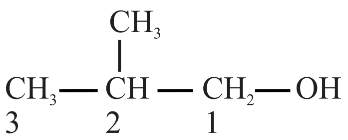
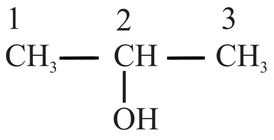
ملخص الدرس

1. مجموعة جديدة: الإسترات:

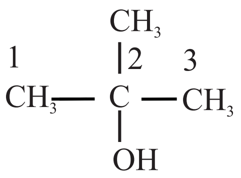
1.1. الكحولات:

•


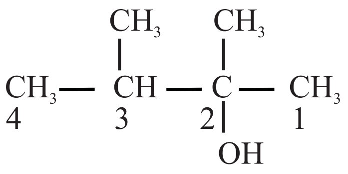
تحتوي هذه الجزيئة على مجموعة الهيدروكسيل OH —إذن فهي جزيئة كحول . ذرة الكربون المرتبطة بالمجموعة OH — هي الكربون الوظيفي .
ترتبط ذرة الكربون الوظيفي بذرة كربون واحدة إذن هذا الكحول أولي . لتسمية الكحول ، نحدد السلسلة الرئيسية و هي أطول سلسلة كربونية تَضُمُّ الكربون الوظيفي . ثم نرقمها بحيث يأخذ الكربون الوظيفي أصغر رقم ممكن .
تحمل السلسلة الرئيسية الجذر ميثيل في الموضع رقم : 2 ، فيكون الإسم الرسمي لهذا الكحول هو : 2 – ميثيل بروبان – 1 – أول

•


ترتبط ذرة الكربون الوظيفي بذرتي كربون إذن هذا الكحول ثانوي .
الإسم الرسمي لهذا الكحول هو : بروبان – 2 – أول

•


ترتبط ذرة الكربون الوظيفي بثلاث ذرات كربون إذن هذا الكحول ثالثي .
الإسم الرسمي لهذا الكحول هو : 2 – ميثيل بروبان – 2 – أول

•

: كحول ثالثي

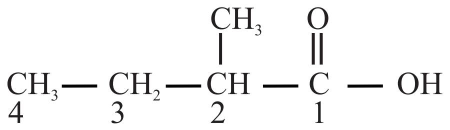
الإسم الرسمي لهذا الكحول هو : 2، 3 –ثنائي ميثيل بوتان – 2 –أول

عدد ذرات الكربون :

1 : ميث	2 : إيث –	3 : بروب –	4 : بوت –	5 : بنت –
6: هكس	7 : هبت –	8 : أوكت –	9 : نون –	10 : ديك –

– يحتوي كحول على المجموعة المميزة هيدروكسيل OH — مرتبطة بمجموعة ألكيل . الصيغة العامة لكحول هي C_nH_{2n+1} OH أو R— OH .
– يكون الإسم الرسمي للكحول على وَزْن : ألكان – x – أول .
– نميز بين 3 أصناف للكحولات : كحول أولي وثانوي وثالثي تبعا لعدد ذرات الكربون المرتبطة بالكربون الوظيفي .

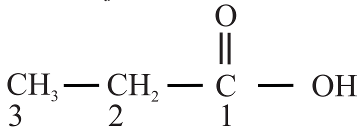
1.2. الأحماض الكربوكسيلية:

- 

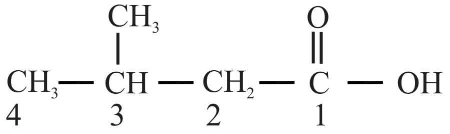
تحتوي هذه الجزيئة على مجموعة الكربوكسيل $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$ إذن فهي جزيئة حمض كربوكسيلي . الكربون الحامل للمجموعة المميزة هو الكربون الوظيفي .

لتسمية الحمض الكربوكسيلي ، نحدد السلسلة الرئيسية وهي أطول سلسلة كربونية تضم الكربون الوظيفي . ثم نرقمها ابتداءً من الكربون الوظيفي الذي يأخذ الرقم 1 .

تحمل السلسلة الرئيسية الجذر ميثيل في الموضع رقم 2 ، فيكون الإسم الرسمي لهذا الحمض الكربوكسيلي هو حمض 2 – ميثيل بروبانويك .

- 

الإسم الرسمي لهذا الحمض الكربوكسيلي هو : حمض البروبانويك .

- 

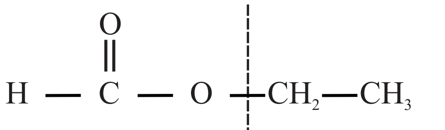
الإسم الرسمي لهذا الحمض الكربوكسيلي هو : حمض 3 – ميثيل بوتانويك .

– يحتوي حمض كربوكسيلي على المجموعة المميزة كربوكسيل $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$.

الصيغة العامة لحمض كربوكسيلي هي $C_nH_{2n+1}COOH$ أو $R-COOH$.

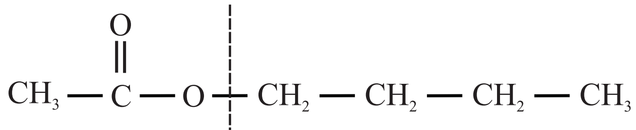
– يكون الإسم الرسمي لحمض كربوكسيلي على وزن : حمض الألكانويك .

1.3. الإسترات:

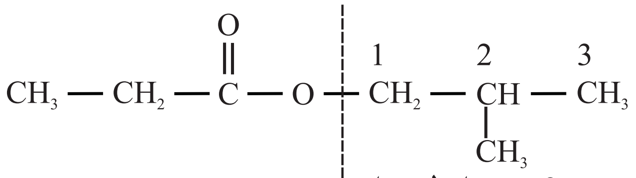
- 

تحتوي هذه الجزيئة على المجموعة إستر $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-\underset{|}{\overset{|}{C}}-$. توجد هذه الجزيئة في عرق قصب السكر و تتميز برائحة طيبة .

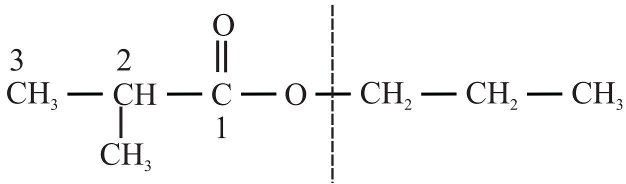
الإسم الرسمي لهذا الإستر هو : ميثانوات الإيثيل .

- 

الإسم الرسمي لهذا الإستر هو : إيثانوات البوتيل

- 

الإسم الرسمي لهذا الإستر هو : بروبانوات 2 – ميثيل البروبيل .

- 

الإسم الرسمي لهذا الإستر هو: 2 – ميثيل بروبانوات البروبيل .

• $\underset{4}{CH_3}-\underset{3}{CH_2}-\underset{2}{CH}(CH_3)-\underset{1}{C}(=O)-O \,|\, CH_2-CH_3$

2 – ميثيل بوتانوات | الإيثيـــــل

الإسم الرسمي لهذا الإستر هو 2 – ميثيل بوتانوات الإيثيل .

• $CH_3-C(=O)-O \,|\, \underset{1}{CH_2}-\underset{2}{CH_2}-\underset{3}{CH}(CH_3)-\underset{4}{CH_3}$

إيثانـــــوات | 3 – ميثيل البوتيل

توجد هذه الجزيئة في الموز و تتميز برائحة طيبة .

الإسم الرسمي لهذا الإستر هو : إيثانوات 3 – ميثيل البوتيل

• $\underset{4}{CH_3}-\underset{3}{CH_2}-\underset{2}{CH}(CH_3)-\underset{1}{C}(=O)-O \,|\, \underset{1}{CH}(CH_3)-\underset{2}{CH_3}$

2 – ميثيل بوتانوات | 1 – ميثيل الإيثيل

الإسم الرسمي لهذا الإستر هو : 2 – ميثيل بوتانوات 1 – ميثيل الإيثيل .

– الإستر مركب عضوي تحتوي جزيئته على المجموعة المميزة $-C(=O)-O-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$.

– الصيغة العامة لإستر هي $R-COOR'$ حيث R ذرة H أو مجموعة ألكيل و R′ قطعا مجموعة ألكيل .

– يكون الإسم الرسمي للإستر على وزن : ألكانوات الألكيل .

استثمار التعلمات:

تَعرَّف على الإسترات من بين المركبات التالية :

(1) $CH_3-CH(CH_3)-C(CH_3)(OH)-CH_3$

(2) $CH_3-C(=O)-O-C(=O)-CH_3$

(3) $H-C(=O)-O-CH_2-CH_3$

(4) C_3H_7-OH

(5) $C_2H_5-CO-CH_3$

(6) $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-C(=O)-OH$

(7) $CH_3-C(=O)-O-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$

(8) $CH_3-COO-C_2H_5$

الحل

جزيئات الإسترات هي التالية :

(3) $H-C(=O)-O-CH_2-CH_3$ و (7) $CH_3-C(=O)-O-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$

و (8) $CH_3-COO-C_2H_5$.

استثمار التعلمات:

1 – يوجد الإستر A ذو الصيغة :

$$CH_3-CH_2-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-CH_2-CH_3$$

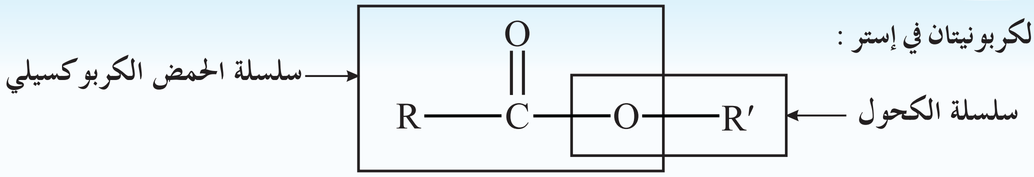
في الأناناس و يتميز برائحة طيبة .

حدد الحمض و الكحول اللذين يشتق منهما . استنتج اسمه .

2 – يوجد إيثانوات 3- ميثيل البوتيل ، المرموز له بـ B، في الإجاص و يتميز برائحة طيبة . اكتب صيغته النصف المنشورة .

الحل

1 – أصل السلسلتان الكربونيتان في إستر :



بالنسبة للإستر A ، فإن السلسلة الآتية من الحمض الكربوكسيلي خطية و تحتوي على 4 ذرات كربون ، إذن فهي تأتي من حمض البوتانويك .

و أما السلسلة الآتية من الكحول ، فتضم ذرتي كربون إذن فهي تأتي من الإيثانول . وبالتالي فالإستر A هو بوتانوات الإيثيل .

2 – الحمض الكربوكسيلي الذي يشتق منه الإستر B هو حمض الإيثانويك CH_3-COOH.

تتوفر السلسلة الثانية ، الآتية من الكحول ، على سلسلة رئيسية من 4 ذرات كربون (مجموعة البوتيل) مع تفرع للميثيل عند ثالث ذرة كربون إبتداءً من ذرة الأوكسيجين . و بالتالي فالصيغة نصف المنشورة للإستر B هي :

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-\underset{1}{CH_2}-\underset{2}{CH_2}-\underset{3}{\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH}}-\underset{4}{CH_3}\ .$$

2. الأسترة وحلمأة الإسترات:

2.1. الأسترة:

يؤدي التفاعل بين حمض الإيثانويك و البوتان – 1 – أول إلى تكون الإستر : إيثانوات البوتيل وفق المعادلة :

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH(\ell)+OH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3(\ell)\rightarrow CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3(\ell)+H_2O(\ell)$$

الأسترة هي التفاعل بين حمض كربوكسيلي و كحول . يؤدي هذا التفاعل إلى تكون إستر و ماء .

$$\underset{\text{حمض كربوكسيلي}}{R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH} + \underset{\text{كحول}}{R'-OH} \rightarrow \underset{\text{إستر}}{R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-R'} + \underset{\text{ماء}}{H_2O(\ell)}$$

2.2. حلمأة إستر:

يؤدي التفاعل بين إيثانوات البوتيل و الماء إلى تكون حمض الإيثانويك و البوتان – 1 – أول وفق المعادلة :

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3(\ell)+H_2O(\ell)\rightarrow CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH(\ell)\ \ OH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3(\ell)$$

حلمأة إستر هي التفاعل المعاكس للأسترة . يؤدي التفاعل بين إستر و الماء إلى تكون حمض كربوكسيلي و كحول .

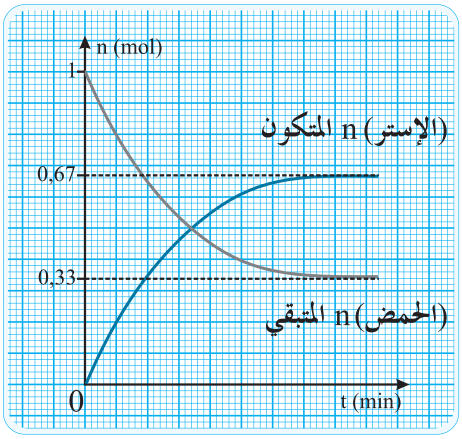
$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-R' \;+\; H_2O(\ell) \longrightarrow R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH \;+\; R'-OH$$

إستر ، ماء ، حمض كربوكسيلي ، كحول

3. توازن الأسترة والحلمأة:

3.1. حالة توازن الأسترة:

أ. مردود الأسترة:



نمزج كمية المادة $n = 1mol$ من حمض الإيثانويك و كمية المادة $n = 1mol$ من الإيثانول و هو كحول أولي ، فتحدث أسترة الحمض و فق المعادلة :

$$CH_3CO_2H(\ell) + CH_3CH_2OH(\ell) \longrightarrow CH_3CO_2CH_2CH_3(\ell) + H_2O(\ell)$$

تتطور هذه المجموعة الكيميائية خلال الزمن إلى أن تبلغ حالة التوازن حيث يستهلك ثلثا المتفاعلين .

لننشىء جدول تطور هذا التفاعل :

المعادلـــــــــــــــة		$CH_3CO_2H(\ell)$ +	$CH_3CH_2OH(\ell) \longrightarrow$	$CH_3CO_2CH_2CH_3(\ell)$ +	$H_2O(\ell)$
الحـالـــــــــة	التقدم (mol)	كميات المادة (mol)			
البـــــــدئية	0	1	1	0	0
وســــــيطة	x	1 - x	1 - x	x	x
عنـــد التـــوازن	$x_{éq} = 0,67$	0,33	0,33	0,67	0,67

عند نهاية التفاعل ، نحصل على كمية مادة الإستر : $n_{éq} = 0,67\ mol$. لو كان تفاعل الأسترة كليا ، لحصلنا على كمية مادة الإستر : $n_{max} = 1\ mol$. و بالتالي فمردود تفاعل الأسترة هو : $r = \dfrac{n_{éq}}{n_{max}} = 0,67 = 67\%$.

> انطلاقا من خليط متساوي المولات لحمض كربوكسيلي و كحول ، يكون المردود r للأسترة هو :
> - $r = 60\%$ بالنسبة لكحول ثانوي .
> - $r < 10\%$ بالنسبة لكحول ثالثي .

يســـــاوي المردود r لتفاعل كيميائي خارج كمية مادة الناتج n_{exp} المُحَصَّلَة تجريبـــيـا على كمية مادة الناتج n_{max} المنتظر الحصول عليها إذا كان التفاعل كليا : $r = \dfrac{n_{exp}}{n_{max}}$.

يمكن كتابة : $r = \dfrac{m_{exp}}{m_{max}}$ حيث m_{exp} كتلة الناتج المحصلة تجريبيا و m_{max} كتلة الناتج المنتظر الحصول عليها إذا كان التفاعل كليا .

ب. تطبيق قانون التوازن على الأسترة:

حسب قانون التوازن ، فإن تعبير ثابتة التوازن K هو : $K = Q_{r,éq} = \dfrac{[CH_3CO_2CH_2CH_3]_{éq}.[H_2O]_{éq}}{[CH_3CO_2H]_{éq}.[CH_3CH_2OH]_{éq}}$.

انتبه! في هذه المجموعة ، لا يلعب الماء دور المذيب ، بل إنه نوع يشارك في التفاعل .لذا يجب أن يظهر في تعبير ثابتة التوازن K .

ليكن V حجم الخليط المتجانس التفاعلي :

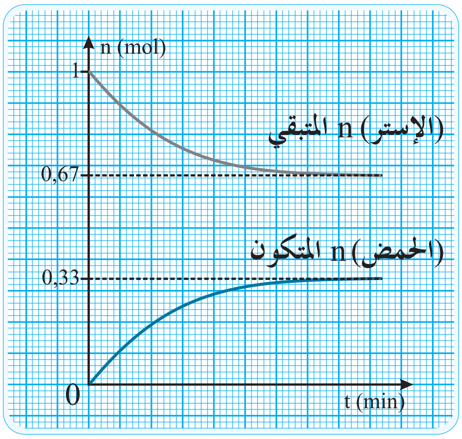
$$K = \dfrac{n(\text{إستر})_{éq}.n(\text{ماء})_{éq}}{n(\text{حمض})_{éq}.n(\text{كحول})_{éq}} = \dfrac{\dfrac{n(\text{إستر})_{éq}}{V}.\dfrac{n(\text{ماء})_{éq}}{V}}{\dfrac{n(\text{حمض})_{éq}}{V}.\dfrac{n(\text{كحول})_{éq}}{V}} \quad \text{إذن} \quad K = \dfrac{\dfrac{2}{3}\times\dfrac{2}{3}}{\dfrac{1}{3}\times\dfrac{1}{3}} = 4$$.

3.2. حالة توازن الحلمأة:

أ. مردود الحلمأة:

نمزج كمية المادة $n = 1mol$ من إيثانوات الإيثيل و كمية المادة $n = 1mol$ من الماء ، فتحدث حلمأة الإستر وفق المعادلة :

$$CH_3CO_2CH_2CH_3(\ell) + H_2O(\ell) \longrightarrow CH_3CO_2H(\ell) + CH_3CH_2OH(\ell)$$



تتطور هذه المجموعة الكيميائية خلال الزمن إلى أن تبلغ حالة التوازن حيث يستهلك ثلث المتفاعلين .

لننشىء جدول تطور هذا التفاعل :

المعادلـــــــــــــــــة		$CH_3CO_2CH_2CH_3(\ell) + H_2O(\ell) \longrightarrow CH_3CO_2H(\ell) + CH_3CH_2OH(\ell)$			
الحالـــــــــة	التقدم (mol)	كميات المادة (mol)			
البـــــــدئية	0	1	1	0	0
وســــــــيطة	x	1 - x	1 - x	x	x
عنـــد التـــوازن	$x_{éq}$= 0,33	0,67	0,67	0,33	0,33

مردود هذه الحلمأة ، التي أدت إلى تكون كحول أولي ، هو : $r = \dfrac{n_{exp}}{n_{max}} = \dfrac{0,33mol}{1mol} = 0,33 = 33\%$

انطلاقا من خليط متساوي المولات لإستر و ماء ، يكون المردود لحلمأة الإستر هو :
- $r = 40\%$ عند تكون كحول ثانوي .
- $r > 90\%$ عند تكون كحول ثالثي .

ب. تطبيق قانون التوازن على الحلمأة:

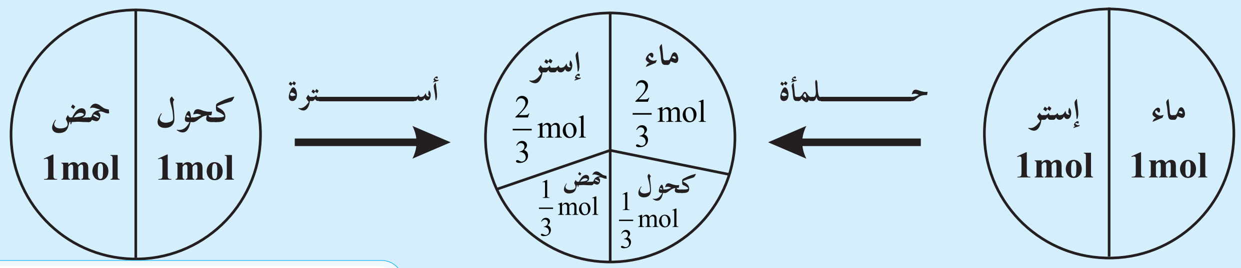
حسب قانون التوازن ، فإن تعبير ثابتة التوازن K′ هو : $K' = Q'_{r,éq} = \dfrac{[CH_3CO_2H]_{éq}.[CH_3CH_2OH]_{éq}}{[CH_3CO_2CH_2CH_3]_{éq}.[H_2O]_{éq}}$

باعتبار الحجم V للخليط المتجانس التفاعلي ، نكتب :

$$K' = \dfrac{n(\text{حمض})_{éq}.n(\text{كحول})_{éq}}{n(\text{إستر})_{éq}.n(\text{ماء})_{éq}} = \dfrac{\dfrac{n(\text{حمض})_{éq}}{V}.\dfrac{n(\text{كحول})_{éq}}{V}}{\dfrac{n(\text{إستر})_{éq}}{V}.\dfrac{n(\text{ماء})_{éq}}{V}} \quad \text{إذن} \quad K' = \dfrac{\dfrac{1}{3}\times\dfrac{1}{3}}{\dfrac{2}{3}\times\dfrac{2}{3}} = \dfrac{1}{4} = \dfrac{1}{K}$$.

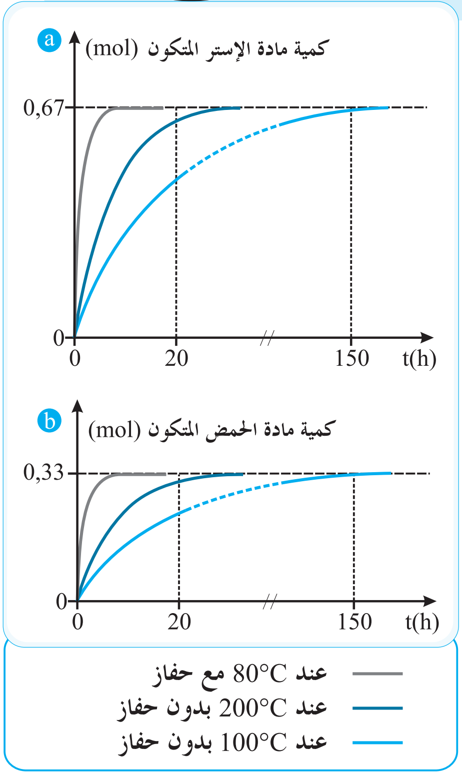
3.3. استنتاج:

الأسترة و الحلمأة تفاعلان بطيئان و محدودان .



4. التحكم في تفاعل الأسترة والحلمأة:

4.1. التحكم في سرعة التفاعل:



- إلى خليط متساوي المولات من حمض الإيثانويك و الإيثانول ، نضيف بعض القطرات من حمض الكبريتيك . تلعب أيونات الهيدروجين H^+ المضافة إلى الخليط البدئي دور حفاز . يبرز المبيان جانبه الزيادة المذهلة في سرعة التفاعل بعد إضافة الحفاز.
- يبلغ خليط متساوي المولات من حمض الإيثانويك و الإيثانول حالة التوازن خلال 150h عند 100°C و خلال 24h عند 200°C . يزيد ارتفاع درجة الحرارة كثيرا في سرعة التفاعل ، لكن درجة الحرارة لا تؤثر على الحالة النهائية فنسبة التقدم عند التوازن لا تتغير بتغير درجة الحرارة .

نسجل نفس الملاحظات بالنسبة لخليط متساوي المولات لإيثانوات الإيثيل و الماء .

بالنسبة لتفاعلي الأسترة و الحلمأة ، فإن ثابتة التوازن لا تتعلق بدرجة الحرارة .

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

– لزيادة سرعة تفاعل الأسترة أو الحلمأة ، يمكن :

- استعمال حفاز
- الرفع من درجة الحرارة.

4.2. التحكم في الحالة النهائية:

نعتبر تفاعل الأسترة : ماء + إستر ⟵ كحول + حمض كربوكسيلي

تعبير خارج التفاعل Q_r هو : $Q_r = \frac{[\text{إستر}].[\text{ماء}]}{[\text{كحول}].[\text{حمض}]} = \frac{n(\text{إستر}).n(\text{ماء})}{n(\text{حمض}).n(\text{كحول})}$

تركيب الخليط البدئي (mol)						
	حمض	5	2	1	1	1
	كحول أولي	1	1	1	2	5
نسبة التقدم عند التوازن %		95	85	67	85	95

- 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 منحى استهلاك هاذين المتفاعلين أي في المنحى المباشر قصد بلوغ التوازن حيث $Q_{r,éq} = K$.
- 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 منحى تكون هاذين الناتجين أي في المنحى المباشر . و هكذا يستمر التفاعل حتى استنفاذ المتفاعلات .

يُمكِنُ الرفع من مردود تفاعل الأسترة أو الحلمأة :

- بزيادة كمية مادة أحد المتفاعلين بالنسبة للآخر .
- بإزالة أحد الناتجين خلال تكونه .