

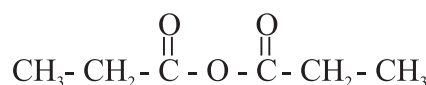
الوحدة 10 التحكم في تطور المجموعات الكيميائية بتغيير متفاعل

ملخص
الدرس

ملخص الدرس

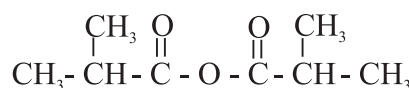
1. تصنيح إستر انطلاقاً من أندريد الحمض:

1.1. المجموعة المميزة أندريد الحمض:

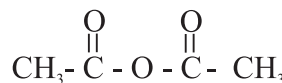


تحتوي هذه الجزيئة على مجموعة أندريد الحمض $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$.

لتسمية أندريد الحمض ، نبحث عن اسم الحمض الكربوكسيلي الموافق ، ثم نعوض كلمة حمض بكلمة أندريد . يتوفر الحمض الكربوكسيلي الموافق لهذا الأندريد على 3 ذرات كربون . يتعلق الأمر بحمض البروبانويك ، و بالتالي فالإسم الرسمي لهذا الأندريد هو أندريد البروبانويك .



الإسم الرسمي لهذا الأندريد هو أندريد الميثيل بروبانويك .



الإسم الرسمي لهذا الأندريد هو أندريد الإيثانويك .

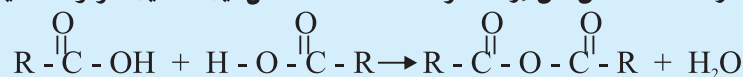
أندريدات الحمض سوائاً أو أجسام صلبة تتفاعل بشدة مع الماء .

– أندريد الحمض مركب عضوي يحتوي على المجموعة المميزة $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$.

– الصيغة العامة لأندريد الحمض هي $(\text{RCO})_2\text{O}$.

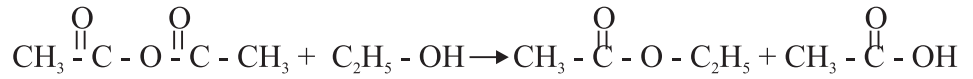
– يكون الإسم الرسمي لأندريد الحمض على وزن : أندريد الألكانويك .

– تنتج أندريدات الحمض عن إزالة جزيئة ماء أثناء التفاعل بين حمضين كربوكسيليين :



1.2. تغيير متفاعل أثناء الأسترة:

نصب في أنبوب اختبار A 5mL من الإيثانول و 2mL من حمض الإيثانويك ، و نصب في أنبوب اختبار B 5mL من الإيثانول و 2mL من أندريد الإيثانويك . نحرك محتوى الأنبوبين و نضعهما في حمام مائي درجة حرارته 55°C . بعد مرور عشرة دقائق ، نصب محتوى كل أنبوب اختبار في كأس تحتوي على محلول مشبع لكلورورال صوديوم . نلاحظ طورا واحدا بالنسبة للخليط A ، لأن الإستر لم يتكون خلال هذه المدة الوجيزة ، فتفاعل الأسترة بطيء . أما بالنسبة للخليط B ، فنلاحظ تكون طور يطفو على السطح ، وبالتالي فقد حدث تحول أدى إلى تكون ناتج ذي رائحة طيبة و غير قابل للذوبان في الماء المالح . و بالتالي فقد تفاعل أندريد الإيثانويك مع الإيثانول ليتكون إيثانوات الإيثيل وحمض الإيثانويك حسب المعادلة التالية :



حمض الإيثانويك إيثانوات الإيثيل إيثانول أندريد الإيثانويك

إن غياب الماء في أنبوب الإختبار B يجعل التفاعل في المنحى المعاكس غير ممكن . و لذلك يكون التفاعل في المنحى المباشر كليا .

• ماء + إستر → كحول + حمض كربوكسيلي

تفاعل بطيء و محدود ، ثابتة توازنه $K = 4$.

• حمض كربوكسيلي + إستر → كحول + أندريد الحمض

تفاعل سريع و كلي ، ثابتة توازنه $K' = 10^{20}$.

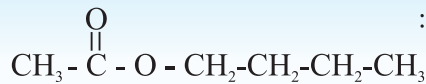
استثمار التعلّات:

كيف يمكن تكوين إيثانوات البوتيل انطلاقا من أندريد الحمض ؟
اكتب معادلة التفاعل .



الحل

إيثانوات البوتيل إستر صيغته نصف المنشورة هي :



يمكن تكوين هذا الإستر باستعمال البوتان -1- أول و أندريد الإيثانويك .
تكتب معادلة التفاعل كالتالي :



أندريد الإيثانويك

بوتان -1- أول

إيثانوات البوتيل

حمض الإيثانويك

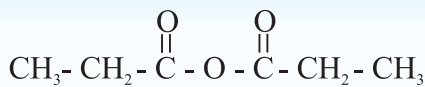
استثمار التعلّات:

نريد إنجاز تصنيع بروبانات الميثيل بكيفية سريعة و بمردود جيد . ما المتفاعلات التي ينبغي استعمالها ؟
اكتب معادلة التفاعل الحاصل .



الحل

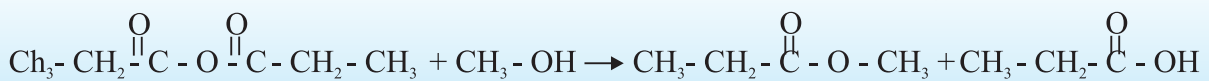
بروبانات الميثيل إستر صيغته نصف المنشورة هي :



يمكن الحصول عليه بكيفية سريعة و بمردود جيد باستعمال أندريد البروبانويك :

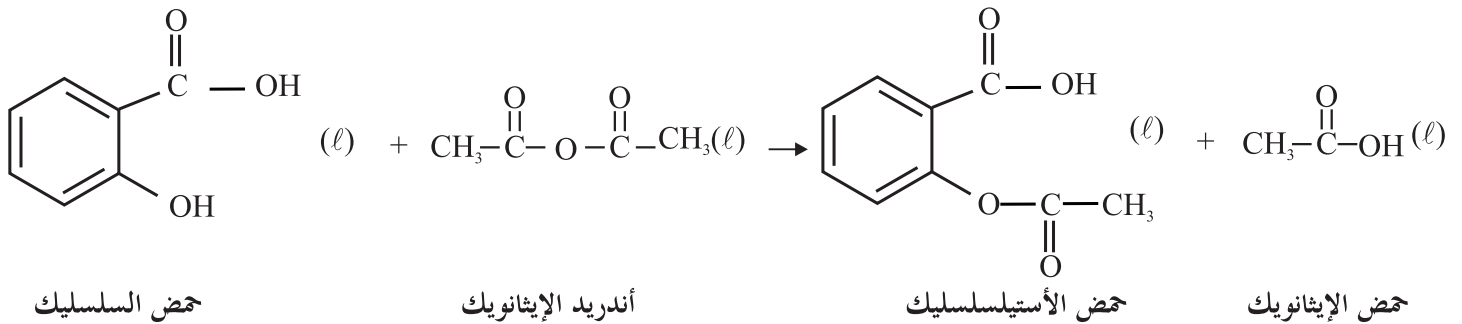
والميثانول : $\text{CH}_3 - \text{OH}$.

تكتب معادلة التفاعل الحاصل كالتالي :



1.3. تطبيق : تصنيع الأسبرين

الأسبرين، أو حمض الأسيتيلسلسليك، إستر يصنع انطلاقاً من حمض السلسليك (حمض الصفصاف)، حيث تعوض ذرة هيدروجين المجموعة -OH التي تحملها الحلقة البنزنية بالمجموعة -CO-CH₃. يمكن إنجاز هذه الأسترة باستعمال حمض الإيثانويك، غير أن مردودها يبقى ضعيفاً جداً. ولهذا يستعمل أندريد الإيثانويك بوفرة للحصول على مردود أقصى.



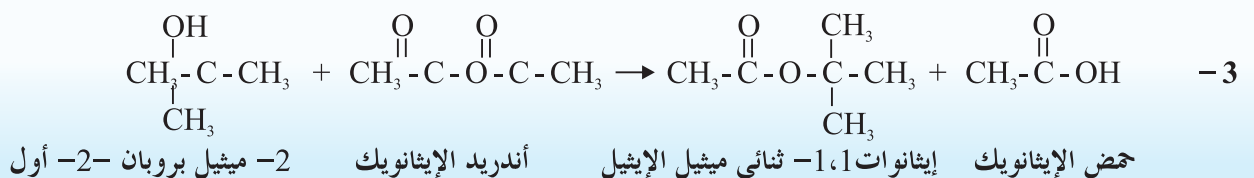
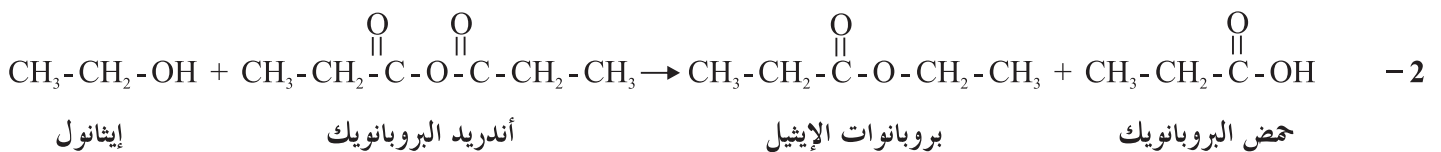
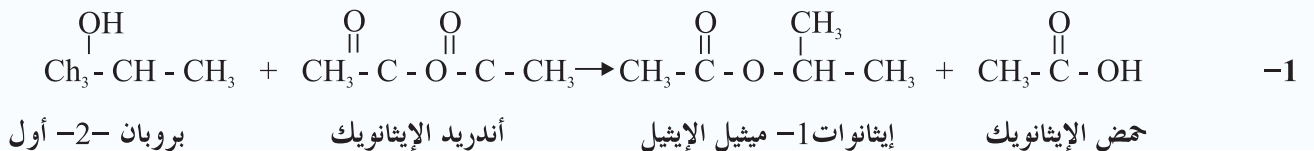
استثمار التعلّات:

- اكتب معادلة التفاعل و سم النواتج المحصل عليها عندما نعمل على تفاعل :
- 1- البروبان -2- أول مع أندريد الإيثانويك .
 - 2- أندريد البروبانويك و الإيثانول .
 - 3- 2- ميثيل بروبان -2- أول و أندريد الإيثانويك .



الحل

لنكتب معادلات تفاعل الخلائط المقترحة :

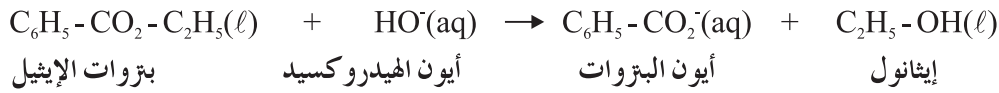


2. الحلماة القاعدية للإسترات : التصبه :

في حوجة مزودة بمكثف بالماء، نسخن بالإرتداد مع التحريك خليطاً يتكون من 25 mL من محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 4 mol.L⁻¹ و 5 mL من بتروات الإيثيل C₆H₅-CO₂-C₂H₅.

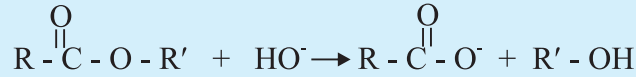
أثناء التسخين، يتناقص حجم الطور العضوي الطافي تدريجياً، وبالتالي يحدث تفاعل سريع يستهلك الإستر.

نبرد المحلول في حوض زجاجي يحتوي على ماء مثلج، ونضيف إليه تدريجياً محلولاً مركزاً لحمض الكلوريدريك، فيتناقص pH الخليط التفاعلي ويتكون راسب أبيض لحمض البترويك C₆H₅-CO₂H. ينتج تكون حمض البترويك عن التفاعل بين الحمض H₃O⁺ وأيون البتروات C₆H₅-CO₂⁻، القاعدة المرافقة لحمض البترويك. تتكون أيونات البتروات، المتواجدة في الحوجة، بتأثير أيون الهيدروكسيد على بتروات الإيثيل وفق تفاعل سريع معادلته :



خلال هذا التفاعل ، المسمى تصبنا ، يخضع الإستر حلمأة قاعدية ، فيختفي كلياً . إن تفاعل تصبنا بتروات الإيثيل تفاعل كلي ، لأنه غير محدود بتفاعل يتم في المنحى المعاكس .

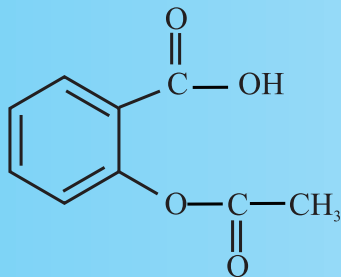
• يؤدي تفاعل التصبن ، أو حلمأة الإسترات في وسط قاعدي ، إلى تكون كحول وأيون كربوكسيلات وفق التفاعل ذي المعادلة :



• تفاعل التصبن كلي وسريع وناشر للحرارة .

استثمار التعلّيمات:

الصيغة نصف المنشورة لجزئته للأسبرين أو حمض الأستيلسلسليك هي :



1- حدد المجموعات المميزة الأوكسيجينية لهذا المركب .

2- يمكن لخلول الصودا ، أو هيدروكسيد الصوديوم (Na⁺(aq)+HO⁻(aq)) ، أن يعطي صنفين من التفاعلات مع الأسبرين تبعاً للظروف التجريبية . ما هي هذه التفاعلات ؟ وما مميزاتها ؟

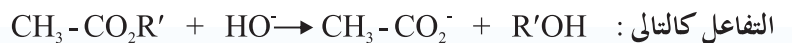
3- هل يمكن منح الإمتياز لإحدى هذه التفاعلات ؟

الحل

1- تحتوي جزئته الأسبرين على المجموعة كربوكسيل CO₂H- وعلى المجموعة إستر -CO₂R' .

2- • تتفاعل المجموعة كربوكسيل مع الصودا وفق تفاعل حمضي - قاعدي كلي وسريع جداً ولو كانت درجة الحرارة منخفضة . تكتب معادلة هذا التفاعل كالتالي : R-CO₂H + HO⁻ → R-CO₂⁻ + H₂O .

• تتفاعل المجموعة إستر مع الصودا وفق تفاعل تصبن كلي وسريع ، يتطلب درجة حرارة مرتفعة واستعمال محلول مركز للصودا . تكتب معادلة هذا



3- بالعمل عند درجة الحرارة الإعتيادية وبمحاليل مخففة للصودا ، لا نلاحظ تقريباً سوى التفاعل الحمضي - القاعدي . بالمقابل ، عند درجة حرارة مرتفعة وبمحلول مركز للصودا ، يحدث التفاعلان معاً .

بالتالي يُمكن اختيار مناسب للظروف التجريبية من التحكم في تطور المجموعة .

3. الصابون :

3.1. الأجسام الدهنية:

الأجسام الدهنية مركبات طبيعية من أصل نباتي أو حيواني . تسمى أيضاً دهوناً ، وهي غير قابلة للذوبان في الماء .

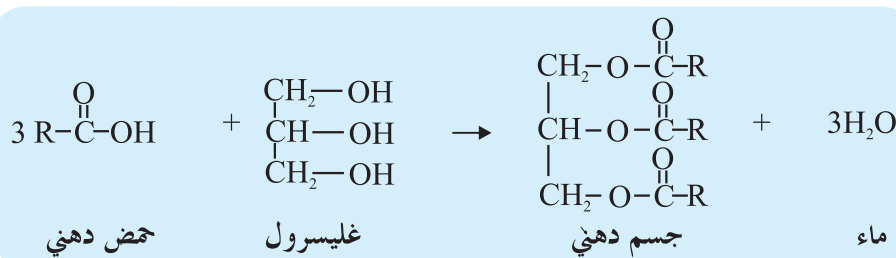
نميز بين صنفين من الأجسام الدهنية :

• الزيوت وهي سوائل عند درجة الحرارة الإعتيادية كثافتها أصغر من 1 .

• الشحوم وهي أجسام صلبة عجينية .

يتكون الجسم الدهني أساساً من ثلاثي غليسيريد ، وهو ثلاثي إستر ناتج عن الأسترة بين البروبان-1،2،3- ثلاثي أول (أو الغليسرول) والأحماض الدهنية .

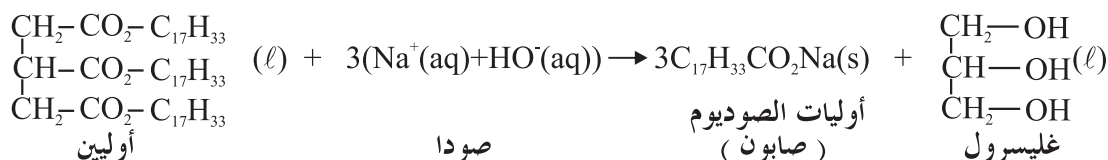
الحمض الدهني حمض كربوكسيلي ذو سلسلة كربونية طويلة كحمض الزبدة $C_3H_7 - COOH$ وحمض النخل $C_{15}H_{31} - COOH$ وحمض الزيت $C_{17}H_{33} - COOH$.



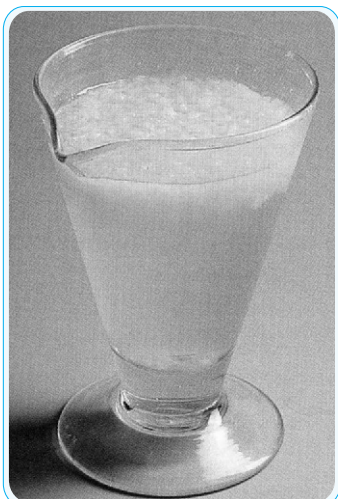
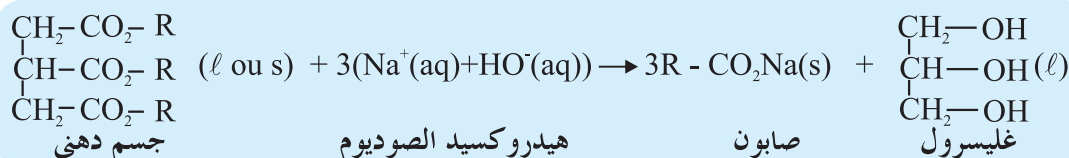
3.2. تصبئة الأجسام الدهنية:

ينجز تصبئة جسم دهني بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم $(\text{Na}^+(\text{aq})+\text{HO}^-(\text{aq}))$ أو محلول هيدروكسيد البوتاسيوم $(\text{K}^+(\text{aq})+\text{HO}^-(\text{aq}))$. تتفاعل المجموعات المميزة الثلاث إستير لثلاثي الغليسريد مع أيونات الهيدروكسيد HO^- ، فيتكون الغليسرول وثلاث أيونات كربوكسيلات، وهي القواعد المرافقة للحمض الكربوكسيلي.

تصبئة الأوليين وهو ثلاثي غليسريد حمض الزيت:



عند استعمال هيدروكسيد الصوديوم، يكون الصابون المتكون صلبا مثل الصابون المستعمل للفرك. وعند استعمال هيدروكسيد البوتاسيوم، يكون الصابون المتكون ليئا مثل الصابون الأسود.



3.3. خاصيات الصابون:

أ - ذوبانية الصابون:

يدوب الصابون في الماء المقطر إلى حدود 100 g.L^{-1} . بالمقابل، فهو قليل الذوبان في ماء مالح أو ماء يحتوي على أيونات الكالسيوم $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ أو المغنيزيوم $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ ، والذي يدعى ماء عسيرا، حيث يترسب الصابون.

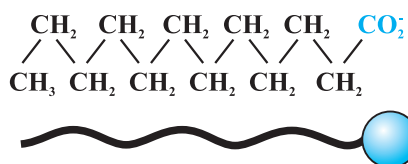
يستعمل ترسب الصابون في ماء مالح أو ماء عسيرا خلال تحضير قطع الصابون، وتسمى هذه العملية بإعادة الفصل.

ب - طريقة تأنيب الصابون:

يحتوي أيون الكربوكسيلات لصابون على جزئين:

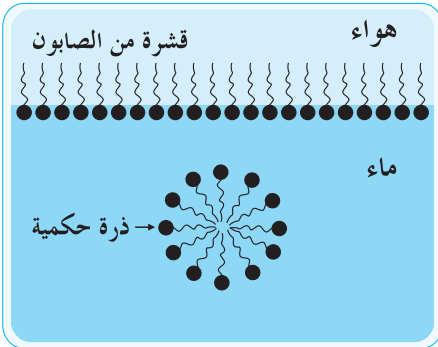
- مجموعة الكربوكسيلات الأيونية $(-\text{CO}_2^-)$ ، القابلة للذوبان في الماء، وتسمى رأسا قطبيا.

- سلسلة كربونية طويلة، غير قابلة للذوبان في الماء.



يتكون أيون الكربوكسيلات لصابون من :

- رأس أيوني قطبي هيدروفيلي (محب للماء) .
- سلسلة كربونية طويلة هيدروفوبية (كارهة للماء) وليوفيلية (محبة للدهون) .
- نقول إن أيون الكربوكسيلات نوع أمفيفيلي (محب مرتين) .



• إذا كان تركيز الصابون في محلول مائي ضعيفا ، تُكوّن أيونات الكربوكسيلات طبقة رقيقة على السطح الفاصل ماء/هواء ، بحيث تكون الرؤوس القطبية منغرزة في الماء والسلاسل الكربونية بارزة خارج الماء .

• إذا كان تركيز الصابون في محلول مائي كبيرا ، تُكوّن فلكات قطرها 100nm تقريبا تدعى ذرات حكيمة (ميسيلات) ، حيث تتجمع الذبول بينما تبقى الرؤوس على الغشاء الخارجي متماسمة مع الماء . تعزى الخاصية المنظفة للصابون إلى وجود هذه الذرات الحكيمة .

استثمار التعلّات:



البوتيرين جسم دهني متواجد في الزبدة . وهو ثلاثي غليسريد ناتج عن تفاعل الغليسول مع حمض البوتانويك (أو حمض الزبدة) .

1- أعط الصيغة نصف المنشورة للبوتيرين و احسب كتلته المولية .

2- ننجز تركيبا للتسخين بالإرتداد مع وضع كتلة $m_i = 10g$ من البوتيرين في حوجة بتواجد وافر لهيدروكسيد الصوديوم .

اكتب معادلة التفاعل و سم النواتج المحصلة .

3- بعد التبريد ، نصب الخليط التفاعلي في محلول مشبع لكلورور الصوديوم . نحصل بعد التجفيف على جسم صلب عجيني كتلته $m_{exp} = 8,3g$.

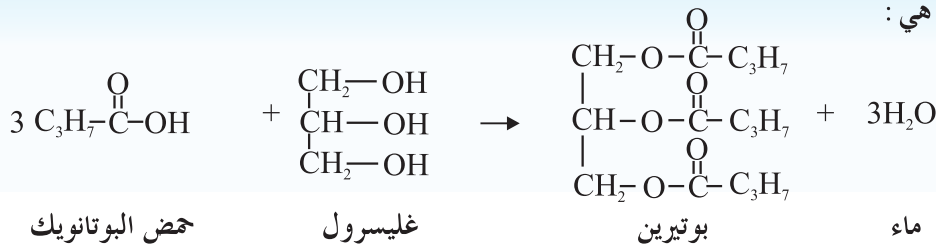
ما الفائدة من استعمال محلول مشبع لكلورور الصوديوم ؟ و ما اسم هذه العملية ؟

4- حدد مردود التفاعل .

معطيات : $M(H) = 1 g.mol^{-1}$ ؛ $M(C) = 12 g.mol^{-1}$ ؛ $M(O) = 16 g.mol^{-1}$ ؛ $M(Na) = 23 g.mol^{-1}$.

الحل

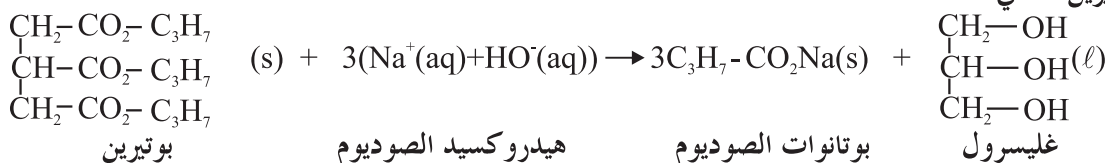
1- معادلة تفاعل حمض البوتانويك مع الغليسول هي :



إذن الصيغة الإجمالية للبوتيرين هي $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_6$ ، وبالتالي كتلته المولية هي : $M(\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_6) = 15M(\text{C}) + 26M(\text{H}) + 6M(\text{O})$

ت.ع : $M(\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_6) = [(15 \times 12) + (26 \times 1) + (6 \times 16)] g.mol^{-1}$ أي $M(\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_6) = 302 g.mol^{-1}$

2- تكتب معادلة تصبن البوتيرين كالتالي :



(صابون)