التطورات غير الرتيبة

مراقبة تطور جملة كيميائية

الكتاب الثاني

الوحدة 06

GUEZOURI Aek - lycée Maraval - Oran

الدرس 3

الأسترة وإماهة الأسـتر

في هذا الدرس

- 1 يجب أن أعرف تسمية الكحولات والحموض الكربوكسيلية والأسترات . (التسمية المنهجية)
 - 2 يجب أن أعرف كتابة معادلة الأسترة بواسطة الصيغ نصف المفصلة .
 - 3 يجب أن أعرف خصائص تفاعل الأسترة و الإماهة .
 - 4 يجب أن أعرف العوامل المؤثرة في تفاعل الأسترة إماهة .
 - 5 يجب أن أعرف كيفية استنتاج مردود الأسترة إعتمادا على المعايرة حمض أساس.

الدرس

1 - الكحــولات

 H H H H H

 H H H H H

 H H H H H

 H H H H H

 H H H H H

التسمية المنهجية للكحولات:

 $C_nH_{2n+1}-OH$ الصيغة العامة للكحولات الأحادية هي $C_nH_{2n+2}O$ ، وتُكتب على الشكل حولات الأحادية هي حيث $-C_nH_{2n+1}$.

الكربون الوظيفي هو الكربون الذي ترتبط به الزمرة الوظيفية OH -

نحصل شكليا (وليس كيميائيا) على كحول باستبدال ذرة – OH من الهيدروجين في ألكان (C_nH_{2n+2}) بالزمرة الوظيفية

$$H = \begin{array}{c} H \\ -C = OH \end{array}$$
 الميثان CH_4 الميثان CH_4 الميثان $H = C = C_2H_6$ الإيثان C_2H_6 الإيثان C_2H_6

طريقة التسمية

- نختار أطول سلسلة تشمل الكربون الوظيفي .
- نرقمها من الطرف الأقرب للكربون الوظيفي ، وكل الكربونات المرتبطة مع هذه السلسلة تُعتبر جذور ألكيلية .
- نذكر في اسم الكحول أسماء الجذور مسبوقة بأرقام الكربونات التي تحمل هذه الجذور متبوعة باسم السلسلة الرئيسية مع ذكر رقم الكربون الوظيفي متبوعا بالاحقة أول.

صورة خير من ألف كلمة:

$$C - \stackrel{2}{C} - \stackrel{1}{C} - OH$$
 $3 \stackrel{2}{C} \qquad 3 \stackrel{2}{C} - \stackrel{1}{C} - OH$
 $3 \stackrel{2}{C} \qquad C - \stackrel{1}{C} - OH$
 $3 \stackrel{2}{C} \qquad C - \stackrel{1}{C} \qquad$

أصناف الكحولات

الكحولات الأولية : هي الكحولات التي يكون فيها الكربون الوظيفي مربوطا مباشرة بذرة كربون واحدة .

الكحولات الثانوية: هي الكحولات التي يكون فيها الكربون الوظيفي مربوطا مباشرة بذرتين من الكربون.

الكحولات الثالثية: هي الكحولات التي يكون فيها الكربون الوظيفي مربوطا مباشرة بثلاث ذرات من الكربون.

2 - الحموض الكربوكسيلية

الصيغة العامة $C_n H_{2n} O_2$ وتُكتب على الشكل $C_n H_{2n'+1} - COOH$ ، حيث $C_n H_{2n} O_2$ هو جذر ألكيلي .

نحصل شكليا (وليس كيميائيا) على حمض باستبدال ذرة من الهيدروجين في ألكان (C_nH_{2n+2}) بالزمرة الوظيفية

طريقة التسمية

- نرقم أطول سلسلة فحمية تشمل الزمرة الوظيفية COOH ، بحيث نعطى دائما الرقم 1 للكربون الموجود في الزمرة الوظيفية .
- نذكر أسماء الجذور مع أرقام ذرات الكربون التي تحمل هذه الجذور ، متبوعة باسم السلسلة الرئيسية في الحمض وفي آخرها اللاحقة ويك

صورة خير من ألف كلمة

3 - الأسترات

الأستر هو المركب العضوي الذي نحصل عليه عندما نفاعل حمضا كربوكسيليا مع كحول .

توجد الأسترات في الطبيعة في الورود والأزهار وبعض الفواكة ، وهي التي تكسبها الرائحة الزكية .

الصيغة العامة لطائفة الأسترات هي $C_nH_{2n}O_2$ ، وهي نفس الصيغة العامة للحموض الكربوكسيلية .

الحموض الكربوكسيلية والأسترات هي متماكبات وظيفية

الوظيفة الأسترية : R'-C-O-R'، حيث R و R' عبارة عن جذرين ألكيليين (يمكن أن يكون R' ذرة هيدروجين في حالة واحدة هي لما يكون الحمض المشارك في تكوين هذا الأستر هو الميثانويك) .

طريقة التسمية

 $R-COOH = RCOO^- + H^+$: نعلم أن الحمض الكربوكسيلي يتشرّد في الماء حسب المعادلة :

تسمّى الشاردة السالبة الناتجة عن الحمض شاردة الألكائوات

-H - COO : میثانوات

: CH₃ - COO

البروبانوات : $CH_3 - CH_2 - COO^-$

لما نسمي أستر نبدأ بتسمية الشاردة الحمضية متبوعة باسم السلسلة الرئيسية في الكحول مع ذكر الجذور في الحمض وفي الكحول .

صورة خير من ألف كلمة

ملاحظة: نرقم دائما سلسلتي الحمض والكحول في الأستر إبتداء من الوظيفة الأسترية.

خصائص تفاعل الأسترة:

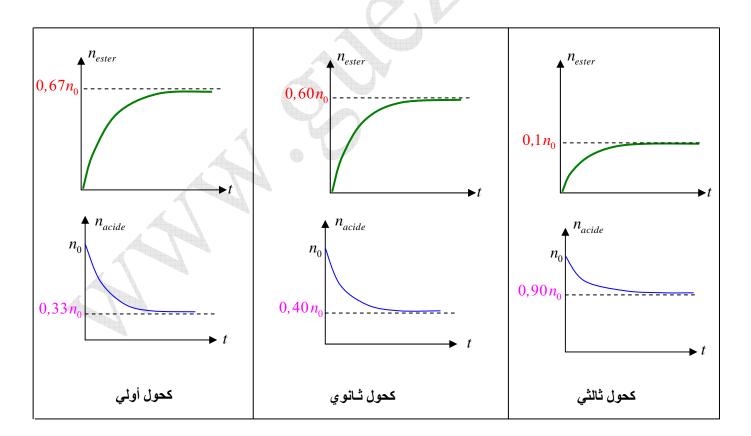
- تفاعل غير تام (محدود) ، لأن النواتج (الماء والأستر) تتفاعل في نفس الوقت وتؤدّي بالتفاعل لحالة توازن
 - $({
 m H_3O}^+$ عناعل بطيء جدا في البرودة (يمكن تنشيطه بالحرارة أو بشوارد الهيدرونيوم
- تفاعل لا حراري (نسبة التقدم النهائي لا تتأثر بدرجة الحرارة). هذه الخاصية تكمن في أن عدد أنواع الروابط في المتفاعلات يساوي عددها في النواتج.

متابعة تطور التفاعل

نشكل مزيجا متساوي المولات (n_0) من حمض كربوكسيلي وكحول .

$R - COOH + R' - OH = R - COO - R' + H_2O$			
n_0	n_0	0	0
$n_0 - x$	$n_0 - x$	x	x
$n_0 - x_f$	$n_0 - x_f$	x_f	x_f
$n_0 - x_m$	$n_0 - x_m$	\mathcal{X}_m	X_m

$$x_f = 0,67 \times n_0$$
 إذا كان الكحول أوليا يكون يكون $x_f = 0,60 \times n_0$ إذا كان الكحول ثانويا يكون يكون $x_f \in \left[0,05 \times n_0 \ ; \ 0,1 \times n_0 \right]$ يكون إذا كان الكحول ثالثيا



السلم غير محترم في هذه البيانات

نسبة التقدّم النهائي: هذه النسبة تمثّل كذلك مردود الأسترة.

في حالة مزيج غير متساوى المولات نقسم على كمية المادة الأصغر

من بين الكحول والحمض (أي المتفاعل المحد).

$$r = \frac{n_{ester}}{n_{0 \, acide}} \times 100 \qquad \tau = \frac{n_{ester}}{n_{0 \, acide}}$$

$$au = rac{0.67 n_0}{n_0} = 0.67$$
: بالنسبة لكحول أولي

$$au = \frac{0,60 n_0}{n_0} = 0,60$$
: بالنسبة لكحول ثـانوي

$$au\in \left[0.05 \; ; \; 0.10
ight]$$
 : بالنسبة لكحول ثالثي

نسبة التقدم النهائي 7 لا تتأثر بدرجة الحرارة

لكنها تتأثر بالمزيج الإبتدائي . القيم الموجودة على يمينك خاصة فقط بمزيج متساوى المولات ، أي كمية مادة الكحول تساوى كمية مادة الحمض.

كسر التفاعل

$$R - COOH + R' - OH = R - COO - R' + H_2O$$

$$Q_r = \frac{\left[R - COO - R'\right] \times \left[H_2O\right]}{\left[RCOOH\right] \times \left[R' - OH\right]} = \frac{n_{ester} \times n_{H_2O}}{n_{acide} \times n_{Al}}$$

$$Q_{rf} = \frac{\left[R - COO - R'\right]_f \times \left[H_2O\right]_f}{\left[RCOOH\right]_f \times \left[R' - OH\right]_f} = K$$

ملاحظة : تركيز الماء يظهر في عبارة ثابت التوازن لأن الماء في هذا التفاعل ليس حالا ، بل يمثل أحد الناتجين .

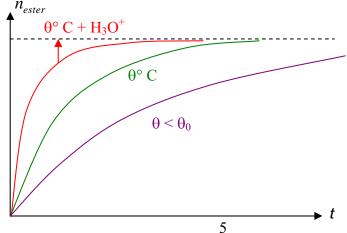
$$K = \frac{\left(0,67n_0^{}
ight)^2}{\left(0,33n_0^{}
ight)^2} = 4$$
: بالنسبة لكحول أولي

$$K = \frac{\left(0,60n_0\right)^2}{\left(0,40n_0\right)^2} = 2,25$$
: بالنسبة لكحول ثـانوي

ثابت التوازن K لا يتأثر بدرجة الحرارة ولا بالمزيج الإبتدائي ، سواء كان متساوى المولات أو غير متساوي المولات.

كيف نسر ع تفاعل الأسترة ؟

من أجل تسريع تفاعل الأسترة ، نتبع إحدى الطريقتين ، إما نرفع درجة حرارة المزيج أو نضيف بعض القطرات من حمض الكبريت أو الإثنين معا .



كيف نرفع (نحسن) مردود الأسترة ؟

نرفع مردود الأسترة بإحدى الطريقتين التاليتين:

- نستعمل مزيجا غير متساوي المولات (مثلا 1 mol من الكحول و mol 5 من الحمض) ، في هذه الحالة الكحول يتأستر تقريبا كله .
 - نسحب الماء أو الأستر خلال التفاعل ، لكي لا نسمح لتفاعل الإماهة بالحدوث .

تفاعل الإماهة : تفاعل الإماهة هو التفاعل العكسي للأسترة ، أي التفاعل بين الأستر والماء .

$$0 \\ || \\ R' - C - O - R + H_2O = R - O - H + R' - C - O - H$$

- تفاعل غير تام (محدود) ، لأن النواتج (الكحول والحمض) تتفاعل في نفس الوقت وتؤدّي بالتفاعل لحالة توازن.
 - (H_3O^+) عناعل بطيء جدا في البرودة (يمكن تنشيطه بالحرارة أو بشوارد الهيدرونيوم
- تفاعل لا حراري (نسبة التقدم النهائي لا تتأثر بدرجة الحرارة). هذه الخاصية تكمن في أن عدد أنواع الروابط في المتفاعلات يساوي عددها في النواتج.

متابعة تطور التفاعل:

نشكل مزيجا متساوي المولات (n_0) من أستر والماء .

$R - COO - R' + H_2O = R - COO H + R' - OH$				
n_0	n_0	0	0	
$n_0 - x$	$n_0 - x$	x	x	
$n_0 - x_f$	$n_0 - x_f$	x_f	x_f	
$n_0 - x_m$	$n_0 - x_m$	\mathcal{X}_{m}	\mathcal{X}_{m}	

$$x_f = 0.33 \times n_0$$
 إذا كان الكحول الناتج أوليا يكون $x_f = 0.40 \times n_0$ يكون يكون $x_f = 0.40 \times n_0$ إذا كان الكحول الناتج ثالثيا يكون $x_f \in \left[0.90 \times n_0 \ ; \ 0.95 \times n_0 \right]$ يكون يكون إذا كان الكحول الناتج ثالثيا

كسر التفاعل:

$$R - COO - R' + H_2O = R - COO H + R' - OH$$

$$K' = rac{\left(0,33n_0
ight)^2}{\left(0,67n_0
ight)^2} = 0,25$$
: عندما ينتج كحول أولي ينتج كحول ثانوي $K' = rac{\left(0,40n_0
ight)^2}{\left(0,60n_0
ight)^2} = 0,44$: عندما ينتج كحول ثانوي

$$Q_r = \frac{\left[R - COOH\right] \times \left[R' - OH\right]}{\left[R - COO - R'\right] \times \left[H_2O\right]} = \frac{n_{acide} \times n_{Al}}{n_{ester} \times n_{H_2O}}$$

$$Q_{rf} = \frac{\left[R - COOH\right]_f \times \left[R' - OH\right]_f}{\left[R - COO - R'\right]_f \times \left[H_2O\right]_f} = K'$$

$$r = \frac{n_{acide}}{n_{0ester}} \times 100$$

$$\tau = \frac{n_{acide}}{n_{0ester}}$$

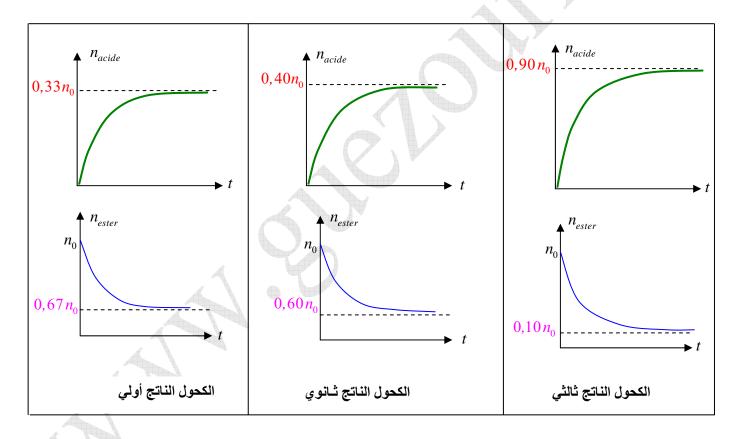
$$au = rac{0.33 n_0}{n_0} = 0.33$$
: عندما ينتج كحول أولي

$$au=rac{0,40n_0}{n_0}=0,40$$
 : بالنسبة لكحول ثـانوي

$$au\in igl[0.90\ ;\ 0.95igr]$$
 : بالنسبة لكحول ثالثي

نسبة التقدم النهائي 7 لا تتأثر بدرجة الحرارة لكنها تتأثر بالمزيج الابتدائي. القيم الموجودة على يمينك خاصة فقط بمزيج متساوي المولات، أي كمية مادة الأستر تساوي كمية مادة الماء.

البيانات الخاصة بمزيج متساوي المولات من الماء والأستر:



ملحق

استعمال كلور الأسيل:

كلور الأسيل عبارة عن مشتق حمضي ، نحصل عليه باستبدال OH - في الحمض بذرة من الكلور .

لكي نسمي كلور الأسيل نستبدل اللاحقة ويك في الحمض باللاحقة ويل

H O | || H-C-C-CI H

كلور الإيثانويل

کلور البروبانوپل

إذا أردنا أن نؤستر كحولا أسترة تامة نفاعله مع مشتق حمضي مثل كلور الإيثانويل مثلا عوَض حمض الإيثانويك ، في هذه الحالة يكون التفاعل سريعا ومردوده %100 .

تفاعل التصبّن:

هو تفاعل أستر مع محلول مائي لأساس قوي .

 (Na^+, OH^-) مثلا تفاعل إيثانوات الإيثيل مع هيدروكسيد الصوديوم

 $CH_3 - COO - C_2H_5 + (Na^+, OH^-) = (CH_3 - COO^-, Na^+) + C_2H_5 - OH$

ينتج كحول وملح إيثانوات الصوديوم .

يُبتعمل هذا التقاعل لصناعة الصابون ، وذلك باستعمال حموض ذهنية ، فيكون الناتج عبارة عن صابون .

تفاعل التصبن سريع وتام .