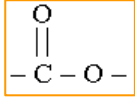


تفاعلات الأسترة و الحلمأة

I. الإسترات

• تعريف الإستر



الإستر مركب عضوي أكسجيني تشتمل جزيئته على المجموعة:

وصيغته العامة: RCOOR' أو $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R}' \end{array}$

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

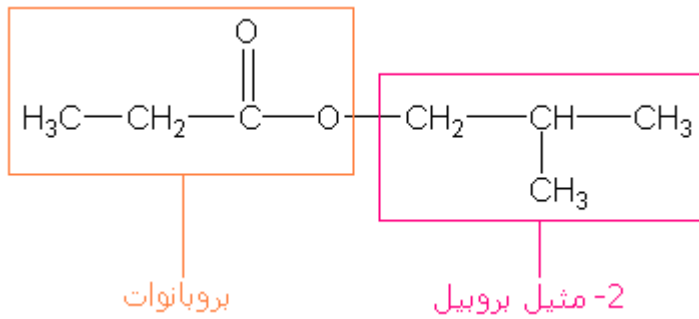
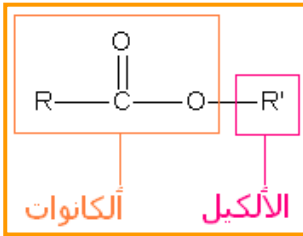
تعريف

• 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-مethyl 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.

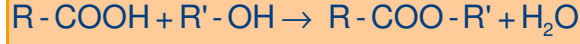
• خصائص الإستر

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 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

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



تعريف

• الحلمأة

حلمأة إستر هي التفاعل المعاكس لتفاعل الأسترة.
المعادلة الكيميائية لتفاعل الحلمأة هي:

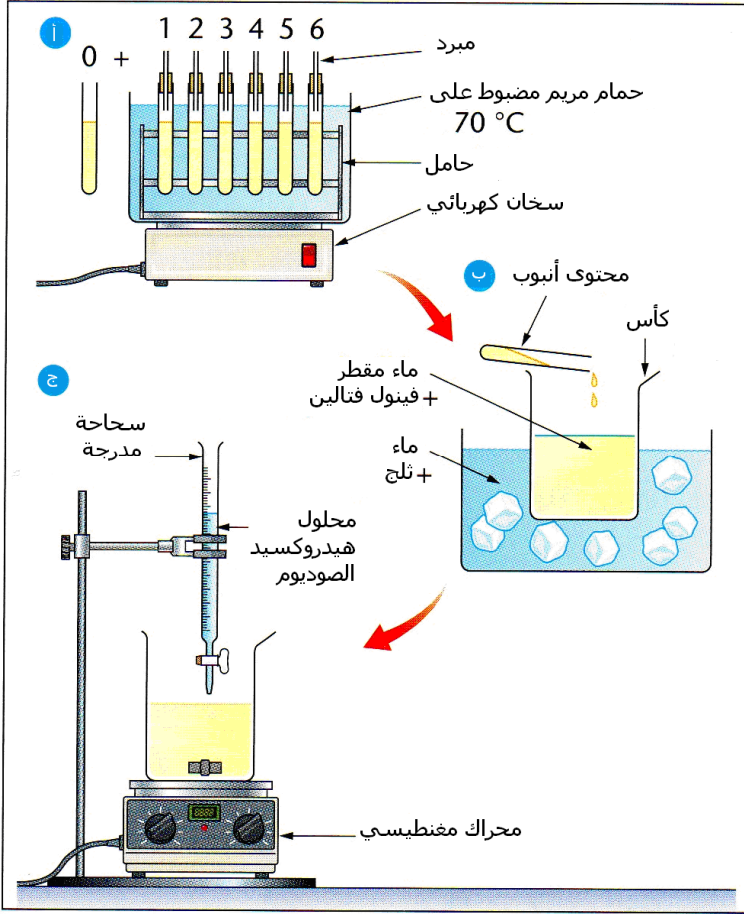


تعريف

• التوازن الكيميائي أسترة - حلمأة

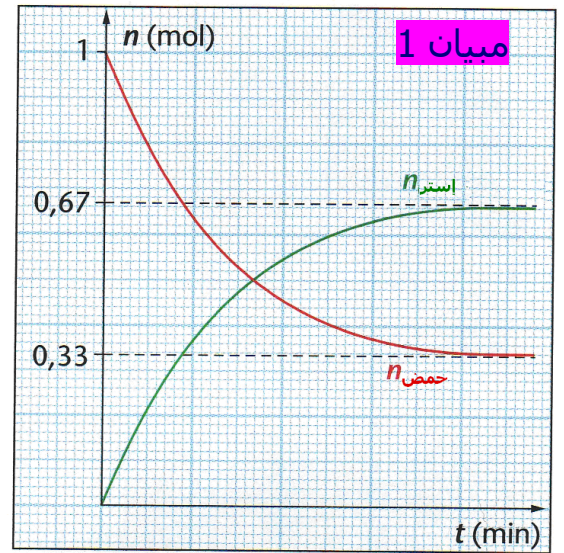
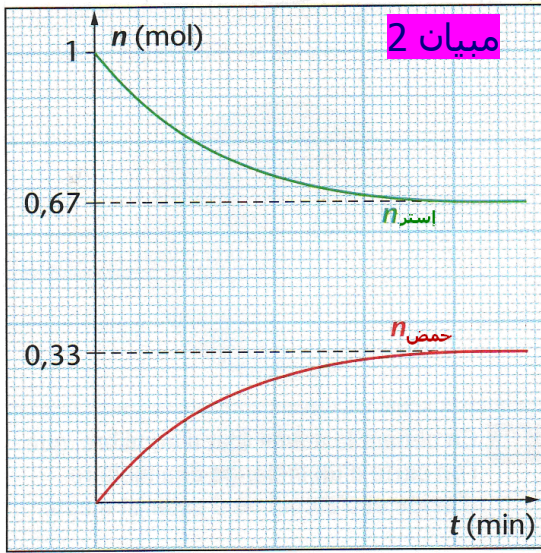
تبين التجربة أن تفاعلي الأسترة و الحلمأة يشكلان توازنا كيميائيا في الحالة النهائية:

• 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).



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

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

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

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

نسبة التقدم النهائي لتفاعل الأسترة هي:

ونسبة التقدم النهائي لتفاعل الحلمأة هي:

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:

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:

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

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

و في حالة الحلمأة:

في حالة الأسترة و الحلمأة المدروسين معادلة التوازن هي:



مثال:

$$K = \frac{[CH_3CO_2C_2H_5]_{\acute{e}q} \cdot [H_2O]_{\acute{e}q}}{[CH_3CO_2H]_{\acute{e}q} \cdot [C_2H_5OH]_{\acute{e}q}}$$

و ثابتة التوازن الموافقة هي:

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

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

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 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 التقطير(ش. 1).

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

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

