيمات Transaminases التي تقوم بنقل مجموعة الأمين في التخليق الحيوى للأحماض الأمينية. كما يدخل تفاعلات تخليق الهيموجلوبين. نقصه يؤدي إلى الانيميا وبعض الألتهابات الجلدية كما قد يتأثر الجهاز العصبي.</p>	<p>يوجد في اللحوم والحبوب والخضروات الخضراء والموز.</p>	<p>B6 Pyridoxal</p>
<p>يدخل في التركيب الكيميائي للمرافق الأنزيمي biocytin الذي يعمل مع بعض أنزيمات Carboxylases. يساهم في تحول البروتينات والكربوهيدرات إلى دهون، كما يساهم في تحول الدهون والبروتينات إلى جلوكوز عند انخفاض نسبته في الدم.</p>	<p>يوجد في اللبن والبيض والكبد والخميرة.</p>	<p>B7 , B8 , H Biotin</p>
<p>تعمل على نقل ذرة كربون في صورة ميثيل، فورميل، هيدروكسي ميثيل في تخليق الكولين وبعض الأحماض الأمينية مثل الجليسين والميثايونين والهستيدين كذلك في تخليق البيورينات والبريميدينات اللازمة لتخليق الأحماض النووية.</p>	<p>يوجد في الحبوب والبقوليات والخضروات الورقية والكبد.</p>	<p>B9,B10,B11 Folic acid</p>
<p>الفييتامين الوحيد الذي يدخل أحد المعادن في تركيبه (الكوبلت). يدخل في تركيب</p>	<p>يوجد في اللحوم والكبد والأسماك والدواجن واللبن بينما لا يوجد في</p>	<p>B12 Cyanacobal-amine</p>

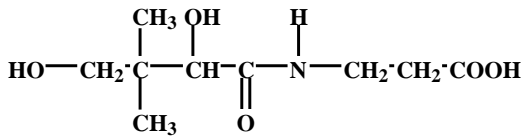
<p>بعض المرافقات الأنزيمية التي تعمل على نقل ذرة كربون في صورة مجموعة ميثيل كذلك في تخليق الأحماض النووية.</p>	<p>المصادر النباتية.</p>	
--	--------------------------	--



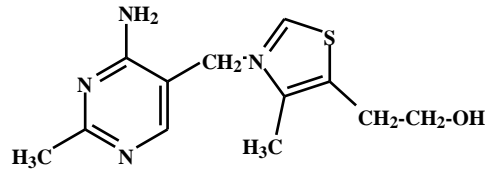
Reduced form

Oxidized form

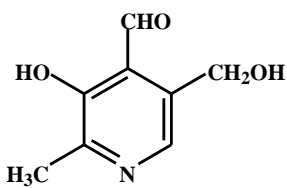
Vitamin C



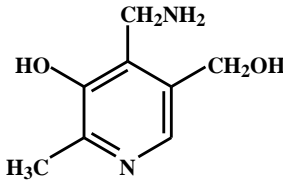
Vitamin B5 (Pantothenic acid)



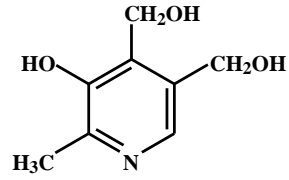
Vitamin B1 (Thiamine)



PYRISOXAL

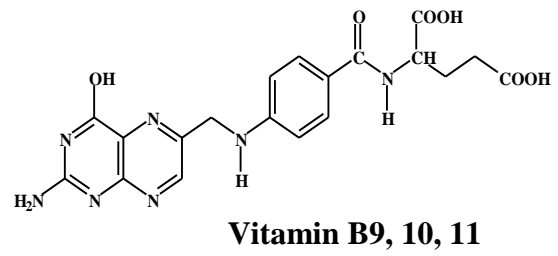
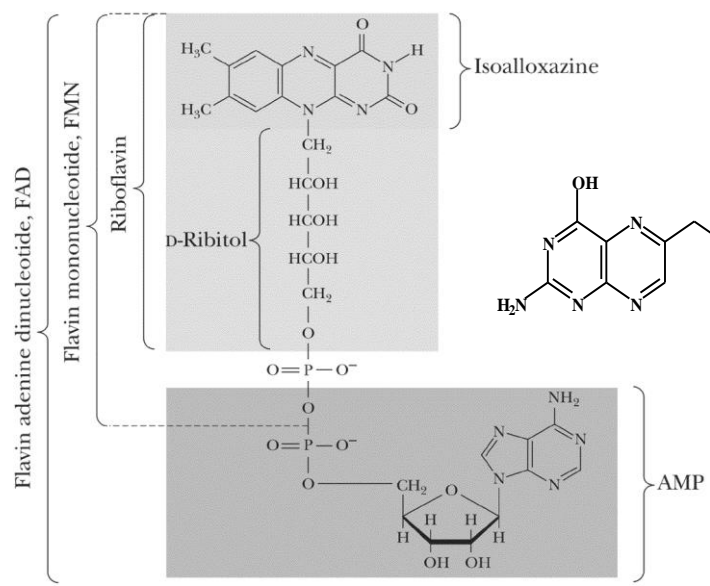
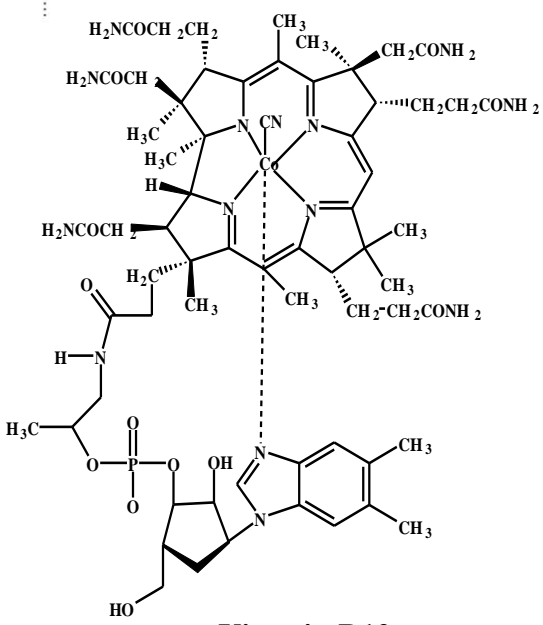
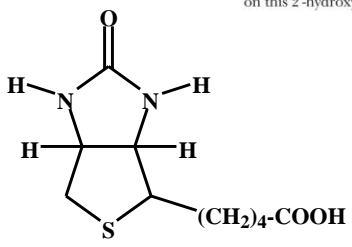
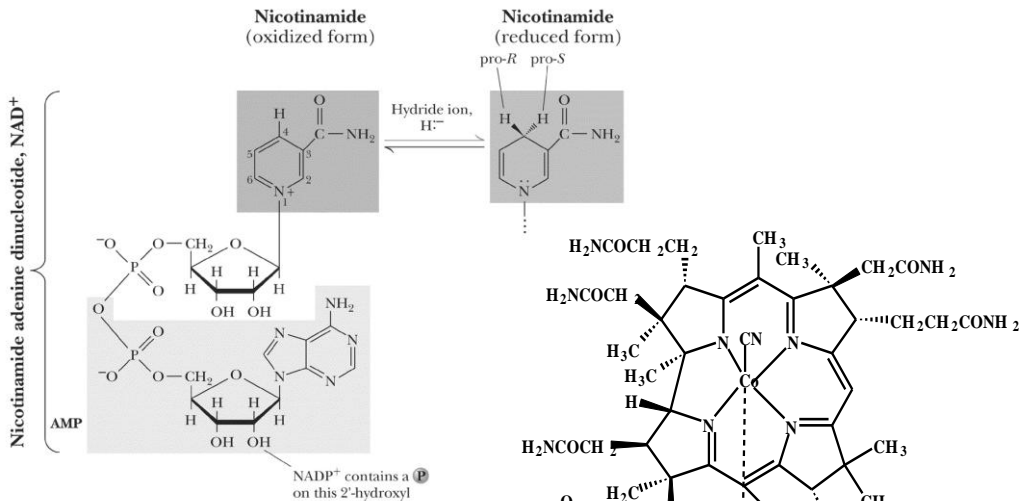


PYRIDOXAMINE



PYRIDOXINE

Vitamin B6



منظمات النمو النباتية Plant Growth Regulators

منظمات النمو أو الهرمونات النباتية هي مركبات عضوية ينتجها النبات بكميات صغيرة ولكنها تتحكم في أنشطة ونمو، وهي كمنظمات نمو قد تعمل على أستطالة ونمو النبات أو قد توقف النمو حتى يتجه النبات إلى مرحلة انضاج الثمار كما سيتم ذكره لاحقاً. ويمكن تقسيم منظمات النمو تبعاً لتأثيرها البيولوجي وتركيبها الكيميائي إلى الأقسام التالية:

١- الأوكسينات Auxins

٢- الجريلينات Gibberellins

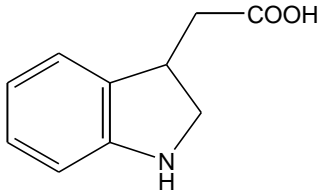
٣- السيتوكينينات Cytokinins

٤- الأثيلين Ethylene

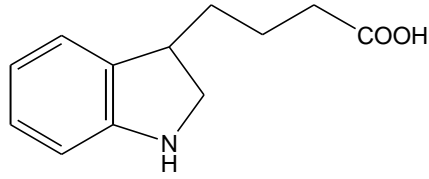
٥- حامض الأبسيسيك Abscisic Acid

١- الأوكسينات Auxins

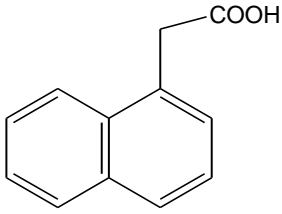
توجد الأوكسينات في المجموع الخضري (الأوراق والساق) وتتركز في البراعم الطرفية والجانبية وهي تتحرك في النبات لأسفل في اتجاه الجذر. تعمل الأوكسينات على أستطالة ونمو الخلايا وإزهار النبات. كما أن الأوكسينات مسؤولة عن حركة النبات جهة الضوء Phototropism، وحركة الجذير لأسفل والريشة لأعلى geotropism وترجع ظاهرة اتجاه بعض النباتات جهة الضوء إلى تركيز الأوكسينات في الساق في الجانب البعيد عن الضوء وبالتالي تستطيل خلايا هذا الجانب فيميل النبات جهة الضوء. أما ظاهرة geotropism فتتجه خلايا هذا الجانب في كل من الجذير والريشة في الجزء السفلي بفعل الجاذبية الأرضية وتقوم الأوكسينات في الريشة باستطالة الخلايا السفلية فتتجه الريشة إلى أعلى بينما تأثير الأوكسينات في الجذير هو العكس حيث تقوم بتثبيط نمو الخلايا السفلية وبالتالي ينحني الجذير إلى أسفل كما هو موضح بالشكل التالي. كما يوضح الشكل بعض الأوكسينات الطبيعية والمخلقة معملياً.



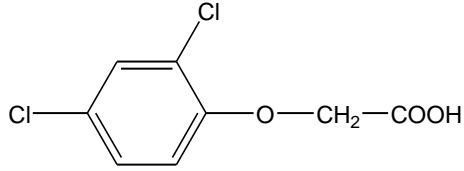
Indol-3-acetic acid (IAA)



3-Indolbuteric acid (IBA)



1-Naphthaleneacetic acid (NAA)



(2,4-Dichloro-phenoxy)-acetic acid (2, 4-D)

٢- الجبرلينات Gibberellins

الجبرلينات هي مجموعة كبيرة من الهرمونات النباتية لها تركيب مشابه لحمض الجبرليك Gibberellic Acid. وتنتج أساسا الجبرلينات في الجزء الخضري من النبات ولكنها تنتقل في الاتجاهين (من أعلى إلى أسفل والعكس) ويمكن تحديد أهمية الجبرلينات في النقاط التالية:

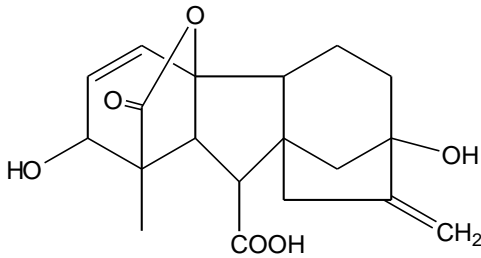
* تعمل على أستطالة وأنقسام الخلايا وتنشيط النمو خاصة في الساق.

* زيادة حجم الثمار.

* تستخدم لزيادة الزهور الذكورية في الخيار وذلك لإنتاج البذور.

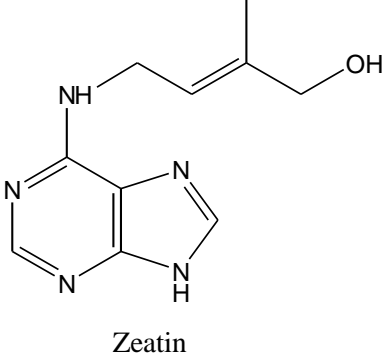
* تستخدم للتغلب على فترة الكمون في البذور والبراعم.

* تستخدم للتغلب على درجة الحرارة المنخفضة للبذور التي تحتاج للوضع بالتلجيات قبل الإنبات.



Gibberellic acid (GA3)

٣- السيتوكينينات Cytokinins



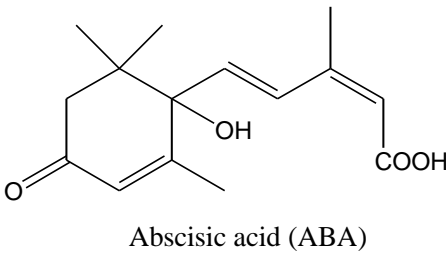
مجموعة السيتوكينين الطبيعية أو المخلفة معمليا هي مشتقات من قاعدة الأدينين ويحتوي السيتوكين الطبيعي على سلسلة جانبية من الأيزوبرين وعلى عكس الأكسينات والجبرلينات فإن مركبات السيتوكينين تخلق في الجذر ثم تنتقل للمجموع الخضري (من أسفل إلى أعلى)

وهي تعمل على أنقسام الخلايا وتنشيط البراعم، لذلك توجد بتركيز مرتفع في أجنة البذور والبادرات. كما تمنع أو تؤخر سقوط الأوراق.

٤- الأثيلين Ethylene

يختلف الأثيلين عن منظمات النمو السابق ذكرها في إنه لا يشجع أستطالة وأنقسام الخلايا بل إنه يثبطها ويعمل على أنتفاخ الخلايا. كما إنه على عكس السيتوكينين يشجع سقوط الأوراق كي تدخل الثمار والزهور مرحلة النضج. كذلك فهو عكس الجبرلينات يستخدم لزيادة الزهور الأنثوية في نبات الخيار لزيادة أنتاج الثمار. ويعمل الأثيلين أيضا على تكسير صبغة الكلوروفيل الخضراء في ثمار الموالح مما يساعد على نضجها. ونظرا لأن الأثيلين غاز فإنه ينتشر بسهولة في النبات.

٥- حامض الأبسيسيك Abscisic Acid

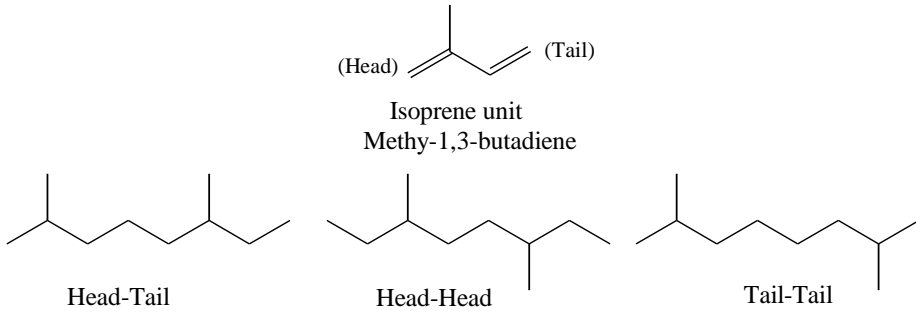


يتشابه تأثير حامض الأبسيسيك مع الأثيلين في إنه لا يشجع على النمو بل يثبطه حيث أن تأثيره مضاد للأكسينات والجبرلينات. كما يشجع على سقوط الأوراق ونضج الثمار. ويعمل أيضا على كمون البذور والزهور. ويمتاز حامض الأبسيسيك

بقدرته على غلق الثغور (Stomata) بالأوراق مما يحمي النبات من الجفاف تحت ظروف الجفاف والملوحة والحرارة المرتفعة. ويتم تخليق حامض الأبسيسيك في الأوراق ثم ينتقل إلى باقي أجزاء النبات.

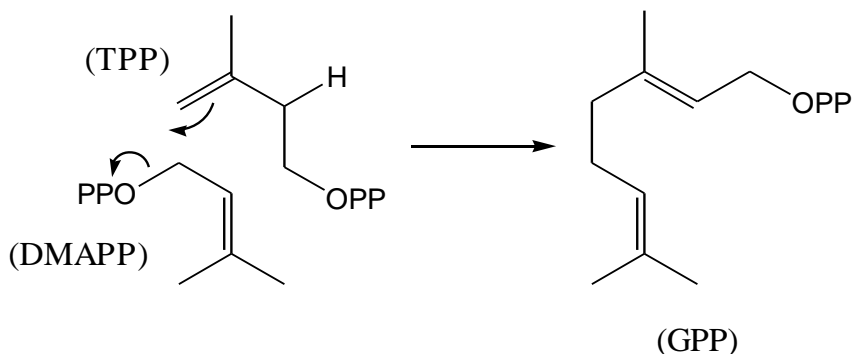
الزيوت العطرية Essential Oils

تنتشر الزيوت العطرية في كثير من النباتات الطبية والعطرية والأشجار والزهور والفواكه. وتمتاز الزيوت العطرية بقدرتها على التطاير ورائحتها الجذابة فهي التي تكسب معظم الزهور رائحتها المميزة، كما قد توجد في الساق والأوراق مثل زيت النعناع (Mint Oils) وزيت القرفة (Cinnamon oil) وبعض الفواكه كما في قشرة الموالح (Citrus peels). وتتشابه الزيوت العطرية مع الزيوت الثابتة (Fixed oil) في قوامها الزيتي وكثافتها الأقل من الماء، كما تعطى بقعة زيتية عند وضعها على قطعة من الورق. ولكنها تختلف تماما عن الزيوت الثابتة في تركيبها الكيميائي فهي لا تتكون من جلسريدات (أسترات الجلسرين مع الأماض الدهنية) ولكنها تتكون أساسا من مركبات تربينية (Terpenoids)، وهي المركبات التي تتكون من تكثيف وحدات من الأيزوبرين (Methyl - 1,3 - butadiene). ويسمى طرف الأيزوبرين المتفرع رأس (head) بينما الطرف الآخر ذيل (Tail) وبالتالي فإن هناك ثلاثة طرق لأرتباط وحدات الأيزوبرين كما هو موضح بالشكل التالي:



١ - التخليق الحيوي للمركبات التربينية.

ويتم التخليق الحيوي للمركبات التربينية بتكثيف وحدات (IPP) Isopentylpyrophosphate مع Dimethylallylpyrophosphate لتكوين (DMAPP) Geranylpyrophosphate (GPP).



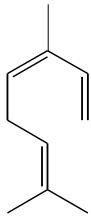
٢ - تقسيم المركبات التربينية.

تقسم المركبات التربينية تبعا لعدد وحدات الأيزوبرين في تركيبها الكيميائي كما هو موضح بالجدول التالي:

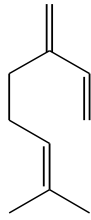
Class	Isoprene units	# of carbon atoms	Examples
Hemiterpene	1	5	Isoprene
Monoterpenes	2	10	Limonene Geraniol
Sesquiterpenes	3	15	Abscisic acid Insect juvenile hormones
Diterpenes	4	20	Some Gibberellenes Geranylgeraniol Vitamin A Side chain of vitamin E
Sesterpenes	5	25	Geranylarnesol
Triterpenes	6	30	Saponins, Squalene, Steroids
Tetraterpenes	8	40	Carotenoids
Polyterpenes	> 20	> 100	Rubber

ويوضح الشكل التالي التركيب الكيميائي لبعض المركبات التربينية وأماكن
تواجدها.

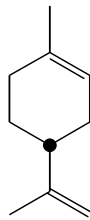
Monoterpenes (C10):



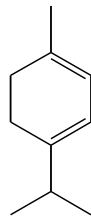
Ocimene



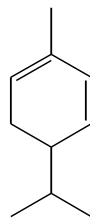
Myrcene



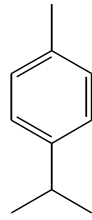
Limonene
Citrus oils



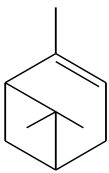
α -Terpene



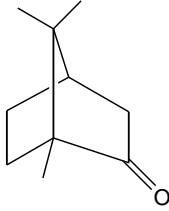
α -Phelandrene
(Dill oil)



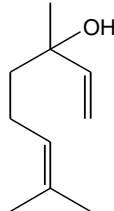
p-Cymene



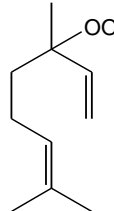
α -Pinene
(Dill oil)



Comphor
(Comphor oil)

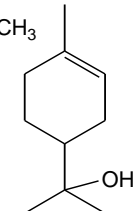


Linalol

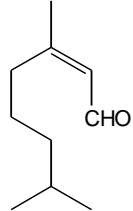


Linalyl acetate

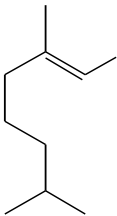
(Lavender oil)



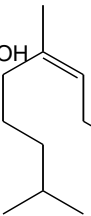
α -Terpineol



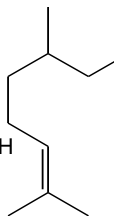
Geranial
(Lemon grass)



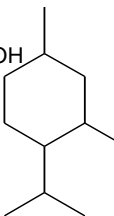
Geraniol
(Geranium oil)



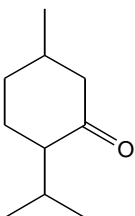
Nerol



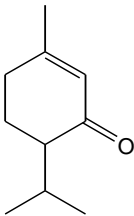
Citronellol



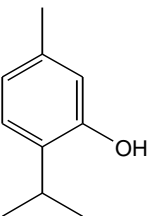
Menthol
(Mint oil)



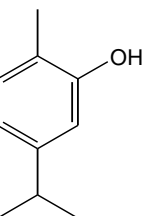
Menthone



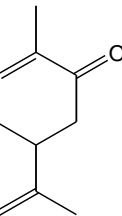
Piperitone
(Piper oil)



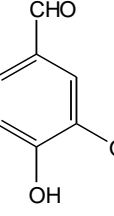
Thymol
(Thyme oil)



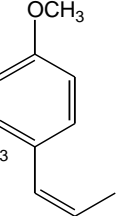
carvacol



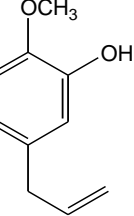
Carvone
(Dill oil)



Vanillin
(Vanilla oil)



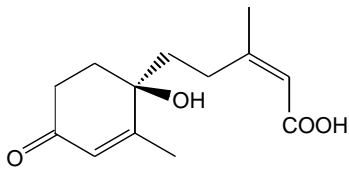
Anisol
(Anise oil)



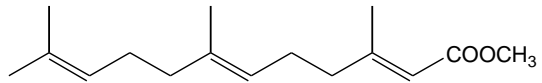
Euginol
(Cinnamon
leave oil
Clove oil)

Non-Terpenoids

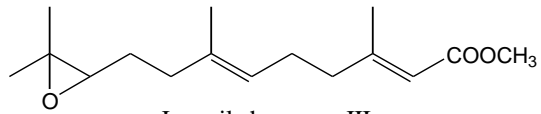
Sesquiterpenes (C15):



Abscisic acid (ABA)

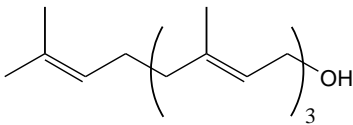


Methyl farnesoate



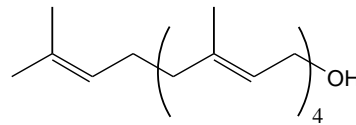
Juvenile hormone III
(Insect hormones)

Diterpenes (C20):



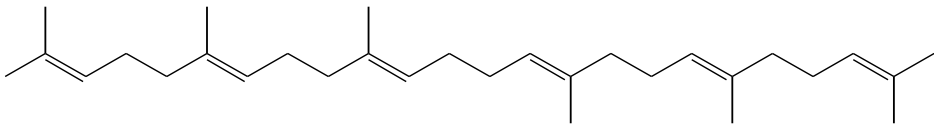
Geranylgeraniol (Phytol)
(part of the chlorophyll structure)

Sesterpenes (C25):



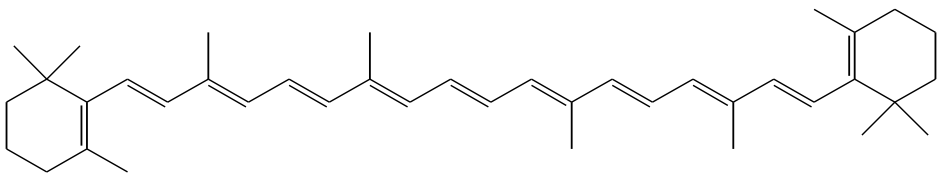
Geranylgeraniol

Triterpenes (C30):



Squalene (biosynthesis of steroids)

Tetraterpenes (C40):



β -Carotene

٣- الأهمية البيولوجية والاقتصادية للزيوت العطرية.

* تدخل كثير من الزيوت العطرية في صناعة مستحضرات التجميل المختلفة مثل زيوت الورد والياسمين و الصبار و اللافندر.

* تعتبر الزيوت العطرية والمركبات التربينية مناسبة للصناعات الغذائية حيث إنها غير ملونة ولها روائح جذابة مثل زيت الفانيلا وزيت الورد، كما أن بعضها يحتوي على مضادات أكسدة مثل مستخلص الروزميري Rosemary extract.

* تعمل بعض الزيوت العطرية كطارد للحشرات Insect repellent مثل زيوت النيم والزنزلخت والجيرانيوم والسيترونيا.

* تعمل بعض المركبات التربينية كمنظمات نمو نباتية مثل بعض الجبرلينات و حامض الأبسيسيك Abscisic acid، كما أن بعضها هرمونات حشرية مثل

Juvenile hormone III , methyl Farnesoate والتي لها دور في عملية تكاثر وأنسلاخ الحشرات.

* تدخل في التركيب البنائي للكاروتينات وفيتامين A والسلاسل الجانبية لفيتامين E و السيتوكينينات Cytokinins.

* كثير من الزيوت العطرية ومكوناتها لها استخدامات طبية، فزيت اللافندر مطهر ومضاد للفطريات وللتهابات، و زيت الينسون Anise seed oil يعالج سوء الهضم وآلام العضلات والتهابات الرئة، وزيت الشبث Dill oil خافض للشهية، و زيت الريحان Basil oil مهدئ للأعصاب ويساعد على زيادة التركيز، وزيت الليمون مضاد للأورام ويزيد من كرات الدم البيضاء.

٤- أستخلاص الزيوت العطرية.

يتم أستخلاص الزيوت العطرية بإحدى الطرق التالية وذلك تبعاً لأهمية الزيت الاقتصادية ونسبته في العضو النباتي، كذلك تبعاً إلى درجة ثبات مكوناته في درجات الحرارة المرتفعة.

أ- الاستخلاص بالتقطير.

يتم الاستخلاص بغليان العطر النباتي في الماء بعد تقطيعه. ثم يكتف بخار الماء الناتج و الذي يحمل معه أبخرة الزيت العطري، ويستقبل ناتج التكثيف في دورق أو إناء حيث يطفوا الزيت العطري فوق الماء لانخفاض كثافته. يتم فصل الزيت وتجفيفه على كبريتات الصوديوم اللامائية. ولكن في كثير من الأحيان لا تتحمل مكونات الزيت غليان الماء حيث تتكسر هذه المكونات وتتغير صفات الزيت الناتج، لذلك يفضل استخدام التقطير بالبخار، وفيه يوضع العضو النباتي بعد تقطيعه أو طحنه في دورق أعلى الماء. وعند غليان الماء يمر البخار على النبات ويتصاعد حاملا معه أبخرة الزيت العطري، ثم يتم تكثيفه وتجفيفه كما سبق. وتعتبر هذه الطريقة غير مكلفة لذلك تستخدم في الزيوت العطرية رخيصة الثمن والتي تتحمل الحرارة نسبيا، كما يجب أن يحتوي العضو النباتي على نسبة مرتفعة من الزيت. ويتم استخلاص معظم الزيوت العطرية بهذه الطريقة، كما قد يستخدم الماء الناتج من التقطير تحاربا لاكتسابه رائحة الزيت العطري ويسمى Hydrosol وHydrolate، كما في ماء الورد واللافندر والليمون.

ب- الاستخلاص بالعصر.

الزيوت العطرية التي لا تتحمل الحرارة المرتفعة وتوجد بنسبة مرتفعة في النبات كما في زيوت قشور الموالح مثل البرتقال والليمون، يمكن استخلاصها بالعصر وذلك باستخدام مكابس أو معاصر خاصة.

ج- الاستخلاص بالمذيبات.

الزيوت العطرية التي لا تتحمل الحرارة العالية ولا توجد بنسبة مرتفعة في النبات، لا يمكن استخلاصها بالتقطير أو العصر ولكن تستخلص بالمذيبات العضوية، وهي طريقة مكلفة نظرا لأرتفاع ثمن المذيبات المستخدمة. لذلك تستخدم فقط في حالة الزيوت مرتفعة الثمن مثل زيت الياسمين والزهرة الأخرى مرتفعة القيمة. ويمكن استخدام نوعين من المذيبات:

1- استخدام مذيبات عضوية متطايرة مثل البنزين والهكسان، وذلك أما بنقع بتلات الزهور في المذيب أو باستخدام جهاز سوكسليت المستخدم في استخلاص الزيوت

النباتية الثابتة. ثم يتم تبخير المذيب تحت ضغط منخفض للحصول على الزيت العطري.

ii- استخدام مذيبات غير متطايرة مثل زيت الزيتون وبعض الشحوم الحيوانية. يتم وضع طبقة سميكة من الدهن على سطحي ألواح زجاجية، ثم يتم وضع طبقات مع بتلات الزهور بين هذه الألواح بحيث تكون كل طبقة من الزهور محصورة بين طبقتين من الدهن. تترك عدة أيام ثم يتم تغيير الزهور ووضع زهور جديدة، وتستمر هذه العملية حتى تتشبع طبقات الدهن بالزيت العطري. يتم تجميع طبقات الدهن ويسمى في حالة الياسمين عجينة الياسمين Jasmine Concrete، ثم يستخلص منه الزيت العطري بواسطة كحول مطلق مع التقليب. يبرد الكحول ثم يرشح للتخلص من أي شوائب من الدهون، ثم يبخر الكحول تحت تفريغ للحصول على الزيت العطري.

٥- تقدير جودة الزيت العطري المستخلص.

تختلف الزيوت العطرية كثيرا في مكوناتها، فكل منها عبارة عن مخلوط معقد من العديد من المركبات الكيميائية التي تتنوع من هيدروكربونات و كحولات و ألدهيدات و كيتونات وبعض الأحماض العضوية. وليست كل هذه المواد مركبات تربينية (مكونة من وحدات الأيزوبرين) فبعضها غير ذلك مثل Cinnamaldelyde في زيت قلف ساق القرفة و الفانيلين Vanillin في زيت الفانيليا و Benzylacetate في زيت الياسمين. كما تختلف مكونات الزيوت المستخلصة من أعضاء مختلفة لنفس النبات، فيختلف زيت قلف ساق القرفة عن ذلك المستخلص من أوراقها والذي مكونه الأساسي هو eugenol بينما الزيت المستخلص من جذور نفس النبات غني بمادة Comphor. ويؤدي الأستخلاص غير المناسب وطرق التخزين الخاطئة إلى تغيير في التركيب الكيميائي و الخواص الكيميائية و الطبيعية للزيوت العطرية. لذلك يفضل تخزين الزيوت في زجاجات بنية اللون و مملوءة حتى لا تحتوي على هواء و مغلقة جيدا و تحفظ في مكان بارد وجاف. ويتم تقدير الخواص الطبيعية وبعض الثوابت الكيميائية للزيت لتحديد درجة جودته.

أ- الخواص الطبيعية للزيوت العطرية.

رغم الأختلاف الكبير في مكونات الزيوت العطرية إلا أنها تتشابه في خواصها الطبيعية، وفيما يلي بعض هذه الخواص.

١- الرائحة Odour

من أهم ما يميز الزيوت العطرية رائحتها الجذابة المميزة لكل منها.

٢- التطاير Volatility

معظم مكونات الزيوت العطرية متطايرة وذات قوام زيتي على درجة حرارة الغرفة وإن كان زيت الورد وزيت الينسون Anise oil يتجمدا عن درجة ١٨°، ١٥°م على الترتيب.

٣- اللون Color

معظم الزيوت العطرية غير ملونة لذلك فإن أكتسابها لون غامق يدل على تخزينها لفترة طويلة وتعرضها للترنخ. ويمكن التخلص من هذا اللون بإعادة تقطيرها.

٤- الذوبان Solubility

معظم الزيوت العطرية ومكوناتها لا تذوب في الماء ولكن تذوب في الكحولات والمذيبات العضوية الأخرى. وإعطاء عكارة عند الذوبان في المذيبات العضوية الغير قضبية مثل الهكسان والبنزين يدل على وجود آثار من الماء في الزيت العطري ويمكن التخلص منه بالتجفيف على كبريتات الصوديوم اللامائية.

٥- النشاط الضوئي Optical activity

كما ذكر سابقا فإن لبعض المركبات القدرة على تغيير مسار الضوء المستقطب وغالبا ما يرجع ذلك إلى وجود ذرة كربون غير متمائلة وهو ما ينطبق على كثير من المركبات التربينية، لذلك فإن لمعظم الزيوت العطرية نشاط ضوئي مميز لها. ومن المعروف أن الوضع الفراغي لهذه المركبات يؤثر على خواصهما الكيميائية والبيولوجية فمثلا المشابه R-Limonene يحرف الضوء المستقطب جهة اليمين و Dextrorotatory (+) وهو الذي يكسب البرتقال رائحته المميزة، بينما صورته في المرآة L-Limonene يحرف الضوء المستقطب جهة اليسار و Levorotatory (-) ولة رائحة الصنوبر والتربنتين Piney turpentine odor.

vi- الكثافة النوعية Specific gravity

هي وزن حجم معين من الزيت إلى وزن نفس الحجم من الماء عند ١٥° م. والكثافة النوعية لمعظم الزيوت العطرية أقل من الماء (< ١) باستثناء القليل مثل زيت القرفة Cinnamon oil وزيت الرقنفل Clove oil.

vii- معامل الانكسار Refractive index

تمتاز الزيوت العطرية بمعامل انكسار مرتفع نسبيا (1.4 – 1.6) مقارنة بالماء (1.33) وهي صفة مميزة لكل زيت.

ب- الثوابت الكيميائية للزيوت العطرية.

الثوابت الكيميائية التي يتم تقديرها للزيوت العطرية مشابهة لتلك التي تستخدم للزيوت الثابتة وهي كالآتي:

i- رقم الحامض Acid number

وهو مقياس لنسبة الأحماض بالزيت، وزيادته تعني طول أو سوء التخزين نتيجة تحلل الاسترات أو أكسدة الأدهيدات بالزيت.

ii- رقم الأستر Ester number

وهو مقياس لنسبة الأسترات بالزيت، ومن المعروف أن الاسترات مسئولة عن النكهة الجذابة لكثير من الزيوت العطرية.

iii- الرقم اليودي Iodine number

كما ذكر سابقا فإن اليود يتفاعل بالإضافة مع الروابط الزوجية لذلك فإن الرقم اليودي يعبر عن نسبة مركبات الكين في الزيت العطري.

iv- رقم البيروكسيد Peroxide value

وهو يعبر عن تأكسد أو تزنج الزيت وهي صفات غير مرغوبة وتقلل من قيمه الزيت الاقتصادية.

نقاط هامة

* تنقسم المركبات الحيوية فى الخلية الى نواتج أولية وهى التى توجد بكمية كبيرة نسبيا فى الخلية وهى الكربوهيدرات والبروتينات والدهون والأحماض النووية، ونواتج ثانوية مثل الزيوت العطرية والفيتامينات والقلويدات.

* تنقسم المواد الكربوهيدراتية الى سكريات أحادية وثنائية وعديدة وتسمى الرابطة بين السكريات الأحادية لتكوين سكريات ثنائية أو عديدة بالرابطة الجليكوزيدية .
Glycoside bond

* عند كتابة السكر الأحادى فى الصورة المستقيمة بصيغة Fischer بحيث تكون مجموعة الكربونيل الى أعلى، وكانت مجموعة الهيدروكسيل على ذرة الكربون الأبعد عن الكربونيل جهة اليمين يعتبر المشابه (D) بينما إذا كانت مجموعة الهيدروكسيل جهة اليسار يعتبر المشاب (L).

* المشابهات الابطيمارية Epimers هى التى تختلف فقط فى الوضع الفراغى لذرة كربون واحدة مثل الجلوكوز والجالكتوز أو الجلوكوز والمانوز.

* تتكون الصورة الحلقية فى السكريات نتيجة تفاعل إحدى مجموعات الهيدروكسيل بالجزئ بمجموعة الكربونيل التى تتحول الى مجموعة هيدروكسيل التى تسمى مجموعة الهيدروكسيل الأنومارية. وقد تكون الحلقة سداسية pyranose أو خماسية Furanose.

* المشابهات الأنومارية تختلف فى الوضع الفراغى لمجموعة الهيدروكسيل الأنومارية، فإذا كانت الى أسفل كان المشابه α والعكس بالنسبة للمشابه β .

* السكريات المختزلة هى السكريات الأحادية والسكريات الثنائية التى تحتوى على مجموعة هيدروكسيل أنومارية حرة مثل المالتوز، اللاكتوز.

* عند كتابة الأحماض الأمينية بصيغة Fischer بحيث تكون مجموعة الكربوكسيل الى أعلى يعتبر المشابه (D) عندما تكون مجموعة الأمين جهة اليمين بينما إذا كانت جهة اليسار يعتبر المشابه (L).

* الأحماض الأمينية التى تدخل فى تركيب البروتين تسمى Proteinogenic وعددها عشرون حامض أمينى ولهم الشكل الفراغى (L). عشرة من هذه

الأحماض تسمى أحماض أمينية أساسية وهي التي لا يستطيع جسم الانسان تخليقها ويجب أن يحتوى غذاء الأنسان عليها.

* مستويات بناء البروتين أربعة وتقسم الى بروتينات بسيطة ومرتبطة ومشتقة.

* نقطة التعادل الكهربى للبروتين Isolelectric point هي درجة pH والتي يتساوى عندها عدد الشحنات السالبة مع عدد الشحنات الموجبة وتكون عندها البروتينات فى صورة راسبة.

* الانزيمات هي العوامل المساعدة الحيوية التى تقوم بخفض طاقة تنشيط التفاعلات الانزيمية.

* المرافقات الانزيمية Cofactors لا يستطيع الإنزيم العمل بدونها وقد تكون أيون معدن مثل الحديد أو الزنك ويسمى الإنزيم فى هذه الحالة Metalloenzyme ، وقد تكون جزئ عضوي يسمى Coenzyme مثل (NAD, FAD) واذا إرتبطت بشدة بالجزء البروتينى من الإنزيم تسمى Prothetic group .

* لكل إنزيم درجة حموضة (pH) وحرارة مثلى، كذلك لكل إنزيم سرعة قصوى Vmax عند تركيز معين من الإنزيم.

* ثابت ميكالس Michaelis constant (Km) هو تركيز مادة التفاعل Substrate [S] عند نصف السرعة القصوى.

* تقسم الإنزيمات الى ستة مجاميع تبعا لنوع التفاعل المشاركة فيه.

* تتكون الأحماض النووية من نيوكليوتيدات Nucleotides.

* تتكون النيوكليوتيدات من إرتباط قاعدة نيتروجينية بذرة الكربون رقم واحد فى سكر خماسى بينما ترتبط الذرة رقم خمسة بالسكر بمجموعة فوسفات.

* السكر الخماسى فى DNA هو Deoxyribose بينما فى RNA هو Ribose.

* وتحتوى نيوكليوتيدات الـ DNA على قواعد Adenine, Guanine, Cytosine, Thymine بينما نيوكليوتيدات الـ RNA تحتوى على قواعد Adenine, Guanine, Cytosine, Uracil.

* عادة ما يكون جزئ DNA مكون من سلسلتين ملتفتين Double-helical ومرتبطتين بروابط هيدروجينية بين القواعد النيتروجينية فى كل سلسلة.

* تحمل جزيئات DNA الشفرة الوراثية للكائن الحي بينما يعمل RNA على تخليق البروتينات مستخدماً الشفرة الوراثية من DNA.

* هناك ثلاثة أنواع من RNA هي الرسول m-RNA، الريبوزومي r-RNA، الناقل t-RNA.

* تنقسم الليبيدات إلى ليبيدات معقدة وهي التي تحتوى فى تركيبها الكيمائى على أحماض دهنية وليبيدات بسيطة لاتحتوى على أحماض دهنية مثل الاستيرويدات Steroids والتربينات Terpenoids.

* تشمل الليبيدات المعقدة الجليسيريدات والفوسفوجليسيريدات والجليكوليبيدات والشموع.

* الاستيرويدات لها التركيب الكيمائى Perhydrocyclopentano-phenanthrene ومن أمثلتها الكوليستيرول وبعض الهرمونات الجنسية.

* الأحماض الدهنية تشمل أحماض دهنية مشبعة وغير مشبعة وكلها تحتوى على عدد زوجى من ذرات الكربون لأنها تخلق من Acetyl CoA الذى يقوم بتكرار إضافة ذرتين كربون أثناء التخليق.

* الأحماض الدهنية الغير مشبعة هي التي تحتوى على رابطة زوجية على الأقل، وتوجد فى الطبيعة فى الصورة Cis وتعتبر أحماض دهنية أساسية حيث لاتخلق فى الإنسان ويجب أن يحتوى غذاؤه عليها.

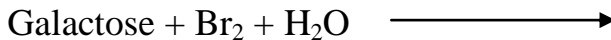
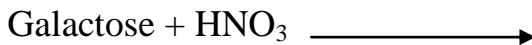
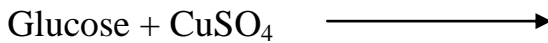
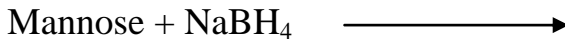
* الأحماض الدهنية غير المشبعة هي المسؤولة عن تخزين الزيت والدهون حيث يتكون الشقوق الحرة و البيروكسيدات (ROOH)، ويتكون فى النهاية أحماض كيتونية و هيدركسى كيتونية مما يجعل الزيت أو الدهن غير قابل للأستخدام الأدمى.

أسئلة وتمارين

١- وضح مايلي:

- * المشابهات الابطيمارية Epimers مع كتابة مثال لذلك.
- * الأحماض الأمينية الأساسية.
- * نقطة التعادل الكهربى للبروتينات.
- * تركيب ونوع الرابطة الجليكوزيدية فى أربعة أمثلة من السكريات الثنائية والأميلوز والسليولوز.
- * مثال لتفاعلات نقل مجموعة الأمين باستخدام إنزيمات Aminotransferase.
- * التركيب الكيميائى و الزيت العطرى لكل من Geraniol, Mentol, Linalol,
- * التركيب الكيميائى والنشاط الحيوى لفيتامينات A, K, B2, B6
- * الأسم و التركيب الكيميائى لكل من فيتامين و هرمن نباتى و هرمون حشرى من المركبات التربينية.

٢- أكمل المعادلات التالية مع كتابة الرموز:



٣- وضح الفرق بين:

- * RNA, DNA من حيث التركيب والوظيفة.
- * Nucleotide, Nucleoside من حيث التركيب.
- * عملية التمثيل الضوئي Photosynthesis وعملية التمثيل الغذائي Metabolism.
- * المشابهين L, D فى السكريات مع اعطاء مثال لذلك.
- * الصورتين Furanose, Pyranose مع كتابة مثال لكل منهم من السكريات الأحادية.
- * المشابهات الأنومارية فى الجلوكوز مع كتابة الرموز.
- * كل من ظاهرة Phototropism و ظاهرة Geotropism

٤- علل مايلي:

- * تحتوى معظم الأحماض الدهنية على عدد زوجى من ذرات الكربون.
- * يعتبر السكر غير مختزل.
- * يحتوى الجليكوجين على عدد كبير من التفرعات.
- * حامض الأبسيسيك يقوم الجفاف.