

تفاعلات الأسترة والحلمأة

-تذكير :

1-الكحولات : Les alcools

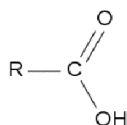
يحتوي الكحول على مجموعة الهيدروكسيل ($-OH$) مرتبطة بمجموعة ألكيلية .
الصيغة العامة للكحولات : $R - OH$ (مع R جذر ألكيلي) أو $C_nH_{2n+1} - OH$
يشترك اسم الكحول من اسم الألكان الموافق له ، مع إضافة المقطع (ول) الى نهاية الاسم مع اضافة أصغر رقم ممكن يدل على موضع الكربون الوظيفي .

أمثلة :

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

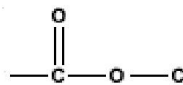
يشترك اسم الحمض الكربوكسيلي بإضافة المقطع (ويك) إلى نهاية اسم الألكان الموافق مسبقا بكلمة حمض.

أمثلة :

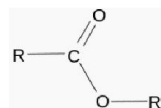
المركب العضوي	اسمه
$\begin{array}{c} CH_3 - CH - CH_2 - C \\ \quad \quad \quad \\ CH_3 \quad \quad \quad OH \end{array}$	حمض 3-مethyl بوتانويك
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 - CH - C \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad O \quad \quad \quad OH \end{array}$	حمض 3,3-ثنائي مethyl بوتانويك

II- الإسترات والأندريدات :

1- الإسترات : les esters

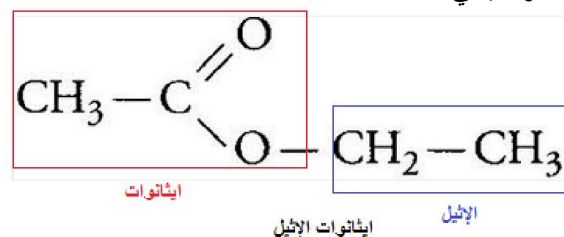
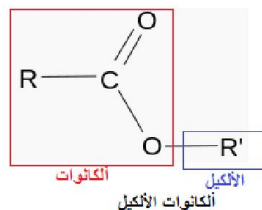


تشمل جزيئة الإستر على المجموعة المميزة —COO—R أو



الصيغة العامة للإستر :

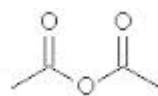
يشق اسم الاستر من اسم الحمض الكربوكسيلي مع تعويض اللاحقة (ويك) باللاحقة (وات) متبوعا باسم الجذر R' .
مثال توضيحي :



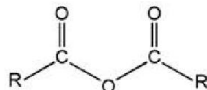
أمثلة :

إسمه	المركب العضوي
إيثانوات 3-مethyl البوتيل	$\text{CH}_3\text{—COO—(CH}_2\text{)}_2\text{—CH—CH}_3$ CH_3
2-مethyl بروبانوات البروبيل	$\text{CH}_3\text{—CH—C(=O)—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ CH_3

2- أندريدات الأحماض الكربوكسيلية : les anhydrides

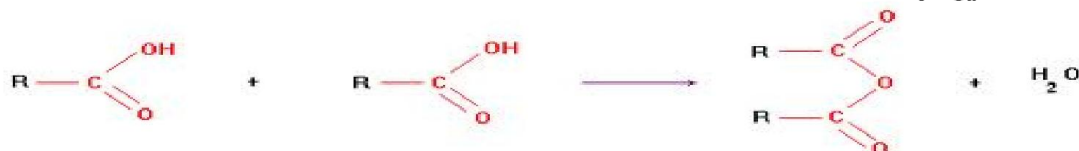


تشتمل جزيئة أندريد الحمض الكربوكسيلي على المجموعة الوظيفية : —CO—O—CO— أو
الصيغة العامة لأندريد الحمض الكربوكسيلي :



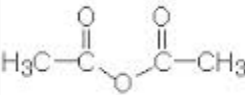
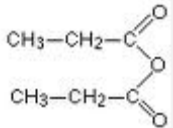
تحضير أندريد الحمض الكربوكسيلي :

يتم تحضير أندريد الحمض انطلاقا من الحمض الكربوكسيلي ، بالتسخين عند درجة الحرارة 700°C ، بوجود مزيل قوي للماء (أوكسيد الفوسفور P_4O_{10} وفق المعادلة التالية :



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

أمثلة:

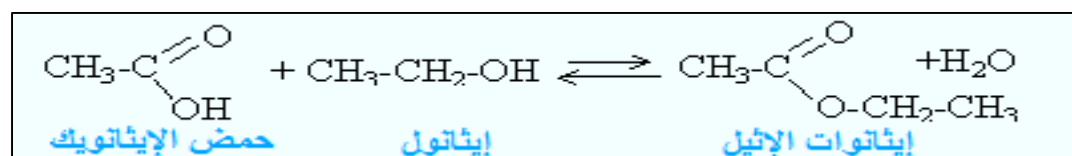
المركب العضوي	التسمية
	أندريد الإيثانويك
	أندريد البروبانويك

III-الأسترة والحلمأة :

1-الأسترة:

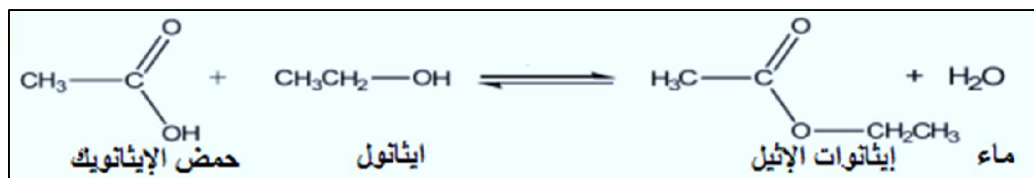
الأسترة هي التفاعل بين كحول و حمض كربوكسيلي ينتج عنه إستر وماء .

المعادلة الكيميائية لتفاعل الأسترة هي :

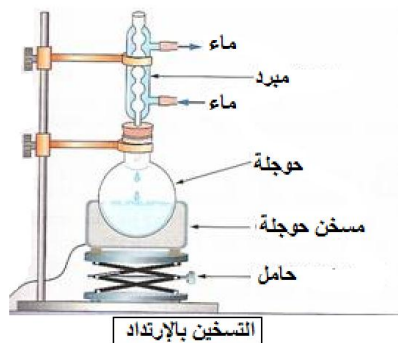


2-الحلمأة :

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



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 الأسترة 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 :

$$\tau \frac{n_{eq}(ester)}{n_{max}(ester)} = \frac{x_{eq}}{x_{max}}$$

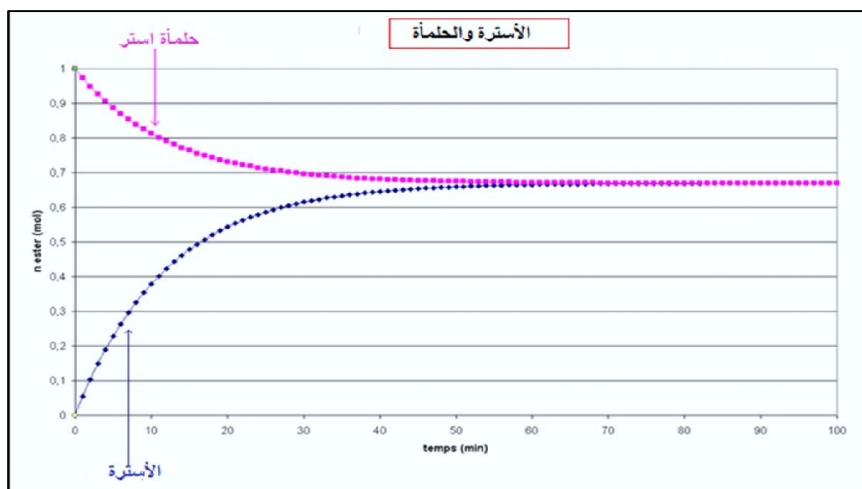
-بالنسبة لتفاعل الحلمأة :

$$\tau = \frac{n_{eq}(acide)}{n_{max}(acide)} = \frac{x'_{eq}}{x'_{max}}$$

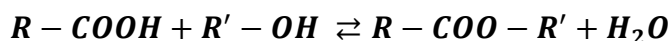
استنتاج :

تفاعل الأسترة والحلمأة تفاعلات بطيئة وغير كليين .

خلاصة :



الأسترة والحلمأة تفاعلات متزامنة 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 .

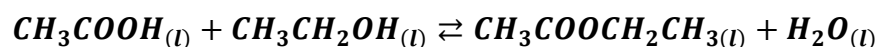
ثابتة التوازن لتفاعل الأسترة :

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

ثابتة التوازن لتفاعل الحلمأة :

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

مثال ثابتة التوازن لتفاعل الأسترة المدروس :



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

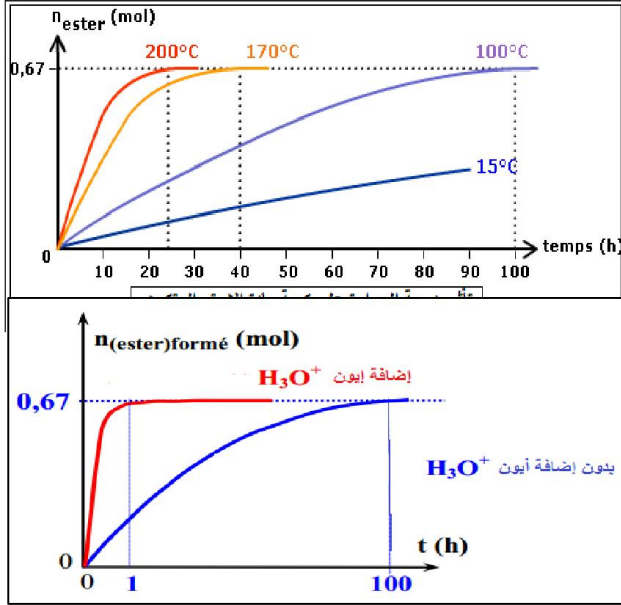
$$K = \frac{0,67 \times 0,67}{0,33 \times 0,33} = 4$$

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 :

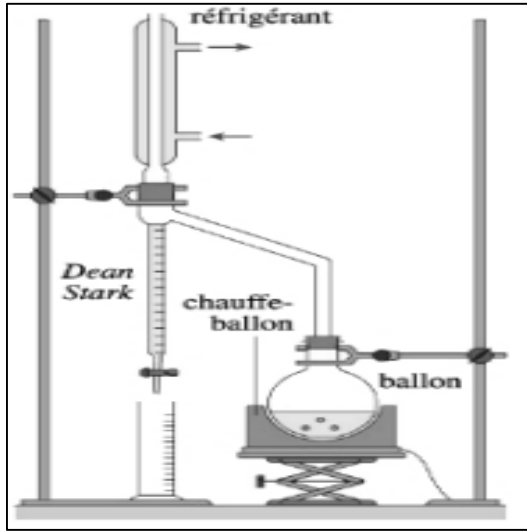
الحفاز يسرع التفاعل دون أن يظهر في معادلة التفاعل ليس له أي تأثير على ثابتة التوازن ولا على نسبة التقدم النهائي .
الاينات H_3O^+ تسرع تفاعل الاسترة والحلمأة .

2- التحكم في التركيب النهائي :

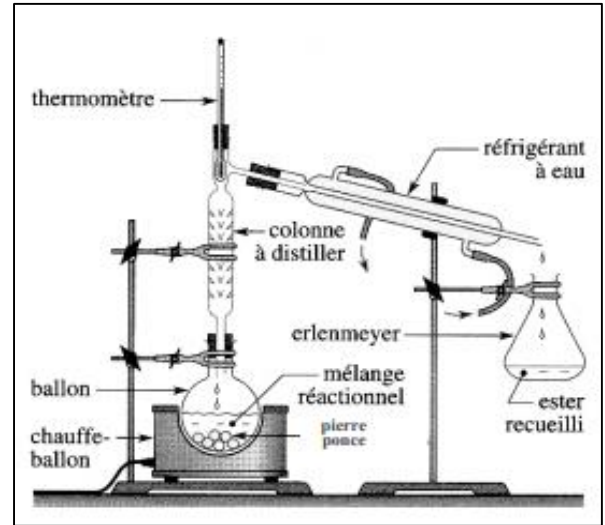
يمكن تغيير التركيب النهائي أي نسبة التقدم النهائي :

- 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 المردود .



التركيب التجريبي لحذف الماء المتكون



التركيب التجريبي لحذف الإستر المتكون