

التحكم في تطور المجموعات الكيميائية

Contrôle de l'évolution de systèmes chimiques

تعتبر التحولات الكيميائية المقرونة بتفاعلات الأسترة بين حمض كربوكسيلي و كحول و حلماء الإستر بطيئة و محدودة ، ويمكن تسريعها بالرفع من درجة الحرارة وباستعمال حفاز ، و تحسين مردودها باستعمال أحد المتفاعلات يوفرة أو يجازله أحد النواتج .

لكن هذه الطرق تستهلك مواد أكثر وطاقة أكبر وبالتالي ترتفع كلفة هذه التفاعلات .
من أجل تخفيض هذه الكلفة بادر الكيميائيون إلى البحث عن طرق أخرى تعتمد على استعمال متقاعلات أخرى يتم اختيارها بحيث لا تحدث التحولات المعاكسة وتصبح التحولات كلية .

وفي أي ظروف يمكن انها حلمة الاستر مع تجنب تواجد الحمض الكيوكسيلي، مع الكحول؟

١- التحكم في تطور المجموعات الكيميائية بتغيير متفاعل :



النموذج الجزيئي لأندريلد
الإيثانويك

نصب في الأنوب 1 ، 5 mL من الإيثانول و 2 mL من حمض الإيثانويك .

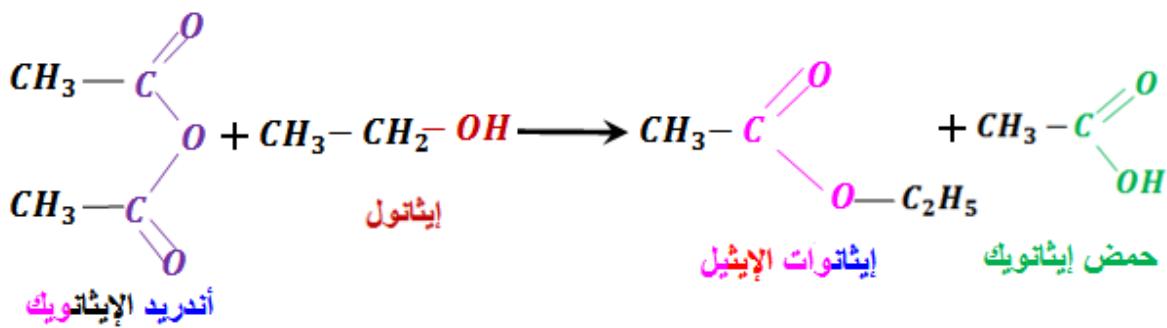
نصب في الأنبوبيين ونضعهما في حمام مريم درجة حرارته 50°C . نحرك الأنبوبيين ونضعهما في الأنابيب mL 2 من أندريد الإيثانويك . نصب في الأنبوبي 2 ، mL 5 من الإيثانول و mL 2 من أندريد الإيثانويك .

بعد مرور عشرات الدقائق ، نصب محتوى كل أنبوب اختبار في كأس تحتوي على محلول مشبع لكلورور الصوديوم ، فنلاحظ تكون طورين في الخليط الذي كان في الأنابيب 2 ، وأن الطور الذي يطفو له رائحة مميزة .

أ- فسر لماذا تبرز هذه التجربة ، تكون إستر انطلاقاً من الخليط 2 ؟

نلاحظ بالنسبة للأتبوب 1 طوراً واحداً لأن الإستر لم يتكون بعد خلال هذه المدة الجيزة ، فتفاعل الأسترة بين حمض الإيثانويك والإيثانول بطيء . أما بالنسبة للأتبوب 2 ، فنلاحظ تكون طور يطفو على السطح ، وبالتالي حدث تحول أدى إلى ناتج له رائحة طيبة وغير قابل للذوبان في الماء المالح .

ب- اكتب معادلة التفاعل الذي حدث في الأنوب 2 ، علما أنه تكون كذلك حمض الإيثانويك .

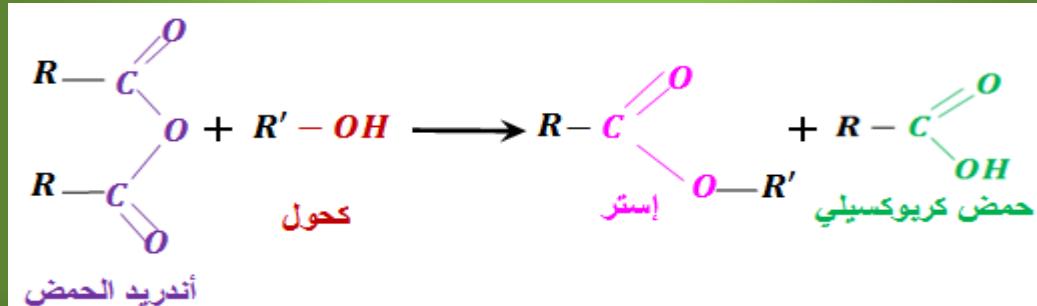


ج- قارن تفاعليّة أندريد الإيثانويك و حمض الإيثانويك .

إن غياب الماء في الأنبوبي يجعل التفاعل في المنحى غير المباشر غير ممكن ، ولذلك يكون التفاعل في المنحى المباشر غير محدود ، أي أن التحول الحاصل كلي .

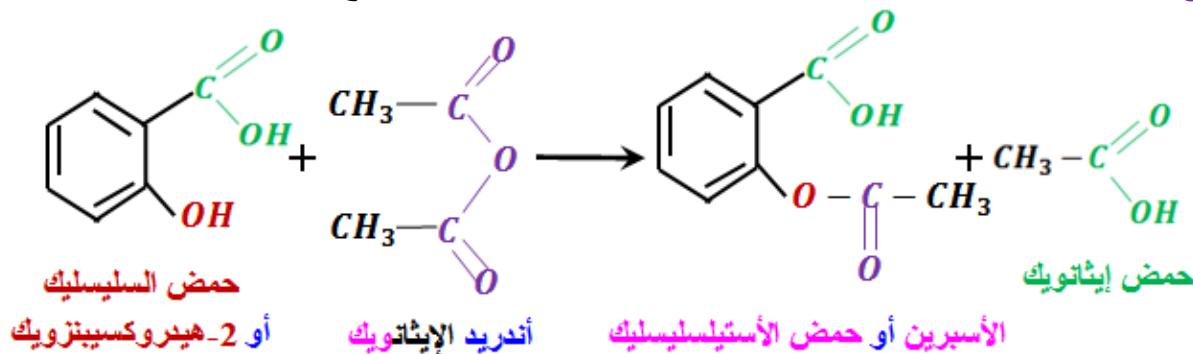
يكون تفاعل تصنيع إستر جد بطيء إذا أنجز باستعمال حمض الإيثانويك ، ويصبح جد سريع و كلية إذا أنجز باستعمال أندريد الإيثانويك .

أندرید الحمض أكثر تفاعلاً من الحمض الكربوكسيلي الموافق .
يؤدي تفاعل أندرید الحمض مع كحول إلى تكون إستر و حمض كربوكسيلي حسب تفاعل سريع و كلي :



تطبيق : تصنيع الأسبرين

الأسبرين (أو حمض الأستيلسليسيليك) هو إستر مصنوع انتلاقاً من حمض السليسليك (2-هيدروكسيبنزويك) وأندرید الإيثانويك ، حيث يُوضَّع هيدروجين المجموعة OH التي تحملها الحلقة البنزنية بالمجموعة $-\text{CO}-\text{CH}_3$ ، وذلك للحصول على مردود جيد حسب التفاعل المنذج بالمعادلة :



2-1-1. الحلمة القاعدية لاستر : التصين

نصب في حوجلة ، 25 mL من بنزوات الإيثيل

$25 \text{ mL C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Et} + 25 \text{ mL C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{Et}$ من محلول هيدروكسيد الصوديوم ($\text{Na}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$) تركيزه 4 mol.L^{-1} .

ننجز ترکیب التسخین بالارتداد الممثل جانبه ، حتى يختفي الطور العضوي الطافي . ثم نترك الخليط يبرد ، ثم نصبه في كأس تحتوي ماء مثلج ونضيف إليه تدريجياً محلول حمض الكلوريديريك المركز إلى أن يصبح $\text{pH} < 4$ ، حيث يظهر جسم صلب أبيض .

نرشح ونغسل الجسم الأبيض بالماء ، ونتعرف عليه بواسطة درجة حرارة غليانه ($\theta_{eb} = 122^\circ\text{C}$) : إنه حمض البنزوويك $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$.

أ- على ماذا يدل اختفاء الطور الطافي ؟

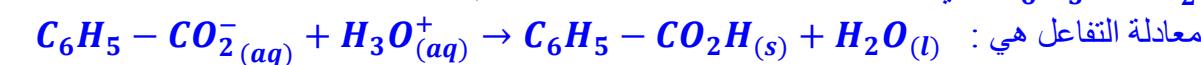
خلال التسخين بالارتداد ، يتناقص الطور الطافي إلى أن يختفي كلية ، أي أن يحدث تفاعل كيميائي يستهلك بنزوات الإيثيل .



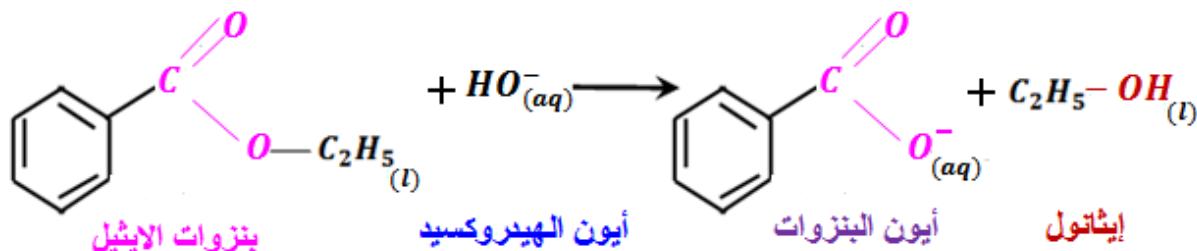
بـ- ما النوع الكيميائي الذي تفاعل مع أيونات الأوكسونيوم $H_3O^+_{(aq)}$ (حمض الكلوريدريك) لإعطاء حمض البنزوويك (الجسم الصلب الأبيض) ؟ اكتب معادلة التفاعل .

تؤدي إضافة محلول حمض الكلوريدريك إلى تناقص pH الخليط ($pH = 4, 2 < pK_A$) حيث يصبح حمض البنزوويك هو المهيمن) وظهور حمض البنزوويك القليل الذوبان في وسط حمضي المعروف

إذن ، تفاعل مع أيونات الأوكسونيوم القاعدة المرافقة لحمض البنزويك وهي أيون البنزوات $C_6H_5CO_2^-$ الذي تكون خلال الحلمأة القاعدية لبنزوات الإيثيل .

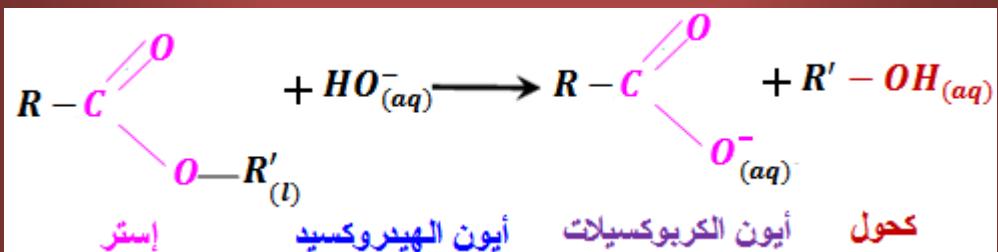


ج- اكتب معادلة الحمأة القاعدية لبزروات الإيثيل ، علما أنه يتكون كذلك الإيثانول .



د- هل هذا التحول كلي أم لا ؟ علل جوابك
 أنت الحلماء القاعدية إلى تكون القاعدة (أيون البنزوات) التي تكون مهيمنة ، ولا تتفاعل مع الإيثانول
 (بصفة عامة تعتبر الكحولات قواعد) ، وبالتالي لا يحدث التفاعل في المنحى غير المباشر .
 إذن ، هذا التحول كلي حيث يختفي بنزوات الإيثيل كليا .

الحلمة القاعدية لـ إستر (أو تصبـن إستر) هي تفاعل إستر مع أيونات الهيدروكسـيد في محلول مركز، يؤدي إلى تكون أيـون الكربوكسـيلات و كحـول حسب المعادلة التالية :



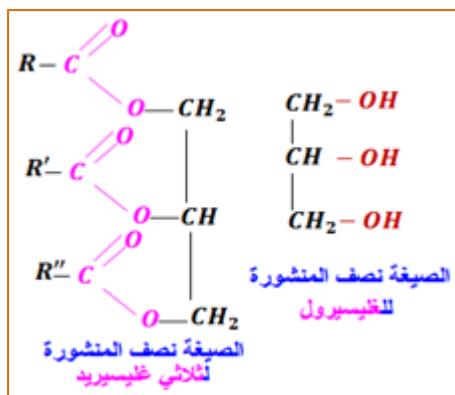
الحلمة القاعدية لـ إستر هي تفاعل سريع و كلي .

١-٣- تطبيق : تصنف الأجسام الدهنية

1-3-1- تعاریف :

ال أجسام الدهنية السائلة (زيوت) أو الصلبة نسبياً (شحوم) مركبات طبيعية نباتية أو حيوانية .
 تتكون الأجسام الدهنية ، أساسا ، من ثلاثي غليسيريد (ثلاثي إستر الأحماض الدهنية) و
 الغليسيرول (بروبان-1،2،3-ثلاثي أول) .

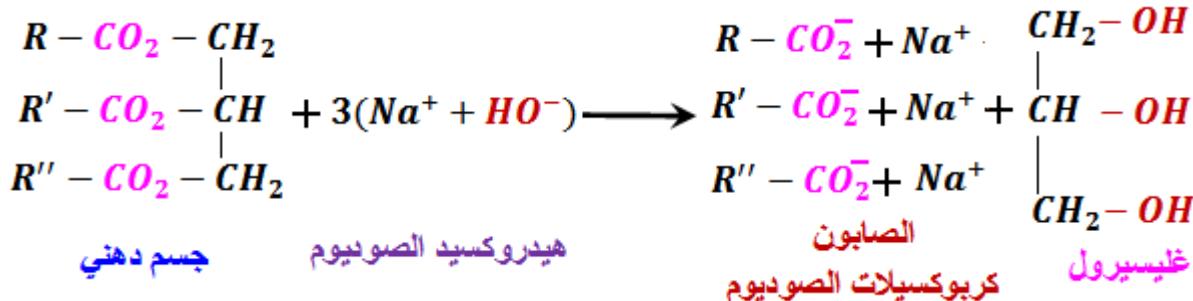
الصابون هو خليط من كربوكسيلات الصوديوم (الصابون الصلب) ، أو كربوكسيلات البوتاسيوم (الصابون المرن) المشتقة من الأحماض الدهنية ذات السلسل الطويلة غير المتفرعة .



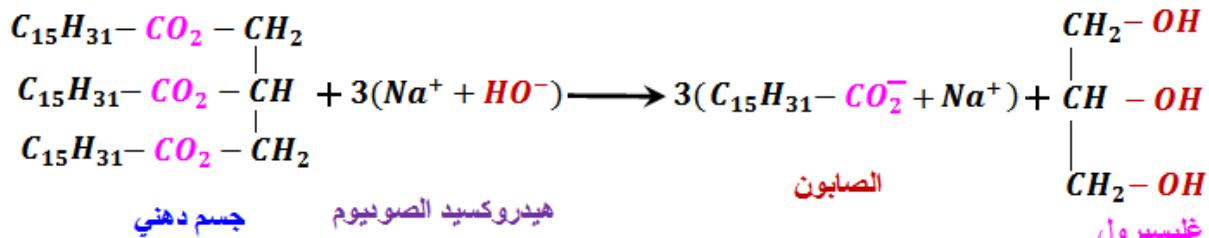
صيغته	الحمض الدهني
$C_3H_7 - COOH$	حمض الزبدة
$C_{15}H_{31} - COOH$	حمض النخل
$C_{17}H_{35} - COOH$	حمض الشمع
$C_{17}H_{33} - COOH$	حمض الزيت

- تحضير الصابون : 1-3-2

يتم تحضير الصابون بتصنيع جسم دهني بواسطة محلول مركز لهيدروكسيد الصوديوم (أو البوتاسيوم).
المعادلة العامة للتفاعل هي :



مثال: يتفاعل الزيت الغذائي (يحتوي على ثلاثي غليسيريد لحمض النخل) مع محلول هيدروكسيد الصوديوم حسب التفاعل التالي :



-3-3-1 خاصيات الصابون :

أ- بنية الصابون :

يتوفر أيون الكربوكسيلات CO_3^- الصابون ذي السلسلة الطويلة على رؤوس CO_3^- **- أليفة للماء (هيدروفيلية)** لأنها تحاط بسهولة بجزئيات الماء .
- لا أليفة للماء (هيدروفوبية) و أليفة للدهنيات (ليبوفيلية) لأنها لا تحاط بسهولة بجزئيات الماء .

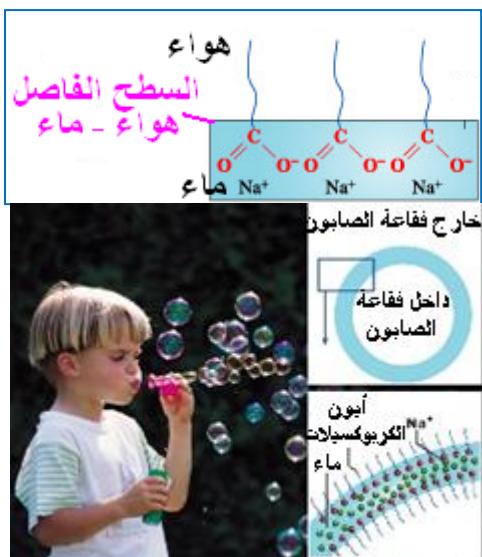
بـ- ذوبانية الصابون :

الصابون قابل للذوبان في الماء المقطر ، لكنه قليل الذوبان في الماء المالح أو الماء المحتوي على أيونات الكالسيوم $Ca^{2+}_{(aq)}$ أو المغنزيوم $Mg^{2+}_{(aq)}$ والذي يدعى "ماء عَسِير".

جـ- الصابون : pH

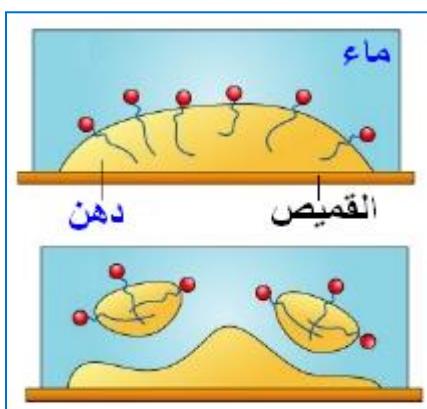
عند إضافة قطرات من محلول مائي للصابون إلى ورق pH ، نلاحظ أنه يأخذ لوناً أزرق ، مما يدل على أن محلول الصابون **قادعي** ، أي أن أيون الكربوكسيلات $R - CO_2^-$ قاعدة ضعيفة.





د- القدرة الغاثية للصابون :

في محلول مائي ، تُكوّن أيونات الكربوكسيلات $\text{CO}_3^{2-} - \text{R}$ طبقة رقيقة على سطح الماء ، بحيث تكون الرؤوس الأليفة للماء منغزرة في الماء و الذيل اللاليفة للماء بارزة خارج الماء . يمكن لهذه الطبقة (أو الشريط) أن تحجز كمية من الهواء مما يفسر تكون فقاعات الصابون .



هـ القدرة المنظفة للصابون :

المنظفات هي مواد تزيل الأوساخ عن السطوح الصلبة وتعمل بأساليب شتى ، مثلا ، لإزالة بقعة الزيت من ألياف القميص القطنية ، نضع القميص في محلول الصابون ، فتوثر أيونات الكربوكسيلات على جزيئات الزيت ، بحيث تدخل **الذيل** اللاليفة للماء (واللاليفة للدهنيات) في جزيئات الزيت ، فتنتشر هذه الأخيرة من الألياف القطنية ، في حين تطرد **الرؤوس** الأليفة للماء (واللاليفة للدهنيات) خارج قطرة الزيت وتميمه ، فت تكون فقاعات محاطة بطوق من الأيونات $\text{Na}^+_{(aq)}$. يؤدي تنافر الأطواقي المشحونة إلى تشتت الفقاعات في الطور المائي ، مما يجعل الزيت يذوب في الماء .

2- التحكم في تطور المجموعات الكيميائية بالحفز :

لقد رأينا إمكانية جعل تحول غير كلي ، تحولا كليا من خلال **تغيير المتفاعلات** ، كما يمكن كذلك التحكم في تطور المجموعة من خلال العوامل الحركية (**الترافقية** للمتفاعلات و **درجة حرارة الوسط** **التفاعلية** و **الحفاز**) ، لكن رفع درجة الحرارة عملية مكلفة وقد تؤدي إلى تخريب النواتج ، فيفضل استعمال الحفازات .

الحفاز هو نوع كيميائي يمكّن من تسريع تفاعل كيميائي دون تغيير في حالة التوازن (لأنّه يسرع بنفس الكيفية التفاعل في المنحنيين المباشر والمعاكس) ، لكنه لا يظهر في معادلة هذا التفاعل .
الحفازات أهمية كبيرة في الرفع من المردودية و الحفاظ على البيئة بتقليل التفاعلات الملوثة .
أنواع الحفاز :

- **الحفز المتجانس** : عندما يكون الحفاز متنتميا لتطور المتفاعلات .
 - **الحفز الأنزيمي** (وهو حالة خاصة من الحفز المتجانس) : عندما يكون الحفاز أنزيميا .
 - **الحفز غير المتجانس** : عندما يكون الحفاز متنتميا لتطور مغاير لطور المتفاعلات .
- ترجم التقنية حفاز ، قدرته على تسريع تفاعل معين دون غيره ، عند تراومن حدوث عدة تفاعلات .

مثال: يمكن تسريع تفكك الماء الأوكسجين $2\text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{O}_{2(aq)} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ باستعمال محلول كلورور الحديد III (**حفز متجانس**) أو قطعة صغيرة من الكبد وهي أنزيمات (**حفز أنزيمي**) أو سلك من البلاatin (**حفز غير متجانس**) .