

IChO 1988

المسائل النظرية والحلول · إسبوا، فنلندا · 6 مسائل نظرية مع حلول كاملة

eulersolve.org/icho/1988/

المسألة 1: Flatlandia: النظام الدوري لعالم ثنائي الأبعاد

يستند النظام الدوري للعناصر في عالمنا ثلاثي الأبعاد إلى أعداد الكم الأربعة للإلكترون ثنائي الأبعاد، فيستند النظام الدوري إلى ثلاثة أعداد كم للإلكترون: $n = 1, 2, 3, \dots$; $l = 0, 1, \dots, n-1$, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$; أما في Flatlandia، وهو عالم ثنائي الأبعاد، $s = \pm 1/2$ ، حيث يؤدي m_l الدور المشترك لكل من l و m_l في العالم ثلاثي الأبعاد. تتعلق المهام الآتية بهذا العالم ثنائي الأبعاد، الذي يُفترض أن تظل الخبرة الكيميائية والفيزيائية المكتسبة من عالمنا قابلة للتطبيق فيه.

1.1 ارسم الدورات الأربع الأولى من الجدول الدوري للعناصر في Flatlandia. رَقِّم العناصر وفقاً لشحنتها النووية. استخدم الأعداد الذرية (Z) رموزاً للعناصر المعنية. اكتب التوزيع الإلكتروني لكل عنصر.

1.2 ارسم المدارات المهجنة للعناصر التي لها $n = 2$. أي عنصر يشكل أساس الكيمياء «العضوية» في Flatlandia؟ أوجد نظائر الإيثان والإيثين والهكسان الحلقي في Flatlandia. ما أنواع المركبات الحلقية العطرية الممكنة؟

1.3 ما القواعد في Flatlandia التي تقابل قاعدة الثمانية وقاعدة الإلكترونات الثمانية عشر في العالم ثلاثي الأبعاد؟

1.4 تتنبأ بيانياً باتجاهات طاقات التآين الأولى لعناصر Flatlandia التي لها $n = 2$. بين بيانياً كيف تزداد السالبية الكهربية للعناصر في الجدول الدوري في Flatlandia.

1.5 ارسم مخططات طاقة المدارات الجزيئية للجزيئات المتعادلة ثنائية الذرة المتماثلة النواتين للعناصر التي لها $n = 2$. أي هذه الجزيئات مستقر في Flatlandia؟

1.6 انظر في المركبات الثنائية البسيطة للعناصر ($n = 2$) مع العنصر الذي له $Z = 1$. ارسم بنى لويس لها، وتنبأ بأشكالها الهندسية، واقترح نظائر لها في العالم ثلاثي الأبعاد.

1.7 انظر في العناصر التي لها $n \leq 3$. اقترح نظيراً من عالمنا لكل عنصر من عناصر Flatlandia هذه، واكتب رمزه الكيميائي. استناداً إلى هذا التشابه الكيميائي والفيزيائي، تنبأ بأي العناصر ثنائية الأبعاد يكون صلباً أو سائلاً أو غازياً عند الضغط ودرجة الحرارة العاديين.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 1.1** باستخدام القياس على مبدأ البناء التصاعدي المعتاد، تحتوي الدورات الأربع الأولى على 2 و 6 و 6 و 10 عناصر، على الترتيب: $Z = 1-2, 3-8, 9-14, 15-24$. يرد الجدول الكامل والتوزيعات الإلكترونية أدناه.
- 1.2** المدارات المهجنة المتاحة هي sp ، خطية بزاوية 180° ، و sp^2 ، مثلثية بزاوية 120° . العنصر 5 هو نظير الكربون. إذا رمزنا إلى العنصر 5 بالرمز X وإلى العنصر 1 بالرمز H، فإن نظائر الإيثان والإيثين والهكسان الحلقي هي X_2H_4 و X_2H_2 و X_6H_6 . لا تتاح الحلقات العطرية التقليدية من نمط البنزين في نموذج التهجين المثالي؛ وتُناقش حدود هذا الاستنتاج أدناه.
- 1.3** القاعدتان المقابلتان هما قاعدة الإلكترونات الستة وقاعدة الإلكترونات العشرة.
- 1.4** تزداد طاقة التآين الأولى عموماً من $Z = 3$ إلى 8، مع انخفاضين متوقعين عند 5 و 7. وتزداد السالبية الكهربية بوجه عام نحو اليمين وإلى أعلى؛ والعنصر 7 هو الأعلى سالبية كهربية بين عناصر المجموعات الرئيسية هذه.

- **1.5** رتب الروابط المتوقعة للثنائيات الذرية للعناصر ذات $Z = 3, 4, 5, 6, 7, 8$ هي $1, 0, 1, 2, 1, 0$. ومن ثم يتنبأ النموذج الأولي للمدارات الجزيئية بثنائيات ذرية مترابطة للعناصر **3 و 5 و 6 و 7**.
- **1.6** أبسط الهيدريدات هي: للعنصر 3، EH، وهو أيوني في الغالب؛ وللعنصر 4، EH₂، وهو خطي بوصفه جزيئاً معزولاً؛ وللعنصر 5، EH₃، وهو مثلثي مستوي؛ وللعنصر 6، EH₂، وهو منحني؛ وللعنصر 7، EH، وهو ثنائي الذرة. ليس للعنصر 8 هيدريد مستقر اعتيادي.
- **1.7** النظائر المقترحة، بالترتيب من $Z = 1$ إلى 14، هي **H, He, Li, Be, C, O, F, Ne, Na, Mg, Si, S, Cl, Ar**. العناصر المتوقعة أن تكون صلبة هي **3 و 4 و 5 و 9 و 10 و 11 و 12**؛ والغازية هي **1 و 2 و 6 و 7 و 8 و 13 و 14**؛ ولا يُتوقع أن يكون أي منها سائلاً.

الحل

تحدّد أعداد الكم ساعات المدارات بدقة. ولبناء جدول دوري كيميائي، يلزم قياس إضافي: أستخدم ترتيب البناء التصاعدي المعتاد مع إحلال $|m_l|$ محل l ، إلى جانب مبدأ استبعاد باولي وقاعدة هوند.

اصطلاح تمثيل البنى. لا تستطيع صيغة SMILES المعتادة ترميز نظام دوري مختلف. وعليه، يدل [5 : *] أدناه على ذرة عامة موسومة بأنها **العنصر 5 في Flatlandia**، وليس البورون المعتاد. العدد الذي يلي النقطتين وسمّ وفق هذا الاصطلاح. ويدل [H] على العنصر 1. تصف صيغ SMILES هذه كيفية اتصال الذرات ورتب الروابط الشكلية؛ ويحدّد النص المصاحب أعداد الإلكترونات والأشكال الهندسية في Flatlandia.

1.1 — الجدول الدوري والتوزيعات الإلكترونية

لقيمة معيّنة من n ، تكون أعداد الكم المدارية المسموح بها هي

$$m_l = -(n-1), \dots, -1, 0, 1, \dots, n-1.$$

يوجد $2n - 1$ مداراً مكانياً، يتسع كل منها لإلكترونين. ومن ثم

$$N_n = 2(2n-1) = 4n-2.$$

وعليه، فإن **ساعات الأغلفة الأربعة الأولى** هي 2, 6, 10, 14.

يمكننا تسمية الأغلفة الفرعية بالقياس:

الغلاف الفرعي	قيم m_l	المدارات المكانية	السعة الإلكترونية
s	0	1	2
p	-1, +1	2	4
d	-2, +2	2	4
f	-3, +3	2	4

يستخدم نظير الترتيب وفق $n + l$ المقدار $n + |m_l|$ ، مع ملء ما له n أصغر أولاً عند تساوي المجموعين. وحتى نهاية الدورة الرابعة، ينتج عن ذلك

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p.$$

وبوجه خاص، يُملأ $3d$ في الدورة الرابعة. لذا تختلف ساعات الأغلفة عن أطوال الدورات.

المخطط المطلوب للجدول الدوري هو:

الدورة	s^1	s^2	الفئة $d 1$	الفئة $d 2$	الفئة $d 3$	الفئة $d 4$	p^1	p^2	p^3	p^4 ، غلاف مغلق
1	1									2
2	3	4					5	6	7	8
3	9	10					11	12	13	14

الدورة	s^1	s^2	الفئة 1 d	الفئة 2 d	الفئة 3 d	الفئة 4 d	p^1	p^2	p^3	p^4 , غلاف مغلق
4	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24

يُوضَع العنصر 2 مع العناصر الأخرى ذات الأغلفة المغلقة، على الرغم من أن توزيعه هو $1s^2$.

لنعرف اللبّات الإلكترونية المغلقة كما يأتي

$$[2] = 1s^2, \quad [8] = 1s^2 2s^2 2p^4, \quad [14] = 1s^2 2s^2 2p^4 3s^2 3p^4.$$

توزيعات البناء التصاعدي دون إعادة ترتيب هي:

Z	التوزيع الإلكتروني	Z	التوزيع الإلكتروني
1	$1s^1$	13	$[8] 3s^2 3p^3$
2	$1s^2$	14	$[8] 3s^2 3p^4$
3	$[2] 2s^1$	15	$[14] 4s^1$
4	$[2] 2s^2$	16	$[14] 4s^2$
5	$[2] 2s^2 2p^1$	17	$[14] 3d^1 4s^2$
6	$[2] 2s^2 2p^2$	18	$[14] 3d^2 4s^2$
7	$[2] 2s^2 2p^3$	19	$[14] 3d^3 4s^2$
8	$[2] 2s^2 2p^4$	20	$[14] 3d^4 4s^2$
9	$[8] 3s^1$	21	$[14] 3d^4 4s^2 4p^1$
10	$[8] 3s^2$	22	$[14] 3d^4 4s^2 4p^2$
11	$[8] 3s^2 3p^1$	23	$[14] 3d^4 4s^2 4p^3$
12	$[8] 3s^2 3p^2$	24	$[14] 3d^4 4s^2 4p^4$

ثمة تحفظ يتعلق باستثناءات الفلزات الانتقالية. فنقل التفضيل التجريبي للأغلفة الفرعية d نصف الممتلئة والممتلئة يوحي بالتوزيعين البديلين

$$Z = 17 : [14] 3d^2 4s^1, \quad Z = 19 : [14] 3d^4 4s^1.$$

وهذان نظيران محتملان لإعادة الترتيب من نمط الكروم والنحاس. ويتطلب تحديد ما إذا كانا يحدثان فعلاً معرفة الطاقات النسبية للمدارات والتأثرات، وهي غير معطاة.

1.2 — المدارات المهجنة والنظائر العضوية

يحتوي الغلاف $n = 2$ على مدار s واحد ومدارين حقيقيين من نوع p ، يمكننا تسميتهما p_x و p_y . ويقع كلاهما في مستوى Flatlandia.

يتاح نمطان من التهجين:

1. التهجين sp

$$h_{\pm} = \frac{s \pm p_x}{\sqrt{2}}.$$

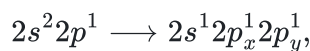
ارسم فصين مهجنين كبيرين يتجهان في اتجاهين متعاكسين على خط مستقيم، بزاوية 180° . للمدار p_y غير المستخدم فصان متعاكسا الإشارة ومتعامدان على ذلك الخط، لكنهما يظلان ضمن المستوى. ويمكنه تكوين رابطة π .

2. التهجين sp^2

$$h_k = \frac{s}{\sqrt{3}} + \sqrt{\frac{2}{3}} (\cos \theta_k p_x + \sin \theta_k p_y), \quad \theta_k = 0^\circ, 120^\circ, 240^\circ.$$

ارسم ثلاثة فصوص مهجنة كبيرة على امتداد ثلاثة أنصاف مستقيمات تفصل بينها زوايا 120° ، مع فص خلفي أصغر مقابل كل فص كبير. ولا يبقى أي مدار p غير مستخدم.

للعنصر 5 ثلاثة إلكترونات تكافؤ. وتتيح الترقية الإلكترونية



وبذلك يمكنه تكوين ثلاث روابط تساهمية والوصول إلى غلاف تكافؤ ذي ستة إلكترونات. ويؤدي دور الكربون بوصفه عنصراً متنوع القدرات، قادراً على تكوين السلاسل والهيكل.

في هذا الجزء، ليدل X على العنصر 5 وH على العنصر 1.

النظير المطلوب	الصيغة والاسم في Flatlandia	صيغة SMILES للاتصال في Flatlandia	الشكل الهندسي
الإيثان، CC	X_2H_4 ، نظير الإيثان في Flatlandia	<chem>[H][5:*)([H])([H])[5:*)</chem>	رابطة أحادية واحدة بين مركزين من نوع sp^2 ؛ ويرتبط كل مركز أيضاً بذرتي هيدروجين. تبلغ الزوايا بين اتجاهات الروابط الثلاثة عند كل مركز نحو 120° .
الإيثين، C=C	X_2H_2 ، نظير الإيثين في Flatlandia	<chem>[H][5:*)=[5:*)[H]</chem>	كل مركز مهجن من نوع sp . تقع النوى الأربع جميعها على خط مستقيم. تتألف الرابطة المزدوجة من رابطة σ واحدة ورابطة π واحدة تقع في المستوى.
الهكسان الحلقي، C1CCCCC1	X_6H_6 ، نظير الهكسان الحلقي في Flatlandia	<chem>[H][5:*)([H])1[5:*)</chem> <chem>[5:*)([H])[5:*)([H])[5:*)</chem> <chem>1[H][5:*)([H])</chem>	مسدس منتظم مستوي ذو روابط حلقية أحادية، وزوايا داخلية تبلغ نحو 120° ، وذرة هيدروجين واحدة متجهة إلى الخارج عند كل رأس.

للنظير الحلقي اثنتا عشرة رابطة σ : ست حول الحلقة وست مع الهيدروجين. وهو مشبع تماماً. ولا تتاح التشكلات الفراغية ثلاثية الأبعاد من نوع الكرسي والقارب.

لتحقيق العطرية المعتادة من نمط البنزين، تحتاج كل ذرة في الحلقة إلى مدارات لهيكل روابط σ ، إضافة إلى مدار منفصل يدعم تداخلاً حلقيًا متصلاً من نوع π . ويكون المركز sp^2 في Flatlandia قد استخدم مدارات التكافؤ الثلاثة المتاحة جميعها. أما المركز sp فيحتفظ بمدار p ، لكن اتجاهات روابط σ المثالية فيه تقع على استقامة واحدة، ولا يمكنها إغلاق حلقة خالية من الإجهاد.

وعليه، لا يعطي البناء الأولي القائم على التهجين أي حلقات عضوية عطرية تقليدية من نمط البنزين. ولا تثبت هذه الحجة استحالة كل تجمع ذري يمكن تصوره بروابط منحنية أو بعطرية من نوع σ .

1.3 — نظائر قاعدة الثمانية وقاعدة الإلكترونات الثمانية عشر

في الترابط لدى عناصر المجموعات الرئيسية، تكون مدارات التكافؤ المتاحة مدار s واحداً ومداري p :

$$2(1 + 2) = 6 \text{ إلكترونات.}$$

وعليه،

قاعدة الإلكترونات الستة $\longrightarrow$ قاعدة الثمانية

يحتفظ الغلاف الأول باكتماله بالإلكترونين.

في الترابط لدى الفلزات الانتقالية، تحتوي المجموعة المقابلة من مدارات s و p و d على

$$1 + 2 + 2 = 5$$

مدارات مكانية. ومن ثم

$$2(1 + 2 + 2) = 10 \text{ إلكترونات،}$$

و

قاعدة الإلكترونات العشرة $\longrightarrow$ قاعدة الإلكترونات الثمانية عشر

وكما في عالمنا، فهذه قواعد مفيدة لعد الإلكترونات في الأغلفة المغلقة، وليست ضماناً لاستيفاء كل مركب مستقر لها.

1.4 — طاقات التآين والسالبية الكهربية

عبر الدورة الثانية، تؤدي زيادة الشحنة النووية عمومًا إلى ارتباط إلكترونات التكافؤ بقوة أكبر. ويقطع هذا الاتجاه تأثيران مألوفان.

العنصر	توزيع إلكترونات التكافؤ	السمة المتوقعة لطاقة التآين الأولى
3	$2s^1$	منخفضة: تؤدي الإزالة إلى غلاف أول مغلق.
4	$2s^2$	أعلى: الغلاف الفرعي $2s$ ممتلئ.
5	$2s^2 2p^1$	انخفاض مقارنة بالعنصر 4: يقع الإلكترون المنزوع في الغلاف الفرعي $2p$ الأقل اختراقًا.
6	$2s^2 2p^2$	ترتفع: يشغل كلاً من مداري p إلكترون واحد، بلفين مغزليين متوازنين.
7	$2s^2 2p^3$	انخفاض متوقع مقارنة بالعنصر 6: يحتوي أحد مداري p الآن على زوج: يخفف التآين تنافر الاقتران ويترك الغلاف الفرعي p نصف ممتلئ.
8	$2s^2 2p^4$	الأعلى في الدورة: ازدياد التجاذب النووي واكتمال غلاف التكافؤ.

لرسم المنحنى المطلوب، ضع $Z = 3, 4, 5, 6, 7, 8$ على المحور الأفقي وطاقة التآين الأولى على المحور الرأسي. ارسم تسلسلاً صاعداً في مجمله، مع انخفاضين موضعين عند 5 و7:

$$I_1(3) \nearrow I_1(4) \searrow I_1(5) \nearrow I_1(6) \searrow I_1(7) \nearrow I_1(8).$$

يحدّد هذا منحنى نوعياً؛ فالمسألة لا تعطي قيماً عديدة لطاقات التآين.

للسالبية الكهربية، ارسم أسهماً على الجدول الدوري:

→: تزداد عبر دورة لعناصر المجموعات الرئيسية

↑: تزداد صعوداً في المجموعة

إذن، يكون الاتجاه العام للزيادة نحو أعلى اليمين، مع استبعاد عمود الأغلفة المغلقة في المعالجة الأولية المعتادة. ويشغل العنصر 7، الذي ينقصه إلكترون واحد لاكتمال سداسيته، الموضع الشبيه بالفلور.

1.5 — مخططات المدارات الجزيئية والثنائيات الذرية المستقرة

اختر المحور الواصل بين النواتين ليكون x .

- يُنتج مدارا $2s$ المدارين σ_s و σ_s^* .
- يُنتج مدارا $2p_x$ المدارين σ_p و σ_p^* .
- يُنتج مدارا $2p_y$ المدارين π_p و π_p^* .

يوجد مدار π رابط واحد فقط ومدار π مضاد للترابط واحد فقط. ويغيب التحلل المزدوج لمدارات π المألوف في ثلاثة أبعاد.

الترتيب التقليدي عند مزج ضعيف نسبياً بين p - s هو

$$\sigma_s < \sigma_s^* < \sigma_p < \pi_p < \pi_p^* < \sigma_p^*.$$

لتخطيط كل مخطط، ارسم هذه المستويات الأفقية الستة بترتيب تصاعدي للطاقة. املا كل مستوى مشغول بزواج من سهم متجه إلى أعلى وآخر إلى أسفل وفق الجدول الآتي. والمستويات الداخلية المشغولة $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2}$ مشتركة بين جميع الجزيئات، وتلغي إسهاماتها بعضها بعضاً عند حساب رتبة الرابطة.

تساهم كل ذرة بـ $Z - 2$ من إلكترونات التكافؤ، لذا يحتوي الثنائي الذري على $2(Z - 2)$.

$$\text{رتبة الرابطة} = \frac{N_{\text{bonding}} - N_{\text{antibonding}}}{2}.$$

الثنائي الذري	إلكترونات التكافؤ	التوزيع الإلكتروني لمدارات التكافؤ الجزيئية	رتبة الرابطة	التنبؤ الأولي
ثنائي العنصر 3	2	σ_s^2	1	متربط
ثنائي العنصر 4	4	$\sigma_s^2 (\sigma_s^*)^2$	0	لا توجد رابطة تساهمية صافية

الثنائي الذري	إلكترونات التكافؤ	التوزيع الإلكتروني لمدارات التكافؤ الجزيئية	رتبة الرابطة	التنبؤ الأولي
ثنائي العنصر 5	6	$\sigma_s^2(\sigma_s^*)^2\sigma_p^2$	1	متربط
ثنائي العنصر 6	8	$\sigma_s^2(\sigma_s^*)^2\sigma_p^2\pi_p^2$	2	متربط
ثنائي العنصر 7	10	$\sigma_s^2(\sigma_s^*)^2\sigma_p^2\pi_p^2(\pi_p^*)^2$	1	متربط
ثنائي العنصر 8	12	$\sigma_s^2(\sigma_s^*)^2\sigma_p^2\pi_p^2(\pi_p^*)^2(\sigma_p^*)^2$	0	لا توجد رابطة تساهمية صافية

تمثيلات الاتصال المقابلة هي:

النوع الكيميائي أو حد التفكك المتوقع	SMILES
ثنائي العنصر 3	[3 : *] [3 : *]
ذرتان منفصلتان من العنصر 4	[4 : *] . [4 : *]
ثنائي العنصر 5	[5 : *] [5 : *]
ثنائي العنصر 6	[6 : *] = [6 : *]
ثنائي العنصر 7	[7 : *] [7 : *]
ذرتان منفصلتان من العنصر 8	[8 : *] . [8 : *]

يمكن للمزج الأقوى بين $p-s$ أن يعكس ترتيب المستويين الرابطين المشتقين من p :

$$\sigma_s < \sigma_s^* < \pi_p < \sigma_p < \pi_p^* < \sigma_p^*.$$

في هذا البديل، ضع الزوج الأخير في ثنائي العنصر 5 في π_p بدلاً من σ_p . وتظل جميع رتب الروابط المدرجة والاستنتاجات المتعلقة بالاستقرار دون تغيير.

تحتوي جميع المستويات المشغولة في هذه المخططات الأولية على إلكترونات مزدوجة. وعلى وجه الخصوص، يُتوقع أن يكون ثنائي العنصر 6 دايامغناطيسياً.

تعني كلمة «غير مترابط» هنا عدم وجود تثبيت تساهمي صافٍ في هذا النموذج الأولي للمدارات الجزيئية؛ فكون رتبة الرابطة الشكلية صفراً لا يستبعد في حد ذاته التأثيرات الضعيفة أو الترابط الناشئ عن الارتباط الإلكتروني.

1.6 — الهيدريدات وبنى لويس والأشكال الهندسية

في الجدول الآتي، يدل E على العنصر المحدد في العمود Z. تحتوي كل رابطة تساهمية اعتيادية على إلكترونين، ويتطلب الهيدروجين اكتمال ثنائية إلكترونية.

Z	الهيدريد في Flatlandia وصيغة SMILES	بنية لويس والشكل الهندسي	النظير المقترح ثلاثي الأبعاد
3	هيدريد العنصر 3، EH، [-H] . [3 : + *]	يتكون في الغالب من كاتيون العنصر 3 وأنيون الهيدريد. ضع زوجاً إلكترونياً واحداً على أيون الهيدريد. المادة المكثفة أيونية؛ والنوع المعزول ذو النواتين خطي.	هيدريد الليثيوم، LiH، [-H] . [+Li]
4	ثنائي هيدريد العنصر 4، EH ₂ ، [H] [4 : *] [H]	رابطتان أحاديتان، ولا يوجد زوج منفرد على الذرة المركزية. الجزيء المعزول خطي، بزاوية 180°، باستخدام مدارات مهجنة من نوع sp . لا توجد حول الذرة المركزية سوى أربعة إلكترونات، وهو ناقص الإلكترونات.	هيدريد البيريليوم، BeH ₂ ، [Be] [H] [H]
5	ثلاثي هيدريد العنصر 5، EH ₃ ، ([H]) [5 : *] ([H]) [H] ([H])	ثلاث روابط أحادية ولا يوجد زوج منفرد على الذرة المركزية. مثلثي مستوي، بزاوية تقارب 120°، مع سداسية إلكترونية مكتملة.	الميثان، CH ₄ ، C
6	ثنائي هيدريد العنصر 6، EH ₂ ، [H] [6 : *] [H]	رابطتان أحاديتان وزوج منفرد واحد على الذرة المركزية. تغطي المجالات الثلاثة للأزواج الإلكترونية جزيئاً منحنيًا: الزاوية المثالية 120°، ويقللها التنافر الأقوى للزوج المنفرد.	الماء، H ₂ O، O
7	هيدريد العنصر 7، EH، [H] [7 : *]	رابطة أحادية واحدة وزوجان منفردان على العنصر 7. تحيط به سداسية إلكترونية مكتملة. الجزيء ثنائي الذرة، ولذلك فهو خطي.	فلوريد الهيدروجين، F [H]، HF

النظير المقترح ثلاثي الأبعاد	بنية لويس والشكل الهندسي	الهيدريد في Flatlandia وصيغة SMILES	Z
ليس للنيون هيدريد مستقر اعتيادي.	غلاف التكافؤ مغلق أصلاً.	لا يوجد هيدريد بسيط مستقر اعتيادي	8

أعداد الإلكترونات حول الذرة المركزية في الهيدريدات التساهمية الثلاثة المستوفية للسداسية هي

، إلكترونات 6 = أزواج رابطة 3 : $Z = 5$

، إلكترونات 6 = زوج منفرد 1 + زوجان رابطان 2 : $Z = 6$

، إلكترونات 6 = زوجان منفردان 2 + زوج رابط 1 : $Z = 7$

هيدريد العنصر 4 هو الاستثناء الناقص للإلكترونات. وكما في هيدريد البيريليوم المعتاد، قد يزيد تكوين الجسور أو البلمرة من عدد التناسق في الطور المكثف؛ ويتعلق التنبؤ بالشكل الخطي بوحده الأحادية المعزولة.

تتعلق هذه المقارنات بالدور الكيميائي والميل إلى الترابط. ولا تعني تطابق أعداد التناسق أو أعداد الأزواج المنفردة في العالمين.

1.7 — العناصر النظرية والحالات الفيزيائية

للدورات الثلاث الأولى، اختر النظائر باستخدام المعايير الآتية:

- يتناظر الغلاف الأول المغلق ومواضع الفئة s مباشرة.
- يؤدي العنصر 5 دور الكربون ذي غلاف التكافؤ نصف الممتلئ والقادر على تكوين الهياكل.
- يحتاج العنصران 6 و7 إلى إلكترونين وإلكترون واحد إضافي، على الترتيب، لإكمال غلافهما تكافؤهما، مما يمنحهما دورين شبيهين بالأكسجين والفلور.
- تكرر الدورة التالية هذه العلاقات.

Z في Flatlandia	النظير المقترح	سبب التشابه	الحالة المتوقعة
1	H	إلكترون واحد؛ كيمياء الغلاف الأول القائمة على تكوين ثنائية إلكترونية	غاز
2	He	غلاف أول مغلق	غاز
3	Li	فلز ذو توزيع s^1 في الدورة الثانية	صلب
4	Be	فلز ذو توزيع s^2 في الدورة الثانية	صلب
5	C	عنصر مكوّن للهياكل التساهمية وقادر على تكوين السلاسل	صلب
6	O	ينقصه إلكترونان لاكتمال الغلاف؛ كيمياء تساهمية ثنائية التكافؤ	غاز
7	F	ينقصه إلكترون واحد لاكتمال الغلاف؛ كيمياء شبيهة بالهالوجينات	غاز
8	Ne	غلاف تكافؤ ثاني مغلق	غاز
9	Na	فلز ذو توزيع s^1 في الدورة الثالثة	صلب
10	Mg	فلز ذو توزيع s^2 في الدورة الثالثة	صلب
11	Si	نظير أثقل للعنصر 5 المكوّن للهياكل	صلب
12	S	نظير أثقل ثنائي التكافؤ للعنصر 6	صلب
13	Cl	نظير أثقل شبيه بالهالوجينات للعنصر 7	غاز
14	Ar	غلاف تكافؤ مغلق في الدورة الثالثة	غاز

إذن

العناصر الصلبة: 3, 4, 5, 9, 10, 11, 12

العناصر الغازية: 1, 2, 6, 7, 8, 13, 14

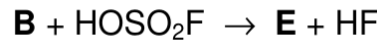
العناصر السائلة: لا يوجد أي منها بين هذه العناصر

هذه الحالات الفيزيائية المعينة هي التنبؤات المطلوبة المستندة إلى التشابه الكيميائي، وليست استنتاجات مستمدة من عدّ أعداد الكم وحده.

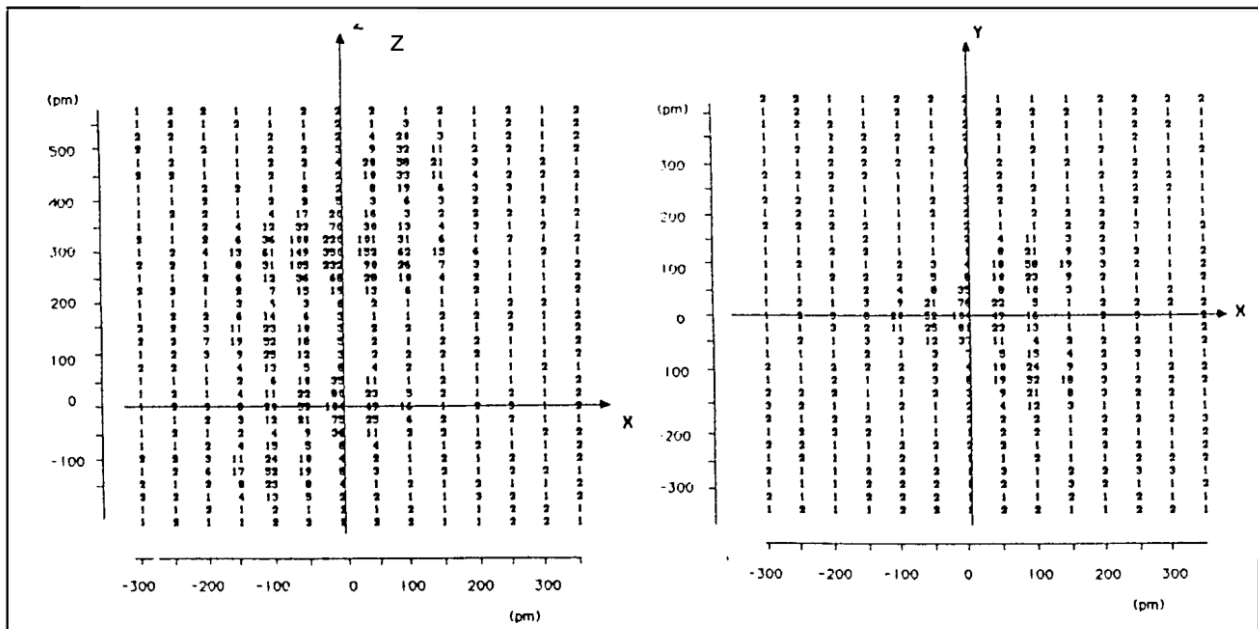
تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 2: فلوريدات العنصر A وخرائط الكثافة الإلكترونية للمركب E

عند تسخين مزيج من A والفلور (بنسبة مولية 1 : 9، وتحت ضغط يقارب 1 MPa) إلى 900 °C، تتكوّن ثلاثة مركبات (B وC وD). والنواتج الثلاثة جميعها مواد صلبة بلورية عند درجة الحرارة المحيطة، ودرجات انصهارها أقل من 150 °C. وُجد أن محتوى C من الفلور يبلغ 36.7 %، ومحتوى D منه يبلغ 46.5 % (كتلياً). عند معالجة B بمادة HOSO₂F اللامائية عند -75 °C، يتكوّن المركب E:



E مادة صلبة تظل مستقرة لأسابيع عند 0 °C، لكنها تتحلّل خلال أيام عند درجة حرارة الغرفة. يُعرض توزيع الكثافة الإلكترونية للمركب E، المستنتج من دراسات حيود الأشعة السينية، على مستويين متقاطعين ومتعامدين أحدهما على الآخر (انظر الشكل 1).



الشكل 1

تمثّل الأعداد المبنيّة على الخرائط الكثافة الإلكترونية في جوار ذرات E بدلالة الإحداثيات المكانية. وتتطابق مواضع القيم العظمى في هذه الخرائط مع مواضع الذرات، وتتناسب قيمها تقريباً مع عدد الإلكترونات في الذرة المعنية.

2.1 بيّن مواضع القيم العظمى برسم منحنيات تساوي الكثافة حولها، بحيث تصل بين النقاط ذات الكثافات الإلكترونية المتساوية. ضع رمزاً عند كل قيمة عظمى يبيّن هوية الذرة المقابلة لها في E.

2.2 عند معالجة 450.0 mg من C بفائض من الزئبق، تحرّر 53.25 ml من A تحت ضغط 101.0 kPa وعند درجة حرارة 25 °C. احسب الكتلة الذرية النسبية للعنصر A.

2.3 حدّد هوية A وB وC وD وE.

2.4 استخدم نظرية تنافر أزواج إلكترونات غلاف التكافؤ (VSEPR) لاقتراح الأشكال الهندسية لأزواج الإلكترونات في B وC. وبلاستعانة بخريطتي الكثافة الإلكترونية، ارسم الشكل الهندسي الجزيئي للمركب E.

أُخضع المزيج الأصلي للتحلل المائي في الماء. يتفاعل **B** ليتحول إلى **A** مع تحرير الأكسجين وإنتاج محلول مائي من فلوريد الهيدروجين. ويؤدي التحلل المائي للمركب **C** إلى تكوين **A** والأكسجين (بنسبة مولية 4 : 3)، وينتج عنه محلول مائي من AO_3 وفلوريد الهيدروجين. أما **D** فيتحلل مائياً ليعطي محلولاً مائياً من AO_3 وفلوريد الهيدروجين.

2.5 اكتب معادلات تفاعلات التحلل المائي الثلاثة.

2.6 يعطي التحلل المائي الكمي لمزيج من **B** و **C** و **D** مقداراً من الغاز حجمه 60.2 ml (مقاساً عند 290 K و 100 kPa). ويبلغ محتوى هذا الغاز من الأكسجين 40.0% (حجماً). تُعَايَر كمية AO_3 الذائبة في الماء بمحلول مائي من FeSO_4 تركيزه 0.1 مولاري، ويُستهلك منه 36.0 ml. أثناء المعايرة، يتأكسد Fe^{2+} إلى Fe^{3+} ، ويُختزل AO_3 إلى **A**. احسب تركيب المزيج الأصلي من **B** و **C** و **D** (بالنسبة المئوية المولية).

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **2.1:** في خريطة xz ، ضع رموز الذرات عند القيم العظمى بالترتيب من أعلى z إلى أدناه: **F, Xe, O, S, O**. وفي خريطة xy ، ضع الرمز **S** عند القيمة العظمى المركزية المشتركة، والرمز **F** عند القيمة العظمى ذات y الموجب، والرمز **O** عند القيمة العظمى ذات y السالب. وعلى وجه التحديد، فإن القيمة العظمى **52** عند $(-100, -125)$ في خريطة xz تخص **O**، والقيمة العظمى **58** عند $(+100, +100)$ في خريطة xy تخص **F**.

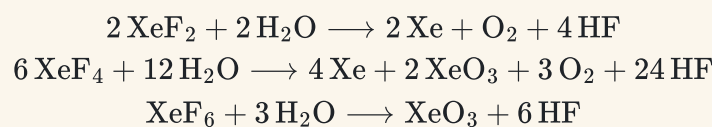
• **2.2:** $A_r(\text{A}) \approx 131.3$ ، وهي كمية بلا أبعاد.

• **2.3:**

الرمز	الهوية	SMILES
A	الزينون، Xe	[Xe]
B	ثنائي فلوريد الزينون، XeF_2	F[Xe]F
C	رباعي فلوريد الزينون، XeF_4	F[Xe](F)(F)F
D	سداسي فلوريد الزينون، XeF_6	F[Xe](F)(F)(F)(F)F
E	فلوريد فلوروسلفات الزينون(II)، FXeOSO_2F	F[Xe]OS(=O)(=O)F

• **2.4:** للمركب **B** شكل هندسي لأزواج الإلكترونات على هيئة ثنائي هرم ثلاثي القاعدة، وشكل هندسي جزيئي خطي. والمركب **C** شكل هندسي لأزواج الإلكترونات ثماني السطوح، وشكل هندسي جزيئي مربع مستوي. وفي **E**، تكون وحدة $\text{F}-\text{Xe}-\text{O}$ خطية تقريباً، وتكون وصلة $\text{Xe}-\text{O}-\text{S}$ منحنية، ويكون التناسق حول الكبريت رباعي السطوح تقريباً. وتقع ذرة الفلور المرتبطة بالكبريت عند y الموجب في خريطة xy .

• **2.5:**



• **2.6:** يحتوي المزيج الأصلي، بالنسب المولية، على

XeF_2 : 23.8%, XeF_4 : 71.4%, XeF_6 : 4.8%.

الحل

2.1 — القيم العظمى للكثافة الإلكترونية

تحدّد القيم العظمى مواضع مراكز الذرات. وتتيح ارتفاعاتها تمييز ذرة الزينون الثقيلة عن الكبريت وعن ذرات الأكسجين والفلور الأخف. وأعداد الإلكترونات ذات الصلة هي

$$Z(\text{Xe}) = 54, \quad Z(\text{S}) = 16, \quad Z(\text{F}) = 9, \quad Z(\text{O}) = 8.$$

ويؤكّد حساب الكتلة الذرية في 2.2، بصورة مستقلة، تعيين الزينون.

ينبغي أن يتضمّن رسم منحنيات تساوي الكثافة منحنيات داخلية مغلقة ومتداخلة حول المراكز الآتية. الإحداثيات بوحدة pm؛ وهي قراءات تقريبية من الخريطة، باستثناء القيمتين العظميين المبيّنتين للقمّتين (52 و 58).

الخريطة	الموضع	الذرة ودورها البنوي
$y = 0, xz$	القمة الصغيرة الأعلى، عند $(+100, +475)$ تقريباً	F، مرتبطة بذرة Xe
$y = 0, xz$	قمة كبيرة جداً قرب $(0, +300)$	Xe
$y = 0, xz$	قمة قرب $(-100, +125)$ ، بين Xe و S	O، تصل بين Xe و S بجسر
$y = 0, xz$	القمة المركزية قرب $(0, 0)$	S
$y = 0, xz$	$(-100, -125)$ ، القيمة العظمى 52	O، أكسجين طرفي مرتبط بذرة S
$z = 0, xy$	القمة المركزية قرب $(0, 0)$	S، وهي الذرة نفسها في الخريطة الأخرى
$z = 0, xy$	$(+100, +100)$ ، القيمة العظمى 58	F، مرتبطة بذرة S
$z = 0, xy$	القمة السفلية اليمنى، عند $(+100, -125)$ تقريباً	O، ذرة الأكسجين الطرفية الأخرى المرتبطة بذرة S

تصل منحنيات تساوي الكثافة بين نقاط متساوية الكثافة، وتزداد القيم باتجاه كل مركز؛ ويمكن استخدام الاستيفاء بين نقاط الشبكة المطبوعة. فعلى سبيل المثال، يمكن لمنحنى عند كثافة 55 أن يحيط بالقيمة العظمى للفلور البالغة 58، لكنه لا يستطيع أن يحيط بالقيمة العظمى للأكسجين البالغة 52.

ويتوافق التمييز بين هاتين القمّتين مع

$$\frac{58}{52} = 1.115 \approx \frac{9}{8},$$

وهي نسبة عدد إلكترونات الفلور إلى عدد إلكترونات الأكسجين.

بعد عدّ ذرة الكبريت المشتركة مرة واحدة فقط، نحصل على ذرة Xe واحدة، وذرة S واحدة، وثلاث ذرات O، وذرتي F.

2.2 — الكتلة الذرية النسبية للعنصر A

يزيل الزئبق الفلور من C، محرراً A في صورته العنصرية. وكتلة المكوّن غير الفلوري في العينة هي

$$m(\text{A}) = (450.0 \text{ mg})(1 - 0.367) = 284.85 \text{ mg} = 0.28485 \text{ g}.$$

باستخدام $T = 298.15 \text{ K}$ و $R = 8.314 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ،

$$n(\text{A}) = \frac{pV}{RT} = \frac{(101.0 \text{ kPa})(0.05325 \text{ L})}{(8.314 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} = 2.16968 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

العنصر الغازي هو الزينون الأحادي الذرة، وهو ما يتوافق مع القيمة العظمى الكبيرة للكثافة الإلكترونية. لذلك،

$$M(\text{A}) = \frac{0.28485 \text{ g}}{2.16968 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 131.2865 \text{ g mol}^{-1}.$$

إذن

$$A_r(\text{A}) \approx 131.3.$$

2.3 — تعيين هوية A-E

تحدد الكتلة الذرية وخريطة الكثافة الإلكترونية هوية **A** بأنه الزينون.

في فلوريد صيغته XeF_n ، يحقق الكسر الكتلي للفلور w_F العلاقة

$$w_F = \frac{nM(\text{F})}{M(\text{Xe}) + nM(\text{F})}.$$

ومن ثم، باستخدام $M(\text{F}) = 19.00 \text{ g mol}^{-1}$

$$n = \frac{w_F}{1 - w_F} \frac{M(\text{Xe})}{M(\text{F})}.$$

بالنسبة إلى **C**،

$$n = \frac{0.367}{0.633} \frac{131.2865}{19.00} = 4.006 \approx 4,$$

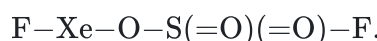
إذاً **C** هو رباعي فلوريد الزينون، XeF_4 .

بالنسبة إلى **D**،

$$n = \frac{0.465}{0.535} \frac{131.2865}{19.00} = 6.006 \approx 6,$$

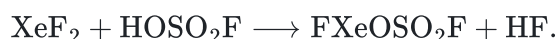
إذاً **D** هو سداسي فلوريد الزينون، XeF_6 .

تحدد الخرائط كيفية اتصال الذرات في **E** على النحو الآتي:



وعليه، فإن **E** هو فلوريد فلوروسلفات الزينون(II). وتمثل الرابطتان المزدوجتان الاصطلاحيتان رابطتي الكبريت-الأكسجين الطرفيتين.

صيغة SMILES لحمض الفلوروسلفوريك، HOSO_2F ، هي $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{F}$ وصيغة SMILES لفلوريد الهيدروجين، HF ، هي $[\text{H}]\text{F}$. والتفاعل هو



يستبدل هذا التفاعل إحدى ذرتي الفلور المرتبطتين بالزينون بمجموعة فلوروسلفات ترتبط به عبر الأكسجين. لذلك فإن **B** هو ثنائي فلوريد الزينون، XeF_2 .

2.4 — الأشكال الهندسية لأزواج الإلكترونات وللمجزيئات

في **B**، XeF_2 ، تحيط بالزينون زوجان رابطان وثلاثة أزواج منفردة: AX_2E_3 . وتعطي المجالات الإلكترونية الخمسة ترتيباً لأزواج الإلكترونات على هيئة ثنائي هرم ثلاثي القاعدة. وتشغل الأزواج المنفردة الثلاثة المواضع الاستوائية، فتبقى لذرتي الفلور الموضعان المحوريان. وبناءً على ذلك، يكون الجزيء خطياً، بزوايا رابطة مقدارها 180° .

في **C**، XeF_4 ، تحيط بالزينون أربعة أزواج رابطة وزوجان منفردان: AX_4E_2 . وتعطي المجالات الإلكترونية الستة ترتيباً لأزواج الإلكترونات ثماني السطوح. ويشغل الزوجان المنفردان موضعين متقابلين، فتقع ذرات الفلور الأربع في مستوى واحد. وبناءً على ذلك، يكون الجزيء مربعاً مستوياً، بزوايا بين الروابط المتجاورة مقدارها 90° .

بالنسبة إلى **E**، يمكن وصف الرسم المطلوب كما يأتي:

1. ضع الكبريت عند القيمة العظمى المركزية المشتركة بين الخريطين.
2. في المستوى xz ، ارسم ذرة الأكسجين الجسرية أعلى S وإلى يسارها. تابع من ذرة الأكسجين هذه صعوداً وإلى اليمين نحو Xe ، ثم تابع صعوداً وإلى اليمين نحو ذرة F الطرفية المرتبطة بذرة Xe . وتكون الوحدة $\text{O}-\text{Xe}-\text{F}$ مستقيمة تقريباً.
3. ارسم إحدى رابطتي الكبريت-الأكسجين الطرفيتين إلى الأسفل وإلى اليسار في المستوى xz ، باتجاه القيمة العظمى للأكسجين البالغة 52.
4. ارسم رابطتي الكبريت المتبقيتين في المستوى xy : تقع ذرة F المرتبطة بالكبريت عند x الموجب و y الموجب، وتقع ذرة O الطرفية الأخرى عند x الموجب و y السالب.

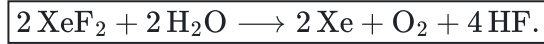
إذًا، يحيط بالكبريت تناسق رباعي السطوح تقريبًا، مكوّن من ثلاث ذرات أكسجين وذرة فلور واحدة. وتكون الوحدة الجسرية S—O—Xe منحنية، بينما تكون F—Xe—O خطية تقريبًا.

تحدّد صيغ SMILES الواردة في 2.3 كيفية اتصال الذرات؛ لكنها لا ترمّز هذه الأشكال الهندسية للتناسق حول الزينون، ولا اتجاه الجزيء في المستويات المرسومة.

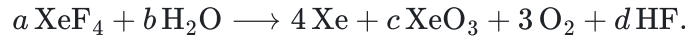
2.5 — تفاعلات التحلل المائي

الأنواع الجزيئية الإضافية هي الماء، H_2O ، O ؛ والأكسجين، O_2 ، $O=O$ ؛ وثلاثي أكسيد الزينون، XeO_3 ، $O=[Xe](=O)=O$. وقد ذُكر فلوريد الهيدروجين في 2.3.

بالنسبة إلى **B**، تعطي موازنة الفلور والهيدروجين أولًا، ثم الأكسجين، المعادلة



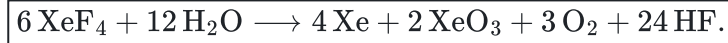
بالنسبة إلى **C**، نستخدم نسبة الزينون إلى الأكسجين المحددة، وهي 3 : 4. نكتب



تعطي موازنة العناصر

$$a = 4 + c, \quad d = 4a, \quad b = 2a, \quad b = 3c + 6.$$

إذن $a = 6$ ، $b = 12$ ، $c = 2$ ، و $d = 24$:



بالنسبة إلى **D**، يتحوّل الزينون كله إلى ثلاثي أكسيد الزينون:



2.6 — تركيب مزيج الفلوريدات

لتكن الكميات الابتدائية من XeF_2 و XeF_4 و XeF_6 هي x و y و z mol، على الترتيب.

الكمية الكلية للغاز المتجمّع أثناء التحلل المائي هي

$$N = \frac{pV}{RT} = \frac{(100 \text{ kPa})(0.0602 \text{ L})}{(8.314 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(290 \text{ K})} = 2.496827 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

تساوي الكسور الحجمية الكسور المولية في هذه الظروف، لذا

$$n(O_2) = 0.400N, \quad n(Xe) = 0.600N.$$

تعطي معادلات التحلل المائي

$$x + \frac{2}{3}y = 0.600N$$

و

$$\frac{1}{2}x + \frac{1}{2}y = 0.400N.$$

إذن

$$x + y = 0.800N,$$

وبالطرح نحصل على

$$\frac{1}{3}y = 0.200N.$$

وبناءً على ذلك،

$$y = 0.600N = 1.498096 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

$$x = 0.200N = 4.993654 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

لإيجاد z ، نستخدم المعايير. صيغة SMILES الأيونية لكبريتات الحديد(II)، FeSO_4 ، هي $[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{O}^{2-}]_4$. وتتأكسد أيونات الحديد(II) فيها، Fe^{2+} ، إلى أيونات الحديد(III)، Fe^{3+} ، $[\text{Fe}^{3+}]$.

حالة أكسدة الزينون في XeO_3 هي +6، لذا يتطلب اختزاله إلى الزينون ستة إلكترونات لكل ذرة زينون. ومعادلة المعايير الموزونة في محلول حمضي هي



حيث صيغة SMILES لأيون الهيدروجين، H^+ ، هي $[\text{H}]$. لذلك،

$$n(\text{Fe}^{2+}) = (0.1 \text{ mol L}^{-1})(0.0360 \text{ L}) = 3.60 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

و

$$n(\text{XeO}_3) = \frac{3.60 \times 10^{-3}}{6} = 6.00 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

ينتج التحلل المائي $y/3$ mol من ثلاثي أكسيد الزينون من **C**، و z mol منه من **D**:

$$\frac{y}{3} + z = 6.00 \times 10^{-4}.$$

ومن ثم

$$z = 6.00 \times 10^{-4} - \frac{1.498096 \times 10^{-3}}{3} = 1.006346 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

الكمية الابتدائية الكلية هي

$$x + y + z = 2.098096 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

المركب	الكمية الابتدائية / mmol	النسبة المئوية المولية
B , XeF_2	0.4994	23.8%
C , XeF_4	1.4981	71.4%
D , XeF_6	0.1006	4.8%

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 3: الاحتراق في محرك سيارة والأكسدة الحفزية لـ CO

تحتوي سيارة عائلية نموذجية على أربع أسطوانات يبلغ حجمها الكلي 1600 cm^3 ، وتستهلك 7.0 l من الوقود لكل 100 km عند السير بسرعة 90 km/h . خلال ثانية واحدة، تمر كل أسطوانة بـ 25 دورة احتراق وتستهلك 0.4 g من الوقود. افترض أن الوقود يتكون من 2,2,4-ثلاثي ميثيل البنتان، C_8H_{18} . نسبة الانضغاط في الأسطوانة هي 1:8.

3.1 احسب معدل سحب الهواء إلى المحرك (m^3/s). يُدخل الوقود المتبخّر والهواء إلى الأسطوانة عندما يكون حجمها عند قيمته العظمى، حتى يصبح الضغط 101.0 kPa . تبلغ درجة حرارة كل من الهواء والوقود الداخلين 100°C . يحتوي الهواء على 21.0 % (حجمًا) من O_2 و 79.0 % من N_2 . يُفترض أن 10.0 % من الكربون يتحول إلى CO عند الاحتراق، وأن النيتروجين يظل خاملاً.

3.2 يُضغَط الوقود المتبخّر والهواء حتى يصل الحجم داخل الأسطوانة إلى قيمته الصغرى، ثم يُشعلان. احسب تركيب غازات العادم (%) ودرجة حرارتها مباشرة بعد الاحتراق (لم تبدأ غازات العادم بالتمدد بعد). تُعطى البيانات الآتية:

المركب	(kJ/mol) ΔH_f	(J/mol K) C_p
$\text{O}_2(\text{g})$	0.0	29.36
$\text{N}_2(\text{g})$	0.0	29.13

المركب	(kJ/mol) ΔH_f	(J/mol K) C_p
CO (g)	110.53-	29.14
CO ₂ (g)	395.51-	37.11
H ₂ O (g)	241.82-	33.58
2,2,4-ثلاثي ميثيل البننتان	187.82-	

3.3 احسب درجة الحرارة النهائية للغازات الخارجة، بافتراض أن المكبس قد تحرك بحيث تتمدد الغازات إلى الحجم الأقصى للأسطوانة، وأن ضغط الغاز النهائي داخل الأسطوانة يبلغ 200 kPa.

3.4 لتحويل CO (g) إلى CO₂ (g)، تُمرر غازات العادم عبر طبقة من الحفازات لها دالة الأداء الآتية:

$$\frac{n(\text{CO})}{n(\text{CO}_2)} = \frac{1}{4} k \left[\frac{n(\text{CO})}{n(\text{CO}_2)} \right]_1 v e^{-T/T_0}$$

حيث $[n(\text{CO})/n(\text{CO}_2)]_1$ هي النسبة المولية قبل الحفاز، و v هو معدل التدفق بوحدة mol/s، و T هي درجة حرارة الغازات الداخلة إلى الحفاز (وهي نفسها درجة حرارة غازات العادم الخارجة). وتمثل T_0 درجة حرارة مرجعية (373 K)، وتساوي k مقدار 3.141 s/mol. احسب تركيب غازات العادم الخارجة من الحفاز (% حجمًا).

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 3.1:** معدل سحب الهواء $3.96 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ، عند 101.0 kPa و 100 °C.
- 3.2:** يرد التركيب أدناه. يعطي الميزان الحراري عند ضغط ثابت $T \approx 2.06 \times 10^3 \text{ K}$ ، بافتراض أن درجة الحرارة الابتدائية هي 373 K ووفق الاصطلاح المتعلق بالإنثالبي الموضح أدناه.
- 3.3:** $T_{\text{exit}} \approx 709 \text{ K} \approx 436 \text{ °C}$.
- 3.4:** يرد التركيب أدناه: يتأكسد نحو 82.6% من أول أكسيد الكربون الداخل.

يشمل كلا التركيبين بخار الماء.

الغاز: الاسم والصيغة وتمثيل SMILES	3.2: بعد الاحتراق، % حجمًا	3.4: بعد الحفاز، % حجمًا
النتروجين، N ₂ ، N#N	75.00	75.25
الأكسجين، O ₂ ، O=O	7.43	7.11
أول أكسيد الكربون، CO، [C]#O	0.83	0.14
ثاني أكسيد الكربون، CO ₂ ، O=C=O	7.44	8.16
الماء، H ₂ O، O	9.31	9.34

تنشأ الانحرافات الصغيرة عن 100% من التقريب.

الحل

نعدّ الغازات مثالية ونستخدم

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad T_{\text{in}} \approx 373 \text{ K}.$$

الوقود هو 2,2,4-ثلاثي ميثيل البننتان (الأيزوأوكتان)، C(C)CC(C)C، وكتلته المولية

$$M(\text{C}_8\text{H}_{18}) \approx 114.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

3.1 — معدل سحب الهواء

بتفسير 1600 cm³ على أنه مجموع الحجم القصوى للأسطوانات، يكون لكل أسطوانة

$$V_{\max} = \frac{1600}{4} = 400 \text{ cm}^3.$$

ينجز المحرك 100 = 4(25) دورة احتراق في الثانية. ومن ثم فإن معدل التدفق الحجمي الكلي لـ بخار الوقود والهواء معاً عند الدخول هو

$$\dot{V}_{\text{mix}} = 100(400 \times 10^{-6}) = 0.0400 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}.$$

ومعدل التدفق المولي المقابل هو

$$\dot{n}_{\text{mix}} = \frac{P\dot{V}_{\text{mix}}}{RT_{\text{in}}} = \frac{101000(0.0400)}{8.314(373)} = 1.30275 \text{ mol s}^{-1}.$$

استهلاك الوقود المذكور هو 0.4 g في الثانية لكل أسطوانة، لذا

$$\dot{m}_f = 4(0.4) = 1.6 \text{ g s}^{-1},$$

$$\dot{n}_f = \frac{1.6}{114.0} = 0.0140351 \text{ mol s}^{-1}.$$

ب طرح بخار الوقود نحصل على

$$\dot{n}_{\text{air}} = 1.30275 - 0.0140351 = 1.28872 \text{ mol s}^{-1}.$$

إذن،

$$\dot{V}_{\text{air}} = \frac{\dot{n}_{\text{air}}RT_{\text{in}}}{P} = 0.0395691 \approx 3.96 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}.$$

3.2 — نواتج الاحتراق ودرجة الحرارة

يحتوي مول واحد من الوقود على ثمانية مولات من ذرات الكربون. وبما أن 10.0% منها تكوّن أول أكسيد الكربون، فإن النواتج تحتوي على

$$n(\text{CO}) = 0.800 \text{ mol}, \quad n(\text{CO}_2) = 7.200 \text{ mol}$$

لكل مول من الوقود. وتعطي ذرات الهيدروجين الثماني عشرة تسعة جزيئات ماء.

وعليه، فإن كمية الأكسجين المطلوبة هي

$$\frac{0.8 + 2(7.2) + 9}{2} = 12.1$$

مولاً من الأكسجين لكل مول من الوقود. ومعادلة التفاعل الموزونة هي



معدلاً تدفق الأكسجين والنيتروجين الداخلين هما

$$\dot{n}(\text{O}_2)_{\text{in}} = 0.210(1.28872) = 0.270631 \text{ mol s}^{-1},$$

$$\dot{n}(\text{N}_2)_{\text{in}} = 0.790(1.28872) = 1.01809 \text{ mol s}^{-1}.$$

يستهلك الاحتراق

$$12.1\dot{n}_f = 0.169825 \text{ mol s}^{-1}$$

من الأكسجين، فيبقى منه فائض.

النواتج	حساب معدل التدفق المولي	معدل التدفق المولي، mol s ⁻¹
CO ₂	7.2 $\dot{n}_f$	0.101053
CO	0.8 $\dot{n}_f$	0.0112281

الناتج	حساب معدل التدفق المولي	معدل التدفق المولي، mol s^{-1}
H ₂ O	$9\dot{n}_f$	0.126316
O ₂	$0.210\dot{n}_{\text{air}} - 12.1\dot{n}_f$	0.100806
N ₂	$0.790\dot{n}_{\text{air}}$	1.01809
المجموع		1.35749

في الغازات المثالية، تساوي الكسور الحجمية الكسور المولية:

$$i = 100 \frac{\dot{n}_i}{1.35749}.$$

وهذا يعطي التركيب الوارد في جدول الإجابات.

لحساب درجة الحرارة، نعامل الاحتراق على أنه يحدث عند **ضغط ثابت**، كما توجي بيانات C_p المعطاة وإنتالبي التفاعل، ونستخدم C_p . نفترض عدم فقدان الحرارة وثبات السعات الحرارية. وللحصول على قيمة عددية لدرجة الحرارة، نفترض أيضاً أن درجة الحرارة قبل الاحتراق هي 373 K، ونعامل إنتالبي التفاعل المعطى على أنه ينطبق عند درجة الحرارة المرجعية تلك.

باستخدام إنتالبيات التكوين المدرجة في الجدول كما طُبعت تماماً، يكون إنتالبي التفاعل لكل مول من الوقود

$$\begin{aligned}\Delta_r H &= 7.2(-395.51) + 0.8(-110.53) + 9(-241.82) - (-187.82) \\ &= -4924.656 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

ومن ثم فإن معدل انطلاق الحرارة هو

$$-\dot{n}_f \Delta_r H = (0.0140351)(4924.656) = 69.118 \text{ kJ s}^{-1}.$$

معدل تدفق السعة الحرارية لجميع النواتج، بما فيها الأكسجين الفائض والنيتروجين الخامل، هو

$$\begin{aligned}\dot{C}_{p,\text{products}} &= 0.101053(37.11) + 0.0112281(29.14) \\ &\quad + 0.126316(33.58) + 0.100806(29.36) \\ &\quad + 1.01809(29.13) \\ &= 40.9355 \text{ J s}^{-1} \text{ K}^{-1}.\end{aligned}$$

ميزان الإنتالبي هو

$$\dot{C}_{p,\text{products}}(T_{\text{comb}} - 373) = -\dot{n}_f \Delta_r H.$$

إذن،

$$T_{\text{comb}} = 373 + \frac{69118}{40.9355} = 2061.5 \text{ K} \approx 2.06 \times 10^3 \text{ K}.$$

تفترض هذه القيمة أن المزيغ المضغوط عند درجة حرارة 373 K قبل الإشعال، وتهمل اعتماد إنتالبي التفاعل على درجة الحرارة؛ ولا تقدم المسألة تفاصيل إضافية بشأن هذين الأمرين.

3.3 — درجة الحرارة بعد التمدد

تحدث 100 دورة احتراق في الثانية في المحرك كله، لذا فإن كمية غاز العادم في أسطوانة واحدة بعد عملية احتراق واحدة هي

$$n_{\text{cycle}} = \frac{1.35749}{100} = 0.0135749 \text{ mol}.$$

في نهاية التمدد، يكون حجم الأسطوانة 400 cm³ وضغطها 200 kPa. ومن ثم

$$\begin{aligned}T_{\text{exit}} &= \frac{P_{\text{exit}} V_{\text{max}}}{n_{\text{cycle}} R} \\ &= \frac{200000(400 \times 10^{-6})}{0.0135749(8.314)} \\ &= 708.83 \text{ K}.\end{aligned}$$

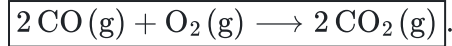
وبذلك

$$T_{\text{exit}} \approx 709 \text{ K} \approx 436^\circ \text{C}.$$

تعطي نسبة الانضغاط $V_{\text{min}} = 400/8 = 50 \text{ cm}^3$ ، لكن هذا الحجم الوسيط غير ضروري هنا: فالضغط النهائي المحدد والحجم الأقصى وكمية الغاز تحدد درجة الحرارة النهائية مباشرة.

3.4 — التركيب بعد الأكسدة الحفزية

يساعد الحفاز على حدوث التفاعل



قبل الحفاز،

$$r_1 = \frac{n(\text{CO})}{n(\text{CO}_2)} = \frac{0.8}{7.2} = \frac{1}{9}.$$

معدل التدفق المولي الكلي الداخل ودرجة الحرارة هما

$$v = 1.35749 \text{ mol s}^{-1}, \quad T = 708.83 \text{ K}.$$

تعطي دالة الأداء المعطاة النسبة عند المخرج

$$r_2 = \frac{1}{4}(3.141) \left(\frac{1}{9} \right) (1.35749) e^{-708.83/373} \\ = 0.0177088.$$

لتكن x معدل التدفق المولي لأول أكسيد الكربون الذي يتأكسد، بوحدة mol s^{-1} . عندئذ

$$\frac{0.0112281 - x}{0.101053 + x} = r_2,$$

وبالتالي

$$x = \frac{0.0112281 - r_2(0.101053)}{1 + r_2} = 0.00927431 \text{ mol s}^{-1}.$$

وهذا يقابل تحويل نسبة

$$\frac{x}{0.0112281} \times 100 = 82.6\%$$

من أول أكسيد الكربون.

يبلغ استهلاك الأكسجين $x/2$. وعليه، فإن معدلات التدفق الخارجة هي:

الغاز	معدل التدفق المولي عند المخرج، mol s^{-1}
CO	$0.0112281 - x = 0.00195376$
CO ₂	$0.101053 + x = 0.110327$
O ₂	$0.100806 - x/2 = 0.0961693$
H ₂ O	0.126316
N ₂	1.01809

تقلل الأكسدة كمية الغاز الكلية، لأن ثلاثة جزيئات من المتفاعلات تتحول إلى جزيئين من النواتج. وبناءً على ذلك،

$$\dot{n}_{\text{out}} = 1.35749 - \frac{x}{2} = 1.35285 \text{ mol s}^{-1}.$$

وبقسمة معدلات التدفق على هذا المجموع الجديد وتحويلها إلى نسب مئوية، نحصل على

N ₂ : 75.25%,	O ₂ : 7.11%,
CO ₂ : 8.16%,	CO : 0.14%,
H ₂ O : 9.34%.	

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 4: التحلل الضوئي لـ AgCl في تقدير الكلوريد، والأس الهيدروجيني لمزيج من الأحماض الضعيفة، والثوابت الشرطية

تُقدَّر أيونات الكلوريد تحليلياً بترسيبها باستخدام نترات الفضة. ويتحلل الراسب في وجود الضوء، مكوناً الفضة العنصرية والكلور. وفي المحلول المائي، يخضع الكلور لتفاعل عدم تناسب، فينتج الكلورات (V) والكلوريد. وعند وجود فائض من أيونات الفضة، تترسب أيونات الكلوريد المتكونة، في حين لا تترسب أيونات الكلورات (V).

4.1 اكتب المعادلات الموزونة للتفاعلات المذكورة أعلاه.

4.2 أسفر التقدير الوزني عن راسب تحلل نسبة 12 % من كتلته بفعل الضوء. حدّد مقدار الخطأ الناجم عن هذا التحلل واتجاهه.

4.3 اعتبر محلولاً يحتوي على حمضين ضعيفين هما HA و HL، بتركيزين مولاريين قدرهما 0.020 و 0.010، على الترتيب. وثابتا تأين الحمضين هما 1×10^{-4} للحمض HA و 1×10^{-7} للحمض HL. احسب الأس الهيدروجيني للمحلول.

4.4 يُكوّن M معقداً ML مع الحمض H₂L، وثابت تكوينه K_1 . ويحتوي المحلول على أيون فلزي آخر N، يُكوّن معقداً NHL مع الحمض H₂L. أوجد ثابت الاتزان الشرطي K'_1 للمعقد ML بدلالة $[H^+]$ وقيم K .

$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$K'_1 = \frac{[ML]}{[M'][L']}$$

$[M'] =$ التركيز الكلي لـ M غير المرتبط في ML

$[L'] =$ مجموع تراكيز جميع الأنواع الكيميائية التي تحتوي على L، باستثناء ML

بالإضافة إلى K_1 ، يُعرّف ثابتا تأين الحمض K_{a1} و K_{a2} للحمض H₂L، وكذلك ثابت التكوين K_{NHL} للمعقد NHL.

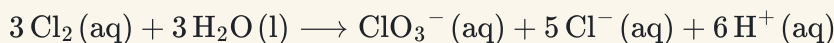
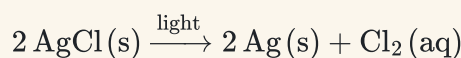
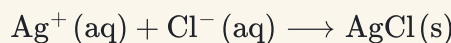
$$K_{NHL} = \frac{[NHL]}{[N][L][H^+]}$$

يمكنك افتراض أن تركيزي الاتزان $[H^+]$ و $[N]$ معلومان أيضاً.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 4.1



يخضع الكلوريد المتكوّن للتفاعل الأول مرة أخرى.

• 4.2 ينطوي تقدير الكلوريد على خطأ نسبي موجب مقداره نحو 7.0%.

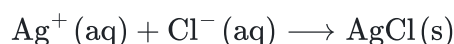
$$\text{pH} \approx 2.86$$

$$K'_1 = \frac{K_1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + K_{\text{NHL}}[\text{N}][\text{H}^+]}$$

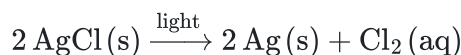
الحل

4.1 — الترسيب والتحليل الضوئي وعدم التناسب

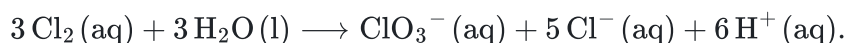
توفّر نترات الفضة أيونات الفضة (I)، التي تُرسّب الكلوريد على هيئة كلوريد الفضة:



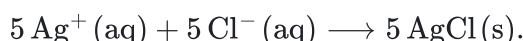
النترات أيون متفرّج. ويتسبب الضوء في اختزال الفضة (I) إلى فضة فلزية وأكسدة الكلوريد إلى كلور:



في تفاعل عدم التناسب المحدّد في المسألة، تتغير حالة أكسدة الكلور من 0 إلى +5 في الكلورات (V)، وإلى -1 في الكلوريد. ولذلك توفّر ذرة كلور واحدة تخضع للأكسدة الإلكترونات اللازمة لاختزال خمس ذرات كلور. وبموازنة الأكسجين والهيدروجين والشحنة نحصل على



ثم تُرسّب أيونات الكلوريد الخمسة من جديد:



وهكذا، ينتج عن كل ستة مولات من كلوريد الفضة تتحلل ضوئياً ستة مولات من الفضة الفلزية، ثم خمسة مولات من كلوريد الفضة المترسّب حديثاً.

أسماء المواد المحدّدة وتمثيلاتها بصيغة SMILES هي:

النوع الكيميائي	SMILES
أيون الفضة (I)، Ag^+	[+Ag]
أيون الكلوريد، Cl^-	[-Cl]
نترات الفضة، AgNO_3	[-O] (O=) [+N] [-O] . [+Ag]
أيون النترات، NO_3^-	[-O] (O=) [+N] [-O]
كلوريد الفضة، AgCl	[-Cl] . [+Ag]
الفضة العنصرية، Ag	[Ag]
الكلور، Cl_2	ClCl
الماء، H_2O	O
أيون الكلورات (V)، ClO_3^-	O=(O=) [Cl] [-O]
أيون الهيدروجين، H^+	[+H]

تمثّل صيغ SMILES للأملاح التركيب الأيوني، لا الشبكات البلورية؛ ويمثّل [Ag] ذرة فضة، لا الشبكة الفلزية. كما لا تُظهر هذه الصيغ الإمامة أو البنية المتوسطة الناتجة عن الرنين.

4.2 — الخطأ في التقدير الوزني

لنأخذ 100 g من راسب كلوريد الفضة الأصلي. يستهلك التحلل الضوئي 12 g، ويترك 88 g دون تغير.

باستخدام الكتل المولية القياسية

$$M(\text{Ag}) = 107.87 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{AgCl}) = 143.32 \text{ g mol}^{-1},$$

تكون كتلة الفضة الفلزية الناتجة

$$m(\text{Ag}) = 12 \text{ g} \times \frac{107.87}{143.32} = 9.032 \text{ g}.$$

وفقاً للجزء 4.1، تعود خمسة أسداس الكلوريد المتحرر بفعل التحلل الضوئي على هيئة كلوريد الفضة. وبالتالي،

$$m(\text{AgCl الجديد}) = \frac{5}{6}(12 \text{ g}) = 10 \text{ g}.$$

إذن تكون كتلة المادة الصلبة النهائية

$$m_{\text{final}} = 88 + 9.032 + 10 = 107.032 \text{ g}.$$

في حساب التقدير الوزني، تُعامل هذه الكتلة بأكملها على أنها كلوريد الفضة. وبما أن عامل التحويل الوزني نفسه يُطبق على الكتلتين الأصلية والنهائية، فإن

$$\begin{aligned} \text{الخطأ النسبي} &= \frac{m_{\text{Cl,found}} - m_{\text{Cl,true}}}{m_{\text{Cl,true}}} \times 100\% \\ &= \frac{107.032 - 100}{100} \times 100\% \\ &= +7.032\%. \end{aligned}$$

وعليه،

$7.0\% \text{ تُقدَّر كمية الكلوريد بأعلى من قيمتها الحقيقية بنحو}$

تزداد الكتلة لأن إعادة الترسيب تُدخل أيونات فضة إضافية من المحلول إلى المادة الصلبة.

4.3 — الأس الهيدروجيني لمزيج الأحماض الضعيفة

الامتزانات هي



لنضع $h = [\text{H}^+]$. بدمج امتزان تفكك كل حمض مع موازنته المادية نحصل على

$$[\text{A}^-] = \frac{0.020K_{a,\text{HA}}}{h + K_{a,\text{HA}}}, \quad [\text{L}^-] = \frac{0.010K_{a,\text{HL}}}{h + K_{a,\text{HL}}}.$$

بإهمال التأين الذاتي للماء، يقتضي التعادل الكهربائي أن يكون

$$h = [\text{A}^-] + [\text{L}^-].$$

وباستخدام التراكيز بوحدة mol L^{-1} ، تكون المعادلة المطلوب حلها إذن

$$h = \frac{0.020(10^{-4})}{h + 10^{-4}} + \frac{0.010(10^{-7})}{h + 10^{-7}}.$$

يسود تأثير الحمض الأقوى. وبإهمال الحمض الأضعف مبدئياً نحصل على المعادلة التربيعية

$$h^2 + 10^{-4}h - 0.020(10^{-4}) = 0,$$

التي جذرها الموجب هو

$$h_0 = \frac{-10^{-4} + \sqrt{(10^{-4})^2 + 4(0.020)(10^{-4})}}{2} = 1.36510 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

وبحل المعادلة مع أخذ الحمضين كليهما في الحسبان نحصل على

$$h = 1.36548 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

عند هذا التركيز،

$$[A^-] = 1.36474 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}, \quad [L^-] = 7.32 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1},$$

مما يؤكد أن الحمض الأضعف لا يسهم إلا بقدر ضئيل جداً من أيونات الهيدروجين الإضافية.

ومن ثم، باستخدام التقريب المعتاد القائم على التركيز للمحاليل المخففة،

$$\text{pH} = -\log_{10}(1.36548 \times 10^{-3}) = 2.8647 \approx 2.86.$$

4.4 — ثابت التكوين الشرطي

نستخدم ترميز الرابطة الوارد في السؤال، الذي لا تُظهِر فيه الشحنات، ونكتب $h = [H^+]$. ثابتا تفكك الحمض هما

$$K_{a1} = \frac{h[HL]}{[H_2L]}, \quad K_{a2} = \frac{h[L]}{[HL]}.$$

وعليه،

$$[HL] = \frac{h}{K_{a2}}[L], \quad [H_2L] = \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}}[L].$$

يعطي ثابت تكوين المعقد المنافس المعطى

$$[NHL] = K_{NHL}[N]h[L].$$

يجب إدراج جميع الأنواع الكيميائية المحتوية على الرابطة، باستثناء ML، في $[L']$:

$$\begin{aligned} &= [L] + [HL] + [H_2L] + [NHL] \\ &= [L] \left(1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}} + K_{NHL}[N]h \right). \end{aligned}$$

لم تُحدد أي أنواع كيميائية أخرى تحتوي على M، لذا فإن

$$[M'] = [M].$$

بالتعويض في تعريف الثابت الشرطي نحصل على

$$\begin{aligned} K'_1 &= \frac{[ML]}{[M'][L']} \\ &= \frac{[ML]}{[M][L]} \frac{[L]}{[L']}. \end{aligned}$$

إذن،

$$K'_1 = \frac{K_1}{1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + K_{NHL}[N][H^+]}. \quad (1)$$

تؤدي كل من البروتنة وتكون NHL إلى خفض نسبة الرابطة المتاحة الموجودة على هيئة L حرة.

الأحماض والقواعد المرافقة والفلزات والمعقدات في الجزأين 4.3–4.4 رموز عامة، وليست مواد كيميائية محددة الهوية. ولا يمكن تعيين أسماء كيميائية وتمثيلات SMILES فريدة لها من المعلومات المقدمة؛ كما أن الأشكال الهندسية التناسقية للمعقد ML و NHL غير محددة أيضاً.

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

المسألة 5: اصطناع كحول ثانوي G انطلاقاً من الفينول وطيف الكتلة للمركب D

يُحضّر مركب شائع A من الفينول، ويؤكسد إلى المركب B. يؤدي نزع الماء من A باستخدام H_2SO_4 إلى المركب C، وتعطي معالجة A باستخدام PBr_3 المركب D. يظهر في طيف الكتلة للمركب D قمة شديدة جداً عند $m/e = 83$ (القمة الأساسية)، وقمتان للأيون الجزيئي عند $m/e = 162$ و 164 . وتبلغ نسبة شدتي القمتين 162 و 164 مقدار 1.02. يمكن تحويل المركب D إلى مركب مغنيسيوم عضوي E يتفاعل مع مركب كربونيل F في إيثر جاف ليعطي G بعد التحلل المائي. والمركب G كحول ثانوي صيغته الجزيئية $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$.

5.1 بين جميع خطوات اصطناع G وارسم الصيغ البنائية للمركبات A – G.

5.2 أيّ من النواتج A – G يتكون من أزواج من المتماكبات الفراغية التكوينية؟

5.3 حدّد الأيونات الثلاثة في طيف الكتلة، مع مراعاة الوفرة النظرية المعطاة في النص.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 5.1 المركبات هي:

المركب	الاسم	SMILES
A	سيكلوهكسانول	<chem>OC1CCCCC1</chem>
B	سيكلوهكسانون	<chem>O=C1CCCCC1</chem>
C	سيكلوهكسين	<chem>C1=CCCCC1</chem>
D	بروموسيكلوهكسان	<chem>BrC1CCCCC1</chem>
E	بروميد سيكلوهكسيل المغنيسيوم	<chem>Br[Mg]C1CCCCC1</chem>
F	إيثانال (أسيئالدهيد)	<chem>CC=O</chem>
G	1-سيكلوهكسيل إيثان-1-ول	<chem>CC(O)C1CCCCC1</chem>

يسير الاصطناع عبر الفينول $\text{E} \rightarrow \text{D} \rightarrow \text{A}$ ، ثم الإضافة إلى F والتحلل المائي إلى G. وتعطي أكسدة A ونزع الماء منه المركبين B و C، على الترتيب.

• 5.2 يشكّل G وحده زوجاً من المتماكبات الفراغية التكوينية. ويحصل عليه في صورة مزيج راسيمي من:

(R)-1-سيكلوهكسيل إيثان-1-ول، C[C@H](O)C1CCCCC1، و

(S)-1-سيكلوهكسيل إيثان-1-ول، C[C@@H](O)C1CCCCC1.

• 5.3 الأيونات الثلاثة هي:

SMILES	الأيون واسمه	m/e
<chem>1CCCCC1[+CH]</chem>	$\text{C}_6\text{H}_{11}^+$ ، كاتيون السيكلوهكسيل	83
<chem>C1CCCCC1[+79Br]</chem>	$[\text{C}_6\text{H}_{11}^{79}\text{Br}]^{+\bullet}$ ، الكاتيون الجذري الجزيئي للبروموسيكلوهكسان المحتوي على البروم-79	162
<chem>C1CCCCC1[+81Br]</chem>	$[\text{C}_6\text{H}_{11}^{81}\text{Br}]^{+\bullet}$ ، الكاتيون الجذري الجزيئي للبروموسيكلوهكسان المحتوي على البروم-81	164

تضع تمثيلات SMILES للأيونات الجزيئية الشحنة الشكلية الموجبة والجذر على البروم؛ وكل أيون جزيئي نوع كيميائي ذو عدد فردي من الإلكترونات.

تشير قمتا الأيون الجزيئي، اللتان تفصل بينهما وحدتا كتلة وتكاد شدتهما تتساويان، إلى وجود ذرة بروم واحدة: إذ يحتوي النظيران الجزيئيان على ^{79}Br و ^{81}Br . ويعطي طرح الكتلة الاسمية لكل من هذين النظيرين الكتلة المتبقية نفسها:

$$162 - 79 = 164 - 81 = 83.$$

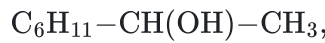
تبلغ الكتلة الاسمية لمجموعة السيكلوهكسيل، C_6H_{11} ،

$$6(12\text{ u}) + 11(1\text{ u}) = 83\text{ u}.$$

يفسر هذا الإسناد أيضاً القمة الأساسية بفقدان ذرة بروم. وبالاقتراح مع التحضير من الفينول وتحويل كحول باستخدام PBr_3 ، فإنه يحدّد **D** بوصفه بروموسيكلوهكسان و **A** بوصفه سيكلوهكسانول.

تعطي أكسدة هذا الكحول الثانوي السيكلوهكسانون **B**، بينما يعطي نزع الماء منه السيكلوهكسين **C**. ويعطي إدخال المغنيسيوم في رابطة الكربون-البروم بروميد سيكلوهكسيل المغنيسيوم **E**.

يعطي كاشف غرينيارد كحولاً ثانوياً عند إضافته إلى ألدهيد غير الميثانال. وبما أن **E** يوفر ست ذرات كربون، وأن **G** يحتوي على ثماني ذرات، فلا بد أن يكون **F** هو الإيثانال، الألدهيد ذو ذرتي الكربون. ولذلك يكون ترابط الذرات في الناتج كما يلي:

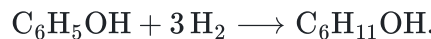


وهو ما يعطي الصيغة الجزيئية المطلوبة $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$.

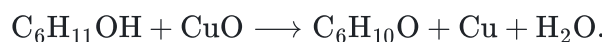
يمكن وصف الرسوم البنائية المطلوبة بدقة كما يلي: يحتوي كل مركب من **A-E** على حلقة كربونية سداسية الأعضاء. يحمل **A** مستبدل هيدروكسيل؛ ويحتوي **B** على ذرة أكسجين مرتبطة برابطة مزدوجة بإحدى ذرات كربون الحلقة؛ ويحتوي **C** على رابطة مزدوجة واحدة داخل الحلقة؛ ويحمل **D** مستبدل بروم؛ ويحتوي **E** على ذرة كربون حلقية مرتبطة مباشرة بالمغنيسيوم، الذي يرتبط أيضاً بالبروم. أما **F** فهو CH_3-CHO . ويحتوي **G** على حلقة سيكلوهكسان مرتبطة بذرة الكربون الحاملة للهيدروكسيل في سلسلة جانبية من الصيغة $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$.

التفاعلات الموزونة هي:

1. **هدرجة الفينول إلى A**. يُهدرج الفينول Oc1ccccc1 بالهيدروجين $[\text{H}][\text{H}]$ على حفّاز من النيكل $[\text{Ni}]$ ، مع التسخين والضغط:

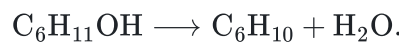


2. **أكسدة A إلى B**. من المؤكسدات المناسبة أكسيد النحاس(II) المسخن $[\text{Cu}+2]$. $[\text{O}-2]$:

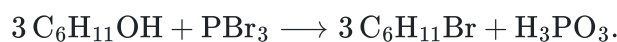


والناتجان الآخران هما النحاس $[\text{Cu}]$ والماء O .

3. **نزع الماء من A للحصول على C**. يؤدي التسخين بحمض الكبريتيك المركّز $\text{O}(\text{O})=\text{S}(=\text{O})$ إلى حذف الماء:

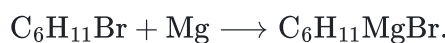


4. **تحويل A إلى D**. يستبدل ثلاثي بروميد الفوسفور $\text{BrP}(\text{Br})\text{Br}$ مجموعة الهيدروكسيل بالبروم:



والناتج المحتوي على الفوسفور هو حمض الفوسفوروز $\text{O}=\text{P}(\text{H})\text{O}$.

5. **تكوين E**. عالج **D** بالمغنيسيوم $[\text{Mg}]$ في إيثر ثنائي الإيثيل الجاف CCOCC :



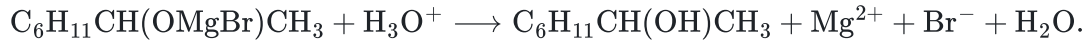
يمثل ترميز SMILES للمركب **E** الترابط الشكلي كربون-مغنيسيوم-بروم فيه. ولا يحدّد هذا التمثيل تناسق الإيثر ولا تجمع كاشف غرينيارد.

6. إضافة **E** إلى **F**. في الإيثر الجاف، ترتبط مجموعة السيكلوهكسيل بكاربون الكربونيل في الإيثانال، ويتحول أكسجين الكربونيل إلى ألكوكسيد:



والمركب الوسيط هو بروميد 1-سيكلوهكسيل إيثوكسي المغنيسيوم، $\text{CC}(\text{O}[\text{Mg}]\text{Br})\text{C1CCCCC1}$.

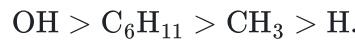
7. التحلل المائي للحصول على **G**. تؤدي المعالجة النهائية في وسط مائي حمضي إلى بروتنة الألكوكسيد. والمعادلة الأيونية الصافية الموزونة هي:



هنا يُمثل الهيدرونيوم بالترميز $[\text{+OH}_3]$ ، وأيون المغنيسيوم (II) بالترميز $[\text{Mg}+2]$ ، والبروميد بالترميز $[\text{-Br}]$.

5.2

يحتوي **G** وحده على ذرة كربون مولدة للتصاوغ الفراغي. فذرة الكربون الحاملة للهيدروكسيل فيه مرتبطة بأربعة مستبدلات مختلفة: الهيدروكسيل، والسيكلوهكسيل، والميثيل، والهيدروجين. وترتيب أولوياتها وفق قواعد CIP هو:



وبناءً على ذلك، فإن للمركب **G** المتماكين المرآتين المحددين في قسم الإجابات. ويمكن مهاجمة مجموعة الكربونيل المستوية في **F** من أي من جهتيها. وباستخدام كواشف وظروف غير كيرالية، يتكوّن المتماكان المرآتيان بكميتين متساويتين.

لا تكون ذرات الكربون الحلقية الحاملة للمستبدلات في **A** و **D** و **E** مولدة للتصاوغ الفراغي، لأن الاتجاهين حول كل حلقة متكافئان. والأشكال المحورية والاستوائية هي هيئات توافقية تتحول إحداها إلى الأخرى، وليست متماكبات فراغية تكوينية. ولا يحتوي **B** ولا **F** على عناصر مولدة للتصاوغ الفراغي، كما أن السيكلوهكسين العادي **C** لا يعطي زوجاً من المتماكانات التكوينية في هذه الظروف.

5.3

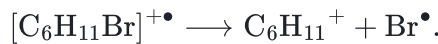
جميع الأيونات الثلاثة المسندة أحادية الشحنة. وكتلها الاسمية هي:

$$m_{\text{nom}}(\text{C}_6\text{H}_{11}^+) = 6(12 \text{ u}) + 11(1 \text{ u}) = 83 \text{ u},$$

$$m_{\text{nom}}([\text{C}_6\text{H}_{11}^{79}\text{Br}]^{+\bullet}) = 83 \text{ u} + 79 \text{ u} = 162 \text{ u},$$

$$m_{\text{nom}}([\text{C}_6\text{H}_{11}^{81}\text{Br}]^{+\bullet}) = 83 \text{ u} + 81 \text{ u} = 164 \text{ u}.$$

تُسند القمة الأساسية إلى كاتيون السيكلوهكسيل الناتج عن انشطار رابطة الكربون-البروم:



الجذور المتعادلة المطرودة هي ذرات بروم-79 $[\text{79Br}]$ أو بروم-81 $[\text{81Br}]$. ولذلك ينتج النظيران الجزيئيان الشظية نفسها عند $m/e = 83$.

وباستخدام نسبة الشدتين المذكورة بوصفها نسبة الوفرة النظرية للبروم،

$$\frac{x_{79}}{x_{81}} = 1.02, \quad x_{79} + x_{81} = 1,$$

نحصل على:

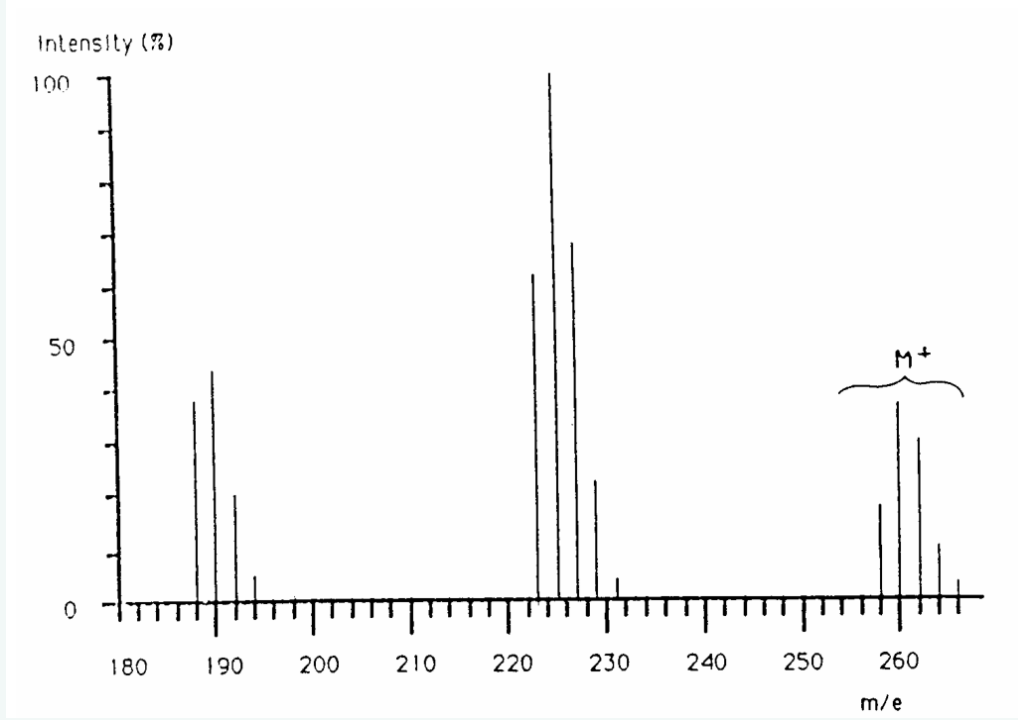
$$x_{79} = \frac{1.02}{2.02} \approx 50.5\%, \quad x_{81} = \frac{1}{2.02} \approx 49.5\%.$$

إذن، تحتوي قمة الأيون الجزيئي عند 162، وهي الأعلى شدة قليلاً، على ^{79}Br ، وتحتوي القمة عند 164 على ^{81}Br .

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 6: تحديد هوية ملوث متراكم حيويًا X من طيف كتلته

عند تحليل بلح البحر، عُثِرَ على ملوث جديد متراكم حيويًا X، وذلك باستخدام مطيافية الكتلة المقترنة بجهاز استشراب غازي. يوضح الشكل طيف الكتلة. حدّد الصيغة البنائية للمركّب X بافتراض أنه يتكوّن من المطاط الاصطناعي المستخدم مادةً عازلةً في خلايا التحليل الكهربائي المستخدمة لإنتاج الكلور. أعط اسم المركّب X. تُعرض الوفرات النظرية للعناصر ذات الصلة في الشكل والجدول أدناه. شدّات الأيونات ذات $m/e = 196, 233, 268$ و 270 منخفضة جدًا، ولذلك حُذفت. وحُذفت قمم الأيونات المحتوية على ^{13}C للتبسيط.

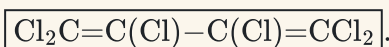


العنصر	الكتلة	الوفرة المُطبَّعة	الكتلة	الوفرة المُطبَّعة	الكتلة	الوفرة المُطبَّعة
H	1	100.0	2	0.015		
C	12	100.0	13	1.1		
N	14	100.0	15	0.37		
O	16	100.0	17	0.04	18	0.20
P	31	100.0				
S	32	100.0	33	0.80	34	4.4
Cl	35	100.0			37	32.5
Br	79	100.0			81	98.0

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- المسألة 6: X هو سداسي كلورو البوتادين، واسمه النظامي 1,1,2,3,4,4-سداسي كلورو بوتا-1,3-ديين، وصيغته الجزيئية C_4Cl_6 وصيغته البنائية



SMILES: ClC(Cl)=C(Cl)C(Cl)=C(Cl)Cl

الحل

المسألة 6

تبدأ مجموعة قمم الأيون الجزيئي عند $m/e = 258$ ، وتفصل بين كل قمتين متتاليتين قيمة مقدارها 2. وهذه سمة مميزة لاستبدال ^{35}Cl بـ ^{37}Cl . وتعطي الوفرات النسبية المعطاة

$$r = \frac{\text{وفرة } ^{37}Cl}{\text{وفرة } ^{35}Cl} = \frac{32.5}{100.0} = 0.325.$$

لنوع كيميائي يحتوي على n من ذرات الكلور، تكون شدة القمة التي تحتوي على k من ذرات الكلور الثقيلة، نسبةً إلى القمة التي تحتوي على ذرات الكلور الخفيفة فقط، كما يلي

$$\frac{I_{M+2k}}{I_M} = \binom{n}{k} r^k.$$

وعلى وجه الخصوص،

$$\frac{I_{M+2}}{I_M} = nr.$$

تبلغ نسبة شدتي أول قمتين للأيون الجزيئي نحو 2 : 1. ويؤدي وجود ست ذرات كلور إلى النسبة المتوقعة $I_{260}/I_{258} = 6(0.325) = 1.95$ ، بما يتفق مع الشكل. ويكون التوزيع الكامل المتوقع لشدات القمم كما يلي:

m/e	الشدة نسبةً إلى $I_{258} = 100$
258	100
260	195
262	158.4
264	68.7
266	16.7
268	2.18
270	0.118

وهذا يفسر أيضاً سبب الضعف الشديد للقمتين عند 268 و 270. إذن، يحتوي X على ست ذرات كلور.

باستخدام الكتل النظرية الصحيحة المعطاة، تكون الكتلة المتبقية بعد احتساب ست ذرات كلور خفيفة هي

$$258 \text{ u} - 6(35 \text{ u}) = 48 \text{ u}.$$

وبالنسبة إلى الهيكل الكربوني المشتق من المطاط،

$$N_C = \frac{48 \text{ u}}{12 \text{ u}} = 4.$$

لا تبقى أي كتلة للهيدروجين، مما يعطي الصيغة الجزيئية



توفّر مجموعات قمم الشظايا تحققاً مستقلاً من الاتساق. وقممها ذات الكتلة الأدنى هي

$$223 = 258 - 35, \quad 188 = 258 - 2(35),$$

وهو ما يتفق مع فقد ذرة كلور واحدة وفقد صافٍ لذرتي كلور، على الترتيب. وتتوافق الأنماط النظرية المقابلة مع بقاء خمس ذرات كلور وأربع ذرات كلور:

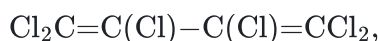
تبدأ مجموعة القمم عند m/e	عدد ذرات الكلور	النسبة المتوقعة لشدة القمة الأولى إلى الثانية	العضو ذو الكتلة الأعلى
223	5	1 : 1.625	$48 + 5(37) = 233$
188	4	1 : 1.300	$48 + 4(37) = 196$

يتطلب ظهور العضو ذي الكتلة الأعلى أن تكون كل ذرة كلور متبقية من النظير ^{37}Cl ، وهو ما يفسّر القمتين الضعيفتين الآخرين اللتين حُذفتا.

باحتراب كل ذرة هالوجين على أنها ذرة هيدروجين، تكون درجة عدم الإشباع

$$\text{DBE} = \frac{2(4) + 2 - 6}{2} = 2.$$

يشير أصل المركب المشتق من المطاط الاصطناعي إلى هيكل ديين ذي أربع ذرات كربون. وللبوتا-1,3-ديين، الذي يُسمى أيضاً 1,3-بوتاديين، تمثيل SMILES هو $\text{C}=\text{CC}=\text{C}$. ويعطي استبدال جميع ذرات الهيدروجين الست في هذا الهيكل بذرات كلور



وهو مركب يحتوي على رابطتين مزدوجتين بالضبط، وله الصيغة وطيف الكتلة المطلوبان.

إذن، **X** هو سداسي كلورو البوتاديين، أو 1,1,2,3,4,4-سداسي كلورو بوت-1,3-ديين، وتمثيل SMILES له هو $\text{ClC}(\text{Cl})=\text{C}(\text{Cl})\text{C}(\text{Cl})=\text{C}(\text{Cl})\text{Cl}$. ولا تُظهر أيُّ من الرابطتين المزدوجتين تصاوغاً فراغياً من نوع E/Z ، لأن كل ذرة كربون طرفية تحمل ذرتي كلور متماثلتين.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.