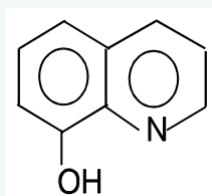


المسألة 1: تقدير الألومنيوم باستخدام 8-هيدروكسي كينولين والبرومات

حُضِرَ محلول من 0.5284 g من عينة سبيكة تحتوي على الألومنيوم. ثم رُسِبَ الألومنيوم على هيئة 8-هيدروكسي كينولات الألومنيوم. فُصِّلَ الراسب وأُذِيبَ في حمض الهيدروكلوريك، وعُوِّيرَ 8-هيدروكسي كينولين المتكوّن بمحلول قياسي من برومات البوتاسيوم يحتوي على بروميد البوتاسيوم. كان تركيز محلول برومات البوتاسيوم القياسي 0.0200 M، ولزِمَ منه 17.40 cm³. والنتائج المتكوّن مشتق ثنائي البروم من 8-هيدروكسي كينولين.

الصيغة البنائية لـ 8-هيدروكسي كينولين هي:



الكتلة الذرية النسبية للألومنيوم هي 26.98.

المطلوب:

- 1.1 اكتب المعادلة الموزونة لتفاعل أيون الألومنيوم (III) مع 8-هيدروكسي كينولين، موضحاً بنية النواتج بجلاء.
- 1.2 اذكر اسم نوع المركب الذي يتكوّن أثناء الترسيب.
- 1.3 اكتب المعادلة الموزونة للتفاعل الذي يُنتَج فيه البروم.
- 1.4 اكتب المعادلة الموزونة لتفاعل البروم مع 8-هيدروكسي كينولين.
- 1.5 احسب النسبة المولية لأيونات الألومنيوم إلى أيونات البرومات.
- 1.6 احسب النسبة المئوية الكتلية للألومنيوم في السبيكة.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

1.1 ·



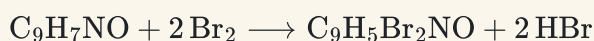
الراسب هو ثلاثي(كينولين-8-ولات) الألومنيوم، وفيه ثلاث ربيطات ثنائية السن تتناسق عبر الأكسجين والنيتروجين؛ ونُحَدِّد بنيته وتمثيله بصيغة SMILES أدناه.

1.2 معقد مخلبي، وتحديدًا معقد متعادل يحوي ثلاث حلقات مخرية خماسية الأعضاء.

1.3 ·



1.4 •



الناتج العضوي هو 5,7-ثنائي برومو كينولين-8-ول، وتمثيله بصيغة SMILES هو Oc1c(Br)cc(Br)c2cccnc12.

1.5 •

$$n(\text{Al}^{3+}) : n(\text{BrO}_3^-) = 1 : 2$$

1.6 •

$$\text{كتلياً } 0.888\% = \text{محتوى الألومنيوم}$$

الحل

1.1 — الترسيب والبنية

يُسمَّى 8-هيدروكسي كينولين أيضاً كينولين-8-ول أو أوكسين، وصيغته هي C9H7NO، وتمثيله بصيغة SMILES هو Oc1cccc2cccnc12. ويؤدي فقدان بروتون مجموعة الهيدروكسيل فيه إلى تكوّن أيون كينولين-8-ولات، C9H6NO^-، وتمثيله بصيغة SMILES هو [O-]c1cccc2cccnc12. ترتبط كل ربيطة بالألومنيوم عبر ذرتين مانحتين:

- ذرة أكسجين الفينوكسيد ذات الشحنة السالبة؛
- ذرة نيتروجين الكينولين، باستخدام زوجها الإلكتروني الحر.

تعادل ثلاث ربيطات أحادية الشحنة شحنة أيون ألومنيوم (III) واحد، Al^{3+} ، وتمثيله بصيغة SMILES هو [Al+3]. ومن ثم،



حيث يُمثّل أيون الهيدروجين، أو البروتون، بصيغة [H+] SMILES.

الناتج هو ثلاثي(كينولين-8-ولات) الألومنيوم، ويُسمَّى أيضاً 8-هيدروكسي كينولات الألومنيوم. وفيما يلي تمثيل موسّع بصيغة SMILES يبيّن صراحةً الروابط الست جميعها من الذرات المانحة إلى الفلز:



تشير الأسهم هنا إلى روابط تناسقية تتجه من الذرة المانحة نحو الألومنيوم.

لرسم الناتج، ضع الألومنيوم في المركز وأحطه بثلاث ربيطات كينولين-8-ولات. صلْ ذرتي الأكسجين والنيتروجين في كل ربيطة بمركز الألومنيوم نفسه. تكوّن كل ربيطة حلقة خماسية الأعضاء وفق التسلسل: ألومنيوم-أكسجين-كربون-8-كربون-8a-نيتروجين. وتعطي الذرات المانحة الست هندسة تناسقية ثمانية السطوح مشوّهة. ولم يُحدّد متماكب هندسي أو ضوئي بعينه.

1.2 — نوع المركّب

الناتج معقّد مخلبي. ترتبط الربيطة المخلبية بأيون الفلز نفسه عبر ذرتين مانحتين على الأقل، مكوّنة حلقة تضم الفلز. وهنا تكون كل ربيطة كينولين-8-ولات ثنائية السن، وتنتج ثلاث ربيطات من هذا النوع ثلاث حلقات مخلبية.

1.3 — إنتاج البروم

في المحلول الحمضي، تؤكسد البرومات البروميد إلى بروم. والأنواع الكيميائية هي البرومات، وتمثيلها بصيغة SMILES هو [Br] [O-] والبروميد، [O=] (O=)؛ والماء، O؛ والبروم، BrBr؛ والبروميد، [Br-].

للبروم في البرومات حالة أكسدة +5، لذا يتطلب اختزاله إلى حالة الأكسدة صفر خمسة إلكترونات. وتوفّر هذه الإلكترونات خمسة أيونات بروميد، تكون حالة أكسدة كل منها في البداية 1- . وبموازنة الأكسجين بالماء والهيدروجين بالبروتونات نحصل على



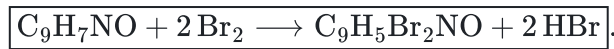
إذن، ينتج مول واحد من البرومات ثلاثة مولات من البروم.

1.4 — برومة 8-هيدروكسي كينولين

تنشط مجموعة الهيدروكسيل الجزء البنزيني من نظام الكينولين تجاه الاستبدال الإلكتروفيلي. وتحدث البرومة في الموضعين 7 و 5، وهما موضعاً أورثو وبارا، على الترتيب، بالنسبة إلى مجموعة الهيدروكسيل.

الناتج هو 5,7-ثنائي برومو-8-هيدروكسي كينولين، أو 5,7-ثنائي برومو كينولين-8-ول، وتمثله بصيغة SMILES هو Oc1c(Br)cc(Br)c2cccn12. وتحتفظ بنيته بالهيكل الأصلي للكينولين ومجموعة الهيدروكسيل في الموضع 8، مع إحلال ذرتي بروم محل ذرتي الهيدروجين في الموضعين 5 و 7.

يستهلك كل استبدال جزيئاً واحداً من البروم وينتج جزيئاً واحداً من بروميد الهيدروجين، الذي يُمثّل بصيغة SMILES [H]Br. وبالتالي،



لذلك يستهلك مول واحد من 8-هيدروكسي كينولين مولين من البروم.

1.5 — النسبة المولية للألومنيوم إلى البرومات

تحرّر إذابة الراسب بالحمض ثلاثة جزيئات من 8-هيدروكسي كينولين لكل أيون ألومنيوم. ويتمثل الربيطة المتحرّرة في صورتها المتعادلة،



يستهلك كل جزيء من جزيئات الربيطة الثلاثة هذه جزيئين من البروم. ومن ثم،

$$n(\text{Br}_2) = 2 n(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}) = 6 n(\text{Al}^{3+}).$$

من الجزء 1.3،

$$n(\text{Br}_2) = 3 n(\text{BrO}_3^-).$$

بمساواة هذين التعبيرين نحصل على

$$6 n(\text{Al}^{3+}) = 3 n(\text{BrO}_3^-),$$

ومن ثم

$$n(\text{Al}^{3+}) : n(\text{BrO}_3^-) = 1 : 2.$$

1.6 — النسبة المئوية الكتلية للألومنيوم

حجم محلول البرومات هو

$$V = 17.40 \text{ cm}^3 = 0.01740 \text{ L}.$$

كمية مادة البرومات المستخدمة هي

$$n(\text{BrO}_3^-) = cV = (0.0200 \text{ mol L}^{-1})(0.01740 \text{ L}) = 3.48 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

باستخدام نسبة الألومنيوم إلى البرومات 1 : 2،

$$n(\text{Al}) = \frac{3.48 \times 10^{-4}}{2} = 1.74 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

تقابل الكتلة الذرية النسبية المعطاة كتلة مولية مقدارها 26.98 g mol^{-1} . وباحتفاظ بأرقام إضافية لتجنّب أخطاء التقريب،

$$m(\text{Al}) = (1.74 \times 10^{-4} \text{ mol})(26.98 \text{ g mol}^{-1}) = 0.00469452 \text{ g}.$$

إذن،

$$\text{النسبة المئوية الكتلية للألومنيوم} = \frac{0.00469452 \text{ g}}{0.5284 \text{ g}} \times 100\% = 0.8884406\%.$$

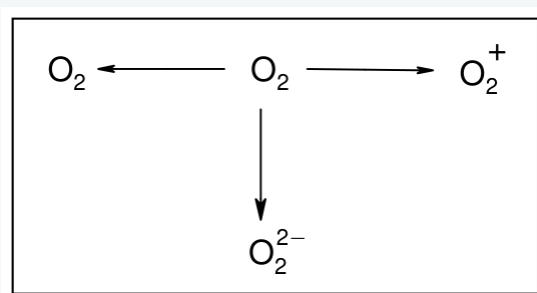
تركيز البرومات معطى بثلاثة أرقام معنوية، لذا تكون النتيجة النهائية

0.888% ألومنيوم كتلياً.

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

المسألة 2: الأنواع الكيميائية لثنائي الأكسجين O_2 و O_2^- و O_2^{2-} : رتب الروابط والمسافات والطاقات

يمكن تحضير مركبات تحتوي على الأيونات O_2^- أو O_2^{2-} أو حتى O_2^+ . وتتكوّن هذه الأيونات عادةً من جزيئات الأكسجين خلال تفاعلات مختلفة، كما هو موضح في المخطط أدناه:



2.1 يبيّن بوضوح أيّ التفاعلات السابقة يمثل أكسدة جزئي الأكسجين وأيّها يمثل اختزاله.

2.2 أعط، لكل أيون في المخطط، صيغة مركب يحتوي على ذلك الأيون تحديداً.

2.3 تبين أن أحد الأنواع الكيميائية في المخطط دايامغناطيسي. أيّها هو؟

2.4 انسخ الجدول الآتي:

النوع الكيميائي	رتبة الرابطة	المسافة بين الذرتين	طاقة الرابطة
O_2			
O_2^+			
O_2^-			
O_2^{2-}			

تأخذ المسافات بين الذرتين، $\text{O}-\text{O}$ ، في الأنواع الكيميائية السابقة القيم 112 و 121 و 132 ونحو 149 pm. اكتب هذه القيم في العمود المناسب من الجدول.

$$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$$

2.5 تبلغ قيم ثلاث من طاقات الروابط، $E_{\text{O}-\text{O}}$ ، نحو 200 و 490 و 625 kJ mol^{-1} . أما قيمة أحد الأنواع الكيميائية فهي غير مؤكدة، ولذلك لم تُعط. اكتب القيم في الخانات المناسبة من الجدول.

2.6 حدّد رتبة الرابطة لكل نوع كيميائي واكتب الإجابات في الجدول.

2.7 هل يمكن تحضير مركبات تحتوي على الأيون F_2^{2-} ؟ علّل إجابتك.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 2.1 الأكسدة: $O_2 \rightarrow O_2^+ + e^-$. الاختزال: $O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$ و $O_2 + 2e^- \rightarrow O_2^{2-}$.
- 2.2 من المركبات المناسبة فوق أكسيد البوتاسيوم، KO_2 ؛ وببروكسيد الصوديوم، Na_2O_2 ؛ وسداسي فلوروبلاتينات (V) ثنائي الأكسجينيل، O_2PtF_6 . وترد تمثيلاتها بترميز SMILES في الحل.
- 2.3 أيون البيروكسيد، O_2^{2-} ، دايامغناطيسي.
- 2.4 المسافات: O_2 ، 121 pm، O_2^+ ، 112 pm، O_2^- ، 132 pm، O_2^{2-} ، نحو 149 pm.
- 2.5 باستخدام إسناد الطاقة إلى الرابطة الأحادية في البيروكسيد الذي يُناقش أدناه: O_2 ، نحو 490 kJ mol^{-1} ؛ O_2^+ ، نحو 625 kJ mol^{-1} ؛ O_2^{2-} ، نحو 200 kJ mol^{-1} . وتترك قيمة فوق الأكسيد غير محددة.
- 2.6 رتب الروابط: O_2 ، 2؛ O_2^+ ، 2.5؛ O_2^- ، 1.5؛ O_2^{2-} ، 1.
- 2.7 لا يُتوقع وجود أيون F_2^{2-} مستقر ومستقل ترتبط فيه الذرتان: إذ إن رتبة رابطته تساوي صفرًا. ويؤدي الاختزال إلى تكوّن أيوني فلوريد منفصلين.

الحل

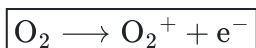
2.1 — الأكسدة والاختزال

للأنواع الكيميائية للأكسجين الأسماء والتمثيلات الشكلية الآتية بترميز SMILES:

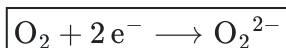
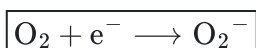
النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
O_2	ثنائي الأكسجين	<chem>O=O</chem>
O_2^+	أيون ثنائي الأكسجينيل	<chem>O=[+O]</chem>
O_2^-	أيون فوق الأكسيد	<chem>[O][O-]</chem>
O_2^{2-}	أيون البيروكسيد	<chem>[O-][O-]</chem>

تحدّد تمثيلات SMILES هذه الاتصال الشكلي بين الذرات والشحنة الشكلية. وهي لا تعبّر عن رتب الروابط الكسرية وفق نظرية المدارات الجزيئية ولا عن توزيع الإلكترونات بين المدارات الجزيئية. وعلى وجه الخصوص، لا يحدّد التمثيل O=O الحالة الأرضية الثلاثية لثنائي الأكسجين.

الأكسدة هي فقد الإلكترونات، ومن ثم فإن تكوّن أيون ثنائي الأكسجينيل يمثّل أكسدة:



الاختزال هو اكتساب الإلكترونات. ولذلك فإن تكوّن أيّ من الأيونين السالين يمثّل اختزالاً:



تحافظ كل معادلة على كلّ من عدد ذرات الأكسجين والشحنة الكلية.

2.2 — المركبات المحتوية على الأيونات

فيما يأتي مثال واحد لكل أيون:

الأيون	صيغة المركب	اسم المركب	SMILES
O_2^-	KO_2	فوق أكسيد البوتاسيوم	<chem>[O][O-].[+K]</chem>
O_2^{2-}	Na_2O_2	بيروكسيد الصوديوم	<chem>[O-][O-].[+Na].[+Na]</chem>
O_2^+	O_2PtF_6	سداسي فلوروبلاتينات (V) ثنائي الأكسجينيل	<chem>O.F[Pt-](F)(F)(F)(F)F=[+O]</chem>

تكون موازنات الشحنة، على الترتيب، $0 = 1 - 1$ و $0 = 2 - 2$ و $0 = 1 - 1$.

في المركب الأخير، الأيون المقابل هو سداسي فلوروبلاتينات(V)، $[\text{PtF}_6]^-$ ، ويُمثل بالصيغة $(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})[\text{Pt}-]$. وتتظم ربيطات الفلور الست فيه بتناسق ثماني السطوح حول البلاتين. ولا يحدّد تمثيل SMILES هذا الشكل الهندسي أو الشبكة البلورية؛ كما أنّ الشحنة الشكلية على البلاتين في هذا التمثيل التساهمي بترميز SMILES ليست حالة تأكسده.

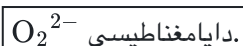
2.3 — الدايامغناطيسية

تحتوي الأنواع الكيميائية الأربعة للأكسجين جميعها على مدارات جزيئية دنيا ممتلئة. وتنشأ اختلافاتها المغناطيسية من المدارين المضادين للترابط π_{2p}^* المتساويين في الطاقة.

يحتوي ثنائي الأكسجين المتعادل على إلكترونين في هذين المدارين. ووفقاً لقاعدة هوند، يشغلان مدارين مختلفين بلقّين مغزليين متوازيين. وتؤدي إزالة إلكترون واحد إلى تكوّن أيون ثنائي الأكسجينيل؛ بينما تؤدي إضافة إلكترون واحد أو إلكترونين إلى تكوّن فوق الأكسيد أو البيروكسيد:

النوع الكيميائي	إشغال مداري π^*	الإلكترونات غير المزدوجة	الخاصية المغناطيسية
O_2	$(\uparrow)(\uparrow)$	2	بارامغناطيسي
O_2^+	(فارغ) $(\uparrow)$	1	بارامغناطيسي
O_2^-	$(\uparrow\downarrow)(\uparrow)$	1	بارامغناطيسي
O_2^{2-}	$(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)$	0	دايامغناطيسي

وهكذا، فإن أيون البيروكسيد وحده تكون جميع إلكتروناته مزدوجة:



2.4 — المسافات بين الذرات

تؤدي إزالة إلكترون من مدار مضاد للترابط إلى تقوية الرابطة وتقصيرها. وتؤدي إضافة إلكترونات إلى المدارات المضادة للترابط إلى إضعافها وإطالتها. وبناءً على ذلك،

$$r(\text{O}_2^+) < r(\text{O}_2) < r(\text{O}_2^-) < r(\text{O}_2^{2-}).$$

يؤدي إسناد المسافات المعطاة بترتيب تصاعدي إلى

$$\begin{aligned} r(\text{O}_2^+) &= 112 \text{ pm}, \\ r(\text{O}_2) &= 121 \text{ pm}, \\ r(\text{O}_2^-) &= 132 \text{ pm}, \\ r(\text{O}_2^{2-}) &\approx 149 \text{ pm}. \end{aligned}$$

2.5 — طاقات الروابط

الترتيب المتوقع لقوة الرابطة هو عكس ترتيب طول الرابطة:

$$E(\text{O}_2^+) > E(\text{O}_2) > E(\text{O}_2^-) > E(\text{O}_2^{2-}).$$

يربط الإسناد المتعارف عليه القيمة التقريبية 490 kJ mol^{-1} بالرابطة المزدوجة في ثنائي الأكسجين، والقيمة التقريبية 625 kJ mol^{-1} بالرابطة الأقوى في ثنائي الأكسجينيل. ويؤدي إسناد القيمة التقريبية 200 kJ mol^{-1} إلى الرابطة الأحادية في البيروكسيد إلى ترك خانة فوق الأكسيد غير محددة:

$$\begin{aligned} E(\text{O}_2^+) &\approx 625 \text{ kJ mol}^{-1}, \\ E(\text{O}_2) &\approx 490 \text{ kJ mol}^{-1}, \\ E(\text{O}_2^{2-}) &\approx 200 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

لا تحدّد رتبة الرابطة قيمة عددية لطاقة الرابطة من خلال تناسب دقيق، ولذلك ينبغي ألا تُحسب القيمة الناقصة بالاستيفاء.

2.6 — رتب الروابط

يمكن كتابة التوزيع الإلكتروني في المدارات الجزيئية للتكافؤ لهذه الأنواع الكيميائية للأكسجين على الصورة

$$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p}^*)^n,$$

حيث يشير العامل الأخير إلى الإشغال الكلي لمداري π^* المضادين للترابط والمتساويين في الطاقة.

توجد ثمانية إلكترونات رابطة و $n + 2$ إلكترونًا مضادًا للترابط. ومن ثم،

$$\text{رتبة الرابطة} = \frac{N_{\text{bonding}} - N_{\text{antibonding}}}{2} = \frac{8 - (2 + n)}{2}.$$

قيم n هي 2, 1, 3, 4 لكل من O_2 و O_2^+ و O_2^- و O_2^{2-} ، على الترتيب. ومن ثم،

$$O_2 : \frac{8 - 4}{2} = 2,$$

$$O_2^+ : \frac{8 - 3}{2} = 2.5,$$

$$O_2^- : \frac{8 - 5}{2} = 1.5,$$

$$O_2^{2-} : \frac{8 - 6}{2} = 1.$$

الجدول المكتمل، باستخدام إسناد الطاقة في 2.5، هو:

النوع الكيميائي	رتبة الرابطة	المسافة بين الذرتين / pm	طاقة الرابطة / kJ mol^{-1}
O_2	2	121	نحو 490
O_2^+	2.5	112	نحو 625
O_2^-	1.5	132	غير محددة
O_2^{2-}	1	نحو 149	نحو 200

2.7 — الأنيون الثنائي الشحنة المقترح لثنائي الفلور

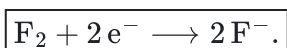
لثنائي الفلور، F_2 ، تمثيل SMILES هو FF، وله أربعة عشر إلكترون تكافؤ. وتحتوي مداراته الرابطة على ثمانية إلكترونات، بينما تحتوي مداراته المضادة للترابط على ستة إلكترونات، مما يعطي

$$F_2 \text{ رتبة رابطة} = \frac{8 - 6}{2} = 1.$$

تؤدي إضافة إلكترونين إلى ملء المدار المضاد للترابط المتبقي $\sigma_{2p_z}^*$. وعندئذ تكون رتبة الرابطة في الأنيون الثنائي الشحنة الافتراضي لثنائي الفلور

$$F_2^{2-} \text{ رتبة رابطة} = \frac{8 - 8}{2} = 0.$$

لا يوجد تثبيت صافٍ ناتج عن الترابط التساهمي، كما أن الانفصال يخفف التنافر بين الأيونات السالبة. ولذلك يُتوقع أن تحتوي المركبات على أيونات فلوريد منفردة، F^- ، بتمثيل SMILES هو $[F^-]$ ، بدلاً من أنيون ثنائي الشحنة مستقر لثنائي الفلور ترتبط فيه الذرتان. ويكون تفاعل الاختزال الكلي الموزون



التمثيل المناسب للناتج هو $[F^-] \cdot [F^-]$: أيونا فلوريد منفصلان، لا توجد رابطة بينهما.

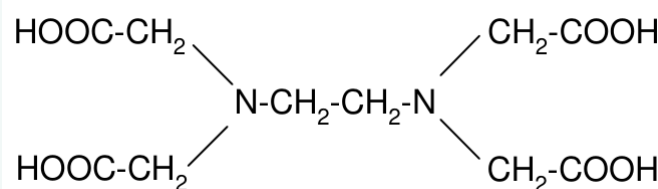
تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 3: ذوبانية كبريتات الكالسيوم ومعقد الكالسيوم-EDTA

كبريتات الكالسيوم مركب شحيح الذوبان. ويُعطى حاصل إذابتها بالعلاقة:

$$K_s(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 6.1 \times 10^{-5}$$

لحمض الإيثيلين ثنائي الأمين رباعي الأسيتيك (EDTA) الصيغة $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ والبنية الآتية:



يُكوّن أنيون هذا الحمض، $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8^{4-}$ ، معقدًا مستقرًا $\text{CaC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8^{2-}$ مع أيونات الكالسيوم. ويُعطى ثابت استقرار هذا الأيون المعقد بالعلاقة:

$$K = \frac{[\text{CaC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8^{4-}]} = 1.0 \times 10^{11}$$

يتفك EDTA تفككًا تامًا في المحلول شديد القلوية. ومعادلة هذا التفكك هي:



المطلوب:

- 3.1 احسب تركيز أيونات الكالسيوم في محلول مشبع من كبريتات الكالسيوم.
- 3.2 احسب تركيز كاتيونات Ca^{2+} الحرة في محلول من $\text{Na}_2(\text{CaC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8)$ تركيزه 0.1 M. أهمل أي بروتنة للربيطة.
- 3.3 كم مولاً من كبريتات الكالسيوم يذوب في لتر واحد من محلول شديد القلوية من $\text{Na}_4\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8$ تركيزه 0.1 M؟
- ما تركيزا أيونات الكالسيوم والكبريتات في المحلول الناتج؟
- 3.4 اقترح بنية للأيون المعقد $[\text{CaC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8]^{2-}$ بافتراض أنه ثماني السطوح تقريباً.
- 3.5 هل البنية التي اقترحتها في (4) نشطة ضوئياً؟
- إذا كانت إجابتك «نعم»، فارسم بنية التماكب الضوئي الآخر (المتماكب المرآتي).
- 3.6 فسّر سبب الاستقرار الاستثنائي للمعقدات التي يُكوّنها الأنيون $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8^{4-}$.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 3.1: $[\text{Ca}^{2+}] = 7.8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.
- 3.2: $[\text{Ca}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.
- 3.3: يذوب نحو 0.10 mol. وتركيزا الأيونات الحرة الناتجان هما $[\text{Ca}^{2+}] \approx 6.1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ و $[\text{SO}_4^{2-}] \approx 0.10 \text{ mol L}^{-1}$. وبأخذ الذوبان الإضافي الطفيف في الحسبان، نحصل على 0.100606... mol، وعلى القيمة العددية نفسها لتركيز الكبريتات بوحدة mol L^{-1} .
- 3.4: في أيون الكالسيوم(II)-EDTA، $[\text{Ca}(\text{EDTA})]^{2-}$ ، ترتبط EDTA عبر ذرتي نيتروجين مانحتين في وضع متجاور (cis) وأربع ذرات أكسجين مانحة من مجموعات الكربوكسيلات، مكونةً معقدًا سداسي السن وثماناني السطوح تقريباً. ويرد أدناه تمثيله بصيغة SMILES الكيميائية الفراغية وتعليمات رسمه.

- **3.5: نعم.** البنية المقترحة كيرالية، ولها تماكب مرآتي لا يمكن مطابقته عليها، وهو محدد أدناه. ولا يُحدث المزيج الراسيمي دوراناً ضوئياً صافياً.
- **3.6:** ينشأ استقراره الاستثنائي من تأثير التخليب، وستة تآثرات بين الذرات المانحة والفلز، وخمس حلقات مخرية خماسية الأعضاء، والتجاذب الملائم بين الكالسيوم وذرات الأكسجين المانحة سالبة الشحنة.

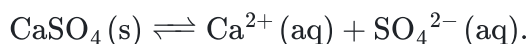
الحل

لنرمز إلى أيون الإيثيلين ثنائي الأمين رباعي الأسيتات بالرمز Y^{4-} ، وإلى معقده مع الكالسيوم بالرمز $[CaY]^{2-}$.
ترد أسماء الأنواع الكيميائية ذات الصلة وتمثيلاتها بصيغة SMILES فيما يأتي. ويمثل مدخل كبريتات الكالسيوم وحدة صيغة أيونية، وليس جزيئاً منفصلاً أو شبكتها البلورية.

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
$C_{10}H_{16}N_2O_8$	حمض الإيثيلين ثنائي الأمين رباعي الأسيتيك	<chem>O=C(O)CN(CC(=O)O)CCN(CC(=O)O)CC(=O)O</chem>
Y^{4-}	أيون الإيثيلين ثنائي الأمين رباعي الأسيتات	<chem>O=C([O-])CN(CC(=O)[O-])CCN(CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]</chem>
Ca^{2+}	أيون الكالسيوم (II)	<chem>[Ca+2]</chem>
SO_4^{2-}	أيون الكبريتات	<chem>S(=O)(=O)[O-][O-]</chem>
$CaSO_4$	كبريتات الكالسيوم	<chem>S(=O)(=O)[O-][O-].[Ca+2]</chem>

3.1 — محلول كبريتات الكالسيوم المشبع

اتزان الذوبان هو



لتكن الذوبانية المولارية في الماء s_0 . ينتج عن ذوبان كل مول واحد من كل أيون، ومن ثم

$$[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = s_0.$$

وعليه

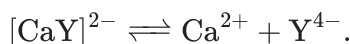
$$s_0^2 = K_s, \quad s_0 = \sqrt{6.1 \times 10^{-5}} = 7.810 \dots \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

إذن،

$$[Ca^{2+}] = 7.8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

3.2 — تفكك معقد الكالسيوم-EDTA

الاتزان هو



ليكن $C = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ التركيز التحليلي للمعقد، و x تركيز الجزء المتفكك. بإهمال بروتنة الربطة،

$$[Ca^{2+}] = [Y^{4-}] = x, \quad [[CaY]^{2-}] = C - x.$$

يعطي ثابت التكوين المعطى

$$K = \frac{C - x}{x^2}, \quad Kx^2 + x - C = 0.$$

لأن المعقد مستقر جداً، فإن $x \ll C$ ، مما يعطي

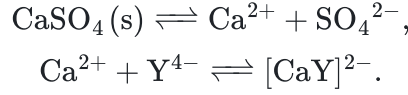
$$x \simeq \sqrt{\frac{C}{K}} = \sqrt{\frac{0.1}{1.0 \times 10^{11}}} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}.$$

هنا $x/C = 10^{-5}$ ، لذا فإن إهمال x بالمقارنة مع C مبرر.

$$\boxed{[\text{Ca}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}}.$$

3.3 — الذوبان في محلول EDTA شديد القلوية

يحدث الذوبان وتكوّن المعقد معاً:



بجمع المعادلتين نحصل على



وثابت اتزان هذا التفاعل هو

$$K_{\text{net}} = K_s K = (6.1 \times 10^{-5})(1.0 \times 10^{11}) = 6.1 \times 10^6.$$

إذن، يزيد تكوّن المعقد الذوبان زيادة كبيرة.

نفترض وجود فائض من المادة الصلبة وبقاء حجم المحلول مساوياً لـ 1 L. نعرّف

$$c = [\text{Ca}^{2+}], \quad b = [[\text{CaY}]^{2-}], \quad \ell = [\text{Y}^{4-}], \quad s = [\text{SO}_4^{2-}],$$

وليكن $C_L = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ التركيز الكلي للربيط.

معادلتا موازنة الربيطه والكالسيوم هما

$$b + \ell = C_L, \quad s = b + c.$$

ومعادلتا الاتزان هما

$$cs = K_s, \quad b = Kc\ell.$$

بدمج موازنة الربيطه مع تكوّن المعقد نحصل على

$$b = \frac{C_L K c}{1 + K c}.$$

وبالتالي، فإن المعادلة الدقيقة للكالسيوم الحر هي

$$c \left(c + \frac{C_L K c}{1 + K c} \right) = K_s.$$

تدخل EDTA كلها تقريباً في تكوين المعقد، لذا نأخذ مبدئياً $b \simeq C_L$ عندئذٍ

$$c(c + C_L) \simeq K_s,$$

ومن ثم

$$c \simeq \frac{\sqrt{C_L^2 + 4K_s} - C_L}{2} = 6.0632 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

هذا التقريب متسق لأن

$$Kc \simeq 6.1 \times 10^7 \gg 1.$$

وبالفعل، فإن تركيز الربيطه الحرة المتبقية لا يتجاوز

$$\ell = \frac{C_L}{1 + Kc} \simeq 1.65 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}.$$

يعطي استخدام معادلات الموازنة الكاملة القيم العددية الآتية، مع الاحتفاظ بأرقام إضافية لإظهار التصحيح الطفيف فقط:

$$\begin{aligned}c &= 0.000606323725 \dots \text{ mol L}^{-1}, \\b &= 0.099999998351 \dots \text{ mol L}^{-1}, \\s &= b + c = 0.100606322076 \dots \text{ mol L}^{-1}.\end{aligned}$$

وعليه

$$n(\text{CaSO}_4) = sV = 0.100606322076 \dots \text{ mol} \approx 0.10 \text{ mol}.$$

تركيزا الأيونات الحرة المطلوبان هما

$$\begin{aligned}[\text{Ca}^{2+}] &\approx 6.1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}, \\[\text{SO}_4^{2-}] &\approx 0.10 \text{ mol L}^{-1}.\end{aligned}$$

التركيز الكلي للكالسيوم الذائب هو s ، في حين أن تركيز الكالسيوم الحر لا يتجاوز c .

3.4 — بنية أيون الكالسيوم-EDTA

توفر EDTA ست ذرات مانحة:

- ذرتا نيتروجين الأمين الثالثي، وتمنح كل منهما زوجاً إلكترونياً حرّاً.
- ذرة أكسجين واحدة من كل مجموعة من مجموعات الكربوكسيلات الأربع.

لذلك تعمل بوصفها **ربيطة سداسية السن**. وفق نموذج ثماني السطوح المفترض، تشغل هذه الذرات المانحة الست الرؤوس الستة حول الكالسيوم. وتقع ذرتا النيتروجين المانحتان في وضع متجاور (cis)، مما يتيح لجسر الإيثيلين الواصل بينهما تكوين حلقة مخرّبة خماسية الأعضاء.

يمكن تحديد رسم دقيق على النحو الآتي. ضع الكالسيوم عند نقطة الأصل، واجعل المستوى xy مستوى الصفحة، والاتجاه z نحو الناظر. سمّ ذرتي النيتروجين المانحتين N_A, N_B ؛ وسمّ ذرتي الأكسجين المانحتين التابعتين للذراعين المتصلتين بكل ذرة نيتروجين O_{A1}, O_{A2} و O_{B1}, O_{B2} .

الذرة المانحة	الموضع في المتماكب المرآتي A
N_A	$+x$: إلى اليمين
N_B	$+y$: إلى الأعلى
O_{A1}	$-y$: إلى الأسفل
O_{A2}	$+z$: نحو الناظر
O_{B1}	$-x$: إلى اليسار
O_{B2}	$-z$: خلف الصفحة

ارسم روابط من الكالسيوم إلى الذرات المانحة الست جميعها، مستخدماً إسفيناً ممثلاً للأكسجين الأمامي وإسفيناً مخططاً للأكسجين الخلفي. صل ذرتي النيتروجين عبر الجسر $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. وصل كل ذرة نيتروجين بذرتي الأكسجين المانحتين المخصصتين لها عبر ذراعين منفصلتين من النوع $\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^-$. ولا تتناسق ذرة أكسجين الكربونيل في كل ذراع في هذا النموذج.

لأيون الكالسيوم(II)–إيثيلين ثنائي الأمين رباعي الأسيتات، المتماكب المرآتي **A**، تمثيل SMILES التناسقي الآتي:

$$12345<-N(CC(=O)[O-])>2)(CC(=O)[O-]>3)CCN->4(CC(=O)[O-]>1)CC(=O)[Ca@OH1+2][O-]>5$$

تشير الأسهم هنا إلى روابط تناسقية من الذرة المانحة إلى الفلز، ويمثل OH1@ واصفاً كيميائياً فراغياً ثماني السطوح في صيغة SMILES الموسعة. يحدد هذا الترميز اتصال الذرات والتشكيل الفراغي، لكنه لا يحدد أطوال الروابط الدقيقة، أو تجعد الحلقات المخرّبة، أو الانحرافات عن الشكل ثماني السطوح المنتظم.

3.5 — النشاط الضوئي والمتماكب المرآتي الآخر

نعم. الترتيب الموصوف أعلاه كيرالي: لا يمكن مطابقة صورته المرآتية عليه بتدوير المعقد كاملاً مع الحفاظ على اتصالات الربطة. ويشكل هذان التشكيلان التناقصان المتعاكسان زوجاً من المتماكبات المرآتية من النوع Δ/Λ .

لرسم المتماكب المرآتي الآخر، اعكس البنية بأكملها في مستوى الصفحة:

- أبق O_{A1} , N_B , N_A و O_{B1} في مواضعها المذكورة.
- ضع O_{A2} خلف الصفحة، عند $-z$.
- ضع O_{B2} نحو الناظر، عند $+z$.
- حافظ على جميع الاتصالات بين ذرات النيتروجين والأذرع، واعكس الهيكل الأساسي للربطة المرتبط بها.

وهكذا تتبادل ذرتا الأكسجين المانحتان الأمامية والخلفية موضعيهما، وتنعكس الأذرع المتصلة بهما تبعاً لذلك.

لأيون الكالسيوم(II)-إيثيلين ثنائي الأمين رباعي الأسيتات، المتماكب المرآتي **B**، تمثيل SMILES التناقصي الآتي:

12345<-N(CC(=O)[O-]->2)(CC(=O)[O-]->3)CCN->4(CC(=O)[O-]->1)CC(=O)[Ca@OH2+2][O-]->5

عند استخدام ترتيب الذرات نفسه في SMILES، فإن تغيير $OH1@$ إلى $OH2@$ يحدد التشكيل ثنائي السطوح المعاكس. ويكون المزيج الراسيمي من المتماكبين المرآتيين غير نشط ضوئياً.

3.6 — منشأ الاستقرار الاستثنائي

التفسير الرئيسي هو تأثير التخليب.

يُنشئ أيون EDTA واحد ستة تآثرات بين الذرات المانحة والفلز، ويكوّن خمس حلقات مخرّبة خماسية الأعضاء: أربعاً تشترك فيها أذرع الكربوكسيلات وواحدة يشترك فيها جسر الإيثيلين بين ذرتي النيتروجين. وتتيح أحجام هذه الحلقات ارتباطاً ملائماً دون إجهاد حلقي مفرط.

بعد ارتباط الذرة المانحة الأولى، تبقى الذرات المانحة الأخرى قريبة من الكالسيوم. لذلك يكون ارتباطها داخل الجزيء، ويجنب الكلفة المتكررة للإنتروبيا الانتقالية المرتبطة بجلب ربيطات منفصلة إلى الفلز. كما يحرر الارتباط جزيئات المذيب المتناسقة إلى المحلول المحيط، مما قد يسهم إنتروبياً في تفضيل الارتباط.

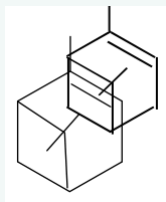
وأخيراً، الكالسيوم حمض لويس صلب، ويرتبط على نحو ملائم بذرات الأكسجين المانحة سالبة الشحنة. وتفسر هذه التآثرات، مجتمعةً مع تأثير التخليب، كِبَر ثابت التكوين.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظّمون.

المسألة 4: حركية التراسم في ألفا-بينين

عند درجة حرارة تقارب 200°C ، يمكن تتبّع تراسم البينين في الطور الغازي بقياس الدوران الضوئي.

فإذا أخذت، مثلاً، المتماكب المرآتي (+) لألفا-بينين



ينشأ تدريجياً أتران بين المتماكبين المرآتيين (المتماكبين الضوئيين). وكلا التفاعلين المتعاكسين من الرتبة الأولى.

في عام 1927، حصل D. F. Smith على البيانات الآتية في دراسته لتراسم ألفا-بينين:

t/min	α_2	α_1	T/K
579	18.01	32.75	490.9
587	15.59	29.51	490.9
371	8.74	30.64	503.9
120	8.05	12.95	505.4
216	6.15	23.22	510.1

تمثل α_1 و α_2 قيمتي الدوران الضوئي بوحدة تدرج مقياس الاستقطاب؛ ويمثل t الزمن المنقضي بين القياسين.
المطلوب:

4.1 ما قيمة ثابت الاتزان للتراسم؟

ما القيمة المقابلة لـ $\Delta_r G^\circ$ (لتراسم)؟

ما العلاقة بين ثابتي سرعة التفاعلين الأمامي والعكسي، k_1 و k_{-1} ، في حالة الاتزان الديناميكي؟

4.2 اكتب معادلة سرعة تراسم البينين.

اشتق علاقة يمكن استخدامها لحساب ثابت سرعة تحوّل المتماكب المرآتي (+) إلى المتماكب المرآتي (-) باستخدام البيانات الواردة في الجدول.

4.3 احسب ثابت سرعة هذا التفاعل عند درجات الحرارة الأربع الواردة في الجدول.

4.4 احسب القيمة المتوسطة لطاقة تنشيط هذا التفاعل. ينبغي أن تأخذ متوسط القيم عند ثلاث درجات حرارة على الأقل أو أن تستخدم طريقة بيانية.

تلميح:

إذا كان تناقص تركيز مادة يخضع لمعادلة السرعة:

$$-\frac{dc}{dt} = k(2c - \text{ثابت})$$

فإن اعتماد التركيز على الزمن يُعطى بالعلاقة:

$$\ln \frac{2c_0 - \text{ثابت}}{2c - \text{ثابت}} = 2kt$$

حيث c_0 هو التركيز الابتدائي عند الزمن $t = 0$.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **4.1:** $K = 1$ ، و $\Delta_r G^\circ = 0$ ، و $k_1 = k_{-1} \equiv k$.

• **4.2:** إذا كان c_+ و c_- تركيزي المتماكين المرآتيين وكان $C = c_+ + c_-$ ، فإن

$$-\frac{dc_+}{dt} = k(c_+ - c_-) = k(2c_+ - C), \quad \boxed{k = \frac{1}{2t} \ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2}}.$$

• **4.3:** ثوابت سرعة التحوّل في اتجاه واحد هي:

k/s^{-1}	k/min^{-1}	T/K
8.83×10^{-6}	5.30×10^{-4}	490.9

k/s^{-1}	k/min^{-1}	T/K
2.82×10^{-5}	1.69×10^{-3}	503.9
3.30×10^{-5}	1.98×10^{-3}	505.4
5.13×10^{-5}	3.08×10^{-3}	510.1

القيمة عند 490.9 K هي متوسط القيمتين المحدتين تجريبياً.

• 4.4: تعطي ملائمة خط مستقيم وفق معادلة أرهينيوس باستخدام درجات الحرارة الأربع جميعها

$$E_a \approx 189 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

الحل

4.1

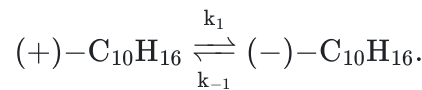
النوعان الكيميائيان هما:

• $\alpha\text{-}(1R,5R)\text{-}P_+$ بينين، ويُرمز إليه بـ P_+ : CC1=CC[C@H]2C[C@@H]1C2(C)C.

• $\alpha\text{-}(1S,5S)\text{-}P_-$ بينين، ويُرمز إليه بـ P_- : CC1=CC[C@@H]2C[C@H]1C2(C)C.

تحدّد صيغ SMILES التشكيل المطلق؛ أمّا الإشارتان + و- فتحدّدان الدوران الضوئي المقاس، الذي لا تُشفّر إشارته في صيغ SMILES.

ومعادلة التحوّل المتبادل الموزونة بينهما هي



للمتماكين المرآتيين طاقتا غيبس موليتان قياسيتان متساويتان في وسط غير كيرالي. وبناءً على ذلك،

$$\Delta_r G^\circ = \mu_-^\circ - \mu_+^\circ = 0.$$

وباستخدام

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

نحصل على

$$K = 1.$$

إذن يحتوي مزيج الاتزان على كميتين متساويتين من المتماكين المرآتيين:

$$c_{+,eq} = c_{-,eq}.$$

عند الاتزان الديناميكي، تتساوى سرعتا التفاعلين المتعاكسين:

$$k_1 c_{+,eq} = k_{-1} c_{-,eq}.$$

ومن ثم،

$$k_1 = k_{-1} \equiv k.$$

4.2

السرعة الصافية لاختفاء المتماكب المرآتي (+) هي

$$-\frac{dc_+}{dt} = k_1 c_+ - k_{-1} c_-.$$

وبما أنّ كلا ثابتي السرعة يساوي k ، فلن

$$-\frac{dc_+}{dt} = k(c_+ - c_-).$$

يبقى التركيز الكلي محفوظاً:

$$C = c_+ + c_-, \quad c_- = C - c_+.$$

وعليه، فإن معادلة السرعة المطلوبة بدلالة التركيز هي

$$\boxed{-\frac{dc_+}{dt} = k(2c_+ - C)}.$$

عند ثبات درجة الحرارة وطول المسار الضوئي، يُسهم المتماكبَان المرأتَيَان بدورانين متساويين في المقدار ومتعاكسين في الاتجاه. لذلك، إذا كان ثابت التناسب هو β ، فإن

$$\alpha = \beta(c_+ - c_-) = \beta(2c_+ - C).$$

بالتفاضل والتعويض بمعادلة السرعة،

$$\frac{d\alpha}{dt} = 2\beta \frac{dc_+}{dt} = -2k\beta(2c_+ - C) = -2k\alpha.$$

يعطي التكامل بين قياسين يفصل بينهما زمن t

$$\ln \frac{\alpha_2}{\alpha_1} = -2kt,$$

أو

$$\boxed{\alpha_2 = \alpha_1 e^{-2kt}}, \quad \boxed{k = \frac{1}{2t} \ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2}}.$$

العامل اثنان أساسي: إذ يتناقص الدوران الضوئي بثابت $k_1 + k_{-1} = 2k$ ، بينما ثابت سرعة التحوّل المطلوب في اتجاه واحد هو k . ولا يُشترط أن يقابل أيّ من القياسين متماكباً مرأتياً نقياً في البداية.

4.3

على سبيل المثال، تعطي التجربة الأولى

$$k = \frac{\ln(32.75/18.01)}{2(579 \text{ min})} = 5.16387 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}.$$

بتطبيق التعبير نفسه على كل صف، نحصل على القيم الوسيطة الآتية:

k/min^{-1}	$\ln(\alpha_1/\alpha_2)$	t/min	T/K
5.16387×10^{-4}	0.597976	579	490.9
5.43526×10^{-4}	0.638100	587	490.9
1.69056×10^{-3}	1.254396	371	503.9
1.98093×10^{-3}	0.475424	120	505.4
3.07537×10^{-3}	1.328562	216	510.1

المتوسط الحسابي للقياسين عند 490.9 K هو

$$\begin{aligned} \bar{k} &= \frac{5.16387 \times 10^{-4} + 5.43526 \times 10^{-4}}{2} \text{ min}^{-1} \\ &= 5.29956 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1} \\ &\approx \boxed{5.30 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}}. \end{aligned}$$

القيم الثلاث الأخرى، مقربةً إلى ثلاثة أرقام معنوية، هي

$$\begin{aligned} k(503.9 \text{ K}) &= 1.69 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}, \\ k(505.4 \text{ K}) &= 1.98 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}, \\ k(510.1 \text{ K}) &= 3.08 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}. \end{aligned}$$

تُحوّل القسمة على 60 هذه القيم إلى s^{-1} .

4.4

معادلة أرهينيوس هي

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right).$$

لذلك، فإن تمثيل

$$y = \ln\left(\frac{k}{1 \text{ min}^{-1}}\right) \quad \text{بدلالة} \quad x = \frac{1}{T}$$

بيانياً ينبغي أن يعطي خطاً مستقيماً ميله

$$m = -\frac{E_a}{R}.$$

باستخدام متوسط ثابت السرعة عند 490.9 K، تكون نقاط الرسم الأربع:

$\ln[k/(1 \text{ min}^{-1})]$	$1/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$
7.542716-	0.002037075
6.382695-	0.001984521
6.224188-	0.001978631
5.784329-	0.001960400

تقع النقاط بالقرب من خط مستقيم تنازلي. وتعطي ملائمة بطريقة المربعات الصغرى غير المرجحة، تُطبّق الطريقة البيانية عددياً،

$$y = 38.8473 - (2.27775 \times 10^4 \text{ K})x.$$

وباستخدام $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$\begin{aligned} E_a &= -Rm \\ &= (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(2.27775 \times 10^4 \text{ K}) \\ &= 1.89372 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}. \end{aligned}$$

ومن ثم،

$$E_a \approx 189 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 5: الديناميكا الحرارية لخلية جلفانية من الزنك وكبريتات الفضة

قيس جهد الاتزان للخلية،



عند عدة درجات حرارة، وترد نتائج القياسات في الجدول الآتي:

30	20	10	$t / ^\circ\text{C}$
1.5566	1.5675	1.5784	E / V

المطلوب:

5.1 اكتب معادلة التفاعل الذي يحدث في هذه الخلية الجلفانية.

5.2 حدد قيمة جهد الخلية عند درجة الحرارة $T = 298 \text{ K}$.

5.3 حدد $\Delta_r G_{298}$ لتفاعل الخلية.

5.4 حدد $\Delta_r H_{298}$ لتفاعل الخلية.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

5.1 • $\text{Zn(s)} + 2 \text{Ag}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Ag(s)}$ أو بصورة مكافئة

$\text{Zn(s)} + \text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \longrightarrow \text{ZnSO}_4(\text{aq}) + 2 \text{Ag(s)}$

5.2 • $E_{298} = 1.5622 \text{ V}$ ، أو تقريباً 1.562 V .

5.3 • $\Delta_r G_{298} = -301.5 \text{ kJ mol}^{-1}$

5.4 • $\Delta_r H_{298} \approx -364.1 \text{ kJ mol}^{-1}$

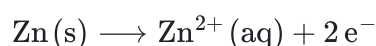
تشير الكميات المولية إلى التفاعل كما كُتب، الذي يستهلك مولاً واحداً من الزنك.

الحل

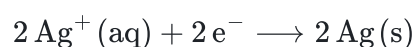
5.1

بالنسبة إلى الخلية كما كُتبت، يقابل الجهد الموجب حدوث الأكسدة عند قطب الزنك الأيسر والاختزال عند قطب الفضة الأيمن.

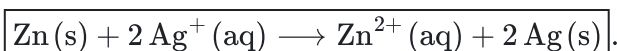
المصعد:



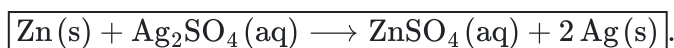
المهبط:



بجمع نصفَي التفاعل نحصل على



إذن، عدد الإلكترونات المنتقلة لكل تفاعل كما كُتب هو $n = 2$. وأيون الكبريتات أيون متفرج، لذا فإن المعادلة المكافئة بصيغة الأملاح هي



الأنواع الأيونية هي أيون الزنك (II) $[\text{Zn}^{2+}]$ ، وأيون الفضة (I) $[\text{Ag}^+]$ ، وأيون الكبريتات $[\text{O}^{2-}] [\text{O}^{2-}] [\text{O}^{2-}]$ S(=O)_2 والأملاح هي كبريتات الزنك $[\text{Zn}^{2+}] [\text{O}^{2-}] [\text{O}^{2-}] [\text{O}^{2-}]$ وكبريتات الفضة (I) $[\text{Ag}^+] [\text{Ag}^+] [\text{O}^{2-}] [\text{O}^{2-}]$ S(=O)_2 . تحدد صيغ SMILES الأيونية هذه، ذات المكونات المنفصلة، التركيب؛ وهي لا تمثل الإماهة أو ترابط الأيونات في المحلول.

5.2

ينخفض الجهد بمقدار 0.0109 V في كل فترة مقدارها 10°C . لذلك نجري استيفاءً خطياً ضمن نطاق القياسات:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{1.5566 - 1.5784}{303.15 - 283.15} = -1.090 \times 10^{-3} \text{ V K}^{-1}.$$

عند $T = 298 \text{ K}$ ، تكون $t = 24.85^\circ\text{C}$ ومن ثم

$$\begin{aligned} E_{298} &= 1.5675 + (-1.090 \times 10^{-3})(298 - 293.15) \\ &= 1.5622135 \text{ V}. \end{aligned}$$

وعليه،

$$\boxed{E_{298} = 1.5622 \text{ V}}.$$

أما استخدام التقريب المعتاد $298 \text{ K} \approx 25^\circ\text{C}$ فيعطي بدلاً من ذلك 1.56205 V ؛ وكلتا النتيجتين تساوي تقريباً 1.562 V .

5.3

بالنسبة إلى خلية جلفانية عكوسة،

$$\Delta_r G = -nFE.$$

باستخدام القيمة القياسية لثابت فاراداي $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ ،

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298} &= -2(96485)(1.5622135) \text{ J mol}^{-1} \\ &= -301460 \text{ J mol}^{-1}. \end{aligned}$$

إذن،

$$\boxed{\Delta_r G_{298} = -301.5 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

هذه هي طاقة غيبس للتفاعل عند تراكيز المحاليل المحددة.

5.4

عند ثبات الضغط والتركيب،

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}\right)_p = -\Delta_r S.$$

لذلك، بتفاضل $\Delta_r G = -nFE$ نحصل على

$$\Delta_r S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p.$$

وبالتالي،

$$\Delta_r S_{298} = 2(96485)(-1.090 \times 10^{-3}) = -210.3373 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

باستخدام $\Delta_r H = \Delta_r G + T\Delta_r S$ ،

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298} &= -301.4603 + 298(-0.2103373) \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -364.1409 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

ومن ثم،

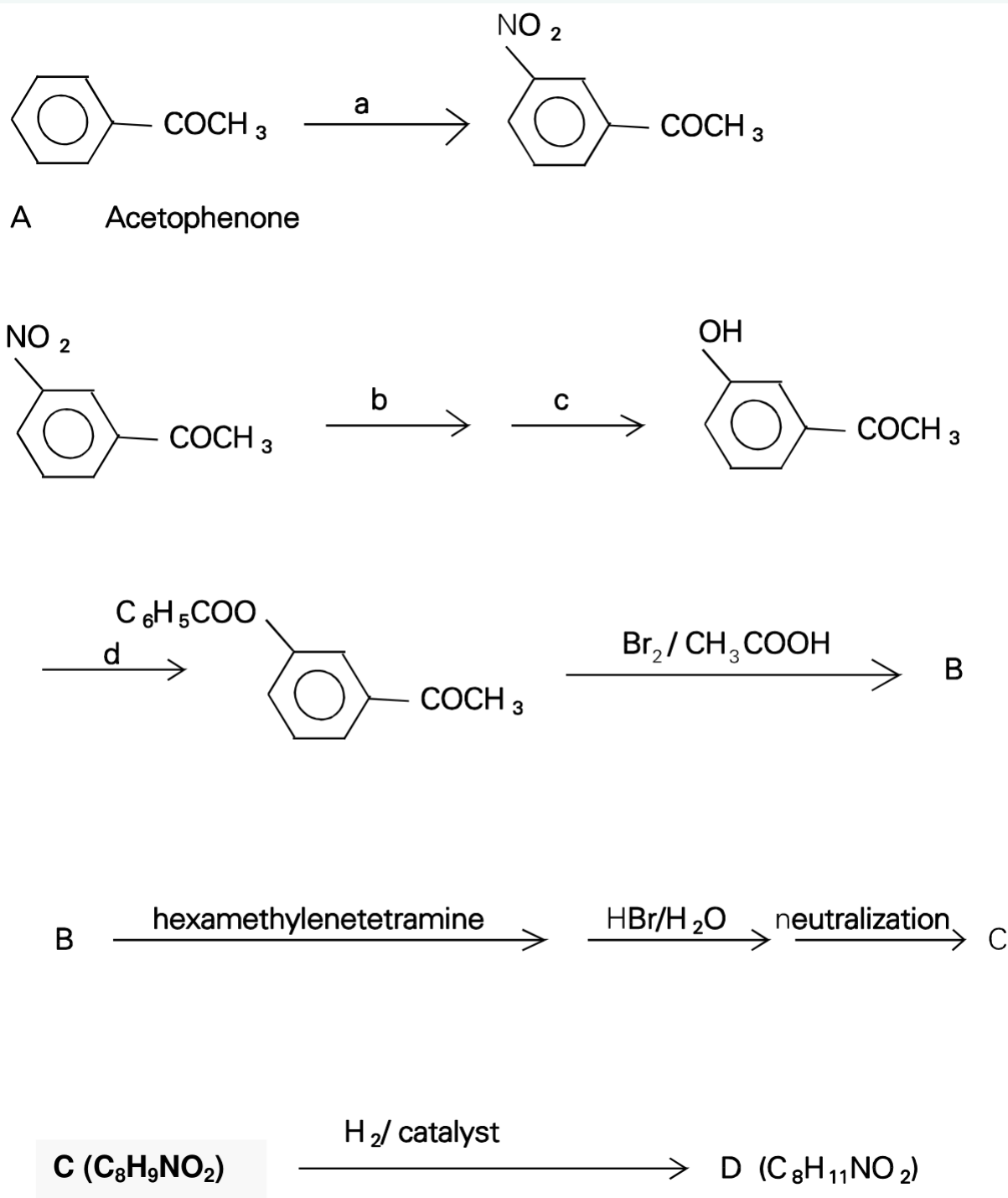
$$\boxed{\Delta_r H_{298} \approx -364.1 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

تدل الإشارة السالبة على أن تفاعل الخلية طارد للحرارة.

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

المسألة 6: اصطناع مشتق من 2-فينيل إيثيل أمين محاكٍ للودي انطلاقاً من الأسيتوفينون

يصف المخطط الآتي اصطناع مركب D (ذي تأثيرات محاكية للودي) يتكون هيكله من 2-فينيل إيثيل أمين.



المطلوب:

6.1 ما الكواشف المستخدمة في الخطوات a, b, c, و d؟

6.2 أعط الصيغ البنائية للمركبات B, C, و D.

6.3 هل يمكن تحضير 3-هيدروكسي أسيتوفينون من التفاعل بين الفينول وكلوريد الأسيتيل و AlCl_3 ؟ علّل إجابتك.

6.4 أعطِ صيغ المركبات التي تتكون بتفاعل المركب C مع (a) محلول HCl بتركيز 10% و (b) محلول NaOH بتركيز 10%.

6.5 عَيِّن مركز الكيرالية بعلامة النجمة في صيغة المركب D.

6.6 أعطِ الصيغة الفراغية للمتماكبات المرآتية (R) للمركب D.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 6.1 a: حمض النتريك المركز $O=[N^+](O^-)$ وحمض الكبريتيك المركز $O=(O)=O$. الحديد [Fe] وحمض الهيدروكلوريك c. Cl : نترات الصوديوم $[Na^+].[O^-]N=O$ وحمض الهيدروكلوريك عند $5-0^\circ C$ ، يلي ذلك التسخين مع الماء d. O : كلوريد البنزويل $O=C(Cl)c1ccccc1$ وهيدروكسيد الصوديوم $[Na^+].[OH^-]$.
- 6.2 B: بنزوات 3-(2-برومو أسيتيل)فينيل، $c1c(O=C(CBr)c1cccc(OC(=O)c2ccccc2))c1$ ، وصيغته الجزيئية $C_{15}H_{11}BrO_3$. 2. C: أمينو-1-(3-هيدروكسي فينيل)إيثان-1-ون، $c1c(O)c1cccc(NCC(=O))c1$ ، وصيغته الجزيئية $C_8H_9NO_2$. 2. D: أمينو-1-(3-هيدروكسي فينيل)إيثان-1-ول (نورفينيل إفرين)، $c1c(O)c1cccc(NCC(=O))c1$ ، وصيغته الجزيئية $C_8H_{11}NO_2$.
- 6.3 لا. توجّه مجموعة الهيدروكسيل الفينولية أستلة الحلقة إلى موضعي أورثو وبارا؛ ولا يتيح هذا المسار تحضير متماكبات ميتا المطلوب.
- 6.4 a: هيدروكلوريد $[Cl^-].c1c(O)c1cccc(CC(=O)[NH3^+])c1$ ، وصيغته $C_8H_{10}ClNO_2$. 3. b: (2-أمينو أسيتيل)فينولات الصوديوم، $[Na^+].c1c(O^-)c1cccc(NCC(=O))c1$ ، وصيغته $C_8H_8NNaO_2$.
- 6.5 مركز الكيرالية الوحيد هو ذرة الكربون الكحولية البنزيلية:

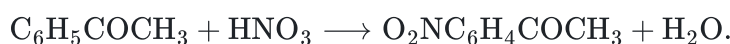
$$HO-C_6H_4-C^*H(OH)-CH_2NH_2$$
مع وجود المستبدلين في وضعي ميتا على الحلقة.
- 6.6 (1R)-2-أمينو-1-(3-هيدروكسي فينيل)إيثان-1-ول: $c1c(O)c1cccc(NC[C@H](O))c1$. في إسقاط فيشر تكون مجموعة 3-هيدروكسي فينيل في الأعلى، والأمينو ميثيل في الأسفل، والهيدروكسيل على اليسار، والهيدروجين على اليمين.

الحل

في المعادلات المكثفة أدناه، يكون المستبدلان على كل حلقة C_6H_4 في وضعي ميتا، إلا حيث يُنص صراحةً على أورثو أو بارا.

6.1 — الكواشف والتحويلات

الخطوة a: النترتة. يُنترت الأسيتوفينون، $CC(=O)c1ccccc1$ ، باستخدام حمضي النتريك والكبريتيك المركزين:



تسحب مجموعة الأسيتيل الكثافة الإلكترونية، وهي مستبدل مثبّط للنشاط وموجّه إلى ميتا. ولذلك يكون الناتج الرئيسي 3-نيترو أسيتوفينون، $c1c(O^-)[N^+](=O)c1cccc(=O)CC$.

الخطوة b: اختزال مجموعة النيترو. يختزل الحديد وحمض الهيدروكلوريك مجموعة النيترو إلى مجموعة أمينو مع الإبقاء على مجموعة الكيتون. في الوسط الحمضي، يكون الناتج هيدروكلوريد 3-أمينو أسيتوفينون، $[Cl^-].c1c([NH3^+])c1cccc(=O)CC$:

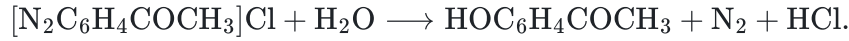


الناتج غير العضوي لتفاعل الاختزال هو كلوريد الحديد(II)، $[Fe+2].[Cl^-].[Cl^-]$.

الخطوة c: الديازتة يليها التحلل المائي. تحوّل نترت الصوديوم وحمض الهيدروكلوريك عند 5°C –0 مجموعة الأمينو العطرية إلى مجموعة ديازونيوم:

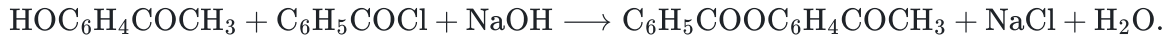


المركب الوسيط هو **كلوريد 3-أسيتيل بنزين ديازونيوم**، $[\text{Cl}-] \cdot [\text{N}+\text{N}]\text{CCCC}(=\text{O})\text{C}$. يؤدي تسخين محلوله المائي إلى إحلال الهيدروكسيل محل مجموعة الديازونيوم:



ينتج عن ذلك **3-هيدروكسي أسيتوفينون**، $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COCH}_3$. وتشمل النواتج الأخرى **كلوريد الصوديوم**، $[\text{Na}+]$. والنيتروجين، $[\text{N}\#]$.

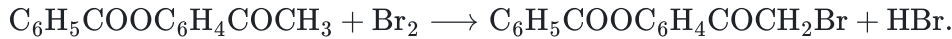
الخطوة d: الحماية بالبنزوية. يحوّل كلوريد البنزويل وهيدروكسيد الصوديوم المائي مجموعة الهيدروكسيل الفينولية إلى إستر بنزوات:



الناتج هو **بنزوات 3-أسيتيل فينيل**، $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OOC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$. تحمي البنزوية المجموعة الفينولية وتقلّل تنشيطها القوي للحلقة العطرية تجاه البرومة.

6.2 — تعيين B و C و D

تكوّن B. يُبروم البروم، Br_2 ، في حمض الأسيتيك، $\text{O}(=\text{O})\text{CC}$ ، الكيتون عند ذرة الكربون ألفا عبر الإينول:

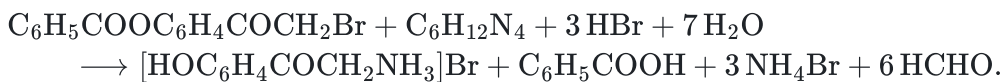


إذن **B** هو كيتون ألفا-برومي، وهو **بنزوات 3-(2-برومو أسيتيل)فينيل**. والناتج المرافق هو بروميد الهيدروجين، الذي يوجد على هيئة **حمض الهيدروبروميك**، Br ، في المحلول المائي.

تكوّن C. يُجري الهكساميثيلين تترا أمين، $\text{C}_3(\text{C}_2)\text{CN}_3\text{CN}_3$ ، **اصطناع ديليبين**: تُزيح ذرة نيتروجين في البنية القفصية البروميد من مجموعة البروموميثيل، ثم يحزّر التحلل المائي الحمضي اللاحق أميناً أولياً.

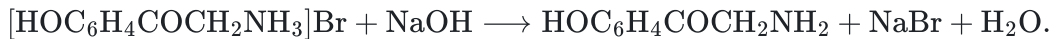
تؤدي المعالجة بالحمض المائي أيضاً إلى التحلل المائي لمجموعة حماية البنزوات الفينولية. وإزالة الحماية هذه لازمة وفقاً للصيغة المذكورة للمركب C: إذ تغيب ذرات الكربون السبع لمجموعة البنزويل.

المعادلة الإجمالية الموزونة للتفاعل مع الهكساميثيلين تترا أمين والتحلل المائي الحمضي هي



الملح العضوي هو **هيدروبروميك** $[\text{Br}-] \cdot [\text{NH}_3+\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COCH}_3]$ ، **C**. أما نواتج التحلل المائي الأخرى فهي **حمض البنزويك**، $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ ، و**بروميد الأمونيوم**، $[\text{NH}_4+] \cdot [\text{Br}-]$ ، و**الفورمالدهيد**، $\text{C}=\text{O}$.

يحزّر التعادل المركب C: وعند استخدام هيدروكسيد الصوديوم، تكون المعادلة المعنية

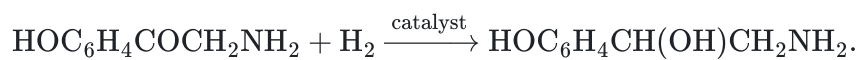


هنا يكون **بروميد الصوديوم** هو $[\text{Na}+] \cdot [\text{Br}-]$. وبناءً على ذلك،



وصيغته الجزيئية $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$ ، كما ورد في المعطيات.

تكوّن D. تختزل الهدرجة الحفزية باستخدام **الهيدروجين**، $[\text{H}]$ ، الكيتون إلى كحول ثانوي:



وعليه،

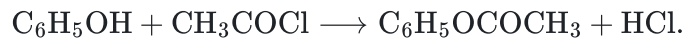


تؤدي إضافة ذرتي هيدروجين إلى تحويل $C_8H_9NO_2$ إلى $C_8H_{11}NO_2$ ، بما يطابق الصيغة المعطاة. ومع حفاز غير كيرالي، يعطي اختزال مجموعة الكربونيل المستوية مزيًا راسيميًا.

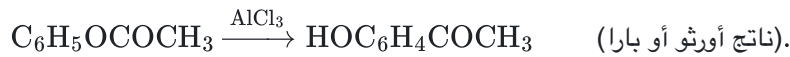
6.3 — لماذا لا تعطي الأستلة المباشرة للفينول المتماكب المطلوب

الكواشف المقترحة هي الفينول، $Oc1ccccc1$ ، وكلوريد الأسيتيل، $CC(=O)Cl$ ، وكلوريد الألومنيوم، $Cl[Al](Cl)Cl$. توجه مجموعة الهيدروكسيل الفينولية الاستبدال العطري الإلكتروني إلى موضع أورثو وبارا. ولذلك، لا يحقق هذا التفاعل العلاقة الموضعية ميتا المطلوبة في 3-هيدروكسي أسيتوفينون.

قد تحدث الأستلة على الأكسجين (O) أولاً، لتعطي أسيتات الفينيل، $CC(=O)Oc1ccccc1$:



يمكن لكلوريد الألومنيوم أن يعزز إعادة ترتيب فريس لهذا الإستر:

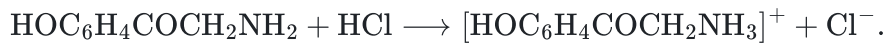


النواتج التي خضعت لأستلة الحلقة هي 2-هيدروكسي أسيتوفينون، $CC(=O)c1ccccc1O$ ، و/أو 4-هيدروكسي أسيتوفينون، $CC(=O)c1ccc(O)cc1$.

أما مسار الاصطناع المعطى فيحقق العلاقة الموضعية ميتا بنترتة الأسيتوفينون، ثم يحول مستبدل النيترو إلى هيدروكسيل.

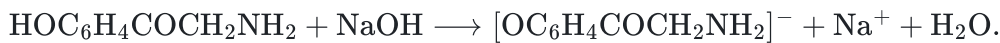
6.4 — تفاعلات C مع الحمض والقاعدة

(a) مع حمض الهيدروكلوريك بتركيز 10%: تُبرتت مجموعة الأمينو، لتعطي هيدروكلوريد C:



بنيته هي $[+NH_3][Cl^-]$. وتبقى المجموعة الفينولية متعادلة.

(b) مع هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 10%: يُنزع بروتون مجموعة الهيدروكسيل الفينولية، لتتكون 3-(2-أمينو أسيتيل)فينولات الصوديوم:



بنيته هي $[Na^+].[Cl^-].NCC(=O)c1ccc([O-])cc1$. وتبقى مجموعة الأمينو متعادلة.

6.5 — مركز الكيرالية

تحمل ذرة الكربون الناتجة عن اختزال مجموعة الكربونيل أربعة مستبدلات مختلفة:

- هيدروكسيل؛
- هيدروجين؛
- أمينوميثيل؛
- 3-هيدروكسي فينيل.

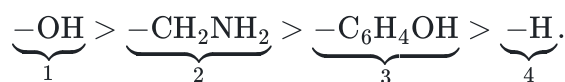
ولذلك فهي مركز الكيرالية الوحيد:



ضع النجمة على ذرة كربون السلسلة الجانبية المرتبطة مباشرةً بحلقة البنزين وبمجموعة الهيدروكسيل الكحولية.

6.6 — الصيغة الفراغية للمتماكب المرآتي R

تكون الأولويات وفق قواعد كان-إنغولد-بريلوغ عند المركز الفراغي كما يلي



يُميز بين المجموعتين المرتبطتين عبر ذرة كربون في المقارنة التالية: تكون قائمة الذرات لذرة كربون الأمينوميثيل (N, H, H)، في حين تكون لذرة الكربون العطرية (C, C, C)، مع احتساب تكرار الذرات المرتبط بالروابط العطرية المتعددة. يتقدم النيتروجين على الكربون في الأولوية، لذا تكون أولوية الأمينوميثيل 2.

لرسم إسقاط فيشر، ضع:

- مجموعة 3-هيدروكسي فينيل في الأعلى؛
- مجموعة الأمينوميثيل في الأسفل؛
- الهيدروكسيل على اليسار؛
- الهيدروجين على اليمين.

تتجه الروابط الأفقية نحو الناظر، وتتجه الروابط الرأسية بعيداً عنه. يكون التسلسل $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ عكس اتجاه عقارب الساعة على الصفحة؛ ولأن الهيدروجين يتجه نحو الناظر، فإن عكس ذلك الاتجاه يعطي R .

ترميز SMILES الكيميائي الفراغي الموافق هو NC[C@H](O)c1cccc(O)c1، ويمثل (1R)-2-أمينو-1-(3-هيدروكسي فينيل)إيثان-1-ول.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.

المسألة 7: تفاعل الألدول للبروبانال: المركب الوسيط ومعادلة السرعة

يتفاعل البروبانال، **A**، في محلول مائي إيثانولي من هيدروكسيد الصوديوم ليعطي المركب **B** الذي يُنزع منه الماء بسهولة ليعطي المركب **C** ($C_6H_{10}O$).

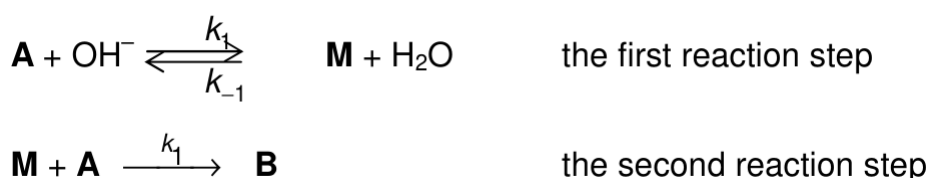
المطلوب:

7.1 أعط الصيغ البنائية للمادتين **B** و **C**.

7.2 أعط صيغة المركب الوسيط **M** الذي يتكوّن من البروبانال **A** بفعل أيونات الهيدروكسيد.

7.3 أعط صيغتي أهم بنيتين رنينيتين للمركب الوسيط **M**، وبين أزواج الإلكترونات غير الرابطة وتوزيع الشحنة.

7.4 يمكن وصف تفاعل البروبانال **A** مع هيدروكسيد الصوديوم، الذي ينتج المادة **B**، بالمخطط الآتي:



تُعطي سرعة تكوّن المادة **B** بالمعادلة:

$$v = k_2[\text{M}][\text{A}] \quad (1)$$

قيم k أعلاه هي ثوابت السرعة لخطوات التفاعل المنفردة.

افترض أن تركيز المركب الوسيط **M** صغير وثابت أثناء التفاعل، وعبر عن ذلك بمعادلة تتضمن حدوداً تحتوي على الثوابت k_1 و k_{-1} و k_2 .

$$\frac{d[\text{M}]}{dt} = 0 \quad (2)$$

اشتق تعبيراً لتركيز **M** من المعادلة 2، ثم عوض به عن $[\text{M}]$ في المعادلة 1. ينتج عن ذلك المعادلة 3، وهي معادلة السرعة الكاملة لتكوّن المادة **B**.

إذا افترضنا أن خطوة التفاعل الثانية هي المحددة للسرعة، فإن إعادة ترتيب المعادلة 3 تعطي المعادلة 4، وهي معادلة السرعة. أعط المعادلات 2 و3 و4.

7.5 حدّد الرتبة الكلية للتفاعل الموصوف بالمعادلة 4.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- **7.1** المركب **B** هو **3-هيدروكسي-2-ميثيل بنتانال**، $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$ ، وتمثيله بصيغة SMILES هو $\text{CCC}(\text{O})\text{C}(\text{C})\text{C}=\text{O}$. والمركب **C** هو **2-ميثيل بنت-2-ينال**، $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$ ، وتمثيله بصيغة SMILES هو $\text{CCC}=\text{C}(\text{C})\text{C}=\text{O}$. لا تحدّد المسألة الكيمياء الفراغية لهما.
- **7.2** المركب **M** هو **أيون إينولات البروبانال**، $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^-$ ، ويُمثّل بالصيغة $\text{CH}_3-\text{CH}^--\text{CH}=\text{O}$ ، وتمثيله بصيغة SMILES هو $\text{C}[\text{CH}^-]\text{C}=\text{O}$.
- **7.3** صيغتا الرنينيتان الرئيسيتان هما

$$\text{CH}_3-\text{CH}^--\text{CH}=\text{O} \longleftrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}^-.$$
وتمثيلاهما بصيغة SMILES هما $\text{C}[\text{CH}^-]\text{C}=\text{O}$ و $\text{CC}=\text{C}[\text{O}^-]$ ، على الترتيب. في الصيغة المتمركزة على الكربون، يوجد زوج إلكتروني وحيد واحد وشحنة 1- على كربون α ، وزوجان إلكترونين وحيدان على الأكسجين. وفي الصيغة المتمركزة على الأكسجين، توجد ثلاثة أزواج إلكترونية وحيدة وشحنة 1- على الأكسجين.
- **7.4** بكتابة ماء المذيب صراحةً:

$$\frac{d[\text{M}]}{dt} = k_1[\text{A}][\text{OH}^-] - k_{-1}[\text{M}][\text{H}_2\text{O}] - k_2[\text{M}][\text{A}] = 0. \quad (2)$$

ومن ثمّ

$$[\text{M}] = \frac{k_1[\text{A}][\text{OH}^-]}{k_{-1}[\text{H}_2\text{O}] + k_2[\text{A}]},$$

و

$$v = \frac{k_1 k_2 [\text{A}]^2 [\text{OH}^-]}{k_{-1} [\text{H}_2\text{O}] + k_2 [\text{A}]} \quad (3)$$

عندما يكون $k_2[\text{A}] \ll k_{-1}[\text{H}_2\text{O}]$

$$v \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1} [\text{H}_2\text{O}]} [\text{A}]^2 [\text{OH}^-] = k_{\text{obs}} [\text{A}]^2 [\text{OH}^-]. \quad (4)$$

ويمكن بدلاً من ذلك تضمين تركيز الماء الثابت في ثابت سرعة التفاعل العكسي.

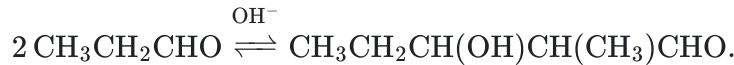
- **7.5** الرتبة الكلية للتفاعل هي **الثالثة**: الرتبة الثانية بالنسبة إلى البروبانال والرتبة الأولى بالنسبة إلى الهيدروكسيد، عند ثبات تركيب المذيب.

الحل

7.1 — تحديد هوية B وC

البروبانال، **A**، صيغته $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ ، وتمثيله بصيغة SMILES هو CCC=O . وهو يحتوي على ذرات هيدروجين في الموضع α ، مما يتيح إضافة ألدول ذاتية محفزة بقاعدة. ويوفر هيدروكسيد الصوديوم، الذي تمثيله بصيغة SMILES هو $[\text{Na}^+][\text{OH}^-]$ ، أيون الهيدروكسيد، الذي تمثيله بصيغة SMILES هو $[\text{OH}^-]$.

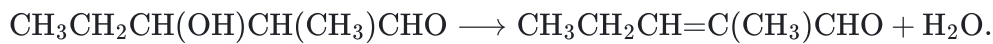
تُكوّن ذرة كربون α في أحد جزيئات البروبانال رابطةً مع كربون الكربونيل في جزيء ثانٍ. يحتفظ الجزيء الأول بمجموعة الألدهيد الخاصة به؛ وتتحوّل مجموعة الكربونيل في الجزيء الثاني إلى مجموعة كحولية. ومعادلة الإضافة الكلية الموزونة هي



يؤدي ترقيم الناتج بدءًا من كربون الألدهيد إلى



إذن، **B** هو **3-هيدروكسي-2-ميثيل بنتانال**، وتمثيله بصيغة SMILES هو $\text{CCC}(\text{O})\text{C}(\text{C})\text{C=O}$ ، وصيغته الجزيئية $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$. يُزيل نزع الماء مجموعة الهيدروكسيل عند الكربون 3 وذرة هيدروجين من الكربون 2، فتتكوّن رابطة مزدوجة مترافقة مع مجموعة الألدهيد:

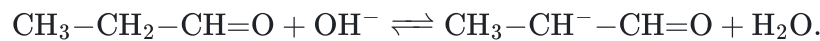


تمثيل الماء بصيغة SMILES هو O . والناتج العضوي **C** هو **2-ميثيل بنت-2-ينال**، وتمثيله بصيغة SMILES هو $\text{CCC}=\text{C}(\text{C})\text{C=O}$. وصيغته الجزيئية هي $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ ، بما يتفق مع الصيغة المذكورة.

تحدّد المسألة كيفية اتصال الذرات، لكنها لا تعيّن التشكيلات الفراغية عند المركزين المولدين للتصاوغ الفراغي في **B**، ولا تشكيلاً فراغياً من نوع E/Z للمركب **C**. لذلك تُترك هذه السمات دون تحديد في تمثيلات SMILES.

7.2 — تكوين المركب الوسيط M

ينتزع الهيدروكسيد بروتوناً من الكربون المجاور لمجموعة الألدهيد:



الصيغة الجزيئية لأيون إينولات البروبانال الناتج، **M**، هي $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^-$ ، وتمثيله المتمركز على الكربون هو $\text{C}[\text{CH}^-]\text{C=O}$.

من حيث حركة الإلكترونات، يُكوّن زوج إلكترون وحيد في الهيدروكسيد رابطةً مع هيدروجين α ، وتبقى إلكترونات رابطة الكربون-الهيدروجين المكسورة في نظام الإينولات المترافق.

7.3 — البنى الرنينية والأزواج الإلكترونية الوحيدة والشحنة

الصيغتان الرنينيتان الرئيسيتان لإينولات البروبانال هما



التوزيع الدقيق للأزواج الإلكترونية الوحيدة والشحنات الشكلية هو:

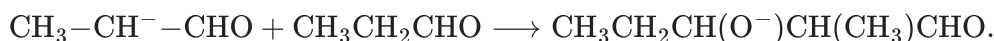
الشحنة الشكلية السالبة	الأزواج الإلكترونية الوحيدة على الأكسجين	الأزواج الإلكترونية الوحيدة على كربون α	SMILES	الصيغة الرنينية
-1 على كربون α	2	1	$\text{C}[\text{CH}^-]\text{C=O}$	إينولات البروبانال المتمركزة على الكربون
-1 على الأكسجين	3	0	$\text{CC}=\text{C}[\text{O}^-]$	إينولات البروبانال المتمركزة على الأكسجين

الشحنة الشكلية لجميع الذرات الأخرى في هاتين الصيغتين تساوي صفراً.

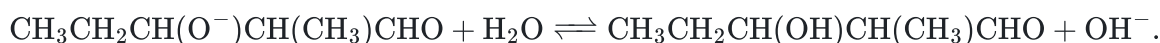
للحصول على الصيغة المتمركزة على الأكسجين انطلاقاً من الصيغة المتمركزة على الكربون، يُكوّن الزوج الإلكتروني الوحيد على كربون α رابطة π مع كربون الألدهيد، بينما تنتقل إلكترونات π في مجموعة الكربونيل إلى الأكسجين. يصف سهم الرنين أيوناً واحداً غير متمركز الإلكترونات، وليس اتزاناً بين أنواع كيميائية منفصلة. وتكتسب الصيغة المتمركزة على الأكسجين أهمية خاصة لأن الأكسجين يثبت الشحنة السالبة.

7.4 — معادلات السرعة في الحالة المستقرة وفي الحالة الحدية

يختصر مخطط التفاعل تسلسل الخطوات المؤدية إلى تكوّن الناتج. يؤدي تكوّن رابطة الكربون-الكربون في البداية إلى إنتاج أيون الألدولات، وهو الكوكسيد 3-هيدروكسي-2-ميثيل بنتانال، وتمثيله بصيغة SMILES هو CCC([O-])C(C)C=O:



ثم تؤدي البروتنة السريعة بواسطة الماء إلى إنتاج **B** وتجديد الهيدروكسيد:



وهكذا تمثل السرعة المذكورة $v = k_2[\text{M}][\text{A}]$ خطوة تكوين رابطة الكربون-الكربون التي تتبعها بروتنة سريعة.

يتكوّن المركب الوسيط **M** بنزع بروتون من **A**، ويُستهلك بطريقتين: البروتنة العكسية بواسطة الماء، والهجوم على جزيء آخر من **A**. وفق تقريب الحالة المستقرة المذكور،

$$\frac{d[\text{M}]}{dt} = k_1[\text{A}][\text{OH}^-] - k_{-1}[\text{M}][\text{H}_2\text{O}] - k_2[\text{M}][\text{A}] = 0. \quad (2)$$

بإعادة الترتيب،

$$[\text{M}] (k_{-1}[\text{H}_2\text{O}] + k_2[\text{A}]) = k_1[\text{A}][\text{OH}^-],$$

ومن ثمّ

$$[\text{M}] = \frac{k_1[\text{A}][\text{OH}^-]}{k_{-1}[\text{H}_2\text{O}] + k_2[\text{A}]}.$$

بالتعويض في المعادلة (1)، نحصل على معادلة السرعة الكاملة للحالة المستقرة:

$$v = \frac{k_1 k_2 [\text{A}]^2 [\text{OH}^-]}{k_{-1} [\text{H}_2\text{O}] + k_2 [\text{A}]} \quad (3)$$

عندما يكون تكوّن رابطة الكربون-الكربون بطيئاً مقارنةً بعودة **M** إلى **A**،

$$k_2[\text{A}] \ll k_{-1}[\text{H}_2\text{O}].$$

تكون الخطوة الأولى عندئذٍ في حالة اتزان مسبق تقريباً، وتُختزل المعادلة (3) إلى

$$v \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1} [\text{H}_2\text{O}]} [\text{A}]^2 [\text{OH}^-] = k_{\text{obs}} [\text{A}]^2 [\text{OH}^-]. \quad (4)$$

عند ثبات تركيب المذيب، يكون $[\text{H}_2\text{O}]$ ثابتاً. وبصورة مكافئة، نعرّف ثابت السرعة الظاهري للتفاعل العكسي كما يأتي

$$k_{-1}^* = k_{-1} [\text{H}_2\text{O}].$$

باستخدام هذا الاصطلاح، تصبح المعادلات نفسها

$$(2) \quad 0 = k_1[\text{A}][\text{OH}^-] - k_{-1}^*[\text{M}] - k_2[\text{M}][\text{A}],$$

$$(3) \quad v = \frac{k_1 k_2 [\text{A}]^2 [\text{OH}^-]}{k_{-1}^* + k_2 [\text{A}]},$$

$$(4) \quad v \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}^*} [\text{A}]^2 [\text{OH}^-].$$

عند التعبير عن التراكيز بوحدة mol L^{-1} والزمن بالثواني، تكون وحدات k_{obs} هي $\text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$ ، فتكون وحدة v هي $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$.

7.5 — الرتبة الكلية

تحتوي المعادلة (4)، عند ثبات تركيب المذيب، على عوامل التركيز

$$[A]^2[OH^-]^1.$$

وبالتالي،

$$n = 2 + 1 = 3.$$

الماء جزء من وسط المذيب الثابت، ولذلك يُضمَّن تركيزه في ثابت السرعة الفعَّال عند تعيين هذه الرتبة.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 8: اتزان التحلل السكري لغلوكوز-1-فوسفات وغلوكوز-6-فوسفات وفركتوز-6-فوسفات

يمثل مخطط التفاعلات الآتي جزءاً من التحلل اللاهوائي للسكريات، أي التحلل السكري، ويتضمن ثابتي الاتزان K_1 و K_2 :



المطلوب:

8.1 أعطِ الصيغ البنائية للمتفاعلات (المركبات) الثلاثة جميعها التي يتحول كل منها إلى الآخر، أي α -D-غلوكوز-1-فوسفات و α -D-غلوكوز-6-فوسفات و α -D-فركتوز-6-فوسفات.

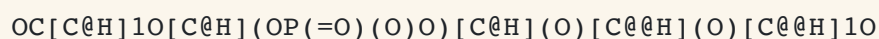
8.2 في بداية التفاعل، كان مزيج التفاعل يحتوي على 1 mmol من غلوكوز-6-فوسفات. احسب كميات غلوكوز-6-فوسفات وغلوكوز-1-فوسفات وفركتوز-6-فوسفات في المزيج عند الاتزان. (بما أن التفاعل يحدث في حجم ثابت، فإن نسبة كميات المواد تساوي نسبة تراكييزها.)

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

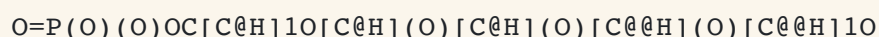
الإجابات

• **8.1** البنى، مكتوبةً بمجموعات فوسفات مبرتنة بالكامل، هي:

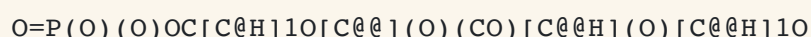
• α -D-غلوكوز-1-فوسفات، في صورته الغلوكوبيرانوزية:



• α -D-غلوكوز-6-فوسفات، في صورته الغلوكوبيرانوزية:



• α -D-فركتوز-6-فوسفات، في صورته الفركتوفورانوزية:



• **8.2** الكميات عند الاتزان، مقربةً إلى رقمين معنويين، هي:

• غلوكوز-6-فوسفات: 0.64 mmol.

• غلوكوز-1-فوسفات: 0.034 mmol.

• فركتوز-6-فوسفات: 0.32 mmol.

الحل

8.1 — البنى والكيمياء الفراغية

تُمثِّل مجموعة إستر الفوسفات بالصيغة $O-P(=O)(OH)_2$. وهذا يحدد الصورة الحمضية؛ إذ لا تحدد المسألة قيمةً للأُس الهيدروجيني أو حالة برتنة الفوسفات.

بالنسبة إلى مشتقي الجلوكوز، ارسم **حلقة بيرانونز** سداسية الأعضاء. ضع أكسجين الحلقة، O5، في أعلى اليمين، تتبعه باتجاه عقارب الساعة C1 و C2 و C3 و C4 و C5.

بالنسبة إلى مشتق الفركتوز، ارسم **حلقة فورانونز** خماسية الأعضاء. ضع O5 في الأعلى، تتبعه باتجاه عقارب الساعة C2 و C3 و C4 و C5. وهنا تكون C2 ذرة الكربون الأنوميرية. تنتج الحلقة من إضافة مجموعة الهيدروكسيل عند C5 إلى مجموعة الكربونيل عند C2؛ وتحمل C6 إستر الفوسفات.

اتجاهات المستبدلات كاملةً في إسقاط هاوورث هي:

المركب	المستبدلات أسفل الحلقة	المستبدلات أعلى الحلقة
D-α-غلوكوز-1-فوسفات	$O-P(=O)(OH)_2$ عند C1؛ مجموعتا هيدروكسيل عند C2 و C4	مجموعة هيدروكسيل عند C3؛ CH_2OH عند C5
D-α-غلوكوز-6-فوسفات	مجموعات هيدروكسيل عند C1 و C2 و C4	مجموعة هيدروكسيل عند C3؛ $CH_2-O-P(=O)(OH)_2$ عند C5
D-α-فركتوز-6-فوسفات	مجموعتا هيدروكسيل عند C2 و C4	CH_2OH عند C2؛ مجموعة هيدروكسيل عند C3؛ $CH_2-O-P(=O)(OH)_2$ عند C5

في كل بنية، تتجه السلسلة الجانبية المحتوية على C6 إلى أعلى الحلقة. ويضع **التشكيل الفراغي α** المستبدل الأكسجيني الأنوميري على الجانب المقابل: إستر الفوسفات عند C1 في غلوكوز-1-فوسفات، ومجموعة الهيدروكسيل عند C1 في غلوكوز-6-فوسفات، ومجموعة الهيدروكسيل عند C2 في فركتوز-6-فوسفات.

تتجه ذرات الهيدروجين عند المراكز الفراغية المتبقية في الحلقة في الاتجاه المعاكس للمستبدلات المذكورة. وتحدد هذه الأوصاف بإسقاط هاوورث التشكيل الفراغي؛ ولا تعني أن الحلقات الفعلية مستوية.

8.2 — التركيب عند الاتزان

لتكن كميات غلوكوز-1-فوسفات وغلوكوز-6-فوسفات وفركتوز-6-فوسفات عند الاتزان هي a و b و c ، على الترتيب.

يشير ثابتا الاتزان إلى الاتجاهين الأماميين الموضحين في المخطط. وبما أن الحجم ثابت، فإن

$$K_1 = \frac{b}{a} = 19, \quad K_2 = \frac{c}{b} = 0.50.$$

وعليه،

$$a = \frac{b}{19}, \quad c = 0.50b.$$

يستبدل كل تحول متبادل جزيئاً واحداً بجزيء واحد، ولذلك تبقى الكمية الكلية للمركبات الثلاثة محفوظة:

$$a + b + c = 1 \text{ mmol}.$$

بالتعويض نحصل على

$$\frac{b}{19} + b + 0.50b = 1 \text{ mmol},$$

ومن ثم

$$b = \frac{1}{1 + \frac{1}{19} + 0.50} \text{ mmol} = \frac{38}{59} \text{ mmol}.$$

وعليه، تكون كمية كل مركب كما يأتي

$$n(\text{غلوكوز-6-فوسفات}) = \frac{38}{59} \text{ mmol} = 0.6440678 \dots \text{ mmol} \approx \boxed{0.64 \text{ mmol}},$$

$$n(\text{غلوكوز-1-فوسفات}) = \frac{2}{59} \text{ mmol} = 0.0338983 \dots \text{ mmol} \approx \boxed{0.034 \text{ mmol}},$$

$$n(\text{فركتوز-6-فوسفات}) = \frac{19}{59} \text{ mmol} = 0.3220339 \dots \text{ mmol} \approx \boxed{0.32 \text{ mmol}}.$$

قبل التقريب، يكون مجموع هذه الكميات 1 mmol، وتعطي قيمتي ثابتي الاتزان بالضبط.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.