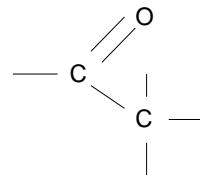


### إيتانوات 3 - مثيل البوتيل



توجد الإسترات العضوية في الطبيعة في الكثير من المواد العضوية مثل الفواكه والخضر وفي الأزهار والزيوت الزيتية ..... كما يمكن تصنيعها انطلاقاً من تفاعلات الكحولات والاحماض الكربوكسيلية . إذن من الضروري معرفة تحديد هاتين المجموعتين الوظيفيتين و تسميتهم .



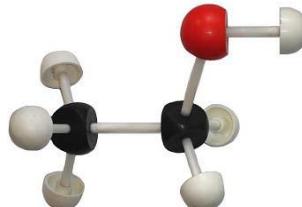
الوظيفيتين و تسميتهم .  
المجموعة المميزة للإستر هي :

## ١) تذکیر:

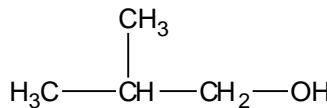
## ١.١ الكحولات ( Les alcools )

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

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

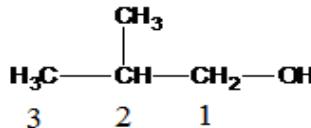


## جزئية الإيتانول



مثلاً:

نحدد السلسلة الرئيسية أي السلسلة الكربونية الخطيئة التي تحتوي على أكبر عدد من ذرات الكربون ،  
نرقم هذه السلسلة الرئيسية بحيث يأخذ الكربون الوظيفي أصغر رقم ممكن .

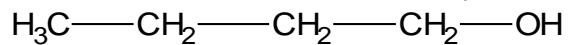


أول - 2 - مثا . بـ وـ بـان - 1 -

وَذَلِكَ فَإِنْ لَمْ يَرَهُ هَذَا الْكَجَلُ هُوَ

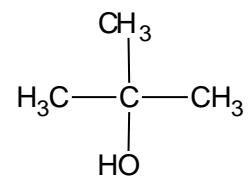
أمثلة أخرى :

## بوتان - 1 - أول ( كحول أولي )



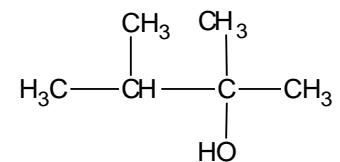
( كحول ثالثي )

2 - مثيل بروبان - 2 - أول



( كحول ثالثي )

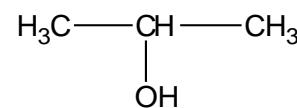
3, 2 - ثانوي مثيل بوتان - 2 - أول



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

بروبان - 2 - أول ( كحول ثانوي )

بروبان - 2 - أول ( كحول ثانوي )



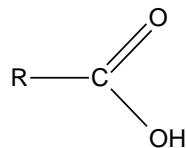
## 2 ) الأحماض الكربوكسيلية : Les acides carboxyliques :

يحتوي الحمض الكربوكسيلي على المجموعة كربوكسيل :

حيث ذرة الكربون الوظيفي مرتبطة :

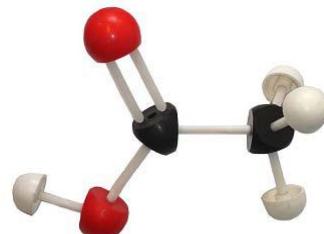
- برابطة مزدوجة مع ذرة الأوكسجين

- برابطة بسيطة مع المجموعة هيدروكسيل -OH



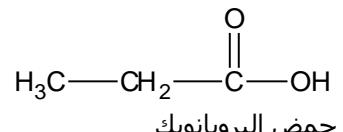
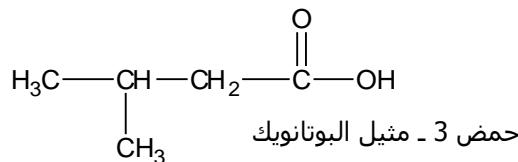
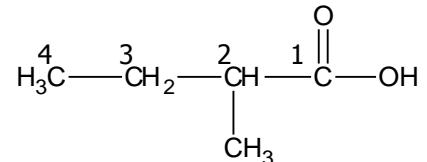
نسمي الأحماض الكربوكسيلية بإضافة المقطع ويك إلى نهاية اسم الألkan الموافق مسبوقة بكلمة حمض .

حمض الإيتانويك



مثلا :

حمض 2 - مثيل البوتانويك



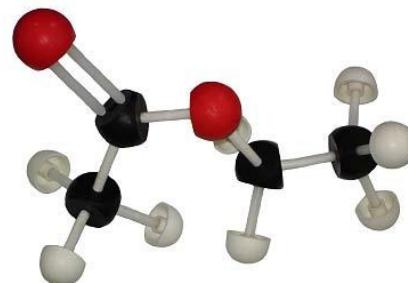
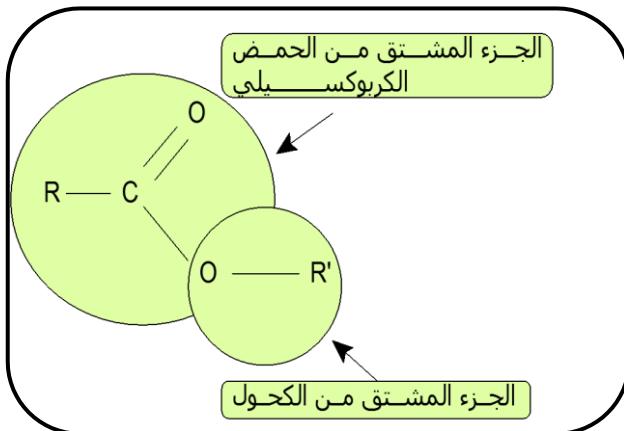
## 2 ) الأسترات : Les esters :

يشتت 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 يشتت اسمها من اسم الحمض الكربوكسيلي باستبدال اللاحقة " ويك " ب " وات " و حذف كلمة حمض .

- يعبر الجزء الثاني عن السلسلة الكربونية ( الجذر الألکيلي ) - R المرتبطة بذرة الأكسجين للمجموعة الوظيفية إستر ، و يشتت إسمها من إسم الكحول باستبدال اللاحقة " ول " ب " يل " .

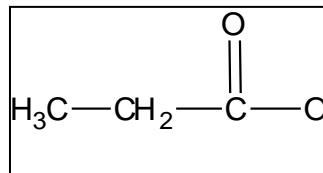
أما في حالة السلسل المترفرعة ، يتم تسمية الإستر بطريقة الترقيم حيث ترقم السلسلة  $\text{R}-\text{COO}-\text{R}'$  ابتداء من الكربون الوظيفي و تسمى ثم ترقم السلسلة  $-\text{R}'$  ابتداء من الكربون المرتبط بذرة الأوكسيجين و تسمى على أن يتكون دوما المقطع الأول من إسم الإستر من إسم الجزء الحمض و يكون متبعا من إسم الجزء الكحولي .



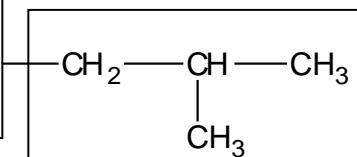
إيتانوات الإيثيل

مثلا :

بروبانوات 2 - مثيل البروبيل



السلسلة الرئيسية

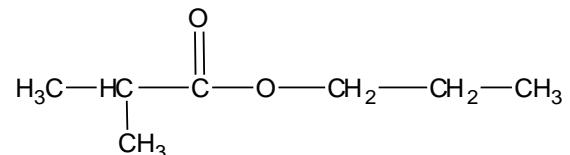


بروبانوات

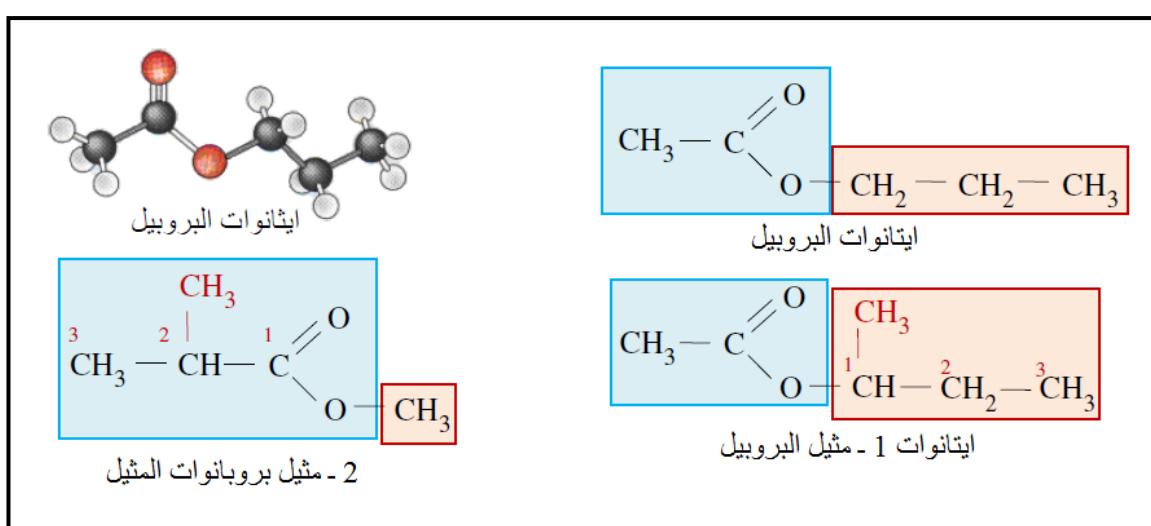
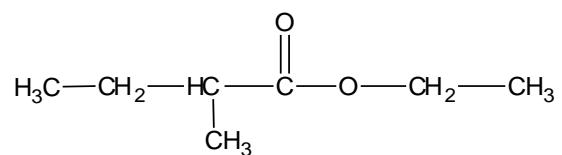
السلسلة الثانوية  
2 - مثيل البروبيل

أمثلة أخرى :

2 - مثيل بروبانوات البروبيل



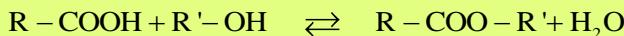
2 - مثيل بوتانوات الإيثيل



3 ) الأسترة و حلمأة الإسترات .

1 . 3 ) الأسترة .

الأسترة هي التفاعل الذي يندرج 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 :

		$\rightleftharpoons$	معادلة التفاعل	
$R - COOH$	$+ R' - OH$		$R - COO - R'$	$H_2O$
$n_0$	$n_0$		0	0
$n_0 - x_f$	$n_0 - x$		$x_f$	$x_f$

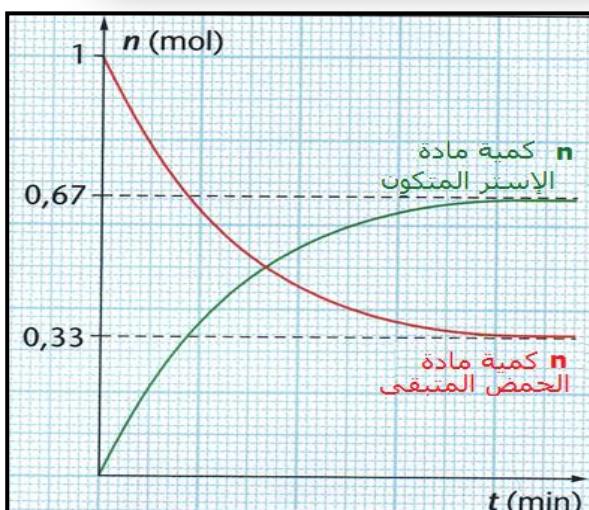
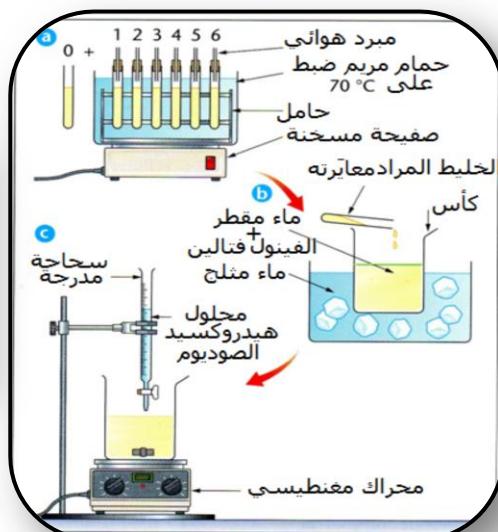
إذا كان التحول كليا فإن :  $x_f = x_{max} = n_0$

لدراسة تفاعل الأسترة نوزع بدئيا الخليط التفاعلي إلى مجموعة من الأنابيب ممحكة السد . و في نفس اللحظة التي تعتبرها (t = 0) توضع 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 نغممه في الماء المثلج لتوقيف التفاعل ، و بعد ذلك نعاير الحمض الكربوكسيلي المتبقى بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم و باستعمال كاشف ملون مناسب .

و منه فإن معرفة كمية مادة الحمض المتبقى عند كل لحظة و كميات المادة البدئية للمتفاعلات . تمكن من تحديد تركيب الخليط عند تلك اللحظة .

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



الدراسة التجريبية تمكن من خط المنحنى (t = 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 :

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

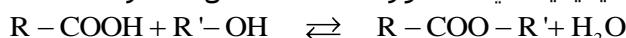
و منه ، نسبة التقدم النهائي لتفاعل الأسترة :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{n_f}{n_0} = \frac{0,67}{1} = 0,67 = 67\%$$

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

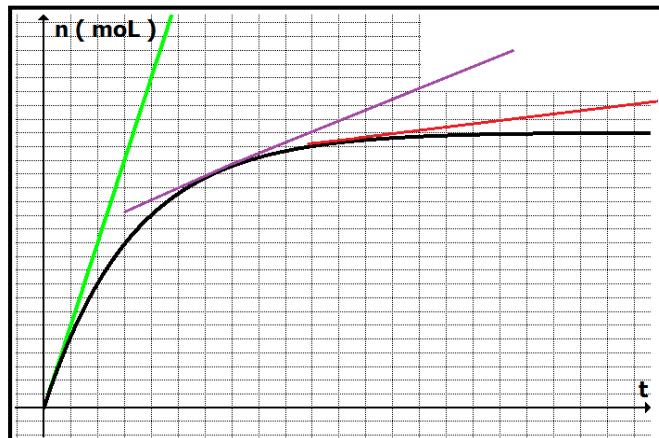
نستنتج أن تفاعل الأسترة تفاعل يؤدي إلى حالة توازن ، حيث يحدث في المحبين (المباشر : أسترة و المعاكس) .

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



تعطى ثابتة التوازن الموافقة لتفاعل الأسترة بالعلاقة :  $K = \frac{\frac{n_{\text{ester}}}{V} \times \frac{n_{\text{eau}}}{V}}{\frac{n_{\text{acide}}}{V} \times \frac{n_{\text{alcool}}}{V}} = \frac{n_{\text{ester}} \times n_{\text{eau}}}{n_{\text{acide}} \times n_{\text{alcool}}}$  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  $n_{\text{ester}} = x$  و تعريف سرعة التفاعل  $v(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx(t)}{dt}$   
و اعتناما على المنحنى  $n(\text{ester}) = f(t)$  نستنتج أن سرعة تكون الإستر ( قيمة ميل المماس للمنحنى في كل لحظة ) تكون كبيرة في البداية ثم تتناقص تدريجيا بعد ذلك لتنعدم بعد فترة زمنية طويلة جدا :  
**تحول الأسترة تحول بطيء**

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

\* ملحوظة : تأثير صنف الكحول

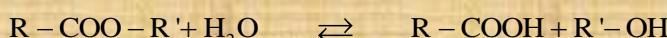
البوتانول - 1 - أول المستعمل في الدراسة التجريبية السابقة كحول أولي ، الصنف الذي يؤدي إلى الحصول على مردود لتفاعل يصل إلى 67% .

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

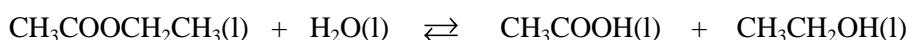
- $r = 60\%$  بالنسبة للكحول ثانوي
- $r < 10\%$  بالنسبة للكحول ثالثي

### 2.3) حلمأة إستر .

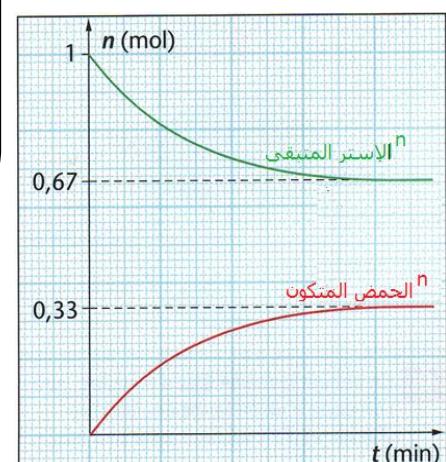
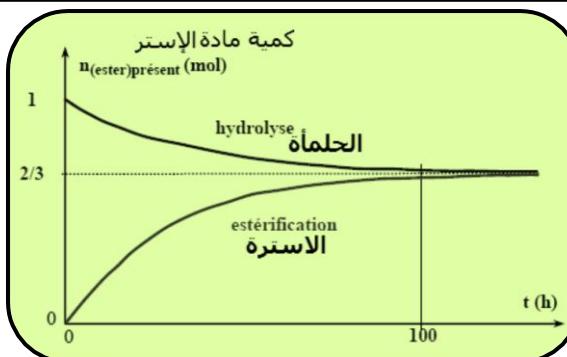
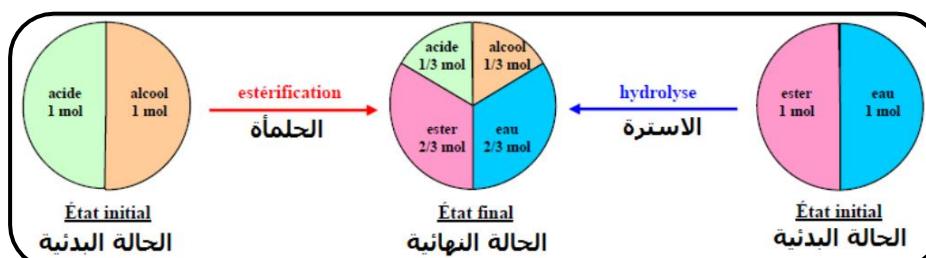
لقد بينت دراسة تحول الأسترة بأنه تحول غير كلي ، أي أنه يندرج بتفاعل محدود يؤدي إلى حالة توازن ، حيث يحدث في منحنيين متعاكسيين . التفاعل المعاكس لتفاعل الأسترة يسمى تفاعل الحلمأة .  
و منه يحدث تفاعل الحلمأة بين الإستر و الماء الناتجين عن تفاعل الأسترة .  
معادلة تفاعل الحلمأة بشكل عام :



مثلا :



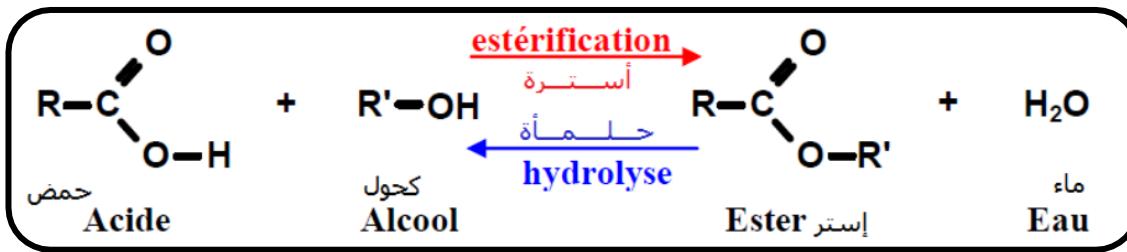
حالة التوازن المحصل عليها بواسطة تفاعل الأسترة أو بواسطة تفاعل الحلمأة هي نفسها و يمكن أن نلخص ذلك على الشكل :



الاسترة و الحلماء تفاعلان متلازمان و آنيان ، يحدثان في منحنيين متعاكسيين ، الواحد يحد من تقدم الآخر و يؤديان إلى حالة توازن .

كالاسترة ، الحلماء تفاعل محدود ، بطيء و لا حراري .

نعبر عن التوازن بين الاسترة و الحلماء بالمعادلة :



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

#### 4) التحكم في التفاعل .

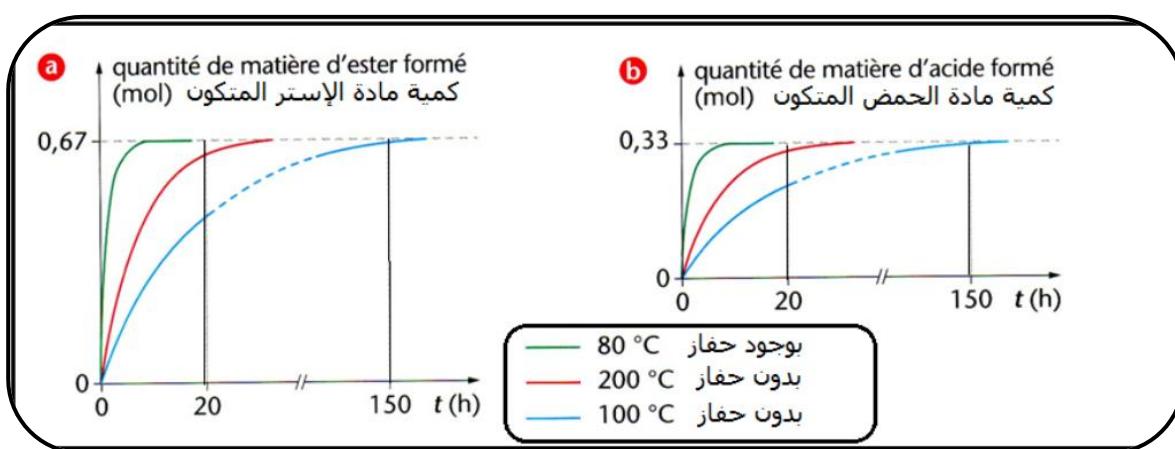
خلال تصنيع الأنواع الكيميائية أو خلال إجراء تحاليل و قياسات ، يحضر الكيميائي الشروط التجريبية الملائمة ثم يقوم بمراقبة التحولات الكيميائية أي :

- 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 .

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

بالنسبة لتحولات الاسترة و الحلماء خصوصا فإن الرفع من درجة حرارة الوسط التفاعلي أو استعمال حفاز ( إضافة قطرات من حمض الكبريتิก : أيونات  $H_3O^+$  ) يجعل 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 لتحولات الاسترة و الحلماء 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 :

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

$$r\% = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{th}}} \times 100 .$$

عند تصنيع أنواع كيميائية يحاول الكيميائي دائما الحصول على مردود أحسن ، و ذلك بتوفير الشروط و الظروف المناسبة .

بالنسبة لتفاعل الاسترة و الحلماء يمكن تحسين المردود :

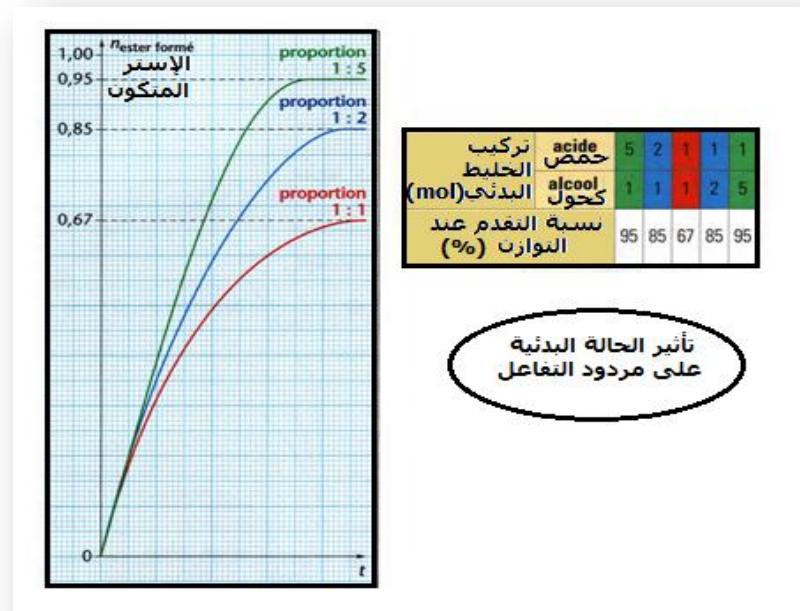
- باستعمال أحد المتفاعلات بوفرة .
- أو بإزالة أحد النواتج خلال تكونه .

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

بما أن خارج التفاعل في حالة تفاعل استرة 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 تلقائيا في المنحى المباشر باستهلاك المتفاعلات لأن  $Q_r < K$  .  
يوضح الشكل أسفله أنه عند استعمال خليط غير متساوي الموليات ( 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 .

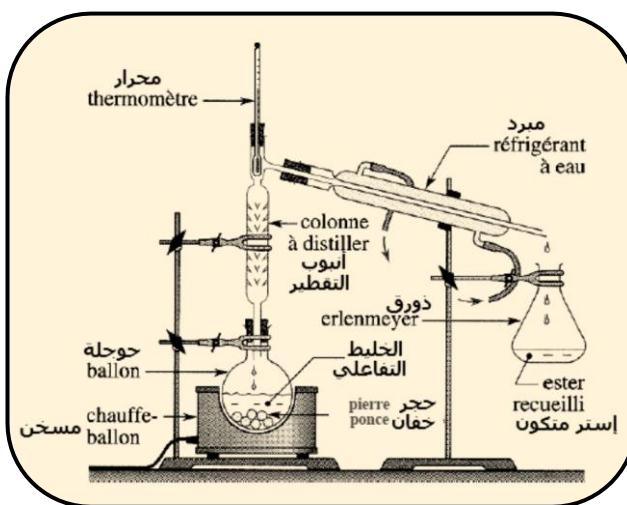
انطلاقا من حالة التوازن ، إذا بإزالة ناتج : كمية مادة الإستر تنقص أو كمية مادة الماء تنقص .  $Q_r$  ينقص إذن :  $Q_r < K \Leftarrow$  المجموعة تتطور في المنحى المباشر لتفاعل الإستر .

❖ خلاصة :

نرفع 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 التقطر : حيث يزال الإستر من الخليط التفاعلي تدريجا خلال تكونه ، في هذه الحالة لا يمكن حدوث التفاعل المعاكس ( الحلمأة ) .



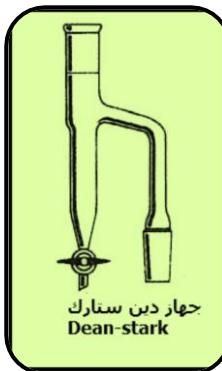
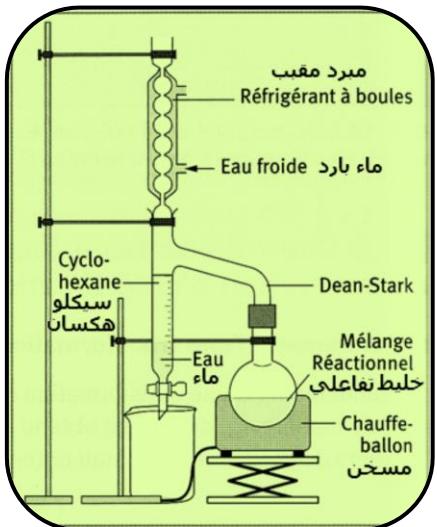
مثلا : تصنيع ميتانوات الإتيل .

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

الإيتانول :  $T_e = 78^\circ\text{C}$

الماء :  $T_e = 100^\circ\text{C}$

ميتانوات الإتيل :  $T_e = 54^\circ\text{C}$



## \* تقنية إزالة الماء :

باستعمال ، إما مزيل للماء ، أو جهاز خاص ( جهاز دين ستارك ) : إضافة السيلكلاوهكسان إلى المتفاعلات يسهل تصاعد بخار الماء . تكافح هذا البخار في المبرد ، يمكن من الحصول على الماء في الأنابيب الجانبي . وبذلك نزيل الماء من الحوجلة ، حيث تتجنب حلماء 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 التواجح حلال تكونه ( مثلا الإستر أو الماء ) يجعل حارج التفاعل له قيمة صعيبة جدا لأن كميات مادتهما توجدان في البسط . المجموعة تتتطور تلقائيا في المنهي المباشر ، أي نحو تكون التواجح . التفاعل يستمر إلا أن تستهلك كل المتفاعلات .

## \* ملاحظات :

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