

التحكم في تطور المجموعات الكيميائية

Controle de l'évolution de systèmes chimiques

I. تقديم:

تعتبر التحولات المقرونة بالتفاعلات الاسترة بين حمض كربوكسيلي وكحول ، وحمأة الإستر بطينة ومحدودة ويمكن تسريعها بالرفع من درجة الحرارة وباستعمال حفاز (كحمض الكبريتيك) ، وتحسين مردودها باستعمال أحد المتفاعلات بوفرة او بإزالة أحد النواتج . إلا أن هذه الطرق تستهلك مواد أكثر وطاقة أكبر ، وبالتالي ترتفع كلفة هذه التفاعلات . فمن أجل تخفيض كلفة تحضير الاسترات أو نواتج حلماتها ، يبادر الكيميائيون الى بحث عن طرق أخرى تعتمد على استعمال متفاعلات أخرى ن يتم اختيارها بحيث لاتحدث تحولات معاكسة وتصبح تحولات كلية . فكيف يتم إذن تحضير الاسترات دون تكون الماء لتجنب حلماتها ؟ وفي أي ظروف يمكن إنجاز حمأة استر مع تجنب تواجد الحمض الكربوكسيلي مع الكحول (أي تجنب حدوث الاسترة)

II. تصنيع استر انطلاقا من أندريد الحمض وكحول

1. نشاط تجريبي: تصنيع إيثانوات الاثيل ، انطلاقا من أندريد الإيثانويك والإيثانول:

نأخذ أنبوبي اختبار A و B ونصب في :

• الأنبوب A : 5 ml من الإيثانول و 2 ml من حمض الإيثانويك

• الأنبوب B : 5 ml من الإيثانول و 2 ml من أندريد الإيثانويك

نحرك الأنبوبين ونضعهما في حمام مريم درجة حرارته 50°C ، وبعد مرور 10 دقائق نصب محتوى كل أنبوب اختبار في كأس يحتوي على محلول مشبع لكلورور الصوديوم (أو ماء مالحة)

نلاحظ تكون طورين في أنبوب B وأن الطور الذي يطفو له رائحة مميزة للأستر أما بالنسبة لأنبوب A فنلاحظ طور واحد

← استثمار:

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

2. أكتب معادلة التفاعل المتوقع حدوثه في الأنبوب A

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

4. أكتب المعادلة الحسبلة للتفاعل في الأنبوب B علما انه تكون حمض الإيثانويك

5. لماذا لاتحدث حمأة الاستر الناتج

❖ تحليل :

.....

.....

.....

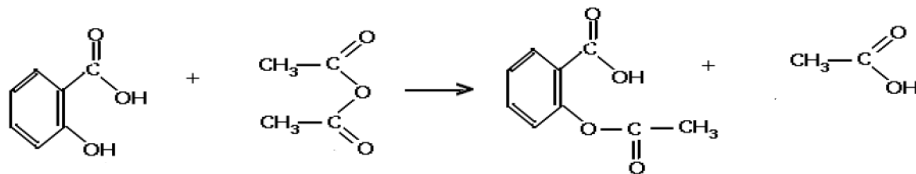
.....

.....

.....

2. تطبيق : تصنيع الأسبيرين

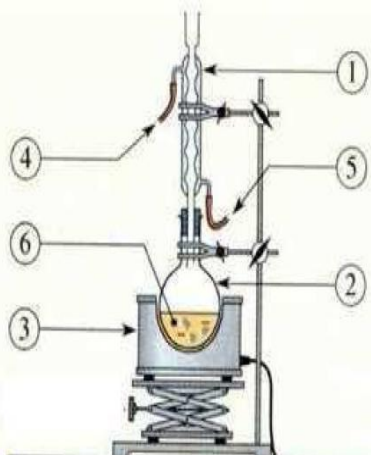
الاسبيرين أو حمض الاستيل ساليسيليك ، دواء كثير الاستعمال كمسكن للألم ومقاوم للحمى . وهو يحتوي على مجموعة استر ، يحضر انطلاقا من حمض الساليسيليك (3 - هيدروكسيبنزويك) و اندريد الايثانويك (عوض استعمال حمض الايثانويك) للحصول على مردود جيد حسب المعادلة التالية :



III. الحلمة القاعدية للإسترات

1. نشاط تجريبي: تفاعل استر مع الايونات HO^-

رأينا في الدرس السابق أن حلمة الإستر بالماء تحول بطيء ومحدود يمكن لهذا التحول أن يكون كليا إذا تم إنجاز التحول بوجود قاعدة مركزة مثل هيدروكسيد الصوديوم أو هيدروكسيد البوتاسيوم كما سنبينه في هذا النشاط التجريبي .
نصب في حوجلة 5ml من بنزوات الإثيل ونضيف بحذر 25 ml من محلول هيدروكسيد الصوديوم .



ننجز تركيب التسخين بالارتداد ونسخن لمدة عشر دقائق ن نترك الخليط يبرد، ونفرغه في كأس يحتوي على قطع الثلج ، ثم نضيف تدريجيا ، وبحذر ، مع التحريك قليلا من حمض الكلوريدريك .فيتكون راسب أبيض ، يدعى حمض البنزويك ، الذي يمكن التحقق عنه عن طريق التحليل الكرماتوغرافي على صفيحة رقبة (CCM) أو التعرف عنه عن طريق درجة حرارة انصهاره $T = 122^\circ\text{C}$

← استثمار:

1. اعط اسماء عناصر التركيب التجريبي للتسخين بالارتداد لإنجاز هذا التفاعل (ميرد ، حوجلة ، مسخن كهربائي ، خروج ماء دافئة ، دخول الماء البارد ، الخليط التفاعلي)
2. ما النوع الكيميائي الذي تفاعل مع H_3O^+ لإعطاء حمض البنزويك ن وما مصدره في نظرك؟
3. أكتب معادلة التفاعل الذي حدث أثناء التسخين بالارتداد ، علما أننا نحصل على الايثانول
4. قارن هذه الحلمة مع حلمة الاستر التي تم التطرق اليها في الدرس السابق أي اعط مميزات لهذا التفاعل

❖ تحليل :

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

إستنتاج : <

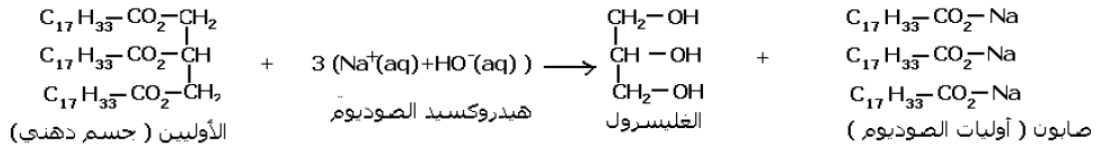
2. تطبيقات : تصنيف الاجسام الدهنية

يتم تحضير الصابون بتصبين لأجسام الدهنية التي تحتوي على المجموعة المميزة للإستر
أ. الاجسام الدهنية :

الاجسام الدهنية السائلة أو الصلبة ، مثل الزيوت والزبدة والدهون ، مركبات طبيعية ، نباتية وحيوانية ، تتكون أساسا من ثلاثي غليسريد وهو ثلاثي استر ناتج عن تفاعل أسترة البروبان - 1 ، 2 ، 3 ثلاثي أول (أو الغليسول) والأحماض الدهنية .
الأحماض الدهنية أحماض كربوكسيلية ذات سلسلة كربونية طويلة غير متفرعة تحتوي على عدد زوجي لذرات الكربون
مثال : حمض الأوليك ($C_{17}H_{33}COOH$) acide oléique (المكون الاساسي لزيت الزيتون)
ب. تحضير الصابون

يتم تصبين أجسام دهنية بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم ($Na^+ + HO^-$) أو هيدروكسيد البوتاسيوم ($K^+ + HO^-$)
يتم في هذا التصبين تفاعل المجموعات المميزة الثلاث إستر للجليسريد مع الأيونات HO^- ، حيث يتكون الغليسول وثلاث أيونات كربوكسيلات
ينتج الصابون عن تصبين ثلاثي الغليسريد ، وهو عبارة عن كربوكسيلات الصوديوم أو البوتاسيوم ، القواعد المرافقة الدهنية ذات السلاسل الطويلة
بين 10 و 20 ذرة كربون

مثال : تصنيف الاوليين



ملحوظة:

عند استعمال هيدروكسيد الصوديوم يكون الصابون المتكون صلبا مثل الصابون المستعمل غالبا للفرك
مثال : أوليات الصوديوم
عند استعمال هيدروكسيد البوتاسيوم يكون الصابون المتكون ليينا مثل الصابون الاسود
مثال : أوليات البوتاسيوم

3. خاصيات الصابون :

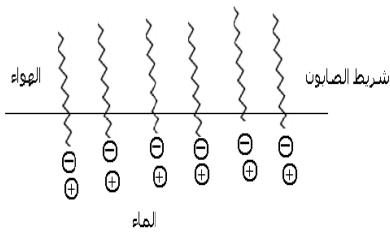
أ. الصابون في الماء

يذوب الصابون في الماء المقطر الى حدود 100 g / l وهو قليل الذوبان في الماء المالح أو الماء الذي يحتوي على الأيونات الكالسيوم Ca^{2+} أو الأيونات المغنيزيم Mg^{2+} ، حيث يترسب فيها .
يحتوي 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 جانبه) وهو قابل للذوبان في الماء ويدعى الجزء الهيدروفيلي (محب للماء)
- الجزء الثاني : وهو عبارة عن سلسلة كربونية طويلة (الشكل جانبه) ، غير قابل للذوبان في الماء ويدعى الجزء الهيدروفوبي (كاره للماء)

يتميز الجزء الهيدروفوبي بعدم قابليته للذوبان في الماء إلا أنه يقبل التماس مع الزيت لأن بنيته تشبه بنية الجسام الدهنية ، لذا يسمى الجزء الليبوفيلي (محب للدهون)



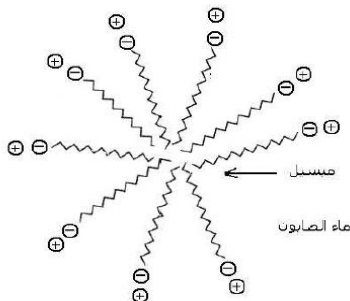
في محلول مائي تتركز أيونات كربوكسيلات نوعين من التجمعات :

- يتكثف على سطح المحلول شريط صابون ، حيث تتجه الجزء الهيدروفوبية نحو الهواء بينما تتجه الأجزاء الهيدروفيلية تحت سطح المحلول عند لمسها الماء
- تتكون في المحلول مجموعات مماثلة تدعى ميسيلات حيث تتجمع الأجزاء الهيدروفوبية ، بينما الأجزاء الهيدروفيلية على الغشاء الخارجي متماسة مع الماء

ب. خاصيات التنظيف

عندما تضع ثوبا ملطخا بمادة دهنية ، مثل الزيت النباتية ، في ماء صابوني تتحطم الميسيلات على البقع الدهنية ، وبالتالي ترتبط الأجزاء الهيدروفوبية مع المواد الدهنية وبالفرك تفصل البقع الدهنية عن الثوب محبوسة داخل الميسيلات في المحلول .

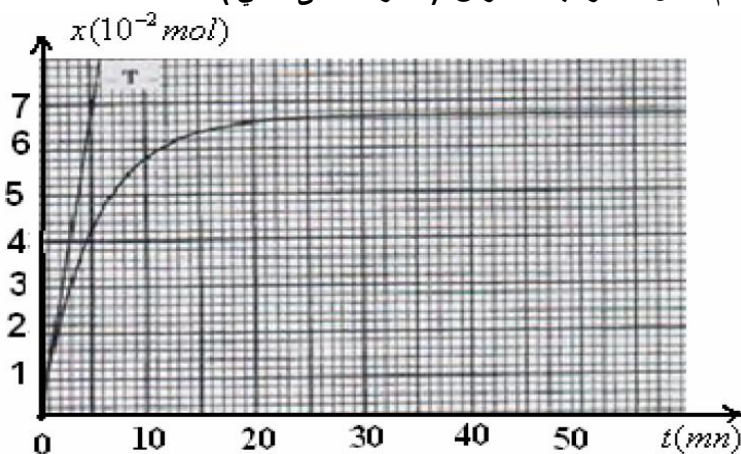
تنتافر الميسيلات لكونها محاطة بأيونات Na^+ أو K^+ وتتشتت في الماء



تمارين توليفي :

يؤدي تفاعل حمض البوتانويك مع الميثانول إلى تكون مركب عضوي E والماء .

1. بماذا يسمى هذا التفاعل ؟ أعط اسم المركب E
2. أعط صيغة البروبان 2 - اول ، كيف سيتغير مردود التفاعل السابق بأستعماله عوض الميثانول ؟ علل جوابك
3. لتحسين مردود تفاعل الأسترة نستبدل حمض البوتانويك بأندريد البوتانويك ، أكتب معادلة تفاعله مع الميثانول
4. نصب في حوجلة 0,1 mol من حمض البوتانويك و 0,1 mol من الميثانول وقطرات من حمض الكبريتيك المركز فنحصل على خليط حجمه $V = 400 \text{ ml}$
 - أ. حدد كتلة الحمض الكربوكسيلي وكتلة الكحول التي تم إستعمالهما في هذه التجربة
 - ب. ما دور حمض الكبريتيك في هذه التجربة
 - ج. أنشئ الجدول الوصفي لهذا التفاعل
5. لتتبع تطور التفاعل السابق نوزع الخليط التفاعلي بالتساوي على 10 أنابيب إختبار ونحكم إغلاقها ونضعها في حمام مريم درجة حرارته 100°C ثم نشغل الميقت .
ولمعرفة كمية مادة الإستر n_{ester} المتكون في لحظة معينة ، نخرج أنبوبا من الوعاء ونغمره بسرعة في الماء البارد. ثم نعاير حمض البوتانويك المتبقي بواسطة هيدروكسيد الصوديوم ذات التركيز $C_B = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 - أ. ما دور الماء البارد
 - ب. أكتب معادلة تفاعل المعايرة
 - ج. بين ان التقدم X لتفاعل الأسترة عند لحظة t تحدهه العلاقة $x = 0,1 - 10 C_B \cdot V_{BE}$ 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



7. نجز الحلمة القاعدية للإستر الناتج بواسطة محلول الصودا ($Na^+ + HO^-$) أكتب معادلة التفاعل الحاصل مبينا الهدف الصناعي من هذا التفاعل ؟
نعطي : $M(H) = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ، $M(C) = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ، $M(O) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ،