

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

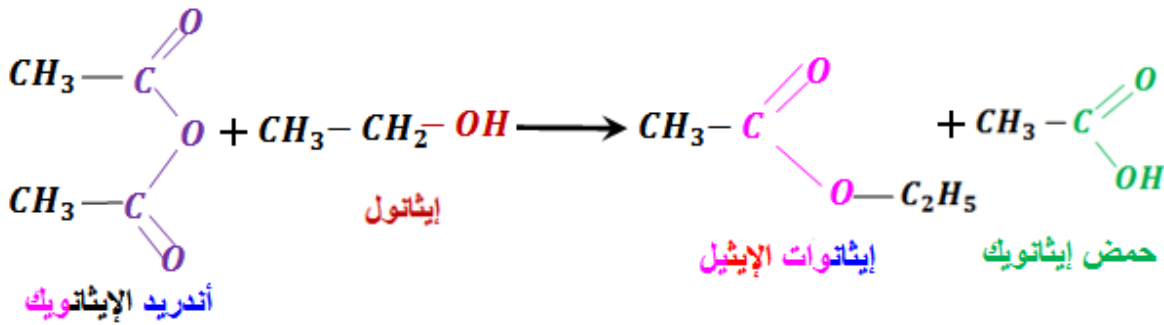
تعتبر التحولات الكيميائية المقرونة بتفاعلات الأسترة بين حمض كربوكسيلي و كحول و حلمأة الإستر بطيئة و محدودة ، ويمكن تسريعها بالرفع من درجة الحرارة وباستعمال حفاز ، و تحسين مردودها باستعمال أحد المتفاعلات بوفرة أو بإزالة أحد النواتج .
لكن هذه الطرق تستهلك مواد أكثر و طاقة أكبر وبالتالي ترتفع كلفة هذه التفاعلات .
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 حلماتها ؟
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 :

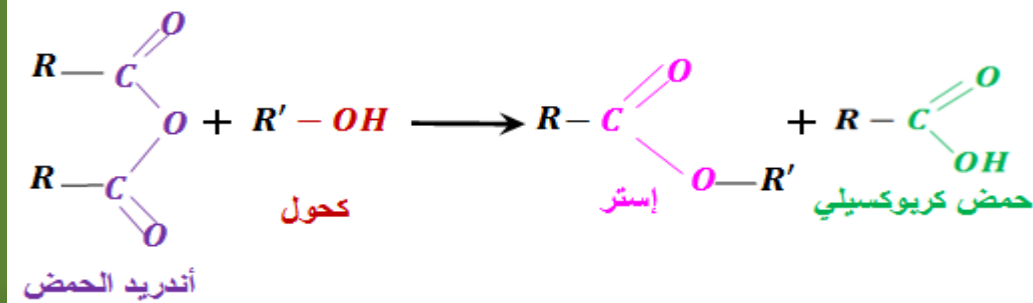
نصب في الأنبوب 1 ، 5 mL من الإيثانول و 2 mL من حمض الإيثانويك .
نصب في الأنبوب 2 ، 5 mL من الإيثانول و 2 mL من أندريد الإيثانويك .
نحرك الأنبوبين ونضعهما في حمام مريم درجة حرارته $50^{\circ}C$.
بعد مرور عشرات الدقائق ، نصب محتوى كل أنبوب اختبار في كأس تحتوي على محلول مشبع لكحولور الصوديوم ، فنلاحظ تكون 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 و غير قابل للذوبان في الماء المالح .
ب- اكتب معادلة التفاعل الذي حدث في الأنبوب 2 ، علما أنه تكون كذلك حمض الإيثانويك .



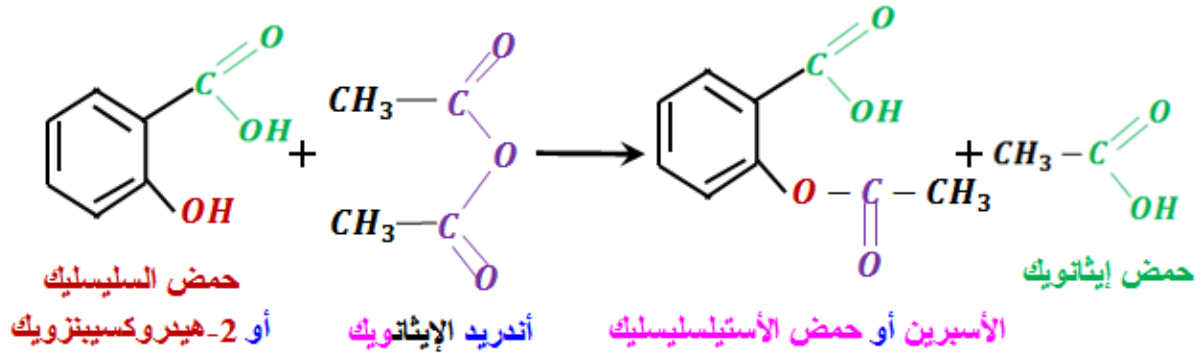
ج- قارن تفاعلية أندريد الإيثانويك و حمض الإيثانويك .
إن غياب الماء في الأنبوب 2 يجعل التفاعل في المنحى غير المباشر غير ممكن ، ولذلك يكون التفاعل في المنحى المباشر غير محدود ، أي أن التحول الحاصل كلي .
يكون تفاعل تصنيع إستر جد بطيء إذا أنجز باستعمال حمض الإيثانويك ، ويصبح جد سريع و كليا إذا أنجز باستعمال 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 الأسيتيلسليسيليك) هو إستر مصنع انطلاقاً من حمض السليسيليك (2-هيدروكسيبنزويك) و أندريد الإيثانويك ، حيث يُعوّض هيدروجين المجموعة $-\text{OH}$ التي تحملها الحلقة البنزونية بالمجموعة $-\text{CO}-\text{CH}_3$ ، وذلك للحصول على مردود جيد حسب التفاعل المنمذج بالمعادلة :



1-2- الحلمة القاعدية لإستر : التصين

نصب في حوجة ، 25 mL من بنزوات الإيثيل

25 mL من محلول هيدروكسيد $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5$

الصوديوم $\text{Na}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$ تركيزه 4 mol. L^{-1} .

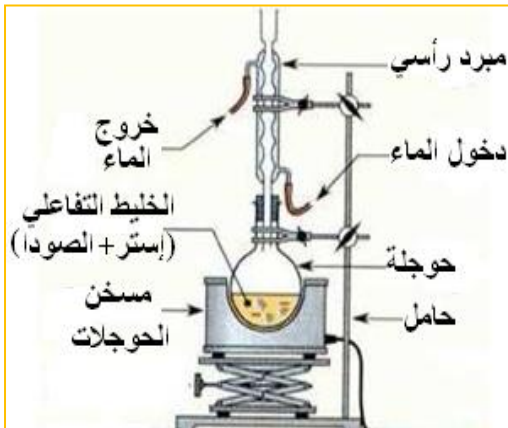
ننجز تركيب التسخين بالارتداد الممثل جانبه ، حتى يختفي الطور العضوي الطافي . ثم نترك الخليط يبرد ، ثم نعبه في كأس تحتوي ماء مثلج ونضيف إليه تدريجياً محلول حمض الكلوريدريك المركز إلى أن يصبح $\text{pH} < 4,2$ ، حيث يظهر جسم صلب أبيض .

نرشح ونغسل الجسم الأبيض بالماء ، ونتعرف عليه بواسطة درجة

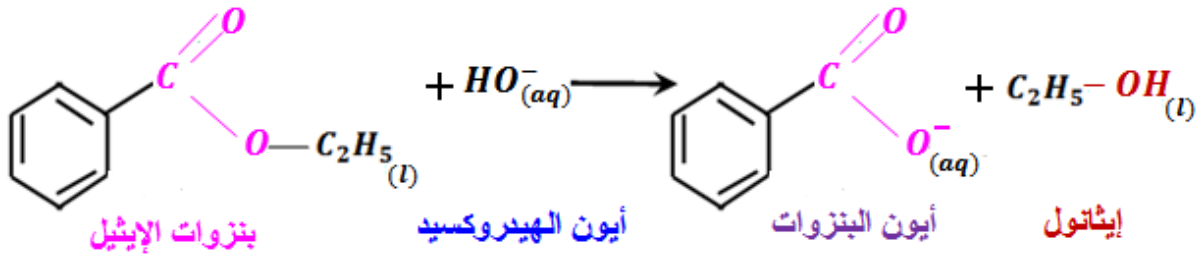
حرارة غليانه ($\theta_{eb} = 122^\circ\text{C}$) : إنه حمض البنزويك $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}_2\text{H}$.

أ- على ماذا يدل اختفاء الطور الطافي ؟

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

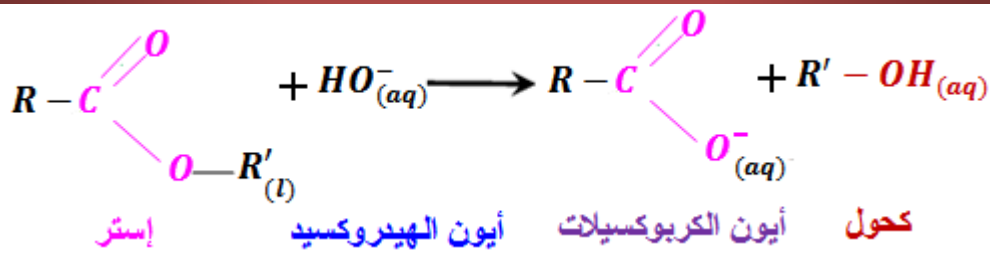


- ب- ما النوع الكيميائي الذي تفاعل مع أيونات الأوكسونيوم $H_3O^+_{(aq)}$ (حمض الكلوريدريك) لإعطاء حمض البنزويك (الجسم الصلب الأبيض) ؟ اكتب معادلة التفاعل .
تؤدي إضافة محلول حمض الكلوريدريك إلى تناقص pH الخليط ($pH < pK_A = 4,2$) حيث يصبح حمض البنزويك هو المهيمن) وظهور حمض البنزويك القليل الذوبان في وسط 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 الحلمة 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 الحلمة القاعدية لبنزوات الإيثيل ، علما أنه يتكون كذلك الإيثانول .



- د- هل هذا التحول كلي أم لا ؟ علل جوابك
أدت الحلمة 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 لإستر (أو تصبن إستر) هي تفاعل إستر مع أيونات الهيدروكسيد في محلول مركز ، يؤدي إلى تكون أيون الكربوكسيلات و كحول حسب المعادلة التالية :

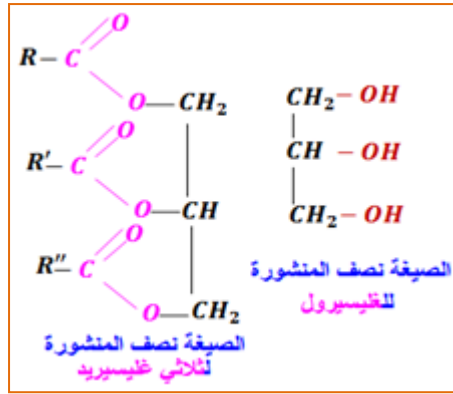


الحلمة القاعدية لإستر هي تفاعل سريع و كلي .

3-1-1-1 تطبيق : تصبن الأجسام الدهنية

3-1-1-1 تعاريف :

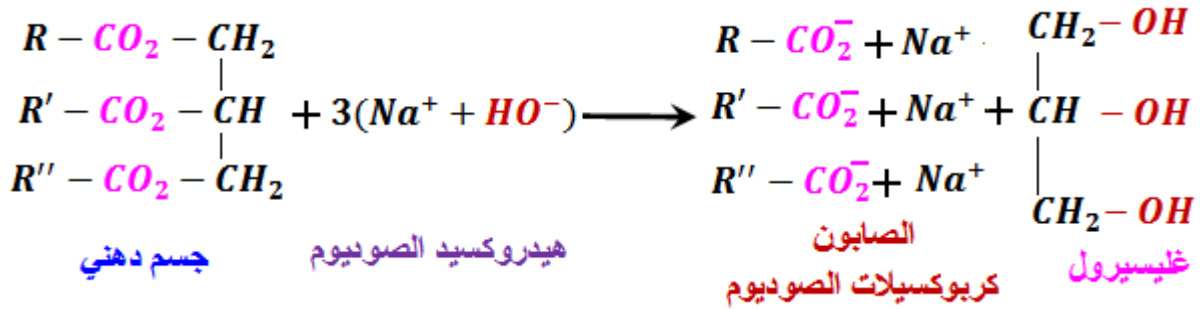
الأجسام الدهنية السائلة (زيوت) أو الصلبة نسبيا (شحوم) مركبات طبيعية نباتية أو حيوانية .
تتكون الأجسام الدهنية ، أساسا ، من ثلاثي غليسيريدي (ثلاثي إستر الأحماض الدهنية) و الغليسيرول (بروبان-1،2،3- ثلاثي أول) .
الصابون هو خليط من كربوكسيلات الصوديوم (الصابون الصلب) ، أو كربوكسيلات البوتاسيوم (الصابون المرن) المشتقة من الأحماض الدهنية ذات السلاسل الطويلة غير المتفرعة .



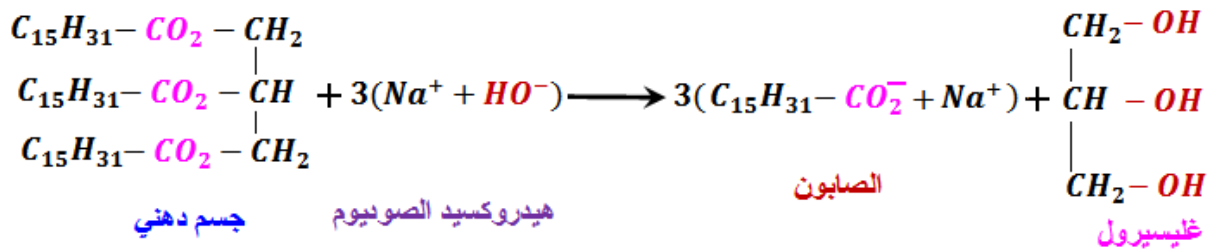
صيغته	الحمض الدهني
$C_3H_7 - COOH$	حمض الزبدة
$C_{15}H_{31} - COOH$	حمض النخل
$C_{17}H_{35} - COOH$	حمض الشمع
$C_{17}H_{33} - COOH$	حمض الزيت

1-3-2- تحضير الصابون :

يتم تحضير الصابون بتصبين 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 :



1-3-3- خصائص 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 $Ca_{(aq)}^{2+}$ أو المغنزيوم $Mg_{(aq)}^{2+}$ والذي يدعى " ماء عسير " .

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 .

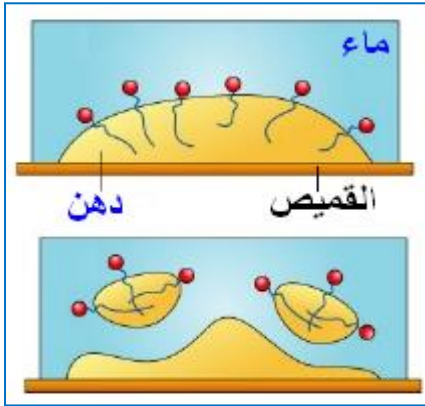


د- القدرة الغشائية للصابون :

في محلول مائي ، تُكوّن أيونات الكربوكسيلات $R - CO_2^-$ طبقة رقيقة على سطح الماء ، بحيث تكون الرؤوس الأليفية للماء منغرزة في الماء و الذبول اللاأليفية 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 **الذبول** اللاأليفية للماء (والأليفية للدهنيات) في جزيئات الزيت ، فننتزَع هذه الأخيرة من الألياف القطنية ، في حين تطرد **الرؤوس** الأليفية للماء (و اللاأليفية للدهنيات) خارج قطرة الزيت وتنتمي ، فتتكون فقاعات محاطة بطوق من الأيونات $Na^+(aq)$. يؤدي تناثر 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 (**التركيز البدئية للمتفاعلات** و **درجة حرارة الوسط التفاعلي** و **الحفز**) ، لكن رفع درجة الحرارة عملية مكلفة و قد تؤدي إلى تخريب النواتج ، فيفضل استعمال الحفازات .

الحفز هو نوع كيميائي يُمكن من **تسريع** تفاعل كيميائي **دون تغيير** في حالة التوازن (لأنه يسرع بنفس الكيفية التفاعل في المنحنيين المباشر والمعكس) ، لكنه لا يظهر في معادلة هذا التفاعل .
للحفازات أهمية كبيرة في **الرفع من مردودية** و **الحفاظ على البيئة** بتقليل التفاعلات الملوثة .
أنواع الحفز :

- الحفز المتجانس : عندما يكون الحفز منتما لطور المتفاعلات .
 - الحفز الأنزيمي (وهو حالة خاصة من الحفز المتجانس) : عندما يكون الحفز أنزيميا .
 - الحفز غير المتجانس : عندما يكون الحفز منتما لطور مغاير لطور المتفاعلات .
- ترجم **التفاعلية** 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**) .