بسم الله الرحمن الرحيم
الصلاة والسلام على رسول الله وعلى آله وصحبه ومن والاه

الثانية باكالوريا
الكيمياء

التحكم في تطور المجموعات الكيميائية

Contrôle de l'évolution de systèmes chimiques

الجزء الرابع :
كيفية التحكم في تطور المجموعات الكيميائية
الوحدة 10
4 س / 5 س

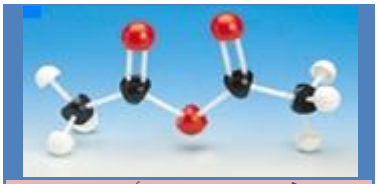
تعتبر التحولات الكيميائية المقرونة بتفاعلات الأسترة بين حمض كربوكسيلي و كحول و حلمأة الإستر بطيئة و محدودة ، ويمكن تسريعها بالرفع من درجة الحرارة وباستعمال حفاز ، و تحسين مردودها باستعمال أحد المتفاعلات بوفرة أو بإزالة أحد النواتج .
لكن هذه الطرق تستهلك مواد أكثر وطاقة أكبر وبالتالي ترتفع كلفة هذه التفاعلات .
من أجل تخفيض هذه الكلفة بادر الكيميائيون إلى البحث عن طرق أخرى تعتمد على استعمال متفاعلات أخرى يتم اختيارها بحيث لا تحدث التحولات المعاكسة و تصبح التحولات كلية .

فكيف يتم تحضير الإسترات دون تكون الماء لتجنب حلمأتها ؟

وفي أي ظروف يمكن إنجاز حلمأة الإستر مع تجنب تواجد الحمض الكربوكسيلي مع الكحول ؟

1- التحكم في تطور المجموعات الكيميائية بتغيير متفاعل :

1-1- تصنيع إستر انطلاقا من أندريد الحمض :

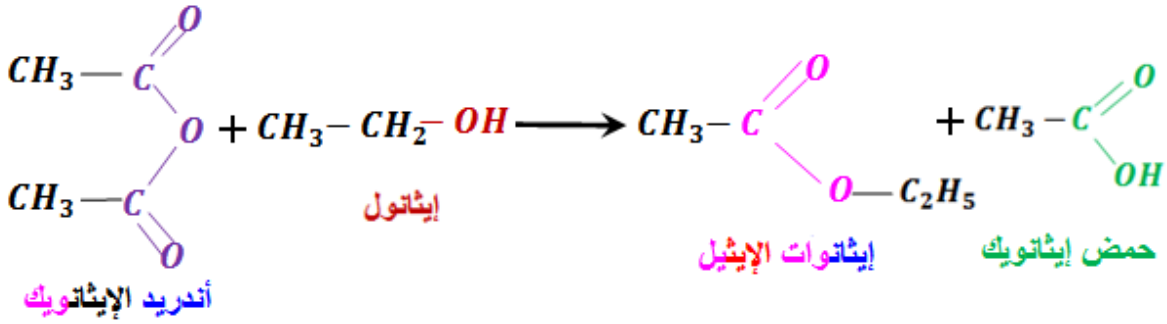

النموذج الجزيئي لأندريد الإيثانويك

نصب في الأنبوب 1 ، $5\ mL$ من **الإيثانول** و $2\ mL$ من **حمض الإيثانويك** .
نصب في الأنبوب 2 ، $5\ mL$ من **الإيثانول** و $2\ mL$ من **أندريد الإيثانويك** .
نحرك الأنبوبين ونضعهما في حمام مريم درجة حرارته $50\ °C$.
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 الأنبوب 2 ، وأن الطور الذي يطفو له **رائحة مميزة** .

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

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

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

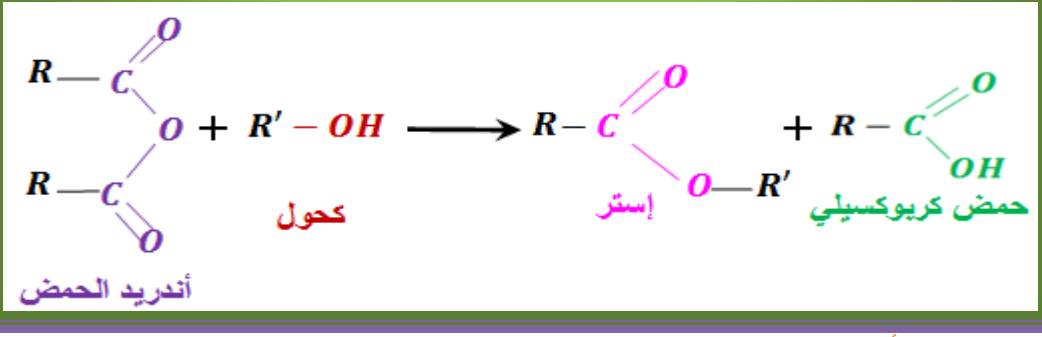


ج- قارن تفاعلية أندريد الإيثانويك و حمض الإيثانويك .

إن غياب الماء في الأنبوب 2 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 كليا إذا أنجز باستعمال أندريد الإيثانويك .

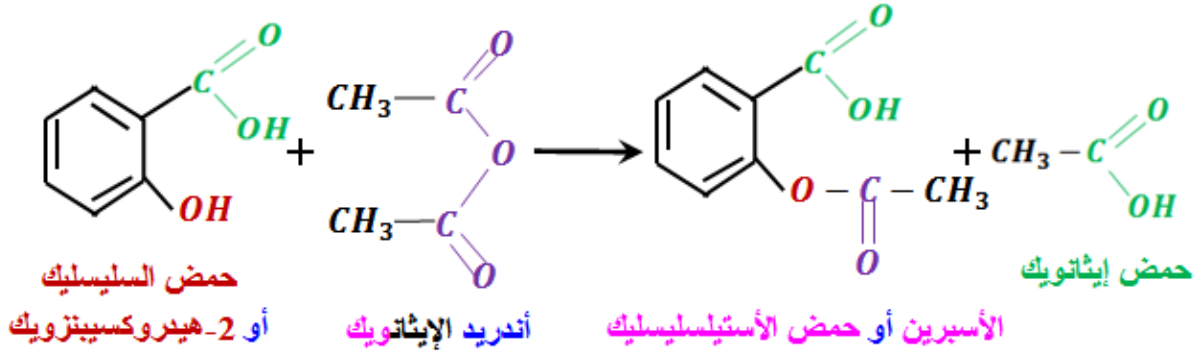
أندريد الحمض أكثر تفاعلية من الحمض الكربوكسيلي الموافق .

يؤدي تفاعل أندريد الحمض مع كحول إلى تكون إستر و حمض كربوكسيلي حسب تفاعل سريع و كلي :



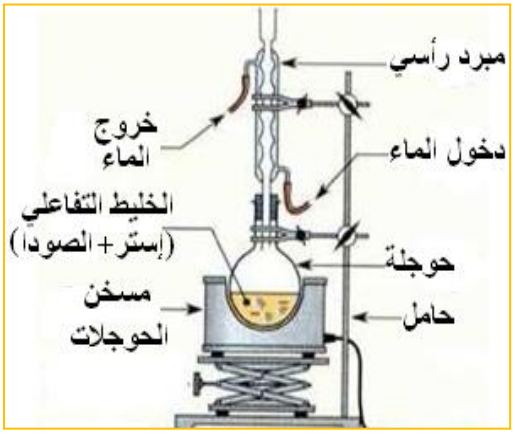
تطبيق : تصنيع الأسبرين

الأسبرين (أو حمض الأستيلساليسليك) هو إستر مصنع انطلاقا من حمض السليسليك (2-هيدروكسيبنزويك) و أندريد الإيثانويك ، حيث يُعوَّض هيدروجين المجموعة $-OH$ التي تحملها الحلقة البنزنية بالمجموعة $-CO-CH_3$ ، وذلك للحصول على مردود جيد حسب التفاعل المنمذج بالمعادلة :



2-1- الحلمأة القاعدية لإستر : التصبن

نصب في حوجلة ، $25\ mL$ من **بنزوات الإيثيل** $C_6H_5-CO_2-C_2H_5$ و $25\ mL$ من **محلول هيدروكسيد الصوديوم** $Na^+_{(aq)}+HO^-_{(aq)}$ تركيزه $4\ mol.L^{-1}$.



ننجز تركيب التسخين بالارتداد الممثل جانبه ، حتى يختفي الطور العضوي الطافي . ثم نترك الخليط يبرد ، ثم نصبه في كأس تحتوي ماء مثلج ونضيف إليه تدريجيا محلول حمض الكلوريدريك المركز إلى أن يصبح $pH<4,2$ ، حيث يظهر جسم صلب أبيض .

نرشح ونغسل الجسم الأبيض بالماء ، ونتعرف عليه بواسطة درجة حرارة غليانه $(\theta_{eb}=122°C)$: إنه **حمض البنزويك** $C_6H_5-CO_2H$.

أ- على ماذا يدل اختفاء الطور الطافي ؟

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

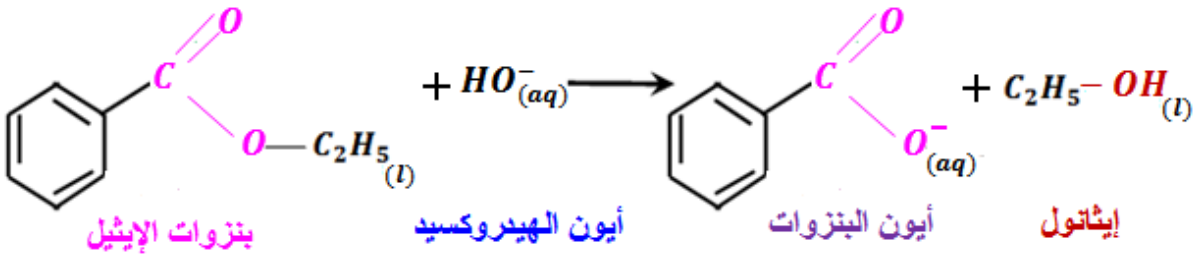
ب- ما النوع الكيميائي الذي تفاعل مع أيونات الأوكسونيوم $H_3O^+_{(aq)}$ (حمض الكلوريدريك) لإعطاء حمض البنزويك (الجسم الصلب الأبيض) ؟ اكتب معادلة التفاعل .

تؤدي إضافة محلول حمض الكلوريدريك إلى تناقص pH الخليط ($pH < pK_A = 4,2$) حيث يصبح حمض البنزويك هو المهيمن) وظهور حمض البنزويك القليل الذوبان في وسط حمضي والمعروف بدرجة حرارة غليانه .

إذن ، تفاعل مع أيونات الأوكسونيوم القاعدة المرافقة لحمض البنزويك وهي **أيون البنزوات** $C_6H_5-CO_2^-$ الذي تكون خلال الحلمأة القاعدية لبنزوات الإيثيل .

معادلة التفاعل هي : $C_6H_5-CO_{2\,(aq)}^- + H_3O^+_{(aq)} \rightarrow C_6H_5-CO_2H_{(s)} + H_2O_{(l)}$

ج- اكتب معادلة الحلمأة القاعدية لبنزوات الإيثيل ، علما أنه يتكون كذلك الإيثانول .

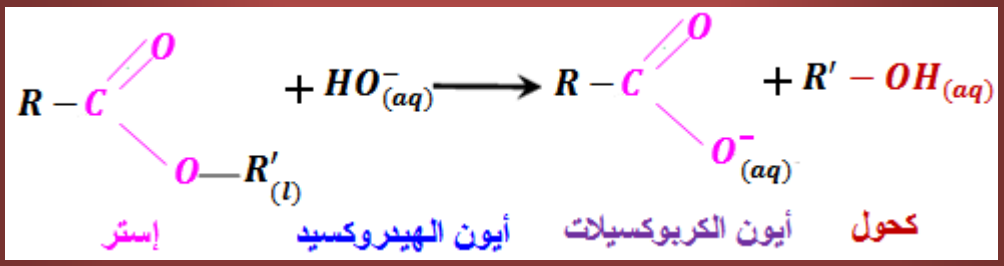


د- هل هذا التحول كلي أم لا ؟ علل جوابك

أدت الحلمأة 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 .

الحلمأة القاعدية لإستر (أو تصبن إستر) هي تفاعل إستر مع أيونات الهيدروكسيد في محلول مركز ، يؤدي إلى تكون أيون الكربوكسيلات و كحول حسب المعادلة التالية :



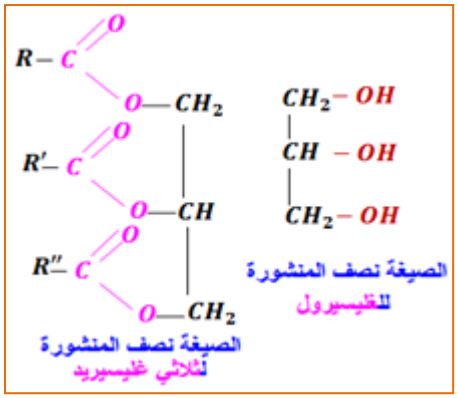
الحلمأة القاعدية لإستر هي تفاعل سريع و كلي .

3-1- تطبيق : تصبن الأجسام الدهنية

1-3-1- تعاريف :

الأجسام الدهنية السائلة (زيوت) أو الصلبة نسبيا (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 السلاسل الطويلة غير المتفرعة .

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



1-3-2- تحضير الصابون :

يتم تحضير الصابون بتصبن جسم دهني بواسطة محلول مركز لهيدروكسيد الصوديوم (أو البوتاسيوم) .

المعادلة العامة للتفاعل هي :

$$\begin{matrix} R-CO_2-CH_2 \\ | \\ R'-CO_2-CH \\ | \\ R''-CO_2-CH_2 \end{matrix} + 3(Na^+ + HO^-) \longrightarrow \begin{matrix} R-CO_2^- + Na^+ \\ R'-CO_2^- + Na^+ \\ R''-CO_2^- + Na^+ \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix}$$

جسم دهني — هيدروكسيد الصوديوم — الصابون (كربوكسيلات الصوديوم) — غليسيرول

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

$$\begin{matrix} C_{15}H_{31}-CO_2-CH_2 \\ | \\ C_{15}H_{31}-CO_2-CH \\ | \\ C_{15}H_{31}-CO_2-CH_2 \end{matrix} + 3(Na^+ + HO^-) \longrightarrow 3(C_{15}H_{31}-CO_2^- + Na^+) + \begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix}$$

جسم دهني — هيدروكسيد الصوديوم — الصابون — غليسيرول

1-3-3- خاصيات الصابون :

أ- بنية الصابون :

يتوفر أيون الكربوكسيلات $R-CO_2^-$ الصابون ذي السلسلة الطويلة على :

رؤوس $-CO_2^-$ أليفة للماء (هيدروفيلية) لأنها تحاط بسهولة بجزيئات الماء .

أذيال $-R$ لا أليفة للماء (هيدروفوبية) و أليفة للدهنيات (ليبوفيلية) .

ب- ذوبانية الصابون :

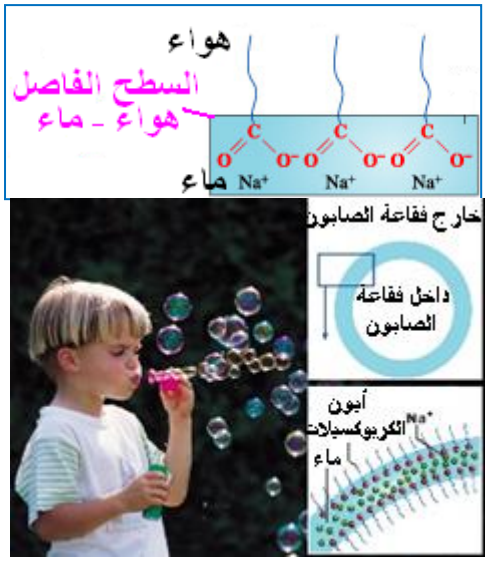
الصابون قابل للذوبان في الماء المقطر ، لكنه قليل الذوبان في الماء المالح أو الماء المحتوي على أيونات الكالسيوم $Ca^{2+}_{(aq)}$ أو المغنزيوم $Mg^{2+}_{(aq)}$ والذي يدعى " ماء عَسِير " .

ج- pH الصابون :

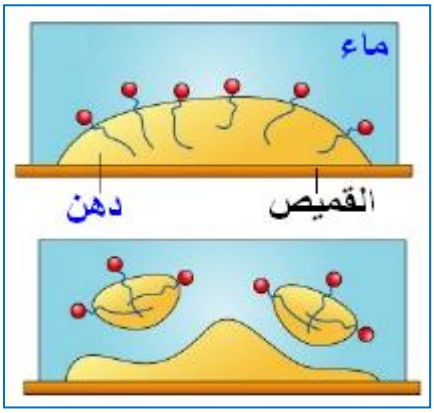
عند إضافة قطرات من محلول مائي للصابون إلى ورق pH ، نلاحظ أنه يأخذ لونا أزرق ، مما يدل على أن **محلول الصابون قاعدي** ، أي أن أيون الكربوكسيلات $R-CO_2^-$ قاعدة ضعيفة .

د- القدرة الغثائية للصابون :

في محلول مائي ، تُكَوِّنُ أيونات الكربوكسيلات $R - CO_2^-$ طبقة رقيقة على سطح الماء ، بحيث تكون الرؤوس الأليفة للماء منغرزة في الماء و الذيول اللاأليفة للماء بارزة خارج الماء .
يمكن لهذه الطبقة (أو الشريط) أن تحجز كمية من الهواء مما يفسر تكون فقاعات الصابون .



ه- 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 ، فتؤثر أيونات الكربوكسيلات على جزيئات الزيت ، بحيث تدخل الذيول اللاأليفة للماء (والأليفة للدهنيات) في جزيئات الزيت ، فَتُنْتَزَعُ هذه الأخيرة من الألياف القطنية ، في حين تطرد الرؤوس الأليفة للماء (و اللاأليفة للدهنيات) خارج قطرة الزيت وتتميه ، فتتكون فقاعات محاطة بطوق من الأيونات $Na^+_{(aq)}$. يؤدي تنافر الأطواق 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 (التراكيز البدئية للمتفاعلات و درجة حرارة الوسط التفاعلي و الحفاز) ، لكن رفع درجة الحرارة عملية مكلفة و قد تؤدي إلى تخريب النواتج ، فيفضل استعمال الحفازات .

الحفاز هو نوع كيميائي يُمَكِّنُ من تسريع تفاعل كيميائي دون تغيير في حالة التوازن (لأنه يسرع بنفس الكيفية التفاعل في المنحيين المباشر والمعاكس) ، لكنه لا يظهر في معادلة هذا التفاعل .
للحفازات أهمية كبيرة في الرفع من المردودية و الحفاظ على البيئة بتقليص التفاعلات الملوثة .
أنواع الحفز :
- **الحفز المتجانس : عندما يكون الحفاز منتميا لطور المتفاعلات .**
- **الحفز الأنزيمي (وهو حالة خاصة من الحفز المتجانس) : عندما يكون الحفاز أنزيما .**
- **الحفز غير المتجانس : عندما يكون الحفاز منتميا لطور مغاير لطور المتفاعلات .**

تترجم انتقائية حفاز ، قدرته على تسريع تفاعل معين دون غيره ، عند تزامن حدوث عدة تفاعلات .

مثال : يمكن تسريع تفكك الماء الأوكسجين $2H_2O_{2(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(l)} + O_{2(g)}$ باستعمال محلول كلورور الحديد III (**حفز متجانس**) أو قطعة صغيرة من الكبد وهي أنزيمات (**حفز أنزيمي**) أو سلك من البلاتين (**حفز غير متجانس**).