

المسألة 1: تكليف مبرمج: 20 سؤالاً من نوع الاختيار من متعدد

عند تنفيذ هذا التكليف المبرمج، ضع دائرة حول الحروف التي ترى أنها تقابل الإجابات الصحيحة عن كل سؤال من الأسئلة العشرين.

1. أي عنصر يتأكسد في التفاعل بين الإيثيلين ومحلول مائي من برمنغنات البوتاسيوم؟

(A) الكربون، (B) الهيدروجين، (C) البوتاسيوم، (D) المنغنيز، (E) الأكسجين.

2. كم لترًا من CO_2 ينطلق تقريبًا عند تفاعل 18 g من هيدروجين كربونات البوتاسيوم مع 65 g من حمض الكبريتيك بتركيز 10 %؟

A) 1، B) 2، C) 3، D) 4، E) 5.

3. أي الهيدروكربونات الآتية يعطي أكبر كمية من الحرارة عند الاحتراق التام للتر واحد من الغاز:

(A) البروبان، (B) الميثان، (C) الأسيتيلين، (D) الإيثيلين، (E) جميعها تعطي الكمية نفسها.

4. كم متمكناً يمكن أن يكون لمركب صيغته $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ ؟

A) 1، B) 2، C) 3، D) 4، E) 5.

5. أي الهيدروكربونات الآتية هو أفضل وقود للمحركات؟

(A) السيكلوأوكتان، 2,2 (B-ثنائي ميثيل الهكسان، C) الأوكتان النظامي، 3 (D-إيثيل الهكسان، 2,2,4 (E-ثلاثي ميثيل البنزان.

6. مع أي المركبات الآتية يتفاعل محلول مائي للأكسيد الأعلى للعنصر ذي العدد الذري 33؟

(A) CO_2 ، (B) K_2SO_4 ، (C) HCl ، (D) NaOH ، (E) المغنيسيوم.

7. ما الحد الأدنى اللازم لتركيز 1 kg من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (بالنسبة المئوية الكتلية) لمعادلة 3.57 مول من حمض النتريك معادلة تامة؟

A) 5 %، B) 10 %، C) 15 %، D) 20 %، E) 25 %.

8. كم مركباً يمكن أن يوجد بالصيغة $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ ؟

A) 1، B) 2، C) 3، D) 4، E) 5.

9. في أي المركبات الآتية يكون محتوى النيتروجين (بالنسبة المئوية الكتلية) أعظمياً؟

(A) نترات البوتاسيوم، (B) نترات الباريوم، (C) نترات الألومنيوم، (D) نترات الليثيوم، (E) نترات الصوديوم.

10. إلى أي ذرة كربون (حدّد رقمها التسلسلي) يضاف الكلور أساساً عند تفاعل HCl مع حمض البنز-2-ينويك؟

A) 1، B) 2، C) 3، D) 4، E) 5.

11. كم مولاً من الماء يوجد لكل مول من نترات الكالسيوم في هيدرات بلورية إذا كان المحتوى المائي 30.5 % كتلياً؟

A) 1، B) 2، C) 3، D) 4، E) 5

12. أي هذه الأحماض العضوية هو الأقوى؟

(A) حمض البنزويك، (B) حمض 2-كلوروبنزويك، (C) حمض 4-ميثيل بنزويك، (D) حمض 2-أمينوبنزويك، (E) حمض 4-بروموبنزويك.

13. أي هذه الأحماض له أعلى درجة تفكك؟

(A) HClO ، (B) HClO_2 ، (C) HClO_3 ، (D) HClO_4 ، E جميعها لها درجة التفكك نفسها.

14. أي الأملاح الواردة أدناه لا يخضع للتحلل المائي؟

(A) بروميد البوتاسيوم، (B) كبريتات الألومنيوم، (C) كربونات الصوديوم، (D) نترات الحديد(III)، (E) كبريتات الباريوم.

15. كم لترًا من الهواء يلزم تقريباً للاحتراق التام للتر واحد من الأمونيا؟

A) 1، B) 2، C) 3، D) 4، E) 5

16. أي عنصر يتأكسد في التحلل الحراري لهيدروجين كربونات الصوديوم؟

(A) الصوديوم، (B) الهيدروجين، (C) الأكسجين، (D) الكربون، (E) لا شيء منها.

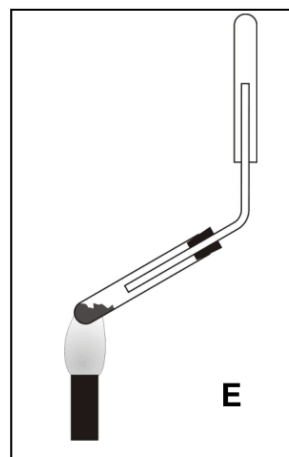
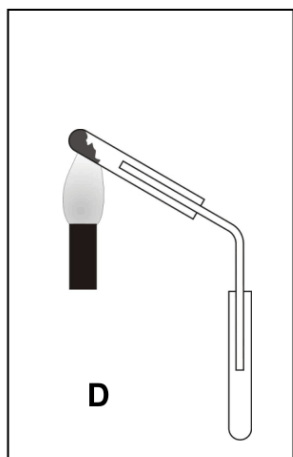
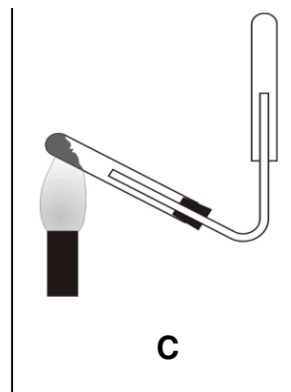
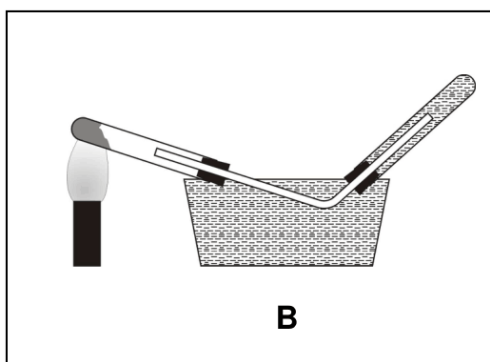
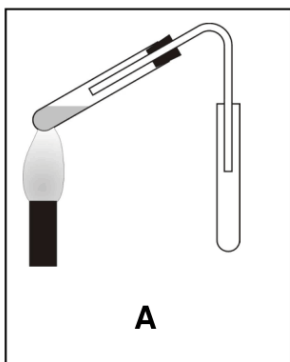
17. أي التغيرات الآتية لا يؤثر في الاتزان الكيميائي للتحلل الحراري لـ CaCO_3 ؟

(A) رفع درجة الحرارة، (B) خفض الضغط، (C) إضافة حفاز، (D) تغيير تركيز CO_2 ، (E) زيادة كمية المادة الابتدائية.

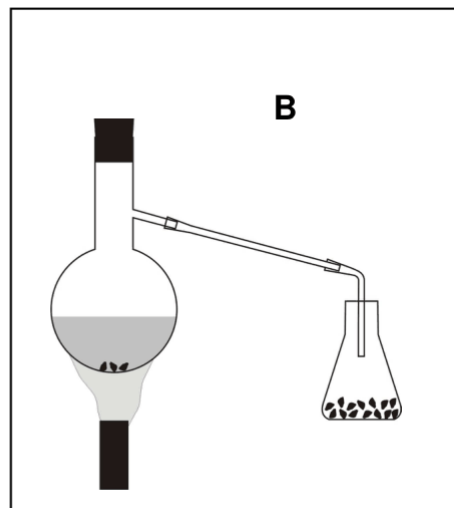
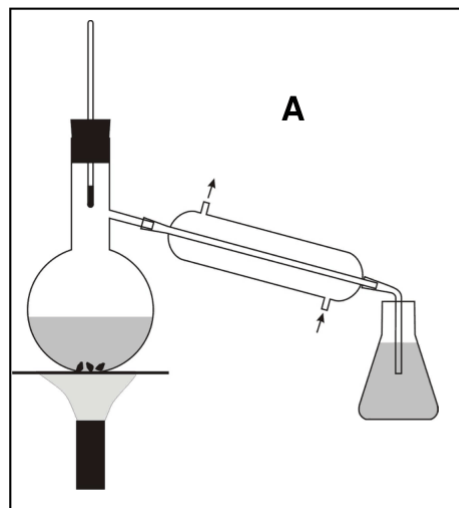
18. أي المواد الواردة أدناه يتكون عند المصعد المصنوع من Pt في التحليل الكهربائي لمحلول مائي من كلوريد الألومنيوم؟

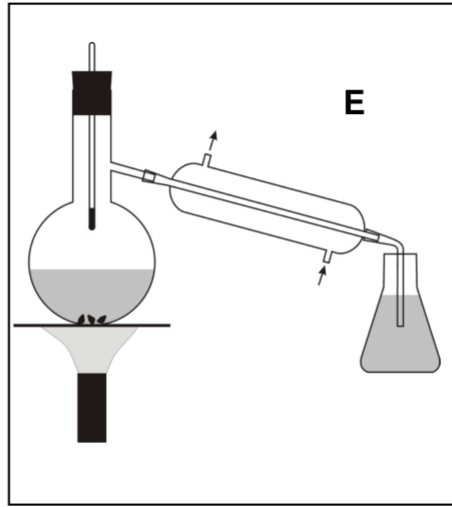
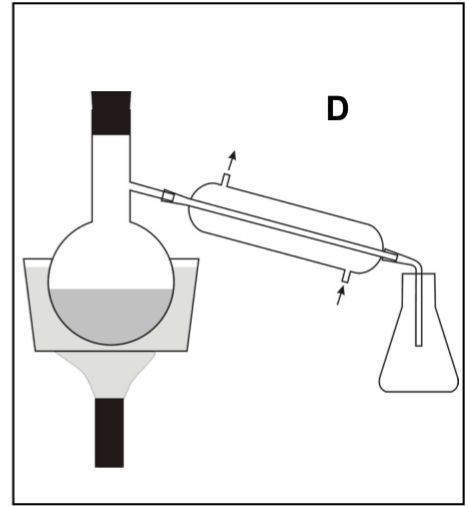
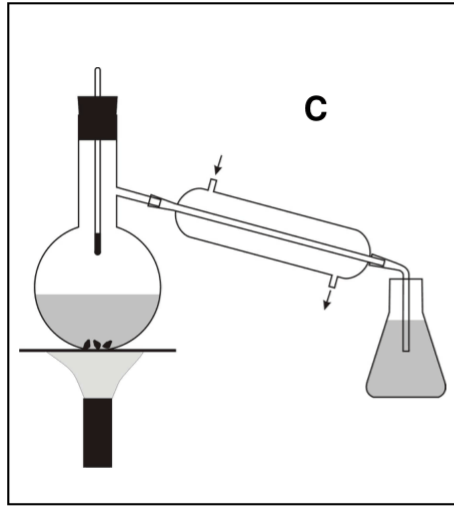
(A) الألومنيوم، (B) الأكسجين، (C) الهيدروجين، (D) هيدروكسيد الألومنيوم، (E) الكلور.

19. الجهاز المبين في الأشكال مخصص لتحضير الأمونيا في الظروف المختبرية. يحتوي أنبوب الاختبار الذي يجري تسخينه على مزيج من NH_4Cl و Ca(OH)_2 . أي الأشكال صحيح؟



20. أي الأجهزة المبينة في الأشكال هو الأنسب لتحضير البروموايثان من بروميد البوتاسيوم وحمض الكبريتيك المركز والإيثانول؟





نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

1. A — الكربون.
2. C — نحو 3 L من ثاني أكسيد الكربون، $O=C=O$.
3. A — البروبان، CCC .
4. 5. E — متماكبات، بما فيها المتماكبات الهندسية.
5. 2,4 — E — ثلاثي ميثيل البننتان، $CC(C)(C)CC(C)C$.
6. D و E — هيدروكسيد الصوديوم، $[Na]^+ \cdot [OH]^-$ ، والمغنيسيوم.
7. D — 20% كتلياً.
8. D — مركبات.
9. D — نترات الليثيوم، $[Li]^+ \cdot [O]^- \cdot [O]^- \cdot [O]^-$.
10. C — ذرة الكربون 3.
11. D — 4 — جزيئات من ماء التبلور: نترات الكالسيوم رباعية الهيدرات، $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ، $[Ca^{2+}] \cdot [O]^-$.
12. B — حمض 2-كلوروبنزويك، $O=C(O)c1ccccc1Cl$.
13. D — حمض البيركلوريك، $OCl(=O)(=O)=O$.

14. A و E — بروميد البوتاسيوم، $[+K] \cdot [-Br]$ ، وكبريتات الباريوم، $[Ba+2] \cdot [O-] [O-] \cdot S(=O)(=O)$.
15. D — نحو 4 L من الهواء.
16. E — لا شيء منها.
17. C و E — إضافة حفاز وزيادة كمية كربونات الكالسيوم الصلبة.
18. B و E — الأكسجين، $O=O$ ، والكلور، $ClCl$.
19. C.
20. A.

الحل

تكفي الكتل الذرية المقربة للاختبار بين الإجابات العددية. تُقارَن أحجام الغازات عند درجة الحرارة والضغط نفسيهما؛ ويُستخدم في السؤال 2 الحجم المولي القياسي المتعارف عليه 22.4 L mol^{-1} .

تصف تمثيلات SMILES للأملاح الأيونية أدناه التركيب الأيوني الصوري، لا البنى البلورية. ولا تحدد جزيئات الماء المفصولة بنقاط في الهيدرات كيفية تناسقها. الأنواع الجزيئية المتكررة هي الماء O ، وثاني أكسيد الكربون $O=C=O$ ، والهيدروجين $[H] [H]$ ، والأكسجين $O=O$ ، والنيروجين $N\#N$ ، والأمونيا N . أما البروتون وأيون الهيدرونيوم وأيون الهيدروكسيد فتمثيلاتهما هي $[+H]$ و $[+OH3]$ و $[-OH]$ ، على الترتيب.

1. أكسدة الإيثيلين — A

يتأكسد الإيثيلين، أو الإيثين، $C=C$ ، إلى الإيثان-1,2-ديول، $OCCO$ ، في التفاعل المعتاد مع محلول البرمنغنات المائي المخفف:



تمثيل SMILES الأيوني الصوري لبرمنغنات البوتاسيوم هو $[+K] \cdot [O-] [Mn] (O=) (O=) O$ ؛ وتمثيل هيدروكسيد البوتاسيوم هو $[+K] \cdot [-OH]$.

تتغير حالة أكسدة كل ذرة كربون من -2 في الإيثيلين إلى -1 في الديول. إذن يتأكسد الكربون. وتتغير حالة أكسدة المنغنيز من +7 إلى +4، لذا فإنه يُختزل.

2. ثاني أكسيد الكربون الناتج من هيدروجين الكربونات — C

تمثيل هيدروجين كربونات البوتاسيوم هو $[+K] \cdot [O-] (O=C) O$ ؛ وتمثيل حمض الكبريتيك هو $O=S(=O)(=O) O$. والتفاعل هو



التمثيل الأيوني لكبريتات البوتاسيوم هو $[+K] \cdot [O-] [O-] \cdot S(=O)(=O)$.

يحتوي المحلول على

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 65 \text{ g} \times 0.10 = 6.5 \text{ g}.$$

باستخدام $M(\text{KHCO}_3) = 100 \text{ g mol}^{-1}$ و $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ g mol}^{-1}$

$$n(\text{KHCO}_3) = \frac{18}{100} = 0.180 \text{ mol}, \quad n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{6.5}{98} = 0.0663 \text{ mol}.$$

يمكن للحمض أن يستهلك $2(0.0663) = 0.1327 \text{ mol}$ من هيدروجين الكربونات، لذا فالحمض هو المتفاعل المحدد. ومن ثم،

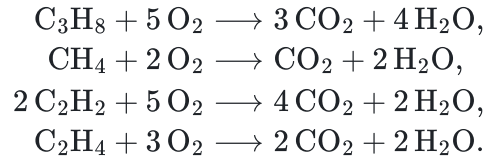
$$n(\text{CO}_2) = 0.1327 \text{ mol},$$

$$V(\text{CO}_2) = 0.1327 \times 22.4 = 2.97 \text{ L} \approx 3 \text{ L}.$$

3. أكبر كمية من الحرارة من أحجام غازية متساوية — A

عند تساوي درجة الحرارة والضغط، تحتوي الأحجام الغازية المتساوية على كميات متساوية بالمولات. لذا تكون المقارنة المناسبة للحرارة المنطلقة لكل مول، لا لكل غرام.

معادلات الاحتراق هي



البنى هي البروبان CCC، والميثان C، والأسيتيلين أو الإيثاين C#C، والإيثيلين C=C.

من بين هذه الهيدروكربونات تحديداً، للبروبان أكبر حرارة احتراق مولية. ويحتوي جزيئه على مقدار من الكربون والهيدروجين القابلين للأكسدة أكبر مما في أي من الجزيئات الأخرى المذكورة. وبالتالي، يعطي لتر واحد من البروبان أكبر كمية من الحرارة.

4. متماكبات $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ — E

باحتساب البروم كالهيدروجين، تكون درجة عدم الإشباع

$$\text{DBE} = \frac{2(3) + 2 - 5 - 1}{2} = 1.$$

إنه يحتوي الجزيء إما على رابطة مزدوجة واحدة أو على حلقة واحدة.

التماكب	SMILES
1-(E)-1-بروموبروب-1-ين	C/C=C/Br
1-(Z)-1-بروموبروب-1-ين	C/C=C\Br
2-بروموبروب-1-ين	C=C(Br)C
3-بروموبروب-1-ين، أو بروميد الأليل	C=CCBr
بروموسيكلوبروبان	BrC1CC1

في 1-بروموبروب-1-ين، ترتبط كل ذرة كربون في الرابطة المزدوجة بمستبدلين مختلفين. وتقع مجموعتا البروم والميثيل، ذواتا الأولوية الأعلى، على جهتين متقابلتين في الشكل E وعلى الجهة نفسها في الشكل Z، على الترتيب.

لذلك توجد أربعة متماكبات بنائية، ولكن خمسة متماكبات عند احتساب التماكب الهندسي.

5. أفضل وقود للمحركات — E

المعيار المقصود هو مقاومة الطرق في محرك الإشعال بالشرارة. ويحسن التفرع عمومًا خصائص الألكانات المضادة للطرق.

البنى المذكورة هي:

الهيدروكربون	SMILES
السيكلوأوكتان	C1CCCCCCC1
2,2-ثنائي ميثيل الهكسان	CC(C)(C)CCCC
الأوكتان النظامي	CCCCCCCC
3-إيثيل الهكسان	CCC(CC)CCC
2,2,4-ثلاثي ميثيل البنتان	CC(C)(C)CC(C)C

2,2,4-ثلاثي ميثيل البنتان، المعروف عادةً باسم الأيزوأوكتان، هو الوقود المرجعي الشديد التفرع الذي أُسند إليه رقم أوكتان مقداره 100. وهو الاختيار الأفضل المقصود.

6. تفاعلات الأكسدة الأعلى للعنصر 33 — D و E

العنصر 33 هو الزرنيخ. وأكسيده الأعلى هو أكسيد الزرنيخ(V)، As_2O_5 ، الذي يُكوّن حمض الزرنيخيك، $\text{O}(\text{O})(\text{O})[\text{As}] = \text{O}$ ، في الماء:



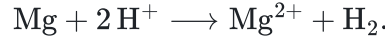
أكسيد الزرنيخ(V) مادة صلبة ذات بنية ممتدة؛ ولن يصف تمثيل SMILES لجزيء منفرد بنيته الصلبة.

يتفاعل المحلول الحمضي مع هيدروكسيد الصوديوم:

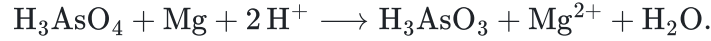


تمثيل أيون الزرنيخات هو $\text{O}=[\text{As}]([\text{O}-])([\text{O}-])([\text{O}-])$. تمثل المعادلة المعروضة التبادل التام؛ وقد تتكون أملاح حمضية عند استخدام كمية أقل من الهيدروكسيد.

يتفاعل المغنيسيوم أيضًا. فهو فلز نشط مختزل، ويمكن تمثيل اختزال الحمض بالمعادلة



تمثيل أيون المغنيسيوم هو $[\text{Mg}+2]$. ويمكن أيضًا اختزال الزرنيخ(V) نفسه؛ فعلى سبيل المثال، إحدى خطوات الاختزال الموزونة هي

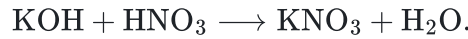


هنا يُمثل حمض الزرنيخوز، H_3AsO_3 ، بـ $\text{O}[\text{As}](\text{O})\text{O}$. ويعتمد استمرار اختزال الزرنيخ على الظروف؛ ولا يلزم تحديد ناتج اختزال نهائي وحيد لإثبات أن المغنيسيوم يتفاعل.

ثاني أكسيد الكربون وحمض الهيدروكلوريك، HCl ، مادتان حمضيتان، بينما لا توفر كبريتات البوتاسيوم قوة دافعة معتادة للتفاعل في هذه المقارنة. لذا يُختار **D و E**.

7. تركيز هيدروكسيد البوتاسيوم المطلوب — D

تمثيل حمض النتريك هو $\text{O}=[\text{N}+](\text{O}-)(\text{O}-)$. يحدث التبادل بنسبة واحد إلى واحد:



إن،

$$n(\text{KOH}) = 3.57 \text{ mol}.$$

باستخدام $M(\text{KOH}) = 56 \text{ g mol}^{-1}$ ،

$$m(\text{KOH}) = 3.57 \times 56 = 199.92 \text{ g} \approx 200 \text{ g}.$$

لكمية من المحلول مقدارها $1.00 \text{ kg} = 1000 \text{ g}$ ،

$$w(\text{KOH}) = \frac{199.92}{1000} \times 100\% \approx 20.0\%.$$

8. المركبات ذات الصيغة $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ — D

درجة عدم الإشباع تساوي صفرًا:

$$\text{DBE} = \frac{2(3) + 2 + 1 - 9}{2} = 0.$$

المركبات المتعادلة المعتادة هي أمينات مشبعة غير حلقية. ويعطي توزيع ثلاث ذرات كربون بين المستبدلات المرتبطة بالنيتروجين ما يأتي:

المركب	النوع	SMILES
بروبان-1-أمين	أمين أولي	CCCN
بروبان-2-أمين	أمين أولي	CC(N)C
N-ميثيل إيثان أمين	أمين ثانوي	CCNC
ثلاثي ميثيل أمين	أمين ثالثي	CN(C)C

إن توجد أربعة مركبات.

9. أكبر كسر كتلي للنيتروجين — D

لنترات صيغتها $\text{M}(\text{NO}_3)_z$ ،

$$w_{\text{N}} = \frac{14z}{A_{\text{M}} + 62z} \times 100\%.$$

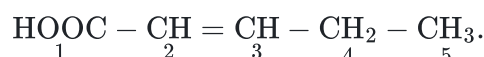
يعطي استخدام الكتل الذرية المقرّبة ما يأتي:

النيتروجين / % كتلية	الكتلة المولية / g mol^{-1}	SMILES	الملح
13.86	101	<chem>[O-](=O)[N+][O-].[K+]</chem>	نترات البوتاسيوم
10.73	261	<chem>[O-](=O)[N+][O-].[O-](=O)[N+][O-].[Ba+2]</chem>	نترات الباريوم
19.72	213	<chem>[O-](=O)[N+][O-].[O-](=O)[N+][O-].[Al+3]</chem> <chem>[O-](=O)[N+][O-]</chem>	نترات الألومنيوم
20.29	69	<chem>[O-](=O)[N+][O-].[Li+]</chem>	نترات الليثيوم
16.47	85	<chem>[O-](=O)[N+][O-].[Na+]</chem>	نترات الصوديوم

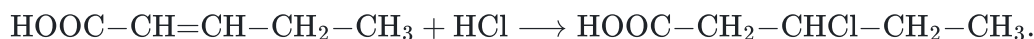
إذن يكون أكبر محتوى من النيتروجين في نترات الليثيوم.

10. إضافة كلوريد الهيدروجين إلى حمض البنت-2-ينويك — C

تمثيل SMILES لحمض البنت-2-ينويك هو CCC=CC(=O)O. يبدأ الترقيم من ذرة كربون الكربوكسيل:



تجعل مجموعة الكربوكسيل الساحة للإلكترونات ذرة الكربون β ، أي ذرة الكربون 3، موضعاً لإضافة الكلوريد. والتفاعل الإجمالي هو



إذن يرتبط الكلور أساساً بذرة الكربون 3، فينتج حمض 3-كلوروبنتانويك.

في ظروف غير كيرالية، يكون الناتج مزيجاً راسيمياً. ويُمثّل متماكباها المرأتان بـ CC[C@H](Cl)CC(=O)O و CC[C@@H](Cl)CC(=O)O. تحدد تمثيلات SMILES هذه التهيئة الفراغية، لكنها لا تصوّر إعادة توزيع الإلكترونات أثناء الإضافة.

11. هيدرات نترات الكالسيوم — D

نكتب الهيدرات على الصورة Ca(NO3)2 \cdot n H2O. الكتلة المولية لنترات الكالسيوم اللامائية هي

$$M(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 40 + 2(14 + 3 \times 16) = 164 \text{ g mol}^{-1}.$$

يعطي الكسر الكتلي للماء

$$\frac{18n}{164 + 18n} = 0.305.$$

إذن،

$$18n = 0.305(164 + 18n),$$

$$n = \frac{0.305 \times 164}{18(1 - 0.305)} = 3.998 \approx 4.$$

الهيدرات هي نترات الكالسيوم رباعية الهيدرات. وللتحقق،

$$\frac{4 \times 18}{164 + 4 \times 18} \times 100\% = 30.51\%,$$

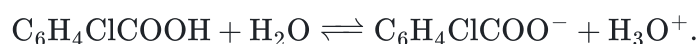
وهذا يتفق مع القيمة المعطاة 30.5%.

12. أقوى حمض عضوي — B

البنى التي تجري مقارنتها هي:

الحمض	SMILES
حمض البنزويك	<chem>O=C(O)c1ccccc1</chem>
حمض 2-كلوروبنزويك	<chem>O=C(O)c1ccccc1Cl</chem>
حمض 4-ميثيل بنزويك	<chem>O=C(O)c1ccc(C)cc1</chem>
حمض 2-أمينوبنزويك	<chem>O=C(O)c1ccccc1N</chem>
حمض 4-بروموبنزويك	<chem>O=C(O)c1ccc(Br)cc1</chem>

أقوى حمض مقصود هو **حمض 2-كلوروبنزويك**. يُحدث مستبدل الكلور القريب فيه سحباً قوياً للإلكترونات، إلى جانب التعزيز المميز لحموضة حمض البنزويك بفعل الاستبدال في الموضع أورثو. وهذا يرجح تكون الكربوكسيلات:



تمثيل القاعدة المرافقة، 2-كلوروبنزوات، هو O=C([O-])c1ccccc1Cl.

تمنح مجموعة الميثيل كثافة إلكترونية. كما تمنح مجموعة الأمينو غير المبرتة إلكترونات بالرنين، بينما يكون تأثير مستبدل البروم الأبعد في الموضع بارا في زيادة قوة الحمض أضعف من تأثير الكلور في الموضع أورثو.

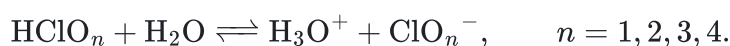
في حالة حمض 2-أمينوبنزويك، تؤدي اتزانات الأيون المزدوج دوراً أيضاً: فتمثيل أيونه المزدوج هو O=C([O-])c1ccccc1[NH3+]. ويجب عدم الخلط بين حموضة كاتيون الحمض الأميني المبرتن على نحو منفصل وبين تفكك الحمض المتعاقل الشحنة الكلية الذي تجري مقارنته هنا.

13. أعلى درجة تفكك — D

الأحماض هي:

الحمض	SMILES
حمض الهيبيكلوروز	<chem>OC1</chem>
حمض الكلوروز	<chem>OC1=O</chem>
حمض الكلوريك	<chem>OC1(=O)=O</chem>
حمض البيركلوريك	<chem>OC1(=O)(=O)=O</chem>

يمكن كتابة تفككها بصورة عامة كما يأتي



تؤدي زيادة عدد ذرات الأكسجين إلى زيادة سحب الإلكترونات وتثبيت الأنيون المرافق. وترتيب قوة الأحماض هو

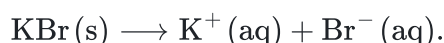


الأنيونات المرافقة هي الهيبيكلوريت Cl[O-]، والكلوريت Cl=O[O-]، والكلورات Cl(=O)=O[O-]، والبيركلورات Cl(=O)(=O)[O-]. وهذه تمثيلات لويس منفردة؛ ولا يصور SMILES عدم تمركز الإلكترونات بفعل الرنين.

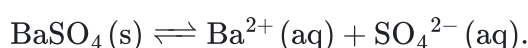
في المقارنة المقصودة، مع تساوي سائر الظروف، يكون **حمض البيركلوريك** الأكثر ميلاً إلى التفكك.

14. الأملاح التي لا تخضع للتحلل المائي — A و E

يتكون **بروميدي البوتاسيوم** من حمض قوي وقاعدة قوية. ويوفر ذوبانه أيونات البوتاسيوم [K+] وأيونات البروميدي [Br-]، ولا يخضع أي منهما لتحلل مائي ملحوظ:



تُعامل **كبريتات الباريوم** كذلك بوصفها ملحاً لقاعدة قوية وحمض قوي، دون تحلل مائي ملحوظ في هذا التصنيف. كما أن ذوبانيتها ضئيلة جداً:

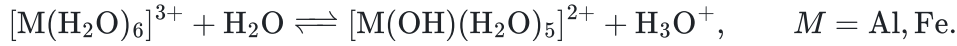


تمثيل أيون الباريوم هو $[Ba+2]$ ، وتمثيل الكبريتات هو $[O-][O-](=O)(=O)S$.

أما الأملاح الأخرى فتخضع للتحلل المائي:

- تزيد الأيونات المائية للألومنيوم(III) والحديد(III) حموضة الماء بالتحلل المائي.
- الكربونات أيون قاعدي يُنتج الهيدروكسيد.

لكل من الفلزين الثلاثي التكافؤ، تكون الخطوة الأولى للتحلل المائي

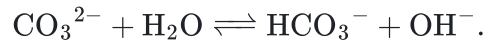


واستكمالاً للعرض، فإن تمثيلات SMILES التي تُظهر الروابط التناسقية لهذه الأنواع هي:

النوع الكيميائي	SMILES
سداسي أكوا ألومنيوم(III)	$O \rightarrow [Al+3](<-O)(<-O)(<-O)(<-O)<-O$
خماسي أكوا هيدروكسيدو ألومنيوم(III)	$O \rightarrow (O \rightarrow)(O \rightarrow)(O \rightarrow)(O \rightarrow)[Al+3]<-[-OH]$
سداسي أكوا حديد(III)	$O \rightarrow [Fe+3](<-O)(<-O)(<-O)(<-O)<-O$
خماسي أكوا هيدروكسيدو حديد(III)	$O \rightarrow (O \rightarrow)(O \rightarrow)(O \rightarrow)(O \rightarrow)[Fe+3]<-[-OH]$

تشغل ذرات الأكسجين المانحة الست بيئات تناسق ثمانية السطوح تقريباً؛ ولا يرمز SMILES هذا الترتيب الفراغي.

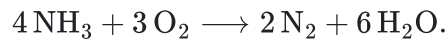
التحلل المائي للكربونات هو



تمثيل الكربونات هو $[O-][O-](=O)C$ ، وتمثيل هيدروجين الكربونات هو $[O-](=O)C$. إذن الاختياران الصحيحان هما **A** و **E**.

15. الهواء اللازم لحرق الأمونيا — D

ينتج عن الاحتراق المعتاد للأمونيا النيتروجين والماء:



عند درجة الحرارة والضغط نفسيهما،

$$V(O_2) = \frac{3}{4}V(NH_3).$$

إذن يتطلب 1 L من الأمونيا 0.75 L من الأكسجين. وباعتبار أن الهواء يحتوي على نحو 21% من الأكسجين حجماً،

$$V(\text{الهواء}) = \frac{0.75}{0.21} = 3.57 \text{ L}.$$

يعطي استخدام التقريب المدرسي البالغ 20% حجماً مقداره 3.75 L. وفي الحالتين، تكون الإجابة الأقرب هي 4 L.

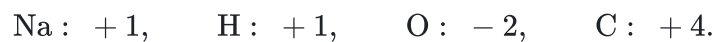
16. التحلل الحراري لهيدروجين كربونات الصوديوم — E

تمثيل هيدروجين كربونات الصوديوم هو $[O-][O-](=O)C.[+Na]$ ، وهي تتحلل وفقاً للمعادلة



تمثيل كربونات الصوديوم هو $[O-][O-](=O)C.[+Na].[+Na]$.

تبقى حالات الأكسدة كما يأتي:



لا تتغير أي حالة أكسدة، لذا لا يتأكسد أي عنصر.

17. اتزان تحلل كربونات الكالسيوم — C و E

الاتزان هو



التمثيلان الأيونيان للصوريان ل كربونات الكالسيوم وأكسيد الكالسيوم هما $[\text{Ca}+2] \cdot [\text{O}-2]$ ، $[\text{O}-]$ ، $[\text{O}-]$ ، $[\text{Ca}+2]$ و $\text{C}(=\text{O})$ ، على الترتيب.

عند وجود كلا الطورين الصلبين، تكون فعاليتاهما مساويتين للواحد، لذا

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ}.$$

وبالتالي:

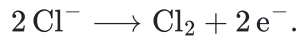
- **A:** ترجّح زيادة درجة الحرارة التحلل الماص للحرارة.
- **B:** يؤدي خفض الضغط بالتمدد إلى خفض الضغط الجزئي لثاني أكسيد الكربون ويرجّح التحلل.
- **C:** يغيّر الحفاز سرعات الوصول إلى الاتزان، لكنه لا يغيّر موضع الاتزان.
- **D:** يؤدي تغيير تركيز ثاني أكسيد الكربون إلى تغيير حاصل التفاعل.
- **E:** لا تؤدي إضافة مزيد من كربونات الكالسيوم الصلبة النقية إلى تغيير فعاليتها، ومن ثم لا تُزيح الاتزان، شريطة بقاء الطورين الصلبين موجودين.

التغيران اللذان لا يؤثران في موضع الاتزان هما **C** و **E**.

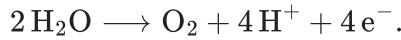
18. النواتج عند مصعد البلاتين — **B** و **E**

عند مصعد حامل من البلاتين، تكون أكسدة الكلوريد وأكسدة الماء عمليتين متنافستين في محلول كلوريد الألومنيوم المائي.

تُنتج أيونات الكلوريد، $[\text{Cl}-]$ ، الكلور:



تُنتج أكسدة الماء الأكسجين:

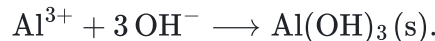


إذن يجب إدراج كل من الأكسجين والكلور: **B** و **E**. وتعتمد كميتا إنتاجهما النسبيتان على تركيز الكلوريد وجهد القطب وكثافة التيار وانتقال الكتلة؛ ولا تحدد المسألة النسبة بينهما.

تكوّن الهيدروجين عملية مهبطية، على سبيل المثال



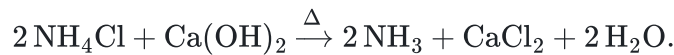
كما أن أي هيدروكسيد ألومنيوم يتكون بفعل الزيادة الموضعية في القلوية ينتمي إلى منطقة المهبط:



هيدروكسيد الألومنيوم مادة صلبة ذات بنية ممتدة، تُمثّل صورياً بـ $[\text{Al}+3] \cdot [\text{OH}-] \cdot [\text{OH}-] \cdot [\text{OH}-]$. ولا يُعد هو ولا الألومنيوم الفلزي ناتجاً مصعدياً هنا.

19. جهاز تحضير الأمونيا — **C**

تفاعل التحضير هو



تمثيلات الأملاح هي كلوريد الأمونيوم $[\text{NH}_4+] \cdot [\text{Cl}-]$ ، وهيدروكسيد الكالسيوم $[\text{Ca}+2] \cdot [\text{OH}-] \cdot [\text{OH}-]$ ، وكلوريد الكالسيوم $[\text{Ca}+2] \cdot [\text{Cl}-] \cdot [\text{Cl}-]$.

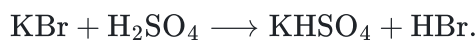
يجب أن يستوفي الجهاز الصحيح ثلاثة شروط:

1. الأمونيا أخف من الهواء، لذا تُجمع في وعاء استقبال مقلوب، مع إزاحة الهواء إلى أسفل.
2. الأمونيا شديدة الذوبان في الماء، لذا لا يناسبها الجمع فوق الماء.
3. ينبغي أن يميل أنبوب التوليد المسخن إلى أسفل نحو فوهته، حتى لا يعود الماء المتكثف إلى الطرف الشديد السخونة.

يستوفي الشكل C الشروط الثلاثة جميعاً. يحتوي الشكلا A و D على وعاء استقبال قائمين؛ ويستخدم B الجمع فوق الماء؛ أما E فيميل فيه أنبوب التوليد بحيث يمكن للمكثفات أن تعود إلى الطرف الساخن.

20. جهاز تحضير البروموايثان A —

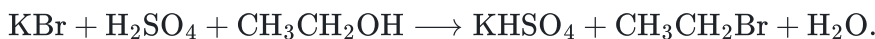
يُولد بروميد الهيدروجين من بروميد البوتاسيوم وحمض الكبريتيك:



ويتفاعل مع الإيثانول:



المعادلة الإجمالية هي



البنى ذات الصلة هي الإيثانول CCO، وبروميد الهيدروجين $\text{Br}[\text{H}]$ ، والبروموايثان CCB_r، وهيدروجين كبريتات البوتاسيوم $[\text{O}=\text{O}](\text{O}=\text{O})[\text{K}]$.

البروموايثان متطاير ويُقطر أثناء تكوينه. ويتميز الجهاز A بالترتيب الملائم:

- تقع بصيلة مقياس الحرارة قرب مدخل الذراع الجانبية، حيث تقيس درجة حرارة البخار الداخل إلى المكثف.
 - يدخل ماء التبريد عبر الوصلة السفلية من جهة وعاء الاستقبال ويخرج عبر الوصلة العلوية من جهة الدورق، مما يُبقي غلاف المكثف ممتلئاً.
 - يمتد أنبوب التوصيل إلى ما دون سطح السائل المستقر، مما يساعد على الاحتفاظ بالنواتج المتطاير.
- يفتقر B إلى مكثف مبرد بالماء. ويعكس C اتجاه تدفق ماء التبريد ويضع مقياس الحرارة في موضع منخفض أكثر من اللازم. ويضع E أيضاً مقياس الحرارة في موضع منخفض أكثر من اللازم. ويفتقر D إلى مقياس الحرارة وترتيب جمع السائل الموجودين في A.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.

المسألة 2: التحليل الوزني والمعايري لسبيكة Cd-Sn-Bi-Pb

تتكون سبيكة من الفلزات الآتية: الكاديوم والقصدير والبرصموت والرصاص. عولجت عينة من هذه السبيكة كتلتها 1.2860 g بمحلول حمض النتريك المركز. وفُصل المركب المنفرد للفلز A الذي تكوّن على هيئة راسب، وغُسل جيداً وجُفف وكُلّس. بلغت كتلة الراسب بعد التكلّيس حتى ثبات الكتلة 0.3265 g.

أُضيف محلول أمونيا مائي بكمية فائضة إلى المحلول الناتج بعد فصل الراسب. بقي مركب الفلز B في المحلول، بينما ترسبت جميع الفلزات الأخرى على هيئة مركبات شحيحة الذوبان. فُصل المحلول أولاً عن الراسب فصلاً كيمياً، ثم مرّر كبريتيد الهيدروجين في المحلول المفصول حتى الإشباع. فُصل الراسب الناتج المحتوي على الفلز B وغُسل وجُفف. بلغت كتلة الراسب 0.6613 g.

عولج الراسب المحتوي على مركبات الفلزين C و D بفائض من محلول NaOH. ثم فُصل المحلول والراسب فصلاً كيمياً. أُضيف محلول HNO_3 إلى المحلول القلوي حتى بلغ الأس الهيدروجيني pH قيمة 5 – 6، ثم أُضيف فائض من محلول K_2CrO_4 إلى المحلول الرائق الناتج. فُصل الراسب الأصفر وغُسل ونُقل كيمياً إلى كأس مخبري. وأخيراً أُضيف محلول مخفف من H_2SO_4 و KI بلوري. عُوّير اليود الناتج عن التفاعل بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم بوجود النشا دليلاً. تطلبت المعايرة 18.46 cm³ من محلول $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ذي العيارية 0.1512.

حوّل الفلز الأخير الموجود في الراسب على هيئة مركب شحيح الذوبان إلى فوسفات أقل ذوباناً، ووُجد أن كتلتها 0.4675 g.

2.1 اكتب جميع معادلات التفاعلات الكيميائية التي يستند إليها التحليل الكمي لعينة السبيكة. سمّ الفلزات A و B و C و D. احسب النسبة المئوية الكتلية للفلزات في السبيكة.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 2.1. باعتبار **C** الفلز الذي يذوب بفعل فائض هيدروكسيد الصوديوم، و **D** الفلز الذي يبقى في الراسب المتبقي:

الرمز	الفلز	النتائج التحليلية	الكتلة في العينة	النسبة المئوية الكتلية
A	القصدير	SnO_2 ، يُوزن بعد الإحراق	0.2572 g	20.00%
B	الكاديوم	CdS ، يُوزن	0.5145 g	40.01%
C	الرصاص	PbCrO_4 ، يُقدَّر بالمعايرة اليودومترية	0.1928 g	14.99%
D	البزموت	BiPO_4 ، يُوزن	0.3214 g	24.99%

العلاقة اليودومترية هي

$$n(\text{Pb}) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{3}.$$

ترد معادلات التفاعلات التحليلية الموزونة أدناه.

الحل

2.1. تعيين الهوية والتفاعلات والتركيب

كتلة العينة هي $m_0 = 1.2860 \text{ g}$. ولأن الكتل الذرية غير معطاة، نستخدم القيم المتعارف عليها

$$A_r(\text{Sn}) = 118.71, \quad A_r(\text{Cd}) = 112.41, \quad A_r(\text{Pb}) = 207.2, \quad A_r(\text{Bi}) = 208.98, \\ A_r(\text{O}) = 16.00, \quad A_r(\text{S}) = 32.06, \quad A_r(\text{P}) = 30.97.$$

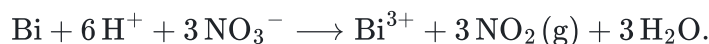
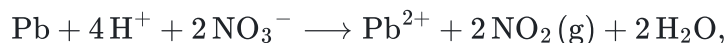
تُكتب المعادلات بالصورة الأيونية الصافية حيثما كان ذلك مناسباً.

تعيين هوية **A**: القصدير

يؤكسد حمض النتريك المركز القصدير إلى أكسيد القصدير(IV) المميّه غير الذائب، الذي يُسمّى اصطلاحاً حمض الميتاقصديريك ويُمثّل بالصيغة الاسمية H_2SnO_3 :



تنتقل الفلزات الأخرى إلى المحلول على هيئة أملاح نترات:



يحوّل الإحراق راسب القصدير المميّه إلى أكسيد القصدير(IV):



إن **A** هو القصدير، والصيغة الوزنية ذات الكتلة 0.3265 g هي SnO_2 . يحتوي كل مول منها على مول واحد من القصدير:

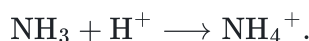
$$m(\text{Sn}) = 0.3265 \text{ g} \times \frac{118.71}{150.71} = 0.2571748 \text{ g}.$$

وعليه،

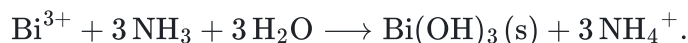
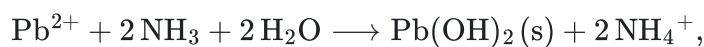
$$w(\text{Sn}) = \frac{0.2571748}{1.2860} \times 100\% = 20.00\%.$$

تعيين هوية B: الكاديوم

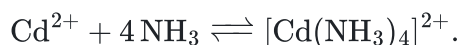
تعايد الأمونيا المضافة أولاً الحمض المتبقي:



يترسب الرصاص والبرموت على هيئة هيدروكسيدات:



يبقى الكاديوم في فائض الأمونيا على هيئة معقد رباعي أمين الكاديوم(II) الذائب:



يؤدي تمرير كبريتيد الهيدروجين في المحلول الأمونياكي المفصول إلى ترسيب كبريتيد الكاديوم. وبإدراج استقبالي الأمونيا للبروتونات، تكون المعادلة الإجمالية



إن B هو الكاديوم، ويوزن على هيئة CdS:

$$m(\text{Cd}) = 0.6613 \text{ g} \times \frac{112.41}{112.41 + 32.06} = 0.5145479 \text{ g}.$$

ومن ثم،

$$w(\text{Cd}) = \frac{0.5145479}{1.2860} \times 100\% = 40.01\%.$$

فصل الرصاص والبرموت

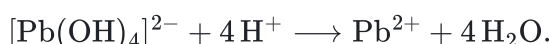
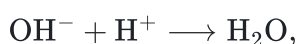
هيدروكسيد الرصاص(II) أمفوتيري، ويذوب في فائض الهيدروكسيد. ومن التمثيلات المتعارف عليها للمعقد الهيدروكسيدي



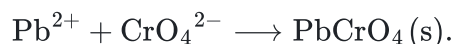
يبقى هيدروكسيد البرموت(III) في الراسب تحت هذه الظروف. ولذلك، فإن إسناد الجزء الذائب إلى C والراسب المتبقي إلى D يعطي

$$C = \text{Pb}, \quad D = \text{Bi}.$$

يعادل حمض النتريك فائض الهيدروكسيد ويفكك معقد الرصاص الهيدروكسيدي:

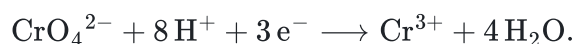


تؤدي إضافة كرومات البوتاسيوم بعد ذلك إلى ترسيب كرومات الرصاص(II) الصفراء:

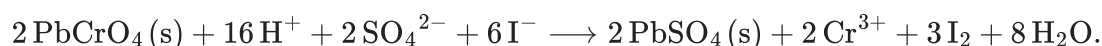


التقدير اليودومتري للرصاص

في المحلول الحمضي، يؤكسد الكروم(VI) الموجود في الكرومات المفصولة اليوديد إلى يود، ويختزل إلى كروم(III). ونصف تفاعل اختزاله هو



بإدراج ترسيب كبريتات الرصاص(II)، يكون التفاعل الإجمالي مع حمض الكبريتيك واليوديد



يُعاير اليود المتحرر بالثيوكبريتات:



يدل النشا على اختفاء اليود عند نقطة النهاية؛ ولا يدخل في الحساب الستوكيومتري.

ينتج مولان من كرومات الرصاص ثلاثة مولات من اليود، تستهلك ستة مولات من الثيوكبريتات. وبناءً على ذلك،

$$n(\text{Pb}) = n(\text{PbCrO}_4) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{3}.$$

في هذه المعايرة، يقابل مول واحد من الثيوكبريتات مكافئاً واحداً للأكسدة والاختزال، لذا فإن محلولها ذا العيارية 0.1512 له التركيز $0.1512 \text{ mol L}^{-1}$. وباحتفاظ بأرقام إضافية لتجنب أخطاء التقريب،

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.1512 \text{ mol L}^{-1})(18.46 \times 10^{-3} \text{ L}) = 2.791152 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

إذن،

$$n(\text{Pb}) = 9.30384 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

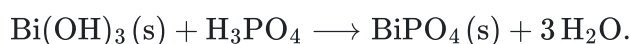
$$m(\text{Pb}) = (9.30384 \times 10^{-4} \text{ mol})(207.2 \text{ g mol}^{-1}) = 0.1927756 \text{ g},$$

و

$$w(\text{Pb}) = \frac{0.1927756}{1.2860} \times 100\% = 14.99\%.$$

التقدير الوزني للبرموت

يُحوّل راسب البرموت المتبقي إلى فوسفات البرموت(III). لا تحدد المسألة كاشف الفوسفات؛ ومن التمثيلات الموزونة باستخدام حمض الفوسفوريك



يحتوي كل مول من BiPO_4 على مول واحد من البرموت:

$$m(\text{Bi}) = 0.4675 \text{ g} \times \frac{208.98}{208.98 + 30.97 + 4(16.00)} = 0.3214284 \text{ g}.$$

وعليه،

$$w(\text{Bi}) = \frac{0.3214284}{1.2860} \times 100\% = 24.99\%.$$

مجموع كتل الفلزات المقدرة بصورة مستقلة هو

$$0.2571748 + 0.5145479 + 0.1927756 + 0.3214284 = 1.2859267 \text{ g},$$

أي 99.9943% من كتلة العينة. وتتفق هذه القيمة بدرجة كبيرة مع 1.2860 g؛ وتكون النسب الكتلية في التركيب نحو 25 : 15 : 40 : 20 للقصدير والكاديوم والرصاص والبرموت، على الترتيب.

أسماء الأنواع الجزيئية والأيونية وتمثيلاتها بصيغة SMILES

تحدد الرموز التالية الأنواع المستخدمة أعلاه. تمثل الأسهم التناسقية منح زوج إلكتروني من الرابطة إلى الفلز؛ ولا تحدد تمثيلات SMILES هذه الهندسة التناسقية ثلاثية الأبعاد. يُمثل أيون رباعي أمين الكاديوم(II) اصطلاحاً بترتيب رباعي السطوح لربيطات الأمونيا الأربع فيه. ويشير H^+ المائي إلى بروتون مذاب.

النوع واسمه	SMILES
HNO_3 , حمض النتريك	<chem>O[N+](=O)[O-]</chem>
H_2SO_4 , حمض الكبريتيك	<chem>OS(=O)(=O)O</chem>
H_3PO_4 , حمض الفوسفوريك	<chem>OP(=O)(O)O</chem>
H_2O , الماء	<chem>O</chem>
NO_2 , جذر ثنائي أكسيد النيتروجين	<chem>N=O[O]</chem>
NH_3 , الأمونيا	<chem>N</chem>
H_2S , كبريتيد الهيدروجين	<chem>S</chem>
I_2 , اليود	<chem>I I</chem>

النوع واسمه	SMILES
H^+ ، أيون الهيدروجين	[+H]
OH^- ، أيون الهيدروكسيد	[-OH]
NH_4^+ ، أيون الأمونيوم	[+NH4]
NO_3^- ، أيون النترات	[O-](O=)[+N][O-]
Cd^{2+} ، أيون الكاديوم(II)	[Cd+2]
Pb^{2+} ، أيون الرصاص(II)	[Pb+2]
Bi^{3+} ، أيون البزموت(III)	[Bi+3]
Cr^{3+} ، أيون الكروم(III)	[Cr+3]
$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ ، أيون رباعي أمين الكاديوم(II)	[NH3]->([NH3]->)([NH3]->)[Cd+2]<-[NH3]
$[Pb(OH)_4]^{2-}$ ، أيون رباعي هيدروكسو بلومبات(II)	[-OH]->([OH]->)([OH]->)[Pb+2]<-[-OH]
CrO_4^{2-} ، أيون الكرومات	[O-](O=)(O=)[Cr][O-]
SO_4^{2-} ، أيون الكبريتات	S(=O)(=O)[O-][O-]
I^- ، أيون اليوديد	[-I]
$S_2O_3^{2-}$ ، أيون الثيوكبريتات	S(=O)(=O)[S-][O-]
$S_4O_6^{2-}$ ، أيون رباعي الثيونات	S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-][O-]

للمركبات التحليلية الصلبة بُنى ممتدة وليست جزيئات منفصلة. وتمثّل صيغ SMILES المفصلة بالنقاط أدناه وحدات صيغية شكلية، ولا تمثّل شبكاتها البلورية. وعلى وجه الخصوص، ليس لأكسيد القصدير(IV) المميّة تمثيل جزيئي وحيد بصيغة SMILES؛ ويمثّل المدخل الخاص به التركيب الاسمي $SnO_2 \cdot H_2O$.

المادة الصلبة واسمها	SMILES للوحدة الصيغية الشكلية
H_2SnO_3 ، حمض الميتاقصديريك / أكسيد القصدير(IV) المميّة	O.[O-2].[O-2].[Sn+4]
SnO_2 ، أكسيد القصدير(IV)	[O-2].[O-2].[Sn+4]
CdS ، كبريتيد الكاديوم	[S-2].[Cd+2]
$Pb(OH)_2$ ، هيدروكسيد الرصاص(II)	[-OH].[-OH].[Pb+2]
$Bi(OH)_3$ ، هيدروكسيد البزموت(III)	[-OH].[-OH].[-OH].[Bi+3]
$PbCrO_4$ ، كرومات الرصاص(II)	[O-](O=)(O=)[Cr][O-].[Pb+2]
$PbSO_4$ ، كبريتات الرصاص(II)	S(=O)(=O)[O-][O-].[Pb+2]
$BiPO_4$ ، فوسفات البزموت(III)	P(=O)([O-])[O-][O-].[Bi+3]

النشا دليل بوليمري ليس له تمثيل جزيئي واحد بصيغة SMILES.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 3: العمليات الكيميائية في خمسة مخاليط من الكواشف (المعادلات الأيونية والعضوية)

ما العمليات الكيميائية التي يمكن أن تحدث عند تفاعل:

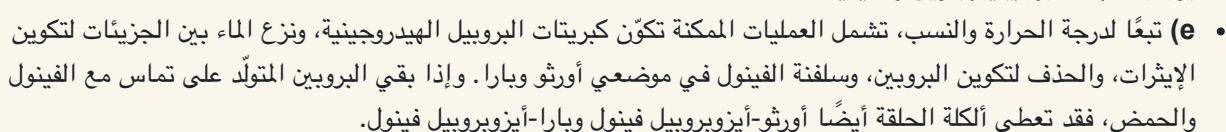
(a) كبريتات الأمونيوم والألومنيوم مع ماء الباريتا،

(C) الصودا المكلّسة وكبريتات الصوديوم الهيدروجينية،

(e) الكحول البروبيلي النظامي والفينول وحمض الكبريتيك المركز؟

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

- (a) تترسَّب كبريتات الباريوم وهيدروكسيد الألومنيوم، وتتحَرَّر الأمونيا. وتؤدي زيادة الهيدروكسيد إلى إذابة هيدروكسيد الألومنيوم على هيئة رباعي هيدروكسو ألومينات.
- (b) تؤكسد الكرومات في وسط محض الحديد (II) إلى الحديد (III)، بينما يُختزل الكروم (VI) إلى الكروم (III):



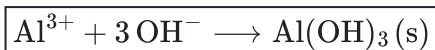
تتصف تمثيلات SMILES للأملاح وحدات الصيغة الأيونية؛ ولا تصف الشبكات البلورية. ويُحذف الماء المتناسق من ترميز الأيونات الفلزية في المحلول المائي أدناه. ومن الأنواع الكيميائية الشائعة الماء، H_2O ، O ؛ وأيون الهيدروجين، H^+ ، $[\text{+H}]$ ؛ وأيون الهيدروكسيد، OH^- ، $[\text{-OH}]$.

الأيونات المتفاعلة هي الأمونيوم، $[NH_4]^+$ ؛ والألومنيوم(III)، $[Al^{3+}]$ ؛ والباريوم(II)، $[Ba^{2+}]$ ؛ والكبريتات، $[O^{2-}]$ ($=O$) ($=O$) $[O^{2-}]$ ؛ والهيدروكسيد، $[OH^-]$.

1. ترسيب كبريتات الباريوم

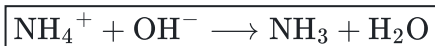


كبريتات الباريوم، $[Ba+2] \cdot [O-] [O-] (=O) (=O) S$ ، شحيحة الذوبان.
2. ترسيب هيدروكسيد الألومنيوم



يتكوّن هيدروكسيد الألومنيوم، $[Al+3] \cdot [OH-] \cdot [OH-] \cdot [OH-]$ ، في البداية على هيئة راسب.

3. تحويل الأمونيوم إلى أمونيا



النتيجة هو الأمونيا، N. وتساعد التدفئة على انطلاقها من المحلول.

هيدروكسيد الألومنيوم أمفوتيري. وبوجود فائض كافٍ من الهيدروكسيد، يذوب:



النتيجة هو رباعي هيدروكسو ألومينات، $[Al-1] (O) (O) (O) (O)$ ، ويكون التناسق حول الألومنيوم رباعي السطوح تقريباً. ولا يمثل موضع الشحنة الصورية في تمثيل SMILES هذا حالة تأكسد الألومنيوم، التي تبقى +3.

وعليه، يعتمد الناتج المحتوي على الألومنيوم على كمية ماء الباريوتا: راسب من الهيدروكسيد عند قلوية متوسطة، وألومينات ذائبة عند وجود فائض كافٍ من القلوي. وتبقى كبريتات الباريوم مترسبة.

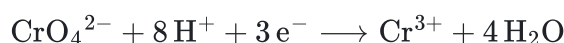
(b) كرومات البوتاسيوم وكلوريد الحديدوز وحمض الكبريتيك

الكواشف هي:

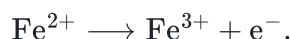
الاسم	الصيغة	SMILES
كرومات البوتاسيوم	K_2CrO_4	$[O-] (O=) (O=) [Cr] [O-] \cdot [K+] \cdot [K+]$
كلوريد الحديدوز، أو كلوريد الحديد(II)	$FeCl_2$	$[Cl-] \cdot [Cl-] \cdot [Fe+2]$
حمض الكبريتيك	H_2SO_4	$OS (=O) (=O) O$

يحتوي أيون الكرومات، $[O-] [Cr] (O=) (O=) [O-]$ ، على الكروم في حالة التأكسد +6. وهو يكتسب ثلاثة إلكترونات ليكوّن أيون الكروم(III)، $[Cr+3]$. ويفقد كل أيون حديد(II)، $[Fe+2]$ ، إلكترونًا واحدًا ليكوّن أيون الحديد(III)، $[Fe+3]$.

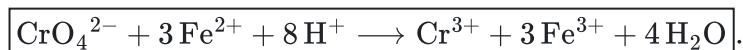
نصفًا التفاعل هما



و

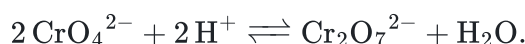


بضرب المعادلة الثانية في ثلاثة ثم الجمع نحصل على



هذا تفاعل أكسدة واختزال. والمتطلب الستوكيومترى الدقيق هو ثلاثة مولات من الحديد(II) لكل مول من الكرومات.

يزيح التحميص أيضًا اتزان الكرومات-ثنائي الكرومات:



تمثيل SMILES لأيون ثنائي الكرومات هو $[O-] [Cr] (O=) (O=) [O-] (=O) (=O) [Cr] (=O) O$. وباستخدام هذه الصورة، تكون معادلة الأكسدة والاختزال المكافئة هي

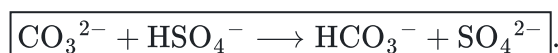


أيون البوتاسيوم، $[K+]$ ، وأيون الكلوريد، $[Cl-]$ ، والكبريتات أيونات متفرجة في تفاعل الأكسدة والاختزال الرئيسي. كما تمنع الحموضة الكافية ترسب النواتج الفلزية الثلاثية التكافؤ على هيئة هيدروكسيدات.

c) الصودا المكسّسة وكبريتات الصوديوم الهيدروجينية

تعني «الصودا المكسّسة» كربونات الصوديوم اللامائية، Na_2CO_3 ، $[\text{Na}^+]$ ، $[\text{Na}^+]$ ، $[\text{O}^-]$ ، $[\text{O}^-]$ ، $[\text{C}(=\text{O})]$ ، وكبريتات الصوديوم الهيدروجينية هي NaHSO_4 ، $[\text{Na}^+]$ ، $[\text{O}^-]$ ، $[\text{O}^-]$ ، $[\text{OS}(=\text{O})]$ ، الأيونات المعنية هي الكربونات، $[\text{O}^-]$ ، $[\text{C}(=\text{O})]$ ؛ والكبريتات الهيدروجينية، $[\text{O}^-]$ ، $[\text{OS}(=\text{O})]$ ؛ وأيون الصوديوم المتفرّج، $[\text{Na}^+]$.

توفّر الكبريتات الهيدروجينية بروتوناً حمضياً واحداً لكل أيون. ويمكن للكربونات أن تستقبل بروتونين على التوالي. بوجود مول واحد من الكبريتات الهيدروجينية لكل مول من الكربونات، يكون التفاعل الصافي هو



الناتج المحتوي على الكربون هو هيدروجين كربونات، الذي يُسمّى أيضاً بيكربونات، $[\text{O}^-]$ ، $[\text{O}=\text{C}]$. وتساعد الظروف الباردة على بقائه في المحلول.

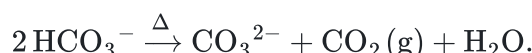
تؤدي إضافة مكافئ حمضي ثانٍ إلى



تمثيل SMILES لثاني أكسيد الكربون هو $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. والمعادلة الإجمالية بوجود مكافئين حمضيين هي



هذه تفاعلات حمض-قاعدة، ويصاحب المرحلة الثانية انطلاق غاز. ويساعد التسخين والسماح لثاني أكسيد الكربون بالانطلاق أيضاً على إزالته من المحاليل المحتوية على البيكربونات:



4-d) برومو إيثيل بنزين والكلور

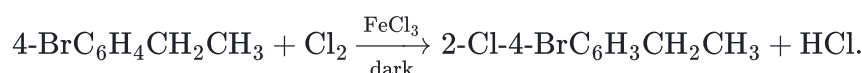
يُفسّر اسم الركييزة على أنه 1-برومو-4-إيثيل بنزين، $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_3$ ، CCc1ccc(Br)cc1 .

الكلور هو Cl_2 ، ClCl . ويتكوّن كلوريد الهيدروجين، HCl ، $[\text{H}]$ ، Cl ، مع كل عملية استبدال.

النواتج العضوية المعنية هي:

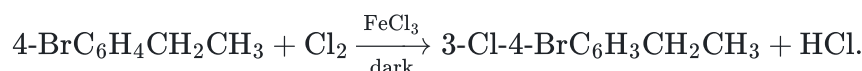
الناتج	SMILES
4-برومو-2-كلورو-1-إيثيل بنزين: الكلور في موضع أورثو بالنسبة إلى الإيثيل	<chem>CCc1c(Cl)cc(Br)cc1</chem>
1-برومو-2-كلورو-4-إيثيل بنزين: الكلور في موضع أورثو بالنسبة إلى البروم	<chem>CCc1cc(Cl)c(Br)cc1</chem>
1-برومو-4-1-كلوروإيثيل بنزين، الناتج البنزيلي	<chem>C[C@H](Cl)c1ccc(Br)cc1</chem> و <chem>C[C@@H](Cl)c1ccc(Br)cc1</chem>
1-برومو-4-2-كلوروإيثيل بنزين، ناتج الاستبدال في طرف السلسلة	<chem>ClCCc1ccc(Br)cc1</chem>
1-برومو-4-1,1-ثنائي كلوروإيثيل بنزين	<chem>CC(Cl)(Cl)c1ccc(Br)cc1</chem>

الاستبدال العطري. في الظلام، وبوجود حفّاز من أحماض لويس مثل كلوريد الحديد(III)، FeCl_3 ، $[\text{Fe}+3]$ ، $[\text{Cl}^-]$ ، $[\text{Cl}^-]$. يحدث استبدال عطري إلكتروفيلي: $[\text{Cl}^-]$.



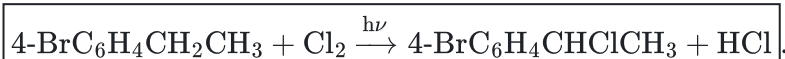
تُرقّم مواضع الحلقة في الصيغة هنا بدءاً من ذرة الكربون الحاملة للإيثيل. والإيثيل مجموعة منشّطة وموجّهة إلى موضعي أورثو وبارا. وموضع بارا بالنسبة إليها مشغول، لذلك يُفضّل الموضعان المتكافئان 2 و6.

البروم مثبِّط للنشاط، لكنه موجَّه أيضًا إلى موضعي أورثو وبارا. ومن ثم، يمكن تكوُّن الناتج الآخر المتميِّز لكلورة الحلقة أحاديًا:



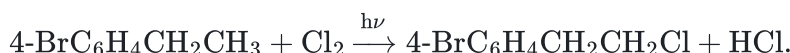
يُفضَّل عادةً الناتج الذي توجَّه إليه مجموعة الإيثيل؛ ولا يحدِّد نص المسألة نسبة دقيقة بين المتماكبات.

الاستبدال في السلسلة الجانبية. تحت التشعيع، وفي غياب شروط حفز حمض لويس المستخدمة لكلورة الحلقة، يحدث تفاعل جذري متسلسل تفضيليًا عند ذرة الكربون البنزيلية:

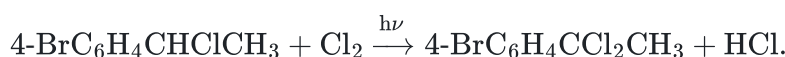


يُفضَّل انتزاع هيدروجين بنزيلي لأن الجذر الناتج مستقر بالرنين. ويحتوي الناتج على ذرة كربون مولدة للتصاوغ الفراغي. ويؤدي التكوُّن عبر جذر مستقر في بيئة غير كيرالية إلى **الزوج الراسيمي** الذي يمثِّله تمثيلًا SMILES ذوا التحديد الفراغي أعلاه.

الكلورة الجذرية ليست انتقائية تمامًا؛ إذ يمكن أيضًا حدوث استبدال في طرف السلسلة:



بوجود فائض من الكلور أو مع إطالة مدة التشعيع، يمكن حدوث استبدال إضافي في السلسلة الجانبية، مثلًا



وهكذا، يحدِّد استخدام الضوء أو الحفز بحمض لويس موضع التفاعل الرئيسي، بينما يتحكَّم التعرُّض للكلور في مدى الاستبدال.

e) الكحول البروبيلي النظامي والفينول وحمض الكبريتيك المركز

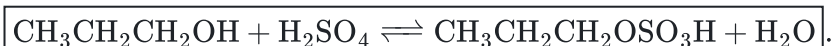
المادتان العضويتان الابتدائيتان هما بروبان-1-ول، $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ، و CCCO ، والفينول، $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ، و Oc1ccccc1 .

بنى النواتج الرئيسية التي تُناقش أدناه هي:

الناتج	SMILES
كبريتات البروبيل الهيدروجينية	$\text{CCCO}(\text{S}(=\text{O})(=\text{O}))\text{O}$
إيثر ثنائي البروبيل النظامي، أو 1-بروبوكسي بروبان	CCCOCCC
إيثر البروبيل النظامي والفينيل، أو بروبوكسي بنزين	CCCOc1ccccc1
البروبين	$\text{C}=\text{CC}$
حمض 2-هيدروكسي بنزين سلفونيك	$\text{Oc1ccccc1S}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$
حمض 4-هيدروكسي بنزين سلفونيك	$\text{Oc1ccc}(\text{S}(=\text{O})(=\text{O})\text{O})\text{cc1}$
2-أيزوبروبيل فينول	$\text{CC}(\text{C})\text{c1ccccc1O}$
4-أيزوبروبيل فينول	$\text{CC}(\text{C})\text{c1ccc}(\text{O})\text{cc1}$

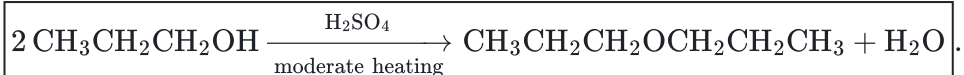
يمكن أن يعمل حمض الكبريتيك المركز حفازًا حمضيًا، وكاشفًا نازعًا للماء، وكاشفًا للسلفنة. ولذلك لا يعطي المزيج ناتجًا واحدًا مستقلًا عن الشروط.

تكوين إستر لحمض الكبريتيك. عند درجة حرارة منخفضة نسبيًا، يمكن أن يعطي تفاعل الكحول مع حمض الكبريتيك المركز كبريتات البروبيل الهيدروجينية:

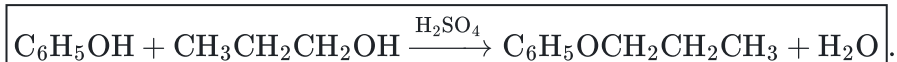


هذا تفاعل أسترة. ويعزَّز انخفاض محتوى الماء تكوُّن الإستر؛ بينما يعزَّز التخفيف تحلُّله المائي.

نزع الماء بين الجزيئات: تكوين الإيثر. بوجود فائض من الكحول الأولي وتسخين معتدل مع حفز حمضي، يمكن أن يكوُّن جزيئان من الكحول إيثر ثنائي البروبيل النظامي:

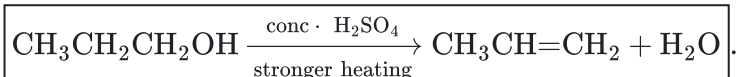


يمكن كذلك أن يعطي نزع الماء بين الجزيئات بمشاركة الفينول الإيثر المختلط:



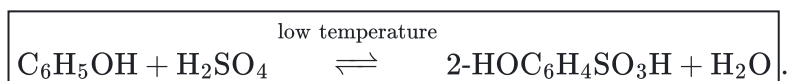
هذا تفاعل تكوين إيثر، يتضمن استبدالاً عند ذرة الكربون الأولية في مجموعة البروبيل. وترتبط ذرة أكسجين الفينول بتلك الذرة؛ وتبقى الرابطة بين الكربون العطري والأكسجين محفوظة. وفي مزيج الكواشف الثلاثة، تعني التفاعلات المتنافسة أن هذه المعادلة لا تدلّ على تكوّن انتقائي لإيثر مختلط نقي.

نزع الماء داخل الجزيء: تكوين الألكين. يعزّز التسخين الأشد، ولا سيما مع إزالة الناتج الغازي، الحذف:

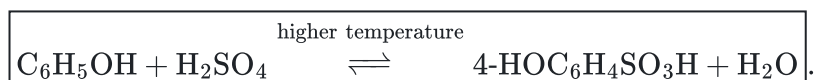


هذا تفاعل حذف. ولا توجد للبروبين متماكبات فراغية من نوع E/Z لأن إحدى ذرتي الكربون في الرابطة المزدوجة تحمل ذرتي هيدروجين. يعتمد التمييز بين تكوين الإيثر وتكوين الألكين على درجة الحرارة، ونسبة الحمض إلى الكحول، وإزالة النواتج؛ ولا يفصل بينهما حدّ حراري حادّ ينطبق في جميع الحالات.

سلفنة الفينول. تنشّط مجموعة الهيدروكسيل الحلقة العطرية بقوة، وتوجّه الاستبدال الإلكتروفيلي إلى موضعي أورثو وبارا. عند درجة حرارة منخفضة، تكون عادةً نحو 20°C ، تُفضّل السلفنة في موضع أورثو:

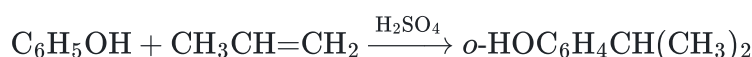


عند التسخين، عادةً إلى نحو 100°C ، يصبح ناتج بارا هو المفضّل:

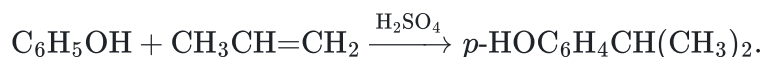


كلا التفاعلين استبدال عطري إلكتروفيلي. والسلفنة عكوسة؛ إذ يتيح التسخين تحوّل توزيع النواتج نحو متماكبات بارا الأقل ازدحاماً فراغياً. وتشير درجات الحرارة هذه إلى نطاقات تقريبية لشروط التفاعل، ولا تمثل حدوداً حصرية لتكوّن النواتج.

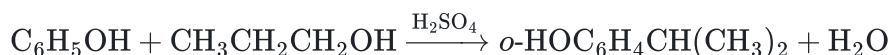
الألكلة محتملة للحلقة عند إبقاء البروبين. إذا بقي البروبين المتكوّن بنزع الماء على تماس مع الفينول والحمض، فيمكن أن يعمل كاشفاً للألكلة. ويعزّز التنشيط الحمضي الارتباط عبر ذرة الكربون الثانوية، فيعطي مستبدلات أيزوبروبيل:



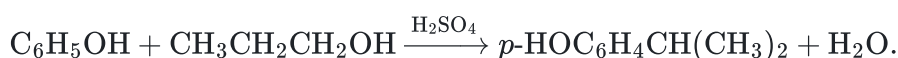
و



هذان تفاعلا استبدال عطري إلكتروفيلي. ويعطي الجمع بين نزع الماء من الكحول وأي من تفاعلي الألكلة المعادلة الصافية الكاملة الموافقة:



أو



تساعد إزالة البروبين على عزله؛ بينما يسمح إبقاؤه مع الفينول بحدوث هذا التفاعل الإضافي.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 4: تحديد صيغة مركب X من النيتروجين والهيدروجين من تحلله الحراري

يحتوي المركب X على النيتروجين والهيدروجين. يؤدي التسخين الشديد لـ 3.2 g من X إلى تحلله دون تخلف بقايا صلبة. يمتص حمض الكبريتيك جزءاً من مزيج الغازات الناتج (انخفض حجم المزيج الغازي بمعامل قدره 2.8). ويشغل الغاز غير الممتص، وهو مزيج من الهيدروجين والنيتروجين، حجماً قدره 1.4 dm³ في الظروف النظامية، وتبلغ كثافته 0.786 g dm⁻³. حدد صيغة المركب X.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- المسألة 4: يتوافق الهيدرازين، N₂H₄، ذو البنية H₂N–NH₂ وترميز SMILES NN، مع جميع القيم إذا كان التحلل غير كامل: تتحلل، وفق القيم الاسمية، نسبة 87.5%، بينما يمتص بخار الهيدرازين المتبقي مع الأمونيا. أما التحلل الكامل إلى الأمونيا والنيتروجين والهيدروجين وحدها فلا يتسق مع المعطيات المذكورة.

الحل

تركيب الغاز غير الممتص.

نستخدم الحجم المولي للغاز في الظروف النظامية 22.4 dm³ mol⁻¹ والكتلتين الموليتين $M(\text{H}_2) = 2$ ، $M(\text{N}_2) = 28$ g mol⁻¹. ترميز SMILES للهيدروجين هو [H][H]؛ وللنيتروجين هو N#N.

كمية مادة الغاز غير الممتص ومتوسط كتلته المولية هما

$$n_{\text{remaining}} = \frac{1.4}{22.4} = 0.0625 \text{ mol},$$

$$\bar{M} = \rho V_m = 0.786(22.4) = 17.6064 \text{ g mol}^{-1}.$$

إذا كان y هو الكسر المولي للنيتروجين فيه، فإن

$$28y + 2(1 - y) = 17.6064, \quad y = 0.60025 \approx 0.600.$$

وعليه، ضمن الدقة المناسبة هنا،

$$n(\text{N}_2) = 0.0375 \text{ mol}, \quad n(\text{H}_2) = 0.0250 \text{ mol}.$$

ما الذي يمتصه حمض الكبريتيك؟

يعطي انخفاض الحجم

$$n_{\text{absorbed}} = (2.8 - 1)(0.0625) = 0.1125 \text{ mol}.$$

كتلة الغاز المتبقي هي

$$m_{\text{remaining}} = 1.4(0.786) = 1.1004 \text{ g},$$

ومن ثم يجب أن تكون كتلة المادة الممتصة

$$m_{\text{absorbed}} = 3.2 - 1.1004 = 2.0996 \text{ g}.$$

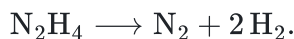
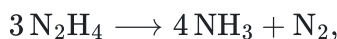
الأمونيا، NH₃، ذات ترميز SMILES N، هي ناتج التحلل القاعدي المتوقع. لكن افترض أن الغاز الممتص كله أمونيا يعطي

$$m_{\text{products}} = 1.1004 + (0.1125)(17) = 3.0129 \text{ g},$$

وهو ما لا يساوي الكتلة المذكورة، 3.2 g. وبالتالي، فإن هذا التفسير التقليدي القائم على التحلل الكامل لا يحقق جميع المعطيات.

تفسير متسق قائم على الهيدرازين.

يمكن أن ينتج الهيدرازين الأمونيا والنتروجين والهيدروجين وفق معادلتَي التفاعل الإجماليّتين الموزونتين



تقابل كمية الهيدروجين المرصودة، 0.0250 mol،

$$n_{\text{التفاعل الثاني}}(\text{N}_2\text{H}_4) = \frac{0.0250}{2} = 0.0125 \text{ mol}.$$

وينتج هذا أيضاً 0.0125 mol من النتروجين. أما الكمية الأخرى من النتروجين، البالغة

$$0.0375 - 0.0125 = 0.0250 \text{ mol}$$

فيمكن أن تنشأ من التفاعل الأول، الذي يستهلك 0.0750 mol من الهيدرازين وينتج 0.100 mol من الأمونيا.

لذلك،

$$n_{\text{decomposed}}(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.0125 + 0.0750 = 0.0875 \text{ mol}.$$

تحتوي العينة الأصلية على

$$n_0(\text{N}_2\text{H}_4) = \frac{3.2}{32} = 0.100 \text{ mol},$$

فتبقى كمية قدرها

$$n_{\text{unchanged}}(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.0125 \text{ mol}$$

أي 0.400 g.

إذا كان هذا الهيدرازين الذي لم يتغير موجوداً في صورة بخار قبل الامتصاص، فإن جميع القيم تتوافق:

$$n_{\text{absorbed}} = n(\text{NH}_3) + n(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.100 + 0.0125 = 0.1125 \text{ mol},$$

$$m_{\text{absorbed}} = (0.100)(17) + (0.0125)(32) = 2.10 \text{ g},$$

$$\frac{n_{\text{before}}}{n_{\text{after}}} = \frac{0.100 + 0.0125 + 0.0375 + 0.0250}{0.0375 + 0.0250} = 2.8.$$

كما أن الكثافة المتوقعة للغاز المتبقي صحيحة:

$$\rho = \frac{(0.0375)(28) + (0.0250)(2)}{1.4} = 0.7857 \text{ g dm}^{-3} \approx 0.786 \text{ g dm}^{-3}.$$

يمتص حمض الكبريتيك، H_2SO_4 ، ذو ترميز $\text{O}=\text{O}(\text{SMILES OS}(=\text{O}))$ ، كلاً من الأمونيا والهيدرازين عن طريق البروتنة:



الأيونات هي الأمونيوم $[\text{NH}_4^+]$ ، والهيدرازينيوم $[\text{N}[\text{NH}_3^+]]$ ، وكبريتات الهيدروجين $[\text{O}=\text{O}(\text{SMILES OS}(=\text{O}))]$.

إن، يحقق الهيدرازين توافقاً عددياً تاماً، ويكون الجزء المتحلل منه

$$\frac{0.0875}{0.100} = 0.875.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 5: بنية مشتق للبنزين C₉H₁₂ من نواتج برومته

لمشتق البنزين **X** الصيغة الأولية C₉H₁₂. تؤدي برومته في الضوء إلى تكوين مشتقين أحاديي البروم بمردودين متساويين تقريباً. كما تعطي البرومة في الظلام بوجود الحديد مشتقين أحاديي البروم. وإذا أُجري التفاعل إلى مدى أكبر، فقد تتكون أربعة مشتقات ثنائية البروم.

اقترح بنية للمركب **X** ولنواتج كل تفاعل من تفاعلات البرومة. اكتب مخططات التفاعلات.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

لا تتضمن المسألة أجزاء فرعية مرقمة.

- المركب 4: **X**-إيثيل تولوين (1-إيثيل-4-ميثيل بنزين)، Cc1ccc(CC)cc1.
 - البرومة في الضوء: ناتجا البرومة في السلسلتين الجانبيتين L_1 و L_2 الواردان أدناه، بمردودين متساويين تقريباً. ويكون L_2 راسيمياً.
 - البرومة في الظلام بوجود الحديد: ناتجا أحادية البرومة في الحلقة M_2 و M_3 .
 - مواصلة البرومة في الظلام بوجود الحديد: نواتج ثنائية البرومة في الحلقة الأربعة D_{23} ، و D_{25} ، و D_{26} ، و D_{35} .
- في جميع رموز نواتج البرومة في الحلقة، أبقى مجموعة الميثيل الأصلية في الموضع 1 من الحلقة ومجموعة الإيثيل في الموضع 4.

الرمز	اسم الناتج	SMILES
L_1	1-(بروموميثيل)-4-إيثيل بنزين	<chem>CCc1ccc(CBr)cc1</chem>
L_2	1-(1-بروموإيثيل)-4-ميثيل بنزين الراسيمي	<chem>C[C@H](Br)c1ccc(C)cc1</chem> و <chem>C[C@@H](Br)c1ccc(C)cc1</chem> ، بكميتين متساويتين
M_2	2-برومو-4-إيثيل تولوين	<chem>Cc1c(Br)cc(CC)cc1</chem>
M_3	3-برومو-4-إيثيل تولوين	<chem>Cc1cc(Br)c(CC)cc1</chem>
D_{23}	2,3-ثنائي برومو-4-إيثيل تولوين	<chem>Cc1c(Br)c(Br)c(CC)cc1</chem>
D_{25}	2,5-ثنائي برومو-4-إيثيل تولوين	<chem>Cc1c(Br)cc(CC)c(Br)c1</chem>
D_{26}	2,6-ثنائي برومو-4-إيثيل تولوين	<chem>Cc1c(Br)cc(CC)cc1Br</chem>
D_{35}	3,5-ثنائي برومو-4-إيثيل تولوين	<chem>Cc1cc(Br)c(CC)c(Br)c1</chem>

الحل

تحديد هوية **X**.

درجة عدم الإشباع هي

$$DBE = \frac{2(9) + 2 - 12}{2} = 4.$$

تمثل حلقة البنزين درجات عدم الإشباع الأربع جميعها. لذا فإن ذرات الكربون الثلاث خارج الحلقة تنتمي إلى مستبدلات ألكيلية مشبعة غير حلقة. ويمكن أن تكون مجموعة بروبييل واحدة، أو مجموعة إيثيل ومجموعة ميثيل، أو ثلاث مجموعات ميثيل.

البنى الممكنة وأعداد نواتج أحادية البرومة في الحلقة المختلفة من حيث الترابط الذري لكل منها هي:

المركب المرشح	SMILES	نواتج أحادية البرومة في الحلقة
بروبيل بنزين	CCCC1CCCCC1	3
أيزوبروبيل بنزين (الكومين)	CC(C)C1CCCCC1	3
2-إيثيل تولوين	Cc1CCCCC1CC	4
3-إيثيل تولوين	Cc1cc(CC)ccc1	4
4-إيثيل تولوين	Cc1ccc(CC)cc1	2
1,2,3-ثلاثي ميثيل بنزين	Cc1c(C)c(C)ccc1	2
1,2,4-ثلاثي ميثيل بنزين	Cc1c(C)cc(C)cc1	3
1,3,5-ثلاثي ميثيل بنزين	Cc1cc(C)cc(C)c1	1

تنتج هذه الأعداد من تكافؤ مواضع الحلقة بفعل التناظر الجزيئي. وعلى وجه الخصوص، تختلف مجموعتا الإيثيل والميثيل، ولذلك لا يمكن عملية تناظر أن تتبادل موضعيهما.

إن ملاحظة ناتجين لأحادية البرومة في الحلقة تُبقي على احتمالي 4-إيثيل تولوين و 1,2,3-ثلاثي ميثيل بنزين.

في 1,2,3-ثلاثي ميثيل بنزين، تكون مواضع الحلقة المتاحة هي 4 و 5 و 6، ويكون الموضعان 4 و 6 متكافئين. ومن ثم فإن إدخال ذرتي بروم يعطي ترتيبين فقط:

$$\{4, 5\} \equiv \{5, 6\}, \quad \{4, 6\}.$$

ولذلك لا يمكنه تفسير وجود أربعة نواتج لثنائية البرومة في الحلقة.

أما في 4-إيثيل تولوين، فتعطي المواضع الأربعة المتاحة أربعة ترتيبات متميزة لثنائية البروم، كما هو موضح أدناه. ومن ثم

$$X = 4\text{-إيثيل تولوين}$$

البرومة في الضوء.

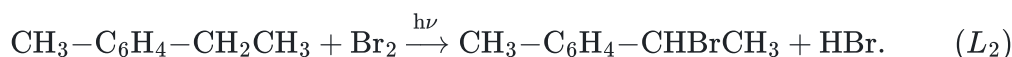
في ظل البرومة البنزلية الانتقائية المفترضة في المسألة، يحفز الضوء الاستبدال الجذري عند ذرة كربون متصلة مباشرة بالحلقة العطرية. وللمركب X موضعان بنزليان مختلفان:

- ذرة الكربون في مجموعة الميثيل؛
- ذرة كربون الميثيلين في مجموعة الإيثيل.

التفاعلان الموزونان هما



و



تبقى السلسلتان الجانبيتان في وضع بارا إحداهما بالنسبة إلى الأخرى في كلتا المعادلتين.

هنا يُمثل البروم الجزيئي بالرمز BrBr، وبروميد الهيدروجين بالرمز Br.

في L_2 ، تحمل ذرة الكربون المرتبطة بالبروم أربعة مستبدلات مختلفة، وهي مركز مولد للتصاوغ الفراغي. وتعطي البرومة في ظروف غير كيرالية كميتين متساويتين من المتماكين المرآتيتين، اللذين ترد صيغتنا SMILES لهما في جدول الإجابات. وهما يشكّان ناتجاً واحداً من حيث الترابط الذري، ولذلك يعطي التفاعل في الضوء مشتقين أحاديي البروم مختلفين من حيث الترابط الذري إجمالاً.

إن تساوي مردودي L_1 و L_2 تقريباً معلومة تجريبية معطاة؛ ولا يمكن حساب نسبتهما من التناظر وحده.

أحادية البرومة في الظلام بوجود الحديد.

بوجود الحديد، [Fe]، تجري البرومة في الظلام بألية الاستبدال العطري الإلكتروليلي.

عند ترقيم الحلقة بحيث تكون مجموعة الميثيل عند C1 ومجموعة الإيثيل عند C4، يعطي الانعكاس عبر هذين الموضعين

$$2 \longleftrightarrow 6, \quad 3 \longleftrightarrow 5.$$

وبالتالي، تعطي البرومة عند C2 أو C6 الناتج M_2 ، بينما تعطي البرومة عند C3 أو C5 الناتج M_3 .

تنطبق المعادلة الموزونة التالية على كل ناتج على حدة، مع وجود البروم في الموضع المحدد في جدول الإجابات:



مواصلة البرومة: المشتقات ثنائية البروم الأربعة.

يجب الآن استبدال ذرتي هيدروجين في الحلقة من بين المواضع 2, 3, 5, 6. ويوجد في البداية

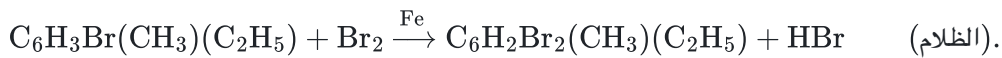
$$\binom{4}{2} = 6$$

أزواج، لكن الانعكاس يجعل ترتيبين متكافئين في كلٍّ من زوجين من الترتيبات:

الناتج المتميز	الخيارات المتكافئة للمواضع التي خضعت للبرومة
D_{23}	$\{2, 3\} \equiv \{5, 6\}$
D_{25}	$\{2, 5\} \equiv \{3, 6\}$
D_{26}	$\{2, 6\}$
D_{35}	$\{3, 5\}$

إذن يوجد بالضبط أربعة نواتج لثنائية البرومة في الحلقة مختلفة من حيث الترابط الذري.

يتبع كل استبدال إضافي المعادلة



المسارات الممكنة هي:

- انطلاقاً من M_2 ، يعطي الاستبدال عند C3 أو C5 أو C6 النواتج D_{23} أو D_{25} أو D_{26} ، على الترتيب.
- انطلاقاً من M_3 ، يعطي الاستبدال عند C2 أو C5 أو C6 النواتج D_{23} أو D_{35} أو D_{25} ، على الترتيب.

التفاعل الإجمالي الموزون، الذي ينطبق على كلٍّ من المتماكبات ثنائية البروم الأربعة على حدة، هو



تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 6: تعيين هوية فلز M مذاب في حمض النتريك المخفف

عولج 130 g من فلز مجهول M بكمية فائضة من حمض النتريك المخفف. وأضيفت كمية فائضة من محلول قلوي ساخن إلى المحلول الناتج، فانطلق 1.12 dm^3 من غاز (في الظروف النظامية).

ما الفلز M الذي أُذيب في محلول حمض النتريك؟

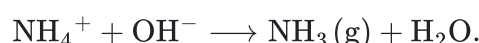
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- المسألة 6: المعطيات المطبوعة لا تسمح بتعيين هوية الفلز تعييناً وحيداً. الزنك، Zn، إجابة مقصودة محتملة إذا كان ينبغي أن تكون «130 g» هي «13.0 g»، أو أن تكون «1.12 dm³» هي «11.2 dm³»، وذلك وفق الافتراض المعتاد بأن الأمونيوم هو الناتج الوحيد لاختزال النترات.

الحل

الغاز المتوقع هو الأمونيا، NH₃، وتمثيلها بصيغة SMILES هو N. أثناء الذوبان، يمكن للفلز أن يختزل حمض النتريك، HNO₃، الذي تمثله بصيغة SMILES هو O ([O-]) O (=N+)، إلى أيونات الأمونيوم، NH₄⁺، التي تمثيلها بصيغة SMILES هو [NH4⁺]. ثم يحرر المحلول القلوي الساخن الأمونيا:

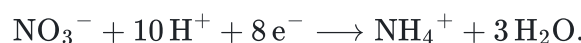


هنا OH⁻ هو أيون الهيدروكسيد، وتمثله بصيغة SMILES هو [OH-]، و H₂O هو الماء، وتمثله بصيغة SMILES هو O. باستخدام الحجم المولي القياسي للغاز في الظروف النظامية،

$$n(\text{NH}_3) = \frac{1.12 \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0.0500 \text{ mol}.$$

إن احتوى المحلول على 0.0500 mol من أيونات الأمونيوم.

يتطلب اختزال النترات إلى أمونيوم ثمانية إلكترونات لكل ذرة نيتروجين:



تمثيل أيون النترات بصيغة SMILES هو [O-] [O=] [N+] [O-]؛ وتمثيل أيون الهيدروجين بصيغة SMILES هو [H+].

إذا كان الأمونيوم هو الناتج الوحيد لاختزال النترات، فإن الفلز قد منح

$$n(\text{e}^-) = 8(0.0500) = 0.400 \text{ mol}.$$

لتكن z حالة أكسدة الفلز في المحلول الناتج، ولتكن M_m كتلته المولية. عندئذٍ

$$z \frac{130 \text{ g}}{M_m} = 0.400 \text{ mol},$$

ومن ثم

$$M_m = 325z \text{ g mol}^{-1}.$$

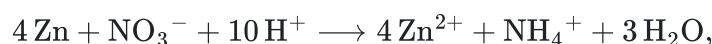
حتى $z = 1$ تتطلب كتلة مولية مقدارها 325 g mol⁻¹؛ أما $z = 2$ فتتطلب 650 g mol⁻¹. لا يوجد فلز معروف يتوافق مع هذه النتيجة.

إذا تكونت نواتج أخرى لاختزال النترات أثناء الذوبان، فإن كمية الأمونيا المقيسة لا تمثل إلا جزءاً من الإلكترونات المنتقلة. وعندئذٍ تحول كميات تلك النواتج غير المذكورة دون تحديد الكتلة المولية للفلز.

أما عند اعتماد التصحيح المحتمل 13.0 g، فتعطي الحسابات بدلاً من ذلك

$$M_m = 32.5z \text{ g mol}^{-1}.$$

بأخذ $z = 2$ نحصل على 65.0 g mol⁻¹، مما يحدد هوية الفلز بأنه الزنك. ومعادلة ذوبانه الموزونة، مكتوبة بالصيغة الأيونية، هي



حيث تمثيل أيون الزنك (II) بصيغة SMILES هو [Zn+2]. وبناءً على ذلك،

$$n(\text{NH}_3) = \frac{1}{4} n(\text{Zn}) = \frac{1}{4} \frac{13.0 \text{ g}}{65.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0500 \text{ mol},$$

وهو ما يعطي الحجم المذكور، 1.12 dm^3 . أما مع **g 130** من الزنك، فيتنبأ النموذج نفسه بحجم **11.2 dm³**.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.