

تفاعلات الأسترة والحمأة Les réactions d'estérification et d'hydrolyse

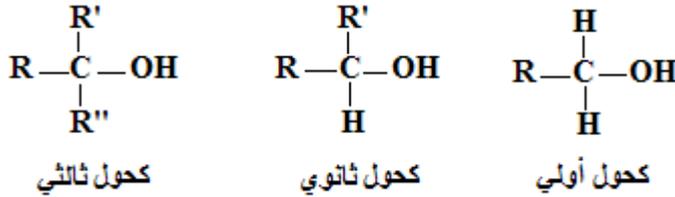
I - الكحولات و الأحماض الكربوكسيلية وأندريدات الحمض.

1 - Les alcools الكحولات

الكحول مركب عضوي يحتوي على المجموعة المميزة هيدروكسيل OH - مرتبطة بكاربون رباعي الأوجه. الصيغة العامة للكحولات هي: R-OH حيث $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$.

الصيغة الإجمالية لكحول هي: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$

نميز بين ثلاث أصناف من الكحولات:



يسمى الكحول باسم الألكان الموافق مع إضافة اللاحقة أول (-ol) إلى نهاية الاسم وإعطاء أصغر رقم لموضع الكربون الوظيفي في السلسلة الكربونية.
أمثلة:

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
.....
.....

2 - الأحماض الكربوكسيلية

الحمض الكربوكسيلي مركب عضوي يحتوي على المجموعة المميزة: $\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ أو -COOH

الصيغة العامة لحمض كربوكسيلي: R-COOH مع R جذر ألكيلي أو ذرة هيدروجين.

الصيغة الإجمالية لحمض كربوكسيلي هي: $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$

يسمى الحمض الكربوكسيلي باسم الألكان الموافق له مع إضافة اللاحقة **ويك** **oïque** وتقديم لفظ حمض.
أمثلة:

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C} \\ \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \text{OH} \end{array}$
.....
.....

1 - أندريد الحمض Anhydride d'acide

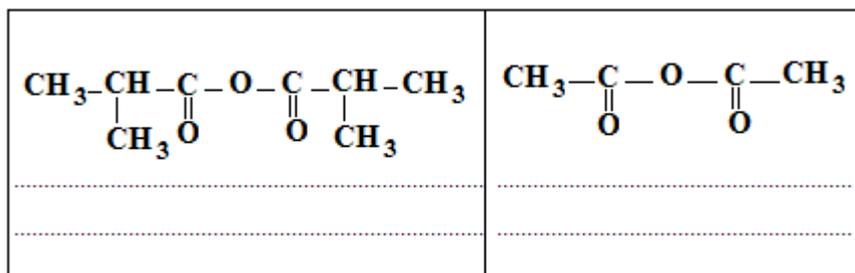
تحتوي جزيئة أندريد الحمض على المجموعة المميزة: $\text{C}(=\text{O})\text{O-C}(=\text{O})$ أو -CO-O-CO-

الصيغة العامة لأندريد الحمض: R-CO-O-CO-R

نحصل على أندريد الحمض انطلاقاً من الحمض الكربوكسيلي، حيث يتم التفاعل بإزالة جزيئة الماء من بين جزيئتين للحمض، وفق المعادلة التالية:

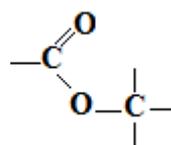


لتسمية أندريد الحمض نعوض لفظ **حمض** من اسم الحمض الكربوكسيلي بلفظ **أندريد**.
أمثلة:



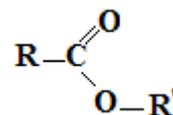
II - الإسترات Esters

1 - المجموعة المميزة



الإستر مركب عضوي يحتوي على المجموعة المميزة:

مع R جذر ألكيلي أو ذرة هيدروجين، و R' جذر ألكيلي.



➤ الصيغة العامة للإستر:

➤ الصيغة الإجمالية للإستر هي: $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$

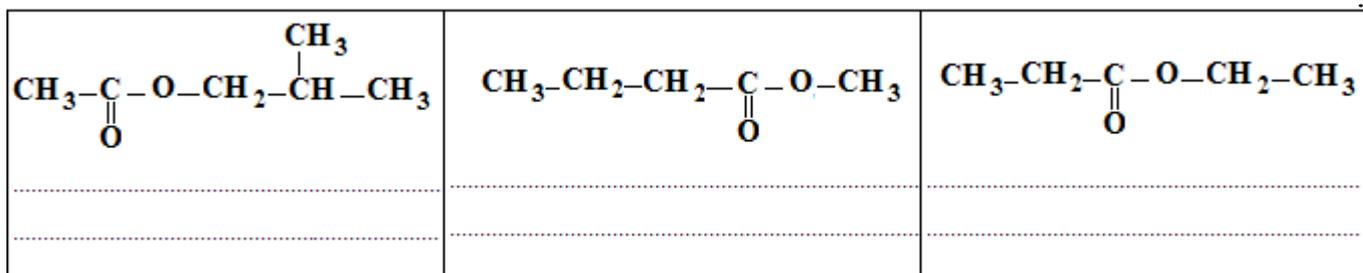
2 - تسمية الإسترات

يتركب اسم الإستر من شقين:

✓ الشق الأول، يشتق من اسم الحمض الكربوكسيلي مع حذف كلمة حمض وتعويض اللاحقة ويك باللاحقة وات (oate).

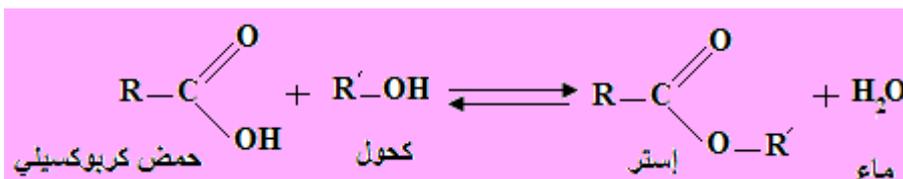
✓ الشق الثاني، يوافق اسم المجموعة الألكيلية المرتبطة بذرة الأوكسجين.

أمثلة:



3 - الأسترة

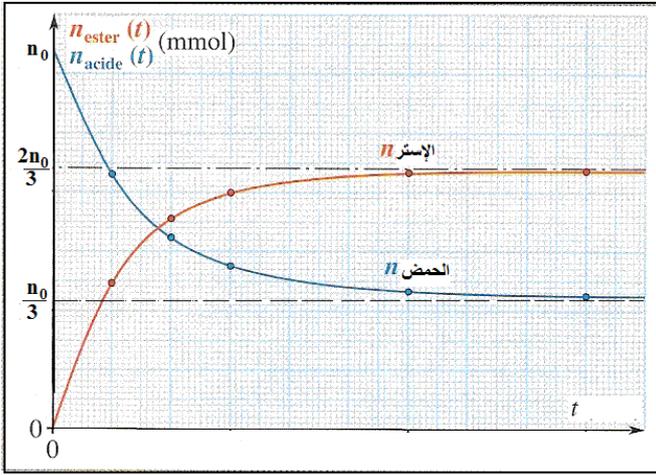
الأسترة تفاعل بطيء ومحدود ولا حراري يتم بين حمض كربوكسيلي وكحول، فيؤدي إلى تكون إستر والماء حسب المعادلة التالية:



ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل هي: $K = \frac{[\text{RCooR}']_{\text{éq}} [\text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}}{[\text{RCOOH}]_{\text{éq}} [\text{R}'\text{OH}]_{\text{éq}}}$

في هذه المجموعة الكيميائية لا يلعب الماء دور المذيب، بل إنه نوع يشارك في التفاعل، لذا يجب أن يظهر في تعبير ثابتة التوازن K.

بالنسبة لخليط متساوي المولات للحمض الكربوكسيلي والكحول،
يبين المنحنى جانبه تغيرات كمية مادة كل من الإستر والحمض
الكربوكسيلي مع الزمن.



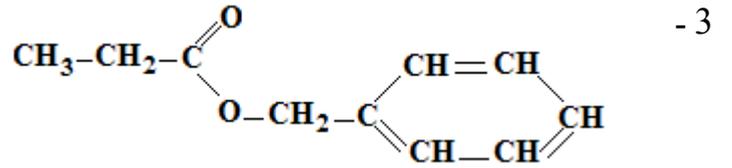
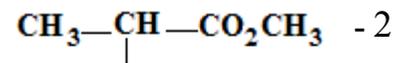
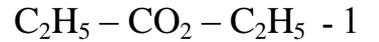
تطبيق 1

اكتب معادلة تفاعل السترة بين المركبات التالية:

- 1 - حمض الميثانويك والبروبان - 2 - أول.
- 2 - حمض البروبانويك والبوتان - 1 - أول.
- 3 - حمض 2 - ميثيل بروبانويك والميثانول.
- 4 - حمض البنزويك ومثيل بروبان - 1 - أول.

تطبيق 2

اكتب صيغة الحمض الكربوكسيلي والكحول اللازمين لتحضير إسترات ذات الصيغ نصف المنشورة التالية:

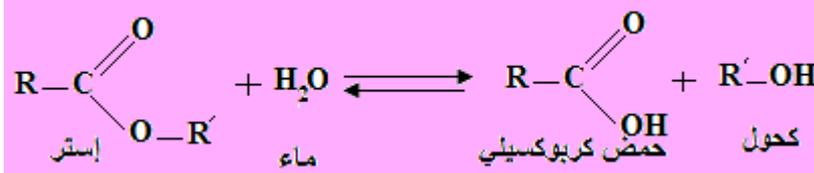


تطبيق 3

اكتب الصيغ نصف المنشورة لجميع الإسترات ذات الصيغة الإجمالية $C_4H_8O_2$ ، وأعط اسم كل إستر.

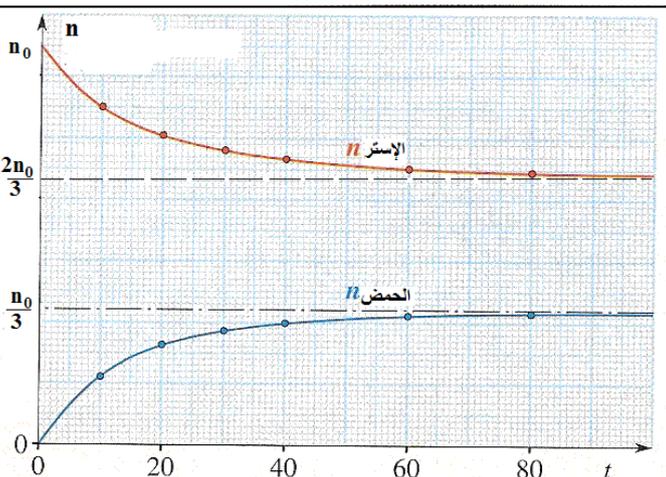
III - الحلمة

الحلمة تفاعل بطيء ومحدود ولا حراري يتم بين إستر والماء، ويؤدي إلى تكون حمض كربوكسيلي وكحول حسب المعادلة التالية:



$$K' = \frac{[RCOOH]_{\acute{e}q} [R'OH]_{\acute{e}q}}{[RCooR']_{\acute{e}q} [H_2O]_{\acute{e}q}} = \frac{1}{K}$$

ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل هي: $\frac{1}{K}$



بالنسبة لخليط متساوي المولات لإستر وماء، يبين المنحنيان
جانبه تغير كمية مادة كل من الإستر والحمض الكربوكسيلي
بدلالة الزمن.

تطبيق 4

اكتب معادلة حلمة الإسترات التالية:

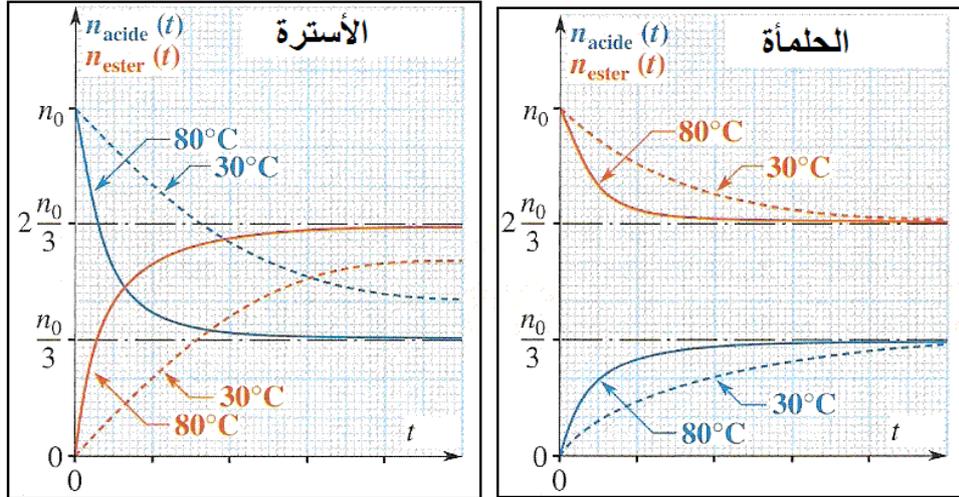
- (1) ميثانوات البروبيل
- (2) 3 - ميثيل بوتانوات المثيل
- (3) إيثانوات 1 - مثيل إثيل

IV - التحكم في تفاعل كيميائي

1 - التحكم في سرعة التفاعل

أ - تأثير درجة الحرارة

تزيد درجة الحرارة من سرعة تفاعلي الأسترة والحلمأة دون أن يغير تركيب الخليط عند حالة التوازن.



ب - تأثير الحفاز: catalyseur

تعريف: الحفاز نوع كيميائي يزيد من سرعة تفاعل دون أن يدخل في المعادلة الحصيلة لهذا التفاعل. يزيد الحفاز من سرعة تفاعلي الأسترة والحلمأة دون أن يغير تركيب الخليط التفاعلي عند حالة التوازن. مثال: يستعمل حمض الكبريتيك كحفاز لتفاعلات الأسترة والحلمأة.

2 - التحكم في الحالة النهائية لتفاعل

أ - مردود التفاعل : rendement

مردود التفاعل r هو حاصل قسمة كمية مادة ناتج محصل عليها تجريبيا n_{exp} ، وكمية المادة القصوى لهذا الناتج الممكن

$$r = \frac{n_{exp}}{n_{max}} : n_{max} \text{ حالة التحول الكلي}$$

ملحوظة:

إذا كان الخليط البدئي لا يحتوي على النواتج، فإن مردود التفاعل يكون مساويا لنسبة التقدم النهائي.

ب - تحسين مردود تحول

يمكن تحسين مردود تفاعل أسترة أو حلمأة بإحدى الطرق التالية:

- ✓ استعمال أحد المتفاعلات بوفرة؛
- ✓ إضافة أحد المتفاعلات إلى الوسط التفاعلي عند تحقق التوازن؛
- ✓ حذف أحد النواتج من الوسط التفاعلي خلال التحول.

