

IChO 1993

المسائل النظرية والحلول · بيروجيا، إيطاليا · 5 مسائل نظرية مع حلول كاملة

eulersolve.org/icho/1993/

المسألة 1: اليود-131 المشع في الطب النووي

^{131}I نظير مشع لليود (باعث لـ e^-) يُستخدم في الطب النووي في إجراءات تحليلية لتحديد اضطرابات وظيفة الغدة الدرقية الصماء بواسطة التصوير الومضاني. ثابت سرعة الاضمحلال، k ، للنظير ^{131}I هو $9.93 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.
الأسئلة:

1.1 اكتب تفاعل اضمحلال ^{131}I .1.2 احسب عمر النصف للنظير ^{131}I معبراً عنه بالأيام.1.3 احسب الزمن اللازم (معبراً عنه بالأيام) لانخفاض نشاط عينة من ^{131}I إلى 30 % من قيمته الأصلية.1.4 علماً بأن عدّاد غايغر يكشف أنشطة من رتبة $10^{-4} \mu\text{C}$ ، احسب أقل كمية من ^{131}I (بالغرام) يمكن لهذا العدّاد كشفها.1 كوري (C) هو كمية النظير المشع التي تُنتج 3.7×10^{10} تفككاً s^{-1} .

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

1.1 .



النظير الوليد هو الزينون-131 (تمثيل SMILES الذري: [131Xe]).

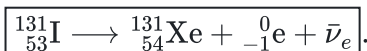
1.2 . $t_{1/2} = 8.08 \text{ أيام}$ 1.3 . $t = 14.0 \text{ يوماً}$ 1.4 . $m_{\min} \approx 8.1 \times 10^{-16} \text{ g}$

الحل

1.1

في اضمحلال بيتا السالب، يتحول نيوترون في النواة إلى بروتون، مع انبعاث إلكترون وضديد نيوترينو إلكتروني، $\bar{\nu}_e$. ولذلك يبقى العدد الكتلي دون تغيير، بينما يزداد العدد الذري بمقدار واحد.

العدد الذري لليود هو 53، لذا فإن العدد الذري للنظير الوليد هو 54، وهو الزينون:



تتوازن الأعداد الكتلية وفقاً للعلاقة $131 = 131 + 0$ ، وتتوازن الشحنات النووية وفقاً للعلاقة $53 = 54 - 1$. الشحنة الكهربائية لضديد النيوترينو تساوي صفراً، وعدده النوكليوني يساوي صفراً.

ذرات النظيرين هي اليود-131، [131I]، والزينون-131، [131Xe]؛ وتُحدّد تمثيلات SMILES الذرية هذه النظيرين، بينما تصف المعادلة التحول النووي.

1.2

يتبع الاضمحلال الإشعاعي قانون الرتبة الأولى

$$-\frac{dN}{dt} = kN, \quad N(t) = N_0 e^{-kt},$$

حيث $N(t)$ هو عدد النوى التي لم تضمحل. عند عمر النصف، يكون $N/N_0 = 1/2$ ، ومنه نحصل على

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}.$$

وعليه،

$$t_{1/2} = \frac{0.693147}{9.93 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}} = 6.9803 \times 10^5 \text{ s}.$$

باستخدام $86400 \text{ s} = 1 \text{ يوم}$ ،

$$t_{1/2} = 8.08 \text{ أيام}.$$

1.3

النشاط هو $A = kN$ ، لذا يتناقص بالنسبة نفسها التي يتناقص بها عدد النوى المشعة:

$$\frac{A(t)}{A_0} = e^{-kt}.$$

عندما يساوي النشاط 30% من قيمته الأصلية،

$$0.30 = e^{-kt}, \quad t = \frac{-\ln(0.30)}{k}.$$

وبالتالي،

$$t = \frac{1.203973}{9.93 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}} = 1.21246 \times 10^6 \text{ s},$$

و

$$t = \frac{1.21246 \times 10^6}{86400} = 14.0 \text{ يوماً}.$$

1.4

نحوّل أدنى نشاط قابل للكشف إلى عدد التفككات في الثانية:

$$A_{\min} = 10^{-4} \mu\text{c} = 10^{-10} \text{ c}.$$

باستخدام معامل التحويل المعطى لوحدة الكوري،

$$A_{\min} = 10^{-10} \times 3.7 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} = 3.7 \text{ s}^{-1} = 3.7 \text{ Bq}.$$

بما أن $A = kN$ ، فإن العدد المقابل من النوى المشعة هو

$$N_{\min} = \frac{A_{\min}}{k} = \frac{3.7 \text{ s}^{-1}}{9.93 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}} = 3.726 \times 10^6.$$

باعتبار الكتلة المولية لليود-131 مساوية لـ 131 g mol^{-1} ، وباستخدام ثابت أفوغادرو $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ،

$$m_{\min} = \frac{N_{\min}}{N_A} M = \frac{3.726 \times 10^6}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} (131 \text{ g mol}^{-1}).$$

$$m_{\min} \approx 8.1 \times 10^{-16} \text{ g}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 2: تقدير الأحماض الصفراوية بواسطة HPLC

يُشتبه في أن ارتفاع محتويات الاثني عشر المحتوية على الصفراء هو السبب الرئيسي لالتهاب المعدة، ويعتمد العلاج الدوائي على استخدام مضادات الحموضة التي تنظم pH العصارة المعدية بارتباطها بالأحماض الصفراوية والليزوليسيتين. اختبر حمضان صفراويان، هما حمض الكوليك (CA) وحمض الغليكوكوليك (GCA)، لدراسة خصائص بعض المستحضرات التجارية لمضادات الحموضة. وكان المطلوب فصل الحمضين وتقديرهما في عسارات معدية اصطناعية وطبيعية، واستُخدمت كروماتوغرافيا السائل عالية الأداء (HPLC) تقنية تحليلية.

اختبر عمودان كروماتوغرافيان (A و B، على الترتيب) بناءً على بيانات منشورة في المراجع العلمية، وأُجريت اختبارات أولية لاختيار العمود (من بين A و B) الذي يحقق أفضل فصل للمركبات المذكورة آنفاً. ترد أزمنة الاستبقاء (t) للحمضين، ولمادة لا يستبقها العمودان الكروماتوغرافيان، ولمركب يُستخدم معياراً داخلياً (i.s.) في أول عمودين من الجدول. يبلغ طول كل من العمودين الكروماتوغرافيين 25 cm، وتبلغ كفاءتهما 2.56×10^4 صفيحة نظرية لكل متر ($N \text{ m}^{-1}$).

في التحليل الفعلي، استُخلصت عصارة معدية اصطناعية بمزيج مناسب من المذيبات، ثم احتوى المحلول النهائي (1 cm^3) على 100 % من الحمضين الموجودين في المزيج الأصلي. حُلِّل $100 \mu\text{cm}^3$ من المستخلص، مع 2.7 ميكرومول من المعيار الداخلي، بواسطة HPLC باستخدام العمود المختار. يورد الجدول معاملي الاستجابة (F) لكل من CA و GCA بالنسبة إلى المعيار الداخلي i.s.، ومساحتي القمتين الكروماتوغرافيتين للمركبين.

المساحة	F	العمود (s) B t	العمود (s) A t	
-	-	130	120	المركب غير المستبقى
2200	0.5	350	380	حمض الكوليك (CA)
3520	0.2	395	399	حمض الغليكوكوليك (GCA)
2304	-	430	442	المعيار الداخلي

عند الإجابة عن الأسئلة، تذكر أن:

$$R = \frac{\sqrt{N}}{4} \times \frac{\alpha - 1}{\alpha} \frac{K'}{K' + 1} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{t'_2}{t'_1} = \frac{t_2 - t_0}{t_1 - t_0} \quad (2)$$

$$K' = K'_2 = \frac{t'_2}{t_0} = \frac{t_2 - t_0}{t_0} \quad (3)$$

الأسئلة:

2.1 باستخدام قيم R و α و K' ، بين أي العمودين الكروماتوغرافيين ستستخدم، مع مراعاة أن التقدير الدقيق يتطلب أفضل فصل ممكن لجميع المركبات (فصلاً عند خط الأساس) (لا تأخذ المركب غير المستبقى في الحسبان)؟

2.2 احسب كمية كل حمض في محلول المستخلص.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **2.1:** اختر العمود **B**. تبلغ قدرتا الفصل بين القمم المتجاورة فيه $R_{CA,GCA} = 2.28$ و $R_{GCA, is} = 1.63$ ، وتتجاوز كلتاها المعيار المعتاد للفصل عند خط الأساس، وهو $R \geq 1.5$. أما العمود **A**، فتبلغ فيه $R_{CA,GCA} = 0.952$ ، وهي قيمة غير كافية.

• **2.2:** تستلزم وحدة الجزء المأخوذ للتحليل كما طُبعت، وعدم تحديد الاصطلاح المنبثق لمعامل الاستجابة، إيراد توضيحات مشروطة. إذا كان الحجم المقصود للجزء المأخوذ للتحليل هو $100 \mu\text{L}$ ، فإن الكميات في المستخلص الكامل هي:

المعنى المُسنَد إلى F_X	حمض الكوليك	حمض الغليكوكوليك
الاستجابة النسبية: $F_X = \frac{A_X/n_X}{A_{is}/n_{is}}$	$51.6 \mu\text{mol}$ ، أي نحو $52 \mu\text{mol}$	$206 \mu\text{mol}$ ، أي نحو $2.1 \times 10^2 \mu\text{mol}$
معامل التصحيح المقلوب: $F_X = \frac{n_X/A_X}{n_{is}/A_{is}}$	$12.9 \mu\text{mol}$ ، أي نحو $13 \mu\text{mol}$	$8.25 \mu\text{mol}$ ، أي نحو $8.3 \mu\text{mol}$

أما إذا قُرئ الحجم المطبوع للجزء المأخوذ للتحليل حرفياً على أنه $100 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$ ، فإن جميع هذه الكميات تكون أكبر بمقدار **1,000 مرة**: وتكون القيم العددية نفسها بوحدة **mmol**.

الحل

2.1 — اختيار العمود الكروماتوغرافي

عدد الصفائح النظرية في كل عمود كامل هو

$$N = (2.56 \times 10^4 \text{ m}^{-1})(0.25 \text{ m}) = 6400, \quad \frac{\sqrt{N}}{4} = 20.$$

يحدد المركب غير المستبقى الزمن الميت:

$$t_{0,A} = 120 \text{ s}, \quad t_{0,B} = 130 \text{ s}.$$

في كلا العمودين، يكون ترتيب الإزاحة هو **CA**، ثم **GCA**، ثم المعيار الداخلي. ومن ثم، فإن زوجي القمم المتجاورة اللذين يجب فصلهما هما **CA-GCA** و **GCA-GCA**.

لكل زوج، نرمز إلى القمة الأسبق بالرقم 1 وإلى القمة اللاحقة بالرقم 2. وعندئذٍ

$$\alpha = \frac{t_2 - t_0}{t_1 - t_0}, \quad K' = \frac{t_2 - t_0}{t_0}.$$

بالتعويض في معادلة قدرة الفصل المعطاة، نحصل على تبسيط مفيد:

$$R = 20 \left(\frac{t_2 - t_1}{t_2 - t_0} \right) \left(\frac{t_2 - t_0}{t_2} \right) = 20 \frac{t_2 - t_1}{t_2}.$$

جميع المعاملات المحسوبة عديمة الأبعاد:

العمود	زوج القمم المتجاورة	α	K' ، للقمة اللاحقة	R
A	CA-GCA	$\frac{399 - 120}{380 - 120} = 1.0731$	$\frac{399 - 120}{120} = 2.3250$	$\frac{20(399 - 380)}{399} = 0.9524$
A	GCA-i.s	$\frac{442 - 120}{399 - 120} = 1.1541$	$\frac{442 - 120}{120} = 2.6833$	$\frac{20(442 - 399)}{442} = 1.9457$
B	CA-GCA	$\frac{395 - 130}{350 - 130} = 1.2045$	$\frac{395 - 130}{130} = 2.0385$	$\frac{20(395 - 350)}{395} = 2.2785$

العمود	زوج القيم المتجاورة	α	K' ، للقيمة اللاحقة	R
B	GCA-i.s.	$\frac{430 - 130}{395 - 130} = 1.1321$	$\frac{430 - 130}{130} = 2.3077$	$\frac{20(430 - 395)}{430} = 1.6279$

بالنسبة إلى القيم التي يكون شكلها غاوسياً تقريباً، يتطلب الفصل عند خط الأساس، وفق الاصطلاح المعتاد، أن تكون $R \gtrsim 1.5$.

يفصل العمود A حمض GCA عن المعيار الداخلي، لكن قمتي الحمضين فيه تتداخلان بدرجة ملحوظة. ويحقق العمود B المعيار لكلا زوجي القيم المتجاورة، لذا يمكن تقدير كل من المركبات الثلاثة المستيقاة على حدة:

B. استخدم العمود

2.2 — كميات الأحماض الصفراوية

المادتان المراد تحليلهما هما:

• **حمض الكوليك (CA)**، $C_{24}H_{40}O_5$: C[C@H](CCC(=O)O)[C@H]1CC[C@H]2[C@@H]3[C@H](O)C[C@@H]4C[C@H](O)CC[C@]4(C)[C@H]3C[C@H](O)[C@]12C

• **حمض الغليكوكوليك (GCA)**، وهو أميد حمض الكوليك مع الغليسين، $C_{26}H_{43}NO_6$: C[C@H](CCC(=O)NCC(=O)O)[C@H]1CC[C@H]2[C@@H]3[C@H](O)C[C@@H]4C[C@H](O)CC[C@]4(C)[C@H]3C[C@H](O)[C@]12C

ترمز سلسلتا SMILES المتماكبتان هاتان الكيمياء الفراغية للأحماض الصفراوية الطبيعية، بما في ذلك مجموعات الهيدروكسيل $3\alpha, 7\alpha, 12\alpha$ والتشكيل 5β .

لنرمز بـ n_X إلى كمية أحد الحمضين في الجزء المأخوذ للتحليل. كمية المعيار الداخلي هي

$$n_{is} = 2.7 \mu\text{mol}.$$

وفق تعريف الاستجابة النسبية

$$F_X = \frac{A_X/n_X}{A_{is}/n_{is}},$$

تعطي إعادة الترتيب

$$n_X = \frac{A_X}{A_{is}} \frac{n_{is}}{F_X}.$$

وعليه،

$$n_{CA, \text{aliquot}} = \frac{2200}{2304} \frac{2.7}{0.5} = 5.15625 \mu\text{mol},$$

$$n_{GCA, \text{aliquot}} = \frac{3520}{2304} \frac{2.7}{0.2} = 20.625 \mu\text{mol}.$$

إذا كان الحجم المقصود للجزء المأخوذ للتحليل هو $100 \mu\text{L} = 0.100 \text{ cm}^3$ ، فإن المستخلص الكامل يحتوي على عشرة أجزاء بهذا الحجم:

$$D = \frac{1.00 \text{ cm}^3}{0.100 \text{ cm}^3} = 10.$$

لذلك،

$$n_{CA, \text{extract}} = 51.5625 \mu\text{mol} \approx 52 \mu\text{mol},$$

$$n_{GCA, \text{extract}} = 206.25 \mu\text{mol} \approx 2.1 \times 10^2 \mu\text{mol}.$$

أما إذا كان F يدل على معامل التصحيح المقلوب، أي الكمية لكل وحدة مساحة،

$$F_X = \frac{n_X/A_X}{n_{is}/A_{is}}, \quad n_X = F_X \frac{A_X}{A_{is}} n_{is},$$

فإن الكميات المقابلة في المستخلص، لجزء مأخوذ للتحليل حجمه $100 \mu\text{L}$ ، هي

$$n_{\text{CA,extract}} = 10(0.5) \frac{2200}{2304} (2.7) = 12.890625 \mu\text{mol} \approx 13 \mu\text{mol},$$

$$n_{\text{GCA,extract}} = 10(0.2) \frac{3520}{2304} (2.7) = 8.25 \mu\text{mol} \approx 8.3 \mu\text{mol}.$$

وأخيراً، فإن أخذ الحجم المطبوع حرفياً على أنه

$$V_{\text{aliquot}} = 100 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 = 10^{-4} \text{ cm}^3$$

يعطي

$$D = \frac{1 \text{ cm}^3}{10^{-4} \text{ cm}^3} = 10^4.$$

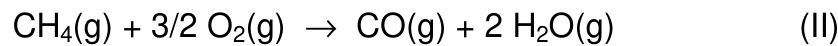
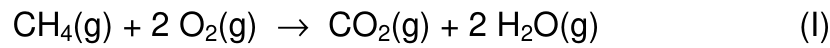
يزيد ذلك كل كمية من كميات المستخلص الواردة أعلاه بمعامل قدره 10^3 . وبما أن نسبة الاسترداد بالاستخلاص هي 100%، فإن كميات المستخلص المحسوبة تساوي أيضاً الكميات الموجودة أصلاً في عينة العصارّة المعدية.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 3: أول أكسيد الكربون الناتج من موقد ميثان

تكن أهمية هذه المسألة في صلتها بخطر التسمم بأول أكسيد الكربون الناجم عن أنظمة التدفئة المعيبة أو غير المضبوطة جيداً. وحالات التسمم الناجمة عن هذا السبب شائعة إلى حد كبير. وقد يكون الطالب على علم بأن التركيز المقبول لـ CO في الهواء هو ≥ 5 أجزاء في المليون، وأن الحد الأقصى الذي يمكن تحمّله هو 50 جزءاً في المليون.

تحدث التفاعلات الآتية في موقد ميثان:



المركّب	CH_4	O_2	CO_2	CO	H_2O
ΔH_f^0 (kJ mol ⁻¹)	74.9-	0	393.5-	110.5-	241.8-
S^0 (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	186.2	205.0	213.6	197.6	188.7

الأسئلة:

3.1 احسب ثابتيّ الاتزان لكلا التفاعلين عند $T = 1500 \text{ K}$ ، بافتراض أن قيمتي ΔH° و ΔS° مستقلتان عن درجة الحرارة.

3.2 أوجد العلاقة بين عددي مولات الأكسجين وأول أكسيد الكربون عند الاتزان ($p = 1 \text{ atm}$, $T = 1500 \text{ K}$) عندما يُدخّل الهواء إلى الموقد بكمية تجعل النسبة المولية $\text{CH}_4 : \text{O}_2$ تساوي 2 : 1.

افتراض أن التركيب الحجمي للهواء هو: 80 % N_2 و 20 % O_2 .

استخدم التقريب $n(\text{CH}_4) \cong 0$ عند الاتزان، وبرّه استناداً إلى إجابتي السؤال 3.1.

3.3 احسب الكسر المولي x لـ CO عند الاتزان في الظروف المعطاة في السؤال 3.2. افترض أن الكسر المولي لـ CO صغير جداً مقارنةً بالكسر المولي لـ CO_2 ، ومن ثم فإن العدد الكلي للمولات لا يتغير تغيراً ملحوظاً أثناء الاحتراق. برّر هذا الافتراض.

3.4 كرّر حسابات البندين 3.2 و 3.3 بافتراض إدخال ضعف كمية الهواء إلى الموقد (مقارنةً بالظروف الواردة في السؤال 3.2) (4 مول O_2 : 1 مول CH_4).

3.5 احسب تركيزي CO (معبّرًا عنهما بأجزاء في المليون حجمًا) في غازات الاحتراق بعد تكثيف بخار الماء في ظروف السؤالين 3.2 و3.4، بافتراض أن التركيب لا يتغير تغيرًا ملحوظًا أثناء التبريد من 1500 كلفن إلى درجة حرارة الغرفة، وبإهمال مساهمة بخار الماء في تركيب الطور الغازي.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **3.1:** $K_I = 4.62 \times 10^{27}$ ، $K_{II} = 2.13 \times 10^{22}$ عند 1500 K.

• **3.2:** $n(O_2) = \frac{1}{2}n(CO)$ ، مع إهمال الميثان المتبقي.

• **3.3:** $x(CO) \approx 7.05 \times 10^{-5}$ ، مع احتساب بخار الماء.

• **3.4:** على أساس إدخال 1 mol من الميثان،

$$n(O_2) = 2 \text{ mol} + \frac{1}{2}n(CO), \quad x(CO) \approx 7.10 \times 10^{-7}.$$

• **3.5:** بعد تكثيف الماء، نحو 86.2 جزءًا في المليون حجمًا لظروف 3.2 و0.785 جزءًا في المليون حجمًا لظروف 3.4.

الحل

الأنواع الكيميائية المعنية هي الميثان (CH_4)، C؛ والأكسجين (O_2)، $O=O$ ؛ وثاني أكسيد الكربون (CO_2)، $O=C=O$ ؛ وأول أكسيد الكربون (CO)، $[+O] \# [-C]$ ؛ والماء (H_2O)، O؛ والنيتروجين (N_2)، $N \# N$. تحدّد صيغ SMILES هذه كيفية اتصال الذرات؛ ولا تحدّد صيغة SMILES للأكسجين حالته الإلكترونية الأرضية الثلاثية.

اعتبر الغازات مثالية. استخدم الفعاليات اللابعدية $a_i = p_i/p^\circ$ حيث $p^\circ = 1 \text{ atm}$ ؛ ومن ثم، عند الضغط الكلي المحدّد، يكون $a_i = x_i$. $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ خذ.

3.1 — ثابتا الاتزان

التفاعلان الموزونان هما



و



احسب الكميات الخاصة بالتفاعل بطرح مجاميع المتفاعلات من مجاميع النواتج:

$$\Delta H_I^\circ = -393.5 + 2(-241.8) - (-74.9) = -802.2 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta S_I^\circ = 213.6 + 2(188.7) - 186.2 - 2(205.0) = -5.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

$$\Delta H_{II}^\circ = -110.5 + 2(-241.8) - (-74.9) = -519.2 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta S_{II}^\circ = 197.6 + 2(188.7) - 186.2 - \frac{3}{2}(205.0) = 81.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

باستخدام $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ عند 1500 K،

$$\Delta G_I^\circ = -802.2 - 1500(-0.0052) = -794.4 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta G_{II}^\circ = -519.2 - 1500(0.0813) = -641.15 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

وبالتالي،

$$K_I = \frac{a_{CO_2} a_{H_2O}^2}{a_{CH_4} a_{O_2}^2} = \exp\left(\frac{794400}{8.314(1500)}\right) = 4.62 \times 10^{27},$$

$$K_{\text{II}} = \frac{a_{\text{CO}} a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{CH}_4} a_{\text{O}_2}^{3/2}} = \exp\left(\frac{641150}{8.314(1500)}\right) = \boxed{2.13 \times 10^{22}}.$$

3.2 — الهواء بالكمية الستوكيومترية: العلاقة بين الأكسجين وأول أكسيد الكربون

اختر أساساً للحساب مقداره 1 mol من الميثان. يزود الهواء المزيج بالكميتين

$$n_0(\text{O}_2) = 2 \text{ mol}, \quad n_0(\text{N}_2) = 2 \left(\frac{80}{20}\right) = 8 \text{ mol}.$$

كلا ثابتي الاتزان كبير جداً، مما يرجح تكوّن نواتج الاحتراق ويدعم التقريب $n(\text{CH}_4) \approx 0$. ويأتي في 3.3 تحقق كمّي من اتساق هذا التقريب.

بإهمال الميثان، تعطي موازنات الكربون والهيدروجين

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

وموازنة ذرات الأكسجين هي

$$2n(\text{O}_2) + 2n(\text{CO}_2) + n(\text{CO}) + n(\text{H}_2\text{O}) = 4 \text{ mol}.$$

بالتعويض نحصل على

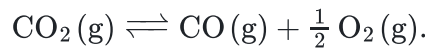
$$\boxed{n(\text{O}_2) = \frac{1}{2} n(\text{CO})}.$$

وهكذا، مقابل كل مول من أول أكسيد الكربون يتكوّن بدلاً من ثاني أكسيد الكربون، يبقى نصف مول من الأكسجين دون استهلاك. وتكون الكمية الكلية عند الاتزان

$$n_{\text{tot}} = 11 \text{ mol} + \frac{1}{2} n(\text{CO}).$$

3.3 — الكسر المولي لأول أكسيد الكربون مع الهواء بالكمية الستوكيومترية

ب طرح التفاعل I من التفاعل II نحصل على



وثابت اتزانته هو

$$K_d = \frac{K_{\text{II}}}{K_{\text{I}}} = \frac{a_{\text{CO}} a_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{CO}_2}} = 4.60435 \times 10^{-6}.$$

ليكن $x = x(\text{CO})$ من 3.2،

$$x(\text{O}_2) = \frac{x}{2}.$$

عندما يكون محتوى أول أكسيد الكربون صغيراً،

$$n_{\text{tot}} \approx 11 \text{ mol}, \quad x(\text{CO}_2) \approx \frac{1}{11}.$$

بما أن الضغط الكلي هو 1 atm،

$$K_d = \frac{x \sqrt{x/2}}{1/11} = \frac{11}{\sqrt{2}} x^{3/2}.$$

إن،

$$\boxed{x = \left(\frac{\sqrt{2} K_d}{11}\right)^{2/3} = 7.05 \times 10^{-5}}.$$

والكمية المقابلة هي

$$n(\text{CO}) \approx 11x \text{ mol} = 7.755 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

ويتأكد افتراض صغر المحتوى من العلاقة

$$\frac{x(\text{CO})}{x(\text{CO}_2)} \approx 11x = 7.76 \times 10^{-4},$$

أي إن كمية أول أكسيد الكربون لا تتجاوز نحو 0.0776% من كمية ثاني أكسيد الكربون. علاوةً على ذلك،

$$\frac{n_{\text{tot}} - 11 \text{ mol}}{11 \text{ mol}} = \frac{n(\text{CO})/2}{11 \text{ mol}} \approx 3.53 \times 10^{-5},$$

وهي زيادة في العدد الكلي للمولات لا تتجاوز 0.00353%.

وأخيراً، يعطي التفاعل | الكسر المولي للميثان المتبقي:

$$x(\text{CH}_4) = \frac{x(\text{CO}_2)x(\text{H}_2\text{O})^2}{K_I x(\text{O}_2)^2} \approx \frac{(1/11)(2/11)^2}{(4.618 \times 10^{27})(3.525 \times 10^{-5})^2} \approx 5.2 \times 10^{-22}.$$

ومن ثم فإن إهمال الميثان متسق تماماً.

3.4 — ضعف الكمية الستوكيومترية من الهواء

لكل 1 mol من الميثان، يحتوي مزيج التغذية الآن على 4 mol من الأكسجين و 16 mol من النيتروجين.

تبقى موازنات الكربون والهيدروجين دون تغيير. وتصبح موازنة ذرات الأكسجين

$$2n(\text{O}_2) + 2n(\text{CO}_2) + n(\text{CO}) + n(\text{H}_2\text{O}) = 8 \text{ mol},$$

مما يعطي

$$\boxed{n(\text{O}_2) = 2 \text{ mol} + \frac{1}{2}n(\text{CO})}.$$

وبالتالي تكون الكمية الكلية

$$n_{\text{tot}} = 21 \text{ mol} + \frac{1}{2}n(\text{CO}) \approx 21 \text{ mol}.$$

وعليه،

$$x(\text{CO}_2) \approx \frac{1}{21}, \quad x(\text{O}_2) \approx \frac{2}{21}.$$

باستخدام ائزان التفكك نفسه،

$$K_d = \frac{x\sqrt{2/21}}{1/21} = \sqrt{42}x,$$

إذن

$$\boxed{x(\text{CO}) = \frac{K_d}{\sqrt{42}} = 7.10 \times 10^{-7}}.$$

ومن ثم،

$$n(\text{CO}) \approx 21x \text{ mol} = 1.492 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

التقريبات أدق هنا:

$$\frac{x(\text{CO})}{x(\text{CO}_2)} \approx 21x = 1.49 \times 10^{-5},$$

$$\frac{n_{\text{tot}} - 21 \text{ mol}}{21 \text{ mol}} \approx 3.55 \times 10^{-7}.$$

ويعطي التفاعل أيضاً $x(\text{CH}_4) \approx 1.0 \times 10^{-29}$ ، مما يؤكد إمكان إهمال الميثان المتبقي.

3.5 — تركيز أول أكسيد الكربون بعد التكتيف

وفقاً للافتراض المذكور، تبقى كمية أول أكسيد الكربون دون تغيير أثناء التبريد. ويزيل التكتيف نحو 2 mol من الماء من كل مزيج غازي. في الغازات المثالية، يساوي الكسر الحجمي الكسر المولي، لذا

$$C_{\text{CO}}(\text{ppm by volume}) = 10^6 \frac{n(\text{CO})}{n_{\text{dry}}}.$$

باستخدام التقريبات نفسها القائمة على صغر كمية أول أكسيد الكربون:

الظروف	$n(\text{CO})$	n_{dry}	تركيز أول أكسيد الكربون في الغاز الجاف
الهواء بالكمية الستوكيومترية، 3.2	$7.755 \times 10^{-4} \text{ mol}$	$11 - 2 = 9 \text{ mol}$	86.2 ppm
ضعف كمية الهواء، 3.4	$1.492 \times 10^{-5} \text{ mol}$	$21 - 2 = 19 \text{ mol}$	0.785 ppm

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 4: اصطناع الفرونتالين

(i) الفرونتالين فرمون لخنفساء الصنوبر الغربية، وتركيبه C 67.58 %، H 9.92 %، O 22.50 %. وهو أسيتال يمكن تحضيره باصطناع طويل نوعاً ما، انطلاقاً من ملح الصوديوم لمالونات ثنائي الإيثيل (ملح الصوديوم لإستر ثنائي الإيثيل لحمض البروبان ديويك) و3-كلورو-2-ميثيل بروين.

(ii) يُحلّل الناتج **A** المتكوّن من هذه الخطوة الأولى مائياً بعد ذلك باستخدام هيدروكسيد البوتاسيوم المركز، ثم يُنزع منه الكربوكسيل بمعالجته بحمض الأسيتيك الساخن، ليعطي المركّب **B**. ويتفاعل هذا الأخير مع محلول مائي من NaHCO_3 (يُلاحظ تصاعد غاز)، وكذلك مع محلول مائي بارد من KMnO_4 يتحوّل لونه إلى البني.

(iii) يُحوّل المركّب **B** بعد ذلك باستخدام LiAlH_4 إلى مركّب جديد **C** ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$).

(iv) تؤدي معالجة **C** بكلوريد بارا-تولوين سلفونيل في البيريدين، ثم بسيانيد الصوديوم في ثنائي ميثيل السلفوكسيد، إلى الحصول على **D** ($\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}$).

(v) يُعطي تفاعل **D** اللاحق مع يوديد ميثيل المغنيسيوم، متبوعاً بالتحلل المائي، المركّب **E** ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$). ويظهر **E** امتصاصاً للأشعة تحت الحمراء عند نحو 1700 cm^{-1} .

(vi) تؤدي بعد ذلك أكسدة **E** بحمض ميتا-كلوروبيربنزويك إلى الحصول على **F** ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$)، الذي يتحوّل عند معالجته بالأحماض المخففة إلى أسيتال الفرونتالين **G**.

الأسئلة:

4.1 ارسم بُنى المركّبات **A - G**.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 4.1. البُنى كما يأتي. بالنسبة إلى **F** و **G**، يُعرض كلا المتماكين المرآتيين لأن الاصطناع يعطي نواتج راسيمية.

المركب	الاسم	SMILES
A	2-(2-ميثيل بروب-2-ين-1-يل)بروبان ديوات ثنائي الإيثيل	<chem>CCOC(=O)C(CC(=O)C)C(=O)OCC</chem>
B	حمض 4-ميثيل بنت-4-ينويك	<chem>C=C(C)CCC(=O)O</chem>
C	4-ميثيل بنت-4-ين-1-ول	<chem>C=C(C)CCCCO</chem>
D	5-ميثيل هكس-5-ين نتريل	<chem>C=C(C)CCCC#N</chem>
E	6-ميثيل هبت-6-ين-2-ون	<chem>CC(=O)CCCC(=O)C</chem>
F	(±)-6,7-إيبوكسي-6-ميثيل هبتان-2-ون	<chem>CC(=O)CCC[C@]1(C)CO1</chem> و <chem>CC(=O)CCC[C@@]1(C)CO1</chem>
G	(±)-فرونتالين: 1,5-ثنائي ميثيل-6,8-ديوكسابيسيكلو[3.2.1]أوكتان	<chem>C[C@]12CCC[C@@]3(C)OC1O2</chem> و <chem>C[C@]12CCC[C@]3(C)OC1O2</chem>

تمثل سلسلتا SMILES للمركب G المتماكين المرآتين (1*S*, 5*R*) و (1*R*, 5*S*)، على الترتيب.

الحل

4.1

يوفر التركيب العنصري أولاً وسيلة مفيدة للتحقق. باعتماد أساس مقداره 100.00 g، وباستخدام الكتل الذرية القياسية،

$$n_C = \frac{67.58 \text{ g}}{12.01 \text{ g mol}^{-1}} = 5.627 \text{ mol},$$

$$n_H = \frac{9.92 \text{ g}}{1.008 \text{ g mol}^{-1}} = 9.841 \text{ mol},$$

$$n_O = \frac{22.50 \text{ g}}{16.00 \text{ g mol}^{-1}} = 1.406 \text{ mol}.$$

إذن،

$$n_C : n_H : n_O = 4.001 : 6.998 : 1 \approx 4 : 7 : 1.$$

وعليه، فإن الصيغة الأولية هي C_4H_7O . ويثبت الاصطناع أدناه أن الصيغة الجزيئية هي $C_8H_{14}O_2$.

(i) تعطي الألكلة A.

يحتوي ملح الصوديوم لملونات ثنائي الإيثيل، $[Na^+ \cdot [CH_2-]_n]$ ، على ذرة كربون محبة للنواة بين مجموعتي الإستر. وهي تهاجم ذرة الكربون الحاملة للكلور في 3-كلورو-2-ميثيل بروبين، $C=C(C)CCl$ ، مزيجاً أيون الكلوريد في تفاعل S_N2 .

المعادلة الأيونية الصافية الموزونة هي



وبناءً على ذلك،



يبقى الألكين دون تغيير.

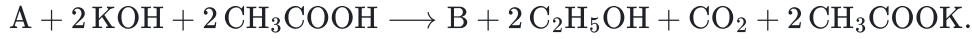
(ii) يعطي التحلل المائي للإستر ونزع الكربوكسيل B.

يحول التحلل المائي مجموعتي الإستر كليهما إلى مجموعتي كربوكسيلات. وتعطي البروتنة حمض 2-(2-ميثيل بروب-2-ين-1-يل)بروبان ديويك، $C=C(C)CC(=O)O$ و $C(=O)O$.

ولكونه حمض مالونيك مستبدلاً، فإنه يفقد مجموعة كربوكسيل واحدة على هيئة ثنائي أكسيد الكربون عند التسخين:



والمعادلة الإجمالية الموزونة التي تشمل التصبن والمعالجة بحمض الأسيتيك هي



وعليه،



تؤيد الملاحظتان هذه البنية:

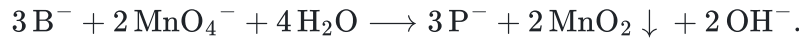
- تتفاعل مجموعة الحمض الكربوكسيلي فيه مع البيكربونات، مطلقاً ثنائي أكسيد الكربون، $\text{O}=\text{C}=\text{O}$:



والناتج العضوي هو أيون 4-ميثيل بنت-4-ينوات، $\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{CCC}(=\text{O})[\text{O}^-]$.

- يخضع الألكين فيه لإضافة مجموعتي هيدروكسيل بفعل البرمنغنات المائية الباردة، منتجاً أكسيد المنغنيز(IV) البني، MnO_2 .

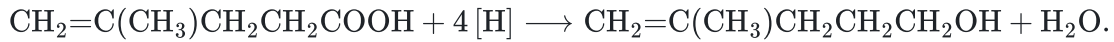
لكتابة معادلة موزونة بصيغة الكربوكسيلات، ليرمز B^- إلى الأيون أعلاه، وليرمز P^- إلى أيون 4,5-ثنائي هيدروكسي-4-ميثيل بنتانوات، الذي يتكوّن على هيئة زوج راسيمي: $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])\text{CC}[\text{C}@@](\text{O})(\text{C})\text{CO}$ و $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])\text{CC}[\text{C}@](\text{O})(\text{C})\text{CO}$ عندئذٍ



(iii) يعطي الاختزال C.

يختزل هيدريد ألومنيوم الليثيوم مجموعة الحمض الكربوكسيلي إلى كحول أولي، مع الإبقاء على الألكين المعزول.

معادلة الاختزال العضوي الموزونة، حيث يرمز $[\text{H}]$ إلى مكافئ اختزالي مقداره ذرة هيدروجين، هي



إن،



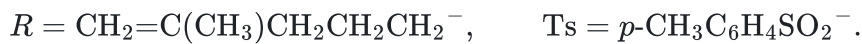
وهو ما يتوافق مع الصيغة المعطاة.

(iv) تعطي التوسلة والاستبدال بالسيانيد D.

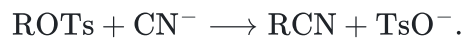
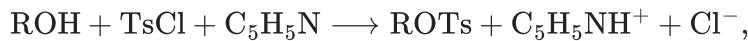
تحول التوسلة الكحول إلى مجموعة مغادرة جيدة دون تغيير الهيكل الكربوني. والمركب الوسيط هو 4-ميثيل بنزين سلفونات 4-ميثيل



للمعادلات التالية، نعرّف



التحوّلات الموزونة هي



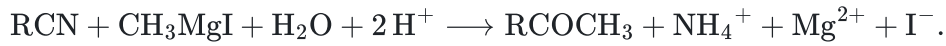
يهاجم السيانيد عبر ذرة الكربون فيه ذرة الكربون الأولية الحاملة للمجموعة المغادرة. ويدخل ذلك ذرة كربون إضافية واحدة:



(v) يعطي التفاعل مع يوديد ميثيل المغنيسيوم E.

تهاجم مجموعة الميثيل ذرة كربون النتريل. ويحول التحلل المائي لوسيط إيمين المغنيسيوم الناتج ذرة الكربون المشتقة من النتريل إلى كربونيل كيتوني.

عند إجراء المعالجة النهائية في وسط مائي حمضي، تكون المعادلة الصافية الموزونة



وبناءً على ذلك،

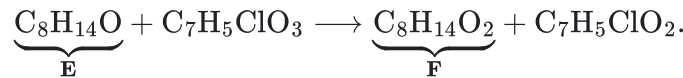


تفسّر مجموعة الميثيل التي يوفرها كاشف غرينيارد ازدياد عدد ذرات الكربون من سبع إلى ثمان. ويفسّر الكربونيل الكيتوني امتصاص الأشعة تحت الحمراء قرب 1700 cm^{-1} .

(vi) تعطي الألكسدة F؛ ويعطي التحلّق المحفّز بالحمض G.

ينقل حمض 3-كلوروبيروكسي بنزويك، $\text{O}=\text{C}(\text{OO})\text{c1cccc}(\text{Cl})\text{c1}$ ، ذرة أكسجين واحدة إلى الألكين، ويتحوّل إلى حمض 3-كلوروبنزويك، $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{c1cccc}(\text{Cl})\text{c1}$.

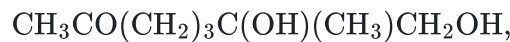
المعادلة الجزيئية الموزونة هي



لرسم F، استبدل بالرابعة المزدوجة الطرفية في E حلقةً أوكسيان: تربط ذرة الأكسجين بين ذرتي الكربون 6 و 7 لتشكيل حلقة ثلاثية الأعضاء. وتحمل ذرة الكربون 6 مجموعة ميثيل والسلسلة $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ ؛ أما ذرة الكربون 7 فهي CH_2 .

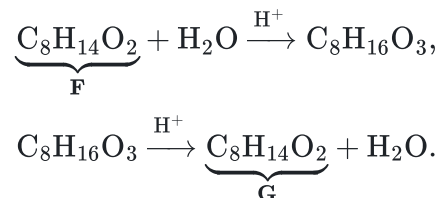
ينتج عن الهجوم على أيٍّ من وجهي الألكين تكوّن المتماكين المرآتين للمركّب F بكميتين متساويتين.

يمكن فهم التحوّل اللاحق المحفّز بالحمض بتمثيل إمالة الإيبوكسيد متبوعاً بتكوّن كيتال داخل الجزيء. وتعطي الإمالة 6,7-ثنائي هيدروكسي-6-ميثيل هبتان-2-ون،



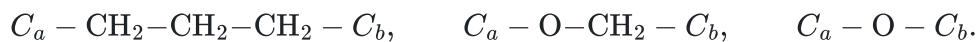
وسلسلتا SMILES لمتماكيه المرآتين هما $\text{CC}(=\text{O})\text{CCC}[\text{C}@\text{H}](\text{C})(\text{O})\text{CO}$ و $\text{CC}(=\text{O})\text{CCC}[\text{C}@@\text{H}](\text{C})(\text{O})\text{CO}$.

الخطوتان الموزنتان هما



في خطوة تكوين الكيتال، تكوّن ذرتا أكسجين مجموعتي الهيدروكسيل رابطتين مع ذرة الكربون التي كانت كربون الكربونيل، مع فقدان الماء. ولذلك فإن التحوّل الصافي $\text{F} \rightarrow \text{G}$ يَبْقَى الصيغة الجزيئية دون تغيير.

لرسم G بدقة، سمّ ذرة الكربون التي كانت كربون الكربونيل C_a ، وذرة كربون الإيبوكسيد المستبدلة بالميثيل C_b . وتحمل كلّ منهما مجموعة ميثيل. صل بينهما بثلاثة جسور:



تحتوي هذه الجسور على ثلاث ذرات فاصلة وذرتين فاصلتين وذرة فاصلة واحدة، على الترتيب، مما يعطي هيكل بيسيكلو[3.2.1]أوكتان. وبتقييم الذرات المتغايرة، يكون الناتج 1,5-ثنائي ميثيل-6,8-ديوكسابيسيكلو[3.2.1]أوكتان، أي الفرونتالين.

وأخيراً،

$$\text{DBE} = \frac{2(8) + 2 - 14}{2} = 2.$$

تُعزى درجتا عدم الإشباع كلتاهما في G إلى الحلقتين. ويعطي الاصطناع المحدّد، الخالي من العوامل الكيرالية، فرونتالين راسيمياً من النمط $(1S, 5R)/(1R, 5S)$.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 5: الهيدروبويرة غير المتناظرة لـ 1-ميثيل سيكلوبنتين

عند معالجة 1-ميثيل سيكلوبنتين بكاشف هيدروبويرة كيرالي ذي نشاط ضوئي (R_2^*BH) ثم إجراء معالجة تأكسدية لاحقة، ينتج مزيج من الكحوليات يدير مستوى الضوء المستقطب.

الأسئلة:

5.1 اكتب الصيغ البنائية للكحوليات.

5.2 عيّن التشكيلات (R, S) للمراكز الكيرالية.

5.3 وضح في جملة واحدة لماذا يُظهر مزيج الكحوليات الناتج نشاطاً ضوئياً.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 5.1 المتماكب المراتبان لـ ترانس-2-ميثيل سيكلوبنتان-1-ول: ($1R, 2R$)-2-ميثيل سيكلوبنتان-1-ول، $O[C@@H]1[C@H](C)CCC1$ و ($1S, 2S$)-2-ميثيل سيكلوبنتان-1-ول، $O[C@H]1[C@@H](C)CCC1$.
- 5.2 عند ترقيم ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل بالرمز C1 وذرة الكربون الحاملة لمجموعة الميثيل بالرمز C2، يكون التشكيلان هما ($1R, 2R$) و ($1S, 2S$).
- 5.3 يهاجم كاشف الهيدروبويرة الكيرالي تفضيلاً أحد وجهي الألكين المتكافئين مرآتيًا، فينتج كميتين غير متساويتين من المتماكبين المراتبين، ومن ثم لا يُلغى دورانهما الضوئيان المتعاكسان أحدهما الآخر.

الحل

5.1

الألكين الابتدائي هو 1-ميثيل سيكلوبنتين، $CC1=CCCC1$.

تتبع الهيدروبويرة انتقائية موضعية مضادة لقاعدة ماركوفنيكوف: يرتبط البورون بذرة كربون الألكين الأقل استبدالاً، بينما يرتبط الهيدروجين بذرة الكربون الحاملة لمجموعة الميثيل. وتحدث إضافة الهيدروجين والبورون على الجانب نفسه (سين)، من الوجه نفسه للرابطة المزدوجة. تستبدل المعالجة التأكسدية اللاحقة رابطة الكربون-البورون برابطة كربون-أكسجين مع الاحتفاظ بالتشكيل الفراغي عند ذرة الكربون. لذلك، تقع مجموعة الهيدروكسيل الناتجة وذرة الهيدروجين المضافة حديثاً إلى ذرة الكربون المجاورة على الوجه نفسه من الحلقة. وتقع مجموعة الميثيل على الوجه المقابل، مما يجعل مجموعتي الهيدروكسيل والميثيل في وضع ترانس.

تؤدي الإضافة من الوجهين إلى المتماكبين المراتبين المذكورين في الإجابة 5.1.

لتمثيل صيغتهما البنائيتين بدقة، ارسم مضلعاً خماسياً تكون فيه ذرة C1 الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل في الأعلى، ورقم ذرات الكربون المتبقية في الحلقة باتجاه عقارب الساعة، مع وضع مجموعة الميثيل على C2:

- في إحدى الصيغتين، ارسم رابطة $OH-C1$ على هيئة إسفين مصمت متجه نحو الناظر، ورابطة CH_3-C2 على هيئة إسفين مخطط متجه بعيداً عنه.
- في الصيغة الأخرى، اعكس اتجاه الإسفينين كليهما.

تحدّد هذه الرسوم التشكيل؛ ولا تعني أن حلقة السيكلوبنتان مستوية بالفعل.

5.2

الأولويات وفق قواعد CIP هي:

المركز الفراغي	الأولوية 1	الأولوية 2	الأولوية 3	الأولوية 4
C1	أكسجين الهيدروكسيل	مسار الحلقة عبر C2	مسار الحلقة عبر C5	الهيدروجين
C2	مسار الحلقة عبر C1	مسار الحلقة عبر C3	كربون الميثيل	الهيدروجين

عند **C1**، تُميز ذرتا كربون الحلقة المرتبطتان مباشرةً به بالنظر إلى الذرات المرتبطة بهما في المستوى التالي: ترتبط C2 بـ (C, C, H)، بينما ترتبط C5 بـ (C, H, H). ولذلك، تكون الأولوية أعلى للمسار عبر C2.

عند **C2**، تكون المقارنات المقابلة كما يلي:

$$(O, C, H) > (C, H, H) > (H, H, H),$$

مما يعطي الترتيب: المسار عبر C1 > المسار عبر C3 > الميثيل.

بتطبيق هذه الأولويات على الرسوم المحددة، يكون تشكيل الصيغة التي تتجه فيها مجموعة الهيدروكسيل نحو الناظر ومجموعة الميثيل بعيداً عنه هو (1R, 2R)؛ ويعطي عكس اتجاه الإسفينين كليهما التشكيل (1S, 2S).

لم تُحدد البنية التفصيلية للكاشف ولا تشكيله المطلق، لذلك لا يمكن تعيين المتماكب المرآتي الغالب أو إشارة الدوران الضوئي.

5.3

يجعل الكاشف الكيرالي الهجوم على وجهي الألكين المتكافئين مرآتيًا يمرّ عبر حالتين انتقاليّتين متماكبتين فراغيًا وغير مرآتيّتين، مختلفتين في الطاقة، مما ينتج كميتين غير متساويتين من المتماكين المرآتيين للكحول، فلا يلغي دورانهما الضوئيان أحدهما الآخر.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.