

تفاعلات الأسترة و الحلمأة

Les réactions d'estérification & d'hydrolyse

الجزء الرابع :
 كيفية التحكم في تطور
 المجموعات الكيميائية
 الوحدة 9
 5 س / 7 س

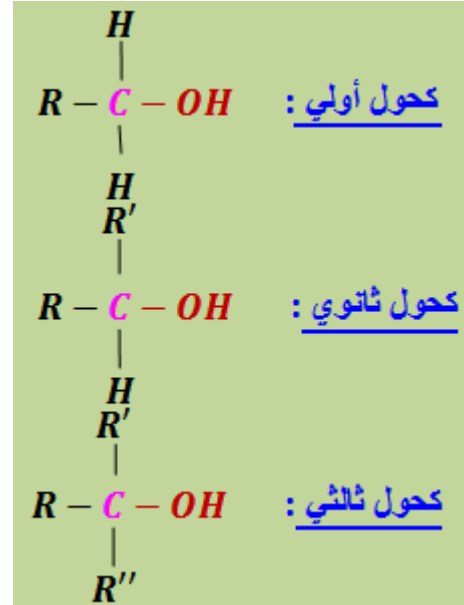
تُحضّر الإسترات بواسطة الكحولات والأحماض الكربوكسيلية التي تمت دراستهما في السنة الأولى .

1- الكحولات والأحماض الكربوكسيلية :

1-1- الكحولات :

الكحول مركب عضوي يحتوي على المجموعة المميزة **هيدروكسيل OH-** مرتبطة بمجموعة ألكيلية .
 الصيغة العامة للكحول هي $R - OH$ أو $C_nH_{2n+1} - OH$ مع $C_nH_{2n+1} \equiv R$ جذر ألكيلي .
 نميز بين ثلاثة أصناف من الكحولات :

الاسم الجذر الألكيلي الموافق	الصيغة الإجمالية للألكيل الموافق	اسم الألكان الخطي	الصيغة الإجمالية لألكان خطي
ميثيل	$CH_3 -$	ميثان	CH_4
إيثيل	$C_2H_5 -$	إيثان	C_2H_6
بروبيل	$C_3H_7 -$	بروبان	C_3H_8
بوتيل	$C_4H_9 -$	بوتان	C_4H_{10}
بنتيل	$C_5H_{11} -$	بنتان	C_5H_{12}
هكسيل	$C_6H_{13} -$	هكسان	C_6H_{14}
هبتيل	$C_7H_{15} -$	هبتان	C_7H_{16}
أوكتيل	$C_8H_{17} -$	أوكتان	C_8H_{18}
نونيل	$C_9H_{19} -$	نونان	C_9H_{20}
ديكيل	$C_{10}H_{21} -$	ديكان	$C_{10}H_{22}$



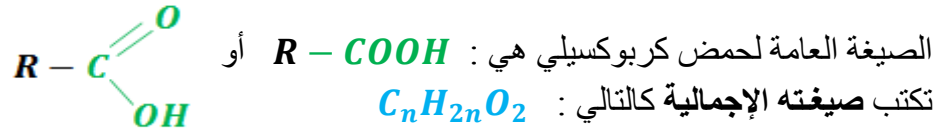
يشق اسم الكحول من اسم الألكان الموافق له مع إضافة اللاحقة " أول ol " إلى نهاية الاسم مسبقة برقم يدل على موضع الكربون الوظيفي في السلسلة الكربونية .

مثال :

صنفه	اسمه	الصيغة نصف المنشورة
كحول أولي	بروبان-1-أول	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH$
كحول ثانوي	بوتان-2-أول	$\begin{array}{c} 4 \\ CH_3 - CH_2 - CH - CH_3 \\ \\ OH \end{array}$
كحول ثانوي	3,3-ثنائي ميثيل بنتان-2-أول	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ 1 \\ CH_3 - CH - C - CH_2 - CH_3 \\ \quad \\ OH \quad CH_3 \end{array}$
كحول ثالثي	3-ميثيل بنتان-3-أول	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ 1 \\ CH_3 - CH_2 - C - CH_2 - CH_3 \\ \\ OH \end{array}$

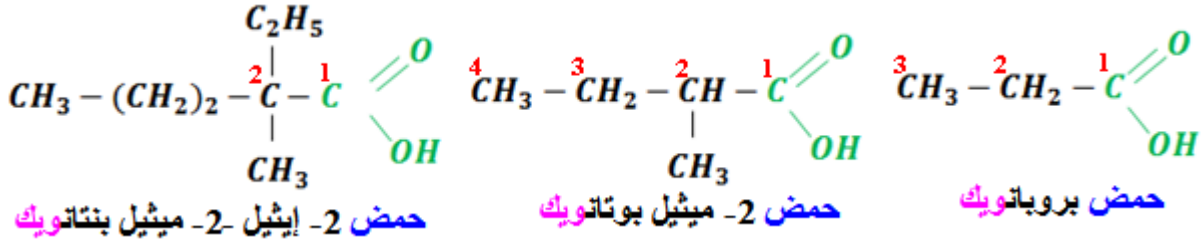
2-1- الأحماض الكربوكسيلية :

الحمض الكربوكسيلي مركب عضوي يحتوي على المجموعة المميزة **كربوكسيل** $-COOH$.

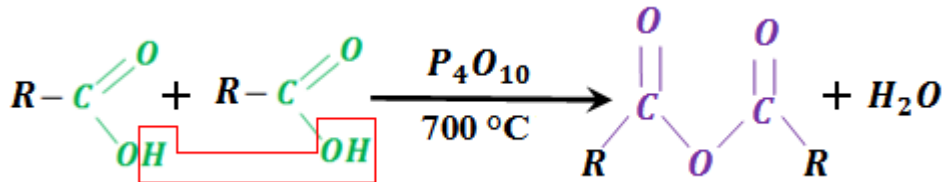


يشترك اسم الحمض الكربوكسيلي من اسم الألكان الموافق له مسبقا بكلمة **حمض** مع إضافة اللاحقة « **ويك** oïque » .

مثال :

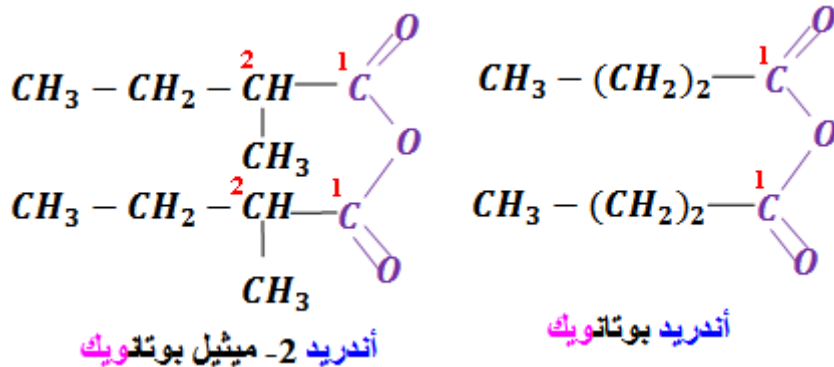
**2- أندريدات الحمض - الإسترات :****1-2- أندريد الحمض :**

أندريد الحمض مركب عضوي يحتوي على المجموعة المميزة : $-CO - O - CO -$ أو $R - CO - O - CO - R$ الصيغة العامة لأندريد الحمض هي : $(C_nH_{2n+1})_2O_3$ تكتب صيغته الإجمالية كالتالي :
بتسخين الحمض الكربوكسيلي ، عند درجة الحرارة $700^\circ C$ ، وبوجود مزيج قوي للماء (أو أكسيد الفوسفور P_4O_{10}) ، نحصل على أندريد الحمض ، ويتم هذا التفاعل بحذف جزيئة الماء .



يسمى الأندريد باسم الحمض الكربوكسيلي الموافق ، مع تعويض كلمة **حمض** بكلمة **أندريد** .

مثال :





النموذج الجزيئي لأسترات الإيزوأميل

2-2- الأسترات :

الإستر مركب عضوي يحتوي على المجموعة المميزة $-COO-C-$ أو $R-COO-R'$ هي الصيغة العامة للإستر. R يمثل مجموعة ألكيلية أو ذرة هيدروجين ويمثل R' قطعا مجموعة ألكيلية.

تكتب صيغته الإجمالية كالتالي : $C_nH_{2n}O_2$

تتميز الإسترات برائحتها ، وتستخدم في العطور وفي الأغذية ، ويمكن استخراجها من المواد الطبيعية . مثلا ، يمكن استخراج أسيتات الإيزوأميل من الموز .

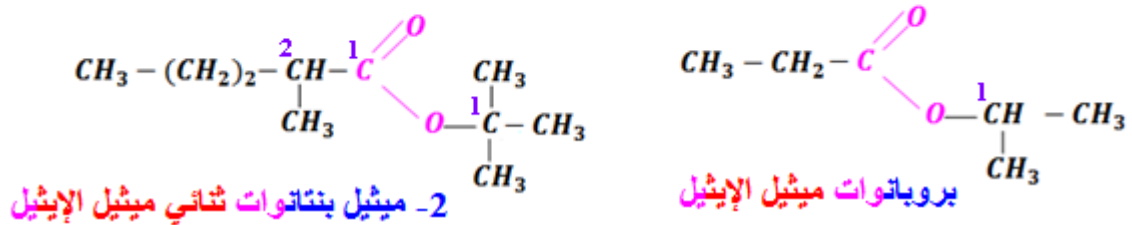
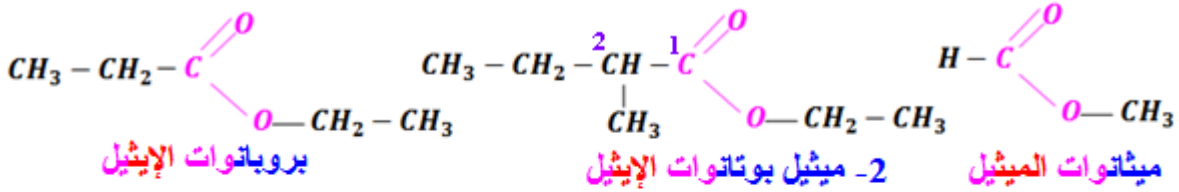
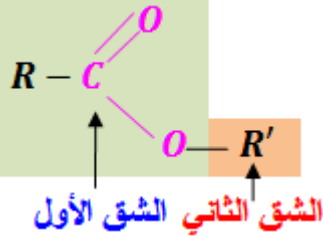
يتركب اسم إستر من شقين :

◀ **الشق الأول** : يشتق من اسم الحمض الكربوكسيلي بتعويض اللاهقة **ويك** باللاهقة « **وات** » .

◀ **الشق الثاني** : يوافق اسم المجموعة الألكيلية المرتبطة بذرة الأوكسجين .

ملحوظة : أسيتات الإيزوأميل من الموز هو إيثانوات 3- ميثيل البوتيل .

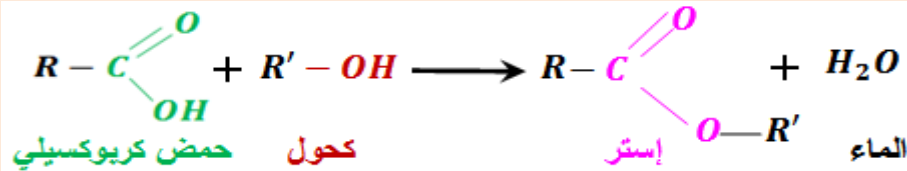
مثال :



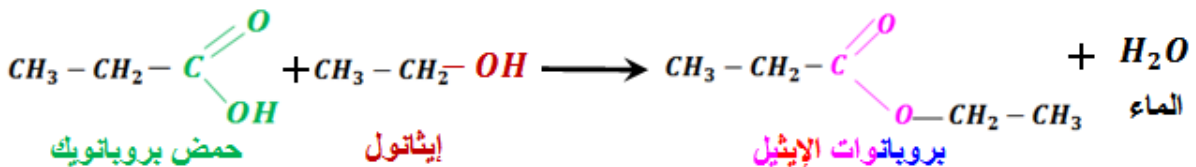
3- الأسترة و حلمة الأسترات :

1-3- تصنيع الأسترات : الأسترة

بصفة عامة ، **الأسترة** هي تفاعل بين حمض كربوكسيلي و كحول و يؤدي إلى تكون إستر والماء .

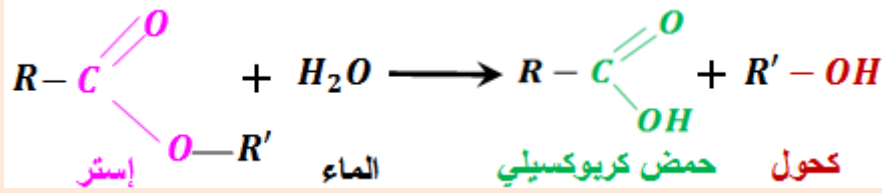


مثال :

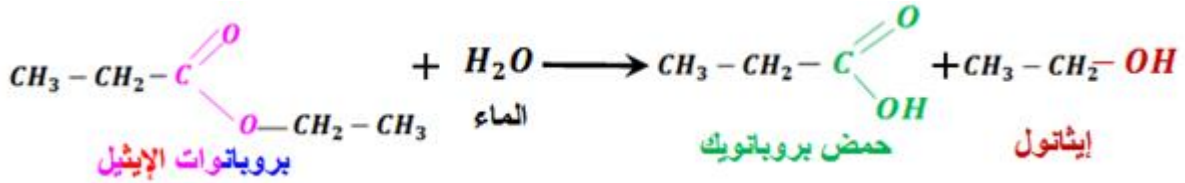


2-3- حلمأة إستر :

بصفة عامة ، الحلمأة هي تفاعل بين إستر و الماء و يؤدي إلى تكون حمض كربوكسيلي و كحول .



مثال :

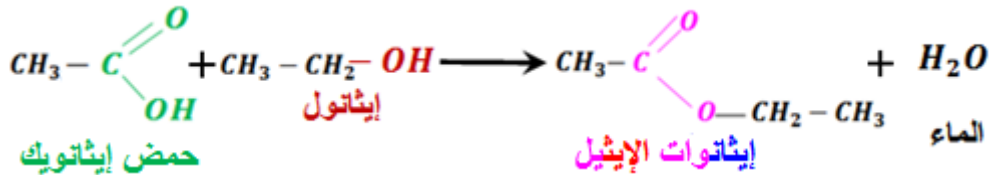


4- الدراسة التجريبية لحالة توازن الأسترة و الحلمأة :

1-4- مميزات تفاعل الأسترة :

لقد تمت دراسة الأسترة منذ سنة 1826 من طرف الكيميائي الفرنسي مارسولان بيرتولو و تلميذه ليون بيان دوسان جيل و قد أنجزا تجربتهما كالتالي :

- ❖ إنجاز خليط متساوي المولات لحمض الإيثانويك و الإيثانول (1mol) .
 - ❖ توزيع الخليط بكميات متساوية على عدة حبابات (أنابيب محكمة السد) و وضعها في حمام مريم درجة حرارته $20^\circ C$ ، عند لحظة $t = 0$.
 - ❖ إخراج ، عند لحظة t ، حبابة و تبريدها و معايرة محتواها بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم بوجود فينول فتالين ، وذلك لتحديد كمية الحمض المتبقي .
- معادلة تفاعل الأسترة الحاصل هو :

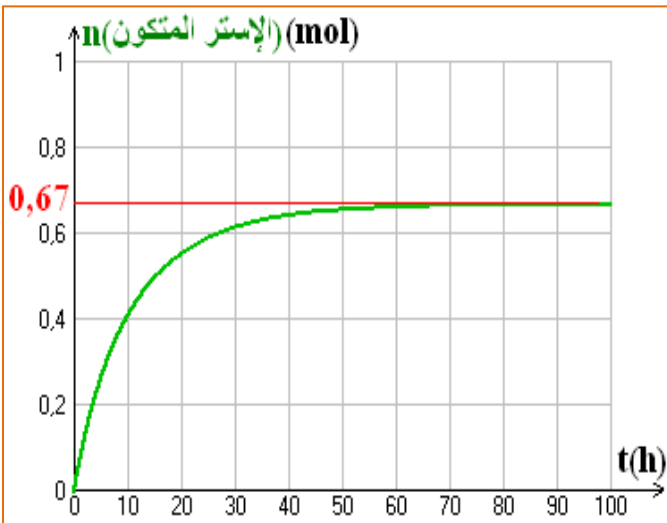


نلخص نتائج التجربة في المنحنى جانبه الذي يبرز تغيرات كمية مادة الإستر المتكون بدلالة الزمن . نلاحظ أن كمية مادة الإستر المتكون تتراد تدريجيا مع مرور الزمن ، أي أن الأسترة تفاعل بطيء .

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{n(ester)}{n_i} = \frac{0,67}{1} = 0,67$$

أي $\tau < 1$ أي أن تفاعل الأسترة تفاعل محدود .

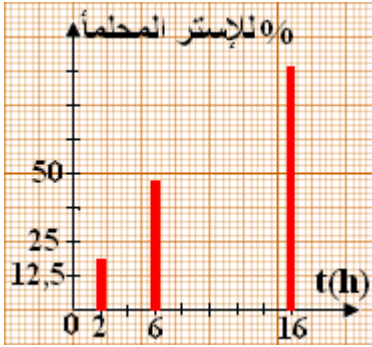
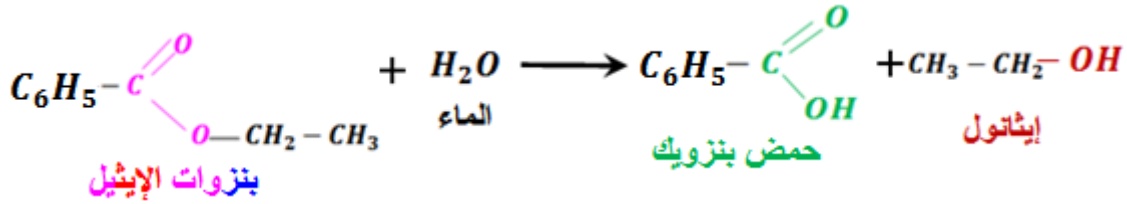
تفاعل الأسترة ، تفاعل بطيء و محدود .



4-2- مميزات تفاعل الحلمة :

لدراسة تفاعل الحلمة ، اتبع الكيميائيان **مارسولان بيرتولو** و **تلميذه ليون بيان دوسان جيل** نفس البروتوكول التجريبي :

- ❖ تحضير خليط يتكون من مول واحد لبنزوات الإيثيل $C_6H_5CO_2C_2H_5$ و 83 مولا من الماء .
 - ❖ توزيع الخليط بكميات متساوية على عدة حبابات (أنابيب محكمة السد) و وضعها في حمام مريم درجة حرارته $200\text{ }^\circ\text{C}$ ، عند لحظة $t = 0$.
 - ❖ إخراج ، عند لحظة t ، حبابة وتبريدها ومعايرة محتواها بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم بوجود فينول فتالين ، وذلك لتحديد كمية الحمض المتكون خلال الحلمة .
- معادلة تفاعل الأسترة الحاصل هو :



يمثل المخطط المضلعي جانبه النسبة المئوية للإستر المحلماً عند $200\text{ }^\circ\text{C}$ بدلالة الزمن .

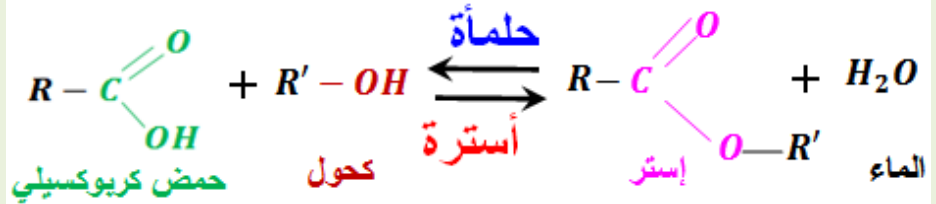
من خلال المخطط ، نلاحظ تزايد النسبة المئوية للإستر المحلماً بدلالة الزمن ، أي أن تفاعل الحلمة ، تفاعل بطيء .

نلاحظ أن النسبة المئوية للإستر المحلماً لم تتجاوز % 88,8 ، أي أن نسبة التقدم النهائي هي $\tau = 0,888 < 1$. إذن ، تفاعل الحلمة تفاعل محدود .

تفاعل الحلمة ، تفاعل بطيء و محدود .

4-3- التوازن أسترة - حلمة :

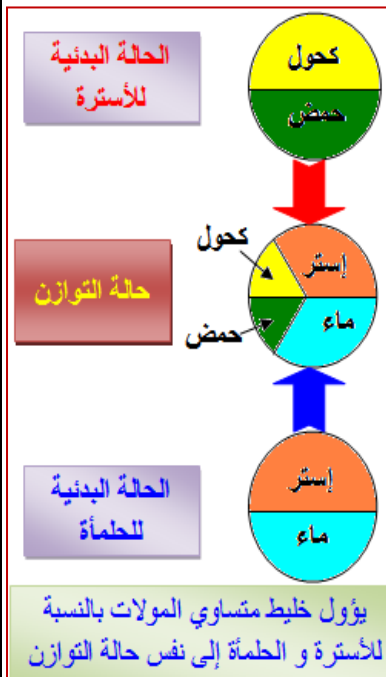
تفاعل الأسترة و تفاعل الحلمة ، تفاعلان متزامنان تحدثان في منحنيين متعاكسين و يؤديان معا إلى حالة توازن كيميائي .



عندما يصبح للأسترة و الحلمة ، السرعة نفسها ، تكون المجموعة مَقَرَّ توازن كيميائي يتميز بالثابتة :

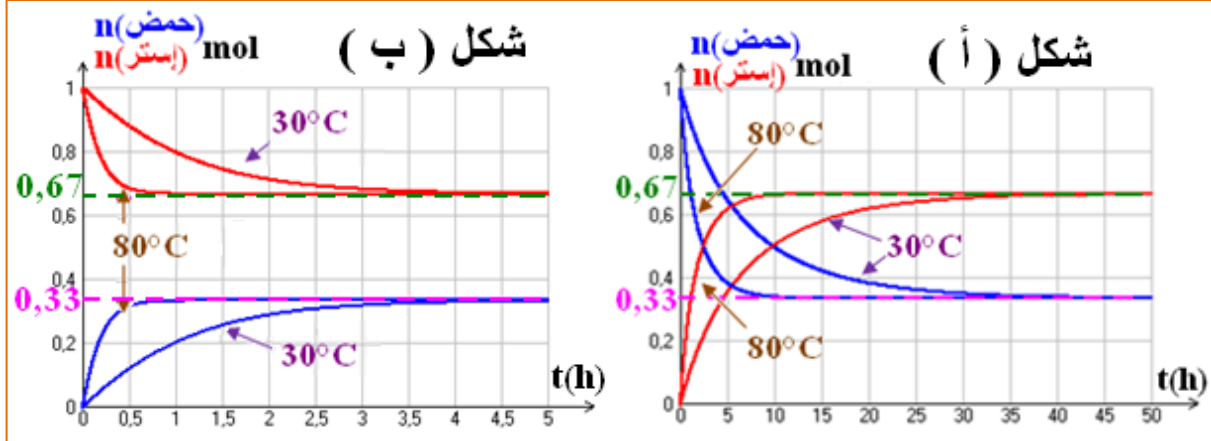
$$K = \frac{[RCOOR']_{\text{éq}}[H_2O]_{\text{éq}}}{[RCOOH]_{\text{éq}}[R'-OH]_{\text{éq}}}$$

كيميائي يتميز بالثابتة :



5- التحكم في تفاعل كيميائي :**5-1- التحكم في سرعة التفاعل :****5-1-1- تأثير درجة الحرارة :**

نتتبع تجريبيا عند درجتى حرارة مختلفتين $T_1 = 30^\circ\text{C}$ و $T_2 = 80^\circ\text{C}$:
تطور خليط متساوي المولات لحمض وكحول أولي (مول واحد) . شكل (أ)
تطور خليط متساوي المولات لإستر و الماء (مول واحد) . شكل (ب)



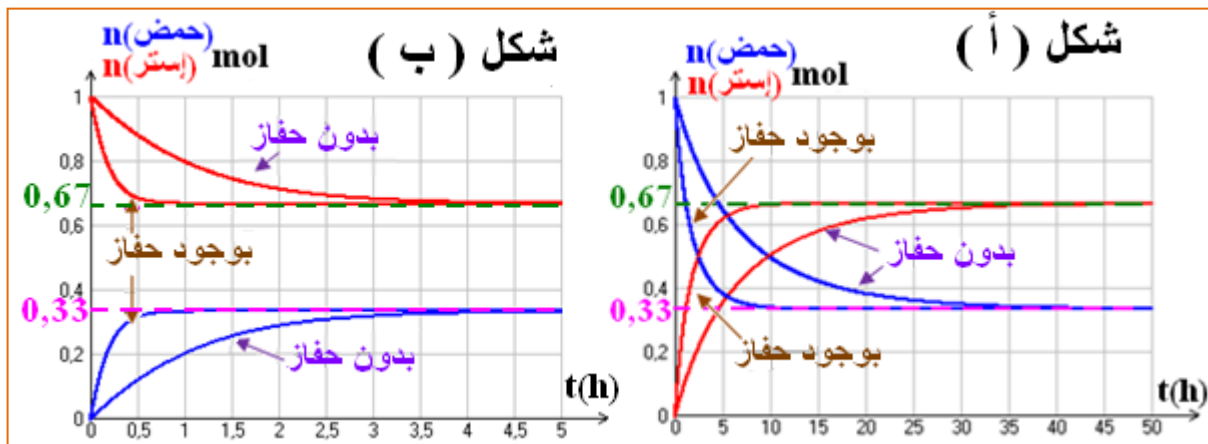
نلاحظ أن :

- ارتفاع درجة حرارة الوسط التفاعلي يجعل المجموعة تصل إلى حالة التوازن خلال مدة أقصر .
- المنحنيات الأربعة ، تؤول إلى نفس نسبة التقدم النهائي أيا كانت درجة حرارة الوسط التفاعلي (شكل أ و ب) ، وبالتالي نستنتج أن ارتفاع درجة الحرارة لا يغير تركيب المجموعة عند التوازن .

يُمكن ارتفاع درجة الحرارة من وصول المجموعة حد التوازن أسترة – حلمأة بسرعة أكبر دون تغيير هذا الحد .

5-1-2- تأثير الحفاز :

نتتبع تجريبيا عند نفس درجة الحرارة $T = 30^\circ\text{C}$ ، بوجود حفاز (حمض الكبريتيك) ثم بدونه :
تطور خليط متساوي المولات لحمض وكحول أولي (مول واحد) . شكل (أ)
تطور خليط متساوي المولات لإستر و الماء (مول واحد) . شكل (ب)



نلاحظ أن :

✚ وجود الحفاز (الأيونات H^+) في الوسط التفاعلي يجعل المجموعة تصل إلى حالة التوازن خلال مدة أقصر .

✚ المنحنيات الأربعة ، تؤول إلى نفس نسبة التقدم النهائي سواء وجد الحفاز في الوسط التفاعلي أم لا (شكل أ و ب) ، وبالتالي نستنتج أن الحفاز لا يغير تركيب المجموعة عند التوازن .

الحفاز نوع كيميائي **يرفع سرعة التفاعل** دون أن يتدخل في معادلة التفاعل .
يُمكن الحفاز من رفع سرعة تفاعل الأسترة أو الحلمأة **دون تغيير تركيب المجموعة عند حالة التوازن** .

2-5- التحكم الحالة النهائية لتفاعل :

1-2-5- مردود تحول كيميائي :

يساوي **المردود r** ، لتفاعل كيميائي ، خارج قسمة كمية مادة الناتج n_{exp} المحصلة تجريبيا على

$$r = \frac{n_{exp}}{n_{th}}$$

كمية مادة الناتج n_{th} المنتظر الحصول عليها إذا كان التحول كليا .

2-2-5- تأثير النسب البدئية لكميات مادة المتفاعلات :

ننجز خمس تجارب لتفاعل حمض الإيثانويك مع الإيثانول (الأسترة) ، انطلاقا من مجموعات تراكيزها البدئية مختلفة ، فنحصل على النتائج المدونة في الجدول جانبه .

ماذا تستنتج ؟

تبين النتائج المحصلة ، أن كميات المادة البدئية تؤثر على نسبة التقدم النهائي للتفاعل ، فكلما كان أحد المتفاعلين مستعملا بوفرة ، كانت نسبة التقدم النهائي أكبر .

يكون مردود الأسترة مرتفعا ، كلما كان أحد المتفاعلين مستعملا بوفرة .

3-2-5- إزالة أحد النواتج :

إن تفاعل الحلمأة هو الذي يحد من تفاعل الأسترة ، فإذا وقع تماس الماء مع الإستر المتكون ، فإن تفاعل الحلمأة يحدث ، ولتقادي هذا التفاعل يجب إزالة إما الماء أو الإستر من الوسط التفاعلي ، حيث يصبح خارج التفاعل $Q_r < K$ ، فتتطور المجموعة في المنحى المباشر (تكون الإستر) .

تؤدي إزالة الماء أو الإستر من الوسط التفاعلي ، إلى تطور المجموعة في المنحى المباشر (تكون الإستر) وتحسين مردود الأسترة .

تركيب الخليط البدني (mol)	الحمض	5	2	1	1
	الكحول	1	1	1	5
نسبة التقدم النهائي % (حالة التوازن)		95	85	67	85
تأثير التركيب البدني على نسبة التقدم النهائي المتوافق مع المردود					

صنف الكحول	نسبة التقدم النهائي
كحول أولي	67 %
كحول ثانوي	60 %
كحول ثالثي	5 %