

IChO 1990

المسائل النظرية والحلول · باريس، فرنسا · 7 مسائل نظرية مع حلول كاملة

eulersolve.org/icho/1990/

المسألة 1: حمض الفوسفوريك

يوجد عنصر الفوسفور في الطبيعة على هيئة فوسفات في معدن معقد هو الأباتيت. ويحتوي هذا المعدن، بالإضافة إلى الفوسفات، على السيليكا والأيونات الآتية: Ca^{2+} ، CO_3^{2-} ، SO_4^{2-} ، SiO_3^{2-} ، و F^- .

لنفترض أن هذا المعدن مزيج من فوسفات ثلاثي الكالسيوم، $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ، وكبريتات الكالسيوم وفلوريد الكالسيوم وكربونات الكالسيوم والسيليكا.

حُضِر ثنائي (ثنائي هيدروجين الفوسفات) الكالسيوم، $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ، القابل للذوبان في الماء، لاستخدامه سماداً. ولهذا الغرض، يُعالج الأباتيت بمزيج من حمضي الفوسفوريك والكبريتيك. وتزيل هذه العملية في الوقت نفسه معظم الشوائب.

أعطى التحليل العنصري لعينة من الأباتيت النتائج الآتية، التي يُعبرُ فيها عن التركيب العنصري، باستثناء الفلور، كما لو كانت العناصر على هيئة أكاسيد:

CO_2	SO_3	F	SiO_2	P_2O_5	CaO	
6.1	3.5	3.4	3.4	28.4	47.3	% كتلياً

العملية 1 - تُعالج عينة كتلتها m_0 من هذا المعدن بحجم 50.0 cm^3 من محلول يحتوي على حمض الفوسفوريك بتركيز $0.500 \text{ mol dm}^{-3}$ وحمض الكبريتيك بتركيز $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$. يُنزع الماء من المزيج تماماً بالتسخين إلى نحو 70°C ، مع تجنب ارتفاع درجة الحرارة فوق 90°C . تُجرى هذه العملية داخل خزانة شفط الأبخرة نظراً إلى انبعاث مواد غازية سامة. تُطحن البقايا الجافة وتُوزن؛ وتمثل m_1 كتلة البقايا الناتجة.

في هذه الظروف، لا يتكوّن سوى ثنائي هيدروجين الفوسفات، $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ، بينما لا تتفاعل السيليكا والسيليكات.

العملية 2 - تُعالج كتلة 1.00 g من هذه البقايا بحجم 50.0 cm^3 من الماء عند 40°C ، ثم تُرشح وتُجفّف وتُوزن. كتلة البقايا الناتجة هي m_2 . وتحتوي هذه البقايا الجديدة أساساً على الجبس، $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ، الذي يمكن اعتباره ذوبانيته ثابتة بين 20°C و 50°C ، وتساوي 2.3 g dm^{-3} .

1.1 اكتب المعادلات الموزونة للتفاعلات التي تحدث.

1.2 ما كتلة الأباتيت التي ينبغي البدء بها إذا كانت جميع التفاعلات تتم وفق النسب الستوكيومترية؟

عند البدء بكتلة m_0 من الأباتيت المتحصل عليه، تنتج بقايا كتلتها $m_1 = 5.49 \text{ g}$.

1.3 ما الكتلة التي ينبغي الحصول عليها نظرياً؟

1.4 ترجع هذه النتيجة إلى وجود نواتج لا يُتوقع العثور عليها في البقايا. اذكر اثنين منها يمكن، في هذه الظروف التجريبية، أن يفسرا المعطيات تفسيراً معقولاً.

جرت العادة في الصناعة على التعبير عن نتائج التحليل والمردود بالنسبة المئوية للأكسيد. ويُعبرُ عن محتوى الفوسفور كما لو كان P_2O_5 .

إذا كانت n_2 كمية مادة ناتج قابل للذوبان تم الحصول عليه، و n_1 كمية مادة أُضيفت على هيئة حمض، و n_0 كمية مادة الأباتيت المضافة، فإن المردود هو:

$$r_{\text{exp}} = \frac{n_2}{n_1 + n_0} 100$$

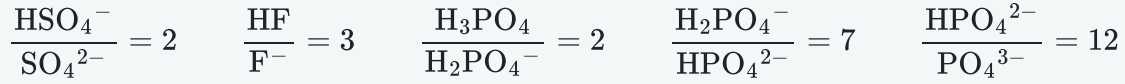
يُحصل على بقايا كتلتها $m_2 = 0.144 \text{ g}$ على المرشح.

1.5 احسب r_{exp} .

1.6 يتجاوز المردود التجريبي 100%. احسب قيمة r أقرب إلى المردود الحقيقي.

الكتل الذرية النسبية: S: 32 ؛ Si: 28 ؛ C: 12 ؛ F: 19 ؛ H: 1 ؛ O: 16 ؛ Ca: 40 ؛ P: 31

قيم pK :



نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 1.1 تنتج المعالجة بالأحماض ثنائي(ثنائي هيدروجين الفوسفات) الكالسيوم وكبريتات الكالسيوم وفلوريد الهيدروجين وثنائي أكسيد الكربون. ويُذيب الغسل ثنائي هيدروجين الفوسفات ويُذيب الجبس جزئياً. ترد المعادلات الموزونة وتمثيلات SMILES في الحل 1.1.

• 1.2 $m_0 = 2.79 \text{ g}$ ، من موازنة المكافئات الحمضية.

• 1.3 $m_{1,\text{theor}} = 5.39 \text{ g}$ ، من موازنة الكتلة الإجمالية، مع اعتبار المادة المعدنية غير المحددة مادة غير متطايرة تبقى في البقايا.

• 1.4 ناتجان محتملان هما الجبس، $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{O}=\text{S}(=\text{O})([\text{O}-])([\text{O}-])\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot[\text{Ca}+2]$ ، وثنائي(ثنائي هيدروجين الفوسفات) الكالسيوم أحادي الهيدرات، $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ، $\text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})([\text{O}-])\cdot\text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})([\text{O}-])\cdot\text{O}\cdot[\text{Ca}+2]$

• 1.5 $r_{\text{exp}} \approx 111.1\%$

• 1.6 يعطي الطرح المباشر لكتلة الجبس الذائب التصحيح التقريبي $r \approx 96.2\%$. ويعطي احتساب ماء التبلور صراحةً نحو 99% إذا كانت الكتلة الزائدة في العملية 1 ماءً محتجزاً بالكامل. ويوضح أدناه الفرق بينهما وحدود المعطيات المطبوعة.

الحل

1.1 — التفاعلات

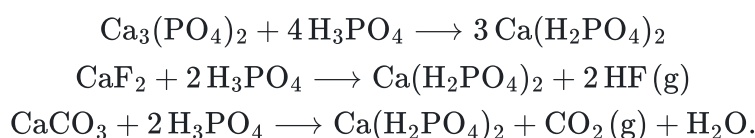
تحدد التمثيلات الآتية الأنواع الجزيئية ووحدات الصيغ الأيونية المستخدمة أدناه. وبالنسبة إلى الأملاح البلورية، لا تحدد تمثيلات SMILES ذات الأجزاء المنفصلة الشبكة البلورية أو الهندسة التناسقية.

المادة	SMILES
حمض الفوسفوريك، H_3PO_4	$\text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})\text{O}$
حمض الكبريتيك، H_2SO_4	$\text{O}=\text{S}(=\text{O})(\text{O})\text{O}$
فوسفات ثلاثي الكالسيوم، $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{O}=\text{P}([\text{O}-])([\text{O}-])([\text{O}-])\cdot\text{O}=\text{P}([\text{O}-])\cdot[\text{Ca}+2]\cdot[\text{Ca}+2]\cdot[\text{Ca}+2]([\text{O}-])([\text{O}-])$
ثنائي(ثنائي هيدروجين الفوسفات) الكالسيوم، $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	$\text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})([\text{O}-])\cdot\text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})([\text{O}-])\cdot[\text{Ca}+2]$
كبريتات الكالسيوم، CaSO_4	$\text{O}=\text{S}(=\text{O})([\text{O}-])([\text{O}-])\cdot[\text{Ca}+2]$
فلوريد الكالسيوم، CaF_2	$[\text{-F}]\cdot[\text{-F}]\cdot[\text{Ca}+2]$

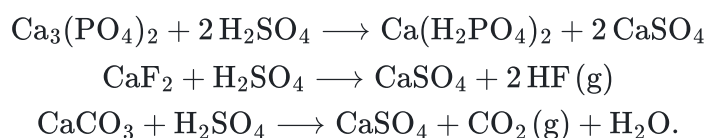
المادة	SMILES
كربونات الكالسيوم، CaCO_3	<chem>O=C([O-])[O-].[Ca+2]</chem>
فلوريد الهيدروجين، HF	<chem>F[H]</chem>
ثاني أكسيد الكربون، CO_2	<chem>O=C=O</chem>
الماء، H_2O	<chem>O</chem>
أيون الكالسيوم، Ca^{2+}	<chem>[Ca+2]</chem>
أيون ثنائي هيدروجين الفوسفات، H_2PO_4^-	<chem>O=P(O)(O)[O-]</chem>
أيون الكبريتات، SO_4^{2-}	<chem>O=S(=O)([O-])[O-]</chem>

السيليكا مادة صلبة ذات شبكة ممتدة؛ ولا يمكن لتمثيل SMILES لجزيء منفرد أن يمثل بنيتها. وتمثل P_2O_5 هنا مكافئاً يُستخدم للتعبير عن نتائج التحليل، وليست ناتجاً جزيئياً للتفاعلات.

مع حمض الفوسفوريك، تكون التفاعلات الموزونة كما يأتي:



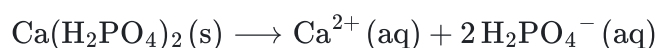
أما التفاعلات المقابلة مع حمض الكبريتيك فهي:



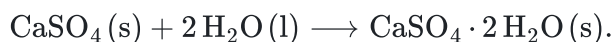
تعطي هذه المعادلات مساهمات موزونة بديلة في التفاعل مع مزيج الحمضين؛ ولا يلزم أن يتفاعل كل مكون حصرياً مع حمض واحد.

تؤيد قيم pK المعطاة احتساب بروتون حمضي واحد لكل جزيء من حمض الفوسفوريك وبروتونين لكل جزيء من حمض الكبريتيك في هذه التحولات. وتتحول مجموعات الفوسفات إلى مجموعات ثنائي هيدروجين الفوسفات، ويتحول الفلوريد إلى فلوريد الهيدروجين، وتُطلق الكربونات ثاني أكسيد الكربون والماء. ويساعد خروج النواتج المتطايرة على حدوث التحول. وفلوريد الهيدروجين هو الناتج الغازي الخطر في النموذج المذكور.

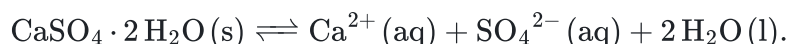
خلال العملية 2،



وتتميه كبريتات الكالسيوم:



يذوب الجبس بقدر محدود:



تبقى السيليكا والسيليكات دون تفاعل، كما هو منصوص عليه.

1.2 — كتلة الأباتيت المطلوبة

كميتا مادة الحمضين المضافتين هما:

$$\begin{aligned}n(\text{H}_3\text{PO}_4) &= (0.0500 \text{ dm}^3)(0.500 \text{ mol dm}^{-3}) = 0.0250 \text{ mol}, \\ n(\text{H}_2\text{SO}_4) &= (0.0500 \text{ dm}^3)(0.100 \text{ mol dm}^{-3}) = 0.00500 \text{ mol}.\end{aligned}$$

إذن، كمية المكافئات الحمضية المتاحة هي:

$$N_{\text{acid}} = 0.0250 + 2(0.00500) = 0.0350 \text{ mol}.$$

تُستنتج الحاجة إلى الحمض مباشرةً من تحاليل الفوسفات والفلوريد والكربونات:

المكوّن	كمية المادة لكل غرام من المعدن	المكافئات الحمضية المطلوبة لكل مول
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\frac{0.284}{142} = 0.002000 \text{ mol g}^{-1}$	4
CaF_2	$\frac{0.034}{38} = 0.00089474 \text{ mol g}^{-1}$	2
CaCO_3	$\frac{0.061}{44} = 0.00138636 \text{ mol g}^{-1}$	2

يحتوي مول واحد من فوسفات ثلاثي الكالسيوم على كمية من الفوسفور تكافئ مؤلاً واحداً من P_2O_5 . ولا تستلزم كبريتات الكالسيوم والسيليكا أي استهلاك للحمض في هذا النموذج.

وعليه،

$$m_0 \left[4 \frac{0.284}{142} + 2 \frac{0.034}{38} + 2 \frac{0.061}{44} \right] = 0.0350.$$

تساوي العبارة بين القوسين $0.0125622 \text{ mol g}^{-1}$ ، مما يعطي:

$$m_0 = 2.78614 \text{ g} \approx 2.79 \text{ g}.$$

لا يمثل التحليل المطبوع تركيباً متسقاً تماماً من خمسة مكوّنات. وفي الحسابات التالية، تُعامل الكتلة المعدنية غير المحددة على أنها مادة غير متطايرة.

1.3 — الكتلة النظرية للبقايا

الكتلة الكلية للمذابين الحمضيين المضافين هي:

$$m_{\text{acids}} = (0.0250)(98) + (0.00500)(98) = 2.940 \text{ g}.$$

يُطلق التحول الكامل فلوريد الهيدروجين وثاني أكسيد الكربون والماء الناتج من الكربونات:

$$n(\text{HF}) = \frac{0.034m_0}{19} = 0.00498572 \text{ mol},$$

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{H}_2\text{O})_{\text{reaction}} = \frac{0.061m_0}{44} = 0.00386260 \text{ mol}.$$

وكتلتها هي:

$$m(\text{HF}) = 0.0997143 \text{ g},$$

$$m(\text{CO}_2) = 0.169954 \text{ g},$$

$$m(\text{H}_2\text{O})_{\text{reaction}} = 0.0695268 \text{ g}.$$

يتبخّر الماء المذيب أيضاً، ولا يسهم بشيء في الكتلة الجافة النهائية. وبناءً على ذلك،

$$\begin{aligned} m_{1,\text{theor}} &= m_0 + m_{\text{acids}} - m(\text{HF}) - m(\text{CO}_2) - m(\text{H}_2\text{O})_{\text{reaction}} \\ &= 2.78614 + 2.940 - 0.0997143 - 0.169954 - 0.0695268 \\ &= \boxed{5.38694 \text{ g} \approx 5.39 \text{ g}}. \end{aligned}$$

تزيد كتلة البقايا المقاسة بمقدار:

$$\Delta m = 5.49 - 5.38694 = 0.10306 \text{ g}.$$

1.4 — ناتجان محتملان غير متوقّعين

يمكن للتسخين إلى نحو 70°C أن يزيل الماء الحر مع إبقاء ماء التبلور. ومن النواتج المحتملة الهيدراتان المحددتان في الإجابات:



و



يزيد الماء المحتجز فيهما الكتلة المقيسة مقارنةً بالحساب على أساس المواد اللامائية.

إذا كانت الزيادة كلها ماءً، فإن كمية مادته لا تتجاوز:

$$n(\text{H}_2\text{O})_{\text{retained}} = \frac{0.10306}{18} = 5.73 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

توجد كمية كافية من كبريتات الكالسيوم، أو من ثنائي(ثنائي هيدروجين الفوسفات) الكالسيوم، بحيث يمكن للتمية الجزئي لأي منهما أن يفسر هذه الزيادة. ولا يمكن للوزن وحده أن يحدد أي هيدرات موجودة، أو ما المزيغ الموجود من الهيدرات.

1.5 — المردود التجريبي الظاهري

وفق التفسير الوزني الأولي، تُنسب كل الكتلة التي تختفي من العينة البالغة 1.00 g إلى ثنائي(ثنائي هيدروجين الفوسفات) الكالسيوم:

$$m_{\text{soluble, sample}} = 1.00 - 0.144 = 0.856 \text{ g.}$$

وللدفعة الكاملة البالغة 5.49 g،

$$m_{\text{soluble, batch}} = \frac{5.49}{1.00}(0.856) = 4.69944 \text{ g.}$$

الكتل المولية ذات الصلة هي:

$$M(\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2) = 234 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{P}_2\text{O}_5) = 142 \text{ g mol}^{-1}.$$

يحتوي كل مول من ثنائي(ثنائي هيدروجين الفوسفات) الكالسيوم على ما يكافئ مولاً واحداً من P_2O_5 . ومن ثم، فإن الكمية الظاهرية المستردة، معبراً عنها بكتلة الأكسيد، هي:

$$m_{\text{P}_2\text{O}_5, \text{apparent}} = 4.69944 \frac{142}{234} = 2.85180 \text{ g.}$$

يشمل إجمالي الفوسفور المدخل فوسفور المعدن وحمض الفوسفوريك المضاف:

$$\begin{aligned} m_{\text{P}_2\text{O}_5, \text{input}} &= 0.284m_0 + \frac{n(\text{H}_3\text{PO}_4)}{2}(142) \\ &= (0.284)(2.78614) + \frac{0.0250}{2}(142) \\ &= 2.56626 \text{ g.} \end{aligned}$$

إن،

$$r_{\text{exp}} = \frac{2.85180}{2.56626} 100 = 111.13\% \approx 111.1\%.$$

هذا مردود ظاهري لأن المادة الذائبة ليست حصراً ثنائي(ثنائي هيدروجين الفوسفات) الكالسيوم.

1.6 — التصحيح لأخذ الجبس الذائب في الحساب

كتلة الجبس الموافقة لذوبانيته في 50.0 cm^3 هي:

$$m_{\text{gypsum, dissolved}} = (2.3 \text{ g dm}^{-3})(0.0500 \text{ dm}^3) = 0.115 \text{ g.}$$

توجد كبريتات كافية في العينة لبلوغ هذه الكمية؛ إذ تحتوي الدفعة على:

$$n_{\text{sulphate, total}} = 0.00500 + \frac{0.035m_0}{80} = 0.00621893 \text{ mol,}$$

وهو ما يكافئ نحو 0.195 g من الجبس لكل عينة كتلتها 1.00 g.

يطرح تصحيح كتلي مباشر بسيط الجبس الذائب من المادة الظاهرية القابلة للذوبان:

$$m_{\text{phosphate, sample}} \approx 0.856 - 0.115 = 0.741 \text{ g.}$$

ويعطي عندئذٍ:

$$r \approx \frac{(5.49)(0.741)(142/234)}{2.56626} 100 = 96.20\% \approx 96.2\%.$$

يزيل هذا السبب الرئيسي لتجاوز المردود 100%، لكن ماء التبلور يجعله تصحيحاً وزنياً تقريبياً.

وللاحتساب الصريح، تقابل كتلة الجبس الذائب البالغة 0.115 g كتلة قدرها فقط:

$$0.115 \frac{136}{172} = 0.0909302 \text{ g}$$

من كبريتات الكالسيوم اللامائية. ويعطي طرح تلك الكتلة وحدها 99.32%.

يمكن لموازنة أشمل أن تتضمن أيضاً التفسير القائم على الهيدرات الوارد في 1.4. لنفترض أن:

• الزيادة البالغة 0.10306 g في العملية 1 هي ماء محتجز بالكامل؛

• الكبريتات المتبقية على المرشح هي جبس؛

• المواد الأخرى غير الفوسفاتية غير قابلة للذوبان.

بالنسبة إلى الدفعة الكاملة، تكون كمية مادة الكبريتات الذائبة:

$$n_{\text{sulphate,dissolved}} = \frac{5.49}{1.00} \frac{0.115}{172} = 0.00367064 \text{ mol.}$$

ومن ثم، تكون كتلة كبريتات الكالسيوم اللامائية الذائبة:

$$m_{\text{sulphate,dissolved}} = (136)(0.00367064) = 0.499207 \text{ g.}$$

الماء المحتجز في كعكات ترشيح الجبس النهائية هو:

$$\begin{aligned} m_{\text{water,filter}} &= 36 (0.00621893 - 0.00367064) \\ &= 0.0917386 \text{ g.} \end{aligned}$$

إن، يشمل الفقد في الكتلة الفوسفات الذائبة والكبريتات اللامائية الذائبة وصافي الفقد في ماء التبلور. وبحل المعادلة لإيجاد كتلة الفوسفات اللامائية نحصل على:

$$\begin{aligned} m_{\text{phosphate,dissolved}} &= 4.69944 - 0.499207 - 0.103059 + 0.0917386 \\ &= 4.18891 \text{ g.} \end{aligned}$$

وعليه، في ظل هذه الافتراضات الإضافية،

$$r = \frac{4.18891(142/234)}{2.56626} 100 = 99.05\% \approx 99.1\%.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 2: المحاليل الأيونية - المحاليل المائية لأملاح النحاس

يتناول هذا الجزء حموضة أيون Cu^{2+} المميّه وترسيب الهيدروكسيد.

اعتبر محلولاً من نترات النحاس (II) تركيزه $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. تبلغ قيمة pH لهذا المحلول 4.65.

2.1 اكتب معادلة تكوّن القاعدة المرافقة لأيون Cu^{2+} المميّه.

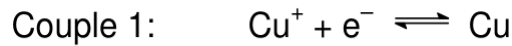
2.2 احسب قيمة pK_a للزوج الحمضي-القاعدي الموافق.

حاصل الإذابة لهيدروكسيد النحاس (II) هو $K_{sp} = 1 \times 10^{-20}$.

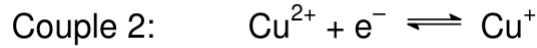
2.3 عند أي قيمة من pH يترسّب الهيدروكسيد $\text{Cu}(\text{OH})_2$ من المحلول قيد الدراسة؟ برّر حسابك بإظهار أن القاعدة المرافقة لأيون Cu^{2+} المميّه هذا موجودة بكمية مهمة.

عدم تناسب أيونات النحاس (I)

يدخل أيون Cu^+ في زوجين من أزواج الأكسدة والاختزال:



$$E_1^0 = +0.52 \text{ V} \text{ جهد القطب القياسي}$$



$$E_2^0 = +0.16 \text{ V} \text{ جهد القطب القياسي}$$

2.4 اكتب معادلة عدم تناسب أيونات النحاس (I) واحسب ثابت الاتزان الموافق.

2.5 احسب تركيب المحلول (بوحدة mol dm^{-3}) الناتج عن إذابة $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$ من النحاس (I) في 1.0 dm^3 من الماء.

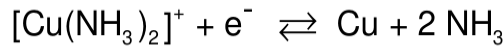
2.6 بخلاف أيونات Cu^+ ، سمّ نوعين كيميائيين آخرين يخضعان أيضًا لعدم التناسب في المحلول المائي؛ واكتب المعادلات وصف الظروف التجريبية التي يُلاحظ فيها عدم التناسب.

ادرس استقرار أكسيد النحاس (I)، Cu_2O ، عند ملامسته محلولًا من أيونات Cu^{2+} تركيزه $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. حاصل الإذابة لأكسيد النحاس (I) هو $K_{sp} = [\text{Cu}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-15}$

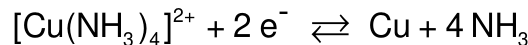
2.7 احسب قيمة pH التي يصبح عندها Cu_2O مستقرًا. اذكر تجربة بسيطة تتيح ملاحظة ترسيب Cu_2O .

تكوّن المعقدات بمشاركة أيونات Cu^+ و Cu^{2+}

2.8 ثابت تفكك الأيون المعقد $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ هو $K_D = 1 \times 10^{-11}$. احسب جهد القطب القياسي للزوج:



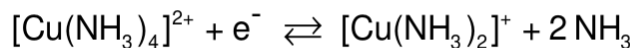
2.9 جهد القطب القياسي للزوج



$$E_3^0 = -0.02 \text{ V}$$

احسب ثابت تفكك الأيون المعقد $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

2.10 استنتج منه جهد القطب القياسي للزوج:



هل يحدث عدم تناسب الكاتيون $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ ؟

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

تستخدم الإجابات العددية الرئيسية التقريبيين المعتادين عند درجة حرارة الغرفة $pK_w = 14.00$ و $2.303RT/F = 0.060 \text{ V}$ ونُدرج أيضًا النتائج باستخدام 0.05916 V في جدول في قسم الحل. ونُجمع الأسماء وتمثيلات SMILES هناك.

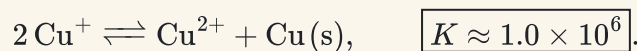
2.1 •



2.2 • $pK_a = 7.30$.

2.3 • $\text{pH} = 5.00$. تمثل القاعدة المرافقة نحو 0.50% من النحاس(II) المذاب.

2.4 •

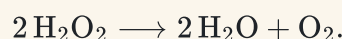


2.5 • في النموذج الذي يقتصر على عدم التناسب،

$$[\text{Cu}^+] \approx 7.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}, \quad [\text{Cu}^{2+}] \approx 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

تترسب كمية تقارب $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ من فلز النحاس.

2.6 • مثالان على ذلك هما الكلور في محلول قلوي بارد ومخفف، وفوق أكسيد الهيدروجين عند التسخين:

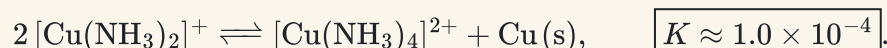


2.7 • $\text{pH} = 3.00$: يصبح أكسيد النحاس(I) مستقرًا تجاه عدم التناسب فوق هذا الحد. يؤدي تسخين هيدروكسيد النحاس(II) المرسب حديثًا مع الإيثانال في وسط مائي قلوي إلى تكون أكسيد النحاس(I) ذي اللون الأحمر القرميدي.

2.8 • $E^\circ = -0.14 \text{ V}$.

2.9 • $K_D = 1.0 \times 10^{-12}$.

2.10 • $E^\circ = +0.10 \text{ V}$. يُنبأ عدم التناسب بشدة:

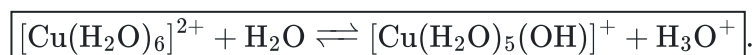


الحل

تُقرَّب الفعاليات بالتراكيز نسبةً إلى $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ وتساوي فعالية كلٍّ من المواد الصلبة النقية والماء الواحد. وبناءً على ذلك، فإن التراكيز المعوَّض بها في تعابير الاتزان أدناه هي قيمها العددية بوحدة mol dm^{-3} . ويُفهم التميّة ضمناً عند استخدام صيغة بسيطة لأيون النحاس.

2.1 — تكون القاعدة المرافقة

بكتابة أيون النحاس(II) المميّة على النحو المتعارف عليه بوصفه المعقد سداسي الأكوأ،



يفقد جزيء ماء متناسق بروتوناً. وتبقى ذرة الأكسجين فيه متناسقة بوصفها ربيطة هيدروكسيديو، فتتناقص شحنة المعقد من +2 إلى +1. ويبقى النحاس في حالة الأكسدة +2.

إذن، القاعدة المرافقة هي أيون خماسي الأكوأ هيدروكسيديو النحاس(II).

2.2 — ثابت تفكك الحمض

لتكن $C = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. تعطي قيمة الأس الهيدروجيني المقيسة

$$h = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4.65} = 2.2387 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

تنتج كل عملية تحلل مائي أيوناً واحداً من القاعدة المرافقة وأيون هيدرونيوم واحداً. ولا يسهم التأيّن الذاتي للماء إلا بمقدار

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{h} = 4.47 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3},$$

ولذلك يساوي تركيز القاعدة المرافقة عملياً h ، ويكون تركيز الحمض المتبقي $C - h$. ومن ثم،

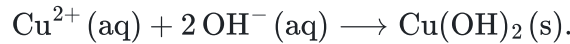
$$K_a \simeq \frac{h^2}{C - h} = \frac{(2.2387 \times 10^{-5})^2}{1.00 \times 10^{-2} - 2.2387 \times 10^{-5}} = 5.02 \times 10^{-8}.$$

وعليه،

$$\boxed{pK_a = -\log_{10} K_a = 7.30}.$$

2.3 — ترسيب هيدروكسيد النحاس (II)

تفاعل الترسيب هو



عند بدء الترسيب،

$$[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = K_{sp}.$$

بافتراض مبدئي أن تركيز النحاس (II) الحر يساوي $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{10^{-20}}{10^{-2}}} = 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}.$$

ومن ثم،

$$\text{pOH} = 9.00, \quad \boxed{\text{pH} = 5.00}.$$

للتحقق من التقريب، يعطي الاتزان الحمضي-القاعدي

$$\frac{[[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+]}{[[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{5.02 \times 10^{-8}}{10^{-5}} = 5.02 \times 10^{-3}.$$

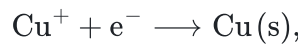
إذن، الكسر الذي تمثلته القاعدة المرافقة هو

$$\frac{5.02 \times 10^{-3}}{1 + 5.02 \times 10^{-3}} \approx 0.0050 = 0.50\%.$$

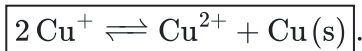
تركيزها مهمل في حساب الترسيب. ولا يؤدي أخذها في الحسبان إلا إلى تغيير قيمة الأس الهيدروجيني المحسوبة لبدء الترسيب إلى نحو 5.001.

2.4 — عدم تناسب النحاس (I)

نصفا التفاعل المعنيان، المكتوبان في الاتجاه الملائم لعدم التناسب، هما



ومجموعهما هو



جهد الخلية القياسي هو

$$E_{\text{disp}}^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ = 0.52 - 0.16 = 0.36 \text{ V}.$$

ينتقل إلكترون واحد لكل تفاعل كما كُتب، ولذلك $n = 1$. وباستخدام

$$\log_{10} K = \frac{nE_{\text{disp}}^\circ}{0.060},$$

نحصل على

$$\log_{10} K = 6.00, \quad \boxed{K = 1.0 \times 10^6}.$$

تعبير الاتزان هو

$$K = \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^+}^2}.$$

تفسّر القيمة الكبيرة سبب خضوع النحاس (I) غير المعقّد في المحلول المائي لعدم التناسب بدرجة كبيرة.

2.5 — التركيب بعد عدم التناسب

نستخدم اتزان عدم التناسب المقدم في هذا الجزء، مع تركيز ابتدائي للنحاس (I) مقداره

$$C_0 = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

إذا تكوّن $x \text{ mol dm}^{-3}$ من النحاس (II)، تتكوّن الكمية نفسها من فلز النحاس، بينما يُستهلك $2x$ من النحاس (I):

$$[\text{Cu}^{2+}] = x, \quad [\text{Cu}^+] = C_0 - 2x.$$

وعليه،

$$10^6 = \frac{x}{(0.0100 - 2x)^2}.$$

يعطي الحل

$$[\text{Cu}^+] = 7.046 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 4.965 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

ومن ثم، بالدقة المناسبة،

$$\boxed{[\text{Cu}^+] \approx 7.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}},$$

$$\boxed{[\text{Cu}^{2+}] \approx 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

في 1.0 dm^3 ، تترسّب كمية تقارب $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ من فلز النحاس.

لن يؤثر التحلل المائي للنحاس (II) وحده إلا في نحو 0.3% من النحاس (II) المذاب، ولذلك يُهمل هنا. يستبعد هذا الحساب ترسيب الأكسيد.

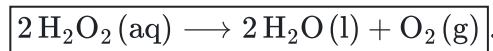
2.6 — تفاعلات أخرى لعدم التناسب

الكلور. مرّر الكلور في محلول قلوي مائي بارد ومخفّف:



تتغيّر حالة أكسدة الكلور من 0 إلى كلّ من -1، في الكلوريد، و+1، في الهيبوكلوريت. وتفضّل ظروف البرودة والتخفيف تكوّن الهيبوكلوريت بوصفه ناتج الأكسدة.

فوق أكسيد الهيدروجين. سخّن محلولاً مائياً من فوق أكسيد الهيدروجين:



تتغيّر حالة أكسدة الأكسجين من -1 في فوق الأكسيد إلى -2 في الماء و0 في غاز الأكسجين. ويشكّل تصاعد الأكسجين الدليل المشاهد على التفكك.

2.7 — استقرار أكسيد النحاس (I) وترسيبه

عند الحد الفاصل بين عدم التناسب والاستقرار، يحقّق تركيز النحاس (I) العلاقة

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2}.$$

عندما يكون $[\text{Cu}^{2+}] = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ،

$$[\text{Cu}^+] = \sqrt{\frac{10^{-2}}{10^6}} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

تعرف المسألة حاصل إذابة الأكسيد صراحةً بأنه

$$[\text{Cu}^+][\text{OH}^-] = 10^{-15}.$$

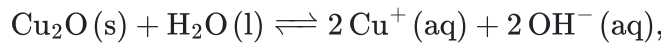
وبناءً على ذلك،

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-15}}{10^{-4}} = 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3},$$

و

$$\boxed{\text{pH} = 14.00 - 11.00 = 3.00}.$$

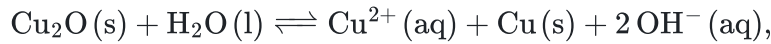
يمكن أيضاً تحديد اتجاه الاستقرار من التفاعلات الكاملة. إذابة الأكسيد هي



وثابت اتزانها هو مربع حاصل الإذابة المعطى:

$$K_{\text{diss}} = (10^{-15})^2 = 10^{-30}.$$

بإضافة تفاعل عدم تناسب النحاس (I) نحصل على

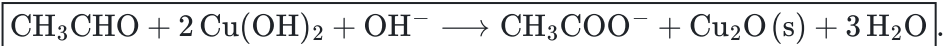


حيث

$$K_{\text{overall}} = 10^{-30} \times 10^6 = 10^{-24}.$$

عند قيم الأس الهيدروجيني الأعلى من 3، ترجح زيادة تركيز الهيدروكسيد الطرف الأيسر. وبذلك يكون أكسيد النحاس (I) مستقرًا تجاه هذا التفكك.

لإجراء تجربة، سخن هيدروكسيد النحاس (II) الأزرق المرسب حديثاً مع الإيثانال في وسط مائي قلوي. يوفر الإيثانال الإلكترونات اللازمة لاختزال النحاس (II) إلى النحاس (I)، فينتج أكسيد النحاس (I) ذو اللون الأحمر القرميدي:



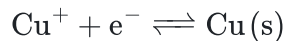
2.8 — جهد اختزال ثنائي أمين النحاس (I)

يتفكك المعقد وفقاً لما يلي

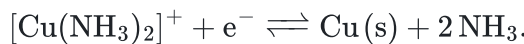


$$K_{D,I} = \frac{a_{\text{Cu}^+} a_{\text{NH}_3}^2}{a_{[\text{Cu(NH}_3)_2]^+}} = 10^{-11}.$$

بإضافة هذا التفكك إلى



نحصل على نصف التفاعل المطلوب:



بجمع طاقات غيبس القياسية،

$$-FE_8^\circ = -RT \ln K_{D,I} - FE_1^\circ.$$

وعليه،

$$E_8^\circ = E_1^\circ + \frac{RT}{F} \ln K_{D,I} = 0.52 + 0.060 \log_{10}(10^{-11}),$$

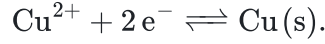
ومن ثم

$$E_8^\circ = -0.14 \text{ V}.$$

يُثبتُ تكونُ المعقدِّ النحاس (I)، فيجعل اختزاله إلى الفلز أقل ملاءمة.

2.9 — ثابت تفكك رباعي أمين النحاس (II)

نحصل أولاً على الجهد القياسي للتفاعل



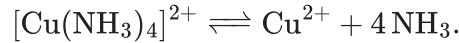
جهدا عمليتي الاختزال المتتاليتين، اللتين تتضمن كل منهما إلكترونًا واحدًا، هما 0.16 V و 0.52 V. وجمع طاقتي غيبس لهما نحصل على

$$-2FE^\circ = -F(0.16) - F(0.52),$$

ومن ثم

$$E^\circ = \frac{0.16 + 0.52}{2} = 0.34 \text{ V}.$$

تفكك المعقد هو



بإضافته إلى الاختزال بالإلكترونين نحصل على



ومن ثم،

$$E_3^\circ = 0.34 + \frac{0.060}{2} \log_{10} K_{D,II}.$$

بالتعويض بالقيمة $E_3^\circ = -0.02 \text{ V}$ نحصل على

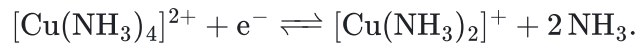
$$\log_{10} K_{D,II} = \frac{2(-0.02 - 0.34)}{0.060} = -12.$$

وعليه،

$$K_{D,II} = 1.0 \times 10^{-12}.$$

2.10 — الجهد بين المعقدين وعدم التناسب

نصف التفاعل المطلوب هو



بإضافته إلى نصف التفاعل في 2.8 نحصل على نصف التفاعل ذي الإلكترونين في 2.9. وبناءً على ذلك،

$$-2FE_3^\circ = -FE_{10}^\circ - FE_8^\circ,$$

ومن ثم

$$E_{10}^\circ = 2E_3^\circ - E_8^\circ = 2(-0.02) - (-0.14).$$

وعليه،

$$E_{10}^\circ = +0.10 \text{ V}.$$

سيكون تفاعل عدم تناسب معقد النحاس (I) كما يلي



$$E_{\text{disp,amm}}^{\circ} = E_8^{\circ} - E_{10}^{\circ} = -0.14 - 0.10 = -0.24 \text{ V},$$

ما يعطي

$$\log_{10} K_{\text{disp,amm}} = \frac{-0.24}{0.060} = -4,$$

$$K_{\text{disp,amm}} = 10^{-4}.$$

إذن، لا يُتوقع حدوث عدم تناسب يُعتدّ به في الظروف القياسية. وهذا يعني أن عدم التناسب مثبّط بشدة؛ ولا يستلزم ذلك أن يكون تركيز الناتج عند الاتزان مساوياً للصفر تماماً.

وللتحقّق بصورة مستقلة،

$$K_{\text{disp,amm}} = K_{\text{disp}} \frac{K_{D,\text{I}}^2}{K_{D,\text{II}}} = 10^6 \frac{(10^{-11})^2}{10^{-12}} = 10^{-4}.$$

أثر استخدام معامل نرنست الأكثر دقة

يؤدي استخدام $2.303RT/F = 0.05916 \text{ V}$ بصورة متّسقة عند 25°C إلى القيم التالية. وتبقى الاستنتاجات الكيميائية دون تغيير.

الجزء	النتيجة باستخدام 0.05916 V
2.4	$K = 1.2 \times 10^6$
2.5	$[\text{Cu}^{2+}] \approx 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{Cu}^{+}] = 6.4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$
2.7	$\text{pH} = 3.04$
2.8	$E_8^{\circ} \approx -0.13 \text{ V}$
2.9	$K_{D,\text{II}} = 6.8 \times 10^{-13}$
2.10	$K_{\text{disp,amm}} = 1.8 \times 10^{-4}$, $E_{10}^{\circ} \approx +0.09 \text{ V}$

الأسماء الكيميائية وتمثيلات SMILES

يُعرّف كل نوع كيميائي مرة واحدة أدناه. الأسهم في تمثيلات SMILES للمعدّات هي امتدادات لتمثيل الروابط التناسقية في SMILES.

الصيغة	الاسم	SMILES
H_2O	الماء	O
H_3O^{+}	أيون الهيدرونيوم	[+OH3]
OH^{-}	أيون الهيدروكسيد	[-OH]
NO_3^{-}	أيون النترات	[-O] (O=) [+N] [-O]
Cu^{+}	أيون النحاس(I)	[+Cu]
Cu^{2+}	أيون النحاس(II)	[Cu+2]
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	أيون سداسي الأكوا النحاس(II)	-> ([OH2]-> ([OH2]-> ([OH2]-> [Cu+2]<- [OH2] [OH2]-> ([OH2]
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{+}$	أيون خماسي الأكوا هيدروكسيدو النحاس(II)	-> ([OH2]-> ([OH2]-> ([OH2]-> [Cu+2]<- [-OH] [OH2]-> ([OH2]
Cl_2	الكلور	ClCl
Cl^{-}	أيون الكلوريد	[-Cl]
ClO^{-}	أيون الهيبوكلوريت	Cl [-O]

الصيغة	الاسم	SMILES
H ₂ O ₂	فوق أكسيد الهيدروجين	OO
O ₂	ثنائي الأكسجين	O=O
CH ₃ CHO	الإيثانال	CC=O
CH ₃ COO ⁻	أيون الإيثانوات، أو الأسيتات	CC(=O)[O-]
NH ₃	الأمونيا	N
[Cu(NH ₃) ₂] ⁺	أيون ثنائي أمين النحاس(I)	[NH3]->[+Cu]<-[NH3]
[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	أيون رباعي أمين النحاس(II)	[NH3]->([NH3]->([NH3]->[Cu+2]<-[NH3])
Cu(s)	فلز النحاس	[Cu]
Cu(OH) ₂ (s)	هيدروكسيد النحاس(II)	[OH].[OH].[Cu+2]
Cu ₂ O(s)	أكسيد النحاس(I)	[O-2].[+Cu].[+Cu]

تعطي تمثيلات المواد الصلبة ذرةً أو وحدة صيغة أيونية شكلية؛ ولا تصف الشبكة البلورية. وتُغفل تمثيلات SMILES لأيونات المجردة التميّة. تستخدم المعقّلات المائية المكتوبة صراحةً نموذجًا ثنائي السطوح مشوهًا ذا عدد تناسق ستة. ويكون ثنائي أمين النحاس(I) خطيًا تقريبًا. وفي رباعي أمين النحاس(II) المائي، تشغل جزيئات الأمونيا الأربعة المانحة عادةً ترتيبًا استوائيًا مربعًا تقريبًا، مع تناسق إضافي للماء في المواضع المحورية. ولا تحدّد تمثيلات SMILES هذه الأشكال الهندسية. وبالمثل، لا يحدّد OO زاوية الالتواء لفوق أكسيد الهيدروجين، ولا يرمز O=O حالة اللف المغزلي الثلاثية لثنائي الأكسجين.

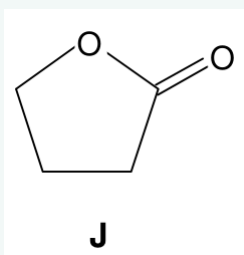
تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي. حيثما يختلف هذا الحل عن الحل الرسمي، يحتوي الحل الرسمي على خطأ أو خطأ مطبعي.

المسألة 3: الاصطناع العضوي - اصطناع الهالوبيريديول

الهالوبيريديول دواء قوي مضاد للذهان يُوصف في حالات الاضطراب النفسي الحركي ولعلاج حالات الذهان المختلفة. يُقترح مسار لاصطناع هذا المركب.

3.1 أعط مخططاً لتحضير 4-كلوروبنزوات الميثيل انطلاقًا من البنزين وجميع المواد غير العضوية اللازمة. يجب استخدام الديازوميثان (H₂CN₂) في اصطناعك.

γ-بيوتيرولاكتون (J) إستر حلقي مُمثل أدناه.



3.2 كيف يمكن تحويل γ-بيوتيرولاكتون J إلى حمض 4-هيدروكسي بوتانويك (K)؟

3.3 حوّل K إلى كلوريد 4-كلوروبوتانويل (L).

لا تتطابق التفاعلات الموصوفة أدناه مع التفاعلات المستخدمة في الاصطناع الصناعي للهالوبيريديول، الذي يتسم مساره بتعقيد كبير.

يُعالج 4-كلوروبنزوات الميثيل بفائض من بروميد فاينيل المغنيسيوم في إيثر لامائي. يُحصَل على M بعد التحلل المائي. وعند معالجة M بفائض من بروميد الهيدروجين في ظروف لامائية بوجود بيروكسيد البنزويل، يُحصَل على N. يتفاعل N مع الأمونيا ليكوّن 4-4-كلوروفينيل)-4-هيدروكسي بيبيريدين (O).

3.4 اكتب بنية كل من M و N و O، وبين آلية التفاعل المؤدي إلى M.

بوجود كمية معتدلة من كلوريد الألومنيوم، يتفاعل L مع الفلوروبنزين ليعطي أساساً كيتوناً P ($C_{10}H_{10}OFCl$).

3.5 ارسم بنية P وبين الآلية.

3.6 أعط طريقة اختبار كيميائية وأخرى فيزيائية للكشف عن مجموعة الكربونيل. كيف يمكنك التأكد من أن مجموعة الكربونيل لا تنتمي إلى مجموعة ألدهيد؟

يتفاعل P مع O في وسط قاعدي بنسبة مولية 1 : 1 ليعطي H الذي يحتوي على ذرة كلور واحدة فقط على الحلقة العطرية.

3.7 أعط بنية H، وهو الهالوبيريديول.

3.8 حدّد تعددية كل إشارة رنين في طيف الرنين المغناطيسي النووي لـ ^1H للمركب K. افترض أن جميع ثوابت الاقتران بين البروتونات على ذرات الكربون المتجاورة متطابقة.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 3.1 أجر كلورة البنزين؛ ثم أجر النترنة واعزل المتماكب باراً؛ واختزل مجموعة النيترو؛ ثم أجر الديازتة؛ واستبدل مجموعة الديازونيوم بالسيانيد؛ ثم حلّ النتريل مائياً؛ وأجر المثيلة باستخدام الديازوميثان. الناتج هو 4-كلوروبنزوات الميثيل، $COC(=O)c1ccc(Cl)cc1$.
- 3.2 حلّ J مائياً باستخدام محلول مائي من هيدروكسيد الصوديوم، ثم حمّض للحصول على K، حمض 4-هيدروكسي بوتانويك، $O=C(O)CCCO$.
- 3.3 علّج K بفائض من خماسي كلوريد الفوسفور للحصول على L، كلوريد 4-كلوروبوتانويل، $O=C(Cl)CCCCl$.
- 3.4
- 3: M-(4-كلوروفينيل)بنتا-1,4-دين-3-ول، $C=CC(O)(c1ccc(Cl)cc1)C=C$.
- 1,5: N-ثنائي برومو-3-(4-كلوروفينيل)بنتان-3-ول، $OC(c1ccc(Cl)cc1)(CCBr)CCBr$.
- 4: O-(4-كلوروفينيل)بيبيردين-4-ول، $OC1(c2ccc(Cl)cc2)CCNCC1$.
- يتضمن تَكُون M تفاعلي إضافة متتاليين من نوع غرينيار، مع طرد الميثوكسيد بعد الإضافة الأولى، ثم البروتنة.
- 3.5 P هو 4-كلورو-1-(4-فلوروفينيل)بوتان-1-ون، $O=C(CCCCl)c1ccc(F)cc1$ ، ويتكون بأسيلة فريدل-كرافتس في الموضع باراً.
- 3.6 يثبت اختبار 2,4-ثنائي نيتروفينيل هيدرازين الإيجابي وجود مجموعة كربونيل ألدهيدية أو كيتونية؛ ويظهر طيف الأشعة تحت الحمراء امتصاصاً قوياً للكربونيل قرب 1700 cm^{-1} . وتدل النتيجة السلبية لاختبار تولنس، مدعومة بغياب بروتون ألدهيدي في طيف الرنين المغناطيسي النووي لـ ^1H ، على أن مجموعة الكربونيل كيتونية.
- 3.7 H، الهالوبيريديول، هو 4-[4-(4-كلوروفينيل)-4-هيدروكسي بيبيريدين-1-يل]-1-(4-فلوروفينيل)بوتان-1-ون، $O=C(CCCN1CCC(O)(c2ccc(Cl)cc2)CC1)c1ccc(F)cc1$.
- 3.8 بالنسبة إلى K، المكتوب على الصورة $HOOC-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ ، تكون إشارات رنين مجموعات الميثيلين الثلاث، على الترتيب، ثلاثية وخماسية وثلاثية. وتعطي عادةً بروتونات المجموعة الكحولية ومجموعة الحمض الكربوكسيلي إشارتين أحاديتين عريضتين، بافتراض التبادل السريع للبروتونات.

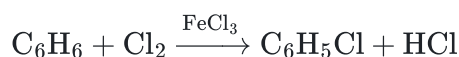
الحل

3.1 — تحضير 4-كلوروبنزوات الميثيل

يوفر مسار يمر عبر نتريل عطري كربون مجموعة الكربوكسيل من السيانيد غير العضوي. وتأتي مجموعة الميثيل في الإستر من الديازوميثان المطلوب استخدامه.

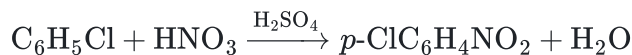
1. كلورة البنزين.

يتفاعل البنزين، c1ccccc1، مع الكلور، ClCl، باستخدام كلوريد الحديد(III) حفازاً، ليعطي كلوروبنزين، Clc1ccccc1:



2. النترنة وعزل المتماكب بارا.

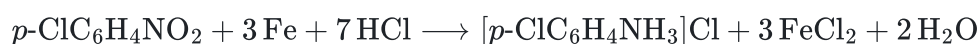
يقلل الكلور نشاط الحلقة، لكنه يوجه الاستبدال الإلكتروفيلي إلى موضعي أورثو وبارا. لذلك تعطي النترنة مزيجاً يُعزل منه **1-كلورو-4-نيتروبنزين**، O=[N+]([O-])c1ccc(Cl)cc1:



الفصل ضروري: تُمثل المعادلة الفرع المطلوب المؤدي إلى المتماكب بارا، ولا تُمثل تفاعلاً انتقائياً حصرياً للموضع بارا.

3. اختزال مجموعة النيترو.

يختزل الحديد وحمض الهيدروكلوريك مجموعة النيترو. وفي الوسط الحمضي، يكون الناتج **كلوريد 4-كلوروأنيلينيوم**، [Cl-].[NH3].c1ccc(Cl)cc1:



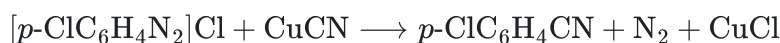
4. الديازتة.

تعطي نترت الصوديوم وحمض الهيدروكلوريك عند نحو $0-5^\circ\text{C}$ **كلوريد 4-كلوروبنزين ديازونيوم**، N#[N+]c1ccc(Cl)cc1، [Cl-]:



5. إدخال مجموعة السيانيد بتفاعل ساندмир.

يستبدل سيانيد النحاس(I)، [Cu+].[C-]، مجموعة الديازونيوم بمجموعة نتريل، فيعطي **4-كلوروبنزونتريل**، N#Cc1ccc(Cl)cc1:



6. التحلل المائي للنتريل.

يعطي التسخين مع محلول مائي حمضي **حمض 4-كلوروبنزويك**، O=C(O)c1ccc(Cl)cc1:

$$p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CN} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{HCl} \longrightarrow p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{NH}_4\text{Cl}$$

7. الأسترة بالديازوميثان.

يحول الديازوميثان، C=[N+]=[N-]، الحمض إلى **4-كلوروبنزوات الميثيل**، COC(=O)c1ccc(Cl)cc1، مع تصاعد النيتروجين: جميع الكواشف المضافة في هذا المسار غير عضوية، باستثناء الديازوميثان المطلوب صراحةً.

$$p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{CH}_2\text{N}_2 \longrightarrow p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3 + \text{N}_2$$

3.2 — فتح حلقة اللاكتون

المركب **ل**، وهو γ -بيوتيرولاكتون أو أوكسولان-2-ون، O=C1CCC(=O)O1، إستر حلقي. يفتح المحلول المائي لهيدروكسيد الصوديوم، [Na+]، حلقة بتصبُّن الإستر: [OH-]:



الناتج هو **4-هيدروكسي بوتانوات الصوديوم**، [Na+].O=C([O-])CCCO. ويعطي التحميص **K**، حمض **4-هيدروكسي بوتانويك**، O=C(O)CCCO:



من حيث الآلية، يهاجم الهيدروكسيد كربون مجموعة الكربونيل في الإستر. ويؤدي انهيار الوسيط رباعي السطوح إلى كسر الرابطة بين كربون الأسيل وأكسجين الحلقة؛ ويُنتج انتقال البروتون الهيدروكسي كربوكسيلات.

يدفع التحلل المائي القاعدي عملية فتح الحلقة بتكوين الكربوكسيلات. وينبغي إجراء التحميص في ظروف لطيفة، لأن الحمض الهيدروكسيلي الحر يمكن أن يتحلل مجدداً ليكوّن اللاكتون، ولا سيما عند التسخين.

3.3 — تحضير الكلوريد ثنائي الوظيفة

استخدم فائضاً من خماسي كلوريد الفوسفور، $\text{ClP}(\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$. فهو يستبدل كلاً من مجموعة الهيدروكسيل الكحولية ومجموعة الهيدروكسيل الكربوكسيلية بالكلور:

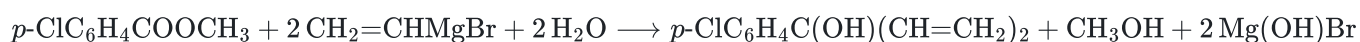


إذن **L** هو كلوريد 4-كلوروبوتانويل، $\text{O}=\text{C}(\text{Cl})\text{CCCCl}$. والنتائج المحتوي على الفوسفور هو كلوريد الفوسفوريل، $\text{O}=\text{P}(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$.

لذرتي الكلور دوران مختلفان: إحداهما جزء من كلوريد أسيل، بينما ترتبط الأخرى بذرة كربون أولية طرفية.

3.4 — بُنى M وN وO، والآلية المؤدية إلى M

تكوّن **M**. يوفر بروميد فاينيل المغنيسيوم، $\text{C}=\text{C}[\text{Mg}]\text{Br}$ ، مجموعة فاينيل ذات كربون نوكلوفيلي. ويُضاف مكافئان لكل جزيء إستر:



تُمثّل هذه المعادلة الإضافية والمعالجة المائية اللاحقة. والنتائج الأخران هما الميثانول، CO ، وهيدروكسي بروميد المغنيسيوم، المُمثّل أيونياً بالصورة $[\text{Mg}+2] \cdot [\text{OH}] \cdot [\text{Br}]$.

الآلية كما يلي؛ وقد حُذفت أيونات المغنيسيوم المقابلة من تمثيلات SMILES للوسائط.

1. تهاجم ذرة الكربون المرتبطة بالمغنيسيوم كربون مجموعة الكربونيل في الإستر، بينما تنتقل إلكترونات π للكربونيل إلى الأكسجين.

ويكون وسيط الألكوكسيد رباعي السطوح الناتج هو $\text{C}=\text{CC}([\text{O}^-])(\text{OC})\text{c1ccc}(\text{Cl})\text{cc1}$.

2. يعيد الزوج الإلكتروني الحر على الأكسجين تكوين رابطة الكربونيل، وتنكسر الرابطة مع أكسجين الميثوكسي، طاردةً الميثوكسيد، $[\text{O}^-]\text{C}$. والكتون الوسيط هو 1-(4-كلوروفينيل)بروب-2-ين-1-ون، $\text{C}=\text{CC}(=\text{O})\text{c1ccc}(\text{Cl})\text{cc1}$.

3. يهاجم جزيء ثانٍ من بروميد فاينيل المغنيسيوم هذا الكيتون عند كربون مجموعة الكربونيل. ويعطي ذلك 3-(4-كلوروفينيل)بنتا-1،4-ديين-3-ولات، $\text{C}=\text{CC}([\text{O}^-])(\text{c1ccc}(\text{Cl})\text{cc1})\text{C}=\text{C}$.

4. تؤدي المعالجة المائية إلى بروتنة الألكوكسيد، فتعطي **3-M**، 1-(4-كلوروفينيل)بنتا-1،4-ديين-3-ول، $\text{C}=\text{CC}(\text{O})\text{c1ccc}(\text{Cl})\text{cc1}$.

$(\text{c1ccc}(\text{Cl})\text{cc1})\text{C}=\text{C}$.

وهكذا تحمل ذرة الكربون المركزية في **M** مجموعة هيدروكسيل ومجموعة بارا-كلوروفينيل ومجموعتي فاينيل.

تكوّن **N**. يخضع بروميد الهيدروجين، Br ، بوجود بيروكسيد البنزويل، $\text{O}=\text{C}(\text{c1cccc1})\text{OOC}(=\text{O})\text{c1cccc1}$ ، لإضافة جذرية مضادة لقاعدة ماركوفنيكوف إلى كل مجموعة فاينيل:

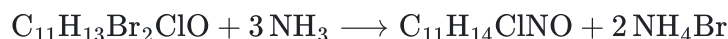


يُضاف جذر بروم إلى الكربون الطرفي لكل رابطة مزدوجة، فيترك جذراً كربونياً أكثر استبدالاً. ويُكمل انتزاع الهيدروجين من جزيء آخر من بروميد الهيدروجين عملية الإضافة ويجدد جذر البروم.

إذن الناتج المقصود **N** هو 1،5-ثنائي برومو-3-(4-كلوروفينيل)بنتان-3-ول، $\text{OC}(\text{c1ccc}(\text{Cl})\text{cc1})(\text{CCBr})\text{CCBr}$.

تكوّن **O**. تحل الأمونيا، **N**، محل إحدى مجموعتي البروميد الطرفيتين. ثم تهاجم مجموعة الأمينو الناتجة ذرة الكربون الطرفية الأخرى داخل الجزيء نفسه، فتُغلق حلقة سداسية الأعضاء. ويعطي نزح البروتون الأمين الثانوي.

ومع قيام فائض الأمونيا أيضاً بمعادلة الحمض المتكوّن، تكون المعادلة الموزونة:



الملح هو بروميد الأمونيوم، $[\text{NH}_4]^+ \cdot [\text{Br}]^-$.

المركب **O** هو **4-(4-كلوروفينيل)بيبيريدين-4-ول**، OC1(CCCCC1)CCNCC1. ولرسمه، ارسم حلقة مشبعة سداسية الأعضاء تضم ذرة نيتروجين واحدة مرتبطة بهيدروجين؛ وتحمل ذرة الكربون المقابلة للنيتروجين كلاً من مجموعة الهيدروكسيل ومجموعة بارا-كلوروفينيل.

3.5 — أسيلة فريدل-كرافتس

يُؤسّل **L** الفلوروبنزين، Fc1ccccc1، بوجود كلوريد الألومنيوم، Cl[Al](Cl)Cl:



يقلّل الفلور نشاط الحلقة العطرية بالتأثير الحثي، لكنه يوجّه الاستبدال الإلكتروليفي إلى موضعي أورثو وبارا عن طريق منح زوج إلكترونات حر. ويسود ناتج بارا الأقل إعاقَةً فراغية.

لذلك فإن **P** هو **4-كلورو-1-(4-فلوروفينيل)بوتان-1-ون**، O=C(CCCCC1)C1CCC(F)CC1.

لرسم **P**، ارسم حلقة بنزين تحمل الفلور و COCH_2CH_2CH_2Cl في موضعي بارا. وصيغته هي:

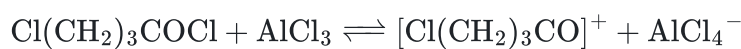


وهي متوافقة مع الصيغة المعطاة.

تتضمن الآلية ثلاث خطوات رئيسية.

1. توليد إلكتروفيل الأسيل.

يستقبل كلوريد الألومنيوم أيون الكلوريد من كلوريد الأسيل:



لأيون الأسيليوم **4-كلوروبوتانويل** تمثيلان رنينيان هما O=[C+]CCCC1 و ClCCCC#[O+]. والأيون المقابل هو رباعي كلوروالومينات، Cl(Cl)(Cl)(Cl)[Al-].

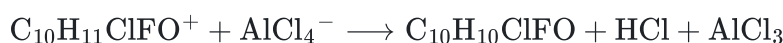
2. هجوم الحلقة العطرية.

تهاجم إلكترونات π العطرية كربون الأسيليوم من الموضع بارا بالنسبة إلى الفلور. ويتكوّن بذلك أيون أرينيوم غير عطري؛ وإحدى صيغ الرنين المساهمة هي O=C(CCCCC1)C1C=C([C+])(F)C=C1.



3. استعادة العطرية.

ينزع رباعي كلوروالومينات البروتون من ذرة الكربون التي حدث عندها الاستبدال. وتستعيد إلكترونات رابطة الكربون-الهيدروجين نظام π العطري:



يمكن لأكسجين الكيتون أن يتناسق مع كلوريد الألومنيوم؛ وتحرّر المعالجة المائية **P** من ذلك المعقّد.

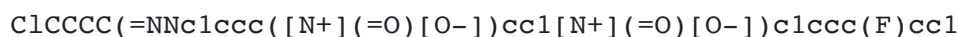
3.6 — الكشف عن مجموعة الكربونيل

الاختبار الكيميائي: **2,4-ثنائي نيتروفينيل هيدرازين**.

يتفاعل **2,4-ثنائي نيتروفينيل هيدرازين**، NNC1CCC([N+](=O)[O-])CC1[N+](=O)[O-]، مع ألدهيد أو كيتون ليعطي راسباً من الهيدرازون، يكون عادةً أصفر أو برتقالياً:



الناتج هو **2,4-ثنائي نيتروفينيل هيدرازون للمركب P**:



لا يلزم تشكيل فراغي معيّن من نوع E/Z للهيدرازون في هذا الاختبار النوعي.

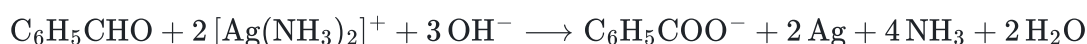
الاختبار الفيزيائي: مطيافية الأشعة تحت الحمراء.

يُتوقع امتصاص قوي ناجم عن اهتزاز استطالة مجموعة الكربونيل قرب 1700 cm^{-1} ، أي نحو $1685\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$ لهذا الكيتون المترافق مع الحلقة العطرية.

استبعاد الأدهيد: اختبار تولنس.

يختزل الأدهيد كاشف تولنس إلى فضة فلزية؛ وينبغي أن يعطي **P** نتيجة سلبية للاختبار. والمعقد المتفاعل هو **أيون ثنائي أمين الفضة (II)**، $[\text{NH}_3]^- \rightarrow [\text{Ag}^+] + [\text{NH}_3]$ ؛ وتشير الأسهم في تمثيل SMILES هذا إلى التناسق من النيتروجين إلى الفضة.

على سبيل المثال، يعطي **البنزالدهيد**، $\text{O}=\text{Cc1cccc1}$ ، **البنزوات**، $\text{O}=\text{C}(\text{O}^-)\text{c1cccc1}$ ، والفضة:



ينبغي أن تعطي عينة أدهيد شاهدة صالحة ترسب الفضة، في حين ينبغي ألا يعطيه **P**. ويوفر غياب إشارة رنين بروتون أدهيدي، التي تظهر عادةً حول $9\text{--}10\text{ ppm}$ ، تحققًا طيفيًا إضافيًا.

3.7 — تكون الهالوبيريدول

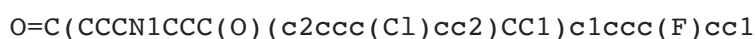
تهاجم ذرة نيتروجين الأمين الثانوي في **O** ذرة الكربون الأولية الطرفية الحاملة للكلور في **P**، بتفاعل $\text{S}_{\text{N}}2$. وتنزع القاعدة البروتون المرتبط بالنيتروجين، فيتكون أمين ثالثي.

بتمثيل القاعدة بهيدروكسيد الصوديوم، تكون المعادلة الإجمالية الموزونة:



الناتج **H**، **الهالوبيريدول**، هو:

4-[4-(كلوروفينيل)-4-هيدروكسي بيبيريدين-1-يل]-1-(4-فلوروفينيل)بوتان-1-ون



لرسمه، ابدأً ببنية البيبيريدين **O** واستبدل الهيدروجين المرتبط بنيتروجينه بالمجموعة $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F}$ ، بحيث يكون الفلور في الموضع بارا بالنسبة إلى موضع ارتباط الكربونيل بتلك الحلقة. وتبقى مجموعة الهيدروكسيل ومستبدل بارا-كلوروفينيل عند ذرة الكربون 4 من البيبيريدين موجودين.

يُزاح الكلور الذي كان أصلاً على ذرة الكربون الطرفية في **P**. والكلور الوحيد المتبقي في **H** هو الكلور الموجود على الحلقة العطرية، كما هو مطلوب.

3.8 — تعدديات إشارات الرنين المغناطيسي النووي للبروتون في K

اكتب **K** على الصورة:



وفق المعالجة المعتادة من الرتبة الأولى، ومع التبادل السريع لبروتونات الهيدروكسيل:

مجموعة البروتونات	التكامل	البروتونات المقترنة المجاورة المرتبطة بالكربون	التعددية
a : الميثيلين المجاور لمجموعة الكربوكسيل	2	بروتونا b	ثلاثية، 1 : 2 : 1
b : الميثيلين الأوسط	2	بروتونا a وبروتونا c	خماسية، 1 : 4 : 6 : 4 : 1
c : الميثيلين المجاور لمجموعة الهيدروكسيل	2	بروتونا b	ثلاثية، 1 : 2 : 1
بروتون الهيدروكسيل الكحولي	1	يزول أثر الاقتران عادةً بفعل التبادل	أحادية عريضة
بروتون الحمض الكربوكسيلي	1	لا يظهر عادةً اقتران قابل للتمييز	أحادية عريضة

تنشطر عادةً إشارة الميثيلين الأوسط على نحو منفصل بفعل كلٍّ من مجموعتي الميثيلين المجاورتين له. وقد اشترط هنا أن تكون ثوابت اقترانهما متطابقة، فتتطابق الخطوط لتنتج إشارة خماسية:

$$(1+x)^2(1+x)^2 = (1+x)^4 = 1 + 4x + 6x^2 + 4x^3 + x^4.$$

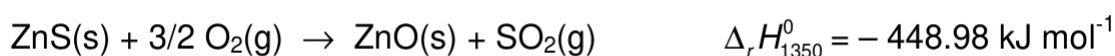
التكامل الكلي هو $8 = 1 + 1 + 2 + 2 + 2$ بروتونات، بما يتوافق مع $C_4H_8O_3$.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 4: الديناميكا الحرارية الكيميائية

يجري إنتاج الزنك من كبريتيد الزنك على مرحلتين: تحميص كبريتيد الزنك في الهواء، واختزال أكسيد الزنك المتكوّن بأول أكسيد الكربون. سنتناول في هذه المسألة تحميص كبريتيد الزنك.

تتمثل هذه العملية في حرق كبريتيد الزنك في الهواء. ومعادلة التفاعل الذي يحدث هي كما يلي:



يُجرى هذا التفاعل صناعياً عند K 1350.

4.1 يبيّن أن التفاعل يمكن أن يستمر ذاتياً، أي إن الحرارة الناتجة تكفي لرفع درجة حرارة المتفاعلات من درجة حرارة الوسط المحيط إلى درجة حرارة التفاعل.

افترض أن الخام المحتوي على الزنك لا يحتوي إلا على كبريتيد الزنك، ZnS .

4.2 انطلاقاً من مزيج ستوكيومترى من مول واحد من بلند الزنك وحده والكمية اللازمة من الهواء عند K 298، احسب درجة الحرارة التي سيبلغها المزيج بفعل الحرارة المنطلقة أثناء تحميص الخام عند K 1350 تحت الضغط القياسي. هل يستمر التفاعل ذاتياً؟ يُعدّ الهواء مزيجاً من الأكسجين والنيتروجين بنسبة حجمية تساوي 1 : 4.

في الواقع، لا يكون بلند الزنك نقياً أبداً، بل يكون دائماً مختلطاً بشوائب صخرية يمكن افتراض أنها تتكون بالكامل من السيليكا SiO_2 .

4.3 بافتراض أن الشوائب الصخرية لا تتفاعل أثناء التحميص، احسب الحد الأدنى لمحتوى الخام من ZnS الذي يسمح باستمرار التفاعل ذاتياً عند K 1350 رغم وجود السيليكا. أعطِ الإجابة بالغرامات من ZnS لكل مئة غرام من بلند الزنك. المعطيات:

السعات الحرارية المولية القياسية المتوسطة على مدى درجات الحرارة المعني (بوحدة $J K^{-1} mol^{-1}$):

51.64	ZnO (صلب):	58.05	ZnS (صلب):
34.24	O_2 (غاز):	51.10	SO_2 (غاز):
72.50	SiO_2 (صلب):	30.65	N_2 (غاز):

الكتل المولية (بوحدة $g mol^{-1}$):

SiO_2	ZnS
60.1	97.5

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- **4.1:** نعم. يتطلب تسخين مواد التغذية بنسبها الستوكيومترية من 298 إلى 1350 K مقدارًا قدره **308.56 kJ لكل مول** من ZnS، بينما يطلق التحميص **448.98 kJ**.
- **4.2:** يؤدي تخصيص حرارة التفاعل المذكورة لتسخين مزيج المتفاعلات الابتدائي إلى درجة حرارة قدرها **1829 K**، لذا يستمر التفاعل ذاتيًا. وإذا كانت درجة الحرارة المطلوبة تعني درجة الحرارة النهائية الأديباتية للنواتج المتكوّنة من التفاعل، فإنها تبلغ **1840 K**.
- **4.3:** الحد الأدنى للمحتوى هو **46.8 g من ZnS لكل 100 g من الخام**، وفق الموازنة الحرارية المثالية.

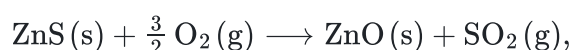
الحل

نستخدم السعات الحرارية المتوسطة المعطاة بوصفها ثوابت، ونأخذ درجة حرارة الوسط المحيط مساوية لـ 298 K، ونهمل الفقد الحراري وتغيرات الطور.

الغازات الجزيئية المعنية هي الأكسجين، O_2 ، $O=O$ ؛ والنيتروجين، N_2 ، $N\equiv N$ ؛ وثاني أكسيد الكبريت، SO_2 ، $O=S=O$. أما كبريتيد الزنك وأكسيد الزنك والسيليكا فهي مواد صلبة ذات بُنى ممتدة، ولذلك لا تصف تمثيلات SMILES لجزيئات منفردة بُناها في الحالة الصلبة.

4.1

معادلة تفاعل التحميص الموزونة هي



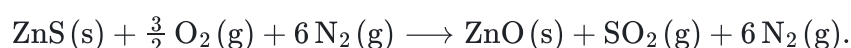
حيث

$$\Delta_r H_{1350}^\circ = -448.98 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

لمول واحد من ZnS، تبلغ كمية الأكسجين اللازمة ستوكيومترياً 1.5 mol. وبما أن النسبة الحجمية للأكسجين إلى النيتروجين هي 4 : 1، فإن كمية النيتروجين المصاحبة هي

$$n(N_2) = 4(1.5) = 6.0 \text{ mol}.$$

إذن، مع تضمين النيتروجين الخامل،



السعة الحرارية الكلية لمواد التغذية هذه هي

$$\begin{aligned} C_R &= (1)(58.05) + (1.5)(34.24) + (6)(30.65) \\ &= 293.31 \text{ J K}^{-1}. \end{aligned}$$

يتطلب تسخينها من 298 إلى 1350 K

$$\begin{aligned} Q_{\text{preheat}} &= C_R(1350 - 298) \\ &= (293.31)(1052) \\ &= 308\,562.12 \text{ J} \\ &= 308.56 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

وعليه،

$$Q_{\text{released}} - Q_{\text{preheat}} = 448.98 - 308.56212 = 140.42 \text{ kJ} > 0.$$

يطلق التفاعل حرارة كافية لرفع درجة حرارة المتفاعلات الواردة حديثاً، بما فيها النيتروجين الموجود في الهواء، إلى 1350 K. بمجرد بدء عملية التحميص المثالية، يمكنها أن تستمر ذاتياً.

4.2

وفق تفسير السؤال على أنه يتعلق بتسخين مواد التغذية، فإن الحرارة المنطلقة من تحميص مول واحد عند K 1350 تسخن المزيج الستوكيومترى الابتدائي من K 298 إلى T_{heat} :

$$C_R(T_{\text{heat}} - 298) = 448\,980 \text{ J.}$$

ومن ثم،

$$T_{\text{heat}} = 298 + \frac{448\,980}{293.31} = \boxed{1828.74 \text{ K} \approx 1829 \text{ K}}.$$

بما أن هذه الدرجة تتجاوز K 1350، فإن التفاعل يستمر ذاتيًا.

يختلف الأمر إذا كان السؤال يطلب بدلاً من ذلك درجة الحرارة النهائية بعد تفاعل أديباتي تام. تتكون المادة النهائية من مول واحد من كل من ZnO و SO₂، مع ستة مولات من N₂. وتبلغ سعتها الحرارية

$$\begin{aligned} C_P &= 51.64 + 51.10 + 6(30.65) \\ &= 286.64 \text{ J K}^{-1}. \end{aligned}$$

نستخدم مسارًا لحساب الإنتالبي يتألف من تسخين المتفاعلات إلى K 1350، وإجراء التفاعل عند K 1350، ثم تسخين النواتج إلى T_{ad} . بالنسبة إلى عملية أديباتية عند ضغط ثابت،

$$308\,562.12 - 448\,980 + 286.64(T_{\text{ad}} - 1350) = 0.$$

إذن،

$$\begin{aligned} T_{\text{ad}} &= 1350 + \frac{448\,980 - 308\,562.12}{286.64} \\ &= \boxed{1839.88 \text{ K} \approx 1840 \text{ K}}. \end{aligned}$$

يصف الحسابان كميتين مختلفتين: **K 1829** هي درجة حرارة تسخين مواد التغذية المكافئة لحرارة التفاعل المذكورة؛ و**K 1840** هي درجة الحرارة الأديباتية النهائية للنواتج.

4.3

نتخذ مولاً واحداً من ZnS أساساً للحساب، تصاحبه كمية الهواء اللازمة له ستوكيومترياً و n مول من السيليكا الخاملة.

عند الحد الأدنى لمحتوى ZnS، تكون حرارة التفاعل المتاحة كلها كافية تماماً لتسخين مواد التغذية والشوائب الصخرية من 298 إلى K 1350. لذا فإن الحرارة المتاحة للسيليكا هي

$$Q_{\text{silica,max}} = 448\,980 - 308\,562.12 = 140\,417.88 \text{ J.}$$

وبناءً على ذلك،

$$n_{\text{max}} = \frac{140\,417.88 \text{ J}}{(72.50 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(1052 \text{ K})} = 1.84106 \text{ mol.}$$

كتلة السيليكا المقابلة هي

$$m(\text{SiO}_2) = (1.84106)(60.1) = 110.648 \text{ g.}$$

تبلغ كتلة مول واحد من ZnS مقداراً قدره 97.5 g، لذا تبلغ الكتلة الكلية للخام عند هذا الحد

$$97.5 + 110.648 = 208.148 \text{ g}$$

إجمالاً. وتبلغ النسبة المئوية الكتلية الدنيا لـ ZnS فيه

$$100 \frac{97.5}{208.148} = 46.8417.$$

وعليه،

$$\boxed{46.8 \text{ g of ZnS per 100 g of mineral}}.$$

إذا كان محتوى ZnS أقل من ذلك، فلن يوفر حرارة كافية لرفع درجة حرارة مواد التغذية بنسبها الستوكيومترية وشوائبها الصخرية المكوّنة من السيليكا إلى 1350 K.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 5: الحركية الكيميائية

يتفكك النتراميد NO_2NH_2 ببطء في المحلول المائي وفقاً للتفاعل:



قانون السرعة التجريبي هو كما يلي:

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = k \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

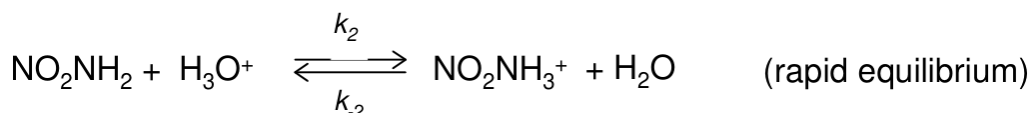
5.1 ما الرتبة الظاهرية لهذا التفاعل في محلول منظم؟

5.2 أي الآليات الآتية هي الأنسب لتفسير قانون السرعة هذا؟ علّل إجابتك.

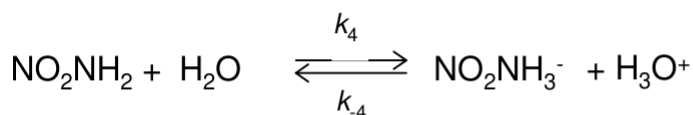
Mechanism 1:



Mechanism 2:



Mechanism 3:



5.3 بيّن العلاقة بين ثابت السرعة المرصود تجريبياً وثوابت سرعة الآلية المختارة.

5.4 بيّن أن أيونات الهيدروكسيد تحفّز تفكك النتراميد.

يُدرس التفكك في محلول منظم ذي حجم ثابت V عند درجة حرارة ثابتة، وذلك بقياس الضغط الجزئي لغاز N_2O ، الذي يُعدّ غير قابل للذوبان في الماء، في حيز ثابت الحجم فوق المحلول له القيمة نفسها V . حُصل على النتائج الآتية:

(min)t	0	5	10	15	20	25
(Pa)p	0	6800	12400	17200	20800	24000

بعد زمن طويل بما يكفي، يستقر الضغط عند 40000 Pa.

5.5 عبّر عن الضغط p بدلالة الزمن والثابت k' بحيث

$$k' = \frac{k}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

5.6 تحقّق بياناً من أن هذه النتائج التجريبية تؤكد قانون السرعة.

5.7 احسب k' مع بيان وحداته.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 5.1** من الرتبة الأولى، بمعامل سرعة ظاهري ثابت $k' = k/[\text{H}_3\text{O}^+]$.
- 5.2** الآلية 3، التي تتضمن أيون النتراميدات $[\text{-NH}]$ $[\text{+N}]$ $[\text{O=}]$ $[\text{-O}]$.
- 5.3** باستخدام ثوابت قانون فعل الكتلة للخطوات الأولية للتفاعلات كما كُتبت،

$$k = \frac{k_4 k_5}{k_{-4}} [\text{H}_2\text{O}].$$

إذا أُدرج تركيز الماء في $\tilde{k}_4 = k_4 [\text{H}_2\text{O}]$ ، فإن $k = \tilde{k}_4 k_5 / k_{-4}$.

- 5.4** تُسرّع أيونات الهيدروكسيد $[\text{-OH}]$ التفاعل وتتجدد:

$$v = \frac{k}{K_w} [\text{NO}_2\text{NH}_2] [\text{OH}^-].$$

- 5.5**

$$p(t) = (40000 \text{ Pa}) \left(1 - e^{-k't} \right).$$

- 5.6** يعطي رسم $\ln[p_\infty / (p_\infty - p)]$ بدلالة الزمن خطاً مستقيماً تقريباً يمر بنقطة الأصل، كما هو متوقع.

- 5.7**

$$k' \approx 3.7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \approx 6.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}.$$

الحل

للأنواع الكيميائية المستخدمة أدناه الأسماء وتمثيلات SMILES الآتية. ولا تنطوي على أي كيمياء فراغية.

الصيغة	الاسم	SMILES
NO_2NH_2	النتراميد	$\text{N}[\text{N+}](=\text{O})[\text{O-}]$
NO_2NH^-	أيون النتراميدات، القاعدة المرافقة للنتراميد	$[\text{-O}](\text{O=})[\text{+N}][\text{-NH}]$
NO_2NH_3^+	النتراميد المُبرتن عند N	$[\text{-O}](\text{O=})[\text{+N}][\text{+NH}_3]$
N_2O	أكسيد النيتروز، أو أحادي أكسيد ثنائي النيتروجين	$\text{N}\#[\text{N+}][\text{O-}]$
H_2O	الماء	O

الصيغة	الاسم	SMILES
H_3O^+	أيون الهيدرونيوم	[+OH3]
OH^-	أيون الهيدروكسيد	[-OH]

5.1 — رتبة التفاعل الظاهرية

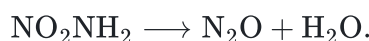
يحافظ المحلول المنظم على قيمة ثابتة تقريباً لـ $[\text{H}_3\text{O}^+]$. وبناءً على ذلك،

$$v = \frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = \underbrace{\frac{k}{[\text{H}_3\text{O}^+]}}_{k'} [\text{NO}_2\text{NH}_2].$$

تتناسب السرعة طردياً مع القوة الأولى لتركيز النتراميد. ومن ثم فإن التفاعل من الرتبة الأولى ظاهرياً، أو من الرتبة الأولى الكاذبة، بمعامل سرعة k' .

5.2 — اختيار الآلية

في الآلية 1، تكون الخطوة الأولية الوحيدة هي

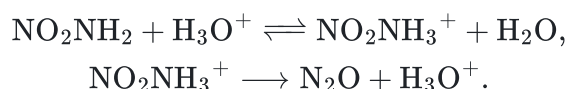


وهي تتنبأ بالعلاقة

$$v = k_1 [\text{NO}_2\text{NH}_2],$$

التي لا تفسر الاعتماد العكسي على $[\text{H}_3\text{O}^+]$ المرصود تجريبياً.

في الآلية 2، تكون الخطوات هي



الخطوة الأولى اتزان سريع. وعند ثبات تركيز الماء،

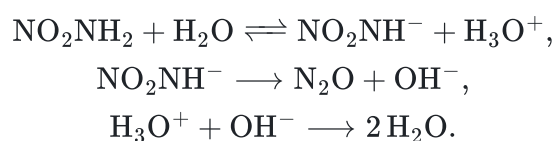
$$[\text{NO}_2\text{NH}_3^+] \propto [\text{NO}_2\text{NH}_2][\text{H}_3\text{O}^+].$$

ولذلك تعطي الخطوة الثانية البطيئة

$$v = k_3 [\text{NO}_2\text{NH}_3^+] \propto [\text{NO}_2\text{NH}_2][\text{H}_3\text{O}^+],$$

مما يتنبأ باعتماد طردي من الرتبة الأولى على تركيز الهيدرونيوم. وهذا يناقض الاعتماد العكسي المرصود.

في الآلية 3، تكون الخطوات الموزونة هي



صُحِّح الاتزان الأول هنا ليحتوي على NO_2NH^- .

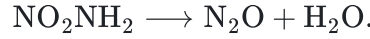
يعطي الاتزان الحمضي-القاعدي السريع، عند ثبات تركيز الماء،

$$[\text{NO}_2\text{NH}^-] \propto \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

وبما أن تفكك هذا الأنيون هو الخطوة المحددة للسرعة،

$$v = k_5 [\text{NO}_2\text{NH}^-] \propto \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^]}.$$

إذن تعطي الآلية 3 قانون السرعة التجريبي نفسه. كما أن جمع خطواتها الثلاث وحذف الأنواع الوسيطة يعطي التفاعل الكلي الصحيح:



5.3 — العلاقة بين ثوابت السرعة

بتطبيق تقريب الاتزان المسبق السريع على الخطوة الأولى من الآلية 3،

$$k_4[\text{NO}_2\text{NH}_2][\text{H}_2\text{O}] = k_{-4}[\text{NO}_2\text{NH}^-][\text{H}_3\text{O}^+].$$

ومن ثم،

$$[\text{NO}_2\text{NH}^-] = \frac{k_4[\text{H}_2\text{O}]}{k_{-4}} \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}.$$

بالتعويض في تعبير سرعة الخطوة البطيئة نحصل على

$$v = k_5[\text{NO}_2\text{NH}^-] = \frac{k_4k_5[\text{H}_2\text{O}]}{k_{-4}} \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}.$$

وبالمقارنة مع القانون التجريبي نجد

$$k = \frac{k_4k_5[\text{H}_2\text{O}]}{k_{-4}}.$$

الماء هو المذيب، لذا فإن تركيزه ثابت عملياً. وإذا كان مدرجاً بالفعل في معامل السرعة الأمامي، المعرف بالعلاقة

$$\tilde{k}_4 = k_4[\text{H}_2\text{O}],$$

تُكتب النتيجة نفسها على الصورة

$$k = \frac{\tilde{k}_4k_5}{k_{-4}}.$$

لا يدخل ثابت التعادل السريع k_6 في قانون السرعة.

5.4 — التحفيز بأيونات الهيدروكسيد

عند درجة حرارة ثابتة، وباستخدام صيغة حاصل الضرب الأيوني للماء بدلالة التراكيز،

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-].$$

ومن ثم

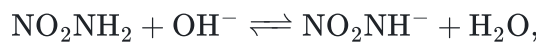
$$\frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{OH}^-]}{K_w},$$

ويصبح القانون التجريبي

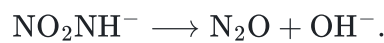
$$v = \frac{k}{K_w} [\text{NO}_2\text{NH}_2][\text{OH}^-].$$

لذلك تؤدي زيادة تركيز الهيدروكسيد إلى زيادة السرعة.

يمكن التعبير عن الدورة التحفيزية بالخطوة

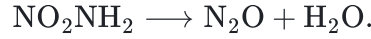


تليها الخطوة



في الخطوة الأولى، يستقبل الهيدروكسيد بروتوناً من ذرة نيتروجين المجموعة الأمينية في النترامايد؛ ويبقى الزوج الإلكتروني للرابطة N-H المكسورة على ذرة النيتروجين. ويتفكك أيون النتراميدات الناتج في الخطوة البطيئة، مجدداً الهيدروكسيد. ولا تُمثل عمليات انتقال البروتون والتجدد هذه بترميز SMILES وحده.

بحذف الهيدروكسيد والنتراميدات نحصل على



يُسرع الهيدروكسيد التفاعل مع تجده، مما يثبت دوره التحفيزي.

5.5 — الضغط بدلالة الزمن

ليكن $a(t)$ تركيز النتراميد غير المتفكك و a_0 قيمته الابتدائية. في المحلول المنظم،

$$-\frac{da}{dt} = k'a,$$

ومن ثم

$$a(t) = a_0 e^{-k't}.$$

ينتج مول واحد من النتراميد مولاً واحداً من أكسيد النيتروز. وباستخدام علاقة الغاز المثالي، مع تساوي حجمي السائل والغاز V ،

$$\frac{p(t)V}{RT} = V(a_0 - a(t)).$$

عند اكتمال التفكك،

$$\frac{p_\infty V}{RT} = V a_0.$$

وبالقسمة نحصل على

$$\frac{p(t)}{p_\infty} = 1 - \frac{a(t)}{a_0} = 1 - e^{-k't}.$$

إذن،

$$p(t) = p_\infty (1 - e^{-k't}) = (40000 \text{ Pa}) (1 - e^{-k't}).$$

يجب أن تتوافق وحدات t مع الوحدات المستخدمة لـ k' .

5.6 — التحقق البياني

بإعادة ترتيب معادلة الضغط نحصل على

$$\frac{p_\infty - p}{p_\infty} = e^{-k't},$$

ومن ثم

$$y = \ln\left(\frac{p_\infty}{p_\infty - p}\right) = k't.$$

المقدار داخل اللوغاريتم عديم الأبعاد. ومن القياسات:

$y = \ln[p_\infty/(p_\infty - p)]$	$\text{Pa} / p_\infty - p$	min / t
0.00000	40000	0
0.18633	33200	5
0.37106	27600	10
0.56212	22800	15
0.73397	19200	20
0.91629	16000	25

في الرسم البياني، ضع الزمن بالدقائق على المحور الأفقي و y على المحور الرأسي. تقع النقاط الست قريبة جداً من خط مستقيم صاعد من نقطة الأصل إلى النقطة (25, 0.916) تقريباً.

تعطي مواعمة غير مقيّدة بطريقة المربعات الصغرى

$$y = 0.00338 + (0.03666 \text{ min}^{-1})t, \quad R^2 = 0.9998.$$

يدعم الجزء المقطوع الصغير والبيانات شبه الخطية قانون الرتبة الأولى المتوقع، ضمن دقة القياسات.

5.7 — القيمة العددية لـ k'

ميل الرسم البياني هو k' . وباستخدام القياسين الابتدائي والنهائي،

$$k' = \frac{\ln\left(\frac{40000}{40000 - 24000}\right)}{25 \text{ min}} = \frac{\ln(2.5)}{25 \text{ min}} = 0.03665 \text{ min}^{-1}.$$

تتفق هذه القيمة مع الميل المستخلص من القياسات الست جميعها. وبالتحويل إلى الثواني،

$$k' = \frac{0.03665}{60} \text{ s}^{-1} = 6.109 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}.$$

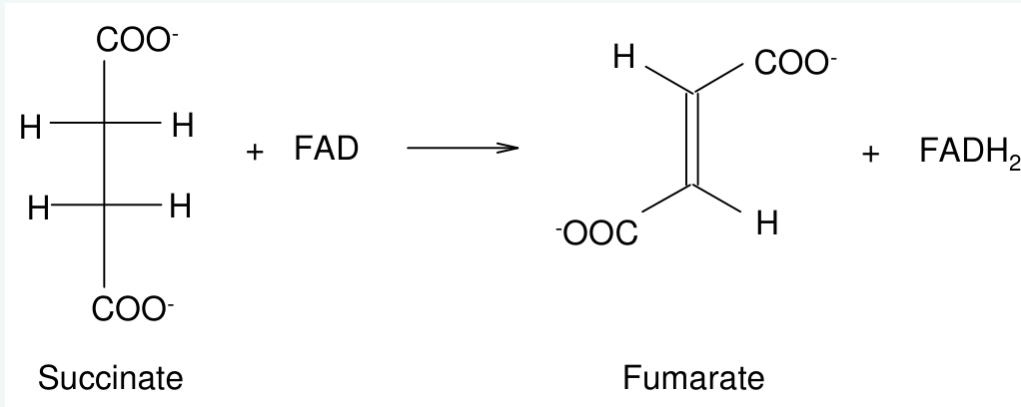
وبالتقريب إلى عدد مناسب من الأرقام المعنوية،

$$k' \approx 3.7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \approx 6.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}.$$

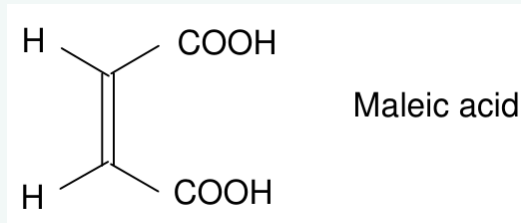
تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 6: الكيمياء العضوية الحيوية

يُعدّ تفاعل نزع الهيدروجين من السكسينات لتكوين الفومارات إحدى خطوات دورة كريبس للأحماض ثلاثية الكربوكسيل، ويحفزه إنزيم نازعة هيدروجين السكسينات. ويعمل ثنائي نوكليويتيد الفلافين والأدينين، FAD، مرافقاً إنزيمياً. معادلة العملية:



دُرست الكيمياء الفراغية لنزع الهيدروجين من السكسينات لتكوين الفومارات. انظر في التفاعل الإنزيمي مع سكسينات 2,3-ثنائية الديوتيريوم المناظرة للأحماض أو الناتجة عن الدوترة الحفزية (بوجود البلاديوم على الفحم) لحمضي الفوماريك والماليك.



6.1 باستخدام صيغ فيشر، اكتب تراكيب جميع المتماكبات الفراغية الممكنة الناتجة عن الدوترة الحفزية لحمضي الماليك والفوماريك. كم عدد المتماكبات؟ حدّد أيّها نشط ضوئياً. بين العلاقة الفراغية بينها (بمقارنة المتماكبات اثنين اثنين). وباستخدام إسقاطات نيومان، وضّح التشكل الأكثر استقراراً لكل متماكب.

تبلغ نسبة الفومارات ثنائية الديوتيريوم (الناتجة عند إخضاع كل من السكسينات ثنائية الديوتيريوم في الموضعين 2-3 المذكورة أعلاه للتفاعل الإنزيمي) 4 % عند استخدام حمض الفوماريك جزيئاً ابتدائياً، لكنها تبلغ 48.5 % عند استخدام حمض المالميك.

يُفترض أن نزع الهيدروجين الإنزيمي في الموقع الفعال يحدث للسكسينات في التشكل الأكثر استقراراً المقترح في 6.1. ويمكن أن تكون الكيمياء الفراغية لنزع الهيدروجين من النمط /متوافق (syn) أو /المتعاكس (anti).

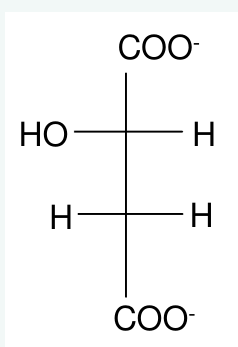
6.2 استناداً إلى إسقاطات نيومان للتشكلات الأكثر استقراراً لكل متماكب وإلى المعطيات السابقة، حدّد النسبة المئوية للفومارات ثنائية الديوتيريوم المتكوّنة بنزع الهيدروجين /متوافق و/المتعاكس.

(افترض أن النسب المئوية للفومارات ثنائية الديوتيريوم هي 0 أو 50 %، على الترتيب.)

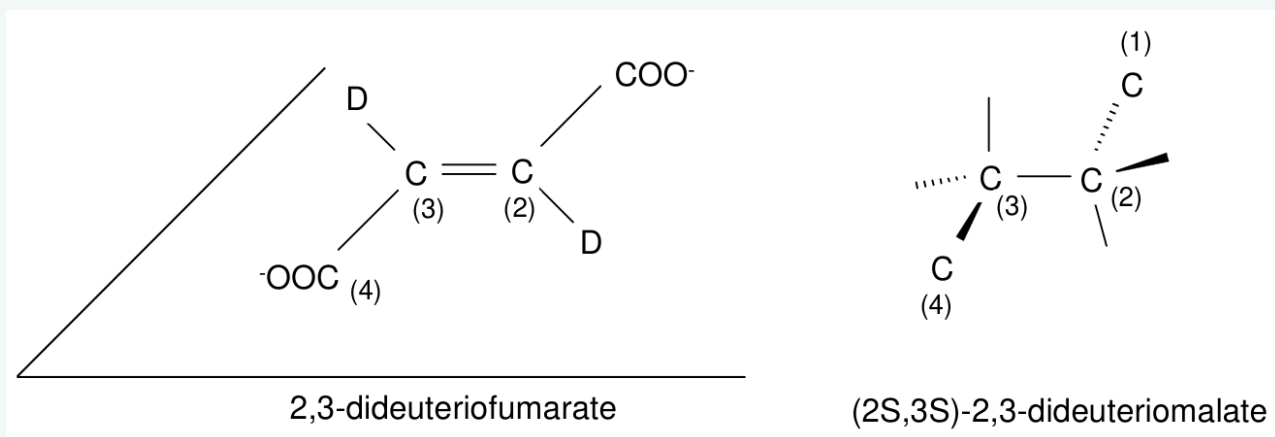
6.3 وضّح الكيمياء الفراغية لنزع الهيدروجين الإنزيمي.

في الخطوة التالية من دورة كريبس، ويوجد إنزيم الفوماران، تُضاف جزيئة ماء إلى الفومارات لتعطي مالات التشكيل (S) (وتُسمى أيضاً L-مالات).

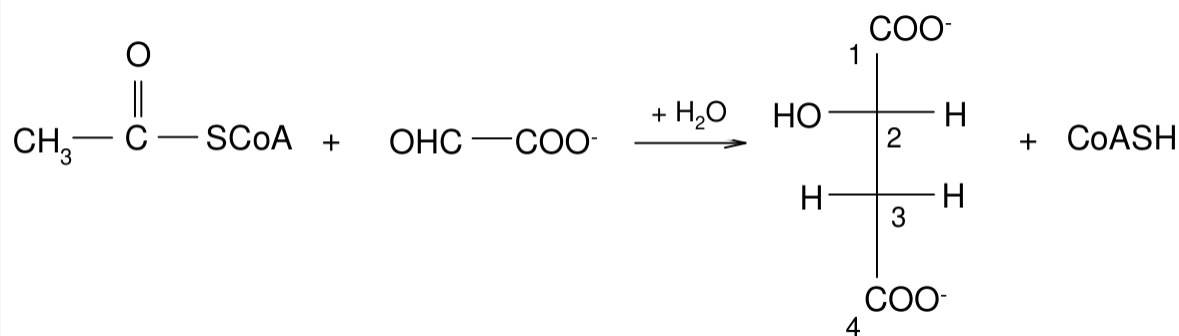
إسقاط فيشر لمالات التشكيل (S):



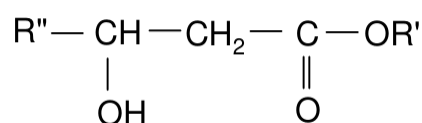
6.4 تتفاعل 2,3-ثنائي ديوتيروفومارات بوجود الفوماران لتعطي 2,3-ثنائي ديوتيرومالات ذات التشكيل (2S, 3S) (بإضافة الماء). وضّح المسار الفراغي للتفاعل. استخدم الرسم التخطيطي أدناه للإجابة عن هذا السؤال.



يتفاعل أسيتيل مرافق الإنزيم A، CH_3COSCoA ، مع الغليوكسيلات، $\text{OHC}-\text{CO}_2^-$ ، بوجود إنزيم مخلّقة المالات ليعطي مالات التشكيل (S).



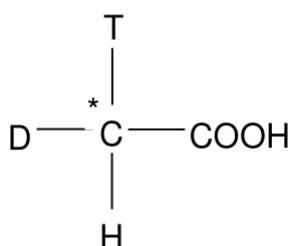
يمكن أن يحدث تفاعل مشابه بين إستر $\text{CH}_3\text{COOR}'$ (مشابه للثيوإستر CH_3COSCoA) وألدهيد $\text{R}''\text{CHO}$ (مشابه للغليوكسيلات) بوجود أيونات $\text{R}'-\text{O}^-$. وينتج عنه إستر β -هيدروكسي.



(تدخل $\text{R}'-\text{O}^-$ التفاعل بوصفها قاعدة لتكوين وسيط كربانيوني من الإستر)

6.5 اكتب خطوات الآلية.

يُجرى التفاعل الإنزيمي باستخدام أسيتيل مرافق الإنزيم A المحضّر من حمض الأسيتيك CH_3COOH ذي التشكيل R .



(الترتيوم $\text{T} = {}^3_1\text{H}$ ، والديوتيريوم $\text{D} = {}^2_1\text{H}$)

تُنزَع جزيئة ماء من مالات التشكيل (S) المتكوّنة بتفاعل إنزيمي (التفاعل العكسي للسؤال 6.4).

6.6 ما الإنزيم الذي يمكن استخدامه؟

الناتج الرئيس هو الفورمارات أحادية التريتيوم (79%)، مع 21 % من الفورمارات الخالية من التريتيوم.

6.7 اكتب إسقاطات فيشر للتركيبين الممكنين للناتج الرئيس، مالات التشكيل (S)، الناتج من أسيتيل مرافق الإنزيم A الذي يحمل مجموعة أسيتيل موسومة ذات التشكيل R .

6.8 ما النواتج إذا كانت المادة الابتدائية تحمل مجموعة أسيتيل موسومة ذات التشكيل S ؟

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 6.1: توجد ثلاثة متماكبات فراغية: الميزو- $(2R, 3S)$ ، و $(2R, 3R)$ ، و $(2S, 3S)$. يعطي حمض المالتيك مركب الميزو؛ ويعطي حمض الفورماريك مزيجاً راسيمياً من المتماكبين الآخرين. وهذان الأخيران متماكبان مرآتيان نشطان ضوئياً كلٌّ على حدة؛ وكل منهما متماكب فراغي غير مرآتي لمركب الميزو. وتكون التشكلات الأكثر استقراراً متناوبة، مع وجود مجموعتي الكربوكسيل في وضع متعاكس.
- 6.2: من حمض المالتيك: 0% من ثنائي ديوتيروفومارات عند نزع الهيدروجين المتوافق، و50% عند نزع المتعاكس. ومن حمض الفورماريك: 50% عند النزع المتوافق، و0% عند النزع المتعاكس.
- 6.3: تُحدث نازعة هيدروجين السكسينات نزع هيدروجين متعاكساً.
- 6.4: يضيف الفورمازان مجموعة الهيدروكسيل والهيدروجين إضافة متعاكسة، فيعطي 2,3-ثنائي ديوتيريومات ذات التشكيل $(2S, 3S)$. وفي إسقاط فيشر الرأسى لها، تكون مجموعة الهيدروكسيل يسار المركز العلوي والديوتيريوم يمينه، ويكون الهيدروجين يسار المركز السفلي والديوتيريوم يمينه.
- 6.5: الآلية هي تكون إنولات الإستر ← الهجوم على الألدهيد ← بروتنة الألكوكسيد الناتج.
- 6.6: الفورمازان، ويُسمى أيضاً هيدراتان الفورمات.
- 6.7: الاحتمالان اللذان يحتفظان بالترتيبيوم هما 3-ترينيومات ذات التشكيل $(2S, 3S)$ و3-ديوتيريو-3-ترينيومات ذات التشكيل $(2S, 3S)$. وفي إسقاط فيشر الذي تكون فيه مجموعة الهيدروكسيل على اليسار عند C2، يكون الترتيبوم على اليمين عند C3، مقابل الهيدروجين أو الديوتيريوم.
- 6.8: تحمل المالات الرئيسة المناظرة التشكيل $(2S, 3R)$: يكون الترتيبوم على اليسار عند C3، وينزعه الفورمازان. وفي المقارنة النوعية فراغياً المقصودة، تنعكس نسب الفورمات لتصبح 79% خالية من الترتيبوم و21% أحادية الترتيبوم.

الحل

في جميع ما يلي، يرمز [2H] إلى الديوتيريوم، ويرمز [3H] إلى الترتيبوم في ترميز SMILES. في إسقاط فيشر، تتجه الروابط الأفقية نحو الناظر، وتتجه الروابط الرأسية بعيداً عنه. وتستخدم صيغ SMILES الصريحة للعوامل المساعدة أدناه مجموعات فوسفات مُبرطنة.

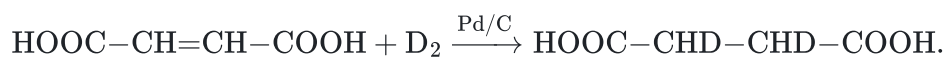
6.1 — نواتج الدورة الحفزية

المركبات الابتدائية هي:

- حمض المالتيك، المتماكب Z: $O=C(O)/C=C\backslash C(=O)O$.
- حمض الفورماريك، المتماكب E: $O=C(O)/C=C/C(=O)O$.
- الديوتيريوم الجزيئي: [2H] [2H].

الإضافة الحفزية على البلاديوم متوافقة: تُضاف ذرتا الديوتيريوم كلتاهما إلى الوجه نفسه من الرابطة المزدوجة.

معادلة الإضافة الموزونة هي



لكل ناتج مركزان مولدان للتصاوغ الفراغي عند C2 وC3، لأن D وH قابلان للتمييز. وأولوياتهما وفق قواعد CIP هي



من بين التشكيلات الأربعة الشكلية، يصف $(2R, 3S)$ و $(2S, 3R)$ مركب الميزو نفسه. ومن ثم توجد ثلاثة متماكبات فراغية.

لرسم إسقاطات فيشر المطلوبة، ضع C1 في الأعلى وC4 في الأسفل، مع مجموعة COOH طرفية عند كل نهاية:

الناجح	ترميز SMILES المتماكبي	C2: اليسار، اليمين	C3: اليسار، اليمين
حمض الميزو-(2R, 3S)-ثنائي ديوتيريوسكسينيك	<chem>O=C(O)[C@H]([2H])[C@H]([2H])C(=O)O</chem>	H, D	H, D
حمض 2,3-ثنائي ديوتيريوسكسينيك ذي التشكيل (2R, 3R)	<chem>O=C(O)[C@H]([2H])[C@@H]([2H])C(=O)O</chem>	H, D	D, H
حمض 2,3-ثنائي ديوتيريوسكسينيك ذي التشكيل (2S, 3S)	<chem>O=C(O)[C@@H]([2H])[C@H]([2H])C(=O)O</chem>	D, H	H, D

وبناءً على ذلك:

- **حمض المالك + إضافة متوافقة يعطي مركب الميزو.**
- **حمض الفورماريك + إضافة متوافقة يعطي كميتين متساويتين من مركبي RR و SS، لأن وجهيه متكافئان على حفاز غير كيرالي.**

المركبان RR و SS متماكان مرأتين، وكلُّ منهما نشط ضوئياً على حدة. ومزيجهما الراسيمي غير نشط ضوئياً. أما مركب الميزو فغير كيرالي وغير نشط ضوئياً؛ وهو متماكب فراغي غير مرآتي لكل عضو من الزوج المرآتي.

لرسم إسقاطات نيومان، انظر من **C2 نحو C3**. ضع مجموعة الكربوكسيل الأمامية عند موضع **الساعة 12**، ومجموعة الكربوكسيل الخلفية عند موضع **الساعة 6**. وتحدّد مواضع الساعة الآتية الإسقاطات الثلاثة كلها:

المتماكب	مستبدلات C2 الأمامية	مستبدلات C3 الخلفية
الميزو-(2R, 3S)	D عند 4: H عند 8	D عند 10: H عند 2
(2R, 3R)	D عند 4: H عند 8	D عند 2: H عند 10
(2S, 3S)	D عند 8: H عند 4	D عند 10: H عند 2

هذه التشكلات متناوبة، وتبلغ الزاوية ثنائية السطح بين مجموعتي الكربوكسيل 180° . وهي تقلّل التأثير بين مجموعتي الكربوكسيل الكبيرتين إلى الحد الأدنى؛ كما تُباعد بين الشحنتين السالبتين في الأيونات الثنائية.

الركائز الإنزيمية المناظرة هي:

- الميزو-(2R, 3S)-ثنائي ديوتيريوسكسينات: O=C([O-])[C@H]([2H])[C@H]([2H])C(=O)[O-]
- 2,3-ثنائي ديوتيريوسكسينات ذات التشكيل (2R, 3R): O=C([O-])[C@H]([2H])[C@@H]([2H])C(=O)[O-]
- 2,3-ثنائي ديوتيريوسكسينات ذات التشكيل (2S, 3S): O=C([O-])[C@@H]([2H])[C@H]([2H])C(=O)[O-]

6.2 — النسب المئوية المتوقعة لثنائي ديوتيروفومارات

نواتج الفومارات الممكنة هي:

- الفومارات غير الموسومة: O=C([O-])/C=C/C(=O)[O-]
- أحادي ديوتيروفومارات: O=C([O-])/C([2H])=C/C(=O)[O-]
- 2,3-ثنائي ديوتيروفومارات: O=C([O-])/C([2H])=C([2H])/C(=O)[O-]

لا تتكوّن ثنائي ديوتيروفومارات إلا عند نزع ذرتي الهيدروجين العادي كليهما، مع إبقاء ذرتي الديوتيريوم في الألكين.

في ركيزة الميزو، يُظهر إسقاط نيومان زوجاً متعاكساً من H/H وزوجاً متعاكساً من D/D. ولذلك يمكن للحذف المتعاكس إما أن يُبقي ذرتي الديوتيريوم كليهما أو ألا يُبقي أيّاً منهما. ووفق الافتراض المثالي المنصوص عليه، ينتج عن ذلك 50% من الناتج ثنائي الديوتيريوم. أما الحذف المتوافق فينزع ذرة هيدروجين وذرة ديوتيريوم، فيعطي أحادي ديوتيروفومارات.

في ركائز RR/SS ، تحتوي الأزواج المتعاكسة على ذرة هيدروجين وذرة ديوتيريوم. ولذلك لا يعطي الحذف المتعكس أي ثنائي ديوتيروفومارات. ويعطي البديل المتوافق الشكلي النتيجة المكتملة، وهي 50%.

الحمض الابتدائي	السكسينات المدورة الناجمة	ثنائي ديوتيروفومارات من الحذف المتوافق	ثنائي ديوتيروفومارات من الحذف المتعكس
حمض المالك	ميزو	0%	50%
حمض الفورميك	مزيج راسيمي $RR + SS$	50%	0%

تستخدم هذه النسب المئوية تقريب 0/50% الذي تنصّ عليه المسألة.

6.3 — الكيمياء الفراغية لغازة هيدروجين السكسينات

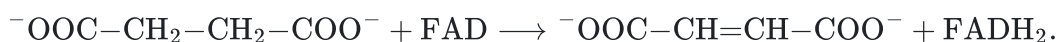
تجريبياً،

الركيزة المشتقة من حمض المالك: $48.5\% \approx 50\%$ ،
الركيزة المشتقة من حمض الفورميك: $4\% \approx 0\%$.

يتوافق ذلك مع عمود الحذف المتعكس.

في إسقاط نيومان لمركب الميزو المحدّد أعلاه، بيّن نزع الهيدروجين الأمامي عند موضع الساعة 8 والهيدروجين الخلفي عند موضع الساعة 2. الزاوية ثنائية السطح بينهما هي 180° ؛ وتبقى ذرتا الديوتيريوم كلتاهما في الفومارات الناتجة.

بالنسبة إلى السكسينات غير الموسومة، $[O-]CCC(=O)[O-]$ ، يكون التفاعل الإجمالي الموزون

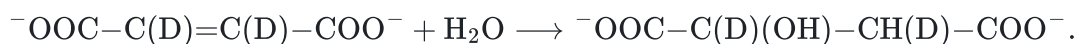


تراكيب العامل المساعد هي:

- ثنائي نوكلويد الفلافين والأدينين، $FAD: CC1=CC2=C(C=C1C)N(C3=NC(=O)NC(=O)C3=N2)C[C@H](O)[C@H](O)[C@H](O)COP(=O)(O)OP(=O)(O)OC[C@H]4O[C@@H](n5cnc6c(N)ncnc65)[C@H](O)[C@@H]4O$.
- ثنائي نوكلويد الفلافين والأدينين المختزل، $FADH_2: CC1=CC2=C(C=C1C)N(C3=NC(=O)NC(=O)C3=N2)C[C@H](O)[C@H](O)[C@H](O)COP(=O)(O)OP(=O)(O)OC[C@H]4O[C@@H](n5cnc6c(N)ncnc65)[C@H](O)[C@@H]4O$.

6.4 — الكيمياء الفراغية للإماهة بالفوماران

يُضاف الماء، O ، إلى 2,3-ثنائي ديوتيروفومارات وفقاً للمعادلة



الناتج المحدّد هو 2,3-ثنائي ديوتيريومالات ذات التشكيل $(2S, 3S)$:



للمقارنة، فإن مالات التشكيل (S) العادية هي:



يحتوي إسقاط فيشر للناتج على سلسلة رأسية $C1-C2-C3-C4$:

المركز	المستبدل الأيسر	المستبدل الأيمن
C2	OH	D
C3	H	D

كلتا المجموعتين الطرفيتين هما COO^- .

لإكمال الرسم المحدد بالروابط الإسفينية والمتقطعة المرفق في السؤال:

- عند C3، ضع D على الرابطة العادية المتجهة إلى الأعلى، وH على الرابطة المخططة المتجهة إلى اليسار.
- عند C2، ضع OH على الإسفين المصمت المتجه إلى اليمين، وD على الرابطة العادية المتجهة إلى الأسفل.
- أبقِ رابطتي C1 وC4 المشار إليهما مسبقاً دون تغيير.

يقع الهيدروجين المضاف حديثاً خلف مستوى الرسم، بينما تقع مجموعة الهيدروكسيل المضافة حديثاً أمامه. ولذلك تكون الإماهة متعكسة. تستند تعيينات التشكيل إلى:

C2: OH > C1 كربوكسيل > C3 سلسلة > D,

C3: C2 > D > H. سلسلة > C4 كربوكسيل

كلا المركزين ذو تشكيل S، كما هو مطلوب.

6.5 — آلية تفاعل الإستر والألدهيد

هذه إضافة من نمط الأدول لإنولات إستر إلى ألدهيد.

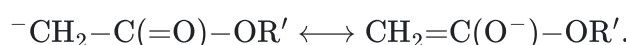
في صيغ SMILES العامة أدناه، يرمز [1 : *] إلى R'، ويرمز [2 : *] إلى R''.

النوع الكيميائي	الاسم أو الوصف	SMILES
CH ₃ COOR'	إستر أسيتات	CC(=O)O[*:1]
R'O ⁻	قاعدة ألكوكسيدية	[1:*][-O]
R'OH	الكحول المناظر	O[*:1]
R''CHO	ألدهيد	O=C[*:2]
⁻ CH ₂ COOR'	صيغة رنين مساهمة للإنولات تتمركز شحنتها على الكربون	C(=O)O[*:1][-CH2]
CH ₂ =C(O ⁻)OR'	صيغة رنين مساهمة للإنولات تتمركز شحنتها على الأكسجين	C=C([O-])O[*:1]
R''CH(O ⁻)CH ₂ COOR'	ألكوكسيد ناتج الإضافة	C([O-])CC(=O)O[*:1][2:*]
R''CH(OH)CH ₂ COOR'	إستر β-هيدروكسي	C(O)CC(=O)O[*:1][2:*]

الخطوة 1: نزع هيدروجين α.



يهاجم الزوج الإلكتروني الحر على أكسجين القاعدة هيدروجين α، وتبقى إلكترونات الرابطة C-H في منظومة إنولات الإستر:



هاتان صيغتا رنين مساهمتان لوسيط واحد.

الخطوة 2: تكوين رابطة كربون-كربون.



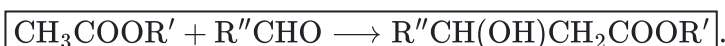
يهاجم كربون الإنولات كربون مجموعة الكربونيل في الألدهيد. وتنتقل إلكترونات π لكربونيل الألدهيد إلى الأكسجين.

الخطوة 3: البروتنة.



يأخذ الألكوكسيد الناتج بروتوناً من الكحول، فتتجدد القاعدة.

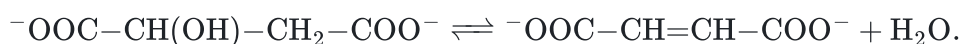
التفاعل الصافي الموزون هو



لا يُحدّد تشكيل وحيد للناتج في هذا التفاعل العام. وفي النظير الإنزيمي، تتحكم مخلّقة المالات في المركز المتكوّن حديثاً والحامل لمجموعة الهيدروكسيل لتعطي التشكيل *S*.

6.6 — إنزيم نزع الماء

يُستخدم **الفوماراز**، وهو الإنزيم نفسه الذي يحفز الإمالة في 6.4. وتفاعله عكوس:



تقتضي العكسية المجهرية أن يسلك نزع الماء المسار الفراغي العكسي.

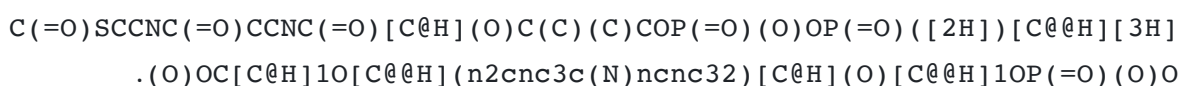
في اتجاه إسقاط فيشر الذي تكون فيه مجموعة الهيدروكسيل عند C2 على اليسار، ينزع الفوماراز مجموعة الهيدروكسيل هذه مع نظير الهيدروجين الموجود على اليسار عند C3. وهذا التعيين حاسم في 6.7 و6.8.

6.7 — المالات المشتقة من مجموعة الأسيتيل الموسومة ذات التشكيل *R*

الحمض الابتدائي المحدّد صراحة هو حمض [2-ديوتيريو، 2-تريتيو] الأسيتيك ذي التشكيل (*R*):



ويكون أسيتيل-CoA الموسوم ذو التشكيل *R* المناظر له:



الركيزة الكربونية الأخرى هي **الغليوكسيلات**، $\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{O-}]$. ويصبح كربونا الكربوكسيل والألدهيد فيها C1 وC2 في المالات، على الترتيب. ويصبح كربون الميثيل في الأسيتيل C3، ويصبح كربون الكربونيل في الأسيتيل C4.

يتطلب تكوين الرابطة C—C انتزاع نظير واحد من مجموعة الميثيل الموسومة:

- يترك انتزاع H كلاً من D وT عند C3 في المالات.
- يترك انتزاع D كلاً من H وT عند C3 في المالات.

يحتفظ ناتج الفومارات الرئيس بالتريتيوم. ولأن الفوماراز ينزع النظير الموجود على يسار C3، فلا بد أن يكون التريتيوم على اليمين في المالات التي تنتج هذه الفومارات.

وعليه، يحتوي إسقاطا فيشر المطلوبان على مجموعتي COO^{-} طرفيتين، وعلى هيدروكسيل يسار C2 وهيدروجين يمينه، وعلى مستبدلات C3 الآتية:

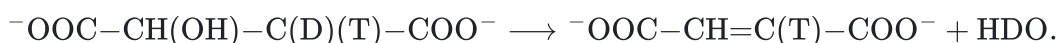
المالات المحتفظة بالتريتيوم	يسار C3	يمين C3	ترميز SMILES المتماكبي
3-تريتيومالات ذات التشكيل (2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>)	H	T	<chem>O=C([O-])[C@H](O)[C@H]([3H])C(=O)[O-]</chem>
3-ديوتيريو-3-تريتيومالات ذات التشكيل (2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>)	D	T	<chem>O=C([O-])[C@H](O)[C@]([2H])([3H])C(=O)[O-]</chem>

عند C3، يكون ترتيب الأولوية كربون الكربوكسيل > كربون C2 > H > T أو D، مما يعطي 3*S* في الحالتين.

معادلتا نزع الماء الشكليتان الموزونتان من حيث النظائر هما



و



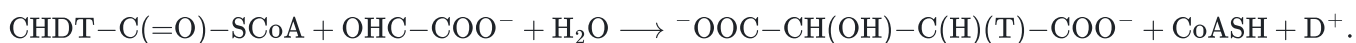
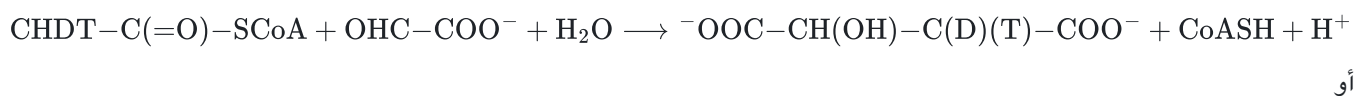
وهنا:

- الفومارات أحادية التريتيوم هي $\text{O}=\text{C}([\text{O-}])/\text{C}([\text{3H}])=\text{C}/\text{C}(=\text{O})[\text{O-}]$.

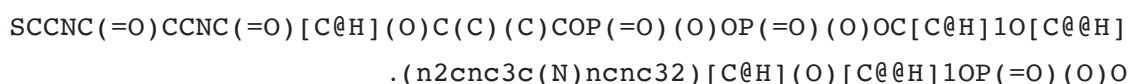
• الماء أحادي الديوتيريوم، HDO، هو [2H]O.

إذًا، تعطي كلتا المالتين الفومارات نفسها المحتوية على التريتيوم. وتحدّد نسبة الاحتفاظ المبلّغ عنها، وهي 79%، موضع التريتيوم المحتفّظ به، لكنها لا تحدّد الكميتين المنفصلتين لهذين الشكلين النظيريين للمالات.

استكمالاً للعرض، وباستخدام حالات الكربوكسيلات المعتمدة أعلاه، يمكن كتابة معادلتَي التخليق الموزونتين على النحو الآتي

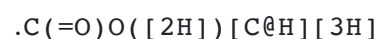


البروتون والديوترون هما [H+] و [2H+]. ومرافق الإنزيم A، CoASH، هو:

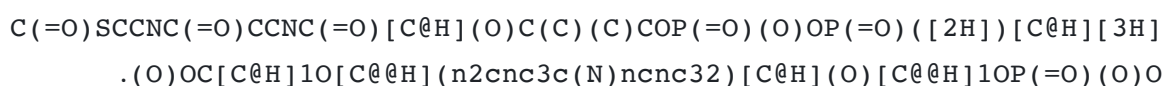


6.8 — النواتج من مجموعة الأسيتيل الموسومة ذات التشكيل S

الحمض الابتدائي ذو التشكيل المقابل، حمض [2-ديوتيريوم، 2-تريتيو]الأسيتيك ذي التشكيل (S)، هو:



ويكون أسيتيل-CoA الموسوم ذو التشكيل S المناظر:



في المقارنة النوعية فراغياً المقصودة، يعكس قلب تشكيل مجموعة الأسيتيل مواضع النظائر عند C3. ويظل الإنزيم يُنتج المركز الحامل للهيدروكسيل عند C2 بالتشكيل S.

لذلك تكون المالات الرئيسة المناظرة **إبيمرات عند C3**، مع وجود الهيدروكسيل يسار C2 والهيدروجين يمينه، ومع:

المالات	يسار C3	يمين C3	ترميز SMILES المتماكبي
3-تريتيومالات ذات التشكيل (2S, 3R)	T	H	<chem>O=C([O-])[C@@H](O)[C@@H]([3H])C(=O)[O-]</chem>
3-ديوتيريوم-3-تريتيومالات ذات التشكيل (2S, 3R)	T	D	<chem>O=C([O-])[C@@H](O)[C@@]([2H])([3H])C(=O)[O-]</chem>

ينزع الفوماراز الآن التريتيوم:



أو



الماء أحادي التريتيوم، HTO، هو [3H]O. ولذلك تكون نواتج الفومارات هي الفومارات غير الموسومة أو أحادي ديوتيروفومارات، على الترتيب؛ وكلاهما خالٍ من التريتيوم.

مع بقاء نسب التفرع دون تغيير، يتبادل المساران المحتفظ بالتريتيوم والفاقد له:

$$f_{\text{T retained}}(S) = 1 - f_{\text{T retained}}(R) = 1 - 0.79 = 0.21.$$

ومن ثم يكون توزيع الفومارات المتوقع

فومارات أحادية التريتيوم 21%، فومارات خالية من التريتيوم 79%

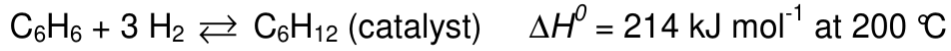
لا تحدّد المسألة كيفية توزّع الجزء الخالي من التريتيوم بين الفومارات غير الموسومة والفومارات أحادية الديوتيريوم.

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

المسألة 7: هدرجة البنزين في المفاعلات المستمرة

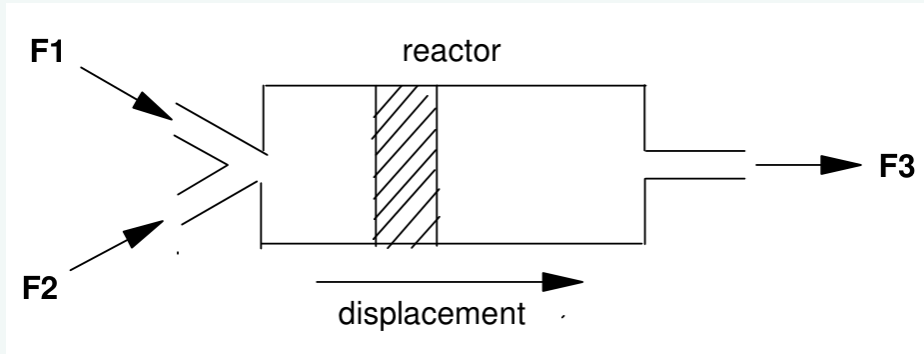
في هذه المسألة، ضع علامة في الخانة المناسبة في جداول ورقة الإجابة.

تُجرى هدرجة البنزين إلى الهكسان الحلقي في مفاعلات مستمرة. ويكون التفاعل كما يأتي:



يُدرّس نوعان أساسيان من المفاعلات المستمرة: مفاعل الجريان السدادي المستمر ومفاعل التقليل المستمر.

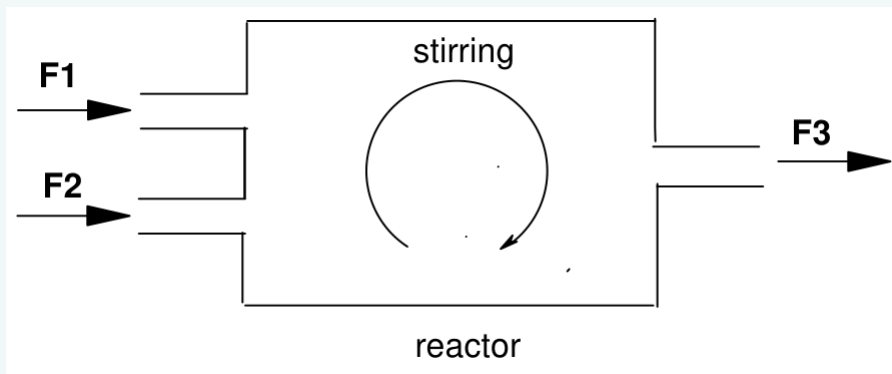
مفاعل الجريان السدادي المستمر (الشكل 1)



الشكل 1

تُدخل المتفاعلات وتُمزج عند مدخل المفاعل (التياران F1 و F2). تتحرك كل شريحة من وسط التفاعل (المنطقة المحددة في الرسم) داخل مفاعل الجريان السدادي من دون أن تختلط بالشرائح الأخرى، ثم تخرج من المفاعل (التيار F3). عندما يستقر الجريان، تصبح التراكيز والظروف مستقلة عن الزمن، لكنها تعتمد على الموضع داخل المفاعل.

مفاعل التقليل المستمر (الشكل 2)



الشكل 2

تُدخل المتفاعلات إلى المفاعل (التياران F1 و F2). وتُخلط داخله خلطاً تاماً ولحظياً بالتقليل. عندما يستقر الجريان، تصبح التراكيز والظروف مستقلة عن الزمن ومتماثلة عند كل نقطة من المفاعل.

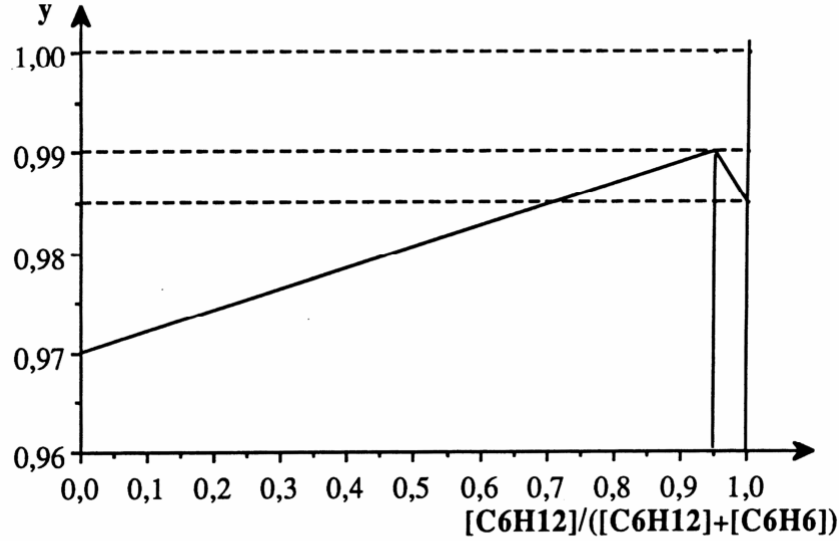
يُعطى المردود التفاضلي للهدرجة (Y) بالعلاقة

$$Y = -\frac{d([C_6H_{12}])}{d([C_6H_6])}.$$

تُعطي نسبة البنزين الذي جرت هدرجته بالفعل بالعلاقة

$$p = \frac{[C_6H_{12}]}{[C_6H_{12}] + [C_6H_6]}.$$

يوضح الشكل 3 العلاقة بين p و Y .



الشكل 3

الهدف هو هدرجة البنزين كله تقريباً، أي $0.9 \leq p \leq 1$ ، بأفضل مردود متوسط

$$Y = -\frac{\Delta[C_6H_{12}]}{\Delta[C_6H_6]}.$$

7.1 ما قيمة p في مفاعل التقلب المستمر التي تؤدي إلى أعلى مردود متوسط للهدرجة؟ وما القيمة العظمى لـ Y ؟

7.2 لمفاعل الجريان السدادي المستمر، أعط قيمة تقريبية لـ Y عندما $0.9 \leq p \leq 1$:

$Y = 0.97, 0.98, 0.99$ أم 1.00 ؟

7.3 مثّل بالتظليل الرمادي على الرسم البياني (الشكل 3) كميات البنزين المفقودة في المنظومة P (مفاعل الجريان السدادي) والمنظومة MP (مفاعل التقلب + مفاعل الجريان السدادي).

7.4 أعط كمية البنزين المفقودة سنوياً في المنظومتين P و MP، بافتراض استهلاك سنوي قدره 100 000 طن من البنزين.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

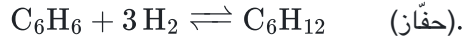
• **7.1:** $p \approx 0.95$; المردود المتوسط الأعظمي $Y_{\max} \approx 0.99$ ، أو **99%.**

• **7.2:** $Y \approx 0.98$ ، أو **98%.**

- **7.3:** بالنسبة إلى **P**، ظلّ المنطقة بين $Y = 1$ والمنحنى المرسوم على المجال $0 \leq p \leq 1$. وبالنسبة إلى **MP**، ظلّ المنطقة بين $Y = 1$ و $Y = 0.99$ على المجال $0 \leq p \leq 0.95$ ، ثم المنطقة بين $Y = 1$ والجزء الهابط من المنحنى المرسوم على المجال $0.95 \leq p \leq 1$.
- **7.4:** تبلغ خسائر البنزين السنوية نحو 2.0×10^3 طن للمنظومة **P** و 1.0×10^3 طن للمنظومة **MP**.

الحل

التفاعل المرغوب هو



الأنواع الكيميائية هي البنزين C_1CCCCC_1 ، والهيدروجين $[\text{H}][\text{H}]$ ، والهكسان الحلقي C_1CCCCC_1 . يعطي مول واحد من البنزين مولاً واحداً من الهكسان الحلقي في التفاعل المرغوب. ومن ثم، فإن كون المردود التفاضلي أقل من الواحد يعني أن جزءاً من البنزين المستهلك لا يظهر على هيئة هكسان حلقي.

نرمز إلى **المردود المتوسط** بـ $\bar{Y}$ ، تمييزاً له عن المردود التفاضلي $Y(p)$.

7.1

في مفاعل ذي تقليب تام، يكون التركيب متجانساً. ولذلك يجري التفاعل كله عند القيمة نفسها لـ p ، وبالمردود التفاضلي نفسه. وبناءً عليه،

$$\bar{Y}_{\text{stirred}} = Y(p).$$

تبلغ قيمة المنحنى المرسوم أقصاها تقريباً عند

$$p = 0.95, \quad \bar{Y}_{\text{max}} = 0.99.$$

7.2

في مفاعل الجريان السدادي، تمر كل شريحة من المادة تباعاً بتراكيب تتراوح من قيمة المدخل $p = 0$ إلى قيمة المخرج. ولذلك يكون مردودها المتوسط متوسطاً للمردودات التفاضلية التي تصادفها على طول ذلك المسار.

وبصورة أدق، إذا كان X هو الكسر المستهلك من البنزين الداخل، فإن

$$\bar{Y}_P = \frac{1}{X_f} \int_0^{X_f} Y(p(X)) dX.$$

نظراً إلى أن المردودات قريبة من الواحد، فإن التقريب $p \approx X$ كافٍ للتقدير البياني المطلوب. وعلى الجزء الصاعد الرئيسي، يكون المردود المتوسط تقريباً

$$\bar{Y}_P \approx \frac{0.97 + 0.99}{2} = 0.98.$$

لا يؤدي تغيير قيمة المخرج ضمن المجال $0.9 \leq p \leq 1$ إلا إلى تغيير طفيف في هذه النتيجة. ومن ثم، فالاختيار المناسب هو

$$\bar{Y}_P \approx 0.98.$$

7.3

تمثل الكمية $1 - Y$ الكسر الذي لا يعطي هكساناً حلقيّاً من زيادة تفاضلية في كمية البنزين المستهلك. وباستخدام $p \approx X$ ، يكون تكاملها التقدير البياني لخسارة البنزين.

لإجراء المقارنة، نفترض أن كلتا المنظومتين تنتهيان عند $p = 1$ ، مع تشغيل مرحلة التقليب في **MP** عند قيمتها المثلى $p = 0.95$.

- **المنظومة P:** ظلّ كامل المنطقة الواقعة أسفل الخط الأفقي $Y = 1$ وأعلى منحنى المردود الأصلي، من $p = 0$ إلى $p = 1$. يرتفع حدها السفلي من $(0, 0.97)$ إلى $(0.95, 0.99)$ ، ثم يهبط إلى $(1, 0.985)$.

- **المنظومة MP:** يجري التفاعل في مرحلة التقليب عند $Y = 0.99$ ، لذا ظلّ المستطيل المحدود بـ $p = 0$ ، و $p = 0.95$ ، و $Y = 0.99$ ، و $Y = 1$. أما مرحلة الجريان السدادي اللاحقة، فأصّف المنطقة بين $Y = 1$ والمنحنى الهابط من $p = 0.95$ إلى

$$.p = 1$$

وبصورة مكافئة، يتكون تظليل MP من شريط ارتفاعه 0.01 يمتد على كامل المجال $0 \leq p \leq 1$ ، مع مثلث صغير أسفله على المجال $0.95 \leq p \leq 1$.

7.4

تعطي قراءة الرسم البياني

$$Y(0) \approx 0.970, \quad Y(0.95) \approx 0.990, \quad Y(1) \approx 0.985.$$

بالنسبة إلى **P**، تتكون المساحة المظللة من شبهي منحرف:

$$\begin{aligned} A_P &= \frac{(1 - 0.970) + (1 - 0.990)}{2} (0.95) \\ &\quad + \frac{(1 - 0.990) + (1 - 0.985)}{2} (0.05) \\ &= 0.019 + 0.000625 \\ &= 0.019625. \end{aligned}$$

وعليه، فإن التقدير البياني للخسارة السنوية هو

$$m_{\text{loss},P} \approx 100\,000 \text{ t yr}^{-1} \times 0.019625 = 1962.5 \text{ t yr}^{-1}.$$

وبالدقة التي يتيحها الرسم البياني،

$$\boxed{m_{\text{loss},P} \approx 2.0 \times 10^3 \text{ t yr}^{-1}.}$$

بالنسبة إلى **MP**، تتكون المساحة المظللة من مستطيل يتبعه شبه المنحرف الأخير نفسه:

$$\begin{aligned} A_{MP} &= (1 - 0.990)(0.95) + \frac{(1 - 0.990) + (1 - 0.985)}{2} (0.05) \\ &= 0.0095 + 0.000625 \\ &= 0.010125. \end{aligned}$$

إذن

$$m_{\text{loss},MP} \approx 100\,000 \text{ t yr}^{-1} \times 0.010125 = 1012.5 \text{ t yr}^{-1},$$

أو، بعد التقريب المناسب،

$$\boxed{m_{\text{loss},MP} \approx 1.0 \times 10^3 \text{ t yr}^{-1}.}$$

هذه كتل البنزين المفقود، لذا لا يلزم إجراء تحويل باستخدام الكتلتين الموليتين للبنزين والهكسان الحلقي.

طريقة المساحة المظللة تقريب صالح عندما تكون الخسائر صغيرة: فعلى وجه الدقة، يستبعد p المادة المفقودة بتكوّن نواتج أخرى، ولذلك يختلف قليلاً عن التحويل الفعلي للبنزين X . ولا يؤثر هذا الفرق في الإجابات المقربة المذكورة.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.