تفاعلات الأسترة والحلمأة

Réactions d'estérification et d'hydrolyse

I. تذكير لبعض المجموعات المميزة

1. الكحولات

❖ تحتوي **الكحولات** على المجموعة المميزة ..... مرتبطة **بمجموعة ألكيلية**.

❖ **الصيغة العامة للكحول** هي: ..... بحيث: -R : .....

❖ يشتق **اسم الكحول** من **اسم الألكان** الموافق له مع إضافة المقطع **(أول-ol)** إلى نهاية الاسم مسبوقة بأصغر **رقم ممكن** يدل على **موضع الكربون الوظيفي** في السلسلة الكربونية.

❖ نميز **ثلاثة أصناف** من الكحولات: .....

.....

.....

.....

.....

➢ **أمثلة : صنف الكحولات التالية وأعط أسماءها**

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

2. الأحماض الكربوكسيلية

❖ تحتوي **الأحماض الكربوكسيلية** على المجموعة المميزة .....

صيغتها العامة هي: .....

❖ يُشتق **اسم الحمض الكربوكسيلي** من **اسم الألكان** الموافق له مسبوقا بالكلمة **حمض** مع إضافة المقطع **(أويك-oïque).**

حيث نأخذ اكبر سلسلة كربونية ونرقم هذه السلسلة إبتداء من المجموعة الوظيفية (لنعرف إسم الألكان الموافق مع إضافة المقطع ويك) ثم نضيف ثم بعد ذلك نضيف الجذور الألكيلية مسبوقة بأرقام تدل على موضعها (وفي مقدمة الإسم نضيف كلمة حمض)

➢ **أمثلة: أعط أسماء الأحماض الكربوكسيلية التالية :**

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

3. أندريدات الحمض

❖ تحتوي **جزيئة أندريد الحمض** على المجموعة المميزة :.....

الصيغة العامة لأندريد الحمض هي: .....

❖ نحصل على **أندريد الحمض** انطلاقا من تسخين الحمض الكربوكسيلي ، عند درجة الحرارة 700°C وبوجود مزيل قوي للماء (أوكسيد الفوسفور P_4O_{10}) . ونكتب :

.....

.....

.....

❖ لتسمية أندريد الحمض نعوض كلمة (حمض) من اسم الحمض الكربوكسيلي الموافق بكلمة: **أندريد**.

➢ **أمثلة : أعط اسماء لأندريدات الحمض التالية :**

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

4. الإسترات

❖ تحتوي **الإسترات** على المجموعة المميزة .....

❖ **الصيغة العامة للإستر** هي:.....

حيث: **R: ذرة هيدروجين** أو **جدر ألكيلي**, و**R' جدر ألكيلي قطعا**.

❖ يتركب **اسم الإستر من شقين**:

✓ الشق الأول يشتق من اسم الحمض الكربوكسيلي **بحذف لفظ حمض وتعويض المقطع (أويك) بالمقطع (وات).**

✓ الشق الثاني يوافق **المجموعة الألكيلية المرتبطة بذرة الأكسجين**.

➢ **أمثلة**: أعط أسماء الإسترات التالية :

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

➢ **ملحوظة:**

للإسترات دور كبير **في تكوين العطور** و في **الصناعات الغذائية** ، لتميزها برائحة طيبة ذات نكهة الفواكه (المشمش، الاناناس ، التفاح ، الموز أو الورود ، وهي موجودة بوفرة في الطبيعة)

صيغة الإستر		
الفواكه التي تحتوي عليه		

II. الأسترة

1. نشاط تجريبي:ابراز تفاعل الاسترة ، تصنيع إيثانوات الإثيل

- نصب في دورق 5ml من حمض الإيثانويك و 5ml من الإيثانول ونضيف اليه بعض قطرات حمض الكبريتيك بحذر
- نسد الدورق بمبرد هوائي ، ونضعه في حمام مريم درجة حرارته 80°C (وعاء درجة حرارته ثابتة)لمدة عشر دقائق تقريبا
- نصب محتوى الدورق في كأس مخروطية تحتوي على ماء ماح ، فنشم رائحة لم تكن موجودة لحظة مزج المتفاعلين ، ويظهر ناتج غير قابل للذوبان في الماء

❖ **إستثمار:**

1. أكتب الصيغ نصف المنشورة وأعط الكتابة الطبولوجية لكل من حمض الإيثانويك والإيثانول
2. هل حدث تفاعل كيميائيا في الدورق إذا كان الجواب بنعم ، حدد هذا التفاعل ،وأكتب معادلته

❖ **تحليل:**

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

2. تفاعل الأسترة

تفاعل الأسترة هو تفاعل بين حمض كربوكسيلي وكحول، يؤدي إلى تكون إستر وماء.

تكتب **المعادلة الكيميائية** لهذا التفاعل:

.....

.....

.....

.....

.....

3. دراسة تفاعل الاسترة:

➢ **نشاط: ابراز مميزات تفاعل الاسترة**

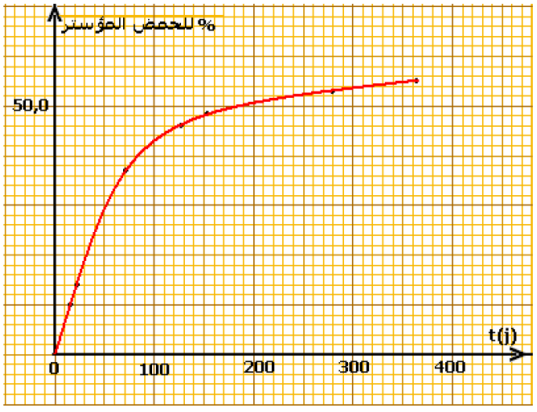
قام العالم الكيميائي الفرنسي "مرسيلان برتولو Marcelin Berthelot " وتلميذه "بيان دوسان جيل Péan de Saint Gilles سنة 1862 م ، بدراسة تفاعل الأسترة ، انطلاقا من خليط متساوي المولات (نفس كمية المادة) من حمض الإيثانويك والإيثانول ، موزع في مجموعة من أنابيب محكمة السد

في اللحظة t=0h ، توضع الأنابيب في وعاء حرارتة ثابتة 20°C ، حيث يتطور التحول في جميع الأنابيب بالطريقة نفسها ، ويحدث في كل أنبوب تفاعل الاسترة.

للتعرف على حالة المجموعة الكيميائية في لحظة معينة ، يتم إخراج أنبوب ويغمر في ماء مثلج لإيقاف التفاعلات ، ثم يحلل محتوى الأنبوب بمعايرة حمض **الإيثانويك المتبقي** بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم (أو هيدركسيد الباريوم) ، باستعمال فينول فتالين كاشفا ملونا)

ويبين الجدول التالي نتائج التي حصل عليها بيرتولو وبيان دوسان جيل

المدة باليوم t(j)	15	22	70	128	154	277	368
نسبة الحمض المؤستر (%)	10,0	14,0	37,3	46,8	48,1	53 ,7	55,0



❖ **استثمار:**

1. لماذا يتم وضع الانابيب في ماء مثلج
2. أكتب معادلة تفاعل الاسترة الذي أنجزه بيرتولو و تلميذه ، اعط اسم الاستر المتكون
3. ارسم المبيان الموافق الممثل للنسبة المئوية للحمض المؤستر بدلالة الزمن
4. استنتج مميزات تفاعل الأسترة

❖ **تحليل:**

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

➢ **خلاصة:**

تفاعل الاسترة .....

III. تفاعل الحلمأة

1. نشاط تجريبي: حلمأة إستر، تسخين خليط مكون من إيثانوات الإيثيل(استر) والماء

- نصب في حوجلة صغيرة ، 100 ml من الماء المقطر ، ونضيف اليه 10 ml من إيثانوات الإثيل وبعض قطرات حمض الكبريتيك، بعد تحريك الخليط ن نقيس pH فنجد pH = 7
- نثبت مبردا رأسيا على فوهة الحوجلة ، ثم نضع هذه الأخيرة في مسخن الحوجلة (التسخين بالارتداد)
- بعد تبريد الخليط ، نلاحظ أن pH=5

❖ **استثمار:**

1. على ماذا يدل تغير pH (تناقص pH)
2. أكتب معادلة هذا التفاعل ، ماذا تستنتج عند مقارنته بتفاعل الاسترة
3. يسمى هذا التفاعل **بتفاعل الحلمأة** ، اقترح تعريفا لهذا التفاعل بصفة عامة

❖ **تحليل:**

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

2. تفاعل الحلمأة:

تفاعل الحلماة (حلمأة استر)هو تفاعل بين هذا الإستر والماء يؤدي إلى تكون حمض كربوكسيلي وكحول

تكتب المعادلة الكيميائية لهذا التفاعل :

.....

.....

.....

.....

- **ملحوظة:**

الأسترة والحلمأة .....

3. دراسة تفاعل والحلمأة

➢ **نشاط تجريبي: إبراز مميزات تفاعل الحلمأة**

لدراسة تفاعل الحلمأة ، اتبع الكيميائيان مرسولان بيرتولو وبيان دوسان جيل ، نفس الخطوات التجريبية الخاصة بدراسة تفاعل الأسترة.

- تحضير خليط يتكون من مول واحد لبنزوات الإيثيل و83 مول من الماء
- توزيع الخليط المصل بالتساوس على عدة حبابات (أنابيب محكمة السد) ووضعها في حمامو مريم ، درجة حرارته 200°C عند لحظة t=0
- اخراج عند لحظة t ، حبابة من حمام مريم وغطسهل لتبريدها ومعايرة محتواها بمحلول هيدروكسيد الصوديوم بوجود فينول فتالين وذلك لتحديد كمية الحمض المتكون خلال الحلمأة

يعطي الجدول التالي النسبة المئوية للإستر المحلمأ عند 200°C بدلالة الزمن

المدة t(heure)	2	6	16
% للإستر المحلمأ	18,2	47,0	88,8

❖ **استثمار:**

1. أكتب معادلة تفاعل حلماة بنزوات الإثيل
2. مثل بواسطة المخطط المضلعي ، النسبة المئوية للإستر المحلمأ بدلالة الزمن
3. ماهي مميزات تفاعل الحلماة
4. حدد نسبة التقدم النهائي للتفاعل τ لتفاعل الحلماة

❖ **تحليل**:

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

➢ **خلاصة:**

تفاعل الحلمأة .....

IV. حالة التوازن الكيميائي : أسترة - حلماة

الأسترة والحلمأة تفاعلان متزامنان يحدثان في منحيين متعاكسين

لنبين التوازن الكيميائي : ننطلق من تفاعل الأسترة ، في البداية تكون سرعة التفاعل كبيرة لان تركيزي المتفاعلين كبيران ، وتصبح أصغر فأصغر نتيجة استهلاك المتفاعلين شيئا فشيئا خلال الزمن ، وفي الوقت نفسه يتفاعل الإستر والماء المتكونين بسرعة تتزايد تدريجيا بسبب تزايد تركيزي الماء والإستر المتكونين ، الى تصبح سرعة الاسترة وسرعة الحلماة متساويين ، فتصبح المجموعة في حالة **توازن كيميائي** (أو بالأحرى **توازن ديناميكي**) . وللتعبير عن هذه الظاهرة نستعمل الإشارة ↔ في كتابة المعادلة الحصيلة للتفاعل أسترة – حلمأة ونكتب:

.....

.....

.....

.....

.....

➢ **خلاصة:**

تفاعل **الأسترة والحلماة** ، تفاعلان **متزامنان** يحدثان في **منحيين متعكسين** ويؤديان معا الى حالة توازن كيميائي (توازن ديناميكي) ونكتب .....

.....

عندما تكون للأسترة والحلمأة نفس السرعة ، تكون المجموعة في الة توازن وتتميز بثابتة التوازن ونكتب

- ثابتة التوازن لتفاعل الأسترة هي: $K = \frac{[RCOOR']_{éq}[H_2O]_{éq}}{[RCOOH]_{éq}[R'OH]_{éq}}$
- ثابتة التوازن لتفاعل الحلمأة هي: $K' = {}^{1}/_{K}$

➢ **ملحوظة: لا يعتبر الماء في هذا التفاعل كمذيب وهذا ما يجب الانتباه إليه عند حساب Q_r.**

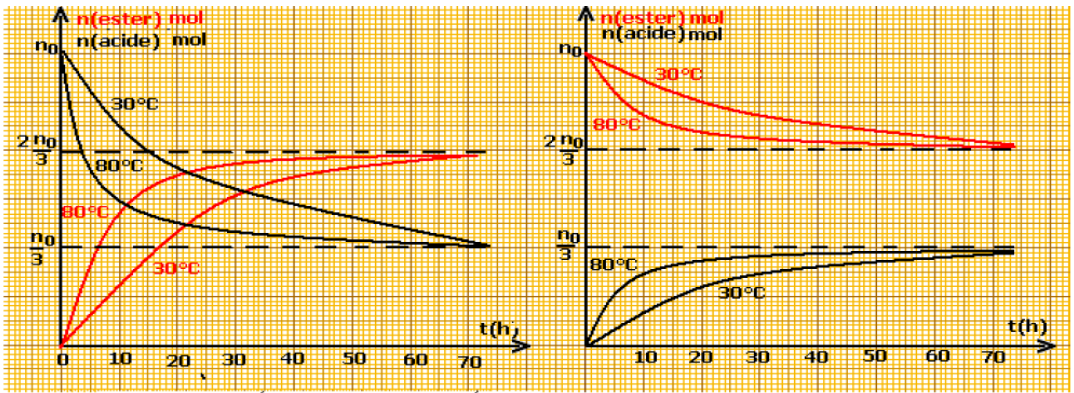
V. التحكم في تفاعل الاسترة والحلماة

1. التحكم في سرعة التفاعل : تأثير درجة الحرارة ، تأثير الحفاز

➢ **نشاط تجريبي: تأثير درجة الحرارة**

يمكن التحكم في سرعة تفاعل كل من الأسترة والحلماة بتغيير درجة حرارة الخليط التفاعلي ، نتبع تجريبيا عند درجة حرارة مختلفتين T_1= 30°C و T_2= 80°C :

- تطور خليط متساوي المولات لحمض الايثانويك وافيثانول (n_0 مول من الحمض و n_0 مول من الكحول) فنحصل على المبيان الموجد أسفله (على اليسار)
- تطور خليط متساوي المولات لإيثانوات الإثيل والماء ، فنحصل على المبيان الموجد أسفله (على اليمين)



تأثير درجة الحرارة على أسترة خليط متساوي المولات لحمض وكحول

تأثير درجة الحرارة على حلمأة خليط متساوي المولات لإستر والماء

❖ **استثمار:**

1. من خلال تحليل المبيانين ، ما تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل؟

❖ **تحليل:**

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

➢ **ملحوظة:**

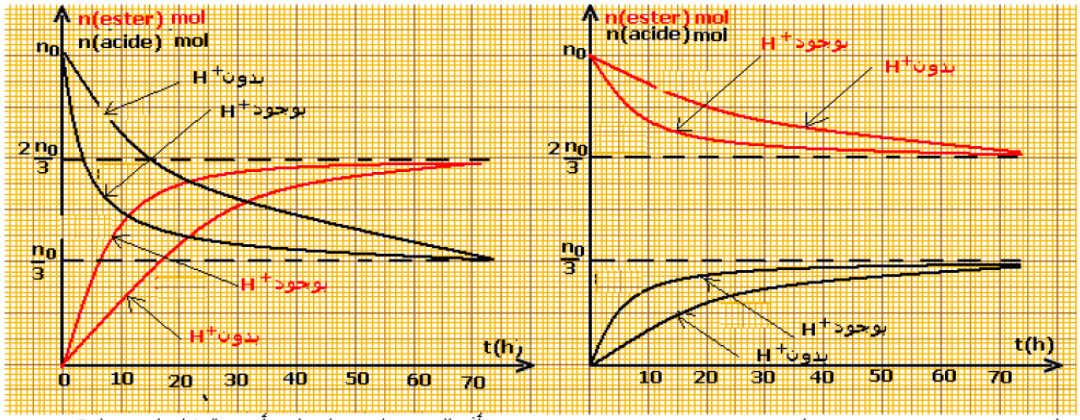
عمليا لرفع درجة حرارة الوسط التفاعلي (وكذلك الحفاض على الخليط)، أي الزيادة في سرعة تفاعل الاسترة والحلمأة ، ننجز التفاعل باستعمال **تركيب التسخين بالإرتداد**

➢ **نشاط تجريبي: تأثير الحفاز**

الحفاز: نوع كيميائي يرفع سرعة التفاعل دون أن يتدخل في معادلة التفاعل

ننجز تفاعل الأسترة والحلماة لخليط متساوي المولات :

- لحمض الإيثانويك والإيثانول بدون أضافة حمض الكبريتيك ، ثم بإضافة بعض قطرات الكبيرتيك ، فنحصل على المبيان الموجد أسفله (على اليسار)
- لإيثانوات الإثيل والماء بدون إضافة حمض الكبريتيك ، ثم بإضافة قطرات من حمض الكبريتيك ، فنحصل على المبيان (على اليمين)



تأثير الحفاز على أسترة خليط متساوي المولات لحمض وكحول

تأثير الحفاز على حلمأة خليط متساوي المولات لإستر والماء

❖ **استثمار:**

1. ما دور حمض الكبيريتيك أي دور الأيونات H^+ خلال تفاعل الأسترة والحلماة من خلال تحليل المنحيين

❖ **تحليل :**

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

➢ **خلاصة:**

العوامل المؤثرة على **سرعة تفاعل الاسترة والحلمأة**:

❖ **تأثير درجة الحرارة:** يؤدي ارتفاع درجة الحرارة الى زيادة سرعة تفاعلي الأسترة والحلمأة دون تغيير تركيب الخليط عند حالة التوازن.

❖ **تأثير الحفاز**: الحفاز هو نوع كيميائي يمكن من تسريع التفاعل دون تغيير تركيب الخليط.

2. التحكم في الحالة النهائية لمجموعة كيميائية

من خلال الدراسة السابقة تبين أن تفاعل الاسترة والحلماة تفاعلان محدودان يؤديان الى حالة توازن كيميائي تكون فيها نسبة التقدم النهائي x_f اصغر من نسبة التقدم الأقصى x_{max} ولذلك لتقييم فعالية التفاعل يتطب تعريف مردوده

أ. مردود تحول كيميائي

نحسب **مردود تفاعل كيميائي** بالعلاقة: $\mathbf{r = \frac{n_{exp}}{n_{max}}}$

حيث: n_{exp}: كمية مادة الناتج المحصل عليها تجريبيا.

n_{max}: كمية مادة الناتج الممكن الحصول عليها إذا كان التحول كليا.

➢ **تمرين تطبيقي:**

خلال تفاعل الأسترة والحلمأة بين 1 mol من حمض الإيثانويك و 1 mol من الايثانول ، يكون مردود هذا التفاعل هو 60%

1. أكتب المعادلة الكيميائية لهذا التفاعل
2. أوجد تركيبة الخليط في الحالة النهائية

➢ **أجوبة :**

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

ب. تحسين مردود تحول: تأثير النسب البدئية لكمية مادة المتفاعلات ، ازالة أحد النواتج

➢ **نشاط تجريبي: تأثير النسب البدئية لكمية مادة المتفاعلات**

ننجز خمس تجارب لتفاعل حمض الإيثانويك مع الإيثانول (تفاعل الاسترة) ، انطلاقا من مجموعات تراكيزها البدئية مختلفة ، وندون النتائج المحصلة في الجدول التالي

التركيب البدئي للمجموعة						
	الحمض	1	1	2	1	3
	الكحول	1	2	1	3	1
نسبة التقدم النهائي %		67	84	84	90	90

❖ **استثمار:**

1. ماذا تستنتج من تحليل نتائج هذه التجارب

❖ **تحليل:**

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

➢ **خلاصة:**

يكون **مردود الاسترة مرتفعا** ، كلما كان **أحد المتفاعلين مستعملا بوفرة**

➢ **ملحوظة:**

لا تتعلق نسبة التقدم النهائي **بطبيعة الحمض الكربوكسيلي** المستعمل وانما تتعلق **بصنف الكحول** المستعمل حيث تكون نسبة التقدم النهائي مرتفعا عند إستعمال .....

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

➢ **إزالة أحد النواتج:**

ان تفاعل الحلمأة هو الذي يحد من تفاعل الاسترة ، فإذا وقع تماس الماء مع الاستر المتكون ، فإن تفاعل الحلمأة يحدث ، ولتفادي هذا التفاعل يجب إزالة الماء أو الاستر من الوسط التفاعلي ، حيث يصبح خارج التفاعل Q_r أصر من ثابتة التوازن K أي $Q_r < K$ ، فتتطور المجموعة في المنحى المباشر (تكون استر)

ازالة الاستر: إذا كانت درجة حرارة غليان الإستر أصغر من درجة حرارة المكونات الأخرى للمجموعة ، فنه يمكن أن نزيل الاستر من المجموعة ، بالتقطير المجزأ

ازالة الماء : يمكن ازالة الماء تدريجيا أثناء تكونه وذلك بإضافة الى الوسط التفاعلي مادة متعطشة للماء وغير قابلة للتفاعل مع المكونات الأخرى للمجموعة مثل كربونات البوتاسيوم اللامائي

❖ **بصفة عامة:**

تؤدي **ازالة الماء أو الاستر** من الوسط التفاعلي ، الى **تطور المجموعة في المنحى المباشر** (تكون الاستر) **وتحسين مردود الأسترة**