

المسألة 1: ناتج نترتة أحد مشتقات هيدروكسي البنزين واختزاله الكهربائي

عند نترتة أحد مشتقات البنزين الهيدروكسيلية، يتكوّن مركّب يحتوي على الأكسجين بنسبة 49.0 % كتلياً. ويتطلب الاختزال الكهربائي الكامل لكتلة مقدارها 0.458 g من المركّب شحنة مقدارها 4350 C، بكفاءة تبلغ 80 %.

المطلوب:

1.1 حدّد الصيغة الستوكيومترية والصيغة البنائية للمركّب إذا كان ناتج الاختزال الكهروكيميائي مشتقاً عطرياً هيدروكسلياً أمينياً.

$$F \text{ (شحنة فاراداي)} = 96\,500 \text{ C mol}^{-1}$$

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 1.1 الصيغة الستوكيومترية هي $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$. وناتج النترتة المتوقع هو 2,4,6-ثلاثي نيتروفينول (حمض البكريك)،
 $\text{O}=\text{N}(\text{O}^-)-\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ وصيغته البنائية هي
 $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ ، حيث تقع مجموعة الهيدروكسيل في الموضع 1 ومجموعات النيترو في المواضع 2 و4 و6.

الحل

1.1

لنفترض أن ناتج النترتة يحتوي على h من مجموعات الهيدروكسيل و n من مجموعات النيترو على حلقة بنزين. ومن ثمّ، فهو يحتوي على ست ذرات كربون، و $6 - n$ من ذرات الهيدروجين، و n من ذرات النيتروجين، و $h + 2n$ من ذرات الأكسجين. وباستخدام الكتل الذرية المقرّبة المعتادة، تكون كتلته المولية

$$M = [6(12) + (6 - n) + 14n + 16(h + 2n)] \text{ g mol}^{-1} = (78 + 16h + 45n) \text{ g mol}^{-1}.$$

يغيّر اختزال مجموعة نيترو إلى مجموعة أمينو حالة أكسدة النيتروجين من +3 إلى -3، ويتطلب ذلك ستة إلكترونات لكل مجموعة نيترو.

لا تسهم سوى 80 % من الشحنة المزوّدة في إحداث الاختزال المطلوب:

$$Q_{\text{effective}} = 0.80(4350 \text{ C}) = 3480 \text{ C}.$$

إذن، كمية مادة الإلكترونات المستخدمة هي

$$n(e^-) = \frac{3480 \text{ C}}{96\,500 \text{ C mol}^{-1}} = 0.0360622 \text{ mol}.$$

يتطلب كل مول من المركّب $6n$ مولاً من الإلكترونات، ولذلك

$$\frac{0.458 \text{ g}}{M}(6n) = 0.0360622 \text{ mol},$$

$$\boxed{\frac{M}{n} = 76.20 \text{ g mol}^{-1}}.$$

يوفر الكسر الكتلي للأكسجين علاقة ثانية:

$$0.490 = \frac{(16.0 \text{ g mol}^{-1})(h + 2n)}{M}.$$

وبالتالي،

$$\frac{h}{n} = \frac{0.490(76.2017)}{16.0} - 2 = 0.33368.$$

بدمج هذه النتيجة مع تعبير الكتلة المولية، مع التعبير عن الكتل عدديًا بوحدة g mol^{-1} ،

$$76.2017 = \frac{78}{n} + 16(0.33368) + 45,$$

نحصل على

$$n \simeq 3.016, \quad h \simeq 1.006.$$

ومن ثم، فإن العددين الصحيحين المطلوبين للمجموعات هما

$$\boxed{n = 3, \quad h = 1}.$$

المركب هو أحد مركبات ثلاثي نيتروفينول، وصيغته الجزيئية — وهي أيضًا صيغته الأولية — هي

$$\boxed{\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7}, \quad M = 229 \text{ g mol}^{-1}.$$

وتكون حسابات التحقق المقابلة كما يلي:

$$w_{\text{O}} = \frac{7(16)}{229} \times 100\% = 48.91\%,$$

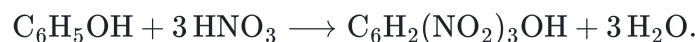
و

$$Q = \frac{(0.458/229) \text{ mol} \times 18 \times 96\,500 \text{ C mol}^{-1}}{0.80} = 4342.5 \text{ C},$$

وكلتا القيمتين قريبة من القيم المعطاة.

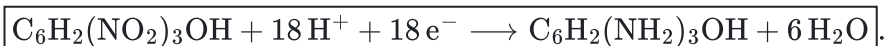
هيدروكسي البنزين المستخدم مادةً ابتدائيةً هو **الفينول**، Oc1ccccc1. وتوجّه مجموعة الهيدروكسيل فيه النترية إلى موضعي أورثو وموضع بارا. ولذلك، فإن إدخال ثلاث مجموعات نيترو يعطي الناتج المتوقع **2,4,6-ثلاثي نيتروفينول**، الذي جرى تحديده أعلاه. ولرسم بنيته، ضع مجموعة الهيدروكسيل عند ذرة الكربون 1 في حلقة بنزين، ومجموعات النيترو عند ذرات الكربون 2 و4 و6، وذرتي هيدروجين عند ذرتي الكربون 3 و5.

معادلة النترية الموزونة هي



الكاشف هنا هو **حمض النترك**، $\text{O} = [\text{N}^+] ([\text{O}^-])$ ، والناتج المصاحب هو الماء، O .

يعطي الاختزال الكهربائي الكامل **2,4,6-ثلاثي أمينوفينول**، Oc1c(N)cc(N)cc1N، وصيغته $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$. ونصف معادلة الاختزال الموزونة هو



أيونات الهيدروجين في نصف المعادلة هذا في الوسط الحمضي هي **بروتونات**، $[\text{H}^+]$.

المسألة 2: احتراق هيدروكربون غازي وعاء مغلق

يوجد مزيج من هيدروكربون غازي والأكسجين في وعاء حجمه 1 dm^3 عند درجة حرارة 406.5 K وضغط 101325 Pa . تبلغ كمية الأكسجين في المزيج ضعف الكمية اللازمة للتفاعل مع الهيدروكربون. بعد احتراق الهيدروكربون، يزداد الضغط في الوعاء (عند درجة الحرارة نفسها) بنسبة 5 %.

المطلوب:

2.1 ما الهيدروكربون الذي كان موجوداً في المزيج إذا كانت كتلة الماء المتكوّن من الاحتراق 0.162 g ؟

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

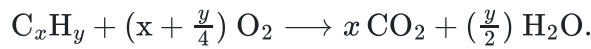
الإجابات

- 2.1 الصيغة الجزيئية هي C_3H_6 . يمكن أن يكون الهيدروكربون البروبين $\text{C}=\text{CC}$ أو البروبان الحلقي C_1CC_1 ؛ ولا تتيح المعطيات التمييز بين هذين المتماكين.

الحل

2.1

لنفرض أن الهيدروكربون هو C_xH_y ، وأن الموجود منه في البداية هو a مول. يستهلك احتراقه التام الأكسجين $\text{O}=\text{O}$ وينتج ثاني أكسيد الكربون $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ والماء O :



عند 406.5 K والضغط المذكورة، يبقى الماء المتكوّن في الحالة الغازية. وباعتبار الغازات مثالية، يتناسب الضغط طردياً مع كمية المادة الكلية للغازات عند ثبات درجة الحرارة والحجم.

كمية المادة الكلية الابتدائية هي

$$n_i = \frac{pV}{RT} = \frac{(101325 \text{ Pa})(1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3)}{(8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(406.5 \text{ K})} \approx 3.00 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

كمية مادة الماء المتكوّن هي

$$n_{\text{water}} = \frac{0.162 \text{ g}}{18.0 \text{ g mol}^{-1}} = 9.00 \times 10^{-3} \text{ mol} = \frac{ay}{2}.$$

بما أن كمية الأكسجين الابتدائية تساوي ضعف الكمية اللازمة للاحتراق، فإن

$$n_{\text{oxygen},i} = 2a \left(x + \frac{y}{4}\right).$$

إذن،

$$n_i = a + 2a \left(x + \frac{y}{4}\right) = a \left(1 + 2x + \frac{y}{2}\right).$$

بعد الاحتراق، يتبقى نصف الأكسجين الابتدائي. وبإضافة كمية هذا الأكسجين الفائض إلى كميتي ثاني أكسيد الكربون والماء، نحصل على

$$n_f = ax + \frac{ay}{2} + a \left(x + \frac{y}{4}\right) = a \left(2x + \frac{3y}{4}\right).$$

وبالتالي،

$$n_f - n_i = a \left(\frac{y}{4} - 1\right) = \frac{n_{\text{water}}}{2} - a.$$

من زيادة الضغط بنسبة 5% نحصل على

$$n_f - n_i = 0.05n_i \approx 1.50 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

وعليه، كانت كمية مادة الهيدروكربون الابتدائية

$$a = \frac{9.00 \times 10^{-3}}{2} - 1.50 \times 10^{-3} = 3.00 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

نستنتج العدد السفلي للهيدروجين في الصيغة من كمية الماء الناتجة:

$$y = \frac{2n_{\text{water}}}{a} = \frac{2(9.00 \times 10^{-3})}{3.00 \times 10^{-3}} = 6.$$

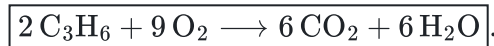
باستخدام كمية المادة الكلية الابتدائية،

$$1 + 2x + \frac{y}{2} = \frac{n_i}{a} \approx 10,$$

ومن ثم

$$1 + 2x + 3 = 10 \implies x = 3.$$

إذن الصيغة الجزيئية هي C_3H_6 ، ومعادلة احتراقه الموزونة هي



للتحقق، يحتوي المزيج الابتدائي على $1 + 9 = 10$ مول من الغاز لكل مول من الهيدروكربون. وبعد الاحتراق يحتوي على $10.5 = 3 + 3 + 4.5$ مول، مما يعطي زيادة في الضغط قدرها 5% تمامًا كما ورد في المعطيات.

لكل من البروبين $\text{C}=\text{CC}$ والبروبان الحلقي C1CC1 هذه الصيغة، وكلاهما يستوفي الشروط.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 3: تأين حمضي الأسيتيك والهيبيكلوروز في مزيج

مُزج حجمان متساويان (10 cm^3) من محلولين تركيز كل منهما 0.01 مولاري، أحدهما من CH_3COOH والآخر من HClO ، ثم حُفّف المزيج إلى حجم كلي قدره 100 cm^3 . ثابت تأين CH_3COOH يساوي 1.8×10^{-5} ، وثابت تأين HClO هو 3.7×10^{-8} .

المطلوب:

احسب:

3.1 درجة تأين كل من الحمضين في المحلول،

3.2 درجة تأين HClO لو لم يحتو المحلول المخفف على CH_3COOH ،

3.3 قيمة الأس الهيدروجيني للمحلول الذي يحتوي في الوقت نفسه على HClO و CH_3COOH .

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 3.1 في المزيج:

• حمض الأسيتيك، $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C}$: $\alpha = 0.125$ ، أي 12.5%.

• حمض الهيبيكلوروز، OCl : $\alpha = 2.94 \times 10^{-4}$ ، أي 0.0294%.

• **3.2** حمض الهيبيكلوروز وحده: $\alpha = 6.06 \times 10^{-3}$ ، أي 0.606%.

• **3.3** الأس الهيدروجيني للمزيج هو $\text{pH} = 3.90$.

الحل

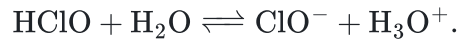
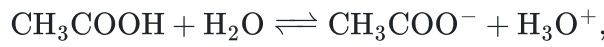
نستخدم التراكيز بدلاً من الفعاليات ونهمل التأين الذاتي للماء. وإلى جانب الحمضين المذكورين أعلاه، تشمل الأنواع الكيميائية المعنية الماء، O؛ وأيون الهيدرونيوم، $[\text{+OH3}]$ ؛ وأيون الأسيتات، $[\text{O-}][\text{CC(=O)}]$ ؛ وأيون الهيبيكلوريت، $[\text{-O}][\text{Cl}]$.

3.1 درجة تأين كل حمض في المزيج

ينتج عن التخفيف التركيز التحليلي نفسه لكل حمض:

$$C = (0.01 \text{ mol dm}^{-3}) \frac{10 \text{ cm}^3}{100 \text{ cm}^3} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

اتزاننا التأين هما



يشترك كلا الاتزانين في تركيز أيونات الهيدرونيوم نفسه،

$$h = [\text{H}_3\text{O}^+].$$

لتكن α_1 و α_2 درجتا تأين حمض الأسيتيك وحمض الهيبيكلوروز، على الترتيب. تراكيز الأنواع عند الاتزان هي

$$= C\alpha_1, \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = C(1 - \alpha_1),$$

$$[\text{ClO}^-] = C\alpha_2, \quad [\text{HClO}] = C(1 - \alpha_2).$$

وبناءً على ذلك،

$$K_1 = \frac{h\alpha_1}{1 - \alpha_1}, \quad K_2 = \frac{h\alpha_2}{1 - \alpha_2},$$

ومن ثم

$$\alpha_1 = \frac{K_1}{h + K_1}, \quad \alpha_2 = \frac{K_2}{h + K_2}.$$

هنا وفيما يلي، يُعبّر عن التراكيز الواردة في عبارات الاتزان بوحدة mol dm^{-3} .

يقتضي التعادل الكهربائي أن يكون

$$h = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{ClO}^-] = C(\alpha_1 + \alpha_2).$$

إن يحقق h المعادلة

$$h = C \left(\frac{K_1}{h + K_1} + \frac{K_2}{h + K_2} \right).$$

بالتعويض بالقيم $C = 1.0 \times 10^{-3}$ ، و $K_1 = 1.8 \times 10^{-5}$ ، و $K_2 = 3.7 \times 10^{-8}$ ، يكون الحل الموجب

$$h = 1.25623 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

وعليه،

$$\alpha_1 = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{1.25623 \times 10^{-4} + 1.8 \times 10^{-5}} = 0.125328 \approx \boxed{12.5\%},$$

$$\alpha_2 = \frac{3.7 \times 10^{-8}}{1.25623 \times 10^{-4} + 3.7 \times 10^{-8}} = 2.94446 \times 10^{-4} \approx \boxed{0.0294\%}.$$

يتأين حمض الأسيتيك بدرجة كبيرة بما يكفي لجعل أخذ تناقص تركيزه في الحساب، من خلال العامل $1 - \alpha_1$ ، يحسّن دقة الحساب تحسناً ملحوظاً.

3.2 درجة تأين حمض الهيبوكلوروز وحده

يبقى تركيزه التحليلي

$$C = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

في غياب حمض الأسيتيك، لنضع

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{ClO}^-].$$

عندئذٍ يكون $[\text{HClO}] = C - x$ ، مما يعطي

$$K_2 = \frac{x^2}{C - x}.$$

بإعادة الترتيب وأخذ الجذر الموجب،

$$x^2 + K_2x - K_2C = 0,$$

$$x = \frac{\sqrt{K_2^2 + 4K_2C} - K_2}{2} = 6.06429 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

ومن ثم

$$\alpha = \frac{x}{C} = 6.06429 \times 10^{-3} \approx \boxed{0.606\%}.$$

توضح زيادة التأين في هذه الحالة تأثير الأيون المشترك: فأيونات الهيدرونيوم التي يزود بها حمض الأسيتيك المحلول تثبط تأين حمض الهيبوكلوروز في المزيج.

3.3 الأس الهيدروجيني للمزيج

باستخدام تركيز أيونات الهيدرونيوم الذي حُسب في الجزء 3.1،

$$\text{pH} = -\log_{10} \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{1 \text{ mol dm}^{-3}} \right) = -\log_{10}(1.25623 \times 10^{-4}) = 3.90093.$$

إذن،

$$\boxed{\text{pH} = 3.90}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 4: الراسب والمتبقي الجاف من محلولين مجهولين

عند مزج محلولين لمادتين مجهولتين بنسبة ستوكيومترية، يتكوّن راسب كتلته 1.25 g يحتوي على ملح لفلز ثنائي التكافؤ M. وعند تسخين الراسب إلى 1100 °C، يتحلل إلى 0.70 g من أكسيد فلزي صلب MO وأكسيد آخر غازي. وبعد تبخير الرشاحة، يبقى متبقي جاف كتلته 2.0 g يعطي ناتجين عند تحلله حرارياً عند 215 °C: أكسيداً غازياً و 0.90 g من بخار الماء. ويبلغ الحجم الكلي للمزيج الغازي 1.68 dm³ (عند الظروف القياسية لدرجة الحرارة والضغط، STP).

المطلوب:

4.1 حدّد المركّبات المجهولة واكتب المعادلات الكيميائية للتفاعلات المذكورة أعلاه.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 4.1 المادتان المذابتان الأصليتان هما نترات الكالسيوم وكربونات الأمونيوم. والفلز هو الكالسيوم، والراسب هو كربونات الكالسيوم، والمتبقي الجاف هو نترات الأمونيوم.

الدور	المركب	الصيغة	SMILES
المادة المذابة الأصلية	نترات الكالسيوم	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	<chem>(O=[N+]([O-])O)[Ca+2].[O-]</chem>
المادة المذابة الأصلية	كربونات الأمونيوم	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	<chem>C(=O)[O-].[NH4+].[NH4+]</chem>
الراسب	كربونات الكالسيوم	CaCO_3	<chem>C(=O)[O-].[Ca+2]</chem>
ناتج التحلل الصلب	أكسيد الكالسيوم	CaO	<chem>[O-2].[Ca+2]</chem>
الغاز الناتج من الراسب	ثاني أكسيد الكربون	CO_2	<chem>O=C=O</chem>
المتبقي الجاف من الرشاحة	نترات الأمونيوم	NH_4NO_3	<chem>[O-](O=[N+]([O-])O)[NH4+]</chem>
الأكسيد الناتج من المتبقي الجاف	أكسيد النيتروز	N_2O	<chem>N#[N+].[O-]</chem>
ناتج التحلل الآخر	الماء	H_2O	<chem>O</chem>

تحدّد تمثيلات SMILES ذات الأجزاء المنفصلة الأيونات المكوّنة للأملاح؛ ولا تمثّل شبكاتها البلورية.

الحل

4.1

نستخدم الحجم المولي المتعارف عليه عند الظروف القياسية لدرجة الحرارة والضغط، وهو $22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ، والكتل المولية الذرية المقرّبة. ونحتفظ بأرقام إضافية في الحسابات الوسيطة للحد من أخطاء التقريب.

تحديد هوية المتبقي الجاف

بتفسير الحجم المعطى على أنه الحجم المكافئ عند الظروف القياسية لكلا الناتجين من المتبقي الجاف، نحصل على

$$n_{\text{الكلي}} = \frac{1.68 \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0.0750 \text{ mol.}$$

كمية مادة الماء المتكوّن هي

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0.90 \text{ g}}{18.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0500 \text{ mol.}$$

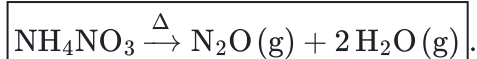
إذن، تكون كمية مادة الأكسيد الغازي وكتلته كما يلي:

$$\begin{aligned} n_{\text{الأكسيد}} &= 0.0750 - 0.0500 = 0.0250 \text{ mol,} \\ m_{\text{الأكسيد}} &= 2.0 - 0.90 = 1.1 \text{ g,} \end{aligned}$$

ومن ثم تكون كتلته المولية

$$M_{\text{الأكسيد}} = \frac{1.1 \text{ g}}{0.0250 \text{ mol}} = 44 \text{ g mol}^{-1}.$$

النسبة المولية للأكسيد إلى الماء هي 1 : 2. ويحدّد التحلل عند 215°C إلى أكسيد كتلته المولية 44 g mol^{-1} وماء بهذه النسبة هوية المادة بأنها نترات الأمونيوم، التي تعطي أكسيد النيتروز:



كتلتها المولية هي 80.0 g mol^{-1} ، لذا يحتوي المتبقي على

$$n(\text{NH}_4\text{NO}_3) = \frac{2.0 \text{ g}}{80.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0250 \text{ mol}.$$

وهذا يعطي 0.0500 mol ، أي 0.90 g ، من الماء، وحجمًا كليًا مكافئًا للغاز مقداره

$$(0.0250 + 0.0500) \times 22.4 = 1.68 \text{ dm}^3,$$

كما هو مطلوب.

تحديد هوية الفلز والراسب

النتائج القابل للذوبان هو نترات الأمونيوم. وبما أن النترات وأملاح الأمونيوم قابلة للذوبان، فإن المادتين المذابتين الأصليتين هما نترات الفلز ثنائي التكافؤ وملح أمونيوم للأنيون المكوّن للراسب.

يوفر كل مول من نترات الفلز مجموعتي نترات، ومن ثم ينتج مولين من نترات الأمونيوم. وعليه،

$$n(\text{MO}) = \frac{n(\text{NH}_4\text{NO}_3)}{2} = 0.0125 \text{ mol}.$$

الكتلة المولية لأكسيد الفلز هي

$$M(\text{MO}) = \frac{0.70 \text{ g}}{0.0125 \text{ mol}} = 56 \text{ g mol}^{-1}.$$

وبطرح مساهمة الأكسجين نحصل على

$$M(\text{M}) = 56 - 16 = 40 \text{ g mol}^{-1},$$

مما يحدّد هوية الفلز بأنه **الكالسيوم**.

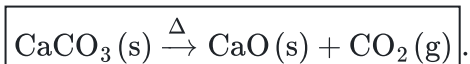
كتلة الراسب لكل مول من الكالسيوم هي

$$\frac{1.25 \text{ g}}{0.0125 \text{ mol}} = 100 \text{ g mol}^{-1}.$$

وهذا يطابق كربونات الكالسيوم:

$$M(\text{CaCO}_3) = 40 + 12 + 3(16) = 100 \text{ g mol}^{-1}.$$

عند 1100°C ، تتحلل وفقًا للمعادلة



الكتلتان المتوقعتان هما

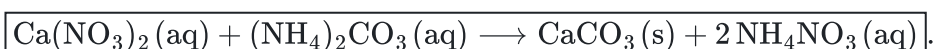
$$m(\text{CaO}) = 0.0125 \times 56 = 0.70 \text{ g},$$

$$m(\text{CO}_2) = 0.0125 \times 44 = 0.55 \text{ g}.$$

ومجموعهما هو 1.25 g ، مما يؤكّد تحديد هوية الراسب.

التفاعل الأصلي

إنّ، المركّبان المجهولان هما نترات الكالسيوم وكربونات الأمونيوم:



يزيل تبخير الرشاحة المذيب ويبقى نترات الأمونيوم الصلبة. وكتلة المتبقي المتوقعة هي

$$2(0.0125 \text{ mol})(80.0 \text{ g mol}^{-1}) = 2.0 \text{ g},$$

المسألة 5: أقصر مسارات اصطناع بنزوات الإيثيل وأحماض أمينوبنزويك

باستخدام معرفتك بخواص البنزين ومشتقاته، اكتب المعادلات الكيميائية للتفاعلات التي يُحضّر بها إستر الإيثيل لحمض البنزويك، وكذلك أحماض أورثو-ميثا-بارا-أمينوبنزويك، بأقصر مسار ممكن.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

باتخاذ البنزين مادة بدء مشتركة، تكون المسارات القصيرة التقليدية كما يلي:

- بنزوات الإيثيل، CCOC(=O)c1ccccc1 : البنزين $\rightarrow$ التولوين $\rightarrow$ حمض البنزويك $\rightarrow$ بنزوات الإيثيل. ثلاثة تفاعلات.
- حمض أورثو-أمينوبنزويك (حمض 2-أمينوبنزويك، حمض الأنترانيليك)، Nc1ccccc1C(=O)O : البنزين $\rightarrow$ التولوين $\rightarrow$ 2-نيتروتولوين $\rightarrow$ حمض 2-أمينوبنزويك $\rightarrow$ حمض 2-أمينوبنزويك. أربعة تفاعلات.
- حمض ميثا-أمينوبنزويك (حمض 3-أمينوبنزويك)، Nc1cccc(C(=O)O)c1 : البنزين $\rightarrow$ التولوين $\rightarrow$ حمض البنزويك $\rightarrow$ حمض 3-نيتروبنزويك $\rightarrow$ حمض 3-أمينوبنزويك. أربعة تفاعلات.
- حمض بارا-أمينوبنزويك (حمض 4-أمينوبنزويك)، Nc1ccc(C(=O)O)cc1 : البنزين $\rightarrow$ التولوين $\rightarrow$ 4-نيتروتولوين $\rightarrow$ حمض 4-أمينوبنزويك. أربعة تفاعلات.

لا يُحتسب الفصل الفيزيائي للمتماكبات تفاعلاً كيميائياً.

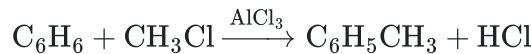
الحل

الاختيار الأساسي هو توقيت إجراء النترية. توجّه مجموعة الميثيل الاستبدال الإلكتروني أساساً إلى موضع الأورثو والبارا، بينما توجّه مجموعة الكربوكسيل أساساً إلى موضع الميثا. في كل مسار لاصطناع حمض أمينوبنزويك، اختزل مجموعة النيترو بعد أكسدة مجموعة الميثيل، كي لا تتعرض مجموعة الأمين للعامل المؤكسد القوي.

معادلات الأكسدة أدناه هي معادلات أيونية صافية موزونة، تستخدم ثنائي الكرومات الساخن في وسط مُحَمَّض.

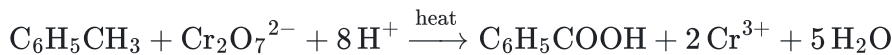
إستر الإيثيل لحمض البنزويك

حضّر أولاً التولوين، Cc1ccccc1 ، بميثلة البنزين، c1ccccc1 ، بتفاعل فريدل-كرافتس مع كلوروميثان، CCl_4 ، باستخدام كلوريد الألومنيوم اللامائي:

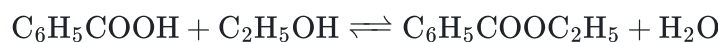


استخدم فائضاً من البنزين للحد من حدوث مثيلة إضافية.

أكسد السلسلة الجانبية الميثيلية للحصول على حمض البنزويك، O=C(O)c1ccccc1 :



أخيراً، أجر الأسترة بالإيثانول، CCO ، بالتسخين مع كمية حفزية من حمض الكبريتيك:

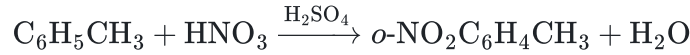


يؤدي استخدام فائض من الإيثانول أو إزالة الماء إلى إزاحة الاتزان نحو بنزوات الإيثيل.

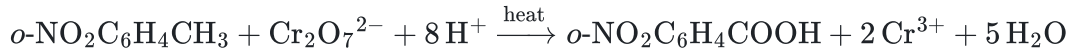
حمض أورثو-أمينوبنزويك

حضّر التولوين بالمثيلة المذكورة أعلاه، ثم أجرى نترته باستخدام حمض النتريك المركز وحمض الكبريتيك. تعطي النترتة أساساً متماكبي الأورثو والبارا، إلى جانب كمية صغيرة من متماكب الميتا. افصل متماكب الأورثو المطلوب، **2-نيتروتولوين**، O=C(O)c1ccccc1[N+](=O)[O-]، [O-].

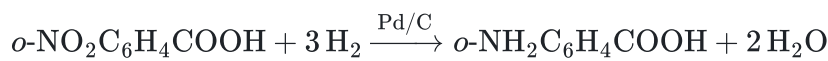
معادلة تكوّن ناتج الأورثو هي:



أكسد مجموعة الميثيل فيه للحصول على **حمض 2-نيتروبنزويك**، O=C(O)c1ccccc1[N+](=O)[O-]، [O-].



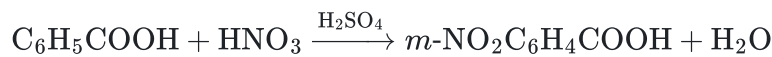
ثم أجرى هدرجة انتقائية لمجموعة النيترو، باستخدام الهيدروجين بوجود البلاتين المحمول على الكربون مثلاً:



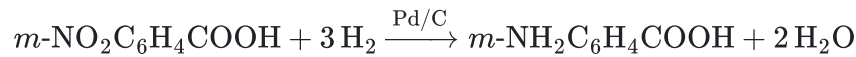
تحتفظ المستبدلات بمواضعها طوال عمليتي الأكسدة والاختزال، مما يعطي حمض 2-أمينوبنزويك.

حمض ميتا-أمينوبنزويك

حضّر حمض البنزويك بالتفاعلين الأولين من مسار تحضير بنزوات الإيثيل. أجرى نترته باستخدام حمض النتريك المركز وحمض الكبريتيك، مع التسخين لأن مجموعة الكربوكسيل تقلل نشاط الحلقة:



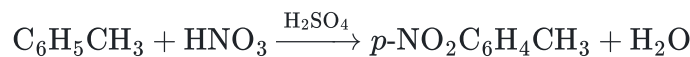
توجّه مجموعة الكربوكسيل الاستبدال إلى موضع الميتا، لذا يكون الناتج الرئيسي هو **حمض 3-نيتروبنزويك**، O=C(O)c1cccc([N+](=O)[O-])c1. اعزل هذا الناتج واختزل مجموعة النيترو فيه:



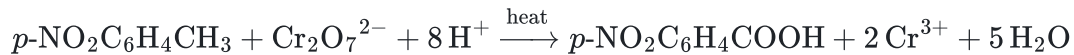
ينتج عن ذلك حمض 3-أمينوبنزويك.

حمض بارا-أمينوبنزويك

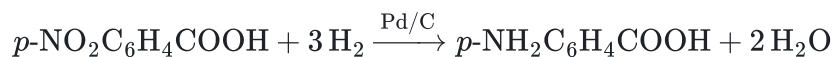
حضّر التولوين وأجرى نترته كما سبق، مع عزل جزء البارا، **4-نيتروتولوين**، O=C(O)c1ccc([N+](=O)[O-])cc1.



أكسد مجموعة الميثيل للحصول على **حمض 4-نيتروبنزويك**، O=C(O)c1ccc([N+](=O)[O-])cc1.



أخيراً، اختزل مجموعة النيترو:



ينتج عن ذلك حمض 4-أمينوبنزويك دون إدخال مجموعة لحماية مجموعة الأمينو.

استكمالاً للعرض، تُمثّل الأنواع الجزيئية والأيونية الإضافية المستخدمة في هذه المعادلات برموز SMILES التالية:

النوع الكيميائي	SMILES
كلوريد الهيدروجين، HCl	C1
حمض النتريك، HNO ₃	O=[N+]([O-])O
حمض الكبريتيك، H ₂ SO ₄	OS(=O)(=O)O

النوع الكيميائي	SMILES
الماء، H_2O	O
الهيدروجين، H_2	[H][H]
أيون الهيدروجين، H^+	[+H]
أيون ثنائي الكرومات، $Cr_2O_7^{2-}$	O[Cr](=O)(=O)[O-](O=)(O=)[Cr](-O)
أيون الكروم(III)، Cr^{3+}	[Cr+3]
كلوريد الألومنيوم، $AlCl_3$ ، تمثيل أحادي القسيمة	Cl[Al](Cl)Cl

لا تُظهر هذه التمثيلات الإلمام في المحلول المائي؛ كما لا يُظهر تمثيل كلوريد الألومنيوم احتمال تكوّن ثنائي القسيمة منه.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 6: إلمام مزيج من هيدروكربونين من السلسلة المتجانسة نفسها

كان مزيج غازي يحتوي على هيدروكربونين متتاليين في السلسلة المتجانسة نفسها ذا كثافة تساوي 14.4 ضعف كثافة الهيدروجين. أُخضع حجم قدره 16.8 dm^3 من هذا المزيج للإلمام، وحُصل على 350 g من المحلول عند امتصاص نواتج الإلمام في الماء. أُخذت عشرة غرامات من هذا المحلول وسُخّنت بوجود أكسيد الفضة(I)، الذي حُضّر من 70 cm^3 من محلول نترات الفضة(I) بتركيز 1 N. أُذيب ما لم يتفاعل من Ag_2O في محلول مائي للأمونيا، وفُصل الراسب المتبقي بالترشيح. حُمّض الراشح بحمض النتريك، وأدّت إضافة فائض من بروميد الصوديوم إليه إلى تكوّن 9.4 g من راسب.

عندما مُزج مزيج الهيدروكربونات التي بقيت دون تفاعل مع فائض من الهيدروجين مقداره 50 % ومُرّر فوق حفّاز من Pt مُسخّن، انخفض حجمه الناتج إلى 11.2 dm^3 . قيسّت أحجام الغازات في الظروف القياسية لدرجة الحرارة والضغط (STP).

المطلوب:

6.1 ما الهيدروكربونات التي كانت موجودة في المزيج الابتدائي؟

6.2 اكتب المعادلات الكيميائية للتفاعلات المذكورة أعلاه.

6.3 احسب تركيب المزيج الابتدائي بالنسبة المئوية الحجمية.

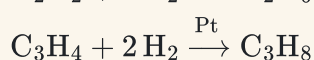
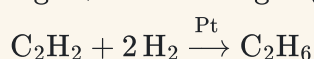
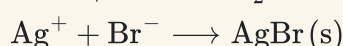
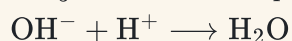
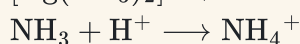
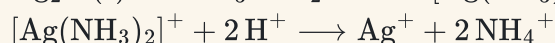
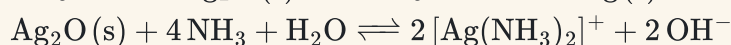
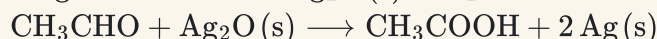
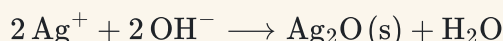
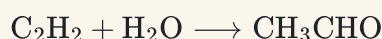
6.4 ما النسبة المئوية التي خضعت للإلمام من كل هيدروكربون؟

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 6.1 الإيثانين (الأسيتيلين)، C_2H_2 ، $C\#C$ ، والبروبانين (ميثيل الأسيتيلين)، C_3H_4 ، $CC\#C$.

• 6.2 ترد المعادلات الموزونة أدناه؛ وقد كُتبت التفاعلات التحليلية بالصيغة الأيونية الصافية.



• 6.3 احتوى المزيج الابتدائي على 80.0% من الإيثانين و20.0% من البروبانين حجماً.

• 6.4 خضع للإمهاء 58.3% من الإيثانين و100% من البروبانين.

الحل

نستخدم الكتل الذرية التقليدية المقرّبة الملائمة لهذه المعطيات:

$$A_r(\text{H}) = 1, \quad A_r(\text{C}) = 12, \quad A_r(\text{Ag}) = 108, \quad A_r(\text{Br}) = 80,$$

والحجم المولي للغاز في الظروف القياسية لدرجة الحرارة والضغط

$$V_m = 22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

6.1 تحديد الهيدروكربونات

تعطي الكثافة النسبية بالنسبة إلى الهيدروجين، $[\text{H}][\text{H}]$ ، متوسط الكتلة المولية للمزيج:

$$\overline{M} = 14.4 M(\text{H}_2) = 14.4(2.00) = 28.8 \text{ g mol}^{-1}.$$

تثبت تجربة الفضة أن أحد نواتج الإمهاء يختزل الفضة (I). كان هناك في البداية 0.070 mol من الفضة (I)، في حين أن راسب بروميد الفضة النهائي لا يمثل سوى

$$\frac{9.4 \text{ g}}{188 \text{ g mol}^{-1}} = 0.050 \text{ mol}.$$

ويمثل الفرق الفضة التي اختزلت إلى الفلز.

تنتج الإمهاء المعتادة للألكينات كحولات، لا تُجري تفاعل أكسدة الألهيد هذا. وفي الإمهاء المعتادة للألكينات، ينتج الإيثانين الإيثانال (الأسيتالدهيد)، $\text{CC}=\text{O}$ ، وهو ألهيد؛ أما الألكينات الأعلى فتنتج كيتونات. لذا لا بد من وجود الإيثانين.

العضو المجاور له في السلسلة المتجانسة نفسها هو البروبانين. وتحيط كتلتاهما الموليتان،

$$M(\text{C}_2\text{H}_2) = 26.0 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{C}_3\text{H}_4) = 40.0 \text{ g mol}^{-1},$$

بالتوسط المرصود البالغ 28.8 g mol^{-1} ، كما هو مطلوب.

6.2 شرح التفاعلات

ترد المعادلات الموزونة في الإجابات 6.2.

تعطي إمهاء الإيثانين الإيثانال، بينما تعطي إمهاء البروبانين البروبانون (الأسيتون)، $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$. وفي الإمهاء المعتادة للألكينات المحفزة بالحمض، تتبع إضافة الماء عملية تصاوغ توتومري بين الإينول ومركب الكربونيل.

يتأكسد الإيثانال إلى حمض الإيثانويك (حمض الأسيتيك)، $CC(=O)O$. ويختزل كل مول من الإيثانال مولاً واحداً من أكسيد الفضة(I)، منتجاً مولين من الفضة الفلزية. ولا يخضع البروبانول لتفاعل أكسدة الألدهيد هذا.

يمكن تحضير أكسيد الفضة(I) بإضافة الهيدروكسيد إلى محلول نترات الفضة(I). وبعد الأكسدة، تُذيب الأمونيا الأكسيد المتبقي بتكوين أيون ثنائي أمين الفضة(I) القابل للذوبان، $[NH_3]^- + [Ag]^+ \rightarrow [NH_3]$. ويكون التناقص حول الفضة في هذا الأيون خطياً؛ ويحدّد تمثيل SMILES الروابط التناسقية، لكنه لا يثبت هذا الشكل الهندسي. وتبقى الفضة الفلزية على هيئة الراسب الذي يُفصل بالترشيح.

تؤدي إضافة حمض النتريك، $O([O-])[N+]=O$ ، للتحميص إلى بروتنة الأمونيا وتفكيك معقد الفضة-الأمونيا. ثم تؤدي إضافة بروميد الصوديوم، $[Na]^+ \cdot [Br]^-$ ، إلى ترسيب الفضة(I) المتبقية على هيئة بروميد الفضة.

الأنواع الجزيئية والأيونية الأخرى في المعادلات التحليلية هي:

النوع الكيميائي	SMILES
الماء	O
الأمونيا	N
أيون الفضة(I)	[+Ag]
أيون الهيدروكسيد	[OH-]
أيون الهيدروجين، المستخدم اختصاراً في وصف الأحماض والقواعد في المحاليل المائية	[H+]
أيون الأمونيوم	[NH4+]
أيون البروميد	[Br-]
أكسيد الفضة(I)، وحدة الصيغة الأيونية	[+Ag] · [O-2] · [+Ag]
بروميد الفضة، وحدة الصيغة الأيونية	[Br-] · [+Ag]

لا تمثل صيغ SMILES لوحدات الصيغة في المواد الصلبة شبكاتها البلورية.

تعطي الهدرجة الكاملة فوق البلاتين المُسخّن الإيثان، CC ، من الإيثانين، والبروبان، CCC ، من البروبانين. ويتطلّب كل ألكاين مولين من الهيدروجين لكل مول منه. وسيبيّن الحساب في 6.4 أن الإيثانين وحده هو ما يبقى فعلياً لهذه المرحلة.

6.3 تركيب المزيج الابتدائي

ليكن x الكسر المولي للإيثانين. بالنسبة إلى الغازات المقاسة في الظروف نفسها، يساوي الكسر المولي الكسر الحجمي. لذلك،

$$26.0x + 40.0(1 - x) = 28.8,$$

ومن ثم

$$x = \frac{40.0 - 28.8}{40.0 - 26.0} = 0.800.$$

إنّ التركيب الحجمي هو

بروبانين 20.0%	إيثانين 80.0%
----------------	---------------

كانت كمية المادة الكلية الابتدائية

$$n_0 = \frac{16.8 \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0.750 \text{ mol}.$$

وعليه،

$$n_0(C_2H_2) = 0.800(0.750) = 0.600 \text{ mol},$$

$$n_0(C_3H_4) = 0.200(0.750) = 0.150 \text{ mol}.$$

6.4 النسبة المئوية التي خضعت للإمالة من كل هيدروكربون

بالنسبة إلى نترات الفضة (I)، $[+Ag] \cdot [-O] \cdot [+N] \cdot (O=) [-O]$ ، يوفر مول واحد مكافئاً واحداً من الفضة (I)، لذا يحتوي المحلول ذو التركيز 1 N على 1 mol dm^{-3} من الفضة (I). ومن ثم كانت كمية الفضة الابتدائية في تجربة العينة المأخوذة

$$n_{\text{Ag,initial}} = (0.070 \text{ dm}^3)(1 \text{ mol dm}^{-3}) = 0.070 \text{ mol}.$$

استُعيدت الفضة غير المختزلة على هيئة بروميد الفضة:

$$n_{\text{Ag,unreduced}} = \frac{9.4 \text{ g}}{188 \text{ g mol}^{-1}} = 0.050 \text{ mol}.$$

وبالتالي،

$$n_{\text{Ag,reduced}} = 0.070 - 0.050 = 0.020 \text{ mol}.$$

لأن مولاً واحداً من الإيثانال ينتج مولين من الفضة، فقد احتوت العينة المأخوذة البالغة 10 g على

$$n_{\text{إيثانال, العينة}} = \frac{0.020}{2} = 0.010 \text{ mol}.$$

وعليه، احتوى المحلول الكامل البالغ 350 g على

$$n_{\text{إيثانال, الكلي}} = 0.010 \left(\frac{350}{10} \right) = 0.350 \text{ mol}.$$

تنتج الإمالة مولاً واحداً من الإيثانال لكل مول من الإيثانين، مما يعطي

$$n_{\text{إيثانين, الماه}} = 0.350 \text{ mol}.$$

إذن كانت النسبة المئوية للإيثانين الذي خضع للإمالة

$$\boxed{\frac{0.350}{0.600} \times 100 = 58.3\%}.$$

وكانت كمية الإيثانين المتبقية

$$0.600 - 0.350 = 0.250 \text{ mol}.$$

لتحديد تحوّل البروبانين، ليكن u العدد الكلي لمولات الألكينات التي لم تخضع للإمالة. تتطلب الهدرجة الكاملة $2u$ مول من الهيدروجين. ومع فائض مقداره 50%، كانت الكمية المضافة

$$n_{\text{H}_2, \text{added}} = 1.50(2u) = 3u.$$

بعد الهدرجة، يحتوي الغاز على u مول من الألكانات و $3u - 2u = u$ مول من الهيدروجين الفائض. لذا تكون كمية مادته الكلية $2u$:

$$2u = \frac{11.2 \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0.500 \text{ mol},$$

مما يعطي

$$u = 0.250 \text{ mol}.$$

وهذا يساوي كمية الإيثانين التي عُرف مسبقاً أنها متبقية. لذلك لم يتبق أي بروبانين:

$$n_{\text{بروبانين, غير الماه}} = 0.250 - 0.250 = 0.$$

خضعت كمية البروبانين الأصلية كلها، البالغة 0.150 mol، للإمالة:

$$\boxed{100\% = \text{البروبانين الذي خضع للإمالة}}.$$

للتحقّق من الحجم، يتكوّن الغاز النهائي من 0.250 mol من الإيثان و 0.250 mol من الهيدروجين، ويشغل حجماً قدره $5.60 + 5.60 = 11.2 \text{ dm}^3$ في الظروف القياسية لدرجة الحرارة والضغط.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي. حيثما يختلف هذا الحل عن الحل الرسمي، يحتوي الحل الرسمي على خطأ أو خطأ مطبعي.