

تفاعلات الأسترة والحلمأة

Réactions d'estérification et d'hydrolyse

I. تذكير لبعض المجموعات المميزة

1. الكحولات

- ❖ تحتوي الكحولات على المجموعة المميزة مرتبطة بمجموعة ألكيلية.
- ❖ الصيغة العامة للكحول هي: بحيث: R- :
- ❖ يشتق اسم الكحول من اسم الألكان الموافق له مع إضافة المقطع (أول-ol) إلى نهاية الاسم مسبوقاً بأصغر رقم ممكن يدل على موضع الكربون الوظيفي في السلسلة الكربونية.
- ❖ نميز ثلاثة أصناف من الكحولات:

← أمثلة : صنف الكحولات التالية وأعط أسماءها

الوحدة 10 - الموجات الكهر-مغناطيسية

2. الأحماض الكربوكسيلية

- ❖ تحتوي الأحماض الكربوكسيلية على المجموعة المميزة
- ❖ صيغتها العامة هي:

❖ يُشتق اسم الحمض الكربوكسيلي من اسم الألكان الموافق له مسبقاً بالكلمة حمض مع إضافة المقطع (أويك-oique).

حيث نأخذ أكبر سلسلة كربونية ونرقم هذه السلسلة ابتداءً من المجموعة الوظيفية (نعرف اسم الألكان الموافق مع إضافة المقطع ويك) ثم نضيف ثم بعد ذلك نضيف الجذور الألكيلية مسبوقاً بأرقام تدل على موضعها (وفي مقدمة الاسم نضيف كلمة حمض)

← أمثلة: أعط أسماء الأحماض الكربوكسيلية التالية :

3. أندريدات الحمض

- ❖ تحتوي جزيئة أندريد الحمض على المجموعة المميزة :
- ❖ الصيغة العامة لأندريد الحمض هي:
- ❖ نحصل على أندريد الحمض انطلاقاً من تسخين الحمض الكربوكسيلي ، عند درجة الحرارة 700°C وبوجود مزيل قوي للماء (أوكسيد الفوسفور P_4O_{10}) . ونكتب :

❖ لتسمية أندريد الحمض نعوض كلمة (حمض) من اسم الحمض الكربوكسيلي الموافق بكلمة: أندريد.
◀ أمثلة : أعط أسماء لأندريدات الحمض التالية :

4. الإسترات

❖ تحتوي الإسترات على المجموعة المميزة

❖ الصيغة العامة للإستر هي:

حيث: R: ذرة هيدروجين أو جذر ألكيلي، و R' جذر ألكيلي قطعاً.

❖ يتركب اسم الإستر من شقين:

✓ الشق الأول يشق من اسم الحمض الكربوكسيلي بحذف لفظ حمض وتعويض المقطع (أويك) بالمقطع (وات).

✓ الشق الثاني يوافق المجموعة الألكيلية المرتبطة بذرة الأكسجين.

◀ أمثلة: أعط أسماء الإسترات التالية :

◀ ملحوظة:

للإسترات دور كبير في تكوين العطور و في الصناعات الغذائية ، لتمييزها برائحة طيبة ذات نكهة الفواكه (المشمش، الانناس ، التفاح ، الموز أو الورود ، وهي موجودة بوفرة في الطبيعة)

صيغة الإستر		
الفواكه التي تحتوي عليه		

II. الأسترة

1. نشاط تجريبي: ابراز تفاعل الأسترة ، تصنيع إيثانوات الإثيل

- نصب في دورق 5ml من حمض الإيثانويك و 5ml من الإيثانول ونضيف اليه بعض قطرات حمض الكبريتيك بحذر
- نسد الدورق بمبرد هوائي ، ونضعه في حمام مريم درجة حرارته 80°C (وعاء درجة حرارته ثابتة) لمدة عشر دقائق تقريبا
- نصب محتوى الدورق في كأس مخروطية تحتوي على ماء ماح ، فنشم رائحة لم تكن موجودة لحظة مزج المتفاعلين ، ويظهر ناتج غير قابل للذوبان في الماء

❖ استثمار:

1. أكتب الصيغ نصف المنشورة وأعط الكتابة الطبولوجية لكل من حمض الإيثانويك والإيثانول
2. هل حدث تفاعل كيميائيا في الدورق إذا كان الجواب بنعم ، حدد هذا التفاعل ، وأكتب معادلته

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

2. تفاعل الأسترة

تفاعل الأسترة هو تفاعل بين حمض كربوكسيلي وكحول، يؤدي إلى تكون إستر وماء.
تكتب المعادلة الكيميائية لهذا التفاعل:

.....

.....

.....

.....

.....

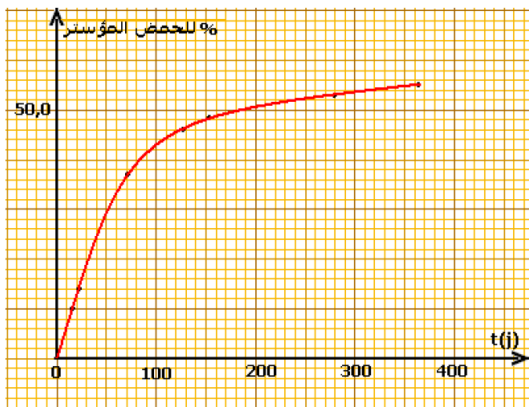
3. دراسة تفاعل الأسترة:

◀ نشاط: ابراز مميزات تفاعل الأسترة

قام العالم الكيميائي الفرنسي "مرسيلان برتولو" Marcelin Berthelot "وتلميذه" بيان دوسان جيل Péan de Saint Gilles سنة 1862 م ، بدراسة تفاعل الأسترة ، انطلاقا من خليط متساوي المولات (نفس كمية المادة) من حمض الإيثانويك والإيثانول ، موزع في مجموعة من أنابيب محكمة السد في اللحظة $t=0h$ ، توضع الأنابيب في وعاء حرارته ثابتة $20^{\circ}C$ ، حيث يتطور التحول في جميع الأنابيب بالطريقة نفسها ، ويحدث في كل أنبوب تفاعل الأسترة.
للتعرف على حالة المجموعة الكيميائية في لحظة معينة ، يتم إخراج أنبوب ويغمر في ماء مثلج لإيقاف التفاعلات ، ثم يحلل محتوى الأنبوب بمعايرة حمض الإيثانويك المتبقي بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم (أو هيدروكسيد الباريوم) ، باستعمال فينول فتالين كاشفا ملونا)

ويبين الجدول التالي نتائج التي حصل عليها بيرتولو وبيان دوسان جيل

المدة باليوم $t(j)$	15	22	70	128	154	277	368
نسبة الحمض المؤستر (%)	10,0	14,0	37,3	46,8	48,1	53,7	55,0



❖ استثمار:

1. لماذا يتم وضع الانابيب في ماء مثلج
2. أكتب معادلة تفاعل الأسترة الذي أنجزه بيرتولو و تلميذه ، اعط اسم الأستر المتكون
3. ارسم المبيان الموافق للممثل للنسبة المئوية للحمض المؤستر بدلالة الزمن
4. استنتج مميزات تفاعل الأسترة

❖ تحليل:

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

◀ خلاصة:
تفاعل الاسترة

III. تفاعل الحلمأة

1. نشاط تجريبي: حلمأة إستر، تسخين خليط مكون من إيثانوات الإيثيل(إستر) والماء

- نصب في حوالة صغيرة ، 100 ml من الماء المقطر ، ونضيف اليه 10 ml من إيثانوات الإيثيل وبعض قطرات حمض الكبريتيك، بعد تحريك الخليط نقيس pH فنجد $pH = 7$
 - نثبت مبردا رأسيا على فوهة الحوالة ، ثم نضع هذه الأخيرة في مسخن الحوالة (التسخين بالارتداد)
 - بعد تبريد الخليط ، نلاحظ أن $pH=5$
- ❖ استثمار:

1. على ماذا يدل تغير pH (تناقص pH)
 2. أكتب معادلة هذا التفاعل ، ماذا تستنتج عند مقارنته بتفاعل الاسترة
 3. يسمى هذا التفاعل بتفاعل **الحلمأة** ، اقترح تعريفا لهذا التفاعل بصفة عامة
- ❖ تحليل:

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

2. تفاعل الحلمأة:

تفاعل الحلمأة (حلمأة استر) هو تفاعل بين هذا الإستر والماء يؤدي إلى تكون حمض كربوكسيلي وكحول
تكتب المعادلة الكيميائية لهذا التفاعل :

• ملحوظة:

الأسترة والحلمأة

3. دراسة تفاعل والحلمأة

◀ نشاط تجريبي: إبراز مميزات تفاعل الحلمأة

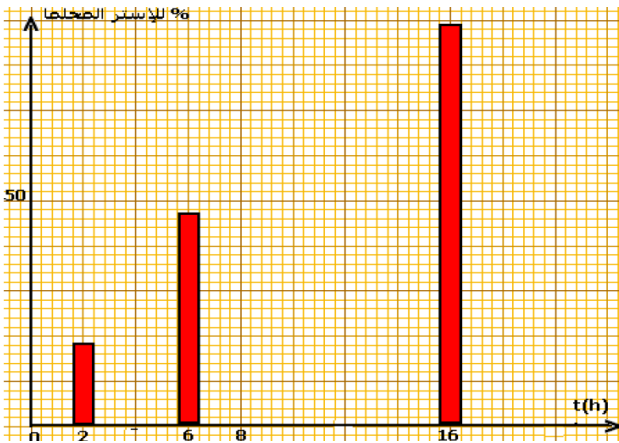
لدراسة تفاعل الحلمأة ، اتبع الكيميائيان مرسولان بيرتولو وبيان دوسان جيل ، نفس الخطوات التجريبية الخاصة بدراسة تفاعل الأسترة.

- تحضير خليط يتكون من مول واحد لبنزوات الإيثيل و 83 مول من الماء
- توزيع الخليط المصل بالتساوس على عدة حبابات (أنابيب محكمة السد) ووضعها في حمام مريم ، درجة حرارته 200°C عند لحظة $t=0$

- اخراج عند لحظة t ، حبابة من حمام مريم وغطسهل لتبريدها ومعايرة محتواها بمحلول هيدروكسيد الصوديوم بوجود فينول فتالين وذلك لتحديد كمية الحمض المتكون خلال الحلمأة

يعطي الجدول التالي النسبة المئوية للإستر المحلماً عند 200°C بدلالة الزمن

المدة t(heure)	2	6	16
% للإستر المحلماً	18,2	47,0	88,8



❖ استنتاج:

1. أكتب معادلة تفاعل حلمأة بنزوات الإيثيل
2. مثل بواسطة المخطط المضلعي ، النسبة المئوية للإستر المحلماً بدلالة الزمن
3. ماهي مميزات تفاعل الحلمأة
4. حدد نسبة التقدم النهائي للتفاعل t لتفاعل الحلمأة

❖ تحليل:

◀ خلاصة:

تفاعل الحلمأة

IV. حالة التوازن الكيميائي : أسترة - حلمأة

الأسترة والحلمأة تفاعلات متزامنان يحدثان في منحنيين متعاكسين لنئين التوازن الكيميائي : ننطلق من تفاعل الأسترة ، في البداية تكون سرعة التفاعل كبيرة لان تركيزي المتفاعلين كبيران ، وتصبح أصغر فأصغر نتيجة استهلاك المتفاعلين شيئا فشيئا خلال الزمن ، وفي الوقت نفسه يتفاعل الإستر والماء المتكونين بسرعة تتزايد تدريجيا بسبب تزايد تركيزي الماء والإستر المتكونين ، الى تصبح سرعة الأسترة وسرعة الحلمأة متساويين ، فتصبح المجموعة في حالة توازن كيميائي (أو بالأحرى توازن ديناميكي) . وللتعبير عن هذه الظاهرة نستعمل الإشارة \rightleftharpoons في كتابة المعادلة الحصيلة للتفاعل أسترة - حلمأة ونكتب:

← خلاصة:

تفاعل الأسترة والحلمأة ، تفاعلات متزامنان يحدثان في منحنيين متعاكسين ويؤديان معا الى حالة توازن كيميائي (توازن ديناميكي) ونكتب

عندما تكون للأسترة والحلمأة نفس السرعة ، تكون المجموعة في التوازن وتتميز بثباتة التوازن ونكتب

$$K = \frac{[RCOOR]_{\acute{e}q}[H_2O]_{\acute{e}q}}{[RCOOH]_{\acute{e}q}[R'OH]_{\acute{e}q}}$$

$$K' = 1/K$$

ملحوظة: لا يعتبر الماء في هذا التفاعل كمنزيب وهذا ما يجب الانتباه إليه عند حساب Q_r .

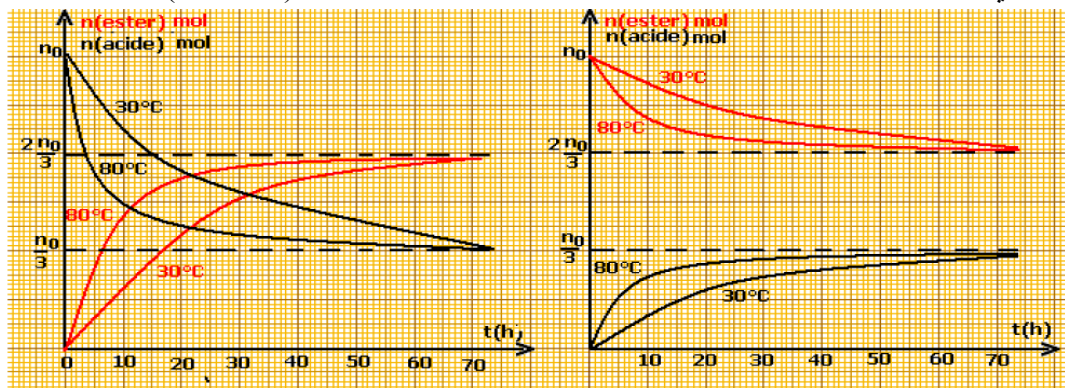
V. التحكم في تفاعل الأسترة والحلمأة

1. التحكم في سرعة التفاعل : تأثير درجة الحرارة ، تأثير الحفاز

← نشاط تجريبي: تأثير درجة الحرارة

يمكن التحكم في سرعة تفاعل كل من الأسترة والحلمأة بتغيير درجة حرارة الخليط التفاعلي ، نتبع تجريبيا عند درجة حرارة مختلفتين $T_1 = 30^\circ C$ و $T_2 = 80^\circ C$:

- تطور خليط متساوي المولات لحمض الإيثانويك وافيثانول (n_0 مول من الحمض و n_0 مول من الكحول) فنحصل على المبيان الموجد أسفله (على اليسار)
- تطور خليط متساوي المولات لإيثانوات الإثيل والماء ، فنحصل على المبيان الموجد أسفله (على اليمين)



تأثير درجة الحرارة على أسترة خليط متساوي المولات لحمض وكحول

تأثير درجة الحرارة على حلمأة خليط متساوي المولات لإستر والماء

❖ استثمار:

1. من خلال تحليل المبيانين ، ما تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل؟

❖ تحليل:

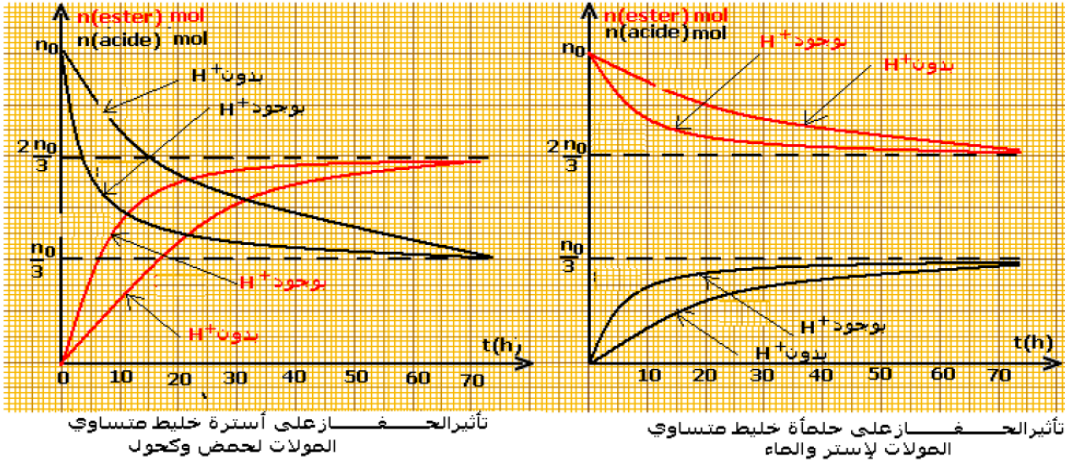
ملحوظة: <

عمليا لرفع درجة حرارة الوسط التفاعلي (وكذلك الحفاض على الخليط) ، أي الزيادة في سرعة تفاعل الأسترة والحلمأة ، ننجز التفاعل باستعمال تركيب التسخين بالإرتداد

< نشاط تجريبي: تأثير الحفاض

الحفاض: نوع كيميائي يرفع سرعة التفاعل دون أن يتدخل في معادلة التفاعل
ننجز تفاعل الأسترة والحلمأة لخليط متساوي المولات :

- لحمض الإيثانويك والإيثانول بدون إضافة حمض الكبريتيك ، ثم بإضافة بعض قطرات الكبريتيك ، فنحصل على المبيان الموجد أسفله (على اليسار)
- لإيثانوات الإثيل والماء بدون إضافة حمض الكبريتيك ، ثم بإضافة قطرات من حمض الكبريتيك ، فنحصل على المبيان (على اليمين)



❖ استثمار:

1. ما دور حمض الكبريتيك أي دور الأيونات H^+ خلال تفاعل الأسترة والحلمأة من خلال تحليل المنحنيين

❖ تحليل:

< خلاصة:

العوامل المؤثرة على سرعة تفاعل الأسترة والحلمأة:

- ❖ تأثير درجة الحرارة: يؤدي ارتفاع درجة الحرارة الى زيادة سرعة تفاعلي الأسترة والحلمأة دون تغيير تركيب الخليط عند حالة التوازن.
- ❖ تأثير الحفاض: الحفاض هو نوع كيميائي يمكن من تسريع التفاعل دون تغيير تركيب الخليط.

2. التحكم في الحالة النهائية لمجموعة كيميائية

من خلال الدراسة السابقة تبين أن تفاعل الأسترة والحلمأة تفاعلان محدودان يؤديان الى حالة توازن كيميائي تكون فيها نسبة التقدم النهائي x_f اصغر من نسبة التقدم الأقصى x_{max} ولذلك لتقييم فعالية التفاعل يتطب تعريف مردوده أ. مردود تحول كيميائي

$$r = \frac{\text{exp}}{n_{\text{max}}}$$

حيث: n_{exp} : كمية مادة الناتج المحصل عليها تجريبيا.

n_{max} : كمية مادة الناتج الممكن الحصول عليها إذا كان التحول كليا.

تمرين تطبيقي:

خلال تفاعل الأسترة والحلمأة بين 1 mol من حمض الإيثانويك و 1 mol من الايثانول ، يكون مردود هذا التفاعل هو 60%

1. أكتب المعادلة الكيميائية لهذا التفاعل

2. أوجد تركيبة الخليط في الحالة النهائية

أجوبة:

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

ب. تحسين مردود تحول: تأثير النسب البدئية لكمية مادة المتفاعلات ، ازالة أحد النواتج

نشاط تجريبي: تأثير النسب البدئية لكمية مادة المتفاعلات

ننجز خمس تجارب لتفاعل حمض الإيثانويك مع الإيثانول (تفاعل الأسترة) ، انطلاقا من مجموعات تراكيزها البدئية مختلفة ، وندون النتائج المحصلة في الجدول التالي

التركيب البدئي للمجموعة	الحمض	1	1	2	1	3
	الكحول	1	2	1	3	1
نسبة التقدم النهائي %		67	84	84	90	90

استثمار:

1. ماذا تستنتج من تحليل نتائج هذه التجارب

تحليل:

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

خلاصة:

يكون مردود الأسترة مرتفعا ، كلما كان أحد المتفاعلين مستعملا بوفرة

ملحوظة:

لا تتعلق نسبة التقدم النهائي بطبيعة الحمض الكربوكسيل المستعمل وإنما تتعلق بصنف الكحول المستعمل حيث تكون نسبة التقدم النهائي مرتفعا عند استعمال

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

إزالة أحد النواتج:

ان تفاعل الحلمأة هو الذي يحد من تفاعل الأسترة ، فإذا وقع تماس الماء مع الأستر المتكون ، فإن تفاعل الحلمأة يحدث ، ولتفادي هذا التفاعل يجب إزالة الماء أو الأستر من الوسط التفاعلي ، حيث يصبح خارج التفاعل Q_r ، أصغر من ثابتة التوازن K أي $Q_r < K$ ، فتنطور المجموعة في المنحى المباشر (تكون أستر) إزالة الأستر: إذا كانت درجة حرارة غليان الأستر أصغر من درجة حرارة المكونات الأخرى للمجموعة ، فنه يمكن أن نزيل الأستر من المجموعة ، بالتقطير الجزأ إزالة الماء : يمكن إزالة الماء تدريجيا أثناء تكونه وذلك بإضافة الى الوسط التفاعلي مادة متعطشة للماء وغير قابلة للتفاعل مع المكونات الأخرى للمجموعة مثل كربونات البوتاسيوم اللامائي ❖ بصفة عامة:

تؤدي إزالة الماء أو الأستر من الوسط التفاعلي ، الى تطور المجموعة في المنحى المباشر (تكون الأستر) وتحسين مردود الأسترة