

## تفاعلات الأسترة والحمأة

### I تعريف بعض المركبات العضوية الأوكسجينية:

#### (1) الكحولات :

##### (أ) تعريف:

تضم جزيئة الكحول المجموعة الوظيفية  $-OH$  (المسماة بمجموعة الهيدروكسيل) مرتبطة بمجموعة ألكيلية .  
- الكربون المرتبط بالمجموعة الوظيفية يسمى بالكربون الوظيفي.  
الصيغة الإجمالية العامة للكحولات تكتب كمايلي  $C_nH_{2n+1}-OH$  (بحيث  $C_nH_{2n+1}$  جذر ألكيلي)  
ملحوظة: تشتق أسماء الجذور الألكيلية من أسماء الألكانات الموافقة بتعويض اللاحقة (ان) باللاحقة (يل).  
أمثلة:

اسم الألكان	صيغته	صيغة الجذر الألكيلي الموافق	اسمه
الميثان	$CH_4$	$CH_3 -$	الميثيل
الإيثان	$C_2H_6$	$C_2H_5 -$	الإيثيل
البروبان	$C_3H_8$	$C_3H_7 -$	البروبيل
البوتان	$C_4H_{10}$	$C_4H_9 -$	البوتيل
البنتان	$C_5H_{12}$	$C_5H_{11} -$	البينتيل
الهكسان	$C_6H_{14}$	$C_6H_{13} -$	الهيكسيل

##### (ب) تسمية الكحولات :

يشترك اسم الكحول من اسم الألكان الموافق مع إضافة اللاحقة (ول) إلى نهاية اسم الألكان.  
أمثلة:

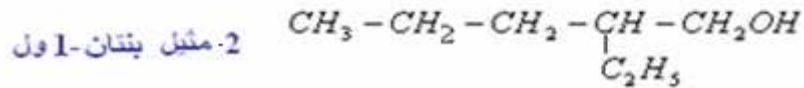
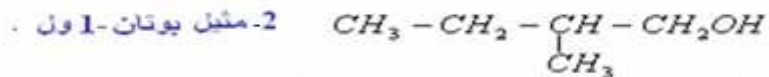
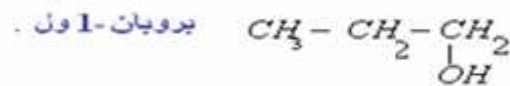
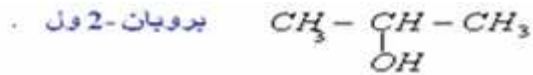
ميثان <----- < ميثانول  $CH_3OH$

إيثان <----- < إيثانول  $C_2H_5OH$

بروبان <----- < بروبانول  $C_3H_7OH$

بوتان <----- < بوتانول  $C_4H_9OH$

دائما نسبق اللاحقة (ول) بأصغر رقم ممكن يدل على موضع الكربون الوظيفي في السلسلة الكربونية الأساسية.  
أمثلة:



##### (ج) أصناف الكحولات:

تصنف الكحولات إلى ثلاثة أصناف: الأولية، الثانوية والثالثية.

◀ الكحول الأولي : يكون فيه كربون الوظيفي في طرف السلسلة كربونية ، صيغته الإجمالية العامة كمايلي :  $R-\underset{\text{H}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-OH$

◀ الكحول الثانوي : يكون فيه الكربون الوظيفي مرتبطا بذرتين من كربون، صيغته الإجمالية العامة كمايلي :  $R-\underset{\text{H}}{\overset{\text{R}'}{\text{C}}}-OH$

◀ الكحول الثالثي : يكون فيه الكربون الوظيفي مرتبطا بثلاث ذرات كربون، صيغته الإجمالية العامة كمايلي :  $R-\underset{\text{R}''}{\overset{\text{R}'}{\text{C}}}-OH$

أمثلة:  $CH_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - CH_2 - OH$  2- مثيل بروبان-1-ول وهو كحول أولي. (الكربون الوظيفي يوجد في طرف السلسلة)

1-مثيل إيثانول-1 وهو كحول ثانوي.

1-1 ثنائي مثيل إيثان-1-ول وهو كحول ثالثي

## (2) الأحماض الكربوكسيلية :

### (أ) تعريفه:

تضم جزيئة الحمض الكربوكسيلي المجموعة الوظيفية  $-COOH$  (مجموعة الكربوكسيل) وهي توجد دائما في طرف السلسلة الكربونية للحمض. ويرمز إليها كذلك ب:  $-COOH$  أو  $-CO_2H$

والصيغة الإجمالية العامة للحمض الكربوكسيلي تكتب كما يلي :  $R-COOH$  (  $R-C \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$  )

### (ب) تسمية الحمض الكربوكسيلي :

يشتق اسم الحمض الكربوكسيلي من أسم الألكان الموافق مع إضافة اللاحقة (ويك) إلى نهاية اسم الألكان وكلمة حمض في المقدمة .  
أمثلة :

ميثان----- < حمض الميثانويك  $HCOOH$

إيثان----- < حمض الإيثانويك  $CH_3COOH$

بربان----- < حمض البربانويك  $CH_3-CH_2-COOH$

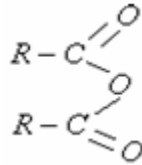
ملحوظة : بالنسبة للأحماض الكربوكسيلية ترقم السلسلة الكربونية دائما انطلاقا من الكربون الوظيفي.



## (3) أندريد الحمض الكربوكسيلي:

### (أ) تعريفه:

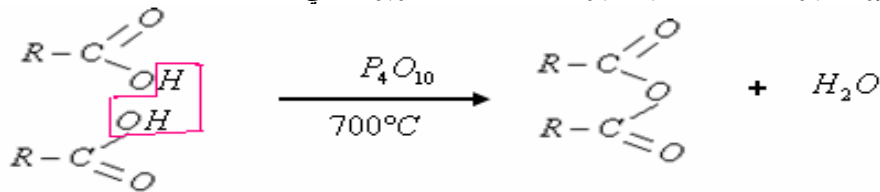
تشتمل جزيئة أندريد الحمض الكربوكسيلي على المجموعة الوظيفية  $-CO-O-CO-$  أي  $(-C(=O)-O-C(=O)-)$



الصيغة الإجمالية العامة لأندريد الحمض الكربوكسيلي:

### (ب) تحضير أندريد الحمض الكربوكسيلي:

يتم تحضير أندريد الحمض الكربوكسيلي انطلاقا من الحمض الكربوكسيلي ، بالتسخين عند درجة الحرارة  $700^\circ C$  ، وبوجود مزيل قوي للماء. (أوكسيد الفوسفور  $P_4O_{10}$ )  
ويتم خلال هذا التفاعل إزالة جزيئة من الماء بين جزيئتين للحمض الكربوكسيلي.



يسمى الأندريد باسم الحمض الكربوكسيلي الموافق ، مع تعويض كلمة حمض بكلمة أندريد.

مثلا : انطلاقا من حمض الإيثانويك  $CH_3 - CO - OH$  نحصل على أندريد الإيثانويك  $CH_3 - CO - O - CO - CH_3$

وانطلاقاً من حمض الميثانويك  $HCO-OH$  نحصل على أندريد الميثانويك  $HCO-O-OCH$

#### (4) الإستيريات:

##### (أ) تعريفه:

الإستيريات مركبات عضوية تتميز برائحة معطرة وقابلة للتطاير، وتستخدم في العطور وفي الأغذية، ويمكن استخراجها من المواد الطبيعية.

تشتمل جزيئة الإستر على المجموعة المميزة:  $-COO-R$  أي:  $-C(=O)-O-R$

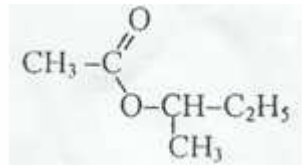
الصيغة الإجمالية لعامة للإستيريات هي كما يلي:  $R-C(=O)-O-R'$

##### (ب) التسمية:

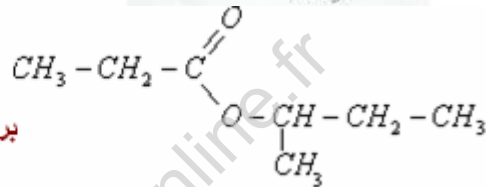
يتركب اسم الإستر من جزئين:

- الجزء الأول، يشتق من اسم الحمض الكربوكسيلي الموافق بتعويض اللاحقة: (ويك) ب: (وات).
- الجزء الثاني: يوافق اسم المجموعة الألكيلية المرتبطة بذرة الأوكسجين.

أمثلة:



إيثانوات 1-مثيل الإثيل.

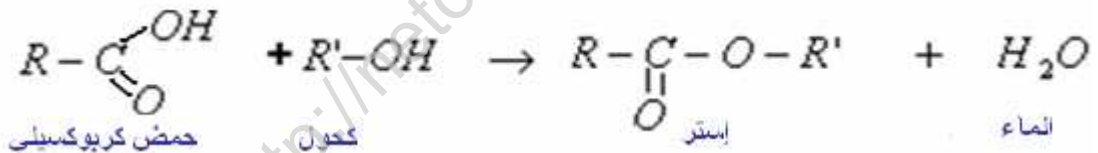


بروبانوات 1-مثيل البروبيل

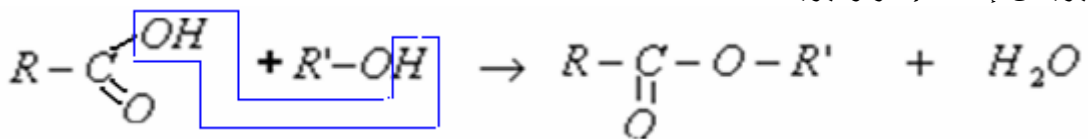
##### (ج) تفاعل الأسترة: (تصنيع الإستيريات)

تفاعل الأسترة تفاعل يحدث بين حمض كربوكسيلي وكحول لإعطاء إستر والماء.

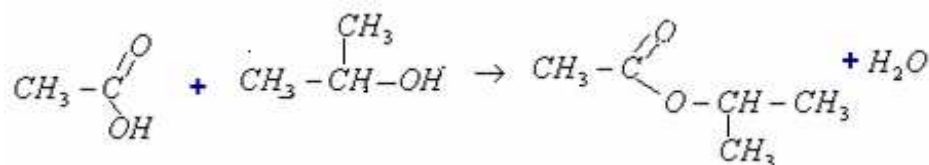
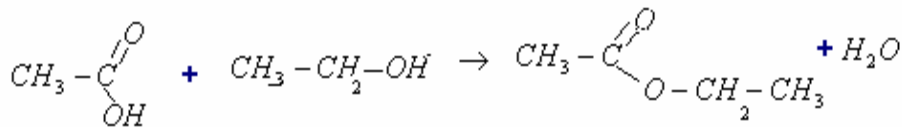
معادلة تفاعل الأسترة يكتب كما يلي:



ملحوظة: خلال تفاعل الأسترة جزيئة الحمض تفقد مجموعة الهيدروكسيل  $-OH$  وجزيئة الكحول تفقد المجموعة  $-H$  وبذلك تتحد الجزيئتان لإعطاء إستر وجزيئة ماء.

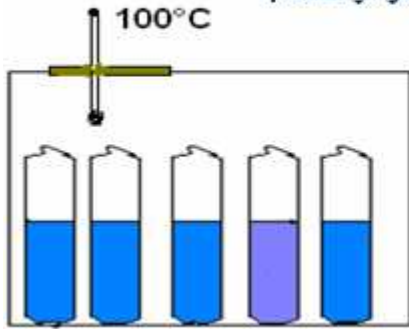


أمثلة:



(1) وصف تجربة Berthelot

العالم الفرنسي Berthelot هو أول من قام بالدراسة التجريبية لتفاعل الأسترة والحلمأة. مجموعة من الأنابيب محكمة السد وموضوعة في وعاء حرارته ثابتة .

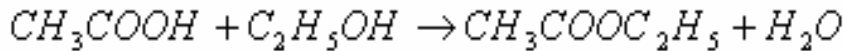


كل أنبوب يحتوي على خليط متساوي المولات :

. 60g أي 1 المول من  $CH_3COOH$  .

. 46g أي 1 المول من  $C_2H_5OH$  .

إذن يحدث في كل أنبوب تفاعل الأسترة التالي:



وللتعرف على كمية مادة الإستر  $n_{(ester)}$  المكون في لحظة معينة ، نخرج أنبوبا من الوعاء ونغمره بسرعة في الماء البارد لإيقاف

التفاعل نم نعاير حمض الإيثانويك المتبقى بقاعدة ذات تركيز معروف (الصودا مثلا) وبذلك يتم تحديد كمية مادة الحمض المتبقى.

- إذا انطلقنا من خليط مكون من 1mol من  $CH_3COOH$  و: 1mol من  $C_2H_5OH$  وإذا كانت  $n$  هي كمية مادة حمض الإيثانويك

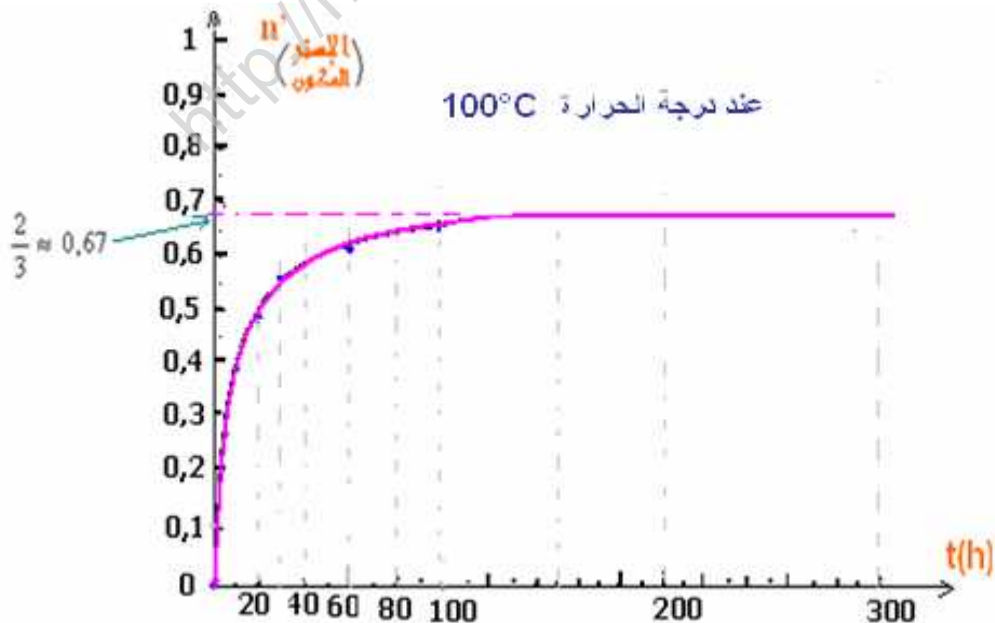
$CH_3COOH$  المتبقى في لحظة  $t$  فإن  $n'=1-n$  تمثل كمية مادة حمض الإيثانويك  $CH_3COOH$  المتفاعل يعني كمية مادة

الإستر المكون في هذه اللحظة.

$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$				معادلة الأسترة
1	1	0	0	كميات المادة في اللحظة $t=0$
1-n'	1-n'	n'	n'	كميات المادة في اللحظة $t$

جدول نتائج التجربة:

t(h)	0	2	4	10	20	30	40	60	80	100	150	200	300
n(حمض)	1	0,82	0,74	0,62	0,51	0,44	0,42	0,39	0,38	0,64	0,34	0,34	0,34
n'(إستر)	0	0,18	0,26	0,38	0,49	0,56	0,58	0,61	0,62	0,64	0,66	0,66	0,66



■ الحصول على خليط ذي تركيب ثابت يتطلب حوالي 150 ساعة عند درجة الحرارة  $100^\circ C$  إذن تفاعل الأسترة تفاعل بطيء.

■ تفاعل الأسترة ليس بماص ولا ناشر للحرارة ، نقول أن تفاعل الأسترة **لا حراري**.

(2) استنتاج:

تستنتج من هذه الدراسة أن تفاعل الأسترة تفاعل محدود (لا يستمر حتى اختفاء أحد المتفاعلين).

◀ انطلقنا في البداية من 1 المول من حمض الإيثانويك و 1 المول من الكحول ولاحظنا أن التفاعل يتوقف عند تكون  $\frac{2}{3}$  مول من الأستر

ويتبقى عند نهائة التفاعل  $\frac{1}{3}$  مول من الكحول و  $\frac{1}{3}$  مول من الحمض.

معادلة الأسترة			
$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$			
1	1	0	0
$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$

وبصفة عامة إذا انطلقنا من n من الإيثانول و n مول حمض الإيثانويك يكون تركيب الخليط عند النهاية كما يلي:

معادلة الأسترة			
$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$			
n	n	0	0
$\frac{n}{3}$	$\frac{n}{3}$	$\frac{2n}{3}$	$\frac{2n}{3}$

ملحوظة: الإيثانول كحول أولي.

### 3) مميزات تفاعل الأسترة:

- تفاعل لا حراري (أي المجموعة المتفاعلة لا تتبادل الحرارة مع الوسط الخارجي).
- تفاعل الأسترة ، تفاعل بطيء (يستلزم عشرات الساعات للوصول إلى حده)
- تفاعل محدود (وهذا الحد لا يتعلق لا بدرجة الحرارة ولا بالضغط ولا بالحفاز ولا بنوعية الحمض المستعمل) بل يتعلق **بصنف الكحول** المستعمل.

صنف الكحول	الحد
كحول أولي	$\frac{2}{3} \approx 0,67$ (أي 67%)
كحول ثانوي	0,60 (أي 60%)
كحول ثالثي	0,05 (أي 5%)

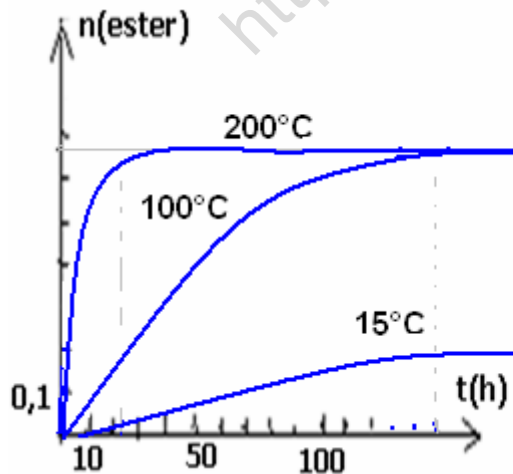
عمليا يمكن جعل تفاعل الأسترة كليا وذلك باستعمال كمية وافرة من أحد المتفاعلين (الحمض او الكحول).

معادلة الأسترة			
$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$			
5	1	0	0
4	0	1	1

ملحوظة: العوامل المؤثرة على سرعة تفاعل الأسترة :

#### (أ) تأثير درجة الحرارة:

نعطي نتائج تتبع تطور مجموعة متساوية المولات من حمض الإيثانويك والإيثانول عند درجات حرارة مختلفة:



درجة الحرارة	الزمن اللازم للحصول على حد الأسترة
15°C	15 سنة
100°C	150 ساعة
200°C	24 ساعة

نلاحظ أن المدة اللازمة للحصول على حد تفاعل الأسترة يتناقص كلما رفعنا درجة حرارة الخليط المتفاعل. (دون التأثير على الحد)

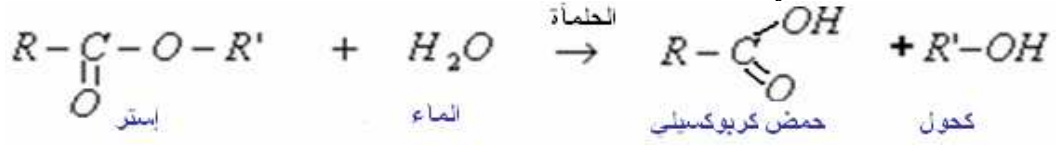
#### (ب) تأثير الحفاز:

تستعمل الأيونات  $H_3O^+$  كحفاز (ويتم ذلك بإضافة قطرات من حمض الكبريتيك) فيتم رفع سرعة التفاعل (دون تغير حد الأسترة).

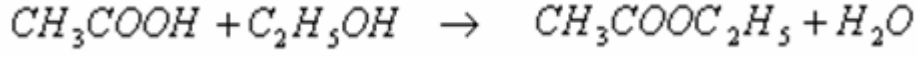
## II الدراسة التجريبية لتفاعل الحلمأة:

### (1) تعريف:

تفاعل الحلمأة هو التفاعل المعاكس لتفاعل الأسترة بحيث يتفاعل الماء مع الإستر لإعطاء الحمض الكربوكسيلي والكحول .  
معادلة تفاعل الحلمأة تكتب كما يلي:

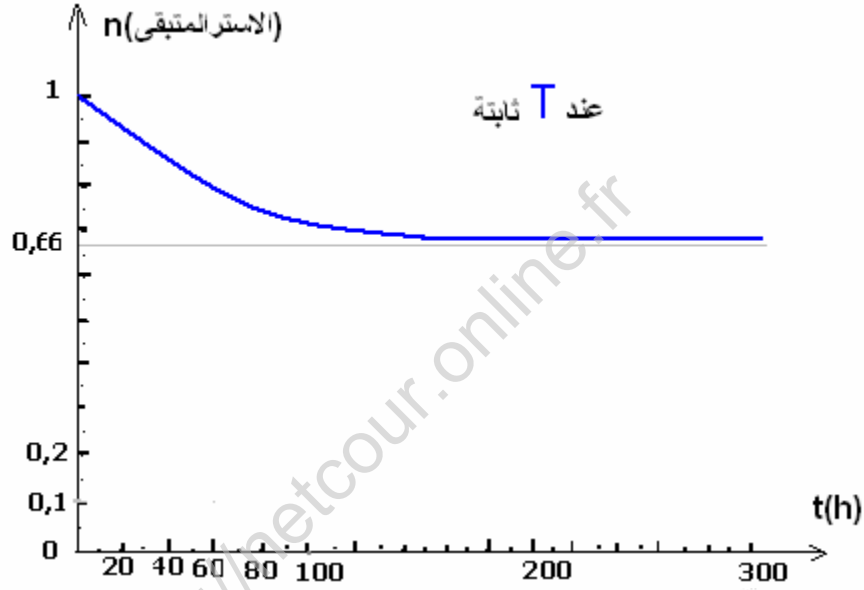


مثال:



### (2) الدراسة التجريبية:

يمكن تتبع تطور تفاعل الحلمأة بنفس الطريقة المستعملة أثناء دراسة الأسترة وذلك بمعايرة الحمض المكون بقاعدة ذات تركيز معروف الشيء الذي يمكن من معرفة كمية مادة الإستر المتبقى في لحظة معينة.  
وتمثل كمية مادة الإستر المتبقى بدلالة الزمن هي كما يلي:



معادلة الحلمأة				
$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$				
1	1	0	0	كميات المادة في اللحظة $t=0$
$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	عند نهاية التفاعل

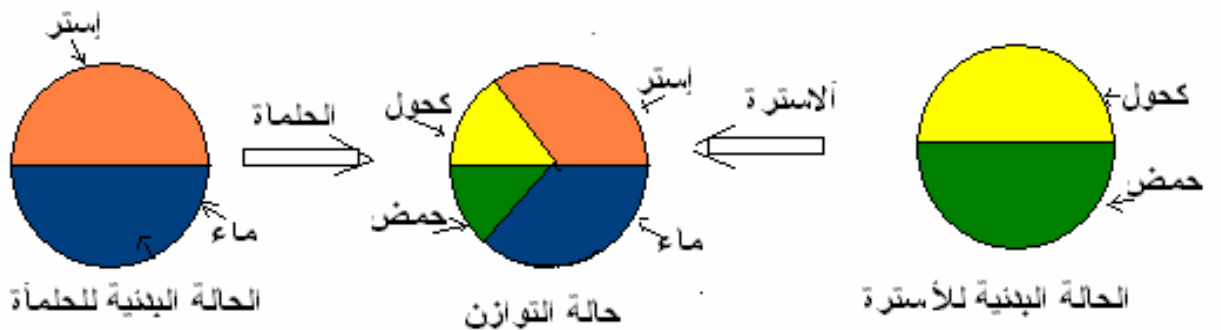
نحصل على نفس التركيب عند نهاية التفاعل.

**ملحوظة:** مميزات تفاعل الحلمأة هي نفس مميزات تفاعل الأسترة (أي بطيء ، محدود ولا حراري)

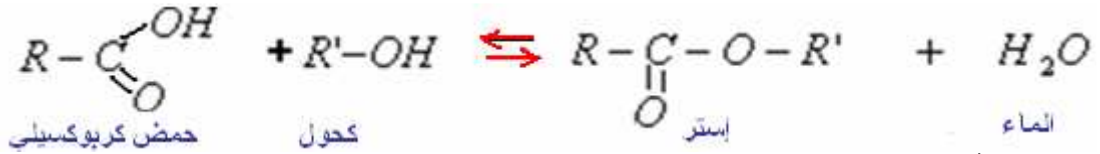
## III التوازن الكيميائي :

### (1) مفهوم التوازن زأسترة - حلمأة:

تفاعل الأسترة وتفاعل الحلمأة تفاعلات عكوسان ومحدودان يطران في أن واحد ويؤديان إلى توازن كيميائي . (عندما ننطلق من خليط متساوي المولات (من الحمض والكحول) او (من الإستر والماء) نحصل على نفس حالة التوازن .



تفاعل الأسترة وتفاعل الحلمأة يؤديان إلى توازن كيميائي تكتب معادلته كما يلي:



ويتميز هذا التوازن بثابتة التوازن :

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

يؤدي استعمال أحد المتفاعلات بوفرة (الحمض أو الكحول) إلى تناقص خارج التفاعل  $Q_r < K$  ، مما يجعل المجموعة تتطور في المنحى المباشر (منحى تكون الإستر).

وتؤدي إزالة أحد النواتج (الإستر أو الماء) كذلك إلى تناقص خارج التفاعل  $Q_r < K$  ، مما يجعل المجموعة تتطور في المنحى المباشر (منحى تكون الإستر).

**ملحوظة: إزالة الإستر:** إذا كانت درجة حرارة غليان الإستر أصغر من درجة حرارة المكونات الأخرى للمجموعة: يمكن إزالة الإستر من المجموعة بالتقطير المجرأ.

**إزالة الماء:** يمكن إزالة الماء تدريجيا أثناء تكونه وذلك بإضافة مادة متعطشة للماء إلى الوسط التفاعلي: وغير قابلة للفاعل مع المكونات الأخرى (مثل : كربونات الكالسيوم اللأماني)

## 2) التحكم في الحالة النهائية لمجموعة الكيميائية:

### أ) التحكم في مردود تفاعل الأسترة.

تفاعل الأسترة وتفاعل الحلمأة غير كليين ويؤديان إلى حالة توازن تكون فيها نسبة التقدم النهائي  $x_f$  أصغر من نسبة التقدم الأقصى  $x_{\text{max}}$  ، لذلك ، إن تقييم فعالية التحول يتطلب تعريف مردوده .

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

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

◀ يكون مردود الأسترة مرتفعا كلما كان احد المتفاعلين مستعمل بوفرة.

مثال:				
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$				
5	1	0	0	كميات المادة في اللحظة $t=0$
4	0	1	1	عند نهاية التفاعل

في هذه الحالة المردود يساوي 100%.

◀ يتعلق مردود تفاعل الأسترة بنصف الكحول المستعمل .

بالنسبة للكحول الاولي يكون مردود التفاعل :  $r = 67\%$  والثانوي  $r = 60\%$  والثالثي :  $r = 5\%$  .

التحكم في سرعة التفاعل	التحكم في الحالة النهائية
تصل المجموعة الكيميائية: إلى حالة توازن بسرعة أكبر دون تغيير تركيبها في حالة التوازن إما: • برفع درجة حرارة الوسط التفاعلي. • باستعمال حفاز ( الأيونات $\text{H}_3\text{O}^+$ مثلا)	لإزاحة توازن الأسترة - حلمأة في منحى الأسترة وتحسين مردود تصنيع الإستر يمكن: • استعمال أحد المتفاعلين (الحمض أو الكحول) بوفرة. • إزالة أحد النواتج (الماء أو الإستر المتكون). بحيث يصبح خارج $Q_r < K$ فتتطور المجموعة في منحى الأسترة التفاعل