

IChO 1977

المسائل النظرية والحلول · براتيسلافا، تشيكوسلوفاكيا · 8 مسائل نظرية مع حلول كاملة

eulersolve.org/icho/1977/

المسألة 1: أملاح $M_2S_2O_x$ للأحماض الأكسجينية للكبريت

قارن بين ثلاثة أملاح تركيبها $M_2S_2O_x$ ، حيث تأخذ x ثلاث قيم صحيحة صغيرة مختلفة، و M فلز قلوي. تنطبق على كل واحد من الأملاح الثلاثة بعض العبارات الآتية:

- يتميز الأنيون بوجود الرابطة $O-O$.
- يتميز الأنيون بوجود الرابطة $S-S$.
- يتميز الأنيون بوجود الرابطة $S-O-S$.
- يتكوّن بالتحلل الحراري للكبريتات الهيدروجينية.
- يتكوّن بالأكسدة الأنودية للكبريتات الهيدروجينية.
- يتكوّن بتفاعل محلول مائي للكبريتيت مع الكبريت.
- يُذيب محلوله المائي بروميد الفضة.
- تؤدي معادلة محلوله المائي بالهيدروكسيد MOH إلى تكوّن الكبريتات M_2SO_4 .
- يستطيع في المحلول المائي أكسدة ملح $Mn(II)$ إلى البرمنغنات.

المطلوب:

1.1 ضع القيم الصحيحة لـ x في الصيغ المعطاة في الجدول، وبيّن في المربع المقابل، باستخدام الحروف المناسبة، العبارات التي تنطبق على كل ملح من الأملاح المعطاة:

					$M_2S_2O_{\square}$
					$M_2S_2O_{\square}$
					$M_2S_2O_{\square}$

1.2 اكتب الصيغ البنائية لأنيونات الأملاح الثلاثة المذكورة أعلاه، وحدّد فيها روابط σ وروابط π .

1.3 اكتب المعادلات الكيميائية التي تعبّر عن العمليات الواردة في العبارات ذات الحروف d, e, f, g, h, i .

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 1.1

الملاح	x	العبارات المنطبقة
الثيوكبريتات، $M_2S_2O_3$	3	b, f, g
ثنائي الكبريتات (البيروكبريتات)، $M_2S_2O_7$	7	c, d, h
بيروكسوثنائي الكبريتات، $M_2S_2O_8$	8	a, e, i

يمكن إدراج هذه الأملاح في الصفوف الثلاثة من ورقة الإجابة بالترتيب الموضّح؛ وتتركّ خانات العبارات غير المستخدمة فارغة.

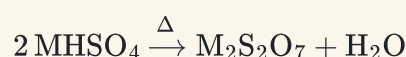
• 1.2

تحدّد سلاسل SMILES الآتية بُنى لويس التقليدية للأيونات. وقد حُذفت الأيونات المقابلة للفلز القلوي غير المحدّد.

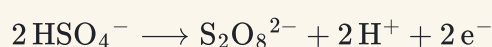
روابط π الصورية	روابط σ	SMILES	الأيون
2	4	<chem>S(=O)(=O)[S-][-O]</chem>	الثيوكبريتات، $S_2O_3^{2-}$
4	8	<chem>S(=O)(=O)OS(=O)(=O)[O-][-O]</chem>	ثنائي الكبريتات، $S_2O_7^{2-}$
4	9	<chem>S(=O)(=O)OOS(=O)(=O)[O-][-O]</chem>	بيروكسوثنائي الكبريتات، $S_2O_8^{2-}$

• 1.3

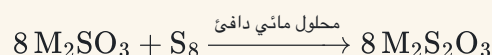
(d) التكاثف الحراري:



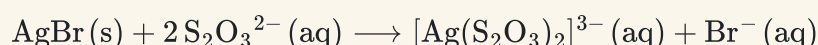
(e) الأكسدة الأنودية:



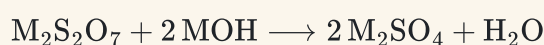
(f) التفاعل مع الكبريت:



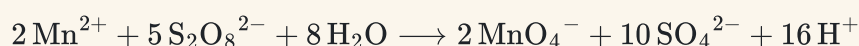
(g) الذوبان بتكوين معقد:



(h) التعادل:



(i) أكسدة المنغنيز(II):



الحل

1.1 تحديد الأملاح

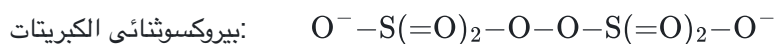
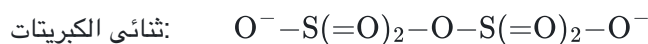
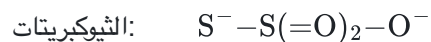
الثيوكبريتات، $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_3$. تؤدي إضافة الكبريت إلى محلول مائي للكبريتيت إلى إدخال ذرة كبريت طرفية مرتبطة مباشرة بذرة الكبريت المركزية. ولذلك يحتوي أنيون الثيوكبريتات الناتج على رابطة $\text{S}-\text{S}$ ، وتنطبق عليه العبارتان **b** و **f**. كما يُكوّن معقدًا ذائبًا للفضة(II)، مما يتيح لحلوله إذابة بروميد الفضة: **g**.

ثنائي الكبريتات، $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_7$. يؤدي تسخين وحدتين صيغيتين من الكبريتات الهيدروجينية لفلز قلوي إلى نزع جزيء ماء واحد. ويحتوي الأنيون الناتج على مركزي كبريت متصلين عبر ذرة أكسجين جسرية، مما يعطي رابطة $\text{S}-\text{O}-\text{S}$. ومن ثم تنطبق العبارتان **c** و **d**. في الماء، يتحلل ثنائي الكبريتات مائيًا إلى الكبريتات الهيدروجينية؛ ثم ينتج عن التعادل تكوّن الكبريتات، وهو ما يفسّر **h**.

بيروكسوثنائي الكبريتات، $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_8$. يحتوي هذا الأنيون على مجموعتين مشتقتين من الكبريتات، تصل بينهما رابطة بيروكسيدية $\text{O}-\text{O}$. ويُنتج بالأكسدة الأنودية للكبريتات الهيدروجينية، ولذلك تنطبق العبارتان **a** و **e**. وتتيح قدرته المؤكسدة القوية تحويل المنغنيز(II) إلى البرمنغنات، وهو ما يحقق **i**.

1.2 البنى وتحديد الروابط

فيما يأتي مجموعة مناسبة من صيغ لويس البنائية التقليدية:



في هذه الصيغ، يشير كل تعبير $S(=O)_2$ إلى ذرتي أكسجين طرفيتين منفصلتين، تُرسم كل منهما مرتبطة بالكبريت برابطة مزدوجة. كل رابطة أحادية هي رابطة σ ؛ وكل رابطة مزدوجة تحتوي على رابطة σ واحدة ورابطة π واحدة.

• **الثيوكبريتات:** تعطي ثلاث وصلات $S-O$ ووصلة واحدة $S-S$ **أربع روابط σ** . وتوفّر رابطتا $S=O$ المزدوجتان المرسومتان رابطتي π .

• **ثنائي الكبريتات:** لكل ذرة كبريت أربع ذرات أكسجين مجاورة، مما يعطي **ثمانتي روابط σ** في المجموع. ويشارك الأكسجين الجسري في رابطتي $S-O$ أحاديتين. وتوفّر أربع روابط $S=O$ مزدوجة طرفية **أربع روابط π** .

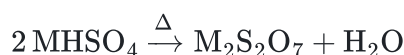
• **بيروكسوثنائي الكبريتات:** تعطي ثمانتي وصلات $S-O$ والوصلة البيروكسيدية $O-O$ **تسع روابط σ** . وتوفّر أربع روابط $S=O$ مزدوجة طرفية **أربع روابط π** .

تترتب الذرات الأربع المجاورة لكل ذرة كبريت مركزية ترتيباً رباعي السطوح تقريباً؛ ولا تعني الصيغ المكتوبة أن البنى مستوية. والروابط المزدوجة والشحنات الطرفية هي تعيينات صورية وفق تمثيل لويس. إذ يجعل الرنين الترابط والشحنة غير متمركزين، وموزعين على مواضع الأكسجين الطرفية، ولذلك لا تعني الرسوم أن روابط π متمركزة بصورة دائمة.

1.3 تفسير التفاعلات وموازنتها

(d) التحلل الحراري للكبريتات الهيدروجينية

تتكاثر وحدتان من الكبريتات الهيدروجينية مع فقد جزيء ماء واحد. وتصل ذرة الأكسجين المتبقية بين مركزي الكبريت، فينتج ثنائي الكبريتات:



(e) الأكسدة الأنودية للكبريتات الهيدروجينية

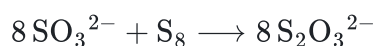
تُحرر الأكسدة إلكترونات عند الأنود:



تحافظ المعادلة على كل من الذرات والشحنة: فالشحنة الصافية في كل طرف هي -2 . ويظل الكبريت في حالة الأكسدة $+6$ ؛ ويغيّر تكون الرابطة البيروكسيدية حالة أكسدة ذرتي أكسجين من -2 إلى -1 .

(f) تفاعل الكبريتيت مع الكبريت

يضمّ الكبريتيت ذرة كبريت إضافية واحدة لكل أنيون. وتؤدي كتابة الكبريت العنصري على هيئة ثمانتي الكبريت الحلقي إلى المعادلة الأيونية الموزونة بمعاملات صحيحة الآتية:

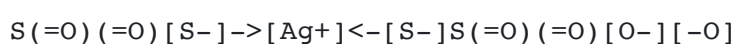


سلسلة SMILES لثمانتي الكبريت الحلقي هي S1SSSSSSS1؛ وتتخذ حلقتها عادةً هيئة تاجية مطوية، لا تحددها سلسلة SMILES هذه.

(g) إذابة بروميد الفضة

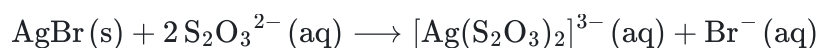
يرتبط فائض الثيوكبريتات بالفضة (I)، مكوناً **ثنائي (ثيوكبريتو)أرجنتات (II)**، $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$.

وسلسلة SMILES التي تمثل روابطه التناسقية هي:



تمثل الأسهم منح الأزواج الإلكترونية من ذرات الكبريت الطرفية إلى الفضة (I). ويظهر التمثيل التقليدي ذي عدد التناسق اثنين ترتيباً خطياً تقريباً للكبريت-الفضة-الكبريت؛ وتسجل سلسلة SMILES كيفية اتصال الذرات، لا هذه الزاوية.

يخضع تكون المعقد تركيز أيونات الفضة الحرة، فيزيح اتزان الذوبان نحو الفضة الذائبة:



الشحنة الصافية هي 4- في كلا الطرفين.

(h) معادلة محلول ثنائي الكبريتات المائي

يتحلل ثنائي الكبريتات مائياً أولاً:



ثم تُعادَل الكبريتات الهيدروجينية:



بجمع المعادلة الأولى مع ضعف المعادلة الثانية نحصل على:



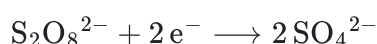
تؤدي إعادة إدراج أيونات الفلز القلوي المقابلة إلى المعادلة الجزيئية الواردة في قسم الإجابات.

(i) أكسدة المنغنيز(II) إلى البرمنغنات

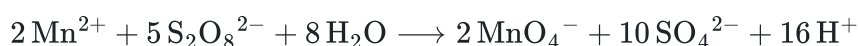
يتغيّر المنغنيز من حالة الأكسدة 2+ إلى 7+، فاقداً خمسة إلكترونات لكل ذرة منغنيز:



يستقبل كل أيون بيروكسوثنائي الكبريتات إلكترونين:



بضرب نصف تفاعل المنغنيز في اثنين ونصف تفاعل بيروكسوثنائي الكبريتات في خمسة، تُختزل عشرة إلكترونات من طرفي المعادلة:



إذن النسبة المولية المطلوبة هي خمسة أيونات بيروكسوثنائي الكبريتات إلى أيوني منغنيز(II). وتُجرى هذه الأكسدة عادةً في محلول حمضي مع التسخين وبوجود حفّاز من الفضة(I).

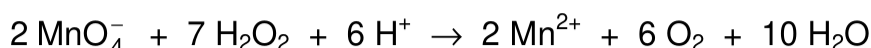
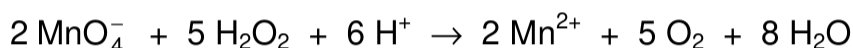
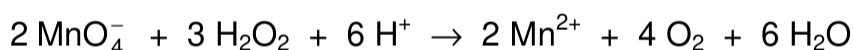
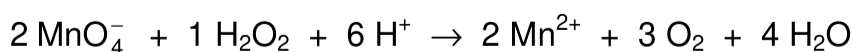
استكمالاً للعرض، تُعرّف أدناه الأنواع الكيميائية المتبقية المستخدمة في هذه المعادلات. وتمثّل سلسلة SMILES لبروميد الفضة الأيونات المكوّنة له، لا شبكته البلورية.

النوع الكيميائي	الصيغة	SMILES
أيون الكبريتات الهيدروجينية	HSO_4^-	<chem>OS(=O)(=O)[O-]</chem>
أيون الكبريتات	SO_3^{2-}	<chem>S(=O)[O-][O-]</chem>
أيون الكبريتات	SO_4^{2-}	<chem>S(=O)(=O)[O-][O-]</chem>
الماء	H_2O	<chem>O</chem>
أيون الهيدروكسيد	OH^-	<chem>[OH-]</chem>
أيون الهيدروجين، الذي يمثّل الحموضة في المحلول المائي	H^+	<chem>[H+]</chem>
بروميد الفضة	AgBr	<chem>[Br-].[Ag+]</chem>
أيون الفضة(I)	Ag^+	<chem>[Ag+]</chem>
أيون البروميد	Br^-	<chem>[Br-]</chem>
أيون المنغنيز(II)	Mn^{2+}	<chem>[Mn+2]</chem>
أيون البرمنغنات	MnO_4^-	<chem>O=(O=)(O=)[Mn][O-]</chem>

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 2: البرمنغنات وفوق أكسيد الهيدروجين

ينتج عن تفاعل أيونات البرمنغنات مع فوق أكسيد الهيدروجين في محلول حمضي ملح المنغنيز الثنائي، وينطلق الأكسجين في الوقت نفسه:



المطلوب:

1. تعبّر عن النسب الممكنة للمواد المتفاعلة في المعادلات أعلاه:

- ☐ (a) جميع المعادلات
- ☐ (b) بعض المعادلات فقط
- ☐ (c) معادلة واحدة فقط
- ☐ (d) لا واحدة منها

حدّد العبارة الصحيحة بوضع علامة × في المربع المقابل، وعلّل اختيارك.

2. أيّ المواد المتفاعلة عامل مؤكسد وأيّها عامل مختزل؟

3. ما كتلة برمنغنات البوتاسيوم اللازمة لتحرير 112 cm³ من الأكسجين عند الظروف القياسية لدرجة الحرارة والضغط (STP) من كمية فائضة من فوق أكسيد الهيدروجين في محلول حمضي؟

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

1. (c) معادلة واحدة فقط: المعادلة الثالثة. ضع علامة × في المربع بجانب (c). النسبة المولية للمواد المتفاعلة هي

$$n(\text{MnO}_4^-) : n(\text{H}_2\text{O}_2) = 2 : 5.$$

2. العامل المؤكسد: أيون البرمنغنات، MnO_4^- ، $[\text{Mn}] [-\text{O}]$ ، $\text{O}=\text{O}=\text{O}$.

العامل المختزل: فوق أكسيد الهيدروجين، H_2O_2 ، OO .

3. 0.316 g من برمنغنات البوتاسيوم، KMnO_4 ، $[\text{Mn}] [-\text{O}] \cdot [\text{K}]$ ، $\text{O}=\text{O}=\text{O}$.

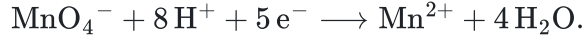
الحل

الأنواع الكيميائية الأخرى المستخدمة أدناه هي أيون الهيدروجين، H^+ ، $[\text{H}]$ ؛ وأيون المنغنيز الثنائي، Mn^{2+} ، $[\text{Mn}+2]$ ؛ وثنائي الأكسجين، O_2 ، $\text{O}=\text{O}$ ؛ والماء، H_2O ، O . تحتوي برمنغنات البوتاسيوم على أيونات البوتاسيوم، K^+ ، $[\text{K}]$ ، وأيونات البرمنغنات. لأيون البرمنغنات بنية رباعية السطوح؛ وتعطي صيغة SMILES الخاصة به تمثيلاً صورياً للروابط، لا للشكل الهندسي أو لعدم تمركز الإلكترونات الناتج عن الرنين.

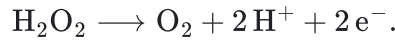
1. اختيار معادلة التفاعل

جميع المعادلات الأربع المقترحة موزونة من حيث الذرات والشحنة الكلية. ولتحديد المعادلة التي تصف تفاعل الأكسدة والاختزال المذكور، يجب أن ننظر في عمليتي الأكسدة والاختزال.

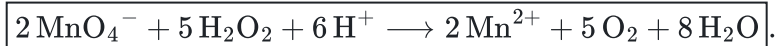
تتغير حالة أكسدة المنغنيز من +7 في البرمنغنات إلى +2، باكتساب خمسة إلكترونات لكل ذرة منغنيز. ونصف تفاعل اختزاله في المحلول الحمضي هو



يتأكسد فوق أكسيد الهيدروجين إلى ثنائي الأكسجين. وتتغير حالة أكسدة كل ذرة أكسجين من -1 إلى 0، ولذلك يمنح كل جزيء من فوق أكسيد الهيدروجين إلكترونين:



يؤدي ضرب نصف تفاعل الاختزال في اثنين ونصف تفاعل الأكسدة في خمسة إلى انتقال عشرة إلكترونات في كل اتجاه. وجميع نصفي التفاعل واختزال الإلكترونات وأيونات الهيدروجين الزائدة نحصل على



إذن تعبر المعادلة الثالثة عن النسب الستوكيومترية لتفاعل الأكسدة والاختزال هذا، والاختيار الصحيح هو (c).

2. تحديد العامل المؤكسد والعامل المختزل

- البرمنغنات هي العامل المؤكسد: فهي تكتسب الإلكترونات وتختزل، وتتغير حالة أكسدة المنغنيز من +7 إلى +2.
- فوق أكسيد الهيدروجين هو العامل المختزل: فهو يمنح الإلكترونات ويتأكسد، وتتغير حالة أكسدة الأكسجين من -1 إلى 0.

توفر أيونات الهيدروجين الوسط الحمضي؛ ولا تتغير حالة أكسدتها.

3. حساب كمية برمنغنات البوتاسيوم المطلوبة

باستخدام الحجم المولي المعتاد للغاز عند الظروف القياسية لدرجة الحرارة والضغط (STP)،

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

تكون كمية مادة الأكسجين

$$n(\text{O}_2) = \frac{112 \times 10^{-3} \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

تنتج المعادلة الموزونة خمسة مولات من الأكسجين مقابل كل مولين من البرمنغنات. ويعطي كل مول من برمنغنات البوتاسيوم مولاً واحداً من أيونات البرمنغنات، ومن ثم

$$n(\text{KMnO}_4) = \frac{2}{5}n(\text{O}_2) = 2.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

باستخدام الكتل الذرية القياسية المقربة،

$$M(\text{KMnO}_4) = 39.1 + 54.9 + 4(16.0) = 158.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

وعليه،

$$m(\text{KMnO}_4) = (2.00 \times 10^{-3} \text{ mol})(158.0 \text{ g mol}^{-1}) = \boxed{0.316 \text{ g}}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 3: أحماض السيكلوبوتان ثنائية الكربوكسيل المتماكية

تمثل الحروف A, B, C, D، و E أحماض السيكلوبوتان ثنائية الكربوكسيل المتماكية، أحدها شكل راسيمي.

تبيّن ما يأتي:

- (a) المركب **C** وحده يُكوّن أنهيدريدًا حلقياً بسهولة،
 (b) يُنتج **B** أنهيدريدًا حلقياً عند درجات حرارة أعلى فقط،
 (c) من بين جميع الأحماض قيد الدراسة، يطلق **A** وحده ثاني أكسيد الكربون عند تسخينه،
 (d) لا يتغير **D** و **E** عند درجات الحرارة الأعلى،
 (e) يتحول مولان من إستر ثنائي الإيثيل لحمض المالونيك، عند تفاعلها مع إيثوكسيد الصوديوم (EtONa)، إلى ملح الصوديوم الذي يُنتج بتفاعله مع يوديد الميثيلين (CH₂I₂) إسترًا رباعيًا C₁₅H₂₄O₈. ويعطي هذا الإستر الجديد إسترًا رباعيًا C₁₆H₂₄O₈ عند تفاعله مع مولين من إيثوكسيد الصوديوم ومول واحد من يوديد الميثيلين. ويتحول الإستر الرباعي الأخير، بالتحلل المائي القلوي ثم التحميص، إلى حمض رباعي الكربوكسيل يعطي عند تسخينه مزيجًا من **B** و **E**.

المطلوب:

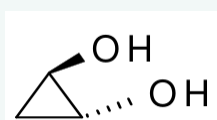
3.1 أعط الصيغ الموافقة للحروف **A, B, C, D** و **E**. مثل المجموعة الواقعة فوق مستوى الحلقة بالرمز



، والمجموعة الواقعة تحت المستوى بالرمز



على سبيل المثال:



3.2 عبّر عن العمليات (a) و (b) و (c) بمعادلات كيميائية.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 3.1 تعيين المركبات هو:

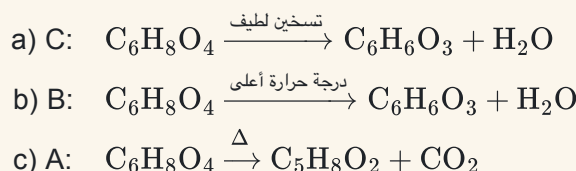
الحرف	هوية المركب	SMILES
A	حمض السيكلوبوتان-1,1-ثنائي الكربوكسيل	<chem>O=C(O)C1(C(=O)O)CCC1</chem>
B	حمض سيس-السيكلوبوتان-1,3-ثنائي الكربوكسيل	<chem>O=C(O)[C@H]1C[C@@H](C(=O)O)C1</chem>
C	حمض سيس-السيكلوبوتان-1,2-ثنائي الكربوكسيل، الشكل ميزو	<chem>O=C(O)[C@H]1[C@@H](C(=O)O)CC1</chem>
D	حمض ترانس-السيكلوبوتان-1,2-ثنائي الكربوكسيل، مزيج راسيمي بنسبة 1:1 من المتماكين المرآتيتين (1R, 2R) و (1S, 2S)	<chem>O=C(O)[C@H]1[C@H](C(=O)O)CC1</chem> <chem>O=C(O)[C@@H]1[C@@H](C(=O)O)CC1</chem>
E	حمض ترانس-السيكلوبوتان-1,3-ثنائي الكربوكسيل	<chem>O=C(O)[C@H]1C[C@H](C(=O)O)C1</chem>

لإعداد الرسوم المطلوبة، رُقِّم حلقة سيكلوبوتان مربعة مثالية في اتجاه عقارب الساعة:

الحرف	موضعاً مجموعتي الكربوكسيل	التمثيل بالأوتاد الممتلئة والمخططة
A	كلتاهما عند ذرة الكربون 1	وتد ممتلئ وتود مخطط

الحرف	موضعا مجموعتي الكربوكسيل	التمثيل بالأوتاد الممتلئة والمخططة
B	ذرتا الكربون 1 و3	وتدان ممتلئان
C	ذرتا الكربون 1 و2	وتدان ممتلئان
D	ذرتا الكربون 1 و2	وتد ممتلئ ووتد مخطط؛ أظهر صورته المرآتية إلى جانبه بنسبة متساوية
E	ذرتا الكربون 1 و3	وتد ممتلئ ووتد مخطط

• 3.2 التفاعلات الموزونة هي:



النواتج العضوية، على الترتيب، هي:

العملية	الناتج	SMILES
(a)	الأنهيدريد الحلقي لحمض سيس-السيكلوبوتان-1,2-ثنائي الكربوكسيل	<chem>O=C1OC(=O)[C@H]2CC[C@@H]12</chem>
(b)	الأنهيدريد الحلقي لحمض سيس-السيكلوبوتان-1,3-ثنائي الكربوكسيل	<chem>O=C1OC(=O)[C@H]2C[C@@H]1C2</chem>
(c)	حمض السيكلوبوتان كربوكسيليك	<chem>O=C(O)C1CCC1</chem>

النواتج ذات الجزيئات الصغيرة هي الماء، O، وثنائي أكسيد الكربون، O=C=O.

الحل

3.1 — تحديد هوية الأحماض الخمسة

توجد ثلاثة ترتيبات ممكنة لمجموعتي كربوكسيل على حلقة سيكلوبوتان: 1,1 و 1,2 و 1,3. ولكلٍّ من الترتيبين 1,2 و 1,3 شكل سيس وشكل ترانس. وباحتساب زوج التماكبات المرآتية شكلاً راسمياً واحداً، نحصل على المواد الخمس الواردة في السؤال.

تحديد هوية A.

يحتوي التماكب 1,1 على مجموعتي كربوكسيل مرتبطتين بذرة الكربون نفسها، وهو الترتيب المميز لحمض المألونيك المستبدل. ويمكنه أن يفقد إحدى مجموعتي الكربوكسيل في صورة ثاني أكسيد الكربون عند التسخين، مع إحلال الهيدروجين محل تلك المجموعة. ومن ثم،

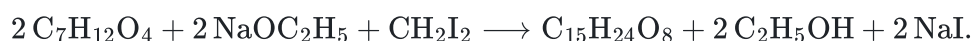
هو حمض السيكلوبوتان-1,1-ثنائي الكربوكسيل A.

يحدد التحضير الوارد في الملاحظة (e) أيّ التماكبات الموضعية يمثل كلٌّ من B و E.

الكواشف الابتدائية هي مالونات ثنائي الإيثيل، $CCOC(=O)CC(=O)OCC$ ؛ وإيثوكسيد الصوديوم، $[+Na].[O-]CC$ ؛ وثنائي يودو الميثان (يوديد الميثيلين)، $C(I)I$. أما الإيثانول، CCO ، ويوديد الصوديوم، $[+Na].[I-]$ ، فهما الناتجان المصاحبان لخطوات الألكلة. ينتزع الإيثوكسيد بروتوناً حمضياً من مجموعة الميثيلين في كلٍّ من جزيئين من مالونات ثنائي الإيثيل. ثم تحل ذرتا الكربون فيهما محل ذرتي اليود في جزيء واحد من ثنائي يودو الميثان، فينشأ الترابط



يرمز Et هنا إلى مجموعة إيثيل. والناتج هو البروبان-1,1,3,3-رباعي الكربوكسيلات رباعي الإيثيل، $CCOC(=O)C(CC(C(=O)OCC)C(=O)OCC)C(=O)OCC$. والتفاعل الصافي الموزون هو

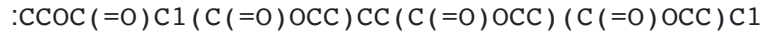


تتفق صيغته الجزيئية مع الصيغة المذكورة $C_{15}H_{24}O_8$.

لا تزال كل ذرة كربون طرفية من وحدتي المالونات تحمل ذرة هيدروجين واحدة. ويسمح نزع ذرتي الهيدروجين هاتين باستخدام مكافئين من الإيثوكسيد لجزيء ثانٍ من ثنائي يودو الميثان بربط ذرتي الكربون نفسيهما عبر مجموعة ميثيلين أخرى. وبذلك تُغلق حلقة رباعية الأعضاء:

- ذرتا الكربون 1 و3 في الحلقة هما ذرتا الكربون الأصليتان في المالونات، وتحمل كل منهما مجموعتي إستر.
- ذرتا الكربون 2 و4 في الحلقة هما مجموعتا الميثيلين اللتان أُدخلتا من ثنائي يودو الميثان.

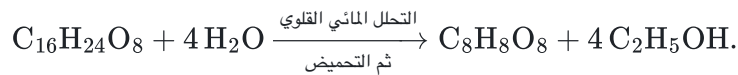
إذن، الناتج هو السيكلوبوتان-1,1,3,3-رباعي الكربوكسيلات رباعي الإيثيل،



يؤدي التحلل المائي والتحميض إلى إحلال مجموعات هيدروكسيل محل مجموعات الإيثوكسي الأربع، فينتج حمض

السيكلوبوتان-1,1,3,3-رباعي الكربوكسيل، $O=C(O)C1(C(=O)O)CC(C(=O)O)(C(=O)O)C1$.

التحول الكلي من الإستر إلى الحمض هو



يزيل التسخين مجموعة كربوكسيل واحدة من كل زوج من المجموعات المرتبطة بذرة الكربون نفسها:



تكون مجموعتا الكربوكسيل المتبقيتان بالضرورة في الموضعين 1 و3. وقد يكون اتجاههما النسبي سيس أو ترانس؛ ولذلك يثبت مزيج النواتج المذكور أن B و E هما حمضا السيكلوبوتان-1,3-ثنائيا الكربوكسيل. ولم تُحدد نسبة المزيج.

التمييز بين B و E.

في المتماكب سيس-1,3، تقع مجموعتا الكربوكسيل على الوجه نفسه من الحلقة، ويمكنهما تكوين جسر أكسجيني بنزع الماء. ويتطلب تكوين الأنهيدريد الجسري المقيّد درجة حرارة أعلى. أما المتماكب ترانس-1,3، فتقع مجموعته على وجهين متقابلين، ويظل دون تغيير في الظروف المذكورة. ومن ثم،

هو ترانس-1,3 E هو سيس-1,3؛ B

التمييز بين C و D.

المادتان المتبقيتان هما المتماكبان سيس-1,2 وترانس-1,2. ويمكن لمجموعتي الكربوكسيل المتجاورتين الواقعتين على الوجه نفسه أن تُكوّنا بسهولة حلقة أنهيدريد خماسية الأعضاء، لذا

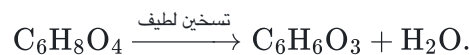
هو ترانس-1,2 D هو سيس-1,2؛ C

للمتماكب سيس-1,2 تكوينان فراغيان متعاكسان عند ذرتي الكربون المولّدتين للتصاوغ الفراغي، وهو من نوع ميزو. أما المتماكب ترانس-1,2، فله التكوينان الفراغيان المتقابلان مرآتيًا $(1R, 2R)$ و $(1S, 2S)$ ، مما يجعل D الشكل الراسيمي.

تحدد الرسوم المربعة في قسم الإجابات التكوينات الفراغية النسبية. أما حلقات السيكلوبوتان الفعلية فهي متغضنة؛ وتشير الأوتاد الممتلئة والمخططة إلى وجهي الحلقة، ولا تعني أن التشكل مستوٍ تمامًا.

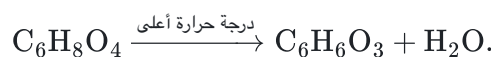
3.2 — معادلات التفاعلات الحرارية وتفسيرها

(a) تكون الأنهيدريد بسهولة من C



المتفاعل هو حمض سيس-السيكلوبوتان-1,2-ثنائي الكربوكسيل؛ والناتج هو أنهيدريده الحلقي، الذي أُعطي تركيبه أعلاه. وتقع مجموعتا الكربوكسيل المتجاورتان على الوجه نفسه. ويربط نزع الماء ذرتي كربون الكربونيل فيهما عبر ذرة أكسجين، فتتكون حلقة أنهيدريد خماسية الأعضاء مندمجة مع حلقة السيكلوبوتان.

(b) تكون الأنهيدريد من B عند درجة حرارة أعلى



المتفاعل هو حمض سيس-السيكلوبوتان-1,3-ثنائي الكربوكسيل؛ والناتج هو أنهيدريده الحلقي. ويربط الجسر هنا بين ذرتي كربون متقابلتين في الحلقة. ويكون المسار الحلقي المحتوي على الأنهيدريد سداسي الأعضاء، لكنه مقيد ضمن هيكل جسري ثنائي الحلقة. وتفسر هذه البنية الهندسية الأقل ملاءمة الحاجة إلى درجة حرارة أعلى.

على الرغم من أن للأنهيدريد الصيغة الجزيئية نفسها، فإن كيفية اتصال الذرات فيهما تختلف، كما تُبين صيغتهما بترميز SMILES.

(c) نزع الكربوكسيل من A



يخضع حمض السيكلوبوتان-1,1-ثنائي الكربوكسيل لنزع الكربوكسيل من النوع المميز لحمض المالونيك، فيعطي حمض السيكلوبوتان كربوكسيليك. وتحل ذرة هيدروجين محل إحدى مجموعتي الكربوكسيل، بينما تبقى حلقة السيكلوبوتان سليمة. ولذلك يطلق مول واحد من A مولاً واحداً من ثاني أكسيد الكربون.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 4: التحلل المائي لإستر نشط ضوئياً C₆H₁₂O₂

أُجري التحلل المائي لإستر نشط ضوئياً (11.6 g)، صيغته المجملية C₆H₁₂O₂، بتسخينه مع فائض من محلول هيدروكسيد الصوديوم المائي. وبعد انتهاء التحلل المائي، استُخلص مزيج التفاعل القلوي عدة مرات بالإيثير. لم يكن المحلول المائي نشطاً ضوئياً. جُمعت المستخلصات الإيثيرية وجُففت بكميات المغنيسيوم اللامائية. رُشَّح المحلول الإيثيري، وقُطِّر الإيثير منه، ثم أُعيد تقطير المتبقي. فُحِّص على 7.4 (100 %) g من سائل يغلي عند 100 °C.

المطلوب:

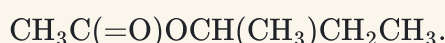
1. اكتب الصيغة البنائية للإستر.
2. ما بنية إستر له الصيغة المجملية نفسها، أي C₆H₁₂O₂، إذا كان المحلول المائي الناتج بعد التحلل المائي القلوي بالطريقة المذكورة أعلاه نشطاً ضوئياً؟
3. اكتب معادلات التحلل المائي القلوي لكلا الإسترين بمحلول هيدروكسيد الصوديوم.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

تُمثَّل صيغ SMILES الكيميائية الفراغية أدناه متماكبات مرآتية نموذجية. ويعطي استبدال @ ب @@ المتماكبات المرآتية المقابلة، وهي متوافقة بالقدر نفسه مع المعلومات المعطاة.

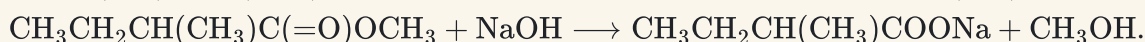
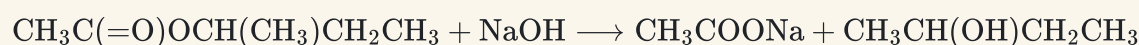
1. إيثانوات البوتان-2-يل (أسيئات البوتيل الثانوي)، :CC(=O)O[C@H](C)CC،



2. 2-ميثيل بوتانوات الميثيل، :COC(=O)[C@H](C)CC،



3. معادلات التحلل المائي الموزونة هي:



ينتج التفاعل الأول إيثانوات الصوديوم، $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-] \cdot [\text{Na}^+]$ ، وبوتان-2-ول، $\text{CC}(\text{C})(\text{O})[\text{C@H}](\text{O})$. وينتج التفاعل الثاني 2-ميثيل بوتانوات الصوديوم، $\text{CC}(\text{C})(\text{O})[\text{C@H}](\text{C})[\text{O}^-] \cdot [\text{Na}^+]$ ، والميثانول، CO . والكاشف هو هيدروكسيد الصوديوم، $[\text{Na}^+][\text{OH}^-]$.

الحل

1. تحديد هوية الإستر الأصلي

ينتج التحلل المائي القلوي للإستر مؤلاً واحداً من الكحول ومؤلاً واحداً من كربوكسيلات الصوديوم لكل مول من الإستر. ويُستخلص الكحول المتعادل من المستخلصات العضوية، بينما تبقى كربوكسيلات الصوديوم في المحلول المائي.

باستخدام القيم الصحيحة المعتادة للكتل الذرية، تكون الكتلة المولية للإستر

$$M_{\text{الإستر}} = [6(12) + 12(1) + 2(16)] \text{ g mol}^{-1} = 116 \text{ g mol}^{-1}.$$

ومن ثم،

$$n_{\text{الإستر}} = \frac{11.6 \text{ g}}{116 \text{ g mol}^{-1}} = 0.100 \text{ mol}.$$

يجري كل من التحلل المائي واسترجاع الكحول كميًا، لذا

$$n_{\text{الكحول}} = 0.100 \text{ mol}, \quad M_{\text{الكحول}} = \frac{7.4 \text{ g}}{0.100 \text{ mol}} = 74 \text{ g mol}^{-1}.$$

لإستر درجة واحدة من عدم الإشباع:

$$\text{DBE} = \frac{2(6) + 2 - 12}{2} = 1.$$

وتستأثر مجموعة الكربونيل بهذه الدرجة بالكامل؛ وبالتالي، فإن الجزء الكحولي مشبع وغير حلقي. وللكحول المشبع الأحادي الهيدروكسيل الصيغة $\text{C}_k\text{H}_{2k+2}\text{O}$ ، مما يعطي

$$M_{\text{الكحول}} = (14k + 18) \text{ g mol}^{-1}.$$

إذًا،

$$k = \frac{74 - 18}{14} = 4,$$

وعليه، فإن الصيغة الجزيئية للكحول هي $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

تنتمي أربع من ذرات الكربون الست في الإستر إلى الجزء الكحولي، وتتبقى ذرتان في الجزء الحمضي. ولذلك لا بد أن يكون هذا الأخير مجموعة الإيثانوات، وهي غير كيرالية. ولا بد أن ينشأ النشاط الضوئي للإستر من الجزء الكحولي ذي ذرات الكربون الأربع.

من بين الكحولات المشبعة ذات ذرات الكربون الأربع، لا يكون كيراليًا سوى بوتان-2-ول، $\text{CC}(\text{C})(\text{O})[\text{C@H}](\text{O})$. وتحمل ذرة الكربون المرتبطة بمجموعة الهيدروكسيل فيه أربعة مستبدلات مختلفة: الهيدروكسيل والهيدروجين والميثيل والإيثيل. وتتفق درجة غليانه مع القيمة المذكورة، وهي 100°C .

إذًا، الإستر هو إيثانوات البوتان-2-يل، $\text{CC}(\text{C})(\text{O})[\text{C@H}](\text{C})\text{CC}(=\text{O})$. ويُبقي التحلل المائي إيثانوات الصوديوم غير الكيرالية في الطور المائي، مما يفسر عدم نشاطه الضوئي.

2. تحديد الهوية عندما يكون المحلول المائي نشطاً ضوئياً

بعد استخلاص الكحول، يتطلب وجود نشاط ضوئي في المحلول المائي وجود كربوكسيلات كيرالية غير راسيمية.

أصغر حمض كربوكسيلي مشبع وغير حلقي وأحادي الكربوكسيل يمكن أن يحتوي على ذرة كربون مؤلفة للتصاوغ الفراغي هو حمض 2-

ميثيل البوتانويك، $\text{CC}(\text{C})(\text{O})[\text{C@H}](\text{O})=\text{O}$:



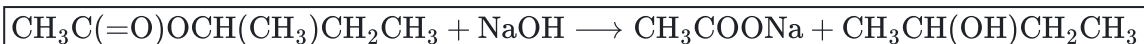
ترتبط ذرة الكربون المولدة للتصاوغ الفراغي فيه بالهيدروجين ومجموعات الميثيل والإيثيل والكربوكسيل، وهي جميعاً مختلفة. ويحتوي هذا الجزء الحمضي على خمس ذرات كربون.

بما أن الإستر يحتوي على ست ذرات كربون في المجموع، فلا تبقى سوى ذرة واحدة للمجموعة المشتقة من الكحول. ولا بد أن تكون هذه المجموعة هي الميثيل. وبالتالي، فإن الإستر المطلوب هو **2-ميثيل بوتانوات الميثيل**، COC(=O)[C@H](C)CC .

ينتج تحله المائي 2-ميثيل بوتانوات الصوديوم النشطة ضوئياً في الطور المائي، والميثانول غير الكيرالي بوصفه الكحول الناتج.

3. معادلات التحلل المائي والنتيجة الكيميائية الفراغية

عند التسخين مع محلول هيدروكسيد الصوديوم المائي، يخضع الإستر الأول للتفاعل الآتي:



تنشطر رابطة الأسيل-الأكسجين في الإستر؛ وتبقى الرابطة بين الأكسجين وذرة الكربون المولدة للتصاوغ الفراغي سليمة. ومن ثم، يُحتفظ بالمركز المولد للتصاوغ الفراغي في بوتان-2-ول.

بالنسبة إلى الإستر الثاني:



يبقى المركز المولد للتصاوغ الفراغي هنا في الناتج المشتق من الحمض، وهو 2-ميثيل بوتانوات الصوديوم. وتستهلك كلتا المعادلتين مولاً واحداً من هيدروكسيد الصوديوم لكل مول من الإستر، وهما موزونتان من حيث الذرات والشحنة.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 5: ذوبانية ملح النحاس (I) في محلول منظم

يشكل ملحان للنحاس (I) من الحمضين العضويين HA و HB، قليلاً الذوبان في الماء، محلولاً مشبعاً في محلول منظم ذي أس هيدروجيني محدد.

المطلوب:

5.1 ما تركيز كاتيونات Cu^+ في المحلول إذا كان حاصل الإذابة للملحين هما $K_s(\text{CuA})$ و $K_s(\text{CuB})$ ، وكان ثابتا تأين الحمضين هما $K_a(\text{HA})$ و $K_a(\text{HB})$ ؟

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 5.1

$$[\text{Cu}^+] = \sqrt{K_s(\text{CuA}) \left(1 + \frac{h}{K_a(\text{HA})}\right) + K_s(\text{CuB}) \left(1 + \frac{h}{K_a(\text{HB})}\right)}$$

هنا $h = [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol L}^{-1}$ في تقريب المحلول المثالي، مع التعبير عن ثوابت الاتزان بدلالة التراكيز.

الحل

5.1

ليكن $c = [\text{Cu}^+]$ تركيز أيون النحاس (I) $([\text{Cu}^+])$ ، و $h = [\text{H}^+]$ تركيز أيون الهيدروجين، أو البروتون $([\text{H}^+])$.

لم تُحدّد بُنى الحمضين العضويين HA و HB، ولا أنيوني قاعدتيهما المترافقتين A^- و B^- ، ولا أملاحهما، لذا لا يمكن تعيين أسماء أو تمثيلات SMILES فريدة لها.

نستخدم نموذج الاتزان المقصود: المحلول مشبع بالنسبة إلى كلا الملحّين، ويثبت المحلول المنظم الأس الهيدروجيني دون أن يزوّد المحلول بأيّ من الشقين الحمضيين، ويبقى النحاس على هيئة Cu^+ حر.

اتزاننا الذوبان هما



وبالتالي،

$$K_s(CuA) = c[A^-], \quad K_s(CuB) = c[B^-],$$

ومن ثم

$$[A^-] = \frac{K_s(CuA)}{c}, \quad [B^-] = \frac{K_s(CuB)}{c}.$$

اتزاننا تفكك الحمضين هما



ومن ثابتيهما نحصل على

$$[HA] = \frac{h[A^-]}{K_a(HA)}, \quad [HB] = \frac{h[B^-]}{K_a(HB)}.$$

كل مول يذوب من أيّ من الملحّين يزوّد المحلول بمول واحد من النحاس ومول واحد من الشق الحمضي المقابل. وتحافظ البروتنة على الكمية الكلية لكل شق. لذا فإن موازنة المادة هي

$$c = [A^-] + [HA] + [B^-] + [HB].$$

بالتعويض بتعابير الاتزان،

$$c = \frac{K_s(CuA)}{c} \left(1 + \frac{h}{K_a(HA)} \right) + \frac{K_s(CuB)}{c} \left(1 + \frac{h}{K_a(HB)} \right).$$

بالضرب في c وأخذ الجذر التربيعي الموجب نحصل على

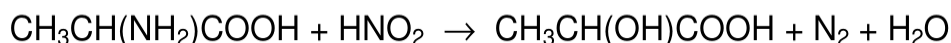
$$[Cu^+] = \left[K_s(CuA) \left(1 + \frac{h}{K_a(HA)} \right) + K_s(CuB) \left(1 + \frac{h}{K_a(HB)} \right) \right]^{1/2}.$$

عند التعبير بدلالة التراكيز، تكون النسبة h/K_a عديمة الأبعاد، وتكون وحدات كل K_s هي $\text{mol}^2 \text{L}^{-2}$ ، مما يعطي التركيز المطلوب بوحدة mol L^{-1} . لم تُعط أي قيم عددية.

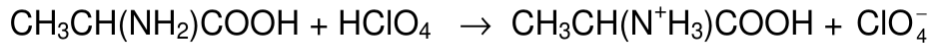
تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 6: التقدير الكمي للغليسين

يمكن تقدير الأحماض الأمينية كمياً بقياس حجم النيتروجين المنطلق من تفاعلها مع حمض النيتروز (طريقة فان سلايك)، على سبيل المثال:



تعتمد طريقة أخرى على تفاعل الأحماض الأمينية مع محلول قياسي من حمض البيركلوريك، على سبيل المثال:



ثم تُحدد كمية حمض البيركلوريك الفائضة بالمعايرة بمحلول قياسي من أسيتات الصوديوم (تُجرى المعايرة في محلول غير مائي). أُضيف 50.0 cm³ من محلول حمض البيركلوريك ذي العيارية 0.100 إلى عينة من الغليسين في حمض الأسيتيك الجليدي. وُحدت كمية حمض البيركلوريك الفائضة بعد التفاعل بالمعايرة بمحلول قياسي من أسيتات الصوديوم ذي العيارية 0.150. وكان الحجم المستهلك 16.0 cm³.

المطلوب:

6.1 ما حجم النيتروجين المنطلق عند ضغط Pa 658 102 ودرجة حرارة 20 °C، بافتراض تحليل الكمية نفسها من العينة بطريقة فان سلايك؟

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

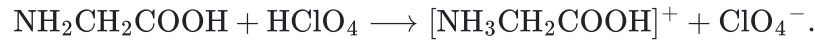
الإجابات

• **6.1** حجم النيتروجين، N#N، هو 61.7 cm^3 عند الضغط ودرجة الحرارة المذكورين.

الحل

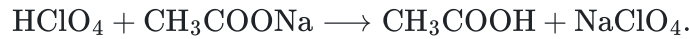
6.1

يستهلك الغليسين، $\text{NCC}(\text{=O})\text{O}$ ، مولاً واحداً من حمض البيركلوريك لكل مول منه، مكوناً أيون الغليسينيوم، $[\text{CC}(\text{=O})\text{O}]^+ + \text{NH}_3$:



هنا يُمثّل حمض البيركلوريك بالصيغة $\text{O}(\text{=O})\text{Cl}(\text{=O})\text{O}$ ، ويُمثّل أيون البيركلورات بالصيغة $[\text{O}(\text{=O})\text{Cl}(\text{=O})\text{O}]^-$.

يتفاعل حمض البيركلوريك المتبقي مع أسيتات الصوديوم، $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}(\text{=O})\text{CC}]$ ، بنسبة مولية 1:1:



النواتج هي حمض الأسيتيك، $\text{O}(\text{=O})\text{CC}$ ، وبيركلورات الصوديوم، $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}(\text{=O})\text{Cl}(\text{=O})\text{O}]^-$.

تُعبّر العيارية عن التركيز بالمكافئات لكل لتر. ولذلك فإن كميتي الحمض المضافة في البداية والمتبقية بعد التفاعل مع الغليسين هما

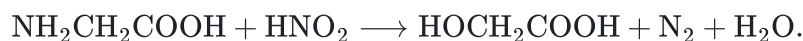
$$q_{\text{added}} = (0.100 \text{ eq L}^{-1})(50.0 \times 10^{-3} \text{ L}) = 5.00 \times 10^{-3} \text{ eq},$$

$$q_{\text{remaining}} = (0.150 \text{ eq L}^{-1})(16.0 \times 10^{-3} \text{ L}) = 2.40 \times 10^{-3} \text{ eq}.$$

بما أن كل مول من الغليسين يستهلك مكافئاً واحداً، فإن

$$n_{\text{glycine}} = \frac{(5.00 - 2.40) \times 10^{-3} \text{ eq}}{1 \text{ eq mol}^{-1}} = 2.60 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

في طريقة فان سلايك، يتفاعل الغليسين مع حمض النيتروز، $\text{ON}=\text{O}$ ، لتكوين حمض الغليكوليك (حمض 2-هيدروكسي أسيتيك)، $\text{O}(\text{=O})\text{OCC}$ ، والنيتروجين، $\text{N}\# \text{N}$ ، والماء، O :



وهكذا، يُطلق مول واحد من الغليسين مولاً واحداً من غاز النيتروجين؛ وتأتي ذرة النيتروجين الثانية من حمض النيتروز:

$$n(\text{N}_2) = n_{\text{glycine}} = 2.60 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

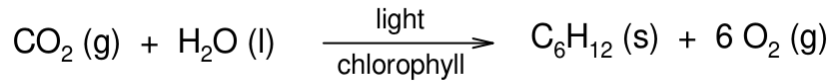
باعتبار النيتروجين غازاً مثاليًا، مع $T = 20 + 273.15 = 293.15 \text{ K}$

$$\begin{aligned}
 V &= \frac{nRT}{p} \\
 &= \frac{(2.60 \times 10^{-3} \text{ mol})(8.31446 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(293.15 \text{ K})}{102658 \text{ Pa}} \\
 &= 6.1731 \times 10^{-5} \text{ m}^3 = \boxed{61.7 \text{ cm}^3}.
 \end{aligned}$$

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

المسألة 7: عكس البناء الضوئي في خلية جلفانية

يمكن تلخيص البناء الضوئي بالمعادلة الإجمالية الآتية:



وتكون قيمتا ΔH و ΔS لها عند 25°C كما يأتي:

$$\Delta H = 2.816 \times 10^6 \text{ J}, \quad \Delta S = -182 \text{ J K}^{-1} \quad \text{أو}$$

$\Delta H = 2.816 \times 10^6 \text{ J mol}^{-1}$, $\Delta S = -182 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ إذا كانت قيمتا ΔH و ΔS منسوبتين إلى مول واحد من التفاعل.

تخيل أنه جرى ابتكار أقطاب تسمح بالاختزال الانتقائي للأكسجين إلى ماء وبأكسدة الجلوكوز إلى ثاني أكسيد الكربون في خلية جلفانية، أي بعملية عكسية مقارنةً بتفاعل البناء الضوئي. المطلوب:

7.1 ما القوة الدافعة الكهربائية للخلية التي تتحول فيها الطاقة الضوئية إلى طاقة كهربائية بواسطة تفاعل البناء الضوئي؟ ملاحظة: تجد في الطرف العلاقة بين القوة الدافعة الكهربائية والتغير في الإنثالبي الحر للتفاعل. (تنبيه: إذا فتحت الطرف، فستفقد بعض النقاط.)

7.2 إذا أردنا التعبير كمياً عن الرمز «ضوء» في معادلة البناء الضوئي، لطرحنا السؤال الآتي: كم مولاً من الفوتونات ذات الطول الموجي 500 nm ، مثلاً، يشارك في التفاعل أعلاه؟ احسب ذلك.

7.3 احسب القدرة الكهربائية التي يمكن الحصول عليها من حوض سباحة مربع طول ضلعه 10 m ، يحتوي على طحالب خضراء قادرة على إجراء تفاعل البناء الضوئي، إذا كان من المتوقع، تحت إضاءة متوسطة، الحصول على تيار مقداره 1 mA من مساحة قدرها 1 cm^2 .

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

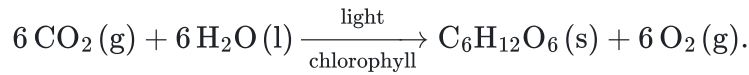
• **7.1:** $E = 1.24 \text{ V}$.

• **7.2:** من الفوتونات لكل مول من الجلوكوز 12 mol نحو. يعطي التقدير المثالي القائم على الطاقة الحرة 12.00 mol ؛ أما التقدير القائم على الإنثالبي وحده فيعطي 11.77 mol .

• **7.3:** $P = 1.24 \times 10^3 \text{ W} = 1.24 \text{ kW}$ ، بافتراض أن الخلية توفر فرق الجهد المحسوب عند شدة التيار المذكورة.

الحل

يحدد النص الغلوكوز بوصفه الناتج. ويعد تصحيح الأخطاء الظاهرة في المخطط المطبوع، يكون تفاعل البناء الضوئي الموزون هو



وعليه، فإن الكميات الديناميكية الحرارية المعطاة تخص تكوّن مول واحد من الغلوكوز.

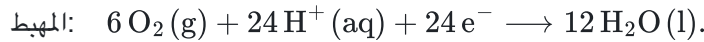
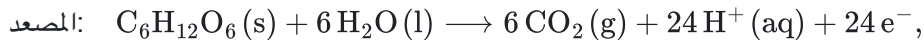
الأنواع الكيميائية المستخدمة أدناه هي الغلوكوز، الممثل على هيئة D-غلوكوز ذي سلسلة مفتوحة بالترميز $\text{O}=\text{C}[\text{C@H}](\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{O})\text{CO}$ ؛ وثاني أكسيد الكربون $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ؛ والماء O ؛ وثنائي الأوكسجين $\text{O}=\text{O}$ ؛ وأيون الهيدروجين (البروتون) $[\text{H}^+]$.
يحدد ترميز SMILES للغلوكوز ذي السلسلة المفتوحة الكيميائية الفراغية لذرات الكربون فيه، لكنه لا يصف شكله الحلقي في الحالة الصلبة ولا بنيته البلورية.

7.1 — القوة الدافعة الكهربائية

يجري في الخلية الجلفانية التفاعل العكسي:



عند كتابة تفاعلات القطبين بصيغة الوسط الحمضي لغرض الموازنة، تكون كما يأتي:



إذن، تنتقل $n = 24$ مولاً من الإلكترونات لكل مول من الغلوكوز. وبصورة مكافئة، يرتفع متوسط عدد تأكسد ذرات الكربون الست من 0 في الغلوكوز إلى +4 في ثاني أكسيد الكربون، مما يحرر $24 = 4 \times 6$ إلكترونات.

عند $T = 298.15 \text{ K}$ ، يكون تغير طاقة غيبس للبناء الضوئي هو

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{photo}} &= \Delta H_{\text{photo}} - T\Delta S_{\text{photo}} \\ &= 2.816 \times 10^6 - (298.15)(-182) \\ &= 2.8702633 \times 10^6 \text{ J mol}^{-1}. \end{aligned}$$

يؤدي عكس التفاعل إلى تغيير إشارة هذا التغير:

$$\Delta G_{\text{cell}} = -2.8702633 \times 10^6 \text{ J mol}^{-1}.$$

يعطي الشغل الكهربائي الأقصى العلاقة

$$\Delta G_{\text{cell}} = -nFE.$$

باستخدام $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ ،

$$E = \frac{2.8702633 \times 10^6 \text{ J mol}^{-1}}{24(96485 \text{ C mol}^{-1})} = 1.2395 \text{ J C}^{-1}.$$

ومن ثم،

$$\boxed{E = 1.24 \text{ V}}.$$

7.2 — كمية الفوتونات

طاقة الفوتون هي

$$\varepsilon_{\gamma} = \frac{hc}{\lambda}.$$

باستخدام $h = 6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ، و $c = 2.99792 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ ، و $\lambda = 500 \times 10^{-9} \text{ m}$ ،

$$\varepsilon_{\gamma} = \frac{(6.62607 \times 10^{-34})(2.99792 \times 10^8)}{500 \times 10^{-9}} = 3.97289 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

عند استخدام $N_A = 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ، يحمل مول واحد من هذه الفوتونات طاقة مقدارها

$$E_{\gamma,m} = N_A \varepsilon_{\gamma} = 2.39253 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} = 239.253 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

إذا تحولت طاقة الفوتونات على نحو مثالي إلى الطاقة الحرة الكيميائية اللازمة للبناء الضوئي، فإن الكمية المطلوبة لتكوين مول واحد من الجلوكوز هي

$$n_{\gamma} = \frac{2.8702633 \times 10^6 \text{ J}}{2.39253 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}} = 11.9968 \text{ mol}.$$

وعليه،

$$n_{\gamma} \approx 12.0 \text{ mol} \quad \text{لكل مول من الجلوكوز}$$

أما إذا كان المقصود بالسؤال مجرد المقارنة بإنثالبي التفاعل، فإن ذلك يعطي

$$n_{\gamma,H} = \frac{2.816 \times 10^6 \text{ J}}{2.39253 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}} = 11.77 \text{ mol},$$

وهي قيمة تُقَرَّب أيضًا إلى نحو 12 mol. يتضمن حساب الطاقة الحرة مساهمة الإنتروبيا ذات الصلة بالشغل الكهربائي العكوس. ولا تحدد هذه التقديرات الطاقة العدد الفعلي للفوتونات التي تتطلبها العملية البيولوجية.

7.3 — القدرة الكهربائية للحوض

المساحة المضاءة هي

$$A = (10 \text{ m})^2 = 100 \text{ m}^2 = 1.00 \times 10^6 \text{ cm}^2.$$

عند كثافة التيار المحددة،

$$I = (1.00 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}) (1.00 \times 10^6 \text{ cm}^2) = 1.00 \times 10^3 \text{ A}.$$

بافتراض انتظام الإضاءة وإهمال فواقد الجهد،

$$P = EI = (1.2395 \text{ V})(1.00 \times 10^3 \text{ A}) = 1.2395 \times 10^3 \text{ W}.$$

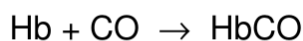
إذن،

$$P \approx 1.24 \text{ kW}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 8: أحادي أكسيد الكربون والهيموغلوبين

من بين عوامل أخرى، يتجلى تدهور البيئة أيضًا في تلوث الهواء بأحادي أكسيد الكربون. وتُعدّ محركات الاحتراق أكبر مصادره. وتعودسمية أحادي أكسيد الكربون إلى أنه يُكوّن مع صباغ الدم، الهيموغلوبين (Hb)، مركّب كربونيل الهيموغلوبين (HbCO):



الرابطة الكيميائية في كربونيل الهيموغلوبين أقوى بنحو 200 مرة من الرابطة في الأوكسيهيموغلوبين (HbO₂) المتكوّن في الظروف المعتادة. ونتيجة لذلك، لا يعود الهيموغلوبين قادرًا على نقل الأكسجين. ويبدأ الشعور بنقص الأكسجين عندما يبلغ تركيز أحادي أكسيد الكربون في الهواء 50 جزءًا في المليون، أي عندما تبلغ نسبة كربونيل الهيموغلوبين في الدم 10 %.

يذوب أكسجين الهواء في الدم داخل الرئتين، ويحافظ التنفس على تركيزه في الظروف المعتادة عند $1.6 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. كما أن تركيز الهيموغلوبين في دم الشعيرات الدموية الرئوية ثابت ويساوي $8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$.
المطلوب:

8.1 احسب سرعة تكوّن الأوكسيهيموغلوبين إذا كان ثابت السرعة $k = 2.1 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (عند 37°C - درجة حرارة الجسم الطبيعية).

8.2 في بعض الحالات (التسمم بأحادي أكسيد الكربون)، يلزم رفع سرعة تكوّن الأوكسيهيموغلوبين إلى $1.1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

(a) احسب تركيز الأكسجين المطلوب بافتراض أن تركيز الهيموغلوبين في الدم ثابت.

(b) اقترح حلاً عملياً بافتراض أن تركيز الأكسجين في الدم يتناسب طردياً مع ضغط الأكسجين الداخل إلى الرئتين.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 8.1: $v = 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

• 8.2(a): $[\text{O}_2] = 6.5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$.

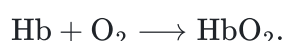
• 8.2(b): ارفع الضغط الجزئي للأكسجين المستنشق إلى نحو 4.1 أمثال قيمته المعتادة، باستخدام غاز مُغنى بالأكسجين أو حجرة ضغط. وعند إبقاء تركيب الهواء دون تغيير، يكون الضغط الكلي المطلق المطلوب 4.1 أمثال قيمته المعتادة.

الحل

الجزيئات الصغيرة المعنية هي الأكسجين (ثنائي الأكسجين)، O_2 ، وتمثيله بصيغة SMILES هو $\text{O}=\text{O}$ ، وأحادي أكسيد الكربون، CO ، وتمثيله بصيغة SMILES هو $[\text{C}] \# [\text{O}]$. ويُمثل الهيموغلوبين (Hb)، والأوكسيهيموغلوبين (HbO_2)، وكربونيل الهيموغلوبين (HbCO) بالترميز المبسط للارتباط بالبروتين المستخدم في المسألة. ولم تُحدد بُناها الجزيئية الكاملة، ولذلك لا يمكن تقديم تمثيلات SMILES كاملة ومحددة على نحو فريد لهذه الأنواع البروتينية.

8.1

في النموذج المبسط المستخدم في المسألة، يرتبط الأكسجين بالهيموغلوبين:



تُعطى سرعة التكوّن ثنائي الجزيء بالعلاقة

$$v = k[\text{Hb}][\text{O}_2].$$

بالتعويض بالقيم المعطاة،

$$\begin{aligned} v &= (2.1 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) (8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}) (1.6 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}) \\ &= 2.688 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

إذن،

$$v \approx 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

8.2(a)

عند درجة الحرارة نفسها، يبقى k دون تغيير. ومع إبقاء تركيز الهيموغلوبين ثابتاً، تُعطي إعادة ترتيب قانون السرعة

$$[\text{O}_2]_{\text{required}} = \frac{v_{\text{required}}}{k[\text{Hb}]}.$$

وعليه،

$$\begin{aligned} \text{required} &= \frac{1.1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{(2.1 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) (8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3})} \\ &= 6.5476 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

ومن ثم،

$$[\text{O}_2]_{\text{required}} \approx 6.5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

(b)8.2

وفقاً للتناسب المفترض بين تركيز الأكسجين المذاب والضغط الجزئي للأكسجين المستنشق،

$$\frac{p_{\text{O}_2, \text{required}}}{p_{\text{O}_2, \text{normal}}} = \frac{[\text{O}_2]_{\text{required}}}{[\text{O}_2]_{\text{normal}}} = \frac{6.5476 \times 10^{-6}}{1.6 \times 10^{-6}} \approx 4.1.$$

إذن،

$$p_{\text{O}_2, \text{required}} \approx 4.1 p_{\text{O}_2, \text{normal}}.$$

يتمثل أحد الحلول العملية في إعطاء غاز مُغْنَى بالأكسجين للاستنشاق، مما يزيد الضغط الجزئي للأكسجين فيه. وبدلاً من ذلك، يمكن استخدام حجرة ضغط لزيادة ضغط الهواء المستنشق. وبما أن

$$p_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} P,$$

حيث x_{O_2} هو الكسر المولي للأكسجين و P هو الضغط الكلي المطلق، فإن استخدام هواء ذي تركيب لم يتغير يتطلب

$$P_{\text{required}} \approx 4.1 P_{\text{normal}}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.