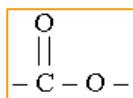


تفاعلات الأسترة و الحلماة

I. الإسترات

• تعريف الإستر

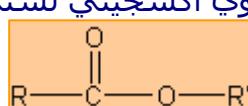


الإستر مركب عضوي أكسجيني تشتمل جزيئه على المجموعة:

تعريف



أو

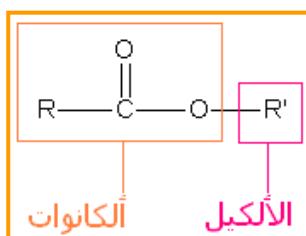


وصيغته العامة:

R ذرة هيدروجين أو سلسلة كربونية و R' سلسلة كربونية.

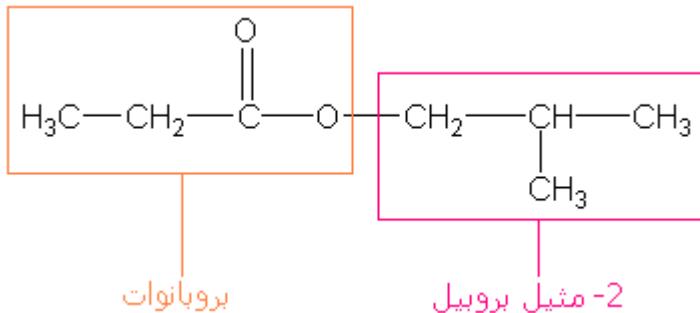
• تسمية الإستر

يتراكب اسم إستر من طرفين:



- الأول مشتق من اسم الحمض الكربوكسيلي الموافق مع حذف البادئة حمض و تعويض اللاحقة "ويك" باللاحقة "وات"،
- و الثاني يوافق اسم الجذر الألكيلي المرتبط بذرة الأكسجين.

▪ مثال:



إسم هذا الإستر هو إذن: بروبانوات 2- مثيل بروبيل

👉 في حالة تفرع، ترقم السلسلة الكربونية R انطلاقاً من ذرة الكربون الوظيفي و ترقم السلسلة الكربونية R' انطلاقاً من ذرة الكربون المرتبطة بذرة الأكسجين.

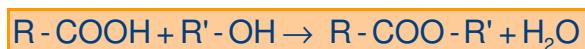
• خصائص الإستر

عند درجة حرارة و تحت ضغط اعتياديين توجد الإسترات على الحالة السائلة و هي متطايرة و تتميز برائحة طيبة بنكهة الفواكه و ذوبانيتها في الماء قليلة على عكس الأحماض و الكحولات التي تشقق منها. توجد الإسترات الطبيعية في الزيوت الأساسية ذات أصل نباتي و هي تستعمل في صناعة العطور و النكهات الغذائية و تستعمل في الصيدلة كمذيبات.

II. الأسترة و حلمة الإستر

• الأسترة

الأسترة هي تفاعل بين كحول و حمض كربوكسيلي ينتج إسترا و الماء.
المعادلة الكيميائية لتفاعل الأسترة هي:



تعريف

حلمة إستر هي التفاعل المعاكس لتفاعل الأسترة.
المعادلة الكيميائية لتفاعل الحلمة هي:

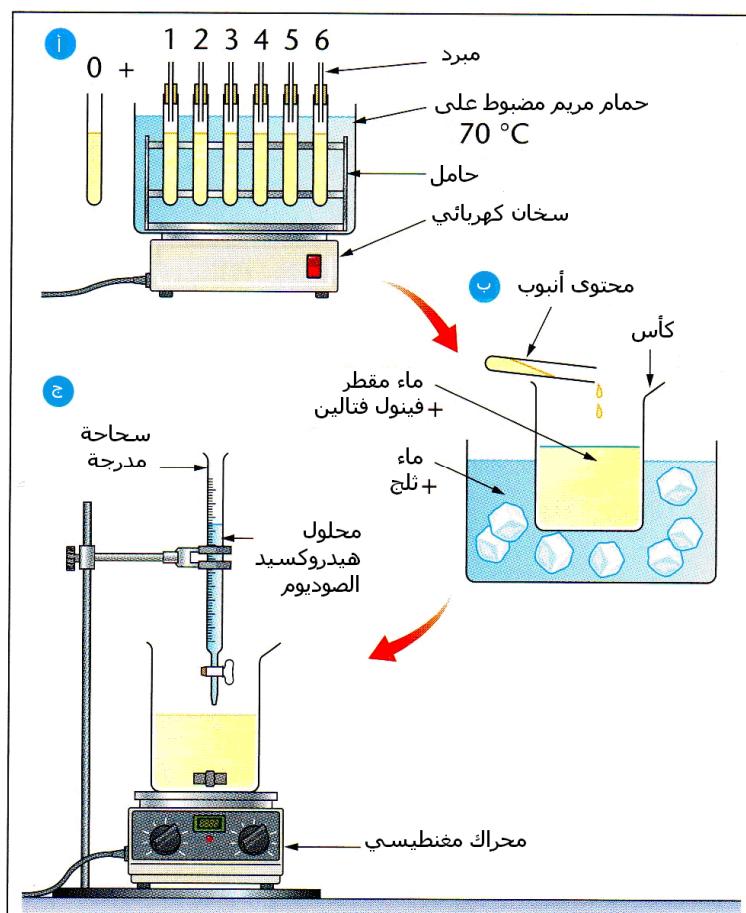


تعريف

• التوازن الكيميائي أسترة - حلمة

تبين التجربة أن تفاعلي الأسترة و الحلمة يشكلان توازناً كيميائياً في الحالة النهائية:

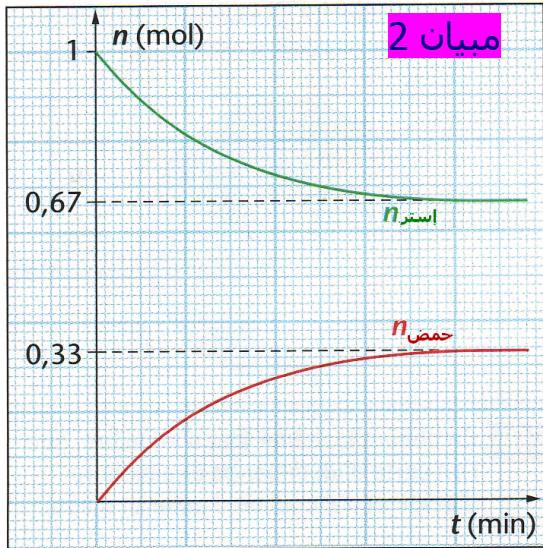
• التتبع الزمني للتفاعل:



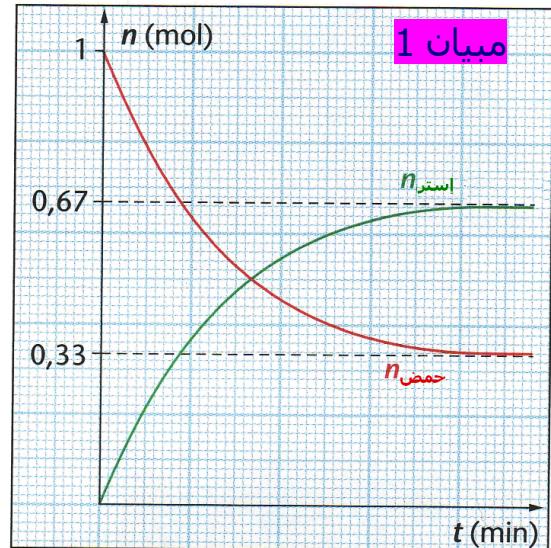
يحتوي كل أنبوب على خليط متساوي المولات من حمض الإيثانوليك و الإيتانول وبضع قطرات من حمض الكبريتيك.

تعابر الأنابيب عند لحظات معينة(يعاير الأنبوب 0 عند $t=0$) بعيد تبريدها قصد تحديد كمية الحمض المتبقية.

يمكن التتبع الزمني لتفاعل الأسترة من خط التمثيل المباني الذي يمثل تطور كمية المادة للإستر الناتج(المبيان 1). و بنفس الطريقة يمكن التتبع الزمني لتفاعل حلمة الإستر من خط التمثيل المباني الذي يمثل تطور كمية المادة للإستر المتبقى(المبيان 2).



مبيان 2



مبيان 1

$$\tau = \frac{x_{\text{eq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{n_{\text{eq}}(\text{ester})}{n_{\text{max}}(\text{ester})}$$

نسبة التقدم النهائي لتفاعل الأسترة هي:

$$\tau = \frac{0,67}{1} = 67\%$$

$$\tau' = \frac{x'_{\text{eq}}}{x'_{\text{max}}} = \frac{n_{\text{eq}}(\text{acide})}{n_{\text{max}}(\text{acide})}$$

و نسبة التقدم النهائي لتفاعل الحلمة هي:

$$\tau' = \frac{0,33}{1} = 33\%$$

تفاعل الأسترة و الحلمة تحولان بطيئان وغير كليين.

خاصية

• حالة التوازن:

الأسترة و الحلمة تفاعلان متزامنان أحدهما يحد الآخر يؤديان إلى توازن كيميائي ديناميكي



معادلته العامة:

تصل المجموعة الكيميائية حالة التوازن عند تساوي سرعتي تفاعل الأسترة و الحلمة ،
عندئذ تتواجد الأربع أنواع في الخليط المتفاعلة بنسب تبقى ثابتة.

ثابتة التوازن لتفاعل الأسترة هي:

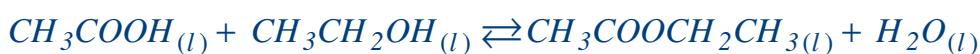
$$K = \frac{[\text{RCOO}']_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}}}{[\text{RCOOH}]_{\text{eq}} \cdot [\text{R}'\text{OH}]_{\text{eq}}}$$

$$K' = \frac{1}{K}$$

و في حالة الحلمة:

في حالة الأسترة و الحلمة المدروسين معادلة التوازن هي:

• مثال:



و ثابتة التوازن الموافقة هي:

$$K = \frac{[CH_3CO_2C_2H_5]_{eq} \cdot [H_2O]_{eq}}{[CH_3CO_2H]_{eq} \cdot [C_2H_5OH]_{eq}}$$

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

$$K = \frac{0,67 \times 0,67}{0,33 \times 0,33} = 4,0$$

III. التحكم في التفاعل أسترة - حلمأة

• التحكم في سرعة التفاعل

▪ تأثير درجة الحرارة (مبيان 3)

لا تؤثر درجة الحرارة على التركيبة النهائية أي على نسبة التقدم النهائي بل تؤثر فقط على سرعة التفاعل: يمكن الرفع من درجة الحرارة من وصول حالة التوازن بسرعة أكبر.

▪ تأثير الحفاز (مبيان 3)

الحفاز نوع كيميائي (في هذه الحالة الأيونات H_3O^+) يسرع التفاعل الكيميائي دون أن يظهر في المعادلة الحصيلة. ليس له تأثير على ثابتة التوازن ولا على نسبة التقدم النهائي. الأيونات H_3O^+ تسرع الأسترة و الحلمأة على حد سواء.

• التحكم في التركيب النهائي

يمكن تغيير التركيب النهائي أي نسبة التقدم النهائي :

- ✓ باستعمال أحد المتفاعلات بوفرة (مبيان 3)،
- ✓ بإزالة أحد النواتج أثناء تكونه:

لإزالة الإستر تستعمل عملية التقطر(ش. 1)

لإزالة الماء يستعمل تركيب "دين ستارك"(ش. 2)

وفرة متفاعل أو إزالة ناتج تزيح التوازن في منحى التطور التلقائي.

