

تفاعلات الأسترة والحلمأة

تعريف بعض المركبات العضوية الأوكسجينية:

1) الكحولات:

أ) تعريف:

تضم جزيئة الكحول المجموعة الوظيفية $-OH$ (المسماة بمجموعة الهيدروكسيل) مرتبطة بمجموعة ألكيلية .
- الكربون المرتبط بالمجموعة الوظيفية يسمى بالكربون الوظيفي.

الصيغة الإجمالية العامة للكحولات تكتب كمايلي $C_nH_{2n+1}-OH$ (بحيث C_nH_{2n+1} جذر ألكيلي)
ملحوظة: تشتق أسماء الجذور الألكيلية من أسماء الألكانات الموافقة بتعويض اللاحقة (آن) بالاحقة (يل).

أمثلة:

اسم الألكان	صيغته	صيغة الجذر الألكيلي الموافق	اسمه
الميثان	CH_4	$CH_3 -$	الميثيل
الإيثان	C_2H_6	$C_2H_5 -$	الإيثيل
البروبان	C_3H_8	$C_3H_7 -$	البروبيل
البوتان	C_4H_{10}	$C_4H_9 -$	البوتيل
البنتان	C_5H_{12}	$C_5H_{11} -$	البينثيل
الهكسان	C_6H_{14}	$C_6H_{13} -$	الهيكسيل

ب) تسمية الكحولات:

يشترك اسم الكحول من أسم الألكان الموافق مع إضافة اللاحقة (ول) إلى نهاية اسم الألكان.
أمثلة:

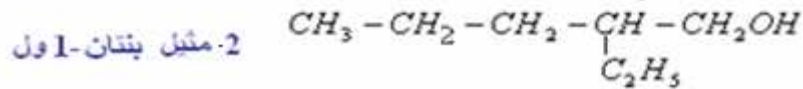
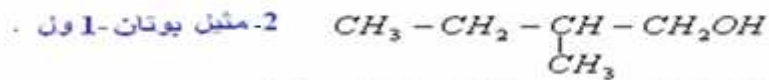
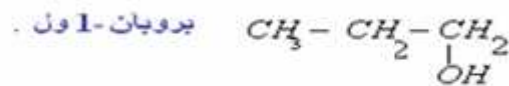
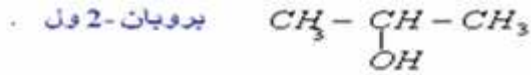
ميثان- <----- < ميثانول CH_3OH

إيثان- <----- < إيثانول C_2H_5OH

بروبان- <----- < بروبانول C_3H_7OH

بوتان- <----- < بوتانول C_4H_9OH

دائما نسبق اللاحقة (ول) بأصغر رقم ممكن يدل على موضع الكربون الوظيفي في السلسلة الكربونية الأساسية.
أمثلة:



ج) أصناف الكحولات:

تصنف الكحولات إلى ثلاثة أصناف: الأولية، الثانوية والثالثية.

◀ الكحول الأولي : يكون فيه لكربون الوظيفي في طرف السلسلة لكاربونية ، صيغته الإجمالية العامة كمايلي : $R - \underset{\substack{| \\ H}}{\overset{\substack{H \\ |}}{C}} - OH$

◀ الكحول الثانوي : يكون فيه الكربون الوظيفي مرتبطا بفرتن من كربون، صيغته الإجمالية العامة كمايلي : $R - \underset{\substack{| \\ H}}{\overset{\substack{R' \\ |}}{C}} - OH$

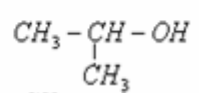
◀ الكحول الثالثي : يكون فيه الكربون الوظيفي مرتبطا بثلاث ذرات كربون، صيغته الإجمالية العامة كمايلي : $R - \underset{\substack{| \\ R''}}{\overset{\substack{R' \\ |}}{C}} - OH$

أمثلة: $CH_3-CH-CH_2-OH$ 2- مثيل بروبان 1-ول (الكربون الوظيفي يوجد في طرف السلسلة)



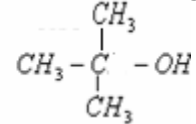
وهو كحول ثانوي.

بروبان 2-ول



وهو كحول ثالثي

2-مثيل بروبان 2-ول



(2) الأحماض الكربوكسيلية:

(أ) تعريف:

تضم جزيئة الحمض الكربوكسيلي المجموعة الوظيفية $-COOH$ (مجموعة الكربوكسيل) وهي توجد دائما في طرف السلسلة الكربونية للحمض. ويرمز إليها كذلك ب: $-COOH$ أو $-CO_2H$

والصيغة الإجمالية العامة للحمض الكربوكسيلي تكتب كما يلي: $R-COOH$ ($R-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown OH \end{array}$)

(ب) تسمية الحمض الكربوكسيلي:

يشق اسم الحمض الكربوكسيلي من أسم الألكان الموافق مع إضافة اللاحقة (ويك) إلى نهاية اسم الألكان وتسبق كلمة حمض في المقدمة

أمثلة:

ميثان----- < حمض الميثانويك $HCOOH$

إيثان----- < حمض الإيثانويك CH_3COOH

بربان----- < حمض البربانويك CH_3-CH_2-COOH

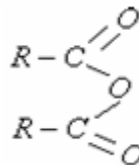
ملحوظة: بالنسبة للأحماض الكربوكسيلية ترقم السلسلة الكربونية دائما انطلاقا من الكربون الوظيفي.



(3) أندريد الحمض الكربوكسيلي:

(أ) تعريف:

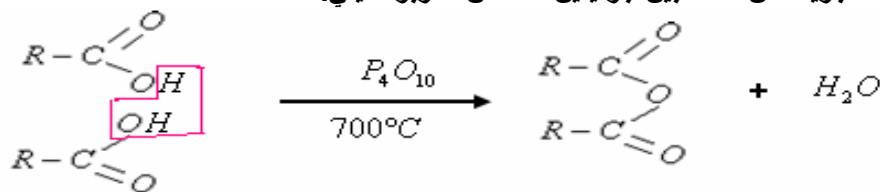
تشتمل جزيئة أندريد الحمض الكربوكسيلي على المجموعة الوظيفية: $-CO-O-CO-$ أي $(-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O-CO \end{array})$



الصيغة الإجمالية العامة لأندريد الحمض الكربوكسيلي:

(ب) تحضير أندريد الحمض الكربوكسيلي:

يتم تحضير أندريد الحمض الكربوكسيلي انطلاقا من الحمض الكربوكسيلي ، بالتسخين عند درجة الحرارة $700^\circ C$ ، وبوجود مزيل قوي للماء. (أوكسيد الفوسفور P_4O_{10}) ويتم خلال هذا التفاعل إزالة جزيئة من الماء بين جزيئتين للحمض الكربوكسيلي.



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

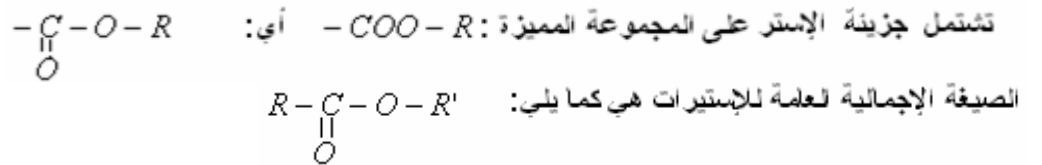
مثلا: انطلاقا من حمض الإيثانويك $CH_3-CO-OH$ نحصل على أندريد الإيثانويك $CH_3-CO-O-CO-CH_3$

وانطلاقا من حمض الميثانويك $HCO-OH$ نحصل على أندريد الميثانويك $HCO-O-OCH$

(4) الإستيرات:

(أ) تعريف:

الإستيرات مركبات عضوية تتميز برائحة معطرة وقابلة للتطاير، وتستعمل في العطور وفي الأغذية ، ويمكن استخراجها من المواد الطبيعية.



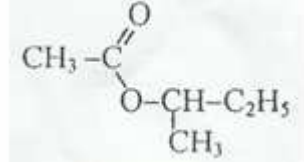
(ب) التسمية :

يتركب اسم الإستر من جزئين:

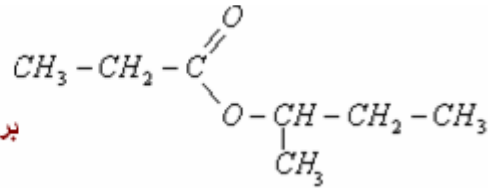
- الجزء الأول ، يشتق من اسم الحمض الكربوكسيلي الموافق بتعويض اللاحقة: (ويك) ب: (وات) .
- الجزء الثاني : يوافق اسم المجموعة الاكيلية المرتبطة بذرة الأوكسجين.

أمثلة:

إيثانوات 1-مثيل الإيثيل

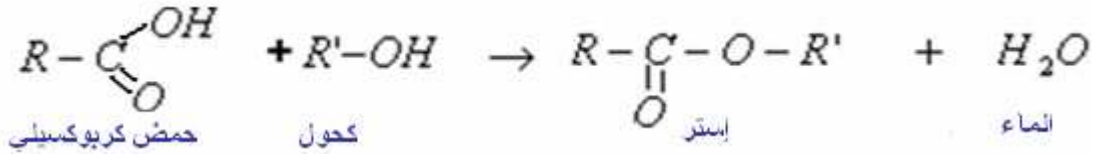


بروبانوات 1-مثيل البروبيل

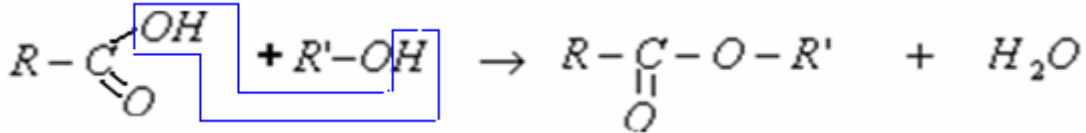


(ج) تفاعل الأسترة: (تصنيع الاستيرات)

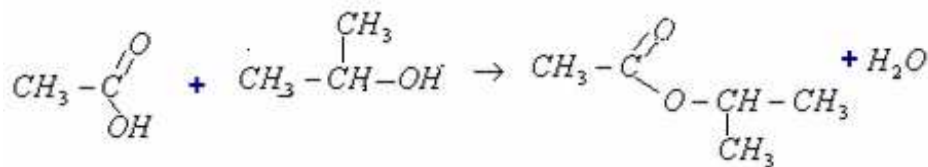
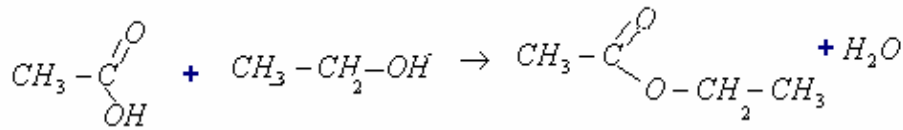
تفاعل الأسترة تفاعل يحدث بين حمض كربوكسيلي وكحول لإعطاء إستر والماء .
معادلة تفاعل الأسترة يكتب كما يلي :



ملحوظة: خلال تفاعل الأسترة جزيئة الحمض تفقد مجموعة الهيدروكسيل $-OH$ وجزيئة الكحول تفقد المجموعة H - وبذلك تتحد الجزيئتان لإعطاء إستر و جزيئة ماء.



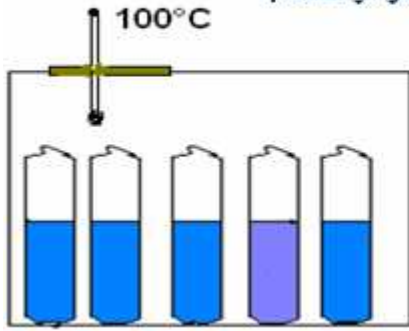
أمثلة:



|| الدراسة التجريبية لتفاعل الأسترة:

(1) وصف تجربة Berthelot

العالم الفرنسي Berthelot هو أول من قام بالدراسة التجريبية لتفاعل الأسترة والحلمأة. مجموعة من الأكاييب محكمة السد وموضوعة في وعاء حرارته ثابتة .

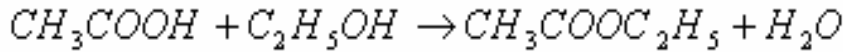


كل أنبوب يحتوي على خليط متساوي المولات :

. 60g أي 1 المول من CH_3COOH

. 46g أي 1 المول من C_2H_5OH

إذن يحدث في كل أنبوب تفاعل الأسترة التالي:



وللتعرف على كمية مادة الإستر $n_{(ester)}$ المكون في لحظة معينة ، نخرج أنبوبا من الوعاء ونغمره بسرعة في الماء البارد لإيقاف

التفاعل نم نعاير حمض الإيثانويك المتبقى بقاعدة ذات تركيز معروف (الصودا مثلا) وبذلك يتم تحديد كمية مادة الحمض المتبقى.

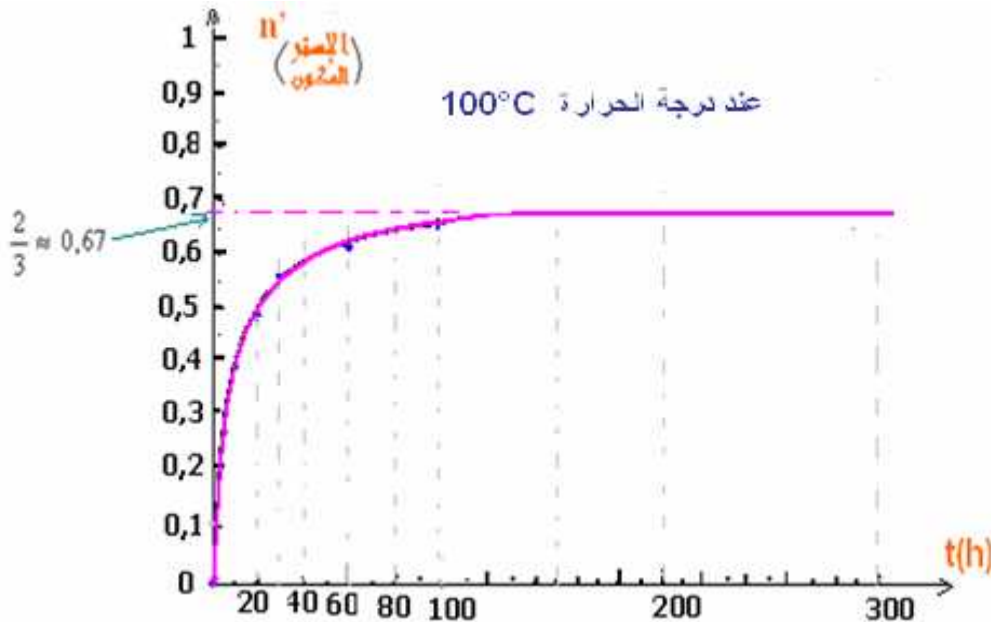
- إذا انطلقنا من خليط مكون من 1mol من CH_3COOH و 1mol من C_2H_5OH وإذا كانت n هي كمية مادة حمض الإيثانويك

CH_3COOH المتبقى في لحظة t فإن $n' = 1 - n$ تمثل كمية مادة حمض الإيثانويك CH_3COOH المتفاعل يعني كمية مادة الإستر المكون في هذه اللحظة.

معادلة الأسترة			
$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$			
1	1	0	0
كميات المادة في اللحظة $t=0$			
1-n'	1-n'	n'	n'
كميات المادة في اللحظة t			

جدول نتائج التجربة:

t(h)	0	2	4	10	20	30	40	60	80	100	150	200	300
n(حمض)	1	0,82	0,74	0,62	0,51	0,44	0,42	0,39	0,38	0,64	0,34	0,34	0,34
n'(إستر)	0	0,18	0,26	0,38	0,49	0,56	0,58	0,61	0,62	0,64	0,66	0,66	0,66



- الحصول على خليط ذي تركيب ثابت يتطلب حوالي 150 ساعة عند درجة الحرارة $100^\circ C$ إذن تفاعل الأسترة تفاعل بطيء.
- تفاعل الأسترة ليس بماص ولا ناشر للحرارة ، نقول أن تفاعل الأسترة لا حراري.

(2) استنتاج:

تستنتج من هذه الدراسة أن تفاعل الأسترة تفاعل محدود (لا يستمر حتى اختفاء أحد المتفاعلين).

انطلقنا في البداية من 1 المول من حمض الإيثانويك و 1 المول من الكحول ولاحظنا أن التفاعل يتوقف عند تكون $\frac{2}{3}$ مول من الأستر

ويبقى عند نهاية التفاعل $\frac{1}{3}$ مول من الكحول و $\frac{1}{3}$ مول من الحمض.

$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$				معادلة الأسترة
1	1	0	0	كميات المادة في اللحظة $t=0$
$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	عند نهاية التفاعل

وبصفة عامة إذا انطلقنا من n من الإيثانول و n مول حمض الإيثانويك يكون تركيب الخليط عند النهاية كما يلي:

$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$				معادلة الأسترة
$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	0	0	كميات المادة في اللحظة $t=0$
$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	عند نهاية التفاعل

ملحوظة: الإيثانول كحول أولي.

(3) مميزات تفاعل الأسترة:

- تفاعل لا حراري (أي المجموعة المتفاعلة لا تتبادل الحرارة مع الوسط الخارجي).
- تفاعل الأسترة ، تفاعل بطيء (يستلزم عشرات الساعات للوصول إلى حده)
- تفاعل محدود (وهذا الحد لا يتعلق لا بدرجة الحرارة ولا بالضغط ولا بالحفاز ولا بنوعية الحمض المستعمل) بل يتعلق بصنف الكحول المستعمل.

الحد	صنف الكحول
$\frac{2}{3} \approx 0,67$ (أي 67%)	كحول أولي
0,60 (أي 60%)	كحول ثانوي
0,05 (أي 5%)	كحول ثالثي

عمليا يمكن جعل تفاعل الأسترة كليا وذلك باستعمال كمية وافرة من أحد المتفاعلين (الحمض او الكحول).

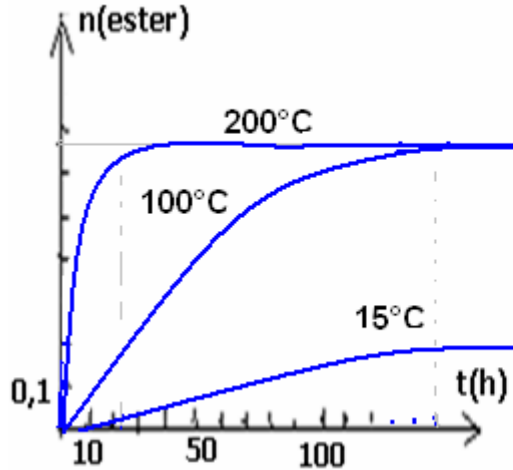
$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$				معادلة الأسترة
5	1	0	0	كميات المادة في اللحظة $t=0$
4	0	1	1	عند نهاية التفاعل

مثال:

ملحوظة: العوامل المؤثرة على سرعة تفاعل الأسترة :

(أ) تأثير درجة الحرارة.

نعطي نتائج تتبع تطور مجموعة متساوية المولات من حمض الإيثانويك والإيثانول عند درجات حرارة مختلفة:



الزمن اللازم للحصول على حد الأسترة	درجة الحرارة
15 ساعة	15°C
150 ساعة	100°C
24 ساعة	200°C

نلاحظ أن المدة اللازمة للحصول على حد تفاعل الأسترة يتناقص كلما رفعنا درجة حرارة الخليط المتفاعل. (دون التأثير على الحد)

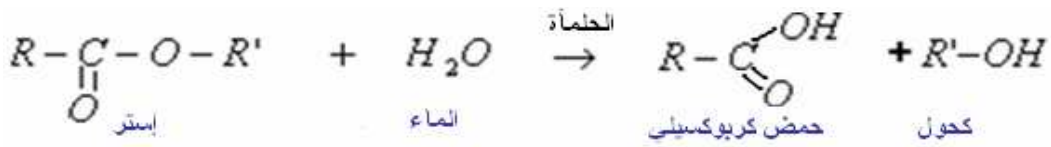
(ب) تأثير الحفاز:

تستعمل الأيونات H_3O^+ كحفاز (ويتم ذلك بإضافة قطرات من حمض الكبريتيك) فيتم رفع سرعة التفاعل (دون تغيير حد الأسترة).

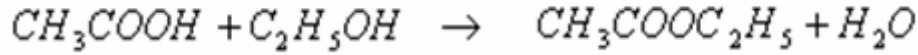
الدراسة التجريبية لتفاعل الحلمأة:

(1) تعريف:

تفاعل الحلمأة هو التفاعل المعاكس لتفاعل الأسترة بحيث يتفاعل الماء مع الإستر لإعطاء الحمض الكبريتيك والكحول . معادلة تفاعل الحلمأة تكتب كما يلي:

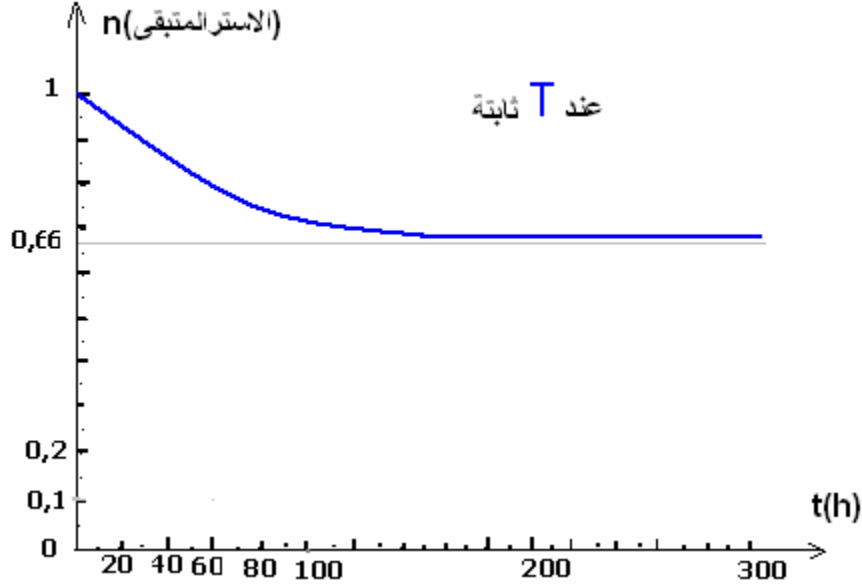


مثال:



(2) الدراسة التجريبية:

يمكن تتبع تطور تفاعل الحملة بنفس الكيفية المستعملة أثناء دراسة الأسترة وذلك بمعايرة الحمض المكون بقاعدة ذات تركيز معروف الشيء الذي يمكن من معرفة كمية مادة الإستر المتبقى في لحظة معينة. وتمثيل كمية مادة الإستر المتبقى بدلالة الزمن هي كما يلي:



معادلة الحملة			
$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$			
1	1	0	0
$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
كميات المادة في اللحظة t=0			
عند نهاية التفاعل			

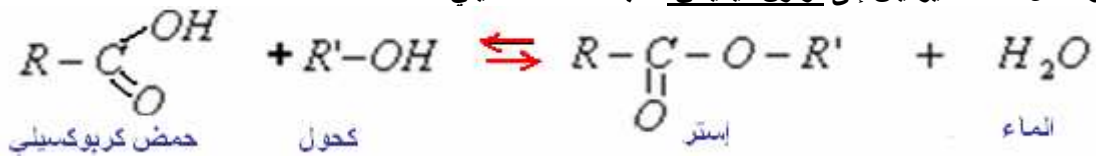
نحصل على نفس التركيب عند نهاية التفاعل.

ملحوظة: مميزات تفاعل الحملة هي نفس مميزات تفاعل الحملة (أي بطيء، محدود ولا حراري)

III التوازن الكيميائي:

(1) مفهوم التوازن: أسترة - حملة:

تفاعل الأسترة وتفاعل الحملة تفاعلات عكوسان ومحدودان بطران في آن واحد ويؤديان إلى توازن كيميائي. (عندما ننطلق من خليط متساوي المولات (من الحمض والكحول) أو (من الإستر والماء) نحصل على نفس حالة التوازن. تفاعل الأسترة وتفاعل الحملة يؤديان إلى توازن كيميائي تكتب معادلته كما يلي:



ويتميز هذا التوازن بثابتة التوازن:

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

يؤدي استعمال أحد المتفاعلات بوفرة (الحمض أو الكحول) إلى تناقص خارج التفاعل $Q_r < K$ ، مما يجعل المجموعة تتطور في المنحى المباشر (منحى تكون الإستر).

وتؤدي إزالة أحد النواتج (الإستر أو الماء) كذلك إلى تناقص خارج $Q_r < K$ ، مما يجعل المجموعة تتطور في المنحى التفاعل

المباشر (منحى تكون الإستر).

ملحوظة: إزالة الإستر: إذا كانت درجة حرارة غليان الإستر أصغر من درجة حرارة المكونات الأخرى للمجموعة: يمكن إزالة الإستر من المجموعة بالتقطير الجزأ.

إزالة الماء: يكمن إزالة الماء تدريجياً أثناء تكونه وذلك بإضافة مادة متعطشة للماء إلى الوسط التفاعلي: وغير قابلة للفاعل مع المكونات الأخرى (مثل : كربونات الكالسيوم اللأمانى)

2) التحكم في الحالة النهائية لمجموعة الكيميائية:

أ) التحكم في مردود تفاعل الأسترة.

تفاعل الأسترة وتفاعل الحلماء غير كليين ويؤديان إلى حالة توازن تكون فيها نسبة التقدم النهائي x_f أصغر من نسبة التقدم الأقصى x_{max} ، لذلك، إن تقييم فعالية التحول يتطلب تعريف مردوده .

المردود r ، لتفاعل كيميائي يساوي خارج كمية المادة $\%_{exp}$ المحصلة تجريبياً على كمية المادة $\%_{max}$ القصوى المنتظر الحصول عليها.

$$r = \frac{\%_{exp}}{\%_{max}}$$

◀ يكون مردود الأسترة مرتفعاً كلما كان أحد المتفاعلين مستعمل بوفرة.

معادلة الأسترة				مثال:
$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$				
5	1	0	0	كميات المادة في اللحظة $t=0$
4	0	1	1	عند نهاية التفاعل

في هذه الحالة المردود يساوي 100%.

◀ يتعلق مردود تفاعل الأسترة بصنف الكحول المستعمل .

بالنسبة للكحول الأولي يكون مردود التفاعل : $r = 67\%$ والثانوي $r = 60\%$ والثالثي : $r = 5\%$.

التحكم في سرعة التفاعل	التحكم في الحالة النهائية
تصل المجموعة الكيميائية: إلى حالة توازن بسرعة أكبر دون تغيير تركيبها في حالة التوازن إما: ● برفع درجة حرارة الوسط التفاعلي. ● باستعمال حفاز (الأيونات H_3O^+ مثلاً)	لإزاحة توازن الأسترة – حلماء في منحى الأسترة وتحسين مردود تصنيع الإستر يمكن: ● استعمال أحد المتفاعلين (الحمض أو الكحول) بوفرة. ● إزالة أحد النواتج (الماء أو الإستر المتكون). بحيث يصبح خارج $Q_r < K$ فتتطور المجموعة في منحى الأسترة التفاعل

الله ولي التوفيق.

لا تنسى أخي بأن دعائك الصالح مكافئة لنا.