هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

بسم الله الرحمن الرحيم
الإسلام عليكم ورحمة الله وبركاته
الثانية باكالوريا
الكيمياء-جميع الشعب

تفاعلات الأسترة و الحلمأة

Les réactions d'estérification & d'hydrolyse

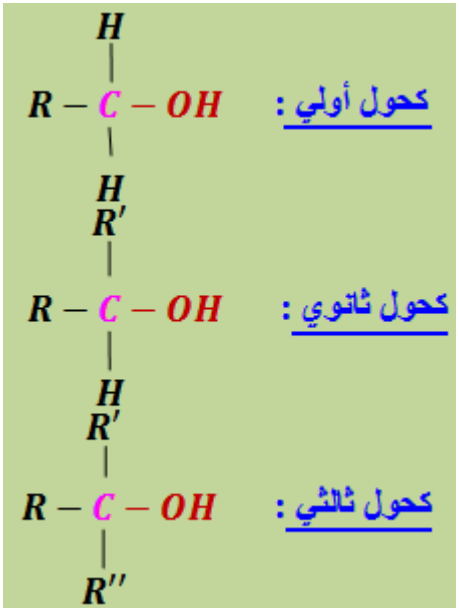
الجزء الرابع :
كيفية التحكم في تطور المجموعات الكيميائية
الوحدة 9
5 س / 7 س

تُحَضرُ الإسترات بواسطة الكحولات والأحماض الكربوكسيلية التي تمت دراستهما في السنة الأولى .

1- الكحولات والأحماض الكربوكسيلية :

1-1- الكحولات :

الكحول مركب عضوي يحتوي على المجموعة المميزة **هيدروكسيل** $-OH$ مرتبطة بمجموعة ألكيلية .
الصيغة العامة للكحول هي $R-$ أو $C_nH_{2n+1}-OH$ مع $C_nH_{2n+1} \equiv R$ جذر ألكيلي .
نميز بين **ثلاثة أصناف من الكحولات** :



الصيغة الإجمالية لألكان خطي	اسم الألكان الخطي	الصيغة الإجمالية للألكيل الموافق	اسم الجذر الألكيلي الموافق
CH_4	ميثان	CH_3-	ميثيل
C_2H_6	إيثان	C_2H_5-	إيثيل
C_3H_8	بروبان	C_3H_7-	بروبيل
C_4H_{10}	بوتان	C_4H_9-	بوتيل
C_5H_{12}	بنتان	$C_5H_{11}-$	بنتيل
C_6H_{14}	هكسان	$C_6H_{13}-$	هكسيل
C_7H_{16}	هبتان	$C_7H_{15}-$	هبتيل
C_8H_{18}	أوكتان	$C_8H_{17}-$	أوكتيل
C_9H_{20}	نونان	$C_9H_{19}-$	نونيل
$C_{10}H_{22}$	ديكان	$C_{10}H_{21}-$	ديكيل

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

مثال :

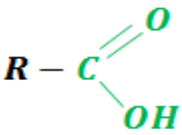
الصيغة نصف المنشورة	اسمه	صنفه
$CH_3-CH_2-CH_2-OH$	بروبان-1-أول	كحول أولي
$^4CH_3-^3CH_2-^2CH(OH)-^1CH_3$	بوتان-2-أول	كحول ثانوي
$^1CH_3-^2CH(OH)-^3C(CH_3)_2-^4CH_2-^5CH_3$	3,3-ثنائي ميثيل بنتان-2-أول	كحول ثانوي
$^1CH_3-^2CH_2-^3C(OH)(CH_3)-^4CH_2-^5CH_3$	3- ميثيل بنتان-3-أول	كحول ثالثي

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

2-1- الأحماض الكربوكسيلية :

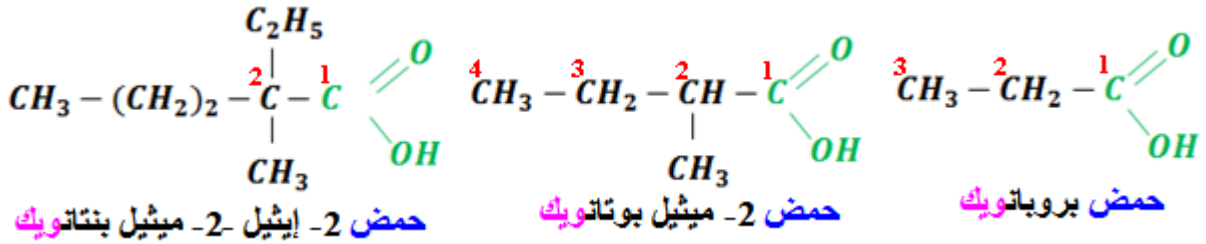
الحمض الكربوكسيلي مركب عضوي يحتوي على المجموعة المميزة **كربوكسيل** $-COOH$.

الصيغة العامة لحمض كربوكسيلي هي : $R-COOH$ أو 

تكتب **صيغته الإجمالية** كالتالي : $C_nH_{2n}O_2$

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

مثال :

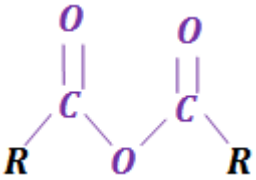


حمض بروبانويك — حمض 2- ميثيل بوتانويك — حمض 2- إيثيل -2- ميثيل بنتانويك

2- أندريدات الحمض - الإسترات :

2-1- أندريد الحمض :

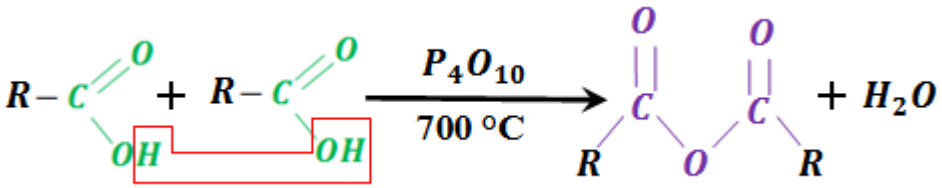
أندريد الحمض مركب عضوي يحتوي على المجموعة المميزة : $-CO-O-CO-$



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

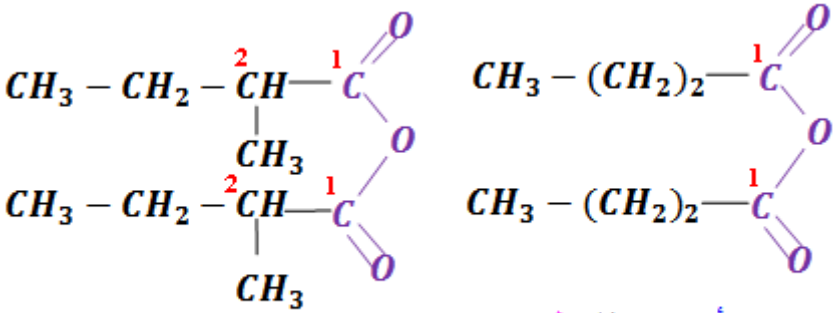
تكتب **صيغته الإجمالية** كالتالي : $(C_nH_{2n+1})_2O_3$

بتسخين الحمض الكربوكسيلي ، عند درجة الحرارة **700 °C** ، وبوجود مزيل قوي للماء (أوكسيد 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 :



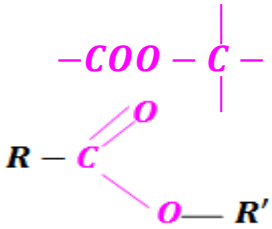
أندريد 2- ميثيل بوتانويك — أندريد بوتانويك

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

2-2- الإسترات :

الإستر مركب عضوي يحتوي على المجموعة المميزة $-COO-C-$



الصيغة العامة للإستر هي : $R-COO-R'$ أو

يمثل R مجموعة ألكيلية أو ذرة هيدروجين

ويمثل R' قطعا مجموعة ألكيلية .

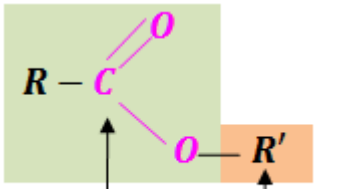
تكتب **صيغته الإجمالية** كالتالي : $C_nH_{2n}O_2$

تتميز الإسترات برائحتها ، وتستعمل في العطور وفي الأغذية ، ويمكن استخراجها من المواد الطبيعية . مثلا ، يمكن استخراج أسيتات الإيزوأميل من الموز .

النموذج الجزيئي لأسيتات الإيزوأميل

يتركب اسم إستر من شقين :

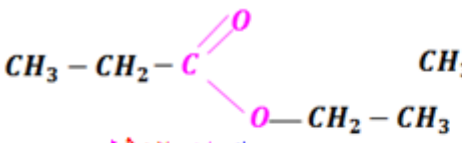
- **الشق الأول** : يشتق من اسم الحمض الكربوكسيلي بتعويض اللاحقة **ويك** باللاحقة « **وات oate** » .
- **الشق الثاني** : يوافق اسم المجموعة الألكيلية المرتبطة بذرة الأوكسجين .



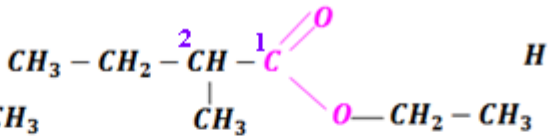
الشق الثاني الشق الأول

ملحوظة : أسيتات الإيزوأميل من الموز هو إيثانوات 3- ميثيل البوتيل .

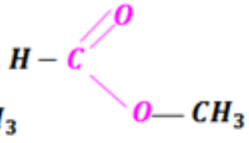
مثال :



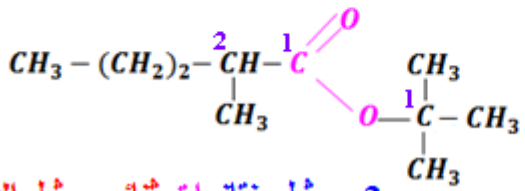
بروبانوات الإيثيل



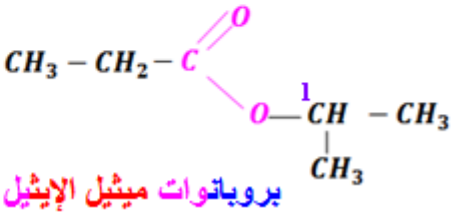
2- ميثيل بوتانوات الإيثيل



ميثانوات الميثيل



2- ميثيل بنتانوات ثنائي ميثيل الإيثيل

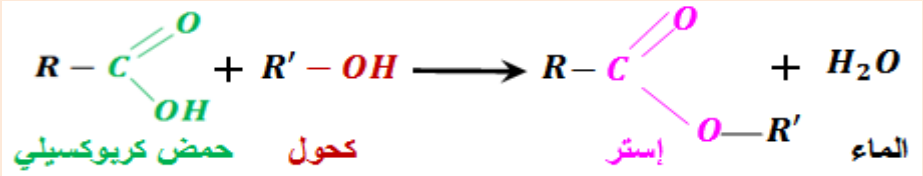


بروبانوات ميثيل الإيثيل

3- الأسترة و حلمأة الإسترات :

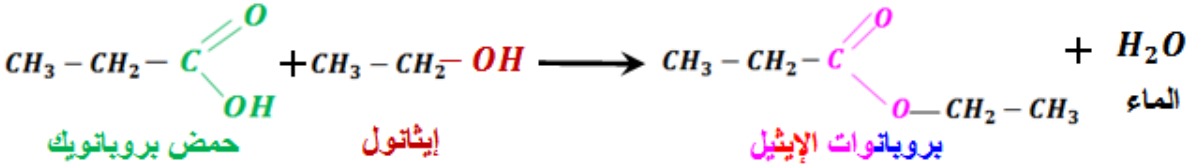
3-1- تصنيع الإسترات : الأسترة

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



حمض كربوكسيلي | كحول | إستر | الماء

مثال :



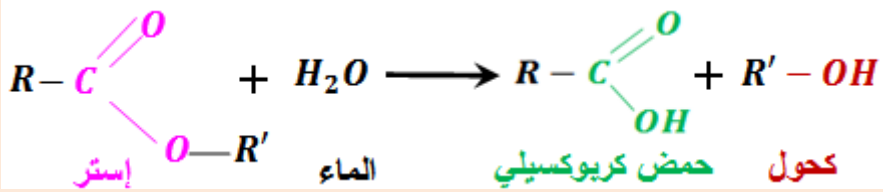
حمض بروبانويك | إيثانول | بروبانوات الإيثيل | الماء

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

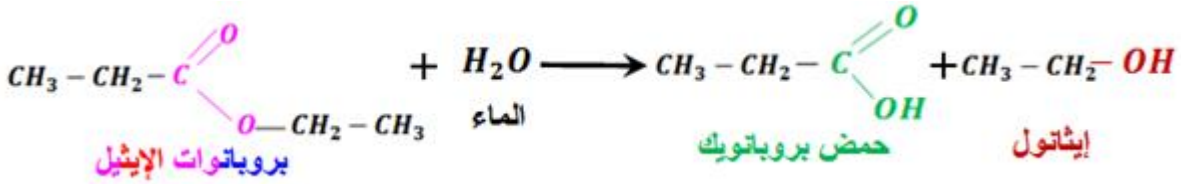
هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

2-3- حلمأة إستر :

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



مثال :



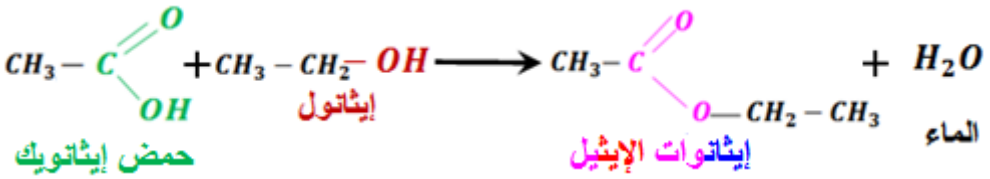
4- الدراسة التجريبية لحالة توازن الأسترة و الحلمأة :

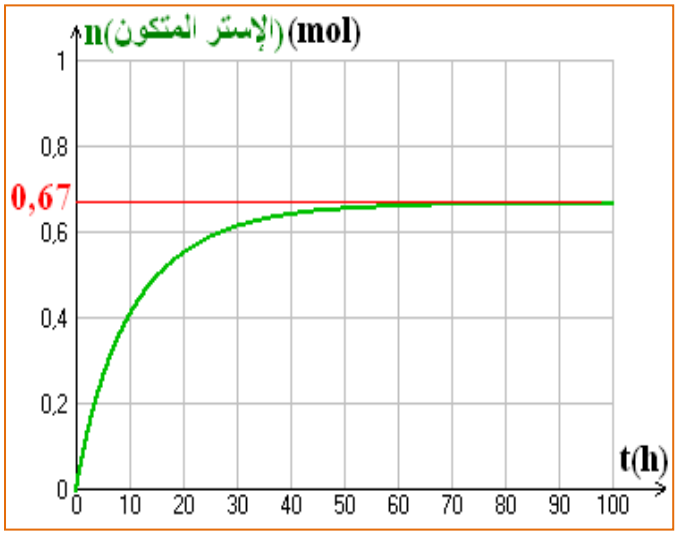
4-1- مميزات تفاعل الأسترة :

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 $20\ °C$ ، 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 تتزايد تدريجيا مع مرور الزمن ، أي أن **الأسترة تفاعل بطيء** .

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

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

تفاعل الأسترة ، تفاعل بطيء و محدود .

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

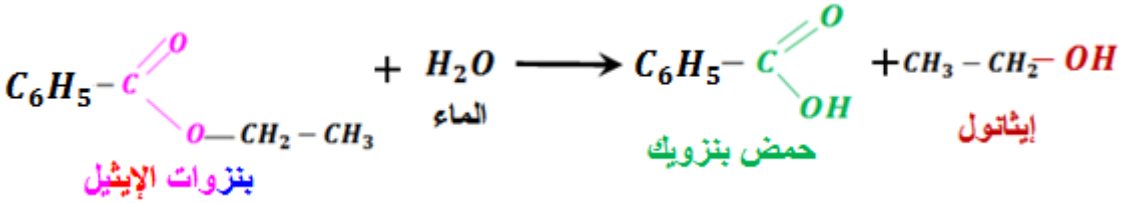
هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

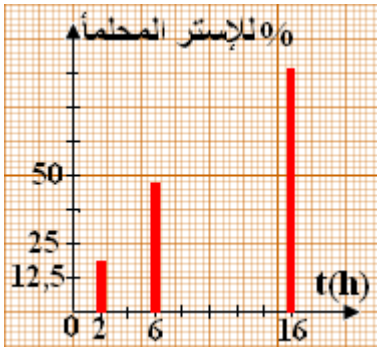
4-2- مميزات تفاعل الحلمأة :

لدراسة تفاعل الحلمأة ، 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 $200\ °C$ ، 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 الحلمأة .

معادلة تفاعل الأسترة الحاصل هو :





يمثل المخطط المضلعي جانبه **النسبة المئوية للإستر المحلمأ** عند $200\ °C$ بدلالة الزمن .

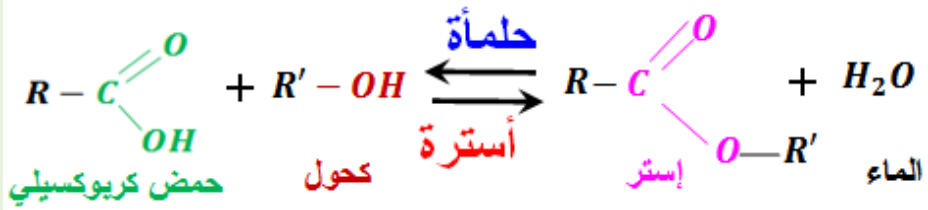
من خلال المخطط ، نلاحظ تزايد النسبة المئوية للإستر المحلمأ بدلالة الزمن ، أي أن **تفاعل الحلمأة ، تفاعل بطيء** .

نلاحظ أن النسبة المئوية للإستر المحلمأ لم تتجاوز $88,8\ \%$ ، أي أن **نسبة التقدم النهائي** هي $\tau = 0,888 < 1$. إذن ، **تفاعل الحلمأة تفاعل محدود** .

تفاعل الحلمأة ، تفاعل بطيء و محدود .

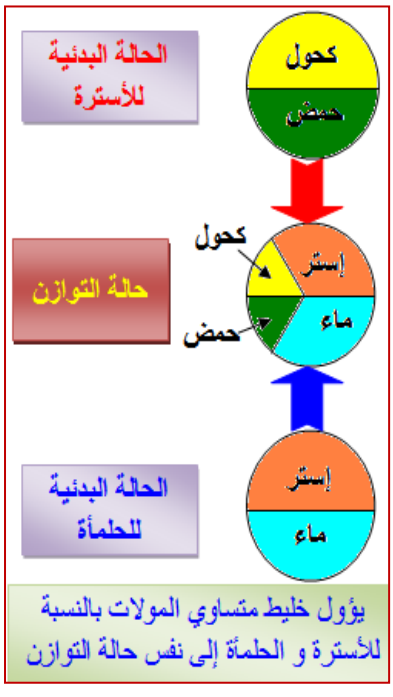
4-3- التوازن أسترة ـ حلمأة :

تفاعل الأسترة و تفاعل الحلمأة ، تفاعلان متزامنان تحدثان في منحيين متعاكسين و يؤديان معا إلى حالة توازن كيميائي .



عندما يصبح للأسترة و الحلمأة ، السرعة نفسها ، تكون المجموعة مَقَرَّ توازن كيميائي يتميز بالثابتة :

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



يؤول خليط متساوي المولات بالنسبة للأسترة و الحلمأة إلى نفس حالة التوازن

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

5- التحكم في تفاعل كيميائي :

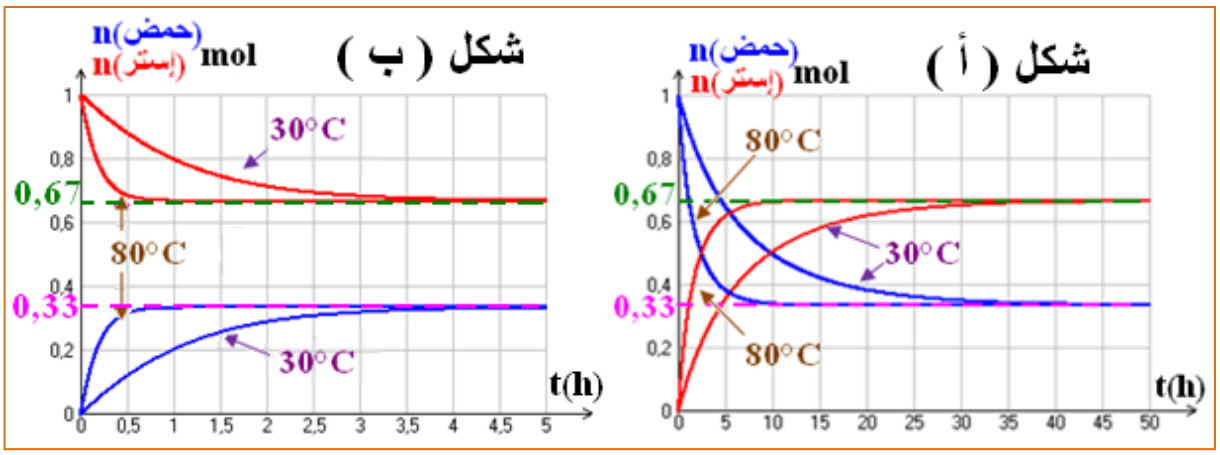
5-1- التحكم في سرعة التفاعل :

5-1-1- تأثير درجة الحرارة :

نتتبع تجريبيا عند درجتي حرارة مختلفتين $T_1 = 30°C$ و $T_2 = 80°C$:

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 .

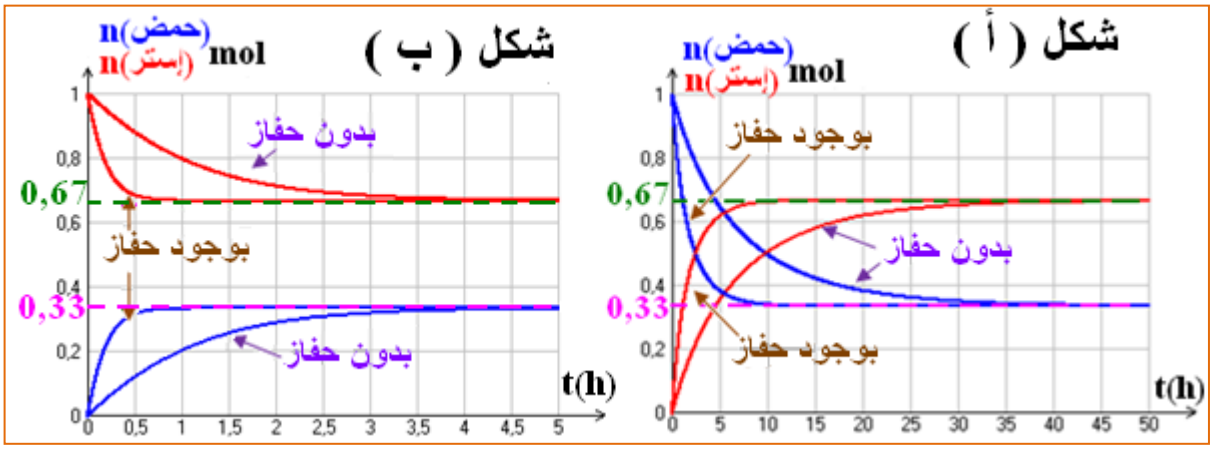
> **يُمَكن ارتفاع درجة الحرارة من وصول المجموعة حد التوازن أسترة – حلمأة بسرعة أكبر دون تغيير هذا الحد .**

5-1-2- تأثير الحفاز :

نتتبع تجريبيا عند نفس درجة الحرارة $T = 30°C$ ، 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)**



للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

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 .

يُمَكن الحفاز من رفع سرعة تفاعل الأسترة أو الحلمأة دون تغيير تركيب المجموعة عند حالة التوازن .

5-2- التحكم الحالة النهائية لتفاعل :

5-2-1- مردود تحول كيميائي :

يساوي المردود r ، لتفاعل كيميائي ، خارج قسمة كمية مادة الناتج n_{exp} المحصلة تجريبيا على كمية مادة الناتج n_{th} المنتظر الحصول عليها إذا كان التحول كليا .

$$r = \frac{n_{exp}}{n_{th}}$$

5-2-2- 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 .

تركيب الخليط البدئي (mol)						
	الحمض	5	2	1	1	1
	الكحول	1	1	1	2	5
نسبة التقدم النهائي % (حالة التوازن)		95	85	67	85	95
تأثير التركيب البدئي على نسبة التقدم النهائي المتوافق مع المردود						

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 .

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

يكون مردود الأسترة مرتفعا ، كلما كان أحد المتفاعلين مستعملا بوفرة .

5-2-3- إزالة أحد النواتج :

إن تفاعل الحلمأة هو الذي يَحُدُّ من تفاعل الأسترة ، فإذا وقع تماس الماء مع الإستر المتكون ، فإن تفاعل الحلمأة يحدث ، ولتفادي 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) و تحسين مردود الأسترة .

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma