

التحكم في تطور المجموعات الكيميائية Controle de l'évolution de systèmes chimiques

I. تقديم:

تعتبر التحولات المقرنة بالتفاعل الاسترة بين حمض كربوكسيلي وكحول ، وحملة الإستر بطيئة ومحدودة ويمكن تسريعها بالرفع من درجة الحرارة وباستعمال حفاز (كحمض الكبريتيك) ، وتحسين مردودها باستعمال أحد المتفاعلات بوفرة او بزيادة أحد التواتج . إلا أن هذه الطرق تستهلك مواد أكثر وطاقة أكبر ، وبالتالي ترتفع كلفة هذه التفاعلات . فمن أجل تخفيض كلفة تحضير الاسترات أو نواتج حلماتها ، بادر الكيميائيون إلى بحث عن طرق أخرى تعتمد على استعمال متفاعلات أخرى ن يتم اختيارها بحيث لا تحدث تحولات معاكسة وتتصبح تحولات كلية .
كيف يتم إذن تحضير الاسترات دون تكون الماء لتجنب حلماتها ؟ وفي أي ظروف يمكن إنجاز حملة استر مع تجنب تواجد الحمض الكربوكسيلي مع الكحول (أي تجنب حدوث الاسترة)

II. تصنيع استر انطلاقاً من أندريد الحمض وكحول

1. نشاط تجريبي: تصنيع إيثانوات الأثيل ، انطلاقاً من أندريد الإيثانويك والإيثانول:

نأخذ أنبوب اختبار A و B ونصب في :

- الأنابيب A : 5 ml من الإيثانول و 2 ml من حمض الإيثانويك
- الأنابيب B : 5 ml من الإيثانول و 2 ml من أندريد الإيثانويك

نحرك الأنابيبين ونضعهما في حمام مريم درجة حرارته 50°C ، وبعد مرور 10 دقائق نصب محتوى كل أنابيب اختبار في كاس يحتوي على محلول مشبع لكلورور الصوديوم (أو ماء مالح)

نلاحظ تلون طورين في أنابيب B وأن الطور الذي يطفو له رائحة مميزة للأستر أما بالنسبة لأنابيب A فنلاحظ طور واحد

﴿ استئناف :

1. أكتب الصيغة نصف المنشورة لكل من الإيثانول و حمض الإيثانويك و أندريد الإيثانويك

2. أكتب معادلة التفاعل المتوقع حدوثه في الأنابيب A

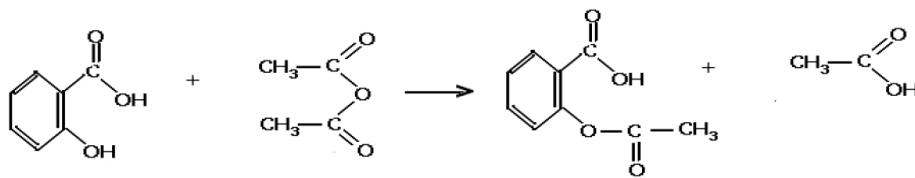
3. فسر الملاحظات التجريبية ، وقارن سرعة هاذين التفاعلين ماذا تستنتج

4. أكتب المعادلة الحصيلة للتفاعل في الأنابيب B علما انه تكون حمض الإيثانويك

5. لماذا لا تحدث حملة الأستر الناتج

﴿ تحليل :

2. تطبيق : تصنيع الأسيبرين
الاسيبرين أو حمض الاستيل ساليسيليك ، دواء كثير الاستعمال كمسكن للألم ومقاوم للحمى . وهو يحتوي على مجموعة إستر ، يحضر انتلاقاً من حمض الساليسيليك (3 - هيدروكسيبنزويك) و إندرید الإيثانويك (عوض استعمال حمض الإيثانويك) للحصول على مردود جيد حسب المعادلة التالية :



III. الحلماة القاعدية للإسترات

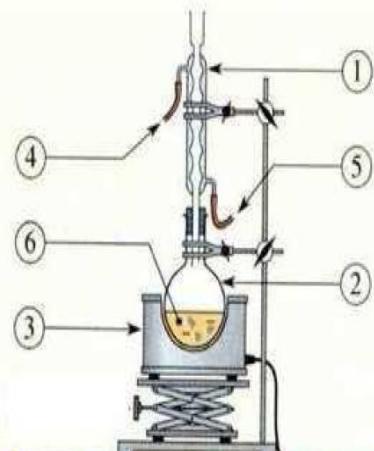
1. نشاط تجاريبي: تفاعل إستر مع الأيونات HO^-

رأينا في الدرس السابق أن حلماة الإستر بالماء تحول بطيء ومحدود يمكن لهذا التحول أن يكون كلباً إذا تم إنجاز التحول بوجود قاعدة مركزة مثل هيدروكسيد الصوديوم أو هيدروكسيد البوتاسيوم كما سنبيه في هذا النشاط التجاريبي .
نصب في حوجة 5ml من بنزوات الإثيل ونضيف بحد 25 ml من محلول هيدروكسيد الصوديوم
تنجز ترکیب التسخین بالارتداد ونسخن لمدة عشر دقائق نترك الخليط ببرد، ونفرغه في كأس يحتوي على قطع الثلاج ، ثم نضيف تدريجياً ، وبحد ، مع التحريك قليلاً من حمض الكلوريديريک . فيتكون راسب أبيض ، يدعى حمض البنزوويك ، الذي يمكن التحقق عنه عن طريق التحليل الكربماتوغرافي على صفيحة رقيقة (CCM) أو التعرف عنه عن طريق درجة حرارة انصهاره $T = 122^\circ\text{C}$

« استئثار:

- اعط اسماء عناصر التركيب التجاريبي للتسخين بالارتداد لإنجاز هذا التفاعل (مبرد ، حوجة ، مسخن كهربائي ، خروج ماء دافنة ، دخول الماء البارد ، الخليط التفاعلي)
- ما النوع الكيميائي الذي تفاعل مع H_3O^+ لاعطاء حمض البنزوويك ن وما مصدره في نظرك؟
- أكتب معادلة التفاعل الذي حدث أثناء التسخين بالارتداد ، علماً أنتا تحصل على الإيثانول
- قارن هذه الحلماة مع حلماة الإستر التي تم التطرق إليها في الدرس السابق أي اعط مميزات لهاذا التفاعل

❖ تحليل :



إنتاج : ←

2. تطبيقات : تصفين الاجسام الذهنية

يتم تحضير الصابون بتصفين لاجسام الذهنية التي تحتوي على المجموعة المميزة للإستر أو الاجسام الذهنية :

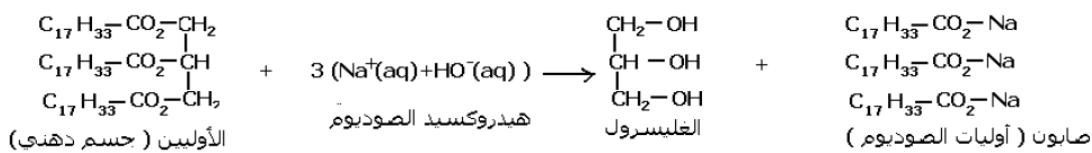
الاجسام الذهنية السائلة أو الصلبة ، مثل الزيوت والزبدة والدهون ، مركبات طبيعية ، نباتية وحيوانية ، تتكون أساساً من ثلاثي غليسريد وهو ثلاثي إستر ناتج عن تفاعل إسترة البروبان - 1 ، 2 ، 3 ثلاثي أول (أو الغليسروول) والأحماض الدهنية .

الأحماض الدهنية أحماض كربوكسيلية ذات سلسلة كربونية طويلة غير متفرعة تحتوي على عدد زوجي لذرات الكربون مثل : حمض الأولييك acide oléique ($C_{17}H_{33}COOH$) (المكون الأساسي لزيت الزيتون)

ب. تحضير الصابون

يتم تصفين أجسام ذهنية بواسطة محلول هيدروكيد الصوديوم ($K^+ + HO^-$) أو هيدروكسيد البوتاسيوم ($Na^+ + HO^-$) يتم في هذا التصفين تفاعل المجموعات المميزة الثلاث إستر للغليسريد مع الأيونات HO^- ، حيث يتكون الغليسروول وتلذث أيونات كربوكسيلات ينتج الصابون عن تصفين ثلاثي الغليسريد ، وهو عبارة عن كربوكسيلاتات الصوديوم أو البوتاسيوم ، القواعد المرافقة الذهنية ذات السلسلة الطويلة بين 10 و 20 ذرة كربون

مثال : تصفين الأوليين



ملحوظة:

عند استعمال هيدروكيد الصوديوم يكون الصابون المترافق صلباً مثل الصابون المستعمل غالباً لفرك

مثال: أوليات الصوديوم

عند استعمال هيدروكسيد البوتاسيوم يكون الصابون المترافقليناً مثل الصابون الاسود

مثال: أوليات البوتاسيوم

3. خصائص الصابون:

أ. الصابون في الماء

يذوب الصابون في الماء المقطر إلى حدود 1/100 g وهو قليل الذوبان في الماء المالح أو الماء الذي يحتوي على الأيونات الكالسيوم Ca^{2+} أو الأيونات المتقززم Mg^{2+} ، حيث يترسب فيها.

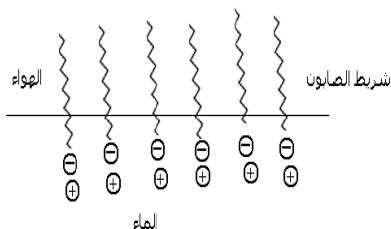
تحتوي أيون كربوكسيلات ، ذو سلسلة كربونية طويلة ، المتواجد في الصابون على جزأين (كما يبين الشكل التالي) :



- الجزء الأول : وهو عبارة عن مجموعة كربوكسيلات الايوني (COO^-) المتواجد في رأس السلسلة (الشكل جانب) وهو قبل للذوبان في الماء ويدعى الجزء الهيدروفيلي (محب للماء)
- الجزء الثاني : وهو عبارة عن سلسلة كربونية طويلة (الشكل جانب) ، غير قابل للذوبان في الماء ويدعى الجزء الهيدروفيلي (كاره للماء)

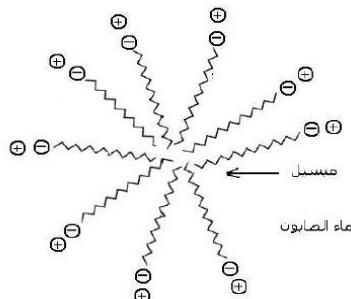
هذا الملف تم تحميله من موقع Talamid.ma

يتميز الجزء الهيدروفيلي بعدم قابليته للذوبان في الماء لأن بنيته تشبه بنية الجسم الدهنية ، لذا يسمى الجزء الليبوفيلي (محب للذئون)



- في محلول مائي تكزن أيونات كربوكسيلات نوعين من التجمعات :
- يتكون على سطح محلول شريط صابون ، حيث تتجه الجزء الهيدروفوليكي نحو الماء بينما تتجه الأجزاء الهيدروفيلية تحت سطح محلول عند لمسها الماء
- ت تكون في محلول مجموعات مماثلة تدعى ميسيلات حيث تجتمع الأجزاء الهيدروفوليكي ، بينما الجزء الهيدروفيلي على الغشاء الخارجي متصلة مع الماء

ب. خصائص التنظيف



عندما تضع ثوبا ملطخا بمادة ذهنية ، مثل الزيت النباتية ، في ماء صابوني تتحطم الميسيلات على البقع الدهنية ، وبالتالي ترتبط الأجزاء الهيدروفوليكي مع المواد الدهنية وبالفرك تفصل البقع الدهنية عن الثوب محبوبة داخل الميسيلات في محلول .

تنافر الميسيلات لكونها محاطة بأيونات Na^+ أو K^+ وتتشتت في الماء

تمرين توليفي :

يؤدي تفاعل حمض البوتانيك مع الميثanol إلى تكون مركب عضوي E والماء .

- بماذا يسمى هذا التفاعل ؟ أعطِ إسم المركب E.
- أعط صيغة البروبان - 2 - أول ، كيف سيتغير مردود التفاعل السابق باستعماله عوض الميثanol ؟ علل جوابك
- لتحسين مردود تفاعل الأسترة نستبدل حمض البوتانيك بأندرید البوتانيك ، أكتب معادلة تفاعله مع الميثanol
- نصب في حوجلة 0,1 mol من حمض البوتانيك و 0,1mol من الميثanol و قطرات من حمض الكبريتيك المركز فنحصل على خليط حجمه $V = 400 \text{ ml}$

أ. حدد كتلة الحمض الكربوكسيلي وكتلة الكحول التي تم استعمالهما في هذه التجربة

ب. ما دور حمض الكبريتيك في هذه التجربة

ج. أنشيء الجدول الوصفي لهذا التفاعل

- لتتبع تطور التفاعل السابق نوزع الخليط التفاعلي بالتساوي على 10 أنابيب اختبار ونحكم إغلاقها ونضعها في حمام مريم درجة حرارته 100°C ثم نشغل الميق.

ولمعرفة كمية مادة الإستر n_{ester} المتكون في لحظة معينة ، نخرج أنبوبا من الوعاء ونغمي بسرعة في الماء البارد. ثم نعيير حمض البوتانيك المتبقى بواسطة هيدروكسيد الصوديوم ذات التركيز $C_B = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

أ. ما دور الماء البارد

ب. أكتب معادلة تفاعل المعایرة

- ج. بين ان التقدم X لتفاعل الأسترة عند لحظة t تحدده العلاقة $t = 0,1 - 10 C_B \cdot V_{\text{BE}}$ حيث V_{BE} يمثل حجم هيدروكسيد الصوديوم المضاف للأنبوب للحصول على التكافؤ

6. أدت الدراسة التجريبية على خط المنحنى الذي يمثل تغيرات تقدم تفاعل الأسترة بدلالة الزمن (انظر المنحنى التالي)

أ. أحسب مردود تفاعل الأسترة

ب. أحسب ثابتة التوازن K لتفاعل الأسترة

- تنجز الحلمة القاعدية للإستر الناتج بواسطة محلول الصودا $(\text{Na}^+ + \text{HO}^-)$ أكتب معادلة التفاعل الحاصل مبينا الهدف الصناعي من هذا التفاعل ؟

$$\text{نعطي : } M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}, M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}, M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1},$$

