

ملاحر

الوحدة 6

(مراقبة تطور جملة كيميائية)

في

المعلوم الفيزيائية

السنة الثالثة ثانوي

ع.تجريبية - ر،تقني رياضي

ملتموه الوملطة

مراقبة تطور جملة كيمياءية

I / التطور التلقائي لجملة كيمياءية

جهة التطور التلقائي لجملة كيمياءية :
- كسر التفاعل كميال لتعيين جهة التطور

II / تطبيق على الأعمدة (رياضيات + تقني رياضي)

1. تعريفها وتمثيلها التخطيطي

2. التحويلات الكيمياءية في عمود

أ/ التحويل التلقائي بتحويل إلكتروني مباشر.

ب/ التحويل التلقائي بتحويل إلكتروني غير مباشر.

3. الخصائص الكهربائية لعمود

أ/ تركيب العمود.

ب/ الرمز الاصطلاحي لعمود.

ج/ تطور الجملة الكيمياءية في العمود خلال اشتغاله.

د/ دور الجسر الملحي أو الغشاء المسامي

هـ/ كمية الكهرباء التي ينتجها العمود خلال اشتغاله.

و/ الحصيلة الطاقوية للجملة (عمود كهربائي).

III / مراقبة تحول كيميائي

تحويلات الأسترة و إمالة الأستر

أ/ الأسترات العضوية

1. تعريف و تسمية

2. خصائص تفاعل الأسترة

3. متابعة تطور التفاعل

أ/ منحنيات التطور

ب/ مردود تحول الأسترة

ج/ ثابت التوازن K

د/ مراقبة السرعة

هـ/ مراقبة المردود

ب/ إمالة الأستر

ج/ استعمال كلور الأسيل

د أهمية الاسترات في الحياة اليومية

ماتر الوحدة

مراقبة تطور جملة كيميائية

I / التطور التلقائي لجملة كيميائية

جهة التطور التلقائي لجملة كيميائية

- كسر التفاعل كمعيار لتعيين جهة التطور :

مثال 1 : (تحول حمض - أساس)

نأخذ ثلاثة بياشر (1)، (2)، (3) ونضع في كل منها مزيج من المحاليل التالية :

- حجم من محلول CH_3COOH .

- حجم من محلول CH_3COONa .

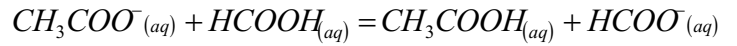
- حجم من محلول $HCOOH$.

- حجم من محلول $HCOONa$.

والتي لها التراكيز المولية نفسها $C = 10^{-1} \text{ mol / L}$.
بعد الرج والاستقرار، نقيس pH كل مزيج.

• ندرس تطور الجملة الكيميائية في كل بياشر.

معادلة التفاعل المنمذج للتحول الكيميائي الحادث هي :



حجم CH_3COOH من $V_1 = 10 \text{ mL}$

حجم CH_3COONa من $V_2 = 10 \text{ mL}$

حجم $HCOOH$ من $V_3 = 10 \text{ mL}$

حجم $HCOONa$ من $V_4 = 10 \text{ mL}$

$V_T = 40 \text{ mL}$ $pH = 4,2$

1

حجم CH_3COOH من $V_1 = 10 \text{ mL}$

حجم CH_3COONa من $V_2 = 1 \text{ mL}$

حجم $HCOOH$ من $V_3 = 1 \text{ mL}$

حجم $HCOONa$ من $V_4 = 1 \text{ mL}$

$V_T = 13 \text{ mL}$ $pH = 3,8$

3

حجم CH_3COOH من $V_1 = 20 \text{ mL}$

حجم CH_3COONa من $V_2 = 1 \text{ mL}$

حجم $HCOOH$ من $V_3 = 5 \text{ mL}$

حجم $HCOONa$ من $V_4 = 10 \text{ mL}$

$V_T = 36 \text{ mL}$ $pH = 3,7$

2



حيث : $K_{a2}(CH_3COOH / CH_3COO^-) = 1,8 \times 10^{-5}$ ، $K_{a1}(HCOOH / HCOO^-) = 1,8 \times 10^{-4}$

ندرس تطور النسبة $y = \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]}$ في كل بيشر .

في الكأس 1 :

لدينا : - عند بداية المزج :

$$y_i = \frac{[HCOO^-]_i}{[HCOOH]_i} \quad / \quad \begin{aligned} [HCOO^-]_i &= \frac{n_i(HCOO^-)}{V_T} = \frac{C.V_4}{V_T} \\ [HCOOH]_i &= \frac{n_i(HCOOH)}{V_T} = \frac{C.V_3}{V_T} \end{aligned}$$

$$y_i = \frac{V_4}{V_3} = \frac{10}{10} = 1 ,$$

$$y_i = 1$$

- عند استقرار المزيج :

$$y_f = \frac{[HCOO^-]_f}{[HCOOH]_f} = \frac{[HCOO^-]_f [H_3O^+]_f}{[HCOOH]_f [H_3O^+]_f}$$

يمكن جعل هذه العلاقة بالشكل :

$$y_f = \frac{K_{a1}}{[H_3O^+]_f} = \frac{K_{a1}}{10^{-pH}} = \frac{1,8 \times 10^{-4}}{10^{-4,2}} = 2,8 , \quad y_f = 2,8$$

ومنه :

كسر التفاعل Q_r :

- عند بداية المزج :

$$Q_{ri} = \frac{[CH_3COOH]_i [HCOO^-]_i}{[CH_3COO^-]_i [HCOOH]_i} \quad / \quad \begin{aligned} [CH_3COOH]_i &= \frac{n_i(CH_3COOH)}{V_T} = \frac{C.V_1}{V_T} \\ [CH_3COO^-]_i &= \frac{n_i(CH_3COO^-)}{V_T} = \frac{C.V_2}{V_T} \\ [HCOOH]_i &= \frac{n_i(HCOOH)}{V_T} = \frac{C.V_3}{V_T} \\ [HCOO^-]_i &= \frac{n_i(HCOO^-)}{V_T} = \frac{C.V_4}{V_T} \end{aligned}$$



$$Q_{ri} = \frac{\frac{CV_1}{V_T} \times \frac{CV_4}{V_T}}{\frac{CV_2}{V_T} \times \frac{CV_3}{V_T}} = \frac{V_1 \times V_4}{V_2 \times V_3} = \frac{10 \times 10}{10 \times 10} = 1 , \quad Q_{ri} = 1$$

أي :

- عند استقرار المزيج :

$$Q_{rf} = \frac{[CH_3COOH]_f [HCOO^-]_f}{[CH_3COO^-]_f [HCOOH]_f} = \frac{[CH_3COOH]_f [HCOO^-]_f [H_3O^+]_f}{[CH_3COO^-]_f [HCOOH]_f [H_3O^+]_f} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$$

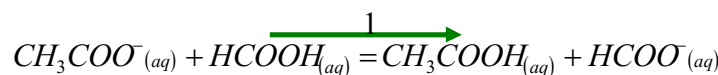
$$Q_{rf} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{1,8 \times 10^{-4}}{1,8 \times 10^{-5}} = 10 , \quad Q_{rf} = 10$$

ومنه :

نتيجة

في البيشر (1) : $Q_{ri} < Q_{rf}$ ($y_i < y_f$)

هذا يعني تشكل الشوارد $HCOO^-$ واختفاء جزيئات $HCOOH$ أي أن الجملة تطورت في الاتجاه المباشر لمعادلة التفاعل (الاتجاه 1) .



في الكأس 2 :

بإتباع نفس الطريقة السابقة، نجد :

- عند بداية المزج : $y_i = 2$ ، - عند استقرار المزيج : $y_f = 0,9$ ، أي : $y_i > y_f$

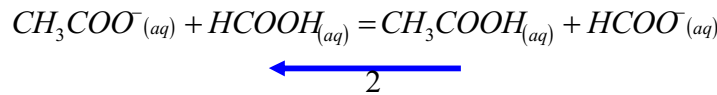
بالنسبة لكسر التفاعل Q_r :

- عند بداية المزج : $Q_{ri} = 40$ ، - عند استقرار المزيج : $Q_{rf} = 10$ ، أي : $Q_{ri} > Q_{rf}$

نتيجة

في البيشر (2) : $(y_i > y_f) \quad Q_{ri} > Q_{rf}$

هذا يعني اختفاء الشوارد $HCOO^-$ وتشكل جزيئات $HCOOH$ أي أن الجملة تطورت في الاتجاه المعاكس لمعادلة التفاعل (الاتجاه 2).



في الكأس 3 :

بإتباع نفس الطريقة السابقة، نجد :

- عند بداية المزج : $y_i = 1$ ، - عند استقرار المزيج : $y_f = 1$ ، أي : $y_i = y_f$

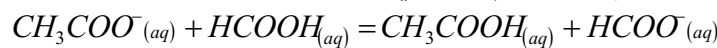
بالنسبة لكسر التفاعل Q_r :

- عند بداية المزج : $Q_{ri} = 10$ ، - عند استقرار المزيج : $Q_{rf} = 10$ ، أي : $Q_{ri} = Q_{rf}$

نتيجة

في البيشر (3) : $(y_i = y_f) \quad Q_{ri} = Q_{rf}$

هذا يعني أن الجملة لم تتطور أي أنها في حالة توازن.



مثال 2 : (تحول أكسدة - إرجاع)

نضع في أنبوب اختبار 10mL من محلول نترات الفضة تركيزه المولي $C = 1 \times 10^{-2} \text{ mol / L}$ ثم نغمس فيه سلك من النحاس.

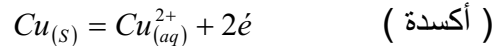
الملاحظة :

نلاحظ بعد مدة ما يلي : - تلون المحلول بالأزرق.

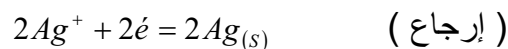
- ظهور شعيرات من الفضة على السلك النحاسي.

معادلة التفاعل المنمذج للتحول :

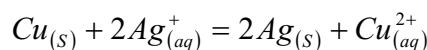
- تلون المحلول بالأزرق دلالة على تشكل الشوارد Cu^{2+} ، أي :



- ظهور شعيرات من الفضة على السلك النحاسي دلالة على تشكل معدن الفضة $Ag_{(s)}$ ، أي :



معادلة التفاعل المنمذج للتحول :



(أكسدة - إرجاع)

ندرس اتجاه تطور الجملة الكيميائية :

لدينا :

$$Q_{ri} = \frac{[Cu^{2+}]_i}{[Ag^+]_i^2} \quad / \quad [Cu^{2+}]_f = 0$$

أي :

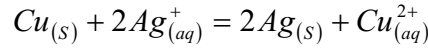
$$Q_{ri} = 0$$

$$Q_{rf} = K = 3,8 \times 10^{15}$$

حيث ثابت التوازن الموافق للتفاعل في الاتجاه المباشر :

نتيجة

$Q_{ri} < Q_{rf}$ الجملة تتطور في الاتجاه المباشر .



وهذا يتوافق مع الملاحظات التجريبية.

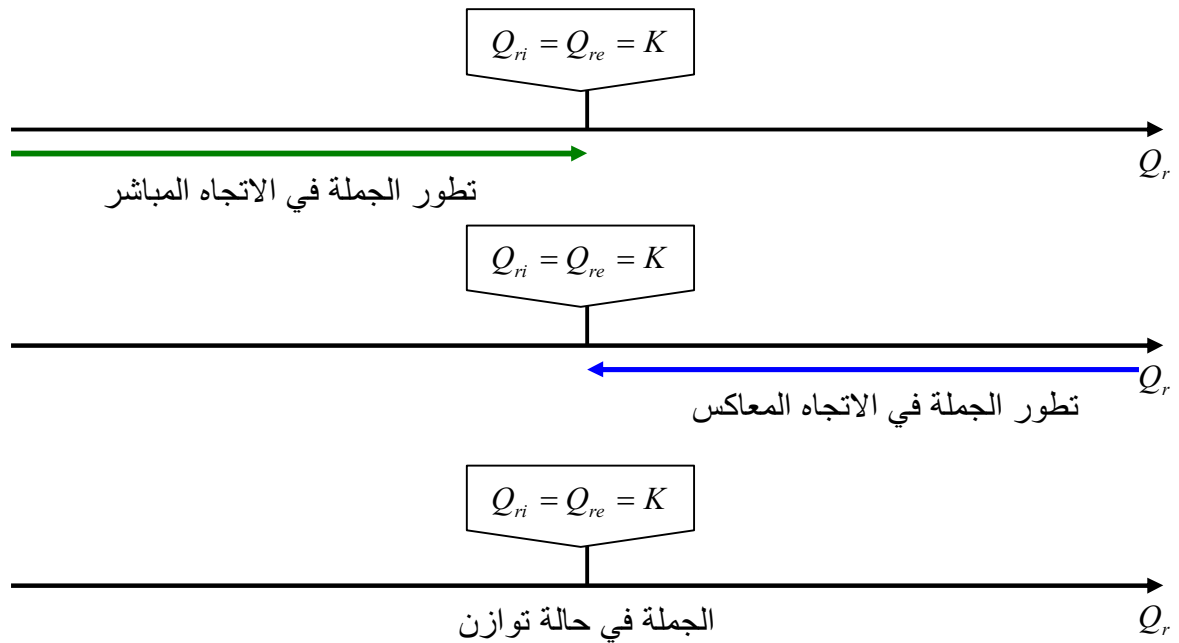
الخلاصة

يمثل كسر التفاعل Q_r معيارا لتحديد و توقع اتجاه تطور جملة كيميائية، فإذا كان :

$Q_{ri} = K$: الجملة لا تتطور فهي في حالة التوازن.

$Q_{ri} < K$: الجملة تتطور في الاتجاه المباشر لمعادلة التفاعل.

$Q_{ri} > K$: الجملة تتطور في الاتجاه المعاكس لمعادلة التفاعل.



ملاحظة : إذا تطورت الجملة الكيميائية فإنها تتطور تلقائيا نحو حالة التوازن.





II/ تطبيق على الأعمدة (ر ، تقنى ر)

1. العمود

- يتشكل العمود بإحدى الطرق 1، 2، 3، 4 المبينة في الجدول التالي :
- 1/ هل التحول الكيميائي في العمود تلقائي، بتحويل إلكتروني مباشر (أم غير مباشر)؟
- 2/ هل يمكن الاستفادة من الطاقة الكيميائية الناتجة عن التحول في العمود على شكل طاقة كهربائية؟

<p style="text-align: center;">الشكل 1-</p>	<p>1. صفيحتان من معدنين مختلفين، مغمورتان في محلول شاردي.</p> <p>مثل : (الشكل (1)).</p> <p>يتميز ب : - تحول تلقائي بتحويل إلكتروني مباشر.</p> <p>(غير مفيد طاقياً)</p>
<p style="text-align: center;">الشكل 2-</p>	<p>2. صفيحتان من معدنين مختلفين، مغمورتان في محلول مائي يحتوي على شاردي هذين المعدنين.</p> <p>مثل : (الشكل (2)).</p> <p>يتميز ب : - تحول تلقائي بتحويل إلكتروني مباشر.</p> <p>(غير مفيد طاقياً)</p>
<p style="text-align: center;">الشكل 3-</p>	<p>3. يتشكل من نصفين :</p> <p><u>النصف الأول</u> : صفيحة معدنية لمعدن M_1 مغمورة في محلول يحتوي على الشوارد $M_1^{n_1+}$.</p> <p><u>النصف الثاني</u> : صفيحة معدنية لمعدن M_2 مغمورة في محلول يحتوي على الشوارد $M_2^{n_2+}$.</p> <p><u>جسر توصيل</u> : أنبوب يحتوي على محلول شاردي.</p> <p>مثل : (الشكل (3)).</p> <p>يتميز ب : - تحول تلقائي بتحويل إلكتروني غير مباشر .</p> <p>(مفيد طاقياً)</p>
<p style="text-align: center;">الشكل 4-</p>	<p>4. يتشكل من نصفين :</p> <p><u>النصف الأول</u> : صفيحة معدنية لمعدن M_1 مغمورة في محلول يحتوي على الشوارد $M_1^{n_1+}$ في إناء مسامي.</p> <p><u>النصف الثاني</u> : صفيحة معدنية لمعدن M_2 مغمورة في محلول يحتوي على الشوارد $M_2^{n_2+}$ في إناء ثاني.</p> <p>حيث يوضع الإناء المسامي داخل الإناء الثاني.</p> <p>مثل : (الشكل (4)).</p> <p>يتميز ب : - تحول تلقائي بتحويل إلكتروني غير مباشر .</p> <p>(مفيد طاقياً)</p>

2. التحولات الكيميائية في عمود

أ/ التحول التلقائي بتحويل إلكتروني مباشر :

نمزج في إناء محلولين (S_1) و (S_2) :

الأول (S_1) لكبريتات النحاس $CuSO_4$ حجمه $V_1 = 10mL$ وتركيزه $C_1 = 1mol/L$.

الثاني (S_2) لكبريتات الزنك $ZnSO_4$ حجمه $V_2 = 10mL$ وتركيزه $C_2 = 1mol/L$.

ثم نغمز في المزيج صفيحتين إحداها من النحاس Cu و الأخرى من الزنك Zn .
كما هو موضح في الشكل المقابل.

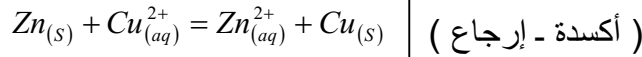
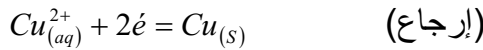
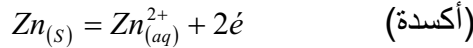
الملاحظة : - اختفاء تدريجي للون الأزرق للمحلول (استهلاك شوارد النحاس Cu^{2+}).

- ترسب طبقة حمراء على الجزء المغمور من صفيحة الزنك (تشكل

النحاس Cu).

معادلة التفاعل النمذج للتحول :

يحدث تفاعل (أكسدة إرجاع) بين الثنائيتين Zn^{2+}/Zn و Cu^{2+}/Cu



اتجاه تطور الجملة :

$$Q_{ri} = \frac{[Zn^{2+}]_i}{[Cu^{2+}]_i} \quad \left/ \quad \begin{aligned} [Zn^{2+}]_f &= \frac{n_i(Zn^{2+})}{V_T} = \frac{C_2 V_2}{V_T} \\ [Cu^{2+}]_f &= \frac{n_i(Cu^{2+})}{V_T} = \frac{C_1 V_1}{V_T} \end{aligned} \right. , \quad V_T = V_1 + V_2$$

$$Q_{ri} = \frac{C_2 V_2}{C_1 V_1} = \frac{1 \times 0,01}{1 \times 0,01} = 1$$

أي :

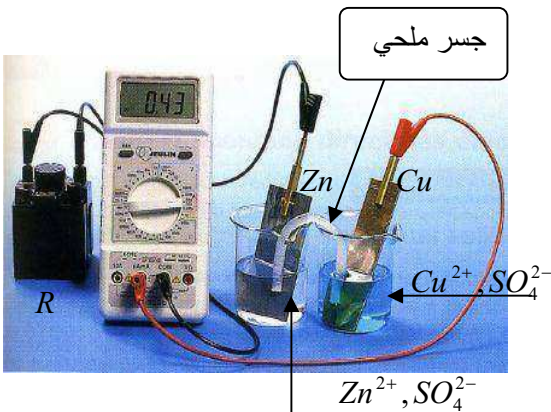
وبما أن ثابت توازن هذا التفاعل هو : $K = 2 \times 10^{37}$ ، فإن :

$$Q_{ri} < K \quad \text{الجملة تتطور في الاتجاه المباشر للتفاعل}$$

- التحول الكيميائي التلقائي بتحويل إلكتروني مباشر، هو كل تحول يحدث بطريقة تلقائية و مباشرة.
(أي التحول الذي يحدث فيه تبادل في الإلكترونات مباشرة على سطح تلامس الصفيحة و المحلول).
- لا يمكن الاستفادة من التغير في الطاقة الداخلية للجملة الكيميائية خلال هذا التحول الكيميائي لاستحالة تحويله إلى نمط آخر من الطاقة.

ب/ التحول التلقائي بتحويل إلكتروني غير مباشر :

عندما نصل صفيحتي النحاس والزنك بمقياس أمبير مربوط مع ناقل أومي مقاومته 10Ω (الشكل -) ، يمر في الدارة الخارجية تيار كهربائي يشير إليه مقياس الأمبير.



- التحول الكيميائي التلقائي بتحويل إلكتروني غير مباشر، هو كل تحول يحدث بطريقة تلقائية و غير مباشرة.
(أي التحول الذي يحدث فيه تبادل في الإلكترونات عن بعد، بواسطة الدارة الخارجية المتمثلة في أسلاك التوصيل وغيرها)
- يمكن الاستفادة من التغير في الطاقة الداخلية للجملة الكيميائية خلال هذا التحول على شكل طاقة كهربائية.

3. الخصائص الكهربائية للعمود

نأخذ كمثال العمود (شكل 3 / صفحة 9).

أ/ تركيبه

- النصف الأول : صفيحة معدنية لمعدن Cu مغموسة في محلول كبريتات النحاس (Cu^{2+}, SO_4^{2-}) .
- النصف الثاني : صفيحة معدنية لمعدن Zn مغموسة في محلول كبريتات النحاس (Zn^{2+}, SO_4^{2-}) .
- جسر توصيل : أنبوب يحتوي على محلول شاردي (K^+, NO_3^-) .

ب/ الرمز الاصطلاحي للعمود

- يرمز اصطلاحاً للعمود بالرمز : $(-)/Zn^{2+} // Cu^{2+} / Cu(+)$
- حيث : - الخط المضاعف المائل يدل على الوصلة الكهروكيميائية (الجسر الملحي أو الغشاء المسامي).
- القطب الموجب يكون دوماً على اليمين و القطب السالب على اليسار.

ملاحظة

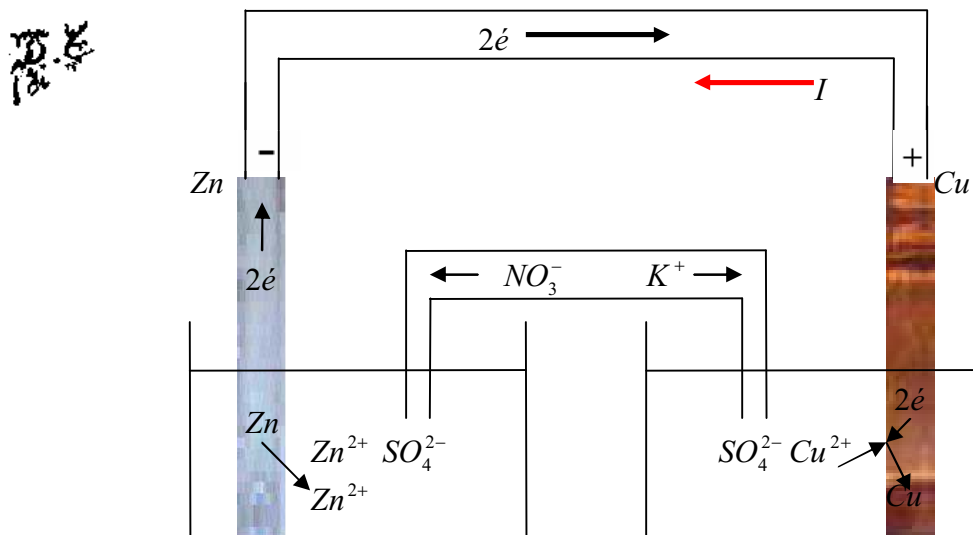
- تسمى كل من الصفيحتين بـ : المسرى.
- يرمز اصطلاحاً للعمود في الحالة العامة بالرمز : $(-)/M_2 / M_2^{n_2+} // M_1^{n_1+} / M_1(+)$
- إذا كان المسرى M_1 هو القطب الموجب و المسرى M_2 هو القطب السالب.

ج/ تطور الجملة الكيميائية في العمود خلال اشتغاله

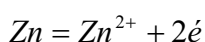
- على مستوى الجزء المغمور من مسرى الزنك Zn :
كل ذرة Zn من ذرات الجزء المغمور من المسرى تتشرد فتحرر إلكترونين : $Zn = Zn^{2+} + 2e^-$
يمران في الدارة الخارجية ليصلان إلى المسرى النحاسي.
- على مستوى الجزء المغمور من مسرى النحاس Cu :
كل شاردة من شوارد النحاس Cu^{2+} الموجودة في محلول كبريتات النحاس بجوار الجزء المغمور من المسرى النحاسي، تلتقط الإلكترونين وتتحول إلى ذرة نحاس تترسب فوق المسرى :
 $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$
لأن الإلكترونات لا تمر في المحاليل المائية.

وبالتالي :

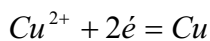
يمر تيار كهربائي من مسرى النحاس (القطب الموجب) نحو مسرى الزنك (القطب السالب)



ملاحظة : - عند المسرى السالب (Zn) ، يحدث تفاعل أكسدة :



- عند المسرى الموجب (Cu) ، يحدث تفاعل إرجاع :



د/ دور الجسر الملحي أو الغشاء المسامي

- يمكن من الاتصال الكهربائي بين نصفي العمود (دون اختلاط المحلولين).
- يسمح لشوارد المحلول الملحي بالتحرك من أجل ضمان التعادل الكهربائي للمحلولين.

هـ/ كمية الكهرباء التي ينتجها العمود خلال مدة Δt من اشتغاله

كمية الكهرباء التي ينتجها العمود خلال مدة Δt من اشتغاله تعطى بالعلاقة :

$$Q = z.x.F$$

حيث z : هو عدد الإلكترونات المنتقلة من المرجع إلى المؤكسد.

x : تقدم التفاعل النموذج للتحويل الكيميائي الذي يحدث في العمود.

F : الفاراداي (كمية الكهرباء التي ينتجها $1mol$ من الإلكترونات خلال حركتها : $1F = N_A \times e$).

$$1F = N_A \cdot |e| = 6,023 \times 10^{23} \times 1,602 \times 10^{-19} \approx 96500C$$

من جهة أخرى إذا كانت I شدة التيار الكهربائي الذي ينتجه العمود فإن :

$$Q = I.\Delta t$$

كمية الكهرباء النهائية التي يمكن أن ينتجها عمود هي :

$$Q_f = z.x_f.F$$

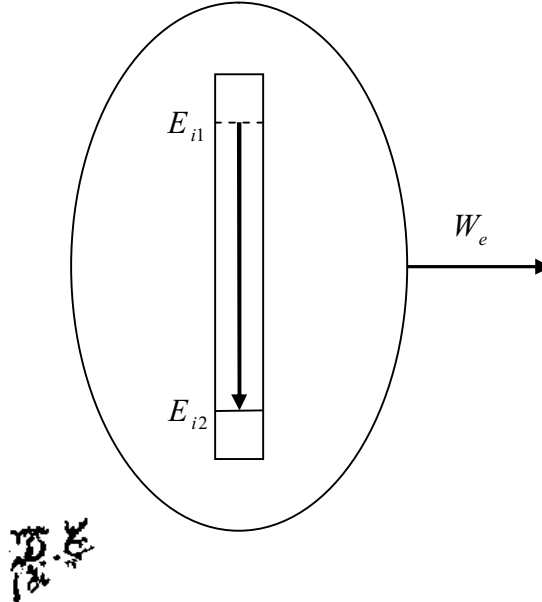
حيث x_f يمثل التقدم النهائي للتفاعل (عند حالة التوازن) فإذا كان التحويل الكيميائي تاما، $x_{\max} = x_f$ ،

تكون كمية الكهرباء الأعظمية التي يمكن للعمود إنتاجها :

$$Q_{\max} = z.x_{\max}.F$$

و/ الحصيلة الطاقوية للجملة " عمود كهربائي "

عند اشتغال العمود الكهربائي، يحدث تغير في الطاقة الداخلية للجملة " عمود " بسبب التحويل الكيميائي الذي يكون مصحوبا بتحويل كهربائي W_e .



III / مراقبة تحول كيميائي

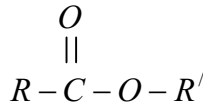
تحولات الأستر و إماهة الأستر أ/ الأسترات العضوية

1. تعريف و تسمية " الأسترات العضوية "

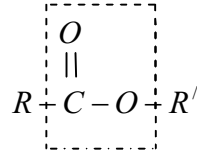
تعريفها : الأسترات العضوية هي مركبات عضوية يمكن اصطناعها من الكحولات و الأحماض الكربوكسيلية.

نجد الأسترات العضوية في الورود الأزهار وبعض الفواكه، وهي التي تكسبها الرائحة الزكية

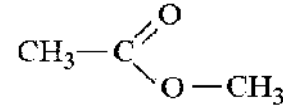
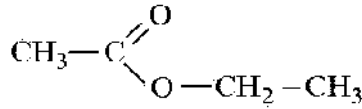
- صيغتها الجزيئية المجملية : $C_nH_{2n}O_2$ حيث $n \geq 2$



- صيغتها الجزيئية نصف المفصلة :
حيث R' يختلف عن H



- تتميز بالمجموعة الوظيفية التالية :



أمثلة :

تسميتها :

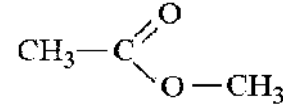
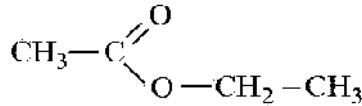
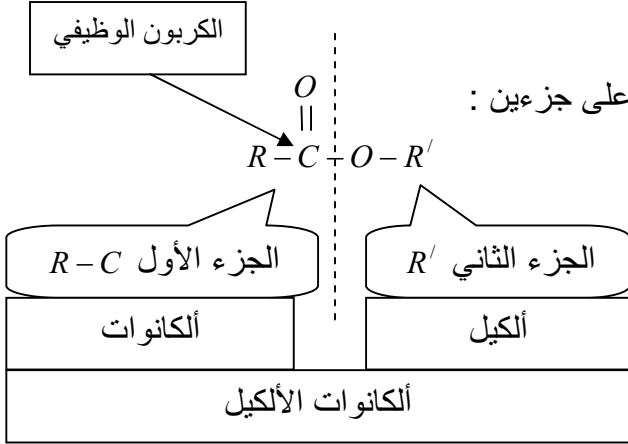
يشترك اسم الإستر من الحمض العضوي و الكحول الموافقين، ويحتوي على جزئين :

- الجزء الأول :

يحتوي على الكربون الوظيفي ، يشترك من اسم الحمض بتعويض النهاية " ويك " بـ " وات " .

- الجزء الثاني :

يشترك اسم R' من الألكان الموافق بتعويض اللاحقة " ان " باللاحقة " ويل " .



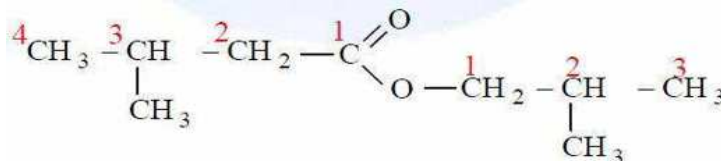
أمثلة :

إيثانات الإيثيل

إيثانات الميثيل

أما في حالة السلاسل المتفرعة : - ترقيم السلسلة $R-C$ (الجزء الأول)، ابتداء من الكربون الوظيفي.
و- ترقيم السلسلة R' (الجزء الثاني)، ابتداء من الكربون المرتبط بذرة الأكسجين.

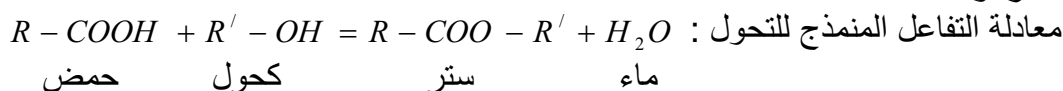
مثال :



3- ميثيل بوتانات 2- ميثيل بروبيل

2. خصائص تفاعل الأسترة

إن تفاعل الأسترة هو التفاعل الذي يندمج التحول الكيميائي الذي يحدث للجملة (حمض كربوكسيلي وكحول) لينتج أسترا وماء .

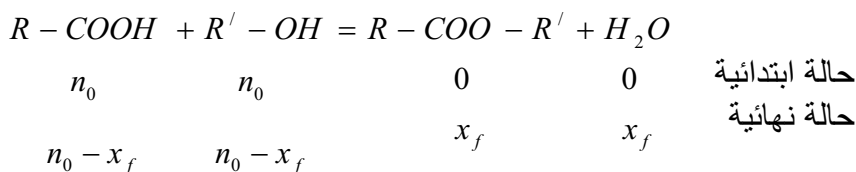


يتميز بالخصائص التالية :

- تفاعل غير تام (محدود) : لأنه يتطور باتجاه حالة التوازن بسبب تفاعل النواتج في نفس الوقت.
- تفاعل بطيء في البرودة : يمكن تنشيطه بالحرارة أو شوارد الهيدرونيوم H_3O^+ .
- تفاعل لا حراري : لأن نسبة التقدم النهائي لا تتأثر بدرجة الحرارة.

3. متابعة تطور التفاعل

حالة : مزيج متساوي المولات (n_0) من الحمض الكربوكسيلي و الكحول.



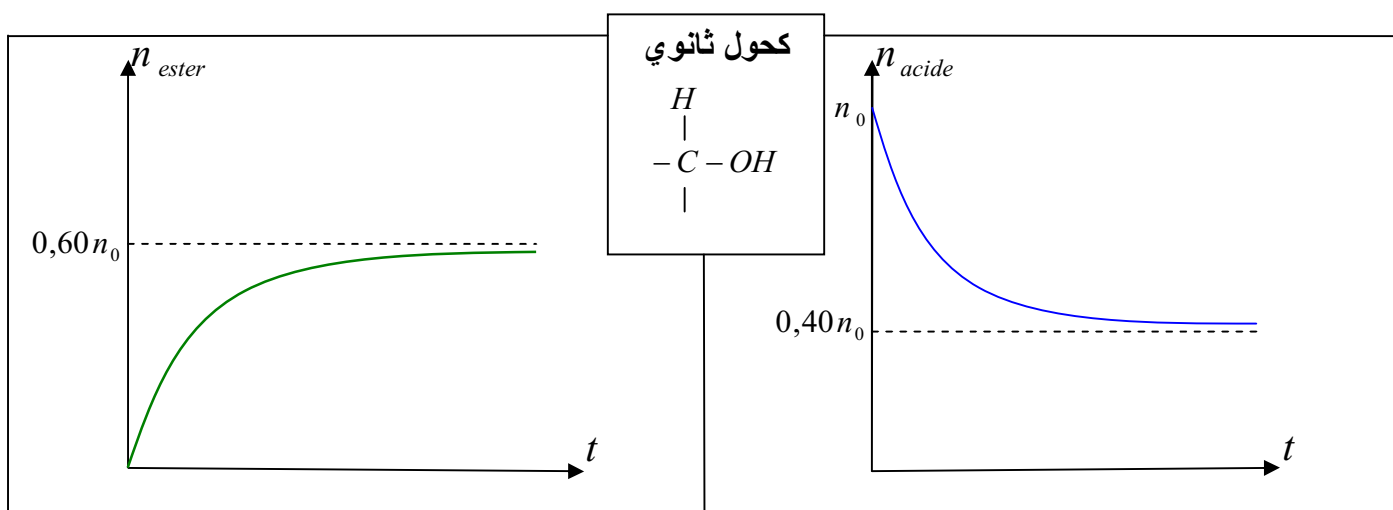
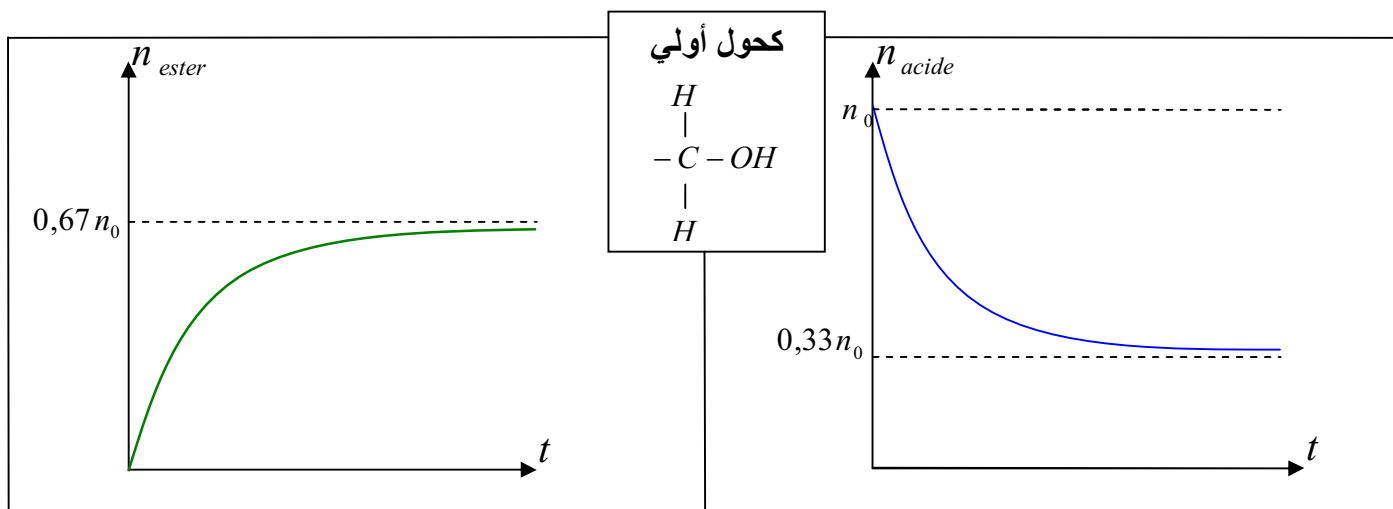
حيث : - عند استعمال كحول أولي : $x_f = 0,67n_0$

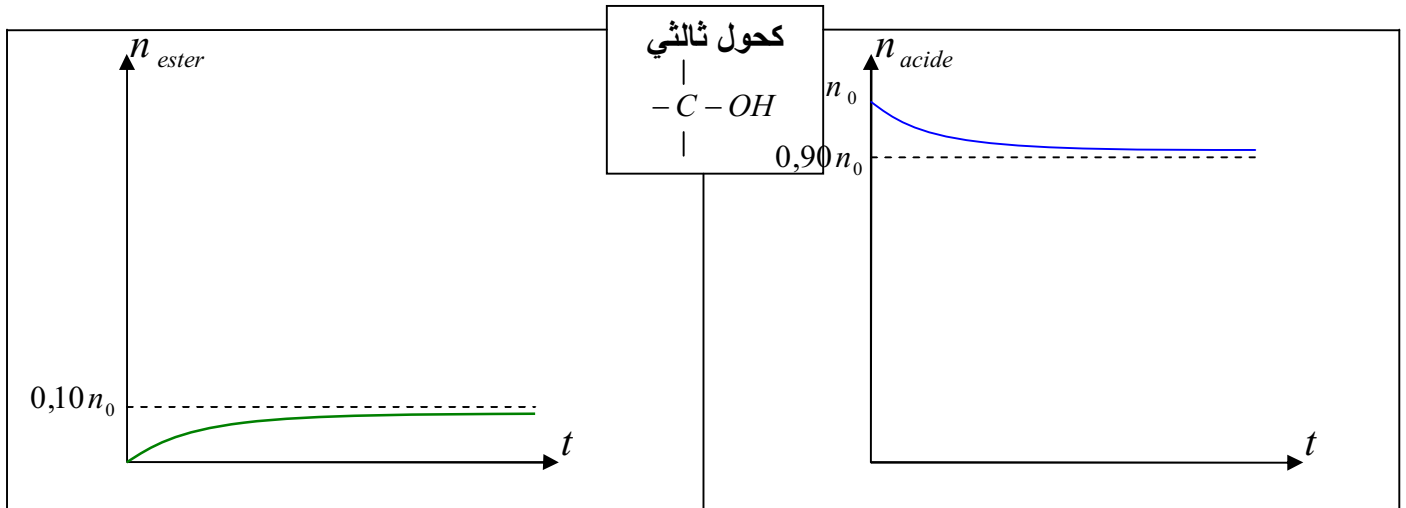
- عند استعمال كحول ثانوي : $x_f = 0,60n_0$

- عند استعمال كحول ثالثي : من $x_f = 0,05n_0$ إلى $x_f = 0,10n_0$.

/ منحنيات تطور كمية مادة الإستر المتشكل وكمية مادة الحمض المتبقى خلال تحول الأسترة :

أي : $n_{ester} = f(t)$ و $n_{acide} = f(t)$





ب/ مردود تحول الإستر :

يمثل مردود تحول الأسترة النسبة المئوية النهائية لتقدم التفاعل المنمذج له أي :



$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{n_f(\text{إستر})}{n_0(\text{حمض})}$$

حيث

$$r = \tau \times 100$$

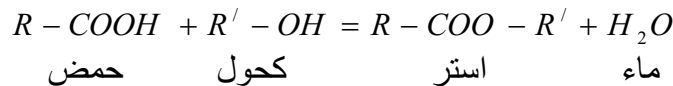
- بالنسبة لكحول أولي : $\tau = \frac{0,67 n_0}{n_0} = 0,67$ و $r = 67\%$

- بالنسبة لكحول ثانوي : $\tau = \frac{0,60 n_0}{n_0} = 0,60$ و $r = 60\%$

- بالنسبة لكحول ثالثي : تتراوح قيمة τ بين القيمتين (0,05 و 0,10) والمردود بين النسبتين (5% و 10%).

ملاحظة : نسبة التقدم النهائي τ لا تتأثر بدرجة الحرارة لكنها تتأثر بالمزيج الابتدائي.

ج/ ثابت التوازن K :



لدينا :

$$K = Q_{rf} = \frac{[إستر]_f [ماء]_f}{[حمض]_f [كحول]_f}$$

إذا كان V هو حجم الوسط التفاعلي و الذي نعتبره ثابتاً، فإن :

$$K = \frac{n_f(\text{إستر}) \times n_f(\text{ماء})}{n_f(\text{حمض}) \times n_f(\text{كحول})}$$

ملاحظة : - في هذه الحالة الماء ليس مذيباً بل من النواتج.

- ثابت التوازن K لا يتأثر بدرجة الحرارة و لا بالمزيج الابتدائي، سواء كان متساوي المولات

أو غير متساوي المولات.

- بالنسبة لكحول أولي : $K = 4$

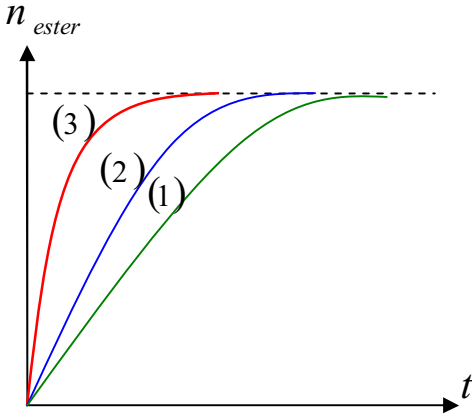
- بالنسبة لكحول ثانوي : $K = 2,25$

د/ مراقبة السرعة

يمكن تسريع تفاعل الأسترة بإحدى الطرق التالية : - رفع درجة حرارة المزيج.

- إضافة قطرات من حمض الكبريت (شوارد H_3O^+).

- إضافة قطرات من حمض الكبريت مع رفع درجة الحرارة.



البيان (1) : يوافق درجة الحرارة θ_1 .

البيان (2) : يوافق درجة الحرارة θ_2 ($\theta_2 > \theta_1$).

البيان (3) : يوافق درجة الحرارة θ_2 + حمض الكبريت.

ملاحظة :

إن ارتفاع درجة الحرارة أو استعمال حمض الكبريت (شوارد H_3O^+) يسرع تفاعل الأسترة دون تغيير مردوده.

ه/ مراقبة المردود

يمكن رفع مردود الأسترة :

- باستعمال مزيج غير متكافئ في كمية المادة (مزيج غير متساوي المولات).
- بسحب الماء أو الأستر خلال التفاعل (منع حدوث تفاعل الإماهة).

مثال (تحسين المردود عند استعمال مزيج غير متساوي المولات)

نضع في إرلينة ماير مزيجا 1 :

(يتكون من 1mol من حمض الإيثانويك و 1mol من الإيثانول).

و في إرلينة ماير أخرى مزيجا 2 :

(يتكون من 1mol من حمض الإيثانويك و 2mol من الإيثانول).

نضيف بضع قطرات من حمض الكبريت المركز إلى كل مزيج ثم

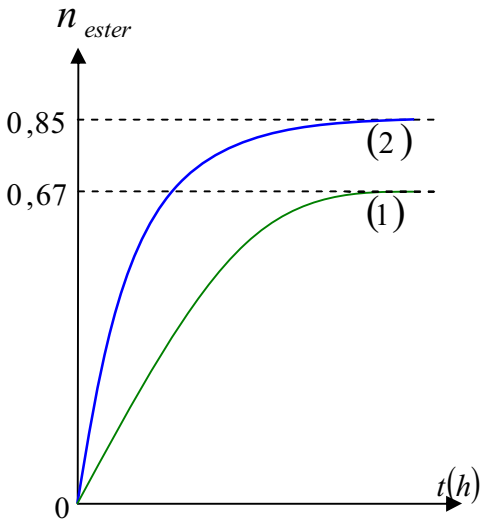
نضع الوعاءين في حمام مائي حيث درجة الحرارة $80^\circ C$.

بعد المتابعة، عن طريق معايرة كمية الحمض المتبقي نحصل على

المنحنيين الممثلين لكمية مادة الأستر المتشكل بدلالة الزمن.

- مردود الأسترة بالنسبة للمزيج الأول : $r_1 = \tau_1 \times 100 = 67\%$

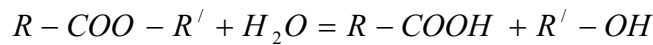
- مردود الأسترة بالنسبة للمزيج الثاني : $r_2 = \tau_2 \times 100 = 85\%$



ب/ إماهة الأستر

1. تعريف

لقد بينت دراسة الأسترة بأنها غير تامة، أي أنها تتمزج بتفاعل يحدث في اتجاهين متعاكسين. التفاعل المعاكس يسمى تفاعل إماهة الأستر معادلته :



2. خصائص تفاعل إماهة الأستر

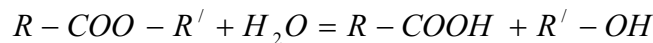
إن للأسترة وإماهة الأستر الخصائص نفسها، أي أن تفاعل إماهة الأستر : - تفاعل غير تام (محدود).

- تفاعل بطيء في البرودة.

- تفاعل لا حراري.

3. متابعة تطور التفاعل

حالة : مزيج متساوي المولات (n_0) من الأستر و الماء.



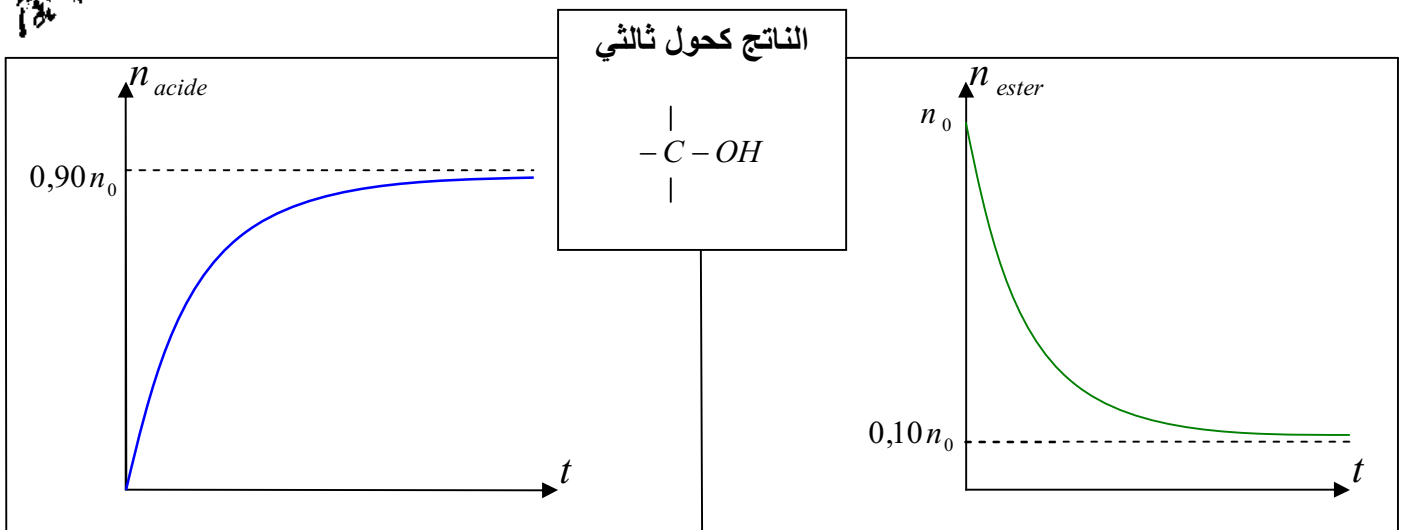
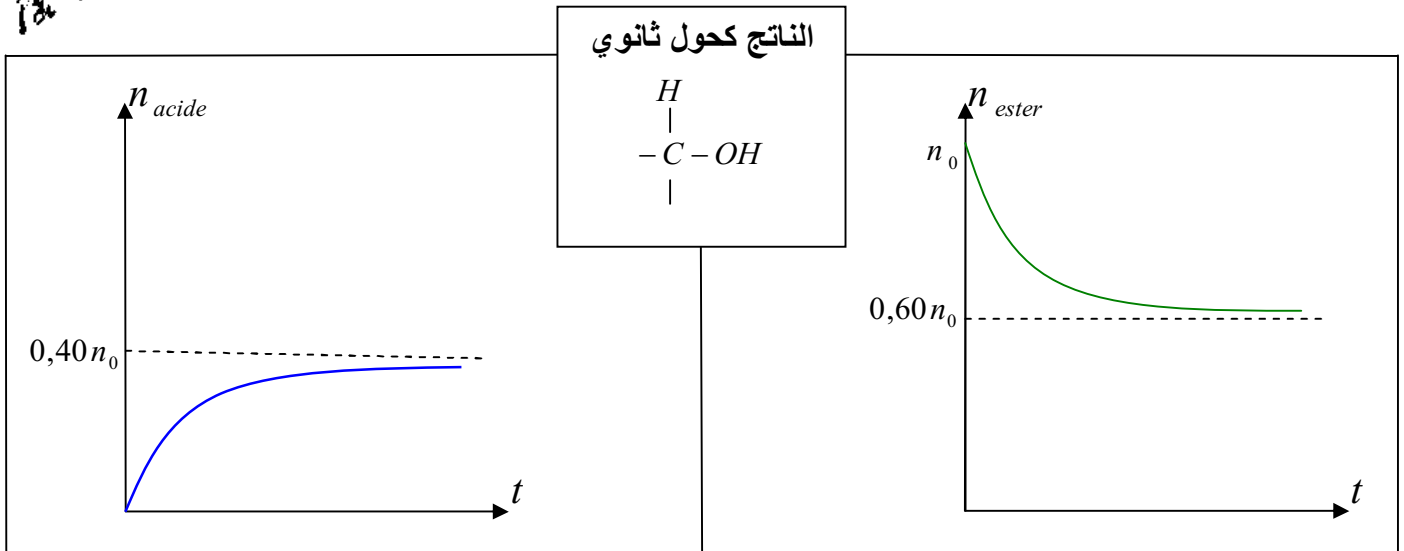
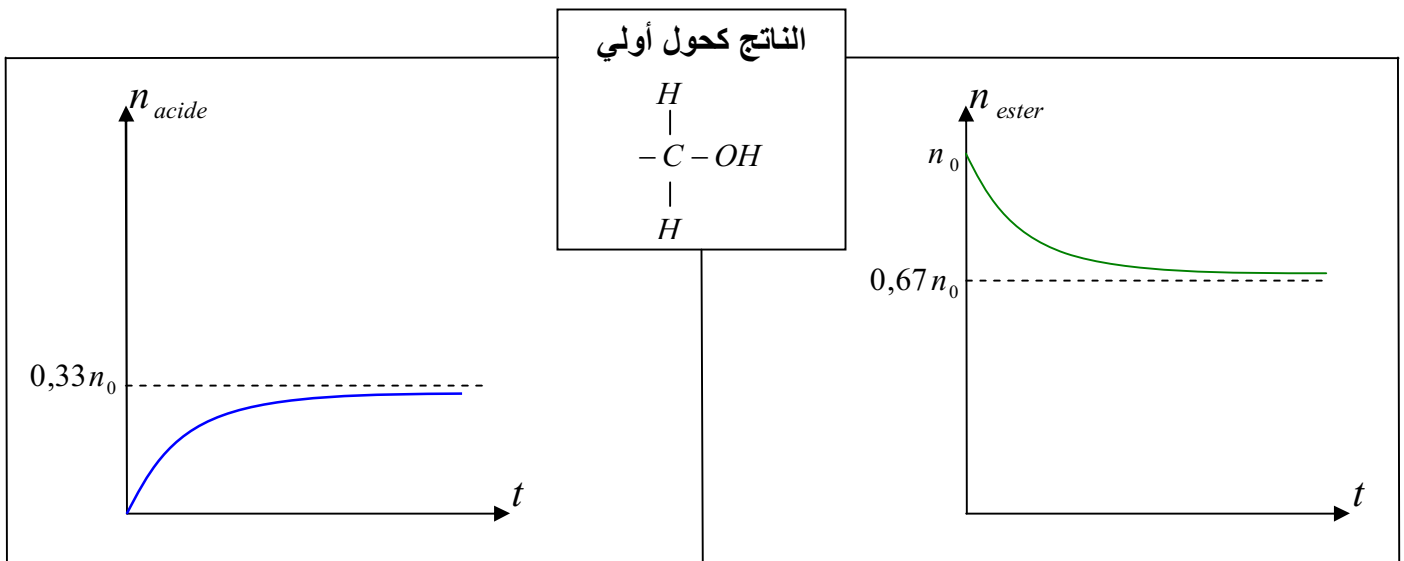
n_0	n_0	0	0	حالة ابتدائية
$n_0 - x_f$	$n_0 - x_f$	x_f	x_f	حالة نهائية

- إذا كان الكحول الناتج كحولا أوليا : $x_f = 0,33n_0$

- إذا كان الكحول الناتج كحولا ثانويا : $x_f = 0,40n_0$

- إذا كان الكحول الناتج كحولا ثالثيا : من $x_f = 0,90n_0$ إلى $x_f = 0,95n_0$

أ/ منحنيات تطور كمية المادة للحمض المتشكل و الأستر المتبقى خلال تحول إماهة الأستر :



ب/ مردود الإماهة :

يمثل مردود تحول الإماهة النسبة المئوية النهائية لتقدم التفاعل الممنهج له أي :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{n_f(\text{حمض})}{n_0(\text{إستر})} \quad \text{حيث} \quad r = \tau \times 100$$

في حالة الناتج (كحول أولي) : $\tau = \frac{0,33n_0}{n_0} = 0,33$ و $r = 33\%$

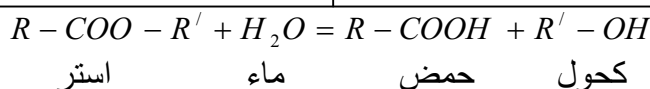
في حالة الناتج (كحول ثانوي) : $\tau = \frac{0,40n_0}{n_0} = 0,40$ و $r = 40\%$

في حالة الناتج (كحول ثالثي) : تتراوح قيمة τ بين القيمتين (0,90 و 0,95) والمردود بين النسبتين (90% و 95%).
ملاحظة : نسبة التقدم النهائي τ لا تتأثر بدرجة الحرارة لكنها تتأثر بالمزيج الابتدائي.

$$K' = \frac{1}{K}$$

إذا كان الناتج (كحول ثانوي) : $K' = 0,44$

إذا كان الناتج (كحول أولي) : $K' = 0,25$



لدينا :

$$K' = Q_{rf} = \frac{[\text{حمض}]_f [\text{كحول}]_f}{[\text{إستر}]_f [\text{ماء}]_f}$$

ومنه :

أي :

يمكن رفع مردود إماهة الأستر :

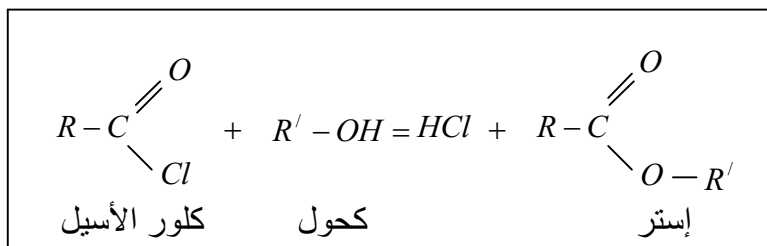
باستعمال مزيج غير متكافئ في كمية المادة (مزيج غير متساوي المولات).

يمكن تسريع تفاعل إماهة الأستر برفع درجة حرارة المزيج أو بإضافة قطرات من حمض الكبريت (شوارد H_3O^+) أو الاثنين معا.

ملاحظة : إن ارتفاع درجة الحرارة أو استعمال حمض الكبريت، يسرع تفاعل إماهة الأستر دون تغيير مردوده.

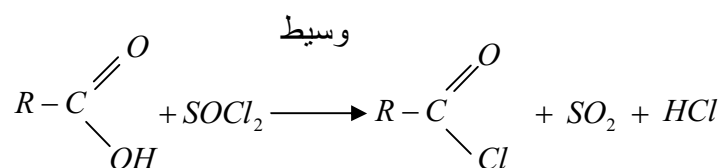
ه/ مراقبة المردود

إن استعمال كلور الأسيل بدل الحمض الكربوكسيلي يجعل تحول الأسترة سريعا وتاما (مردوده 100%).



ما هو كلور الأسيل ؟

كلور الأسيل : نوع كيميائي عضوي يشتق من حمض كربوكسيلي باستبدال (-OH) بـ (Cl) وفقا لمعادلة التفاعل :

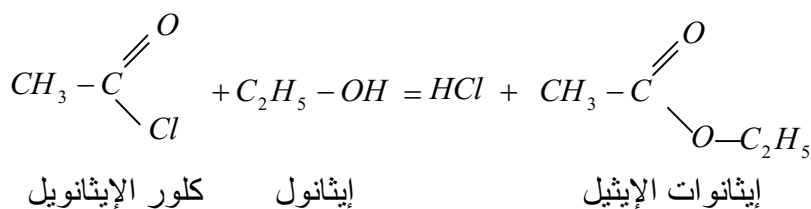


التسمية : تستبدل اللاحقة " **يك** " في الحمض الموافق باللاحقة " **ويل** " مع إضافة **كلور** في البداية.
أمثلة :

$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \\ \text{البروبانويك} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \\ \text{الإيثانويك} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \\ \text{الميثانويك} \end{array} $	الحمض
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C} \\ \backslash \\ \text{Cl} \\ \text{كلور البروبانويل} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \backslash \\ \text{Cl} \\ \text{كلور الإيثانويل} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{Cl} \\ \text{كلور الميثانويل} \end{array} $	الأكسيل

تجربة

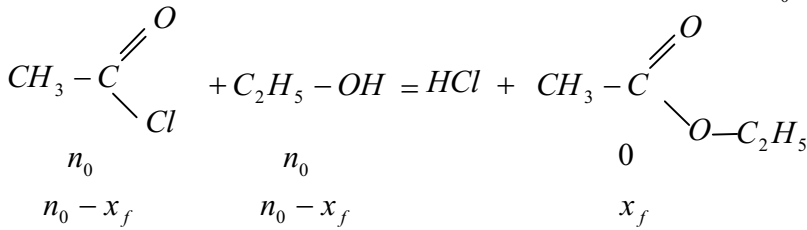
نضع في بيشر جاف 4,6g من الإيثانول $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ، ثم نضع البيشر داخل وعاء يحتوي (ماء + جليد).
نسكب في البيشر تدريجيا، بواسطة سحاحة 7,85g من كلور الإيثانويل $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$ مع الرج المستمر.
عند انتهاء التحول الكيميائي الذي يدوم بعض الثواني، نسكب محتوى البيشر في كأس به ماء بارد، فنلاحظ طفو نوع كيميائي ذي رائحة فاكهة. بعد فصله نجد كتلته 8,8g تقريبا.
ينمذج التحول الكيميائي الحادث بالتفاعل ذي المعادلة :



أي أن النوع الكيميائي الناتج أستر.
- نحسب مردود هذه الأسترة.

لدينا : - كمية مادة كلور الإيثانويل : $n_0 = \frac{m}{M} = \frac{7,58}{78,5} = 0,1mol$

- كمية مادة الإيثانول : $n_0 = \frac{m}{M} = \frac{4,6}{46} = 0,1mol$



وبما أن : $x_f = \frac{8,8}{88} = 0,1mol$

$$r(\text{استر}) = \frac{x_f}{n_0} \times 100 = \frac{0,1}{0,1} \times 100 = 100 \text{ ,}$$

$$r(\text{استر}) = 100\%$$

فإن :

ومنه : التحول تام وسريع .

خلاصة : كي نجعل تحول الأسترة تام (غير محدود) وسريع، نفاعل الكحول مع مشتق حمضي (ككلور الأسيل) بدل الحمض العضوي .

د/ أهمية الاسترات في الحياة اليومية

إن الأسترات الطبيعية ذات أهمية كبيرة وهي غالبا غليسيريدات أو أسترات الغليسرول، وهي موجودة في الدسم كالشحوم و الدهون الحيوانية والنباتية (زيت الزيتون ، زيت الحوت)، تستخدم في صناعة الصابون وميادين صناعية أخرى.

صناعة الصابون :

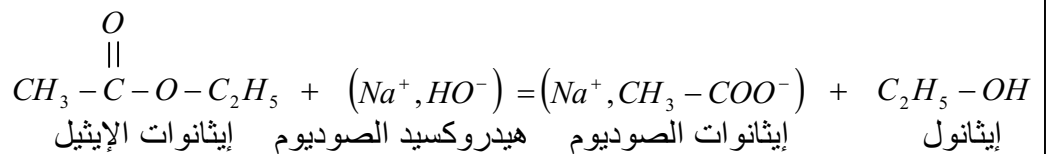
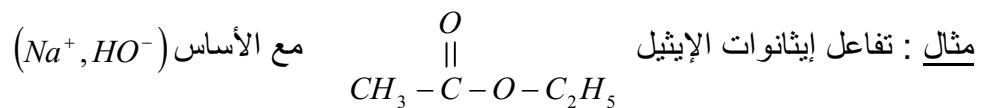
يعتبر زيت الزيتون من المنتجات التي تستخدم في صناعة الصابون، وذلك لكونه يحتوي على إستر دهني يسمى ثلاثي الغليسيريد، وهو ناتج عن الغليسرول وحمض دهني، حسب معادلة التفاعل :



ملاحظة : إن خصائص الصابون الناتج تتعلق بطبيعة الأحماض الدهنية التي تدخل في تحضير ثلاثي الغليسيريد (الإستر الدهني) وكذلك بالملونات و المعطرات المضافة.

تفاعل التصبن :

هو تفاعل أستر مع محلول مائي لأساس قوي.



ملاحظة : تفاعل التصبن سريع وتام.