دورة شاملة للوحدة 06: مراقبة تطور جملة كيميائية (الأسترة و اماهة الأستر)

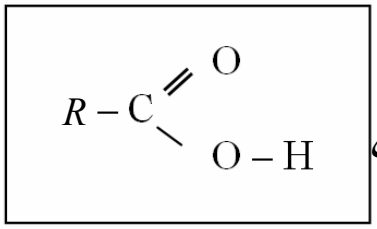
تذكير:

5C	4C	3C	2C	1C
بنت-	بوت-	بروب-	إيث-	ميث-

- **الجذور الألكيلية:**

CH_3	C_2H_5	C_3H_7
ميثيل	ايثيل	بروبيل

01- الأحماض الكربوكسيلية: مركبات عضوية صيغتها العامة $R-COOH$



- تسمى ذرة الكربون الحاوية على المجموعة الوظيفية الحمضية الكربوكسيلية **الكربون الوظيفي**
- اختيار السلسلة الأطول (السلسلة الكربونية الرئيسية) شرط أن تكون حاولة على المجموعة الوظيفية
- ترقيم السلسلة الكربونية يكون من ذرة الكربون الوظيفي
- كتابة أسماء الجذور الألكيلية مسبوقة برقم ذرة الكربون المرتبطة بها ثم اسم السلسلة الرئيسية مع اضافة اللاحقة **"ويك"**
- نسبق هذه التسمية بكلمة حمض

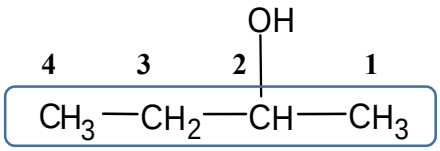
تطبيق: أكمل الجدول التالي

الصيغة	$CH_3-\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}-OH$	$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{\|}}{CH}-\mathbf{COOH}$	
التسمية			▪ حمض 2- ميثيل بوتانويك .

02- الكحولات:

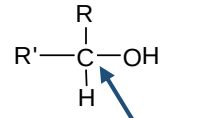
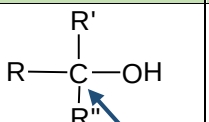
- الكحولات هي مركبات عضوية أكسجينية مشبعة تتميز بوجود مجموعة هيدروكسيل (OH -) R-OH

- تخضع تسمية الكحولات إلى نفس القاعدة المتبعة، إلا أنه في تسمية الكحولات يكون :
- اختيار السلسلة الأطول شرط أن تكون حاوية على المجموعة الوظيفية .
- ترقيم السلسلة الكربونية يكون من ذرة الكربون الأقرب إلى الكربون الوظيفي أو من الكربون الوظيفي في حالة وجود الكربون الوظيفي في طرف السلسلة ، و إذا كان الكربون الوظيفي يقع في منتصف السلسلة الكربونية الرئيسية و السلسلة الكربونية الرئيسية تحتوي على تفرع على الأقل يكون الترقيم في هذه الحالة من ذرة الكربون الأقرب إلى أول تفرع .



butan-2-ol

بوتان-2-ول

أصناف الكحولات	كحول أولي	كحول ثانوي	كحول ثالثي
	$R\ CH_2OH$ ذرة كربون متصلة بالوظيفة مرتبطة مع ذرتي هيدروجين	 ذرة كربون متصلة بالوظيفة مرتبطة مع ذرة هيدروجين	 ذرة كربون متصلة بالوظيفة ليست مرتبطة مع ذرات هيدروجين

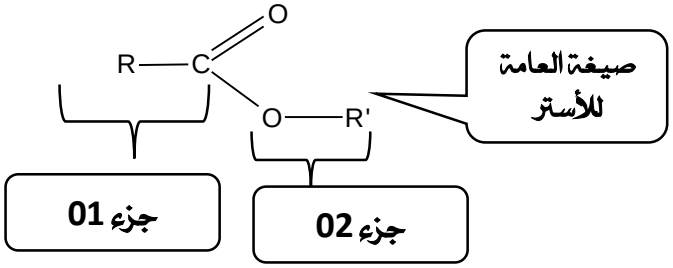
03- الأستر:

مركب عضوي أوكسجيني صيغته المجملة $C_nH_{2n}O_2$ حيث $n \geq 2$ و نتحصل عليه بتفاعل حمض كربوكسيلي مع كحول في وجود حمض الكبريت .

ماء+أستر=كحول +حمض

$$R_1-COOH + R_2-OH = R_1-COO-R_2 + H_2O$$

لتسمية الأستر :

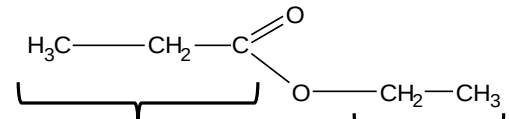


الجزء الأول: جزء خاص بالحمض نطلق عليه اسم الكنوات.

الجزء الثاني: جزء خاص بالكحول نطلق عليه اسم الكيل.

و يكون اسم الاستر على النحو التالي : الكنوات الألكيل.

مثال:



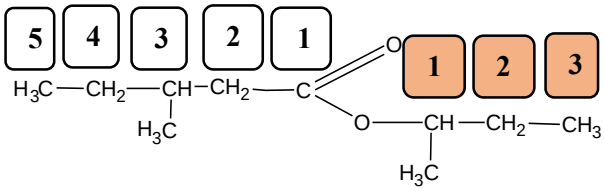
بروبانوات — ايتيل

بروبانوات الايتيل

في حالة وجود تفرعات فان:

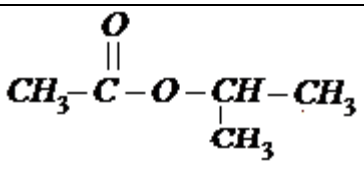
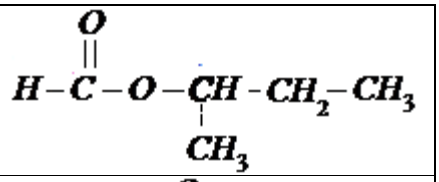
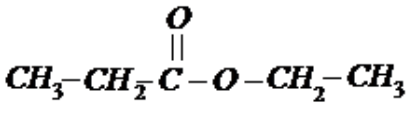
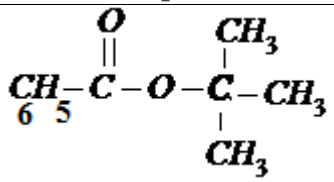
- الجزء الأول: يرقم انطلاقا من ذرة الكربون الوظيفية.
- الجزء الثاني: يرقم انطلاقا من ذرة الكربون المتصلة مع ذرة الأوكسجين.

مثال:



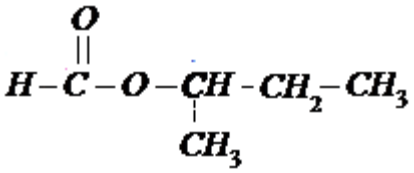
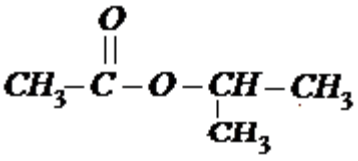
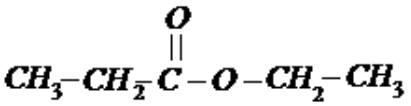
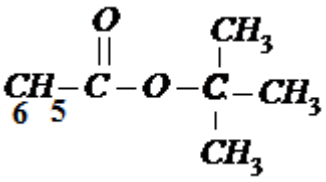
3ميثيل بنتنوات-1ميثيل البروبيل

تطبيق: لتكن لدينا الأسترات التالية:

1- أكتب الإسم النظامي مع تحديد الصيغ النصف مفصلة للحمض الكربوكسيلي و الكحول الموافقان لكل أستر .

2- صنف الكحولات

الأستر	الكحول		الحمض الكربوكسيلي
	الصيغة نصف مفصلة	الصنف	
			
			
			
			

- خصائص تفاعل الأسترة: لتفاعل الأسترة مميزات نختصرها في كلمة ((ملاعب))

1- محدود (غير تام). 2- لا حراري 3- عكوس 4- بطيء

-تفاعل إماهة الأستر:

يمثل التفاعل العكسي لتفاعل الأستر بحيث يتفاعل الأستر مع الماء لينتج الحمض الكربوكسيلي والكحول وله نفس خصائص تفاعل الأسترة:

1- محدود (غير تام). 2- لا حراري 3- عكوس 4- بطيء

كحول + حمض كربوكسيلي = ماء + أستر

- حالة التوازن:

إن تفاعل الأسترة يتطور تلقائيا نحو حالة التوازن فبعد مدة كافية نحصل على مزيج في حالة « توازن حركي » و تعني هذه العبارة أن السرعة الظاهرية معدومة بينما يستمر التفاعل في الإتجاهين حيث تكون سرعة الأسترة مساوية لسرعة إماهة الإستر.

-1- ثابت التوازن K: يمثل ثابت التوازن كسر التفاعل للحالة النهائية K

ماء + أستر = كحول+ حمض كربوكسيلي

(الماء في هذه الحالة يعتبر ناتج فلذلك تركيزه يؤخذ بعين الإعتبار).

- حجم الوسط التفاعلي V يعتبر ثابت

$$K = \frac{[\text{أستر}]_f \cdot [\text{ماء}]_f}{[\text{حمض}]_f \cdot [\text{كحول}]_f}$$

* $$\mathbf{K} = \frac{n_{f\ (\text{أستر})} \cdot n_{f\ (\text{ماء})}}{n_{f\ (\text{حمض.ك})} \cdot n_{f\ (\text{كحول})}}$$

ملاحظات مهمة جدا

1- إن ثابت توازن تفاعل الأسترة لايتعلق بدرجة الحرارة لأن تفاعل الأسترة لاحراري.
وكذلك لايتعلق بالحالة الإبتدائية للجملة سواء كان المزيج الإبتدائي متساوي المولات أم غير متساوي المولات .
2- إن ثابت التوازن يتعلق بصنف الكحول المستعمل فقط مهما كان المزيج الإبتدائي ودرجة الحرارة.

صنف الكحول المستعمل	ثابت التوازن K	
كحول أولي : $R-CH_2-OH$	$K \approx 4$	**إذاكان الكحول المستعمل اولي فإن:** $K \approx 4$ **ولايتعلق بدرجة الحرارة أو باحالة الإبتدائية للجملة.**
كحول ثانوي: $R-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-R$	$K = 2,25$	**إذاكان الكحول المستعمل ثانوي فإن** $K = 2,25$ **ولايتعلق بدرجة الحرارة أو باحالة الإبتدائية للجملة.**

- معيار التطور التلقائي:

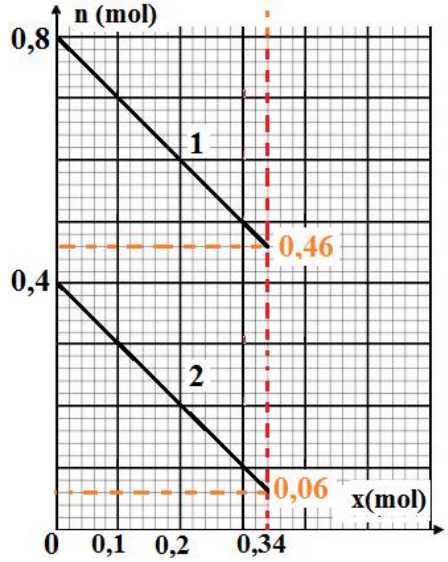
يمثل كسر التفاعل Q_r معيار التحديد وتوقع جهة تطور التلقائي لجملة كيميائية :

1- $Q_{ri} < k$ الجملة تتطور تلقائيا في الاتجاه المباشر للتفاعل تشكل الأستر.
2- $Q_{ri} = k$.الجملة في حالة توازن (الجملة لا تتطور).
3- $Q_{ri} > k$: الجملة تتطور تلقائيا في الاتجاه العكسي للتفاعل إماهة الأستر.

تمرين تطبيقي:

نخضر مزيجا في اللحظة t=0 يتكون من $n_1 = 0,8mol$ من حمض البروبانويك C_2H_5COOH و $n_2 = 0,4mol$ من كحول صيغته C_3H_7OH في وجود حمض الكبريت.

إن المتابعة الزمنية لهذا التحول تمكننا من رسم **البيان 1 و 2** الشكل المقابل



1- أكتب معادلة التفاعل .

2- إعتماد على البيانات أكمل جدول تقدم التفاعل التالي:

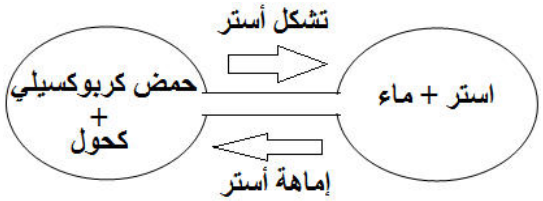
المعادلة		$C_2H_5COOH + C_3H_7-OH =$ ..... + ...			
الحالة	التقدم	كمية المادة (mol)			
إبتدائية	0				
إنتقالية	x				
	$x = 0,3$				
نهائية (توازن)	$x_f = ...$				

3- أكتب عبارة كسر التفاعل Q_r بدلالة التقدم x ، ثم إستنتج عبارة كسر التفاعل للحالة النهائية Q_{rf}

4- ماذا يمثل كسر التفاعل للحالة النهائية؟ أحسب قيمته وإستنتج صنف الكحول المستعمل.

5- أحسب كسر التفاعل من أجل التقدم $x = 0,3$ ماذا تلاحظ؟ ماذا تستنتج؟

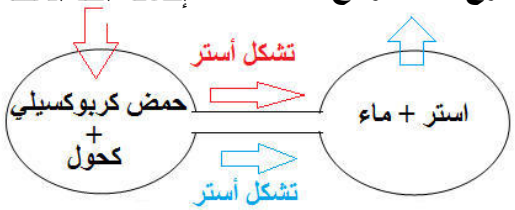
حالة التوازن



تبقى الجملة في حالة توازن سرعة تشكل الأستر تساوي سرعة إماهة الأستر

من أجل تطور الجملة تلقائيا في الإتجاه المباشر تشكل الأستر نقوم بـ:

نزع احد النواتج. **إضافة أحد المتفاعلات**



من أجل تطور الجملة تلقائيا في الإتجاه العكسي إماهة الأستر نقوم بـ:

إضافة أحد النواتج. **نزع احد المتفاعلات.**



- مردود الأسترة:

يمثل المردود النسبة بين كمية مادة الأستر المتحصل عليها تجريبيا n_{exp} و كمية مادة الأستر التي يتم الحصول عليها لوكان التفاعل تاما ويمكننا كتابته بالشكل $r = \frac{x_f}{x_{max}} \times 100$

ملاحظة:

مردود الأسترة لايتعلق بدرجة الحرارة ولايتعلق بإضافة وسيط ((حمض الكبريت)) إنما يتعلق بصنف الكحول المستعمل إذا كان المزيج الإبتدائي متساوي المولات.

صنف الكحول المستعمل	المردود من اجل مزيج متساوي المولات	المردود من اجل مزيج غير متساوي المولات	عملية التسخين أو إضافة قطرات من حمض الكبريت
كحول أولي : $R-CH_2-OH$	$r = 67\%$	$r \succ 67\%$	**لا تؤثر على المردود**
كحول ثانوي: $R-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-R'$	$r = 60\%$	$r \succ 60\%$	**لا تؤثر على المردود**
كحول ثالثي: $R_1-\overset{\overset{R}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-R_2$	$r = 5\%$	$r \succ 5\%$	**لا تؤثر على المردود**

- تحسين مردود الأسترة:

لتحسين مردود الأسترة نقوم بـ:

1- ننطلق من مزيج إبتدائي غير متساوي المولات. **2-** زيادة أحد المتفاعلات. . **3-** نزع أحد النواتج.

ملاحظات:

الملاحظة01:

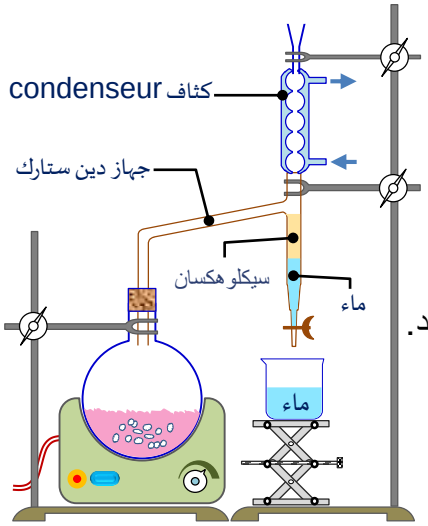
إن عملية نزع أحد النواتج تعمل على توجيه التفاعل في الإتجاه المباشر تشكل أستر وعليه زيادة في مردود الأسترة

أولا: حذف الماء المتشكل: توجد عدة طرق لحذف الماء المتشكل من بينها: جهاز **دين ستارك لإزالة الماء المتشكل** (الشكل-01-)

ثانيا: حذف الأسترالمتشكل: من بين طرق حذف الأستر نذكر:

1- نستعمل التقطير المجزأ. (الشكل-02-)

2- إضافة قاعدة قوية مثل الصود المركز للوسط التفاعلي مما يؤدي إلى حدوث عملية تصبن.



(الشكل-01-)

الملاحظة02:

إن تفاعل الأسترة بطئ ولتسريعه نقوم بـ

1- التسخين: إن رفع درجة حرارة الوسط التفاعلي تزيد من سرعة التفاعل. ولا تؤثر على المردود. (الشكل-03-)

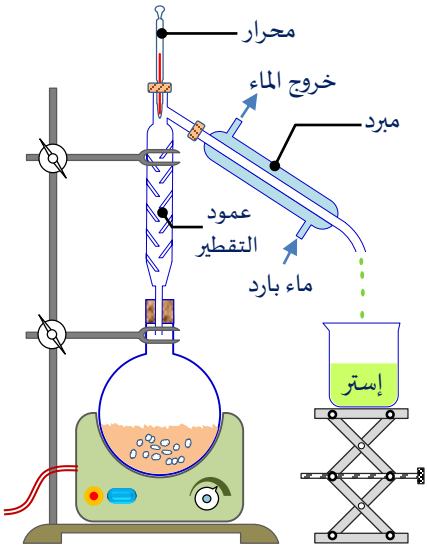
2- إضافة حمض الكبريت المركز كوسيط: من إجل إستعمال حمض الكبريت المركز كوسيط نضيف كمية قليلة منه من أجل تسريع التفاعل في هذه الحالة لايتأثر مردود التفاعل.

الملاحظة03:

للحصول على أستر بمردود 100 % نستعمل كلور الأسيل $RCOCl$ بدل الحمض الكربوكسيلي عندئذ يكون التفاعل تام، ناشر للحرارة وأسرع من تفاعل الحمض الكربوكسيلي مع الكحول.

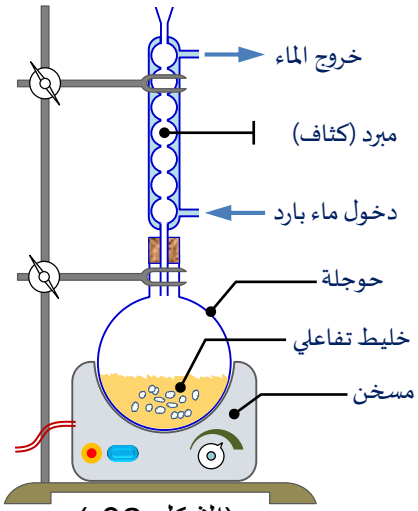
الملاحظة04:

مردود الإماهة لايتعلق بدرجة الحرارة ولايتعلق بإضافة وسيط إنما يتعلق بصنف الكحول



(الشكل-02-)

صنف الكحول المستعمل		المردود من اجل مزيج متساوي المولات	المردود من اجل مزيج غير متساوي المولات
كحول أولي :	$R-CH_2-OH$	$r=33\%$	$r\succ 33\%$
كحول ثانوي:	$R-\underset{OH}{CH}-R'$	$r=40\%$	$r\succ 40\%$
كحول ثالثي:	$R_1-\underset{OH}{\overset{R}{C}}-R_2$	$r=95\%$	$r\succ 95\%$



(الشكل-03-)

أسئلة نظرية:

01- ما الفائدة من التسخين بالارتداد؟

لتسريع التفاعل مع المحافظة على كمية المادة للمتفاعلات والنواتج

02- لماذا نستعمل حصى الخفان في التجربة؟

يعمل حصى الخفان على تنظيم توزيع الحرارة في المزيج

03- كيف تتأكد عمليا أن تفاعل الأسترة محدود؟

نضيف قطرات من كاشف أزرق البرومتيمول

04- لماذ نضيف الماء المالح للوسط التفاعلي؟

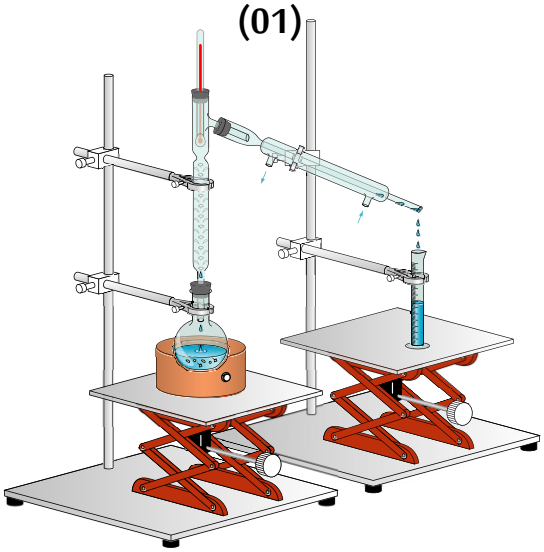
لفصل الاستر حيث يظهر في شكل طبقة زيتية تطفو.

التمرين الأول:

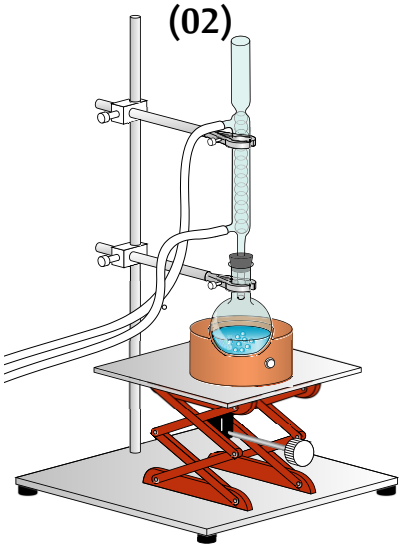
تصنيع الاستر:

نحضر خليطا يتكون من $m_{ac} = 6\ g$ من حمض الإيثانويك و$m_{al} = 10{,}8\ g$ من الكحول البنزيلي $C_6H_5 - CH_2 - OH$. في ظروف تجريبية معينة، نسخن الخليط بالارتداد بعد إضافة قطرات من حمض الكبريت المركز وبعض حصى الخفان. نحصل عند نهاية التفاعل على كتلة $m = 10\ g$ من إيثانوات البنزيل.

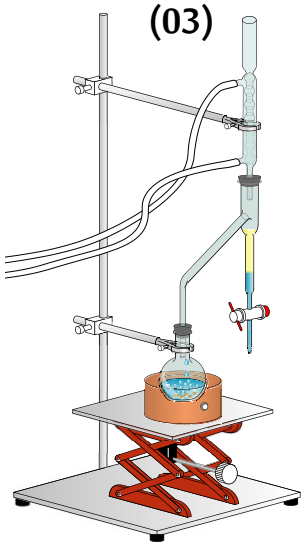
(01)



(02)



(03)



1. اختر من بين التراكيب التجريبية (1)، (2) و(3) التالية، التركيب المستعمل لإنجاز هذا التصنيع.
2. اكتب المعادلة الكيميائية المنمذجة لتفاعل الاسترة.
3. احسب المردود r_1 لتفاعل الاسترة.
4. احسب ثابت التوازن K.
5. في نفس الظروف التجريبية السابقة، نعيد التجربة باستعمال $n_{ac} = 0{,}1\ mol$ من حمض الإيثانويك و$n_{al} = 0{,}2\ mol$ من الكحول البنزيلي. أوجد المردود r_2 لتفاعل الأسترة في هذه الحالة.
6. بمقارنة r_1 وr_2، ماذا تستنتج؟

المعطيات:

المركب العضوي	حمض الإيثانويك	الكحول البنزيلي	إيثانوات البنزيل
الكتلة المولية $(g.mol^{-1})$	60	108	150

التمرين الثاني: (2017 ع.ت)

تهدف هذه الدّراسة إلى كيفية تحسين مردود تفاعل ، من أجل ذلك :

$I-$ نُفاعل $0{,}02\ mol$ من المركب $CH_3COOC_3H_7$ مع $0{,}02\ mol$ من الماء في درجة حرارة مناسبة وبإضافة قطرات من حمض الكبريت المركز .

ينمذج هذا التحول بمعادلة كيميائية من الشكل :

$$CH_3COOC_3H_7(l) + H_2O(l) = CH_3COOH(l) + C_3H_7OH(l) \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

(A) (C)

1) ما الفائدة من إضافة قطرات من حمض الكبريت المركز ؟
2) حدّد الوظيفة الكيميائية للمركب (A) ؟
3) بماذا يسمّى هذا التفاعل ؟
4) حدّد الوظيفة الكيميائية للمركب (C) ؟
5) أنجز جدولا لتقدم التفاعل .

$II-$ بعد مدة زمنية يصل فيها التفاعل السابق إلى حالة التوازن ، نضيف له بالتدريج محلولا من هيدروكسيد الصوديوم $(Na^+ + OH^-)$ تركيزه المولي $C_B = 0{,}4\ mol/l$ بوجود كاشف ملون مناسب (فينول فتالين) من أجل معايرة الحمض المتشكل في التفاعل السّابق .

نلاحظ أن لون المزيج يتغيّر عند إضافة حجم من محلول هيدروكسيد الصوديوم قدره $V_{BE} = 20\ ml$، نوقف عندها عملية المعايرة اللونية .

1) أرسم التجهيز التجريبي لعملية المعايرة اللونية موضحا عليه البيانات الكافية .
2) أكتب معادلة تفاعل المعايرة الحادث .
3) أحسب كمية مادة الحمض المتشكل عند توازن التفاعل (1)
4) أحسب مردود التفاعل السابق (1) واستنتج صنف الكحول الناتج .
5) أعط التركيب المولي للمزيج السابق عند التوازن ثم أحسب ثابت التوازن K له .
6) سمّ المركّبين (A) و (C).

$III-$ بعد عملية المعايرة نسخّن المزيج من جديد مدة كافية فنلاحظ زوال اللون الذي ظهر عند التكافؤ السابق (يصبح المزيج شفافا)

1) فسّر ما حدث في المزيج ؟
2) هل تتوقع زيادة أو نقصان في مردود التّفاعل السابق ؟ علّل ، ماذا تستنتج ؟

حل التمرين01

1. **تحديد التركيب التجريبي:** التركيب المستخدم في التجربة: **(02)**

2. **معادلة تفاعل الأسترة:**

$$CH_3COOH + C_6H_5 - CH_2 - OH = CH_3COO - CH_2 - C_6H_5 + H_2O$$

3. **حساب المردود r_1:**

$$\begin{cases} n_{ac} = \dfrac{m_{ac}}{M_{ac}} = \dfrac{6}{60} = 0{,}1\,mol \\ n_{al} = \dfrac{m_{al}}{M_{al}} = \dfrac{10{,}8}{108} = 0{,}1\,mol \\ n_E = \dfrac{m_E}{M_E} = \dfrac{10}{150} = 0{,}0666\,mol \end{cases}$$

$$r_1 = \frac{n_E}{n_{ac}} \times 100 = \frac{0{,}0666}{0{,}1} \times 100 = \mathbf{66{,}6\%}$$

4. **حساب ثابت التوازن K:**

$$K = \frac{[C_9H_{10}O_2]_f . [H_2O]_f}{[C_2H_4O_2]_f . [C_7H_8O]_f} = \frac{{n_E}^2}{(n_{ac} - n_E)^2} = \left(\frac{0{,}0666}{0{,}1 - 0{,}0666}\right)^2 \approx \mathbf{4}$$

5. **حساب المردود r_2:**

$$K = \frac{{x_f}^2}{(0{,}1 - x_f)(0{,}2 - x_f)} = 4$$

منه:

$$3{x_f}^2 - 1{,}2x_f + 0{,}08 = 0$$

إذن:

$$x_f = 0{,}085\,mol$$

ومنه:

$$r_2 = \frac{n_E}{n_{ac}} \times 100 = \frac{0{,}085}{0{,}1} \times 100 = \mathbf{85\%}$$

6. **المقارنة:**

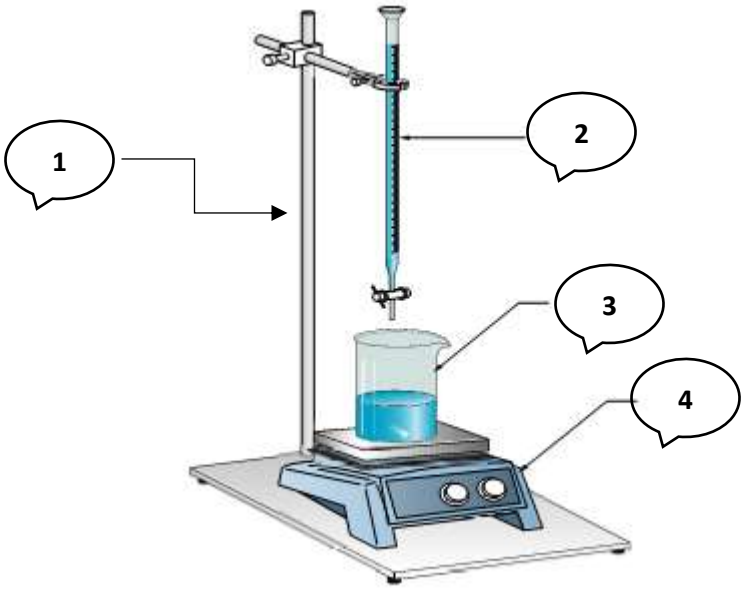
نلاحظ أن $r_1 < r_2$، نستنتج أن المزيج غير متساوي المولات يساهم في رفع مردود التفاعل.

حل التمرين02

1. **الفائدة من إضافة قطرات من حمض الكبريت :** تسريع التّفاعل .
2. **تحديد الوظيفة الكيميائية لـ (A) :** وظيفة أسترية .
3. **يسمّى التّفاعل :** إماهة أستر .
4. **تحديد الوظيفة الكيميائية لـ (B) :** وظيفة كحولية .
5. **جدول التقدم :**

معادلة التفاعل		$CH_3COOC_3H_7(l) + H_2O(l) = CH_3COOH(l) + C_3H_7OH(l)$			
حالة الجملة	التقدم	كمية المادة بـ (mol)			
الابتدائية	0	0,02	0,02	0	0
الانتقالية	x	$0,02 - x$	$0,02 - x$	x	x
النهائية	x_f	$0,02 - x_f$	$0,02 - x_f$	x_f	x_f

رسم التجهيز التجريبي لعملية المعايرة :



1. حامل .
2. سحاحة مدرجة تحتوي على المحلول الأساسي .
3. بيشر يحتوي على المحلول الحمضي .
4. مخلاط مغناطيسي .

معادلة تفاعل المعايرة :

$$CH_3COOH(l) + OH^-(aq) = CH_3COO^-(aq) + H_2O(l)$$

كمية مادة الحمض المتشكل :

عند التكافؤ يصبح المزيج ستكيومتري ويتحقق :

$$n_A = C_B V_{BE}$$

$$n_A = 0,4 \times 20 \times 10^{-3}$$

$$n_A = 0,008\ mol$$

حساب مردود التفاعل :

$$r = \frac{x_f}{x_{max}} \times 100$$

$$x_f = n_A = 0,008\ mol$$

$$r = \frac{0,008}{0,02} \times 100$$

$$r = 40\ \%$$

استنتاج صنف الكحول :

بما أنّ مردود الاماهة هو 40 % والمزيج الابتدائي متساوي المولات فإنّ صنف الكحول ثانوي .

تركيب المزيج بالمول عند التوازن :

ماء	أستر	كحول	حمض
$x_f = 0{,}008\ mol$	$x_f = 0{,}008\ mol$	$0{,}02 - x_f = 0{,}012\ mol$	$0{,}02 - x_f = 0{,}012\ mol$

حساب ثابت التوازن :

$$K = \frac{[CH_3COOH]_f \times [C_3H_7OH]_f}{[CH_3COOC_3H_7]_f \times [H_2O]_f} = \frac{\left(\frac{n_{f(CH_3COOH)}}{V}\right) \times \left(\frac{n_{f(C_3H_7OH)}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{f(CH_3COOC_3H_7)}}{V}\right) \times \left(\frac{n_{f(H_2O)}}{V}\right)}$$

$$K = \frac{n_{f(CH_3COOH)} \times n_{f(C_3H_7OH)}}{n_{f(CH_3COOC_3H_7)} \times n_{f(H_2O)}} = \frac{(0{,}008)^2}{(0{,}012)^2}$$

$$K = 0{,}4$$

تسمية المركبين (A) و (C) :

المركب (C) : صيغته هي C_3H_7OH ليكون كحول ثانوي يجب أن تكون صيغته نصف المفصلة على النحو التالي

$$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - OH$$

وبالتالي تسميته النظامية هي : بروبان 2- ول

المركب (A) : صيغته $CH_3COOC_3H_7$ ليكون هذا الأستر ناتجا عن كحول ثانوي يجب أن تكون صيغته نصف المفصلة على النحو التالي :

$$CH_3 - \overset{\displaystyle O}{\overset{//}{C}} - O - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_3$$

وبالتالي تسميته النّظاميّة : ايثانوات 1- ميثيل الإيثيل

تفسير ما يحدث : يتغيّر لون المزيج من إلى عديم اللون بسبب انزياح تفاعل الإماهة من جديد نحو نقطة توازن جديدة يتشكل عندها كمية جديدة من الحمض تجعل الوسط حامضي فيكون عديم اللون بوجود كاشف الفينول فتالين (الفينول فتالين يكون عديم اللون في وجود وسط حامضي ، وسط حامضي دلالة على تشكل المزيد من الحمض)

التوقع :

زيادة في مردود التفاعل بسبب زيادة كمية الحمض والكحول ونقصان الأستر والماء .

الإستنتاج :

إضافة أساس قوي إلى تفاعل الإماهة يؤدي إلى زيادة مردودها (إضافة أساس قوي يجعل الحمض المتشكل من تفاعل الإماهة يتفاعل مع الأساس بسرعة وبالتالي تجنب تفاعل الأسترة أي تحفيز تفاعل الاماهة) .