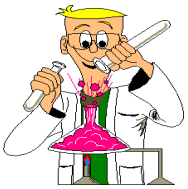
الوحدة 6 : مراقبة تطور جملة كيميائية



الأستاذ قيدوم

1-التطور التلقائي لجملة كيميائية :

تذكير:

نعتبر التحول الكيميائي المنمذج بالمعادلة التالية : $a\,A(aq) + b\,B(aq) = c\,C(aq) + d\,D(aq)$

نعرف لهذا التحول كسر التفاعل بالعلاقة : $Q_r = \dfrac{[C]^c.[D]^d}{[A]^a.[B]^b}$

ثابت التوازن K يوافق القيمة النهائية لكسر التفاعل Q_{rf}.

أ- تعريف التطور التلقائي :

كل جملة كيميائية تتطور تلقائيا نحو حالة توازن بحيث خلال تطورها يتغير تدريجيا كسر التفاعل Q_r من قيمته الابتدائية Q_{ri} إلى قيمته النهائية Q_{rf} .

ب- التجربة :

الأدوات و المواد :

بياشر سعتها $100mL$.

ماصات سعتها $20\,mL$, 10 , 5 , 1 .

pH – متر و محاليل موقية .

محاليل لحمض الإيثانويك ، لإيثانوات الصوديوم ، لحمض الميثانويك ، لميثانوات الصوديوم متساوية التركيز $C = 10^{-1}\,mol/L$.

العمل :

حضر الأمزجة المدونة بالجدول وبعد الرج و تجانس المحاليل ، قم بقياس pH المحلول المزيج .

رقم المزيج	1	2	3
حجم محلول حمض الميثانويك $V_1\,(mL)$	10	1	10
حجم محلول ميثانوات الصوديوم $V_2\,(mL)$	10	10	10
حجم محلول حمض الإيثانويك $V_3\,(mL)$	10	10	10
حجم محلول إيثانوات الصوديوم $V_4\,(mL)$	10	1	1
pH المزيج	4,4	4	3,8

دون إعتبارللجهة التي يحدث فيها التحول نكتب معادلة التفاعل :

$$HCO_2H(aq) + CH_3CO_2^-(aq) = HCO_2^-(aq) + CH_3CO_2H(aq)$$

المرحلة الأولى :

لمعرفة جهة تطور الجملة ، علينا بمعرفة كيفية تطور تركيزي الشكل الحمضي والشكل الأساسي للثنائيتين الداخلتين في التفاعل ، لهذا نجري الحسابات التالية :

رقم المزيج	1	2	3
$\dfrac{[HCOO^-]_i}{[HCOOH]_i} =$	1	10	1
$\dfrac{[HCOO^-]_{eq}}{[HCOOH]_{eq}} =$	4	1,6	1
$\dfrac{[CH_3COO^-]_i}{[CH_3COOH]_i} =$	1	0,1	0,1
$\dfrac{[CH_3COO^-]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}} =$	0,4	0,16	0,1
جهة تطور الجملة	المباشر	العكسي	لا تتطور

1- أوجد كلا من العبارتين $\frac{\left[HCOO^-\right]_i}{\left[HCOOH\right]_i}$ و $\frac{\left[CH_3COO^-\right]_i}{\left[CH_3COOH\right]_i}$ بدلالة الحجوم المستعملة .

2- علما أن pKa الثنائيتين الداخلتين في التفاعل هما :

$HCOOH(aq)/HCOO^-(aq)$: $pKa1=3,8$

$CH_3COOH(aq)/CH_3COO^-(aq)$: $pKa2=4,8$

أوجد كلا من العبارتين $\frac{\left[HCOO^-\right]_{eq}}{\left[HCOOH\right]_{eq}}$ و $\frac{\left[CH_3COO^-\right]_{eq}}{\left[CH_3COOH\right]_{eq}}$ بدلالة pH المحلول المزيج و ال pKa .

3- بالمقارنة بين $\frac{\left[HCOO^-\right]_i}{\left[HCOOH\right]_i}$ و $\frac{\left[HCOO^-\right]_{eq}}{\left[HCOOH\right]_{eq}}$ ثم بين $\frac{\left[CH_3COO^-\right]_i}{\left[CH_3COOH\right]_i}$ و $\frac{\left[CH_3COO^-\right]_{eq}}{\left[CH_3COOH\right]_{eq}}$

إستنتج كيفية تطور الجملة .

الأجوبة :

1- نعتبر حجم المزيج $V=V_1+V_2+V_3+V_4$

$$\frac{\left[HCOO^-\right]_i}{\left[HCOOH\right]_i}=\frac{n_{HCOO^-}}{n_{HCOOH}}=\frac{\frac{C.V_2}{V}}{\frac{C.V_1}{V}}=\frac{V_2}{V_1}$$

$$\frac{\left[CH_3COO^-\right]_i}{\left[CH_3COOH\right]_i}=\frac{n_{CH_3COO^-}}{n_{CH_3COOH}}=\frac{\frac{C.V_4}{V}}{\frac{C.V_3}{V}}=\frac{V_4}{V_3}$$

2- لدينا $pH=pKa+\log\frac{\left[A^-\right]}{\left[HA\right]}$

$$\log\frac{\left[HCOO^-\right]_{eq}}{\left[HCOOH\right]_{eq}}=pH-pKa_1 \qquad \frac{\left[HCOO^-\right]_{eq}}{\left[HCOOH\right]_{eq}}=10^{\,pH-pKa1}$$

$$\log\frac{\left[CH_3COO^-\right]_{eq}}{\left[CH_3COOH\right]_{eq}}=pH-pKa_2 \qquad \frac{\left[CH_3COO^-\right]_{eq}}{\left[CH_3COOH\right]_{eq}}=10^{\,pH-pKa2}$$

-3

المزيج 1 :

أثناء تطور الجملة بين حالتها الإبتدائية وحالتها النهائية (حالة التوازن) :

1- النسبة $\frac{\left[HCOO^-\right]_i}{\left[HCOOH\right]_i}$ تزداد .

التفسير :

هذا يعني أن التركيز $\left[HCOO^-\right]_i$ يزداد والتركيز $\left[HCOOH\right]_i$ ينقص .

2- النسبة $\frac{\left[CH_3COO^-\right]_i}{\left[CH_3COOH\right]_i}$ تنقص .

التفسير :

فهذا يعني أن التركيز $\left[CH_3COO^-\right]_i$ ينقص و التركيز $\left[CH_3COOH\right]_i$ يزداد .

فالمتفاعلان هما : $HCOOH$ و CH_3COO^- .

والناتجان هما : $HCOO^-$ و CH_3COOH .

النتيجة :

الجملة تتطور في الجهة المباشرة .

المزيج 2 :

النسبة $\frac{[HCOO^-]_i}{[HCOOH]_i}$ تنقص و النسبة $\frac{[CH_3COO^-]_i}{[CH_3COOH]_i}$ تزداد .

بنفس الطريقة نستنتج أن الجملة تتطور في الجهة العكسية .

المزيج 3 :

النسبة $\frac{[HCOO^-]_i}{[HCOOH]_i}$ ثابتة و النسبة $\frac{[CH_3COO^-]_i}{[CH_3COOH]_i}$ ثابتة .

الجملة لا تتطور .

المرحلة الثانية :

نريد أن نربط بين جهة تطور الجملة وقيمتي Q_{ri} و $Q_{rf}=K$. لهذا نملأ الجدول التالي :

رقم المزيج	1	2	3
Q_{ri}	1	100	10
$Q_{req}=K$	10	10	10
جهة تطور الجملة	المباشر	العكسي	لا تتطور

1- أوجد عبارة كسرالتفاعل الأبتدائي Q_{ri} بدلالة V_1 , V_2 , V_3 , V_4 . ثم أحسب قيمتة لكل مزيج .

2- أوجد قيمة $Q_{rf}=K$ للتفاعل المقترح .

3- قارن بين Q_{ri} و $Q_{rf}=K$. ماذا تستنتج فيما يخص جهة تطور الجملة ؟

الأجوبة :

1- عبارة Q_{ri} :

$$Q_{ri}=\frac{[HCOO^-]_i.[CH_3COOH]_i}{[HCOOH]_i.[CH_3COO^-]_i}=\frac{V_2.V_3}{V_1.V_4}$$

2- قيمة $Q_{req}=K$

$$Q_{req}=\frac{[HCOO^-]_{eq}.[CH_3COOH]_{eq}}{[HCOOH]_{eq}.[CH_3COO^-]_{eq}}=\frac{[HCOO^-]_{eq}.[H_3O^+]_{eq}}{[HCOOH]_{eq}}.\frac{[CH_3COOH]_{eq}}{[CH_3COO^-]_{eq}.[H_3O^+]_{eq}}$$

$$=\frac{Ka_1}{Ka_2}=10^{\,pKa_1-pKa_2}=10^{\,3,8+3.4}=10$$

-3

الاستنتاج :

إذا كان $Q_{ri} < K$ فإن الجملة تتطور في الجهة المباشرة .

إذا كان $Q_{ri} > K$ فإن الجملة تتطور في الجهة العكسية .

إذا كان $Q_{ri} = K$ فإن الجملة لا تتطور .

2- تحول الأسترة وتحول إماهة الاستر:

أ- تعريف وتسمية :

الإستر مركب عضوي أكسجيني صيغته العامة R-COO-R' . بحيث R- هو ذرة هيدروجين أو جذر ألكيلي

و R'- جذر ألكيلي .

$-C(=O)-O-$

يتميز الإستر بالمجموعة الوظيفية :

تسمية الأستر :

العائلة	الكحول	الحمض	الأستر
الاسم	Méthanol (ميثانول)	Propanoïque (حمض البروبانويك)	propanoate de méthyle بروبانوات الميثيل
الصيغة	CH_3-OH	CH_3-CH_2-CO-OH	CH_3-CH_2-CO-O-CH_3

مثال :

$CH_3-CH_2-C(=O)-O-CH_3$ بروبانوات الميثيل

ب- الأسترة وإماهة الأستر :

نحصل على إستر بتفاعل حمض كربوكسيلي مع كحول حسب المعادلة :

$R-C(=O)-OH$ + $R'-O-H$ = $R-C(=O)-O-R'$ + $H-O-H$

حمض كربوكسيلي — كحول — إستر — ماء

إماهة الإستر هو التفاعل العكسي لتفاعل الأسترة :

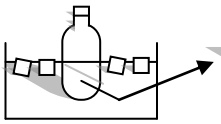
:

$R-C(=O)-O-R'$ + H_2O = $R-C(=O)-OH$ + $R'-OH$

حـ- الدراسة التجريبية لتحولي الأسترة وإماهة الإستر :

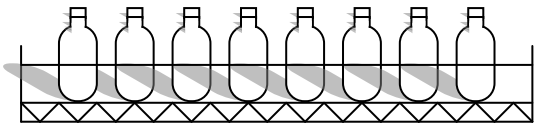
التجربة الأولى :

نحضر مزيجا متساوي المولات يتألف من 0,1mol من حمض الخل (حمض الإيثانويك) و 0,1mol من الايثانول .

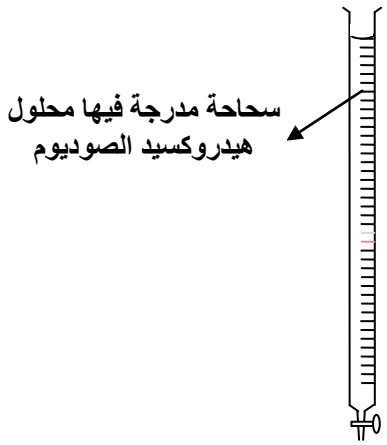


1 mol. حمض الإيثاتويك
1 mol إيثانول

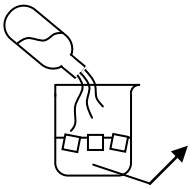
نوزع هذا المزيج بالتساوي على مجموعة أنابيب اختبار ثم نضعها في حمام مائي درجة حرارته 100°C.



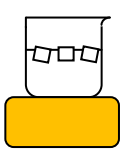
عند لحظة t نأخذ أحد الأنابيب . نفرغ محتواه في مزيج من الماء والجليد . ثم نعاير الحمض المتبقي فيه بواسطة بمحلول أساسي (مثل الصود) في وجود الفينول فثالين .



سحاحة مدرجة فيها محلول هيدروكسيد الصوديوم



ماء
+ جليد
+ كاشف ملون



نسجل نتائج المعايرة في الجدول التالي :

t (h)	0	5	10	20	40	100	150	200	250
n_a(mmol)	100	75	64	52	44	36	35	34	33
n_e(mmol)									

حيث n_a هي كمية الحمض المتبقية .
و n_e هي كمية الإستر المتشكلة .

الأسئلة :

1- أكتب المعادلة المنمذجة للتحول الكيميائي الحادث .
2- أوجد العلاقة بين n_a و n_e ثم أتمم الجدول .
3- أرسم البيان $n_e = f(t)$. إستنتج خاصيتين من خصائص تحول الأسترة .
4- أعط حصيلة المادة (التركيب النهائي للمزيج) .

الأجوبة :

1- معادلة االمنمذجة للتحول الكيميائي :

$$CH_3-COOH + C_2H_5OH = CH_3-COOC_2H_5 + H_2O$$

2- العلاقة بين كميني المادتين :

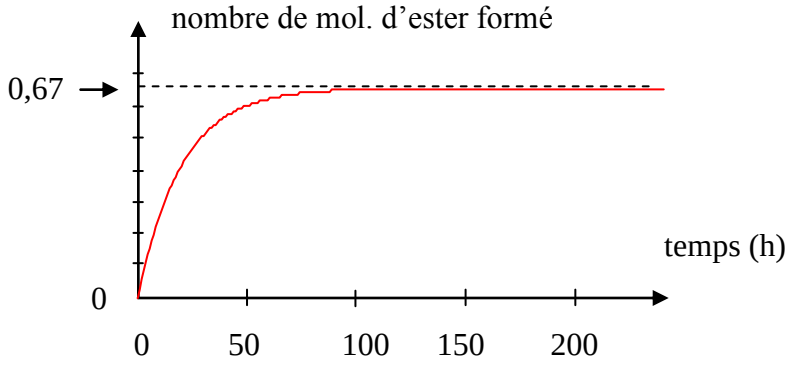
من جدول التقدم .

المعادلة الكيميائية		CH_3-COOH + C_2H_5OH = $CH_3-COOC_2H_5$ + H_2O			
الحالة	التقدم	كميات المادة			
الإبتدائية	$x=0$	$n_a(0)$	$n_{al}(0)$	0	0
الإنتقالية	$x(t)$	$n_a(0)-x(t)$	$n_{al}(0)-x(t)$	$x(t)$	$x(t)$
النهائية	x_f	$n_a(0)-x_f$	$n_{al}(0)-x_f$	x_f	x_f

$$n_e(t)=x(t)\ ,\ n_a(t)=n_a(0)-x(t) \quad \rightarrow \quad n_e(t)=n_a(0)-n_a(t)$$

3- رسم البيان :

t (h)	0	5	10	20	40	100	150	200	250
n_a(mmol)	100	75	64	52	44	36	35	34	33
n_e(mmol)	0	25	36	48	56	64	65	66	67



من البيان نستنتج أن الأسترة تحول بطيء ومحدود(يستحيل الحصول على 0,1mol من الإستر) .

4- حصيلة المادة :

الماء	الإستر	الكحول	الحمض	النوع الكيميائي
67	67	33	33	كمية المادة (mmol)

التجربة الثانية :

نحضر مزيجا متساوي المولات يتألف من 0,1mol من إيثانوات الإيثيل و 0,1mol من الماء .
نوزع هذا المزيج بالتساوي على مجموعة أنابيب اختبار ثم نضعها في حمام مائي درجة حرارته 100°C.
عند لحظة t نأخذ أحد الأنابيب . نفرغ محتواه في مزيج من الماء والجليد . ثم نعاير الحمض الناتج فيه بواسطة بمحلول أساسي (مثل الصود) .
نسجل نتائج المعايرة في الجدول التالي :

t (h)	0	5	10	20	60	100	150	200	250
n_a(mmol)	0	10	16	22	28	30	32	33	33
n_e(mmol)									

الأسئلة :

1- أكتب المعادلة المنمذجة للتحول الكيميائي الحادث .

2- أوجد العلاقة بين n_a و n_e ثم أتمم الجدول .

3- أرسم البيان $n_e = f(t)$. إستنتج خاصيتين من خصائص تحول إماهة الإستر.

4- أعط حصيلة المادة (التركيب النهائي للمزيج).

الأجوبة :

1- المعادلة المنمذجة للتحول :

$$CH_3-COOC_2H_5 + H_2O = CH_3-COOH + C_2H_5OH$$

2- العلاقة بين كميتي المادتين :

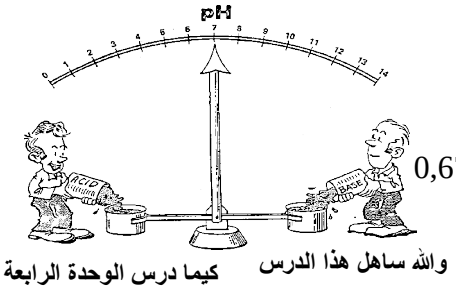
من جدول التقدم .

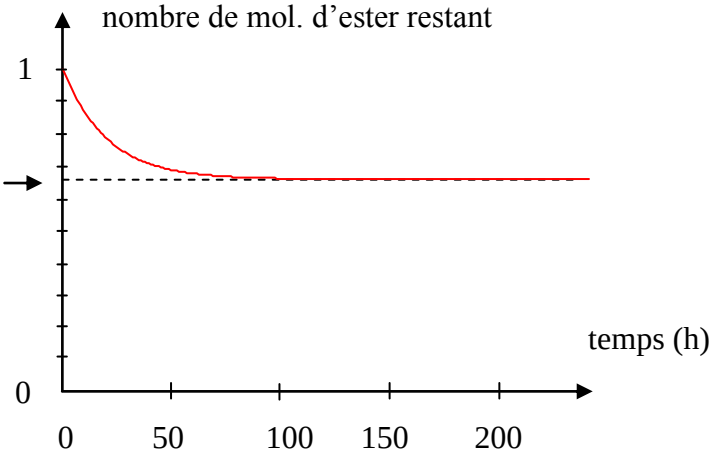
المعادلة الكيميائية		$CH_3-COOC_2H_5$	$+H_2O$	$=$ CH_3-COOH	$+$ C_2H_5OH
الحالة	التقدم	كميات المادة			
الإبتدائية	$x=0$	$n_e(0)$	$n_{eau}(0)$	0	0
الإنتقالية	$x(t)$	$n_e(0)-x(t)$	$n_{eau}(0)-x(t)$	$x(t)$	$x(t)$
النهائية	x_f	$n_e(0)-x_f$	$n_{eau}(0)-x_f$	x_f	x_f

$$n_a(t)=x(t)\ ,\ n_e(t)=n_e(0)-x(t) \quad \rightarrow \quad n_e(t)=n_e(0)-n_a(t)$$

3- رسم البيان :

t (h)	0	5	10	20	60	100	150	200	250
n_a(mmol)	0	10	16	22	28	30	32	33	33
n_e(mmol)	100	90	84	78	72	70	68	67	67





من البيان نستنتج أن إماهة الإستر تحول بطيء ومحدود اكثر من تحول الاسترة .

4- حصيلة المادة :

الكحول	الحمض	الماء	الإستر	النوع الكيميائي
33	33	67	67	كمية المادة (mmol)

د- التوازن الكيميائي أسترة – إماهة الإستر :

في حالة مزيج متساوي المولات لتفاعل الإيثانول مع حمض الإيثانويك أو تفاعل إيثانوات الإيثيل مع الماء .

يكون التركيب النهائي للمزيج متساوي .

يتطور تحول الأسترة وتحول إماهة الإستر نحو نفس حالة التوازن . فتحول الأسترة هو التفاعل العكسي لتحول إماهة الإستر والعكس صحيح .

ثابت التوازن K_1 لتحول الأسترة .

$$K_1 = \frac{[ester]_{éq}.[eau]_{éq}}{[acide]_{éq}.[alcool]_{éq}} = \frac{n_e(éq).n_{eau}(éq)}{n_a(éq).n_{al}(éq)} = 4$$

ثابت التوازن K_2 لتحول إماهة الإستر

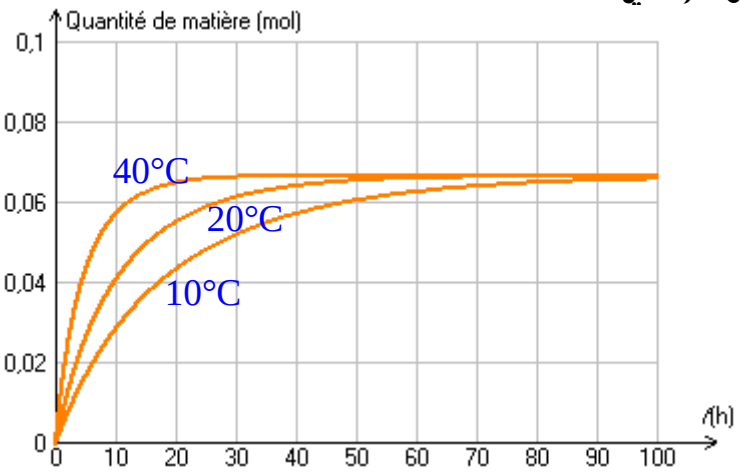
$$K_2 = \frac{[acide]_{éq}.[alcool]_{éq}}{[ester]_{éq}.[eau]_{éq}} = \frac{n_a(éq).n_{al}(éq)}{n_e(éq).n_{eau}(éq)} = \frac{1}{4}$$

3- مراقبة تحول الأسترة :

أ- مراقبة السرعة :

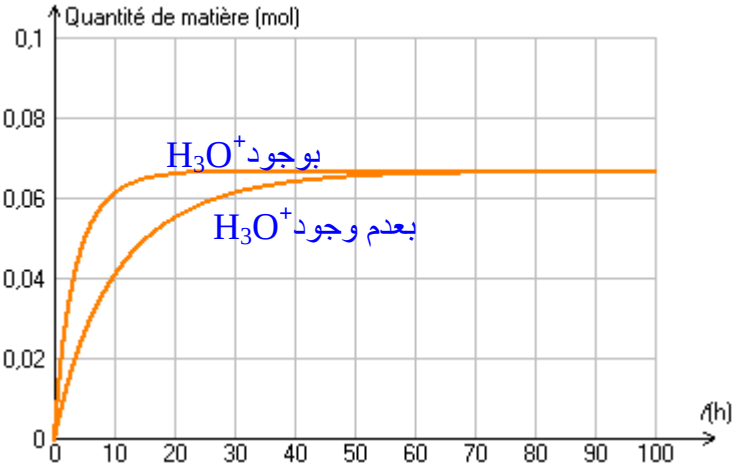
تأثير درجة الحرارة :

التحول لا حراري فثابت توازنه K مستقل عن درجة الحرارة .
إن رفع درجة الحرارة لا يؤثر على نسبة التقدم النهائي . غيرأنه يسرع تحول الأسترة فتبلغ الجملة الكيميائية حالة التوازن في مدة أقصر دون أن يتغير تركيب المزيج عند التوازن .
درجة الحرارة عامل حركي .



تأثير الوسيط

الوسيط يسرع التحولين المباشروالعكسي بنفس الطريقة . فهو لا يغير حالة التوازن ومنه النسبة النهائية لتقدم التفاعل لا تتغير . لكن يسمح بالوصول إلى حالة التوازن في مدة أقصر .



ملاحظة :

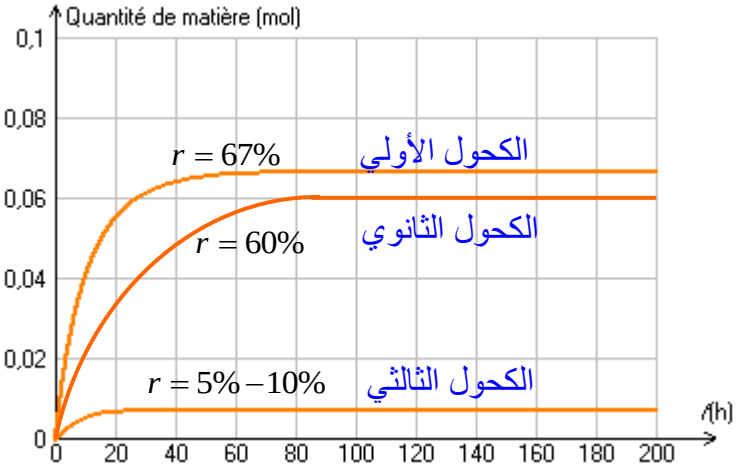
نستخدم قطرات من حمض المبريت لتوفير أيونات الأكسونيوم اللازمة لتسريع تحول الأسترة .
نستعمل شوارد الأكسونيوم H_3O^+ لتسريع تفاعل الأسترة و تفاعل إماهة الإستر بحيث تصبح سرعة التحول 1200 مرة أكبر من السرعة بدون وسيط .

ب- مراقبة المردود (مراقبة التقدم النهائي) :

تأثير طبيعة المتفاعلات :

ثابت التوازن مرتبط بطبيعة الأنواع المتفاعلة . فالتوازن أسترة - إماهة الإستر . يرتبط قليلا بطبيعة الحمض وكثيرا بصنف الكحول المستخدم .

فمن أجل مزيج متساوي المولات . مردود الأسترة $r=\tau_f$ يساوي 67% من أجل كحول أولي . 60% من أجل كحول ثانوي . من 5% إلى 10% من أجل كحول ثالثي .
تتغير النسبة النهائية لتقدم التحول أي امردوده بتغير صنف الكحول .



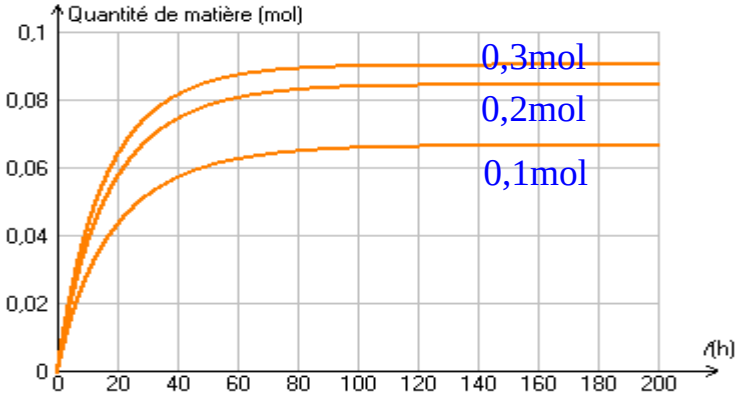
تأثير مزيج إبتدائي غير متساوي المولات :

فكلما كانت كمية مادة أحد المتفاعلات بزيادة . كلما كانت قيم Q_r الأولى ضعيفة . ما يجعل الجملة الكيميائية تتطور في الجهة المباشرة وتزداد بذلك قيمة التقدم النهائي x_f .

إن نسبة التقدم النهائي $\left(x_{\max}=n_{\lim i\tan t}\right)$. $\tau=\dfrac{x_f}{x_{\max}}$

و قيم المردود في أية لحظة $\left(n_{ester\max}=x_{\max}\ ,n_{ester\,obtenu}\le\ x_f\right)$. $r=\dfrac{n_{ester\,obtenu}}{n_{ester\max}}$

تزداد قيمهم كلما كان أحد المتفاعلين بزيادة .



كمية مادة الحمض الإبتدائية 0,1mol
وكمية مادة الكحول الإبتدائية متغيرة

تأثير نزع أحد النواتج :

عندما ننزع أحد المتفاعلين (الماء أو الإستر) إثر تشكله . يبقى كسر التفاعل Q_r دوما أقل من ثابت التوازن K . تستمر الجملة بذلك في التطور في الجهة المباشرة حتى الإستهلاك الكلي للمتفاعلات . فيزداد المردود .

مثال : في حالة تحضير ميثانوات الايثيل (درجة غليانه 54^0C) . يمكن بسهولة نزع هذا الأخير من الوسط التفاعلي بالتقطير ثم التكثيف(لأن درجة غليان حمض الميثانويك 101^0C و الإيثانول $79^0\ C$) . و بذلك يتم منع اماهة الإستر. و رفع قيمة المردود الى ما يقارب 100%.

كما يمكن اضافة محلول الصودا للوسط التفاعلي للحصول على الصابون :

$$RCOOR' + (Na^+ , HO^-) = R'OH + (RCOO^-, Na^+)$$

تأثيراستعمال كلور الألكانويل(كلور الأسيل) بدل الحمض االكربوكسيلي :

تعريف :

كلورالأسيل مركب عضوي صيغته العامة $R\,COCl$ يسمى كلور الالكانويل .

مثال1 :كلور الايثانويل CH_3COCl
مثال2: ميثيل-2-كلور بروبانويل CH_3CHCH_3COCl

تجربة :

نضيف تدريجيا بواسطة سحاحة(7,85 g(0,1 mol **من كلور الايثانويل الى بيشر يحتوي على** (4,6 g (0,1 mol **من الايثانول .**

بعد انتهاء التفاعل الذي يدوم بضعة ثوان يسكب محتوى البيشرفي كأس به ماء بارد .

الملاحظة:

يطفو مركب عضوي ذو رائحة فاكهة (إستر) كتلته 8,8 g **و تحمر ورقة** pH **مقربة من فوهة البيشر.**

التفسير :

$$CH_3COCl + C_2H_5OH = HCl + CH_3COOC_2H_5$$

ايثانوات الايثيل

$$r = \frac{n_{ester}}{n_{max}} = 1$$

4- أهمية الاسترات في الحياة اليومية :

الأسترات هي مواد سائلة . طيارة . لها رائحة الفواكه و لا تنحل في الماء (أو تنحل بكمية قليلة) .

الهدف الصناعي هو تحضيربعض الكحولات وأيونات الكربوكسيلات والتي تعطي أحماض عضوية عن طريق التحميض .

$$RCOOR' + (Na^+ , HO^-) = R'OH + (RCOO^-, Na^+)$$