

IChO 1992

المسائل النظرية والحلول · بيتسبرغ، الولايات المتحدة · 9 مسائل نظرية مع حلول كاملة

eulersolve.org/icho/1992/

المسألة 1: الدياتومات والحياتان ودورة الكربون

الدياتومات كائنات مجهرية تُعدُّ مصدرًا وفيرًا للغذاء في المحيطات، وتنتج الكربوهيدرات من ثاني أكسيد الكربون والماء بعملية البناء الضوئي:



1.1 خلال السنوات الخمس الأولى من حياتها، تزداد كتلة الحياتان الزرقاء بمقدار 75 kg يوميًا بتغذيتها على الكريل. ويجب أن يستهلك الحوت كل يوم كتلة من الكريل تساوي عشرة أمثال هذه الزيادة. ويجب أن يستهلك الكريل 10.0 kg من الدياتومات لإنتاج 1.0 kg من الكريل. بافتراض أن الزيادة في كتلة الحوت في السنوات الأولى من حياته تعود إلى استهلاك الكربوهيدرات ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)، احسب حجم CO_2 عند الظروف القياسية لدرجة الحرارة والضغط (STP: 0°C , 101 kPa) الذي يجب أن تستخدمه الدياتومات لإنتاج الكربوهيدرات التي يستهلكها حوت أزرق خلال السنوات الخمس الأولى من حياته.

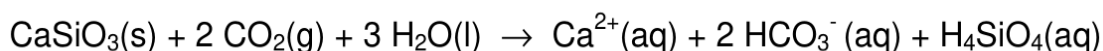
1.2 يحتوي كل لتر من ماء البحر على 0.23 cm^3 من CO_2 المذاب (عند 24°C و 101 kPa).

(i) إذا كانت الدياتومات قادرة على إزالة ثاني أكسيد الكربون بالكامل من الماء الذي تعالجه، فما حجم الماء الذي ستعالجه لإنتاج الكربوهيدرات اللازمة لحوت أزرق خلال السنوات الخمس الأولى من حياته؟

(ii) ما الكسر من الحجم الكلي للمحيطات اللازم لتوفير ثاني أكسيد الكربون لنمو 1000 حوت أزرق خلال السنوات الخمس الأولى من حياتها؟ حجم المحيطات هو $1.37 \times 10^{18} \text{ m}^3$.

1.3 يشكّل النيتروجين ثلاثة بالمئة من كتلة حوت بالغ كتلته $9.1 \times 10^4 \text{ kg}$. عندما يموت حوت أزرق كتلته $9.1 \times 10^4 \text{ kg}$ ، ما الكتلة القصوى من NH_4^+ التي يمكن أن تصبح متاحة للكائنات البحرية الأخرى؟

1.4 يشكّل الكربون ثمانية عشر بالمئة من كتلة حوت كتلته $9.1 \times 10^4 \text{ kg}$. ويمكن أن يعود الكربون إلى الغلاف الجوي على هيئة CO_2 ، ثم يُزال من الغلاف الجوي بفعل تجوية الصخور المحتوية على سيليكات الكالسيوم.



ما أقصى عدد من غرامات CaSiO_3 التي يمكن أن تتعرض للتجوية بفعل ثاني أكسيد الكربون الناتج عن تحلل 1000 حوت أزرق، وهو العدد المقدّر للحياتان التي تموت سنويًا؟

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **1.1:** $1.0 \times 10^7 \text{ m}^3$ من ثاني أكسيد الكربون عند الظروف القياسية لدرجة الحرارة والضغط، وهو ما يعادل $1.0 \times 10^{10} \text{ L}$.

• **1.2 (i):** $4.9 \times 10^{10} \text{ m}^3$ من ماء البحر، وهو ما يعادل $4.9 \times 10^{13} \text{ L}$.

- 1.2 (ii): 3.5×10^{-5} من حجم المحيطات، أي نحو 0.0035%.
- 1.3: $3.5 \times 10^3 \text{ kg}$ من أيونات الأمونيوم، NH_4^+ .
- 1.4: $7.9 \times 10^{10} \text{ g}$ من سيليكات الكالسيوم، CaSiO_3 .

الحل

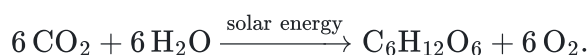
نعتبر السنة 365 يوماً، مع إهمال الأيام الكبيسة. ونستخدم قانون الغاز المثالي مع

$$R = 8.314 \text{ L kPa mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

نحتفظ بأرقام إضافية في القيم الوسيطة؛ ونقرب النتائج النهائية إلى نحو رقمين معنويين.

1.1 — ثانى أكسيد الكربون اللازم للبناء الضوئى

معادلة البناء الضوئي الموزونة هي



الأنواع الكيميائية هي ثاني أكسيد الكربون ($O=C=O$)، والماء (H_2O)، وكربوهيدرات من السكريات السداسية مثل الجلوكوز (تمثيل SMILES للترابط الذرات في السلسلة المفتوحة $COC(=O)C(O)C(O)C(O)C(=O)O$)، وثنائي الأوكسجين (O_2). والكيمياء الفراغية للكربوهيدرات غير محددة ولا تؤثر في هذا الحساب.

استهلاك الحوت اليومي من الكريل هو

$$10(75 \text{ kg d}^{-1}) = 750 \text{ kg d}^{-1}.$$

ويتطلب إنتاج هذه الكمية من الكريل

$$750 \text{ kg d}^{-1} \times \frac{10.0 \text{ kg diatoms}}{1.0 \text{ kg krill}} = 7500 \text{ kg diatoms d}^{-1}.$$

وبناءً على افتراض المسألة بشأن احتساب كتلة الكربوهيدرات، فإن كتلة الكربوهيدرات اللازمة على مدى خمس سنوات هي إذن

$$m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = (7500 \text{ kg d}^{-1})(5 \times 365 \text{ d}) = 1.36875 \times 10^7 \text{ kg}.$$

بإستخدام $M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180 \text{ g mol}^{-1}$ ، وستة مولات من ثاني أكسيد الكربون لكل مول من الكربوهيدرات،

$$n(\text{CO}_2) = 6 \left(\frac{1.36875 \times 10^{10} \text{ g}}{180 \text{ g mol}^{-1}} \right) = 4.5625 \times 10^8 \text{ mol.}$$

، $P = 101 \text{ kPa}$ ، $T = 273.15 \text{ K}$ عند

$$\begin{aligned} V_0(\text{CO}_2) &= \frac{nRT}{P} \\ &= \frac{(4.5625 \times 10^8)(8.314)(273.15)}{101} \text{ L} \\ &= 1.02587 \times 10^{10} \text{ L.} \end{aligned}$$

إذن

$$\boxed{V_0(\text{CO}_2) \approx 1.0 \times 10^7 \text{ m}^3}.$$

1.2 (i) — ماء البحر المُعالج

يُعبَّر عن محتوى ثاني أكسيد الكربون المذاب بحجم الغاز عند 24°C ، لذا يجب أولاً تحويل حجم ثاني أكسيد الكربون اللازم إلى حجمه عند درجة الحرارة تلك. وعند ثبات الضغط،

$$\frac{V_{24}}{V_0} = \frac{297.15}{273.15}.$$

ومن ثم

$$V_{24} = (1.02587 \times 10^{10} \text{ L}) \frac{297.15}{273.15} = 1.11601 \times 10^{10} \text{ L} = 1.11601 \times 10^{13} \text{ cm}^3.$$

يوفر كل لتر من ماء البحر 0.23 cm^3 من ثاني أكسيد الكربون عند هذه الظروف. ولذلك يتطلب الاستخلاص الكامل

$$\begin{aligned} V_{\text{ماء البحر}} &= \frac{1.11601 \times 10^{13} \text{ cm}^3}{0.23 \text{ cm}^3 \text{ L}^{-1}} \\ &= 4.85221 \times 10^{13} \text{ L} \\ &= 4.85221 \times 10^{10} \text{ m}^3. \end{aligned}$$

إذن

$$V_{\text{ماء البحر}} \approx 4.9 \times 10^{10} \text{ m}^3.$$

1.2 (ii) — الكسر من حجم المحيطات اللازم لـ 1000 حوت

باستخدام حجم الماء غير المقرَّب من الجزء (i)،

$$f = \frac{1000(4.85221 \times 10^{10} \text{ m}^3)}{1.37 \times 10^{18} \text{ m}^3} = 3.54176 \times 10^{-5}.$$

وعليه

$$f \approx 3.5 \times 10^{-5},$$

وهو ما يعادل نحو 0.0035% من حجم المحيطات.

1.3 — الكتلة القصوى للأمونيوم

أيون الأمونيوم هو NH_4^+ ، وتمثيله بصيغة SMILES هو $[\text{+NH}_4]$.

يحتوي الحوت على

$$m(\text{N}) = 0.03(9.1 \times 10^4 \text{ kg}) = 2.73 \times 10^3 \text{ kg}$$

من النيتروجين.

تتحقق القيمة القصوى عندما يتحول كل هذا النيتروجين إلى أمونيوم. ويحتوي كل أيون أمونيوم على ذرة نيتروجين واحدة، لذا

$$n(\text{NH}_4^+) = n(\text{N}).$$

باستخدام $M(\text{NH}_4^+) = 18 \text{ g mol}^{-1}$ و $M(\text{N}) = 14 \text{ g mol}^{-1}$

$$m(\text{NH}_4^+) = (2.73 \times 10^3 \text{ kg}) \frac{18}{14} = 3.510 \times 10^3 \text{ kg}.$$

يسهم الهيدروجين الداخل في تكوين الأمونيوم بالكتلة الإضافية. إذن

$$m_{\text{max}}(\text{NH}_4^+) \approx 3.5 \times 10^3 \text{ kg}.$$

1.4 — الكمية القصوى من سيليكات الكالسيوم التي تتعرض للتجوية

تفاعل التجوية الموزون هو



الناتج في المحلول المائي هي أيونات الكالسيوم (II) ($[\text{Ca}+2]$)، وأيونات هيدروجين الكربونات أو البيكربونات ($\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{O}-]$)، وحمض

الأورثوسيليسيك ($\text{O}(\text{Si})_4$). والتمثيل الشكلي لوحدة الصيغة لسيليكات الكالسيوم بصيغة SMILES هو $[\text{O}]\cdot[\text{Ca}+2]$

$[\text{Si}](\text{O})=[\text{O}-]$ ؛ وهو يمثل تركيبها، لا شبكتها البلورية الممتدة ولا هندستها التناسقية.

كتلة الكربون في 1000 حوت هي

$$m(C) = 1000(9.1 \times 10^4 \text{ kg})(0.18) \\ = 1.638 \times 10^7 \text{ kg} = 1.638 \times 10^{10} \text{ g}.$$

لبلوع القيمة القصوى، يتحول كل الكربون الموجود في الحيتان إلى ثاني أكسيد الكربون. ويعطي كل مول من الكربون مولاً واحداً من ثاني أكسيد الكربون:

$$n(\text{CO}_2) = \frac{1.638 \times 10^{10} \text{ g}}{12 \text{ g mol}^{-1}} = 1.365 \times 10^9 \text{ mol}.$$

تستهلك معادلة التجوية مولين من ثاني أكسيد الكربون لكل مول من سيليكات الكالسيوم:

$$n(\text{CaSiO}_3) = \frac{1.365 \times 10^9}{2} = 6.825 \times 10^8 \text{ mol}.$$

وبما أن

$$M(\text{CaSiO}_3) = 40 + 28 + 3(16) = 116 \text{ g mol}^{-1},$$

فإن الكتلة القصوى التي تتعرض للتجوية هي

$$m(\text{CaSiO}_3) = (6.825 \times 10^8 \text{ mol})(116 \text{ g mol}^{-1}) \\ = 7.917 \times 10^{10} \text{ g}.$$

وعليه

$$m_{\max}(\text{CaSiO}_3) \approx 7.9 \times 10^{10} \text{ g}.$$

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

المسألة 2: تصريف مياه المناجم الحمضي: أكسدة البيريت

تجري جداول كثيرة في مناطق يُستخرج فيها الفحم أو الخامات الفلزية. وقد أصبحت مياه هذه الجداول حمضية وتحتوي على تراكيز مرتفعة من الحديد والكبريتات الذائبة، نتيجة تعرّض الخامات المحتوية على الكبريت للغلاف الجوي أو للمياه المحتوية على الأكسجين. وأكثر المعادن المحتوية على الكبريت شيوعاً هو البيريت، FeS_2 ، الذي تبلغ حالة أكسدة الحديد فيه +2. وعندما تمتزج مياه الجداول الغنية بالحديد بمياه أخرى، يترسب الحديد الذائب على هيئة الغوثيت، FeO(OH) ، الذي يكسو قاع المجرى بينما تظل المياه حمضية.

2.1 ارسم بنية التنقيط الإلكتروني التي توضّح الترابط في الأيون S_2^{2-} ، مع إظهار جميع إلكترونات التكافؤ.

2.2 اكتب معادلة كيميائية موزونة توضّح كيفية تولّد أيونات الهيدروجين (H^+) أثناء أكسدة البيريت لتكوين محلول من أيونات الحديد(II) والكبريتات.

2.3 اكتب معادلة موزونة توضّح عدد مولات الهيدروجين الإضافية التي تتولّد عند أكسدة أيونات الحديد(II) لتكوين معدن الغوثيت، FeO(OH) .

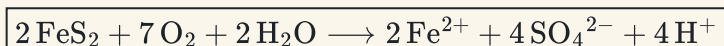
2.4 احسب عدد مولات البيريت اللازمة لجعل الأس الهيدروجيني لحجم قدره 1.0 dm^3 من الماء النقي يساوي 3.0، إذا تحوّل البيريت بالكامل إلى FeO(OH) وأيونات H^+ . أهمل تكوّن HSO_4^- .

2.5 يبلغ تركيز الحديد على هيئة Fe(II) في أحد الجداول 0.00835 M. ويصبّ هذا الجدول عند نقطة ضيقة جداً منه في بركة كبيرة بمعدل تدفق قدره 20.0 l كل دقيقة. وتعرض مياه هذا الجدول لتهوية كافية بحيث يتأكسد 75 % من Fe(II) إلى Fe(III) . والأس الهيدروجيني للبركة مرتفع بما يكفي (< 7) لكي يترسب الحديد(III) فوراً على هيئة Fe(OH)_3 ، الذي يتحوّل بمرور الزمن إلى Fe_2O_3 . ما كتلة Fe_2O_3 التي ستترسب في قاع البركة خلال سنتين؟

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

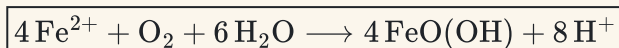
الإجابات

- 2.1 يحتوي أيون ثنائي الكبريتيد، $[-S] [-S]$ ، على رابطة أحادية واحدة بين ذرتي الكبريت وثلاثة أزواج إلكترونية حرة على كل ذرة كبريت. وتبلغ الشحنة الصورية لكل ذرة كبريت -1 ؛ ويوجد 14 إلكترون تكافؤ في المجموع.
- 2.2



يولد هذا التفاعل 2 mol من أيونات الهيدروجين لكل مول من البيريت.

- 2.3



يولد هذا التفاعل 2 mol إضافيين من أيونات الهيدروجين لكل مول من الحديد(II).

- 2.4

$$n(\text{FeS}_2) = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

- 2.5 تقريباً

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1.05 \times 10^4 \text{ kg} = 10.5 \text{ t}$$

أو 11 t عند التقريب إلى رقمين معنويين.

الحل

تحدّد الأسماء وتمثيلات SMILES الآتية الأنواع الكيميائية المستخدمة أدناه. وبالنسبة إلى المواد الصلبة ذات البنى الممتدة، تصف تمثيلات SMILES المنفصلة وحدات الصيغة الأيونية فقط؛ ولا تمثل الشبكات البلورية أو الأشكال الهندسية للتناسق حول الحديد.

النوع الكيميائي	SMILES
أيون ثنائي الكبريتيد، S_2^{2-}	$[-S] [-S]$
ثنائي الأكسجين، O_2	$\text{O}=\text{O}$
الماء، H_2O	O
أيون الهيدروجين (البروتون)، H^+	$[+H]$
أيون الحديد(II)، Fe^{2+}	$[\text{Fe}+2]$
أيون الحديد(III)، Fe^{3+}	$[\text{Fe}+3]$
أيون الكبريتات، SO_4^{2-}	$\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-][\text{O}-]$
أيون الهيدروكسيد، OH^-	$[\text{OH}-]$
البيريت، FeS_2	$[-S] [-S] \cdot [\text{Fe}+2]$
الغوثيت، $\text{FeO}(\text{OH})$	$[\text{OH}-] \cdot [\text{O}-2] \cdot [\text{Fe}+3]$
هيدروكسيد الحديد(III)، $\text{Fe}(\text{OH})_3$	$[\text{OH}-] \cdot [\text{OH}-] \cdot [\text{OH}-] \cdot [\text{Fe}+3]$
أكسيد الحديد(III)، Fe_2O_3	$[\text{O}-2] \cdot [\text{O}-2] \cdot [\text{O}-2] \cdot [\text{Fe}+3] \cdot [\text{Fe}+3]$

2.1

تُسهم كل ذرة كبريت بستة إلكترونات تكافؤ، وتضيف الشحنة السالبة الثنائية إلكترونين آخرين:

$$N_{\text{valence}} = 2(6) + 2 = 14.$$

تستهلك الرابطة الأحادية إلكترونين. وتشكّل الإلكترونات الاثنا عشر المتبقية ستة أزواج حرة، ثلاثة على كل ذرة كبريت، وبذلك يكتمل الثماني الإلكترونات لكلتا الذرتين.

الشحنة الصورية على كل ذرة كبريت هي

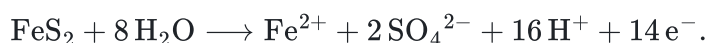
$$FC = 6 - \left(6 + \frac{2}{2}\right) = -1.$$

لرسم بنية التنقيط الإلكتروني، ضع رمزين للكبريت جنباً إلى جنب مع زوج واحد مشترك من النقاط بينهما. وضع ثلاثة أزواج حرة حول كل ذرة كبريت: زوجاً فوقها، وزوجاً تحتها، وزوجاً على جانبها الخارجي. وأعط البنية بأكملها بقوسين مربعين تكتب عليهما الشحنة -2. يسجل تمثيل SMILES الرابطة والشحنات؛ أما الأزواج الحرة فيجب إظهارها صراحةً في الرسم.

2.2

بما أن حالة أكسدة الحديد في البيريت هي +2، فإن مجموع حالتَي الأكسدة لذرتَي الكبريت هو -2، ومن ثم تكون حالة أكسدة كل ذرة كبريت -1. وفي الكبريتات، تكون حالة أكسدة الكبريت +6. ولذلك تفقد كل ذرة كبريت سبعة إلكترونات، وتحرّر كل وحدة صيغة من البيريت أربعة عشر إلكترونًا. ويظل الحديد في حالة الأكسدة +2.

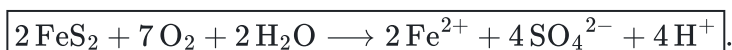
نصف معادلة الأكسدة هو



يُختزل الأكسجين وفقاً للمعادلة



بضرب نصف المعادلة الأول في 2 والثاني في 7، ثم الجمع وحذف الحدود المشتركة، نحصل على



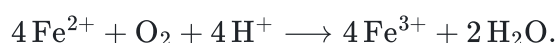
إذن،

$$\frac{n(\text{H}^+)}{n(\text{FeS}_2)} = 2.$$

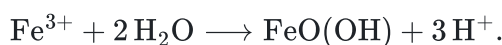
2.3

يحتوي الغوثيت على أيون أكسيد واحد وأيون هيدروكسيد واحد لكل ذرة حديد، ولذلك تكون حالة أكسدة الحديد فيه +3.

تمثّل أكسدة الحديد (II) بالأكسجين بالمعادلة



يُحرّر تكوّن الغوثيت من الحديد (III) أيونات الهيدروجين:



بضرب المعادلة الثانية في 4 والجمع نحصل على



تستهلك الأكسدة أيون هيدروجين واحداً لكل ذرة حديد، بينما يُحرّر تكوّن الغوثيت ثلاثة أيونات. ومن ثم يكون صافي الناتج أيوني هيدروجين إضافيين لكل ذرة حديد، أو 2 mol لكل مول من البيريت الأصلي.

2.4

بجمع التفاعلات الواردة في 2.2 و 2.3 نحصل على التحوّل الكلي:



إذن يولّد التحوّل الكامل أربعة مولات من أيونات الهيدروجين لكل مول من البيريت.

باستخدام تقريب المحلول المخفف،

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3.0} \text{ mol dm}^{-3}.$$

في حجم قدره 1.0 dm^3 ، تكون الكمية المطلوبة

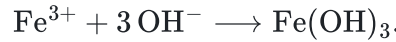
$$n(\text{H}^+) = (10^{-3.0} \text{ mol dm}^{-3})(1.0 \text{ dm}^3) = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

يمكن إهمال التآين الذاتي للماء عند هذا الأس الهيدروجيني، كما تُهمل بروتنة الكبريتات وفقاً للتعليمات. ومن ثم

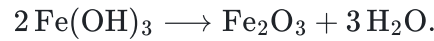
$$n(\text{FeS}_2) = \frac{1.0 \times 10^{-3}}{4} = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

2.5

يترسب الحديد المتأكسد على هيئة هيدروكسيد الحديد(III):



بمرور الزمن،



وبناءً على ذلك، ينتج كل مولين من الحديد المترسب مولاً واحداً من أكسيد الحديد(III).

باعتبار السنة الواحدة 365 يوماً، يكون الزمن المنقضي

$$t = 2(365)(24)(60) = 1\,051\,200 \text{ min}.$$

كمية الحديد الداخلة إلى البركة هي

$$\begin{aligned} n_{\text{Fe,in}} &= (0.00835 \text{ mol L}^{-1})(20.0 \text{ L min}^{-1})(1\,051\,200 \text{ min}) \\ &= 175\,550.4 \text{ mol}. \end{aligned}$$

لا يتأكسد ويترسب سوى 75%، ولذلك

$$n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{0.75}{2} n_{\text{Fe,in}} = 65\,831.4 \text{ mol}.$$

باستخدام الكتلتين الموليتين الذريتين القياسيتين، 55.85 g mol^{-1} للحديد و 16.00 g mol^{-1} للأكسجين،

$$M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2(55.85) + 3(16.00) = 159.70 \text{ g mol}^{-1}.$$

إن،

$$\begin{aligned} m(\text{Fe}_2\text{O}_3) &= (65\,831.4 \text{ mol})(159.70 \text{ g mol}^{-1}) \\ &= 1.051327 \times 10^7 \text{ g} \\ &\approx \boxed{1.05 \times 10^4 \text{ kg} = 10.5 \text{ t}}. \end{aligned}$$

بالتقريب إلى الرقمين المعنويين في النسبة المذكورة 75%، نحصل على $1.1 \times 10^4 \text{ kg}$ ، أو 11 t .

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 3: كحول الكونيفيريل: البنية والمتماكبات الفراغية لثنائي البروميد المشتق منه

الصيغة الجزيئية لكحول الكونيفيريل هي $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$. ويُعزل من أشجار الصنوبر. لا يذوب كحول الكونيفيريل في الماء أو في محلول NaHCO_3 المائي. يزول لون محلول Br_2 في CCl_4 عند إضافته إلى كحول الكونيفيريل، ويتكوّن **A** ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Br}_2$). وعند إخضاع كحول الكونيفيريل للتحلل بالأوزون الاختزالي، ينتج الفانيلين (4-هيدروكسي-3-ميثوكسي بنزالدهيد) و **B** ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$). يتفاعل كحول الكونيفيريل مع كلوريد البنزويل ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$) في وجود قاعدة، ليكوّن **C** ($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_5$). يزيل هذا الناتج بسرعة لون KMnO_4 المائي، ولا يذوب في محلول NaOH المخفف.

يتفاعل كحول الكونيفيريل مع HBr البارد ليكون **D** ($C_{10}H_{11}O_2Br$). ويحول HI الساخن ArOR إلى ArOH و RI. يتفاعل كحول الكونيفيريل مع فائض من HI الساخن ليعطي **E** ($C_9H_9O_2I$) و CH_3I . ويتفاعل CH_3I في وسط قاعدي مائي مع كحول الكونيفيريل ليكون **F** ($C_{11}H_{14}O_3$)، الذي لا يذوب في قاعدة قوية، ولكنه يزيل لون محلول Br_2/CCl_4 .

3.1 ارسم بُنى كحول الكونيفيريل والمركبات A - F.

3.2 يوجد عدد من المتماكبات الفراغية للمركب **A**. ارسم بنية المركب **A**. ضع علامة النجمة (*) على كل مركز كيرالي في المركب **A**. ارسم مساقط فيشر لجميع المتماكبات الفراغية، وعيّن لكل مركز كيرالي الرمز المناسب *R* أو *S* الذي يحدّد التشكيل المطلق حوله.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **3.1** البنى كما يلي. تُترك الهندسة الفراغية للألكين غير محدّدة لأن التجارب المذكورة لا تحدّدها.

المركب	الاسم	SMILES
كحول الكونيفيريل	3-(4-هيدروكسي-3-ميثوكسي فينيل)بروب-2-ين-1-ول	<chem>OCC=Cc1cc(OC)c(O)cc1</chem>
A	2,3-ثنائي برومو-3-(4-هيدروكسي-3-ميثوكسي فينيل)بروبان-1-ول	<chem>OCC(Br)C(Br)c1cc(OC)c(O)cc1</chem>
B	2-هيدروكسي إيثانال، ويسمى أيضًا غليكول ألدهيد	<chem>O=CCO</chem>
C	ثنائي بنزوات كحول الكونيفيريل: بنزوات 3-[4-(بنزويل أوكسي)-3-ميثوكسي فينيل]بروب-2-ين-1-يل	<chem>O=C(OCC=Cc1cc(OC)c(OC(=O)c2ccccc2)cc1)c1ccccc1</chem>
D	4-(3-بروموبروب-1-ين-1-يل)-2-ميثوكسي فينول	<chem>BrCC=Cc1cc(OC)c(O)cc1</chem>
E	4-(3-يودوبروب-1-ين-1-يل)بنزين-1,2-ديول	<chem>ICC=Cc1cc(O)c(O)cc1</chem>
F	3-(3,4-ثنائي ميثوكسي فينيل)بروب-2-ين-1-ول	<chem>OCC=Cc1cc(OC)c(OC)cc1</chem>

• **3.2** رقم السلسلة الجانبية بدءًا من الطرف الكحولي: **C1** هو كربون مجموعة الهيدروكسي ميثيل، و **C2** هو الكربون الأوسط، و **C3** هو الكربون المتصل بالحلقة العطرية. **C2** و **C3** هما المركزان الكيراليان. توجد أربعة متماكبات فراغية، ولا يوجد شكل ميزو.

يحدّد الجدول التالي مساقط فيشر لها بدقة. ضع مجموعة 4-هيدروكسي-3-ميثوكسي فينيل في الأعلى، ثم **C3**، ثم **C2**، وأخيرًا CH_2OH في الأسفل. تتجه الروابط الأفقية نحو الناظر، بينما تتجه الروابط الرأسية بعيدًا عنه.

المتماكب الفراغي للمركب A	C3 : اليسار / اليمين	C2 : اليسار / اليمين	SMILES للمتماكب
(2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>)	H / Br	Br / H	<chem>OC[C@@H](Br)[C@H](Br)c1cc(OC)c(O)cc1</chem>
(2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>)	Br / H	H / Br	<chem>OC[C@H](Br)[C@@H](Br)c1cc(OC)c(O)cc1</chem>
(2 <i>R</i> , 3 <i>S</i>)	Br / H	Br / H	<chem>OC[C@@H](Br)[C@@H](Br)c1cc(OC)c(O)cc1</chem>

المتماكب الفراغي للمركب A	C3: اليسار / اليمن	C2: اليسار / اليمن	SMILES للمتماكب
(2S, 3R)	H / Br	H / Br	OC[C@H](Br)[C@H] (Br)c1cc(OC)c(O)cc1

الحل

3.1. تحديد هوية كحول الكونيفيريل والمركبات A-F

درجة عدم الإشباع لكحول الكونيفيريل هي

$$DBE = \frac{2(10) + 2 - 12}{2} = 5.$$

تمثل حلقة البنزين أربع درجات من عدم الإشباع، مما يترك رابطة مزدوجة إضافية واحدة.

الفانيلين هو 4-هيدروكسي-3-ميثوكسي بنزالدهيد، O=Cc1cc(OC)c(O)cc1. ويثبت تكوّنه بالتحلل بالأوزون الاختزالي وجود جزء عطري يحمل مجموعتي هيدروكسي وميثوكسي في الموضعين 4 و 3 بالنسبة إلى السلسلة الجانبية. لذلك تحتوي السلسلة الجانبية الأصلية على وحدة $Ar-CH=$ ، حيث يرمز Ar إلى مجموعة 4-هيدروكسي-3-ميثوكسي فينيل.

توفّر البنزوية القيد الأساسي الآخر. فاستبدال هيدروجين $O-H$ بمجموعة بنزويل يضيف تركيباً صافياً مقداره C_7H_4O . والتغيّر الملحوظ في الصيغة هو

$$\Delta = C_{14}H_8O_2 = 2 \times C_7H_4O.$$

إذن تخضع مجموعتا هيدروكسيل للبنزوية. إحداها مجموعة الهيدروكسيل الفينولية التي جرى تحديدها من خلال الفانيلين؛ ولا بد أن تكون الأخرى مجموعة هيدروكسيل كحولية. وبالاقتراح مع جزء التحلل بالأوزون المحتوي على ذرتي كربون، يثبت ذلك بنية المركب الأصلي:



يتوافق عدم الذوبان في محلول البيكربونات مع وجود فينول، إذ إن حموضته لا تكفي لإحداث تفاعل الأحماض الكربوكسيلية المعتاد مع البيكربونات.

تكوّن A: إضافة البروم.

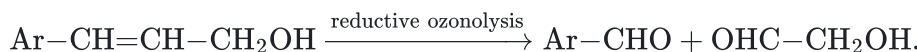
يُضاف البروم عبر الرابطة المزدوجة في السلسلة الجانبية:



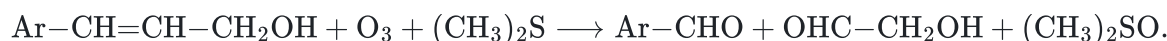
ينتج عن ذلك A، مع الاحتفاظ بذرات الهيدروجين الاثنتي عشرة جميعها وإضافة ذرتي بروم، تماماً كما تقتضيه الصيغة $C_{10}H_{12}O_3Br_2$.

تكوّن B: التحلل بالأوزون الاختزالي.

يعطي شطر الرابطة المزدوجة الفانيلين من الطرف العطري وجليكول ألدهيد من الطرف الكحولي:



لصياغة معادلة صافية موزونة صراحةً، يمكن اختيار كبريتيد ثنائي الميثيل، CSC، كاشفاً للمعالجة اللاحقة الاختزالية؛ وناتج أكسدته هو سلفوكسيد ثنائي الميثيل، $CS(C)=O$:



إذن الناتج العضوي الثاني هو B، غليكول ألدهيد، $C_2H_4O_2$.

تكوّن C: بنزوية كلتا مجموعتي الهيدروكسيل.

تكوّن كلٌّ من مجموعة الهيدروكسيل الفينولية ومجموعة هيدروكسيل الكحول الأولي إستر بنزوات. وبكتابة هيدروكسيد الصوديوم بوصفه القاعدة، نحصل على المعادلة الموزونة



في **C**، تحوّل المستبدل الحلقي OH إلى OCOC_6H_5 ، وتحوّلت نهاية السلسلة الجانبية CH_2OH إلى $\text{CH}_2\text{OCOC}_6\text{H}_5$. وتبقى مجموعة الميثوكسي والألكين دون تغيير.

يفسر غياب مجموعة هيدروكسيل فينولية حرة عدم الذوبان في هيدروكسيد الصوديوم المخفف. ويفسر بقاء الألكين زوال لون البرمنغنات بسرعة. وفي ظروف الاختبار القلوية المعتدلة، يمكن تمثيل التفاعل بالمعادلة الموزونة التالية

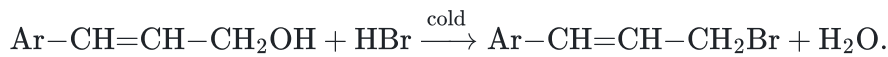


الناتج العضوي هنا هو بنزوات **2,3-ثنائي هيدروكسي-3-4-بنزويل أوكسي-3-ميثوكسي فينيل** [بروبيل،

$\text{O}=\text{C}(\text{OCC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{c1cc}(\text{OC})\text{c}(\text{OC}(=\text{O})\text{c2ccccc2})\text{cc1})\text{c1ccccc1}$ لا تذكر المسألة سوى ملاحظة زوال اللون، لذا لا يلزم تحديد ناتج أكسدة معيّن معزول لتحديد هوية **C**.

تكوّن D: استبدال مجموعة الهيدروكسيل الكحولية بالبروم.

يتوافق تغيير الصيغة مع فقدان OH وإدخال Br :



إذن **D** هو بروميد الأليل الموافق. أما الإضافة البسيطة لبروميد الهيدروجين عبر رابطة الألكين فستبقى ذرات الأكسجين الثلاث جميعها، ولن تتوافق مع الصيغة المذكورة.

تكوّن E: شطر الإيثر والاستبدال في الكحول.

يحدث فائض يوديد الهيدروجين الساخن تحوّلين:

1. تتحوّل مجموعة الميثوكسي العطرية إلى مجموعة هيدروكسيل، مع تحرير **يودوميثان (يوديد الميثيل)**، CI .
2. تُستبدل مجموعة الهيدروكسيل الكحولية في السلسلة الجانبية باليود.

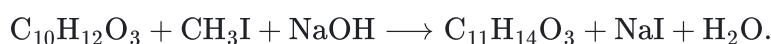
المعادلة الإجمالية الموزونة هي



وعليه، يحتوي **E** على مجموعتي هيدروكسيل فينوليتين متجاورتين وعلى السلسلة الجانبية $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{I}$. وتقتضي صيغته بقاء الألكين.

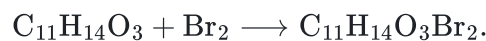
تكوّن F: مثيلة مجموعة الهيدروكسيل الفينولية.

في وسط قاعدي مائي، تُنزع بروتونات مجموعة الهيدروكسيل الفينولية وتُجرى مثيلتها تقضيلاً. والمعادلة الصافية الموزونة هي

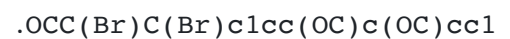


لذلك يحتوي الناتج **F** على مجموعتي ميثوكسي عطريتين، ويحتفظ بمجموعة الكحول الأولي. وفي غياب مجموعة هيدروكسيل فينولية حرة، لا يكتسب الذوبانية المعتادة في المحلول المائي لقاعدة قوية التي يتيحها تكوّن الفينولات.

تستهلك رابطته المزدوجة المتبقية البروم:

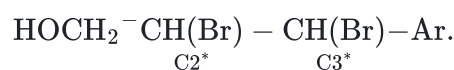


ناتج الإضافة هو **2,3-ثنائي برومو-3-4-ثنائي ميثوكسي فينيل** (بروبان-1-ول،



3.2. المراكز الكيرالية ومساقط فيشر والتشكيلات المطلقة

ذرات الكربون المعلّمة بنجمة في **A** هي



تحمل كلّ منها أربعة مستبدلات مختلفة. ولا يكون كربون مجموعة الهيدروكسي ميثيل كيرالياً لأنه يحمل ذرتي هيدروجين.

ترتيب الأولويات وفق قواعد كان-إنغولد-بريلوغ هو:

• عند **C2**:



يُميز بين المجموعتين المرتبطتين عبر الكربون بمقارنة الذرات المتصلة التالية: تتقدّم (Br, C, H) في الأولوية على (O, H, H).
• عند C3:



يحمل كربون السلسلة الجانبية بروماً في نطاق المقارنة التالي، ولذلك يتقدّم في الأولوية على الكربون العطري.

تعطي هذه الأولويات مساقط فيشر المحددة في جدول الإجابات. في كل مسقط مدرج، يقع الهيدروجين على رابطة أفقية ويتجه نحو الناظر، ولذلك يجب عكس الاتجاه الظاهري للتسلسل $3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ ، سواء كان مع عقارب الساعة أو عكسها.

يوجد

$$2^2 = \boxed{4}$$

متماكبات فراغية تشكيلية. ويمنع اختلاف الطرف العطري عن طرف الهيدروكسي ميثيل وجود عنصر تناظر داخلي ينتج عنه شكل ميزو. وأزواج المتماكبات المرآتية هي



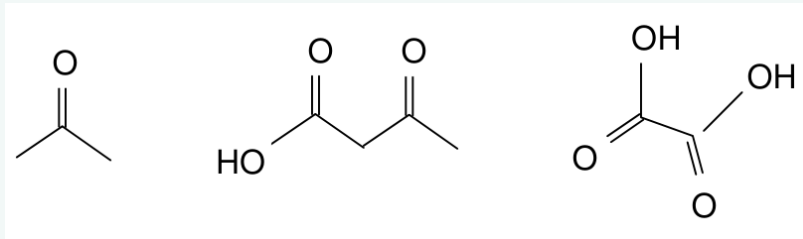
تكون المتماكبات المنتمية إلى أزواج مختلفة متماكبات فراغية غير مرآتية. وتنتج عادةً عن إضافة البروم المضادة إلى متماكب هندسي واحد. ولأنّ متماكبات مرآتية تشكّل زوجاً واحداً؛ ويطلب السؤال جميع المتماكبات الفراغية لثنائي البروميد.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 4: الجيرانيل من زيت الورد

زيت الورد زيت عطري يُستخلص بالتقطير بالبخار للمادة النباتية المأخوذة من الورد. ويحتوي على عدد من التربينات، أحدها الجيرانيل، $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (A). يمكن أن تؤدي أكسدة الجيرانيل إلى ألدهيد يحتوي على عشر ذرات كربون أو إلى حمض كربوكسيلي يحتوي على عشر ذرات كربون. ويعطي تفاعله مع مولين من البروم مركباً رباعي البروم $(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{OBr}_4)$ (B). ويتفاعل الجيرانيل مع HBr ليعطي بروميدين صيغتهما $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Br}$.

عند أكسدة الجيرانيل أكسدة شديدة، يُحصل على ثلاثة نواتج:



4.1 أعط بنية الجيرانيل A.

4.2 أعط بنية المركب B.

4.3 أعط بنيتي البروميدين ذوي الصيغة $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Br}$.

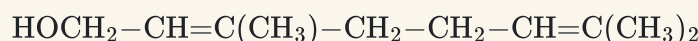
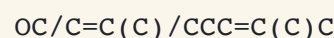
4.4 حدّد أيّ البروميدين يتكوّن بنسبة أكبر.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

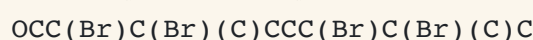
الإجابات

فيما يلي الإجابات المقصودة للجيرانيل. يتضمن رسم ناتج الأكسدة الأوسط اختلافاً في عدد ذرات الكربون، وهو موضَّح أدناه.

- **4.1 الجيرانيل، (2E)-3,7-ثنائي ميثيل أوكتا-2,6-ديين-1-ول:**



- **4.2 B، 2,3,6,7-رباعي برومو-3,7-ثنائي ميثيل أوكتان-1-ول:**

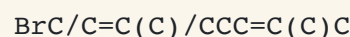


يمثل نمط اتصال الذرات هذا مزيجاً من التماكبات الفراغية.

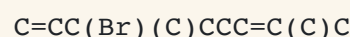


- **4.3 ناتجا الاستبدال التماكباني بنيويًا هما:**

- **بروميد الجيرانيل، (2E)-1-برومو-3,7-ثنائي ميثيل أوكتا-2,6-ديين:**



- **بروميد الليناليل، 3-برومو-3,7-ثنائي ميثيل أوكتا-1,6-ديين الراسيمي:**



- **4.4 بروميد الليناليل هو الناتج الرئيسي المتوقع وفق نموذج الكربوكاتيون الأليلي المقصود في السؤال.**

الحل

4.1 — تحديد هوية الجيرانيل

درجة عدم الإشباع هي

$$\text{DBE} = \frac{2(10) + 2 - 18}{2} = 2.$$

تدل إضافة مكافئين من البروم على وجود رابطتين مزدوجتين بين ذرات الكربون، وهما تستنفدان درجتَي عدم الإشباع.

تدل الأكسدة إلى ألدهيد أو حمض كربوكسيلي، مع الاحتفاظ بذرات الكربون العشر جميعها، على وجود **كحول أولي**، $-\text{CH}_2\text{OH}$.

توجد مشكلة في مخطط التفكك المطبوع:

الموضع في الشكل	الناتج المرسوم فعلياً	SMILES	ذرات الكربون
اليسار	بروبان-2-ون، الأسيتون	<chem>CC(=O)C</chem>	3
الوسط	حمض 3-أوكسوبوتانويك، حمض الأسيتوأسيتيك	<chem>CC(=O)CC(=O)O</chem>	4
اليمن	حمض الإيثانديويك، حمض الأكساليك	<chem>O=C(O)C(=O)O</chem>	2

تحتوي هذه الشظايا على $3 + 4 + 2 = 9$ ذرات كربون. وفي الانشطار التأكسدي المعتاد للجيرانيل ذي ذرات الكربون العشر، يجب أن يكون الناتج الأوسط بدلاً من ذلك **حمض 4-أوكسوبنتانويك، حمض الليفولينيك**، CC(=O)CCC(=O)O. وتحتوي بنيته على مجموعة CH_2 إضافية.

باستخدام هذا التصحيح الصريح، يمكن إعادة بناء الجزيء من الشظايا:

- يدل **الأسيتون** على طرف ألكيني من الشكل $\text{C}(\text{CH}_3)_2=$ ؛ إذ تعطي ذرة كربون ألكينية لا تحمل هيدروجيناً كيتوناً.
- يدل **حمض الأكساليك** على الطرف المحتوي على مجموعة الكحول $\text{HOCH}_2-\text{CH}=\text{C}$. يتحول الكحول الأولي إلى إحدى مجموعتي الكربوكسيل، بينما ينتج الانشطار التأكسدي عند ذرة الكربون الألكينية الحاملة للهيدروجين المجموعة الأخرى.

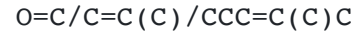
- يدل حمض الليفولينيك، $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ، على الجزء الواقع بين الطرفين
 $\text{=C(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=}$.

يعطي وصل هذه الأجزاء

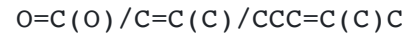


يحدّد اسم الجيرانيل التشكيل E عند الرابطة المزدوجة $\text{C}_2=\text{C}_3$. ومن ثم تقع مجموعة CH_2OH وامتداد السلسلة الكربونية على جانبيين متقابلين من تلك الرابطة المزدوجة. ولا تتصف الرابطة $\text{C}_6=\text{C}_7$ بتشكيل E/Z ، لأن C_7 تحمل مجموعتي ميثيل متماثلتين.
 نواتج الأكسدة المعتدلة هي:

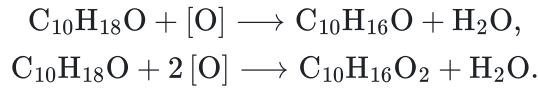
- الجيرانيل، $(2E)$ -3,7-ثنائي ميثيل أوكتا-2,6-ديينال:



- حمض الجيرانيك، حمض $(2E)$ -3,7-ثنائي ميثيل أوكتا-2,6-ديينيك:



إذا رمزنا بـ $[\text{O}]$ إلى مكافئ واحد من ذرات الأكسجين يوفّره العامل المؤكسد غير المحدّد، فإن المعادلتين الموزونتين هما



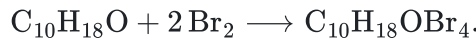
هنا تمثيل الماء بصيغة SMILES هو O.

معادلة الأكسدة الشديدة الموزونة، مع تصحيح الناتج الأوسط، هي

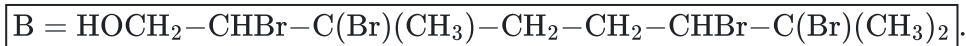


4.2 — تكوّن المركب رباعي البروم

يُضاف البروم، BrBr ، عبر كل رابطة مزدوجة، فتوضّع ذرة بروم واحدة على كل ذرة كربون كانت ألكينية:

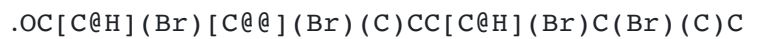


وبالتالي،



تجري البرومة الإلكتروفيلية المعتادة عبر أيونات البرومونيوم، ويتبعها هجوم أيون البروميد، $[\text{-Br}]$ ، من الوجه المقابل. ولذلك تكون الإضافة متضادة.

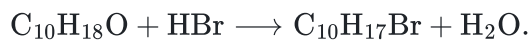
يحتوي الناتج على مراكز مولّدة للتصاوغ الفراغي عند C_2 و C_3 و C_6 ؛ أما C_7 فليست مركزاً مولّداً للتصاوغ الفراغي لأنها تحمل مجموعتي ميثيل. ويُمثّل أحد المتماكبات الفراغية الممكنة للمركب **B** بالصيغة



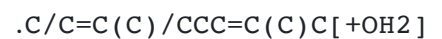
وتعطي صورته المرآتية والإيمران المناظران عند C_6 أربعة متماكبات فراغية ممكنة، موزّعة على زوجين من المتماكبات المرآتية. ولا تحدّد المسألة نسبها بعضها إلى بعض.

4.3 — تكوّن البروميدين

تدل صيغة الناتج على استبدال مجموعة الهيدروكسيل بالبروم، مع فقدان الماء. ولكلّ من الناتجين المتماكين بنيويّاً، تكون المعادلة الصافية الموزونة للتفاعل مع بروميد الهيدروجين، Br[H] ، هي

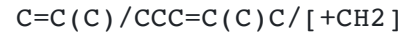


تعطي البروتنة الجيرانيل المبرتن،

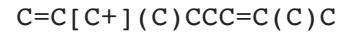


ثم يغادر زوج إلكترونات الرابطة C-O مع الماء، مولّداً كربوكاتيوناً أليلاً. وتُمثّل صيغتا الرنين المساهمتان له كما يلي:

• **صيغة الرنين المساهمة لكاتيون الجيرانيل**، التي تقع فيها الشحنة عند C1:



• **صيغة الرنين المساهمة لكاتيون الليناليل**، التي تقع فيها الشحنة عند C3:



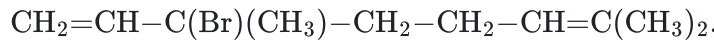
هاتان صيغتان تمثيلتان للأيون نفسه ذي الشحنة غير المتمركزة. ويؤدي انتقال زوج إلكترونات π للرابطة $C_2=C_3$ نحو C_1 إلى تكوّن $C_1=C_2$ وانتقال الشحنة الموجبة إلى C_3 .

يمكن لزوج إلكترون حر على أيون البروميد أن يهاجم أيًا من طرفي هذا النظام الأليلي:

1. يعطي الهجوم عند **C1 بروميد الجيرانيل**:

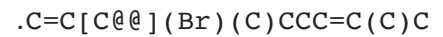
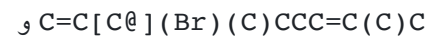


2. يعطي الهجوم عند **C3 بروميد الليناليل**، مع انتقال الرابطة المزدوجة الأولى إلى $C_1=C_2$:



يمكن أن يحدث الهجوم على المركز المستوي C_3 من أيّ من الوجهين. ولذلك يكون بروميد الليناليل راسيميًا في وسط غير كيرالي؛ وتمثيلاً

متماكيه المرآتين بصيغة SMILES هما



4.4 — البروميد الرئيسي

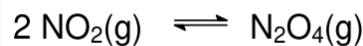
في صيغة الرنين المساهمة ذات الشحنة الموجبة عند C_3 ، تقع الشحنة على ذرة كربون **ثالثية**؛ أما في صيغة الرنين المساهمة عند C_1 ، فتقع على ذرة كربون **أولية**. وتوفّر مجموعات الألكيل المحيطة تثبيّتاً أكبر لصيغة الرنين المساهمة الثالثة.

لذلك يتنبأ التعليل النوعي المقصود بأن الارتباط بأيون البروميد يُفضّل عند C_3 ، مما يعطي **بروميد الليناليل بوصفه الناتج الرئيسي**. ولا يمكن استخلاص نسبة عددية للناتجين من المعلومات المعطاة.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 5: اتران ثنائي أكسيد النيتروجين ورباعي أكسيد ثنائي النيتروجين وحركية التفاعل

ثنائي أكسيد النيتروجين NO_2 هو أحد أكاسيد النيتروجين العديدة الموجودة في غلافنا الجوي. ويمكنه أن يتحد ليكون ثنائي الوحدات $N_2O_4(g)$:

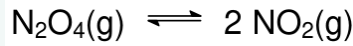


5.1 وضّح برسم تخطيطي الروابط الموجودة في $NO_2(g)$ ، مستعيناً بمفهوم الرنين عند الحاجة. ثنائي أكسيد النيتروجين، NO_2 ، مادة بارامغناطيسية.

5.2 وضّح، باستخدام مخططات الروابط، كيف يتحد جزيئان من $NO_2(g)$ لتكوين جزيء من $N_2O_4(g)$ غير بارامغناطيسي.

5.3 عند 298 K، تبلغ قيمة ΔG° للتكوين لـ $N_2O_4(g)$ مقدار 98.28 kJ، بينما تبلغ لـ $NO_2(g)$ مقدار 51.84 kJ. بدءاً بمول واحد من $N_2O_4(g)$ عند 1.0 atm و 298 K، احسب الكسر الذي سيتحلل إذا أُبقي الضغط الكلي ثابتاً عند 1.0 atm وحافظ على درجة الحرارة عند 298 K.

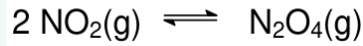
5.4 إذا كانت قيمة ΔH° للتفاعل



تساوي 58.03 kJ، فعند أي درجة حرارة يصبح الكسر المتحلل من N_2O_4 ضعف الكسر المحسوب في الجزء 5.3؟

5.5 تفكك $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ لتكوين $\text{NO}_2(\text{g})$ عملية من الرتبة الأولى، بثابت سرعة نوعي مقداره $5.3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ عند 298 K. بدءاً بتركيز ابتدائي قدره 0.10 M، كم ثانية يلزم لتحلل 20 % من كمية N_2O_4 الأصلية؟

5.6 اتحاد $\text{NO}_2(\text{g})$ لتكوين $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ عملية من الرتبة الثانية، بثابت سرعة نوعي مقداره $9.8 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ عند 298 K. احسب ثابت الاتزان بدلالة التركيز، K_c ، عند 298 K للتفاعل



نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- **5.1** ثنائي أكسيد النيتروجين، $\text{O}=[+\text{N}][-\text{O}]$ ، جذر ذو بنية منحنية وإلكترون واحد غير مزدوج. تؤدي صيغتا رنين متكافئتان إلى رابطتي $\text{N}-\text{O}$ متكافئتين، بمتوسط صوري لرتبة الرابطة مقداره 1.5.
- **5.2** يتكوّن في رباعي أكسيد ثنائي النيتروجين، $[\text{O}][+\text{N}](\text{O}=[\text{O}][-\text{O}])$ ، رابطة أحادية $\text{N}-\text{N}$ بازدواج الإلكترونين غير المزدوجين في الجذرين. جميع الإلكترونات مزدوجة، لذا فهو دايامغناطيسي.
- **5.3** الكسر المتحلل هو 0.166، أي نحو 16.6%.
- **5.4** $T \approx 318 \text{ K}$ ، مع الحفاظ على الضغط عند 1.0 atm.
- **5.5** $t = 4.2 \times 10^{-6} \text{ s}$ ، باستخدام قانون التفكك من الرتبة الأولى وإهمال إعادة الاتحاد.
- **5.6** $K_c \approx 1.8 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ برقمين معنويين؛ والقيمة المحسوبة هي $184.9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

الحل

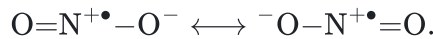
5.1

يملك ثنائي أكسيد النيتروجين

$$5 + 2(6) = 17$$

إلكترون تكافؤ. ويستلزم هذا العدد الفردي من الإلكترونات وجود إلكترون غير مزدوج، مما يفسر بارامغناطيسيته.

صيغتا لويس الرئيسيتان المساهمتان في الرنين هما



لرسمهما بدقة:

- ارسم هيكلًا منحنيًا من $\text{O}-\text{N}-\text{O}$.
- في الصيغة المساهمة الأولى، ارسم رابطة مزدوجة واحدة $\text{N}=\text{O}$ ورابطة أحادية واحدة $\text{N}-\text{O}^{-}$. ضع شحنة صورية موجبة ونقطة تمثّل إلكترونًا غير مزدوج على النيتروجين.
- ضع زوجين حرّين على الأكسجين المرتبط برابطة مزدوجة، وثلاثة أزواج حرّة على الأكسجين المرتبط برابطة أحادية.
- في الصيغة المساهمة الثانية، بادل موضعي الرابطتين الأحادية والمزدوجة والشحنات الصورية المقابلة على الأكسجين.

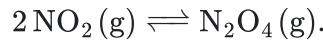
الجزء الفعلي هجين رنيني: رابطتا $\text{N}-\text{O}$ فيه متكافئتان، ومتوسط رتبة الرابطة الصوري هو

$$\frac{2 + 1}{2} = 1.5.$$

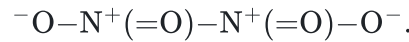
يمثل ترميز SMILES، $[O-][N+]=O$ ، صيغة مساهمة واحدة للترابط ذات شحنات منفصلة. وهو لا يُظهر الشكل الهندسي المنحني ولا توزيع الإلكترونات غير المتمركز الناتج عن الرنين.

5.2

معادلة تفاعل تكوين ثنائي الوحدات الموزونة هي



يساهم كل جذر بالإلكترونه غير المزدوج في رابطة سيغما جديدة N—N ذات إلكترونين. وإحدى صيغ لويس المساهمة للناتج هي



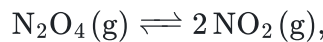
لرسم مخطط الروابط، ارسم رابطة أحادية مركزية N—N. اربط بكل ذرة نيتروجين ذرتي أكسجين، إحداها برابطة مزدوجة والأخرى برابطة أحادية. تحمل كل ذرة نيتروجين شحنة صورية +1، وتحمل كل ذرة أكسجين مرتبطة برابطة أحادية شحنة صورية -1. ويصبح حول كل ذرة نيتروجين ثمانية إلكترونات.

تؤدي مبادلة الرابطين الأحادية والمزدوجة N—O داخل أي من المجموعتين إلى أربع صيغ مساهمة في الرنين إجمالاً. جميع الإلكترونات مزدوجة، مما يجعل الناتج دايامغناطيسياً.

لرباعي أكسيد ثنائي النيتروجين بنية اتزان مستوية، مع تناسق مثلي مستوي تقريباً حول كل ذرة نيتروجين. ولا يحدد ترميز SMILES الخاص به، $[O-][N+](O=)[N+](O=)[O-]$ ، ذلك التشكيل الفراغي.

5.3

بالنسبة إلى التفكك،



تكون طاقة غيبس القياسية للتفاعل

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= 2\Delta_f G^\circ(\text{NO}_2) - \Delta_f G^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) \\ &= 2(51.84) - 98.28 \\ &= 5.40 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

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

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{5400}{8.314(298)}\right) = 0.11309.$$

لتكن α الكسر الذي يتفكك من المول الابتدائي. عند الاتزان،

$$n(\text{N}_2\text{O}_4) = (1 - \alpha) \text{ mol}, \quad n(\text{NO}_2) = 2\alpha \text{ mol},$$

ومن ثم

$$n_{\text{tot}} = (1 + \alpha) \text{ mol}.$$

عند ضغط كلي P ،

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha}P, \quad p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}P.$$

باعتبار الضغط القياسي $p^\circ = 1 \text{ atm}$ ،

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2}/p^\circ)^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}/p^\circ} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} \frac{P}{p^\circ}.$$

هنا $P/p^\circ = 1$ ، ومن ثم

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{4 + K_p}} = \sqrt{\frac{0.11309}{4.11309}} = 0.16582.$$

إنذن

$$\alpha \approx 0.166, \quad \text{متحلل } 16.6\%.$$

5.4

نفترض أن الضغط الكلي يبقى 1.0 atm وأن $\Delta_r H^\circ$ ثابتة ضمن المجال الحراري.

الكسر المطلوب تفككه هو

$$\alpha_2 = 2\alpha_1 = 0.33164.$$

وعليه، فإن ثابت الاتزان المطلوب هو

$$K_{p,2} = \frac{4\alpha_2^2}{1 - \alpha_2^2} = \frac{4(0.33164)^2}{1 - (0.33164)^2} = 0.49429.$$

تعطي معادلة فان هوف المتكاملة

$$\ln \left(\frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} \right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

بالتعويض نحصل على

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{298} - \frac{8.314}{58030} \ln \left(\frac{0.49429}{0.11309} \right),$$

ومن ثم

$$T_2 = 318.03 \text{ K} \approx 318 \text{ K}.$$

يتفق ارتفاع درجة الحرارة مع كون التفكك ماصًا للحرارة.

5.5

لحساب التفكك من الرتبة الأولى المذكور،

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_4]}{dt} = k_d[\text{N}_2\text{O}_4],$$

وصيغته المتكاملة هي

$$\ln \left(\frac{[\text{N}_2\text{O}_4]_0}{[\text{N}_2\text{O}_4]_t} \right) = k_d t.$$

بعد تحلل 20%،

$$[\text{N}_2\text{O}_4]_t = 0.80(0.10) = 0.080 \text{ mol dm}^{-3}.$$

إن

$$t = \frac{\ln(0.10/0.080)}{5.3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}} = 4.2103 \times 10^{-6} \text{ s}.$$

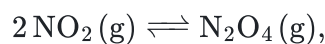
وعليه،

$$t = 4.2 \times 10^{-6} \text{ s} = 4.2 \mu\text{s}.$$

يُختزل التركيز الابتدائي لأن التحول بنسبة كسرية ثابتة في عملية من الرتبة الأولى يعتمد فقط على k_d .

5.6

بالنسبة إلى الاتحاد،



نستخدم سرعتي التفاعل

$$r_a = k_a[\text{NO}_2]^2, \quad r_d = k_d[\text{N}_2\text{O}_4].$$

عند الاتزان، تتساوى سرعتا تكوين ثنائي الوحدات وتفككه:

$$k_a[\text{NO}_2]_{\text{eq}}^2 = k_d[\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{eq}}.$$

وبالتالي،

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{eq}}}{[\text{NO}_2]_{\text{eq}}^2} \\ &= \frac{k_a}{k_d} \\ &= \frac{9.8 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}{5.3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}} \\ &= 184.9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

إذن، برقمين معنويين،

$$K_c \approx 1.8 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

لا يوجد عامل إضافي مقداره اثنان: إذ تقيس r_a تكون ثنائي الوحدات. وسرعة استهلاك أحادي الوحدات المقابلة هي $2r_a$.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 6: ثاني أكسيد الكربون في الغلاف الجوي وفي الماء

ازداد تركيز ثاني أكسيد الكربون في الغلاف الجوي ازدياداً ملحوظاً خلال هذا القرن، ومن المتوقع أن يستمر في الازدياد. ومن المتوقع أن يبلغ $[\text{CO}_2]$ نحو 440 جزءاً في المليون ($440 \times 10^{-6} \text{ atm}$) في عام 2020.

6.1 احسب تركيز CO_2 (بوحدة mol dm^{-3}) المذاب في ماء مقطر في حالة اتزان مع الغلاف الجوي في عام 2020.

6.2 احسب قيمة pH للمحلول في 6.1.

6.3 احسب إنتالبي التفاعل بين $\text{CO}_2(\text{aq})$ و H_2O .

6.4 إذا رُفعت درجة حرارة محلول CO_2 في حالة اتزان، مع الإبقاء على تركيز ثاني أكسيد الكربون المذاب ثابتاً، فقد تتغير قيمة pH للمحلول. توقع ما إذا كانت قيمة pH ستزداد أم ستتناقص.

المعطيات:

ثابت قانون هنري لـ CO_2 عند 298 K: $0.0343 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ atm}^{-1}$

القيم الديناميكية الحرارية، بوحدة kJ/mol عند 298 K، هي:

$\Delta_f H^0$	$\Delta_f G^0$	
412.9-	386.2-	$\text{CO}_2(\text{aq})$
285.8-	237.2-	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
691.2-	587.1-	$\text{HCO}_3^-(\text{aq})$
0.00	0.00	$\text{H}^+(\text{aq})$

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 6.1: $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 1.51 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ عند 298 K.

• 6.2: $\text{pH} = 5.59$.

• 6.3: $\Delta_r H^\circ = +7.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ للتفاعل $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$ والتفاعل

ماص للحرارة.

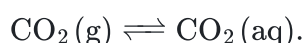
• 6.4: pH تتخفض.

الحل

الأنواع الكيميائية المعنية هي ثاني أكسيد الكربون، CO_2 ، و $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ؛ والماء، H_2O ، و O ؛ وهيدروجين الكربونات (البكربونات)، HCO_3^- ، و $\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{O}-]$ وأيون الهيدروجين، H^+ ، $[\text{+H}]$. في الماء، يكون أيون الهيدروجين محاطاً بجزيئات المذيب؛ ولا يمثل $[\text{+H}]$ إماهته.

6.1

اتزان الذوبان هو



يعطي قانون هنري

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = k_{\text{H}} p_{\text{CO}_2}.$$

في هذه المعادلة، يُفسَّر الثابت العددي المعطى على أنه $k_{\text{H}} = 0.0343 \text{ mol dm}^{-3} \text{ atm}^{-1}$ ومن ثم،

$$= (0.0343 \text{ mol dm}^{-3} \text{ atm}^{-1})(440 \times 10^{-6} \text{ atm})$$

$$= 1.5092 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\approx [1.51 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}].$$

هذا هو تركيز ثاني أكسيد الكربون الجزيئي المذاب. ويحافظ الاتزان مع الغلاف الجوي على هذا التركيز، بينما يتفاعل بعض ثاني أكسيد الكربون المذاب مع الماء.

6.2

تصف المعطيات الديناميكية الحرارية المقدَّمة التفكك الحمضي الكلي:



التغير في طاقة غيبس القياسية لهذا التفاعل هو

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \sum \Delta_f G^\circ(\text{الناتج}) - \sum \Delta_f G^\circ(\text{المتفاعلات}) \\ &= [0.00 + (-587.1)] - [(-386.2) + (-237.2)] \\ &= +36.3 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

باستخدام $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$ ، حيث $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ،

$$K = \exp\left(-\frac{36.3 \times 10^3}{8.314 \times 298}\right) = 4.33 \times 10^{-7}.$$

باعتبار فعالية الماء مساوية للواحد، والتعامل مع المحلول على أنه مثالي،

$$K \simeq \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]c^\circ}, \quad c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}.$$

بإهمال التأين الذاتي للماء والتفكك الإضافي لهيدروجين الكربونات، يعطي شرط التعادل الكهربائي

$$[\text{H}^+] \simeq [\text{HCO}_3^-] = x.$$

لذلك،

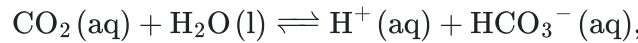
$$\begin{aligned}x &= \sqrt{K[\text{CO}_2]c^\circ} \\&= \sqrt{(4.33 \times 10^{-7})(1.5092 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})(1 \text{ mol dm}^{-3})} \\&= 2.56 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.\end{aligned}$$

ومن ثم،

$$\text{pH} = -\log_{10}\left(\frac{[\text{H}^+]}{c^\circ}\right) = 5.59.$$

6.3

للتفاعل الموزون نفسه،



يعطي قانون هس

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \sum \Delta_f H^\circ(\text{الناتج}) - \sum \Delta_f H^\circ(\text{المتفاعلات}) \\&= [0.00 + (-691.2)] - [(-412.9) + (-285.8)] \\&= \boxed{+7.5 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

إذن، فإن تكوّن أيونات الهيدروجين وهيدروجين الكربونات من ثاني أكسيد الكربون المذاب والماء عملية ماصة للحرارة.

6.4

تعطي معادلة فان 'ت هوف

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} > 0.$$

وعليه، فإن رفع درجة الحرارة يزيد ثابت الاتزان للتفاعل الماص للحرارة. وبما أن تركيز ثاني أكسيد الكربون المذاب يُحافظ عليه ثابتاً، فإن

$$[\text{H}^+] \simeq \sqrt{K[\text{CO}_2]c^\circ}$$

يزداد بازدياد K . وبالتالي، تنخفض قيمة pH .

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 7: تقدير الكلوريد في مياه خليج تشيسابيك

عندما تفيض أنهار المياه العذبة التي تصب في خليج تشيسابيك بعد هطول أمطار غزيرة في الربيع، تؤدي زيادة المياه العذبة في الخليج إلى انخفاض الملوحة في المناطق التي ينمو فيها المحار. ويبلغ الحد الأدنى لتركيز أيونات الكلوريد اللازم للنمو الطبيعي في مواطن المحار 8 ppm (8 mg dm^{-3}).

بعد أسبوع من الأمطار الغزيرة، يُجرى التحليل الآتي على مياه من الخليج. تُضاف بضع قطرات من محلول K_2CrO_4 إلى عينة من مياه الخليج حجمها 50.00 cm^3 . ثم تُعاير العينة باستخدام 16.16 cm^3 من محلول AgNO_3 تركيزه 0.00164 M . وبعد إضافة محلول AgNO_3 إلى العينة، يتكوّن راسب ذو لون أحمر برتقالي زاهٍ.

7.1 ما التركيز المولي للكلوريد في العينة؟

7.2 هل تحتوي المياه على كمية كافية من الكلوريد للنمو الطبيعي للمحار؟ بين حساباتك.

7.3 اكتب معادلة موزونة لتفاعل المادة المراد تحليلها مع المادة المُعايرة.

7.4 اكتب معادلة أيونية صافية موزونة تصف التفاعل المسؤول عن تغيير اللون عند نقطة نهاية المعايرة. ما المركب الذي يُنتج اللون الأحمر الأجرى؟

7.5 يبلغ تركيز الكرومات عند نقطة النهاية 0.020 M. احسب تركيز أيونات الكلوريد في المحلول عندما يتكوّن الراسب الأحمر.

7.6 لكي تكون هذه المعايرة أكثر فعالية، يجب أن يكون المحلول الذي تجري معايرته متعادلاً أو قاعدياً قليلاً. اكتب معادلة موزونة للتفاعل المنافس الذي سيحدث في وسط حمضي ويؤثر في نقطة النهاية المرصودة لهذه المعايرة.

عادةً ما يُضاف محلول منظم إلى المحلول الذي تجري معايرته لضبط الأس الهيدروجيني pH إذا كانت العينة الأصلية حمضية. افترض أن قيمة pH لعينة مياه الخليج كانت 5.10، أي إنها حمضية أكثر مما ينبغي لإجراء التحليل بدقة.

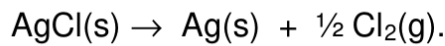
7.7 اختر من القائمة محلولاً منظمًا يمكنك من الوصول إلى قيمة pH تساوي 7.20 في وسط مائي والحفاظ عليها. بين الحسابات التي تؤدي إلى اختيارك.

الأنظمة المنظمة	K_a للحمض الضعيف
1. حمض اللاكتيك / 0.10 M / لاكتات الصوديوم 0.10 M	1.4×10^{-4}
2. حمض الأسيتيك / 0.10 M / أسيتات الصوديوم 0.10 M	1.8×10^{-5}
3. ثنائي هيدروجين فوسفات الصوديوم 0.10 M / هيدروجين فوسفات الصوديوم 0.10 M	6.2×10^{-8}
4. كلوريد الأمونيوم 0.10 M / الأمونيا 0.10 M	5.6×10^{-10}

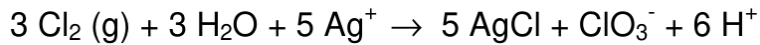
7.8 باستخدام النظام المنظم المختار، احسب كتلة الحمض الضعيف وكتلة القاعدة المرافقة (بوحدة g) اللتين يلزم إذابتهما في الماء المقطر لتحضير 500 cm³ من محلول أم منظم عند قيمة pH تساوي 7.2.

7.9 حدّد تركيز الكلوريد في عينة أخرى من مياه الخليج حجمها 50.00 cm³ بطريقة فولهارد. في هذه الطريقة، تُضاف كمية فائضة من AgNO₃ إلى العينة. وتُعاير كمية Ag⁺ الفائضة باستخدام محلول KSCN معلوم التركيز بدقة، فيتكوّن راسب من AgSCN. ويُستدل على نقطة النهاية بتكوّن معقد FeSCN²⁺ ذي اللون البني المحمر، الذي يتكوّن عند نفاذ Ag⁺. إذا تطلّبت معايرة كمية Ag⁺ الفائضة الناتجة عن إضافة 50.00 cm³ من محلول AgNO₃ تركيزه 0.00129 M إلى عينة المياه، حجمًا قدره 27.46 cm³ من محلول KSCN تركيزه 1.41×10^{-3} M، فاحسب تركيز الكلوريد في عينة مياه الخليج.

في المياه الطبيعية ذات التركيز الأعلى بكثير من Cl⁻، يمكن تقدير Cl⁻ وزنياً بترسيب Cl⁻ على هيئة AgCl. ومن العوامل التي تُعقّد هذه الطريقة قابلية AgCl للتحلل الضوئي، كما يوضّح التفاعل:



علاوةً على ذلك، إذا حدث هذا التحلل الضوئي بوجود فائض من Ag⁺، فإن التفاعل الإضافي الآتي يحدث:



إذا خضع 0.010 g من عينة كتلتها 3.000 g من AgCl الملوّث بفائض من Ag⁺ للتحلل الضوئي وفق المعادلات أعلاه

7.10 فهل سيكون الوزن الظاهري لـ AgCl أعلى أم أقل مما ينبغي؟ فسّر إجابتك، مبيّنًا مقدار الفرق بالغرام بين القيمتين.

المعطيات:

$$K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.78 \times 10^{-10}$$

$$K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.00 \times 10^{-12}$$

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 7.1 • $[Cl^-] = 5.30 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ، باستخدام التقريب الستوكيومترى المعتاد لنقطة النهاية.
- 7.2 • نعم. يبلغ تركيز الكلوريد 18.8 mg dm^{-3} ، وهو يتجاوز 8 mg dm^{-3} .
- 7.3 • $Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(s)$
- 7.4 • $2 Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \rightarrow Ag_2CrO_4(s)$. تُنتج كرومات الفضة اللون الأحمر الآجري.
- 7.5 • $[Cl^-] \approx 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$
- 7.6 • $2 CrO_4^{2-}(aq) + 2 H^+(aq) \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-}(aq) + H_2O(l)$
- 7.7 • المحلول المنظم 3، وهو زوج ثنائي هيدروجين الفوسفات/هيدروجين الفوسفات:

$$pK_a = 7.208, \quad \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 0.983.$$
- 7.8 • للأملاح اللامائية، مع تثبيت تركيز المكون الحمضي عند 0.100 M ، تُستخدم كتلتان تقريبيتان هما $6.00 \text{ g NaH}_2\text{PO}_4$ و $6.97 \text{ g Na}_2\text{HPO}_4$ ، ويُخفف المحلول إلى 500 cm^3 . تستخدم الوصفة الاسمية ذات التركيزين المتساويين 0.10 M كتلتين قدرهما 6.00 g و 7.10 g ، على الترتيب، وتعطي قيمة pH تساوي $7.208 \approx 7.2$.
- 7.9 • $[Cl^-] = 5.16 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ، وهو ما يكافئ 18.3 mg dm^{-3} .
- 7.10 • تكون الكتلة الظاهرية أعلى مما ينبغي بمقدار 0.0059 g ؛ وتبلغ كتلة المادة الصلبة المقيسة نحو 3.006 g .

الحل

تحدد سلاسل SMILES أدناه، التي تفصل النقاط بين مكوناتها، التركيب الأيوني للأملاح. ولا تمثل هذه السلاسل شبكاتها البلورية. وتقدم سلاسل SMILES للأيونات الأكسجينية تمثيلاً شكلياً واحداً للروابط والشحنات؛ أما الترابط الفعلي فيتضمن عدم تمركز الإلكترونات بفعل الرنين.

7.1

يتفاعل أيون الكلوريد، $[Cl^-]$ ، مع أيون الفضة (I)، $[Ag^+]$ ، بنسبة مولية 1 : 1. وباستخدام التقريب المعتاد الذي يفترض أن نقطة النهاية المرصودة تمثل التكافؤ الستوكيومترى،

$$\begin{aligned} n(Cl^-) &= n(Ag^+) \\ &= (0.00164 \text{ mol dm}^{-3})(16.16 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) \\ &= 2.65024 \times 10^{-5} \text{ mol.} \end{aligned}$$

حجم العينة الأصلية هو $50.00 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$ ، ومن ثم

$$[Cl^-] = \frac{2.65024 \times 10^{-5}}{50.00 \times 10^{-3}} = 5.30 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

7.2

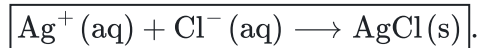
باستخدام $M(Cl) = 35.45 \text{ g mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} \rho(Cl^-) &= (5.30048 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3})(35.45 \text{ g mol}^{-1}) \\ &= 0.0187902 \text{ g dm}^{-3} \\ &= 18.8 \text{ mg dm}^{-3}. \end{aligned}$$

بما أن $18.8 > 8$ ، فإن العينة تحتوي على كمية كافية من الكلوريد للنمو الطبيعي للمحار وفق المعيار الوارد في المسألة.

7.3

المادة المراد تحليلها هي الكلوريد، والنوع المتفاعل في محلول المعايرة هو الفضة (I). وهما يُكوَّنان كلوريد الفضة غير الذائب، $[+Ag]$.
: $[-Cl]$

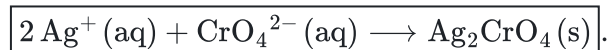


تنطبق هذه المعادلة الأيونية الصافية بصرف النظر عن الأيونات المقابلة التي كانت ترافق الكلوريد أصلاً في العينة.

7.4

يُوفّر الدليل أيونات الكرومات، $[O=](O=)[Cr](-O)$. ويكون ترتيب ذرات الأكسجين حول الكروم في الكرومات رباعي السطوح تقريباً.

مع ارتفاع تركيز الفضة (I) الحرة، تترسّب كرومات الفضة:



المادة الصلبة ذات اللون الأحمر الآجري هي **كرومات الفضة**، $[+Ag] \cdot [+Ag] \cdot [O=](O=)[Cr](-O)$.

7.5

عند بدء ترسّب كرومات الفضة،

$$K_{sp}(Ag_2CrO_4) = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}].$$

وبناءً على ذلك،

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{1.00 \times 10^{-12}}{0.020}} = 7.071 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

يوجد كلوريد الفضة الصلب أيضاً، لذا يتطلّب اتزان ذوبانيته أن يكون

$$K_{sp}(AgCl) = [Ag^+][Cl^-].$$

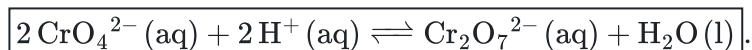
ومن ثم،

$$\begin{aligned} &= \frac{1.78 \times 10^{-10}}{7.071 \times 10^{-6}} \\ &= 2.517 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \\ &\approx [2.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}]. \end{aligned}$$

هذا هو تركيز الكلوريد الذائب في مزيج المعايرة عند بدء تكوّن الراسب الأحمر.

7.6

يحوّل الحمض الكرومات إلى ثنائي الكرومات:



الأنواع الكيميائية التي ترد هنا هي أيون الهيدروجين (البروتون)، $[+H]$ ؛ والماء، O ؛ وأيون ثنائي الكرومات، $[O=](O=)[Cr](-O)$. ويتكوّن ثنائي الكرومات من وحدتين رباعيتي السطوح من الكروم والأكسجين تشتركان في ذرة أكسجين واحدة.

تؤدي زيادة الحموضة إلى إزاحة هذا الاتزان نحو اليمين، مما يخفض تركيز الكرومات. وبما أن الترسيب يتطلّب

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{K_{sp}(Ag_2CrO_4)}{[CrO_4^{2-}]}} ,$$

فإن انخفاض كمية الكرومات يعني الحاجة إلى تركيز أعلى من الفضة (I) لتكوين راسب الدليل. ولذلك تتأخر نقطة النهاية.

7.7

يعمل المحلول المنظم بأعلى فعالية عندما يكون تركيز الحمض وقاعدته المرافقة متقاربين، لذا ينبغي أن تكون قيمة pK_a قريبة من قيمة pH المطلوبة.

من العلاقة $pK_a = -\log_{10} K_a$:

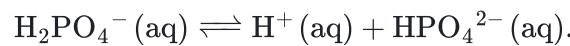
رقم المحلول المنظم	pK_a	نسبة القاعدة/الحمض المطلوبة عند pH يساوي 7.20
1	3.854	2.22×10^3
2	4.745	2.85×10^2
3	7.208	0.983
4	9.252	8.88×10^{-3}

تُستنتج هذه النسب من معادلة هندرسون-هاسلبالغ،

$$pH = pK_a + \log_{10} \frac{[\text{القاعدة المرافقة}]}{[\text{الحمض الضعيف}]}$$

لذلك، نختار المحلول المنظم 3. حمضه الضعيف هو أيون ثنائي هيدروجين الفوسفات، $O=P(O)(O^-)[O^-]$ ، وقاعدته المرافقة هي أيون هيدروجين الفوسفات، $O=P(O)([O^-])[O^-]$. ولكليهما تناسق رباعي السطوح تقريباً حول الفوسفور.

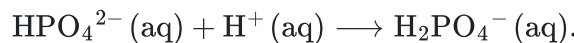
اتزانهما هو



عند قيمة pH تساوي 7.20،

$$\begin{aligned} \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} &= \frac{K_a}{[H^+]} \\ &= \frac{6.2 \times 10^{-8}}{10^{-7.20}} \\ &= \boxed{0.9826 \approx 0.983}. \end{aligned}$$

توفّر الكميتان شبه المتساويتين تنظيمًا فعالاً للأس الهيدروجيني. ويعدل المكون القاعدي الحمض المضاف من خلال



7.8

نفترض استخدام أملاح لامائية:

- ثنائي هيدروجين فوسفات الصوديوم، NaH_2PO_4 ، $[+Na]$ ، $O=P(O)(O^-)[O^-]$ ، وكتلته المولية $M = 119.98 \text{ g mol}^{-1}$.
- هيدروجين فوسفات ثنائي الصوديوم، Na_2HPO_4 ، $[+Na]$ ، $[+Na]$ ، $O=P(O)([O^-])[O^-]$ ، وكتلته المولية $M = 141.96 \text{ g mol}^{-1}$.

نأخذ تركيز الحمض مساوياً لـ $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ ، وفقاً للتركيز الاسمي الوارد في الجدول. ولحجم $500 \text{ cm}^3 = 0.500 \text{ dm}^3$ ،

$$n(NaH_2PO_4) = (0.100)(0.500) = 0.0500 \text{ mol}.$$

كمية القاعدة المطلوبة هي

$$n(Na_2HPO_4) = 0.9826(0.0500) = 0.04913 \text{ mol}.$$

إذاً،

$$m(NaH_2PO_4) = (0.0500)(119.98) \approx \boxed{6.00 \text{ g}},$$

$$m(Na_2HPO_4) = (0.04913)(141.96) \approx \boxed{6.97 \text{ g}}.$$

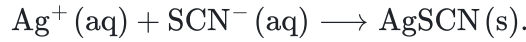
نذيب الملح في الماء المقطر ونُخفّف إلى حجم نهائي للمحلول قدره 500 cm^3 .
إذا استُخدم التركيب المدرج في الجدول، $0.10 \text{ M}/0.10 \text{ M}$ ، مباشرةً، فإن كل مكُون يتطلّب 0.0500 mol . والكتلتان المقابلتان هما 6.00 g و 7.10 g ، وتكون

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} + \log_{10} 1 = 7.208 \approx 7.2.$$

وعليه، تحقق هذه الوصفة الاسمية أيضًا قيمة pH المذكورة إلى منزلة عشرية واحدة في 7.8.

7.9

يُرسَّب أيون الثيوسيانات، $\text{C}\#\text{N}[-\text{S}]$ ، الفضة (I) الفائضة على هيئة ثيوسيانات الفضة، $[\text{Ag}] \cdot [\text{C}\#\text{N}[-\text{S}]]$:



لكل من ترسيب الكلوريد وهذه المعايرة الراجعة نسبة ستوكيومترية 1 : 1. ومن ثم،

$$n(\text{Cl}^-) = n(\text{الفضة المتبقية}) - n(\text{الفضة المضافة}).$$

كمية الفضة المضافة هي

$$n_{\text{added}} = (50.00 \times 10^{-3})(0.00129) = 6.450 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

تقيس المعايرة بالثيوسيانات

$$n_{\text{remaining}} = (27.46 \times 10^{-3})(1.41 \times 10^{-3}) = 3.87186 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

إذًا،

$$n(\text{Cl}^-) = 6.450 \times 10^{-5} - 3.87186 \times 10^{-5} = 2.57814 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

باستخدام الحجم الأصلي لعينة المياه،

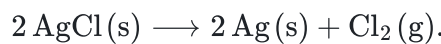
$$[\text{Cl}^-] = \frac{2.57814 \times 10^{-5}}{50.00 \times 10^{-3}} = \boxed{5.16 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

التركيز الكتلي المقابل هو

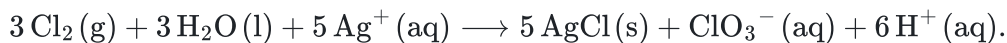
$$(5.15628 \times 10^{-4})(35.45)(10^3) = \boxed{18.3 \text{ mg dm}^{-3}}.$$

7.10

ينتج عن التحلل الضوئي فضة فلزية، تُمثّل ذريًا بالرمز $[\text{Ag}]$ ، وكلور، ClCl :



ثم يتفاعل الكلور مع الفضة (I) الفائضة:



الناتج الذائب المحتوي على الكلور هو أيون الكلورات، $[\text{O}^-][\text{Cl}][\text{O}]=\text{O}.$

مقابل كل ستة مولات من كلوريد الفضة تتحلل ضوئيًا، تتكوّن ثلاثة مولات من الكلور. وتنتج هذه خمسة مولات من كلوريد الفضة الجديد. والمعادلة الإجمالية لحصيلة التفاعل هي



تبقى الفضة الفلزية وكلوريد الفضة المترسّب حديثًا كلاهما ضمن المادة الصلبة الموزونة.

باستخدام

$$M(\text{AgCl}) = 107.87 + 35.45 = 143.32 \text{ g mol}^{-1},$$

تكون الكمية التي تحلّت ضوئيًا في البداية

$$n_{\text{decomp}} = \frac{0.010}{143.32} = 6.98 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

كتلة الفضة الفلزية المحتجزة هي

$$m(\text{Ag}) = \frac{0.010}{143.32}(107.87) = 0.00753 \text{ g.}$$

كتلة كلوريد الفضة المتكوّن حديثاً هي

$$m(\text{AgCl})_{\text{new}} = \frac{5}{6} \left(\frac{0.010}{143.32} \right) (143.32) = 0.00833 \text{ g.}$$

وعليه، يكون التغيّر في الكتلة

$$\begin{aligned}\Delta m &= m(\text{Ag}) + m(\text{AgCl})_{\text{new}} - m(\text{AgCl})_{\text{decomposed}} \\ &= 0.007526 + 0.008333 - 0.010 \\ &= +0.00586 \text{ g.}\end{aligned}$$

لذلك تكون الكتلة الظاهرية أعلى مما ينبغي بنحو 0.0059 g:

$$m_{\text{apparent}} = 3.000 + 0.00586 = 3.00586 \text{ g} \approx \boxed{3.006 \text{ g}}.$$

تحدث هذه الزيادة لأن كمية إضافية من الفضة الموجودة في المحلول تصبح جزءاً من المادة الصلبة المجمعة.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 8: مخططات بوربييه للماء والنيتروجين والمنغنيز

تُعرض مخططات بوربييه للماء والنيتروجين والمنغنيز في الشكل 1.

8.1 اكتب صيغة النوع الكيميائي للنيتروجين الذي يسود

(i) في البحيرات الغنية بـ O_2 ذات $\text{pH} \approx 6$ ،

(ii) في البحيرات التي استنفدت فيها O_2 بشدة، والملوثة بشدة بالأمطار الحمضية ($\text{pH} \approx 3$)،

8.2 أي الأنواع الكيميائية للمنغنيز يسود

(i) في البحيرات الغنية بـ O_2 ذات $\text{pH} \approx 6$ ،

(ii) في البحيرات التي استنفدت فيها O_2 بشدة، والملوثة بشدة بالقواعد ($\text{pH} \approx 12$)؟

8.3 كثيراً ما يلاحظ الناس أن الماء الصافي الحمضي قليلاً ($\text{pH} \approx 5$) المستخرج من الآبار يُرسّب مادة صلبة سوداء تحتوي على المنغنيز عند تركه في أحواض المراحيض.

(i) اكتب الصيغة الكيميائية للمادة الصلبة السوداء؟

(ii) اكتب صيغة النوع الكيميائي للمنغنيز الموجود في ماء البئر حين يكون الماء ما يزال تحت الأرض؟

8.4 وفقاً لمخططات بوربييه، يُفترض أن يؤكسد نوعان كيميائيان من النيتروجين Mn(s) إلى $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$.

(i) اكتب صيغتي هذين النوعين الكيميائيين من النيتروجين.

(ii) أيّ من هذين النوعين الكيميائيين من النيتروجين لا يؤكسد Mn(s) (عملياً) عند درجة حرارة الغرفة؟

8.5 وفقاً لمخططات بوربييه، يُفترض أن تؤكسد بعض الأشكال الكيميائية للمنغنيز $\text{NH}_3(\text{aq})$ أو $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ إلى $\text{N}_2(\text{g})$.

اختر من القائمة التالية أشكال Mn التي يُفترض أن تفعل ذلك:



8.6 برمنغنات الأمونيوم، NH_4MnO_4 ، ملح معروف جيداً، أما منغنات الأمونيوم، $(\text{NH}_4)_2\text{MnO}_4$ ، فهو ملح قلماً يُعرف.

(i) هل يُتوقع أن يكون NH_4MnO_4 مستقراً من الناحية الديناميكية الحرارية؟ (نعم أو لا)

(ii) هل يُتوقع أن يكون $(\text{NH}_4)_2\text{MnO}_4$ مستقرًا من الناحية الديناميكية الحرارية؟ (نعم أو لا)

(iii) اكتب معادلة تحلل NH_4MnO_4 لإنتاج MnO_2 و N_2 ، ووازنها.

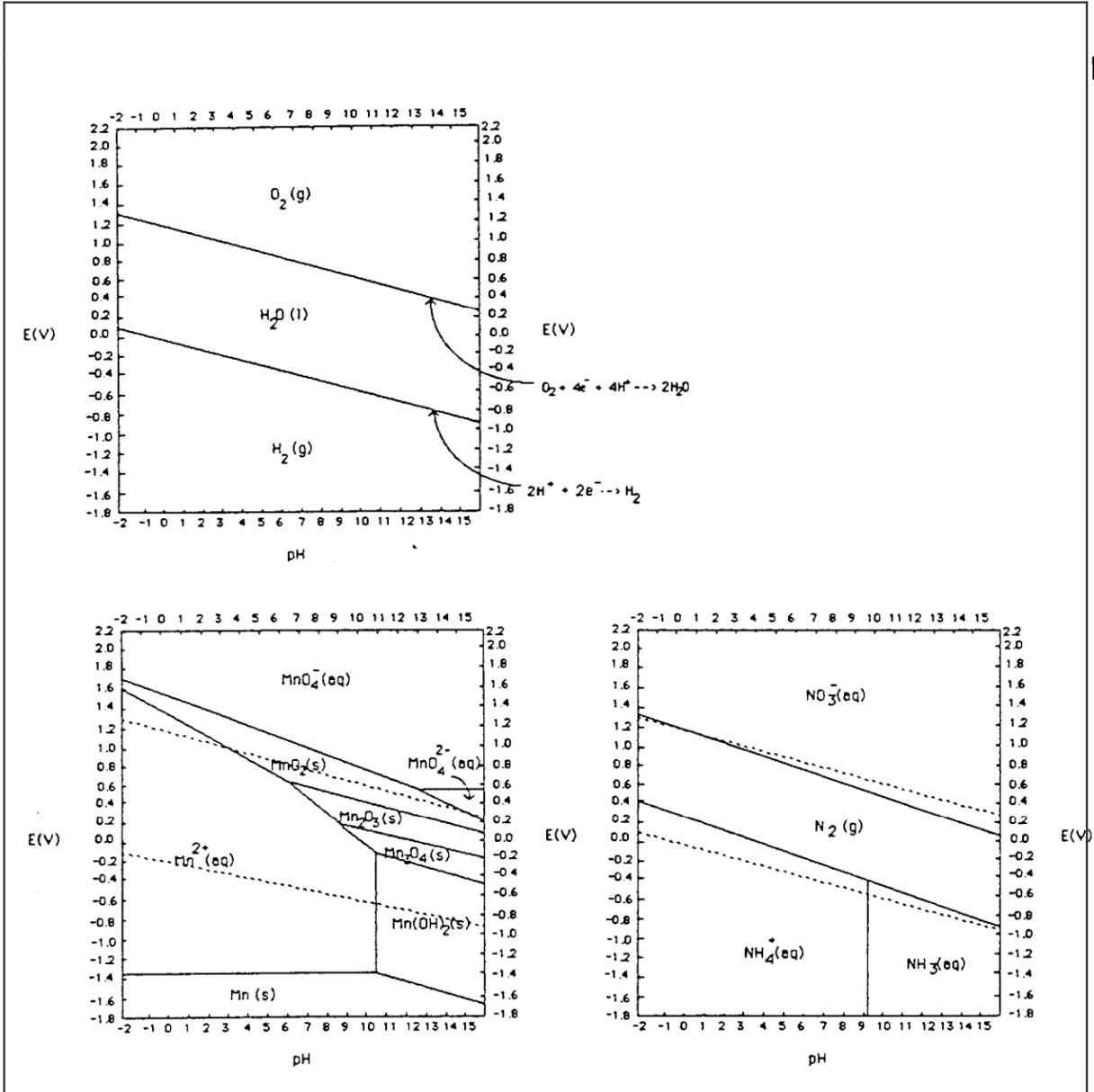
(iv) اكتب معادلة تحلل $(\text{NH}_4)_2\text{MnO}_4$ لإنتاج Mn و N_2 ، ووازنها.

8.7 وفقاً لمخططات بوربييه، هل من الخطر طحن كلٍّ من الزوجين التاليين معاً باستخدام هاون ومدقة

i نترات البوتاسيوم وفلز المنغنيز،

ii نترات البوتاسيوم وثاني أكسيد المنغنيز؟

8.8 جهد الاختزال القياسي، E^0 ، لاختزال MnO_4^- إلى MnO_2 هو 1.692 V. بتطبيق معادلة نرنست، احسب جهد الاختزال، E ، لاختزال محلول بتركيز 0.00100 M من MnO_4^- عند $\text{pH} = 4.0$.



الشكل 1

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

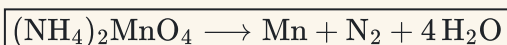
الإجابات

تُذكر الأسماء وتمثيلات SMILES عند التعريف الأول بكل مادة. أكاسيد المنغنيز وهيدروكسيد المنغنيز وفلز المنغنيز مواد صلبة ذات بنى ممتدة، ولذلك ليس لها تمثيلات SMILES لجزيئات منفصلة تمثل بنيتها الصلبة.

- **8.1(i):** أيون النترات، NO_3^- ، $\text{O}=[\text{N}^+](\text{O}^-)(\text{O}^-)$.
- **8.1(ii):** أيون الأمونيوم، NH_4^+ ، $[\text{NH}_4^+]$.
- **8.2(i):** أكسيد المنغنيز(IV) (ثاني أكسيد المنغنيز)، $\text{MnO}_2(\text{s})$.
- **8.2(ii):** هيدروكسيد المنغنيز(II)، $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$.
- **8.3(i):** ثاني أكسيد المنغنيز، $\text{MnO}_2(\text{s})$.
- **8.3(ii):** أيون المنغنيز(II)، $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ ، $[\text{Mn}^{2+}]$.
- **8.4(i):** أيون النترات، NO_3^- ، وثنائي النيتروجين، N_2 ، $\text{N}\equiv\text{N}$.
- **8.4(ii):** ثنائي النيتروجين، N_2 .
- **8.5:** أكسيد المنغنيز(II,III)، Mn_3O_4 ؛ وأكسيد المنغنيز(III)، Mn_2O_3 ؛ وثاني أكسيد المنغنيز، MnO_2 ؛ وأيون المنغنات(VI)، MnO_4^{2-} ، $[\text{Mn}(\text{O}=\text{O})\text{O}^-]$ ؛ وأيون البرمنغنات، MnO_4^- ، $[\text{Mn}(\text{O}=\text{O})\text{O}^-]$.
- **8.6(i):** لا.
- **8.6(ii):** لا.
- **8.6(iii):**



• **8.6(iv):**



- **8.7(i):** نعم.
- **8.7(ii):** لا، وفقاً لمعيار الأكسدة والاختزال في المخططات.
- **8.8:** $E \approx 1.32 \text{ V}$ بالنسبة إلى قطب الهيدروجين القياسي، بافتراض درجة حرارة 25°C .

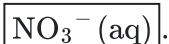
الحل

يُبين مخطط بوربييه النوع الكيميائي السائد من الناحية الديناميكية الحرارية بدلالة الأس الهيدروجيني وجهد الاختزال. ترجّح الجهود الأعلى الأشكال المؤكسدة، بينما ترجّح الجهود الأدنى الأشكال المختزلة. في الأسئلة المتعلقة بالبحيرات، تُقرأ الظروف الغنية بالأكسجين قرب الحد العلوي لاستقرار الماء، بينما تُفسّر ظروف الاستنفاد الشديد للأكسجين على أنها ظروف شديدة الاختزال، قرب الحد السفلي.

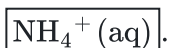
الماء هو H_2O ، وتمثيله بصيغة SMILES هو O ، وثنائي الأكسجين هو O_2 ، وتمثيله بصيغة SMILES هو $\text{O}=\text{O}$. تحدد تمثيلات SMILES السابقة للأنيونات الأكسجينية للمنغنيز الترابط والشحنات الصورية؛ وفي كلا الأنيونين الأكسجيين تنتظم ذرات الأكسجين في ترتيب رباعي السطوح، وهو ترتيب لا تصفه هذه السلاسل مكانياً.

8.1

(i) عند $\text{pH} \approx 6$ ، يقع حد الأكسجين/الماء في منطقة النترات في مخطط النيتروجين. ومن ثم فإن النوع الكيميائي السائد للنيتروجين في الظروف الغنية بالأكسجين هو

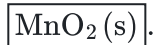


(ii) عند $\text{pH} \approx 3$ ، تقع الظروف شديدة الاختزال أسفل الحد الفاصل بين غاز النيتروجين والأمونيوم. كما يرجّح المحلول الحمضي وجود الأمونيوم على الأمونيا. ولذلك،



8.2

(i) عند $\text{pH} \approx 6$ ، يقع الجهد المرتبط بالماء الغني بالأكسجين ضمن منطقة استقرار ثاني أكسيد المنغنيز:



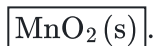
(ii) عند $\text{pH} \approx 12$ ، يقع الجزء شديد الاختزال من منطقة استقرار الماء ضمن مجال هيدروكسيد المنغنيز(II):



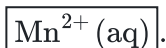
على الرغم من أن فلز المنغنيز مستقر عند جهود أدنى من ذلك، فإن مناطقه تقع أسفل الحد السفلي لاستقرار الماء.

8.3

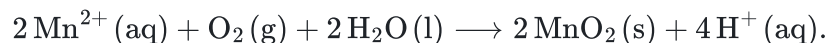
(i) عندما يُترك ماء البئر معرضاً للهواء، يرفع الأكسجين المذاب جهد الأكسدة والاختزال فيه. وعند $\text{pH} \approx 5$ ، يرجح ذلك تكون ثاني أكسيد المنغنيز الأسود غير القابل للذوبان:



(ii) تحت الأرض، يكون الماء فقيراً بالأكسجين ويكون جهد الأكسدة والاختزال فيه أقل. وعند هذه القيمة للأس الهيدروجيني، يكون المنغنيز المذاب في معظمه على الصورة



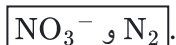
يمكن تمثيل الترسيب عند التهوية بالمعادلة



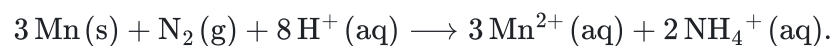
هنا H^+ هو أيون الهيدروجين، وتمثيله بصيغة SMILES هو $[\text{+H}]$ ؛ وهو يمثل في الماء بروتوناً مذاباً محاطاً بجزيئات المذيب.

8.4

(i) يستطيع نوع كيميائي أن يؤكسد فلز المنغنيز من الناحية الديناميكية الحرارية عندما يكون جهد اختزاله أعلى من حد Mn^{2+}/Mn عند الأس الهيدروجيني نفسه. وتستوفي النترات وغاز النيتروجين كلاهما هذا الشرط:



يمكن للنترات أن تستقبل إلكترونات باختزالها إلى حالة أكسدة أدنى للنيتروجين. ويمكن لغاز النيتروجين أن يستقبل إلكترونات باختزاله إلى الأمونيوم؛ فعلى سبيل المثال، يكون التفاعل الديناميكي الحراري المقابل مع المنغنيز هو



(ii) النوع الكيميائي الذي لا يؤكسد المنغنيز بدرجة ملحوظة عند درجة حرارة الغرفة هو

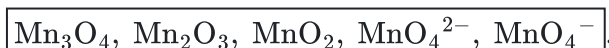


يتطلب اختزال النيتروجين تنشيط رابطته الثلاثية القوية، وله حاجز حركي مرتفع. يتنبأ مخطط بوربييه بملاءمة التفاعل من الناحية الديناميكية الحرارية، لا بسرعة التفاعل.

8.5

لنيتروجين حالة الأكسدة -3 في كلٍّ من الأمونيا، NH_3 ، التي تمثيلها بصيغة SMILES هو N ، والأمونيوم. ويحرر التحول إلى N_2 ، حيث تكون حالة أكسدة النيتروجين 0، ثلاثة إلكترونات لكل ذرة نيتروجين.

لذلك يجب أن تستقبل الأنواع الكيميائية للمنغنيز إلكترونات عند جهد أعلى من حد النيتروجين/الأمونيا أو النيتروجين/الأمونيوم. وتؤدي مقارنة المخططات إلى اختيار



تحتوي هذه الأنواع الكيميائية على منغنيز في حالة أكسدة أعلى من +2، ولو جزئياً على الأقل:

النوع الكيميائي	حالة أكسدة المنغنيز
Mn ₃ O ₄	ذرة واحدة من Mn(II) وذرتان من Mn(III) لكل وحدة صيغة
Mn ₂ O ₃	+3
MnO ₂	+4
MnO ₄ ²⁻	+6
MnO ₄ ⁻	+7

تقع حدود الاختزال ذات الصلة لهذه الأنواع فوق حد النيتروجين/(-III)N.

لا تستوفي الأنواع المرشحة المتبقية الشرط. فلز المنغنيز هو الصورة المختزلة، بينما يتطلب اختزال Mn²⁺ أو Mn(OH)₂ إلى الفلز جهوداً أدنى من حد النيتروجين/الأمونيا-الأمونيم.

8.6

تمثيل الأيونات المكوّنة لبرمنغنات الأمونيوم بصيغة SMILES هو [NH4+].[O-][Mn](=O)=O. وتمثيل الأيونات المكوّنة لمنغنات الأمونيوم بصيغة SMILES هو [NH4+].[O-][Mn](=O)=O. تصف تمثيلات SMILES المنفصلة هذه التركيب الأيوني، لا التراص البلوري.

(i) لا. لا تتداخل منطقاً استقرار الأمونيوم والبرمنغنات. يمكن أن يتأكسد الأمونيوم بينما تُختزل البرمنغنات، ولذلك يكون التحلل يتفاعل أكسدة واختزال داخلي مرجحاً من الناحية الديناميكية الحرارية.

(ii) لا. كذلك لا توجد منطقة استقرار مشتركة للأمونيوم والمنغنات، وهما غير متوافقين من الناحية الديناميكية الحرارية.

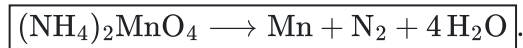
إن وجود ملح قابل للعزل لا يثبت استقراره من الناحية الديناميكية الحرارية: فقد يؤخر حاجز التنشيط تحله.

(iii) في برمنغنات الأمونيوم، تتغير حالة أكسدة النيتروجين من -3 إلى 0، فيفقد ثلاثة إلكترونات لكل ذرة نيتروجين. وتتغير حالة أكسدة المنغنيز من +7 إلى +4، فيكتسب ثلاثة إلكترونات لكل ذرة منغنيز. وتوفر وحدتا صيغة ذرتي النيتروجين اللازمتين لجزيء نيتروجين واحد:



يحتوي كلٌّ من طرفي المعادلة على ذرتي نيتروجين وثمانتي ذرات هيدروجين وذرتي منغنيز وثمانتي ذرات أكسجين.

(iv) في منغنات الأمونيوم، تفقد كلٌّ من ذرتي النيتروجين ثلاثة إلكترونات. وتكتسب ذرة المنغنيز الإلكترونات الستة كلها، فتتغير حالة أكسدتها من +6 إلى 0. ومع النواتج المحددة في السؤال،



يحتوي كلٌّ من طرفي المعادلة على ذرتي نيتروجين وثمانتي ذرات هيدروجين وذرة منغنيز واحدة وأربع ذرات أكسجين.

8.7

تمثيل الأيونات المكوّنة لنترات البوتاسيوم، KNO₃، بصيغة SMILES هو [K+].[O-][N+](=O)[O-].

(i) نعم. النترات عامل مؤكسد وفلز المنغنيز عامل مختزل. يشير التباعد الكبير بين حدود الأكسدة والاختزال الخاصة بهما إلى أن تفاعل الأكسدة والاختزال مرجح. ويجعلهما الطحن في تماس وثيق، ويمكن أن يساعد على بدء التفاعل.

(ii) لا، وفقاً للمخططات. تتطلب أكسدة ثاني أكسيد المنغنيز إلى المنغنات أو البرمنغنات جهداً أعلى مما يوفره اختزال النترات عند الأس الهيدروجيني نفسه. ومن ثم لا تتنبأ المخططات بتفاعل أكسدة واختزال مرجح بين نترات البوتاسيوم وثاني أكسيد المنغنيز.

8.8

نوازن أولاً نصف تفاعل الاختزال:



إذن $n = 3$. وباعتبار فعاليتي ثاني أكسيد المنغنيز الصلب والماء السائل مساويتين للواحد،

$$Q = \frac{1}{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^4}.$$

باستخدام تقريب الفعالية بالتركيز للبرمنغنات وتعريف الأس الهيدروجيني،

$$a_{\text{MnO}_4^-} \approx 1.00 \times 10^{-3}, \quad a_{\text{H}^+} = 10^{-4.0}.$$

لذلك،

$$Q = \frac{1}{(10^{-3})(10^{-4})^4} = 10^{19}.$$

معادلة نرنست عند 25°C هي

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q = E^\circ - \frac{0.05916 \text{ V}}{n} \log_{10} Q.$$

بالتعويض نحصل على

$$\begin{aligned} E &= 1.692 \text{ V} - \frac{0.05916 \text{ V}}{3} (19) \\ &= 1.31732 \text{ V}. \end{aligned}$$

بمراعاة دقة قيمة الأس الهيدروجيني المعطاة،

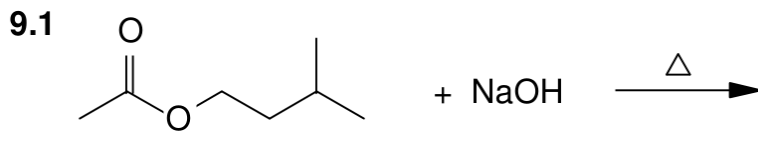
$$\boxed{E \approx 1.32 \text{ V}}.$$

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

المسألة 9: تفاعلات فيرومونات الحشرات

الفيرومونات مواد كيميائية أو مخاليط من مواد كيميائية معينة تفرزها الحشرات وبعض الحيوانات للتواصل. وهي تُحدث استجابات معينة لدى فرد آخر من النوع نفسه. ستجد في المسألة أدناه عدداً من الفيرومونات التي تخضع لتفاعلات استُخدمت في تحديد بنيتها. أعط في كل حالة بنية الناتج أو بنيت النواتج المتكوّنة. بين المتماكبات الهندسية (مقرون/مفروق) حيثما يلزم (في الجزء (9.5)). يمكنك إهمال الأشكال الأخرى من التصاوغ الفراغي.

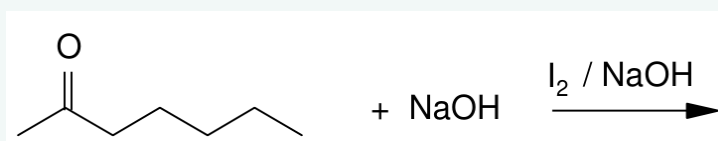
9.1



أسيئات الأيزوأميل،
فيرومون الإنذار لدى النحل

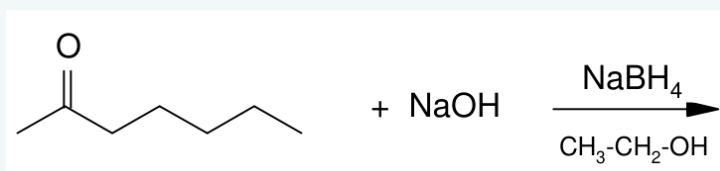
9.2

(i)

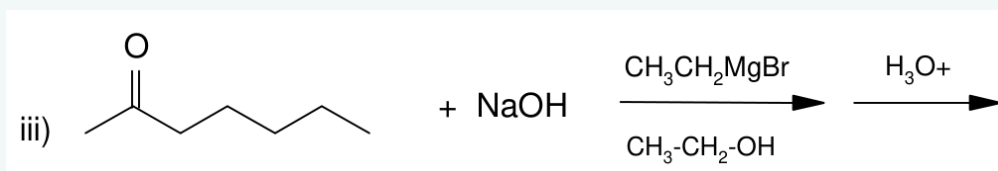


2-هبتانون
فيرومون الإنذار لدى النمل

(ii)

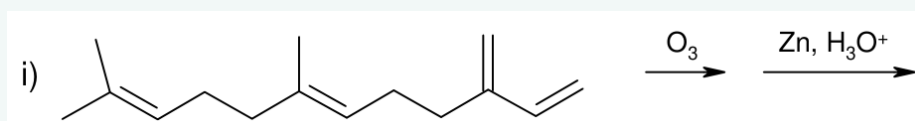


(iii)



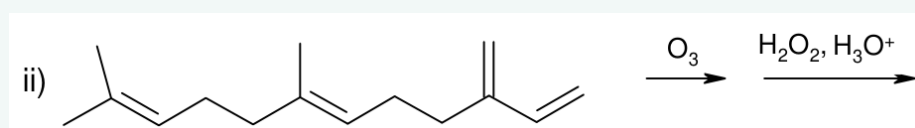
9.3

(i)



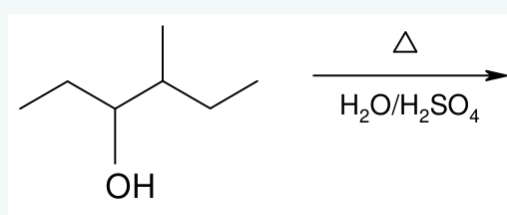
فيرومون مَنّ الخوخ -
الأخضر

(ii)

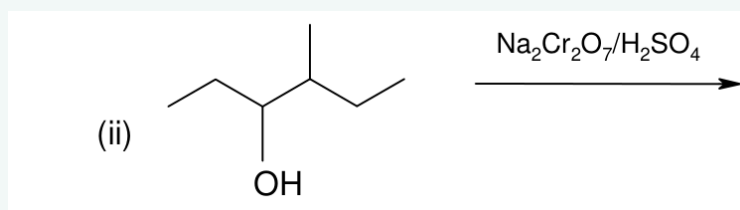


9.4

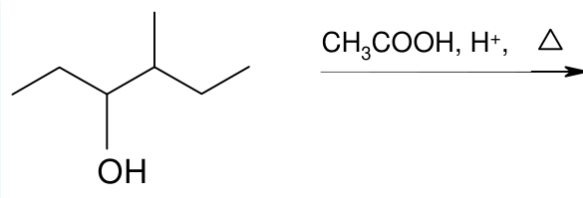
(i)



(ii)

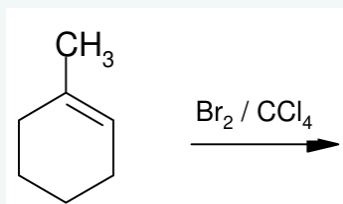


(iii)

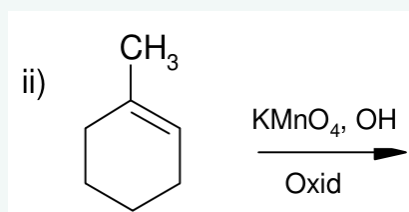


9.5

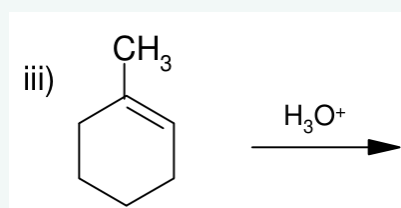
(i)



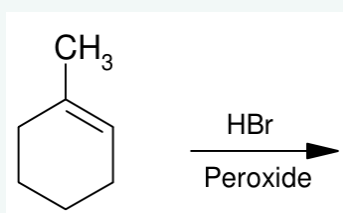
(ii)



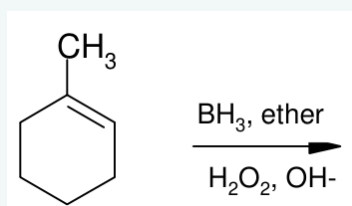
(iii)



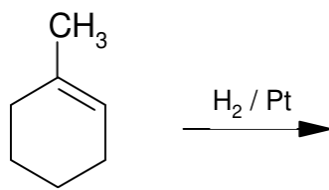
(iv)



(v)



(vi)



نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

حيثما ترد صيغة SMILES التي تحدد الكيمياء الفراغية، يُعرض ممثل واحد لكل تشكيل نسبي مطلوب؛ ولا يلزم إدراج صورته المرآتية على نحو منفصل.

• **9.1:** إيثانات الصوديوم (أستات الصوديوم)، $[Na+].[O-]C(=O)C$ ، و-3-ميثيل بوتان-1-ول (كحول الأيزوأميل)، $CC(C)CCO$.

• **9.2(i):** هكسانوات الصوديوم، $[Na+].[O-]C(=O)CCCCC$ ، وثلاثي يودو الميثان (اليودوفورم)، $IC(I)I$.

• **9.2(ii):** هبتان-2-ول، $CC(O)CCCCC$.

• **9.2(iii):** وفقاً لما هو مطبوع، يُبطل الإيثانول مفعول كاشف غرينيارد، فينتج الإيثان، CC ، بينما يبقى هبتان-2-ون، $CCCCC(=O)C$ ، متاحاً. إذا كان المقصود ظروف تفاعل غرينيارد المعتادة في إيثر جاف، تتبعها معالجة حمضية، فإن الناتج هو -3-ميثيل أوكتان-3-ول، $CCCCC(O)C(C)C$.

• **9.3(i):** لكل جزيء من الفيرومون:

• جزيء واحد من بروبان-2-ون (الأسيتون)، $CC(=O)C$ ؛

• جزيء واحد من 4-أوكسو-2-هكسانال، $CCCC(=O)C=O$ ؛

• جزيء واحد من 2-أوكسو-3-هكسانال، $O=CC(=O)CCC=O$ ؛

• جزيئات من الميثانال (الفورمالدهيد)، $C=O$.

• **9.3(ii):** عند نقطة النهاية المعتادة لتحويل الأدهيد إلى حمض كربوكسيلي:

• جزيء واحد من بروبان-2-ون، $CC(=O)C$ ؛

• جزيء واحد من حمض 4-أوكسو-2-هكسانويك (حمض الليفولينيك)، $CCCC(=O)C(=O)O$ ؛

• جزيء واحد من حمض 2-أوكسو-3-هكسانويك (حمض ألفا-كيتوغلوتاريك)، $O=C(O)C(=O)CCC(=O)O$ ؛

• جزيئات من حمض الميثانويك (حمض الفورميك)، $O=CO$.

يمكن أن تحوّل الأكسدة الإضافية النواتج أحادية الكربون إلى ثاني أكسيد الكربون، $O=C=O$ ؛ وتُناقش أدناه الأكسدة الإضافية بالبيروكسيد.

• **9.4(i):** يعطي نزع الماء المباشر:

• -3-ميثيل هكس-3-ين: $CC/C(C)=C\backslash CC$ Z ؛ $CC/C(C)=C/CC$ E

• -4-ميثيل هكس-2-ين: $C/C=C\backslash C(C)CC$ Z ؛ $C/C=C/C(C)CC$ E

كما تتيح إعادة ترتيب مفضلة بانتقال هيدريد تكوّن: -3-ميثيل هكس-2-ين: $C/C=C(C)/CCC$ E ؛ $C/C=C(C)\backslash CCC$ Z - 2 - إيثيل بنت-1-ين، $C=C(CC)CCC$.

• **9.4(ii):** -4-ميثيل هكسان-3-ون، $CCC(=O)C(C)CC$.

• **9.4(iii):** إيثانات (أستات) -4-ميثيل هكسان-3-يل، $CC(=O)OC(CC)C(C)CC$.

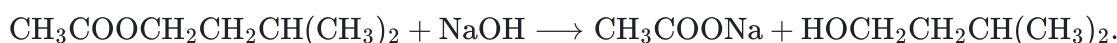
- 9.5(i): مفروق-1,2-ثنائي برومو-1-ميثيل سيكلوهكسان، $C[C@]1(Br)[C@H](Br)CCCC1$. تقع ذرتا البروم على وجهين متقابلين من الحلقة.
- 9.5(ii): مقرون-1-ميثيل سيكلوهكسان-1,2-ديول، $C[C@]1(O)[C@@H](O)CCCC1$. تقع مجموعتا الهيدروكسيل على الوجه نفسه من الحلقة.
- 9.5(iii): 1-ميثيل سيكلوهكسان-1-ول، $CC1(O)CCCCC1$.
- 9.5(iv): كلٌّ من مقرون-1-برومو-2-ميثيل سيكلوهكسان، $C[C@H]1[C@@H](Br)CCCC1$ ، ومفروق-1-برومو-2-ميثيل سيكلوهكسان، $C[C@H]1[C@H](Br)CCCC1$. يصف مقرون/مفروق هنا موضع البروم بالنسبة إلى الميثيل.
- 9.5(v): مفروق-2-ميثيل سيكلوهكسان-1-ول، $C[C@H]1[C@H](O)CCCC1$. تقع مجموعتا الهيدروكسيل والميثيل على وجهين متقابلين من الحلقة.
- 9.5(vi): ميثيل سيكلوهكسان، $CC1CCCCC1$.

الحل

تعطي المعادلات أدناه تفاعلات جزيئية موزونة أو تفاعلات أيونية صافية موزونة. ومن الأنواع الشائعة الماء، O ؛ وأيون الهيدروجين، $[+H]$ ؛ وأيون الهيدروكسيد، $[OH-]$ ؛ وأيون الهيدرونيوم، $[+OH3]$. تُمثَّل الفلزات وأكاسيد الفلزات الصلبة بصيغها الكيميائية.

9.1

الركيزة هي إيثانوات 3-ميثيل بيوتيل، المعروفة عادةً باسم أسيتات الأيزوأميل، $CC(=O)OCCC(C)C$. يؤدي التسخين مع هيدروكسيد الصوديوم، $[+Na] \cdot [OH-]$ ، إلى تصبُّن الإستر:



يهاجم الهيدروكسيد ذرة كربون الكربونيل في الإستر. ويعطي انهيار الوسيط رباعي السطوح وانتقال البروتون الكحول وأيون الأسيتات المثبت بالرنين. يُبقي الوسط القاعدي الناتج الكربوكسيلي في صورة ملحه الصوديومي.

(i)9.2

يحتوي هبتان-2-ون، $CC(=O)CCCCC$ ، على مجموعة ميثيل كيتون CH_3CO^- ، ولذلك يخضع لتفاعل اليودوفورم:



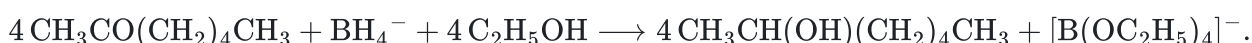
يُمثَّل اليود بالصيغة II ، والناتج الملحي غير العضوي هو يوديد الصوديوم، $[+Na] \cdot [I-]$.

تُستبدل ذرات الهيدروجين الثلاث في مجموعة الميثيل المجاورة للكربونيل تباعاً بذرات يود. ثم يحدث الهيدروكسيد انشطاراً بين ذرة الكربون تلك وذرة كربون الكربونيل. يتحول كربون الميثيل إلى يودوفورم؛ وتحول القطعة المتبقية ذات ذرات الكربون الست إلى هكسانوات.

(ii)9.2

يختزل بوروهيدريد الصوديوم، $[+Na] \cdot [BH_4-]$ ، كربونيل الكيتون إلى كحول ثانوي. ويزود الإيثانول، CCO ، الألوكسيد المتكوّن أولاً ببروتون.

تُكتب معادلة موزونة مثالية في الإيثانول كما يأتي



تُمثَّل البقية المحتوية على البورون هنا برباعي إيثوكسي بورات، $[B-](OCC)(OCC)(OCC)(OCC)$ ؛ أما الأنواع الكيميائية الفعلية التي توجد بها فتعتمد على محتوى الماء.

يُضاف الهيدريد إلى ذرة كربون الكربونيل، وتنتج بروتنة الأكسجين هبتان-2-ول. ولا يلزم تحديد المركز الفراغي المتكوّن حديثاً فيه.

9.2(iii)

يوجد تعارض جوهري في المخطط المطبوع: إذ يظهر بروميد إيثيل المغنيسيوم، CC[Mg]Br ، في الإيثانول.

يخضع كاشف غرينيارد لانتقال سريع للبروتون مع الإيثانول:



الناتجان هما الإيثان وبروميد إيثوكسي المغنيسيوم، الممثل بالصيغة CCO[Mg]Br . تحدد صيغة SMILES هذه لمركب المغنيسيوم العضوي كيفية اتصال الذرات؛ ولا تصف تناسق المذيب أو التجمّع.

تُحلّ المعالجة الحمضية اللاحقة لإيثوكسيد المغنيسيوم مائياً:

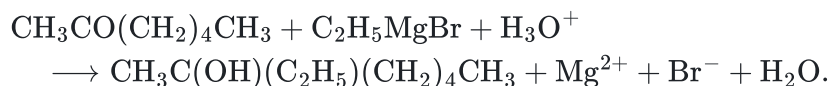


أيون المغنيسيوم (II) هو $[\text{Mg}+2]$ ، وأيون البروميد هو $[\text{-Br}]$. كما يُعادّل الهيدروكسيد الوارد في النص المطبوع:



وعليه، فإن الظروف كما هي مطبوعة لا تتيح إضافة غرينيارد المعتادة.

إذا كان المقصود ظروفاً إثيرية جافة — مثل إيثر ثنائي الإيثيل، CCOCC ، من دون الهيدروكسيد الوارد في النص المطبوع — فإن مجموعة الإيثيل تُضاف إلى كربونيل الكيتون. وتُعطي المعالجة الحمضية اللاحقة الكحول الثلاثي. وتُكتب المعادلة الموزونة المجمّعة لهذه العمليات المتتابعة كما يأتي

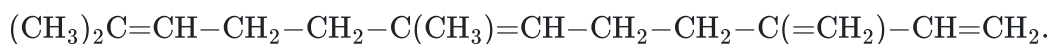


تحتوي أطول سلسلة تضم ذرة الكربون الحاملة للهيدروكسيل على ثماني ذرات كربون. وتقع كلٌّ من الهيدروكسيل والميثيل عند الكربون 3، فيكون الناتج **3-ميثيل أوكتان-3-ول**.

9.3(ii)

الركيزة هي (*E*)-بيتا-فارنيزين، واسمها النظامي (*E*)-7،11-ثنائي ميثيل-3-ميثيلدين دوديكا-1،6،10-ترايين، $\text{CC}(\text{C})=\text{CCC}/\text{C}(\text{C})=\text{C}/\text{CCC}(\text{C})=\text{C}$.

يمكن كتابة كيفية اتصال ذراتها كما يأتي

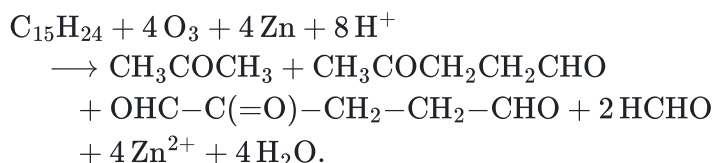


يشطر الأوزون، $\text{O}=[+\text{O}][-\text{O}]$ ، الروابط المزدوجة الأربع جميعها. وعند إجراء معالجة اختزالية بالزنك:

- تتحول ذرة كربون الألكين التي لا تحمل هيدروجيناً إلى كربونيل كيتون؛
- تتحول ذرة كربون الألكين التي تحمل ذرة هيدروجين واحدة إلى كربونيل ألدهيد؛
- تتحول ذرة كربون CH_2 الطرفية إلى فورمالدهيد.

بنتج القطع على امتداد الهيكل الأصلي، نحصل على الأسيتون و4-أوكسو بنتانال و2-أوكسو بنتانديال وجزيئين من الفورمالدهيد.

تُكتب معادلة موزونة كما يأتي



أيون الزنك (II) هو $[\text{Zn}+2]$.

يكون التحقق من عدد ذرات الكربون كما يأتي

$$3 + 5 + 5 + 2(1) = 15.$$

توجد ثماني مجموعات كربونيل إجمالاً، كما هو متوقّع من شطر أربع روابط مزدوجة.

9.3(ii)

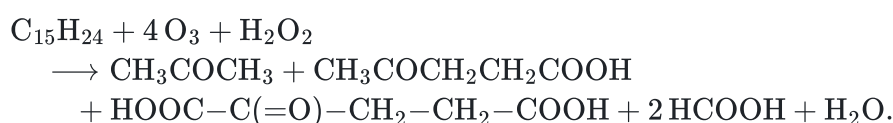
يتيح بيروكسيد الهيدروجين، H_2O_2 ، إجراء معالجة تأكسدية. وعند نقطة النهاية القياسية المتمثلة في الحمض الكربوكسيلي، تتأكسد كل مجموعة ألدهيد وفقاً للمعادلة



تبقى مجموعات كربونيل الكيتون في نواتج الشطر الصورية. وبناءً على ذلك:

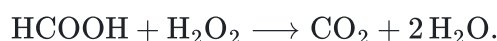
- يبقى الأسيتون أسيتوناً؛
- يتحول 4-أوكسوبنتانال إلى حمض 4-أوكسوبنتانويك؛
- تتحول مجموعتا الألدهيد في 2-أوكسوبنتانديال كلاًهما إلى مجموعتي كربوكسيل، فينتج حمض 2-أوكسوبنتانديويك؛
- يتحول كل جزئي فورمالدهيد إلى حمض الفورميك.

تُكتب معادلة كلية موزونة لنقطة النهاية تلك كما يأتي

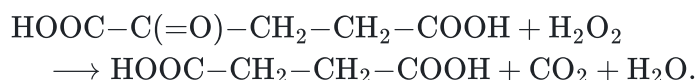


هذه معادلة صافية موزونة؛ وهي لا تحدد مقدار فائض العامل المؤكسد المستخدم في المختبر.

تستدعي الأكسدة الإضافية تقييداً بشأن نقطة النهاية. إذ يمكن أكسدة حمض الفورميك إلى ثاني أكسيد الكربون:



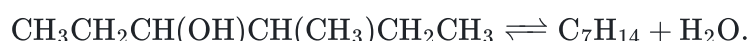
كما يمكن أن يخضع حمض ألفا-كيتو لنزع كربوكسيل تأكسدي بوساطة البيروكسيد، فينتج حمض البوتانديويك (حمض السكسينيك)،

$$\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CCC}(=\text{O})\text{O}$$


لذلك فإن قائمة الأحماض في **الإجابات** هي الإجابة التقليدية عن الشطر على مستوى المجموعات الوظيفية؛ أما تحديد نقطة نهاية الأكسدة التامة فيتطلب افتراضات إضافية بشأن المعالجة.

9.4(i)

الكحول الابتدائي هو 4-ميثيل هكسان-3-ول، $\text{CCC}(\text{O})\text{C}(\text{C})\text{CC}$. يعزز حمض الكبريتيك، $\text{O}(\text{O})=\text{O}$ ، والتسخين نزع الماء. ويُمثل كل مسار لتكوين الألكين بالمعادلة الموزونة



تعطي بروتنة مجموعة الهيدروكسيل، التي يتبعها فقدان الماء، كربوكاتيون 4-ميثيل هكسان-3-يل الثانوي، $\text{CC}[\text{CH}^+]\text{C}(\text{C})\text{CC}$.

يعطي انتزاع هيدروجين بيتا من أيٍّ من ذرتي الكربون المجاورتين ناتجَي الحذف المباشرين:

- يعطي الانتزاع من الكربون 2 **4-ميثيل هكس-2-ين**؛
- يعطي الانتزاع من الكربون 4 **3-ميثيل هكس-3-ين**، بعد إعادة الترقيم.

ومن بين هذين الناتجين، يكون 3-ميثيل هكس-3-ين الألكين الأكثر استبدالاً، وهو ألكين زايتسيف.

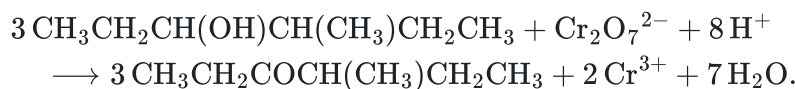
تُنتج إزاحة هيدريد 1،2 من كربون الميثين المجاور كربوكاتيون 3-ميثيل هكسان-3-يل الثلاثي الأكثر استقراراً، $\text{CC}[\text{C}^+](\text{C})\text{CCC}$. ويعطي الحذف من مجموعاته الكربونية الثلاث المجاورة:

- 3-ميثيل هكس-3-ين مرة أخرى؛
- **3-ميثيل هكس-2-ين**؛
- **2-إيثيل بنت-1-ين**.

تقبل البنى الثلاث جميعها للألكينات الداخلية التصاوغ E/Z ؛ وترد صيغ SMILES الصريحة لها في **الإجابات**. وليس للناتج ذي الميثيلين الطرفي زوج E/Z . ولا تحدد الظروف المطبوعة نسب النواتج أو مدى بلوغ الألكينات الاتزان لاحقاً.

9.4(ii)

تؤكسد ثنائي الكرومات المحمّضة الكحول الثانوي إلى كيتون. ويحتفظ بالهيكل الكربوني:

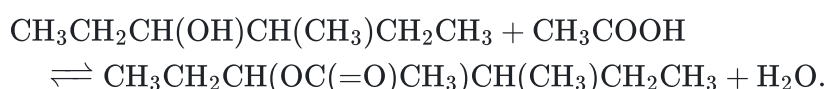


أيون الكاشف هو ثنائي الكرومات، $\text{O}[\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-](\text{O}=(\text{O}=[\text{Cr}][-\text{O}])$ ، والنوع الكيميائي الناتج عن اختزال الكروم هو الكروم(III)، $[\text{Cr}+3]$.

يفقد كل جزيء كحول ذرتي هيدروجين، فيعطي **4-ميثيل هكسان-3-ون**.

9.4(iii)

يتفاعل حمض الإيثانويك (حمض الأسيتيك)، $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$ ، مع الكحول بأسترة فيشر المحفّزة بالحمض:



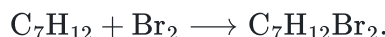
تُيسر بروتنة الكربونيل هجوم أكسجين الكحول؛ وتنتج انتقالات البروتون وحذف الماء **أسيتات 4-ميثيل هكسان-3-يل**. والتفاعل عكوس.

9.5

كل ركيزة في هذا الجزء هي **1-ميثيل سيكلوهكس-1-ين**، CC1=CCCCC1 . ولوصف الإضافة، سمّ ذرة كربون الألكين الحاملة للميثيل C1 وذرة كربون الألكين المجاورة C2 .

9.5(i)

يُضاف البروم، BrBr ، في رباعي كلوريد الكربون، $\text{C1C}(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$ ، عبر الرابطة المزدوجة:

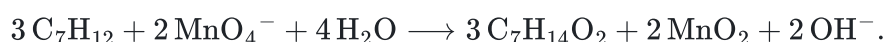


يفتح البروميد وسيط البرومونيوم الجسري من الوجه المقابل، فتحدث **إضافة متضادة**. لذلك يكون الناتج **مفروق-1,2-ثنائي برومو-1-ميثيل سيكلوهكسان**.

لرسمه، ضع إحدى ذرتي البروم على رابطة إسفينية ممثلة وذرة البروم المجاورة على رابطة إسفينية متقطعة.

9.5(ii)

في الظروف القلوية اللطيفة المعتادة، تعطي البرمنغنات، $\text{O}=(\text{O}=(\text{O}=[\text{Mn}][-\text{O}])$ ، **إضافة متوافقة لمجموعتي هيدروكسيل**:



الراسب غير العضوي هو أكسيد المنغنيز(IV)، MnO_2 .

تُضاف ذرتا الأكسجين كلتاهما إلى الوجه نفسه من الألكين عبر وسيط حلقي. والناتج هو **مقرون-1-ميثيل سيكلوهكسان-1,2-ديول**.

ارسم مجموعتي الهيدروكسيل كلتيهما على رابطتين إسفينيتين ممثلتين، أو كلتيهما على رابطتين إسفينيتين متقطعتين.

9.5(iii)

تُمثّل الإماهة المحفّزة بالحمض بالمعادلة الصافية الموزونة

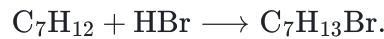


تعطي البروتنة التي تضع الكربوكاتيون عند ذرة الكربون الحاملة للميثيل الكربوكاتيون الثالثي الأكثر استقراراً. ويهاجم الماء ذرة الكربون تلك، ثم يعطي نزع البروتون ناتج **ماركوفنيكوف، 1-ميثيل سيكلوهكسان-1-ول**.

ارسم مجموعتي الميثيل والهيدروكسيل مرتبطتين بذرة الكربون نفسها في الحلقة. ولا يوجد لهذا الناتج زوج متميز من متماكبي مقرون/مفروق.

9.5(iv)

يُضاف بروميد الهيدروجين، $\text{Br}[\text{H}]$ ، بآلية سلسلة جذرية في وجود البيروكسيد:



يُضاف جذر البروم، $[\text{Br}]$ ، إلى C_2 ، تاركًا الجذر الأكثر استبدادًا عند C_1 . ثم يُكمل انتزاع الهيدروجين من جزيء آخر من بروميد الهيدروجين بالإضافة المضادة لماركوفنيكوف.

هذا التسلسل الجذري غير نوعي فراغيًا. فهو ينتج كليهما:

- **مقرون-1-برومو-2-ميثيل سيكلوهكسان**، حيث يقع الميثيل والبروم على الوجه نفسه؛
- **مفروق-1-برومو-2-ميثيل سيكلوهكسان**، حيث يقع الميثيل والبروم على وجهين متقابلين.

9.5(v)

يخضع البوران، $[\text{BH}_3]$ ، لإضافة متوافقة متزامنة: يرتبط البورون بذرة الكربون الأقل استبدادًا C_2 ، بينما يرتبط الهيدروجين بذرة C_1 . وتستبدل الأكسدة رابطة كربون-أكسجين برابطة كربون-بورون مع الاحتفاظ بالتشكيل الفراغي.

تُكتب معادلة كلية موزونة في محلول قاعدي كما يأتي



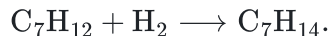
الناتج المحتوي على البورون هو رباعي هيدروكسي بورات، $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$.

تكون ذرة الهيدروجين المضافة حديثًا عند C_1 ومجموعة الهيدروكسيل عند C_2 على الوجه نفسه. وبما أن مجموعة الميثيل الأصلية عند C_1 تقع على الوجه المقابل لذرة الهيدروجين المضافة حديثًا، فإن الميثيل والهيدروكسيل في وضع مفروق.

لذلك يكون الناتج مفروق-2-ميثيل سيكلوهكسان-1-ول. ارسم الميثيل على رابطة إسفينية ممتلئة والهيدروكسيل على رابطة إسفينية منقطعة، أو ارسم الترتيب الذي يمثل صورته المرآتية.

9.5(vi)

يُضاف الهيدروجين، $[\text{H}][\text{H}]$ ، على سطح البلاتين:



تزيل الهدرجة الرابطة المزدوجة وتعطي ميثيل سيكلوهكسان. وعلى الرغم من أن الهدرجة السطحية تضيف الهيدروجين إضافة متوافقة، فإن الناتج لا يملك تماكبات متميزة من نوع مقرون/مفروق.

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