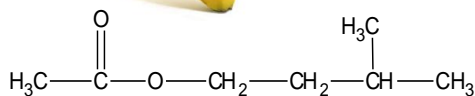
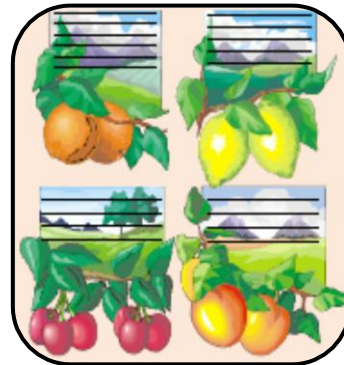


الأسطرة و الحلمأة
حالة التوازن و الكيمياء العضوية

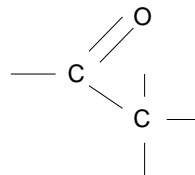


إيتانوات 3 - مثيل البوتيل



توجد الإسترات العضوية في الطبيعة في الكثير من المواد العضوية مثل الفواكه و الخضرو 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 :

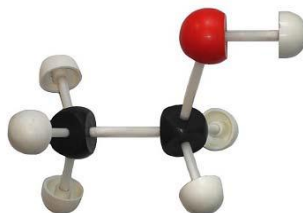


(1) تذكر :

1.1 الكحولات : Les alcools .

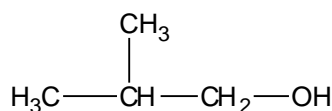
يحتوي الكحول على المجموعة المميزة هيدروكسيل -OH مرتبطة بمجموعة ألكيلية (السلسلة الرئيسية) . نرسم له بصفة عامة ب R-OH ، حيث R - المجموعة الألكيلية أو السلسلة الكربونية ؛ ذرة الكربون C المرتبطة بالمجموعة -OH تسمى الكربون الوظيفي .

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



جزيئة الإيتانول

مثلا :

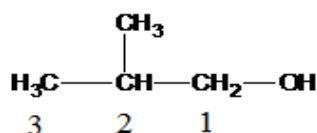


نحدد السلسلة الرئيسية أي السلسلة الكربونية الخطية التي تحتوي على أكبر عدد من ذرات الكربون ،

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

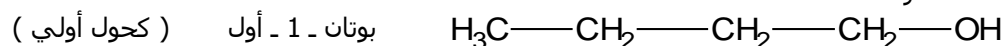
هذه السلسلة تتوفر على تفرع مثيل في الكربون 2 .

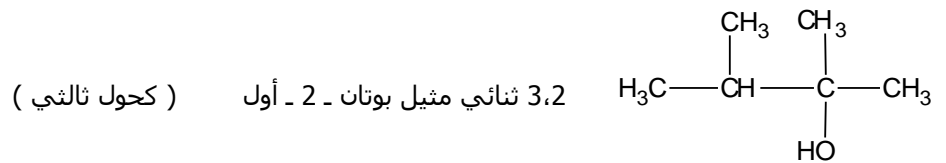
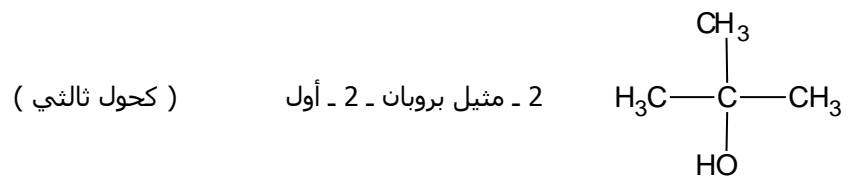
و بذلك فإن اسم هذا الكحول هو :



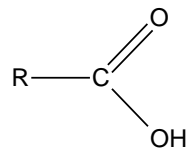
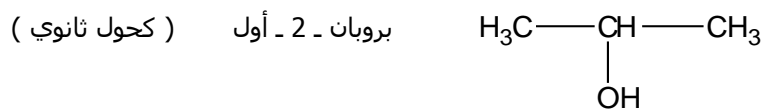
2 - مثيل بروبان - 1 - أول

أمثلة أخرى :





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

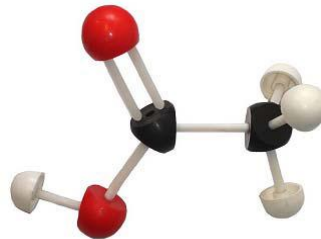


1 - 2) الأحماض الكربوكسيلية : Les acides carboxyliques

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

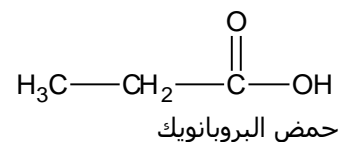
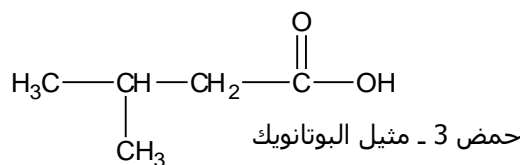
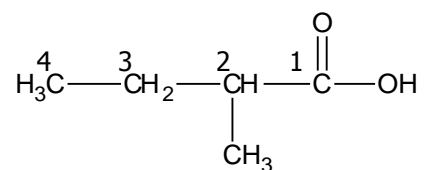
نسمي الأحماض الكربوكسيلية بإضافة المقطع ويك إلى نهاية اسم الألكان الموافق مسبقا بكلمة حمض .

حمض الإيتانويك



مثلا :

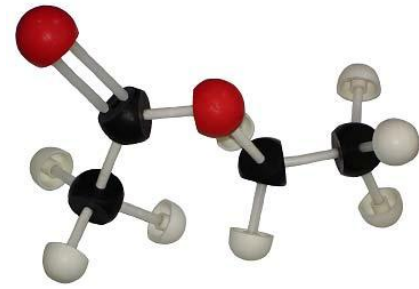
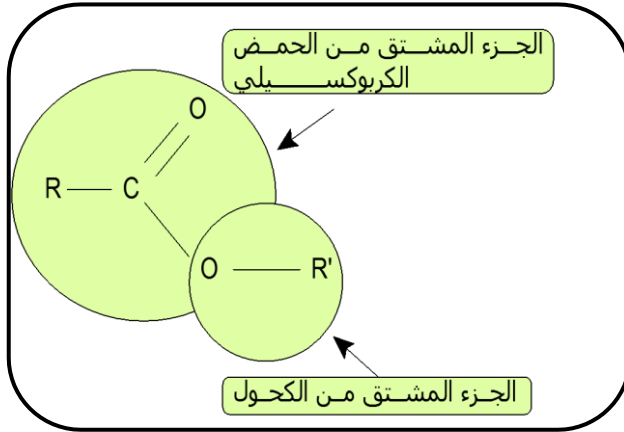
حمض 2 - ميثيل البوتانويك



2) الأسترات : Les esters

يشترك إسم الإستر 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 يشترك 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 الأكسجين للمجموعة الوظيفية إستر ، و يشترك إسمها من إسم الكحول باستبدال اللاحقة " ول " ب " يل " .

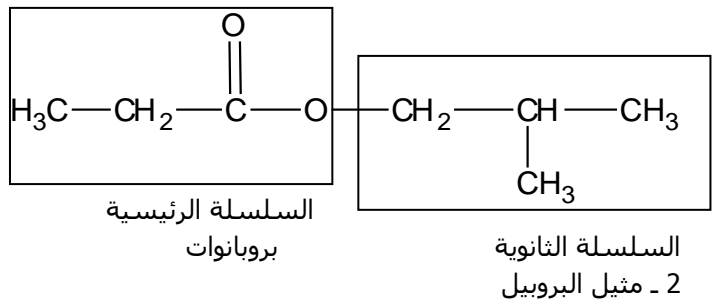
أما في حالة السلاسل المتفرعة ، يتم تسمية الإستر بطريقة الترقيم حيث ترقم السلسلة R-COO ابتداء من الكربون الوظيفي و تسمى ثم ترقم السلسلة R' ابتداء من الكربون المرتبط بذرة الأوكسيجين و تسمى على أن يتكون دوما المقطع الأول من إسم الإستر من إسم الجزء الحمض و يكون متبوعا من إسم الجزء الكحولي .



إيثانوات الإثيل

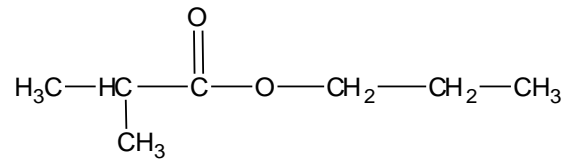
مثلا :

بروبانوات 2 - ميثيل البروبيل

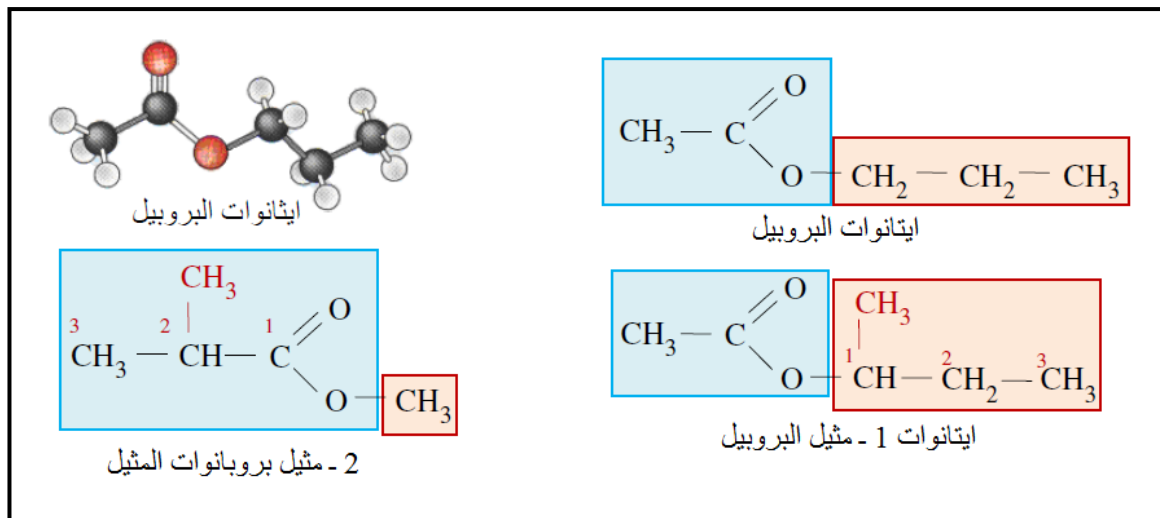
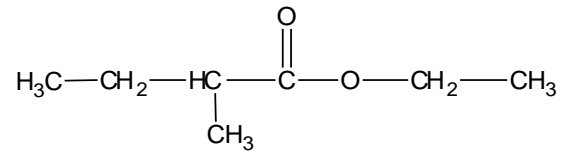


أمثلة أخرى :

2 - ميثيل بروبانوات البروبيل



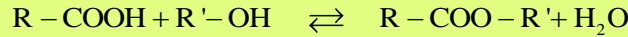
2 - ميثيل بوتانوات الإثيل



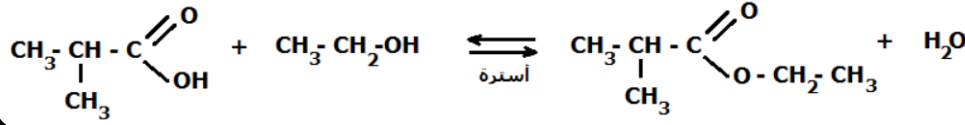
3 (الأسترة و حلمأة الإسترات .

3-1 (الأسترة .

الأسترة هي التفاعل الذي ينمذج التحول الذي يحدث بين حمض كربوكسيلي و كحول ، حيث ينتج عنه إسترا و ماء وفق المعادلة الكيميائية العامة التالية :



مثلا :



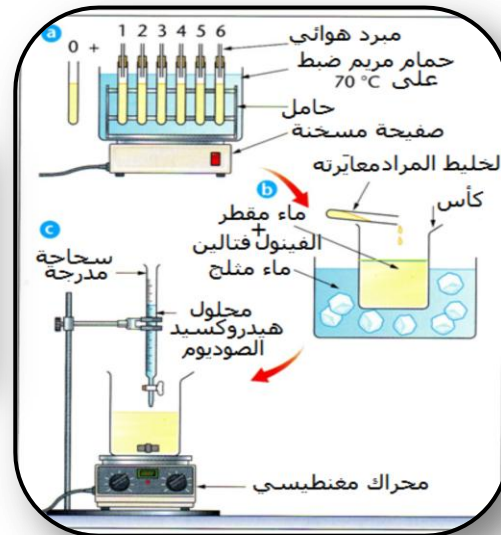
يمثل الجدول التالي ، جدول تقدم التفاعل في حالة خليط متساوي المولات :

R - COOH	+	R' - OH	\rightleftharpoons	R - COO - R'	+	H ₂ O	معادلة التفاعل
n ₀		n ₀		0		0	الحالة البدئية
n ₀ - x _f		n ₀ - x		x _f		x _f	الحالة النهائية

إذا كان التحول كليا فإن : $x_f = x_{\max} = n_0$

لدراسة تفاعل الأسترة نوزع بدئيا الخليط التفاعلي إلى مجموعة من الأنابيب محكمة السد . و في نفس اللحظة التي نعتبرها (t = 0) نوضع الأنابيب في وعاء درجة حرارته ثابتة ، و بذلك فإن تطور التحول في جميع الأنابيب هو نفسه في كل لحظة . للتعرف على حالة المجموعة في لحظة معينة ، نخرج أنبوب و نغمره في الماء المثلج لتوقيف التفاعل ، و بعد ذلك نعاير الحمض الكربوكسيلي المتبقي بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم و باستعمال كاشف ملون مناسب . و منه فإن معرفة كمية مادة الحمض المتبقي عند كل لحظة و كميات المادة البدئية للمتفاعلات . تمكن من تحديد تركيب الخليط عند تلك اللحظة .

كل أنبوب اختبار يحتوي على نفس الخليط من حمض الإيتانويك و البوتان - 1 - أول مع بعض قطرات من حمض الكبريتيك نعاير هذه الأنابيب في لحظات معينة ، في الماء المقطر و المثلج ، الواحد تلو الآخر ، وذلك بهدف معرفة كمية مادة الحمض المتبقي في كل واحد



الدراسة التجريبية تمكن من خط المنحنى $n = f(t)$

حيث n كمية مادة الإستر المتكون عند لحظة t :

من خلال المنحنى يتبين أنه عند نهاية التحول الكيميائي :

$$n_f(\text{ester}) = x_f = Cte = 0,67 \text{ mol}$$

في حين لو كان التحول كليا فإن :

$$n_f(\text{ester}) = x_{\max} = n_0 = 1 \text{ mol}$$

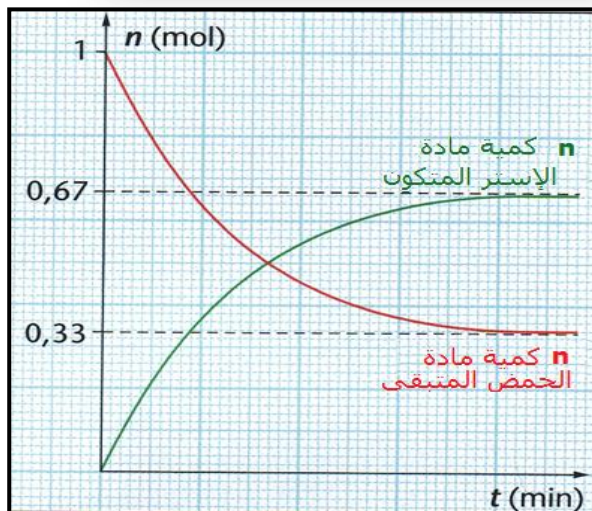
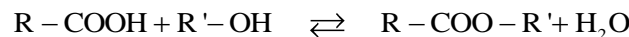
و منه ، نسبة التقدم النهائي لتفاعل الأسترة :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{n_f}{n_0} = 0,67 = 67\%$$

و بالتالي تفاعل **الأسترة تفاعل غير كلي أي أنه تحول محدود** .

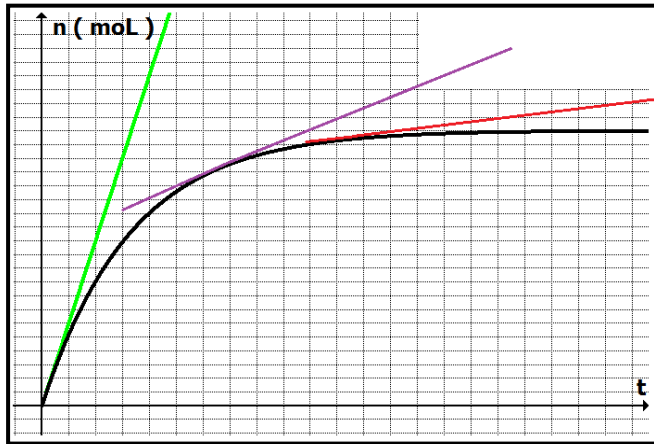
نستنتج أن تفاعل الأسترة تفاعل يؤدي إلى حالة توازن ، حيث يحدث في المنحنيين (المباشر : أسترة و المعاكس) .

في نهاية التحول تكون المجموعة الكيميائية في حالة توازن . معادلة تفاعل الأسترة :



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 :

تحويل الأسترة تحول بطيء

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

* ملحوظة : تأثير صنف الكحول

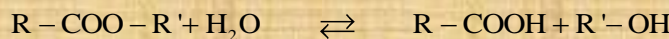
البوتانول - 1 أول المستعمل في الدراسة التجريبية السابقة كحول أولي ، الصنف الذي يؤدي إلى الحصول على مردود للتفاعل يصل إلى 67% .

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

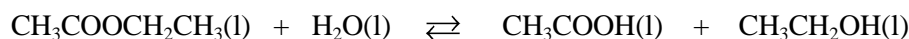
- بالنسبة لكحول ثانوي $r = 60\%$
- بالنسبة لكحول ثالثي $r < 10\%$

2-3 حلمأة إستر .

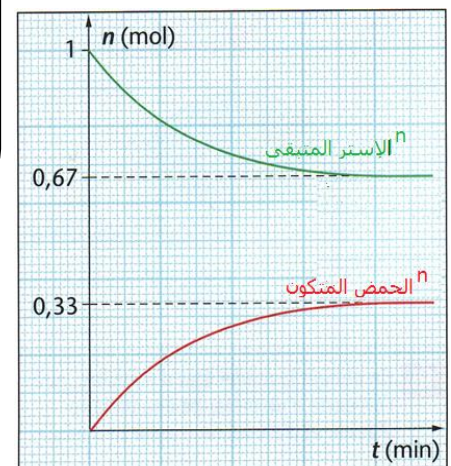
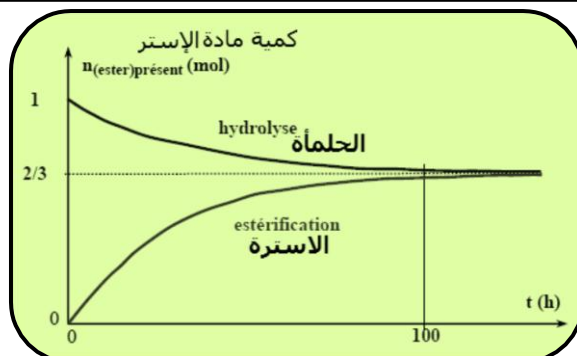
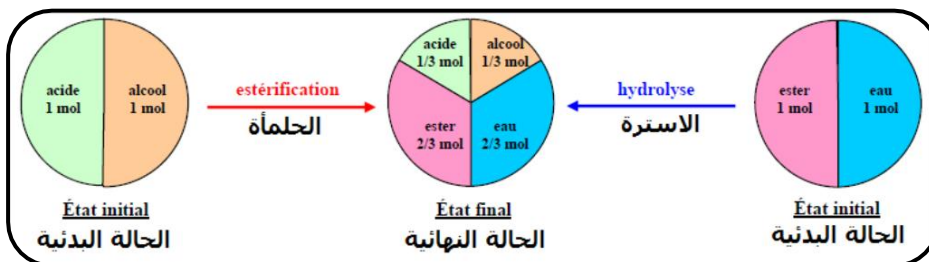
لقد بينت دراسة تحول الأسترة بأنه تحول غير كلي ، أي أنه ينمذج بتفاعل محدود يؤدي إلى حالة توازن ، حيث يحدث في منحين متعاكسين . التفاعل المعاكس لتفاعل الأسترة يسمى تفاعل الحلمأة . ومنه يحدث تفاعل الحلمأة بين الإستر و الماء الناتجين عن تفاعل الأسترة . معادلة تفاعل الحلمأة بشكل عام :



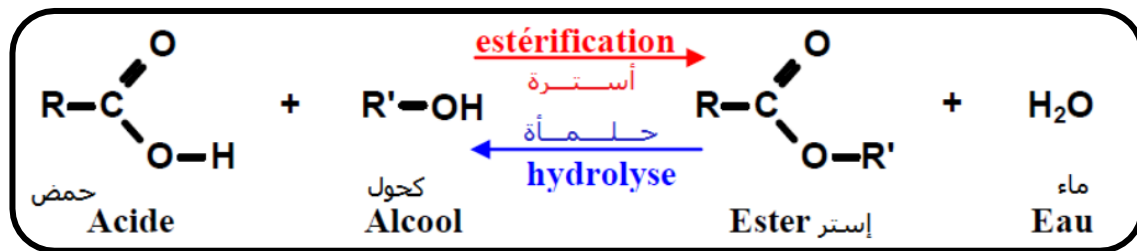
مثلا :



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



الاسترة و الحلمأة تفاعلات متلازمان و أنيان ، يحدثان في منحيين متعاكسين ، الواحد يحد من تقدم الآخر و يؤديان إلى حالة توازن .
كالأسترة ، الحلمأة تفاعل محدود ، بطيء و لا حراري .
نعبّر عن التوازن بين الأسترة و الحلمأة بالمعادلة :



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

4 (التحكم في التفاعل .

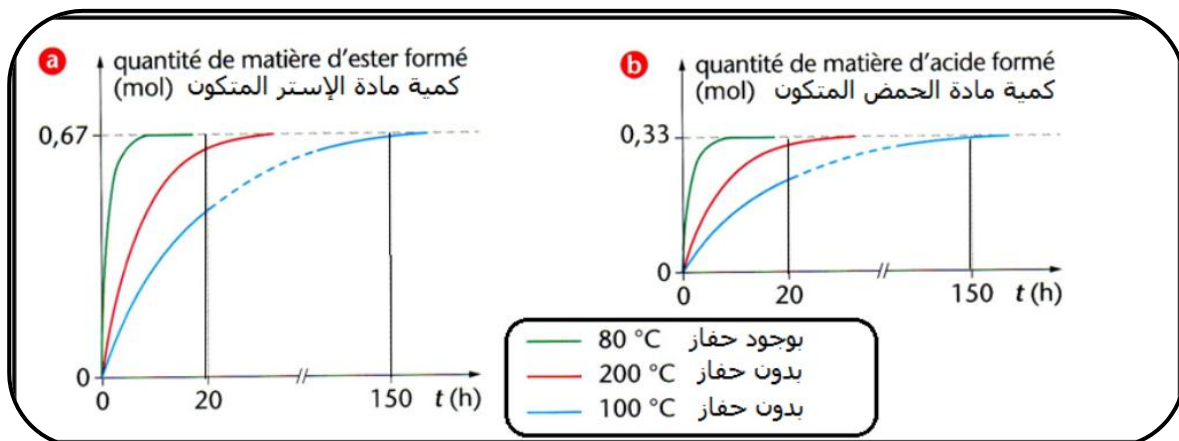
خلال تصنيع الأنواع الكيميائية أو خلال إجراء تحاليل و قياسات ، يحضر الكيميائي الشروط التجريبية الملائمة ثم يقوم بمراقبة التحولات الكيميائية أي :

- 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 الحلمأة خصوصا فإن الرفع من درجة حرارة الوسط التفاعلي أو استعمال حفاز (إضافة قطرات من حمض الكبريتيك : أيونات H_3O^+) 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 الحلمأة 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_{th} كمية المادة للناتج إذا كان التحول كليا .

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

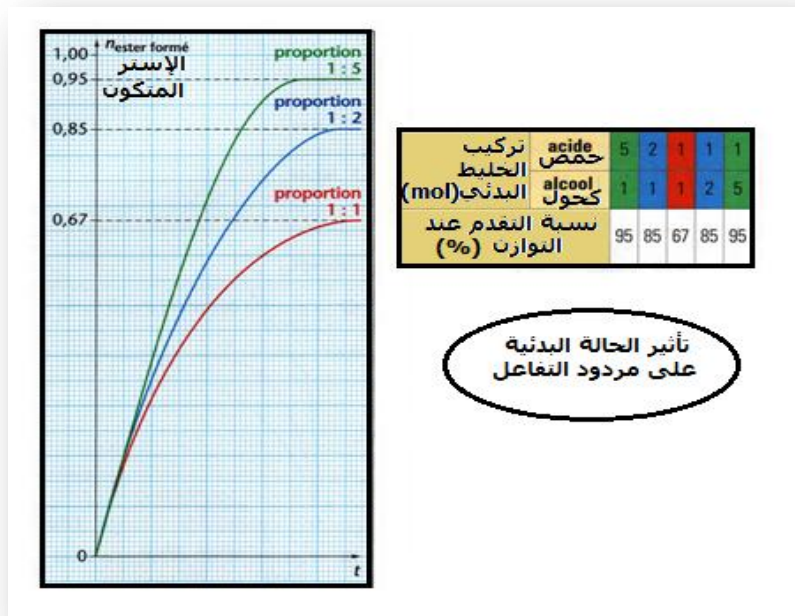
عند تصنيع أنواع كيميائية يحاول الكيميائي دائما الحصول على مردود أحسن ، و ذلك بتوفير الشروط و الظروف المناسبة .
بالنسبة لتفاعل الأسترة و الحلمأة يمكن تحسين المردود :

- 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 :

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

فإنه عند إضافة أحد المتفاعلات بوفرة ، تتطور المجموعة تلقائياً 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 التحويلين (أسترة أو حلمأة) يزداد ، و يؤدي ذلك إلى إزاحة التوازن في منحى أحد التفاعلين .



ج - إزالة ناتج .

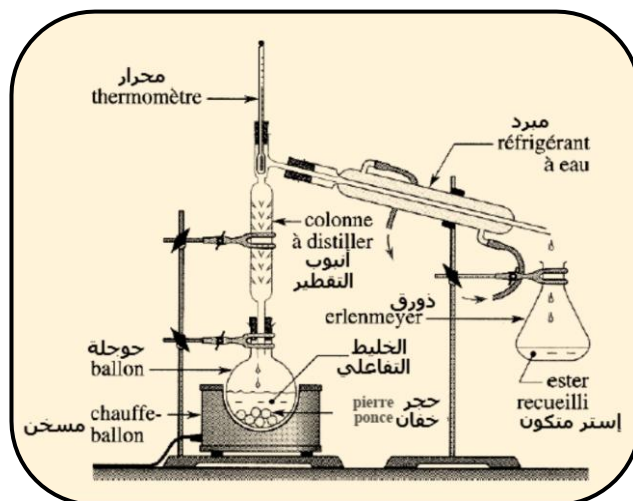
انطلاقاً من حالة التوازن ، إذا بإزالة ناتج : كمية مادة الإستر تنقص أو كمية مادة الماء تنقص . Q_r ينقص إذن : $Q_r < K \Rightarrow$ المجموعة تتطور في المنحى المباشر لتفاعل الاسترة .

❖ خلاصة :

يرفع من قيمة نسبة التقدم النهائي (المردود) بإضافة أحد المتفاعلات أو إزالة أحد النواتج .

*** تقنية إزالة إستر :**

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



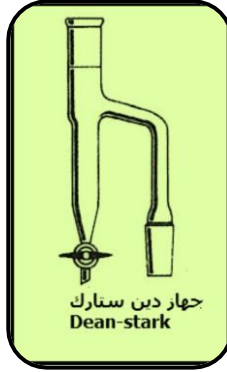
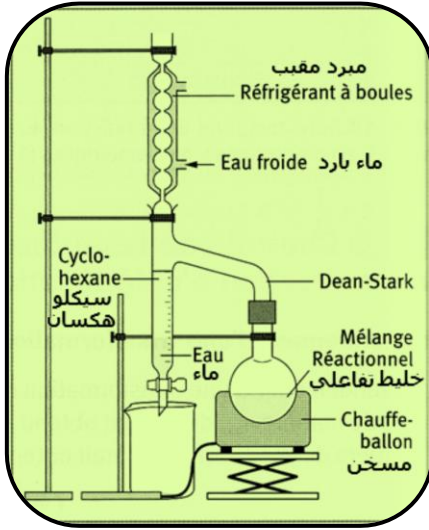
مثلا : تصنع متانوات الاتيل .

$T_m = 101^\circ\text{C}$: حمض الميتانويك

$T_e = 78^\circ\text{C}$: الإيتانول

$T_0 = 100^\circ\text{C}$: الماء

$T_g = 54^{\circ}\text{C}$: متانوات الإثيل



* تقنية إزالة الماء :

باستعمال ، إما مزيج 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 الحرجلة ، 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 .