Madarisy.com : مصدر هدا الملف هو موقع مدارسي

تفاعلات الأسترة والحلمأة
Réaction d'estérification et d'hydrolyse

I ـ الكحولات والأحماض الكربوكسيلية

1 ـ الكحولات

ـ تتميز جزيئة الكحولات المجوعة المميزة $-OH$ مرتبطة بمجموعة ألكيلية .

الصيغة العامة للكحول هي : $R-OH$ بحيث أن $R-$ جدر ألكيلي .

هناك ثلاثة أصناف من الكحولات :

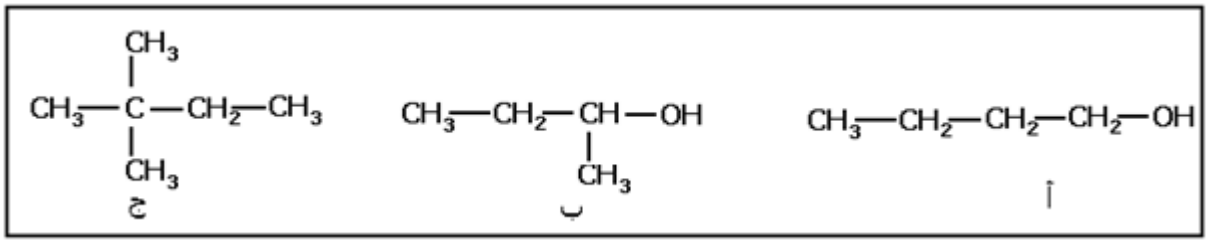
الكحول الأولي : $R-CH_2-OH$

الكحول الثانوي : $R-CR'H-OH$

الكحول الثالثي : $R-CR'R''-OH$

ـ تسمية الكحول : يسمى الكحول باسم الألكان الموافق له مع إضافة اللاحقة ـ أول (ol-) إلى نهاية الاسم مسبوقة برقم يدل على موضع الكربون الوظيفي في السلسلة الكربونية .

تمرين تطبيقي :



صنف الكحولات التالية واعط أسمائها :

2 ـ الأحماض الكربوكسيلية

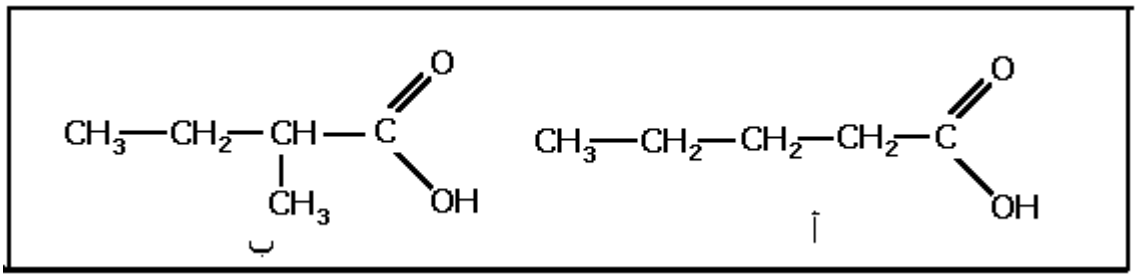
يحتوي الحمض الكربوكسيلي على المجموعة المميزة $-COOH$

الصيغة العامة لحمض كربوكسيلي هي $R-COOH$

تسمية الأحماض الكربوكسيلية : يتركب اسم حمض كربوكسيلي من كلمة حمض متبوعة باسم الألكان الذي له نفس الهيكل الكربوني مع إضافة اللاحقة ويك (oique)إلى نهاية الاسم .

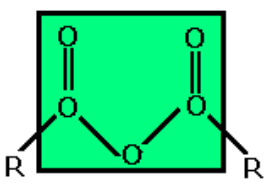
تمرين تطبيقي 2

أعط أسماء الأحماض الكربوكسيلية التالية :



II ـ أندريدات الحمض ـ الإسترات .

1 ـ أندريد الحمض



تحتوي جزيئة أندريد الحمض على المجموعة المميزة : $-CO-O-CO-$

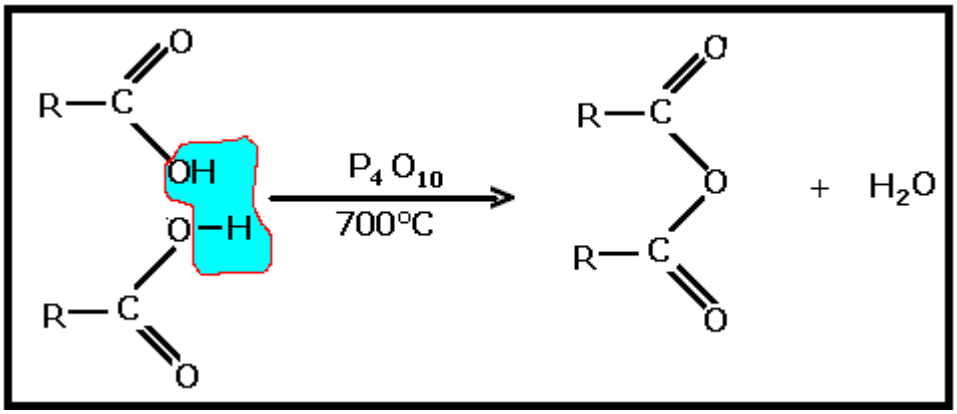
الصيغة العامة لأندريد الحمض هي : $R-CO-O-CO-R$

كيفية الحصول على أندريد الحمض :

تسخين الحمض الكربوكسيلي ، عند درجة الحرارة $700°C$ وبوجود مزيل قوي للماء (أوكسيد الفوسفور) نحصل على أندريد الحمض ، ويتم هذا التفاعل

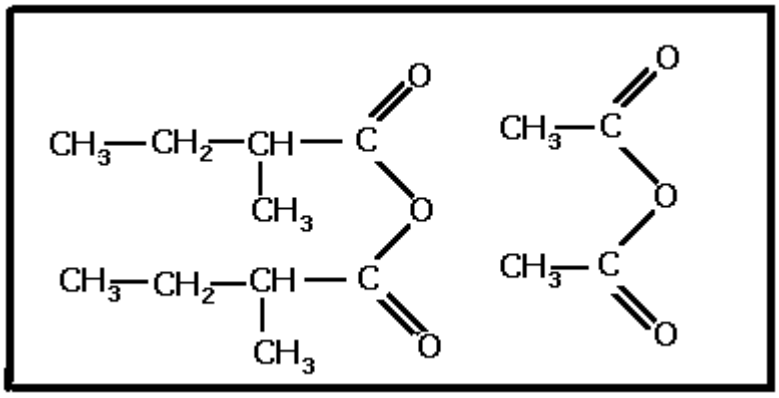
للحصول على المزيد قم بزيارة الموقع : Madarisy.com

بحذف جزيئة الماء بين جزيئتين للحمض الكربوكسيلي .
معادلة التفاعل تكتب بصفة عامة على الشكل التالي :



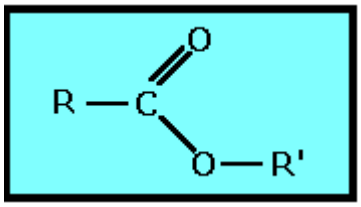
تسمية أندريدات الحمض :
يسمى أندريد الحمض باسم الحمض الكربوكسيلي الموافق ، مع تعويض كلمة حمض بكلمة أندريد .

تمرين تطبيقي :
أعط أسماء اندريدات الحمض التالية :



2 ـ الإسترات
تضم جريئة الإستر المجموعة المميزة :

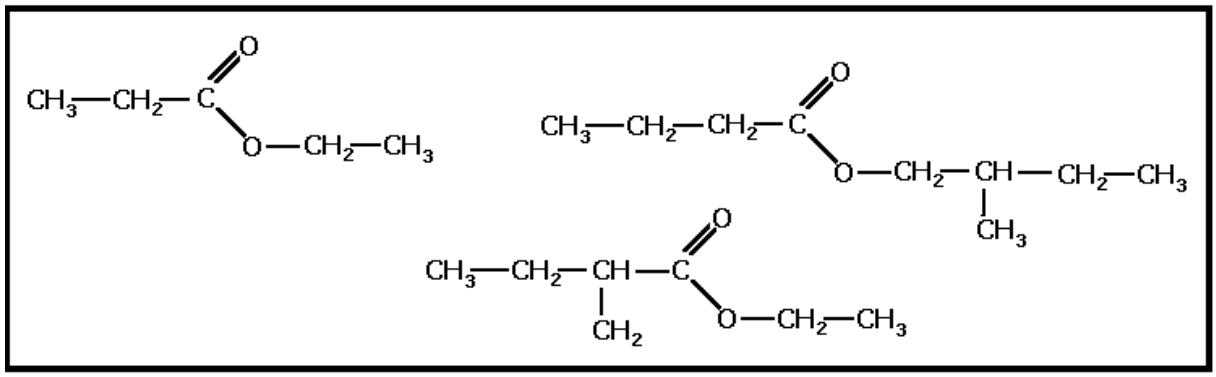
الصيغة العامة للإستر هي :



حيث R مجموعة ألكيلية أو ذرة هيدروجين ويمثل R' قطعا مجموعة ألكيلية .
تسمية الاسترات :
يتركب اسم الاستر من جزئين :
الجزء الأول يشتق من اسم الحمض الكربوكسيلي بتعويض اللاحقة "ويك" باللاحقة "وات"
الجزء الثاني يوافق المجموعة الألكيلية المرتبطة بدرة الأوكسيجين .

Madarisy.com : مصدر هدا الملف هو موقع مدارسي

تمرين تطبيقي :



3 ـ تصنيع الاسترات

للإسترات دور كبير في تكوين العطور ، لأنها مركبات ذات رائحة معطرة وقابلة نسبيا للتطاير

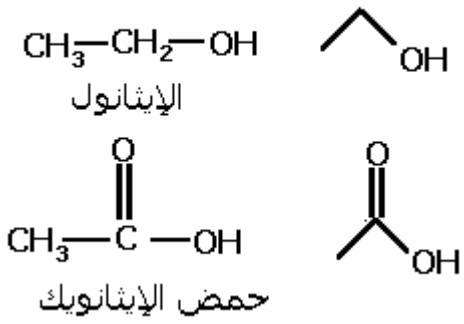
دراسة تجريبية : تصنيع إيثانوات الإثيل .

نصب في دورق $50m\ell$ من حمض الإيثانويك و $5m\ell$ من الإيثانول ونضيف إليه بعض قطرات من حمض الكبريتيك بحذر .

نسد الدورق بمبرد هوائي ، ونضعه في حمام مريم درجة حرارته $80°C$ لمدة عشر دقائق تقريبا .

نصب محتوى الدورق في كأس مخروطية ، تحتوي على ماء مالح ، فنشم رائحة لم تكن موجودة لحظة مزج المتفاعلين ، ويظهر ناتج غير قابل للذوبان في الماء .

1 ـ أكتب الصيغ نصف المنشورة وأعط الكتابة الطبولوجية لكل من حمض الإيثانويك والإيثلنول .

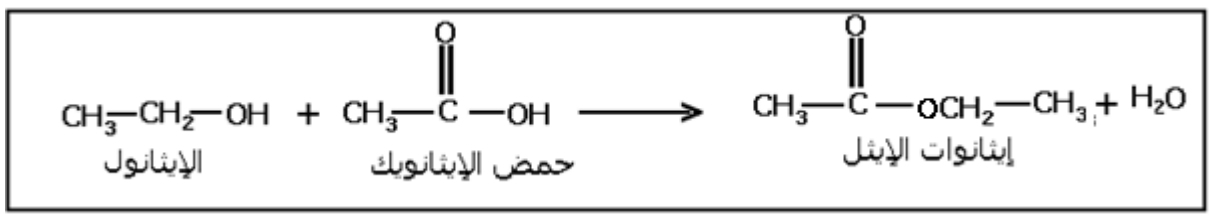


2

معادلته الكيميائية .

لقد حدث تفاعل كيميائي أدى إلى ناتج غير قابل للذوبان في الماء المالح وذي رائحة مميزة للإسترات إذن فهو إستر اسمه لإيثانوات الإيثل التفاعل يسمى بتفاعل الأسترة .

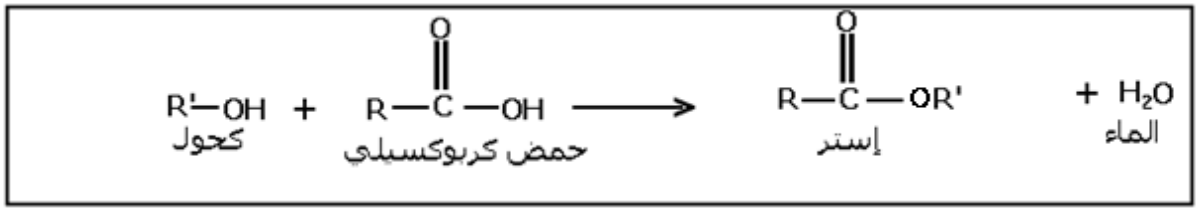
تكتب معادلته الكيميائية :



للحصول على المزيد قم بزيارة الموقع : Madarisy.com

Madarisy.com : مصدر هدا الملف هو موقع مدارسي

بصفة عامة ، الأسترة هي التفاعل بين حمض كربوكسيلي وكحول ويؤدي إلى تكون إستر والماء .



4 ـ حلمأة إستر

نشاط التجريبي 2 : تسخين خليط مكون من إثانوات الإثيل والماء .

نصب في حوجلة صغيرة ، $10m\ell$ من الماء المقطر ، ونضيف إليه $10m\ell$ من إيثانوات الإيثل وبعض قطرات حمض الكبريتيك .

بعد تحريك الخليط نقيس pH فنجد أن $pH=7$ نثبت مبردا رأسيا على فوهة الحوجلة ، ثم نضع هذه الأخيرة في مسخن الحوجلة

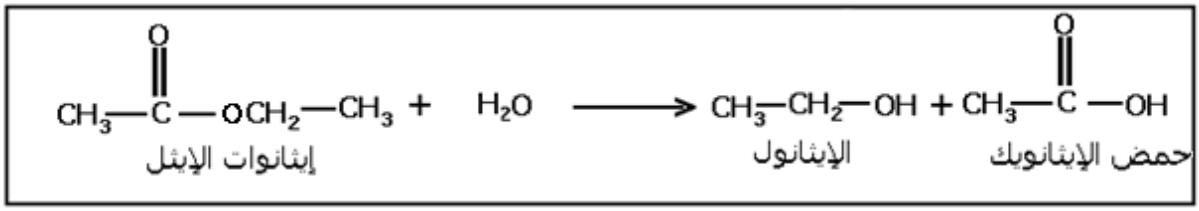
بعد تبريد الخليط ، نلاحظ أن $pH=5$.

1 ـ على ماذا يدل يدل تغير ال pH الملاحظ ؟

pH

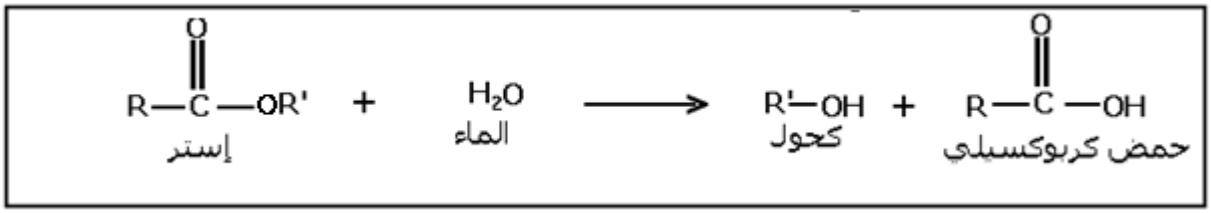
2 ـ ما هو التفاعل الذي حدث بين الماء و الإستر ؟

هناك تفاعل بين إيثانوات الإيثل (إستر) والماء وناتج هذا التفاعل هو حمض الإيثانويك حسب المعادلة الكيميائية التالية :



يسمى هذا التفاعل المعاكس لتفاعل الأسترة ، تفاعل الحلمأة .

بصفة عامة يعبر عن تفاعل حلمأة إستر بالمعادلة :



III ـ الدراسة التجريبية لحالة توازن الأسترة والحلمأة

1 ـ مميزات تفاعل الأسترة

نشاط تجريبي 3 : إبراز مميزات تفاعل الأسترة

في أواخر القرن التاسع عشر قام العالم برتولو وتلميذه بيان دويان جيل بدراسة تفاعل أسترة مختلف الأحماض والكحولات .

في سنة 1862 م قام برتولو بدراسة منهجية للتفاعل بين حمض الإيثانويك والإيثانول ، وأبرز من خلالها تواجد تفاعلين عكوسين يؤديان إلى توازن كيميائي .

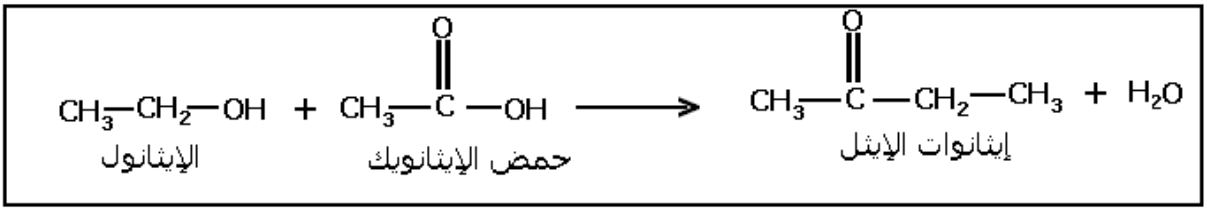
Madarisy.com : للحصول على المزيد قم بزيارة الموقع

Madarisy.com : مصدر هدا الملف هو موقع مدارسي

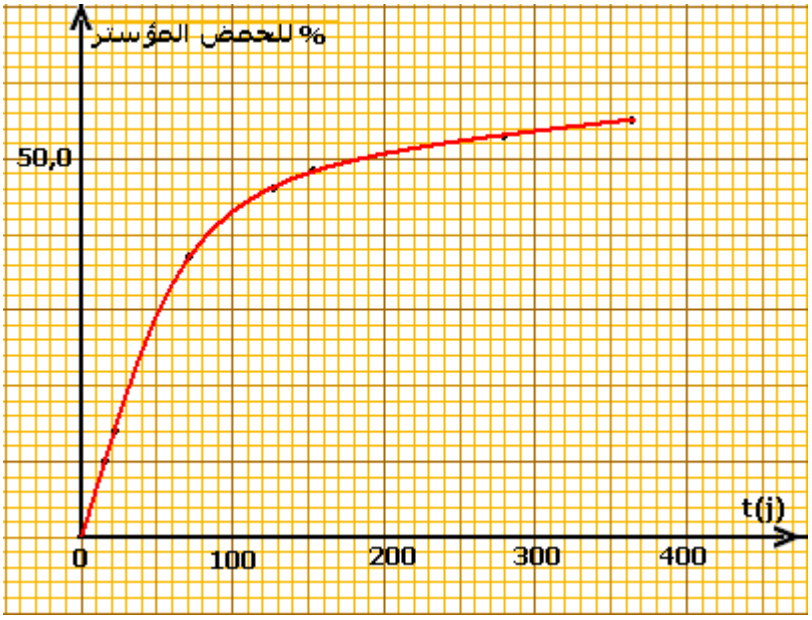
فيما يلي نرض وصف مبدأ التجارب المنجزة من طرف برتولو وتلميذه .
ـ إنجاز خليط متساوي المولات لحمض الإيثانويك والإيثانول .
ـ توزيع الخليط بكميات متساوية على عدة حبابات (أنابيب محكمة السد) ووضعها في حمام مريم درجة حرارته $20°C$ ، عند اللحظة $t=0$.
ـ إخراج ، عند اللحظة t ، حبابة وتبريدها ومعايرة محتواها بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم بوجود فينول الفتالين ، وذلك لتحديد كمية الحمض المتبقي .
يعطي الجدول التالي النتائج التي حصل عليه برتولو وبيان دوسان جيل :

المدة : $t(jours)$	15	22	70	128	154	277	386
نسبة الحمض المؤستر	10,0	14,0	37,3	46,8	48,1	53,7	55,0

استثمار
أكتب معادلة تفاعل الأسترة الذي أنجزه برتولو زتلميذه .



2 ـ أرسم المبيان الممثل للنسبة المئوية للحمض المِستر بدلالة الزمن .



3 ـ ما هي مميزات تفاعل الأسترة ؟
ـ الأسترة تفاعل بطيء
ـ تؤول النسبة المئوية للحمض المؤستر نحو قيمة حدية أصغر من 100% أي لأن تفاعل الأسترة ، تفاعل محدود (غير كلي).

2 ـ ممزات تفاعل الحلمأة

نشاط تجريبي 4 : إبراز مميزات تفاعل الحلمأة

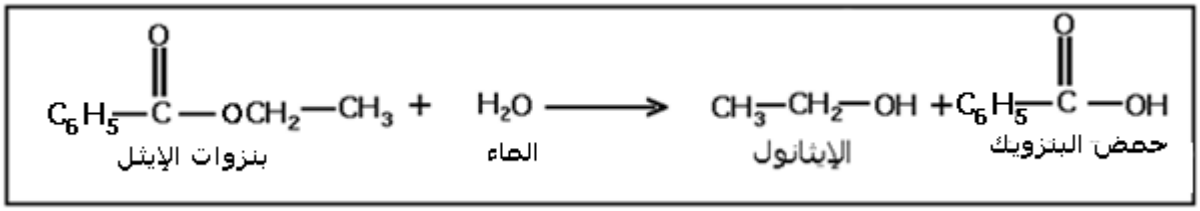
لدراسة تفاعل الحلمأة اتبع الكيميائيان نفس البروتكول التجريبي السابق :
ـ تحضير خليط يتكون من مول واحد من بنزوات الإيثيل $C_6H_5COOC_2H_5$ و 83 مولا من الماء .
ـ توزيع الخليط بكميات متساوية على عدة حبابات (أنابيب محكمة السد) ووضعها في حمام مريم درجة حرارته $20°C$ ، عند اللحظة $t=0$.
ـ إخراج ، عند اللحظة t ، حبابة وتبريدها ومعايرة محتواها بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم بوجود فينول الفتالين ، وذلك لتحديد كمية الحمض المتكون خلال الحلمأة
يعطي الجدول النسبة المئوية للإستر المحلمأ عند $200°C$ بدلالة الزمن :

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

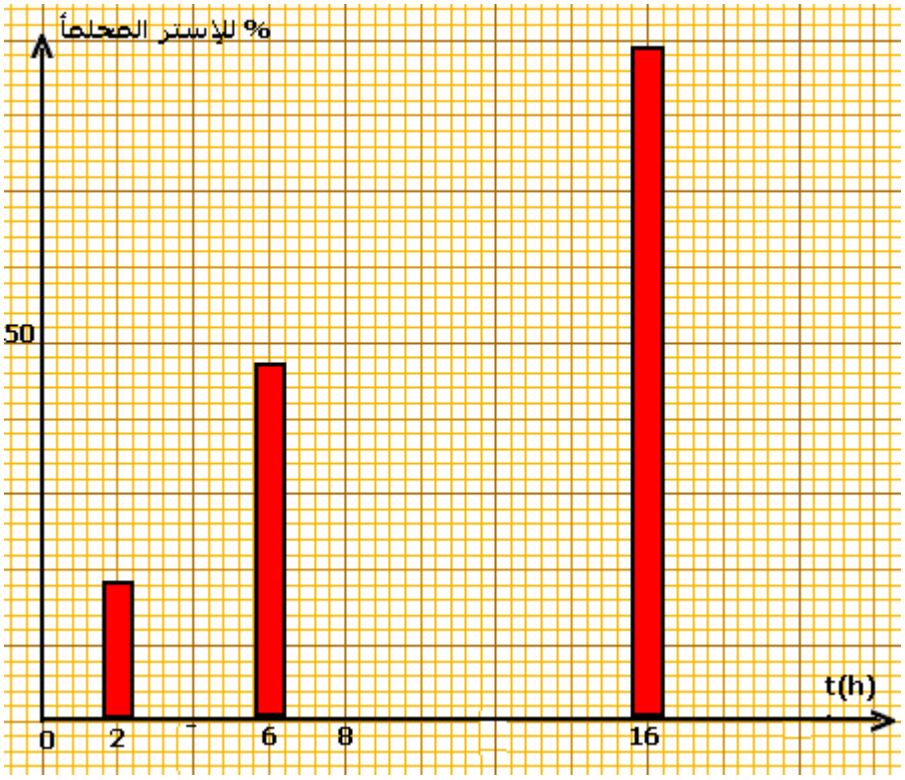
للحصول على المزيد قم بزيارة الموقع : Madarisy.com

Madarisy.com : مصدر هذا الملف هو موقع مدارسي

1 ـ أكتب معادلة تفاعل حلمأة بنزوات الإثيل $C_6H_5COOC_2H_5$.



2 ـ مثل بواسطة المخطط المضلعي ، النسبة المئوية للإستر المحلمأ بدلالة الزمن



يمثل المخطط المضلعي النسبة المئوية للإستر المحلمأ عند درجة حرارة $200°C$

3 ـ ما هي مميزات تفاعل الحلمأة ؟

ـ تفاعل الحلمأة تفاعل بطيء .

4 ـ حدد نسبة التقدم النهائي τ لتفاعل الحلمأة .

يحتوي الخليط في الحالة البدءية على $1mol$ من بنزوات الإيثل و $83mol$ من الماء ، التقدم الأقصى للتفاعل هو : $x_{max}=1mol$ لكن الإستر المحلمأ لم يتجاوز $88,8\%$ أي أن نسبة التقدم هي :

$$\tau=\frac{x_f}{x_{max}}=\frac{0,888}{1}=0,888$$

أي أن تفاعل الحلمأة تفاعل غير كلي فهو محدود .

3 ـ التوازن أسترة ـ حلمأة

لنبين أن تفاعل الأسترة وتفاعل الحلمأة يؤديان إلى توازن كيميائي :

تفاعل الأسترة : تكون سرعة التفاعل في البداية كبيرة جدا لأن تركيزي المتفاعلين كبيران خلال التفاعل تتناقص السرعة نتيجة استهلاك المتفاعلين

والماء المتكونين بسرعة تتزايد تدريجيا نتيجة تزايد تركيزي الماء والاستر المتكونين إلى أن تصبح

خلاصة :

ـ تفاعل الأسترة وتفاعل الحلمأة تفاعلان متزامنان يحدثان في منحيين متعاكسين ويؤديان معا إلى حالة توازن كيميائي .

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

ـ عندما يصبح للأسترة والحلمأة ، السرعة نفسها ، تكون المجموعة مقر توازن كيميائي يتميز بالثابتة :

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

Madarisy.com : للحصول على المزيد قم بزيارة الموقع

Madarisy.com : مصدر هدا الملف هو موقع مدارسي

ملحوظة : لا يعتبر الماء في تفاعلات الأسترة والحلماء كمذيب وهذا ما يجب الانتباه إليه خلال حساب خارج التفاعل .

4 ـ التحكم في تفاعل الأسترة والحلمأة

تفاعل الأسترة وتفاعل الحلمأة تفاعلان بطيئين . ما هي العوامل التي تتحكم في سرعتهما ؟

4 ـ 1 تأثير درجة الحرارة

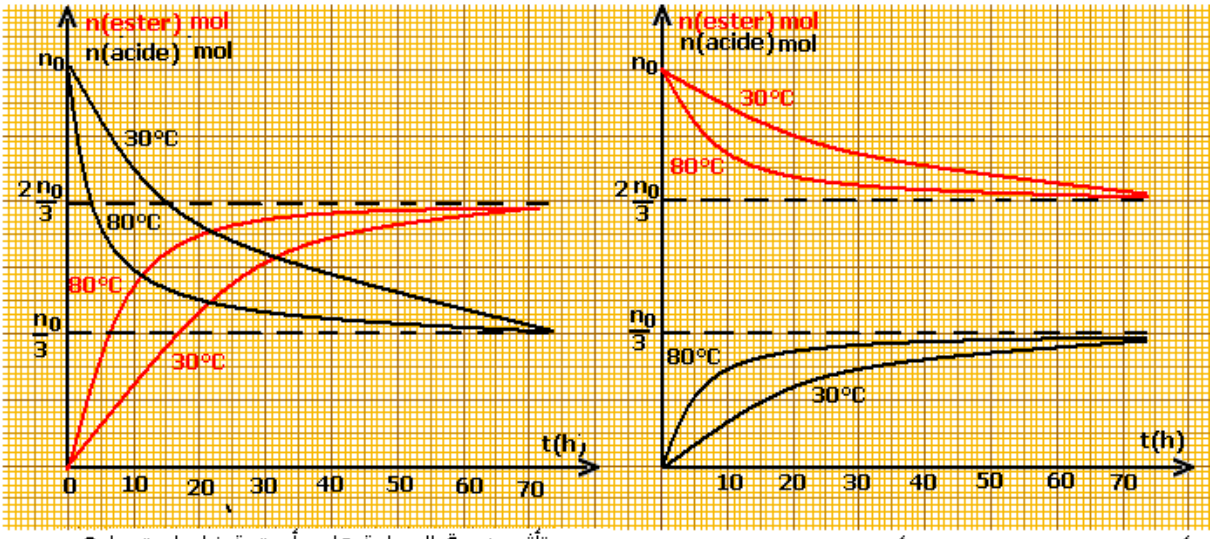
نشاط تجريبي 5 : تأثير درجة الحرارة .

يمكن التحكم في سرعة تفاعل كل من الاسترة والحلمأة بتغيير درجة حرارة الخليط التفاعلي

نتتبع تجريبيا عند درجة حرارة مختلفتين $\theta_1 = 30°C$ و $\theta_2 = 80°C$

تطور خليط متساوي المولات لحمض الإيثانويك والإيثانول (n_0 مول من الحمض و n_0 من الكحول) فنحصل على المبيان (1). (على اليسار)

تطور خليط متساوي المولات لإيثانوات الإثيل والماء فنحصل عغلى المبيان (2) (على اليمين)



تأثير درجة الحرارة على أسترة خليط متساوي المولات لحمض وكحول

تأثير درجة الحرارة على حلمأة خليط متساوي المولات لإستر والماء

ـ من خلال المبيانين ما هو تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل ؟

ـ نلاحظ أنه خلال ارتفاع درجة الحرارة يجعل المجموعة تصل إلى حالة التوازن خلال مدة أقصر

ـ نلاحظ أن المنحنيات الأربع تؤول إلى نفس التقدم النهائي أيا كانت درجة حرارة الوسط التفاعلي . ونستنتج أن ارتفاع درجة الحرارة ، لا يغير تركيب المجموعة عند التوازن .

خلاصة :

يمكن ارتفاع درجة الحرارة من وصول حد التوازن أسترة ـ حلمأة بسرعة أكبر دون تغيير هذا الحد .

ملحوظة : عمليا لرفع درجة حرارة الوسط لتفاعلي أي الزيادة في سرعة التفاعل ننجز التفاعل باستعمال تركيب التسخين بالارتداد .

4 ـ 2 تأثير الحفاز

تعريف :

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

النشاط التجريبي 6 : تأثير الحفاز على سرعة التفاعل .

ننجز تفاعل الأسترة والحلمأة لخليط متساوي المولات :

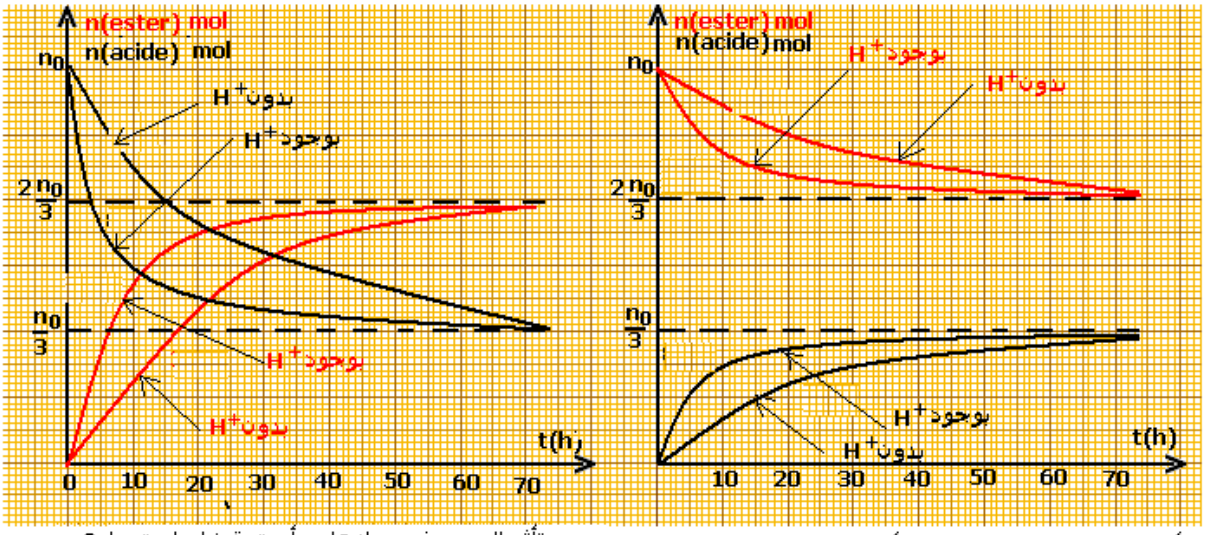
Madarisy.com : للحصول على المزيد قم بزيارة الموقع

Madarisy.com : مصدر هدا الملف هو موقع مدارسي

ـ لحمض الإيثانويك ةلإيثانول بدون إضافة حمض الكبريتيك ، ثم بإضافة بعض قطرات حمض الكبريتيك فنحصل على المبيان (1)

ـ للإيثانوات الإثيل والماء

فنحصل على المبيان (2)



تأثيرالحفاز على أسترة خليط متساوي المولات لحمض وكحول

تأثيرالحفاز على حلمأة خليط متساوي المولات لإستر والماء

استنتج دور أيونات H^+ خلال تفاعل الأسترة والحلمأة من خلال تحليل المنحنيين .

ـ نلاحظ أن الأيونات H^+ المضافة إلى الوسط التفاعلي تلعب دور الحفاز بالنسبة لكل من تفاعل الأسترة وتفاعل الحلمأة . لكون أن المجموعة تصل إلى حالة التوازن في مدة زمنية أقصر مقارنة مع المجموعة التي لم تتم فيها إضافة H^+ .

ـ نلاحظ أن الحفاز لا يمكّن من تغيير تركيب حالة التوازن .

خلاصة :

يمكّن الحفاز من تسريع التفاعل دون تغيير تركيب المجموعة عند التوازن .

VI ـ التحكم في الحالة النهائية لمجموعة كيميائية .

من خلال الدراسة السابقة تبين أن تفاعل الأسترة وتفاعل الحلمأة تفاعلان غير كليان ويؤديان إلى توازن كيميائي حيث أن نسبة التقدم النهائي $x_f < x_{max}$ لذلك يمكن تقييم فعالية التقدم بتعريف مردوده .

1 ـ تعريف مردود تحول كيميائي .

يساوي المردود r ، لتفاعل كيميائي خارج كمية المادة n_{exp} المحصلة تجريبيا على كمية المادة n_{max} المنتظر الحصول عليها .

$$r = \frac{n_{exp}}{n_{max}}$$

تمرين تطبيقي :

خلال تفاعل الأسترة والحلمأة بين $1,0mol$ من حمض الإيثانويك و $1,0mol$ من الإيثانول ، يكون مردود هذا التفاعل هو 60% .

1 ـ أكتب المعادلة الكيميائية لهذا التفاعل .

$$CH_3-CH_2-OH + CH_3COOH \rightarrow CH_3-COOCH_2-CH_3 + H_2O$$

2 ـ أوجد تركيبة الخليط في الحالة النهائية .

Madarisy.com : للحصول على المزيد قم بزيارة الموقع

Madarisy.com : مصدر هدا الملف هو موقع مدارسي

معادلة التفاعل	$CH_3-CH_2-OH+CH_3COOH \rightarrow CH_3-COOCH_2-CH_3+H_2O$					
الحالة	التقدم	كميات المادة				
البدئية	0	0,1	0,1		0	0
خلال التفاعل	x	$0,1-x$	$0,1-x$		x	x
عند التوازن	$x_{éq}$	$0,1-x_{éq}$	$0,1-x_{éq}$		$x_{éq}$	$x_{éq}$

نعلم أن مردود التفاعل هو : $r=\frac{n_{\exp}}{n_{\max}}=\frac{x_f}{x_{\max}}=0,6 \Rightarrow x_f=0,6mol$ وبالتالي فتركيبة الخليط عند التوازن هي :

$n(alcool)=n(acide)=0,4mol$

$n(ester)=n(eau)=0,6mol$

2 ـ تأثير النسب البدئية لكميات مادة المتفاعلات :

النشاط التجريبي 7 : استعمال أحد المتفاعلات بوفرة

ننجز خمس تجارب لتفاعل حمض الإيثانويك مع الإيثانول (تفاعل الأسترة) انطلاقا من مجموعات كيميائية 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

ماذا تستنتج من تحليل نتائج هذه التجربة ؟

يلاحظ أن كميات المادة البدئية لحمض الإيثانويك والإيثانول لها تأثير على نسبة التقدم النهائي للتفاعل ، فكلما كان أحد المتفاعلين مستعملا بوفرة ، كانت نسبة التقدم النهائي أكبر

يمكن كذلك التوصل إلى نفس الاستنتاج بواسطة معيار التقدم التلقائي .

مثلا تفاعل الاسترة لحمض الإيثانويك والإيثانول :

$CH_3-CH_2-OH+CH_3COOH \rightarrow CH_3-COOCH_2-CH_3+H_2O$

يعبر عن خارج التفاعل عند التوازن بالعلاقة التالية :

$$Q_{r,éq}=\frac{[CH_3COOC_2H_5]_{éq}[H_2O]_{éq}}{[C_2H_5OH]_{éq}[CH_3COOH]_{éq}}$$

عند استعمال أحد المتفاعلين بوفرة ستكون $Q_r<Q_{r,éq}=K$ أي أن المجموعة ستتطور في المنحى المباشر .

خلاصة : يكون مردود الأسترة مرتفعا كلما كان أحد المتفاعلات مستعملا بوفرة .

ملحوظة : لا تتعلق نسبة التقدم النهائي بطبيعة الحمض الكربوكسيلي المستعمل ، لكن بالمقابل تتعلق بصنف الكحول المستعمل .

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

3 ـ إزالة أحد النواتج

Madarisy.com : للحصول على المزيد قم بزيارة الموقع

لإن تفاعل الحلمأة هو الذي يحد من تفاعل الأسترة ، فإذا وقع تماس بين الماء والاستر المتكون فإن تفاعل الحلمأة يحدث ولتفادي هذا التفاعل يجب إزالة الماء أو الإستر من الوسط التفاعلي حتى يصبح خارج التفاعل $Q_r < K$ فتتطور المجموعة في المنحى المباشر .

الطريقة العملية لإزالة الإستر : في حالة درجة حرارة غليان الإستر أصغر من درجة حرارة المكونات الأخرى للمجموعة فإنه يمكن أن نزيل الإستر من المجموعة بالتقطير المجزأ

الطريقة العملية لإزالة الماء : يمكن إزالة الماء تدريجيا أثناء تكونه بإضافة إلى الوسط التفاعلي مادة متعطشة للماء وغير قابلة للتفاعل مع المكونات الأخرى للمجموعة مثال : كربونات البوتاسيوم اللامائي .

خلاصة تؤدي إزالة الماء أو الإستر من الوسط التفاعلي ، إلى تطور المجموعة في المنحى المباشر(تكوّن الاستر) وتحسين مردود الأسترة .