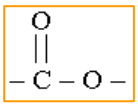
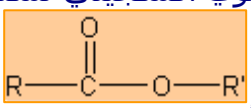
9 تفاعلات الأسترة و الحلمأة

I. الإسترات

• تعريف الإستر

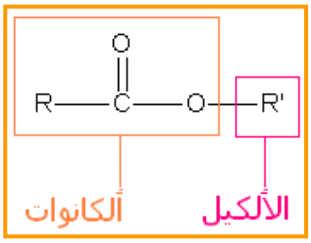
تعريف

الإستر مركب عضوي أكسجيني تشتمل جزيئته على المجموعة: 

وصيغته العامة:  أو RCOOR'

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

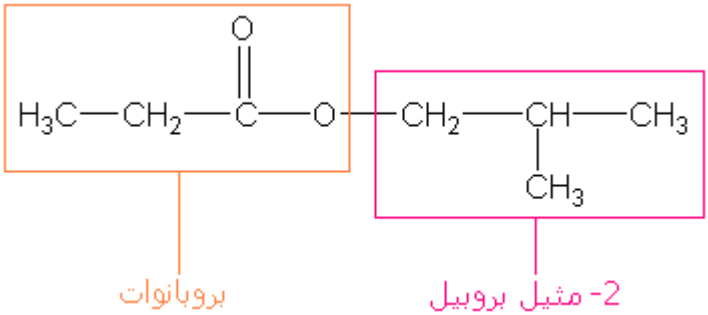
• تسمية الإستر



يتركب 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 انطلاقا من ذرة الكربون الوظيفي و ترقم السلسلة الكربونية R' انطلاقا من ذرة الكربون المرتبطة بذرة الأكسجين.

• خاصيات 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 تشتق 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 حلمأة الإستر

• الأسترة

تعريف

الأسترة هي تفاعل بين كحول و حمض كربوكسيلي ينتج إسترا و الماء.

المعادلة الكيميائية لتفاعل الأسترة هي:

$$R-COOH + R'-OH \rightarrow R-COO-R' + H_2O$$

• الحلمأة

تعريف

حلمأة إستر هي التفاعل المعاكس لتفاعل الأسترة.

المعادلة الكيميائية لتفاعل الحلمأة هي:

$$R-COO-R' + H_2O \rightarrow R-COOH + R'-OH$$

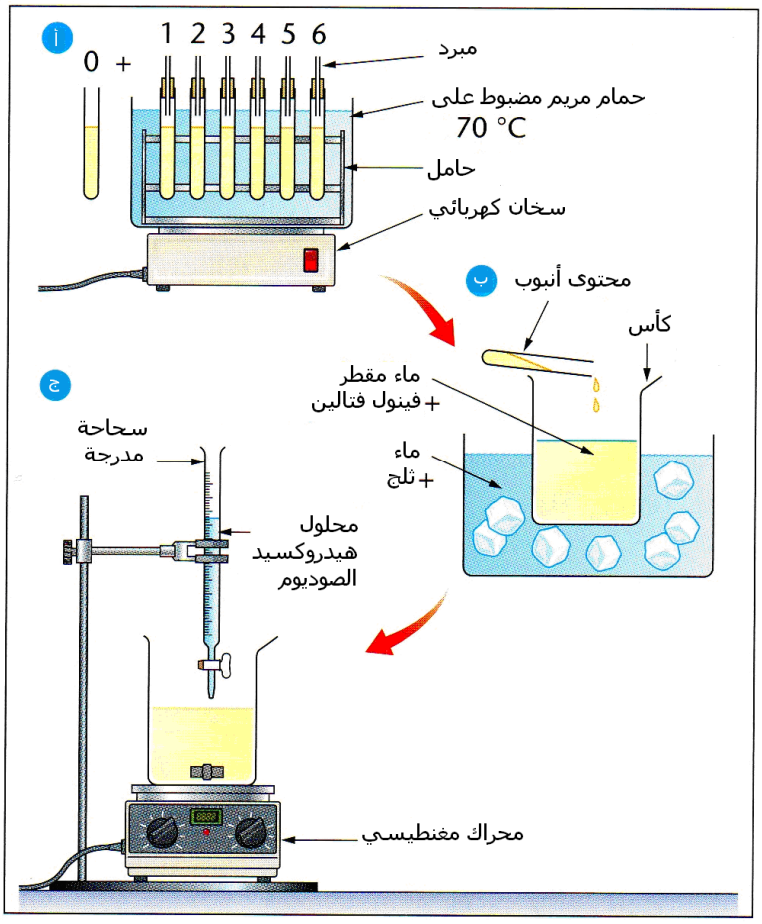
• التوازن الكيميائي أسترة - حلمأة

تبين التجربة أن تفاعلي الأسترة و الحلمأة يشكلان توازنا كيميائيا في الحالة النهائية:

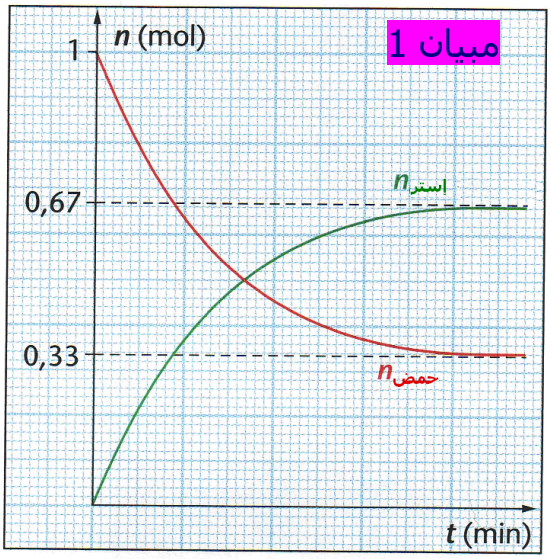
▪ التتبع الزمني للتفاعل:

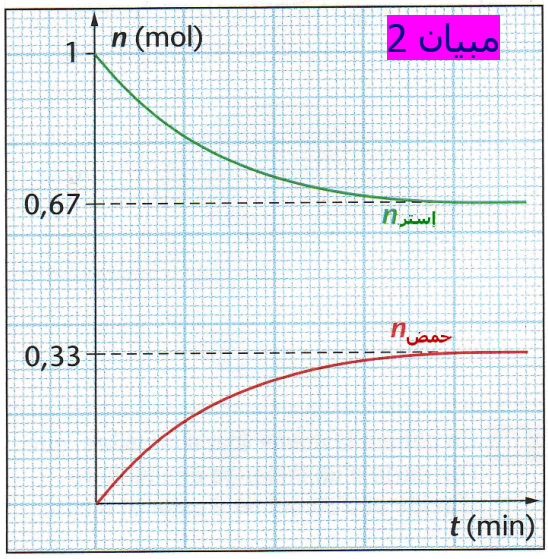
يحتوي كل أنبوب على خليط متساوي المولات من حمض الإيثانويك و الإيثانول و بضع قطرات من حمض الكبريتيك.

تعاير الأنابيب عند لحظات معينة(يعاير الأنبوب 0 عند t=0) بعيد تبريدها قصد تحديد كمية الحمض المتبقي.



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





نسبة التقدم النهائي لتفاعل الأسترة هي:

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

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

و نسبة التقدم النهائي لتفاعل الحلمأة هي:

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

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

خاصية تفاعلا الأسترة و الحلمأة تحولان بطيئان و غير كليين.

▪ حالة التوازن:

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

معادلته العامة: $R-COOH + R'-OH \rightleftarrows R-COO-R' + H_2O$

تصل المجموعة الكيميائية حالة التوازن عند تساوي سرعتي تفاعلي الأسترة و الحلمأة ، عندئذ تتواجد الأنواع الأربعة في الخليط المتفاعل بنسب تبقى ثابتة.

ثابتة التوازن لتفاعل الأسترة هي:

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

و في حالة الحلمأة: $K' = \frac{1}{K}$

▪ مثال: في حالة الأسترة و الحلمأة المدروسين معادلة التوازن هي:

$$CH_3COOH_{(l)} + CH_3CH_2OH_{(l)} \rightleftarrows CH_3COOCH_2CH_{3(l)} + H_2O_{(l)}$$

و ثابتة التوازن الموافقة هي:

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

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

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

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 و لا على نسبة التقدم النهائي.

الأيونات H_3O^+ تسرع الأسترة و الحلمأة على حد السواء.

- التحكم في التركيب النهائي

يمكن تغيير التركيب النهائي أي نسبة التقدم النهائي :

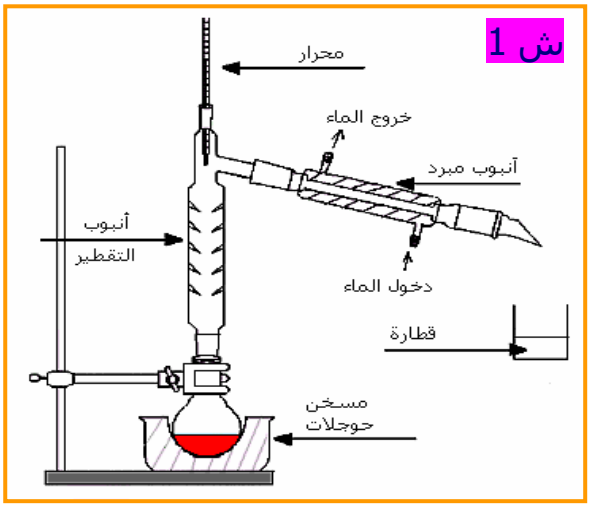
- ✓ باستعمال أحد المتفاعلات بوفرة (مبيان 3)،
- ✓ بإزالة أحد النواتج أثناء تكونه:

لإزالة الإستر تستعمل عملية التقطير(ش. 1)

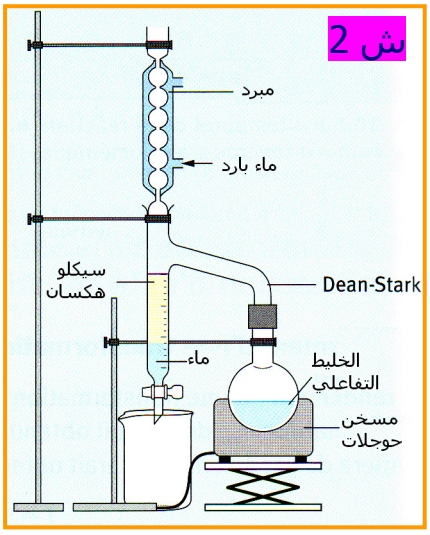
لإزالة الماء يستعمل تركيب" دين ستارك"(ش. 2)

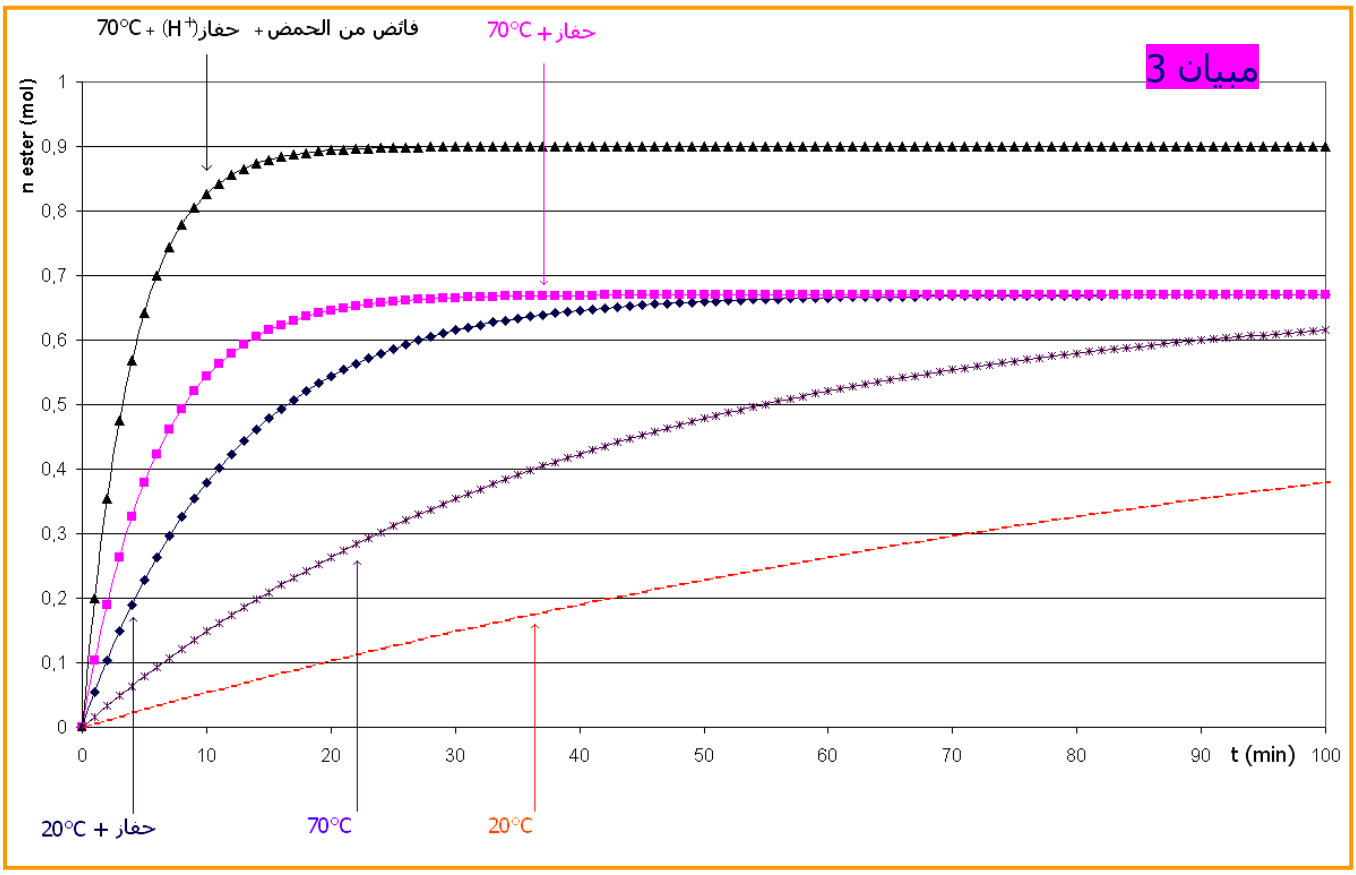
وفرة متفاعل أو إزالة ناتج تزيح التوازن في منحى التطور التلقائي.

ش 1



ش 2





• مردود تفاعل

تعريف

يعرف مردود تفاعل بالكسر التالي: $r = \frac{n_{exp}}{n_{th}}$ $(0 < r < 1)$

n_{exp} كمية مادة ناتج التفاعل المحصل عليها تجريبيا،

n_{th} كمية مادة ناتج التفاعل النظرية(تحدد باعتبار التفاعل كليا).

☜ - يمكن التعبير عن مردود تفاعل باستعمال الكتلة: $r = \frac{m_{exp}}{m_{th}}$

- يمكن التعبير عن مردود تفاعل بنسبة مئوية.