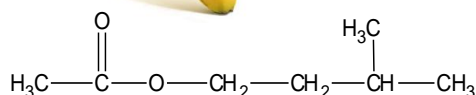
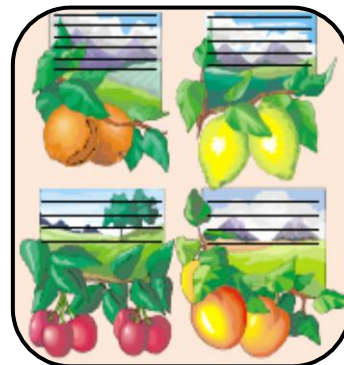


الأسطرة و الحلمأة  
حالة التوازن و الكيمياء العضوية

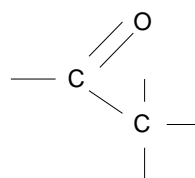


إيتانوات 3 - مثيل البوتيل



توجد الإسترات العضوية في الطبيعة في الكثير من المواد العضوية مثل الفواكه و الخضر و في الأزهار و الزيوت النباتية .....  
كما يمكن تصنيعها انطلاقا من تفاعلات الكحولات و الاحماض الكربوكسيلية . إذن من الضروري معرفة تحديد هاتين المجموعتين  
الوظيفيتين و تسميتهما .

المجموعة المميزة للإستر هي :



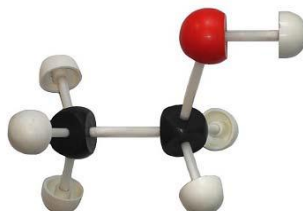
( 1 ) تذكر :

1.1 الكحولات : Les alcools .

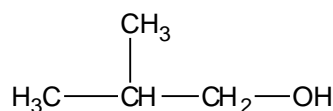
يحتوي الكحول على المجموعة المميزة هيدروكسيل OH- مرتبطة بمجموعة ألكيلية ( السلسلة الرئيسية ) . نرسم له بصفة  
عامة ب R-OH ، حيث R- المجموعة الألكيلية أو السلسلة الكربونية ؛ ذرة الكربون C المرتبطة بالمجموعة OH- تسمى  
الكربون الوظيفي .

يشترك إسم الكحول من اسم الألكان الموافق له مع إضافة المقطع أول إلى نهاية الإسم مسبقا برقم الكربون الوظيفي .

جزئة الإيتانول



مثلا :

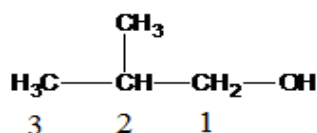


نحدد السلسلة الرئيسية أي السلسلة الكربونية الخطية التي تحتوي على أكبر عدد من ذرات الكربون ،

نرسم هذه السلسلة الرئيسية بحيث يأخذ الكربون الوظيفي أصغر رقم ممكن .

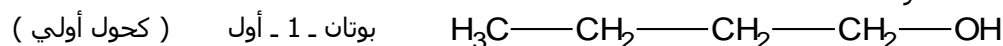
هذه السلسلة تتوفر على تفرع مثيل في الكربون 2 .

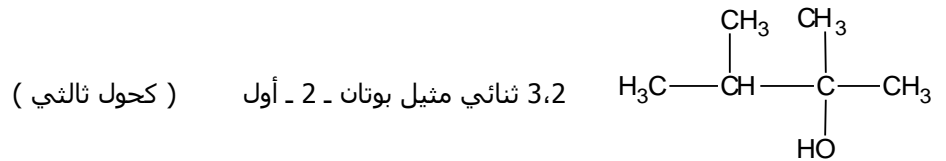
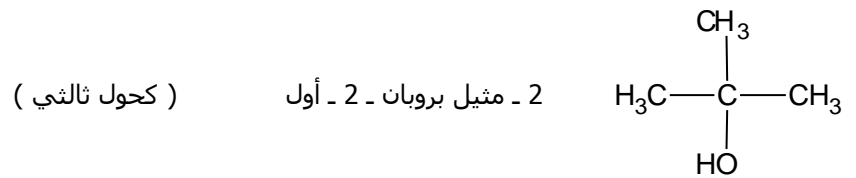
و بذلك فإن اسم هذا الكحول هو :



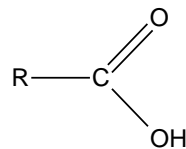
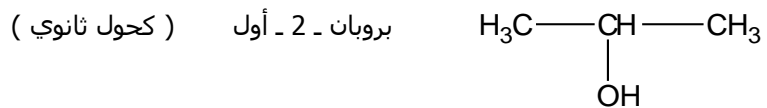
2 - مثيل بروبان - 1 - أول

أمثلة أخرى :





نلاحظ ثلاثة أصناف من الكحولات ، حسب عدد ذرات الكربون المرتبطة بالكربون الوظيفي :

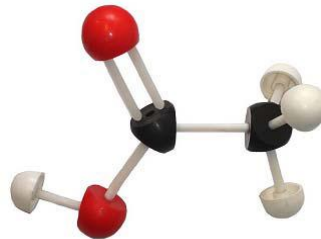


### 1 - 2 ( الأحماض الكربوكسيلية : Les acides carboxyliques )

يحتوي الحمض الكربوكسيلي على المجموعة كربوكسيل :  
حيث ذرة الكربون الوظيفي مرتبطة :  
- برابطة مزدوجة مع ذرة الأوكسجين  
- برابطة بسيطة مع المجموعة هيدروكسيل -OH

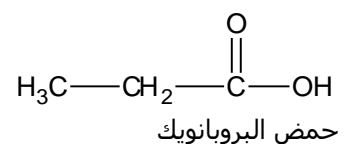
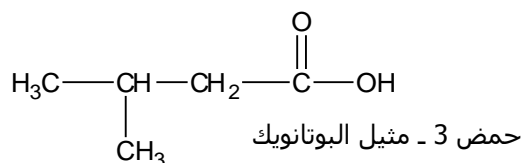
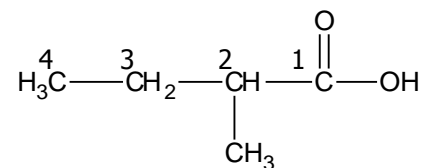
نسمي الأحماض الكربوكسيلية بإضافة المقطع ويك إلى نهاية اسم الألكان الموافق مسبقا بكلمة حمض .

حمض الإيتانويك



مثلا :

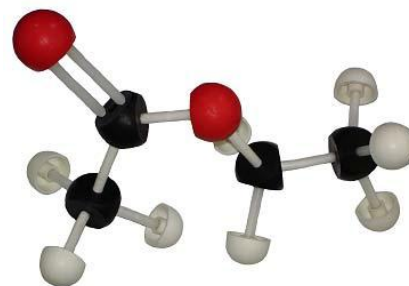
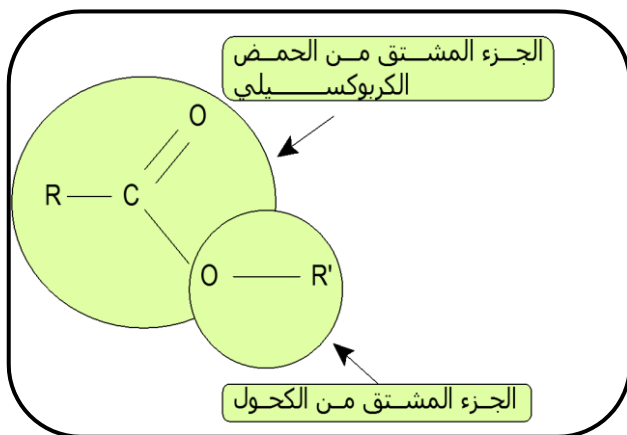
حمض 2 - ميثيل البوتانويك



### 2 ( الأسترات : Les esters )

يشترك إسم الأستر من إسمي الحمض الكربوكسيلي و الكحول الموافقين و بذلك يتكون إسمه من جزئين :  
- يعبر الجزء الأول عن السلسلة R-COO التي تحتوي على ذرة الكربون الوظيفي ، و يشتق اسمها من اسم الحمض الكربوكسيلي باستبدال اللاحقة " ويك " ب " وات " و حذف كلمة حمض .  
- يعبر الجزء الثاني عن السلسلة الكربونية ( الجذر الألكيلي ) -R المرتبطة بذرة الأوكسجين للمجموعة الوظيفية إستر ، و يشتق إسمها من إسم الكحول باستبدال اللاحقة " ول " ب " يل " .

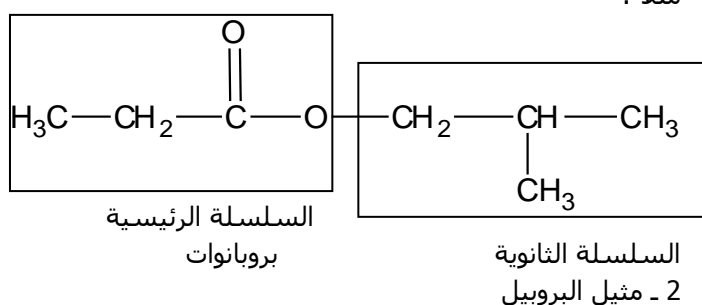
أما في حالة السلاسل المتفرعة ، يتم تسمية الإستر بطريقة الترقيم حيث ترقم السلسلة R-COO ابتداءً من الكربون الوظيفي و تسمى ثم ترقم السلسلة R' - ابتداءً من الكربون المرتبط بذرة الأوكسيجين و تسمى على أن يتكون دوماً المقطع الأول من إسم الإستر من إسم الجزء الحمض و يكون متبوعاً من إسم الجزء الكحولي .



إيتانوات الإثيل

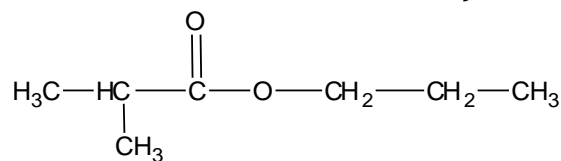
مثلاً :

بروبانوات 2 - ميثيل البروبيل

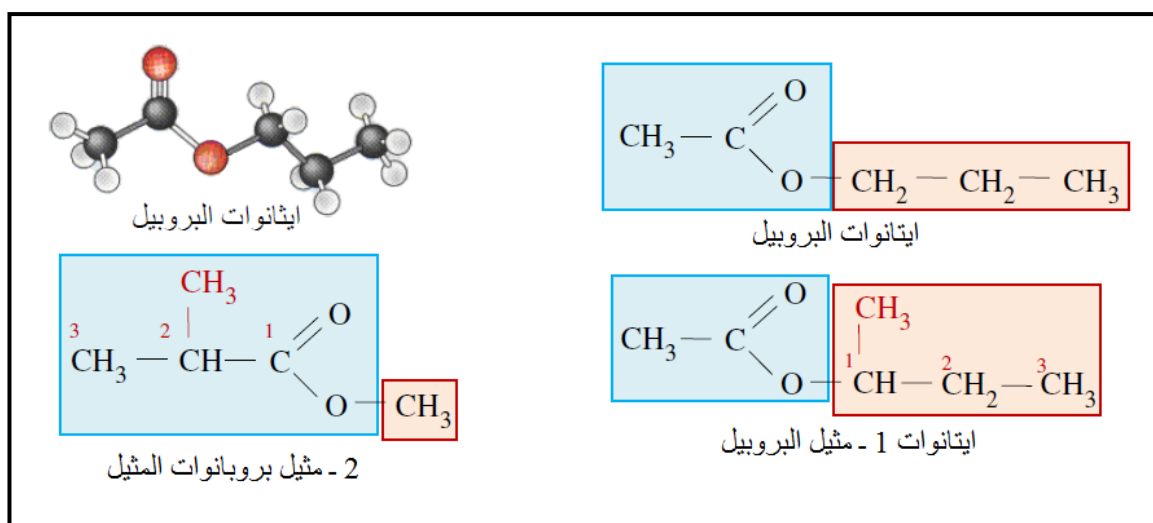
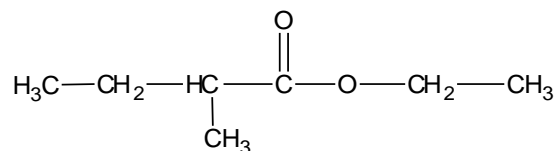


أمثلة أخرى :

2 - ميثيل بروبانوات البروبيل



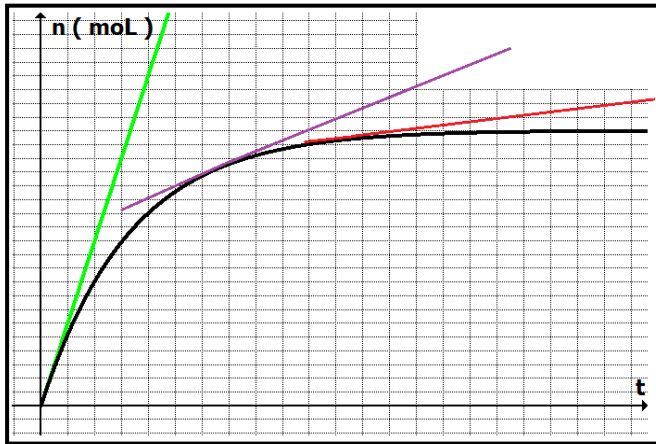
2 - ميثيل بوتانوات الإثيل





تعطى ثابتة التوازن الموافقة لتفاعل الأسترة بالعلاقة :  $K = \frac{\frac{n_{ester}}{V} \times \frac{n_{eau}}{V}}{\frac{n_{acide}}{V} \times \frac{n_{alcool}}{V}} = \frac{n_{ester} \times n_{eau}}{n_{acide} \times n_{alcool}}$  مع  $V$  حجم الوسط التفاعلي .

في حالة المثال المدروس سابق :  $K = \frac{0,67 \times 0,67}{0,33 \times 0,33} = 4,0$



\* ملحوظة : في هذه الحالة الماء ليس مذيبا بل هو من النواتج .

بما أن  $n_{ester} = x$  و تعريف سرعة التفاعل  $v(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx(t)}{dt}$  و اعتمادا على المنحنى  $n(ester) = f(t)$  نستنتج أن سرعة تكون الإستر ( قيمة ميل المماس للمنحنى في كل لحظة ) تكون كبيرة في البداية ثم تتناقص تدريجيا بعد ذلك لتتعدم بعد فترة زمنية طويلة جدا :

### تحول الأسترة تحول بطيء

\* ملحوظة : تحول الأسترة لا حراري أي لا ينشر و لا يمتص حرارة .

\* ملحوظة : تأثير صنف الكحول

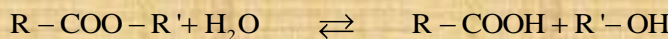
البيوتانول - 1 أول المستعمل في الدراسة التجريبية السابقة كحول أولي ، الصنف الذي يؤدي إلى الحصول على مردود للتفاعل يصل إلى 67% .

في نفس الشروط ( خليط متساوي المولات ) ، المردود مرتبط بصنف الكحول المستعمل :

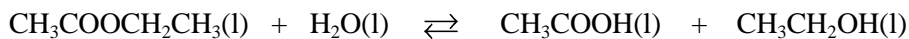
- بالنسبة لكحول ثانوي  $r = 60\%$
- بالنسبة لكحول ثالثي  $r < 10\%$

### 3 - 2 حلمأة إستر .

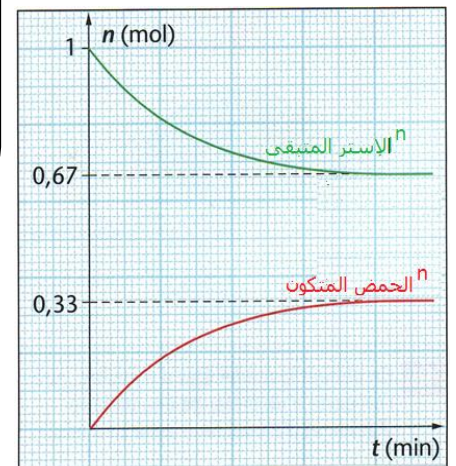
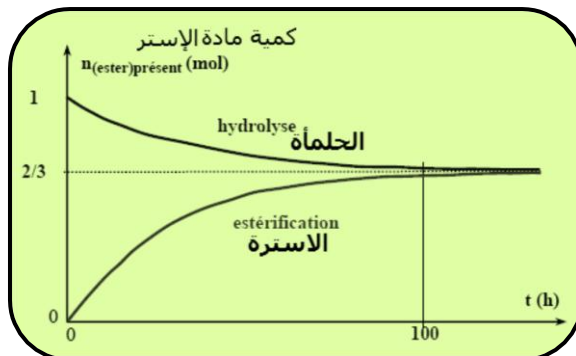
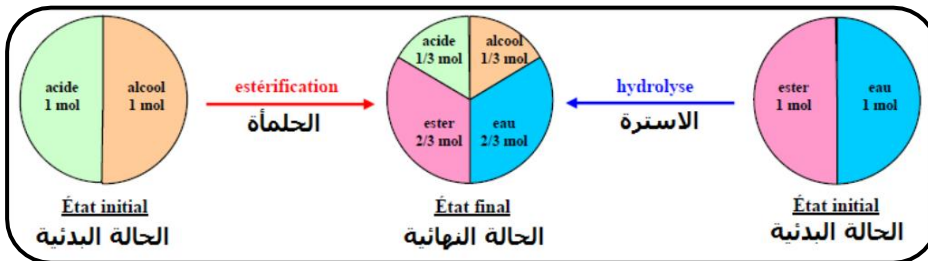
لقد بينت دراسة تحول الأسترة بأنه تحول غير كلي ، أي أنه ينمذج بتفاعل محدود يؤدي إلى حالة توازن ، حيث يحدث في منحين متعاكسين . التفاعل المعاكس لتفاعل الأسترة يسمى تفاعل الحلمأة . ومنه يحدث تفاعل الحلمأة بين الإستر و الماء الناتجين عن تفاعل الأسترة . معادلة تفاعل الحلمأة بشكل عام :



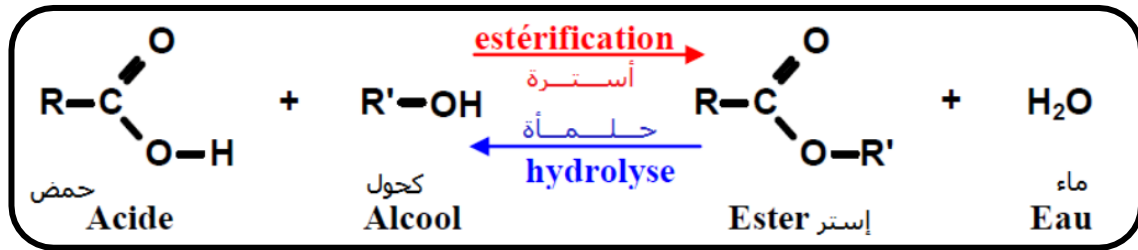
مثلا :



حالة التوازن المحصل عليها بواسطة تفاعل الأسترة أو بواسطة تفاعل الحلمأة هي نفسها و يمكن أن نلخص ذلك على الشكل :



الاسترة و الحلمة تفاعلات متلازمان و آنيان ، يحدثان في منحنيين متعاكسين ، الواحد يحد من تقدم الآخر و يؤديان إلى حالة توازن .  
كالأسترة ، الحلمة تفاعل محدود ، بطيء و لا حراري .  
نعبر عن التوازن بين الأسترة و الحلمة بالمعادلة :



و منه فإن ثابتة توازن الحلمة  $K'$  يساوي مقلوب ثابتة توازن الأسترة  $K$  :  $K' = \frac{1}{K} = \frac{1}{4} = 0,25$  ( بالنسبة للحالة المدروسة )

#### 4 ( التحكم في التفاعل .

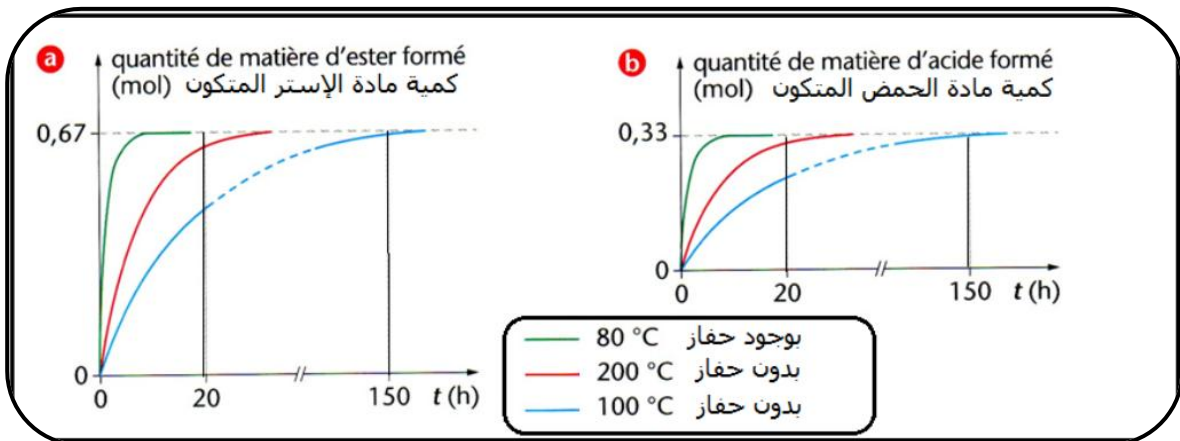
خلال تصنيع الأنواع الكيميائية أو خلال إجراء تحاليل و قياسات ، يحضر الكيميائي الشروط التجريبية الملائمة ثم يقوم بمراقبة التحولات الكيميائية أي :

- الوصول إلى الحالة النهائية في أسرع وقت ممكن ( التحكم في سرعة التفاعل ) .
- تحقيق أعلى مردود ممكن ، يعني نسبة تقدم نهائي قريبة من 1 .

#### 4 - 1 ( التحكم في سرعة التفاعل .

تبرز الدراسة الحركية للتحولات الكيميائية أن عدة عوامل من شأنها التأثير على سرعة التفاعل مثل درجة الحرارة ، تراكيز المتفاعلات و الحفازات .

بالنسبة لتحولات الأسترة و الحلمة خصوصا فإن الرفع من درجة حرارة الوسط التفاعلي أو استعمال حفاز ( إضافة قطرات من حمض الكبريتيك : أيونات  $\text{H}_3\text{O}^+$  ) تجعل سرعة هذه التفاعلات تزداد بشكل ملحوظ ، لكن دون التأثير على مردودها أي أن في كل حالة نحصل على نفس نسبة التقدم النهائي ( انظر الشكل أسفله ) .



\*ملحوظة : بالنسبة لتفاعلات الأسترة و الحلمة ثابتة التوازن لا تتعلق بدرجة الحرارة .

#### 4 - 2 ( التحكم في الحالة النهائية للمجموعة ( التحكم في المردود ) .

##### أ - مردود تحول كيميائي :

يعرف مردود التحول  $r$  بالعلاقة التالية :

مع :  $r = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{th}}}$  كمية المادة للناتج المحصل عليه و  $n_{\text{th}}$  كمية المادة للناتج إذا كان التحول كليا .

و هو قيمة محصورة بين 0 و 1 . و يمكن التعبير عنه بالنسبة المئوية :  $r\% = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{th}}} \times 100$  .

عند تصنيع أنواع كيميائية يحاول الكيميائي دائما الحصول على مردود أحسن ، و ذلك بتوفير الشروط و الظروف المناسبة .  
بالنسبة لتفاعل الأسترة و الحلمة يمكن تحسين المردود :

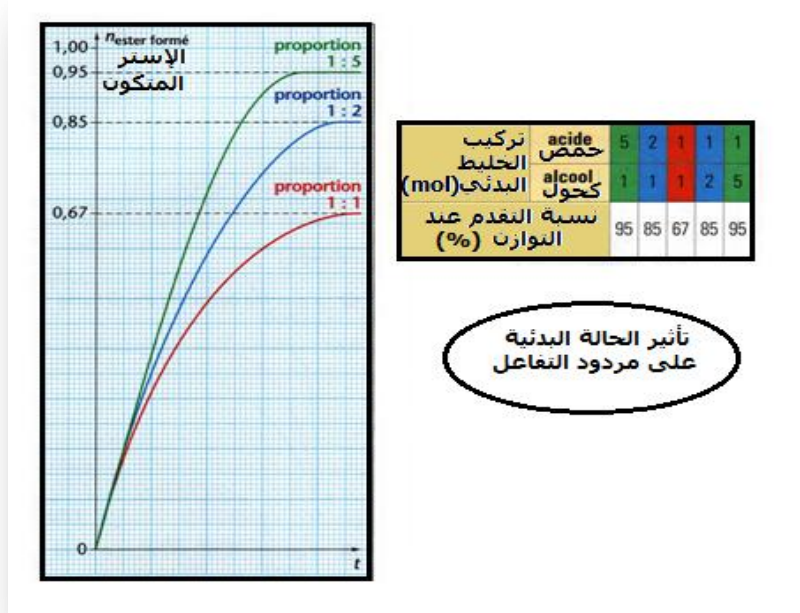
- باستعمال أحد المتفاعلات بوفرة .
- أو بإزالة أحد النواتج خلال تكوينه .

##### ب - استعمال خليط بدئي غير متساوي المولات ( بكميات مادة غير متساوية : وفرة متفاعل ) .

بما أن خارج التفاعل في حالة تفاعل أسترة له التعبير :

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

فإنه عند إضافة أحد المتفاعلات بوفرة ، تتطور المجموعة تلقائيا في المنحى المباشر باستهلاك المتفاعلات لأن  $Q_r < K$  .  
يوضح الشكل اسفله أنه عند استعمال خليط غير متساوي المولات ( كمية مادة أحد المتفاعلات بوفرة ) فإن مردود التفاعل لأحد التحولين ( أسترة أو حلمأة ) يزداد ، و يؤدي ذلك إلى إزاحة التوازن في منحى أحد التفاعلين .



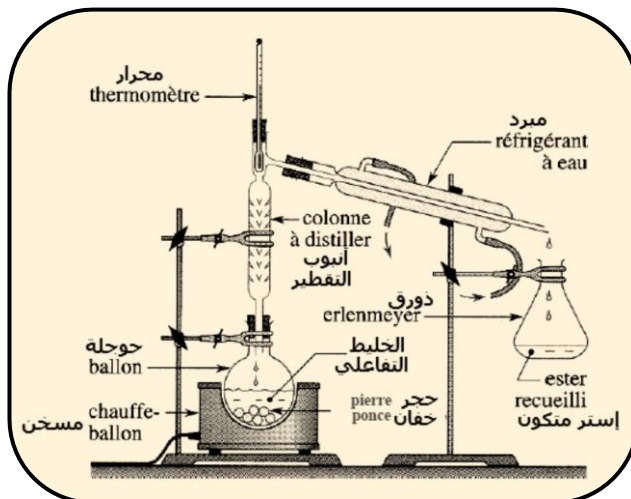
### ج - إزالة ناتج .

انطلاقاً من حالة التوازن ، إذا بإزالة ناتج : كمية مادة الإستر تنقص أو كمية مادة الماء تنقص .  $Q_r$  ينقص إذن :  
 $Q_r < K \Rightarrow$  المجموعة تتطور في المنحى المباشر لتتفاعل الاسترة .

❖ خلاصة : نرفع من قيمة نسبة التقدم النهائي ( المردود ) بإضافة أحد المتفاعلات أو إزالة أحد النواتج .

### \* تقنية إزالة إستر :

إذا كانت درجة حرارة غليان الغسטר أصغر من درجة حرارة غليان الأنواع الكيميائية الأخرى نستعمل عملية التقطير : حيث يزال الإستر من الخليط التفاعلي تدريجاً خلال تكوينه ، في هذه الحالة لا يمكن حدوث التفاعل المعاكس ( الحلمأة ) .



مثلاً : تصنيع ميثانوات الإثيل .

$T_e = 101^\circ\text{C}$  : حمض الميثانويك

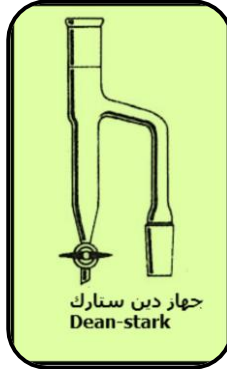
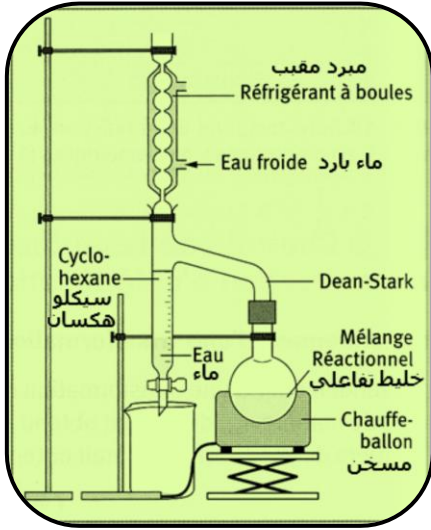
$T_e = 78^\circ\text{C}$  : الإيثانول

$T_e = 100^\circ\text{C}$  : الماء

$T_e = 54^\circ\text{C}$  : ميثانوات الإثيل

### \* تقنية إزالة الماء :

باستعمال ، إما مزيل للماء ، أو جهاز خاص ( جهاز دين ستارك ) : إضافة السيكلوهكسان إلى المتفاعلات يسهل تصاعد بخار الماء . تكاثف هذا البخار في المبرد ، يمكن من الحصول على الماء في الأنبوب الجانبي . و بذلك نزيل الماء من الحوجلة ، حيث نتجنب حلمأة الإستر .



مثلا : تصنيع إيتانوات البنزيل .

حمض الإيتانويك :  $T_e = 118^\circ\text{C}$

الكحول البنزيلي :  $T_e = 205^\circ\text{C}$

الماء :  $T_e = 100^\circ\text{C}$

إيتانوات البنزيل :  $T_e = 213^\circ\text{C}$

إزالة أحد النواتج خلال تكوينه ( مثلا الإستر أو الماء ) يجعل خارج التفاعل Q له قيمة ضعيفة جدا لأن كميات مادتهما توجدان في البسط . المجموعة تتطور تلقائيا في المنحى المباشر ، أي نحو تكون النواتج . التفاعل يستمر إلا أن تستهلك كل المتفاعلات .

### \* ملحوظات :

- مردود تحول الأسترة يتعلق بصنف الكحول .
- طبيعة الحمض العضوي لا تؤثر في مردود تحول الأسترة .