

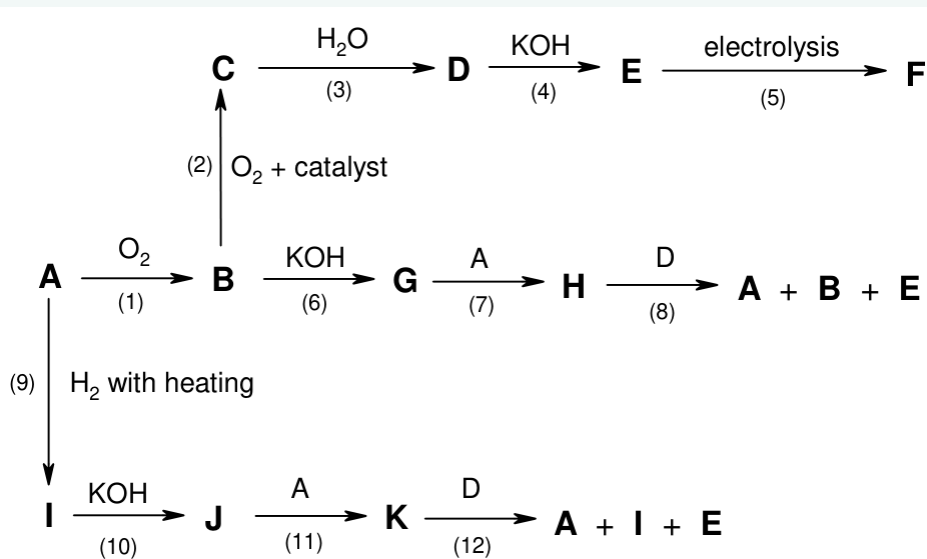
IChO 1981

المسائل النظرية والحلول · بورغاس، بلغاريا · 6 مسائل نظرية مع حلول كاملة

eulersolve.org/icho/1981/

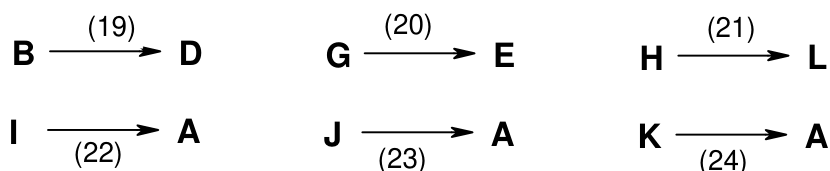
المسألة 1: مخطط تفاعلات مادة A ومركباتها (المواد A-L)

تشارك العينة A في التحولات الواردة في المخطط 1. ولا يُظهر المخطط 1 إلا النواتج التي تحتوي على A.



المخطط 1

- (a) المادة A صلبة وغير قابلة للذوبان في الماء.
- (b) المادتان B و I غازان قابلان للذوبان في الماء.
- (c) المواد E, F, J و K صلبة وقابلة للذوبان في الماء.
- (d) تتفاعل المحاليل المائية للمواد B, G, H, I, J و K مع F، وتكون النواتج في جميع الحالات E و D.
- (e) تحدث التحولات الآتية عند التفاعل مع محلول مائي لليود:



اكتب المعادلات الكيميائية للتفاعلات السابقة ووازنها.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

تُحدّد هوية المواد أدناه. المادة **K** هي متعدد كبريتيد البوتاسيوم، K_2S_n ، حيث $n \geq 2$ ؛ ولم يُحدّد طول سلسلتها بدقة.

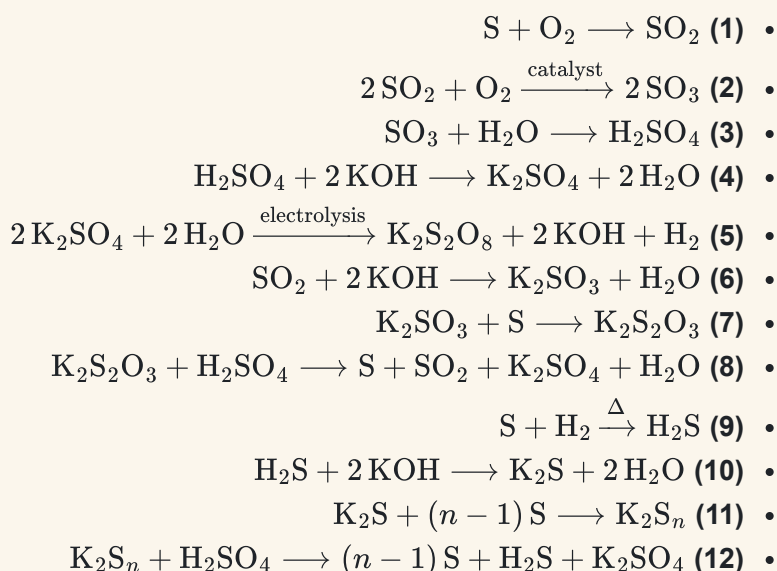
الرمز	الصيغة	الاسم وتمثيل SMILES
A	S، ويكون عادةً جزيئياً بصيغة S_8	الكبريت؛ ثماني الكبريت الحلقي: S1SSSSSSS1
B	SO_2	ثاني أكسيد الكبريت: O=S=O
C	SO_3	ثالث أكسيد الكبريت: O=S(=O)=O
D	H_2SO_4	حمض الكبريتيك: OS(=O)(=O)O
E	K_2SO_4	كبريتات البوتاسيوم: S(=O)(=O)[O-][O-].[+K].[+K]
F	$K_2S_2O_8$	بيروكسوثنائي كبريتات البوتاسيوم، وتُسمّى أيضاً بيروكبريتات البوتاسيوم: S(=O)(=O)OOS(=O)(=O)[O-][O-].[+K].[+K]
G	K_2SO_3	كبريتيت البوتاسيوم: S(=O)[O-][O-].[+K].[+K]
H	$K_2S_2O_3$	ثيوكبريتات البوتاسيوم: S(=O)(=O)[S-][O-].[+K].[+K]
I	H_2S	كبريتيد الهيدروجين: [SH2]
J	K_2S	كبريتيد البوتاسيوم: [S-2].[+K].[+K]
K	K_2S_n	متعدد كبريتيد البوتاسيوم؛ وعند $n = 2$ ، ثنائي كبريتيد البوتاسيوم: [-S][-S].[+K].[+K]
L	$K_2S_4O_6$	رباعي ثيونات البوتاسيوم: S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-][O-].[+K].[+K]

لتمثيل متعدد كبريتيد عام، أدرج $n - 2$ ذرة متعادلة من S بين ذرتي [-S] الطرفيتين في تمثيل SMILES للمادة K. لا تصف تمثيلات SMILES الأيونية ذات الأجزاء المنفصلة الشبكات البلورية. ولا يُحدّد تمثيل SMILES حلقة الكبريت الهيئة التاجية المعتادة لجزيء S_8 .

الأنواع الكيميائية الأخرى التي تظهر في المعادلات هي الماء O، وثنائي الأكسجين O=O، وثنائي الهيدروجين [H][H]، وهيدروكسيد البوتاسيوم [+K].[OH-]، واليود I I، ويوديد الهيدروجين I[H] (حمض الهيدرويوديك في المحلول المائي)، ويوديد البوتاسيوم [+K].[I-].

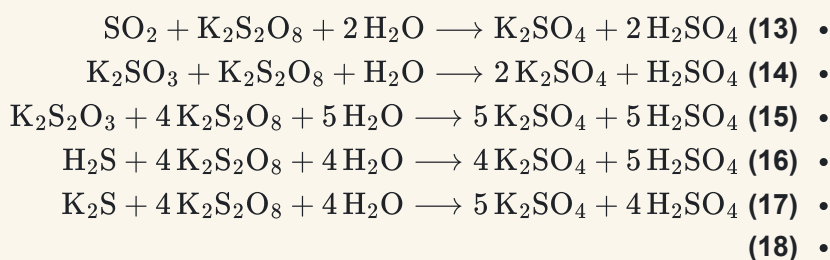
يُكتب الكبريت العنصري اصطلاحاً بالصيغة S في المعادلات، لذا تعبّر معاملاته عن عدد مكافئات ذرات الكبريت.

المخطط 1: التفاعلات (1)–(12)

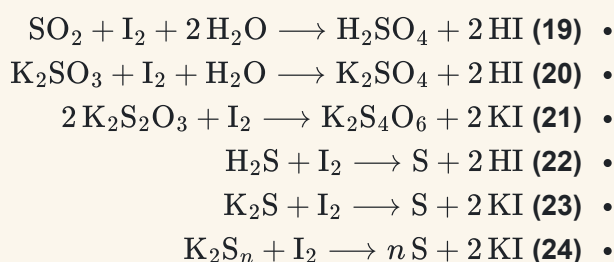


(d): التفاعلات مع F

رُقِّمَت التفاعلات الستة أدناه بالأرقام (13)–(18) وفق الترتيب المطبوع B, G, H, I, J, K.



(e): التفاعلات مع محلول اليود المائي



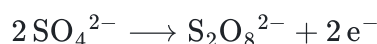
الحل

(a)–(c): تحديد هوية A ومركباتها

إن اجتماع صفات عنصر صلب غير قابل للذوبان، وأكسيد غازي قابل للذوبان في الماء، ومركب هيدروجيني غازي قابل للذوبان في الماء، يحدّد A بوصفها الكبريت. فنتاج احتراقها B هو ثاني أكسيد الكبريت، بينما ناتج تفاعلها مع الهيدروجين عند التسخين، I، هو كبريتيد الهيدروجين.

(1)–(4). ينتج عن احتراق الكبريت ثاني أكسيد الكبريت. وترفع الأكسدة الحفزية حالة أكسدة الكبريت من +4 إلى +6، مما يحدّد C بوصفها ثالث أكسيد الكبريت. ثم تعطي الإماهة D، حمض الكبريتيك. ويعطي التعادل التام مع هيدروكسيد البوتاسيوم E، كبريتات البوتاسيوم.

(5). يمكن للتحليل الكهربائي أن يقرن أيونات الكبريتات تأكسدياً لتكوين F، بيروكسوثنائي كبريتات البوتاسيوم. وفي الظروف التي ترجّح حدوث هذا التفاعل المصعدي، تكون معادلتاً نصف التفاعل كما يأتي:



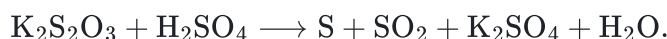
ولاختزال الماء عند المهبط،



هنا، تمثيل SMILES لأيون الكبريتات هو $\text{S}(=\text{O})_2[\text{O}-][\text{O}-]$ ، ولأيون بيروكسوثنائي الكبريتات هو $\text{S}(=\text{O})_2[\text{O}-][\text{O}-]$ ، ولأيون الهيدروكسيد هو $[\text{OH}-]$.

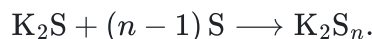
إن جمع معادلتَي نصف التفاعل هاتين وإعادة إدراج أيونات البوتاسيوم، $[\text{K}+]$ ، يعطي المعادلة (5). ولا يظهر الهيدروجين وهيدروكسيد البوتاسيوم في المخطط لأنهما لا يحتويان على الكبريت.

(6)–(8). يعطي التعادل التام لثاني أكسيد الكبريت G، كبريتات البوتاسيوم. ويتحد الكبريت مع الكبريت العنصري لتكوين H، ثيوكبريتات البوتاسيوم. وينتج عن تفككها في الوسط الحمضي الكبريت وثاني أكسيد الكبريت:



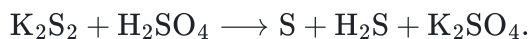
وهذا يفسّر تماماً النواتج الثلاثة المحتوية على الكبريت والمبيّنة في التفاعل (8): $\text{A} + \text{B} + \text{E}$.

(9)–(12). يُكوّن الهيدروجين والكبريت المُسخّن **I**، كبريتيد الهيدروجين. ويعطي التعادل التام **J**، كبريتيد البوتاسيوم. وتؤدي إضافة مزيد من الكبريت إلى تكوين **K**، متعدد كبريتيد البوتاسيوم:



يحرّر التحميص مكافئاً واحداً من كبريتيد الهيدروجين، ويترك مكافئات الكبريت المتبقية، وعددها $n - 1$ ، على هيئة كبريت عنصري. ويكوّن البوتاسيوم كبريتات البوتاسيوم. ومن ثم يعطي التفاعل (12) بالضبط **A + I + E**.

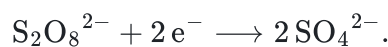
بالنسبة إلى أبسط ممثّل، حيث $n = 2$ ، يصبح التفاعل (11) و(12) كما يأتي:



تتوافق أملاح البوتاسيوم التي حدّدت هويتها مع وصف المواد الصلبة القابلة للذوبان في الماء الوارد في (c).

(13)–(18), **d**: الأكسدة ببيروكسوثنائي الكبريتات

يحتوي ببيروكسوثنائي الكبريتات على رابطة O–O. وتكون حالة أكسدة ذرّتي الأكسجين البيروكسيدات في 1–، بينما تبقى ذرات الكبريت فيه عند +6. ويكسر الاختزال الرابطة البيروكسيدية ويُنتج الكبريتات:



وهكذا تستقبل كل وحدة صيغة من **F** إلكترونين. ويتأكسد كل الكبريت في المركّبات المتفاعلة إلى كبريتات، مما يعطي موازنات الإلكترونات الآتية:

التفاعل	المتفاعل	المجموع الابتدائي لحالات أكسدة الكبريت	المجموع النهائي	الإلكترونات المتحرّرة	المكافئات المطلوبة من F
(13)	SO ₂ , B	+4	+6	2	1
(14)	K ₂ SO ₃ , G	+4	+6	2	1
(15)	H , K ₂ S ₂ O ₃	+4	+12	8	4
(16)	H ₂ S, I	–2	+6	8	4
(17)	K ₂ S, J	–2	+6	8	4
(18)	K ₂ S _n , K	–2	+6n	6n + 2	3n + 1

في الثيوكبريتات، تكون حالتا أكسدة ذرّتي الكبريت +5 و–1. وتؤدي زيادتهما معاً إلى +6، +6 إلى تحرير ثمانية إلكترونات، وهو ما يفسّر المعامل 4 لبيروكسوثنائي الكبريتات في (15).

بعد تحديد معامل العامل المؤكسد، تحدّد موازنة البوتاسيوم كمية **E**، وتحدّد موازنة الكبريت كمية **D**، وتحدّد موازنات الهيدروجين والأكسجين معامل الماء. فعلى سبيل المثال، في (15):

- توفّر وحدة واحدة من الثيوكبريتات وأربع وحدات من ببيروكسوثنائي الكبريتات عشر ذرات بوتاسيوم، مما يستلزم خمس وحدات من كبريتات البوتاسيوم.
- وتوفّر هذه الوحدات عشر ذرات كبريت إجمالاً، فتنبقى خمس ذرات كبريت لتكوين خمسة جزيئات من حمض الكبريتيك.
- توفّر خمسة جزيئات ماء ذرات الهيدروجين العشر المطلوبة وتُكمل موازنة الأكسجين.

بالنسبة إلى متعدد الكبريتيد العام في (18)، تكون كمية العامل المؤكسد المطلوبة:

$$\frac{6n + 2}{2} = 3n + 1.$$

ثم تعطي موازنة البوتاسيوم $3n + 2$ وحدة من كبريتات البوتاسيوم؛ ويعطي الكبريت المتبقي $4n$ جزيئاً من حمض الكبريتيك، مما يستلزم $4n$ جزيئاً من الماء. وعلى وجه الخصوص، بالنسبة إلى ثنائي كبريتيد البوتاسيوم،



تُنتج هذه الموازنات E و D في كل حالة، كما هو مطلوب.

(24)–(19): (e) الأكسدة باليود

يستقبل كل جزيء يود إلكترونين لتكوين أيوني يوديد، وتمثيل SMILES لأيون اليوديد هو $[I^-]$.

(19)–(20). يحتوي كل من ثاني أكسيد الكبريت والكبريتيت على الكبريت في حالة الأكسدة +4. وتحرر الأكسدة إلى كبريتات، حيث يكون الكبريت عند +6، إلكترونين لكل ذرة كبريت. ومن ثم يستهلك كل منهما جزيء يود واحدًا. وتعطي موازنة الهيدروجين والأكسجين باستخدام الماء المعادلتين (19) و (20).

(21). يحول اليود الثيوكبريتات إلى L، رباعي ثيونات البوتاسيوم:



تكون ذرتا الكبريت الطرفيتان في أيوني ثيوكبريتات رابطة جديدة بين الكبريت والكبريت. وتتغير حالة أكسدة كل منهما من -1 إلى 0، فيتحرر إلكترونان إجمالاً. وتبقى ذرات الكبريت المرتبطة بالأكسجين عند +5.

لذلك يتكون رباعي الثيونات من سلسلة تضم أربع ذرات كبريت، ترتبط كل ذرة كبريت طرفية فيها بثلاث ذرات أكسجين. ويمثل تمثيل SMILES للمادة L في جدول تحديد الهوية نمط الترابط هذا.

(22)–(23). يؤكسد اليود الكبريت في كبريتيد الهيدروجين أو كبريتيد البوتاسيوم من -2 إلى كبريت عنصري عند 0. وتحرر كل وحدة صيغة إلكترونين، ولذلك تستهلك جزيء يود واحدًا. ويكون يوديد الهيدروجين أو يوديد البوتاسيوم هو الناتج الموافق الذي لا يحتوي على الكبريت.

(24). يبلغ المجموع الكلي لحالات أكسدة الكبريت في سلسلة متعدد الكبريتيد -2، بغض النظر عن طولها. ولذلك فإن تحويل جميع ذرات الكبريت البالغ عددها n إلى كبريت عنصري يحرق إلكترونين فقط لكل أيون متعدد كبريتيد. ومن ثم يُنتج جزيء يود واحد n مكافئاً من الكبريت:



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

المسألة 2: تفكك حمض المالبيك واختيار كواشف الأحماض والقواعد

حمض المالبيك (H_2A) حمض ضعيف ثنائي البروتون. تُبين العلاقة بين الكميات النسبية لكل من H_2A ، و HA^- ، و A^{2-} :

$$\alpha_0 = \frac{c(H_2A)}{c} \quad \alpha_1 = \frac{c(HA^-)}{c} \quad \alpha_2 = \frac{c(A^{2-})}{c}$$

وقيم pH للمحلول أن:

$$pH = 1.92 \quad \alpha_0 = \alpha_1 \quad (a)$$

$$pH = 6.22 \quad \alpha_1 = \alpha_2 \quad (b)$$

أوجد:

2.1 قيمتي ثابتي تفكك حمض المالبيك للمرحلة الأولى (K_1) والمرحلة الثانية (K_2) من التفكك.

2.2 قيم α_0 ، و α_1 ، و α_2 عند $pH = 1.92$ وعند $pH = 6.22$.

2.3 ما قيمة pH عندما تبلغ α_1 قيمتها العظمى؟ أوجد القيمة العظمى لـ α .

2.4 أي كواشف الأحماض والقواعد الواردة في الجدول مناسب لمعايرة محلول من حمض المالبيك تركيزه 0.1 M (بوصفه حمضاً أحادي البروتون وبوصفه حمضاً ثنائي البروتون) باستخدام NaOH بتركيز 0.1 M؟

املا الجدول 1 بالإجابات الصحيحة.

اعتبر جميع معاملات الفعالية مساوية لـ 1.

الكاشف	مجال pH
أخضر الميثيل	2.0 – 0.1
تروبيولين 00	3.2 – 1.4
β -ثنائي نيتروفينول	4.0 – 2.4
أزرق البروموفينول	4.6 – 3.0
أحمر الكونغو	5.2 – 3.0
أحمر الميثيل	6.2 – 4.4
أحمر البروموفينول	6.8 – 5.0
أزرق البروموثيمول	7.6 – 6.0
أحمر الفينول	8.0 – 6.8
أحمر الكريزول	8.8 – 7.2
أزرق الثيمول	9.6 – 8.0
الفينولفتالين	10.0 – 8.2
أصفر الأليزارين	12.1 – 10.1
تروبيولين 0	13.0 – 11.0
1,3,5-ثلاثي نيتروبنزين	14.0 – 12.2

الجدول 1

$K_1 =$		2.1
$K_2 =$		
$\alpha_0 =$	pH = 1.92	2.2
$\alpha_1 =$		
$\alpha_2 =$		
$\alpha_0 =$	pH = 6.22	
$\alpha_1 =$		
$\alpha_2 =$		
= pH		2.3
$\alpha_1 =$		
= pH	نقطة التكافؤ الأولى للكاشف	2.4
.1		
.2		
.3		
.4		
= pH	نقطة التكافؤ الثانية للكاشف	
.1		
.2		
.3		
.4		

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 2.1: $K_1 = 1.2 \times 10^{-2}, K_2 = 6.0 \times 10^{-7}$.

• 2.2:

α_2	α_1	α_0	pH
2.5×10^{-5}	0.49999	0.49999	1.92
0.49999	0.49999	2.5×10^{-5}	6.22

• 2.3: $\text{pH} = 4.07, \alpha_{1,\text{max}} = 0.986 (98.6\%)$.

• 2.4: باستخدام مجالات التحول اللوني المدرجة:

• نقطة التكافؤ الأولى: $\text{pH} \approx 4.12$: أزرق البروموفينول وأحمر الكونغو. يعطي التقريب المبسط المعتاد للمادة الأمفوليتية قيمة pH تساوي 4.07.

• نقطة التكافؤ الثانية: $\text{pH} \approx 9.37$: أزرق الثيمول والفينولفثالين.

ترد سلاسل SMILES التي تحدد هذه الكواشف في الحل 2.4.

الحل

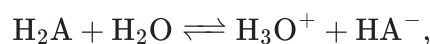
2.1 — ثابتا التفكك

الحمض وقاعدته المرافقتان هي:

الرمز	الاسم	SMILES
H_2A	حمض المالبيك، حمض (Z)-بوت-2-ين ديويك	<chem>O=C(O)/C=C\C(=O)O</chem>
HA^-	أيون هيدروجين المالبيات	<chem>O=C(O)/C=C\C(=O)[O-]</chem>
A^{2-}	أيون المالبيات	<chem>O=C([O-])/C=C\C(=O)[O-]</chem>

تُرمز سلاسل SMILES هذه التشكيل الهندسي للأكسين؛ ولا تحدد هيئة فراغية بعينها لمجموعات الكربوكسيل. أما الأنواع الكيميائية الأخرى المستخدمة أدناه فهي الماء O، والهيدرونيوم $[\text{OH}_3]^+$ ، والهيدروكسيد $[\text{OH}]^-$ ، وهيدروكسيد الصوديوم $[\text{Na}^+]$ ، $[\text{OH}]^-$ ، الذي يكون فيه أيون الصوديوم $[\text{Na}^+]$ أيوناً متفرجاً.

خطوتنا التفكك المتتاليتان هما



لنكتب $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$. نستخدم تعابير الاتزان أدناه التراكيز المولارية، مع اعتماد الحالة القياسية 1 mol L^{-1} ضمناً. وعندئذٍ

$$K_1 = \frac{h[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} = h \frac{\alpha_1}{\alpha_0}, \quad K_2 = \frac{h[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} = h \frac{\alpha_2}{\alpha_1}.$$

عندما تكون $\alpha_0 = \alpha_1$ ، يكون $K_1 = h$. ومن ثم،

$$pK_1 = 1.92, \quad K_1 = 10^{-1.92} = 1.2023 \times 10^{-2} \approx 1.2 \times 10^{-2}.$$

وبالمثل، تستلزم $\alpha_1 = \alpha_2$ أن يكون $K_2 = h$ ، فنحصل على

$$pK_2 = 6.22, \quad K_2 = 10^{-6.22} = 6.0256 \times 10^{-7} \approx 6.0 \times 10^{-7}.$$

2.2 — كسور التوزيع

التركيز التحليلي هو

$$c = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}], \quad \alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1.$$

تعطي نسب الاتزان

$$[\text{HA}^-] = \frac{K_1}{h} [\text{H}_2\text{A}], \quad [\text{A}^{2-}] = \frac{K_1 K_2}{h^2} [\text{H}_2\text{A}].$$

لذلك، بتعريف $D = h^2 + K_1 h + K_1 K_2$

$$\alpha_0 = \frac{h^2}{D}, \quad \alpha_1 = \frac{K_1 h}{D}, \quad \alpha_2 = \frac{K_1 K_2}{D}.$$

لتكن

$$r = \frac{K_2}{K_1} = 10^{-4.30} = 5.0119 \times 10^{-5}.$$

عند $\text{pH} = 1.92$ ، يكون $h = K_1$ ، ومن ثم

$$(\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2) = \frac{(1, 1, r)}{2 + r}.$$

إذن

$$\alpha_0 = \alpha_1 = 0.49998747, \quad \alpha_2 = 2.50587 \times 10^{-5}.$$

عند $\text{pH} = 6.22$ ، يكون $h = K_2$ ، ومن ثم

$$(\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2) = \frac{(r, 1, 1)}{2 + r}.$$

إذن

$$\alpha_0 = 2.50587 \times 10^{-5}, \quad \alpha_1 = \alpha_2 = 0.49998747.$$

2.3 — القيمة العظمى لكسر هيدروجين المائيات

نعيد كتابة التعبير عن α_1 على الصورة

$$\alpha_1 = \frac{1}{1 + h/K_1 + K_2/h}.$$

لقيم h الموجبة، تعطي متباينة المتوسطين الحسابي والهندسي

$$\frac{h}{K_1} + \frac{K_2}{h} \geq 2\sqrt{\frac{K_2}{K_1}},$$

ويتحقق المساواة إذا وفقط إذا كان

$$\frac{h}{K_1} = \frac{K_2}{h}, \quad h = \sqrt{K_1 K_2}.$$

وهذا يجعل المقام عند قيمته الصغرى، ومن ثم يعطي القيمة العظمى المطلقة:

$$\text{pH}_{\max} = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{1.92 + 6.22}{2} = 4.07.$$

القيمة العظمى للكسر هي

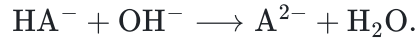
$$\alpha_{1,\max} = \frac{1}{1 + 2\sqrt{K_2/K_1}} = \frac{1}{1 + 2(10^{-2.15})} = 0.98603876 \approx 0.986.$$

عند هذه القيمة من pH، يتساوى الكسران المتبقيان:

$$\alpha_0 = \alpha_2 = \frac{1 - \alpha_{1,\max}}{2} \approx 0.00698.$$

2.4 — نقطتا التكافؤ والكواشف

مرحلتا التعادل هما



ليكن الحجم الابتدائي للحمض V_0 . بما أن تركيز كل من الحمض والمحول المعاير هو 0.1 mol L^{-1} ، فإن الوصول إلى نقطتي التكافؤ الأولى والثانية يتطلب حجمين من المحلول المعاير قدرهما V_0 و $2V_0$ ، على الترتيب.

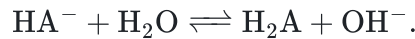
نستخدم القيمة المتعارف عليها $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ عند 25°C .

قطة التكافؤ الأولى.

يعطي التخفيف

$$C_1 = \frac{0.1V_0}{2V_0} = 0.050 \text{ mol L}^{-1}.$$

يحتوي المحلول أساساً على أيون هيدروجين الماليت الأمفيبروتي. وتفاعله بوصفه حمضاً وبوصفه قاعدة هما



التقريب المألوف للمادة الأمفوليتية هو

$$h \approx \sqrt{K_1 K_2}, \quad \text{pH} \approx \frac{pK_1 + pK_2}{2} = 4.07.$$

عند التركيز المذكور، يلزم إجراء تصحيح طفيف لأن $K_1/C_1 \approx 0.24$. عند نقطة التكافؤ هذه، يكون $[\text{Na}^+] = C_1$ ، ولذلك يقتضي ميزان الشحنة أن

$$h + C_1 = \frac{K_w}{h} + C_1\alpha_1 + 2C_1\alpha_2.$$

باستخدام كسور التوزيع،

$$h - \frac{K_w}{h} = C_1(\alpha_2 - \alpha_0) = C_1 \frac{K_1 K_2 - h^2}{h^2 + K_1 h + K_1 K_2}.$$

يعطي حل هذه المعادلة

$$\boxed{\text{pH}_{\text{eq},1} = 4.1174 \approx 4.12.}$$

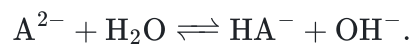
تقع كلتا القيمتين 4.07 و 4.12 ضمن المجالين المدرجين لكل من أزرق البروموفينول وأحمر الكونفو.

قطة التكافؤ الثانية.

أصبح التركيز التحليلي للماليت الآن

$$C_2 = \frac{0.1V_0}{3V_0} = \frac{0.1}{3} = 0.0333 \text{ mol L}^{-1}.$$

تخضع الماليت للتحلل المائي:



ثابت تفككها القاعدي هو

$$K_b = \frac{K_w}{K_2} = \frac{10^{-14}}{6.0256 \times 10^{-7}} = 1.6596 \times 10^{-8}.$$

بكتابة $x = [\text{OH}^-]$ ، يعطي تقريب القاعدة الضعيفة

$$K_b = \frac{x^2}{C_2 - x} \approx \frac{x^2}{C_2},$$

$$x \approx \sqrt{K_b C_2} = \sqrt{(1.6596 \times 10^{-8})(0.03333)} = 2.3520 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}.$$

هنا $x/C_2 \approx 7.1 \times 10^{-4}$ ، مما يؤكد صحة التقريب. ومن ثم

$$\text{pOH} = 4.6286, \quad \boxed{\text{pH}_{\text{eq},2} = 14.00 - 4.6286 \approx 9.37.}$$

تقع هذه القيمة ضمن مجالي أزرق الثيمول والفينولفثالين.

وعليه، تكون خانات الكواشف في الجدول 1 كما يلي:

نقطة التكافؤ	pH	الكاشف	مجال التحول اللوني المدرج
الأولى	4.12، أو 4.07 في التقريب المبسط	أزرق البروموفينول	4.6–3.0
الأولى	القيمة نفسها	أحمر الكونغو	5.2–3.0
الثانية	9.37	أزرق الثيمول	9.6–8.0
الثانية	القيمة نفسها	الفينولفثالين	10.0–8.2

تشغل هذه الكواشف سطرين في كل خانة؛ ويمكن ترك السطرين المتبقين فارغين.

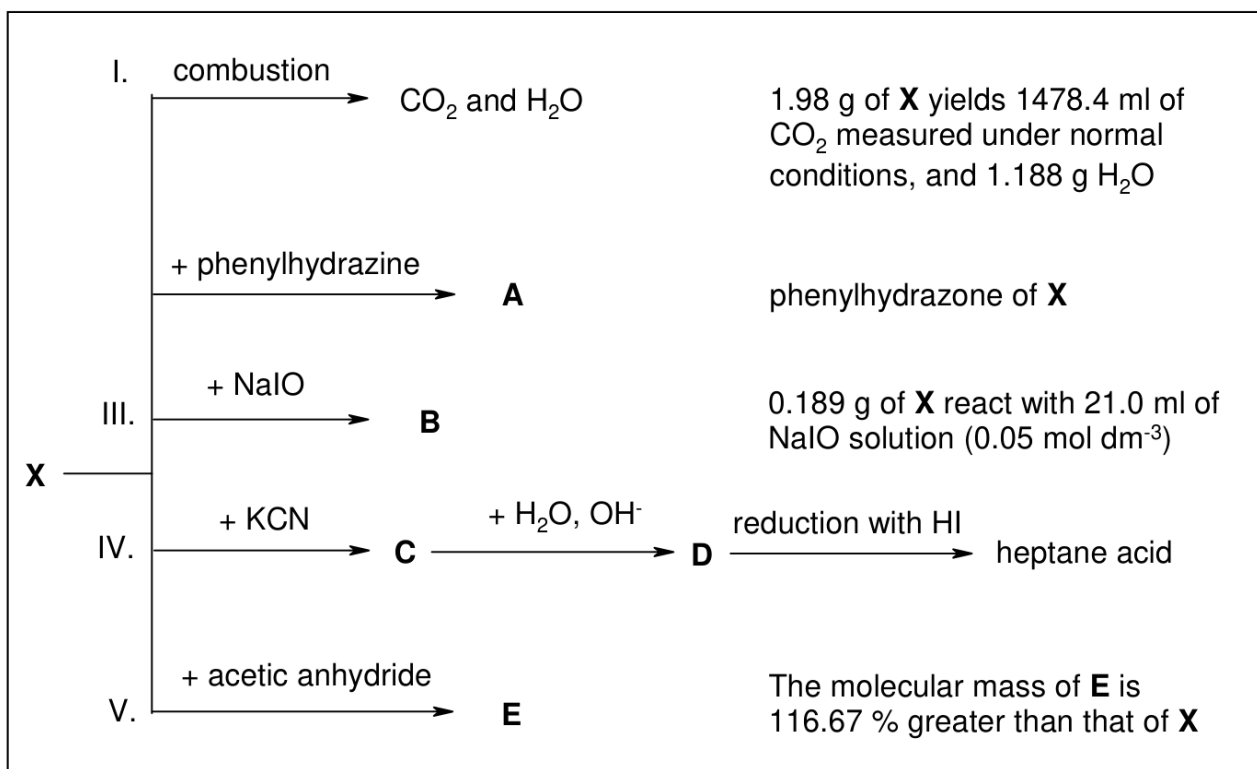
تحدد سلاسل SMILES التالية المركبات المختارة. بالنسبة إلى الكواشف الثلاثة من فئة الفثالين/السلفونفثالين، تُعرض الأشكال المرجعية المتعادلة ذات الحلقة المغلقة؛ أما أحمر الكونغو فيُعرض على هيئة ملح المعادل ثنائي الصوديوم. وتتغير أشكالها في المحلول مع تغير pH.

الكاشف	SMILES
أزرق البروموفينول (أزرق البروموفينول)	<chem>O=S1(=O)OC(c2cc(Br)c(O)c(Br)c2)(c2cc(Br)c(O)c(Br)c2)c2ccccc21</chem>
أحمر الكونغو	<chem>Nc1c(/N=N/c2ccc(-c3ccc(/N=N/c4cc(S(=O)(=O)[+Na].[+Na])c5ccccc5c4N)cc3)cc2)cc(S(=O)(=O)[O-])c2ccccc12</chem>
أزرق الثيمول	<chem>O=S1(=O)OC(c2cc(C(C)C)c(O)cc2C)(c2cc(C(C)C)c(O)cc2C)c2ccccc21</chem>
الفينولفثالين	<chem>O=C1OC(c2ccc(O)cc2)(c2ccc(O)cc2)c2ccccc21</chem>

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 3: بنية مركب طبيعي X استناداً إلى تفاعلاته

عُزل المركب X من ناتج متعادل. واستُخدمت كواشف مختلفة لتحديد بنية X. وقد حُصل على النتائج الآتية:



3.1 ما الاستنتاجات التي يمكن استخلاصها بشأن تركيب **X** وبنية استناداً إلى البيانات الناتجة عن كل تفاعل من التفاعلات السابقة؟ ينبغي صياغة الاستنتاجات بأقصى قدر من الإيجاز والوضوح. املاً الجدول دون وصف كيفية توصلك إلى استنتاجاتك.

.....	.I
.....	.II
.....	.III
.....	.IV
.....	.V

3.2 اكتب صيغة المادة **X** استناداً إلى بيانات التركيب والبنية التي حصل عليها في البند 1.

3.3 اكتب صيغ المواد **A, B, C, D** و **E** وصيغة حمض الهبتان.

3.4 ما المواد الطبيعية التي يمكن أن توافقها هذه البنية؟ اكتب اسم المادة وارسم الصيغة البنائية التي تصف خصائص بنيتها بأفضل صورة.

3.5 اذكر ثلاث خواص لهذا المركب لا تتوافق مع البنية التي حُددت في البند 2.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

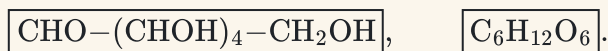
الإجابات

3.1 •

التفاعل	الاستنتاج
I	الصيغة الأولية: CH_2O .
II	يحتوي X على مجموعة كربونيل قابلة للتفاعل.
III	يحتوي X على مجموعة ألدهيد واحدة؛ وكتلته المولية 180 g mol^{-1} ، مما يعطي الصيغة $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

التفاعل	الاستنتاج
IV	يملك X هيكلًا كربونيًا غير متفرع مكونًا من ست ذرات كربون، وتقع مجموعة الكربونيل عند أحد طرفيه.
V	يحتوي X على خمس مجموعات هيدروكسيل قابلة للأستلة.

- **3.2** البنية ذات السلسلة المفتوحة هي **الدوهكسوز**، أي 2,3,4,5,6-خماسي هيدروكسي هكسانال:



SMILES: O=CC(O)C(O)C(O)C(O)CO. لا تحدد التجارب التكوين الفراغي.

- **3.3** النواتج كما يأتي. تُعرض الأحماض الأصلية المتعادلة لكل من **B** و **D**؛ وتوجد كربوكسيلاتهما في الظروف القلوية. وقد أغفلت عمدًا التفاصيل الكيميائية الفراغية التي لا تحددها البيانات.

النتائج	الاسم والصيغة الجزيئية	SMILES
A	فينيل هيدرازون الألدوهكسوز، $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$	<chem>OCC(O)C(O)C(O)C(O)C=NNc1ccccc1</chem>
B	حمض 2,3,4,5,6-خماسي هيدروكسي الهكسانويك، وهو حمض ألدوني، $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$	<chem>O=C(O)C(O)C(O)C(O)C(O)CO</chem>
C	سيانوهيدرين الألدوهكسوز، 2,3,4,5,6,7-سداسي هيدروكسي هبتان نيتريل، $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_6$	<chem>N#CC(O)C(O)C(O)C(O)C(O)CO</chem>
D	حمض 2,3,4,5,6,7-سداسي هيدروكسي الهبتانويك، $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_8$	<chem>O=C(O)C(O)C(O)C(O)C(O)C(O)CO</chem>
E	مشتق خماسي-O-أسيتيل، $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$: يُمثل هنا بصيغة 1,2,3,4,6-خماسي-O-أسيتيل-D-غلوكوبيرانوز، دون تحديد أنوميره	<chem>CC(=O)OC[C@H]1OC(OC(C)=O)[C@H](OC(C)=O)[C@@H](OC(C)=O)[C@H]1OC(C)=O</chem>
«حمض الهبتان»	حمض الهبتانويك، $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ ، $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	<chem>CCCCCCC(=O)O</chem>

يُنَاقَشُ الرسم المبدئي ذي السلسلة المفتوحة للمركب **E** في الحل.

- **3.4** تشمل المركبات الطبيعية المتوافقة مع ترابط الذرات في السلسلة المفتوحة ما يأتي:

المركب	SMILES يبين الكيمياء الفراغية للسلسلة المفتوحة
D-غلوكوز	<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
D-مانوز	<chem>O=C[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
D-غالكتوز	<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)CO</chem>

باتخاذ **D-غلوكوز** مثالاً ممثلاً، تكون بُناه السائدة أنصاف أسيتالات حلقية:

- **D-α-غلوكوبيرانوز**: OC[C@H]1O[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@H]1O
- **D-β-غلوكوبيرانوز**: OC[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@H]1O

في رسم هاوورث التقليدي، تتجه مجموعات الهيدروكسيل عند C2 و C3 و C4 إلى الأسفل، وإلى الأعلى، وإلى الأسفل، على الترتيب؛ وتتجه مجموعة الهيدروكسي ميثيل عند C5 إلى الأعلى. أما مجموعة الهيدروكسيل الأنوميرية عند C1 فتتجه إلى الأسفل في α وإلى الأعلى في β.

- **3.5** ثلاث خواص لا تفسرها صيغة السلسلة المفتوحة وحدها هي: 1. وجود أنوميرين متميزين α و β . 2. التدوير المتبادل في المحلول المائي. 3. عدم تكوّن أوكسيم عند تفاعل خماسي أسيتات الغلوكوز مع الهيدروكسيل أمين، NO، مما يدل على عدم احتوائه على مجموعة ألدهيد حرة.

الحل

3.1 — الاستنتاجات المستخلصة من التفاعلات المنفردة

نستخدم القيمة المتعارف عليها $V_m = 22.4 \text{ L mol}^{-1}$ في الظروف النظامية والكتل الذرية 16، 1، 12 للكربون والهيدروجين والأكسجين.

أ. التحليل بالاحتراق

كميتا مادة ثاني أكسيد الكربون، $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ، والماء، O ، هما

$$n(\text{CO}_2) = \frac{1.4784 \text{ L}}{22.4 \text{ L mol}^{-1}} = 0.0660 \text{ mol},$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1.188 \text{ g}}{18.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0660 \text{ mol}.$$

وعليه،

$$n(\text{C}) = 0.0660 \text{ mol}, \quad n(\text{H}) = 2(0.0660) = 0.132 \text{ mol}.$$

كتلتاهما هما

$$m_{\text{C}} = 0.792 \text{ g}, \quad m_{\text{H}} = 0.132 \text{ g}.$$

باعتبار الكتلة المتبقية كتلة الأكسجين،

$$m_{\text{O}} = 1.980 - 0.792 - 0.132 = 1.056 \text{ g},$$

$$n(\text{O}) = \frac{1.056}{16.0} = 0.0660 \text{ mol}.$$

إذن

$$n_{\text{C}} : n_{\text{H}} : n_{\text{O}} = 1 : 2 : 1,$$

فتكون الصيغة الأولية $\boxed{\text{CH}_2\text{O}}$. والنسب المئوية الكتلية هي 40.0% للكربون، و6.67% للهيدروجين، و53.3% للأكسجين.

II. تكوّن الفينيل هيدرازون

يتكاثف الفينيل هيدرازين، NNC_6H_5 ، مع مجموعة كربونيل ألدهيدية أو كيتونية، ويستبدل أكسجينها بمجموعة فينيل هيدرازون مع خروج الماء.

لذلك تثبت هذه التجربة وجود مجموعة كربونيل قابلة للتفاعل، لكنها لا تميز بمفردها بين الألدهيد والكيون.

III. الأكسدة بهيبو يوديت الصوديوم

الكاشف هو هيبو يوديت الصوديوم، $[\text{Na}^+ \cdot \text{IO}_2^-]$ ، NaIO . في أكسدة الألدهيد المقصودة، يؤكسد مول واحد من الهيبو يوديت مولاً واحداً من مجموعات الألدهيد إلى مجموعات كربوكسيل.

$$n(\text{NaIO}) = (0.05 \text{ mol L}^{-1})(21.0 \times 10^{-3} \text{ L}) = 1.05 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

عند وجود مجموعة ألدهيد واحدة في كل جزيء،

$$M_X = \frac{0.189 \text{ g}}{1.05 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 180 \text{ g mol}^{-1}.$$

بما أن الكتلة المولية للصيغة الأولية هي 30 g mol^{-1}

$$\frac{180}{30} = 6, \quad \boxed{X : C_6H_{12}O_6}.$$

تدعم نتيجة إطالة السلسلة غير المتفرعة في IV، بصورة مستقلة، تعيين مجموعة الألهيد الطرفية.

IV. إضافة السيانييد والتحلل المائي والاختزال

تُدخل إضافة السيانييد ذرة كربون إضافية واحدة عند ذرة كربون الكربونيل الأصلية. ويحوّل التحلل المائي كربون النتريل إلى كربون كربوكسيل. ثم يزيل الاختزال اللاحق ذرات الأكسجين الكحولية دون تغيير الهيكل الكربوني.

النتيجة النهائية هي حمض الهيتانويك غير المتفرع ذو ذرات الكربون السبع. ومن ثم يمتلك X هيكلًا كربونيًا غير متفرع مكونًا من ست ذرات كربون، وتكون مجموعة الكربونيل فيه طرفية. أما الكيتون الداخلي فيعطي هيكل حمض كربوكسيلي متفرعًا بعد هذه السلسلة من التفاعلات.

V. الأستلة

كل ذرة هيدروجين هيدروكسيلية تُستبدل بمجموعة أسيتيل تزيد الكتلة المولية بمقدار

$$\Delta M_{\text{كل OH}} = 43 - 1 = 42 \text{ g mol}^{-1}.$$

الزيادة المذكورة هي 116.67%، ومن ثم

$$M_E = 2.1667 M_X \approx 390 \text{ g mol}^{-1}.$$

لذلك يكون عدد مجموعات الهيدروكسيل التي خضعت للأستلة

$$N_{\text{OH}} = \frac{390 - 180}{42} = \boxed{5}.$$

وعليه يحوّل الكاشف، أنهيدريد الأسيتيك، $CC(=O)OC(C)=O$ ، المركب X إلى خماسي الأسيتات.

3.2 — بنية X

تعطي الأدلة مجتمعة ما يأتي:

- ست ذرات كربون في سلسلة غير متفرعة.
- مجموعة ألهيد طرفية واحدة.
- خمس مجموعات هيدروكسيل.
- الصيغة الجزيئية $C_6H_{12}O_6$.

البنية المعتادة الموافقة لألهيد متعدد الهيدروكسيل هي



هذا هو ترابط الذرات في السلسلة المفتوحة لأدوهكسوز. ولا تحدد التجارب التكوين الفراغي لمراكزه الأربعة المولدة للتصاوغ الفراغي.

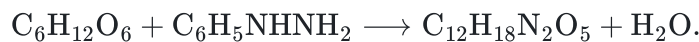
معادلة الاحتراق الموزونة باستخدام ثنائي الأكسجين، $O=O$ ، هي



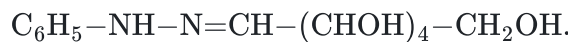
3.3 — النواتج والمعادلات الموزونة

A: فينيل هيدرازون

يحدث التكاثر عند مجموعة الألهيد:



يكون ترابط الذرات في الناتج كما يأتي



تحدد المسألة صراحةً أن الناتج فينيل هيدرازون؛ ولا يلزم أي تفاعل إضافي مع فائض من الفينيل هيدرازين.

B: حمض ألدوني أو ألدونات

تتأكسد مجموعة الألدهيد وحدها:



المعادلة الموزونة المكتوبة مع تمثيل الناتج بالحمض المتعادل هي



حيث يوديد الصوديوم هو $[\text{Na}] \cdot [\text{I}]$.

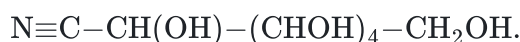
إذا أُبقي المحلول قلويًا، يكون الناتج أيون الألدونات، $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CO}$ ، وتكون المعادلة الأيونية الموزونة



هنا تُمثّل أيونات الهيبو يوديت والهيدروكسيد واليوديد بترميز SMILES بالصيغ $\text{I}[\text{O}^-]$ و $[\text{OH}]$ و $[\text{I}]$ ، على الترتيب.

C: سيانوهديرين

يهاجم أيون السيانيد، $\text{N}\#[\text{C}]$ ، كربون الكربونيل؛ وتعطي البروتنة



في حالة سيانيد البوتاسيوم المائي، $[\text{K}] \cdot [\text{C}\# \text{N}]$ ، يكون التمثيل الموزون

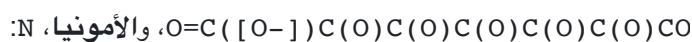


حيث هيدروكسيد البوتاسيوم هو $[\text{K}] \cdot [\text{OH}]$.

تنشئ الإضافة مركزًا جديدًا مولدًا للتصاوغ الفراغي عند ذرة كربون الألدهيد السابقة. ولا تحدد البيانات تكوينه الفراغي، ولذلك يمكن تكوّن سيانوهديرينين إبيمرين.

D: حمض هيدروكسي أُطيلت سلسلته

يعطي التحلل المائي القلوي للنتريل أيون 2,3,4,5,6,7-سداسي هيدروكسي الهبتانوات،



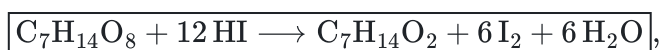
الحمض المتعادل الموافق هو



عند المعالجة بيوديد الهيدروجين، I ، تُبرتّن الكربوكسيلات أولاً:

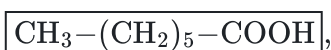


يستبدل الاختزال الشديد مجموعات الهيدروكسيل الكحولية الست جميعها بالهيدروجين:



حيث اليود هو I_2 .

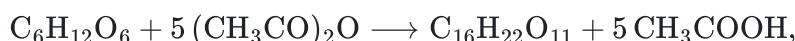
لذلك يكون الناتج



وهو حمض الهبتانويك. وهذا يفسر ذرة الكربون الإضافية والهيكل غير المتفرع معًا.

E: خماسي الأسيتات

معادلة الأسئلة الموزونة هي



مع حمض الأسيتيك، $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$ ، بوصفه الناتج المرافق.

يعطي التطبيق الآلي للأستلة على الرسم المبني ذي السلسلة المفتوحة ألدوهكسون خماسي-O-أسيثيل ذا سلسلة مفتوحة:



.SMILES: O=CC(OC(=O)C)C(OC(=O)C)C(OC(=O)C)C(OC(=O)C)COC(=O)C

لكن الغلوكوز الفعلي يعطي عادةً خماسي أسيتات الغلوكوبيرانوز الحلقي، كما هو ممثل في جدول الإجابات. ولكلا الرسمين الصيغة الجزيئية $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ؛ ومن ثم لا يمكن للزيادة في الكتلة وحدها أن تميز بينهما.

3.4 — المركبات الطبيعية والرسم البنائي المناسب

تثبت التفاعلات ترابط الذرات الخاص بالألدوهكسون، وهو ما ينطبق على D-غلوكوز وD-مانوز وD-غالكتوز وغيرها من الألدوهكسوزات. لكنها لا تعين تكويناً فراغياً بعينه.

في D-غلوكوز المتخذ مثلاً ممثلاً، يُظهر إسقاط فيشر للسلسلة المفتوحة مجموعات الهيدروكسيل عند C2–C5 مرتبة يميناً، يساراً، يميناً، يميناً، مع وجود الألهيد في الأعلى.

بناءً الجزيئية السائدة هي أنصاف أسيتالات حلقة سداسية الأعضاء. ويُضاف أكسجين مجموعة الهيدروكسيل عند C5، داخل الجزيء، إلى كربون الألهيد عند C1:

- يصبح أكسجين C5 أكسجين الحلقة.
- يصبح أكسجين الكربونيل السابق جزءاً من مجموعة الهيدروكسيل عند C1.
- يصبح C1 مركزاً جديداً مولداً للتصاوغ الفراغي، مما ينتج الأنوميرين α و β .
- لا يخرج ماء أثناء تكون نصف الأسيتال.

لرسم المطلوب، ضع أكسجين الحلقة في أعلى يمين شكل هاوورث السداسي، وتليه باتجاه عقارب الساعة C1 ثم C2 ثم C3 ثم C4 ثم C5. ارسم ما يأتي:

الموضع	اتجاه المستبدل
C1	الهيدروكسيل إلى الأسفل في α ؛ وإلى الأعلى في β
C2	الهيدروكسيل إلى الأسفل
C3	الهيدروكسيل إلى الأعلى
C4	الهيدروكسيل إلى الأسفل
C5	الهيدروكسي ميثيل إلى الأعلى

يتجه الهيدروجين عند كل موضع في الاتجاه المعاكس.

يتخذ كلا الأنوميرين في الغالب التشكل الكرسي ${}^4C_1$. في D- β -غلوكوبيرانوز، تكون جميع مستبدلات الهيدروكسيل والهيدروكسي ميثيل استوائية؛ أما في D- α -غلوكوبيرانوز، فتكون مجموعة الهيدروكسيل الأنوميرية محورية. تحدد صيغ SMILES التكوين الفراغي، لكنها لا تحدد بحد ذاتها هذا التشكل الكرسي المفضل.

3.5 — ثلاث خواص تتطلب البنية الحلقية

1. شكلان أنوميريان.

للشكلين α و β التكوينات الفراغية نفسها عند C2–C5، لكنهما يختلفان عند C1. كربون الألهيد في السلسلة المفتوحة مستوي، ولا يمكنه توفير هذا المركز الإضافي المولد للتصاوغ الفراغي. أما تكون نصف الأسيتال فيوفره.

2. التدوير المتبادل.

يتغير الدوران الضوئي لمحلول محضّر من أي من الأنوميرين النقيين مع تحول الأنوميرين أحدهما إلى الآخر عبر النسبة الصغيرة من شكل السلسلة المفتوحة الموجودة عند الاتزان:



يصبح الدوران ثابتاً عند بلوغ الاتزان.

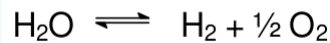
3. لا يشكّل خماسي الأسيتات أوكسيمياً مع الهيدروكسيل أمين.

من شأن أستلة خمس مجموعات هيدروكسيل في نموذج السلسلة المفتوحة أن تترك مجموعة ألدهيد متاحة لتكوين الأوكسيم. أما في خماسي الأسيتات الحلقي الفعلي، فإن الكربون الأثوميري هو كربون أسيتال، ولا توجد مجموعة ألدهيد حرة. وهذا يفسر النتيجة السلبية للتفاعل.

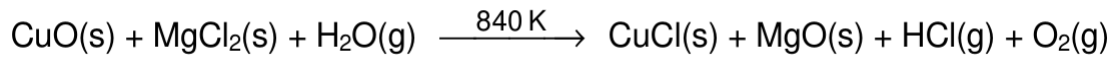
تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي. حيثما يختلف هذا الحل عن الحل الرسمي، يحتوي الحل الرسمي على خطأ أو خطأ مطبعي.

المسألة 4: دورة كيميائية لحرارية لتحلل الماء عند درجة حرارة معتدلة

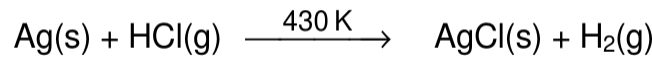
يمكن رصد التحلل الحراري للماء



بدرجة تفكك ($\alpha = 10^{-3}$) عند درجة حرارة أعلى من 1700 K. ويمكن أيضاً إجراء هذه العملية عند درجات حرارة 800 – 900 K من خلال مراحل متتابعة تُنفَّذ ضمن دورة. اقترح عملية من هذا النوع استناداً إلى التفاعلين:



و



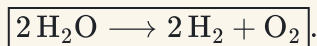
بحيث تستوفي المتطلبات الآتية:

- (a) يجب ألا يُستهلك أثناء العملية سوى الماء.
- (b) يجب أن يكون الأكسجين والهيدروجين وحدهما الناتجين النهائيين للعملية.
- (c) بالإضافة إلى المواد المذكورة أعلاه، تتطلب الدورة محلول أمونيا بتركيز 25 %.
- (d) يجب ألا تتجاوز درجة الحرارة في أي خطوة من خطوات الدورة 840 K.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- (a) أعد توليد أكسيد النحاس(II) وكلوريد المغنيسيوم والفضة والأمونيا باستخدام الدورة أدناه. وتفاعلها الصافي هو



- (b) الناتجان الصافيان الوحيدان هما الهيدروجين، $[\text{H}]$ ، والأكسجين، $\text{O}=\text{O}$ ، بنسبة مولية 1 : 2.
- (c) تتيح الأمونيا المائية، N، لكلوريد النحاس(I) اختزال كلوريد الفضة إلى فضة، مع تكوين معقد أميني للنحاس(II). وتؤدي إزالة الأمونيا في وجود أكسيد المغنيسيوم إلى إعادة توليد أكسيد النحاس وكلوريد المغنيسيوم.
- (d) استخدم 840 K للتفاعل الأول المعطى و 430 K للتفاعل الثاني. ويمكن إجراء تكوين المعقد وعمليات إعادة التوليد عند درجات حرارة أقل من 840 K.

الحل

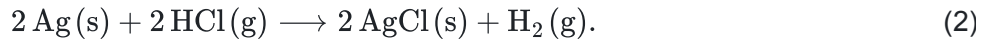
(a) بناء دورة مغلقة

وازن أولاً التفاعل المعطى المنتج للأكسجين:

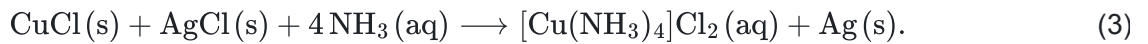


تجري هذه الخطوة عند 840 K. تتغير حالة الأكسدة لأربعة مراكز نحاس من +2 إلى +1، فتكتسب أربعة إلكترونات إجمالاً. ويؤدي تكوين جزيء واحد من الأكسجين انطلاقاً من أكسجين في حالة الأكسدة -2 إلى تحرير أربعة إلكترونات.

افصل كلوريد الهيدروجين عن الأكسجين واستخدمه في التفاعل الثاني المعطى، عند 430 K:



لإغلاق الدورة، يجب أن يعيد كلوريد النحاس(I) وكلوريد الفضة توليد النحاس(II) والفضة الفلزية. ويحقق تفاعلهما في الأمونيا المائية ذلك:

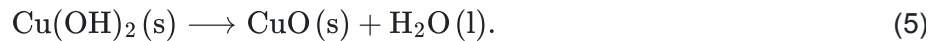


هنا يزود النحاس(I) الفضة(I) بالإلكترونات اللازمة لاختزالها؛ وتثبت الأمونيا معقد النحاس(II) الناتج.

أضف بعد ذلك أكسيد المغنيسيوم الناتج من التفاعل (1)، وأزل الأمونيا بالتدفئة. ومع تفكك المعقد الأميني، يوفر أكسيد المغنيسيوم الوسط القاعدي اللازم لترسيب هيدروكسيد النحاس(II). والمعادلة الإجمالية هي

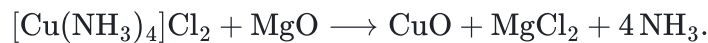


اجمع الأمونيا بامتصاصها في الماء المعاد تدويره لاستعادة محلول الأمونيا. وعند التدفئة، يعطي هيدروكسيد النحاس(II) أكسيد النحاس(II):



افصل أكسيد النحاس(II) بالترشيح واسترجع كلوريد المغنيسيوم من المحلول. ولإعادته في صورة صلب لامائي، ينبغي إجراء نزع الماء في جو من كلوريد الهيدروجين يُعاد تدويره للحد من التحلل المائي. وكلوريد الهيدروجين مادة وسيطة موجودة أصلاً في الدورة، ويُسترجع لإعادة استخدامه.

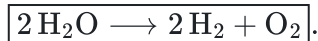
وهكذا، يعيد التفاعلان (4) و(5) معاً توليد كل من الأكسيد والكلوريد اللازمين لإغلاق الدورة:



اجمع التفاعلات بالنسب

$$(1) + 2(2) + 4(3) + 4(4) + 4(5).$$

بعد استرجاع الأمونيا وعمليات استرجاع المذيب والأطوار، تُختزل جميع المواد المساعدة من طرفي المعادلة:



لا يُستهلك سوى الماء.

(b) تحديد النواتج النهائية

يحرر التفاعل (1) الأكسجين؛ ويحرر التفاعل (2) الهيدروجين. اجمع هذين التيارين كلاً على حدة، مع الاحتفاظ بكلوريد الهيدروجين والأمونيا داخل العملية.

لكل 2 mol من الماء المستهلك،

$$n(\text{H}_2) = 2 \text{ mol}, \quad n(\text{O}_2) = 1 \text{ mol}.$$

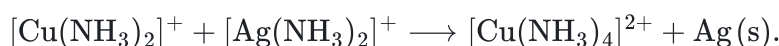
تدور الفضة ومركبات النحاس ومركبات المغنيسيوم والكلوريد والأمونيا جميعاً داخل الدورة.

(c) توضيح دور محلول الأمونيا بتركيز 25 %

تذيب الأمونيا كلوريد النحاس(I) والفضة(I) شححي الذوبان من خلال تكوين معقدات أمينية:



تخضع المعقدات الذائبة لتفاعل انتقال الإلكترون



تتغير حالة أكسدة مركز النحاس من +1 إلى +2، بينما تتغير حالة أكسدة مركز الفضة من +1 إلى 0. وتوفّر إعادة توزيع الربيطات أربع ربيطات أمونيا حول النحاس(II). وتعطي إضافة معادلتَي الذوبان التفاعل (3).

وبذلك تتيح الأمونيا إعادة توليد الفضة وتثبّت المركّب الوسيط للنحاس(II). ثم تتحرر في التفاعل (4)، وتُجمع وتُعاد الاستفادة منها.

(d) الالتزام بالحد الأقصى لدرجة الحرارة

العملية	درجة الحرارة أو الشرط المناسب
تساعد الأكسجين، التفاعل (1)	840 K، كما هو معطى
تساعد الهيدروجين، التفاعل (2)	430 K، كما هو معطى
تكوين المعقد الأميني واسترجاع الفضة، التفاعل (3)	درجة الحرارة العادية
إزالة الأمونيا وترسيب الهيدروكسيد، التفاعل (4)	تدفئة المزيج المائي
تحلل هيدروكسيد النحاس(II)، التفاعل (5)	تسخين لطيف، ويمكن إجراؤه بسهولة عند درجة حرارة أقل من 840 K
استرجاع كلوريد المغنيسيوم	التبخير ونزع الماء عند درجة حرارة أقل من 840 K، مع الحد من التحلل المائي باستخدام كلوريد الهيدروجين المعاد تدويره

تُسترجع أبخرة الأمونيا والماء بالتبريد والامتصاص. ولا تتطلب أي خطوة درجة حرارة أعلى من الحد الأقصى المحدد.

تحدّد تمثيلات SMILES الآتية الأنواع الكيميائية المستخدمة. وبالنسبة إلى المواد الصلبة الأيونية، تمثّل صيغ SMILES ذات الأيونات المنفصلة التركيب والشحنات الشكلية، ولا تمثّل الشبكة البلورية.

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
H ₂ O	الماء	O
H ₂	الهيدروجين	[H][H]
O ₂	الأكسجين	O=O
HCl	كلوريد الهيدروجين	Cl
NH ₃	الأمونيا	N
CuO	أكسيد النحاس(II)	[O-2].[Cu+2]
CuCl	كلوريد النحاس(I)	[-Cl].[+Cu]
MgO	أكسيد المغنيسيوم	[O-2].[Mg+2]
MgCl ₂	كلوريد المغنيسيوم	[-Cl].[-Cl].[Mg+2]
Ag	الفضة	[Ag]
AgCl	كلوريد الفضة	[-Cl].[+Ag]
Cu(OH) ₂	هيدروكسيد النحاس(II)	[-OH].[-OH].[Cu+2]
Cl ⁻	أيون الكلوريد	[-Cl]
[Cu(NH ₃) ₂] ⁺	أيون ثنائي أمين النحاس(I)	[NH3]->[+Cu]<-[NH3]
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	أيون ثنائي أمين الفضة(I)	[NH3]->[+Ag]<-[NH3]

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	أيون رباعي أمين النحاس(II)	<chem>[NH3]->([NH3]->([NH3]->[Cu+2]<-[NH3]</chem>
$[Cu(NH_3)_4]Cl_2$	كلوريد رباعي أمين النحاس(II)	<chem>[Cl]-.[Cl].[NH3]->([NH3]->([NH3]->[Cu+2]<-[NH3]</chem>

المعدّان الأمينان للنحاس(I) والفضة(I)، اللذان يبلغ عدد التناسق في كل منهما اثنين، خطيّان تقريباً. وفي محلول النحاس(II) المائي، تشغل ربيطات الأمونيا الأربع مواضع استوائية تقريباً، مع إغفال تناسق الماء المحوري في الصيغة المختصرة. ولا تحدّد تمثيلات SMILES هذه الأشكال الهندسية التناسقية أو الحالة الإلكترونية الأرضية الثلاثية للاكسجين.

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

المسألة 5: كلورة الهيدروكربون A: مركبات وسيطة لإنتاج النايلون ومطاط الكلوروبرين

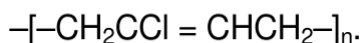
المركبان B وC متماكبان بنيويان. ويمكن الحصول عليهما عند تفاعل الهيدروكربون A مع الكلور. والهيدروكربون A منتج أساسي في عملية تخليق عضوي صناعية. ويمكنه التفاعل مع الأوزون ليعطي أوزونيداً.

يمكن استخدام المتماكب B في الإنتاج الصناعي للمركبين D وE، اللذين يمثلان المادتين الأوليتين في إنتاج ألياف النايلون:



المركب D قابل للذوبان في القواعد، والمركب E قابل للذوبان في الأحماض.

ينتج عن تفاعل المتماكب C مع محلول كحولي لقاعدة قلوية المونومر F، الذي يُستخدم في إنتاج مطاط الكلوروبرين (النيوبرين)



لهذه الطريقة تطبيق صناعي.

5.1 اكتب الصيغ البنائية للمركبات A, B, C, D, E, F وأسماءها وفق تسمية IUPAC.

5.2 اكتب آلية التفاعل بين الهيدروكربون A والكلور. ما نوع هذا التفاعل من حيث أليته؟ وأي المتماكين يُحصل عليه بكميات أكبر في الظروف العادية؟

5.3 اكتب معادلات:

– إنتاج D وE من المتماكب B،

– إنتاج المونومر F من المتماكب C،

– التحلل بالأوزون للهيدروكربون A والتحلل المائي للأوزونيد.

5.4 اكتب مخططاً كيميائياً لإنتاج الهيدروكربون A صناعياً انطلاقاً من الهيدروكربون الذي يمثل المكوّن الرئيسي للغاز الطبيعي.

5.5 اكتب صيغ الأشكال الفراغية الممكنة للوحدة الأساسية لمطاط الكلوروبرين.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

5.1 •

الرمز	الصيغة البنائية	الاسم وفق IUPAC	SMILES
A	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	بوتا-1,3-ديين	$\text{C}=\text{CC}=\text{C}$
B	$\text{ClCH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	1,4-ثنائي كلوروبوت-2-ين	$\text{ClCC}=\text{CCC1}$
C	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	3,4-ثنائي كلوروبوت-1-ين	$\text{C}=\text{CC}(\text{Cl})\text{CC1}$
D	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	حمض الهكسانديوك (حمض الأدييك)	$\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CCCCC}(=\text{O})\text{O}$
E	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	هكسان-1,6-ثنائي الأمين	NCCCCCN
F	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$	2-كلوروبوتا-1,3-ديين (كلوروبرين)	$\text{C}=\text{C}(\text{Cl})\text{C}=\text{C}$

• **5.2** تعطي الإضافة الإلكتروفيلية **B** بإضافة 1,4، و **C** بإضافة 1,2، عبر وسيط أليلي غير متمركز الشحنة. ويكون **B** هو الناتج المفضل ديناميكياً حرارياً، وهو الناتج المتوقع المقصود في الظروف العادية، مع مراعاة التحفظ المذكور أدناه.

• **5.3** يحول الاستبدال بالسيانيد، متبوعاً بالهدرجة، المركب **B** إلى هكسان ثنائي النتريل، $\text{N}\#\text{CCCCC}\#\text{N}$. ويعطي التحلل المائي **D**، بينما يعطي الاختزال **E**. وتحول القاعدة الكحولية **C** إلى **F** بحذف كلوريد الهيدروجين. ويعطي التحلل الكامل بالأوزون جزيئين من الميثانال، $\text{C}=\text{O}$ ، وجزيئاً واحداً من الإيثانديال، $\text{O}=\text{CC}=\text{O}$ ؛ كما ينتج التحلل المائي الصوري للأوزونيد فوق أكسيد الهيدروجين، OO .

• **5.4** أحد تسلسلات التخليق الصناعي هو الميثان (C) → الإيثان ($\text{C}\#\text{C}$) → الإيثانال ($\text{CC}=\text{O}$) → الإيثانول (CCO) → **A**، وتتمثل الخطوة الأخيرة في عملية لبيديف.

• **5.5** للوحدة المتكررة المحددة من النمط 1,4 تهيئتان:

- **cis-1,4**، حيث تقع مجموعتا الميثيلين في السلسلة الرئيسية على الجانب نفسه: $\text{C}\#\text{C}(\text{Cl})=\text{C}\#\text{C}$ ، وهي تقابل **E**.
- **trans-1,4**، حيث تقع هاتان المجموعتان على جانبيين متقابلين: $\text{C}\#\text{C}(\text{Cl})=\text{C}\#\text{C}$ ، وهي تقابل **Z**.

الحل

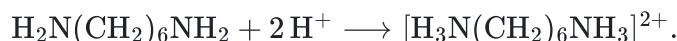
5.1 — تعيين المركبات A-F

تحتوي الوحدة المتكررة للنايلون-6,6، المثلة بالصيغة $\text{NCCCCCNC}(=\text{O})\text{CCCCC}(=\text{O})$ ، على جزء ثنائي الأمين ذي ست ذرات كربون وجزء حمض ثنائي الكربوكسيل ذي ست ذرات كربون. وهنا وفيما يلي، تشير * إلى امتداد البنية في البوليمر. يتيح شطر الروابط الأميدية تعيين المونومرين:



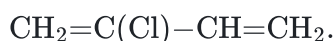
الحمض هو **D**، حمض الهكسانديوك، لأنه يذوب في القواعد بتكوين الأملاح. وثنائي الأمين هو **E**، هكسان-1,6-ثنائي الأمين، لأن مجموعتيه الأمينيتين تتعرضان للبروتنة بفعل الأحماض.

على سبيل المثال،



الأنواع الكيميائية المستخدمة هنا هي أيون الهيدروكسيد، $[\text{OH}^-]$ ؛ والماء، O ؛ وأيون الهيدروجين، $[\text{H}^+]$ ؛ وأيون الهكسانديوات، $[\text{O}^-]\text{CCCCC}(=\text{O})[\text{O}^-]$ ؛ وأيون هكسان-1,6-ثنائي الأمينوم، $[\text{NH}_3^+][\text{NH}_3^+]\text{CCCCC}$.

تنتج الوحدة المتكررة المعروضة لمطاط الكلوروبرين من بلمرة 1,4 للمركب **F**، أي 2-كلوروبوتا-1,3-ديين:



وبما أن **F** يُحصل عليه بحذف كلوريد الهيدروجين من **C**، فإن المركب السلف المناسب هو



أي 3,4-ثنائي كلوروبوت-1-ين.

وهذا هو ناتج إضافة 1,2 للكلور إلى **A**، أي بوتا-1,3-دين. أما ناتج إضافة 1,4 المقابل فهو **B**، أي 1,4-ثنائي كلوروبوت-2-ين. ويؤدي استبدال ذرتي الكلور الطرفيتين في **B** بالسيانيد إلى إدخال ذرتي كربون إضافيتين، فيعطي الهيكل المؤلف من ست ذرات كربون اللازم لكلا مونومري النايلون.

ترد أسماء المركبات الستة وصيغها البنائية المكثفة وصيغ SMILES الخاصة بها في جدول الإجابات.

5.2 — آلية الكلورة وتفضيل أحد النواتج

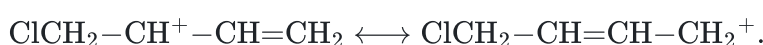
يخضع الكلور، Cl_2 ، لتفاعل إضافة إلكتروفيلية إلى الديين المترافق.

نقّم ذرات الكربون في **A** بالتتابع من 1 إلى 4. وفق التمثيل الأيوني المعتاد:

1. تهاجم إلكترونات π في الرابطة $\text{C}_1=\text{C}_2$ الطرف الإلكتروفيلي لجزء الكلور المستقطب.

2. تنشطر رابطة الكلور-الكلور انشطاراً غير متماثل، منتجةً أيون الكلوريد، $[\text{Cl}^-]$.

3. للكاتيون الأليلي المكلور الناتج صيغتان رنينيتان مساهمتان رئيسيتان:



وهما الصيغة المساهمة ذات الشحنة على C_2 ، والصيغة المساهمة ذات الشحنة على $[\text{CH}_2^+]$ ، C_4 ، $\text{C}_1\text{CC}=\text{C}$ ، للكاتيون الأليلي نفسه ذي الشحنة غير المتمركزة. ولرسم حركة الإلكترونات في الرنين، انقل زوج إلكترونات π في $\text{C}_3=\text{C}_4$ إلى الرابطة C_2-C_3 .

يعطي هجوم الكلوريد على C_2 ناتج الإضافة 1,2، وهو **C**:



ويعطي هجوم الكلوريد على C_4 ناتج الإضافة 1,4، وهو **B**:

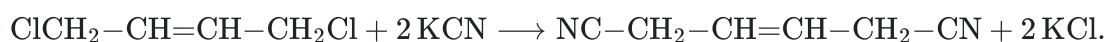


الرابطة المزدوجة الداخلية ثنائية الاستبدال في **B** أكثر استقراراً من الرابطة المزدوجة الطرفية أحادية الاستبدال في **C**. ولذلك، يُفضّل **B** تحت التحكم الديناميكي الحراري، وهو الناتج المتوقع في الظروف العادية المعتمد هنا. وقد تُفضّل الظروف الحركية **C**؛ وتتأثر النسبة الفعلية بدرجة الحرارة والوسط وعكسية التفاعل.

5.3 — معادلات التفاعلات المطلوبة

إنتاج **D** و **E** من **B**

استبدل أولاً ذرتي الكلور الطرفيتين بمجموعتي سيانيد:



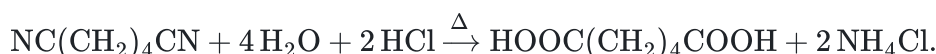
الناتج العضوي هو هكس-3-ين ثنائي النتريل، $\text{N}\#\text{CCC}=\text{CCC}\#\text{N}$. وصيغة سيانيد البوتاسيوم هي $[\text{K}^+][\text{C}\#-]$ ، وصيغة كلوريد البوتاسيوم هي $[\text{K}^+][\text{Cl}^-]$.

تعطي الهدرجة الحفزية للرابطة المزدوجة بين ذرتي الكربون فيه هكسان ثنائي النتريل، المسمى أيضاً أديبونتريل، $\text{N}\#\text{CCCCC}\#\text{N}$:



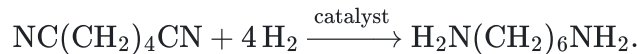
صيغة SMILES لثنائي الهيدروجين هي $[\text{H}][\text{H}]$.

يعطي التحلل المائي الحمضي لكلا مجموعتي النتريل **D**:



صيغة كلوريد الهيدروجين هي $[\text{H}][\text{Cl}]$ ، وصيغة كلوريد الأمونيوم هي $[\text{NH}_4^+][\text{Cl}^-]$. ويبيّن إدراج الحمض صراحةً أن الناتج النيتروجيني يكون على هيئة أمونيوم بدلاً من الأمونيا الحرة.

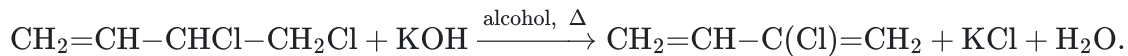
وبديلاً عن ذلك، تعطي هدرجة لكلا مجموعتي النتريل **E**:



تتحول كل ذرة كربون في مجموعة نتريل إلى ذرة كربون ميثيلينية طرفية، ولذلك يحتوي ثنائي الأمين على ست مجموعات ميثيلين.

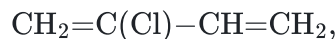
إنتاج F من C

باستخدام هيدروكسيد البوتاسيوم، $[\text{K}] \cdot [\text{OH}]$ ، في الإيثانول، CCO :



هذا تفاعل نزع كلوريد الهيدروجين بفعل قاعدة. ووفق ترقيم C، تنتزع القاعدة الهيدروجين من C3 بينما يغادر الكلور C4؛ وتستكمل الرابطة الجديدة C3=C4 تكوين الديين المترافق.

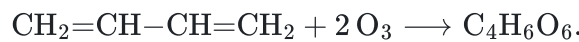
وعند كتابة الناتج من الطرف المقابل، تكون صيغته



وهو F، أي الكلوروبرين.

التحلل بالأوزون للمركب A والتحلل المائي للأوزونيد

يستهلك التحلل الكامل بالأوزون مكافئين من الأوزون، $[\text{O}] [\text{O}] = \text{O}:$



التمثيل البنائي الصوري لثنائي أوزونيد البوتادين هو $\text{O}1\text{OC}(\text{C}2\text{OOC}\text{O}2)\text{OC}1$. تدخل كل رابطة مزدوجة أصلية في حلقة خماسية من 1,2,4-تريوكسولان، وتصل الرابطة الأصلية المركزية بين ذرتي الكربون الحلقتين إحداهما بالأخرى. ولا يُقصد بذلك متماكب فراغي معين للأوزونيد.

التحلل المائي الصوري هو



النواتج هي:

- الميثانال (الفورمالدهيد)، $\text{C}=\text{O}$: جزيء واحد من كل مجموعة ميثيلين طرفية.
- الإيثانديال (الغليوكسال)، $\text{O}=\text{CC}=\text{O}$: تبقى ذرتا الكربون المركزيتان متصلتين.
- فوق أكسيد الهيدروجين، O_2 .

هذه هي النواتج الكربونيلية الأولية للشطر. وتزيل المعالجة اللاحقة الاختزالية فوق الأكسيد وتحافظ على الألدهيدات؛ أما المعالجة اللاحقة المؤكسدة فقد تؤكسدها أكثر.

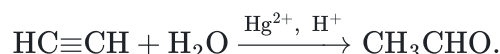
5.4 — التخليق الصناعي للمركب A انطلاقاً من الميثان

الهيدروكربون الرئيسي في الغاز الطبيعي هو الميثان، C. ويستخدم مسار يمر بالإيثانول التفاعلات الموزونة التالية.

أولاً، يعطي التكسير عند درجة حرارة مرتفعة الإيثاين (الأسيتيلين)، $\text{C}\equiv\text{C}$:

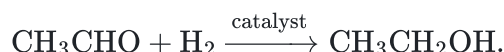


تعطي إمالة الإيثاين الإيثانال (الأسيتالدهيد)، $\text{CC}=\text{O}$:

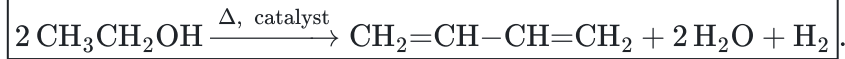


يشير ترميز الحفاز إلى أيون الزئبق(II)، $[\text{Hg}+2]$ ، في محلول حمضي.

تعطي الهدرجة الإيثانول، CCO :

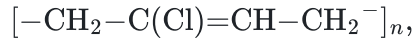


وأخيراً، تحوّل عملية ليبيديف الصناعية، باستخدام حفاز أكسيدي مسخن، الإيثانول إلى A، أي بوتا-1,3-دين:



5.5 — الأشكال الفراغية للوحدة المتكررة لمطاط الكلوروبرين

بالنسبة إلى الوحدة المتكررة المذكورة من النمط 1,4،



تتيح الرابطة المزدوجة المتبقية تهيتتين هندسيتين.

الشكل	وصف دقيق للرسم	صيغة SMILES لجزء الوحدة المتكررة	التهئية وفق CIP
cis-1,4	ارسم الرابطة المزدوجة أفقياً، مع وضع مجموعتي الميثيلين في السلسلة الرئيسية كليهما أسفلها. ويكون الكلور والهيدروجين عندئذٍ أعلاها.	*C/C(Cl)=C\C*	E
trans-1,4	ارسم إحدى مجموعتي الميثيلين في السلسلة الرئيسية أسفل الرابطة المزدوجة والأخرى أعلاها. ويكون الكلور على الجانب المقابل لمجموعة الميثيلين الأولى؛ ويكون الهيدروجين على الجانب المقابل للثانية.	*C/C(Cl)=C/C*	Z

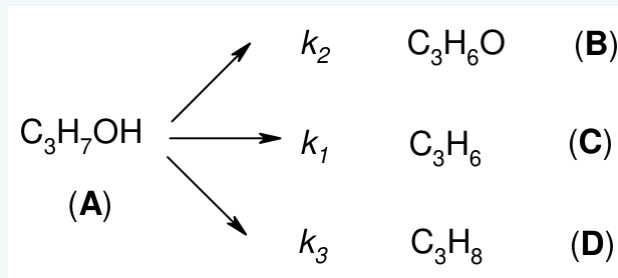
ينشأ الانعكاس الظاهري بين E/Z و cis/trans من قواعد الأولوية. فعند ذرة كربون الألكين الحاملة للكلور، تكون أولوية الكلور أعلى من أولوية كربون السلسلة الرئيسية. وعند ذرة كربون الألكين الأخرى، تكون أولوية كربون السلسلة الرئيسية أعلى من أولوية الهيدروجين.

وهكذا، تعطي مجموعتنا السلسلة الرئيسية في وضع cis التهئية E، بينما تعطي مجموعتنا السلسلة الرئيسية في وضع trans التهئية Z. وترمز صيغ SMILES هاتين التهيتين للرابطة المزدوجة؛ ولا تحدد التشكل الفراغي الكلي لسلسلة البوليمر.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 6: حركية التحلل الحفزي للأيزوبروبانول على V2O5

يخضع التحلل الحفزي للأيزوبروبانول على سطح حفاز من V_2O_5 ، الذي يؤدي إلى النواتج المبينة في المخطط، لمعادلة حركية من الرتبة الأولى.



بعد خمس ثوانٍ من بدء التفاعل عند 590 K، تكون تراكيز مكونات مزيج التفاعل كما يلي:

$$c_A = 28.2 \text{ mmol dm}^{-3}$$

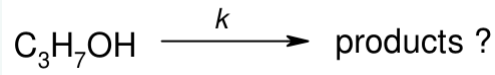
$$c_B = 7.8 \text{ mmol dm}^{-3}$$

$$c_C = 8.3 \text{ mmol dm}^{-3}$$

$$c_D = 1.8 \text{ mmol dm}^{-3}$$

6.1 ما التركيز الابتدائي c_0 للمركب $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ في النظام؟

6.2 ما قيمة ثابت السرعة k للعملية التالية:



6.3 ما الفترة الزمنية ($\tau_{1/2}$) التي يصل خلالها تركيز $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ إلى القيمة $c = c_0/2$ ؟

6.4 ما قيم ثوابت السرعة k_1 ، و k_2 ، و k_3 ؟

6.5 ما قيم التراكيز c_B ، و c_C ، و c_D عند $t = \tau_{1/2}$ ؟

تأخذ المعادلة التي تصف تغير تركيز **A** مع الزمن t لتفاعل من الرتبة الأولى الشكل التالي:

$$c_A = c_0 \exp(-kt)$$

أو

$$\log(c_0/c_A) = 0.4343 kt$$

أو

$$\ln(c_0/c_A) = kt$$

املاً الجدول بالإجابات التي حصلت عليها.

$c_0 =$	1
$k =$	2
$\tau_{1/2} =$	3
$k_1 =$	4
$k_2 =$	
$k_3 =$	
$c_B =$	5
$c_C =$	
$c_D =$	

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

6.1 • $c_0 = 46.1 \text{ mmol dm}^{-3}$

6.2 • $k = 9.83 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

6.3 • $\tau_{1/2} = 7.05 \text{ s}$ ، مقيسًا من بدء التفاعل.

6.4 • $k_1 = 4.56 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ، $k_2 = 4.28 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ، $k_3 = 9.88 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

6.5 • عند $t = \tau_{1/2}$ ، $c_B = 10.0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ، و $c_C = 10.7 \text{ mmol dm}^{-3}$ ، و

$c_D = 2.32 \text{ mmol dm}^{-3}$.

الحل

6.1 — التركيز الابتدائي

الركيزة A هي الأيزوبروبانول (بروبان-2-ول)، $C(O)CC$. يؤدي نزع الهيدروجين من هذا الكحول الثانوي إلى الكيتون B ، الأسيتون (بروبان-2-ون)، $C(=O)CC$ ؛ ويؤدي نزع الماء إلى الألكين C ، البروبين، $C=CC$. أما الناتج المشبع D ، C_3H_8 ، فهو البروبان، CCC . يتكون المخطط الحركي المعطى من ثلاثة مسارات متوازية غير عكوسة. تكون النواتج غائبة في البداية. وينتج عن كل جزيء مستهلك من A جزيء واحد من B أو C أو D ، مع الاحتفاظ بذرات الكربون الثلاث جميعها. ومن ثم، عند ثبوت الحجم،

$$c_0 = c_A + c_B + c_C + c_D.$$

باستخدام التراكيز عند $t = 5 \text{ s}$

$$c_0 = (28.2 + 7.8 + 8.3 + 1.8) \text{ mmol dm}^{-3} = \boxed{46.1 \text{ mmol dm}^{-3}}.$$

6.2 — ثابت السرعة الكلي

تتجمع مساهمات المسارات الثلاثة في اختفاء A :

$$-\frac{dc_A}{dt} = (k_1 + k_2 + k_3)c_A = kc_A.$$

لذلك،

$$k = k_1 + k_2 + k_3.$$

تعطي المعادلة المتكاملة للرتبة الأولى

$$k = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{c_0}{c_A} \right).$$

وعليه، عند 590 K

$$k = \frac{1}{5 \text{ s}} \ln \left(\frac{46.1}{28.2} \right) = 0.0982982 \text{ s}^{-1} \approx \boxed{9.83 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}}.$$

6.3 — عمر النصف

عند عمر النصف، يكون $c_A = c_0/2$ ، ومن ثم

$$\frac{c_0}{2} = c_0 e^{-k\tau_{1/2}}.$$

وبالتالي،

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693147}{0.0982982 \text{ s}^{-1}} = \boxed{7.05 \text{ s}}.$$

هذا هو الزمن المنقضي منذ بدء التفاعل.

6.4 — ثوابت السرعة لكل مسار

يُسند المخطط k_2 إلى B ، و k_1 إلى C ، و k_3 إلى D . لذلك تكون سرعات تكوُّنها

$$\frac{dc_B}{dt} = k_2 c_A, \quad \frac{dc_C}{dt} = k_1 c_A, \quad \frac{dc_D}{dt} = k_3 c_A.$$

على سبيل المثال، يعطي تكامل المعادلة الأولى مع $c_B(0) = 0$

$$c_B(t) = k_2 \int_0^t c_0 e^{-kt'} dt' = \frac{k_2}{k} c_0 (1 - e^{-kt}) = \frac{k_2}{k} (c_0 - c_A).$$

وبالمثل،

$$c_C = \frac{k_1}{k} (c_0 - c_A), \quad c_D = \frac{k_3}{k} (c_0 - c_A).$$

يبلغ تركيز الكمية المستهلكة من A بعد خمس ثوانٍ

$$c_0 - c_A = 46.1 - 28.2 = 17.9 \text{ mmol dm}^{-3}.$$

إذن،

$$k_1 = k \frac{c_C}{c_0 - c_A} = (0.0982982) \frac{8.3}{17.9} \text{ s}^{-1} \approx \boxed{4.56 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}},$$

$$k_2 = k \frac{c_B}{c_0 - c_A} = (0.0982982) \frac{7.8}{17.9} \text{ s}^{-1} \approx \boxed{4.28 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}},$$

$$k_3 = k \frac{c_D}{c_0 - c_A} = (0.0982982) \frac{1.8}{17.9} \text{ s}^{-1} \approx \boxed{9.88 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}}.$$

تحقق القيم غير المقربة العلاقة $k_1 + k_2 + k_3 = k$.

6.5 — تراكيز النواتج عند عمر النصف

عند $t = \tau_{1/2}$ ، يكون تركيز الكمية المستهلكة من A

$$c_0 - c_A = \frac{c_0}{2} = 23.05 \text{ mmol dm}^{-3}.$$

نظرًا إلى أن النواتج الثلاثة جميعها تتكون مباشرةً من المتفاعل نفسه عبر مسارات من الرتبة الأولى، فإن نسبها تبقى ثابتة:

$$c_B : c_C : c_D = k_2 : k_1 : k_3 = 7.8 : 8.3 : 1.8.$$

لذلك،

$$c_B(\tau_{1/2}) = \frac{7.8}{17.9} (23.05) = 10.0441 \text{ mmol dm}^{-3} \approx \boxed{10.0 \text{ mmol dm}^{-3}},$$

$$c_C(\tau_{1/2}) = \frac{8.3}{17.9} (23.05) = 10.6880 \text{ mmol dm}^{-3} \approx \boxed{10.7 \text{ mmol dm}^{-3}},$$

$$c_D(\tau_{1/2}) = \frac{1.8}{17.9} (23.05) = 2.31788 \text{ mmol dm}^{-3} \approx \boxed{2.32 \text{ mmol dm}^{-3}}.$$

مجموع تراكيز النواتج غير المقربة يساوي $c_0/2 = 23.05 \text{ mmol dm}^{-3}$ ، كما هو مطلوب.

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