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

I. تقديم:

تعتبر التحولات المقرونة بالتفاعلات الاسترة بين حمض كربوكسيلي وكحول ، وحلمأة الإستر بطيئة ومحدودة ويمكن تسريعها بالرفع من درجة الحرارة وباستعمال حفاز (كحمض الكبريتيك) ، وتحسين مردودها باستعمال أحد المتفاعلات بوفرة او بازالة 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 ، بادر الكيميائيون الى بحث عن طرق أخرى تعتمد على استعمال متفاعلات اخرى ن يتم اختيارها بحيث لاتحدث تحولات معاكسة وتصبح تحولات كلية.
فكيف يتم إذن تحضير الاسترات دون تكون الماء لتجنب حلمأتها ؟ وفي أي ظروف يمكن إنجاز حلماة 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 انبوبي اختبار A و B ونصب في :

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

نحرك الانبوبين ونضعهما في حمام مريم درجة حرارته 50°C ، وبعد مرور 10 دقائق نصب محتوى كل أنبوب إختبار في كاس يحتوي على محلول مشبع لكلورور الصوديوم (أو ماء مالح)
نلاحظ تكون طورين في أنبوب B وأن الطور الذي يطفو له رائحة مميزة للأستر أما بالنسبة لإنبوب A فنلاحظ طور واحد

➢ استثمار:

1. أكتب الصيغ نصف المنشورة لكل من الايثانول و حمض الايثانويك و أندريد الايثانويك
2. أكتب معادلة التفاعل المتوقع حدوثه في الانبوب A
3. فسر الملاحظات التجريبية ، .وقارن سرعة هاذين التفاعلين ماذا تستنتج
4. أكتب المعادلة الحصيلة للتفاعل في الانبوب B علما انه تكون حمض الايثانويك
5. لماذا لاتحدث حلمأة الاستر الناتج

❖ تحليل :

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

➢ **إستنتاج :**

.....

.....

.....

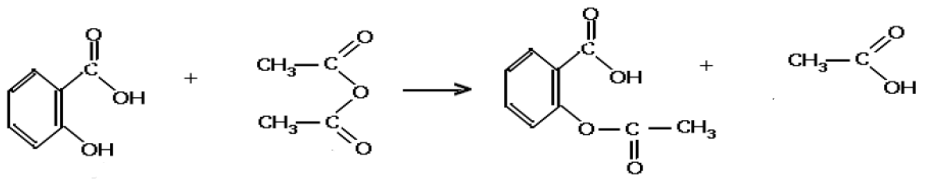
.....

.....

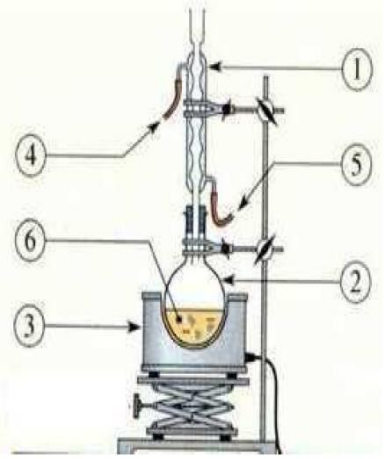
.....

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 الإيثانويك (عوض استعمال حمض الايثانويك) للحصول على مردود جيد حسب المعادلة التالية :



III. الحلمأة القاعدية للإسترات



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

رأينا في الدرس السابق أن حلمأة الإستر بالماء تحول بطيء ومحدود
يمكن لهذا التحول أن يكون كليا إذا تم إنجاز التحول بوجود قاعدة مركزة مثل هيدركسيد الصوديوم أو هيدروكسيد البوتاسيوم كما سنبيه في هذا النشاط التجريبي .
نصب في حوجلة 5ml من بنزوات الإثيل ونضيف بحدر 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 ، وبحدر ، مع التحريك قليلا من حمض الكلوريدريك .فيتكون راسب أبيض ،يدعى حمض البنزويك ، الذي يمكن التحقق عنه عن طريق التحليل الكرماتوغرافي على صفيحة رقيقة (CCM) أو أو التعرف عنه عن طريق درجة حرارة انصهاره T= 122°C

➢ **استثمار:**

1. **اعط اسماء عناصر التركيب التجريبي للتسخين بالارتداد لإنجاز هذا التفاعل (مبرد ، 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 الحلماة مع حلمأة الاستر التي تم التطرق اليها في الدرس السابق أي اعط مميزات لهذا التفاعل**

❖ **تحليل :**

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

➢ **إستنتاج :**

.....

.....

.....

.....

.....

.....

2. تطبيقات : تصبن الاجسام الذهنية

يتم تحضير الصابون بتصبن لأجسام الذهنية التي تحتوي على المجموعة المميزة للإستر

أ. الاجسام الذهنية :

الأجسام الذهنية 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 الغليسرول) والأحماض الدهنية .

الاحماض الدهنية أحماض كربوكسيلية ذات سلسلة كربونية طويلة غير متفرعة تحتوي على عدد زوجي لذلرلت الكربون

مثال : حمض الأولييك acide oléique ($C_{17}H_{33}COOH$) (المكون الاساسي لزيت الزيتون)

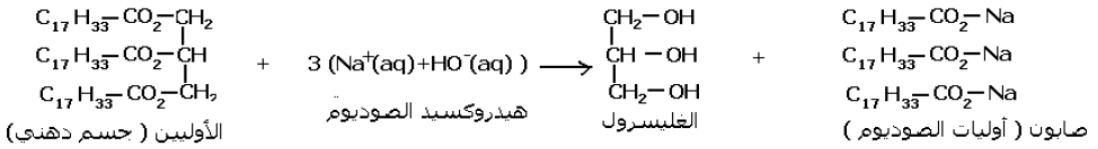
ب. تحضير الصابون

يتم تصبين أجسام ذهنية بواسطة محلول هيدروكيد الصوديوم ($Na^+ + HO^-$) أو هيدروكسيد البوتاسيوم ($K^+ + HO^-$)

يتم في هذا التصبن تفاعل المجموعات المميزة الثلاث إستر للغليسريد مع الأيونات HO^- ، حيث يتكون الغليسرول وثلاث أيونات كربوكسيلات

ينتج الصابون عن تصبن ثلاثي الغليسريد ، وهو عبارة عن كربوكسيلات الصوديوم أو البوتاسيوم ، القواعد المرافقة الذهنية ذات السلاسل الطويلة بين 10 و 20 ذرة كربون

مثال : تصبن الاوليين



ملحوظة:

عند استعمال هيروكيد الصوديوم يكون الصابون المتكون صلبا مثل الصابون المستعمل غالبا للفرك

مثال: أوليات الصوديوم

عند استعمال هيدروكسيد البوتاسيوم يكون الصابون المتكون لينا 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 المغنزيزم Mg^{2+} ، حيث يترسب فيها .

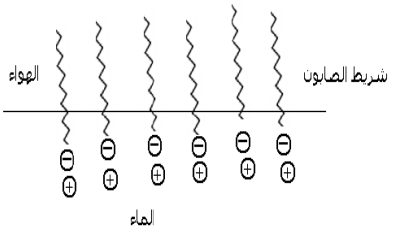
يحتوي أيون كربوكسيلات ، ذو سلسلة كربونية طويلة ، المتواجد في الصابون على جزأين(كما يبين الشكل التالي) :

- **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 ن إلا أنه يقبل التماس مع الزيت لأن بنيته تشبه بنية الجسام الدهنية ، لذا يسمى الجزء الليبوفيلي(محب للذهون)

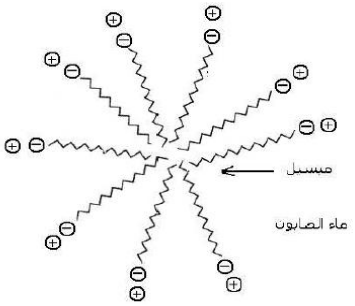
في محلول مائي تكزن أيونات كربوكسيلات نوعين من التجمعات :

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



ب. خاصيات التنظيف

عندما تضع ثوبا ملطخا بمادة ذهنية ، مثل الزيت النباتية ، في ماء صابوني تتحطم الميسيلات على البقع الذهنية ، وبالتالي ترتبط الأجزاؤء الهيروفوبية مع المواد الذهنية وبالفرك تنفصل البقع الذهنية عن الثوب محبوسة داخل
المسيلات في المحلول .
تتنافر الميسيلات لكونها محاطة بأيونات Na^+ أو K^+ وتتشتت في الماء



➢ تمرين توليفي :

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

1. بماذا يسمى هذا التفاعل ؟ أعط إسم 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 0,1mol من الميثانول وقطرات من حمض الكبريتيك المركز فنحصل على خليط حجمه V = 400 ml
   أ. حدد كتلة الحمض الكربوكسيلي وكتلة الكحول التي تم إستعمالهما في هذه التجربة
   ب. ما دور حمض الكبريتيك في هذه التجربة
   ج. أنشيء 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 $C_B = 1\ mol.L^{-1}$
   أ. ما دور الماء البارد
   ب. أكتب معادلة تفاعل المعايرة
   ج. بين ان التقدم X لتفاعل الأسترة عند لحظة t تحدده العلاقة $x = 0,1 - 10\ C_B . V_{BE}$ 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
7. ننجز الحلماة القاعدية للإستر الناتج بواسطة محلول الصودا ($Na^+ + HO^-$) أكتب معادلة التفاعل الحاصل مبينا الهدف الصناعي من هذا التفاعل ؟
   نعطي : $M(C) = 12\ g.mol^{-1}$ ، $M(H) = 1\ g.mol^{-1}$ ، $M(O) = 16\ g.mol^{-1}$