II- تمارين الكتاب المدرسي - الجزء الأول

التمرين 16

1- معادلة التفاعل : $H-COOH + CH_3-CH_2-CH_2-OH = H-COO-C_3H_7 + H_2O$

الأستر الناتج هو **ميثانوات البروبيل**

2 - خصائص التفاعل : لا حراري - بطيء في البرودة - غير تام (محدود)

3 - هذا التفاعل محدود بسبب التفاعل العكسي بين الأستر والماء والذي يؤدي إلى توازن كيميائي .

4 – يمكن تحسين المردود بالطرق الثلاث :

- الإكثار من كمية مادة أحد المتفاعلين (الحمض أو الكحول)
- سحب أحد النواتج (الماء أو الأستر) خلال التفاعل .
- وإذا أردنا أن نؤستر الكحول تماما نستبدل الحمض الكربوكسيلي بأحد مشتقاته (كلور الميثانويل)

التمرين 17

الصيغ نصف المفصلة الممكنة لهذا الأستر :

$H-COO-CH_2-CH_2-CH_3$: الحمض : حمض الميثانويك ، الكحول : البروبان – 1 – أول

$H-COO-CH-(CH_3)_2$: الحمض : حمض الميثانويك ، الكحول : البروبان – 2 – أول

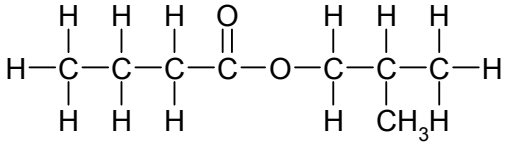
$CH_3-COO-C_2H_5$: الحمض : حمض الإيثانويك ، الكحول : الإيثانول

$CH_3-CH_2-COO-CH_3$: الحمض : حمض البروبانويك ، الكحول : الميثانول

التمرين 18

نقول البوتانوات أو البيوتانوات

بوتانوات 2 – مثيل بروبيل هو :



1 - معادلة التفاعل :

$C_3H_7-COO-CH_2-CH(CH_3)-CH_3 + H_2O = C_3H_7-COOH + CH_3-CH(CH_3)-CH_2-OH$

2 - الحمض الناتج : حمض البوتانويك

الكحول الناتج : 2 – ميثيل بروبان – 1 - أول

3 – يمكن استعمال شوارد الهيدرونيوم (إضافة قطرات من حمض الكبريت مثلا) لتسريع التفاعل ، وهذا لا يؤثر على المردود ، أي على نسبة التقدّم النهائي ، بل يؤدي للوصول لها في أسرع وقت .

4 – نستعمل الماء بزيادة لتحسين مردود الإماهة .

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM
www.guezouri.org

التمرين 19

البيانات المعطاة في التمرين لا توافق المعطيـات !

كل التفاعلات مردودها 0,67 ما عدا التفاعل في التجربة e .

تصحيح البيانات حسب الجدول :

التجربة	a	b	c	d	e
$n_1(mol)$	1	1	1	1	1
$n_2(mol)$	1	1	1	1	0,5
$\theta(°C)$	50	50	80	20	80
$(2H_3O^+ , SO_4^{2-})$	0	2	2	0	2

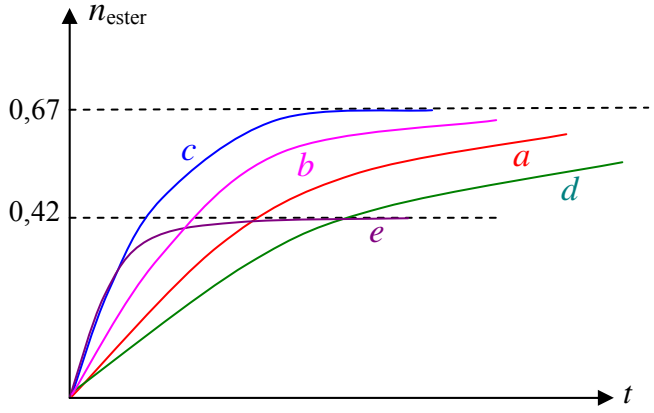
حساب المردود في التجربة e :

$\frac{x_f^2}{(1-x_f)^2(0,5-x_f)^2} = 4$ ، وهذا يؤدّي للمعادلة من الدرجة الثانية :

$3x^2 - 6x + 2 = 0$ ، حلا هذه المعادلة هما : $x_f = 0,42$ و $x_f = 0,84$ ونرفض $x = 0,84$ لأنه أكبر من $x_f = 0,5$.

بعد تصحيح البيانات نرفق كل بيان بالتجربة الموافقة له :

التعليل : درجة الحرارة وشوارد H_3O^+ يسرّعان التفاعل بدون التأثير على المردود .



التمرين 20

الكحول	الصنف	الحمض	$n_{0acide}(mol)$	$n_{Al}(mol)$	الوسيط	المزيج	$n_{acide}(mol)$
$C_3H_7_OH$	أولي	CH_3-COOH	2	2	نعم	A	**0,66**
$CH_3-CHOH-CH_3$	ثانوي	CH_3-COOH	2	2	نعم	B	**0,8**
$C_3H_7_OH$	أولي	CH_3-COOH	2	1	نعم	C	**1,16**
$C_3H_7_OH$	أولي	CH_3-COOH	2	4	نعم	D	**0,31**
$C_3H_7_OH$	أولي	CH_3-COOH	1	2	نعم	E	**0,16**
$CH_3-CHOH-CH_3$	ثانوي	CH_3-COOH	2	2	لا	F	**0,8**

المزيج A : الكحول أولي والمزيج متساوي المولات ، إذن $x_f = 2 \times 0,67 = 1,34\,mol$ ، وبالتالي : $n_{acide} = 2 - 1,34 = 0,66\,mol$

المزيج B : الكحول ثـانوي والمزيج متساوي المولات ، إذن $x_f = 2 \times 0,60 = 1,2\,mol$ ، وبالتالي :

$n_{acide} = 2 - 1,2 = 0,80\,mol$

المزيج C : الكحول أولي (المزيج غير متساوي المولات) ، $K = 4$.

تنبيه : $K = 4$ سواء كان المزيج متساوي المولات أو غير متسـاوي المولات .

نحسب التقدم عند التوازن : $\frac{x_f^2}{(1-x_f)^2(2-x_f)^2} = 4$ ونجد $x_f = 0,84\,mol$ ، وبالتالي $n_{acide} = 2 - 0,84 = 1,16\,mol$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM
www.elezouri.org

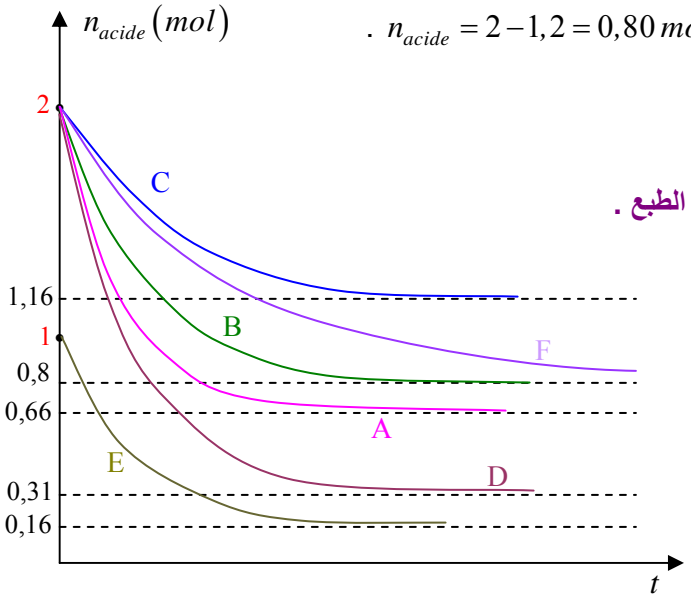
المزيج D : الكحول أولي (المزيج غير متساوي المولات) ، $\frac{x_f^2}{(2-x_f)^2(4-x_f)^2}=4$ ، وبحل المعادلة نجد : $x_f=1,69\,mol$

، وبالتالي : $n_{acide}=2-1,69=0,31\,mol$

المزيج E : نفس نتائج المزيج C ، حيث $x_f=0,84\,mol$ أما $n_{acide}=1-0,84=0,16\,mol$.

المزيج F : نفس نتائج المزيج B ، حيث $x_f=1,2\,mol$ ، أما $n_{acide}=2-1,2=0,80\,mol$.

جمعنا هذه النتائج في الجدول أعلاه باللون الأحمر .



البيانات المرسومة في الكتاب كلها مسحوبة نحو الأسفل بسبب خطأ في الطبع .

ولهذا نعيد رسمها بشكل صحيح .

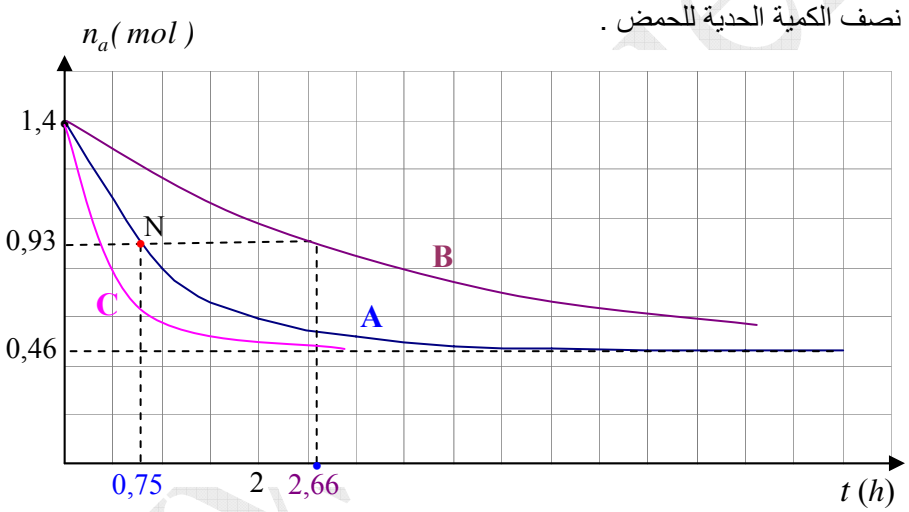
نلاحظ أنه فقط في التجربة F يكون التفاعل أبطأ

(عدم وجود شوارد H_3O^+)

التمرين 21

1 – رسم البيان (البيان A)

2 – زمن نصف التفاعل هو المدة اللازمة لكي تتفاعل نصف الكمية الحدية للحمض .



الكمية الحدية هي $n=1,4-0,46=0,94\,mol$

نصف هذه الكمية هو $0,47\,mol$

وبالتالي يكون ترتيب النقطة N هو :

$n = 0,46 + 0,47 = 0,93$ mol

زمن نصف التفاعل هو إذن $t_{1/2}=0,75h$

3 – من أجل درجة الحرارة $\theta_2 = 180°C$

يكون التفاعل أبطأ لكنه يؤول للقيمة الحدية 0,46 (البيان B) .

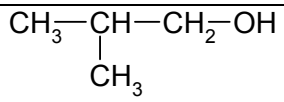
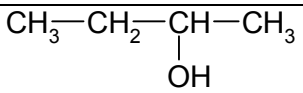
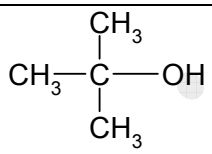
4 - من أجل درجة الحرارة $\theta_1 = 200°C$ ، وبإضافة قطرات من حمض الكبريت (وجود شوارد H_3O^+) يكون التفاعل أسرع (البيان C)

www.dzpen.com

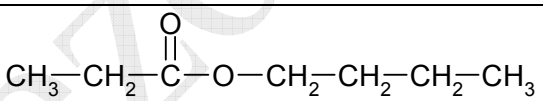
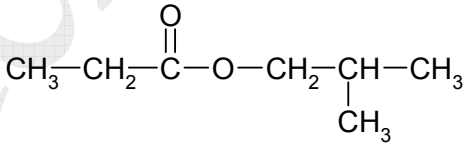
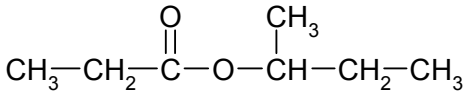
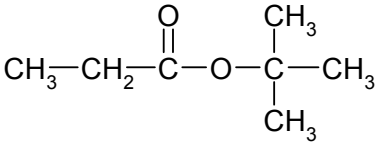
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

التمرين 22

1 – صيغ الكحولات وأسماءها وأصنافها :

رقم الكحول	الصيغة نصف المفصّلة للكحول	اسم الكحـول	صنف الكحـول
A	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	بوتـان – 1 - أول	أولي
B		2 – ميثيل بروبان – 1 - أول	أولي
C		بوتـان- 2 - أول	ثـانوي
D		2 – ميثيل بروبـان – 2 - أول	ثـالثي

2 – صيغ الأسترات الناتجة عن تفاعل الكحولات السابقة مع حمض الإيثانويك :

الصيغة نصف المفصّلة للأستر	اسـم الأستر
	بروبانوات البوتيل
	بروبانوات 2 – ميثيل بروبيل
	بروبانوات 1 – ميثيل بروبيل
	بروبانوات 1 ، 1 – ميثيل إيثيل

3 - الصيغة المجملة للأستر هي $C_7H_{14}O_2$ ، وكتلته الجزيئية المولية $M = 130\ g\ .\ mol^{-1}$.

الكتلة الناتجة من الأستر عند التوازن $m = M \times n$

- بالنسبة للكحولين A و B (أوليان) : $n_{ester} = 0,3 \times 0,67 = 0,201\ mol$ ، وبالتالي كتلة الأستر $m = 130 \times 0,201 = 26\ g$
- بالنسبة للكحول C (ثانوي) : $n_{ester} = 0,3 \times 0,60 = 0,18\ mol$ ، وبالتالي كتلة الأستر $m = 130 \times 0,18 = 23,4\ g$
- بالنسبة للكحول D (ثالثي) : نعتبر المردود 10%

$n_{ester} = 0,3 \times 0,10 = 0,03\ mol$ ، وبالتالي كتلة الأستر $m = 130 \times 0,03 = 3,9\ g$

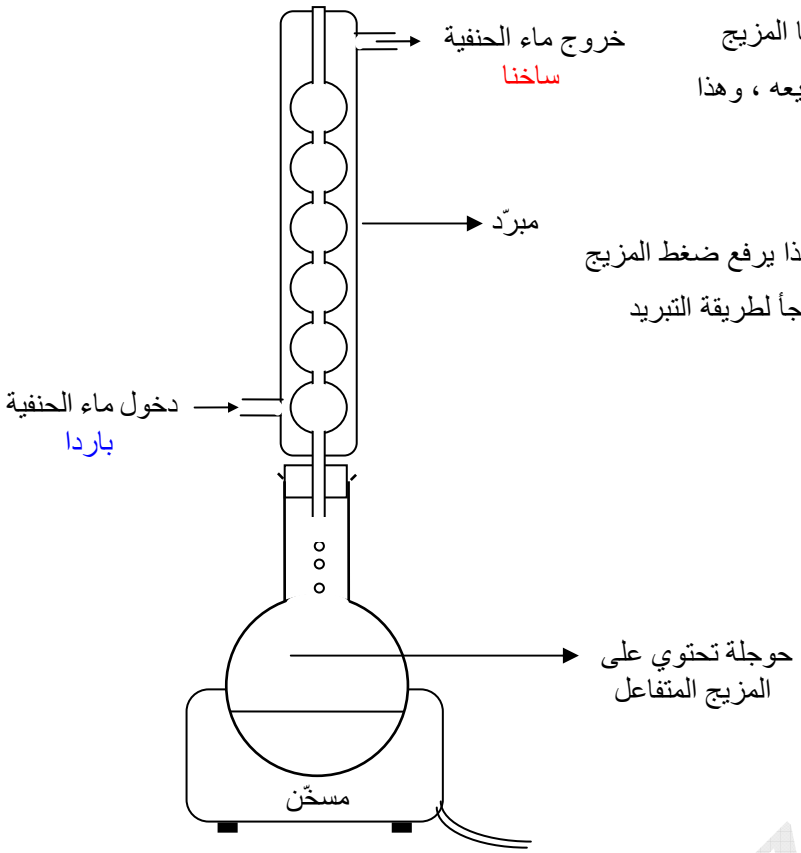
www.suezoun.org

4 – **التقطير المرتد** :

يعتمد التقطير المرتد على تكثيف أبخرة المتفاعلات عند مغادرتها المزيج التفاعلي وإرجاعها للحوجلة ، لأننا نسخّن المزيج من أجل تسريعه ، وهذا يؤدّي أحيانا على تجاوز درجة غليان بعض المتفاعلات .

ملاحظة :

يمكن أن نغطي الحوجلة ونمنع المتفاعلات من مغادرتها ، لكن هذا يرفع ضغط المزيج التفاعلي ، ونحن نريد أن يجري التفاعل في ضغط ثابت ، إذن نلجأ لطريقة التبريد المرتد التي يبقى فيها الضغط ثـابتا .



التمرين 23

لما نسخن الأستر مع محلول حمض الكبريت يتفاعل الأستر مع الماء الذي حللنا فيه حمض الكبريت (محلول مائي) أما حمض الكبريت يدخل بالشوارد H_3O^+ لكي يسرع التفاعل فقط ، إذن التفاعل هو تفاعل إمـاهة .

في نهـاية التفاعل نعاير الحمض بواسطة هيدروكسيد الصوديوم (الحمض الذي نعايره هو الحمض الكربوكسيلي الناتج عن إماهة الأستر مع حمض الكبريت كله ، لأن هذا الأخير لم يتفاعل ، قام بدور وسيط فقط)

1 – حجم المحلول الأسـاسي اللازم لمعايرة حمض الكبريت :

نعلم أن حمض الكبريت يتحلل في الماء حسب المعادلة : $H_2SO_4 + 2\,H_2O = 2\,H_3O^+ + SO_4^{2-}$

وبالتالي : $\left[H_3O^+\right] = 2C$

$$V'_{BE} = \frac{\left[H_3O^+\right]\times V}{C_B} = \frac{2C\times V}{C_B} = \frac{2\times 9}{4} = 4,5\,mL$$

2 - الحجم اللازم لمعـايرة الحمض الكربوكسيلي الناتج عن الإمـاهة هو $V_B = 13,9 - 4,5 = 9,4\,mL$

كمية مادة الحمض الكربوكسيلي هي $n'_{acide} = C_B V_{BE} = 4\times 9,4\times 10^{-3} = 3,76\times 10^{-2}\,mol$

3 – كتلة الأستر التي حدثت لها إماهة هي : $m = 5,8\times\frac{75,4}{100} = 4,37\,g$ ، وتوافق كمية مادة قدرها $n_{ester} = \frac{4,37}{M}$ ، حيث M هي الكتلة الجزيئية المولية للأسـتر .

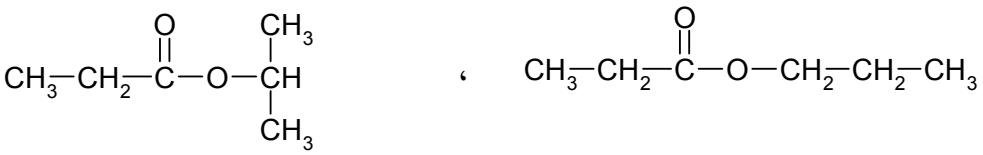
هذه الكمية هي نفسها كمية مادة الحمض الكربوكسيلي الناتج ، أي $\frac{4,37}{M} = 3,76\times 10^{-2}$ ، ومنه $M = 116\,g.mol^{-1}$

نعلم أن الصيغة العامة للأسترات هي $C_nH_{2n}O_2$ ، وبالتالي $14n + 32 = 116$ ، ومنه $n = 6$

الصيغة المجملة للأسـتر هي $C_6H_{12}O_2$

www.quezoun.org

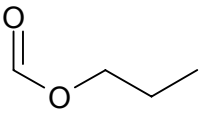
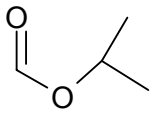
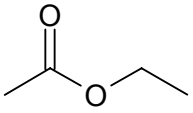
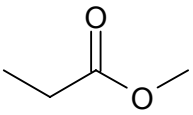
بما أن في الحمض والكحول نفس عدد ذرات الكربون ، إذن الصيغ نصف المفصّلة الممكنة للأستر هي :



التمرين 24

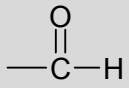
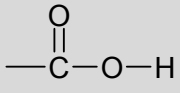
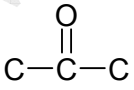
1 – الصيغة المجملة للأستر : $14n+32=88$ ، ومنه $n=4$ ، الصيغة المجملة هي إذن $C_4H_8O_2$

الصيغ نصف المفصلة :

الصيغة نصف المفصّلة للأستر	الكتابة الطوبولوجية
$H-COO-CH_2-CH_2-CH_3$	
$H-COO-CH-(CH_3)_2$	
$CH_3-COO-C_2H_5$	
$CH_3-CH_2-COO-CH_3$	

2 - **تذكير ببعض المعلومات من برنامج السنة الثانية** :

الأكسدة المقتصدة للكحولات : هي الأكسدة التي تتغير فيها الوظيفة من كحولية إلى ألدهيدية أو حمضية أو سيتونية بدون تغيير السلسلة الفحمية للكحـول . نستعمل عادة المؤكسدين القويين : برمنغنات البوتاسيوم وثنائي كرومات البوتاسيوم .

صنف الكحـول		المركب العضوي الناتج عن الأكسدة المقتصدة	الزمرة الوظيفية للمركب الناتج
أولي	كمية المؤكسد ناقصة	ألدهيد	
	كمية المؤكسد زائدة	حمض كربوكسيلي	
ثانوي	مهما كانت كمية المؤكسد	سيتـون	
ثـالثي		لا شيء (الكحول الثالثي لا يتأكسد أكسدة مقتصدة)	

3 - تفاعل الأستر مع الصود هو تفاعل تصبن وينتج عنه ملح وكحول . النوع الكيميـائي B هو كحول ثـانوي لأنه يتأكسد ويعطي سيتونا (كيتونا) .

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

معادلة التفاعل : $C_nH_{2n+1}-COO-C_{n'}H_{2n'+1} + (Na^+ , OH^-) = (C_nH_{2n+1}-COO^- , Na^+) + C_{n'}H_{2n'+1}-OH$

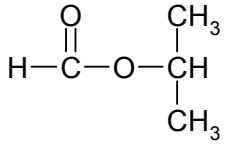
تفاعل التصبن هو تفاعل تـام ، وبالتالي :

$$\frac{88}{14n'+18}=\frac{4,4}{2,98}$$ ، ومنه $n'=3$

الصيغة نصف المفصّلة للكحول B هي : $CH_3-CHOH-CH_3$

4 - المقصود هو الصيغة الحقيقية للأستر E وليس لـ B .

عدد ذرات الكربون في جزيء الأستر هو 4 ، وعدد ذرات الكربون في جزيء الكحول هو 3 ، إذن عدد ذرات الكربون في الحمض هو 1 ، وبما أن الكحول ثانوي إذن الصيغة نصف المفصلة للأستر E هي



معادلة التصبّن :

$$H-COO-CH(CH_3)_2 + (Na^+ , OH^-) = (H-COO^- , Na^+) + CH_3-CHOH-CH_3$$

التمرين 25

1 - معادلة التفاعل :

$$CH_3-CH_2-CH_2-COO-C_2H_5 + H_2O = CH_3-CH_2-CH_2-COOH + C_2H_5-OH$$

2 – نعلم أن تفاعل الإماهة بطيء جدا في البرودة ، ولهذا عندما نريد معايرة الحمض النـاتج يجب تبريد المزيج حتى يتوقف التفاعل ونتمكن من معايرة الحمض الناتج .

3 – كمية مادة الحمض المعـايَر هي : $n_{acide}=C_BV_{BE}=2\times17,6\times10^{-3}=3,52\times10^{-2}\ mol$

هذه الكمية من الحمض موجودة في 10 mL من المزيج ، أما في المزيج (180 mL) يوجد :

$$n'_{acide}=3,52\times10^{-2}\times\frac{180}{10}=6,34\times10^{-1}\ mol$$

كمية مادة الأستر الباقية هي : $n_{ester}=1-6,34\times10^{-1}=3,66\times10^{-1}\ mol$

مردود الإمـاهة $\rho=\frac{x_f}{x_m}=\frac{0,634}{1}=0,634$

ملاحظة : يمكن حساب المردود بطريقة أخرى :

نعلم أن ثابت توازن هذا التفاعل هو $K=\frac{1}{4}$ ، وبالتالي $\frac{x_f^2}{(1-x_f)(5-x_f)}=\frac{1}{4}$ ، وبحل المعادلة نجد $x_f=0,63\ mol$.

وبالتالي $\rho=\frac{x_f}{x_m}=\frac{0,63}{1}=0,63$.

4 – إذا كان المزيج متكافئا في كمية المادة (مزيج متساوي المولات) يكون التقدّم النهـائي $x_f=0,33n_0$ ، حيث n_0 هي كمية المادة الابتدائية للأسـتر وكذلك الماء . وبالتالي المردود يكون $\rho=\frac{0,33n_0}{n_0}=0,33$

كلما كان الفرق أكبر بين كميتي مادة المتفاعلين يكون المردود أحسن .

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

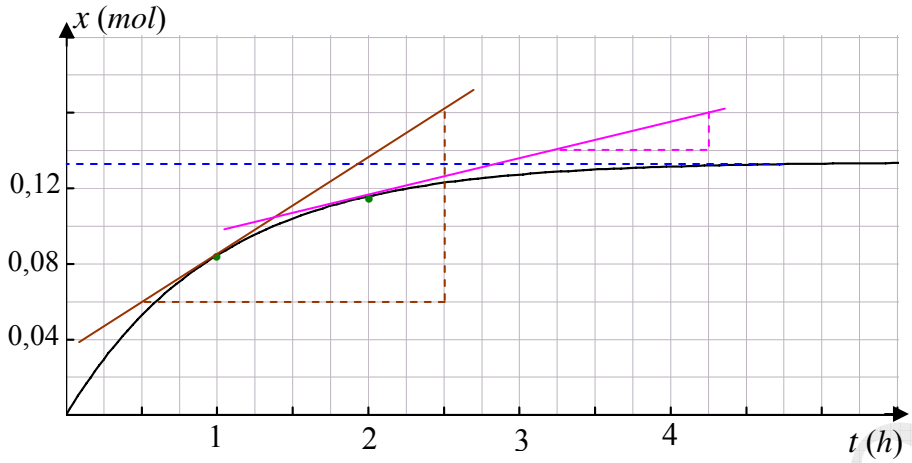
التمرين 26

1 – التركيبة موجودة في حل التمرين 22 (نفس التركيبة)

2 - معادلة التفاعل : $CH_3 - CH_2 - COOH + CH_3 - CH_2 - OH = CH_3 - CH_2 - COO - CH_3 - CH_2 + H_2O$

3 – نصحّح البيان حتى نتمكن من الإجـابة على السؤالين 3 و 4 .

سبب تصحيح البيان : هو أن البيان أصبح أفقيا من أجل قيمة لـ x_f (0,114 mol) ، وهذه القيمة أقل من القيمة الحقيقية التي توافق كحولا أوليا ، أي $x_f = 0,2 \times 0,67 = 0,134\,mol$



3 – نلاحظ أنه بعد 4 ساعات يصبح البيان أفقيا ، وهذا معناه أن المزيج قد وصل لحالة التوازن .

4 – التقدم النهائي :

من البيان : $x_f = 0,134\,mol$

ولدينا $x_m = 0,2\,mol$

نستنتج أن التفاعل غير تـام .

5 - سرعة التفاعل هي $v = \frac{dx}{dt}$

وتمثّل ميل المماس عند اللحظة t .

عند $t = 1\,h$: $v_1 = \frac{5 \times 0,02}{2} = 5 \times 10^{-2}\,mol.h^{-1}$

عند $t = 2\,h$: $v_2 = \frac{0,02}{1} = 2 \times 10^{-2}\,mol.h^{-1}$ ، وبنفس الطريقة نجد السرعة عند $t = 3\,h$ وتكون أصغر من v_2

نلاحظ أن السرعة تتناقص بمرور الزمن إلى أن تنعدم ظاهريا .

www.guezouri.org