

4. زيت الغاز "السولار" Gas oil : يحتوي على C_{14} - C_{25} وله معدل غليان $275-500^{\circ}\text{C}$ ويستخدم وقود لمحركات дизيل diesel engines وهي المحركات التي لا تحتاج لشرارة كهربائية عند بدء اشتعالها .

5. زيوت التزليق والشموع Lubricating oils and waxes : تحتوي على أكثر من 20 ذرة كربون ومعدل غليانها 400°C تقريباً وتستخدم كزيوت تشحيم مثل شمع البرافين .

6. القطران Asphalt : تحتوي على أكثر من 20 ذرة كربون وهي غير منطابرة وتستخدم في رصف الأسفلت والشوارع .

الجازولين Gasoline

هو عبارة عن خليط معقد من الهيدروكربونات يكون معظمها ألكانات والقليل من الهيدروكربونات الأروماتية ولا يوجد به أكينات أو أكينات .

عند تقطير 1 لتر من النفط الخام Crude oil ينتج تقريباً 250 سم³ من الجازولين ويستخدم كوقود لمحركات الاحتراق الداخلي gasoline engines التي يبدأ اشتعالها بشرارة كهربائية وتضاف الألكانات الناتجة من عملية التكسير إلى الجازولين المتحصل عليه من التقطير البسيط وبالتالي يزداد مردود الجازولين الناتج من النفط الخام .

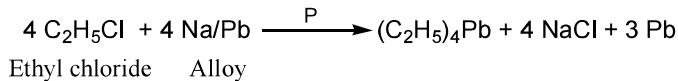
يخضع الجازولين إلى عملية تسمى إعادة التشكيل isomerization وهي عملية تزيد من مردود وجودة الجازولين حيث يتم فيها تحويل الألكانات غير المتفرعة إلى متشكّلات ذات سلسل متفرعة فعلى سبيل المثال عندما يمرر على AlCl₃ كفاز عند درجة حرارة 200°C وضغط ينتج المتشكّلين المتفرعين : 2,2-Dimethyl propane و 2-Methyl butane

المشكلة الوحيدة لمحركات الاحتراق الداخلي بالنسبة لخلط الجازولين هي الميل إلى الاحتراق المتفجر أو المقرقع Knock أي غير السلس ويعبر عن جودة وقود الجازولين برقم الأوكتان Octane number

رقم الأوكتان Octane number

هو عبارة عن مقياس لمقاومة القرقعة يتدرج من الصفر إلى المئة حيث يقارن بين المركبين n-Heptane و 2,2,4-Trimethyl pentane وذلك لأن المركب الأخير يحترق بسلسلة لذا أعطى رقم الأوكتان 100 (يعرف باسم شائع Isooctane ص¹⁰⁸) والهبتان العادي أعطى رقم أوكتان صفر لأنّه أسوأ أنواع الوقود احتراقاً فالجازولين الذي له رقم أوكتان 90 يكون عبارة عن خليط من 90% أيزوأوكтан و 10% من الهبتان العادي وكلما زاد رقم الأوكتان كلما زادت جودة الجازولين .

كان يضاف للجازولين المركب Tetra ethyl lead $Pb(C_2H_5)_4$ كمادة مضادة للقرقةة منذ سنة 1920م حيث يضاف 0.6 جم/لتر من الجازولين ويحضر بتخزين كلوريد الإيثيل مع سبيكة من مزيج فلزي الرصاص والصوديوم تحت الضغط .



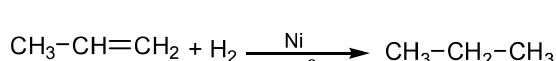
ولقد تراجع استخدام رباعي إيثيل الرصاص في سنة 1970م لما له من أثر سلبي على البيئة حيث استبدل بهيدروكربونات أليفاتية متفرعة أو مشتقاتها مثل [MTBE (ص¹⁹⁰)] وبهيدروكربونات أروماتية مثل [TCP (ص¹⁸⁰)] tricresyl phosphate

ملاحظة

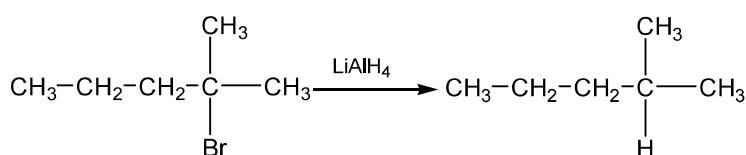
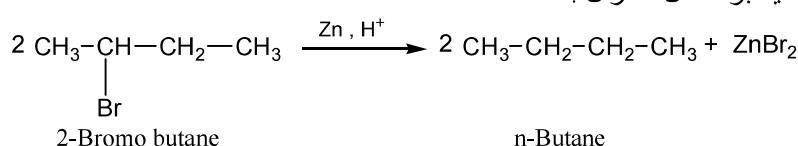
- يعبر عن جودة وقود дизيل Diesel fuel برقم السيتان Cetane number حيث يعتبر مركب السيتان (Hexadecane) هو الوقود الأفضل وبالتالي يعطي رقم سيتان 100 ويعتبر المركب (ص¹³³) - α -methyl naphthalene الوقود الأسوأ ويعطي رقم سيتان صفراء .

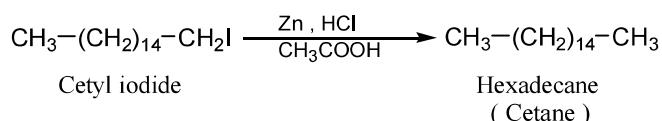
تحضير الألكانات Synthesis of alkanes : تتميز الطرق الكيميائية ل الحصول على الألكانات بأنها تعطي الألان المطلوب وحده أو مع نواتج أخرى يسهل فصلها عنه ومن هذه الطرق :-

1 - **هدرجة الألكينات** Hydrogenation of alkenes : وتعرف بعملية إشباع الألكين وهو تفاعل إضافة الهيدروجين للرابطة الزوجية في وجود عوامل محفزة مسحوق مثل مساحيق فلزات : النikel Ni والبلاديوم Pt والبلاتين Pd

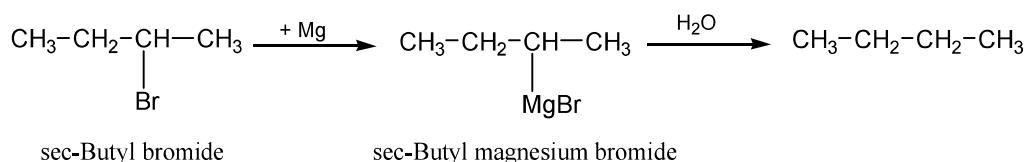
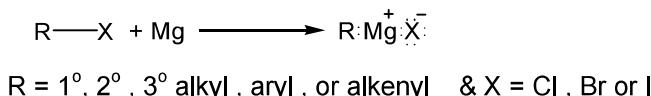


2 - **اختزال هاليد الأكيل** Reduction of alkyl halides : يتم اختزال هاليد الأكيل في وجود فلز الخارصين (Zn) ومحلول حامضي حيث يحل الهيدروجين الأول كهرрослالية محل الهالوجين الأعلى كهررسلالية لذا يعتبر تفاعل اختزال .

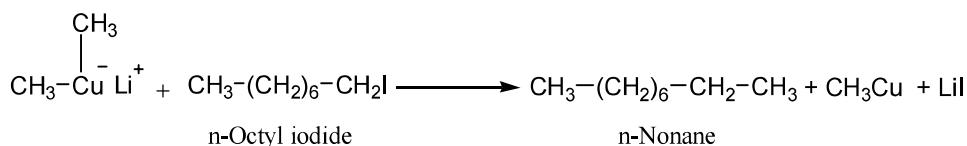
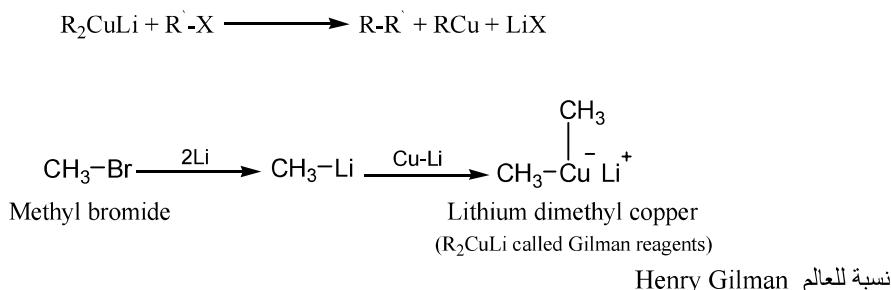




متفاعلات جريinar Grignard reagents : اكتشف العالم الفرنسي Victor Grignard سنة 1900م هاليدات الماغنسيوم التي تستخدم في التحضيرات العضوية حيث تحضر هذه المتفاعلات بتفاعل هاليد عضوي مع فلز الماغنسيوم في الإيثر كمدبب عضوي .

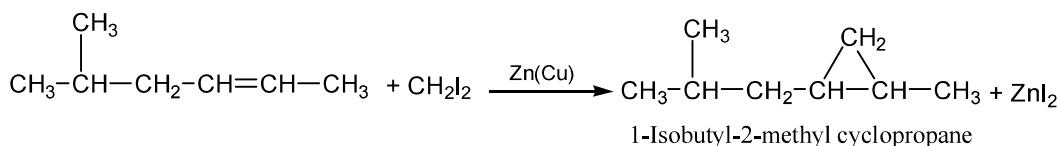
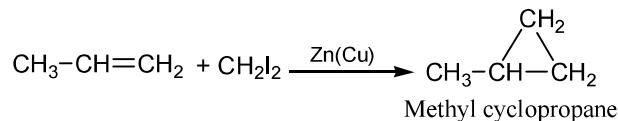


3 - طريقة كوري - هاوس Corey and House : يتم تفاعل ثانوي ألكيل نحاسات الليثيوم R_2CuLi مع هاليد أكيل $\text{R}'\text{X}$ ويعتبر هذا التفاعل من أهم الطرق التي تكون رابطة الأحادية (ليس من الضروري أن تكون مجموعتي الأكيل مختلفتين) .

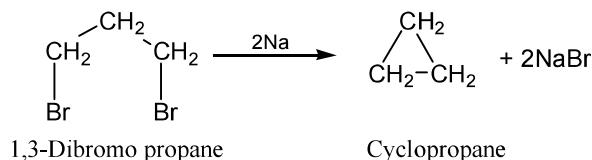
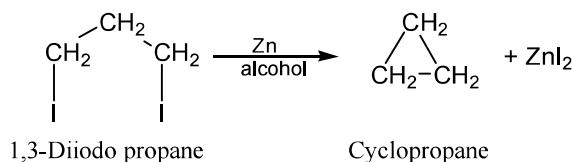


4 - اصطناع البروبان الحلقي Cyclopropane synthesis

أ- تفاعل سيمون - سميث Simmons-Smith reaction : وهو تفاعل يتم فيه معالجة الألکين بـ $Zn(Cu)$ في وجود diiodo methane CH_2I_2



ب- اختزال هاليدات الألکيل



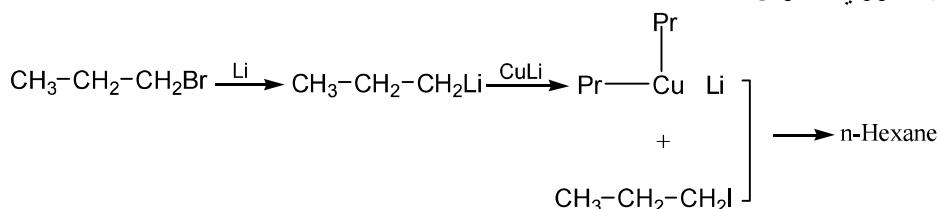
17-2 اشرح كيف تميز بين هاليد أکيل أولی وثانوي وثالثی ؟

عند استخدام نترات الفضة في الإيثanol كمذيب يتكون راسب من هاليد الفضة بسرعة عند درجة حرارة الغرفة مع الهاليد الثالثي بينما يحتاج الهاليد الثانوي لعدة دقائق أما الهاليد الأولي و هاليد المثيل لا يتفاعلان إلا بالتسخين فقط .

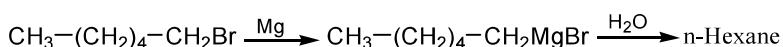
18-2 كيف يمكن الحصول على n-Hexane مبتدأ بالمركبين التاليين ؟

i) Propyl bromide , ii) Hexyl bromide

1- طريقة كوري - هاوس



2- طريقة جرينار



الخواص الفيزيائية Physical properties

1- درجة الغليان Boiling point

تزداد درجة الغليان تزاييد منتظم بزيادة الوزن الجزيئي بغض النظر عن التركيب البنائي للجزء .

CH_4	CH_3-CH_3	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
b.p -162°C	-88°C	-42°C

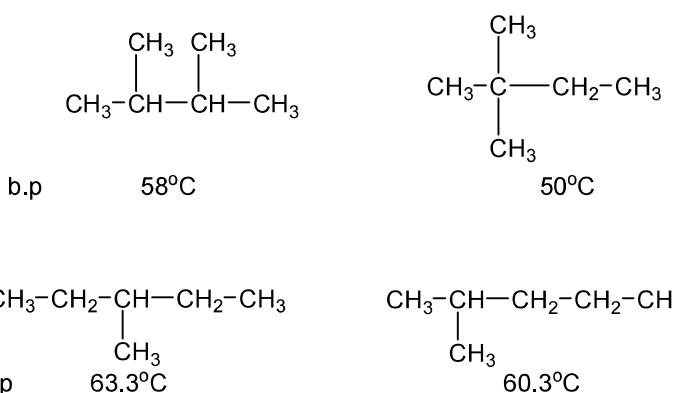
عند التساوي في الوزن الجزيئي فإن درجة الغليان تعتمد على التركيب البنائي للجزء كما يلي :-

.i تقل درجة الغليان بزيادة التفرع على السلسلة حيث تعمل هذه التفرعات على إبعاد الجزيئات عن بعضها فتقل بذلك قوى فاندرفال فمثلا تكون درجات غليان متسلسلات الصيغة الجزيئية C_5H_{12} هي :-

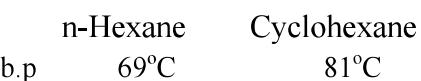
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3$
b.p 36°C	28°C	9.5°C

.ii. تزداد درجة الغليان بزيادة تماثل جزئي المركب بسبب انتظام شكل جزيئاته .

مثال : الصيغة الجزيئية C_6H_{14}



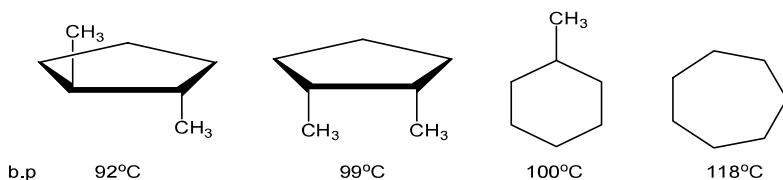
.iii. درجة غليان الألكانات الحلقيّة أعلى من درجة غليان الألكانات غير الحلقيّة .



.iv. تقل درجة غليان الألكانات الحلقيّة بوجود مجموعات ألكيل مستبدلة .

.v. درجة غليان المتشكل الهندسي cis أعلى من درجة غليان المتشكل trans

مثال : الصيغة الجزيئية C_7H_{14}



2 - درجة الانصهار Melting point

تزداد درجة انصهار الألكانات غير الحلقيّة ذات السلسل المستقيمة بزيادة الوزن الجزيئي تزايداً غير منتظمًا كما يظهر من القيم في الجدول التالي :-

الكترون	عدد ذرات الكترون	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m.p	-183	-172	-188	-138	-130	-95	-91	-57	-54	-30	

نلاحظ من القيم السابقة إن الألكانات ذات العدد الزوجي من ذرات الكربون وكذلك ذات العدد الفردي لها تزايد منتظم مع زيادة الوزن الجزيئي .

عدد ذرات الكربون m.p	1 -183	3 -188	5 -130	7 -91	9 -54
-------------------------	-----------	-----------	-----------	----------	----------

عدد ذرات الكربون m.p	2 -172	4 -138	6 -95	8 -57	10 -30
-------------------------	-----------	-----------	----------	----------	-----------

وكذلك الحال بالنسبة للألكانات الحلقية

Cyclopropane	-127°C	Cyclobutane	-80°C
Cyclopentane	-94°C	Cyclohexane	6.5°C
Cycloheptane	-12°C	Cyclooctane	14°C

الألكانات ذات العدد الزوجي من ذرات الكربون تتنظم بتراص أكبـر في الحالة البلورية وبالتالي تكون قوى التجاذب أكبر فترتفع درجة الانصهار أما بالنسبة للألكانات الحلقية فلها درجات انصهار أعلى من الألكانات غير الحلقية المقابلة لها في الوزن الجزيئي وذلك بسبب تناقضـها الأعلى الذي يؤدي إلى تراصـها بشكل أكبر في الشبكة البلورية ولدرجة تماـسـكـ أطـرافـ الجـزـئـ تـأـثـيرـ عـلـى درـجـةـ انـصـهـارـ المـرـكـبـاتـ العـضـوـيـةـ حيثـ أنـ الجـزـيـنـاتـ ذاتـ التـمـاثـلـ العـالـيـ تـتـنـظـمـ بـسـهـولةـ فيـ الشـبـكـةـ الـبـلـورـيـةـ وبـالتـالـيـ تكونـ ذاتـ درـجـةـ انـصـهـارـ أعلىـ .

3 - الحالة الفيزيائية Physical state

الألكانات الأربع الأولى تكون في الحالة الغازية والألكانات التي تحتوي على عدد ذرات كربون من C_5 - C_{17} تكون سوائل والأكثر من ذلك مواد صلبة .

4 - الذوبانية Solubility

جميع الألكانات الحلقية وغير الحلقية لا تذوب في المذيبات القطبية مثل الماء بسبب ضعف قطبيتها ولكنها تذوب في المذيبات ذات القطبية المنخفضة مثل البنزين ورابع كلوريد الكربون (الشبيه بذيب الشبيه) وتنتزع الألكانات السائلة فيما بينها بأي نسبة ولها ميل تجاه الدهون والزيوت بسبب لاحتواء الزيوت والدهون على سلسلة هيدروكربونية طويلة لذا تستخدم الألكانات في التنظيف الجاف وإزالة الدهون .

5 - الكثافة Density

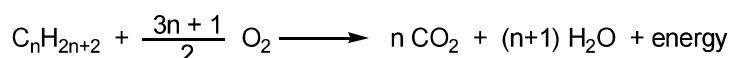
كتافتها أقل من كثافة الماء فهي أقل المواد العضوية كثافة .

الخواص الكيميائية Chemical properties

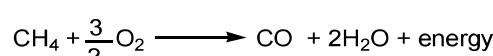
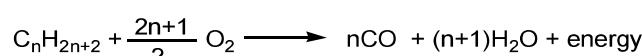
الألكانات مركبات خاملة كيميائياً بسبب قوة الروابط C-C و C-H التي لا تتكسر إلا عند درجات الحرارة العالية ونظراً لتقارب ذرتي الكربون والهيدروجين في قيم الكهروسالبية يجعل روابط C-H ذات قطبية منخفضة جداً وبناءً عليه لا تتأثر الألكانات بالقواعد، ولعدم وجود إلكترونات حرية في جزيئاتها فهي لا تتأثر بالأحماض المعدنية المركزة في الظروف العادية وكذلك لا تتأثر بالعوامل المؤكسدة لذلك تستخدم الألكانات كمذيبات في تفاعلات المجموعات الوظيفية الأخرى وتمتاز معظم تفاعلات الألكانات بهجوم متفاعل يحتوي على إلكترونات غير رابطة مثل الأكسجين والكلور على الألكان.

1 - تفاعل الاحتراق Combustion reaction : هو تفاعل الألكانات مع الأكسجين ويعتبر من أهم تفاعلاتها نظراً لاستخدامها كوقود حيث أن جميع الألكانات قابلة للاشتعال.

الاحتراق الكامل يتم في وفرة من الأكسجين ويعطي غاز ثاني أكسيد الكربون وبخار ماء وتطلق طاقة تسمى طاقة الاحتراق.



الاحتراق غير الكامل يتم في نقص الأكسجين وينتج أول أكسيد الكربون وبخار ماء وطاقة.



ملاحظة

إذا كان النقص كبيراً في الأكسجين يتم الحصول على الكربون في صورة سناج (أسود الكربون Carbon black) وهو نقى جداً ويستخدم في صناعة الحبر والطلاء.

يفضل الحصول على الطاقة من الاحتراق الكامل للألكان لأن كمية الطاقة المنبعثة من الاحتراق غير الكامل تكون أقل بكثير من تلك المنبعثة من الاحتراق الكامل بالإضافة لانبعاث غاز CO

2 - تفاعل التكسير (صد - ٧٠)

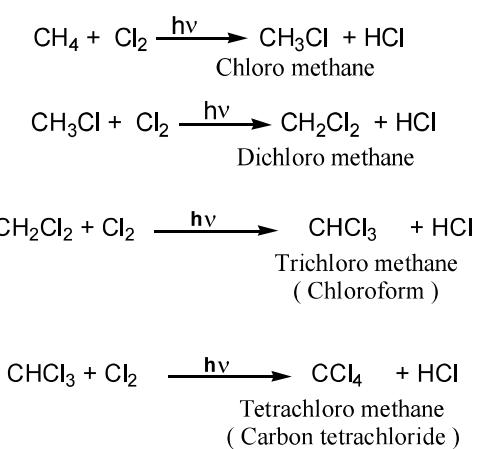
3 - تفاعل الـ هـلـجـنة Halogenation reaction: هو عبارة عن استبدال ذرات الهيدروجين في الألكان بذرات هالوجين وتخالف سرعة التفاعل من هالوجين لأخر حيث يتفاعل الفلور بشدة محدثا انفجار بسبب شدة نشاطه لذلك يخلط الألكان والفلور بغاز خامل مثل الهيليوم Helium ليقلل من شدة التفاعل كما يجب أن يتم التفاعل في وعاء خاص مبطن بحبوبات النحاس التي تعمل على امتصاص الحرارة الناتجة من التفاعل.

ويتفاعل كل من الكلور والبروم مع الألكان في درجة حرارة الغرفة تفاعل متسلسل Chain reaction في وجود الأشعة فوق البنفسجية Ultraviolet UV ويعطي خليط من النواتج حيث يتكون في كل خطوة منتج يعمل كمتفاعل في الخطوة التي تليها ويتميز هذا التفاعل بالاستبدال المترافق لأن جميع ذرات الهيدروجين في الألكان قادرة على التفاعل.

لا يتفاعل اليود تحت الظروف العادية لذا يستخدم عامل مؤكسد مثل حمض الأيديك HIO_3 Iodic acid الذي يعمل على تحويل يوديد الهيدروجين المتكون إلى يود وبالتالي يدفع التفاعل في اتجاه تكوين يوديد المثيل



مثال : كلورة الميثان Chlorination of methane



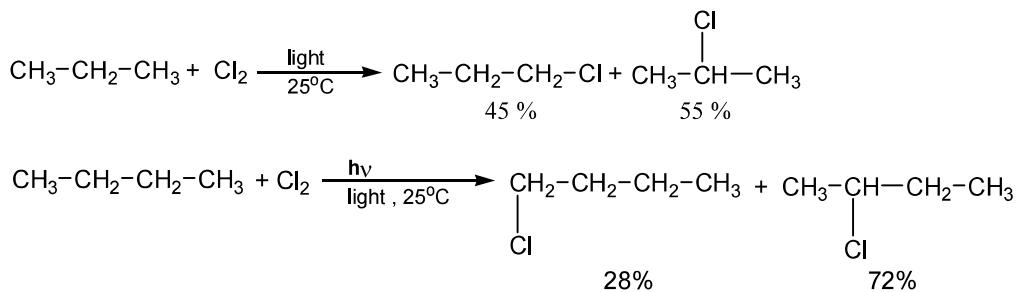
ملاحظة

- يمكن التحكم في النواتج عن طريق التحكم في نسب المتفاعلات فعند استخدام زيادة من الميثان يتم الحصول على نسبة عالية من كلوروميثان وعند استخدام زيادة من الكلور يتم الحصول على رباعي كلوروميثان بنسبة عالية .

هلجنة الألكانات العليا Halogenation of higher Alkanes

إن الهلجنة الأحادية للألكانات العليا تؤدي إلى تكوين خليط من النواتج يتوقف عددها على عدد أنواع الهيدروجين بها .

عند كلورة ألكان يحتوي على خليط من هيدروجين أولي وثانوي بحيث تكون جميع ذرات الهيدروجين في كل نوع متكافئة فإن الكلورة تتبع ثبات الجذر الحر .



عند الكلورة الأحادية للألكانات التي تحتوي على خليط من أنواع مختلفة من الهيدروجين تتكون نواتج لا تتبع ثبات الجذر الحر وتفسير ذلك هو أن الكلور يتميز تفاعله بالسرعة والشدة حيث يتفاعل على أساس طاقات تفكك الروابط ونظرًا لأن الفارق في مقدار هذه الطاقات ليس كبيرًا جدًا فإن الكلور لا يستطيع التمييز بين أنواع الهيدروجين الثلاثة لذا يكون غير انتقائي Nonselective على العكس من البروم الذي يكون تفاعله أبطأ وأكثر انتقائية Selectivity من حيث التمييز بين أنواع الهيدروجين على الرغم من أنه أقل فاعلية من الكلور .

الجدول التالي يوضح قيم طاقات التفكك لروابط : C-Br , C-Cl :

<u>bond</u>	<u>D (kJ mol⁻¹)</u>	<u>bond</u>	<u>D (kJ mol⁻¹)</u>
CH ₃ CH ₂ -Cl	338	CH ₃ CH ₂ -Br	285
(CH ₃) ₂ CH-Cl	339	(CH ₃) ₂ CH-Br	274
(CH ₃) ₃ C-Cl	330	(CH ₃) ₃ C-Br	263

قيم الفاعلية النسبية عند الكلورة :-

Relative reactivity toward chlorination : R₃CH > R₂CH₂ > RCH₃
 5 3.8 1

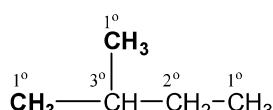
مثال / حساب نسب نواتج الكلورة الأحادية للمركب

$$6 \times 1 + 4 \times 3.8 = 6 + 15.2 = 21.2$$

$$\% \text{ 1-Chloro butane} = \frac{\text{No } 1^\circ \text{ H} \times \text{reactivity}}{21.2} \times 100 = \frac{6}{21.2} \times 100 = 28.3 \%$$

$$\% \text{ 2-Chloro butane} = \frac{\text{No } 2^\circ \text{ H} \times \text{reactivity}}{21.2} \times 100 = \frac{15.2}{21.2} \times 100 = 71.7 \%$$

١٩-٢ تنبأ بنسب مشكلات نواتج الكلورة الأحادية للمركب



$$9 \times 1 + 2 \times 3.8 + 1 \times 5 = 9 + 7.6 + 5 = 21.6$$

$$\% \text{ 2-Chloro-3-methyl butane} = \frac{7.6}{21.6} \times 100 = 35.2 \%$$

$$\% \text{ 2-Chloro-2-methyl butane} = \frac{5}{21.6} \times 100 = 23.1 \%$$

النسبة المتوقعة لاحلال الكلور محل الهيدروجين الأولى هي :

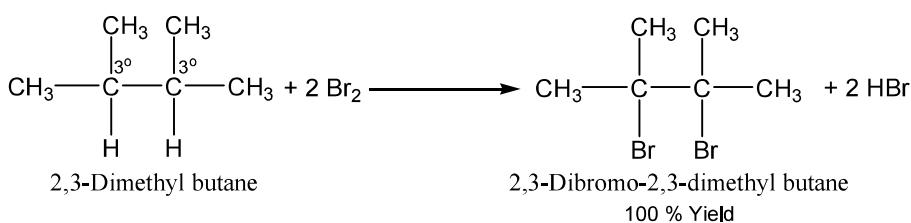
$$= \frac{9}{21.6} \times 100 = 41.7 \%$$

□ المركب يحتوي على نوعين من الهيدروجين الأولى فأن النسبة المتوقعة لكل نوع تكون كما يلي :

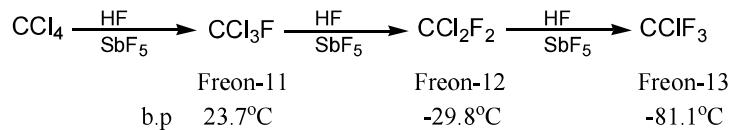
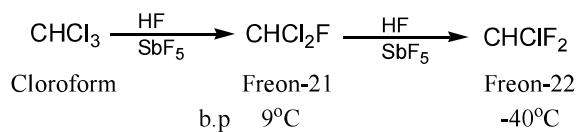
$$\% \text{ 1-Chloro-2-methyl butane} = \frac{6}{9} \times 41.7 = 27.8 \%$$

$$\% \text{ 1-Chloro-3-methyl butane} = \frac{3}{9} \times 41.7 = 13.9 \%$$

مثال / يوضح انتقائية البروم حسب فاعلية الهيدروجين ($3^\circ\text{H} > 2^\circ\text{H} > 1^\circ\text{H}$)



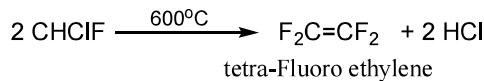
الفريونات Freons : هي عبارة عن غازات أو سوائل ذات درجات غليان منخفضة تعرف بمركبات Chloro fluoro carbons CFC ولها استعمالات واسعة في الصناعة حيث تستخدم كمواد دافعة في علب الرش وتستعمل في المبردات والمجمدات ومكيفات الهواء .



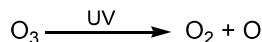
يستخدم فريون 12 كمادة تبريد ويستخدم خليط من فريون 11 ، 12 ، 114 ($\text{CCl}_2\text{CClF}_2$) لدفع الضباب في الهواء الجوي وكبيد حشري ومزيل للرائح الكريهة وكرغوة للحلقة ورذاذ للشعر وغيرها .

كل مركبات CFC غير سريعة الاشتعال ولها بعض الكفاءة في إطفاء الحريق ولكن المركبات الأكثر استعمالاً لهذا الغرض هي التي تحتوي على البروم مثل CBrClF_2 ، CBrF_3 ، CBrClF_3

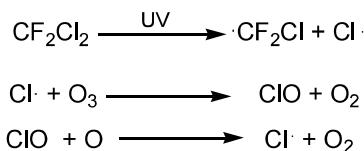
يستخدم فريون-22 في تحضير رباعي فلورو إيثيلين المستخدم في تحضير التفلون (ص ١١١)



لقد تراجع استعمال الفريونات لما لها من أضرار على طبقة الأوزون بسبب استقرارها فهي لا تنحل ولا تتحطم كيميائياً بسهولة وتنشر بيئياً نحو الجو فتصل إلى طبقة الستراتوسفير التي تحتوي على طبقة الأوزون المكون لعنصر الأكسجين والتي تحمي الأرض من الأشعة فوق البنفسجية UV وعندما يمتص الأوزون أشعة UV فإنه يتتحول إلى أكسجين ذري وجزئي أكسجين كما يلي :



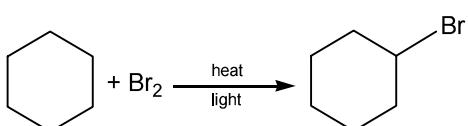
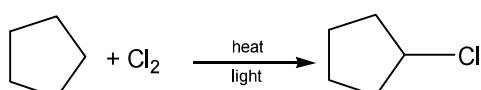
تعمل أشعة UV على تكوين ذرات كلور بالجذور الحرة من الفريونات فتشهد ذرات الكلور مع الأوزون لينتج كلور أحدى الأكسيد وجزئي أكسجين مما يؤدي إلى تناقص طبقة الأوزون .



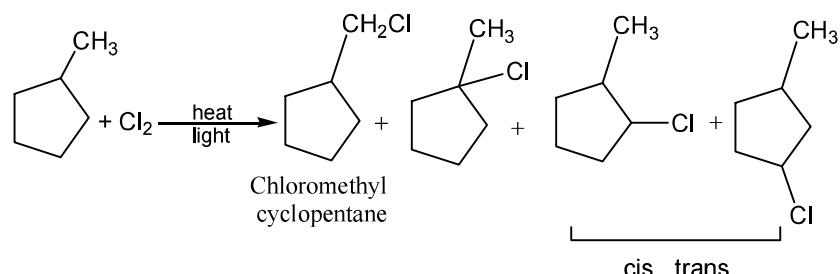
تعمل ذرة الكلور الناتجة على تحطيم جزيئات أوزون أخرى بشكل مستمر .

تفاعلات الألكانات الحلقيّة Reactions of cycloalkanes

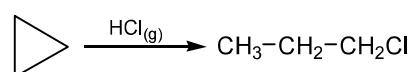
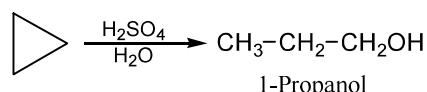
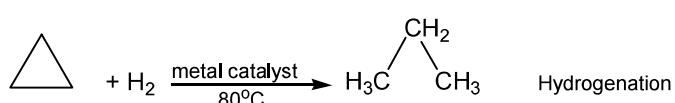
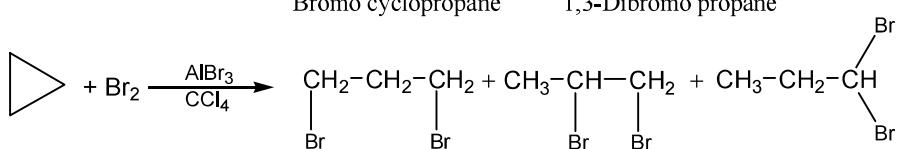
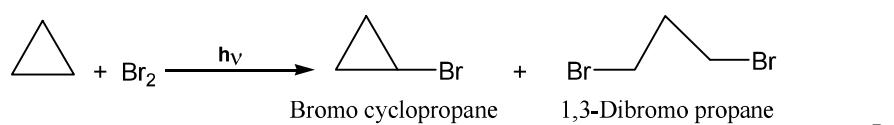
الهلاجنة Halogenation

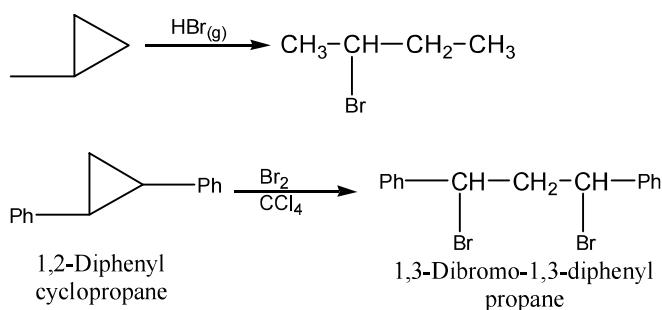


عند هلاجنة ألكان حلقي مستبدل ينتج خليط من النواتج كما يلي :-



تفاعلات فتح الحلقة Ring-opening : يتم فتح الحلقة بالانشطار غير المتجانس لرابطة سيجما حيث تفتح حلقة البروبان بسهولة بسبب الإجهاد العالي في الحلقة الذي يضعف الرابطة C-C





20-2 ما هو عدد مشكلات المركب **Trichloro ethane** ؟ وما هي النواتج التي يمكن الحصول عليها من كلورة المركبات التالية : a) **1,1-Dichloro ethane** , b) **1,2-Dichloro ethane** ؟

عدد مشكلات Trichloro ethane هو مشكلتين فقط .

a) 1,1,1-Trichloro ethane & 1,1,2-Trichloro ethane , b) 1,1,2- Trichloro ethane

21-2 أعطي مثلا على كل من :-

- .1 هاليد ثنائي متجاور vicinal dihalide
- .2 هاليد الكيل الثنائي الهايد على نفس ذرة الكربون (تؤمي) .
- .3 هيدروكربون صيغته الجزيئية C_4H_{10} لا توجد به مجموعة ميثيلين (- CH_2)
- .4 هيدروكربون صيغته الجزيئية C_5H_{12} جميع الهايدروجين فيه متكافئ .
- .5 سلسلة هيدروكربونية قصيرة وتسما نظاميا بحيث يكون الإيثان فيه مستبدلا عليها .
- .6 هاليد الكيل صيغته الجزيئية $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ جميع الهايدروجين فيه متكافئ .

