كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة

اسئلة دوراة محلولة

عضوية فيزيائية

A 2 Z LIBRARY

Facebook Group : A to Z مكتبة

كلية العلوم (فيزياء ، كيمياء ، رياضيات ،علم الحياة)

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app) على الرقم TEL: 0931497960

الجمهورية العربية السورية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة طرطوس / كلية العلوم– قسم الكيمياء

الامتحان النظري
الكيمياء العضوية الفيزيائية
طلاب السنة الثالثة قسم الكيمياء –الفصل الدراسي الثاني 2024-2025

الطالب:
الرقم الجامعي:
المدة: ساعتين/ العلامة: 70 درجة

السؤال الأول: أجب عن مايلي (16درجة).

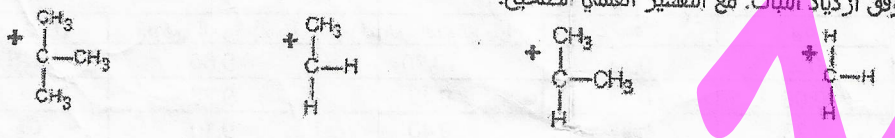
س1: عرف الاقتران، وفرط الاقتران(Hyperconjection) وبين آلية عمله في الكربوكاتيون.

س2: أجب عن مايلي:

- عرف المحلات البروتونية مع ذكر أمثلة.
- عرف المحلات الغير بروتونية مع ذكر أمثلة.

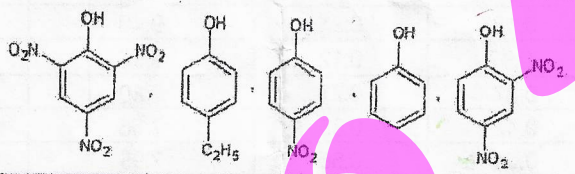
س3: أجب عن مايلي

- رتب الكربوكاتيونات التالية وفق ازدياد الثبات. مع التفسير العلمي الصحيح.



$CH_2=CH-\overset{+}{C}H_2$

- رتب المركبات التالية حسب ازدياد الحمضية

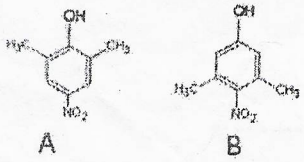


السؤال الثاني: أجب عن مايلي (24درجة).

س1: بين فيما إذا كان المركبين(ميتا نتروفينول، 1,4 ثنائي كلورو بنزن) يمتلك تأثير طنيني متبادل بين المستبدلين الموجودين على الحلقة العطرية في حالة (نعم أم لا) فسر ذلك، واكتب الصيغ الطنينية إن وجدت.

س2 : ناقش حالة الاستبدال الالكتروفيلي لـ (NO_2) على النفتالين في الموقع ألفا

س3: عرف تفاعل كانيزارو وأكتب آليته للحصول (الكحول البنزيلي ، حمض البنزوئيك) مبيناً شروط هذا التفاعل.



A B

س4: ادرس تأثير الإعاقة الفراغية للرنين للمركبين التاليين (A,B)

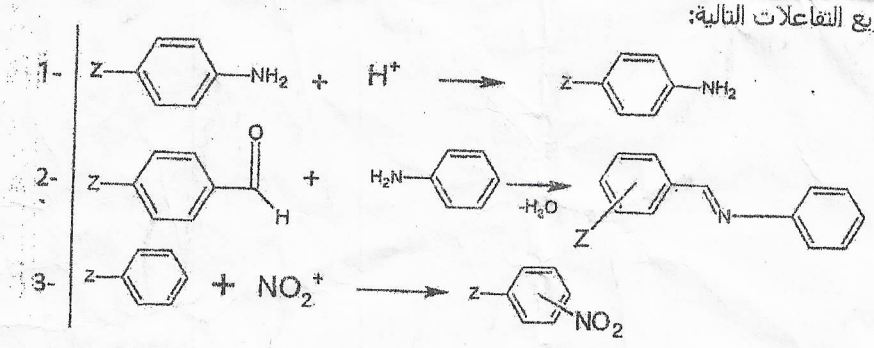
السؤال الثالث: أجب عن الأسئلة التالية (30درجة).

س1: تعطى معادلة هامت بالشكل التالي.

$$\log \frac{K_i}{K_i^\circ} = \rho.\sigma$$

1) ماهي مدلولات الرموز K_i ، K_i° ، ρ ، σ.
2) ماهو المعنى الفيزيائي لـ σ ، ووضح ماذا تعني قيمة σ موجبة ، وماذا تعني قيمة σ سالبة.
3) ماهو المعنى الفيزيائي لـ ρ .
4) ناقش الجداء ($\rho.\sigma$ موجب) ، و ($\rho.\sigma$ سالبة)

س2:ناقش إشارة رو (ρ) لتسريع التفاعلات التالية:



يتبع في الخلف

س3: لديك التفاعل التالي :

$$Ar_1\text{-}CH{=}N\text{-}Ar_2 + H_2 \longrightarrow Ar_1\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}Ar_2$$

6

1- اكتب معادلة هامت للتفاعل السابق. 2
2- كيف تصبح معادلة هامت اذا كان (CH=N). 2
3- كيف تصبح معادلة هامت اذا كان (CH=N)، (Ar_1=Ar_2). 2

س4: حل المسألة التالية: 10

يبين الجدول التالي قيم pk_i لبعض الفينولات المستبدلة في الموقع ميتا **m** أو بارا **p**

المستبدل	pk_i في الموقع ميتا	pk_i في الموقع بارا	σ_m	σ_p
OCH3	9.60	10.20	0.12	-0.27
F	9.28	9.45	0.34	0.06
CL	9.10	9.40	0.37	0.23
Br	9.13	9.36	0.39	0.23
I	9.10	9.40	0.35	0.18
OH	9.44	9.96	0.12	-0.37
NO2	8.36	7.20	0.71	0.87
CHO	8.00	7.66	0.35	0.42
CN	8.61	7.95	0.56	0.66

المطلوب:

a- احسب قيمة رو (ρ) المتوسطة لتشرد الفينول علماً أن pk_a =9.95. 5
b- احسب قيمة سيغما (σ) في المواقع بارا للمستبدلات التالية : CHO,CN,NO_2 علماً أن قيمة pk_a لتلك المشتقات هي: 5
7.20، 795، 766 على التوالي، قارن هذه القيم مع قيم (سيغما ، بارا) في الجدول ماذا تستنتج؟

-انتهت الأسئلة-

طرطوس 10 / 08 /2025

أ.م.د. احمد محمد جمعه سليمان

السؤال الأول:

ج: التعريف الأول: الاقتران: هو تداخل المدارات مع بعضها البعض، ناتج الاقتران تداخل المدارات π مع π ينتج اقتران (التداخل)

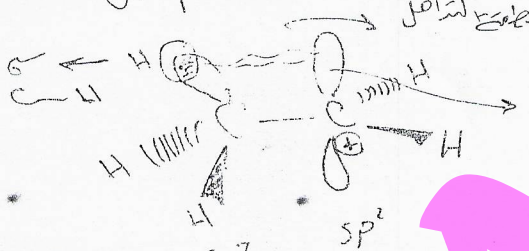
خط الاقتران: هو تداخل مدارات π مع مدارات σ المجاورة لتشكيل مدارات ممتدة، ويمكن أن تتداخل مدارات π مع مدار p غير المهجن أيضاً لتشكيل خط الاقتران.

π ← π تداخل اقتران
π ← p / σ ← p خط الاقتران
غير المهجن

٢ مع العلم أن الكربوكاتيونات:

حيث أن الكاربوكاتيون، يحكم التعريف عدم مدار p الفارغ عند ما يمتلك الكربوكاتيون مجموعات مجاورة، يمكن أيضاً سحبها لتلك المجموعات المجاورة لها أن تتبرع بالكثافة الإلكترونية للكربوكاتيون، لأن الإلكترونات تنجذب إلى المناطق التي يخلو فيها الإلكترونات، ويكون الرابطة المجاورة مع C–H أو C–C مما يكسبه استقرار أكثر.

- الكثافة الإلكترونية - وتنزاح من مدار
لتكوين الرابطة مع لـ C–H
إلى المدار الفارغ p خلال التداخل (الاقتران)



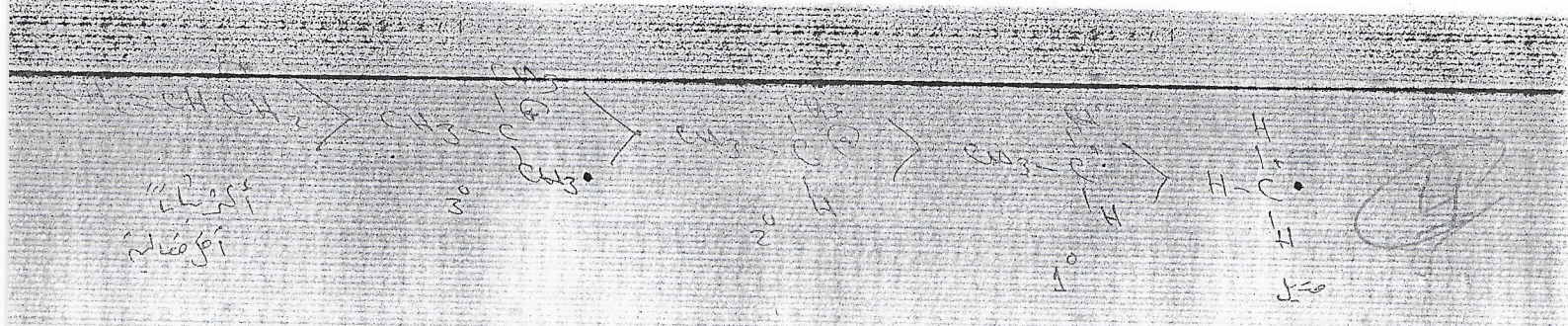
٣ مجموعات البروتيك وغير البروتيك مع الأمثلة:

المجلات البروتيكية: هي مجلات قابلة للتشرد وإعطاء بروتون. يرتبط البروتون بهذه المجلات بذرة ستمتع الكهرسلبية مثل الأكسجين، الآزوت، الكبريت.

مثال: الحوض الكربوكيلي، الأحوال

المجلات غير البروتونية: يتصل البروتون في هذه المجلات بذرة ضعيفة الكهرسلبية (الكربون غالباً) وهي غير قابلة للتحرر وإعطاء بروتون مثل الهيدروجينات المتصلة بالإلكانات الإيزات، الألكينات، الألكينات).

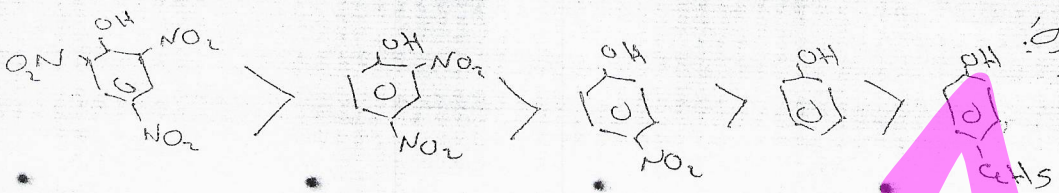
A107



أكثر ثباتاً
أكثر فعالية

تزداد ثباتية الكربوكاتيونات بزيادة عدد مجموعات الألكيل المرتبطة بذرة الكربون المشحونة، وبالتالي تقلل من فعالية الكاشف الإلكتروفيلي، طالما تقل إزاحة الكاشف الإلكتروفيلي باكتساح جزء من الشحنة الموجبة تركيزها، وتساهم بدلك في تثبيت الكاتيون الإلكتروفيلي.

ج ١: الترتيب حسب الأولوية الصحيح:



تزداد فعالية الفينولات بازدياد عدد الزمر (المجموعات الساحبة للإلكترونات) في الفينولات المستبدلة بزمر ساحبة للإلكترونات أقوى من الفينولات غير المستبدلة، ويعود هذا الفينول الفينولات المستبدلة بزمرة (ساحبة) للإلكترونات.

السؤال الثاني (24 درجة) لكل سؤال (6 درجات)

ج٢ ١) صيغة البنزوفينول الذي تمثله الصيغة المرفقة هي:

ب) الصيغة في موقع صيغة البنزوفينول المرفقة

البنزوفينول على الرغم من كون السيدلة فيه توجيهية مرتبطة (صحيح تحقق شرطاً واحداً فقط) وتم تحقق الشرط الثاني. (ساحبة NO_2) (ماح $-OH$)

ولم يتحقق شرطا التوجيه

- الترتيب ٤، ١ ثنائي كلورو بنزين لا يوجد به أي ذرة تحمل شحنة موجبة

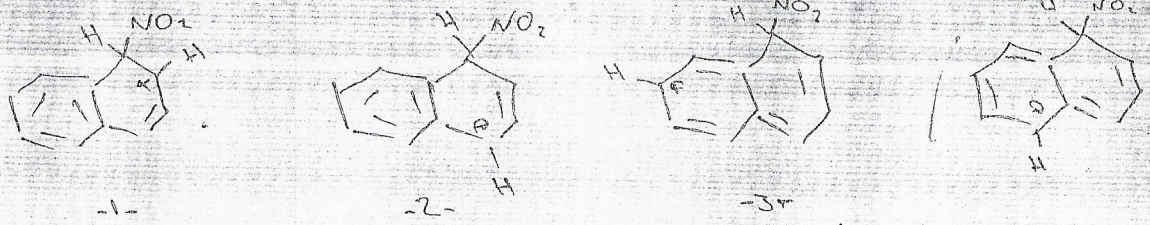
لا تتحقق على الرغم من كون السيدلة في موقع صحيح بالنسبة

لبنزوفينول المرفقة فهو نوع (ب) لكنه الأولوية فيه تعود للنوع

(تحقق شرطاً واحداً فقط) ولم يتحقق شرطا النوع

- بالتالي الصيغة لا يوجد بها أي ذرة مستبدلة

٨٠٧



-1- أكثر استقرار ذو طاقة أقل البنية بدلالة عطرية

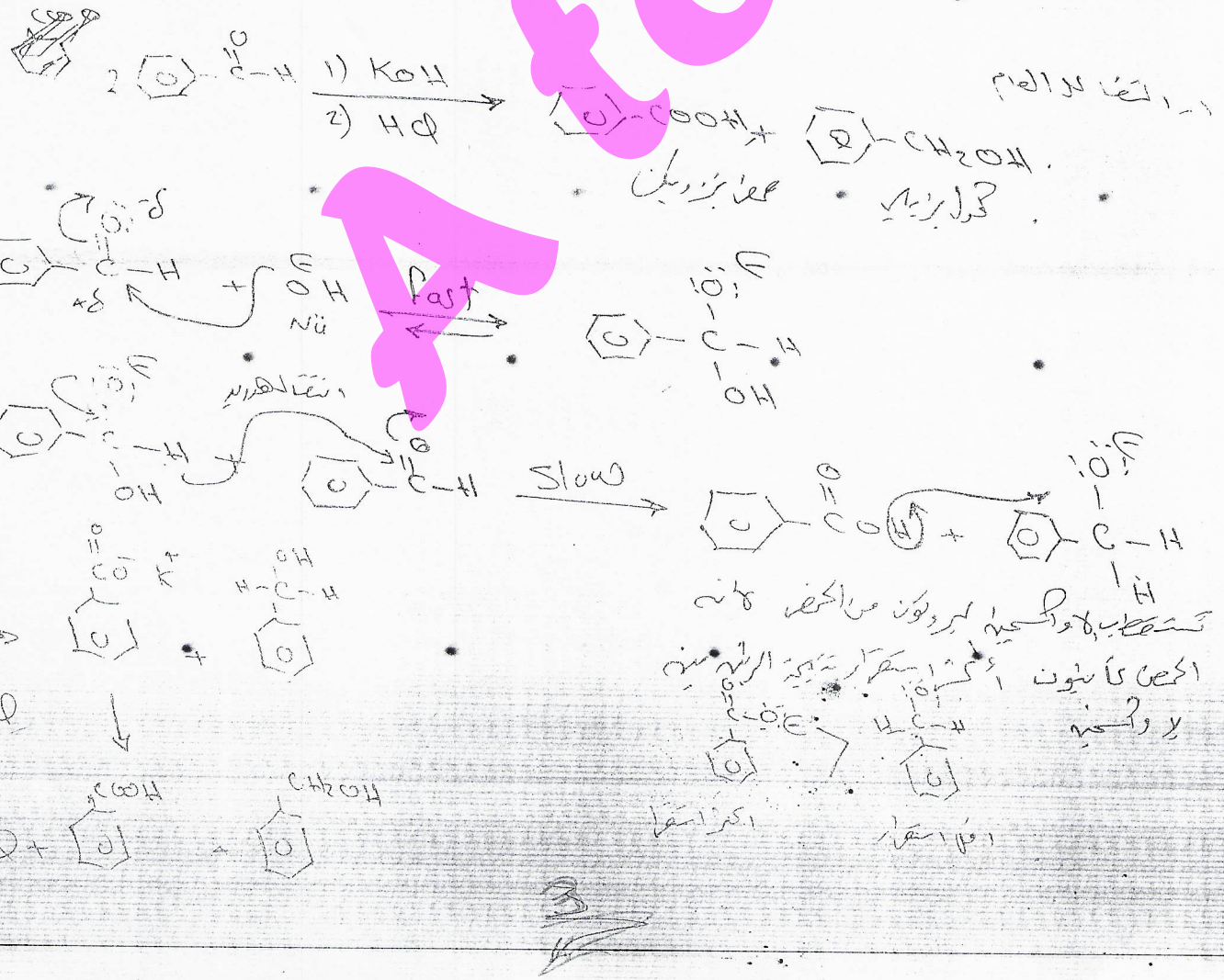
-2- أكثر استقرار أقل طاقة البنية بدلالة عطرية

-3- أقل استقرار لأنه عطرية فقدت.

ج) آلية تفاعل كانيزارو وتطبيقه والأهمية.

- تفاعل كانيزارو: هو تفاعل أكسدة - إرجاع خاص بالألدهيدات، ويتم بوسط قلوي بحيث هذا التفاعل أن يتم دائماً الهيدروجين أو مقالب الهيدروجين مختلفين ويتميز هذا التفاعل عموماً بوجود الكحول.

- شروط التفاعل: الألدهيد غير حاوي على هيدروجين α الحامض
- وسط قلوي



1- تفاعل الألدهيد

كحول بنزيلي

حمض بنزويك

2- تفاعل الهدرية

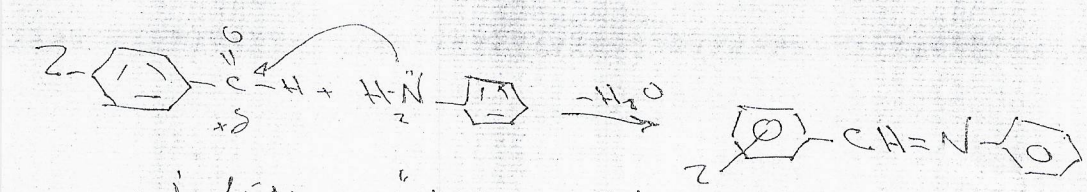
تشكل بلورة الحمض البنزويك من الكحول بالإضافة إلى الحمض

أكثر استقرار بنية الرنين

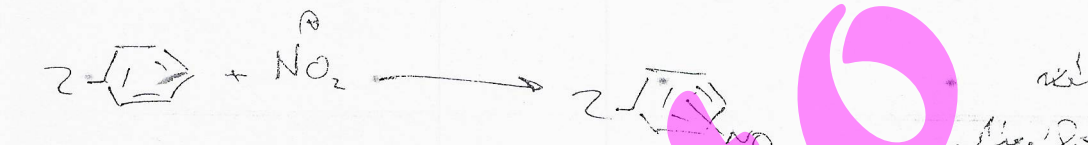
أقل استقرار

A to Z

* تزداد سرعة التفاعل (قاعدة أسرع) بازدياد الاستطاعة الإرجاعية.
* تؤدي الزمرة الماتحة للإلكترونات إلى زيادة الاستطاعة الإرجاعية (أي موجبة)، وبالتالي يجب أن تكون ثابت التفاعل (سالب) موجبة لتسريع أي تفاعل).



* يجب أن يحوي الإلكتروفيل E ذرة الأزوت، ذرة الأكسجين المتوضعة إيجابياً، وبالتالي فإن ازدياد الشحنة الموجبة E هذه الذرة يسرع هذا التفاعل.
- تؤدي الزمرة الساحبة للإلكترونات إلى ازدياد الشحنة الموجبة (ρ موجبة) وبالتالي المساعدة على هذه المعادلة بزيادة ρ موجبة (نفس إشارة σ).



لزيادة سرعة التفاعل يجب تسريع
تزداد سرعة التفاعل بالإلكتروفيل بازدياد الشحنة الإيجابية على ذرة الأكسجين
أي الكتلة العطالية بازدياد الشحنة الإلكترونية على ذرة الكلور
أي (ج) يجب أن تكون مجموعة ماتحة (دافعة)

السؤال الثالث: ليكن التفاعل التالي (معادلة هامت)

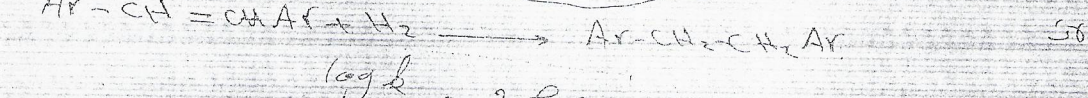
1- كتابة معادلة التفاعل هامت:

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho_1 \sigma_1 + \rho_2 \sigma_2$$

2- كيف تبسط المعادلة إذا كانت $Ar_1 = Ar_2$: $CH=N$
عندها نعوض (مجموعات متطابقة ومتماثلان)

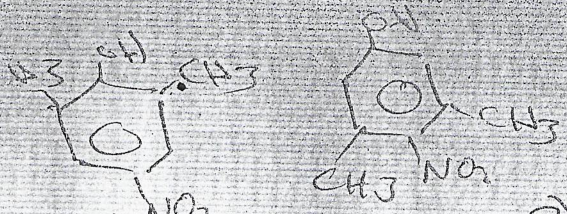
$$\log \frac{k}{k_0} = \rho(\sigma_1 + \sigma_2)$$

$\rho_1 = \rho_2 = \rho$
Ar_1 تتطابق مع Ar_2
3- يجب تطابق المجموعات
$\sigma_1 = \sigma_2$ متماثلة



$$\log \frac{k}{k_0} = 2\rho\sigma$$

ج٢ دراسة تأثير الاعاقة الفراغية على المركبين


(A) (B)

إن المركب (A) أكثر حموضة من المركب (B) وذلك لأن مجموعة النيترو في المركب (B) تعاني من إعاقة فراغية من قبل مجموعتي المثيل وهما مجموعة دافعة للالكترونات مما يجعل تخرج من مستوى الحلقة ولا تستطيع من أجل التغلب على الإعاقة الفراغية، ولا تشارك في عملية الطنين بينما في حالة المركب (A) فإن زمرة النيترو تعاني من اعاقة فراغية أقل بكثير من المركب (B) وبالتالي تكون في مستوى الحلقة وتكون مشاركتها في عملية الطنين أكبر

(6)

السؤال الثالث (30 درجة) (8 + 6 + 6 + 10)

ج١ 8 درجات

$$\log \frac{K_i}{K_i^0} = \rho . \sigma$$

K_i: ثابت سرعة تفكك حمض البنزويك المستبدل.

K_i^0: ثابت سرعة تفكك حمض البنزويك غير المستبدل.

ρ: ثابت التفاعل وتتعلق بنوع وطبيعة التفاعل والظروف التي يجري فيها التفاعل ويكون من أجل حمض البنزويك ومشتقاته عند الدرجة 25° $\rho = 1$

σ: ثابت المستبدل وتدل على قدرة المستبدل على التأثير في سرعة التفاعل.

(2)

ب) المعنى الفيزيائي لـ σ: ثابت المستبدل على سرعة التفاعل

σ موجبة المجموعة ساحبة للالكترونات

σ سالبة المجموعة دافعة للالكترونات وزيادة كثافة الالكترونية عالية

(2)

ج) المعنى الفيزيائي ρ: هي تعبر عن حساسية التفاعل للأفعال الالكترونية للمتبادلات وكلما كانت القيمة المطلقة أكبر كلما كان التفاعل أكثر حساسية للأفعال الالكترونية

(2)

د) مناقشة الجداء: $\rho . \sigma$: موجب أي اشارة ρ من اشارة σ (نفس الاشارة)

وهذا يؤدي إلى تسريع التفاعل $K_i > K_i^0$

اذا كان الجداء $\rho . \sigma$ سالب هذا يعني ρ و σ من اشارتين مختلفتين وبالتالي يكون $K_i^0 > K_i$ ويكون التسريع أي تفاعل أن تكون اشارة σ و ρ من نفس الاشارة.

AtoZ

$\log \frac{k_o}{k_i} = \rho\sigma \Rightarrow -pk_i + pk_o = \rho\sigma$

$pk_o - pk_i = \rho\sigma$

$\rho = \frac{pk_o - pk_i}{\sigma}$

$pk_o - pk_i$	الـ J
$9.95 - 9.60$	OCH_3
$9.95 - 9.28$	F
$9.95 - 9.10$	Cl
$9.95 - 9.13$	Br
$9.95 - 9.10$	I
$9.95 - 9.44$	OH
$9.95 - 8.36$	NO_2
$9.95 - 8.6$	CHO
$9.95 - 8.61$	CN

ρ
2.91
1.97
2.29
2.10
2.42
2.25
2.23
5.57
2.39

$\rho = \frac{2.91 + 1.97 + 2.29 + 2.10 + 2.42 + 2.25 + 2.23 + 2.39}{7} = \frac{16.31}{7} = 2.33$

$\sigma^+_{NO_2} = \frac{pk_o - pk_i}{\rho} = \frac{9.95 - 7.20}{2.33} = 1.18$

$\sigma_{Cl} = \frac{pk_o - pk_i}{\rho} = \frac{9.95 - 7.95}{2.33} = 0.85$

$\sigma^+_{CHO} = \frac{pk_o - pk_i}{\rho} = \frac{9.95 - 7.66}{2.33} = 0.98$

الـ	$\sigma^+_{(\sigma+I)}$	σ_{PI}
NO_2	1.18	0.87
CN	0.85	0.66
CHO	0.98	0.42

ملاحظة: أن على سبيل المثال الكربنة الموجودة في الكيرول لا تتأثر بالعوامل التي تشتمل على التأثير الرنيني والحثي بينما تتأثر فقط بالعوامل الموجودة في الكيرول الأخرى التأثير الحثي

الجمهورية العربية السورية	الامتحان النظري	الطالب:
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي	الكيمياء العضوية الفيزيائية	الرقم الجامعي:
جامعة طرطوس / كلية العلوم– قسم الكيمياء	طلاب السنة الثالثة قسم الكيمياء -الفصل الدراسي الأول 2024-2025	المدة: ساعتين/ العلامة: 70 درجة

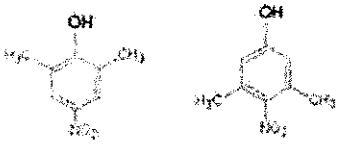
السؤال الأول: أجب عن مايلي (20درجة).

س1: ادرس الحالات الطنينية لشاردة الأليل، وجزيء الاوزون.

س2: يعرف التأثير التحريضي بأنه انتقال الكترونات الرابطة سيغما نحو الذرة الأكثر كهرسلبية.
بين هذا التأثير التحريضي، والتأثير التحريضي الاستقرائي (بمثال وشرح)، و عدد أربعة من أهم سمات هذا التأثير التحريضي.

السؤال الثاني: أجب عن مايلي (20درجة).

س1: بين فيما إذا كان المركبين**(ميتا نتروفينول، 1,4 ثنائي كلورو بنزن)** يمتلك تأثير طنيني متبادل بين المستبدلين الموجودين على الحلقة العطرية في حالة (نعم أم لا) فسر ذلك، واكتب الصيغ الطنينية إن وجدت.



A B

س2: ادرس تأثير الإعاقة الفراغية للرنين للمركبين.

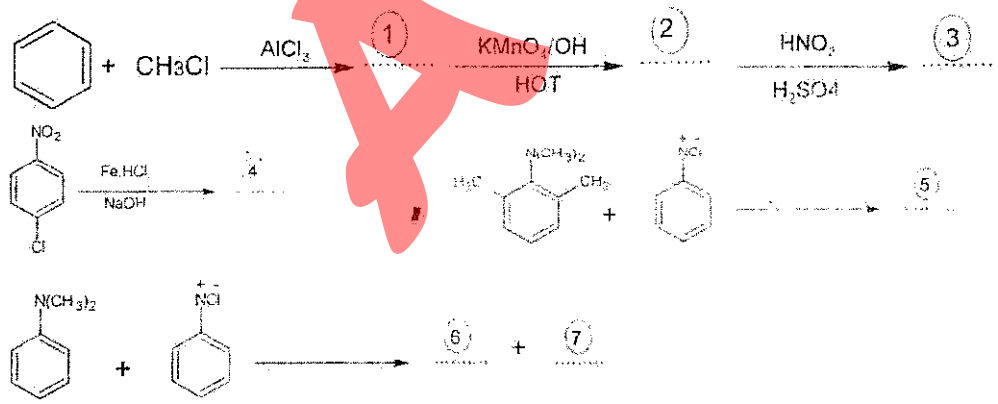
السؤال الثالث: أجب عن الأسئلة التالية (30درجة).

س1: تعطى معادلة هامت بالشكل التالي.

$$log\frac{K_i}{K_i^\circ} = \rho.\sigma$$

1) ماهي مدلولات الرموز K_i ، K_i° ، ρ ، σ.
2) ماهو المعنى الفيزيائي لـ σ ، ووضح ماذا تعني قيمة σ موجبة ، وماذا تعني قيمة σ سالبة.
3) ماهو المعنى الفيزيائي لـ ρ .
4) ناقش الجداء ($\rho.\sigma$ موجب) ، و ($\rho.\sigma$ سالبة)

س2: أكمل التفاعلات التالية:



-انتهت الأسئلة-

طرطوس 2025/ /

أ.م.د. أحمد محمد جمعه سليمان

A to Z

سلم تصحيح لامتحان الفيزياء
طلبة الكيمياء العضوية الفيزيائية
طلاب السنة الثالثة 2025-2024

السؤال الأول: 20 درجة

(1) ادرس الحالات الطنينية لشاردة الأليل وحدد الأوزون

شاردة الأليل: $[CH_2=CH-CH_2 \longleftrightarrow {}^{+}CH_2-CH=CH_2]$ (5 درجات)

$[H_2C=\!=\!=CH-\!-\!-CH_2]$

(5 درجات)

الأوزون: $\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$

(c)

(6 درجات)

1- كل: أي يعيب التأثير المريض هو استقطاب الروابط سيغما (σ) باتجاه الذرة أو المجموعة المؤكسدة المرسلة (M) من خلال زوج الروابط π مع هذه الحالة تحمل الذرة الأكثر كهرسلبية شحنة جزئية سالبة (δ-) والذرة المرسلة شحنة جزئية موجبة (δ+)

$C \rightarrow F$; $C^{\delta+} \rightarrow F^{\delta-}$

$C \leftarrow Li$; $C^{\delta-} \leftarrow Li^{\delta+}$

علما أنه يتشكل هذه التأثيرات لذرة
1) أو 2) اصدار السلة الهيدروكربونية اعاقة ضاعفت
وعلى أن نلاحظ هذا التأثير المريض يضعف أو ضاعف عند الذرة المجاورة الرابعة

$M \longleftarrow C^{\delta+} \longleftarrow C^{\delta+} \longleftarrow C^{\delta+} \longleftarrow C^{\delta+}$ تأثير مريض استقرائي

M: Br, Cl
I, F مثلا

وأي مثال صحيح:

A to Z

١. يتم بسبب اعتلاء الكهرباء السالبة ذرية المتكافئة للأوكسجين (O) سالبة
٢. يتحلل من صلاحيات (O) سالبة ، ولا تتحمل رابطة (H).
٣. يخفض حجم التأثير الاستقرائي بالمجموعة المتبقية له (تأثير استقرائي)
٤. له تأثير رائع ، حيث يخلف تأثير ثنائي مقطب رائع الكتروني
٥. بشكل عام ، يكون التأثير الاستقرائي ضعيفاً نسبياً إذا طرأت على تأثير الكهربية أكبر من ذرة الكربون ، لا عزم ثنائي القطب.
٦. يؤثر في الخواص الكيميائية والفيزيائية للمركبات

١. السؤال الثاني : أجب عما يأتي

(أ) بين لماذا كان (ميتا ثنائي هيدروكسي بنزين) يمثل تأثير طريق مشابه لـ (1,4 ثنائي كلوروبنزين) بينما كان (ميتا ثنائي هيدروكسي بنزين) يمثل تأثير طريق مشابه لـ (1,4 ثنائي كلوروبنزين) ، واكتب الصيغ البنائية لهما.

(5)

- يوجد تأثير طريق بين الهيدروكسيلين لأنهما من نوع واحد ويوجدان في الموقع (1,4) (بارا).
- لا يوجد تأثير طريق بين الهيدروكسيلين رغم أنهما من نوع واحد ويوجدان في الموقع (1,3) (ميتا) وذلك بسبب ... الناتج من جزء الأكسجين

(5)

(ب) هناك تأثير طريق بين الهيدروكسيلين

(10)

(ب) ادرس تأثير عامل الرنين للمركب (B) وعلل ؟

(A) (B)

- يلاحظ أن المركب A أكثر حموضة من B ، وعلل ذلك ؟
- بسبب وجود مجموعة النيترو في المركب B تعمل على اعتماد (أ) كون مجموعة الميثيل مانحة للإلكترون فتعمل على زيادة الكثافة الإلكترونية على ذرة الأكسجين وبالتالي يصعب تأين الهيدروجين ، بينما مجموعة النيترو تعمل على سحب الإلكترون من ذرة الأكسجين وبالتالي يسهل تأين الهيدروجين ، وبالتالي تزداد الحموضة.
- نظراً لأن المركب (A) والذي يكون فيه مجموعة النيترو في موقع (بارا) بالنسبة لمجموعة الهيدروكسيل ، فإن تأثير الرنين يعمل على زيادة الكثافة الإلكترونية على ذرة الأكسجين وبالتالي يصعب تأين الهيدروجين ، بينما في المركب (B) والذي يكون فيه مجموعة النيترو في موقع (ميتا) بالنسبة لمجموعة الهيدروكسيل ، فإن تأثير الرنين لا يعمل على زيادة الكثافة الإلكترونية على ذرة الأكسجين وبالتالي يسهل تأين الهيدروجين ، وبالتالي تزداد الحموضة.

السؤال الثالث :

س١ : تعرف معادلة هامت بالشكل التالي : $\log \frac{K_i}{K_i^o}$.

(1) تابع معدلات الرموز K_i^o ، K_i ، ص ، س

(2) ما هو الطور الفيزيائي لـ س ، ووضح ما إذا كانت قيمتي س موجبة ، سالبة

(3) ما هو الطور الفيزيائي لـ ص

(4) ناقش الحدان (س ، ص موجب) ، (س ، ص سالب)

الحل :

(1) K_i : ثابت تشرد حمض البنزويك المستبدل .

K_i^o : ثابت تشرد حمض البنزويك .

ص : يعرف بأنه ثابت التفاعل ، وهو يعبر عن قوة التفاعل الكاشف

س : ثابت الجموعي المستبدل . وهو يعبر عنه حرف مدى قدرة هذه المجموعة على سحب أو دفع إلكترونات .

(2) المعنى الفيزيائي لـ س : تعبر عن تأثير المستبدل على سرعة التفاعل

س موجبة تعبر عن (وهو التأثير التجريدي مقارنة) س سالبة : تعبر عن تأثير مانح للإلكترونات

(3) المعنى الفيزيائي لـ ص : تعبر عن حساسية التفاعل للأفعال المتبادل وتتأثر بنوع التفاعل أو طبيعة الوسط أو درجة الحرارة

(4) ناقش الحدان : (س ، ص) موجب .

1- الحدان : س ، ص موجب > أي س ، ص من نفس الإشارة

وبالتالي $k > k_o$ أي وجود المستبدل يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل الحادث

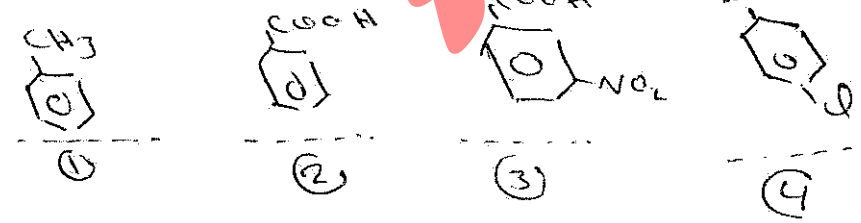
2- الحدان : س ص سالب

أي س ، ص من إشارتين مختلفتين

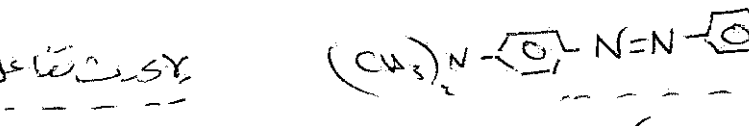
وبالتالي $k < k_o$ أي أن وجود المستبدل يؤدي إلى تناقص سرعة التفاعل الحادث

س٢ : أكمل المعادلات :

2)



① ② ③ ④



5 6 7

يحدث تفاعل

A to Z

الجمهورية العربية السورية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة طرطوس / كلية العلوم– قسم الكيمياء

الامتحان النظري
الكيمياء العضوية الفيزيائية
طلاب السنة الثالثة قسم الكيمياء –الفصل الدراسي الثاني 2023–2024

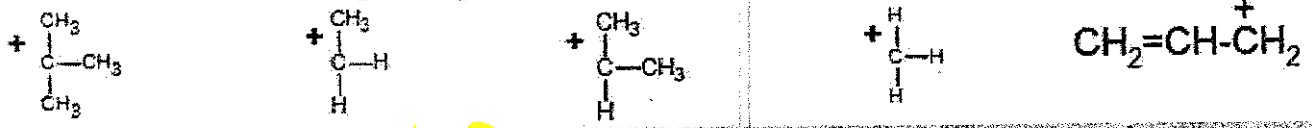
الطالب:
الرقم الجامعي:
المدة: ساعتين/ العلامة: 70 درجة

السؤال الأول: أجب عن مايلي التالي(25درجة).

س1: عرف الاقتران وفرط الاقتران (Hyperconjection)، موضحاً آلية عمله في الكربوكاتيونات .

س2: ادرس الحالات الطنينية لشاردة النترات.

س3: رتب ثبات الكربوكاتيونات من الأكثر ثباتاً إلى الأقل. مع التفسير العلمي الصحيح.



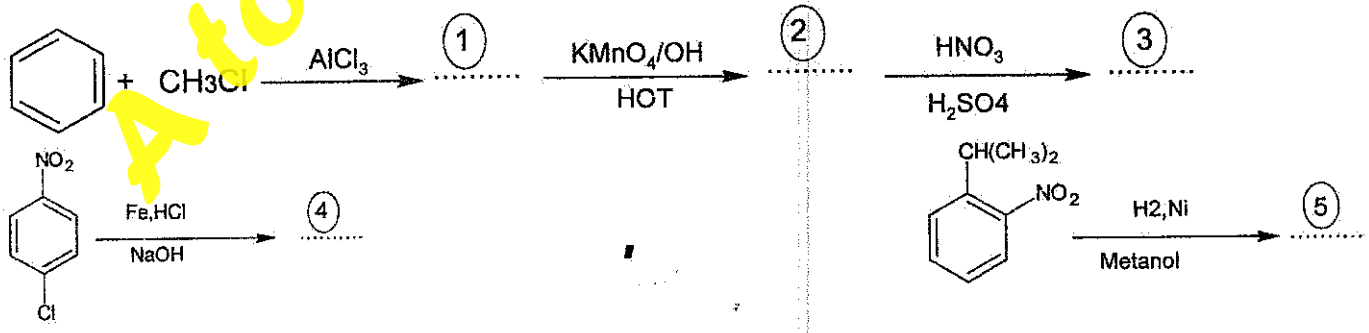
السؤال الثاني: أجب عن مايلي التالي(20درجة).

س1: بين فيما إذا كان المركب أورثونتروفينول، يمتلك تأثير طنيني متبادل بين المستبدلين الموجودين على الحلقة العطرية في حالة (نعم أم لا) فسر ذلك، واكتب الصيغ الطنينية إن وجدت.

س2: ناقش حال الاستبدال الالكتروفيلي لـ (NO_2^+) على النفتالين في الموقعين ألفا و بيتا.

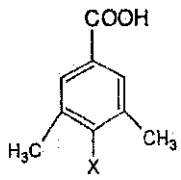
السؤال الثالث: (25درجة)

س1: أكمل التفاعلات التالية:



س2: حل المسألة التالية:

تساوي قيمة ρ لتشرد حمض البنزوئيك في وسط من الايتانول والماء **(1:1)**، $\rho = 1.6$ ، بينما تساوي قيمة $pKa = 5.71$ ، ويبين الجدول التالي قيم pKa لبعض مشتقات حمض البنزوئيك ثلاثية الاستبدال .



المستبدل	pKa	σ_p
CN	4.90	0.66
Cl	5.59	0.23
NO_2	4.91	0.78

يبين مدى تطابق قيم σ الحسابية والتجريبية علماً أن $\sigma_{CH_3} = -0.07$.
نظم نتائجك ضمن جدول خاص وعلل هذه النتائج.

-انتهت الأسئلة-

طرطوس 15 /07/2024

د. أحمد محمد جمعه سليمان

A to Z

Percentage
2024 دور أول

نظام الكيمياء العضوية المتزامنة

الرابطة الإيثرية :

وهو تداخل المدارات مع بعضها البعض لتتابع الإيثرات

تداخل مدارات π مع مدارات π تتابع الإيثرات (الداخل)

أما الرابطة الإيثرية هو تداخل مدارات π مع مدارات سيجما المجاورة لتشكل معه سيجما ، ويمكن أن تتداخل مدارات π مع مدار p فيتم تشكيل رابطة إيثرية

تداخل (حالة رنين)

π ← π

π ← رابطة إيثرية

p ← رابطة إيثرية

هذا يظهر هذه الرابطة مثل مجموعة الفينيل المرتبطة مع ذرة كربون غير مشبعة

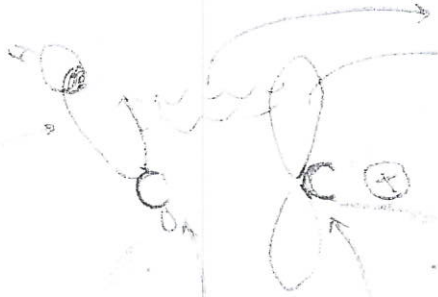
تأثير الرابطة الإيثرية يزيد الصفة الإلكتروفيلية لذرة الهيدروجين H

مكتبة A to Z

الكربوكاتيونات

تكون الكربوكاتيونات Carbocations في التمرين على مدار p الفارغ

تمتلك الكربوكاتيونات مجموعات مجاورة ، يمكن لروابط سيجما لتلك المجموعات المجاورة أن تتبرع بالكثافة الإلكترونية إلى الكربوكاتيون ، وذلك بتجاذب الإلكترونات الموجودة في الروابط التي هي سيجما ، يمكن أن تكون الروابط المجاورة C–H أو C–C تتفاعل كربوكاتيون الإيثيل



مدار p الفارغ

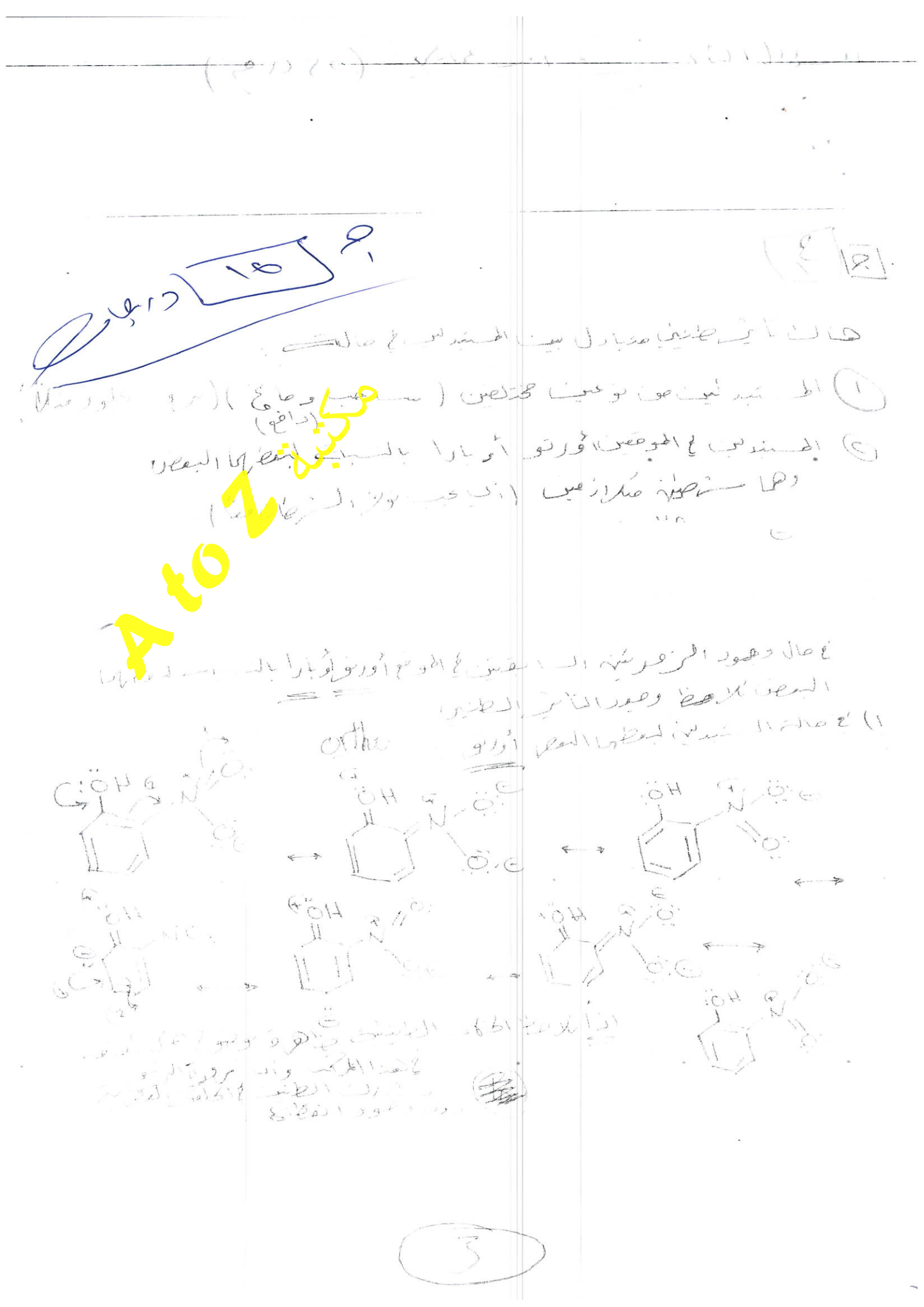
مكتبة A to Z

* يؤثر الرنين على طول الرابطة ويؤدي لتقصير الرابطة
* يحيث الرنين في المركبات التي تحوي روابط مفردة ومزدوجة بالتناوب
  يجوار الرابطة π أو مدارات p
* الرنين يشبع سمة الألكينية مائلة
* غياب الرنين حيث يوجود ذرات وجزيء مستقر.

(1) اكتب التراكيب الرنينية

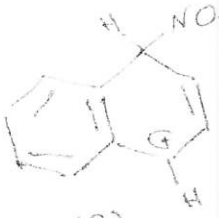
(2) رتب حوارد الكاربونات

مكتبة A to Z

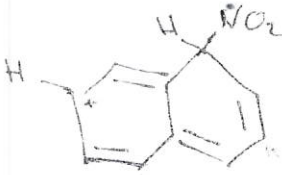


Electrophilic substitution in naphthalene

(1)



(2)



(3)

(4)

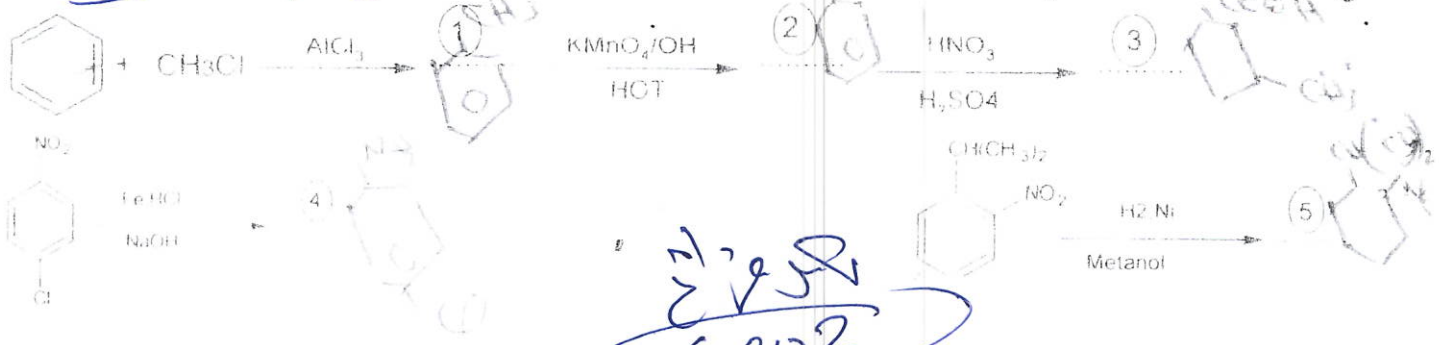
(5)

(6)

مكتبة A to Z

السؤال الثالث: (25درجة)

س1:أكمل التفاعلات التالية:



س2: حل المسألة التالية:

تساوي قيمة ρ لتشرد حمض البروبنك في وسط من الايثانول والماء (1:1). $\rho = 1.6$ بينما تساوي قيمة $pKa = 5.71$.

ويبين الجدول التالي قيم pKa لبعض مشتقات حمض البروبنك ثلاثية الاستبدال.

المستبدل	pKa	σ_p
CN	4.90	0.66
Cl	5.59	0.23
NO_2	4.91	0.78

بين مدى تطابق قيم σ الحسابية والتجريبية علماً أن $\sigma_{CH_3} = -0.07$

نظم نتائجك ضمن جدول خاص وعلل هذه النتائج

-انتهت الأسئلة-

طرطوس 15 /07/2024

د. أحمد [illegible] سلمان

مكتبة A to Z

مكتبة A to Z

الجمهورية العربية السورية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة طرطوس / كلية العلوم– قسم الكيمياء

الامتحان النظري
الكيمياء العضوية الفيزيائية

الطالب:
الرقم الجامعي:
المدة: ساعتين/ العلامة: 70 درجة

طلاب السنة الثالثة قسم الكيمياء -الفصل الدراسي الأول 2023-2024

السؤال الأول: أجب عن الأسئلة التالية (9+4+4+8=25درجة).

س1: أكمل الفراغات التالية:

A. .....هما المسؤولان عن تثبيت الجزيء.
B. يؤثر فرط الاقتران على طول الرابطة ويؤدي إلى .....
C. .....هو انتقال الالكترونات الرابطة σ نحو الذرة الأكثر كهرسلبية.
D. ينقص ثبات شوارد الكربونيوم بفعل التأثير التحريضي ..... لأن ذلك يزيد من مقدار ..... المتموضعة على ذرة الكربون وهذا ..... من فعاليتها.
E. تمتاز ..... بفعالية عالية لوجود زوج الكتروني حر فها شغوف للارتباط بالمراكز .....

س2: اذكر أربعة من سمات التأثير التحريضي.

س3: بين لماذا تبدي مجموعة الألكيل تأثير تحريضي دافع للالكترونات.

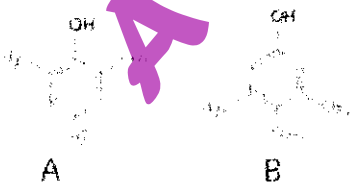
س4: عرف فرط الاقتران وبين آلية عمله موضحاً ذلك بالرسم.

السؤال الثاني: أجب عن الأسئلة التالية (15+5=20درجة).

س1: تعطى معادلة هامت بالشكل التالي.

$$log\frac{K_i}{K_i^o} = \rho.\sigma$$

1) ماهي مدلولات الرموز K_i ، K_i^o ، ρ ، σ.
2) ماهو المعنى الفيزيائي لـ σ ، ووضح ماذا تعني قيمة σ موجبة ، وماذا تعني قيمة σ سالبة.
3) ماهو المعنى الفيزيائي لـ ρ .
4) ناقش الجداء ($\rho.\sigma$ موجب) ، و ($\rho.\sigma$ سالبة)



A B

س2: ادرس تأثير الإعاقة الفراغية للزنين للمركبين .

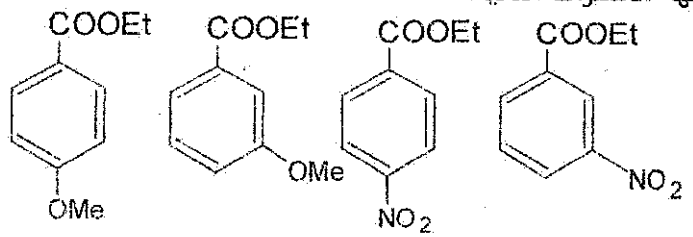
السؤال الثالث: أجب عن الأسئلة التالية (15+10=25درجة).

س1: ادرس نظرية التوجيه والتفاعلية في مركب النترو بنزن في المواقع أورثو وميتا وبارا بالتفصيل. وبين الصور الأكثر استقراراً مع التفسير.

س2: مسألة:

اذا علمت أن الحلمهة في وسط قلوي للاستر المستبدل بزمر النترو في الموقع ميتا أسرع بـ **63.5** من حلمهة المركب غير المستبدل.

المطلوب : احسب سرعة حلمهة الاسترات التالية:



علماً أن :

$\sigma_p(NO_2) = +0.78$	$\sigma_p(OMe) = -0.27$
$\sigma_M(NO_2) = +0.71$	$\sigma_M(OMe) = +0.12$

-انتهت الأسئلة-

بالتوفيق والنجاح

طرطوس 06 /02/2024

د. أحمد محمد جمعه سليمان

مكتبة A to Z

مادة الكيمياء العضوية الفيزيائية
الصف الثالث
2024 - 2023
دورة أول

السؤال الأول: اجب عن الأسئلة التالية (9+4+4+8 = 25 درجة)

س١: أكمل العبارات التالية:

A - خطوط الاهتزازات ، والرنين . تكفي درجة واحدة

B - تقصير الروابط سي ،

C - التأثير التحريضي .

D - السلب الالكتروني ، الإيجابي

E - الريبوزيون ، التقصير الالكتروني

س٢: اذكر اربعة سمات للتأثير التحريضي:

١- ينشأ بسبب اختلاف الكهرسلبية بين ذرتين المتكافئين الرابطة سي

٢- ينتقل التأثير التحريضي من خلال روابط سي ، ولا يتضمن روابط π

٣- التأثير دائم ، قد يختلف تأثيرها ثنائي قطب دائم في الجزيء

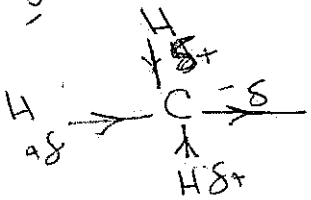
٤- يتناقص حجم التأثير مع الابتعاد عن المجموعات المسببة له .

٥- بشكل عام يكون التأثير لا استقرائي طفيفاً سلبياً اذا طغت عليه تأثيرات الرنين أخرى . مثل الرنين والاحتراق المزدوج .

٦- يؤثر على الخواص الكيميائية والفيزيائية للمركب

س٣: بين لماذا يدرج مجموعة الميثيل تأثير تحريضي دافع للالكترونات .

لان الرابطة C-H تعتبر عملياً غير قطبية ، إلا أن هناك شحنة جزيئية موجبة على ذرة الهيدروجين وشحنة جزيئية سالبة على ذرة الكربون ، فكل ذرة هيدروجين تمل مجموعة مانحة للالكترونات هذا النوع الذي يحول مجموعة الميثيل إلى مجموعة دافعة للالكترونات



مكتبة AtoZ

س: عرف مرافق الإلكترون وبين أهميته في عملية هو مخاذلك بالرسم.

مرافق الإلكترون: هو تداخل المدارات مع بعضها البعض لتكوين الإلكترون π مع π يدلج اقترانه (تداخل)

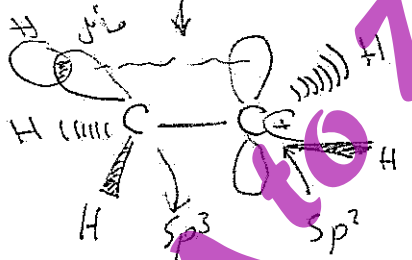
أما مرافق الإلكترون: هو تداخل المدارات π مع مدارات (س) المجاورة لتشكيل مدارات ممتدة، ويمكن أن تتداخل مدارات π مع P عن المجاور أيضاً لتشكل مرافق الإلكترون

أهمية العمل: يتوقف الهيدروكربون بحكم التعريف على المدار P الفارغ عندما يمتلك الهيدروكربون مجموعات مجاورة تحتوي على روابط π لكل المجموعات المجاورة لـ أن تتبرع بالكثافة الإلكترونية لـ الهيدروكربون لأن الإلكترونات تجنب المساحات الموجبة نقص في الإلكترونات.

يمكن أن تكون الرابطة المجاورة في مجموعة كربونيل C=O أو C-H

الكثافة الإلكترونية سوف تنزاح من مدار كربون الرابطة C-H إلى المدار الفارغ P خلال التداخل (π مترافق).

يمثل المدار الفارغ P: بشكل أساسي مدار ذرة الكربون الحاملة لشحنة موجبة، وهذا يسمح بتوزع الكثافة الإلكترونية عبر على ذرة الكربون والهيدروجين، مما يؤدي إلى استقرار أكبر لأن الشحنة الموزعة بشكل أكبر عندما تتبرع رابطة π بالكثافة الإلكترونية، يتم إعادة تهجين جزيئة من نوع sp^2 إلى sp^3.



مكتبة A to Z

السؤال الثاني: أجب عن الأسئلة التالية (15+5 = 20 درجة)

$\log \frac{K_i}{K_i^\circ} = p\sigma$

س: نقطة مناقشة هامة

1) علل وصلوات الحوض: K_i، K_i°، ρ، σ

K_i: ثابت تفكك الحمض المستبدل

K_i°: ثابت تفكك الحمض المستبدل في الموقع ميتا أو بارا لتفاعل.

σ: ثابت المجموعة المستبدلة. وهو يعبر عن مدى قدرة هذه المجموعة على سحب أو دفع الإلكترونات وهو يعبر عن العوامل الإلكترونية المعروفة التأثير التحريضي.

ρ: يعرف بأنه ثابت التفاعل وهذا الثابت يعتمد على نوع التفاعل والظروف التي أجري فيها، وتم الاتفاق على أن ($\rho = 1$) بالنسبة لثابت تفكك حمض البنزويك وقياساته في الماء عند درجة 25 °C

2) ماهو المعنى الفيزيائي لـ ρ ووضح ماذا لو كانت قيمته موجبة وماذا لو كانت سالبة

- المعنى الفيزيائي لـ ρ: يعبر عن تأثر المستبدل بشدة على سرعة التفاعل وهو التأثير التحريضي

* موجبة: هذا يشير إلى تناقص الكثافة الإلكترونية في مركز التفاعل (أي أن الذرة سحبة للإلكترونات)

* سالبة: هذا يعني أن الزيادة الطاحنة للإلكترونات (مما يعني ازدياد الكثافة الإلكترونية في مركز التفاعل).

3) ماهو المقصود بالمصطلحات التالية:

- ثابت معدل التفاعل k: يعتمد على نوع التفاعل أو طبيعة الوسط أو درجة الحرارة.
- تصنيف σ: عبارة عن حساسية التفاعل للأعمال الإلكترونية للمستبدل وكلما ازدادت القيمة كلما كان التفاعل أكثر حساسية للتأثيرات الإلكترونية.

4) صاغة الجداء

σ موجب > 0

σ و ρ نفس الإشارة.

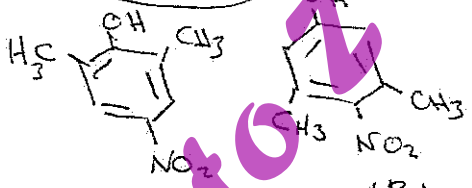
$k > k_0$ أي وجود المستبدل يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل المدروس

σ سالب هذا يشير لمختلفتين $\sigma \cdot \rho > 0$

وبالتالي $k < k_0$ أي أن وجود المستبدل يؤدي إلى تناقص سرعة التفاعل المدروس

مكتبة AtoZ

5 درجات



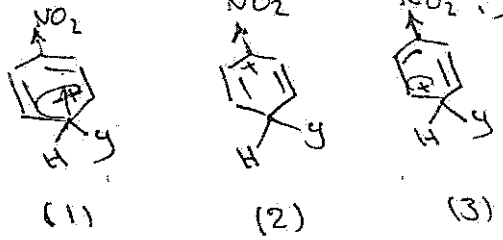
(A) (B)

س: ادرس تأثير إضافة المراعيات الرئيسية للمركبة.

ص: نلاحظ أن المركبة A أكثر حموضة من المركب B وعليه نفسر ذلك اعتماداً على كون مجموعة النترو في المركب (B) مزاحمة وراعياً بواسطة مجموعة الميثيل مما يجعلها تخرج عن المستوي وبالتالي فإن مشاركتها في التأثير الرنيني تكون قليلة خلافاً للمركب A، والذي تكون فيه مجموعة النترو في مستوي الحلقة مما يجعلها تشارك في عملية السحب الرنيني بشكل فعال. وبالتالي تزداد الحموضة وذلك اعتماداً على نفس المبدأ (تأثير المزاحمة الفراغية على الاستقرار).

السؤال الثاني: أجب عن الأسئلة التالية (15 + 10) = 25

س: ادرس تأثير التوجيه والتفاعلية في مركب النترو بنزين في المواقع أورثو وميتا وبارا بالتفصيل، وبين الصورة الأكثر استقراراً مع التفسير.

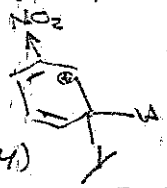


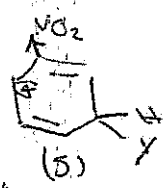
(1) (2) (3)

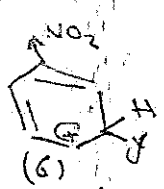
- الاستقرار مع موقع بارا:

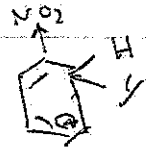
على الرغم من أن $-NO_2$ يسحب الإلكترونات من جميع المواقع، وليكون سحباً أكبر عن ذرة الأكسجين الإلكترونية فإن ذرة الأكسجين هنا موجبة سلفاً مما يقلل التوجيه (تثبيت الشحنة) الموجب للأكسجين (2) غير مستقرة وتساعد قليلاً في استقرار الأيون الناتج من الهجوم عن موضع بارا لأن الأيون المتشكل عند الهجوم عن البارا، في الواقع هجيناً للبنيتين (1) و(3) فقط وتتحصر الشحنة الموجبة لصورة رئيسية عند ذرتي الأكسجين فقط، وليكون هذا الأيون أكثر استقراراً فإنه الأيون الناتج من الهجوم عن موضع ميتا.

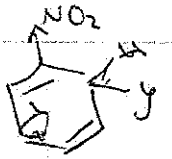
مكتبة A to Z

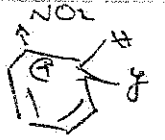

(4)


(5)


(6)


(7)


(8)


(9)

(غير مستقرة بصورة خاصة حيث موجودة عم الكربون العامل للمبادل).

وهكذا يمكن الاستبدال في الاورثو والبارا بتركيز أيضاً الاستبدال في الميتا لأن سحب الالكترون لزمرة الـ NO_2 – أكثر مقاربة في حالة الهجوم على أوراثو والبارا منه في حالة الهجوم على الميتا.

– نلاحظ أن الهجوم بالاورثو والبارا يضع الزمر المنشطة التوجيه الى الميتا يضع الزمر المخملة سبب سحب الكربوكاتيون المؤقت.

– حيث تكون شحنة الكربوكاتيون أقوى عما يكون في مواقع الاورثو والبارا بالسبب لتوطئة الهجوم وبالتالي فإن الزمر المرتبطة في هذه المواقع تمارس التأثير الأقوى سواء كانت منشطات أم مخملات.

سؤال: المسألة (٥): $\sigma_{p(NO_2)} = +0.78$ $\sigma_{p(OMe)} = -0.27$

$\sigma_{M(NO_2)} = +0.71$ $\sigma_{M(OMe)} = +0.12$

الحل: لدينا $\frac{k}{k_0} = 63.5$

١- لـ NO_2 أجل حالة الميتا:

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho \cdot \sigma$$

$$\log 63.5 = \rho \cdot 0.71 \Rightarrow$$

$$\rho = \frac{\log 63.5}{0.71} = 2.539 \simeq 2.54$$

٢- لـ NO_2 أجل حالة البارا:

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho \cdot \sigma$$

$$\log \frac{k}{k_0} = 2.54 \times 0.781$$

$$\log \frac{k}{k_0} = 1.9837$$

c

$\frac{k}{k_0} = 10^{1.9837} \Rightarrow \frac{k}{k_0} = 96.316$

ج- من أجل المستقبل MeO

$\log \frac{k}{k_0} = \rho \sigma$

$\log \frac{k}{k_0} = 2.54 \times 0.12$

$\log \frac{k}{k_0} = 0.3048 \Rightarrow \frac{k}{k_0} = 10^{0.3048} \Rightarrow \frac{k}{k_0} = 2.017$

د- من أجل مستقبلا MeO

$\log \frac{k}{k_0} = \rho \sigma$

$\log \frac{k}{k_0} = 2.54 \times -0.27 = -0.6858$

$\frac{k}{k_0} = 10^{-0.6858} \Rightarrow \frac{k}{k_0} = 0.206$

تصغير الناتج في $\frac{k}{k_0}$

$\mu(MeO) = 2.017$ $\quad \mu(MeO_2) = 63.5$

$\rho(MeO) = 0.206$ $\quad \rho(Na) = 96.316$

ع 1

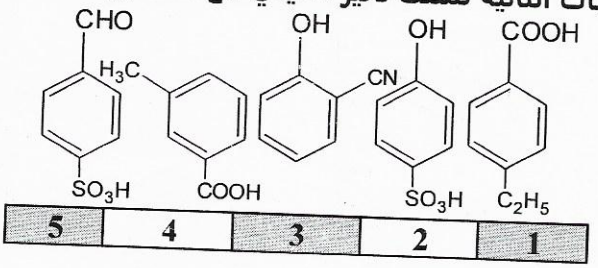
مكتبة A to Z

السؤال الأول: أجب عن السؤال التالي(16درجة).

س1:استنتج معادلة هامت، وبين شروط تطبيقها، وما هو المعنى الفيزيائي لكل من الثابتين (σ, ρ) ، وناقش قيمة الجداء $(\rho \times \sigma)$ للمستبدل في زيادة أو نقصان سرعة التفاعل. (12 درجة)

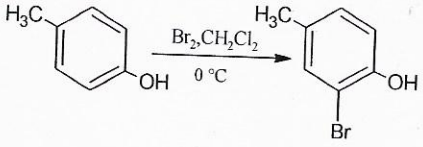
السؤال الثاني أجب عن السؤالين التاليين (20 درجة).

س1:وضح وبين أياً من المركبات التالية تمتلك تأثير طنيني مع التفسير. (10درجات)

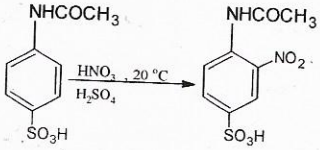


س2: أعط تفسيراً علمياً واضحاً وصريحاً لوجود ناتج وحيد لتلك التفاعلات ، ومجاورة البروم لمجموعة الهيدروكسيل، وابتعاد مجموعة النيترو عن زمرة السلفو ؟ (10درجات)

1-



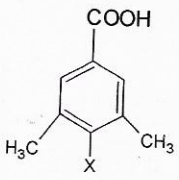
2-



السؤال الثالث أجب عن السؤالين التاليين(34درجة)

س1: حل المسألة التالية: (18درجة)

تساوي قيمة ρ لتشرد حمض البنزوئيك في وسط من الايتانول والماء (1:1)، $\rho = 1.6$ ، بينما تساوي قيمة $pKa = 5.71$، ويبين الجدول التالي قيم pKa لبعض مشتقات حمض البنزوئيك ثلاثية الاستبدال .

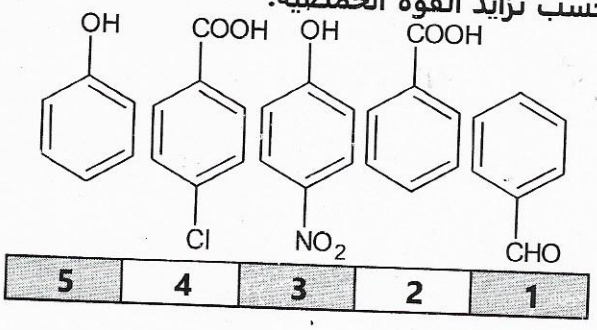


المستبدل	pKa	σ_p
CN	4.90	0.66
Cl	5.59	0.23
NO_2	4.91	0.78

يبين مدى تطابق قيم σ الحسابية والتجريبية علماً أن $\sigma_{CH_3} = -0.07$.

نظم نتائجك ضمن جدول خاص وعلل هذه النتائج.

س2: رتب المركبات التالية حسب تزايد القوة الحمضية. (16درجة)



-انتهت الاسئلة

كل التمنيات بالتوفيق والنجاح.

د. أحمد محمد جمعة سليمان

/09/ 2023 طرطوس

الجمهورية العربية السورية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة طرطوس / كلية العلوم– قسم الكيمياء

الامتحان النظري
الكيمياء العضوية الفيزيائية
طلاب السنة الثالثة قسم الكيمياء –الفصل الدراسي الثاني 2022-2023

الطالب:
الرقم الجامعي:
المدة: ساعتين/ العلامة: 70 درجة

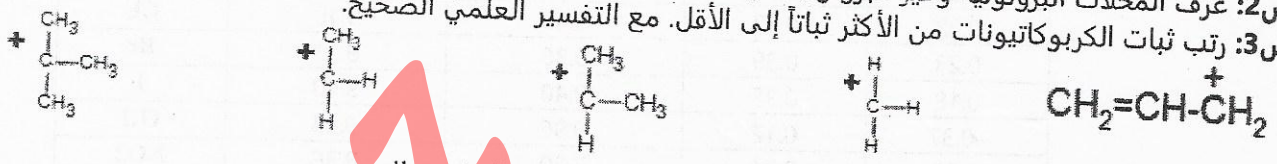
A to Z

السؤال الأول: أجب عن مايلي التالي(20درجة).

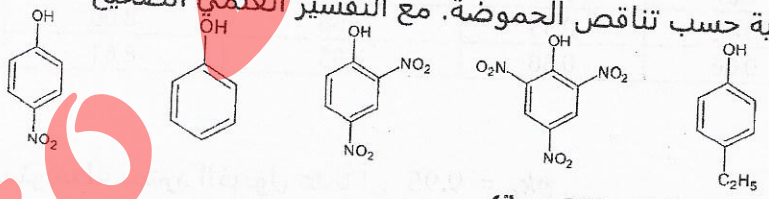
س1: عرف الاقتران وفرط الاقتران (Hyperconjection)، موضحاً آلية عمله في الكربوكاتيونات .

س2: عرف المحلات البروتونية وغير البروتونية مع ذكر أمثلة.

س3: رتب ثبات الكربوكاتيونات من الأكثر ثباتاً إلى الأقل. مع التفسير العلمي الصحيح.



س4: رتب المركبات التالية حسب تناقص الحموضة. مع التفسير العلمي الصحيح



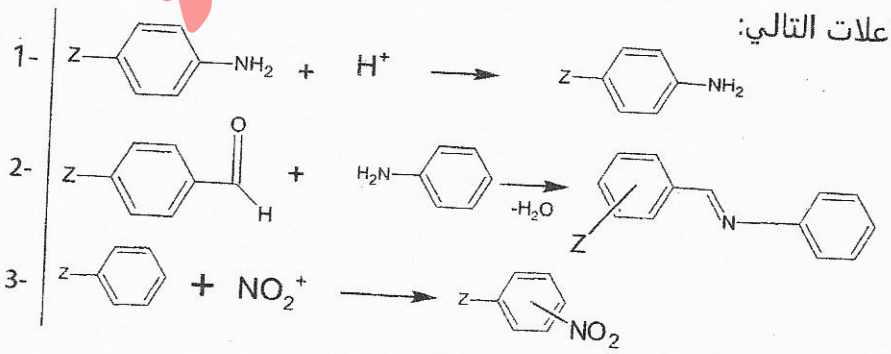
السؤال الثاني: أجب عن مايلي التالي(30درجة).

س1: بين فيما إذا كان المركب أورثونتروفينول، يمتلك تأثير طنيني متبادل بين المستبدلين الموجودين على الحلقة العطرية في حالة (نعم أم لا) فسر ذلك، واكتب الصيغ الطنينية إن وجدت.

س2: ناقش حال الاستبدال الالكتروفيلي للـ (NO_2^+) على النفتالين في الموقع ألفا.

س3 عرف تفاعل كانيزارو وأكتب آليته للحصول (الكحول البنزيلي ،حمض البزوئيك) مبيناً شروط هذا التفاعل.

س4: ناقش إشارة رو (ρ) لتسريع التفاعلات التالي:



السؤال الثالث: 20

س1: لديك التفاعل التالي:

1-اكتب معادلة هامت للتفاعل السابق .
2-كيف تصبح معادلة هامت إذا كان (CH=N).
3-كيف تصبح معادلة هامت إذا كان (CH=N)، (Ar_1=Ar_2)
4-كيف تصبح معادلة هامت إذا كان (Ar_1=Ar_2)

س2: حل المسألة التالية:
يبين الجدول التالي قيم pk_i لبعض الفينولات المستبدلة في الموقع ميتا m أو بارا p

σ_p	σ_m	pk_i في الموقع بارا	pk_i في الموقع ميتا	المستبدل
-0.27	0.12	10.20	9.60	OCH3
0.06	0.34	9.45	9.28	F
0.23	0.37	9.40	9.10	CL
0.23	0.39	9.36	9.13	Br
0.18	0.35	9.40	9.10	I
-0.37	0.12	9.96	9.44	OH
0.87	0.71	7.20	8.36	NO2
0.42	0.35	7.66	8.00	CHO
0.66	0.56	7.95	8.61	CN

المطلوب:

1- احسب قيمة رو (ρ) المتوسطة لتشرد الفينول علماً أن $pk_a = 9.95$.

2- احسب قيمة سيغما (σ) في المواقع باراللمستبدلات التالية : NO_2، CN، CHO علماً أن قيمة pk_a لتلك المشتقات هي 720، 795، 766. على التوالي ، قارن هذه القيم مع قيم (سيغما، بارا)في الجدول ماذا تستنتج.

-انتهت الأسئلة-

طرطوس 24 /07/2023

د. أحمد محمد جمعه سليمان

A to Z

سلم تصحيح امتحان مادة الكيمياء العضوية التجريبية
فصل أول / 2022

السؤال الأول:

ج: التعريف الأول: الاقتران: هو تداخل المدارات مع بعضها البعض وتكوين الاقتران

تداخل المدارات π مع π يتبع الاقتران (التداخل)

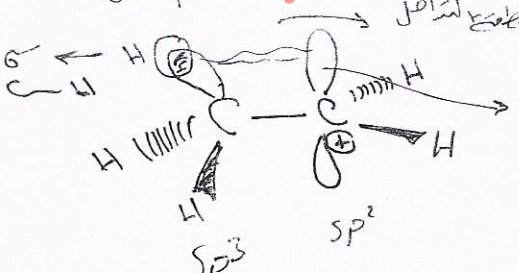
خط الاقتران: هو تداخل مدارات σ المجاورة لتشكيل مدارات ممتدة، ويمكن أن تتداخل مدارات π مع مدار p غير المهجن أيضاً لتشكيل خط الاقتران.

تداخل اقتران π ← π
خط الاقتران { p ← π, σ ← π
غير المهجن

ب) سبب العلم في الهيدروكربونات:

يحتوي الكاربوكاتيون، بحكم التعريف على مدار P، الفارغ عندما يتكون الكاربوكاتيون مجموعات مجاورة، يمكن لروابط σ سيغما لتلك المجموعات المجاورة أن تتبرع بالكثافة الإلكترونية إلى الكاربوكاتيون، لأن الإلكترونات تنجذب إلى المناطق التي يوجد فيها نقص في الإلكترونات، ويمكن الرابطات المجاورة مع C–H أو C–C كما مع كربوكاتيون الإيثيل

- الكثافة الإلكترونية سوف تنزاح من مدار تداخل الرابطات σ لـ C–H إلى المدار الفارغ P خلال التداخل (الاقتران)



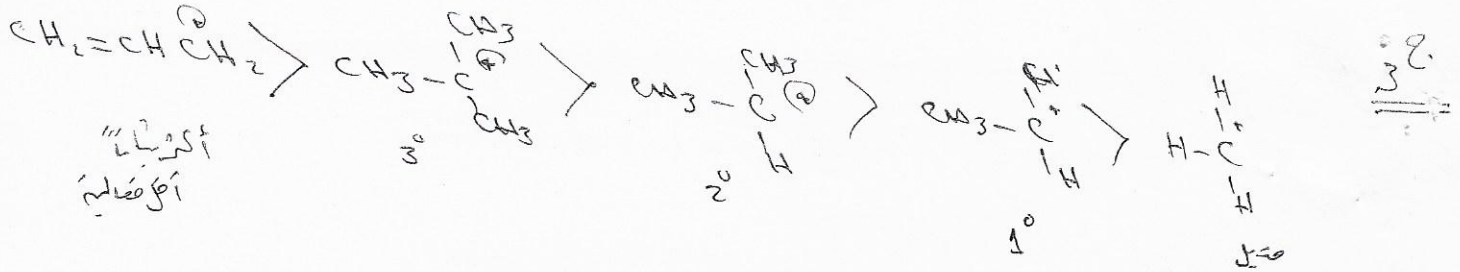
ج: المجالات البروتوسلبية وغير البروتوسلبية مع ذكر أمثلة:

المجالات البروتوسلبية: هي مجالات قابلة للتشرد وإعطاء بروتون. يرتبط البروتون بهذه المجالات بذرة شديدة السلبية مثل الأكسجين، الآزوت، الكبريت.

مثال: الحموض الكربوكسيلية، الأغوال

المجالات غير البروتوسلبية: يتصل البروتون في هذه المجالات بذرة ضعيفة السلبية (الكربون غالباً) وهي غير قابلة للتشرد وإعطاء بروتون مثل الحموم الهيدروجينية الطبيعية (الإلكانات، الإيترات، الألدهيدات، الكيتونات).

A to Z



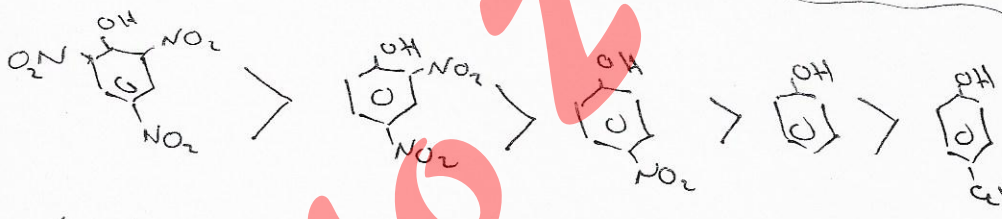
ج 3

أكثر ثباتاً
أكثر فعالية

3° > 2° > 1° > ميثيل

(8) أكثر ثباتاً
أكثر فعالية

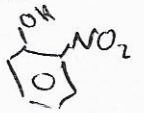
في الكاتيونات كلما كانت الشحنة موزعة أو يمكن أن تكون أكثر ثباتاً، وبالتالي تقلل من الطاقة للاكترونات، طالما تعمل على إزاحة الكترونات الإلكترون باتجاه جزء من الشحنة الموجبة. ترحيلها، وتساهم بدلك في تثبيت الكاتيون الإلكترون باتجاه جزء من الشحنة الموجبة.



ج 4 : الترتيب صعب الإزاحة الحصيلة:

(5) تزداد حمضية المشتقات بازدياد عدد ذرات (المجموعات السحبية للاكترونات) في المشتقات المستبدلة بذرات سحبية للاكترونات أو تبعد ذرة أكسجين عن المشتقات غير المستبدلة، وتبعدها الكاتيون الأكثر حمضية هو المشتقات المستبدلة بذرات هالوجين (واقفة) للاكترونات.

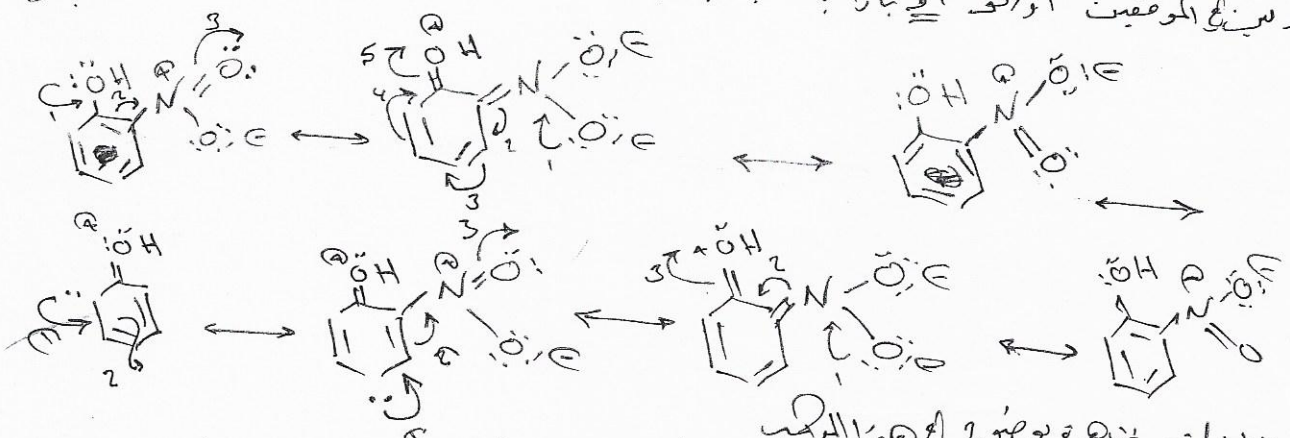
السؤال الثاني 30 درجة

المركب  هل يمثل تأثيراً حثياً أم ؟

السؤال الثاني: (12)

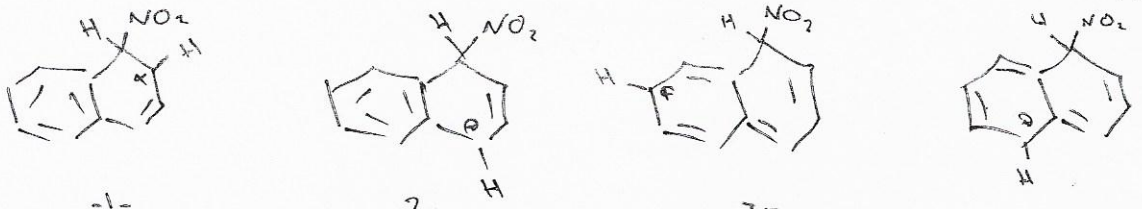
أ) المستبدلين من نوعين مختلفين (ساحب وداع)
ب) المستبدلين في الموقعين أورثو أو بارا بالنسبة لبعضها البعض، وهي في هذه الحالة هم أورثو بالنسبة لبعضها البعض

(7)



حالات الطنين ظاهرة يوضح في هذا المركب
وإن زوجة الترو تدرست الطلبة في الحلقة العطرية دون وجود الفضاء

ج) اسباب ال المتفاعلين في الموقع ٥ : يعطي المتفاعلين عند تعرضه للاكسجين الوان التي يظهر في الموقع ٥ - كبريتات سلسلة موقع ٥ بسبب وجود الايون (1) و (2) اللي تكون الشحنة الموجبة في صورة ٥ الحلقة اكثر عرضة للاكسجين ولعدم وجود الايون (3) اللي تكون الشحنة الموجبة في صورة ٥ الحلقة اقل عرضة.



-1- أكثر استقرار تدفقا البيض بسبب حلقة عطرية

-2- أكثر استقرار تدفقا البيض بسبب حلقة عطرية

-3- اقل استقرار بسبب حلقة عطرية وفقدت.

7

ج) آلية تفاعل كانيزارو وشروطه.

- تفاعل كانيزارو: هو تفاعل اكسدة - ارجاع خاص بالالدهيدات، ويتم بوسط قلوي

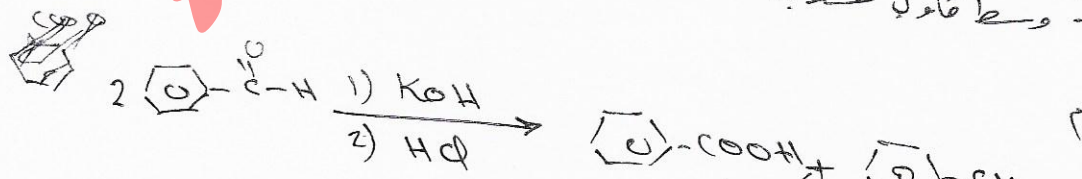
يمكن لهذا التفاعل أن يتم ذاتياً لالدهيد واحد أو مختلف الالدهيدين مختلفين

وينتج هذا التفاعل حمض كربوكسيلي وكحول.

شروط التفاعل: الدهيد غير قابل على هيدروجين α الكاربوني

- وسط قلوي شديد

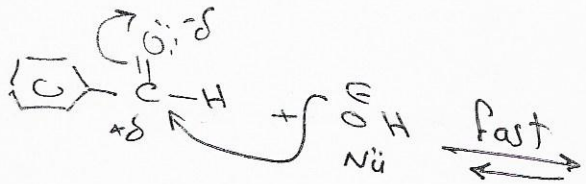
1- التفاعل العام



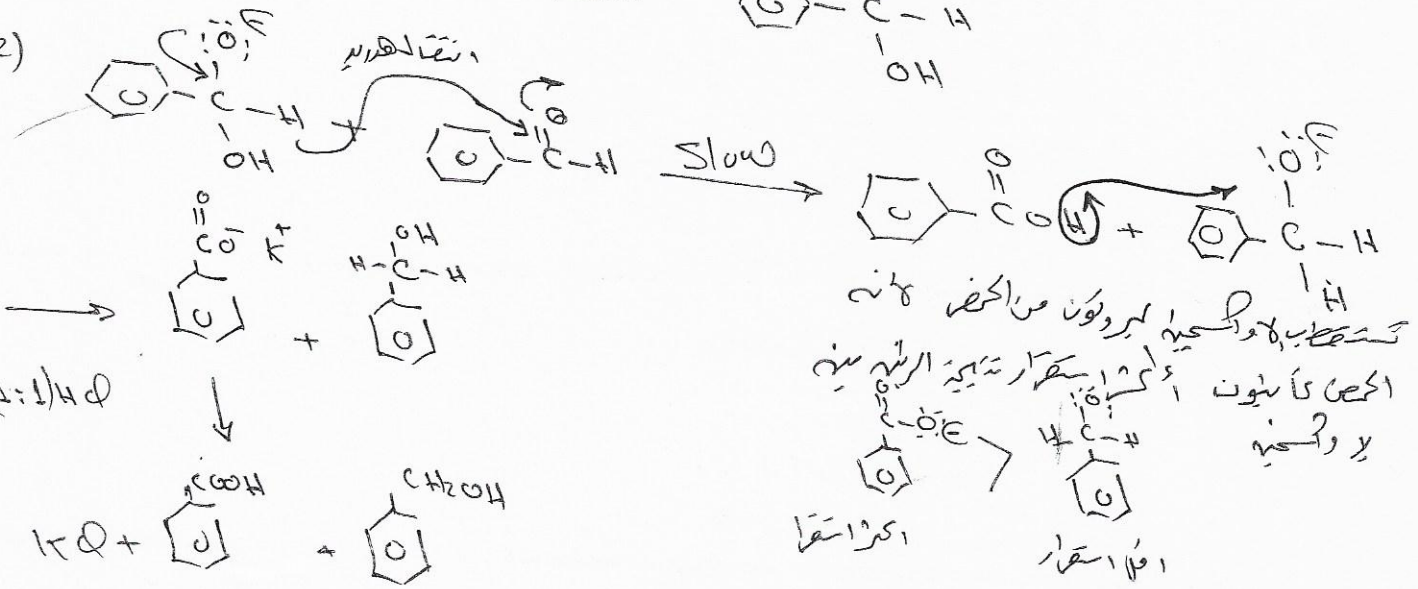
حمض بنزويك — كحول بنزيلي

10

1)-



2)



1:1/HCl

اكثر استقرار — اقل استقرار

3

ج) عائلة السلسلة (ص) لتفاعلات التالية

1)

* تزداد سهولة البرتنات (تفاعل أسرع) بازدياد أساسية الإيلين
* تؤدي الزمرة الماتحة للإلكترونات إلى زيادة أساسية الإيلين (أي س سالبة)، وبالتالي فإن إشارة ص سالبة (س، ص رمزان من إشارة واحدة لتشريع أي تفاعل).

6

* يتجه الزمرة الإلكترونية عن ذرة الأزوت، ذرة الأزوت تصبح إيجابية، وبالتالي فإن الشحنة إيجابية، ازدياد الشحنة الموجبة عن هذه الذرة يسرع هذا التفاعل.
- تؤدي الزمرة السحبة للإلكترونات إلى ازدياد الشحنة الموجبة (س موجبة) وبالتالي المثال هذه المعادلة نيترة. يجب أن تكون إشارة ص موجبة (نفس إشارة س)

لزيادة سرعة التفاعل يجب تسخينه
تزداد سرعة التفاعل بالإلكتروفيل بازدياد الكثافة الإلكترونية في الحلقة الحلقة العطرية بازدياد الشحنة السالبة في الحلقة.
أي (ز) يجب أن تكون مجموعة مانحة (دافقة)

السؤال الثالث: ليكن التفاعل التالي (معادلة هامت)

$$Ar_1-CH=N-Ar_2 + H_2 \longrightarrow Ar_1-CH_2-NHAr_2$$

8

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho_1\sigma_1 + \rho_2\sigma_2$$

1- كتابة معادلة التفاعل لهامت:

2- كيف نتبع معادلة ذو الكاشف $CH=N$ عندها نتبع (سلسلة مختلفة ومتماثلة)

$$Ar_1-CH=CH-Ar_2 + H_2 \longrightarrow Ar_1-CH_2-CH_2Ar_2$$

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho(\sigma_1+\sigma_2)$$

$\rho_1=\rho_2=\rho$
Ar_1 تختلف عن Ar_2

3- $\sigma_1=\sigma_2$ نفس المتبدلات
$\rho_1=\rho_2$ متماثلة

4- σ_1 و σ_2 فقط متبدلات نفس الكاشفان وإضافة متماثلة

$$Ar-CH=CH-Ar + H_2 \longrightarrow Ar-CH_2-CH_2-Ar$$

$$\log \frac{k}{k_0} = 2\rho_1\sigma$$

$$Ar-CH=N-Ar + H_2 \longrightarrow Ar-CH_2-NH-Ar$$

$$\log \frac{k}{k_0} = \sigma(\rho_1+\rho_2)$$

A to Z

$\log \frac{k_i}{k_0} = \rho.\sigma \Rightarrow -pk_i + pk_b = \rho.\sigma$

$pk_0 - pk_i = \rho.\sigma$

في حالة الأساس:

الاستبدال	$pk_0 - pk_i$	$\rho = \frac{pk_0 - pk_i}{\sigma}$
OCH_3	9.95 - 9.60	2.91
F	9.95 - 9.28	1.97
Cl	9.95 - 9.10	2.29
Br	9.95 - 9.13	2.10
I	9.95 - 9.10	2.42
OH	9.95 - 9.44	4.25
NO_2	9.95 - 8.36	2.23
CHO	9.95 - 8,0	5.57
CN	9.95 - 8.61	2.39

$\bar{\rho} = \frac{2.91 + 1.97 + 2.29 + 2.10 + 2,42 + 2.23 + 2,39}{7} = \frac{16,31}{7} = 2,33$

$\sigma^+_{NO_2} = \frac{pk_0 - pk_i}{\bar{\rho}} = \frac{9.95 - 7.70}{2,33} = 1,18$

$\sigma^+_{CN} = \frac{pk_0 - pk_i}{\rho} = \frac{9.95 - 7.95}{2.33} = 0.85$

$\sigma^+_{CHO} = \frac{pk_0 - pk_i}{\bar{\rho}} = \frac{9.95 - 7.66}{2,33} = 0.98$

1.2

الاستبدال	$\sigma^+_{(G+I)}$	σ_{PI}
NO_2	1,18	0.87
CN	0.85	0.66
CHO	0.98	0.42

نلاحظ أن قيم σ^+ بارا أكبر من القيم الموجودة في الجدول لأن هذه القيم تشتمل على التأثير الحثي والطنيني بينما σ_{PI} تشتمل فقط على الموجودة في الجدول لأنها تشتمل على التأثير الحثي

A to Z

الجمهورية العربية السورية وزارة التعليم العالي والبحث العلمي جامعة طرطوس كلية العلوم – قسم الكيمياء	الامتحان النظري كيمياء عضوية فيزيائية طلاب السنة الثالثة كيمياء -الفصل الدراسي الأول 2022-2021 تمهل في إجابتك ولا تتسرع، نحن معك فثق بنفسك	الطالب: الرقم الجامعي: المدة: ساعتين العلامة: 70 درجة

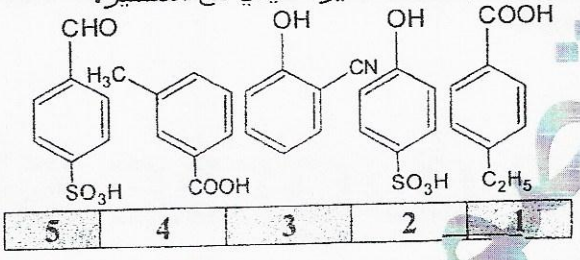
ملاحظة: نتمنى الاهتمام بترتيب ورقة اجابتك بشكل جيد.

السؤال الأول: أجب عن السؤال التالي(16درجة).

س1:استنتج معادلة هامت، وبين شروط تطبيقها، وما هو المعنى الفيزيائي لكل من الثابتين (σ,ρ)، وناقش قيمة الجداء $(\sigma \times \rho)$ للمستبدل في زيادة أو نقصان سرعة التفاعل. (12 درجة)

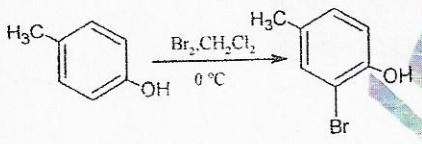
السؤال الثاني أجب عن السؤالين التاليين (20 درجة).

س1:وضح وبين أياً من المركبات التالية تمتلك تأثير طنيني مع التفسير. (10درجات)

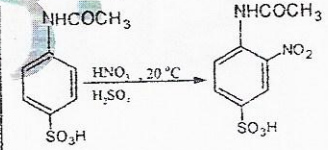


س2: أعط تفسيراً علمياً واضحاً وصريحاً لوجود ناتج وحيد لتلك التفاعلات ، ومجاورة البروم لمجموعة الهيدروكسيل، وابتعاد مجموعة النيترو عن زمرة السلفو ؟ (10درجات)

1-



2-

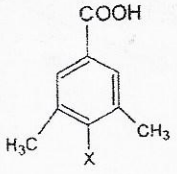


كن مطمئناً ولاتقلق فلديك المزيد من الوقت. Be Quiet and Don't Worry You Have More Time.

السؤال الثالث أجب عن السؤالين التاليين(34درجة)

س1:حل المسألة التالية: (18درجة)

تساوي قيمة ρ لتشرد حمض البنزوئيك في وسط من الايتانول والماء (1:1)، $\rho = 1.6$ ، بينما تساوي قيمة $pKa = 5.71$ ، ويبين الجدول التالي قيم pKa لبعض مشتقات حمض البنزوئيك ثلاثية الاستبدال .



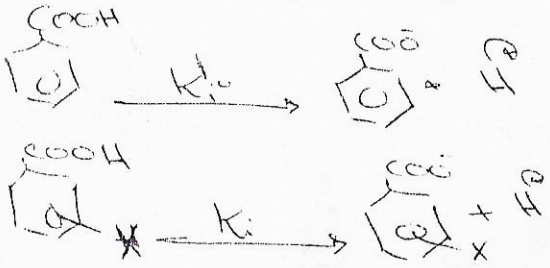
المستبدل	pKa	σ_p
CN	4.90	0.66
Cl	5.59	0.23
NO_2	4.91	0.78

يبين مدى تطابق قيم σ الحسابية والتجريبية علماً أن $\sigma_{CH_3} = -0.07$

نظم نتائجك ضمن جدول خاص وعلل هذه النتائج.

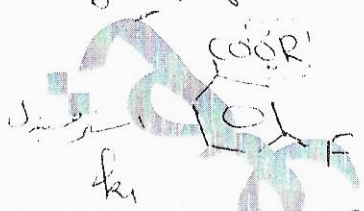
يُتبع بالخلف

سحبات البزين المستبدلة في الموقف ميتا وبارا



$$\log \frac{k_i}{k_i^\circ} = \rho\sigma$$

وصف حمالف تناسب بين سرعة حلمأة
الإسترات k_i مع ثوابت تردد الكحول الموافقة
K_i في الحالة:



$$k_i = K_i^\rho \Rightarrow k_i = C K_i^\rho$$

$$\log k_i = \log C + \rho \log K_i$$

نضيف ونطرح للطرف الثاني $\rho \log K_i^\circ$

$$\log k_i = \log C + \rho \log \frac{K_i}{K_i^\circ} + \rho \log K_i^\circ$$

$$\log k_i = f(\log K_i - \log K_i^\circ) + \log C + \rho \log K_i^\circ$$

K_i° : ثابت تردد حمض البروبانويك غير المستبدل.
K_i : ثابت تردد حمض البروبانويك المستبدل.
k_i : ثابت سرعة حلمأة إستر البنزيل المستبدل.
k_i° : ثابت سرعة حلمأة إستر البنزيل غير المستبدل.
نضع أن الثابت $A = \log C$

$k_i - k_i^\circ$ بدلا من $k_1 - k_1^\circ$

أي هناك ثابت تتزايد قيمه الزوبلك المزاحة بدلا من X سرعات غير المستبدلة تبعا للعلاقة:

$$\log k_i = \rho(\log k_1 - \log k_1^\circ) + \log k_i^\circ$$

$$\log k_i - \log k_i^\circ = \rho(\log k_i - \log k_i^\circ)$$

ثابت تزايد الزوبلك

$$\log \frac{k_1}{k_1^\circ}$$

$$\log \frac{k_i}{k_i^\circ} = \rho \log \frac{k_i}{k_i^\circ}$$

$$\boxed{\log \frac{k_i}{k_i^\circ} = \rho\, \sigma}$$

معادلة هامة تعبر عن تزايد قيمة الزوبلك تبعا للعلاقة الخطية ($\rho - 1$)

$$\log \frac{k_i}{k_i^\circ} = \rho \log \frac{k_i}{k_i^\circ}$$

$$= \log \frac{k_i}{k_i^\circ}$$

تعريف الثابت المستبدل لأي مركز التفاعل

- تعتمد الثابت التحريضي من مستبدل لآخر كما أنه يعتمد لطول المسافة البينية بين مركز التفاعل

- تعتمد على ρ تغير نوع التفاعل أو طبيعة الوسط أو درجة الحرارة

- تعبر قيمة ρ عن حساسية التفاعل للإحلال بالزوبلك المستبدل بين مركز التفاعل والمستبدل

- وكلما ازدادت القيمة المطلقة كلما كان التفاعل أكثر حساسية للتأثير الالكتروني

علامة الجذاء

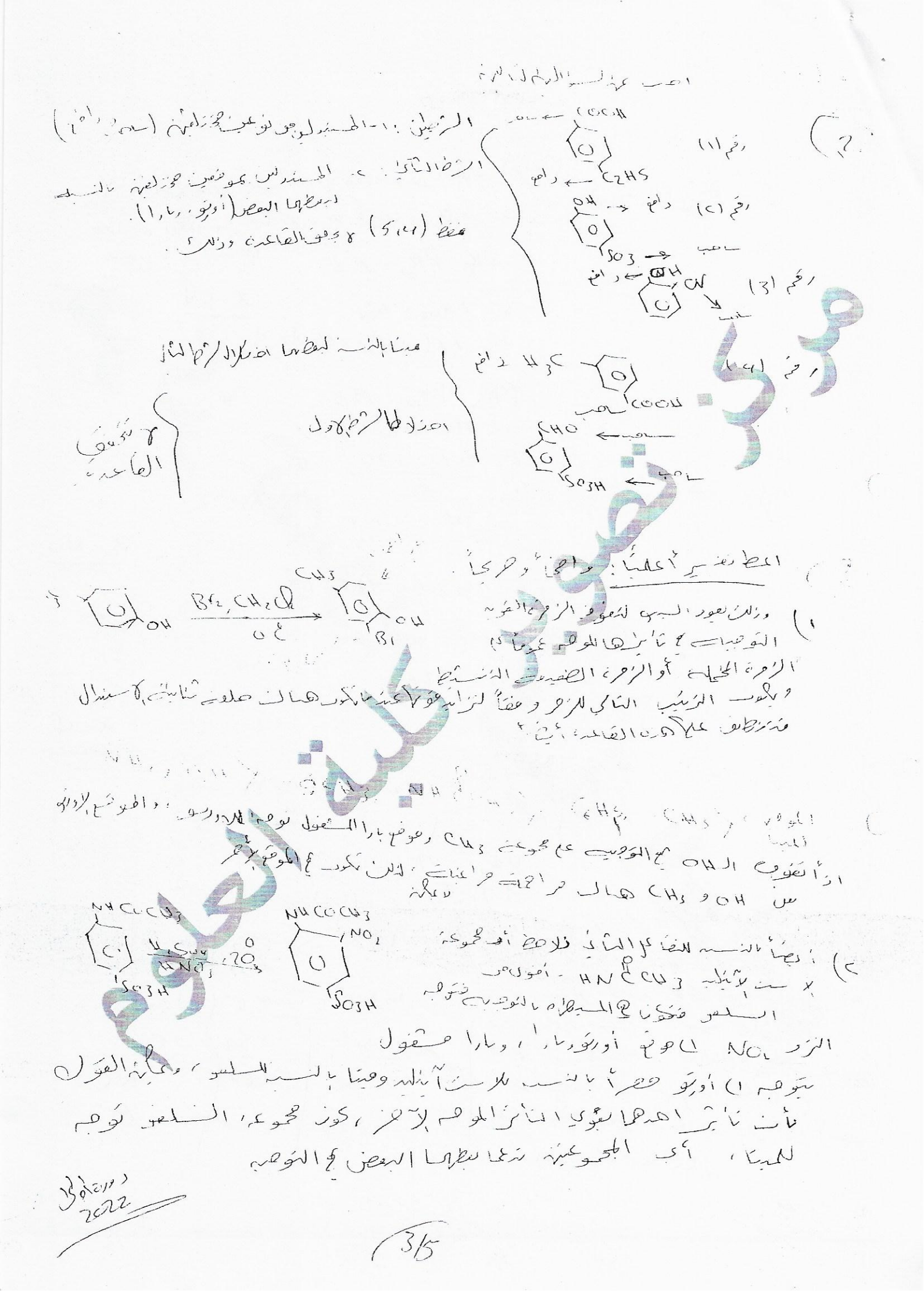
(أ) الجذاء $\rho\sigma$ موجب > 0 أي ρ و σ من نفس الإشارة، وبالتالي $k > k_0$ أي وجود المستبدل يؤدي الى زيادة سرعة التفاعل المدروس

(ب) الجذاء $\rho\sigma$ سالب < 0:

أي ρ و σ مختلفين بالتالي $k < k_0$ أي أن وجود المستبدل يؤدي الى تناقص سرعة التفاعل المدروس.

لتسريع التفاعل يجب أن تكون قيمة ρ من الإشارة الجبرية الموجبة ($k > k_0$)

2015



$\sigma = 2\sigma_{CH_3} + \sigma_{p(x)}$

اكمل: يمكن حساب ثابت هامت الكتلي بطريقة الهلام: (هيمت)
بينما ثابت الكتلي يرتبط بقدرة الجذب الالكتروني
لمجموعة بارا سبدال

$pK_a - pK_o = \rho\sigma$

$\sigma = 2\sigma_{Me} + \sigma_{CN}$

$\sigma = 2 \times (-0.07) + 0.66 = \boxed{0.52}$

$pK_{a_0} - pK_a = \rho\sigma$

$5.71 - 4.90 = 1.6\sigma \Rightarrow$

$\sigma = \frac{5.71 - 4.90}{1.6} = 0.81$

$\sigma = 0.506$

$X = NO_2$

$\sigma = 2\sigma_{Me} + \sigma_{NO_2} = 2(-0.07) + 0.78$

$pK_{a_0} - pK_a = \rho\sigma$

$5.71 - 4.91 = 1.6\sigma$

$\sigma = 0.5$

$X = Cl$

$\sigma = 2\sigma_{Me} + \sigma_{NO_2} = 2(-0.07) + 0.23$

$= -0.14 + 0.23$

$\sigma = 0.09$

$pK_a - pK_o = \rho\sigma$

$5.71 - 5.59 = (1.6)\sigma$

$0.21 = 1.6\sigma \Rightarrow \sigma = \frac{0.12}{1.6} = \boxed{0.075}$

السبدال	س صابيا	س كرسيا
CN	0.52	0.0506
NO_2	0.64	0.50
Cl	0.09	0.075

التعليل كلاهما ذو الكترون سالب يوضع ثابت
بيركم س اكرسيبي والبرسيبي عدا المجموعة
النزوه بوزلك لوجود زوج طليق كما في
زوج النزوه توزن ١ تشوه عالق و ١ الا
عا يؤدي اختلاف بين الهرا اكرسيبي
والبرسيبي حيث قيم س هي اكبر لكم
ص بارا هو أقل منتفات محوط البزوسيك
اصاريبا سبدال.

(4/5)

حمض كربوكسيلي
ليست له مجموعة
ساحبة

حمض كربوكسيلي
مجموعة ساحبة
تزيد الحمضية

فينول (أحد أنواع الكحول)
مجموعة ساحبة
مجموعة الكربوكسيلي
في الفينول دور مجموعة ساحبة

الأحماض

فينول

ترتيب القوة الحمضية

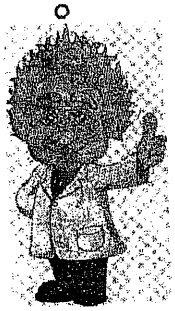
$$1 > 5 > 3 > 2 > 4$$

نتفضل الأستاذ بحل الأسئلة كاملة.

صورة تصوير كلية العلوم

الجمهورية العربية السورية وزارة التعليم العالي والبحث العلمي جامعة طرطوس كلية العلوم– قسم الكيمياء	الامتحان النظري كيمياء عضوية فيزيائية طلاب السنة الثالثة كيمياء -الفصل الدراسي الثاني 2021-2020 تمهل في إجابتك ولا تتسرع، نحن معك فثق بنفسك	الطالب: الرقم الجامعي: المدة: ساعتين العلامة: 70 درجة

ملاحظة: نتمنى الاهتمام بترتيب ورقة اجابتك بشكل جيد.



السؤال الأول: أجب عن الأسئلة التالية(22درجات).

س1: عدد أربعة فقط من سمات التأثير التحريضي. (4درجات)

س2:استنتج معادلة هامت، وبين شروط تطبيقها، وما هو المعنى الفيزيائي لكل من الثابتين (σ,ρ)، وناقش قيمة الجداء $(\sigma\times\rho)$ للمستبدل في زيادة أو نقصان سرعة التفاعل (12 درجة)

س3: رتب الصيغ التالية حسب ازدياد الثباتية مع التعليل الصحيح ؟ (6درجات)

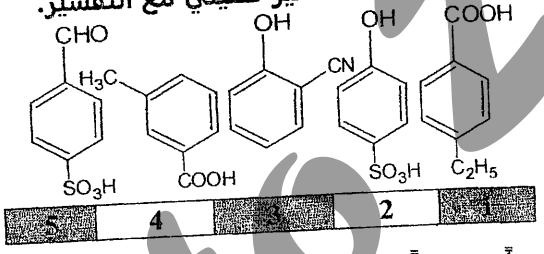
1- $ClCH_2CH_2^+,\quad ClCH_2^+,\quad ClCH_2CH_2CH_2^+$

2- $CH_3^+,\quad CH_2=CHCH_2^+,\quad (CH_3)_2CH^+$

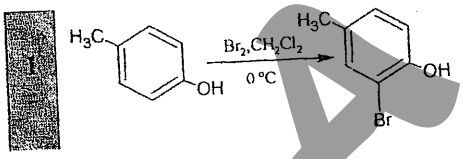
السؤال الثاني أجب عن الأسئلة التالية(16 درجة).

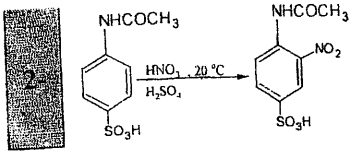
س1:علل لماذا تبدي مجموعة الألكيل تأثير تحريضي دافع للالكترونات؟ (5درجات)

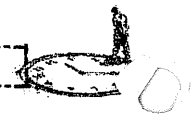
س2:وضح وبين أياً من المركبات التالية تمتلك تأثير طنيني مع التفسير. (5درجات)



س3: أعط تفسيراً علمياً واضحاً وصريحاً لوجود ناتج وحيد لتلك التفاعلات ، ومجاورة البروم لمجموعة الهيدروكسيل، وابتعاد مجموعة النيترو عن زمرة السلفو ؟ (6درجات)





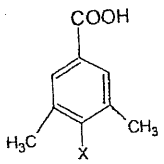


كن مطمئناً ولاتقلق فلديك المزيد من الوقت. Be Quiet and Don't Worry You Have More Time.

السؤال الثالث أجب عن السؤالين التاليين(32درجة)

س1:حل المسألةالتالية: (16درجة)

تساوي قيمة ρ لتشرد حمض البنزوئيك في وسط من الايتانول والماء (1:1)، $\rho=1.6$ ، بينما تساوي قيمة $pKa=5.71$، ويبين الجدول التالي قيم pKa لبعض مشتقات حمض البنزوئيك ثلاثية الاستبدال .



المستبدل	pKa	σ
CN	4.90	0.66
Cl	5.59	0.23
NO_2	4.91	0.78

يبين مدى تطابق قيم σ الحسابية والتجريبية علماً أن $\sigma_{CH_3}=-0.07$

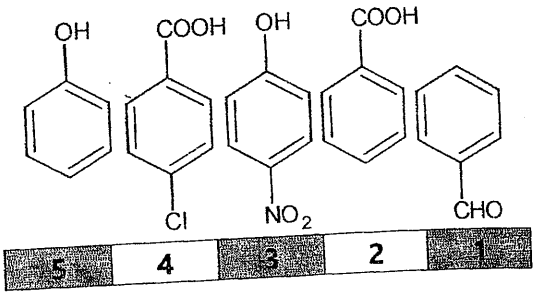
نظم نتائجك ضمن جدول خاص وعلل هذه النتائج.

يُتبع بالخلف

س2: رتب المركبات التالية حسب تزايد القوة الحمضية. **(16 درجة)**

A -حمض الخل ، حمص النمل ، حمض الأوكزاليك، 2,2 ثنائي متيل البروبانوئيك ، ثالثي بوتانول، الفينول ، 2,4ثنائي نتروفينول.

-B



-انتهت الاسئلة-

عزيزي الطالب تأكد من إجاباتك قبل تسليم ورقة امتحانك

كل التمنيات بالتوفيق والنجاح

د. أحمد محمد جمعة سليمان

2021 /00/00 طرطوس

A to Z

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة عباس لغرور خنشلة
كلية العلوم - قسم الكيمياء

سداسي تصحيح مقياس الكيمياء العضوية الفيزيائية
كلية العلوم - قسم الكيمياء
السداسي الثالث 2020-2021
دورة عادية ثانية

دورة ثانية 2021

السؤال الأول: أجب عن الأسئلة التالية (18 درجة) 22

س1: اعدد أربع خصائص لتأثير الحرارة على سرعة التفاعل. (4 درجات لكل خصيصة درجة واحدة)

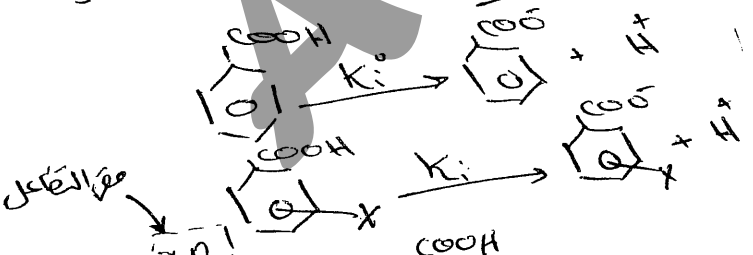
1- يتأثر بسبب اختلاف الراسبات بين ذرتين المتكافئين للارتباط س سيغما.
2- يتقلل من خلال رابط (س) سيغما، ولا يتقلل رابط π.
3- يتخفض حجم التأثير مع الابتعاد عن المجموعة المعينة لـ. (تأثير استقرائي)
4- له تأثير دائم، حيث يخلف تأثير ثنائي قطب دائم في الجزيء.
5- بشكل عام، يكون التأثير الاستقرائي ضعيفاً نسبياً إذا طغت عليه تأثيرات الكترونية أخرى مثل تأثير الرنين، والاقتران المعزز.
6- يؤثر على الخواص الكيميائية والفيزيائية للمركبات

س2: استنتاج معادلة هامت وشروط تطبيقها والمعنى الفيزيائي لـ (ho و s)

شروط تطبيق معادلة هامت: 1- تطبيق على المركبات العضوية
2- وجود تأثير طفيف بين المستبدلات وعن التفاعل

في معادلة تربط تركيب المادة المتفاعلة مع ثابت السرعة، وثابت التوازن في تفاعلات

مستقات البزة المستبدلة في الموقعين ميتا وبارا



حيث أن هناك تناسب بين سرعة حلمهة X ستوات ki مع ثوابت تردد الموقف الموافقة Ki

$$k_i \sim K_i^{\rho} \Rightarrow k_i = C.K_i^{\rho}$$

$$\log k_i = \log C + \rho \log k_i$$

نطبق لوغاريتم العلاقة الثانية $\rho \log k_i^\circ$

$$\log k_i = \log C + \rho \log k_i + \rho \log k_i - \rho \log k_i^\circ$$

$$\log k_i = \rho(\log k_i - \log k_i^\circ) + \log C + \rho \log k_i^\circ$$

k_i° ثابت تردد محض البروتيل غير المستبدل

k_i ثابت تردد محض البروتيل المستبدل

f_i : ثابت سرعة حلمأة لاسترات المستبدلة

f_i° : ثابت سرعة حلمأة لاسترات غير المستبدلة

نفرض أن الثابت $A = \log C$

$$\log k_i = \rho(\log k_i - \log k_i^\circ) + A + \rho \log k_i^\circ$$

σ

عندما $k_i = k_i^\circ$ فإن $f_i = f_i^\circ$

أي يمكن ثابت تردد محض البروتيل المستبدل مع استرات غير المستبدلة

تحقق العلاقة

$$\log k_i^\circ = A + \rho \log k_i^\circ$$

نعوض في العلاقة السابقة

$$\log k_i = \rho(\log k_i - \log k_i^\circ) + \log k_i^\circ$$

$$\log k_i - \log k_i^\circ = \rho(\log k_i - \log k_i^\circ)$$

$$\log \frac{k_i}{k_i^\circ} = \rho \log \frac{k_i}{k_i^\circ}$$

$$\boxed{\log \frac{k_i}{k_i^\circ} = \rho \cdot \sigma}$$

ثابت تردد محض مستبدل

$\log \frac{k_i}{k_i^\circ}$ نرمز للحد

غير مستبدل بـ σ

يطبق معادلة هامت عن تردد محض البروتيل تحقق العلاقة السابقة $(\rho = 1)$

$$\log \frac{k_i}{k_i^\circ} = \rho \log \frac{k_i}{k_i^\circ}$$

$$\sigma = \log \frac{k_i}{k_i^\circ}$$

$$\log k_i - \log k_i^\circ = \sigma$$

$$-pk_i + pk_i^\circ = \sigma \Rightarrow \boxed{\sigma = pk_i^\circ - pk_i}$$

ن العزيائي لـ σ

تعبر عن التأثير المستبدل على سرعة التفاعل

يختلف التأثير التوجيهي عن مستبدل لآخر كما أنه يختلف باختلاف المسافة بينه وبين مركز التفاعل

عن العزيائي لـ ρ:

تتغير قيمة ρ بتغير نوع التفاعل أو طبيعة الوسط أو درجة الحرارة.

تعبر قيمة ρ عن حساسية التفاعل للأفعال الإلكترونية المتبادلة بين مراكز التفاعل والمستبدل، وكلما ازدادت قيمة ρ كلما كان التفاعل أكثر حساسية للتأثيرات الإلكترونية

A to Z

مناقشة مثيل الحياء

١- الحياء σ_p موجب > 0 أي كاره للإلكترون بالنسبة لذرة الهيدروجين، وبالتالي $k > k_0$ أي وجود المستبدل يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل المدروس.

٢- الحياء σ_p سالب < 0 أي محب للإلكترون بالنسبة لذرة الهيدروجين، وبالتالي $k < k_0$ أي أن وجود المستبدل يؤدي إلى تناقص سرعة التفاعل المدروس.

بشكل عام أي تفاعل يجب أن تكون قيمة ثابت السرعة k من ثابت سرعة k_0 الحياد موجب $(k > k_0)$.

بين ترتيب الصيغ التالية حسب ازدياد التباين في التحلل.

$$Cl\overset{\oplus}{C}H_2 < Cl-CH_2\overset{\oplus}{C}H_2 < Cl-CH_2-CH_2-\overset{\oplus}{C}H_2$$

أقل ثباتاً — أكثر ثباتاً

بغض النظر عن الزوجة الحاصلة للإلكترونات كما ابتدأنا عند ذرة الأكسجين الموجبة.

$$\overset{\oplus}{C}H_3 < (CH_3)_2\overset{\oplus}{C}H < CH_2=CH-\overset{\oplus}{C}H_2$$

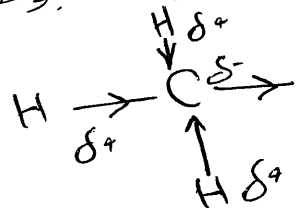
ميثيل — أقل ثباتاً — ثانوي — ألكيل — أكثر ثباتاً — أليل

كلما كانت الشحنة الموجبة مشتتة أو غير مركزة أكثر كلما كانت أكثر ثباتاً، فالأليل هي صيغة عبارة عن الطنين يزيد من الثبات، ثم يأتي بعدها ذرة الكربون الثانوية مجموعة ألكيل هي مجموعة دافعة للإلكترونات تعمل على إزاحة الكثافة الإلكترونية نحو الشحنة الموجبة وبالتالي تقلل من تركزها وتساهم بذلك تثبيت الكاتيون الكربوني، يأتي المثيل بالأخير حيث ذرة الهيدروجين تساهم بدفع الإلكترونات بشكل أقل من مجموعة المثيل، حيث حاملة لجزء كبير من الشحنة الموجبة.

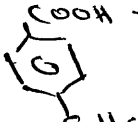
السؤال الثاني: أجب عن الأسئلة التالية (16 درجة)

علل لماذا يدرى مجموعة ألكيل تأثير تحريض دافع للإلكترونات

إن الرابطة C-H تعتبر عادياً غير قطبية، إلا أن هناك شحنة جزيئية موجبة على ذرة الهيدروجين وشحنة جزيئية سالبة على ذرة الكربون، فكل ذرة هيدروجين تحمل شحنة جزيئية موجبة حادة للإلكترونات، هذا التوزع الذي يحول مجموعة ألكيل (مجموعة دافعة للإلكترونات



9. وضح أياً من المركبات تعدل تأثير طنيني مع السبب

المركب رقم (1) ساحب ← COOH

دافع ← C_6H_5

رقم (2) دافع ← OH

ساحب ← SO_3
دافع

رقم (3) OH, CN

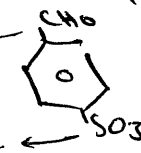
ساحب

الشرط الأول: الحلقة بين مجموعتين مختلفين (ساحب ودافع)
الشرط الثاني: الحلقة بين مجموعتين مختلفين بالنسبة لبعضهما البعض أورثو وبارا

فقط (4 و 5) يحققان القاعدة وذلك

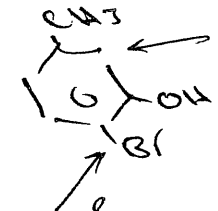
رقم (4) دافع ← H_3C

لا تحقق القاعدة لأنها فقدت الشرط الثاني

رقم (5) ساحب

ساحب ← CHO
ساحب ← SO_3H
اختزال الشرط الأول

Q. إعطاء تفسير علمي واضح وصريح للتفاعلات (نوع التفاعلات)

وذلك بسبب السبب لتفوق الزمر القوية الموجبة
في تأثيرها الموجه عموماً على الزمر المتماثلة أو الزمر الضعيفة
الاستبدال والموجه الرئيسي الثاني للمجموعة الثالثة جزئياً
عندما تكون هناك حلقة ثنائية الاستبدال متوافقة على القاعدة
القاعدة أيضاً

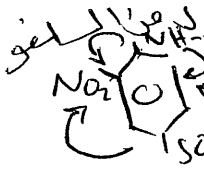
1)

مراحل X ← CH_3
OH
Br
صحيح وفق القاعدة

وفق القاعدة الـ OH هي الموجه CH_3 مجموعة CH_3 موقع وموقع يار اعتقول توجه للأورثو والموقع لأورثو بين OH , CH_3 هناك مراحل مراحل لا تكون في الموقع الأخير.

لا يمكن

$-NH_2$, $-OH$ > $-\ddot{O}CH_3$, $-NH\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$ > $-C_6H_5$, $-CH_3$ > $-X$

أن النسبة للتفاعل الثاني نلاحظ أن مجموعة ليست أيضاً
مكونة في المسيطرة بالتوجيه موقع النترو (1 NO_2 موقع
أورثو أو بارا وبارا مفعول يتوجه أن أورثو مصرف بالنسبة
للاستبدال للاستبدال وميتا بالنسبة للسلفو
ويمكنه القول بأن تأثير أحدهما يقوى التأثير الموجه لبعض
كون مجموعة السلفو توجه للميتا، أي المجموعة تدعما يطابقا البعض في التوجيه



A to Z

السؤال الثالث

1. حل المسألة:

أ) يمكن حساب ثابت التفكك بطريقتين (نظريا)

$\sigma = 2\sigma_{CH_3} + \sigma_{P(X)}$

ثابت الاستقطاب لهامت عام للمستقطبات معتمدة لإستبدال

$pK_{a_0} - pK_a = \rho.\sigma$

عمليا

$X = CN$

$\sigma = 2\sigma_{Me} + \sigma_{CN}$

$\sigma = 2 \times (-0,07) + 0,66 = \boxed{0,52}$

تجريبيا

$pK_{a_0} - pK_a = \rho.\sigma$

$5,71 - 4,90 = 1,6\,\sigma \Rightarrow \sigma = \frac{5,71-4,90}{1,6} = \frac{0,81}{1,6}$

$\boxed{\sigma = 0,506}$

وهو أقرب ناتج للمعيار المستبدلات.

$X = NO_2$

عمليا

$\sigma = 2\sigma_{Me} + \sigma_{NO_2} = 2(-0,07) + 0,78$

$\sigma = -0,14 + 0,78 = \boxed{0,64}$

تجريبيا

$pK_{a_0} - pK_a = \rho.\sigma$

$5,71 - 4,91 = 1,6\,\sigma$

$\boxed{\sigma = 0,5}$

$X = Cl$

عمليا

$\sigma = 2\sigma_{Me} + \sigma_{NO_2} = 2(-0,07) + 0,23$

$-0,14 + 0,23$

$\boxed{\sigma = 0,09}$

تجريبيا

$pK_{a_0} - pK_a = \rho.\sigma$

$5,71 - 5,59 = (1,6)\,\sigma$

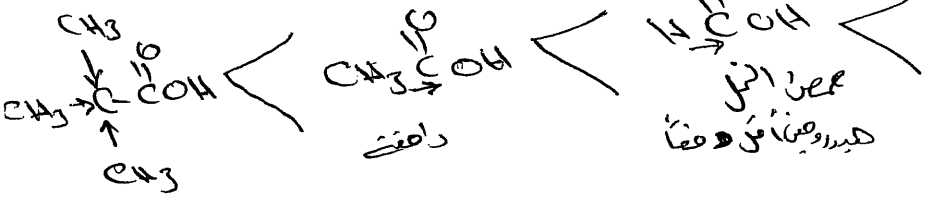
$0,12 = 1,6\,\sigma \Rightarrow \sigma = \frac{0,12}{1,6} = \boxed{0,075}$

التعليل: نلاحظ من الجدول السابق تقارب بين قيم σ العملية والتجريبية عدا مجموعة النترو، وذلك لوجود زوج إلكتروني حر يعمل على زيادة التوتر وتؤدي إلى تفكك قوي أكثر مما تؤديه الاختلافات بين القيم العملية والتجريبية، حيث قيم σ في الجدول تم حسابها من أجل مستقطبات ممثلة للبنزويك الحامض لإستبدال.

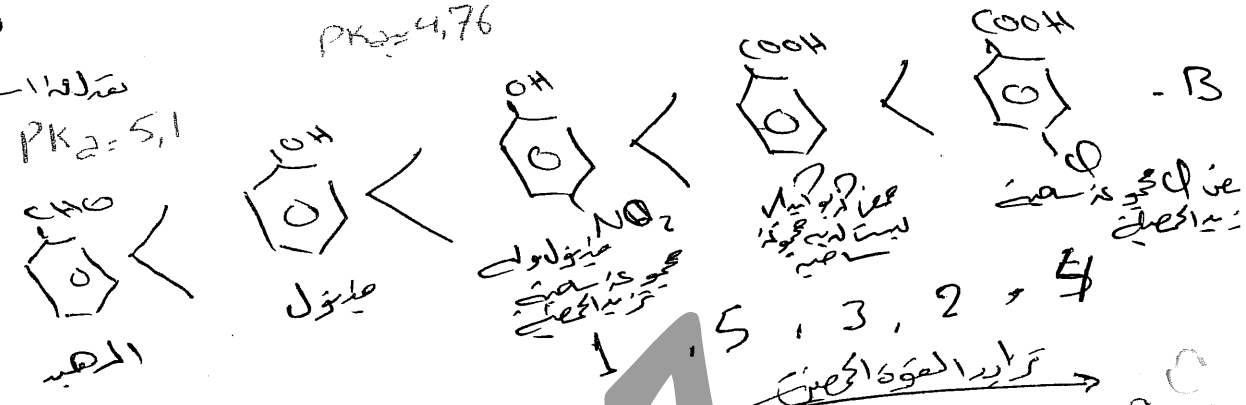
الجدول	σ عملية	σ تجريبية
CN	0,52	0,0506
NO_2	0,64	0,50
Cl	0,09	0,075

٩: رتب المركبات التالية حسب تزايد القوة الحمضية.

A: -



B: -



ملاحظات

أي حمض أولوي الترتيب يحمر الرصيد كاملا

تمارين السلم

A to Z