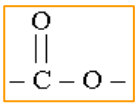
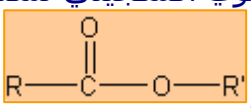
9 تفاعلات الأسترة و الحلمأة

I. الإسترات

• تعريف الإستر

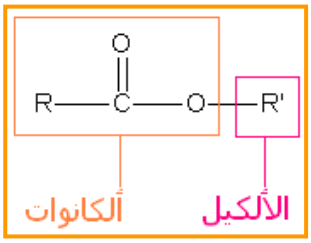
تعريف

الإستر مركب عضوي أكسجيني تشتمل جزيئته على المجموعة: 

وصيغته العامة:  أو RCOOR'

R ذرة هيدروجين أو سلسلة كربونية و R' سلسلة كربونية.

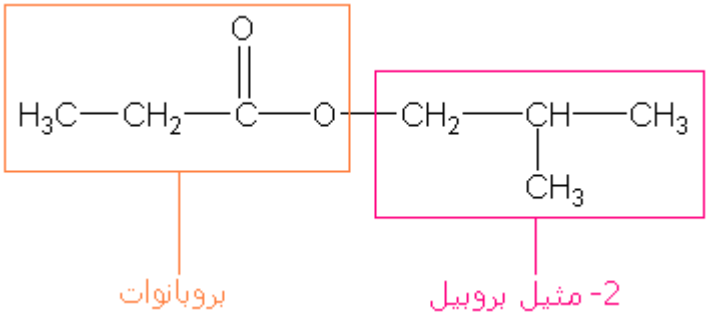
• تسمية الإستر



يتركب اسم إستر من طرفين:

- الأول مشتق من اسم الحمض الكربوكسيلي الموافق مع حذف البادئة حمض و تعويض اللاحقة "ويك" باللاحقة "وات"،
- و الثاني يوافق اسم الجذر الألكيلي المرتبط بذرة الأكسجين.

▪ مثال:



إسم هذا الإستر هو إذن: بروبانوات 2- مثيل بروبيل

☜ في حالة تفرع، ترقم السلسلة الكربونية R انطلاقا من ذرة الكربون الوظيفي و ترقم السلسلة الكربونية R' انطلاقا من ذرة الكربون المرتبطة بذرة الأكسجين.

• خاصيات الإستر

عند درجة حرارة و تحت ضغط اعتياديين توجد الإسترات على الحالة السائلة و هي متطايرة و تتميز برائحة طيبة بنكهة الفواكه و ذوبانيتها في الماء قليلة على عكس الأحماض و الكحولات التي تشتق منها.توجد الإسترات الطبيعية في الزيوت الأساسية ذات أصل نباتي و هي تستعمل في صناعة العطور و النكهات الغذائية و تستعمل في الصيدلة كمذيبات.

II. الأسترة و حلمأة الإستر

• الأسترة

تعريف

الأسترة هي تفاعل بين كحول و حمض كربوكسيلي ينتج إسترا و الماء.

المعادلة الكيميائية لتفاعل الأسترة هي:

$$R-COOH + R'-OH \rightarrow R-COO-R' + H_2O$$

• الحلمأة

تعريف

حلمأة إستر هي التفاعل المعاكس لتفاعل الأسترة.

المعادلة الكيميائية لتفاعل الحلمأة هي:

$$R-COO-R' + H_2O \rightarrow R-COOH + R'-OH$$

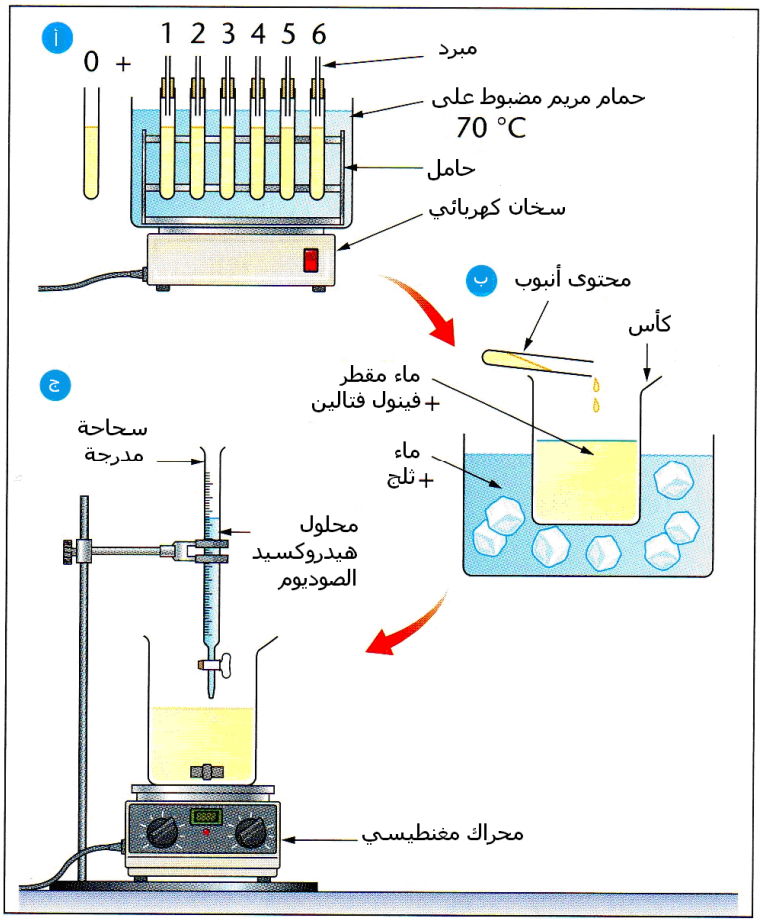
• التوازن الكيميائي أسترة - حلمأة

تبين التجربة أن تفاعلي الأسترة و الحلمأة يشكلان توازنا كيميائيا في الحالة النهائية:

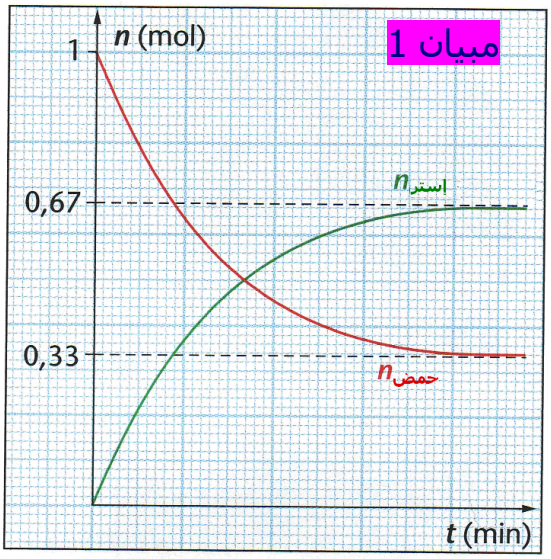
▪ التتبع الزمني للتفاعل:

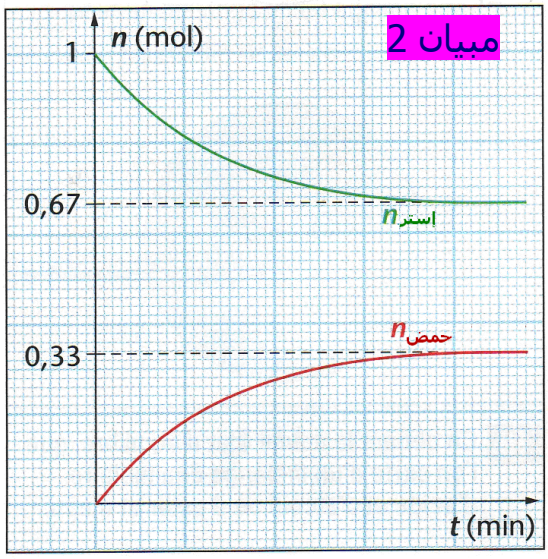
يحتوي كل أنبوب على خليط متساوي المولات من حمض الإيثانويك و الإيثانول و بضع قطرات من حمض الكبريتيك.

تعاير الأنابيب عند لحظات معينة(يعاير الأنبوب 0 عند t=0) بعيد تبريدها قصد تحديد كمية الحمض المتبقي.



يمكن التتبع الزمني لتفاعل الأسترة من خط التمثيل المبياني الذي يمثل تطور كمية المادة للإستر الناتج(المبيان 1). و بنفس الطريقة يمكن التتبع الزمني لتفاعل حلمأة الإستر من خط التمثيل المبياني الذي يمثل تطور كمية المادة للإستر المتبقي(المبيان 2).





نسبة التقدم النهائي لتفاعل الأسترة هي:

$$\tau = \frac{x_{éq}}{x_{max}} = \frac{n_{éq}(ester)}{n_{max}(ester)}$$

$$\tau = \frac{0,67}{1} = 67\%$$

و نسبة التقدم النهائي لتفاعل الحلمأة هي:

$$\tau' = \frac{x'_{éq}}{x'_{max}} = \frac{n_{éq}(acide)}{n_{max}(acide)}$$

$$\tau' = \frac{0,33}{1} = 33\%$$

خاصية تفاعلا الأسترة و الحلمأة تحولان بطيئان و غير كليين.

▪ حالة التوازن:

الأسترة و الحلمأة تفاعلان متزامنان أحدهما يحد الآخر يؤديان إلى توازن كيميائي ديناميكي

معادلته العامة: $R-COOH + R'-OH \rightleftarrows R-COO-R' + H_2O$

تصل المجموعة الكيميائية حالة التوازن عند تساوي سرعتي تفاعلي الأسترة و الحلمأة ، عندئذ تتواجد الأنواع الأربعة في الخليط المتفاعل بنسب تبقى ثابتة.

ثابتة التوازن لتفاعل الأسترة هي:

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

و في حالة الحلمأة: $K' = \frac{1}{K}$

▪ مثال: في حالة الأسترة و الحلمأة المدروسين معادلة التوازن هي:

$$CH_3COOH_{(l)} + CH_3CH_2OH_{(l)} \rightleftarrows CH_3COOCH_2CH_{3(l)} + H_2O_{(l)}$$

و ثابتة التوازن الموافقة هي:

$$K = \frac{[CH_3CO_2C_2H_5]_{éq} \cdot [H_2O]_{éq}}{[CH_3CO_2H]_{éq} \cdot [C_2H_5OH]_{éq}}$$

$$K = \frac{\frac{n_{ester}}{V} \cdot \frac{n_{eau}}{V}}{\frac{n_{acide}}{V} \cdot \frac{n_{alcool}}{V}} = \frac{n_{ester} \cdot n_{eau}}{n_{acide} \cdot n_{alcool}}$$

$$K = \frac{0,67 \times 0,67}{0,33 \times 0,33} = 4,0$$

III. التحكم في التفاعل أسترة - حلمأة

- التحكم في سرعة التفاعل

▪ تأثير درجة الحرارة (مبيان 3)

لا تؤثر درجة الحرارة على التركيبة النهائية أي على نسبة التقدم النهائي بل تؤثر فقط على سرعة التفاعل: يمكن الرفع من درجة الحرارة من وصول حالة التوازن بسرعة أكبر.

▪ تأثير الحفاز (مبيان 3)

الحفاز نوع كيميائي (في هذه الحالة الأيونات H_3O^+) يسرع التفاعل الكيميائي دون أن يظهر في المعادلة الحصيلة. ليس له تأثير على ثابتة التوازن و لا على نسبة التقدم النهائي.

الأيونات H_3O^+ تسرع الأسترة و الحلمأة على حد السواء.

- التحكم في التركيب النهائي

يمكن تغيير التركيب النهائي أي نسبة التقدم النهائي :

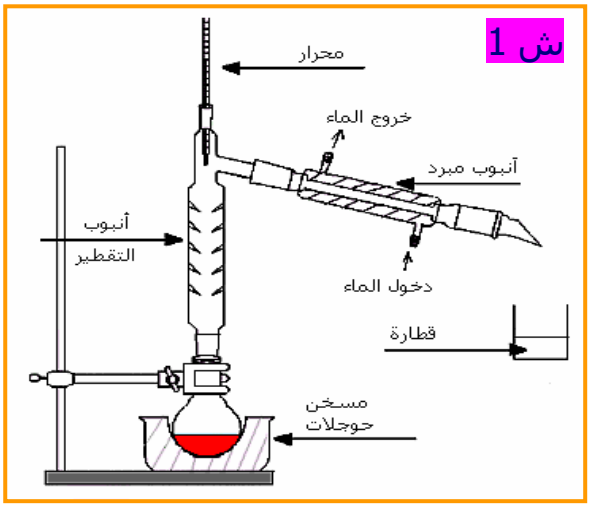
- ✓ باستعمال أحد المتفاعلات بوفرة (مبيان 3)،
- ✓ بإزالة أحد النواتج أثناء تكونه:

لإزالة الإستر تستعمل عملية التقطير(ش. 1)

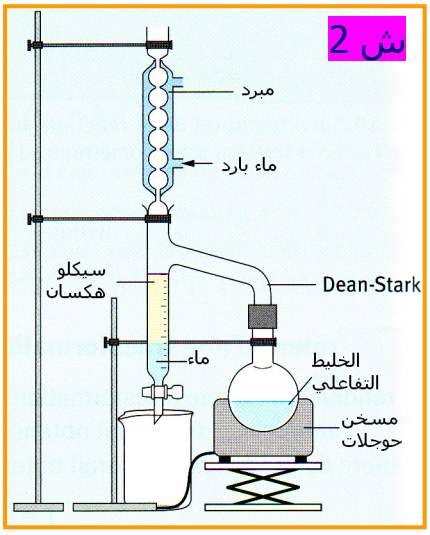
لإزالة الماء يستعمل تركيب" دين ستارك"(ش. 2)

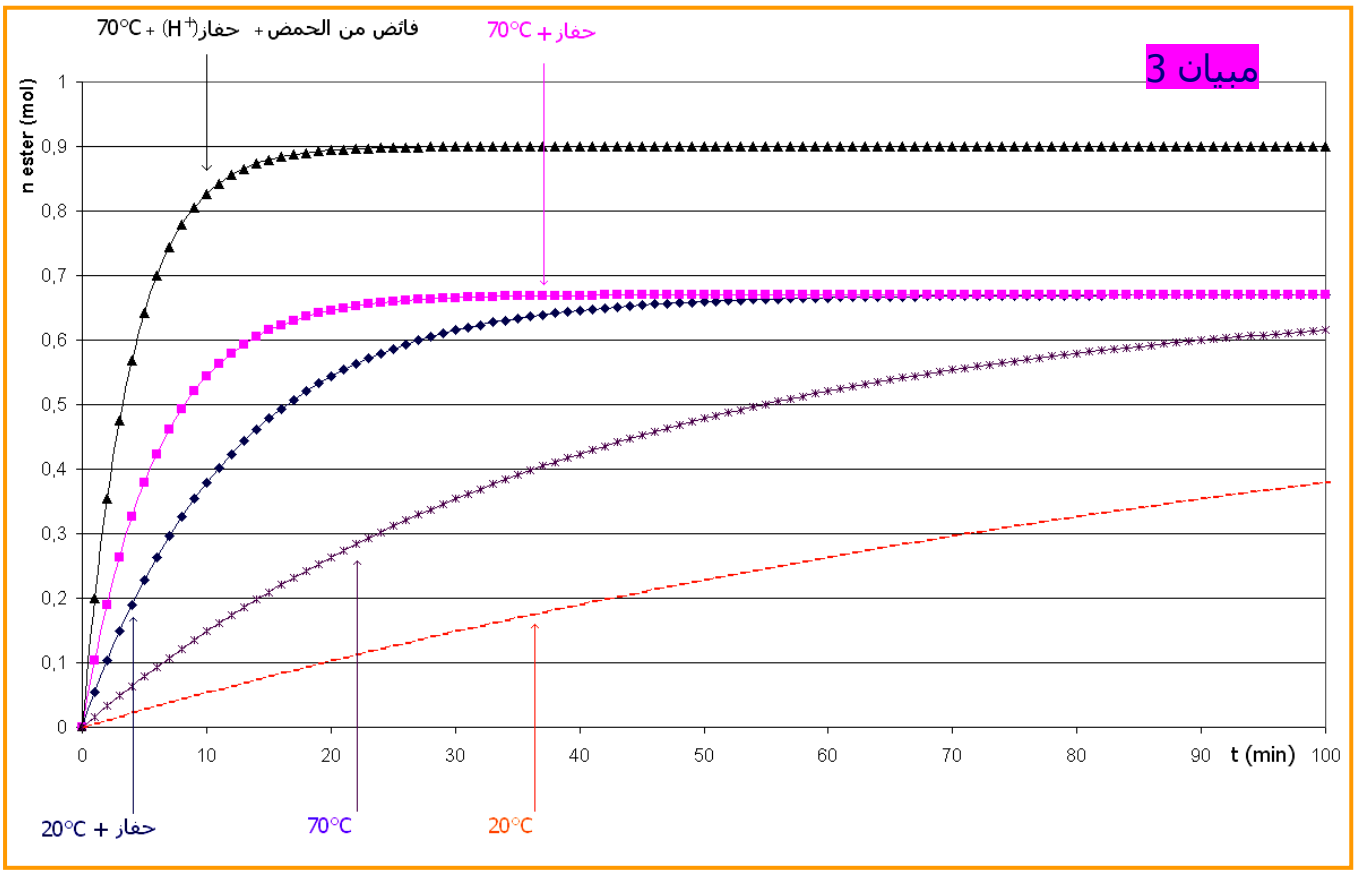
وفرة متفاعل أو إزالة ناتج تزيح التوازن في منحى التطور التلقائي.

ش 1



ش 2





• مردود تفاعل

تعريف

يعرف مردود تفاعل بالكسر التالي: $r = \frac{n_{exp}}{n_{th}}$ $(0 < r < 1)$

n_{exp} كمية مادة ناتج التفاعل المحصل عليها تجريبيا،

n_{th} كمية مادة ناتج التفاعل النظرية(تحدد باعتبار التفاعل كليا).

☜ - يمكن التعبير عن مردود تفاعل باستعمال الكتلة: $r = \frac{m_{exp}}{m_{th}}$

- يمكن التعبير عن مردود تفاعل بنسبة مئوية.

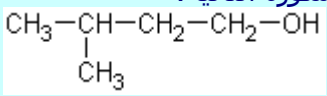
تمارين

تمرين 1

1- أكتب الصيغ نصف المنشورة لكل الإسترات ذات الصيغة الإجمالية التالية: $C_4H_8O_2$ مع تسميتها.

2- أكتب بالنسبة لكل منها، صيغتي الكحول و الحمض الموافقتين مع تسميتهما.

3- إيثانوات 3- مثيل بوتيل إستر له رائحة الموز يستعمل في صناعة الحلويات. يصنع هذا الإستر انطلاقا من 3- مثيل بوتان-1-أول ذي الصيغة نصف المنشورة التالية:



3.1-أكتب الصيغة نصف المنشورة للإستر .

3.2-أكتب الصيغة نصف المنشورة للمتفاعل الآخر اللازم لتحضير هذا الإستر، و أعط اسمه.

تمرين 2

ينجز خليط يتكون من 3 mol من حمض الميثانويك، و 2 mol من الإيثانول، و 1 mol من إيثانوات الإثيل، و 10 mol من الماء.

1- أكتب معادلة تفاعل الأسترة.

2- ثابتة التوازن المتعلقة بهذا التحول هي K=4.

أ- بين أن المجموعة ليست في حالة توازن كيميائي، وحدد منحى تطورها.

ب- أوجد التركيبة النهائية، بالمول، للمجموعة الكيميائية.

تمرين 3

إيثانوات 3- مثيل بوتيل نوع كيميائي يستخدمه النحل لتحذير بعضه البعض من خطر محدق. يسمى هذا الصنف من الجزيئات، التي تستعمل كرسالة كيميائية، فيرومونات.

لتصنيع هذا الفيرومون في المختبر، يتبع البروتوكول التجريبي التالي:

- في حوجلة يوضع 10,6 ml (100 mmol) من 3- مثيل بوتان -1- أول، و 23,0 ml (400 mmol) من حمض الإيثانويك.
- يضاف 2 ml من حمض الكبريتيك المركز، ثم يشغل التسخين بالارتداد مدة ساعتين.

بعد المعالجة يحصل على 13,0 ml من الإستر.

♦ معطيات: الكتلة الحجمية لإيثانوات 3- مثيل بوتيل: $\mu = 0,87\ g.mol^{-1}$

الكتل المولية الذرية: $M(O) = 16\ g.mol^{-1}$ / $M(C) = 12\ g.mol^{-1}$ / $M(H) = 1\ g.mol^{-1}$

1- دراسة التفاعل

1.1- أكتب الصيغة نصف المنشورة لكل من حمض الإيثانويك و 3 – مثيل بوتان-1- أول.

1.2- أكتب معادلة التفاعل .

1.3- أذكر اسم هذا التفاعل و خاصياته.

2- دراسة الشروط التجريبية

2.1- ما الهدف من استعمال كمية وافرة من حمض الإيثانويك؟

2.2- ما دور حمض الكبريتيك المركز؟

2.3- ما دور التسخين بالارتداد؟

3- مردود التفاعل

أحسب مردود التفاعل.