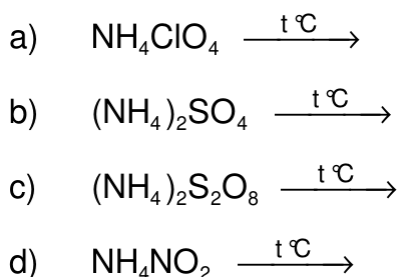


المسألة 1: أسئلة قصيرة A-J في الكيمياء غير العضوية والعامة

(A) صف التحلل الحراري لأملح الأمونيوم الآتية بمعادلات كيميائية:



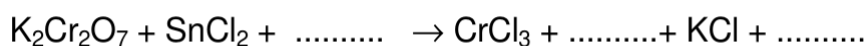
(B) حدّد الإجابة الصحيحة:

(a) هل يمكن تحديد الكتلة المولية بقياس كثافة مركب غازي عند درجة حرارة وضغط معيّنين؟

1. نعم، في جميع الظروف.
2. نعم، إذا كان المركب الغازي لا يتفكك ولا يتجمع.
3. نعم، إذا كان المركب الغازي لا يتفكك.
4. نعم، إذا كان المركب الغازي لا يتجمع.

(b) هل السائل الذي يغلي عند درجة حرارة ثابتة (عند ضغط معيّن) مادة نقية؟

1. نعم، إذا لم يكن السائل أزيوتروبيًا.
2. نعم، إذا كان السائل أزيوتروبيًا.

(C) أكمل المعادلة الآتية ووازنها: (في H_2O)(D) ذوبانية Hg_2Cl_2 في الماء هي 3.0×10^{-5} غ/100 مل من المحلول.

(a) ما حاصل الإذابة؟

(b) ما ذوبانية هذه المادة (بوحدة mol dm^{-3}) في محلول NaCl تركيزه 0.01 M؟(c) ما حجم محلول NaCl ذي التركيز 0.01 M الذي يذيب الكمية نفسها من كلوريد الزئبق الأحادي التي تذوب في لتر واحد من الماء النقي؟

$$A_r(\text{Hg}) = 200.61 \quad A_r(\text{Cl}) = 35.45$$

(E) أي المجموعات الآتية تحتوي على مركبات صلبة عند 10°C ؟

H₂O, NH₃, CH₄ (a)

F₂, Cl₂, Br₂ (b)

SO₃, I₂, NaCl (c)

Si, S₈, Hg (d)

(F) أيّ الأملاح الآتية يكون محلولاً مائياً حمضياً؟

CH₃COONa (a)

NH₄Cl (b)

Na₂HPO₄ (c)

Na₂CO₃ (d)

NaHCO₃ (e)

(G) اكتب الصيغ الإلكترونية للمركبات الآتية بحيث تتضح طبيعة الروابط الكيميائية:

H₂O (a) NaClO₃, b) HClO₃, c) SiF₄, d) NH₃, e) CaF₂, f

(H) يُكتب حمض البيركلوريك الصلب عادةً بالصيغة HClO₄ · H₂O. استناداً إلى البيانات التجريبية التي تُظهر أربع روابط متساوية، اقترح بنية تفسّر النتيجة التجريبية.

(I) مركبات عناصر الدورة الثانية مع الهيدروجين هي: LiH, BeH₂, B₂H₆, CH₄, NH₃, H₂O, HF.

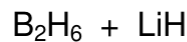
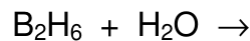
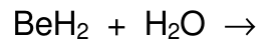
(a) أيّ المركبات صلبة عند درجة حرارة الغرفة؟ فسّر.

(b) أيّها أيوني؟

(c) أيّها بوليمري؟

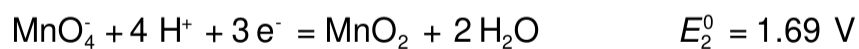
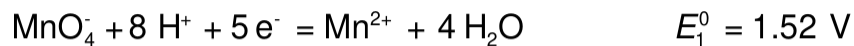
(d) أيّها لا يتفاعل مع الماء في الظروف العادية؟

(e) أعطِ نواتج التفاعلات الآتية.

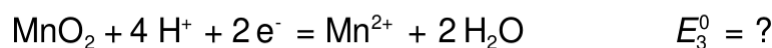


(f) بافتراض أن NH₃ و H₂O و HF أحماض في بعض الظروف، اكتب قواعدهما المرافقة ورتّبها تصاعدياً بحسب القوة القاعدية.

(J) أعطيت قيم E^0 الآتية لأنصاف التفاعلات:



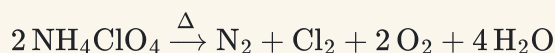
احسب E^0 للتفاعل الآتي:



الإجابات

ترد الأسماء وتمثيلات SMILES مع التفسيرات المقابلة لها في الحل.

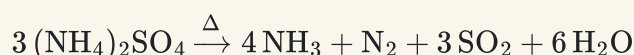
A(a) •



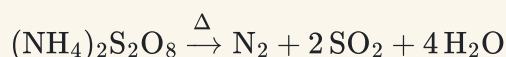
A(b) • في البداية:



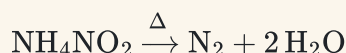
المعادلة الإجمالية عند التسخين الأشد هي:



A(c) •



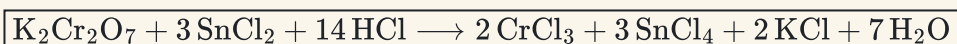
A(d) •



2 B(a) •، وفق الافتراض المعتاد لسلوك الغاز المثالي.

1 B(b) •

(c) •



D(a) • $K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-18}$ ، باستخدام التراكيز المعبر عنها بوحدة mol dm^{-3} .

D(b) • $s = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol dm}^{-3}$.

D(c) • $V = 6.2 \times 10^7 \text{ dm}^3 = 6.2 \times 10^7 \text{ L}$.

c (E) • $\text{SO}_3, \text{I}_2, \text{NaCl}$.

b (F) • كلوريد الأمونيوم، NH_4Cl .

G(a) • أيونات Na^+ و ClO_3^- منفصلة؛ وروابط تساهمية داخل أيون الكلورات ذي الشكل الهرمي الثلاثي.

G(b) • $\text{H}-\text{O}-\text{Cl}(=\text{O})_2$ ، مع زوج إلكتروني حر واحد على الكلور؛ وروابط تساهمية قطبية.

G(c) • SiF_4 رباعي السطوح، بأربع روابط أحادية وثلاثة أزواج إلكترونية حرة على كل ذرة فلور.

G(d) • NH_3 هرمي ثلاثي، بثلاث روابط أحادية وزوج إلكتروني حر واحد على النيتروجين.

G(e) • أيون Ca^{2+} وأيونان من F^- منفصلة؛ وترباط أيوني.

G(f) • H_2O منحني، برابطتين أحاديتين وزوجين إلكترونيين حرين على الأكسجين.

(H) • بيركلورات الهيدرونيوم، $[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{ClO}_4]^-$ ، وتحتوي على أيون بيركلورات رباعي السطوح بأربع روابط كلور-أكسجين متكافئة.

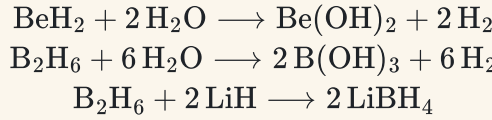
I(a) • BeH_2 و LiH .

I(b) • LiH .

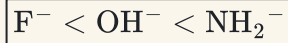
I(c) • BeH_2 .

• I(d) CH₄؛ وكذلك H₂O بالمعنى البديهي لإضافة الماء إلى الماء.

• I(e)



• I(f) القواعد المرافقة هي NH₂⁻ و OH⁻ و F⁻، على الترتيب. والترتيب التصاعدي للقوة القاعدية هو:



• J

$$\boxed{E_3^0 = 1.265 \text{ V} \approx 1.27 \text{ V}}$$

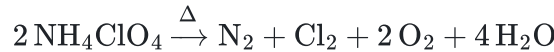
الحل

تصف تمثيلات SMILES أدناه كيفية اتصال الذرات في الجزيئات أو الأيونات المكوّنة للملح. وهي لا تُظهر الأزواج الإلكترونية الحرة، أو عدم تمركز الإلكترونات الناتج عن الرنين، أو الترابط الهيدروجيني، أو الشبكات البلورية. ويُشار صراحةً إلى تمثيلات وحدات الصيغة والتمثيلات التخطيطية للبنى الممتدة أو متعددة المراكز.

(A) التحلل الحراري

المعادلات أدناه أوصاف إجمالية متعارف عليها. وقد يجري التحلل بالتسخين عبر مراحل وسيطة، ولا سيما في حالة كبريتات الأمونيوم.

A(a) بيركلورات الأمونيوم، [+NH₄] • [-O] (=O) (=O) (=O) Cl:



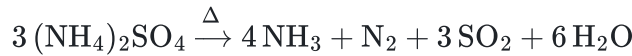
هذا تفاعل أكسدة واختزال داخلي. تتغير حالة أكسدة النيتروجين من -3 إلى 0، والكلور من +7 إلى 0، وبعض الأكسجين من -2 إلى 0. وتحفظ المعادلة عدد ذرات كل عنصر وتوازن انتقالات الإلكترونات.

A(b) تفقد كبريتات الأمونيوم، [+NH₄] • [-O] (=O) (=O) S، الأمونيا أولاً:



الملح المتبقي هو هيدروجين كبريتات الأمونيوم، [+NH₄] • [-O] (=O) (=O) OS.

عند التسخين الأشد، تكون معادلة التحلل الإجمالية:



تتأكسد ذرتان من ذرات النيتروجين الست من -3 إلى 0، فتفقدان ستة إلكترونات. وتُختزل ذرات الكبريت الثلاث من +6 إلى +4، فتكتسب ستة إلكترونات. ويغادر النيتروجين المتبقي على هيئة أمونيا.

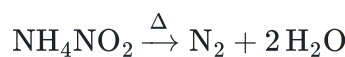
A(c) بيروكسوثنائي كبريتات الأمونيوم، [+NH₄] • [-O] (=O) (=O) OOS (=O) (=O) S:



يحتوي الأنيون على رابطة بيروكسيدية أكسجين-أكسجين. وتكون حالة أكسدة ذرتي الأكسجين البيروكسيديتين فيه -1، بينما تكون حالة أكسدة ذرات الأكسجين الأخرى -2.

تفقد ذرتا النيتروجين ستة إلكترونات عند تأكسدهما إلى النيتروجين. ويستهلك اختزال ذرتي الكبريت من +6 إلى +4 أربعة إلكترونات، ويستهلك اختزال ذرتي الأكسجين البيروكسيديتين إلى -2 إلكترونين المتبقين.

A(d) نترت الأمونيوم، [+NH₄] • [-O] N=O:



تكون حالتا أكسدة ذرتي النيتروجين في البداية 3- و 3+. وتتحدان لتكوين النيتروجين في حالة الأكسدة 0.

هويات النواتج المستخدمة في A هي:

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
N ₂	النيتروجين	N#N
Cl ₂	الكلور	ClCl
O ₂	الأكسجين	O=O
H ₂ O	الماء	O
NH ₃	الأمونيا	N
SO ₂	ثاني أكسيد الكبريت	O=S=O

(B) الخواص الفيزيائية والتركيب

B(a) بالنسبة إلى غاز مثالي،

$$pV = nRT = \frac{m}{M} RT.$$

بما أن $\rho = m/V$ ،

$$M = \frac{\rho RT}{p}.$$

يغير التجمع أو التفكك عدد جسيمات الغاز المقابلة لكتلة معينة. وعندئذٍ تعطي الكثافة متوسطاً ظاهرياً للكتلة المولية لخليط الاتزان، بدلاً من إعطاء الكتلة المولية للمركب الأصلي مباشرةً. لذا فالمقصود هو الخيار 2.

إذا كان الانحراف عن المثالية مؤثراً، فلا بد أيضاً من معرفة معامل الانضغاط Z:

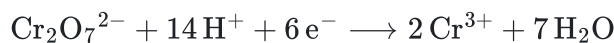
$$M = \frac{\rho Z RT}{p}.$$

B(b) يغلي السائل النقي عند درجة حرارة ثابتة تحت ضغط ثابت. غير أن الخليط الأزيوتروبي يغلي أيضاً عند درجة حرارة ثابتة لأن بخاره المتزن معه له التركيب نفسه للسائل.

وبالتالي، لا يدل ثبات درجة الغليان على النقاوة إلا بعد استبعاد وجود خليط أزيوتروبي: الخيار 1.

(C) أكسدة القصدير(II) بثنائي الكرومات

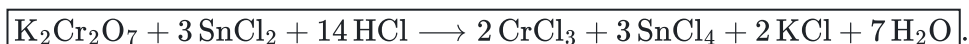
نصفا تفاعل الاختزال والأكسدة هما:



بضرب المعادلة الثانية في ثلاثة ثم الجمع نحصل على:



يوفر حمض الهيدروكلوريك الحموضة والكلوريد اللازمين. وإعادة أيونات البوتاسيوم والكلوريد نحصل على:



توجد 20 ذرة كلور في كل طرف: 6 + 14 = 6 + 12 + 2.

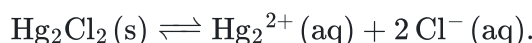
المادة	الاسم	SMILES
K ₂ Cr ₂ O ₇	ثنائي كرومات البوتاسيوم	O[Cr](=O)(=O)[O-](O=)(O=)[Cr]([O-].[+K].[+K])
SnCl ₂	كلوريد القصدير(II)	[-Cl].[-Cl].[Sn+2]

المادة	الاسم	SMILES
HCl	كلوريد الهيدروجين؛ حمض الهيدروكلوريك في الماء	Cl
CrCl ₃	كلوريد الكروم(III)	[-Cl] . [-Cl] . [-Cl] . [Cr+3]
SnCl ₄	كلوريد القصدير(IV)	Cl [Sn] (Cl) (Cl) Cl
KCl	كلوريد البوتاسيوم	[-Cl] . [+K]

الأنواع الكيميائية في نصفي التفاعل هي أيون ثنائي الكرومات $O[Cr](=O)(=O)[O-](O=)(O=)[Cr][O-]$ ، وأيون الكروم(III) $[Cr+3]$ ، وأيون القصدير(II) $[Sn+2]$ ، وأيون القصدير(IV) $[Sn+4]$ ، وأيون الهيدروجين $[+H]$. يكون أيون الهيدروجين في المحلول المائي مذاباً ومحاطاً بجزيئات المذيب؛ والتمثيل بالبروتون المجرد اختصار متعارف عليه.

(D) ذوبانية كلوريد الزئبق(I)

لكلوريد الزئبق(I)، أو الكالوميل، تمثيل SMILES للوحدة البنائية هو $Cl[Hg][Hg]Cl$. واتزان ذوبانه هو:



كاثيون الزئبق(I) هو الثنائي المترابط Hg_2^{2+} ، $[+Hg][+Hg]$ ؛ وأيون الكلوريد هو $[-Cl]$.

نستخدم تقريب الفعاليات بالتراكيز واتزان الذوبان المحدد في المسألة.

D(a) الكتلة المولية هي

$$M(Hg_2Cl_2) = 2(200.61) + 2(35.45) = 472.12 \text{ g mol}^{-1}.$$

الذوبانية الكتلية هي

$$\frac{3.0 \times 10^{-5} \text{ g}}{0.100 \text{ dm}^3} = 3.0 \times 10^{-4} \text{ g dm}^{-3}.$$

إن الذوبانية المولية في الماء النقي هي

$$s_0 = \frac{3.0 \times 10^{-4} \text{ g dm}^{-3}}{472.12 \text{ g mol}^{-1}} = 6.3543 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

بما أن

$$[Hg_2^{2+}] = s_0, \quad [Cl^-] = 2s_0,$$

فإن حاصل الإذابة المعبر عنه بالتراكيز هو

$$K_{sp} = [Hg_2^{2+}][Cl^-]^2 = s_0(2s_0)^2 = 4s_0^3.$$

وعليه،

$$K_{sp} = 1.0263 \times 10^{-18} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9} \approx \boxed{1.0 \times 10^{-18} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}}.$$

ثابت الاتزان الديناميكي الحراري المقابل عديم الأبعاد عندما تُنسب الفعاليات إلى التركيز القياسي.

D(b) يوفر كلوريد الصوديوم، $[-Cl] . [+Na]$ ، أيون الكلوريد المشترك. إذا كانت الذوبانية الجديدة s ، فإن

$$K_{sp} = s(0.010 + 2s)^2.$$

بما أن $2s \ll 0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ ، فإن

$$s \approx \frac{1.0263 \times 10^{-18}}{(0.010)^2} = 1.0263 \times 10^{-14} \text{ mol dm}^{-3}.$$

ومن ثم

$$\boxed{s = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

لا يمثل الكلوريد المضاف نتيجة الذوبان سوى نحو 2×10^{-12} من تركيز الكلوريد الابتدائي، مما يؤكد صحة التقريب.

D(c) يذيب لتر واحد من الماء النقي

$$n = s_0(1.000 \text{ dm}^3) = 6.3543 \times 10^{-7} \text{ mol.}$$

حجم محلول كلوريد الصوديوم اللازم لإذابة هذه الكمية هو

$$V = \frac{n}{s} = \frac{6.3543 \times 10^{-7} \text{ mol}}{1.0263 \times 10^{-14} \text{ mol dm}^{-3}} = 6.1916 \times 10^7 \text{ dm}^3.$$

إن

$$V = 6.2 \times 10^7 \text{ L.}$$

(E) الحالات الفيزيائية عند 10°C

عند الضغط الجوي المعتاد:

المجموعة	المواد والأسماء وتمثيلات SMILES	الحالات عند 10°C
a	الماء O؛ الأمونيا N؛ الميثان C	سائل؛ غاز؛ غاز
b	الفلور FF؛ الكلور ClCl؛ البروم BrBr	غاز؛ غاز؛ سائل
c	ثالث أكسيد الكبريت O=S(=O)=O؛ اليود II؛ كلوريد الصوديوم [Na+].[Cl-]	جميعها صلبة
d	السيليكون [Si]؛ الكبريت الثماني الحلقي S1SSSSSSS؛ الزئبق [Hg]	صلب؛ صلب؛ سائل

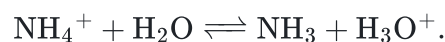
لذلك فإن المجموعة **c** هي الصحيحة.

يصف تمثيل SMILES لثالث أكسيد الكبريت الوحدة الأحادية؛ وقد تحتوي أشكاله الصلبة على بنى متجمعة أو بوليمرية. وبالمثل، لا يعبر رمزا السيليكون والزئبق عن طوريهما المكثفين الممتدين.

(F) محلول ملحي حمضي

الإجابة هي كلوريد الأمونيوم، [NH4+].[Cl-].

أيون الأمونيوم، [NH4+]، هو الحمض المرافق للأمونيا، وينقل بروتوناً إلى الماء:



يجعل تكوّن أيون الهيدرونيوم، [OH3+]، المحلول حمضياً. وإسهام الكلوريد في القاعدية في الماء مهمل.

تعطي الخيارات الأخرى محاليل قاعدية:

الملح	الاسم وتمثيل SMILES	السبب
CH ₃ COONa	أستات الصوديوم، [Na+].[O-]C(=O)C	تستقبل الأستات بروتوناً من الماء.
Na ₂ HPO ₄	هيدروجين فوسفات ثنائي الصوديوم، [Na+].[O-]OP(=O)([O-])[O-].[Na+]	يمكن لهيدروجين الفوسفات منح البروتونات واستقبالها، ويغلب عليه السلوك القاعدي.
Na ₂ CO ₃	كربونات الصوديوم، [Na+].[Na+].[O-]C(=O)[O-].[Na+]	تستقبل الكربونات بروتوناً من الماء.
NaHCO ₃	هيدروجين كربونات الصوديوم، [Na+].[O-]C(=O)O	يمكن لهيدروجين الكربونات منح البروتونات واستقبالها، لكن محلوله قاعدي بدرجة طفيفة.

(G) الصيغ الإلكترونية والترابط

G(a) كلورات الصوديوم

الأيونات المكوّنة هي أيون الصوديوم [Na+] وأيون الكلورات [O-]Cl(=O)=O.

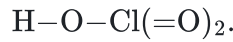
ارسم كاتيون صوديوم منفصلاً وأنيون كلورات بين قوسين مربعين. في صيغة لويس الرنينية التقليدية ذات غلاف التكافؤ الموسّع:

- يقع الكلور في المركز، وله زوج إلكتروني حر واحد.
- ترتبط ذرتا أكسجين بالكلور برابطتين مزدوجتين، ولكل منهما زوجان إلكترونيان حران.
- ترتبط ذرة الأكسجين الثالثة برابطة أحادية، ولها ثلاثة أزواج إلكترونية حرة وشحنة صورية 1-.

توجد ثلاث صيغ رنينية متكافئة، نحصل عليها بتبادل ذرة الأكسجين المرتبطة برابطة أحادية. والأيون هرمي ثلاثي. والترابط بين الأيونات أيوني؛ أما الترابط داخل الكلورات فتساهمي قطبي. يسجل تمثيل SMILES صيغة رنينية واحدة بدلاً من البنية ذات الإلكترونات غير المتمركزة.

G(b) حمض الكلوريك

لحمض الكلوريك تمثيل SMILES هو OC1(=O)=O، وتكون طريقة اتصال الذرات في صيغة لويس التقليدية



ارسم الهيدروجين مرتبطاً بالأكسجين، لا بالكلور مباشرةً. للكلور زوج إلكتروني حر واحد، ولكل ذرة أكسجين زوجان إلكترونيان حران. وجميع الروابط في هذا التمثيل الجزيئي تساهمية قطبية.

G(c) رباعي فلوريد السيليكون

لرباعي فلوريد السيليكون تمثيل SMILES هو F[Si](F)(F)F.

ارسم السيليكون في المركز مع أربع روابط أحادية بالفلور. لكل ذرة فلور ثلاثة أزواج إلكترونية حرة؛ وليس للسيليكون أزواج إلكترونية حرة. الهندسة الجزيئية رباعية السطوح، والروابط تساهمية قطبية. ولا يحدد تمثيل SMILES البسيط الهندسة رباعية السطوح.

G(d) الأمونيا

للأمونيا تمثيل SMILES هو N.

ارسم ثلاث روابط أحادية نيتروجين-هيدروجين وزوجاً إلكترونياً حراً واحداً على النيتروجين. تعطي مناطق الكثافة الإلكترونية الأربع هندسة جزيئية هرمية ثلاثية. والروابط تساهمية قطبية.

G(e) فلوريد الكالسيوم

لفلوريد الكالسيوم تمثيل SMILES أيوني لوحة الصيغة هو [Ca+2].[F-].[F-].[F-].[F-].

ارسم أيون كالسيوم واحداً، [Ca+2]، وأيوني فلوريد منفصلين، [F-]. لكل أيون فلوريد أربعة أزواج إلكترونية حرة، فتكمل ثمانية الإلكترونات. المادة الصلبة شبكة أيونية؛ وليست جزيئاً منفصلاً ثلاثي الذرات.

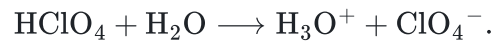
G(f) الماء

للماء تمثيل SMILES هو O.

ارسم رابطتين أحاديتين أكسجين-هيدروجين وزوجين إلكترونين حرين على الأكسجين. هندسته الجزيئية منحنية، وروابطه تساهمية قطبية.

(H) بنية أحادي هيدرات حمض البيركلوريك الصلب

ينقل حمض البيركلوريك، OC1(=O)=O، بروتوناً إلى الماء:



لذلك تكتب المادة الصلبة على هيئة بيركلورات الهيدرونيوم:



بتمثيل SMILES لوحة الصيغة هو Cl(=O)(=O)=O.[OH3+].

ارسم كاتيون هيدرونيوم هرمياً ثلاثياً، [OH3+]، وأنيون بيركلورات منفصلاً رباعي السطوح، Cl(=O)(=O)=O. في أيون البيركلورات، مواضع الأكسجين الأربعة متكافئة، والإلكترونات الترابط غير متمركزة وموزعة على وصلات الكلور-الأكسجين الأربع جميعها.

في تمثيل لويس التقليدي، تتبادل أربع صيغ رنينية متكافئة موضع ذرة الأكسجين المرتبطة برابطة أحادية والحاملة للشحنة السالبة. ولا يمثل تمثيل SMILES المعروض سوى صيغة رنينية واحدة. كما يغيب الترابط الهيدروجيني بين الأيونات عن هذا التمثيل. تفسر هذه الصياغة الأيونية وجود أربع روابط كلور-أكسجين متكافئة دون تخصيص إحدى ذرات الأكسجين بهيدروجين حمضي مميز مرتبط بها تساهمياً.

(I) هيدريدات عناصر الدورة الثانية

الأنواع الكيميائية الإضافية اللازمة هنا هي:

المادة	الاسم	SMILES أو تمثيل مع بيان حدوده
LiH	هيدريد الليثيوم	[+Li].[H-]
BeH ₂	هيدريد البيريليوم	[BeH2]، تمثيل لوحدة الصيغة فقط
B ₂ H ₆	ثنائي البوران	[H][BH2][H][BH2]1، تمثيل تخطيطي لاتصال الجسور فقط
CH ₄	الميثان	C
HF	فلوريد الهيدروجين	F

لثنائي البوران أربع ذرات هيدروجين طرفية وذرتا هيدروجين جسريتان. ويكون كل جسر رابطة ثلاثية المراكز ثنائية الإلكترونات تشمل ذرتي بورون وذرة هيدروجين واحدة. ويجب ألا تُفسر السلسلة التخطيطية أعلاه على أنها ثماني روابط عادية ثنائية المراكز ثنائية الإلكترونات؛ فلا يمكن لتمثيل SMILES العادي أن يعبر عن هذا الترابط تعبيراً أميناً.

(a) المادتان الصلبتان عند درجة حرارة الغرفة هما هيدريد الليثيوم وهيدريد البيريليوم.

يكون هيدريد الليثيوم شبكة أيونية ذات قوى تجاذب كهروستاتيكية قوية. ويكون هيدريد البيريليوم شبكة تساهمية ممتدة، لذا يتطلب الانصهار أو التبخر تفكيك ترابط واسع النطاق. أما الهيدريدات المتبقية فهي مواد جزيئية صغيرة؛ وتكون في ظروف الغرفة المعتادة غازات، أو سائلاً في حالة الماء.

(b) هيدريد الليثيوم أيوني:

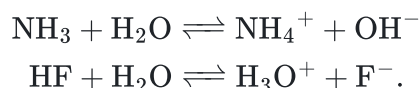


أيوناه هما أيون الليثيوم $[\text{Li}]$ وأيون الهيدريد $[\text{H}]$.

(c) هيدريد البيريليوم بوليمري، ويكتب تقليدياً $(\text{BeH}_2)_n$. تُحيط بالبيريليوم ذرات هيدروجين جسرية في شبكة ممتدة ذات ترابط متعدد المراكز ناقص الإلكترونات. ولا يُظهر تمثيل SMILES لوحدة الصيغة المنفردة تلك الشبكة. ثنائي البوران جزيء منفصل ذو جسور.

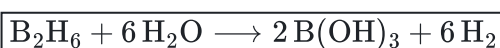
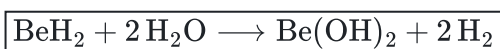
(d) لا يتفاعل الميثان مع الماء في الظروف العادية. كما لا يتغير الماء نفسه عند مزجه بالماء، باستثناء اتزان تأينه الذاتي المعتاد.

الهيدريدات الأخرى متفاعلة: يخضع هيدريد الليثيوم وهيدريد البيريليوم وثنائي البوران للتحلل المائي؛ وتشارك الأمونيا وفلوريد الهيدروجين في اتزانات حمض-قاعدة:



الهيدروكسيد هو $[\text{OH}]$ ، والفلوريد هو $[\text{F}]$.

(e) التفاعلات الموزونة هي:



هويات النواتج هي:

الاسم	الناتج	SMILES
هيدروكسيد البيريليوم	Be(OH) ₂	O[Be]O، تمثيل لوحدة الصيغة
الهيدروجين	H ₂	[H][H]
حمض البوريك	B(OH) ₃	OB(O)O
بوروهيدريد الليثيوم	LiBH ₄	[BH4] · [Li]

في تفاعلات التحلل المائي، يتحد الهيدروجين الهيدريدي مع هيدروجين الماء لإنتاج غاز الهيدروجين. وفي التفاعل الأخير، تؤدي إضافة الهيدريد إلى ثنائي البوران إلى إنتاج أيوني بوروهيدريد رباعي السطوح، [BH₄].

(f) تؤدي إزالة بروتون واحد إلى:

الحمض	القاعدة المرافقة	اسم القاعدة وتمثيل SMILES
NH ₃	NH ₂ ⁻	أيون الأميد، [NH ₂ ⁻]
H ₂ O	OH ⁻	أيون الهيدروكسيد، [OH ⁻]
HF	F ⁻	أيون الفلوريد، [F ⁻]

تزداد القوة الحمضية من الأمونيا مروراً بالماء إلى فلوريد الهيدروجين. ولذلك تتناقص قوة القاعدة المرافقة في هذا الاتجاه:

$$\boxed{F^- < OH^- < NH_2^-}.$$

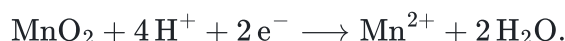
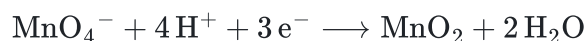
أيون الأميد قاعدي بدرجة تكفي لانتزاع بروتون من الماء:



(J) جهد الاختزال القياسي

الأنواع الكيميائية ذات الصلة هي أيون البرمنغنات [O⁻][Mn](O=)(O=O)، وأكسيد المنغنيز(IV) O=[Mn]=O بوصفه تمثيلاً لوحدة الصيغة لبنيتها الصلبة الممتدة، وأيون المنغنيز(II) [Mn+2].

الاختزال بخمسة إلكترونات هو مجموع الاختزال بثلاثة إلكترونات والاختزال بإلكترونين:



طاقات غيبس القياسية قابلة للجمع، حيث

$$\Delta G^0 = -nFE^0.$$

وعليه،

$$-5FE_1^0 = -3FE_2^0 - 2FE_3^0,$$

ومن ثم

$$E_3^0 = \frac{5E_1^0 - 3E_2^0}{2}.$$

بالتعويض بالقيم المعطاة:

$$E_3^0 = \frac{5(1.52) - 3(1.69)}{2} \text{ V} = \frac{7.60 - 5.07}{2} \text{ V} = 1.265 \text{ V}.$$

إذن

$$\boxed{E_3^0 \approx 1.27 \text{ V}}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 2: تركيب مزيج من CO-CO₂

حُدِّث في مزيج غازي من CO و CO₂ نسبة كتلية مقدارها الكربون : الأكسجين = 1 : 2.

2.1 احسب التركيب بالنسبة المئوية الكتلية.

2.2 احسب التركيب بالنسبة المئوية الحجمية.

2.3 حدِّد قيم نسب الكربون : الأكسجين التي لا يمكن عندها أن يوجد الغازان معاً.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 2.1 أحادي أكسيد الكربون، CO ([+O]#[-C]): **38.89 % كتلياً**؛ ثنائي أكسيد الكربون، CO₂ (O=C=O): **61.11 % كتلياً**.

• 2.2 **50 % حجمياً من CO و 50 % حجمياً من CO₂**.

• 2.3 بتعريف $r = m_C/m_O$ ، لا يمكن أن يوجد الغازان معاً عندما

$$r \leq \frac{3}{8} \quad \text{أو} \quad r \geq \frac{3}{4}.$$

تقابل المساواة غازاً نقيّاً؛ أما القيم الواقعة خارج هذين الحدين فغير ممكنة لمزيج لا يحتوي إلا على هذين الغازين.

الحل

2.1 التركيب بالنسبة المئوية الكتلية

باستخدام الكتلتين الموليتين الذريتين المعتادتين $M(C) = 12 \text{ g mol}^{-1}$ و $M(O) = 16 \text{ g mol}^{-1}$

$$M(\text{CO}) = 28 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{CO}_2) = 44 \text{ g mol}^{-1}.$$

لتكن n_1 و n_2 كميتي مادة CO و CO₂، على الترتيب. يحتوي كل جزيء على ذرة كربون واحدة، بينما يبلغ عدد ذرات الأكسجين فيهما ذرة واحدة وذرتين، على الترتيب. لذلك،

$$\frac{m_C}{m_O} = \frac{(12 \text{ g mol}^{-1})(n_1 + n_2)}{(16 \text{ g mol}^{-1})(n_1 + 2n_2)} = \frac{1}{2}.$$

وبالتالي،

$$24(n_1 + n_2) = 16(n_1 + 2n_2) \implies n_1 = n_2.$$

باتخاذ 1 mol من كل غاز أساساً للحساب، تكون كتلتاهما 28 g و 44 g، فتكون الكتلة الكلية 72 g. ومن ثم،

$$w(\text{CO}) = \frac{28 \text{ g}}{72 \text{ g}} \times 100\% = \boxed{38.89\%},$$

$$w(\text{CO}_2) = \frac{44 \text{ g}}{72 \text{ g}} \times 100\% = \boxed{61.11\%}.$$

2.2 التركيب بالنسبة المئوية الحجمية

بالنسبة إلى الغازات المثالية التي تُقارَن عند درجة الحرارة والضغط نفسيهما، فإن $V = nRT/P$ ، ولذلك تساوي الكسور الحجمية الكسور المولية. وبما أن $n_1 = n_2$

$$\varphi(\text{CO}) = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{1}{2}, \quad \varphi(\text{CO}_2) = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{1}{2}.$$

وعليه، يكون التركيب

CO ١% حجمياً و CO₂ ٥٠% حجمياً

2.3 النسب التي تستبعد الوجود المتزامن

ليكن x الكسر المولي لغاز CO₂. تكون النسبة الكتلية للكربون إلى الأكسجين

$$r = \frac{12}{16(1-x) + 32x} = \frac{3}{4(1+x)}.$$

لا يوجد الغازان معاً إلا إذا كان $0 < x < 1$ ، مما يعطي

$$\frac{3}{8} < r < \frac{3}{4}.$$

تقابل نقطتا النهاية ما يلي:

• CO₂ النقي: $r = 12/32 = 3/8$ ، أي الكربون : الأكسجين 3 : 8 .

• CO النقي: $r = 12/16 = 3/4$ ، أي الكربون : الأكسجين 3 : 4 .

وعليه، يُستبعد وجود الغازين معاً عندما يكون $r \leq 3/8$ أو $r \geq 3/4$. عند كلٍّ من نقطتي النهاية يغيب أحد المكوّنين؛ وخارج هذا المجال لا يمكن حتى لغاز نقي أو لمزيج من هذين الغازين أن يحقق النسبة المحددة بين العنصرين.

وبصورة مكافئة، إذا كُتبت نسبة الكربون : الأكسجين على الصورة $a : 1$ ، فإن وجود الغازين معاً يتطلب

$$\frac{4}{3} < a < \frac{8}{3},$$

ويُستبعد عندما يكون $a \leq 4/3$ أو $a \geq 8/3$.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 3: تحليل خليط من NaCl-KCl باستخدام نترات الفضة وشريط من النحاس

تبلغ كتلة عينة تحتوي على خليط من كلوريد الصوديوم وكلوريد البوتاسيوم 25 g. بعد إذابتها في الماء، يُضاف إليها 840 ml من محلول AgNO₃ ($c = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$). يُفصل الراسب بالترشيح، ويُغمس في الراشح شريط من النحاس كتلته 100.00 g. بعد فترة زمنية معينة، تصبح كتلة الشريط 101.52 g.

احسب التركيب المئوي الكتلي للخليط.

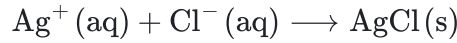
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 3. بافتراض تفاعل أيونات الفضة الفائضة تفاعلاً كاملاً مع النحاس، يحتوي الخليط، بالكتلة، على نحو 70% من كلوريد الصوديوم، NaCl، و30% من كلوريد البوتاسيوم، KCl، و[+K] . [-Cl] .

الحل

3. توفر نترات الفضة، AgNO₃، [+Ag] . [-O] [O=] [+N] [-O]، أيونات الفضة (I)، Ag⁺، [+Ag] . وتُرسَّب هذه الأيونات أيونات الكلوريد، Cl⁻، [-Cl]، على هيئة كلوريد الفضة، AgCl، [+Ag] . [-Cl] :

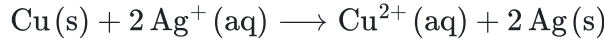


لذلك يستهلك كل مول من أيٍّ من الملحّين مؤلاً واحداً من نترات الفضة. وتحدّد صيغ SMILES الأيونية التركيب؛ ولا تمثّل الشبكات البلورية للمواد الصلبة.

كمية مادة نترات الفضة المضافة في البداية هي

$$n_0(\text{AgNO}_3) = (0.840 \text{ dm}^3)(0.5 \text{ mol dm}^{-3}) = 0.420 \text{ mol}.$$

بعد الترشيح، تتفاعل أيونات الفضة الفائضة مع النحاس، Cu ، $[\text{Cu}]$ ، فتننتج أيونات النحاس(II)، Cu^{2+} ، $[\text{Cu}^{2+}]$ ، وتترسّب الفضة، $[\text{Ag}]$ ، Ag :



يكتسب الشريط فضةً ويفقد نحاساً. ومن ثم فإن صافي الزيادة في كتلته هو

$$\Delta m = 101.52 - 100.00 = 1.52 \text{ g}.$$

نستخدم الكتل المولية القياسية، إذ لم تُعط أيٌّ منها،

$$\begin{aligned} M(\text{Ag}) &= 107.87 \text{ g mol}^{-1}, & M(\text{Cu}) &= 63.55 \text{ g mol}^{-1}, \\ M(\text{NaCl}) &= 58.44 \text{ g mol}^{-1}, & M(\text{KCl}) &= 74.55 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

إذا ذابت كمية مقدارها t مول من النحاس، فإن كمية مقدارها $2t$ مول من الفضة تترسّب:

$$\Delta m = t [2M(\text{Ag}) - M(\text{Cu})].$$

وعليه

$$t = \frac{1.52 \text{ g}}{(2 \times 107.87 - 63.55) \text{ g mol}^{-1}} = 0.0099875 \text{ mol}.$$

بافتراض أن جميع أيونات الفضة الفائضة قد تفاعلت، وأن الفضة المترسّبة بقيت على الشريط،

$$n_{\text{excess}}(\text{Ag}^+) = 2t = 0.019975 \text{ mol}.$$

فإن كمية مادة الكلوريد الموجودة أصلاً هي

$$n(\text{Cl}^-) = 0.420 - 0.019975 = 0.400025 \text{ mol}.$$

لنفرض أن $x = n(\text{NaCl})$ وأن $y = n(\text{KCl})$. تعطينا موازنة الكلوريد وكتلة العينة

$$\begin{aligned} x + y &= 0.400025 \text{ mol}, \\ (58.44 \text{ g mol}^{-1})x + (74.55 \text{ g mol}^{-1})y &= 25 \text{ g}. \end{aligned}$$

بحل المعادلتين،

$$x \approx 0.29931 \text{ mol}, \quad y \approx 0.10072 \text{ mol}.$$

وبالتالي،

$$m(\text{NaCl}) \approx 17.49 \text{ g}, \quad m(\text{KCl}) \approx 7.51 \text{ g},$$

وتكون النسب المئوية الكتلية

$$w(\text{NaCl}) = \frac{17.49}{25} \times 100\% \approx 70\%$$

$$w(\text{KCl}) = \frac{7.51}{25} \times 100\% \approx 30\%$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 4: الحركية والكيمياء الفراغية للتحلل المائي القلوي للمركبات الكلورية

جُمعت البيانات الآتية للتحلل المائي القلوي لبعض المركبات الكلورية:

(a) يُمزج حجم معين من محلول ملح البوتاسيوم المتعادل لحمض الكلوروسكسينيك بحجم مساوٍ من محلول الهيدروكسيد. التركيز الابتدائي لكل محلول هو 0.2 mol dm^{-3} . حُدِّد تركيز هيدروكسيد البوتاسيوم في مزيج التفاعل عند فترات زمنية مختلفة وعند 25°C . وقد حُصل على القيم الآتية:

t (دقائق)	10	20	30	45	60	80	100
$c(\text{KOH}) (\text{mol dm}^{-3})$	0.085	0.074	0.065	0.056	0.049	0.042	0.036

كُثرت التجربة باستخدام المحلولين الابتدائيين نفسيهما عند 35°C . ينخفض تركيز الهيدروكسيد إلى النصف بعد 21 دقيقة.
 (b) في التحلل المائي لـ 3-كلورو-3-ميثيل هكسان باستخدام هيدروكسيد البوتاسيوم، وُجد أن تركيز هيدروكسيد البوتاسيوم ينخفض إلى النصف بعد 32 دقيقة عند 25°C أو 11 دقيقة عند 35°C . بغض النظر عن التراكيز الابتدائية للمتفاعلات (المتساوية).
 (c) في التحلل المائي القلوي لـ 3-كلورو-2,4-ثنائي ميثيل-3-أيزوبروبيل بنتان، وُجد أن آلية التفاعل مطابقة لآلية التفاعل b، إلا أن سرعة التفاعل كانت أكبر بنحو 100 مرة في ظروف التفاعل نفسها.
 بالنظر إلى البيانات أعلاه، أجب عن الأسئلة الآتية:

4.1 ما رتبة التفاعل في الحالات a و b و c؟

4.2 ما ثابت السرعة عند 25°C للتفاعل a؟ بين الوحدات.

4.3 احسب طاقتي التنشيط للتفاعلين a و b.

4.4 إذا استُخدم في التفاعل a ملح ثنائي البوتاسيوم لحمض L-كلوروسكسينيك (وهو أيسر التدوير)، فما نوع الدوران الضوئي الذي سيُظهره الملح المقابل لحمض المالك المتكوّن بالتحلل المائي؟

4.5 إذا استُخدم المتماكب الأيسر التدوير أيضاً في التفاعل b، فما الدوران الضوئي الذي سيُظهره 3-ميثيل-3-هكسانول المتكوّن في تفاعل التحلل المائي؟

4.6 لماذا تكون سرعة التفاعل c أكبر بكثير من سرعة التفاعل b، مع أن التفاعلين من النوع نفسه ويحدثان في ظروف درجة الحرارة والتركيز نفسها؟

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 4.1 a: من الرتبة الثانية؛ b: من الرتبة الأولى؛ c: من الرتبة الأولى. الآليات المقصودة هي S_N1 و S_N2 و S_N1 ، على الترتيب.

• 4.2 $k_{a,25} \approx 0.175 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$

• 4.3 $E_{a,b} \approx 82 \text{ kJ mol}^{-1}$ ؛ $E_{a,a} \approx 76 \text{ kJ mol}^{-1}$

• 4.4 يعطي الانقلاب D-مالات ثنائي البوتاسيوم، $[\text{O}^-] \cdot [\text{C}\equiv\text{H}] (\text{O}) \text{CC}(=\text{O}) [\text{O}^-] \cdot [\text{K}] \cdot [\text{K}]$. $\text{O}=\text{C} ([\text{O}^-]) [\text{C}\equiv\text{H}] (\text{O}) \text{CC}(=\text{O}) [\text{O}^-] \cdot [\text{K}] \cdot [\text{K}]$. يُرجَّح أن تكون الإجابة المقصودة هي أيمن التدوير، لكن إشارة الدوران لا تُستنتج من انقلاب التشكيل الفراغي وحده؛ بل تتطلب تعييناً تجريبيّاً للملح الناتج.

• 4.5 3-ميثيل هكسان-3-ول راسيمي غير نشط ضوئياً، وهو مزيج متساوي المولات من $\text{CC} [\text{C}\equiv] (\text{C}) (\text{O}) \text{CCC}$ و $\text{CC} [\text{C}\equiv] (\text{C}) (\text{O}) \text{CCC}$ ويكون صافي الدوران صفراً في نموذج S_N1 المثالي.

- **4.6:** تُسبَّب مجموعات الأيزوبروبيل الثلاث الضخمة في C إجهاداً فراغياً كبيراً. ويُخَفَّف التآين المؤدي إلى كربوكاتيون مستوي هذا الإجهاد، مما يخفض حاجز التنشيط ويُسرِّع التفاعل.

الحل

4.1 — رتب التفاعلات

يستهلك كل تفاعل إحلال أيون هيدروكسيد واحداً، OH^- ، $[\text{OH}^-]$ ، لكل جزيء من الكلوريد العضوي، ويُحرَّر أيون كلوريد واحداً، Cl^- ، $[\text{Cl}^-]$.

في **a**، يؤدي مزج حجمين متساويين إلى خفض كلا التركيزين الابتدائيين إلى النصف:

$$c_0 = \frac{0.2V}{2V} = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}.$$

لأن المتفاعلين يبدآن بتركيزين متساويين ويُستهلكان بنسبة 1 : 1، يظل تركيزاهما متساويين. لنرمز إلى أيٍّ من التركيزين بالرمز c . لتفاعل الإحلال الثنائي الجزيء المقترح،

$$v = k_a [\text{OH}^-] [\text{كلوروسكسينات}],$$

ومن ثم، طوال سير التفاعل في هذا المزيج المتساوي المولات،

$$-\frac{dc}{dt} = k_a c^2.$$

يعطي التكامل

$$\boxed{\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k_a t}.$$

تعطي القيم التجريبية قيمة ثابتة تقريباً للمقدار $(1/c - 1/c_0)/t$ ، كما يُحسب في 4.2. ولذلك فإن الرتبة الكلية للتفاعل **a** هي الثانية، بما يتفق مع إحلال من نوع S_N2 .

في **b**، لا يعتمد عمر النصف على التركيز الابتدائي. وهذه سمة مميزة لحركية الرتبة الأولى:

$$-\frac{dc}{dt} = k_b c, \quad c = c_0 e^{-k_b t}, \quad \boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_b}}.$$

يعني تساوي التركيزين الابتدائيين والاستهلاك بنسبة 1 : 1 أن انخفاض تركيز الهيدروكسيد إلى النصف يقابله أيضاً انخفاض تركيز الكلوريد العضوي إلى النصف. وتدعم بنية الكلوريد الثلاثي آلية S_N1 ، التي تتضمن تأيئاً بطيئاً أحادي الجزيء:

$$v = k_b [\text{الكلوريد العضوي}].$$

وعليه فإن **b** من الرتبة الأولى، ولا يتضمن قانون السرعة المثالي عاملاً لتركيز الهيدروكسيد.

بما أن آلية **c** هي نفسها آلية **b**، فهو أيضاً من الرتبة الأولى.

4.2 — ثابت السرعة للتفاعل **a** عند 25°C

باستخدام $c_0 = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$

$$k_a = \frac{1/c - 1/c_0}{t}.$$

التقديرات الفردية هي:

100	80	60	45	30	20	10	min / t
0.1778	0.1726	0.1735	0.1746	0.1795	0.1757	0.1765	$\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1} / k_a$

على سبيل المثال، عند 45 دقيقة،

$$k_a = \frac{1/0.056 - 1/0.100}{45} = 0.1746 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

تعطي ملائمة العلاقة $1/c - 1/c_0 = k_a t$ مع القياسات السبعة جميعها نحو $0.17546 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. وبناءً على ذلك،

$$k_{a,25} \approx 0.175 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

يكون عمر النصف المقابل تقريباً

$$t_{1/2,a,25} = \frac{1}{k_{a,25} c_0} \approx 57 \text{ min},$$

وهو ما يتفق مع كون التركيز المقاس عند 60 دقيقة أقل قليلاً من نصف قيمته الابتدائية.

4.3 — طاقتا التنشيط

معادلة أرهينيوس لدرجتي حرارة هي

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

نستخدم

$$T_1 = 298.15 \text{ K}, \quad T_2 = 308.15 \text{ K}, \quad R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

في التفاعل **a**، يحقق عمر النصف لتفاعل الرتبة الثانية ذي التركيزين الموليين المتساويين العلاقة

$$t_{1/2} = \frac{1}{kc_0}.$$

ومن ثم، عند 35°C ،

$$k_{a,35} = \frac{1}{(0.10 \text{ mol dm}^{-3})(21 \text{ min})} = 0.47619 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

باستخدام القيمة غير المقربة الناتجة من الملائمة عند 25°C ،

$$E_{a,a} = \frac{8.314 \ln(0.47619/0.17546)}{1/298.15 - 1/308.15} \text{ J mol}^{-1} \approx 7.63 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.$$

إذن،

$$E_{a,a} \approx 76 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

في التفاعل **b**،

$$k_{b,25} = \frac{\ln 2}{32 \text{ min}} = 0.02166 \text{ min}^{-1},$$

$$k_{b,35} = \frac{\ln 2}{11 \text{ min}} = 0.06301 \text{ min}^{-1}.$$

ولذلك،

$$\frac{k_{b,35}}{k_{b,25}} = \frac{32}{11},$$

و

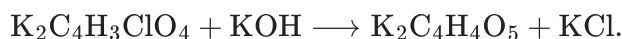
$$E_{a,b} = \frac{8.314 \ln(32/11)}{1/298.15 - 1/308.15} \text{ J mol}^{-1} \approx 8.16 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.$$

إذن،

$$E_{a,b} \approx 82 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

4.4 — الكيمياء الفراغية للتحلل المائي للكلوروسكسينات

تمثيل هيدروكسيد البوتاسيوم بصيغة SMILES هو $[+K] \cdot [-OH]$ ، وتمثيل كلوريد البوتاسيوم بصيغة SMILES هو $[+K] \cdot [-Cl]$. معادلة التحلل المائي الموزونة هي



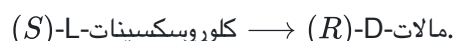
المتفاعل العضوي والناتج هما:

• **L-كلوروسكسينات ثنائي البوتاسيوم**، حيث يقابل التعيين المعتاد L هنا التشكيل S: $O=C([O-]) \cdot [+K] \cdot [+K]$.
 $[C@@H](Cl)CC(=O)[O-]$.

• **D-مالات ثنائي البوتاسيوم**، الذي يقابل هنا التشكيل R: $O=C([O-])[C@H](O)CC(=O)[O-] \cdot [+K] \cdot [+K]$.

في تفاعل S_N2 ، يهاجم زوج إلكترون حر على أكسجين الهيدروكسيد ذرة الكربون المولدة للتصاوغ الفراغي من الجانب المقابل لرابطة الكربون-الكلور. ويحدث تكوّن رابطة الكربون-الأكسجين وانسطار رابطة الكربون-الكلور معاً، وينتقل الزوج الإلكتروني للرابطة الأخيرة إلى الكلور.

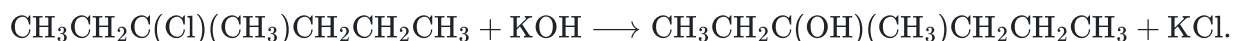
ينتج عن ذلك انقلاب فالدن. وهنا يظل ترتيب أولوية المستبدلات مماثلاً بعد استبدال الكلور بالهيدروكسيل، ومن ثم



يُرجَّح أن تكون الإجابة الأساسية المقصودة هي أن الناتج أيمن التدوير. غير أن ذلك يتطلب تعييناً تجريبياً إضافياً للملح الناتج بوصفه المتماكب المرآتي ذا الدوران الموجب في ظروف القياس. فلا يحدد الترميز R/S ولا الترميز D/L إشارة الدوران الضوئي، كما أن استبدال الكلور بالهيدروكسيل ينتج مركباً مختلفاً. وبناءً عليه، تُثبت المعلومات المعطاة انقلاب التشكيل الفراغي، لكنها لا تثبت بمفردها أن الدوران موجب.

4.5 — الكيمياء الفراغية للتحلل المائي ل-3-كلورو-3-ميثيل هكسان

معادلة الإحلال الموزونة هي



المادة الابتدائية هي **3-كلورو-3-ميثيل هكسان**. ومتماكبها المرآتيان هما $CC[C@](C)(Cl)CCC$ و $CC[C@@](C)(Cl)CCC$ ولا يحدد الوصف «أيسر التدوير» وحده أيّ تشكيل مطلق هو الموجود.

ينتج التآين البطيء **كربوكاتيون 3-ميثيل هكسان-3-يل**، $CC[C+](C)CCC$:



تكون ذرة الكربون الموجبة الشحنة ذات هندسة مثلثية مستوية تقريباً. وفي النموذج المثالي للكربوكاتيون المحاط بالمذيب بحرية، يهاجم الهيدروكسيد أيّاً من الوجهين باحتمال متساوٍ:



ولذلك يكون الناتج **3-ميثيل هكسان-3-ول راسيمياً**، يحتوي على كميتين متساويتين من



لهذين المتماكبين المرآتيين دورانان متساويان في المقدار ومتعاكسان في الاتجاه في ظروف متطابقة. ومن ثم،

$$\alpha_{\text{mixture}} = 0,$$

ويكون الناتج غير نشط ضوئياً بفعل التعويض الخارجي.

4.6 — لماذا يتفاعل C بسرعة أكبر بكثير

الركيزة في C، وهي **3-كلورو-2,4-ثنائي ميثيل-3-أيزوبروبيل بنتان**، لها تمثيل SMILES الآتي: $CC(C)C(C)C(Cl)C$. وترتبط ذرة الكربون الحاملة للكلور فيها بثلاث مجموعات أيزوبروبيل.

ناتج الإحلال الصوري هو **2,4-ثنائي ميثيل-3-(بروبان-2-يل)بنتان-3-ول**، $CC(C)C(O)(C(C)C)C(C)C$:



يتكوّن خلال التّأين المحدّد للسرعة كربوكاتيون ثلاثي(بروبان-2-يل)ميثيل، $CC(C)[C^+](C(C)C)C(C)C$.

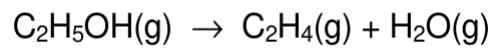
في الكلوريد الابتدائي، تتزاحم ثلاث مجموعات أيزوبروبيل ضخمة حول ذرة كربون رباعية السطوح. وعندما تنكسر رابطة الكربون-الكلور، تقترب ذرة الكربون المركزية من هندسة مثلثية مستوية، وتقترب الزوايا بين مستبدلاتها الكربونية الثلاثة من 120° . ويُخفّف هذا التغير قدرًا كبيرًا من الإجهاد الفراغي.

في التفاعل b، تحيط مجموعات الميثيل والإيثيل والبروبيل بذرة الكربون المتفاعلة، ويكون هذا التزاحم أقل. ولذلك يستفيد التّأين في C بدرجة أكبر من تخفيف الإجهاد، ويكون حاجز تنشيطه أقل. ويُفسّر هذا التسريع الفراغي لتأين S_N1 سرعته الأكبر بكثير.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 5: اتران نزع الماء من الإيثانول واعتماده على الضغط

عند إمرار الإيثانول فوق حفاز عند 400 K، يحدث تفاعل نزع ماء يؤدي إلى تكوّن الإيثيلين:



عند درجة الحرارة المذكورة أعلاه و $p_0 = 101.325 \text{ kPa}$ ، تبلغ نسبة تحوّل الكحول الإيثيلي 90.6 % مولية.

5.1 احسب ثابت الاتزان K_p للتفاعل في الظروف المعطاة.

5.2 احسب قيمتي ثابتي الاتزان K_x و K_c عند درجة الحرارة المذكورة أعلاه.

5.3 احسب نسبة تحوّل الإيثانول عند الضغوط الآتية:

$$5p_0, 10p_0, 50p_0, 100p_0, 200p_0.$$

5.4 ارسم المنحنى البياني لتغيّر نسبة التحوّل بدلالة الضغط.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

تُستخدم في الثوابت أدناه نسب الضغوط والتراكيز غير المُطبّعة المعرّفة في الحل.

• 5.1 $K_p = 4.64 \times 10^2 \text{ kPa} = 4.58 \text{ atm}$

• 5.2 عند $p = p_0$ ، $K_x = 4.58$ ؛ وعند 400 K، $K_c = 0.140 \text{ mol L}^{-1}$

• 5.3 نسب التحوّل عند الاتزان عند الضغوط $200p_0$ ، $100p_0$ ، $50p_0$ ، $10p_0$ ، $5p_0$ هي، على الترتيب،

15.0%، 20.9%، 29.0%، 56.1%، 69.1%.

• 5.4 ارسم

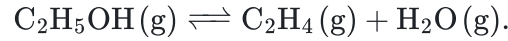
$$(\%) \text{ نسبة التحوّل} = 100 \sqrt{\frac{4.58148}{4.58148 + p/p_0}}.$$

يتناقص المنحنى بسلسلة ويكون محدبًا نحو الأعلى، مقتربًا من 100% عندما $p \rightarrow 0^+$ ، ومن 0% عندما $p \rightarrow \infty$.

الحل

5.1 — ثابت الاتزان بدلالة الضغط

معادلة الاتزان الموزونة هي



الأنواع الكيميائية هي الإيثانول (CCO)، والإيثيلين، الذي يُسمَّى أيضاً الإيثين (C=C)، والماء (O).

نفترض أن مادة التغذية إيثانول نقي، وأن الغازات تسلك سلوك الغاز المثالي، وأن الضغوط المذكورة هي الضغوط الكلية عند الاتزان. لتكن α الكسر المتحوّل من كمية الإيثانول الابتدائية. عند البدء بـ 1 mol من الإيثانول نحصل على:

النوع الكيميائي	الكمية عند الاتزان (mol)	الكسر المولي
الإيثانول	$1 - \alpha$	$\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$
الإيثيلين	α	$\frac{\alpha}{1 + \alpha}$
الماء	α	$\frac{\alpha}{1 + \alpha}$
المجموع	$1 + \alpha$	1

بما أن $p_i = x_i p$ ، فإن نسبة الضغوط هي

$$K_p = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} = \frac{\left(\frac{\alpha p}{1 + \alpha} \right)^2}{\frac{(1 - \alpha)p}{1 + \alpha}} = \frac{\alpha^2 p}{1 - \alpha^2}.$$

عند $p = p_0 = 101.325 \text{ kPa}$ ، يكون الكسر المتحوّل $\alpha_0 = 0.906$. ومن ثم

$$K_p = \frac{0.906^2}{1 - 0.906^2} (101.325 \text{ kPa}) = 464.218 \text{ kPa}.$$

إذن،

$$K_p = 464 \text{ kPa} = 4.58 \text{ atm}.$$

5.2 — ثابتا الاتزان بدلالة الكسر المولي والتركيز

نسبة الكسور المولية هي

$$K_x = \frac{x_{\text{C}_2\text{H}_4} x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2}.$$

عند الضغط المرجعي المحدد،

$$K_x(p_0) = \frac{0.906^2}{1 - 0.906^2} = 4.58148,$$

وعليه

$$K_x(p_0) = 4.58.$$

يعتمد K_x هنا على الضغط الكلي: فعند ثبوت درجة الحرارة،

$$K_x(p) = \frac{K_p}{p}.$$

أما نسبة التراكيز فهي

$$K_c = \frac{c_{\text{C}_2\text{H}_4} c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}.$$

التغير في عدد مولات الغازات هو

$$\Delta\nu = (1 + 1) - 1 = 1.$$

باستخدام $p_i = c_i RT$,

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta\nu} = K_c RT.$$

وبأخذ $R = 8.31446 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$,

$$K_c = \frac{464.218 \text{ kPa}}{(8.31446 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(400 \text{ K})} = 0.139582 \text{ mol L}^{-1}.$$

ومن ثم

$$K_c = 0.140 \text{ mol L}^{-1}.$$

5.3 — نسبة التحويل عند الضغوط المحددة

عند ثبوت درجة الحرارة، يبقى K_p دون تغيير. وبإعادة ترتيب

$$K_p = \frac{\alpha^2 p}{1 - \alpha^2}$$

نحصل على

$$K_p = \alpha^2 (K_p + p), \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + p}}.$$

بكتابة $r = p/p_0$ ، واستخدام $K_p/p_0 = 4.58148$ ،

$$\alpha(r) = \sqrt{\frac{4.58148}{4.58148 + r}}.$$

نسب التحويل الناتجة هي:

الضغط	الضغط (kPa)	نسبة تحويل الإيثانول (%) مولية
$5p_0$	506.625	69.1
$10p_0$	1013.25	56.1
$50p_0$	5066.25	29.0
$100p_0$	10132.5	20.9
$200p_0$	20265	15.0

يحول التفاعل الأمامي مولاً واحداً من الغاز إلى مولين. لذلك ترجح زيادة الضغط تكون الإيثانول وتقلل نسبة تحويله عند الاتزان.

5.4 — وصف الرسم البياني

مثل الضغط الكلي p/p_0 على المحور الأفقي، من 0 إلى 200، ونسبة تحويل الإيثانول بالنسبة المئوية المولية على المحور الرأسي، من 0 إلى 100.

ارسم المنحنى الأملس

$$y = 100 \sqrt{\frac{4.58148}{4.58148 + p/p_0}}$$

بحيث يمر بالنقطة المرجعية (1, 90.6) وبالنقاط الخمس المحسوبة:

(5, 69.1), (10, 56.1), (50, 29.0), (100, 20.9), (200, 15.0).

يقترّب المنحنى من (0, 100) عندما يؤل الضغط إلى الصفر. وينخفض بشدة عند الضغوط المنخفضة، ثم يصبح أكثر تسطحاً تدريجياً؛ وهو محدّب نحو الأعلى على امتداده. وعندما يزداد الضغط بلا حد، تقترب نسبة التحوّل من الصفر تقاربياً.

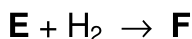
تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي. حيثما يختلف هذا الحل عن الحل الرسمي، يحتوي الحل الرسمي على خطأ أو خطأ مطبعي.

المسألة 6: تعيين هوية المركبات A-G من تتابع تفاعلات محفزة بقاعدة

يتفاعل مول واحد من المركب A على التوالي مع 3 مولات من المركب B في محلول مائي بوجود حفّاز قاعدي (مثل $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$):



تؤدي هدرجة المركب E إلى المركب F:



للمركب F التركيب الآتي: $\text{C} = 44.18\%$, $\text{H} = 8.82\%$, $\text{O} = 47.00\%$.

كتلته المولية: $M = 136 \text{ g mol}^{-1}$

بمعرفة أن 13.6 g من F تتفاعل مع 40.8 g من أنهيدريد الأسيتيك لتكوين الناتج G وحمض الأسيتيك، اكتب جميع المعادلات الكيميائية وعيّن صيغ المركبات التي تقابل الحروف A و B و C و D و E و F و G.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• المسألة 6 — لا توجد أجزاء فرعية مرقّمة أو درجات مطبوعة.

المركب	الاسم والصيغة البنائية المكثفة	SMILES
A	إيثانال (أستالدهيد)، CH_3CHO	<chem>CC=O</chem>
B	ميثانال (فورمالدهيد)، HCHO	<chem>C=O</chem>
C	3-هيدروكسي بروبانال، $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	<chem>O=CCCO</chem>
D	3-هيدروكسي-2-هيدروكسي ميثيل بروبانال، $(\text{HOCH}_2)_2\text{CHCHO}$	<chem>O=CC(CO)CO</chem>
E	3-هيدروكسي-2,2-بيس (هيدروكسي ميثيل) بروبانال (بنتا إريثروز)، $(\text{HOCH}_2)_3\text{CCHO}$	<chem>O=CC(CO)(CO)CO</chem>
F	بنتا إريثريتول، $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ ، الصيغة الجزيئية $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$	<chem>C(CO)(CO)(CO)CO</chem>
G	رباعي أسيتات البنتا إريثريتول، $\text{C}(\text{CH}_2\text{OCOCH}_3)_4$ ، الصيغة الجزيئية $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_8$	<chem>C(COC(C)=O)(COC(C)=O)(COC(C)=O)COC(C)=O</chem>

الحل

تحديد الصيغة الجزيئية وعدد مجموعات الهيدروكسيل في **F**.

نكتب الصيغة الجزيئية على الصورة $C_xH_yO_z$. باستخدام الكتل المولية الذرية 12 و 1 و 16 g mol^{-1} ، على الترتيب،

$$x = \frac{0.4418(136 \text{ g mol}^{-1})}{12 \text{ g mol}^{-1}} = 5.007 \approx 5,$$

$$y = \frac{0.0882(136 \text{ g mol}^{-1})}{1 \text{ g mol}^{-1}} = 11.995 \approx 12,$$

$$z = \frac{0.4700(136 \text{ g mol}^{-1})}{16 \text{ g mol}^{-1}} = 3.995 \approx 4.$$

إذن، الصيغة الجزيئية للمركب **F** هي $C_5H_{12}O_4$ ، وكتلته المولية المحسوبة هي 136 g mol^{-1} .

أنهيدريد الأسيتيك، $CC(=O)OC(=O)C$ ، صيغته $C_4H_6O_3$ وكتلته المولية

$$M = 4(12) + 6(1) + 3(16) = 102 \text{ g mol}^{-1}.$$

وعليه، فإن كميتي المادة المتفاعلتين هما

$$n(\mathbf{F}) = \frac{13.6 \text{ g}}{136 \text{ g mol}^{-1}} = 0.100 \text{ mol},$$

$$n(\text{أنهيدريد الأسيتيك}) = \frac{40.8 \text{ g}}{102 \text{ g mol}^{-1}} = 0.400 \text{ mol}.$$

وبالتالي، يستهلك مول واحد من **F** أربعة مولات من أنهيدريد الأسيتيك. تستهلك كل مجموعة هيدروكسيل كحولية جزيئاً واحداً من الأنهيدريد أثناء الأستلة، منتجةً مجموعة إستر واحدة وجزيئاً واحداً من حمض الأسيتيك، $CC(=O)O$. ومن ثم، يحتوي **F** على أربع مجموعات هيدروكسيل، تضم ذرات الأكسجين الأربع جميعها.

تعيين هوية **A** و **B**.

تشير الظروف القاعدية المائية وتفاعلات الإضافة المتتالية إلى تفاعلات إضافة ألدولية متصالبة. في هذه التفاعلات، يزود الميثانال المركب بمجموعة هيدروكسي ميثيل، $-CH_2OH$ ، بينما تبقى مجموعة الألاهيد الأصلية متاحة للدرجة النهائية.

تترك ثلاث إضافات من الميثانال، الذي يحوي ذرة كربون واحدة، إلى هيكل نهائي يحوي خمس ذرات كربون، ذرتي كربون في **A**. والألاهيد المطلوب ذو ذرتي الكربون هو الإيثانال. تحتوي مجموعة الميثيل فيه على ثلاث ذرات هيدروجين بالضبط مرتبطة بذرة الكربون المجاورة لمجموعة الألاهيد، مما يسمح بثلاث عمليات متتالية لإدخال مجموعات هيدروكسي ميثيل.

إذن، **A** هو الإيثانال و **B** هو الميثانال. المعادلات الثلاث الأولى أدناه لتفاعلات محفزة بقاعدة؛ وهيدروكسيد الكالسيوم، $[Ca^{+2}]$.
 $[-OH] \cdot [-OH]$ ، هو المثال المعطى في المسألة.

الإضافة الأولى: $A + B \rightarrow C$.



تحل مجموعة هيدروكسي ميثيل محل ذرة هيدروجين واحدة مرتبطة بكربون مجموعة الميثيل في الإيثانال. والنتاج هو **C**، 3-هيدروكسي بروبانال.

الإضافة الثانية: $C + B \rightarrow D$.



لا تزال ذرة الكربون المجاورة لمجموعة الألدريد تحمل ذرتي هيدروجين. ويعطى إدخال مجموعة هيدروكسي ميثيل ثانية المركب 3، D- هيدروكسي-2-(هيدروكسي ميثيل) بروبانال.

الإضافة الثالثة: $D + B \rightarrow E$



تُستبدل ذرة الهيدروجين الأخيرة المرتبطة بذرة الكربون تلك، فينتج E، البنتا إريثروز، ذو الصيغة الجزيئية $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$. تحمل ذرة الكربون المركزية فيه الآن ثلاث مجموعات هيدروكسي ميثيل ومجموعة ألدريد واحدة. ولا تبقى فيه أي ذرة هيدروجين مرتبطة بالكربون المجاور لمجموعة الألدريد، لذا يتوقف هذا التتابع من تفاعلات الإضافة الألدولية.

هذه تفاعلات إضافة: لا يُحذف فيها أي جزيء صغير.

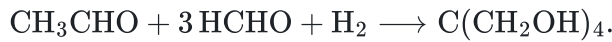
الهدرجة: $E \rightarrow F$

يختزل الهيدروجين، $[\text{H}] [\text{H}]$ ، مجموعة الألدريد المتبقية إلى مجموعة هيدروكسي ميثيل رابعة:



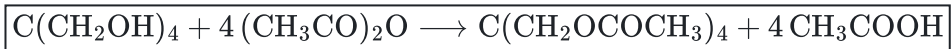
وعليه، فإن الناتج F هو البنتا إريثريتول، وفيه ذرة كربون مركزية مرتبطة بأربع مجموعات CH_2OH - متماثلة. ويتفق ذلك مع كلٍّ من صيغته الجزيئية ومجموعات الهيدروكسيل الأربع القابلة للأستلة فيه.

المعادلة الإجمالية للتخضير حتى مرحلة الهدرجة هي

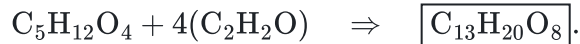


الأستلة: $F \rightarrow G$

تخضع مجموعات الهيدروكسيل الأربع جميعها للأستلة:



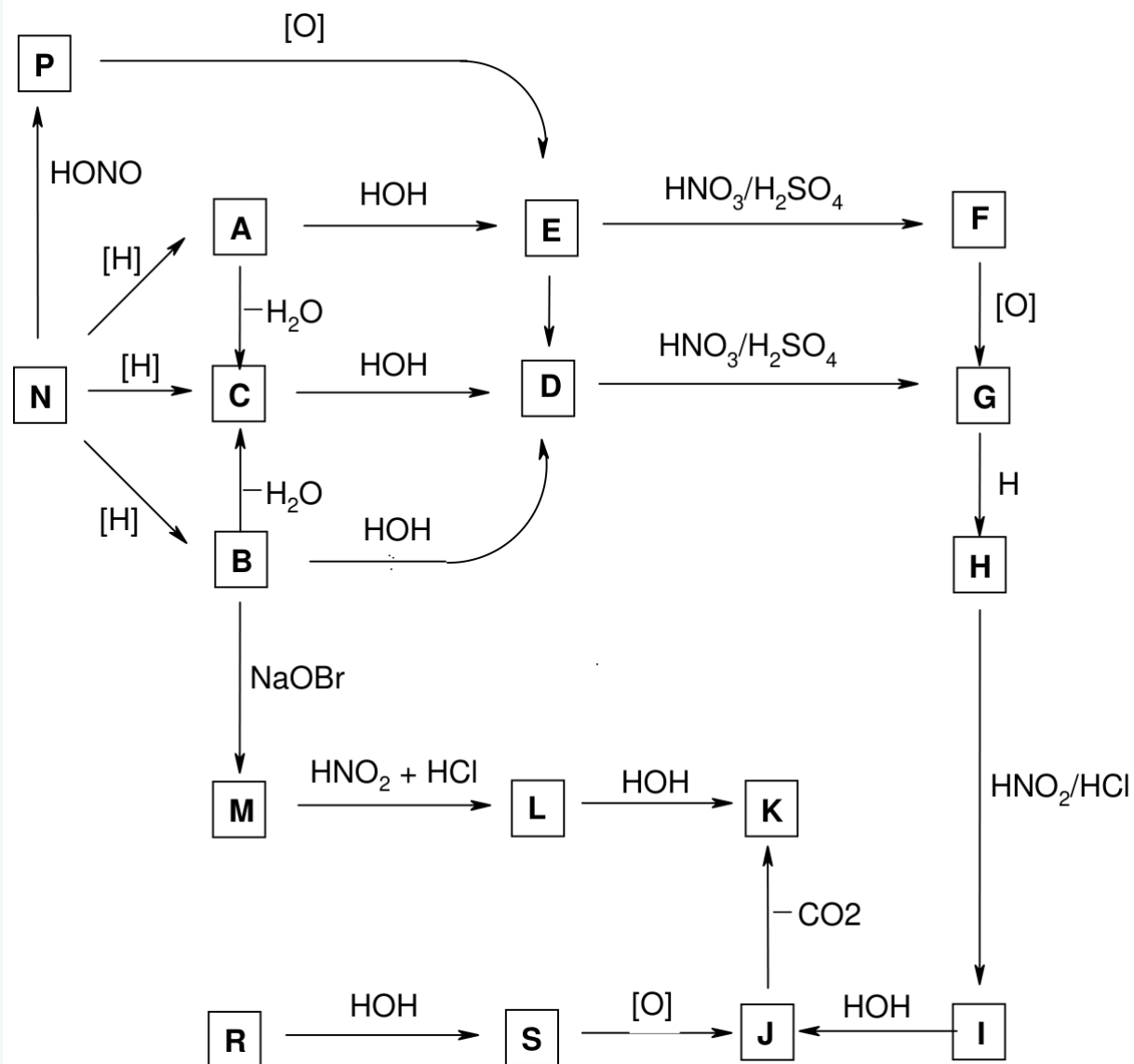
إذن، G هو رباعي أسيتات البنتا إريثريتول. تحل مجموعة أسيتيل محل هيدروجين كل مجموعة هيدروكسيل، مما يؤدي إلى إضافة صافية مقدارها $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ لكل مجموعة هيدروكسيل. ومن ثم تكون صيغته الجزيئية



تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 7: مخطط تفاعلات المتماكين A و (C7H7NO) B: المركبات A-S

بالعلم أن المركبين A و B متماكين صيغتهما الجزيئية $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$ ، وأن الكتلة الجزيئية النسبية للمركب M تساوي 93، حدّد صيغ المركبات من A إلى S مع مراعاة التفاعلات الواردة في مخطط التفاعلات الآتي:



نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

7. يرد تعيين المركبات أدناه. ويتطلب ذلك عكس اتجاه أسهم الاختزال الثلاثة المجاورة لـ *N*. ويمثل الزوج *R, S* أحد الاحتمالات السليمة كيميائياً لإكمال ذلك الفرع.

المركب	الاسم	الصيغة	SMILES
A	أوكسيم البنزالدهيد (بنزالدوكسيم)	C ₇ H ₇ NO	ON=Cc1ccccc1
B	بنزاميد	C ₇ H ₇ NO	NC(=O)c1ccccc1
C	بنزونتريل	C ₇ H ₅ N	N#Cc1ccccc1
D	حمض البنزويك	C ₇ H ₆ O ₂	O=C(O)c1ccccc1
E	بنزالدهيد	C ₇ H ₆ O	O=Cc1ccccc1
F	3-نيتروبنزالدهيد	C ₇ H ₅ NO ₃	O=Cc1cccc([N+](=O)[O-])c1
G	حمض 3-نيتروبنزويك	C ₇ H ₅ NO ₄	O=C(O)c1cccc([N+](=O)[O-])c1

المركب	الاسم	الصيغة	SMILES
H	حمض 3-أمينونيك	$C_7H_7NO_2$	<chem>Nc1cccc(C(=O)O)c1</chem>
I	كلوريد 3-كربوكسي بنزين ديازونيوم	$[C_7H_5N_2O_2]^+ Cl^-$	<chem>O=C(O)c1cccc([N+]#N)c1.[Cl-]</chem>
J	حمض 3-هيدروكسي بنزويك	$C_7H_6O_3$	<chem>O=C(O)c1cccc(O)c1</chem>
K	فينول	C_6H_6O	<chem>Oc1ccccc1</chem>
L	كلوريد بنزين ديازونيوم	$[C_6H_5N_2]^+ Cl^-$	<chem>N#[N+]c1ccccc1.[Cl-]</chem>
M	أنيلين	C_6H_7N	<chem>Nc1ccccc1</chem>
N	بنزيل أمين	C_7H_9N	<chem>NCc1ccccc1</chem>
P	كحول البنزيل	C_7H_8O	<chem>OCc1ccccc1</chem>
R	كلوريد 3-فورميل بنزين ديازونيوم	$[C_7H_5N_2O]^+ Cl^-$	<chem>O=Cc1cccc([N+]#N)c1.[Cl-]</chem>
S	3-هيدروكسي بنزالدهيد	$C_7H_6O_2$	<chem>O=Cc1cccc(O)c1</chem>

لا يحتوي المخطط على مركبات موسومة بـ O أو Q . ولم يُحدد التشكيل الفراغي حول الرابطة المزدوجة للأوكسيم في A ؛ ولذلك لا يعيّن تمثيله بصيغة SMILES الكيمياء الفراغية E/Z .

الحل

7. أدرجت أسماء المركبات وبنائها أعلاه. في المعادلات الآتية، تقع المستبدلات في كل حلقة بنزين ثنائية الاستبدال في **الموضعين 1,3**. ويرمز الرمز $[H]$ و $[O]$ إلى مكافئات اختزال وأكسدة صورية، على الترتيب. وكُتبت تفاعلات التحلل المائي على هيئة معادلات إجمالية موزونة ذات نواتج متعادلة؛ وتُفهم ضمناً ظروف الوسط الحمضي أو القاعدي ومعالجة مزيج التفاعل عند الحاجة.

تعيين B والفرع $M \rightarrow L \rightarrow K$

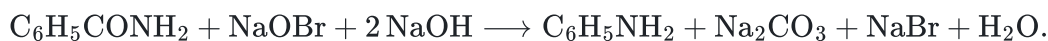
يدل تفاعل B مع هيبوبروميت الصوديوم على **إعادة ترتيب هوفمان** لأמיד أولي. وفيه تُفقد ذرة كربون مجموعة الكربونيل، بينما ترتبط المجموعة العضوية المتبقية بمجموعة الأمينو.

انطلاقاً من C_7H_7NO ، تكون صيغة الأمين الناتج C_6H_7N :

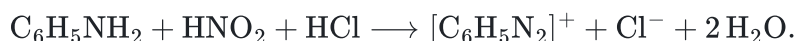
$$M_r = 6(12) + 7(1) + 14 = 93.$$

الكتلة الجزيئية النسبية كمية بلا أبعاد. وهذه النتيجة تطابق القيمة المعطاة. وبالاستناد أيضاً إلى تفاعلات المركبات العطرية في المواضع الأخرى من المخطط، يتبين أن M هو **الأنيلين** وأن B هو **البنزاميد**.

المعادلة الموزونة في وسط قلوي هي



يخضع الأنيلين للديازنة في حمض الهيدروكلوريك البارد، فيعطي L ، وهو **كلوريد بنزين ديازونيوم**:



يؤدي تسخين ملح الديازونيوم برفق مع الماء إلى إحلال مجموعة هيدروكسيل محل مجموعة الديازونيوم، فيعطي K ، وهو **الفينول**:

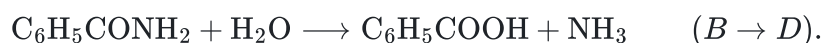


تعيين A, C, D, E

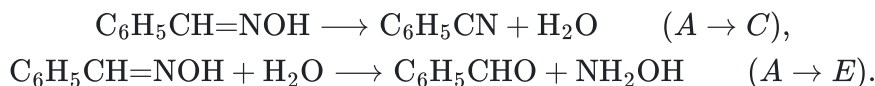
يعطي نزع الماء من البنزاميد المركب C ، وهو **البنزونتريل**:



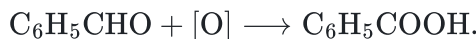
يعطي التحلل المائي لكل من النتريل والأميد المركب D ، وهو **حمض البنزويك**:



المتماكب A ، الذي يفقد الماء أيضًا ليكون البنزونتريل ولكنه يتحلل مائيًا إلى مركب مختلف، هو **أوكسيم البنزالدهيد**. ومعادلتا نزع الماء منه وتحلله المائي هما

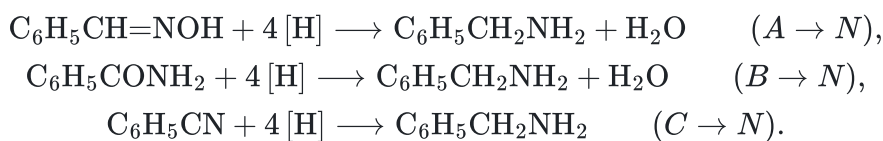


ناتج التحلل المائي المحتوي على النيتروجين هنا هو الهيدروكسيل أمين، NO . وعليه، فإن E هو **البنزالدهيد**. والتحول $E \rightarrow D$ غير الموسوم هو أكسدة:



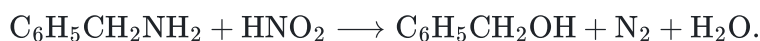
تعيين N, P وتصحيح اتجاهات أسهم الاختزال.

يعطي اختزال ألدوكسيم أو نتريل أو أميد أولي الأمين الأولي الموافق. ومن ثم، تعطي المركبات A, B, C جميعها المركب N ، وهو **بنزيل أمين**:



تتطلب هذه التفاعلات عكس الاتجاهات المطبوعة بجوار N .

يتفاعل بنزيل أمين مع حمض النيتروز ليعطي P ، وهو **كحول البنزيل**، مع تصاعد النيتروجين:

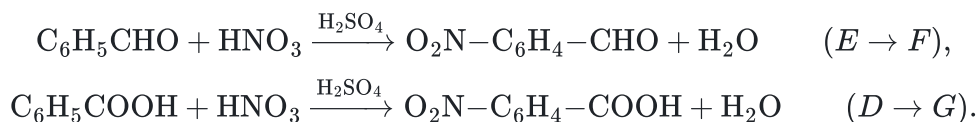


تنتج الأكسدة المضبوطة لكحول البنزيل البنزالدهيد، مما يؤكد الصلة $P \rightarrow E$:

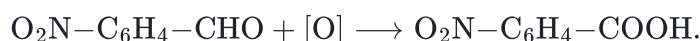


تعيين F, G, H, I, J .

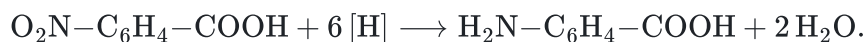
كلٌّ من مجموعة الألدهيد ومجموعة الكربوكسيل **موجَّهة إلى موضع ميتا** في الاستبدال العطري الإلكتروفيلي. وبناءً على ذلك، فإن الناتجين الرئيسيين للنترة الأحادية هما F ، أي **3-نيتروبنزالدهيد**، و G ، أي **حمض 3-نيتروبنزويك**:



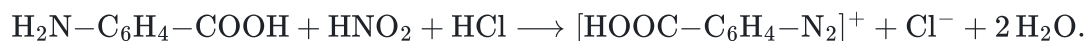
تعطي أكسدة مجموعة الألدهيد في F الحمض نفسه G :



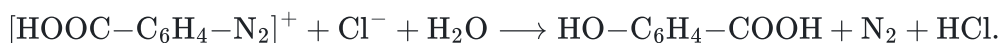
يعطي الاختزال الانتقائي لمجموعة النيترو المركب H ، وهو **حمض 3-أمينوبنزويك**:



تعطي الديازنة المركب I ، وهو **كلوريد 3-كربوكسي بنزين ديازونيوم**:



يعطي التحلل المائي للملح الديازونيوم هذا المركب J ، وهو **حمض 3-هيدروكسي بنزويك**:



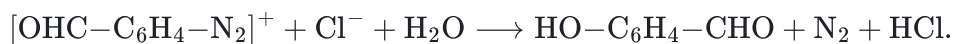
يعطي نزع الكربوكسيل الفينول، بما يتفق مع هوية K التي جرى إثباتها بصورة مستقلة:



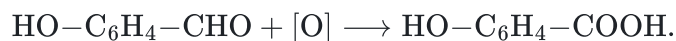
تعبّر هذه المعادلة الأخيرة عن التحول الإجمالي؛ ويمكن استخدام ظروف قلوية مناسبة لنزع الكربوكسيل، يتبعها التحيض.

إكمال $R \rightarrow S \rightarrow J$ بتفاعلات قياسية.

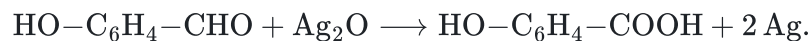
نختار أن يكون R هو **كلوريد 3-فورميل بنزين ديازونيوم**. ويعطي تحلله المائي المركب S ، وهو **3-هيدروكسي بنزالدهيد**، من خلال التحول نفسه من الديازونيوم إلى الفينول المستخدم في الفروع الأخرى:



ثم تعطي أكسدة لطيفة وانتقائية لمجموعة الألهيد المركب J :



على سبيل المثال، تحقق الأكسدة بالفضة (I)، المتبوعة بمعالجة مزيج التفاعل في وسط حمضي، هذا التحول. ويمكن تمثيل العلاقة الستوكيومترية الإجمالية له كما يأتي



تتيح مجموعة الألهيد سهولة الأكسدة استخدام ظروف لطيفة تحافظ على المجموعة الفينولية. وهكذا، فإن كلتا الخطوتين في هذا الفرع المقترح تمثلان تحويلين قياسيين.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.