

## تفاعلات الأسترة والحلمأة

-تذكير :

### 1-الكحولات : Les alcools

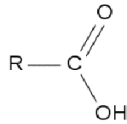
يحتوي الكحول على مجموعة الهيدروكسيل ( $-OH$ ) مرتبطة بمجموعة ألكيلية .  
الصيغة العامة للكحولات :  $R - OH$  (مع  $R$  جذر ألكيلي) أو  $C_nH_{2n+1} - OH$   
يشترك اسم الكحول من الألكان الموافق له ، مع إضافة المقطع ( ول ) الى نهاية الاسم مع اضافة أصغر رقم ممكن يدل على موضع الكربون الوظيفي .

أمثلة :

المركب العضوي	اسمه	صنف الكحول
$CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH$	بروبان-1-أول	كحول أولي
$CH_3 - CH_2 - \underset{\substack{  \\ OH}}{CH} - CH_3$	بوتان-2-أول	كحول ثانوي
$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ CH_3 - C - OH \\   \\ CH_3 \end{array}$	2-مثيل بروبان-2-أول	كحول ثالثي

### 2-الأحماض الكربوكسيلية : Les acides carboxyliques

يحتوي الحمض الكربوكسيلي على مجموعة الكربوكسيل ( $-COOH$ )



الصيغة العامة للأحماض الكربوكسيلية :  $R - COOH$  أو

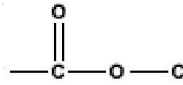
يشترك اسم الحمض الكربوكسيلي بإضافة المقطع (ويك) إلى نهاية اسم الألكان الموافق مسبقا بكلمة حمض.

أمثلة :

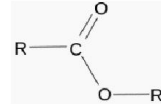
المركب العضوي	اسمه
$CH_3 - \underset{\substack{  \\ CH_3}}{CH} - CH_2 - C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow OH \end{array}$	حمض 3-مثيل بوتانويك
$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ CH_3 - CH - C \begin{array}{l} \nearrow OH \\ \searrow O \end{array} \end{array}$	حمض 3,3-ثنائي مثيل بوتانويك

## II- الإسترات والأندريدات :

### 1- الإسترات : les esters

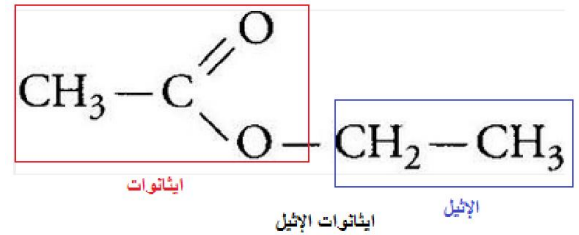
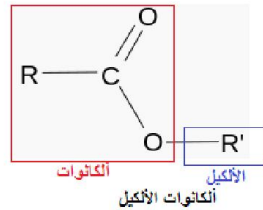


تشمل جزيئة الإستر على المجموعة المميزة  $\text{COO—R}$  أو



الصيغة العامة للإستر :

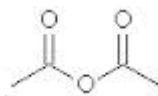
يشترك اسم الإستر من اسم الحمض الكربوكسيلي مع تعويض اللاحقة (ويك) باللاحقة (وات) متبوعا باسم الجذر  $\text{R}'$  .  
مثال توضيحي :



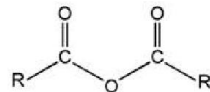
أمثلة :

إسمه	المركب العضوي
إيثانوات 3-مethyl البوتيل	$\text{CH}_3\text{—COO—(CH}_2\text{)}_2\text{—CH—CH}_3$   $\text{CH}_3$
2-مethyl بروبانوات البروبيل	$\text{CH}_3\text{—CH—C(=O)—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$   $\text{CH}_3$

### 2- أندريدات الأحماض الكربوكسيلية : les anhydrides

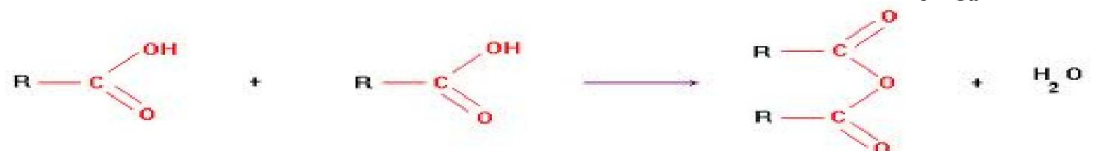


تشتمل جزيئة أندريد الحمض الكربوكسيلي على المجموعة الوظيفية :  $\text{CO—O—CO—}$  أو  
الصيغة العامة لأندريد الحمض الكربوكسيلي :



تحضير أندريد الحمض الكربوكسيلي :

يتم تحضير أندريد الحمض انطلاقا من الحمض الكربوكسيلي ، بالتسخين عند درجة الحرارة  $700^\circ\text{C}$  ، بوجود مزيج قوي للماء (أوكسيد الفوسفور  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  وفق المعادلة التالية :



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

أمثلة:

التسمية	المركب العضوي
أندريد الإيثانويك	
أندريد البروبانويك	

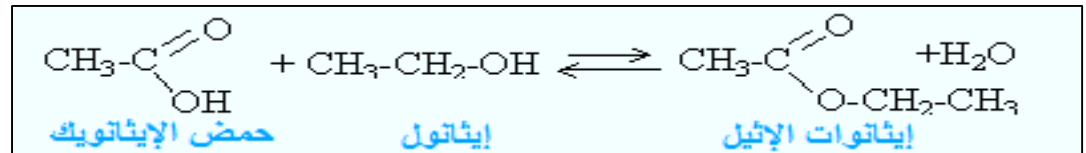
### III- الأسترة والحلمأة : 1- الأسترة:

الأسترة هي التفاعل بين كحول و حمض كربوكسيلي ينتج عنه إستر وماء .

المعادلة الكيميائية لتفاعل الأسترة هي :

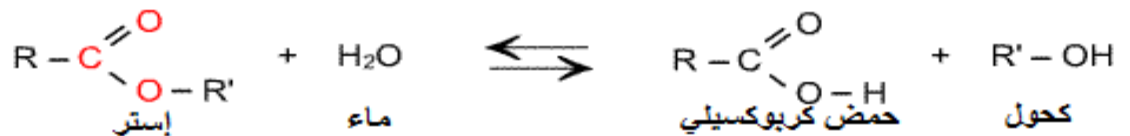


مثال :

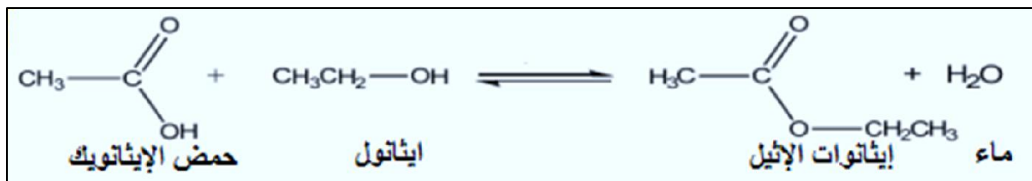


### 2- الحلمأة :

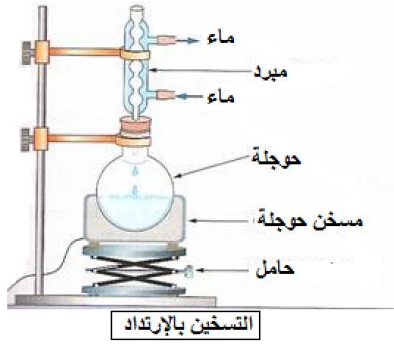
حلمأة إستر هي التفاعل بين إستر وماء ينتج عنه حمض كربوكسيلي و كحول .



مثال :



### 3- الدراسة التجريبية :



نعتبر تفاعل متساوي المولات (1mol) من حمض الإيثانويك والإيثانول. لتحديد كمية مادة الإستر المتكون في لحظة معينة نقوم بمعايرة الحمض المتبقي . يمكن التتبع الزمني لتفاعل الاسترة من خط التمثيل المبياني الذي يمثل تطور كمية المادة للإستر الناتج . كما يمكن بنفس الطريقة التتبع الزمني لتفاعل حلمأة الإستر من خط التمثيل المبياني الذي يمثل تطور كمية مادة الإستر المتبقي .  
نسبة التقدم النهائي :

-بالنسبة لتفاعل الأسترة :

$$\tau \frac{n_{\acute{e}q}(ester)}{n_{max}(ester)} = \frac{x_{\acute{e}q}}{x_{max}}$$

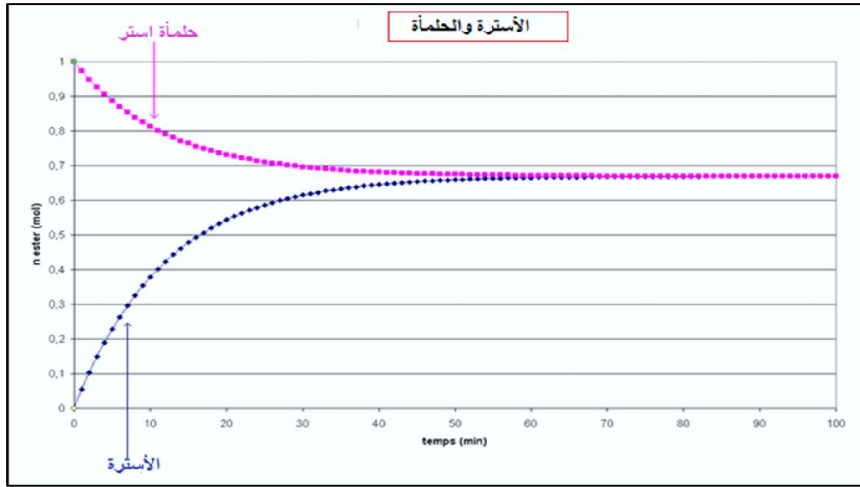
-بالنسبة لتفاعل الحلمأة :

$$\tau = \frac{n_{\acute{e}q}(acide)}{n_{max}(acide)} = \frac{x'_{\acute{e}q}}{x'_{max}}$$

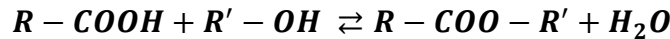
استنتاج :

تفاعل الأسترة والحلمأة تفاعلان بطيئان وغير كليين .

خلاصة :



الأسترة والحلمأة تفاعلان متزامنان يؤديان الى توازن كيميائي ديناميكي معادلته تكتب :



تصل المجموعة الى حالة التوازن عند تساوي سرعتي الأسترة والحلمأة ، عندها تبقى النواع الكيميائية في الخليط بنفس التركيب .

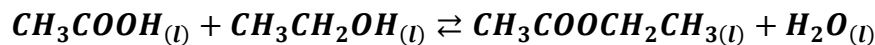
ثابتة التوازن لتفاعل الأسترة :

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

ثابتة التوازن لتفاعل الحلمأة :

$$K' = \frac{[RCOOH]_{\acute{e}q}[R'OH]_{\acute{e}q}}{[RCOOR']_{\acute{e}q}[H_2O]_{\acute{e}q}} = \frac{1}{K}$$

مثال ثابتة التوازن لتفاعل الأسترة المدروس :



$$K = \frac{[CH_3CO_2C_2H_5]_{\acute{e}q}[H_2O]_{\acute{e}q}}{[CH_3CO_2H]_{\acute{e}q}[C_2H_5OH]_{\acute{e}q}} = \frac{\frac{n_{ester}}{V} \cdot \frac{n_{eau}}{V}}{\frac{n_{acide}}{V} \cdot \frac{n_{alcool}}{V}} = \frac{n_{ester} \cdot n_{eau}}{n_{acide} \cdot n_{alcool}}$$

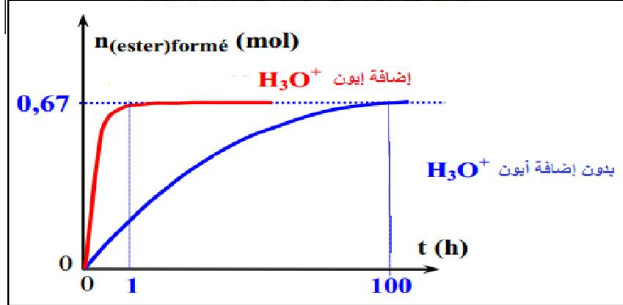
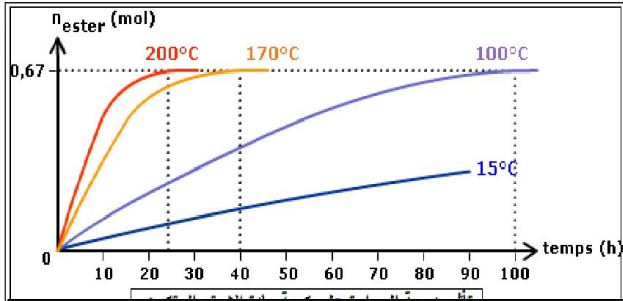
$$K = \frac{0,67 \times 0,67}{0,33 \times 0,33} = 4$$

#### IV- التحكم في سرعة تفاعل الأسترة والحلمأة:

##### 1- التحكم في سرعة التفاعل :

###### \*تأثير درجة الحرارة :

لا تؤثر درجة الحرارة على التركيب النهائي للخليط (أي على نسبة التقدم النهائي) بل تؤثر فقط على سرعة التفاعل .  
تزداد سرعة التفاعل بازدياد درجة الحرارة دون تغيير الحالة النهائية.



###### \*تأثير الحفاز :

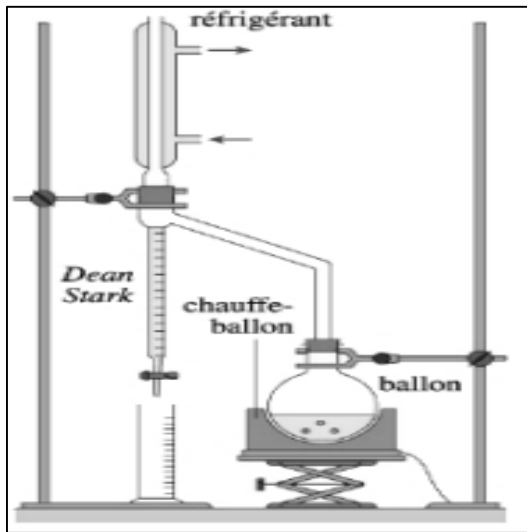
الحفاز يسرع التفاعل دون أن يظهر في معادلة التفاعل ليس له أي تأثير على ثابتة التوازن ولا على نسبة التقدم النهائي .  
الايونات  $H_3O^+$  تسرع تفاعل الاسترة والحلمأة .

##### 2- التحكم في التركيب النهائي :

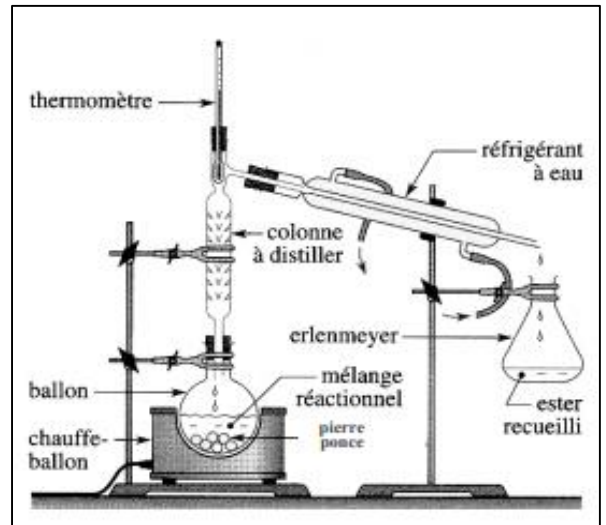
يمكن تغيير التركيب النهائي أي نسبة التقدم النهائي :

- باستعمال أحد المتفاعلين بوفرة .
- بإزالة أحد الناتجين أثناء تكونه .

حسب معيار التطور التلقائي وفترة متفاعل أو إزالة ناتج يزيح التوازن في منحنى التطور التلقائي أي المنحنى المباشر وبالتالي يتزايد المرودود .



التركيب التجريبي لحذف الماء المتكون



التركيب التجريبي لحذف الإستر المتكون