

تفاعلات الأسترة و الحطأة

الدرس التاسع

Réactions d'estérifications et d'hydrolyses

I. الكيمياء العضوية.

1. الألكانات:

أ. تعريف:

الألكانات هيدروكربونات مشبعة ذات سلسلة مفتوحة، صيغتها الإجمالية C_nH_{2n+2} (حيث n يمثل عدد ذرات الكربون حيث n تنتمي إلى IN^*).

ب. التسمية:

يتكون اسم الألكان ذي السلسلة الخطية من بداية أصلها يوناني و تمثل عدد ذرات الكربون في السلسلة متبوعة باللاحقة " ان " .

ميثان	إيثان	بروبان	بوتان	بنتان	هكسان	هيبتان	أوكتان	نونان	ديكان
CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	C_6H_{14}	C_7H_{16}	C_8H_{18}	C_9H_{20}	$C_{10}H_{20}$

ج. الألكانات ذات السلسلة المتفرعة:

لتسمية هذا النوع من الألكانات يجب تطبيق القواعد التالية:

- ◆ تحديد أطول سلسلة كربونية و تسمى السلسلة الرئيسية و ترقمها بمنحيين متعاكسين.
- ◆ تحديد مواضع مجموعات الألكيل في السلسلة الرئيسية على أساس أن تحمل أصغر رقم ممكن.
- ◆ يتكون اسم الألكان ذي السلسلة المتفرعة من اسم الألكان الموافق لأطول سلسلة مسبوقة باسم مجموعة الألكيل الموافقة للتفرع مع وضع عدد أمام هذا الاسم يشير إلى موضع مجموعة الألكيل في السلسلة والمرقمة من أحد طرفيها.
- ◆ يتم الحصول على مجموعة ألكيل ذات الصيغة C_nH_{2n+1} بإزالة ذرة هيدروجين من ألكان، ويشترك اسمها من اسم الألكان وذلك بتعويض المقطع " ان " بالمقطع " يل " .
- ◆ أمثلة:

$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH-CH_2-CH_3 \\ \quad \\ CH_3 \quad CH_2-CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH-CH_3 \\ \quad \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_2-CH_2-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$
.....
.....
.....

2. الكحولات:

أ. تعريف:

يحتوي الكحول على المجموعة المميزة هيدروكسيل ($-OH$) مرتبطة بمجموعة ألكيل. الصيغة العامة للكحول تكتب كما يلي: $C_nH_{2n+1}OH$ أو $R-OH$. كما أن الكربون المرتبط بالمجموعة $-OH$ يسمى الكربون الوظيفي.

ب. التسمية:

لتسمية الكحولات يجب تطبيق القواعد التالية:

- ◆ يشتق اسم الكحول من اسم الألكان الموافق له مع إضافة المقطع " أول" إلى نهاية الاسم مسبقا برقم الكربون الوظيفي.
- ◆ يكون الاسم الرسمي للكحول على الوزن: ألكان -x- أول.
- ◆ نميز بين ثلاث أصناف للكحولات وذلك تبعا لعدد ذرات الكربون المرتبطة بالكربون الوظيفي:

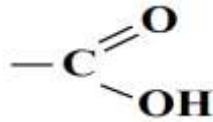
$\begin{array}{c} R_1 \\ \\ R_2 - C - OH \\ \\ R_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} R_1 \\ \\ H - C - OH \\ \\ R_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} H \\ \\ R - C - OH \\ \\ H \end{array}$
كحول ثالثي	كحول ثانوي	كحول أولي

◆ أمثلة:

$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \quad \\ CH_3 - CH - C - CH_3 \\ \\ OH \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 - C - OH \\ \\ CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 - CH - CH_2 - OH \\ \\ CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 - CH - CH_3 \\ \\ OH \end{array}$
.....
.....
.....

3. الأحماض الكربوكسيلية:

أ. تعريف:



يتميز الحمض الكربوكسيلي على المجموعة المميزة للكربوكسيل:

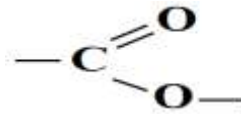
الصيغة العامة للحمض الكربوكسيلي تكتب كما يلي: $C_nH_{2n+1}COOH$ أو بالأحرى $R - COOH$.

ب. التسمية:

- ◆ يسمى الحمض الكربوكسيلي باسم الألكان الموافق مسبقا بكلمة " حمض " و تضاف إلى آخر الاسم اللاحقة "يك".
- ◆ يكون اسم الحمض الكربوكسيلي على وزن: حمض الألكانويك.
- ◆ أمثلة:

$\begin{array}{c} CH_3 - CH - CH_2 - CH - COOH \\ \quad \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 - CH_2 - CH - COOH \\ \\ CH_3 \end{array}$	$CH_3 - CH_2 - COOH$
.....
.....
.....

4. الإستر: أ. تعريف:



الإستر مركب عضوي تحتوي جزيئته على المجموعة المميزة:

الصيغة العامة للإسترات هي: $\text{R} - \text{COO} - \text{R}'$ حيث R ذرة هيدروجين أو مجموعة ألكيل أما R' قطعا مجموعة ألكيل.

ب. التسمية:

- ◆ نحصل على اسم الإستر انطلاقا من اسم الحمض الكربوكسيلي الموافق بحذف كلمة " حمض " وتعويض المقطع "ويك" بالمقطع "وات" متبوعا باسم الجذر الألكيلي المرتبط بذرة الأوكسجين برابطة بسيطة.
- ◆ إذا كان الجذر الألكيلي متفرعا ترقم ذات كربون أطول سلسلة منه انطلاقا من ذرة الكربون المرتبطة برابطة بسيطة مع ذرة الأوكسجين.
- ◆ يكون الاسم الرسمي للإستر على وزن: الكانوات الألكيل.
- ◆ أمثلة:

.....	$\text{H} - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
.....	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_3$
.....	$\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
.....	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{COO} - \text{CH}_2(\text{CH}_3) - \text{CH}_3$
.....	$\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{C}_2\text{H}_5$
.....	$\text{CH}_3 - \text{COO} - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{C}_2\text{H}_5$

II. تفاعلات الأسترة و الحلمأة. 1. الأسترة:

الأسترة هي تفاعل بين حمض كربوكسيلي و كحول، يؤدي هذا التفاعل إلى تكون إستر إضافة إلى الماء و ذلك حسب معادلة التفاعل التالية:



2. الحلمة:

الحلمة هي التفاعل المعاكس لتفاعل الأسترة و ذلك حسب معادلة التفاعل التالية:



III. الدراسة التجريبية لحالة توازن تفاعل الأسترة و الحلمة:

1. الدراسة التجريبية لتفاعل الأسترة:

أ. نشاط تجريبي 1:

لقد تمت دراسة الأسترة منذ 1682 من طرف الكيميائي الفرنسي بيرتولو ومساعدته ليون بيان دوسان جيل. نحضر 10 أنابيب اختبار و ندخل في كل واحد منها 0,10mol من حمض الإيثانويك وكمية المادة نفسها من الإيثانول، ثم نغلق الأنابيب بإحكام وندخلها في حمام مريم درجة حرارته 100°C . في كل لحظة t معينة، نخرج أنبوب اختبار و نبرده بسرعة، و نقوم بمعايرة الحمض المتبقي بمحلول هيدروكسيد الصوديوم بوجود كاشف الفينول فتالين . نسجل النتائج في الجدول التالي:

300	250	200	150	100	40	20	10	5	0	t(h)
33	33	34	35	36	45	53	65	74	100	$n_{ac}(\text{mmol})$

(1) أكتب معادلة التفاعل الموافق لتفاعل الأسترة. ثم سم الإستر الناتج.

(2) لماذا نبرد الأنابيب قبل كل معايرة؟

(3) أنجز جدول التقدم للتفاعل ثم حدد التقدم الأقصى.

كميات المادة بالمول (mol)	معادلة التفاعل	
	التقدم	الحالة
	0	البدئية
	x	الوسطية
	x_f	النهائية

(4) أحسب تقدم التفاعل عند اللحظات السابقة، ثم استنتج التقدم النهائي x_f .

300	250	200	150	100	40	20	10	5	0	t(h)
33	33	34	35	36	45	53	65	74	100	$n_{ac}(\text{mmol})$
										$x(\text{mmol})$

(5) عرف نسبة التقدم τ للتفاعل، ثم أحسب قيمته عند اللحظات السابقة.

300	250	200	150	100	40	20	10	5	0	t(h)
										τ

(6) أرسم منحنى $\tau=f(t)$.

(7) استنتج نسبة التقدم النهائي و مردود الأسترة.

(8) من خلال المنحنى أعط ميزتين للتحويل المدروس.

ب. خلاصة:

2. الدراسة التجريبية لتفاعل الحلمأة:

أ. نشاط تجريبي 2:

نأخذ 12 أنبوب اختبار و نضع في كل واحد منها، 1 مول من الماء و 1 مول من إيثانوات الإيثيل، و نسدها بإحكام ثم نضعها في حمام مريم درجة حرارته 100°C .

نعاير من حين لآخر الحمض المتكون بواسطة محلول محلول هيدروكسيد الصوديوم، ثم نستنتج عدد مولات الإستر المتبقي في الخليط. نسجل النتائج في الجدول التالي:

200	150	130	100	80	60	20	10	5	0	t(h)
0,67	0,68	0,69	0,70	0,71	0,74	0,78	0,84	0,90	1	$n_{\text{ester}}(\text{mol})$

(1) أكتب معادلة التفاعل الموافق لتفاعل الحلمأة

2) أنجز جدول التقدم للتفاعل ثم حدد التقدم الأقصى.

كميات المادة بالمول (mol)	معادلة التفاعل	
	التقدم	الحالة
	0	البدئية
	x	الوسطية
	x _f	النهائية

3) أرسم منحنى $n_{\text{ester}}=f(t)$.

4) استنتج نسبة التقدم النهائي و مردود الحلمأة.

5) أعط ميزتين للتحويل المدروس.

ب. خلاصة:

3. التوازن أسترة - حلمأة.

♦ الأسترة و الحلمأة تفاعلان مترامنان يحدثان في منحين متعاكسين ويؤديان إلى حالة توازن كيميائي حسب معادلة التفاعل التالية:



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

◆ مثال 1: بالنسبة لتفاعل الأسترة السابق نجد:

◆ مثال 2: بالنسبة لتفاعل الحلمأة السابق نجد:

IV. التحكم في تفاعل الأسترة و الحلمأة.

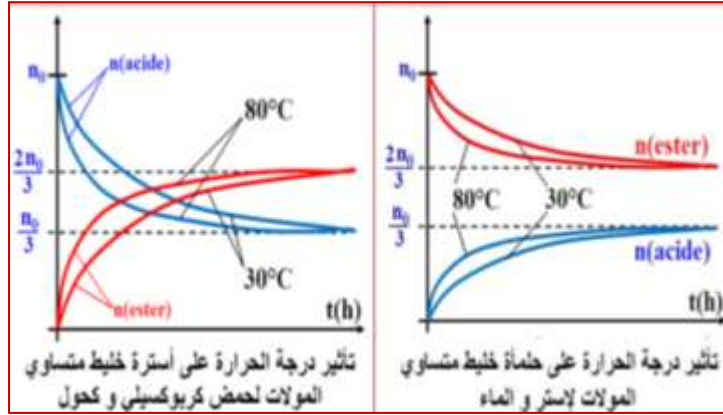
1. التحكم في سرعة التفاعل:

أ. تأثير درجة الحرارة:

لا تؤثر درجة الحرارة على التركيبة النهائية أي على نسبة التقدم النهائي بل تؤثر فقط في سرعة التفاعل.

ب. تأثير الحفاز:

◆ الحفاز نوع كيميائي يزيد في سرعة تفاعل كيميائي دون الظهور في معادلة التفاعل ودون تغيير حالة توازن المجموعة الكيميائية.



◆ الدراسة التجريبية تبين أن أيونات الأوكسونيوم H_3O^+ لحمض الكبريتيك تزداد في سرعة تفاعل الأسترة والحلمأة دون تغيير تركيب الخليط عند الحالة النهائية: إذن أيونات الأوكسونيوم تلعب دور حفاز.

2. التحكم في الحالة النهائية:

أ. مردود تحول كيميائي:

يساوي المردود r خارج كمية مادة الناتج n_{exp} المحصلة تجريبيا على كمية كمية مادة الناتج n_{th} المنتظر الحصول عليها إذا كان التفاعل كليا، بحيث:

ب. تحسين مردود التحول:

◆ إضافة أحد المتفاعلات: عند إضافة أحد المتفاعلين (حمض أو كحول) في الخليط التفاعلي، يتناقص خارج التفاعل Q_r لأن كميات مادة المتفاعلات توجد في المقام. فتتطور المجموعة في منحنى استهلاك هاذين المتفاعلين أي في المنحنى المباشر قصد بلوغ التوازن حيث $Q_r = K$.

◆ إزالة أحد النواتج: عند إزالة أحد الناتجين (إستر أو ماء) أثناء تكونه من الخليط التفاعلي، فإن قيمة خارج التفاعل Q_r تبقى ضعيفة جدا لأن كميات مادة النواتج توجد في البسط. فتتطور المجموعة في منحنى تكون هاذين الناتجين أي في المنحنى المباشر. وهكذا يستمر التفاعل حتى استنفاد المتفاعلات.

<p>جهاز دين ستارك Dean Stark</p> <ul style="list-style-type: none"> ندخل في الموجلة المحض والكحول و السيكلوهكسان و حمض الخليق. عند التسخين يتكون مركب مختلط «ماء-سيكلوهكسان» درجة غليانه أصغر من باقي مكونات الخليط. هذا المركب يصعد في جهاز دين ستارك ثم في المبرد فيتكاثف ثم يسقط في الأنبوب المملوء مسبقا بالسيكلوهكسان. السيكلوهكسان يمتد إلى الأنبوب أما الماء. فيتم التسليخ منه بفتح الصنوبر. و بالتالي تجنب حلمأة الإستر و الحصول على مردود أفضل. 	<p>تركيب التقطير distillation</p> <ul style="list-style-type: none"> يستعمل هذا التركيب لفصل مكونات خليط سائل أثناء غليانه، حيث يتكاثف المركب الأكثر تطايرا (ذو أقل درجة حرارة التبخر) في المبرد، بينما يرجع المركب الأقل تطايرا إلى الموجلة. لستعمل هذا التركيب في عملية تقطير الإستر، حيث يتم إزالته من الخليط أثناء تكونه، و بالتالي تجنب حلمأته للحصول على مردود أفضل. 	<p>تركيب التسخين بالارتداد</p> <ul style="list-style-type: none"> يستعمل هذا التركيب في أغلب تفاعلات الأسترة و الحلمأة حيث يقوم بدورين أساسيين. تسريع التفاعل، حيث ينجز التحول عند درجة حرارة عالية. الحفاظ على المركبات الكيميائية من الضياع حيث تتبخر المواد ثم لتكاثف في المبرد لتعود إلى الموجلة. يضاف إلى الخليط التفاعلي حمض الخليق الذي يعمل على تنظيم الغليان.