

# تفاعلات الأسترة و الحلمأة

## Les réactions d'estérification & d'hydrolyse

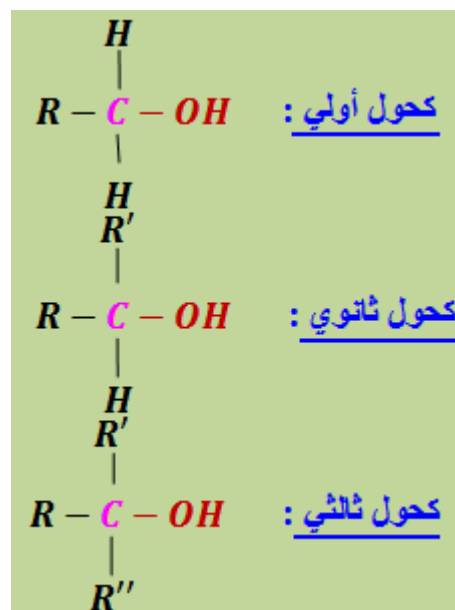
تُحضّر الإسترات بواسطة الكحولات و الأحماض الكربوكسيلية التي تمت دراستهما في السنة الأولى .

### 1- الكحولات و الأحماض الكربوكسيلية :

#### 1-1- الكحولات :

الكحول مركب عضوي يحتوي على المجموعة المميزة **هيدروكسيل OH-** مرتبطة بمجموعة ألكيلية .  
الصيغة العامة للكحول هي **R - OH** أو **C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> - OH** مع **C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> ≡ 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 <sub>3</sub> -	ميثان	CH <sub>4</sub>
إيثيل	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	إيثان	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
بروبيل	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	بروبان	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
بوتيل	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	بوتان	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
بنتيل	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	بنتان	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>
هكسيل	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -	هكسان	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
هبتيل	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> -	هبتان	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>
أوكتيل	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	أوكتان	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>
نونيل	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> -	نونان	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>
ديكيل	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -	ديكان	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>



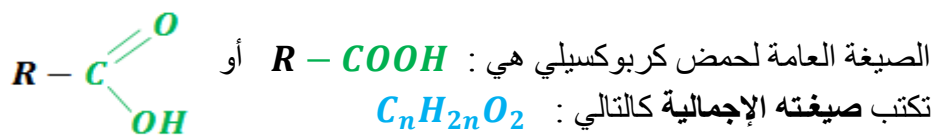
يشق اسم الكحول من اسم الألكان الموافق له مع إضافة اللاحقة " أول ol " إلى نهاية الاسم مسبوقاً برقم يدل على موضع الكربون الوظيفي في السلسلة الكربونية .

#### مثال :

صنفه	اسمه	الصيغة نصف المنشورة
كحول أولي	بروبان-1-أول	CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - 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	$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ 1 \\ CH_3 - CH_2 - C - CH_2 - CH_3 \\   \\ OH \end{array}$

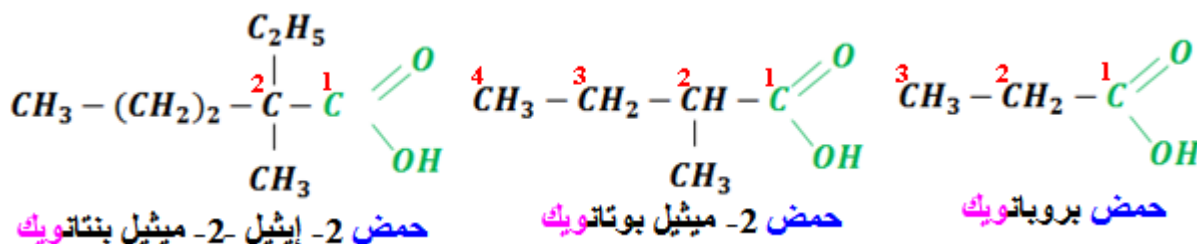
## 2-1- الأحماض الكربوكسيلية :

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



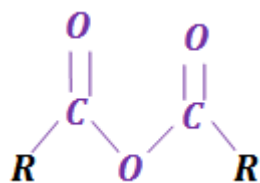
يشترك اسم الحمض الكربوكسيلي من اسم الألكان الموافق له مسبقا بكلمة **حمض** مع إضافة اللاحقة « **ويك** oïque » .

مثال :



## 2- أندريدات الحمض - الإسترات :

### 1-2- أندريد الحمض :

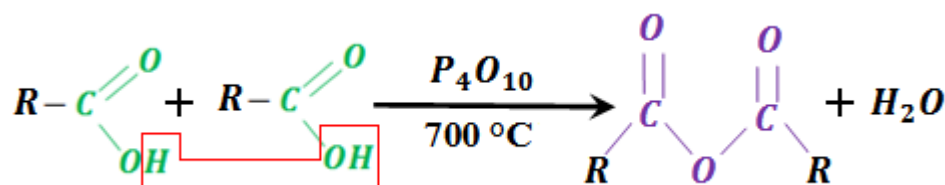


أندريد الحمض مركب عضوي يحتوي على المجموعة المميزة :  $-CO - O - CO -$

الصيغة العامة لأندريد الحمض هي :  $R - CO - O - CO - R$  أو

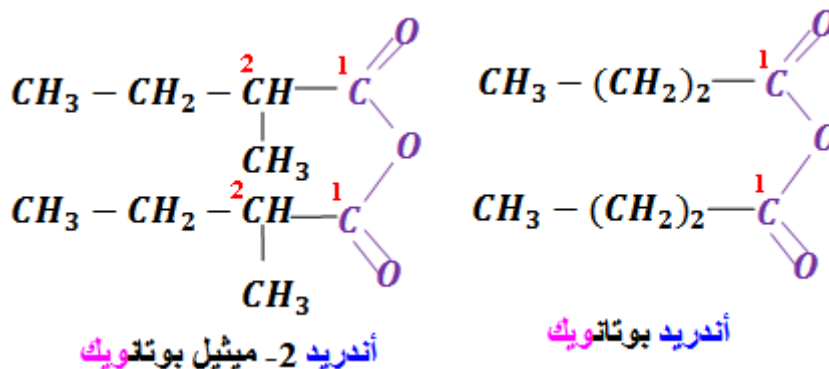
تكتب صيغته الإجمالية كالتالي :  $(C_nH_{2n+1})_2O_3$

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- الإسترات :

الإستر مركب عضوي يحتوي على المجموعة المميزة  $-COO-C-$  أو  $R-COO-R'$  هي الصيغة العامة للإستر هي  $R-COO-R'$  أو  $R-C(=O)-O-R'$  يمثل  $R$  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 .

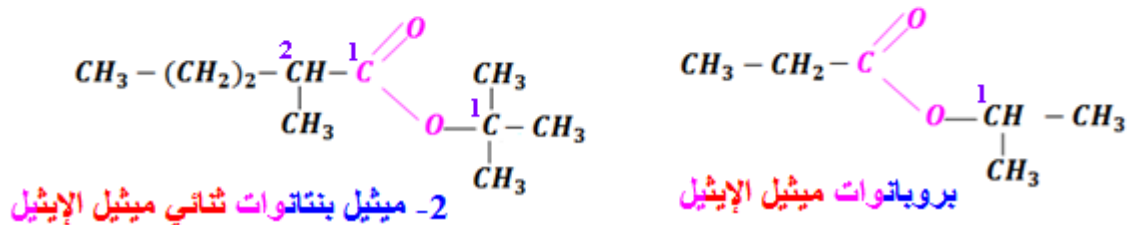
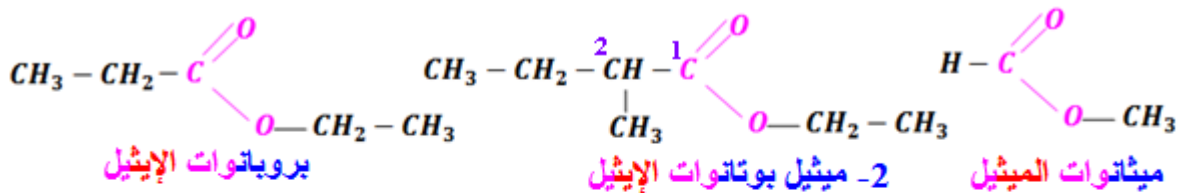
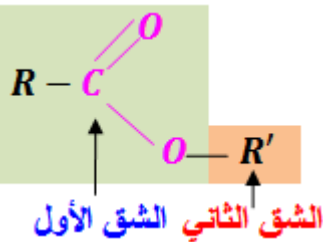
يتركب اسم إستر من شقين :

◀ **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 .

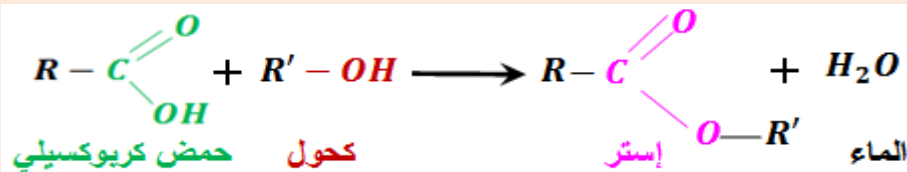
**مثال :**



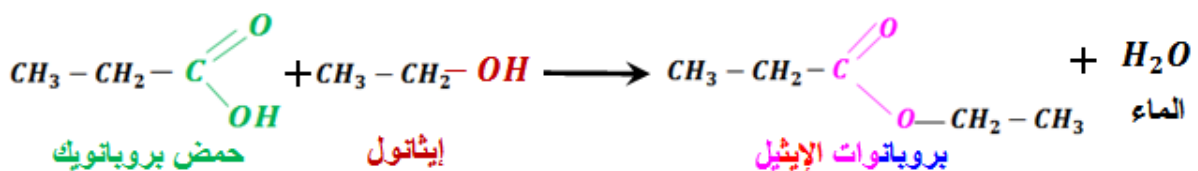
## 3- الأسترة و حلمأة الإسترات :

### 1-3- تصنيع الإسترات : الأسترة

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

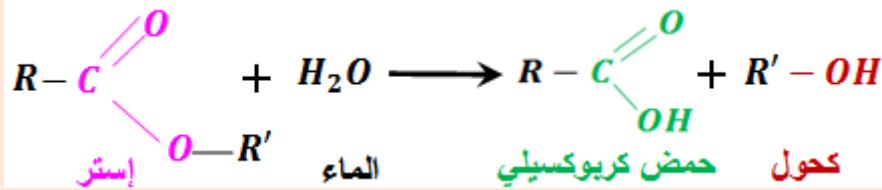


**مثال :**

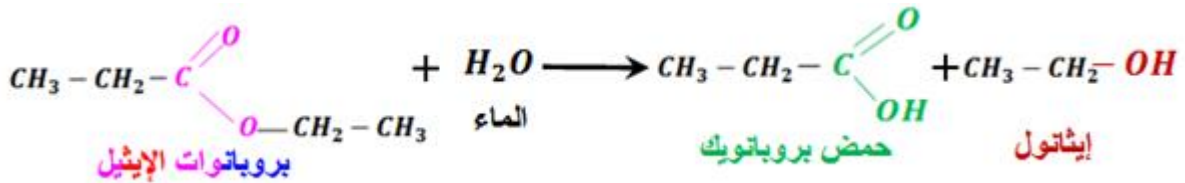


### 2-3- حلمأة إستر :

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



مثال :

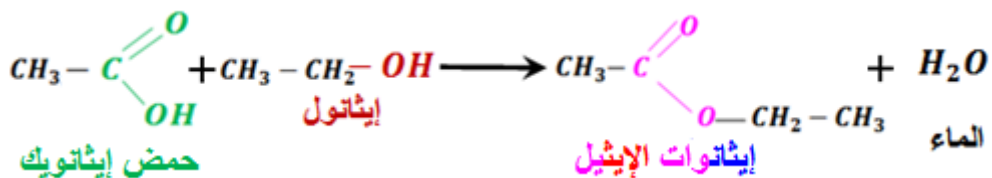


### 4- الدراسة التجريبية لحالة توازن الأسترة و الحلمأة :

#### 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 وتبريدها ومعايرة محتواها بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم بوجود فينول فتالين ، وذلك لتحديد كمية الحمض المتبقي .
- معادلة تفاعل الأسترة الحاصل هو :

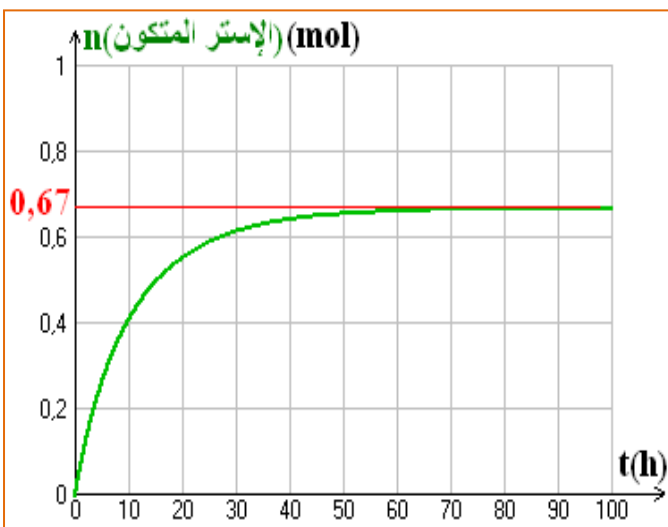


نلخص نتائج التجربة في المنحنى جانبه الذي يبرز تغيرات كمية مادة الإستر المتكون بدلالة الزمن . نلاحظ أن كمية مادة الإستر المتكون تزايد تدريجيا مع مرور الزمن ، أي أن الأسترة تفاعل بطيء .

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

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

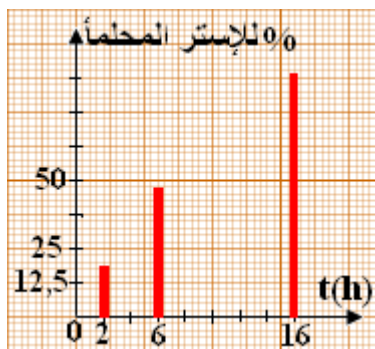
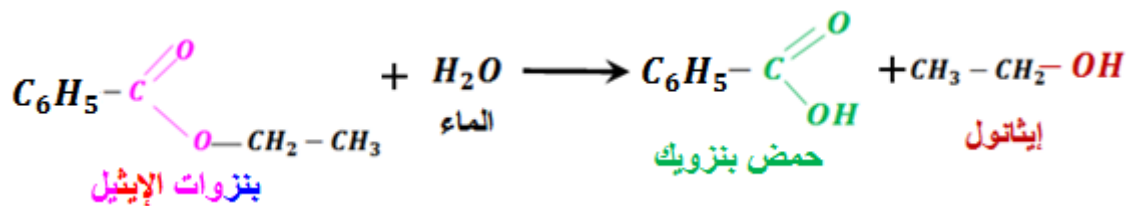
**تفاعل الأسترة ، تفاعل بطيء و محدود .**



#### 2-4- 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 .

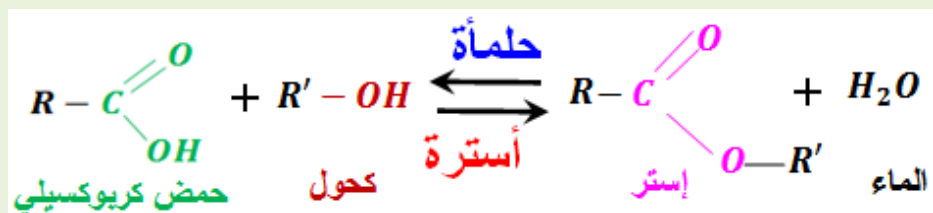
من خلال المخطط ، نلاحظ تزايد النسبة المئوية للإستر المحلماً بدلالة الزمن ، أي أن تفاعل الحلمة ، تفاعل بطيء .

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 .**

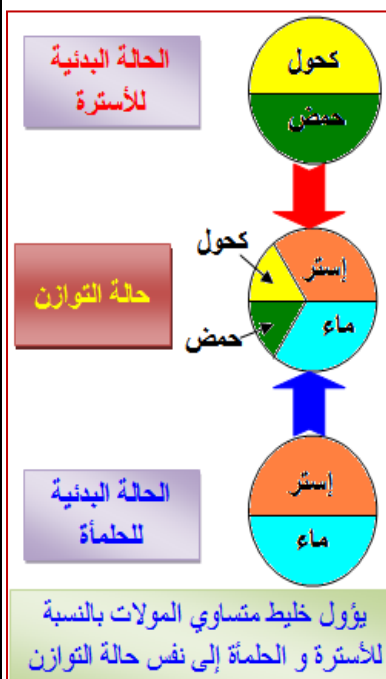
#### 3-4- التوازن أسترة - حلمة :

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 :

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

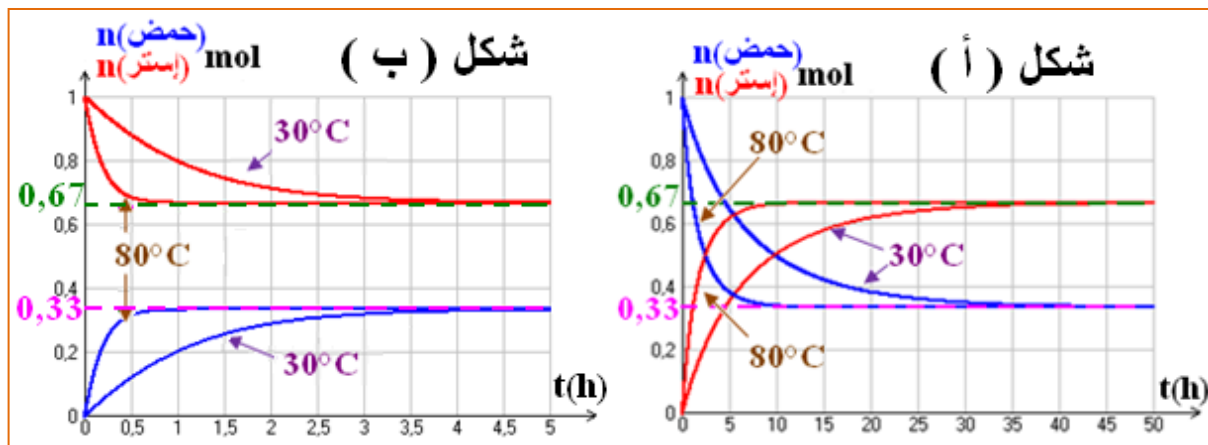


## 5- التحكم في تفاعل كيميائي :

### 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)



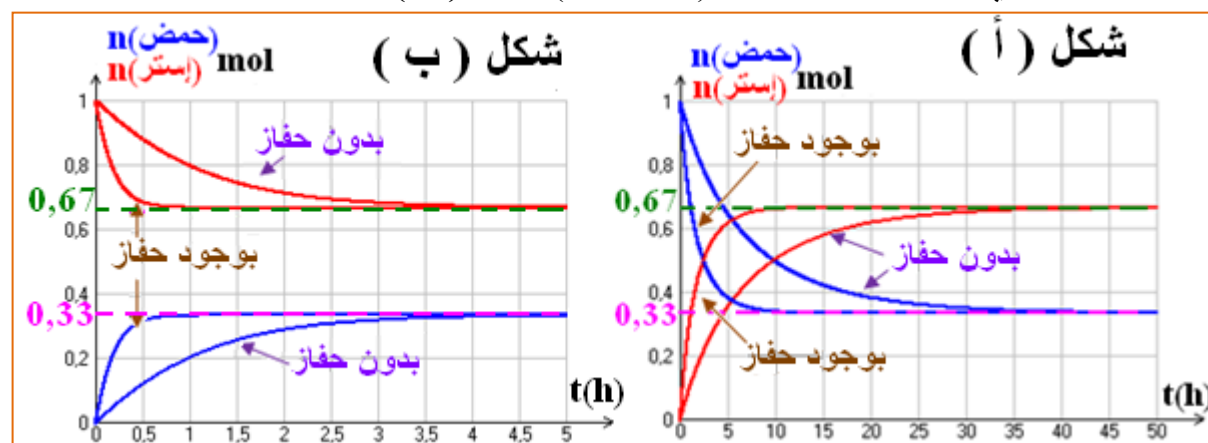
نلاحظ أن :

- 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
<b>تأثير التركيب البدني على نسبة التقدم النهائي المتوافق مع المردود</b>					

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