

IChO 1994

المسائل النظرية والحلول · أوصلو، النرويج · 8 مسائل نظرية مع حلول كاملة

eulersolve.org/icho/1994/

المسألة 1: حمض اللاكتيك وهيدروجين الكربونات والكالسيوم في الدم

يتكوّن حمض اللاكتيك في العضلات أثناء النشاط الشديد (الأبيض اللاهوائي). وفي الدم، يتعادل حمض اللاكتيك بتفاعله مع هيدروجين الكربونات. وستوضّح الحسابات التالية ذلك:

حمض اللاكتيك، الذي يُرمز إليه بـ HL، حمض أحادي البروتون، وثابت تفككه الحمضي هو $K_{HL} = 1.4 \times 10^{-4}$.

ثابتا التفكك الحمضي لحمض الكربونيك هما: $K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}$ و $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$. ويبقى ثاني أكسيد الكربون كله ذائباً أثناء التفاعلات.

1.1 احسب pH لمحلول من HL تركيزه $3.00 \times 10^{-3} M$.

1.2 احسب قيمة ثابت الاتزان للتفاعل بين حمض اللاكتيك وهيدروجين الكربونات.

1.3 تُضاف كمية مقدارها $3.00 \times 10^{-3} mol$ من حمض اللاكتيك (HL) إلى $1.00 dm^3$ من محلول $NaHCO_3$ تركيزه $0.024 M$ (لا يتغير الحجم، ويتعادل HL تماماً).

(i) احسب قيمة pH في محلول $NaHCO_3$ قبل إضافة HL.

(ii) احسب قيمة pH في المحلول بعد إضافة HL.

1.4 تغيّرت قيمة pH في دم شخص من 7.40 إلى 7.00 بسبب حمض اللاكتيك المتكوّن أثناء النشاط البدني. ليكن محلول مائي له $pH = 7.40$ و $[HCO_3^-] = 0.022$ ممثلاً للدم في الحساب التالي. كم مولاً من حمض اللاكتيك أُضيف إلى $1.00 dm^3$ من هذا المحلول عندما أصبحت قيمة pH له 7.00؟

1.5 قيسّت قيمة pH في محلول مائي مشبع من $CaCO_3(s)$ ، فكانت 9.95. احسب ذوبانية كربونات الكالسيوم في الماء، وبَيِّنْ أن القيمة المحسوبة لثابت حاصل الإذابة K_{sp} هي 5×10^{-9} .

1.6 يحتوي الدم على الكالسيوم. حدّد أقصى تركيز لأيونات الكالسيوم «الحرّة» في المحلول ($pH = 7.40$)، $[HCO_3^-] = 0.022$ الوارد في 1.4.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 1.1: $pH = 3.24$.

• 1.2: $HL + HCO_3^- \rightleftharpoons L^- + H_2CO_3$ حيث $K = 3.1 \times 10^2$.

• 1.3(i): $pH = 8.34$.

• 1.3(ii): $pH = 7.19$.

• 1.4: $n(HL) = 2.4 \times 10^{-3} mol$.

• 1.5: $s = 1.3 \times 10^{-4} mol dm^{-3}$ ، $K_{sp} \approx 4.7 \times 10^{-9}$ ، وتصبح بالتقريب 5×10^{-9} .

$$\bullet \text{ 1.6: } [\text{Ca}^{2+}]_{\max} \approx 2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \quad (1.93 \times 10^{-4} \text{ قبل التقريب}).$$

الحل

نستخدم علاقات الاتزان بدلالة التراكيز للمحاليل المخففة، وعند الحاجة نستخدم $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$. لنكتب $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$ في حسابات الكربونات، يرمز $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ إلى مكوّن حمض الكربونيك غير المتفكك الذي يمثّله ثابت K_{a1} المعطى، وهو يشمل اصطلاحاً ثاني أكسيد الكربون الذائب.

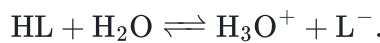
الأنواع الكيميائية وتمثيلاتها بصيغة SMILES هي:

الاسم والرمز	SMILES
حمض اللاكتيك، HL	<chem>CC(O)C(=O)O</chem>
أيون اللاكتات، L^-	<chem>CC(O)C(=O)[O-]</chem>
حمض الكربونيك، H_2CO_3	<chem>O=C(O)O</chem>
ثاني أكسيد الكربون، CO_2	<chem>O=C=O</chem>
أيون هيدروجين الكربونات، HCO_3^-	<chem>O=C(O)[O-]</chem>
أيون الكربونات، CO_3^{2-}	<chem>O=C([O-])[O-]</chem>
الماء، H_2O	<chem>O</chem>
أيون الهيدرونيوم، H_3O^+	<chem>[+OH3]</chem>
أيون الهيدروكسيد، OH^-	<chem>[OH-]</chem>
أيون الكالسيوم، Ca^{2+}	<chem>[Ca+2]</chem>
هيدروجين كربونات الصوديوم، NaHCO_3	<chem>O=C(O)[O-].[+Na]</chem>
كربونات الكالسيوم، CaCO_3	<chem>O=C([O-])[O-].[Ca+2]</chem>

لا تؤثر الكيمياء الفراغية لحمض اللاكتيك في هذه الاتزانات، ولذلك تُترك دون تحديد. وتصف تمثيلات SMILES للأملح، ذات الأجزاء غير المتصلة، التركيب الأيوني؛ ولا تمثل شبكة بلورية.

1.1 — الأس الهيدروجيني لحمض اللاكتيك

يكون التفكك كما يلي:



عند تركيز ابتدائي $C = 3.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ ، ليمثّل x التركيز المتفكك. بإهمال التآين الذاتي للماء،

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{L}^-] = x, \quad [\text{HL}] = C - x.$$

إذن،

$$K_{\text{HL}} = \frac{x^2}{C - x},$$

والجذر الموجب للمعادلة التربيعية هو

$$x = \frac{-K_{\text{HL}} + \sqrt{K_{\text{HL}}^2 + 4K_{\text{HL}}C}}{2} = 5.8184 \times 10^{-4} \text{ M}.$$

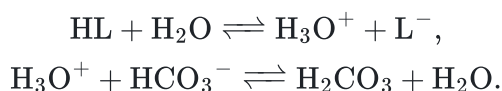
ومن ثم

$$\boxed{\text{pH} = 3.24}.$$

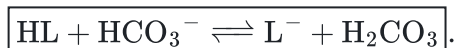
يتفكك نحو 19.4% من الحمض، لذا لن يكون التقريب $C - x \approx C$ دقيقاً بما يكفي هنا.

1.2 — ثابت اتزان التعادل

نجمع تفكك حمض اللاكتيك مع عكس التفكك الأول لحمض الكربونيك:



التفاعل الكلي الموزون هو



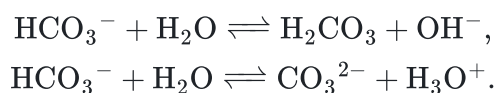
وثابت اتزانه هو

$$K = \frac{[\text{L}^-][\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HL}][\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_{\text{HL}}}{K_{a1}} = \frac{1.4 \times 10^{-4}}{4.5 \times 10^{-7}} = \boxed{3.1 \times 10^2}.$$

لذلك يميل التفاعل بشدة إلى انتقال البروتون من حمض اللاكتيك إلى هيدروجين الكربونات.

1.3 (i) — الأس الهيدروجيني قبل إضافة حمض اللاكتيك

هيدروجين الكربونات نوع أمفيبروتي؛ إذ يمكنه استقبال بروتون أو منحه:



بالنسبة إلى محلول ملح هيدروجين الكربونات، وبإهمال المساهمة الصغيرة للتأين الذاتي للماء، يعطي ميزان المادة وشرط التعادل الكهربائي

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] \approx [\text{CO}_3^{2-}].$$

ويعطي تعبيراً التفكك الحمضي

$$K_{a1}K_{a2} = \left(\frac{h[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \right) \left(\frac{h[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \right) \approx h^2.$$

وعليه

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) = \frac{1}{2}(6.3468 + 10.3279) = \boxed{8.34}.$$

1.3 (ii) — الأس الهيدروجيني بعد إضافة حمض اللاكتيك

وفقاً لافتراض التعادل التام المذكور، يحول كل مول من حمض اللاكتيك مؤلاً واحداً من هيدروجين الكربونات إلى حمض الكربونيك:



الكمية الأصلية من هيدروجين الكربونات هي

$$n_0 = (0.024 \text{ mol dm}^{-3})(1.00 \text{ dm}^3) = 0.024 \text{ mol}.$$

بعد إضافة 0.00300 mol من حمض اللاكتيك، تكون تراكيز الأنواع السائدة في منظومة الكربونات كما يلي:

$$[\text{HCO}_3^-] \approx 0.024 - 0.00300 = 0.021 \text{ M},$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] \approx 0.00300 \text{ M}.$$

باستخدام اتزان التفكك الأول لحمض الكربونيك،

$$\text{pH} = pK_{a1} + \log_{10} \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]},$$

فنحصل على

$$\text{pH} = 6.3468 + \log_{10} \frac{0.021}{0.00300} = 7.1919.$$

إذن،

$$\boxed{\text{pH} = 7.19}.$$

لا تتغير المساهمة الصغيرة للكربونات هذه النتيجة بعد التقريب.

1.4 — حمض اللاكتيك اللازم لخفض الأس الهيدروجيني من 7.40 إلى 7.00

في البداية،

$$h_i = 10^{-7.40} = 3.9811 \times 10^{-8} \text{ M.}$$

يُستنتج التركيز الابتدائي لحمض الكربونيك من K_{a1} :

$$[\text{H}_2\text{CO}_3]_i = \frac{h_i[\text{HCO}_3^-]_i}{K_{a1}} = \frac{(3.9811 \times 10^{-8})(0.022)}{4.5 \times 10^{-7}} = 1.9463 \times 10^{-3} \text{ M.}$$

عند هذه القيم للأس الهيدروجيني، يكون حمض اللاكتيك متفككاً بصورة شبه تامة. فعلى سبيل المثال، عند الأس الهيدروجيني النهائي،

$$\frac{[\text{L}^-]}{[\text{HL}]} = \frac{K_{\text{HL}}}{10^{-7.00}} = 1.4 \times 10^3.$$

كما أن نسبة الكربونات صغيرة، إذ إن

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_{a2}}{h} \leq 1.2 \times 10^{-3}.$$

بإهمال تلك النسبة الصغيرة، لنفترض أن $x \text{ mol dm}^{-3}$ من حمض اللاكتيك المضاف تتفاعل. ولأن ثاني أكسيد الكربون يبقى ذائباً،

$$[\text{HCO}_3^-]_f = 0.022 - x,$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3]_f = 0.0019463 + x.$$

عند $\text{pH} = 7.00$,

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]_f}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_f} = \frac{K_{a1}}{h_f} = \frac{4.5 \times 10^{-7}}{1.0 \times 10^{-7}} = 4.5.$$

ومن ثم

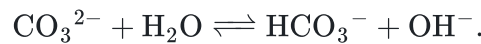
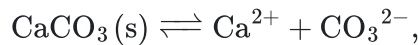
$$\begin{aligned} \frac{0.022 - x}{0.0019463 + x} &= 4.5, \\ x &= \frac{0.022 - 4.5(0.0019463)}{5.5} = 2.4076 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

لحجم مقداره 1.00 dm^3

$$\boxed{n(\text{HL}) = 2.4 \times 10^{-3} \text{ mol}}.$$

1.5 — ذوبانية كربونات الكالسيوم وحاصل إذابتها

تحدث الإذابة والحلمهة للكربونات:



ونتيجة لذلك، تتوزع الكربونات الذائبة على ثلاث صور حمضية-قاعدية.

عند الأس الهيدروجيني المقاس،

$$h = 10^{-9.95} = 1.1220 \times 10^{-10} \text{ M,}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{h} = 8.9125 \times 10^{-5} \text{ M.}$$

لتكن

$$a = [\text{H}_2\text{CO}_3], \quad b = [\text{HCO}_3^-], \quad c = [\text{CO}_3^{2-}],$$

ولتكن s الذوبانية المولارية. عند الإذابة في الماء النقي، يتساوى تركيز الكالسيوم مع التركيز الكلي للكربون غير العضوي:

$$s = [\text{Ca}^{2+}] = a + b + c.$$

يتطلب التعادل الكهربائي أن يكون

$$2s + h = b + 2c + [\text{OH}^-].$$

بالتعويض بميزان الكربون نحصل على

$$2a + b = [\text{OH}^-] - h.$$

وتعطي اتزانات الأحماض

$$a = \frac{h}{K_{a1}}b, \quad c = \frac{K_{a2}}{h}b.$$

إذن،

$$b = \frac{[\text{OH}^-] - h}{1 + 2h/K_{a1}} = 8.9081 \times 10^{-5} \text{ M},$$

$$a = \frac{h}{K_{a1}}b = 2.2211 \times 10^{-8} \text{ M},$$

$$c = \frac{K_{a2}}{h}b = 3.7315 \times 10^{-5} \text{ M}.$$

وبالتالي تكون الذوبانية

$$s = a + b + c = 1.2642 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3},$$

أو

$$\boxed{s = 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

وأخيرًا،

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = (1.2642 \times 10^{-4})(3.7315 \times 10^{-5}) = 4.7172 \times 10^{-9}.$$

ومن ثم، وفقًا للدقة المذكورة في المسألة،

$$\boxed{K_{sp} \approx 5 \times 10^{-9}}.$$

1.6 — أقصى تركيز لأيونات الكالسيوم الحرة

عند $\text{pH} = 7.40$ ، يحدّد اتزان التفكك الثاني لحمض الكربونيك تركيز الكربونات:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2}[\text{HCO}_3^-]}{h} = \frac{(4.7 \times 10^{-11})(0.022)}{10^{-7.40}} = 2.5973 \times 10^{-5} \text{ M}.$$

يبلغ تركيز الكالسيوم الحر عند الاتزان أقصى قيمة له عند الإشباع بـ كربونات الكالسيوم:

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{max}}[\text{CO}_3^{2-}] = K_{sp}.$$

باستخدام القيمة المقرّبة الواردة في المسألة $K_{sp} = 5 \times 10^{-9}$ ،

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{max}} = \frac{5 \times 10^{-9}}{2.5973 \times 10^{-5}} = 1.9251 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

إذن،

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{max}} \approx 2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 2: تقدير النيتروجين بطريقة كيلدال

غالبًا ما يُقدَّر النيتروجين في المواد الزراعية بطريقة كيلدال. تتضمن هذه الطريقة معالجة العينة بحمض الكبريتيك المركز الساخن لتحويل النيتروجين المرتبط عضوياً إلى أيون الأمونيوم. ثم يُضاف هيدروكسيد الصوديوم المركز، وتقطر الأمونيا المتكوّنة إلى حمض الهيدروكلوريك معلوم الحجم والتركيز. وبعد ذلك يُعاير حمض الهيدروكلوريك الزائد معايرةً راجعةً بمحلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم لتقدير النيتروجين في العينة.

2.1 عولجت 0.2515 g من عينة حبوب بحمض الكبريتيك، ثم أُضيف هيدروكسيد الصوديوم وقُطرت الأمونيا إلى 50.00 cm³ من حمض الهيدروكلوريك بتركيز 0.1010 M. وعُوير الحمض الزائد معايرةً راجعةً باستخدام 19.30 cm³ من هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 0.1050 M.

احسب تركيز النيتروجين في العينة بالنسبة المئوية الكتلية.

2.2 احسب الأس الهيدروجيني pH للمحلول الذي تجري معايرته في 2.1 عند إضافة 0 cm³ و 9.65 cm³ و 19.30 cm³ و 28.95 cm³ من هيدروكسيد الصوديوم. أهمل أي تغيير في الحجم أثناء تفاعل غاز الأمونيا مع حمض الهيدروكلوريك. قيمة K_a لأيون الأمونيوم هي 5.7×10^{-10} .

2.3 ارسم منحنى المعايرة استناداً إلى الحسابات في (b).

2.4 ما مجال تغيير pH للدليل الذي يمكن استخدامه في المعايرة الراجعة؟

2.5 يمكن أيضاً استخدام طريقة كيلدال لتحديد الوزن الجزيئي للأحماض الأمينية. في تجربة معينة، حُدد الوزن الجزيئي لحمض أميني موجود في الطبيعة بهضم 0.2345 g من الحمض النقي وتقطير الأمونيا المتحررة إلى 50.00 cm³ من حمض الهيدروكلوريك بتركيز 0.1010 M. وكان حجم المعايير المستهلك في المعايرة الراجعة بهيدروكسيد الصوديوم بتركيز 0.1050 M هو 17.50 cm³.

احسب الوزن الجزيئي للحمض الأميني على أساس وجود مجموعة نيتروجينية واحدة ومجموعتين نيتروجينيتين في الجزيء، على الترتيب.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **2.1:** 16.84% نيتروجين بالكتلة.

• **2.2:** عند أحجام هيدروكسيد الصوديوم المضافة 0, 9.65, 19.30, 28.95 cm³، على الترتيب:

$$\text{pH} = 1.39, \quad 1.77, \quad 5.30, \quad 8.95.$$

• **2.3:** منحنى أملس ومتزايد للأس الهيدروجيني بدلالة الحجم، يمر بهذه النقاط الأربع ويرتفع بشدة حول 19.30 cm³، ثم يقل انحداره في منطقة المحلول المنظم المكوّن من الأمونيوم والأمونيا.

• **2.4:** يُعدّ مجال تغيير يقارب pH 4–6، ويشمل نقطة النهاية عند pH يساوي 5.30، مناسباً.

• **2.5:** الكتلتان الموليتان هما 73.00 g mol⁻¹ عند وجود ذرة نيتروجين واحدة في كل جزيء و 146.0 g mol⁻¹ عند وجود ذرتين. والكتلتان الجزيئيتان النسبيتان المقابلتان هما 73.00 و 146.0.

الحل

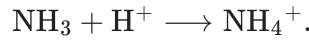
2.1 — محتوى النيتروجين

الأنواع الكيميائية المشاركة في التفاعلات الأيونية هي أيون الأمونيوم، NH_4^+ ($[\text{NH}_4]^+$)؛ والأمونيا، NH_3 (N)؛ وأيون الهيدروكسيد، OH^- ($[\text{OH}]^-$)؛ والماء، H_2O (O)؛ وأيون الهيدروجين في المحلول المائي، H^+ ($[\text{H}]^+$)، الذي يمثل بروتوناً مميَّهاً).

يحوّل الهضم النيتروجين إلى أيون الأمونيوم. وتؤدي إضافة الهيدروكسيد إلى تحرير الأمونيا:



تستهلك الأمونيا المقطرة الحمض بنسبة مولية 1 : 1:



تُحدّد كمية الحمض المتبقية بالتعادل:



كمية مادة الحمض الابتدائية هي

$$n_{\text{الحمض, الابتدائية}} = (0.05000 \text{ dm}^3)(0.1010 \text{ mol dm}^{-3}) = 5.050 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

تساوي الكمية المتبقية بعد امتصاص الأمونيا كمية مادة المعايير المستخدم في المعايرة الراجعة:

$$n_{\text{الحمض, المتبقية}} = (0.01930 \text{ dm}^3)(0.1050 \text{ mol dm}^{-3}) = 2.0265 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

إذن، مع الاحتفاظ بأرقام إضافية لتجنّب أخطاء التقريب،

$$n_{\text{N}} = n_{\text{الأمونيا}} = (5.050 - 2.0265) \times 10^{-3} = 3.0235 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

باستخدام الكتلة المولية الذرية للنيتروجين 14.01 g mol^{-1} ،

$$m_{\text{N}} = (3.0235 \times 10^{-3})(14.01) = 0.0423592 \text{ g}.$$

وعليه،

$$w_{\text{N}} = \frac{0.0423592}{0.2515} \times 100\% = 16.84\%.$$

2.2 — الأس الهيدروجيني أثناء المعايرة الراجعة

قبل المعايرة، يحتوي المحلول البالغ حجمه 50.00 cm^3 على:

$$n_{\text{الحمض القوي الزائد}} = 2.0265 \text{ mmol}, \quad n_{\text{الأمونيوم}} = 3.0235 \text{ mmol}.$$

يتحكم الحمض القوي في الأس الهيدروجيني قبل تعادله. وعند 19.30 cm^3 ، يحدّد الأمونيوم الأس الهيدروجيني. ويحوّل الهيدروكسيد المضاف بعد ذلك بعض الأمونيوم إلى أمونيا، مكوناً محلولاً منظماً.

عند 0 cm^3

يكون تفكك الأمونيوم مهماً في وجود فائض من الحمض القوي:

$$[\text{H}^+] = \frac{2.0265 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.05000 \text{ dm}^3} = 0.04053 \text{ mol dm}^{-3}.$$

ومن ثم،

$$\text{pH} = -\log_{10}(0.04053) = 1.39.$$

عند 9.65 cm^3

يعادل الهيدروكسيد المضاف كمية مقدارها

$$n_{\text{الهيدروكسيد}} = (0.00965)(0.1050) = 1.01325 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

لذلك تكون كمية مادة الحمض القوي المتبقية أيضًا $1.01325 \times 10^{-3} \text{ mol}$. ومع أخذ التخفيف في الحسبان،

$$[\text{H}^+] = \frac{1.01325 \times 10^{-3}}{0.05000 + 0.00965} = 0.0169866 \text{ mol dm}^{-3},$$

وبالتالي

$$\boxed{\text{pH} = 1.77.}$$

عند 19.30 cm^3

يكون الحمض القوي الزائد قد تعادل. ويتصرف الأمونيوم بوصفه حمضًا ضعيفًا:



تركيزه التحليلي هو

$$C = \frac{3.0235 \times 10^{-3}}{0.05000 + 0.01930} = 0.0436291 \text{ mol dm}^{-3}.$$

بوضع $x = [\text{H}^+]$ ، يعطي اتزان الحمض الضعيف

$$K_a = \frac{x^2}{C - x}.$$

لأن التفكك ضئيل، فإن $C - x \approx C$ ، ومن ثم

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_a C} = \sqrt{(5.7 \times 10^{-10})(0.0436291)} = 4.99 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

إذن،

$$\boxed{\text{pH} = 5.30.}$$

هذا التقريب مبرر لأن $x/C \approx 1.1 \times 10^{-4}$.

عند 28.95 cm^3

يتفاعل الهيدروكسيد المضاف بعد تعادل الحمض القوي مع الأمونيوم:



كمية المادة المتفاعلة في هذه المرحلة هي

$$n_{\text{الهيدروكسيد، الإضافية}} = (0.02895 - 0.01930)(0.1050) = 1.01325 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

وبناءً على ذلك،

$$n_{\text{الأمونيا}} = 1.01325 \text{ mmol},$$

$$n_{\text{الأمونيوم}} = 3.02350 - 1.01325 = 2.01025 \text{ mmol}.$$

بإعادة ترتيب تعبير ثابت التفكك الحمضي للأمونيوم،

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}.$$

يشغل النوعان الكيميائيان الحجم نفسه، لذا فإن نسبة تركيزيهما تساوي نسبة عددي مولاتهما:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10}(5.7 \times 10^{-10}) + \log_{10} \left(\frac{1.01325}{2.01025} \right) \\ &= 9.2441 - 0.2975. \end{aligned}$$

وعليه،

$$\boxed{\text{pH} = 8.95.}$$

2.3 — وصف منحنى المعايرة

ارسم المحور الأفقي ليمثل حجم هيدروكسيد الصوديوم المضاف بتركيز **M 0.1050**، من 0 إلى نحو 30 cm^3 ، والمحور الرأسي ليمثل الأس الهيدروجيني pH، من نحو 0 إلى 10.

حدّد هذه النقاط:

الحجم المضاف / cm^3	pH
0.00	1.39
9.65	1.77
19.30	5.30
28.95	8.95

ارسم منحنى أملس يتصف بما يلي:

1. يبدأ عند pH يساوي 1.39 ويرتفع تدريجياً ماراً بالنقطة (9.65, 1.77).
 2. يزداد انحداره مع اقتراب الحمض القوي الزائد من النفاذ.
 3. يمر بمنطقة نقطة النهاية الشديدة الانحدار عند (19.30, 5.30).
 4. ينحني نحو ارتفاع أقل انحداراً بعد نقطة النهاية مع تكوّن المحلول المنظم من الأمونيوم والأمونيا، ليصل إلى (28.95, 8.95).
- ضع عند 19.30 cm^3 تسمية حجم التكافؤ للحمض القوي الزائد.

2.4 — مجال تغيير لون الدليل

ينبغي أن يتغير لون الدليل ضمن الجزء الشديد الانحدار من المنحنى حول الأس الهيدروجيني عند التكافؤ، وهو 5.30. ويُعدّ مجال تغيير يقارب

$$\text{pH } 4-6$$

مناسباً. ويكشف ذلك عن تعادل الحمض القوي الزائد قبل أن يتحوّل جزء يُعتدّ به من الأمونيوم إلى أمونيا.

2.5 — الوزن الجزيئي للحمض الأميني

كمية مادة الحمض الموجودة في البداية هي مجدداً

$$n_{\text{الحمض, الابتدائية}} = 5.050 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

تقيس المعايرة الراجعة كمية الحمض المتبقية:

$$n_{\text{الحمض, المتبقية}} = (0.01750)(0.1050) = 1.8375 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

ومن ثم تنتج عينة الحمض الأميني

$$n_{\text{الأمونيا}} = (5.050 - 1.8375) \times 10^{-3} = 3.2125 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

إذا احتوى كل جزيء من الحمض الأميني على z من ذرات النيتروجين، فإن

$$n_{\text{الحمض الأميني}} = \frac{n_{\text{الأمونيا}}}{z},$$

وبالتالي تكون كتلته المولية

$$M = \frac{m}{n_{\text{الحمض الأميني}}} = \frac{zm}{n_{\text{الأمونيا}}}.$$

عند وجود ذرة نيتروجين واحدة في كل جزيء،

$$M = \frac{0.2345 \text{ g}}{3.2125 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 73.00 \text{ g mol}^{-1}.$$

عند وجود ذرتي نيتروجين في كل جزيء،

$$M = \frac{2(0.2345 \text{ g})}{3.2125 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 146.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

الكتلتان الجزيئيتان النسبيتان المقابلتان، وهما بلا أبعاد، هما 73.00 و 146.0، على الترتيب.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 3: هاليدات الكبريت الأكسجينية: البنى والتعرف عليها

يُكوّن الكبريت العديد من المركبات المختلفة مع الأكسجين والهالوجينات (تكون ذرة الكبريت هي الذرة المركزية). وهذه المركبات جزيئية في معظمها، ويتحلل كثير منها مائياً بسهولة في الماء.

3.1 اكتب تراكيب لويس للجزيئات SCl_2 ، SO_3 ، و SO_2ClF ، و SF_4 ، و SBrF_5 .

3.2 ارسم بدقة الأشكال الهندسية للجزيئات الخمسة. (أهمل الانحرافات الصغيرة عن الزوايا «المثالية».)

3.3 جرى فحص مركب يتكون من الكبريت (ذرة واحدة في كل جزيء)، والأكسجين، وذرة واحدة أو أكثر من العناصر F، Cl، و Br، و I. تفاعلت كمية صغيرة من المادة مع الماء. وقد تحللت مائياً تحللاً كاملاً دون أي أكسدة أو اختزال، وذابت جميع نواتج التفاعل. أُضيفت محاليل بتركيز 0.1 M من مجموعة من كواشف الاختبار إلى أجزاء صغيرة منفصلة من محلول مخفف للمادة.

ما الأيونات التي يُكشف عنها في الاختبارات الآتية؟

(i) إضافة HNO_3 و AgNO_3 .

(ii) إضافة $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

(iii) ضبط الأس الهيدروجيني عند $\text{pH} = 7$ باستخدام NH_3 وإضافة $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

اكتب معادلات التفاعلات الممكنة في الاختبارين الآتين:

(iv) إضافة KMnO_4 ثم $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ إلى محلول حمضي للمادة.

(v) إضافة $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

3.4 عملياً، أعطت الاختبارات الواردة في 3.3 النتائج الآتية:

(i) راسب مائل إلى الصفرة.

(ii) لا راسب.

(iii) لا تفاعل مرئي.

(iv) تمثلت الملاحظتان الرئيسيتان في اختفاء اللون المميز للبرمنغنات، وتكوّن راسب أبيض عند إضافة $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

(v) لا راسب.

اكتب صيغ المركبات الممكنة، مع مراعاة نتائج هذه الاختبارات.

3.5 أخيراً، أُجري تحليل كمي بسيط:

وُزنت 7.190 g من المادة وأُذيبت في الماء للحصول على 250.0 cm³ من المحلول. وأُضيف إلى 25.00 cm³ من هذا المحلول حمض النتريك وكمية كافية من AgNO_3 لضمان الترسيب الكامل. وبعد غسل الراسب وتجفيفه، بلغت كتلته 1.452 g. حدّد صيغة المركب.

3.6 اكتب المعادلة التي تصف تفاعل المادة مع الماء.

إذا لم تتوصل إلى صيغة المركب، فاستخدم SOCIF .

الإجابات

3.1 •

الجزء	SMILES	الروابط عند ذرة الكبريت	الأزواج الإلكترونية الحرة على ذرة الكبريت
ثنائي كلوريد الكبريت، SCl ₂	ClSCl	رابطتان أحاديتان	2
ثالث أكسيد الكبريت، SO ₃	O=S(=O)=O	ثلاث روابط مزدوجة	0
كلوريد فلوريد السلفوريل، SO ₂ ClF	O=S(=O)(F)Cl	رابطتان مزدوجتان مع الأكسجين ورابطتان أحاديتان مع الهالوجين	0
رباعي فلوريد الكبريت، SF ₄	FS(F)(F)F	أربع روابط أحادية	1
برومو خماسي فلورو الكبريت، SBrF ₅	FS(F)(F)(F)(F)Br	ست روابط أحادية	0

لكل ذرة هالوجين طرفية ثلاثة أزواج إلكترونية حرة؛ ولكل ذرة أكسجين في هذه التراكيب زوجان إلكترونيان حران. جميع الشحنات الشكلية تساوي صفراً.

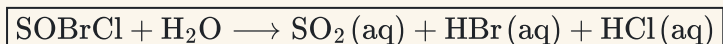
3.2 • SCl₂: منحني؛ SO₃: مثلثي مستوي؛ SO₂ClF: رباعي السطوح؛ SF₄: على شكل أرجوحة، مع زوج إلكتروني حر في موضع استوائي؛ SBrF₅: ثماني السطوح.

3.3 •

- (i) الكلوريد [Cl⁻]، والبروميد [Br⁻]، واليوديد [I⁻].
 - (ii) الكبريتات [O⁻] [O⁻] [O⁻] S(=O)(=O).
 - (iii) الفلوريد [F⁻].
 - (iv) تتأكسد الكبريتات [O⁻] [O⁻] S(=O) إلى كبريتات، تترسب بعد ذلك:
- $$5 \text{SO}_3^{2-} + 2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{H}^+ \longrightarrow 5 \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{Mn}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$$
- $$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{BaSO}_4(\text{s})$$
- (v) يعطي اليوديد يوديد النحاس(I) واليود:
- $$2 \text{Cu}^{2+} + 4 \text{I}^- \longrightarrow 2 \text{CuI}(\text{s}) + \text{I}_2$$
- 3.4 • المركبان الممكنان هما بروميد الثيونيل، SOBr₂، و O=S(Br)Br، وبروميد كلوريد الثيونيل، SOBrCl، و O=S(Cl)Br.

3.5 • المركب المقصود هو بروميد كلوريد الثيونيل، SOBrCl. يوجد عدم اتساق عددي طفيف في الكتل المطبوعة، يُناقش أدناه.

3.6 •



الحل

3.1 — تراكيب لويس

الأعداد الكلية لإلكترونات التكافؤ هي:

الجزيء	إلكترونات التكافؤ
SCl ₂	$6 + 2(7) = 20$
SO ₃	$6 + 3(6) = 24$
SO ₂ ClF	$6 + 2(6) + 2(7) = 32$
SF ₄	$6 + 4(7) = 34$
SBrF ₅	$6 + 6(7) = 48$

يتيح استخدام الروابط والأزواج الإلكترونية الحرة الواردة في قسم الإجابات احتساب كل إلكترون. فعلى سبيل المثال، في SF₄، تستهلك الروابط الأربع ثمانية إلكترونات، وتستهلك الأزواج الحرة على ذرات الفلور أربعة وعشرين إلكترونًا، ويكون الإلكترونان المتبقيان زوجًا حرًا واحدًا على ذرة الكبريت.

هذه هي تراكيب لويس التقليدية للكبريت، مع توسيع قاعدة الثمانية عند الضرورة. يسجل ترميز SMILES كيفية اتصال الذرات ورتب الروابط الشكلية؛ ولا يُظهر صراحةً الأزواج الإلكترونية الحرة أو الأشكال الهندسية الموصوفة أدناه. وبالمثل، لا تصف رموز SMILES الأيونية المستخدمة لاحقًا الشبكة البلورية للمادة الصلبة.

3.2 — الأشكال الهندسية الجزيئية

عند العدّ وفق نظرية تنافر أزواج إلكترونات غلاف التكافؤ (VSEPR)، تمثل كل رابطة أحادية أو متعددة مجالًا إلكترونيًا واحدًا.

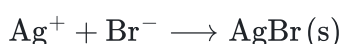
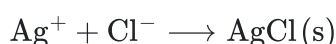
نوع VSEPR	وصف دقيق للرسم المطلوب	الجزيء
AX ₂ E ₂	تتخذ المجالات الإلكترونية الأربعة ترتيبًا رباعي السطوح. تشغل ذرتا الكلور موضعين، ويشغل زوجان إلكترونيان حاران الموضعين الآخرين، فيكون الجزيء منحنيًا. الزاوية المرجعية المثالية لرباعي السطوح هي 109.5°.	SCl ₂
AX ₃	ضع الكبريت في مركز مثلث متساوي الأضلاع، وذرات الأكسجين الثلاث عند رؤوسه. تقع الذرات الأربع جميعها في مستوى واحد؛ وتكون الزوايا 120°.	SO ₃
AX ₄	ضع الكبريت في مركز رباعي السطوح، وذرتي الأكسجين والكلور والفلور عند رؤوسه الأربعة. الزوايا المثالية هي 109.5°.	SO ₂ ClF
AX ₄ E	ابدأ بثنائي هرم مثلثي. ضع الزوج الإلكتروني الحر في أحد المواضع الاستوائية، وذرتي فلور في الموضعين الاستوائيين الآخرين، وذرتي فلور في الموضعين المحوريين. ينتج عن ذلك شكل أرجوحة: الزاوية بين الموضعين المحوريين 180°، وبين الموضعين الاستوائيين 120°، وبين الموضع المحوري والموضع الاستوائي 90°.	SF ₄
AX ₆	ضع الكبريت في مركز ثماني السطوح. ضع البروم فوق الكبريت، وذرة فلور واحدة تحته مباشرة، وذرات الفلور الأربع الأخرى عند زوايا مربع في المستوى العمودي على هذا المحور. تصنع الروابط المتجاورة زاوية 90°، وتصنع الروابط المتقابلة زاوية 180°.	SBrF ₅

يشغل الزوج الإلكتروني الحر في SF₄ موضعًا استوائيًا لأن هذا الموضع ينطوي على تأثيرين فقط بزاوية 90° مع المجالات المجاورة، في حين ينطوي الموضع المحوري على ثلاثة تأثيرات.

3.3 — الاختبارات التحليلية

(i) حمض النتريك ونواتر الفضة

تكشف أيونات الفضة (I) [Ag⁺] عن الكلوريد والبروميدي واليوديد بالترسيب:



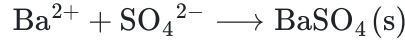
النواتج هي:

- كلوريد الفضة $[+Ag] \cdot [-Cl]$: أبيض.
- بروميد الفضة $[+Ag] \cdot [-Br]$: كريمي أو أصفر باهت.
- يوديد الفضة $[+Ag] \cdot [-I]$: أصفر.

فلوريد الفضة $[+Ag] \cdot [-F]$ قابل للذوبان، لذا فإن هذا الاختبار لا يكشف عن الفلوريد. يحدّ حمض النتريك $[O-] (=O) [N+]$ من التداخل الناتج عن ترسيب الكبريتات دون إدخال هاليد.

(ii) نترات الباريوم

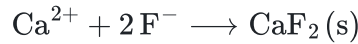
تُكشف أيونات الباريوم $[Ba+2]$ عن الكبريتات بتكوين كبريتات الباريوم $[Ba+2] \cdot [O-] [O-] (=O) (=O) S$ البيضاء غير القابلة للذوبان في الحمض:



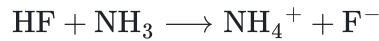
تكتسب حموضة العينة المتحللة مائياً أهمية هنا: فالكبريتات لا تعطي الراسب نفسه الذي يبقى دون ذوبان في الحمض.

(iii) التعادل ونترات الكالسيوم

تُكشف أيونات الكالسيوم $[Ca+2]$ عن الفلوريد بترسيب فلوريد الكالسيوم $[Ca+2] \cdot [-F] \cdot [-F]$:



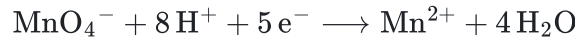
يمنع التعادل بقاء الفلوريد في معظمه على هيئة فلوريد الهيدروجين، F . تستقبل الأمونيا N بروتوناً، فتكوّن الأمونيوم $[+NH_4]$:



(iv) البرمنغنات في وسط حمضي، ثم نترات الباريوم

تؤكسد البرمنغنات $[O-] [Mn] (=O) (=O) O$ الكبريت (IV) إلى الكبريت (VI)، وتُختزل إلى المنغنيز (II)، $[Mn+2]$.

باستخدام صيغة الكبريتات، يكون نصف التفاعل كما يأتي:

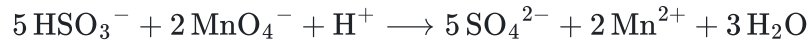


بضرب الأول في خمسة والثاني في اثنين نحصل على:

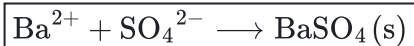


هنا يُمثّل الماء بالرمز O ، وتُمثّل أيونات الهيدروجين بالرمز $[+H]$.

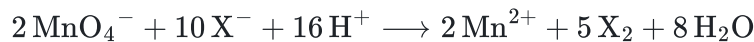
في المحلول الحمضي، يوجد الكبريت (IV) أساساً على هيئة ثاني أكسيد الكبريت المذاب $O=S=O$ والكبريتات الهيدروجينية $O=S(O) [O-]$ ، بدلاً من الكبريتات الحرة. ويمكن كتابة معادلة مكافئة باستخدام الكبريتات الهيدروجينية:



ويكون الترسيب اللاحق كما يأتي:



يمكن للبرمنغنات أيضاً أن تؤكسد البروميد واليوديد:

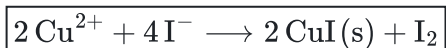


عندما يكون $X = Br$ أو I ، تكون النواتج البروم $BrBr$ أو اليود I_2 . وفي ظروف ذات حموضة شديدة بما يكفي، يمكن أيضاً أن يتأكسد الكلوريد وفق هذه المعادلة إلى الكلور Cl_2 .

إذن، لا يختص اختفاء لون البرمنغنات وحده بالكبريت (IV). أما تكوّن الكبريتات، الذي يثبت راسب الباريوم اللاحق، فيوفر الدليل الإضافي الحاسم.

(v) نترات النحاس(II)

تؤكسد أيونات النحاس(II) $[Cu^{2+}]$ اليوديد إلى اليود. ويترسب النحاس المختزل على هيئة يوديد النحاس(I) الأبيض $[Cu^+]$. $[I^-]$:



هذا هو التفاعل التشخيصي لليوديد المعني هنا.

3.4 — المركبات الممكنة

وفق افتراضات الاختبارات النوعية في المسألة:

1. يشير راسب الفضة المائل إلى الصفرة إلى وجود البروميد و/أو اليوديد. وقد يوجد الكلوريد أيضاً ضمن راسب مختلط.
2. تستبعد النتيجة السلبية لاختبار النحاس(II) وجود اليوديد. ولذلك، فإن البروميد موجود.
3. تستبعد النتيجة السلبية لاختبار الكالسيوم وجود الفلوريد.
4. يعني عدم تكوّن راسب ياريوم في البداية غياب الكبريتات. ويظهر تكوّن كبريتات الباريوم بعد الأكسدة أن محلول التحلل المائي الأصلي يحتوي على الكبريت(IV).

ولأن التحلل المائي لم يتضمن أكسدة أو اختزالاً، فقد كانت حالة أكسدة الكبريت في المركب الأصلي أيضاً +4.

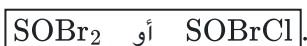
لنفرض أن تركيبه هو SO_aX_b ، حيث يمثل X هالوجينات أحادية التكافؤ. وبما أن حالة أكسدة الأكسجين هي -2 وحالة أكسدة الهالوجينات هي -1، فإن

$$2a + b = 4.$$

يجب أن يوجد كل من الأكسجين والهالوجين، لذا فإن $a \geq 1$ و $b \geq 1$. والحل الوحيد بالأعداد الصحيحة هو

$$a = 1, \quad b = 2.$$

وعليه، فالمركب ثنائي هاليد الثيونيل. وبما أن البروم يجب أن يوجد، وقد يوجد الكلور، بينما يُستبعد الفلور واليود، فإن الاحتمالين هما:



واسماهما ورمزا SMILES لهما هما بروميد الثيونيل $O=S(Br)Br$ وبروميد كلوريد الثيونيل $O=S(Cl)Br$. ولا يحدد التحليل التشكيل الفراغي المطلق عند الكبريت في الهاليد المختلط.

3.5 — التعرف الكمي

كتلة المادة الأصلية التي يمثلها الجزء المأخوذ من المحلول هي

$$m_{\text{الجزء المأخوذ}} = 7.190 \text{ g} \left(\frac{25.00 \text{ cm}^3}{250.0 \text{ cm}^3} \right) = 0.7190 \text{ g}.$$

لا تعطي المسألة كتلاً ذرية. وباستخدام الكتل الذرية القياسية المقربة بوحدة g mol^{-1} ،

$$\begin{aligned} M(S) &= 32.06, & M(O) &= 16.00, \\ M(Cl) &= 35.45, & M(Br) &= 79.90, & M(Ag) &= 107.87, \end{aligned}$$

نحصل على

$$\begin{aligned} M(AgCl) &= 143.32 \text{ g mol}^{-1}, \\ M(AgBr) &= 187.77 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

بالنسبة إلى بروميد الثيونيل، يعطي كل مول مولين من بروميد الفضة:

$$m_{\text{الراسب}} = \frac{0.7190 \text{ g}}{207.86 \text{ g mol}^{-1}} (2 \times 187.77 \text{ g mol}^{-1}) = 1.299 \text{ g}.$$

بالنسبة إلى بروميد كلوريد الثيونيل، يعطي كل مول مولاً واحداً من كل من بروميد الفضة وكلوريد الفضة:

$$m_{\text{الراسب}} = \frac{0.7190 \text{ g}}{163.41 \text{ g mol}^{-1}} (187.77 + 143.32) \text{ g mol}^{-1} = 1.457 \text{ g}.$$

المركب المرشح	كتلة الراسب المتوقعة
SOBr ₂	1.299 g
SOBrCl	1.457 g
القيمة التجريبية	1.452 g

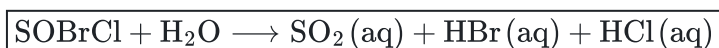
تحدد القيمة المذكورة بوضوح الهاليد المختلط بوصفه الإجابة المقصودة:



ومع ذلك، تختلف كتلة الراسب المتوقعة له عن القيمة المطبوعة بنحو 0.0048 g، أو 0.33%. ولا يفسر التقريب المعتاد للكتل الذرية هذا الفرق.

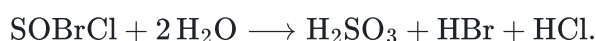
3.6 — التحلل المائي

يتحلل بروميد كلوريد الثيونيل مائياً إلى ثاني أكسيد الكبريت، وبروميد الهيدروجين Br، وكلوريد الهيدروجين Cl:



يتوافق تحديد الحالة المائية مع ما ورد في نص المسألة من أن جميع النواتج قد ذابت.

وباستخدام التمثيل التقليدي بحمض الكبريتوز، الذي رمزه $\text{O}=\text{S}(\text{O})\text{O}$ ، يُكتب التحلل المائي نفسه عادةً كما يأتي:



تشير H_2SO_3 هنا إلى منظومة الكبريت (IV) المائية. ويبقى الكبريت في حالة الأكسدة +4، لذا لا ينطوي التحلل المائي على أي تغيير تأكسدي اختزالي.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 4: كيمياء البلاتين والأكسدة الحفزية لأول أكسيد الكربون

لا يوجد أكسيد البلاتين (IV) في الطبيعة، ولكن يمكن تحضيره في المختبر. يكون أكسيد البلاتين (IV) الصلب في حالة اتزان مع فلز البلاتين وغاز الأكسجين عند ضغط 1 atm ($= 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$) ودرجة حرارة 650 °C.

4.1 يشير ذلك إلى أن الظروف على الأرض، حين تكونت المعادن التي نعرفها، كانت:

$$[1] \text{ atm, } t = 650^\circ \text{C } p(\text{O}_2) = 1$$

$$[2] \text{ atm, } t < 650^\circ \text{C } p(\text{O}_2) < 1$$

$$[3] \text{ atm, } t < 650^\circ \text{C } p(\text{O}_2) > 1$$

$$[4] \text{ atm, } t > 650^\circ \text{C } p(\text{O}_2) < 1$$

$$[5] \text{ atm, } t > 650^\circ \text{C } p(\text{O}_2) > 1$$

حدد البديل الأكثر احتمالاً من [1] – [5] في ورقة الإجابة. يُرجى ملاحظة أنه لن يُقبل إلا تحديد بديل واحد.

4.2 ما قيمتا ΔG و K_p لتكوين أكسيد البلاتين (IV) عند ضغط أكسجين مقداره 1 atm ودرجة حرارة 650 °C؟

يتضمن تحضير أكسيد البلاتين (IV) غلي محلول يحتوي على أيونات سداسي كلوروبلاتينات (IV) مع كربونات الصوديوم. يتكون في هذه العملية $\text{PtO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ، الذي يتحول بدوره إلى أكسيد البلاتين (IV) عند إجراء الترشيح والمعالجة الحرارية لاحقاً. سنفترض فيما يلي أن $n = 4$.

يمكن إذابة $\text{PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ أو $\text{Pt}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ في الأحماض والقواعد القوية.

4.3 اكتب المعادلات الموزونة لتحضير أكسيد البلاتين (IV) وفقاً للطريقة المذكورة أعلاه.

4.4 اكتب المعادلات الموزونة لإذابة $\text{PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ في كل من حمض الهيدروكلوريك وهيدروكسيد الصوديوم.

يوجد البلاتين في الطبيعة أساساً في صورة الفلز (ممزوجاً بفلزات نفيسة أخرى أو مكوّناً سبائك معها). يذوب البلاتين في الماء الملكي مع تكوّن أيونات سداسي كلوروبلاتينات(IV). والماء الملكي مزيج من حمضي الهيدروكلوريك والنتريك المركّزين بنسبة 3 : 1، ومن كلوريد النتروزيل (NOCl) والكور الذري اللذين يتكوّنان عند المزج. ويُعتقد أن الأخير هو المكوّن الفعّال في الإذابة. يمكن ترسيب أيونات سداسي كلوروبلاتينات(IV) على هيئة سداسي كلوروبلاتينات(IV) ثنائي الأمونيوم، ويتكوّن من التحلل الحراري لهذا المركب بلاتين على هيئة مسحوق ناعم ونواتج غازية.

4.5 اكتب المعادلات الموزونة لتكوّن الماء الملكي وتفاعله مع البلاتين.

4.6 اكتب المعادلة الموزونة للتحلل الحراري لسداسي كلوروبلاتينات(IV) ثنائي الأمونيوم عند درجة حرارة مرتفعة.

يمكننا تحضير $Pt(NH_3)_2Cl_2$ من سداسي كلوروبلاتينات(IV) ثنائي الأمونيوم، وهو يوجد في الشكل المقرون ()
 $\Delta_f H^0 = -467.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، $\Delta_f G^0 = -228.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ والشكل المفروق ($\Delta_f H^0 = -480.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، $\Delta_f G^0 = -222.8 \text{ kJ mol}^{-1}$).

4.7 يدل وجود التماكبات على أن $Pt(NH_3)_2Cl_2$ يتخذ شكلاً هندسياً:

[1] خطياً،

[2] مستويًا،

[3] رباعي السطوح،

[4] ثماني السطوح.

حدّد البديل الصحيح من [1] - [4] في ورقة الإجابة.

4.8 أيّ الشكلين أكثر استقراراً من الناحية الديناميكية الحرارية: المقرون أم المفروق؟

يُستخدم البلاتين حفّازاً في السيارات الحديثة. في المحوّل الحفزي، يتفاعل أول أكسيد الكربون ($\Delta_f H^0 = -110.5 \text{ kJ mol}^{-1}$)،
 مع الأكسجين ليعطي ثاني أكسيد الكربون ($\Delta_f H^0 = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$)،
 ($\Delta_f G^0 = -137.3 \text{ kJ mol}^{-1}$) مع الأكسجين ليعطي ثاني أكسيد الكربون ($\Delta_f H^0 = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$)،
 ($\Delta_f G^0 = -394.4 \text{ kJ mol}^{-1}$).

4.9 هل التفاعل تلقائي عند 25°C ؟

[1] نعم، أم

[2] لا.

هل التفاعل:

[3] ماص للحرارة، أم

[4] طارد للحرارة؟

احسب ΔS° للتفاعل.

حدّد ما إذا كانت إنتروبيا نظام التفاعل

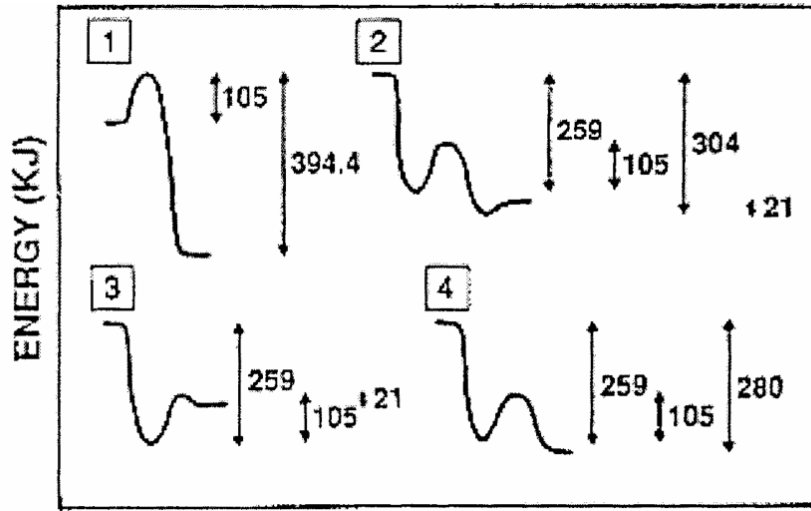
[5] تزداد، أم

[6] تتخفّف.

4.10 استنتج تعبيراً لاعتماد ثابت الاتزان على درجة الحرارة في هذه الحالة.

التفاعل الحفزي الكلي بسيط، بينما آلية التفاعل في الطور المتجانس معقدة جداً وتتضمن عدداً كبيراً من خطوات التفاعل، ويصعب التحكم في مساره بسبب طابعه التسلسلي الواضح. عند استخدام البلاتين حفّازاً، تكون خطوات التفاعل الأساسية هي: (i) امتزاز CO وامتزاز/تفكك O_2 ($\Delta H = -259 \text{ kJ}$ لكل مول من $CO + O$)، و(ii) تنشيطهما (105 kJ لكل مول من $CO + O$)، و(iii) التفاعل وإزالة امتزاز CO_2 ($\Delta H = 21 \text{ kJ}$ لكل مول من CO_2).

يمكن تمثيل مخطط طاقة أحادي البعد لأكسدة أول أكسيد الكربون إلى ثاني أكسيد الكربون المحفّزة بالبلاتين كما يلي:



4.11 حدّد البديل الصحيح من [1] - [4] في ورقة الإجابة.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

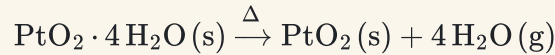
الإجابات

جُمعت أسماء الأنواع الكيميائية وصيغ SMILES في قسم الحل.

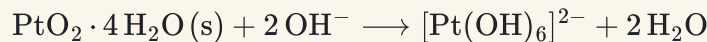
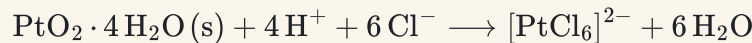
• 4.1 : [4]، $p(\text{O}_2) < 1 \text{ atm}$ ، $t > 650^\circ\text{C}$ ، باستخدام الاستدلال النوعي المقصود المتعلق باستقرار الأكسيد.

• 4.2 : $\Delta_r G = 0$ ، $K_p = 1$ ، باعتماد $p^\circ = 1 \text{ atm}$.

• 4.3 :



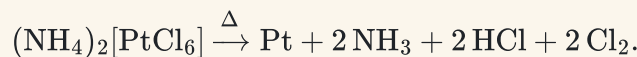
• 4.4 :



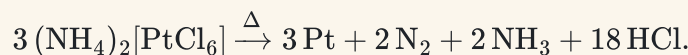
• 4.5 : وفق الوصف القائم على الكلور الذري المحدّد في المسألة،



• 4.6 : يُمثّل التحلل الأولي الشكلي بالمعادلة



وبأخذ التفاعل اللاحق بين الأمونيا والكلور في الحسبان، نحصل على المعادلة الإجمالية الموزونة التي يتكوّن فيها النيتروجين



يستلزم عدم تحديد النواتج الغازية التحفّظ الذي نناقشه أدناه.

• 4.7 : [2]، وتحديدًا مربع مستو.

• 4.8 : المقرون، لأن طاقة غيبس القياسية لتكوّنه أقل.

النوع الكيميائي واسمه	SMILES
NH ₄ Cl، كلوريد الأمونيوم	[-Cl] . [+NH4]
H ₂ O، الماء	O
HCl، كلوريد الهيدروجين؛ حمض الهيدروكلوريك عند إذابته في الماء	Cl
HNO ₃ ، حمض النتريك	O [N+] (=O) [O-]
NOCl، كلوريد النتروزيل	O=NC1
Cl، الكلور الذري	[Cl]
Cl ₂ ، الكلور الجزيئي	ClCl
NH ₃ ، الأمونيا	N
N ₂ ، النيتروجين	N#N
O ₂ ، الأكسجين	O=O
O، الأكسجين الذري	[O]
CO، أول أكسيد الكربون	[+O] # [-C]
CO ₂ ، ثاني أكسيد الكربون	O=C=O

4.1

لننظر في الاتزان



يُرجَّح خفض الضغط الجزئي للأكسجين التحلل الذي ينتج الأكسجين. وباستخدام الافتراض المقصود بأن تكون الأكسيد طارد للحرارة، فإن رفع درجة الحرارة يُرجَّح التحلل أيضاً.

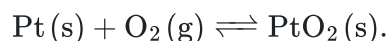
إذاً، فإن مجموعة الظروف التي تُرجَّح بوضوح أكبر وجود البلاتين الحر في الطبيعة على أكسيده هي

$$p(\text{O}_2) < 1 \text{ atm}, \quad t > 650^\circ \text{C},$$

أي [4].

4.2

بالنسبة إلى التكوّن،



تساوي طاقة غيبس للتفاعل صفراً عند الاتزان:

$$\Delta_r G = 0.$$

تساوي فعاليات المواد الصلبة النقية الواحد. وبتعريف ثابت اتزان لا بُدَّ من مع $p^\circ = 1 \text{ atm}$ ،

$$K_p = \frac{a(\text{PtO}_2)}{a(\text{Pt})[p(\text{O}_2)/p^\circ]} = \frac{p^\circ}{p(\text{O}_2)}.$$

ولأن ضغط الأكسجين عند الاتزان هو 1 atm،

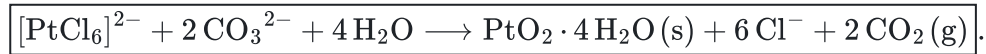
$$K_p = 1.$$

ومع هذا الاصطلاح للضغط القياسي، فإن $-RT \ln K_p = \Delta_r G^\circ$ أيضاً.

أما إذا استُخدم بدلاً من ذلك خارج قسمة للضغوط غير مطبَّع وله أبعاد، فإن قيمته تكون 1 atm^{-1} .

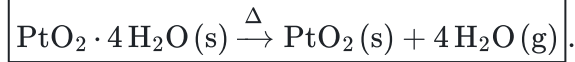
4.3

تعمل الكربونات بوصفها قاعدة، مما يسمح بترسيب الأكسيد المميّ مع انطلاق ثاني أكسيد الكربون. والمعادلة الأيونية الصافية هي



تبلغ شحنة كل من الطرفين 6-، وجميع الذرات موزونة. وأيونات الصوديوم أيونات متفرّجة. يبقى البلاتين في حالة الأكسدة IV+، لذا فهذا ليس تفاعل أكسدة واختزال.

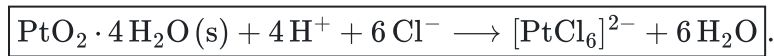
بعد الترشيح، يزيل التسخين الماء:



4.4

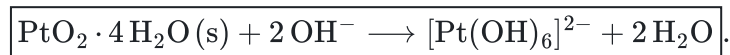
الأكسيد المميّ أمفوتيري.

في حمض الهيدروكلوريك، تحوّل البروتونات مجموعات الأكسيد/الهيدروكسيد إلى ماء، ويرتبط الكلوريد تناسقياً بالبلاتين:



الشحنة الكلية هي 2- في كل من الطرفين.

في هيدروكسيد الصوديوم، يكون الناتج القابل للذوبان أيون سداسي هيدروكسويلاتينات(IV):



ومرة أخرى، تبلغ شحنة كل من الطرفين 2- . ويبقى البلاتين في حالة الأكسدة IV+ في كلا التفاعلين.

4.5

وفق الوصف الصريح في المسألة القائم على الكلور الذري، يعطي مزج الحمضين



يُختزل النيتروجين من V+ في حمض النتريك إلى III+ في كلوريد النتروزيل. وفي المقابل، يتأكسد أيونا كلوريد إلى ذرتي كلور متعادلتين.

ثم يتفاعل البلاتين وفق المعادلة

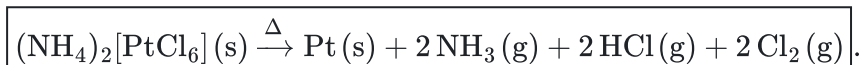


يفقد البلاتين أربعة إلكترونات، فيصبح بلاتيناً(IV)؛ وتكتسب كل ذرة من ذرات الكلور الأربع إلكترونًا واحدًا. ويُكمل أيونا كلوريد إضافيان المعقد ثماني السطوح ذا عدد التناسق ستة.

تستخدم هذه المعادلات نموذج الكلور الذري الوارد في السؤال؛ وهي لا تثبت آلية تفصيلية للإذابة.

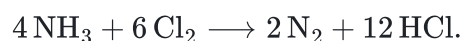
4.6

تكون المعادلة الموزونة للتحلل الشكلي إلى البلاتين والأمونيا وكلوريد الهيدروجين والكلور

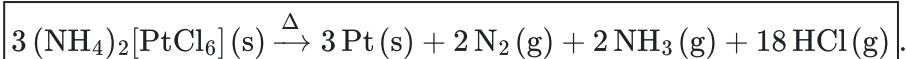


هنا يُختزل البلاتين من IV+ إلى الصفر، وتتأكسد أربع ربيطات كلوريد إلى جزيئي كلور. وتعطي الذرات المتبقية الأمونيا وكلوريد الهيدروجين.

لكن الأمونيا والكلور يمكن أن يتفاعلا لاحقاً. والمعادلة الموزونة التي يتكوّن فيها النيتروجين هي

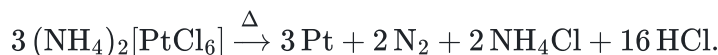


بجمع هذه المعادلة مع ثلاثة أمثال معادلة التحلل الشكلي أعلاه نحصل على



في هذا التفاعل الصافي، تتأكسد أربع ذرات نيتروجين من $III-III$ إلى الصفر، موفرةً الإلكترونات الاثني عشر اللازمة لاختزال ثلاثة مراكز بلاتين(IV).

وبجمع جزيئي أمونيا وجزيئي كلوريد هيدروجين على هيئة كلوريد الأمونيوم، نحصل على المعادلة الموزونة المناظرة بوحدة الصيغة



عند درجة حرارة مرتفعة، يمكن تمثيل كلوريد الأمونيوم المتطاير من خلال تفككه إلى الأمونيا وكلوريد الهيدروجين. تميز هذه المعادلات التحلل الأولي من التفاعلات الكيميائية الثانوية للغازات؛ ولا يحدد نص المسألة التركيب النهائي للغازات.

4.7

توجد أربع ربيطات حول البلاتين. في الترتيب رباعي السطوح، تكون جميع أزواج مواضع الربيطات متكافئة، لذا لا يمكن لمعقد يحتوي على ربيطتين من كل نوع أن يوجد في شكلين متميزين مقرون ومفروق.

يسمح الترتيب المربع المستوي بوجود:

- **السيسبلاتين:** تكون ربيطتا الكلوريد متجاورتين، وتبلغ زاوية $\text{Cl}-\text{Pt}-\text{Cl}$ نحو 90° ؛ وتكون ربيطتا الأمونيا متجاورتين أيضًا.
- **الترانسبلاتين:** تكون ربيطتا الكلوريد متقابلتين، وتبلغ زاوية $\text{Cl}-\text{Pt}-\text{Cl}$ مقدار 180° ؛ وتكون ربيطتا الأمونيا متقابلتين أيضًا.

تقع الذرات المانحة الأربع وذرة البلاتين في مستوى واحد. لذلك تكون الإجابة [2]، **مستوي**، وتحديدًا **مربع مستوي**. وترد صيغة SMILES المحددة للكيمياء الفراغية في جدول المرفقات.

4.8

تحدد طاقة غيبس الاستقرار الديناميكي الحراري عند ثبوت درجة الحرارة والضغط. وللتحول من المقرون إلى المفروق،

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_f G^\circ (\text{المفروق}) - \Delta_f G^\circ (\text{المقرون}) \\ &= -222.8 - (-228.7) \\ &= +5.9 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

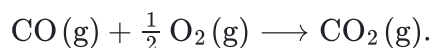
إذًا، فالتحول إلى المفروق غير مفضل في الظروف القياسية للبيانات المعطاة:

الشكل المقرون أكثر استقرارًا من الناحية الديناميكية الحرارية

على الرغم من أن الشكل المفروق أقل إنتالبيًا للتكوين، فإن مساهمة إنتروبيته تجعل طاقة غيبس له أعلى.

4.9

نستخدم التفاعل مضبوطاً على أساس مول واحد من أول أكسيد الكربون:



إنتالبي التكوين القياسي وطاقة غيبس القياسية للتكوين للأكسجين العنصري في حالته القياسية يساويان صفرًا.

ومن ثم

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= -393.5 - (-110.5) \\ &= \boxed{-283.0 \text{ kJ mol}^{-1}}, \\ \Delta_r G^\circ &= -394.4 - (-137.3) \\ &= \boxed{-257.1 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

بما أن $\Delta_r G^\circ < 0$ ، فإن التفاعل الأمامي تلقائي في الظروف القياسية عند 25°C : [1]. وبما أن $\Delta_r H^\circ < 0$ ، فهو طارد للحرارة: [4].

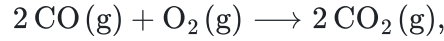
وباستخدام

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

عند $T = 298.15 \text{ K}$

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= \frac{-283.0 - (-257.1)}{298.15} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= \boxed{-86.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}.\end{aligned}$$

تنخفض إنتروبيا النظام: [6]، وهو ما يتفق مع الانخفاض من 1.5 مول من الغاز إلى 1 مول من الغاز. ولا يتعارض ذلك مع التلقائية: فالحرارة المنطلقة تزيد إنتروبيا الوسط المحيط بمقدار يفوق انخفاض إنتروبيا النظام. وللمعادلة ذات المعاملات الصحيحة



تكون القيم المناظرة

$$\Delta_r H^\circ = -566.0 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta_r G^\circ = -514.2 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta_r S^\circ = -173.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

حيث تشير عبارة «لكل مول» هنا إلى مول واحد من التفاعل كما هو مكتوب.

4.10

للتفاعل الذي يستهلك مولاً واحداً من أول أكسيد الكربون،

$$K_p = \frac{p(\text{CO}_2)/p^\circ}{[p(\text{CO})/p^\circ][p(\text{O}_2)/p^\circ]^{1/2}}.$$

علاقة فان 'ت هوف الدقيقة هي

$$\boxed{\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2}}.$$

إذا عومل $\Delta_r H^\circ$ بوصفه ثابتاً، فإن التكامل يعطي

$$\boxed{\ln \frac{K_p(T)}{K_p(T_0)} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}.$$

وبصورة مكافئة، باعتبار كل من إنثالبي التفاعل وإنتروبيته مستقلاً عن درجة الحرارة،

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}.$$

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

$$\ln K_p(T) = \frac{283000}{8.314 T} - \frac{86.869}{8.314},$$

إذن

$$\boxed{K_p(T) \simeq \exp \left(\frac{3.404 \times 10^4 \text{ K}}{T} - 10.45 \right)}.$$

عند 298.15 K ، يعطي ذلك تقريباً

$$K_p = 1.1 \times 10^{45}.$$

لأن التفاعل طارد للحرارة، فإن $d \ln K_p / dT < 0$: أي إن رفع درجة الحرارة يخفض ثابت الاتزان.

أما إذا كُتِب التفاعل على الصورة $2 \text{ CO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{ CO}_2$ ، فإن ثابت اتزانه يساوي مربع الثابت أعلاه:

$$K_{p,2}(T) \simeq \exp \left(\frac{6.808 \times 10^4 \text{ K}}{T} - 20.90 \right).$$

نتخذ المتفاعلات الغازية وسطح البلاتين الخالي من المواد الممتزة مرجعاً لصفر الطاقة، لكل مول من أول أكسيد الكربون المؤكسد.

1. يخفض الامتزاز وتفكك الأكسجين الطاقة بمقدار 259 kJ mol^{-1} :

$$E_{\text{المتفاعلات الممتزة}} = -259 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

2. يقع حاجز التنشيط على ارتفاع 105 kJ mol^{-1} فوق تلك المتفاعلات الممتزة:

$$E_{\text{الحالة الانتقالية}} = -259 + 105 = -154 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

3. يجب أن يقع الناتج الغازي النهائي عند مستوى إنثالبي التفاعل الكلي المحسوب في 4.9:

$$E_{\text{الناتج الغازي}} = -283 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

4. تتطلب إزالة الامتزاز 21 kJ mol^{-1} ، لذا يقع ثاني أكسيد الكربون الممتز عند مستوى أدنى من الناتج الغازي:

$$E_{\text{الناتج الممتز}} = -283 - 21 = -304 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

لذلك يبدأ منحني الطاقة المطلوب عند الصفر، وينخفض إلى -259 ، ويرتفع إلى -154 ، وينخفض إلى -304 ، ثم يرتفع أخيراً إلى -283 kJ mol^{-1} .

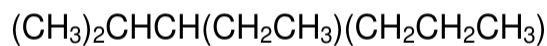
وهذا هو المخطط [2]. يوفّر الحفّاز مساراً للتفاعل يتضمن أنواعاً وسيطة سطحية، لكنه لا يغيّر إنثالبي التفاعل الكلي ولا ثابت الاتزان.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 5: أسئلة اختيار من متعدد في الكيمياء العضوية

لكل سؤال إجابة صحيحة واحدة فقط

5.1 ما الاسم النظامي الصحيح (اسم IUPAC) للمركب الآتي؟

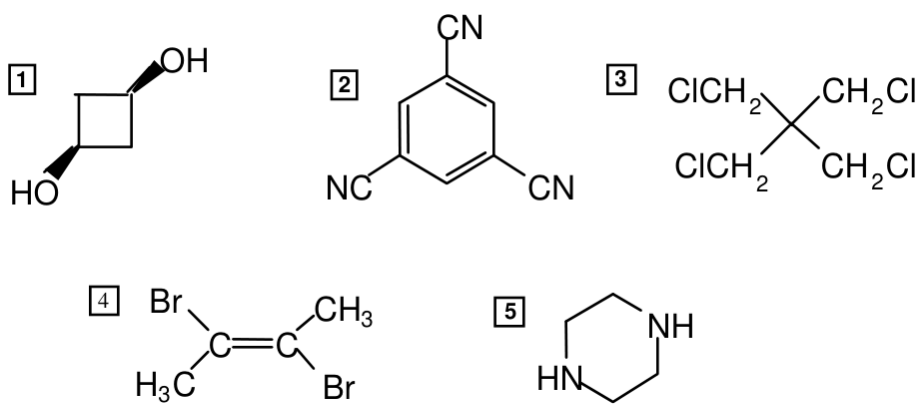


1. 3-أيزوبروبيل هكسان
2. 2-ميثيل-3-بروبيل بنتان
3. إيثيل أيزوبروبيل بروبييل ميثان
4. 3-هكسيل بروبان
5. 3-إيثيل-2-ميثيل هكسان

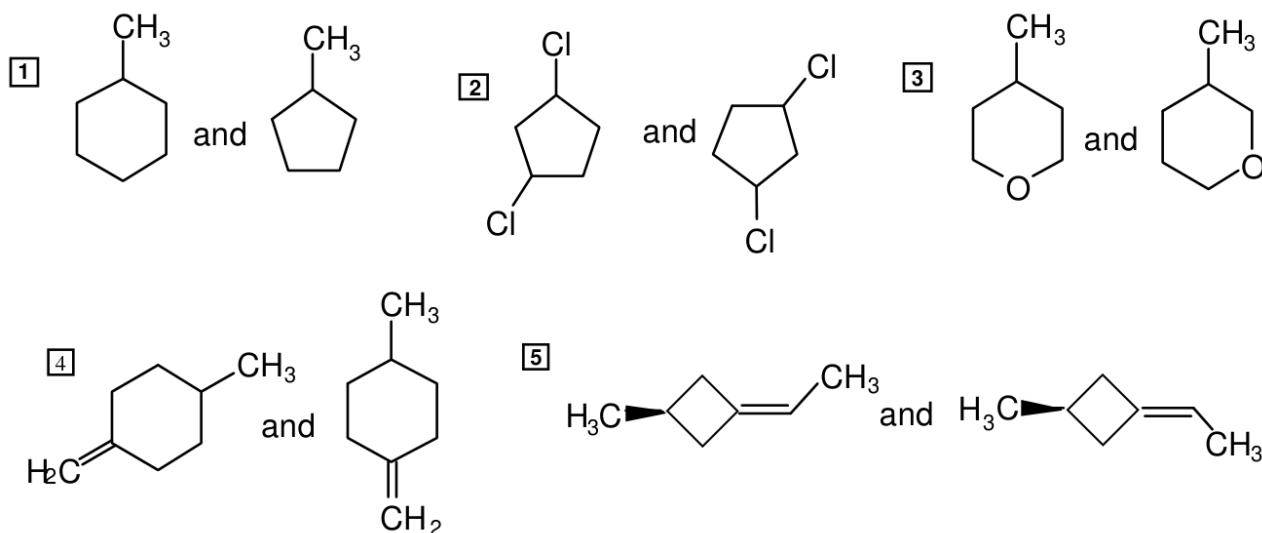
5.2 كم عدد التماكبات، بما فيها التماكبات الفراغية، التي تحتوي على ذرات كربون مشبعة فقط، للصيغة C_5H_{10} ؟

1. 4 تماكبات
2. 5 تماكبات
3. 6 تماكبات
4. 7 تماكبات
5. 8 تماكبات

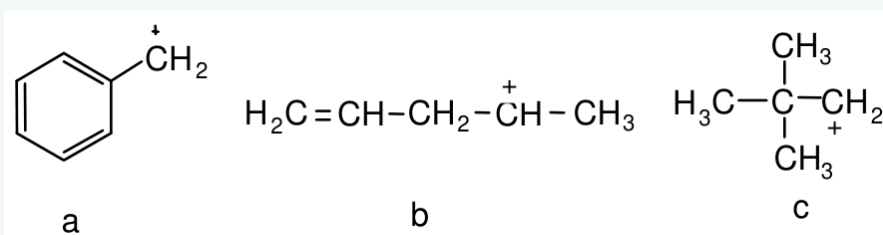
5.3 أي المركبات الآتية له عزم ثنائي قطب يختلف عن الصفر اختلافاً ملحوظاً؟



5.4 أي الخيارات الآتية يمثل زوجًا من المتماكبات البنائية؟

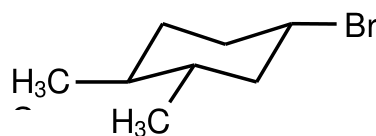


5.5 أي الخيارات الخمسة الآتية يعطي الترتيب الصحيح للاستقرار النسبي للكاتيونات a و b و c كما هي مكتوبة أدناه (بدءًا بالأكثر استقرارًا)؟



1. $a > b > c$
2. $b > c > a$
3. $c > a > b$
4. $a > c > b$
5. $b > a > c$

5.6 ما الوصف الكيميائي الفراغي الصحيح للمركب النشط ضوئيًا المرسوم أدناه؟



1. $1R, 3R, 4R$

2. $1R, 3R, 4S$

3. $1R, 3S, 4R$

4. $1S, 3S, 4R$

5. $1S, 3S, 4S$

5.7 جميع الجزيئات المرسومة أدناه مركبات متعادلة. أيها لا يحتوي على شحنة صورية موجبة وشحنة صورية سالبة؟

- | | | | | | |
|---|-----------------------|---|--------------------|---|------------|
| 1 | $(CH_3)_3N-B(CH_3)_3$ | 2 | $(CH_3)_2N-O-CH_3$ | 3 | $CH_2=N=N$ |
| 4 | $(CH_3)_3N-O$ | 5 | $F_3B-O(CH_3)_2$ | | |

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 5.1 — الخيار 5: 3-إيثيل-2-ميثيل هكسان، $CC(C)C(CC)CCC$.
- 5.2 — الخيار 4: 7 متماكبات.
- 5.3 — الخيار 1: سيس-سيكلوبوتان-1,3-ديول، $O[C@H]1C[C@@H](O)C1$.
- 5.4 — الخيار 3: 4-ميثيل أوكسان، $CC1CCOCC1$ ، و3-ميثيل أوكسان، $CC1COCCC1$.
- 5.5 — الخيار 1: $a > b > c$.
- 5.6 — الخيار 5: $(1S, 3S, 4S)$ ، باستخدام الترقيم الضمني في الخيارات.
- 5.7 — الخيار 2: N,N,O-ثلاثي ميثيل هيدروكسيل أمين، $CN(C)OC$.

الحل

5.1 — اختيار السلسلة الأم وترقيمها

تحتوي أطول سلسلة كربونية متصلة على ست ذرات كربون. ومن بين السلاسل الممكنة المؤلفة من ست ذرات كربون، نختار السلسلة التي تعطي أكبر عدد من المستبدلات:



تحتوي هذه السلسلة على مجموعة ميثيل ومجموعة إيثيل. ويعطي الترقيم من الطرف الأقرب رقمي الموضع 2, 3، بدلاً من 4, 5.

تُكتب أسماء المستبدلات بالترتيب الأبجدي، ولذلك يسبق الإيثيل الميثيل. ومن ثم فالاسم هو 3-إيثيل-2-ميثيل هكسان، وهو الخيار 5.

أما السلسلة البديلة المكوّنة من ست ذرات كربون التي يستند إليها الاسم «3-أيزوبروبيل هكسان»، فلها مستبدل واحد فقط، وليست الاختيار الصحيح للسلسلة الأم.

5.2 — عدد المتماكبات المشبعة

درجة عدم الإشباع هي

$$DBE = \frac{2(5) + 2 - 10}{2} = 1.$$

بما أن جميع ذرات الكربون يجب أن تكون مشبعة، فلا بد أن تقابل درجة عدم الإشباع هذه حلقة، لا رابطة مزدوجة. إذن، المركبات ألكانات حلقة أحادية الحلقة.

الاحتمالات هي:

المتماكب	SMILES
سيكلوبنتان	<chem>C1CCCC1</chem>
ميثيل سيكلوبوتان	<chem>CC1CCC1</chem>
إيثيل سيكلوبروبان	<chem>CCC1CC1</chem>
1,1-ثنائي ميثيل سيكلوبروبان	<chem>CC1(C)CC1</chem>
سيس-1,2-(1R,2S)-ثنائي ميثيل سيكلوبروبان	<chem>C[C@H]1[C@@H](C)C1</chem>
ترانس-1,2-(1R,2R)-ثنائي ميثيل سيكلوبروبان	<chem>C[C@H]1[C@H](C)C1</chem>
ترانس-1,2-(1S,2S)-ثنائي ميثيل سيكلوبروبان	<chem>C[C@@H]1[C@@H](C)C1</chem>

المركب سيس-1,2-ثنائي الميثيل هو مركب ميزو: إذ يمكن مطابقة صورته المرآتية عليه. أما المركب ترانس فيوجد في صورة متماكين مرآتين متميزين.

وعليه،

$$N = 4 + 1 + 2 = \boxed{7}.$$

لا تُعدّ التشكلات التي تتحول بعضها إلى بعض بفعل الحركة العادية للحلقة متماكبات منفصلة. الإجابة هي الخيار 4.

5.3 — عزوم ثنائي القطب الجزيئية

في الخيار 1، تظهر مجموعتا الهيدروكسيل كلتاهما بروابط إسفينية ممثلة، ولذلك تقعان على الوجه نفسه من الحلقة. والجزء هو سيس-سيكلوبوتان-1,3-ديول.

تعزّن مركبتا عزمي ثنائي القطب لمجموعتي الهيدروكسيل العموديتان على الحلقة إحداها الأخرى. ولذلك تنتج عنهما محصلة معتبرة لعزم ثنائي القطب.

تُظهر الخيارات الأخرى تلاشي العزوم في ترتيبات جزيئية متناظرة:

الخيار	المركب وتمثيله بصيغة SMILES	التعليق بالاستناد إلى التناظر
2	بنزين-1,3,5-ثلاثي الكربونيتريل، <chem>N#Cc1cc(C#N)cc(C#N)c1</chem>	تتوزع عزوم ثنائي القطب الثلاثة المتكافئة لمجموعات النتريل بزوايا 120° وتتلاشى.
3	رباعي(كلوروميثيل)ميثان، <chem>C1CC(CC1)(CC1)CC1</chem>	يسمح الترتيب المتناظر للأذرع الأربعة المتكافئة بتلاشي عزوم ثنائي القطب الخاصة بها.
4	2,3-(E)-ثنائي بروموبوت-2-ين، <chem>C/C(Br)=C(Br)/C</chem>	يعطي الترتيب ترانس عزوم ثنائي قطب للروابط متعاكسة الاتجاه وهيكلًا جزيئيًا ذا مركز تناظر.
5	بيبرازين، <chem>N1CCNCC1</chem>	يحتوي تشكله الكرسي المتناظر على مجموعتي أمين متقابلتين ومركز انعكاس.

إذن، الإجابة المقصودة هي الخيار 1. ولا تحدد صيغتا SMILES للمركبين 3 و5 التشكيلين المستخدمين لهما.

5.4 — التماكب البنائي

للمتماكبات البنائية، أو الدستورية، الصيغة الجزيئية نفسها، لكنها تختلف في كيفية اتصال الذرات بعضها ببعض.

في الخيار 3، لكلا المركبين الصيغة الجزيئية $C_6H_{12}O$. وعند ترقيم الحلقة غير المتجانسة السداسية بدءًا من الأكسجين بوصفه الموضع 1:

- تقع مجموعة الميثيل في البنية اليسرى عند الموضع 4: **4-ميثيل أوكسان**, CC1CCOCC1.
- تقع مجموعة الميثيل في البنية اليمنى عند الموضع 3: **3-ميثيل أوكسان**, CC1COCCC1.

يغير نقل موضع ارتباط مجموعة الميثيل من الموضع 4 إلى الموضع 3 كيفية اتصال الذرات. ولذلك فهذان المركبان متماكبان بنائيان.

تختلف الصيغتان الجزيئيتان للمركبين في الخيار 1. وتحافظ الخيارات 2 و4 و5 على كيفية اتصال الذرات نفسها داخل كل زوج. الإجابة هي الخيار 3.

5.5 — استقرار الكاتيونات الكربونية

الكاتيونات الثلاثة هي:

الكاتيون	هويته وتمثيله بصيغة SMILES	عامل التثبيت الرئيس
<i>a</i>	كاتيون البنزيل، <chem>c1ccccc1[CH2+]</chem>	عدم تمركز الشحنة بالرنين داخل الحلقة العطرية
<i>b</i>	كاتيون بنت-4-ين-2-يل، <chem>C=CC[CH+]C</chem>	كاتيون كربوني ثانوي تثبته مجموعات الألكيل المجاورة
<i>c</i>	كاتيون النيوبنتيل، <chem>CC(C)(C)[CH2+]</chem>	كاتيون كربوني أولي لا توجد بجواره روابط كربون-هيدروجين تتيح الاقتران الفائق المعتاد من نوع C-H

كاتيون البنزيل هو الأكثر استقرارًا لأن مداره *p* الفارغ مترافق مع الحلقة العطرية، مما يوزع الشحنة الموجبة على عدة ذرات.

الكاتيون *b* هو **موأليلي**، وليس أليلياً: إذ تفصل مجموعة ميثيلين مشبعة الرابطة المزدوجة عن ذرة الكربون ذات الشحنة الموجبة. ولذلك يفتقر إلى التثبيت المعتاد بالرنين الأليلي، لكن نمط استبداله الثانوي يجعله مع ذلك أكثر استقرارًا من *c*.

تستبعد عبارة «كما هي مكتوبة» التثبيت الناتج من إعادة ترتيب الكاتيون إلى بنية مختلفة. ومن ثم،

$$a > b > c,$$

وهو الخيار 1.

5.6 — التكوين المطلق

نستخدم الترقيم الضمني في الخيارات: ذرة الكربون الحاملة للبروم هي C1؛ وبالسير على طول الحافة السفلية لتشكيل الكرسي نصل إلى C2، ثم C3 الحاملة لمجموعة ميثيل، ثم C4 الحاملة لمجموعة ميثيل.

المستبدلات الثلاثة المرسومة جميعها **استوائية**. يقع البروم عند C1 والميثيل عند C3 على الوجه نفسه؛ أما الميثيل عند C4 فيقع على الوجه المقابل.

أولويات كان-إنغولد-بريلوغ هي:

المركز	الأولويات، من الأعلى إلى الأدنى	التكوين
C1	Br < مسار الحلقة عبر C2 < مسار الحلقة عبر C6 < H	<i>S</i>
C3	مسار الحلقة عبر C4 < مسار الحلقة عبر C2 < ميثيل < H	<i>S</i>
C4	مسار الحلقة عبر C3 < مسار الحلقة عبر C5 < ميثيل < H	<i>S</i>

عند C1، يتعادل مسارا الحلقة في البداية. ويصل المسار عبر C2 أولاً إلى C3 المستبدلة بمجموعة ميثيل، ولذلك تكون له الأولوية على المسار عبر C6.

عند C3، ترتبط ذرة C4 المجاورة بذرتي كربون أخريين وذرة هيدروجين واحدة، بينما ترتبط C2 بذرة كربون أخرى واحدة وذرتي هيدروجين. لذلك تكون الأولوية الأعلى للمسار عبر C4. وتفضل المقارنة المماثلة عند C4 المسار عبر C3.

لتوضيح تعيين التكوين الفراغي، يكون لسداسي مستوي مكافئ، مرقم باتجاه عقارب الساعة مع وجود C1 إلى اليمين، ما يأتي:

- رابطة بروم متقطعة عند C1؛
- رابطة ميثيل متقطعة عند C3؛

- رابطة ميثيل إسفينية ممثلة عند C4.

عند C1 و C3، يكون تسلسل الأولويات في الإسقاط باتجاه عقارب الساعة، لكن الهيدروجين يتجه نحو الناظر، ولذلك يُعكس التعيين ليصبح S. وعند C4، يتجه الهيدروجين بعيداً عن الناظر ويكون التسلسل عكس اتجاه عقارب الساعة، فيعطي أيضاً S. إذن،

$$(1S, 3S, 4S),$$

وهو الخيار 5.

باستخدام التقييم الذي يعطي أصغر أرقام للمواضع في الاسم النظامي، يكون الجزيء (1S,2S,4S)-4-برومو-1,2-ثنائي ميثيل سيكلوهكسان، Br[C@@H]1C[C@H](C)[C@H](C)CC1. تحدد صيغة SMILES هذه التكوين؛ ويحدد الرسم، إضافةً إلى ذلك، تشكل الكرسي الذي تكون فيه المستبدلات الثلاثة جميعها استوائية.

5.7 — الشحنات الصورية

لذرة ما،

$$FC = V - N_{\text{nonbonding}} - \frac{N_{\text{bonding}}}{2},$$

حيث V هو عدد إلكترونات التكافؤ في الذرة المتعادلة.

في N,N,O-ثلاثي ميثيل هيدروكسيل أمين، CN(C)OC، للنيتروجين ثلاث روابط أحادية وزوج إلكترونين حر واحد، بينما للأكسجين رابطتان أحاديتان وزوجان إلكترونين حران:

$$FC(N) = 5 - 2 - 3 = 0, \quad FC(O) = 6 - 4 - 2 = 0.$$

لا تحمل أي من الذرتين شحنة صورية.

للمقارنة، يعطي تعيين الشحنات الصورية للبنى الخمس جميعها ما يأتي:

الخيار	المركب وتمثيله بصيغة SMILES مع إظهار الشحنات صراحةً	الشحنات الصورية
1	ناتج إضافة ثلاثي ميثيل أمين-ثلاثي ميثيل بوران، <chem>C[N+](C)(C)[B-](C)(C)C</chem>	النيتروجين +1، البورون -1
2	N,N,O-ثلاثي ميثيل هيدروكسيل أمين، <chem>CN(C)OC</chem>	جميع الذرات غير مشحونة
3	ديازوميثان، <chem>C=[N+]=[N-]</chem>	النيتروجين المركزي +1، النيتروجين الطرفي -1
4	أكسيد N-ثلاثي ميثيل أمين، <chem>C[N+](C)(C)[O-]</chem>	النيتروجين +1، الأكسجين -1
5	ناتج إضافة ثلاثي فلوريد البورون-إيثر ثنائي الميثيل، <chem>F[B-](F)(F)[O+](C)C</chem>	البورون -1، الأكسجين +1

في ناتج الإضافة 1 و 5، يُمنح الزوج الإلكتروني الحر للنيتروجين أو الأكسجين إلى البورون. وعند تمثيل رابطة المانح-المستقبل هذه بالرابطة الأحادية المرسومة، تكون الشحنة الصورية للبورون رباعي التناسق -1؛ وتكون الشحنة الصورية للذرة المانحة +1.

إذن، البنية الوحيدة التي تخلو من شحنات صورية منفصلة هي الخيار 2.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.

المسألة 6: بنية مركب نشط ضوئياً C₁₂H₁₆O

يُظهر مركب نشط ضوئياً A (C₁₂H₁₆O)، من بين امتصاصات أخرى، امتصاصاً قوياً للأشعة تحت الحمراء عند 3000 – 3500 cm⁻¹، وإشارتين متوسطتي الشدة عند 1580 و 1500 cm⁻¹. لا يتفاعل المركب مع 2,4-ثنائي نيتروفينيل هيدرازين (D-2,4). وعند معالجته بـ I₂/NaOH، يتأكسد A ويعطي تفاعل يودوفورم إيجابياً.

يعطي التحلل بالأوزون للمركب **A** (1. O_3 ; 2. Zn, H^+) المركبين **B** ($C_9H_{10}O$) و **C** ($C_3H_6O_2$). يعطي كل من **B** و **C** راسباً عند معالجته بـ D-2,4، ولا يعطي تفاعلاً إيجابياً مع كاشف تولنز إلا **C**. قد تعطي نترتة **B** (HNO_3/H_2SO_4) مركبين أحاديي النيترو، هما **D** و **E**، ولكن لا يتكوّن عملياً إلا **D**.

يؤدي تحميض الناتج المتكوّن من تفاعل تولنز مع **C**، ثم تسخينه، إلى إعطاء المركب **F** ($C_6H_8O_4$). لا يُظهر هذا المركب أي امتصاص للأشعة تحت الحمراء فوق 3100 cm^{-1} .

6.1 استناداً إلى المعلومات السابقة، ارسم الصيغة أو الصيغ البنائية للمركبات **A – F**، وأعطِ مخطط التفاعلات الكلي، بما في ذلك (D-2,4) ونواتج تفاعلي تولنز واليودوفورم.

6.2 ارسم **C** بالتشكيل **R**. حوّل هذا الرسم إلى صيغة إسقاط فيشر، وحدّد ما إذا كان تشكيكه **D** أم **L**.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **6.1** البنى الاتصالية هي:

المركب	الاسم ووصف البنية	SMILES
A	4-(4-ميثيل فينيل)بنت-3-ين-2-ول؛ $CH_3CH(OH)CH=C(CH_3)C_6H_4CH_3$ مع وجود مستبدلي الحلقة في وضع بارا	<chem>CC(O)C=C(C)c1ccc(C)cc1</chem>
B	4-ميثيل أسيتوفينون، أو 1-(4-ميثيل فينيل)إيثان-1-ون	<chem>CC(=O)c1ccc(C)cc1</chem>
C	2-هيدروكسي بروبانال، المعروف باسم لاكتالدهيد	<chem>CC(O)C=O</chem>
D	1-(4-ميثيل-3-نيتروفينيل)إيثان-1-ون؛ ناتج النترتة المرصود	<chem>CC(=O)c1cc([N+](=O)[O-])c(C)cc1</chem>
E	1-(4-ميثيل-2-نيتروفينيل)إيثان-1-ون؛ ناتج النترتة البديل	<chem>CC(=O)c1c([N+](=O)[O-])cc(C)cc1</chem>
F	لاكتيد، أو 3,6-ثنائي ميثيل-1,4-ديوكسان-2,5-ديون؛ ثنائي إستر حلقي	<chem>CC1OC(=O)C(C)OC1=O</chem>

التشكيل المطلق والهندسة الفراغية للألكين في **A** غير محدّدين. لذلك يترك الجدول الكيمياء الفراغية دون تعيين؛ وتُناقش الاحتمالات الفراغية الصريحة أدناه.

نواتج التفاعلات المطلوبة هي:

التفاعل	اسم الناتج	SMILES
B مع D-2,4	2,4-ثنائي نيتروفينيل هيدرازون-4-ميثيل أسيتوفينون	<chem>CC(=NNc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-])c1ccc(C)cc1</chem>
C مع D-2,4	2,4-ثنائي نيتروفينيل هيدرازون اللاكتالدهيد	<chem>CC(O)C=NNc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-]</chem>
أكسدة C بكاشف تولنز	لاكتات، أو 2-هيدروكسي بروبونات	<chem>CC(O)C(=O)[O-]</chem>
تحميض اللاكتات	حمض اللاكتيك، أو حمض 2-هيدروكسي بروبونيك	<chem>CC(O)C(=O)O</chem>
تفاعل اليودوفورم للمركب A	3-(4-ميثيل فينيل)بوت-2-ينوات الصوديوم	<chem>O=C([O-])C=C(C)c1ccc(C)cc1.[Na+]</chem>
راسب اليودوفورم	ثلاثي يودوميثان، أو يودوفورم	<chem>IC(I)I</chem>

- 6.2. المتماكب المرآتي المطلوب هو 2-هيدروكسي بروبانال، $C[CH_2H](O)C=O$. في إسقاط فيشر له، تقع CHO في الأعلى، و CH_3 في الأسفل، و OH على اليمين، و H على اليسار. وهو D-لاكتالدهيد.

الحل

6.1

تعيين المجموعات الوظيفية والشظايا الناتجة عن التحلل بالأوزون.

درجة عدم الإشباع للمركب A هي

$$DBE = \frac{2(12) + 2 - 16}{2} = 5.$$

يشير الامتصاصان عند 1580 و 1500 cm^{-1} إلى وجود حلقة عطرية، وهي تمثل أربع درجات من عدم الإشباع. وتقابل الدرجة المتبقية رابطة الألكين التي تنشط بالتحلل بالأوزون.

يشير الامتصاص القوي عند $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ إلى وجود مجموعة كحولية. وتتفق النتيجة السلبية لاختبار D-2,4 مع غياب الألدهيد أو الكيتون. وتدل الأكسدة التي يتبعها تفاعل يودوفورم إيجابي على وجود وحدة كحول ثانوي مرتبطة بمجموعة ميثيل:



يحتوي كلا ناتجي التحلل بالأوزون على مجموعة كربونيل، كما تدل عليه النتيجتان الإيجابيتان لاختبار D-2,4. أما B، الذي لا يختزل كاشف تولنز، فهو كيتون. ومن ثم فإن ذرة الأكسجين الوحيدة فيه هي أكسجين مجموعة الكربونيل، ولذلك يجب أن تكون المجموعة الكحولية الأصلية موجودة في C.

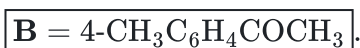
نظرًا إلى أن C يحتوي على ثلاث ذرات كربون فقط، فلا بد أن يضم كلاً من الوحدة المحتفظ بها $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ وذرة كربون كربونيلية. وبناءً على ذلك،



وهو اللاكتالدهيد، ويعطي تفاعل تولنز المرصود.

تعيين B ونواتج نترته.

صيغة الكيتون العطري B هي $C_9H_{10}O$. ويدل وجود ناتجين عطريين مختلفين فقط للنترته الأحادية على حلقة ثنائية الاستبدال في وضع بارا ذات مستبدلين مختلفين. لذلك فإن B هو 4-ميثيل أسيتوفينون:

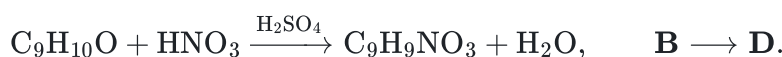


رقم ذرة كربون الحلقة الحاملة لمجموعة الأسيتيل بالموضع 1؛ وتقع مجموعة الميثيل في الموضع 4. وتشكل المواضع المتبقية زوجين متكافئين:

- الموضعان 3 و 5 هما ميتا بالنسبة إلى الأسيتيل وأورثو بالنسبة إلى الميثيل.
- الموضعان 2 و 6 هما أورثو بالنسبة إلى الأسيتيل وميتا بالنسبة إلى الميثيل.

توجه مجموعة الأسيتيل الاستبدال الإلكتروفيلي إلى موضع ميتا، بينما توجه مجموعة الميثيل إلى موضعي أورثو/بارا. لذلك تفضل كلاهما الموضعين 3 و 5، فينتج D، أي 1-(4-ميثيل-3-نيتروفينيل)إيثان-1-ون. أما الاستبدال في الموضع 2 أو 6 فيعطي E.

معادلة النترته الموزونة هي



إعادة بناء A.

اعكس التحلل بالأوزون بوصل ذرتي كربون الكربونيل في B و C برابطة مزدوجة، مع إزالة ذرتي أكسجين الكربونيل. وهذا يعطي



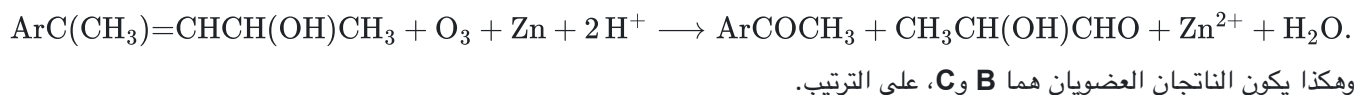
ذرة الكربون الحاملة للمجموعة الكحولية مركز مولد للتصاوغ الفراغي. ويُمثل تشكيلها المحتملان كما يلي:

• (2R)-4-(4-ميثيل فينيل)بنت-3-ين-2-ول: C[C@H](O)C=C(C)C1CCC(C)CC1

• (2S)-4-(4-ميثيل فينيل)بنت-3-ين-2-ول: C[C@@H](O)C=C(C)C1CCC(C)CC1

لا تحدّد المعلومات أيًا من التشكيلين المطلقين، ولا أيًا من الشكلين الهندسيين للألكين.

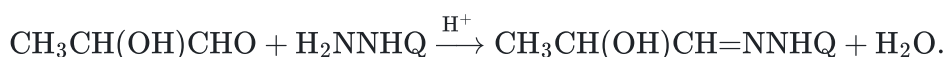
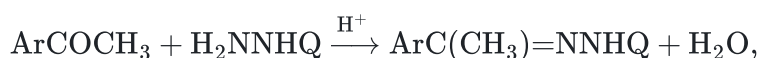
في معادلات التفاعلات أدناه، ليرمز Ar إلى مجموعة 4-ميثيل فينيل، $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$. المعادلة الصافية الموزونة للتحلل بالأوزون المتبوع بمعالجة اختزالية هي



تفاعلات D-2,4

الكاشف هو 2,4-ثنائي نيتروفيينيل هيدرازين، NNc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-].

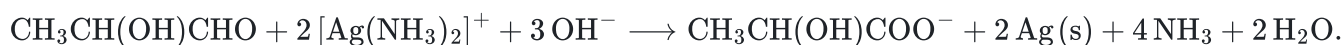
ليرمز Q إلى مجموعة 2,4-ثنائي نيتروفيينيل فيه، $2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ، بحيث يُكتب الكاشف على الصورة H_2NNHQ . تخضع المركبات الكربونيلية لتكاثف محفّز بحمض:



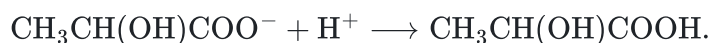
ينتج عن هذين التفاعلين الهيدرازونان المترسبان المدرجان في الإجابات. ولا تحدّد المسألة هندستهما الفراغية حول رابطة الإيمين. لا يحتوي **A** على مجموعة كربونيل، ولذلك لا يخضع لهذا التكاثف.

الأكسدة بكاشف تولنز وتكون F

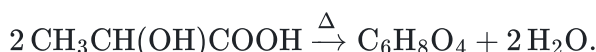
يؤكسد كاشف تولنز مجموعة الألدهيد في **C** إلى كربوكسيالات، مع ترسيب الفضة:



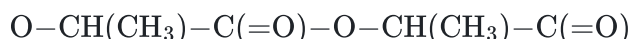
الناتج العضوي هو اللاكتات. ويعطي التحميص حمض اللاكتيك:



ثم يخضع جزيئان من حمض اللاكتيك لأسترة مزدوجة عند التسخين:



الناتج هو **F**، أي اللاكتيد. ولرسمه، ارسم حلقة سداسية الأعضاء وفق التسلسل

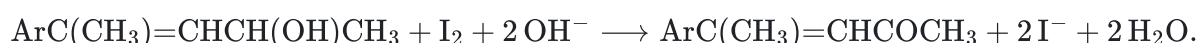


ثم صل ذرة كربون الكربونيل الأخيرة بذرة الأكسجين الأولى لإغلاق الحلقة.

يحتوي ثنائي الإستر الحلقي هذا على مجموعتي كربونيل وحلقة واحدة، بما يتفق مع درجات عدم الإشباع الثلاث فيه. وقد استُهلكت كلتا المجموعتين الكحوليتين وكلتا مجموعتي الحمض الكربوكسيلي، مما يفسّر غياب امتصاص O-H فوق 3100 cm^{-1} . ولا تحدّد المسألة كيميائه الفراغية المطلقة.

تفاعل اليودوفورم للمركب A

أولاً، يتأكسد الكحول الثانوي إلى 4-(4-ميثيل فينيل)بنت-3-ين-2-ون، CC(=O)C=C(C)C1CCC(C)CC1:



يخضع كيتون الميثيل الناتج لتفاعل الهالوفورم:



وعليه، فإن المعادلة الكلية في هيدروكسيد الصوديوم هي



الراسب الأصفر هو اليودوفورم؛ أما الناتج العضوي الآخر فهو 3-(4-ميثيل فينيل)بوت-2-ينوات الصوديوم.

النواتج المرافقة الصغيرة التي تظهر في هذه المعادلات هي الماء O، وأيون الزنك (II) [Zn+2]، والفضة [Ag]، والأمونيا N، واليوديد [I-]، ويوديد الصوديوم [Na+] . [I-] .

6.2

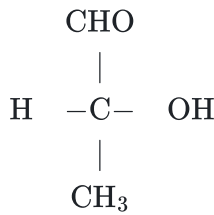
بالنسبة إلى اللاكتالدهيد، تكون أولويات CIP عند ذرة الكربون المؤدة للتصاوغ الفراغي كما يلي



للكسجين الأولوية الأعلى. وعند المقارنة بين المستبدلين الكربونيين، تُعامل ذرة كربون الألدهيد على أنها مرتبطة بـ O, O, H، في حين ترتبط ذرة كربون الميثيل بـ H, H, H. لذلك تكون أولوية الألدهيد أعلى من أولوية الميثيل.

لتمثيل R-لاكتالدهيد، وجّه الرابطة مع الهيدروجين بعيداً عن الناظر. وعند النظر في هذا الاتجاه، ضع OH عند موضع الساعة 12، و CHO عند موضع الساعة 4، و CH₃ عند موضع الساعة 8. يكون الترتيب 3 → 2 → 1 في اتجاه عقارب الساعة.

إسقاط فيشر له هو



تتجه الروابط الأفقية نحو الناظر؛ وتتجه الروابط الرأسية بعيداً عنه. يكون التسلسل المسقط 3 → 2 → 1 عكس اتجاه عقارب الساعة، ولكن الهيدروجين متجه نحو الناظر، لذا فإن عكس الاتجاه يعطي R.

مع وجود الألدهيد في الأعلى ومجموعة الهيدروكسيل على اليمين، يكون هذا هو التشكيل D:



وصيغة SMILES المحددة للكيمياء الفراغية هي C[C@H](O)C=O.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 7: تمدد غاز مثالي ودورة تبريد

7.1 عندما يتمدد غاز مثالي أحادي الذرة تمدداً عكوساً من حجم V_1 إلى حجم V_2 ، يبذل الوسط المحيط شغلاً على النظام مقداره

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

في هذه المعادلة، يمثل w الشغل ويمثل p ضغط الغاز.

حدّد الشغل المبذول عندما يتمدد مول واحد من غاز مثالي تمدداً متساوي الحرارة من $V_1 = 1.00 \text{ dm}^3$ إلى $V_2 = 20.0 \text{ dm}^3$ عند درجة الحرارة $T = 300.0 \text{ K}$.

المعطيات: ثابت الغازات $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

7.2 حدّد كمية الحرارة التي يجب إمداد الغاز بها أثناء العملية الواردة في 7.1.

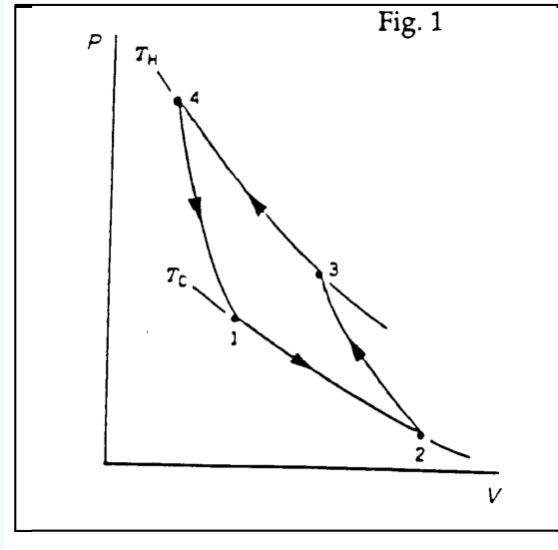
7.3 يبذل الغاز شغلاً أقل في التمدد الكظومي منه في التمدد المتساوي الحرارة. هل يرجع ذلك إلى أن التمدد الكظومي يتصف بإحدى الخصائص الآتية (ضع علامة في المربع الذي تراه الأهم).

حجم الغاز ثابت

1

2	التمدد غير عكوس دائماً
3	لا يُزوّد الغاز بأي حرارة

7.4 تبين العملية الدورية الممثلة تخطيطياً في الشكل 1 الخطوات الأربع في نظام تبريد يستخدم غازاً مثالياً مائعاً عاملاً. حدّد الخطوات المتساوية الحرارة والخطوات الكظومية في العملية. هنا، يمثل T_H و T_C درجتَي الحرارة المرتفعة والمنخفضة، على الترتيب. بين لكل خطوة ما إذا كانت كظومية أم متساوية الحرارة.



نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- **7.1:** $w = -7.47 \text{ kJ}$ ، وفقاً للاصطلاح المذكور للشغل المبذول على الغاز.
- **7.2:** $q = +7.47 \text{ kJ}$ ؛ يجب إمداد الغاز بهذه الحرارة.
- **7.3:** ضع علامة في المربع 3: «لا يُزوّد الغاز بأي حرارة».
- **7.4:** 1 → 2: تمدد متساوي الحرارة عند T_C ؛ 2 → 3: انضغاط كظومي؛ 3 → 4: انضغاط متساوي الحرارة عند T_H ؛ 4 → 1: تمدد كظومي.

الحل

7.1

بالنسبة إلى غاز مثالي،

$$pV = nRT.$$

بما أن التمدد متساوي الحرارة، فإن T ثابتة، ومن ثم

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right).$$

بالتعويض بالقيم المعطاة،

$$\begin{aligned}
w &= -(1 \text{ mol})(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(300.0 \text{ K}) \ln \left(\frac{20.0 \text{ dm}^3}{1.00 \text{ dm}^3} \right) \\
&= -7471.96 \text{ J} \\
&= \boxed{-7.47 \text{ kJ}}.
\end{aligned}$$

نسبة الحجمين عديمة الأبعاد. وتعني الإشارة السالبة أن الغاز يبذل شغلاً على الوسط المحيط به: فالشغل الذي يقدمه الغاز هو 7.47 kJ.

7.2

عند تعريف الشغل بأنه الشغل المبذول على الغاز، يُكتب القانون الأول على الصورة

$$\Delta U = q + w.$$

بالنسبة إلى غاز مثالي أحادي الذرة،

$$\Delta U = \frac{3}{2} n R \Delta T.$$

تبقى درجة الحرارة ثابتة، لذا فإن $\Delta U = 0$. وبالتالي،

$$q = -w = \boxed{+7.47 \text{ kJ}}.$$

إذن يجب أن تدخل إلى الغاز حرارة مقدارها 7.47 kJ لتعويض الطاقة المنتقلة إلى الوسط المحيط على هيئة شغل.

7.3

الاختيار الصحيح هو 3: لا يُزود الغاز بأي حرارة.

في العملية الكظومية، $q = 0$. وأثناء التمدد يبذل الغاز شغلاً، فتتناقص طاقته الداخلية:

$$\Delta U = w < 0.$$

وبناءً على ذلك، تنخفض درجة حرارته. وعند مقارنة تمددين عكوسين ينطلقان من الحالة الابتدائية نفسها وينتهيان عند الحجم النهائي نفسه، يكون ضغط الغاز في التمدد الكظومي أقل عند كل حجم وسيط من ضغط الغاز في التمدد المتساوي الحرارة.

بالنسبة إلى غاز مثالي أحادي الذرة، $\gamma = C_p/C_V = 5/3$. ومن ثم، عندما يكون $V > V_1$

$$p_{\text{ad}} = p_1 \left(\frac{V_1}{V} \right)^{5/3} < p_1 \left(\frac{V_1}{V} \right) = p_{\text{iso}}.$$

وعليه، تكون المساحة تحت منحنى الضغط-الحجم، $\int p dV$ ، أصغر في التمدد الكظومي، ولذلك يقدم الغاز شغلاً أقل.

الخيار 1 غير صحيح لأن الحجم يزداد أثناء التمدد. والخيار 2 غير صحيح لأن التمدد الكظومي يمكن أن يكون عكوساً.

7.4

المنحنى السفلي المار بالحالتين 1 و 2 هو منحنى تساوي الحرارة عند T_C ؛ والمنحنى العلوي المار بالحالتين 3 و 4 هو منحنى تساوي الحرارة عند T_H . أما الفرعان الواصلان بينهما فكظوميان.

الخطوة	تحديد نوع العملية	التعليق
1 → 2	تمدد متساوي الحرارة عند T_C	يزداد الحجم على طول منحنى تساوي الحرارة البارد. يمتص الغاز حرارة أثناء بذله شغلاً، محافظاً على ثبات درجة الحرارة.
2 → 3	انضغاط كظومي	يتناقص الحجم دون تبادل حراري. يرفع الشغل المبذول على الغاز درجة حرارته من T_C إلى T_H .
3 → 4	انضغاط متساوي الحرارة عند T_H	يتناقص الحجم على طول منحنى تساوي الحرارة الساخن. يطلق الغاز حرارة للحفاظ على ثبات درجة الحرارة.
4 → 1	تمدد كظومي	يزداد الحجم دون تبادل حراري. يبذل الغاز شغلاً ويبرد من T_H إلى T_C .

وتتفق هذه التحديدات أيضاً مع الميول: إذ تخضع منحنيات تساوي الحرارة للعلاقة ثابت pV ، في حين تخضع المنحنيات الكظومية العكوسة للعلاقة ثابت $pV^{5/3}$ وتكون أشد انحداً عند حالة معينة.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 8: الاضمحلال الإشعاعي لليورانيوم والروثينيوم-97

عدد أفوغادرو: $6.022 \cdot 10^{23}$

8.1 تضمحل ذرة من ^{238}U عبر سلسلة من اضمحلالات α و اضمحلالات β^- حتى تتحول إلى ^{206}Pb ، وهو مستقر.

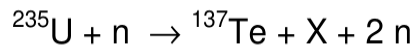
(i) كم عدد اضمحلالات α و اضمحلالات β^- التي تمر بها ذرة تبدأ على هيئة ^{238}U قبل أن تصبح مستقرة؟

(ii) تتكوّن إحدى النويدات العشر التالية عبر سلسلة من الاضمحلالات تبدأ من ^{238}U . أيها هي؟

^{235}U ، ^{234}U ، ^{228}Ac ، ^{224}Ra ، ^{224}Rn ، ^{220}Rn ، ^{215}Po ، ^{212}Po ، ^{212}Pb ، ^{211}Pb .

8.2 في عملية انشطار مستحثة بنيوترون حراري، يتفاعل ^{235}U مع نيوترون وينشطر إلى شظايا ذات طاقة عالية و 2-3 نيوترونات جديدة (عادةً).

ننظر في حدث انشطار واحد:



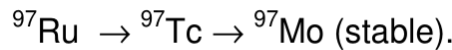
حدّد الشظية X.

8.3 عمر النصف لـ ^{238}U هو 4.5×10^9 سنة، وعمر النصف لـ ^{235}U هو 7.0×10^8 سنة. يتكوّن اليورانيوم الطبيعي من 99.28 % من ^{238}U و 0.72 % من ^{235}U .

(i) احسب النسبة بين معدلي اضمحلال هذين النظيرين لليورانيوم في U الطبيعي.

(ii) يحتوي معدن على يورانيوم بنسبة 50 بالمئة وزناً. احسب معدل اضمحلال ^{238}U في 1.0 kg من هذا المعدن.

8.4 لدينا سلسلة الاضمحلال الإشعاعي التالية:



أعمار النصف: ^{97}Ru : 2.7 يوم؛ ^{97}Tc : 2.6×10^6 سنة

عند $t = 0$ ، يكون معدل اضمحلال مصدر مشع يحتوي فقط على ^{97}Ru مساوياً لـ 1.0×10^9 Bq.

(i) ما معدل الاضمحلال الكلي للمصدر عند $t = 6.0$ أيام؟

(ii) ما معدل الاضمحلال الكلي للمصدر عند $t = 6000$ سنة؟

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **8.1(i):** 8 اضمحلالات α و 6 اضمحلالات β^- .

• **8.1(ii):** اليورانيوم-234، ^{234}U .

• **8.2:** الزركونيوم-97، ^{97}Zr .

- 8.3(i): $R_{238}/R_{235} \approx 21$ ، أو نحو 1 : 21.
- 8.3(ii): $R_{238} = 6.1 \times 10^6 \text{ Bq}$.
- 8.4(i): $R_{\text{total}}(6.0 \text{ days}) = 2.1 \times 10^8 \text{ Bq}$.
- 8.4(ii): $R_{\text{total}}(6000 \text{ years}) = 2.8 \text{ Bq}$.

الحل

(i)8.1

يُنقص اضمحلال α العدد الكتلي بمقدار 4 والعدد الذري بمقدار 2. أما اضمحلال β^- فيُبقى العدد الكتلي دون تغيير ويزيد العدد الذري بمقدار 1.

ومن ثم فإن عدد اضمحلالات α هو

$$n_\alpha = \frac{238 - 206}{4} = \boxed{8}.$$

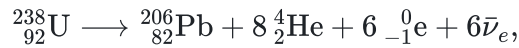
العدد الذري لليورانيوم هو 92، والعدد الذري للرصاص هو 82. لذلك،

$$92 - 2n_\alpha + n_{\beta^-} = 82,$$

مما يعطي

$$n_{\beta^-} = 82 - 92 + 16 = \boxed{6}.$$

المعادلة النووية الصافية هي



حيث يرمز $\bar{\nu}_e$ إلى ضديد النيوترينو الإلكتروني المنبعث في كل اضمحلال β^- .

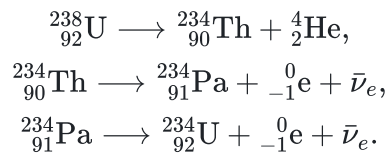
(ii)8.1

بعد أي عدد k من اضمحلالات α ، يجب أن يكون العدد الكتلي

$$A = 238 - 4k.$$

بما أن اضمحلال β^- لا يغيّر A ، فإن كل نويدة في سلسلة الاضمحلال هذه تحقق $A \equiv 2 \pmod{4}$. ومن بين النويدات العشر المذكورة، تحقق ${}^{234}\text{U}$ وحدها هذا الشرط.

وتنتج عبر السلسلة



إذن الإجابة هي اليورانيوم-234، ${}^{234}\text{U}$.

8.2

من حفظ العدد الكتلي نحصل على

$$235 + 1 = 137 + A_X + 2,$$

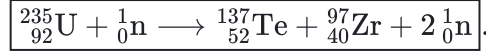
ومن ثم

$$A_X = 97.$$

العدد الذري للتيلوريوم هو 52. ومن حفظ الشحنة النووية نحصل على

$$92 = 52 + Z_X, \quad Z_X = 40.$$

العنصر ذو العدد الذري 40 هو الزركونيوم. إذن X هو الزركونيوم-97، ومعادلة الانشطار الموزونة هي



(i)8.3

معدل اضمحلال نظير مشع، أو نشاطه الإشعاعي، هو

$$R = \lambda N = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} N.$$

باعتبار الوفرة النظرية المعطاة كسوراً ذرية،

$$\frac{R_{238}}{R_{235}} = \frac{N_{238}}{N_{235}} \frac{T_{1/2,235}}{T_{1/2,238}} = \frac{0.9928}{0.0072} \frac{7.0 \times 10^8}{4.5 \times 10^9} = 21.45.$$

لذلك،

$$\boxed{R_{238} : R_{235} \approx 21 : 1}.$$

(ii)8.3

كتلة اليورانيوم في المعدن هي

$$m_U = (1.0 \text{ kg})(0.50) = 0.50 \text{ kg} = 500 \text{ g}.$$

بتقريب الكتل المولية للنظائر إلى أعدادها الكتلية، يكون متوسط الكتلة المولية لهذا اليورانيوم

$$\overline{M}_U = [0.9928(238) + 0.0072(235)] \text{ g mol}^{-1} = 237.9784 \text{ g mol}^{-1}.$$

وبالتالي فإن عدد ذرات ${}^{238}\text{U}$ هو

$$N_{238} = 0.9928 \frac{500 \text{ g}}{237.9784 \text{ g mol}^{-1}} (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 1.2561 \times 10^{24}.$$

باستخدام $1 \text{ year} = 365 \times 24 \times 3600 \text{ s}$

$$R_{238} = \frac{(\ln 2)(1.2561 \times 10^{24})}{(4.5 \times 10^9)(365)(24)(3600) \text{ s}} = 6.1354 \times 10^6 \text{ s}^{-1}.$$

بما أن $1 \text{ Bq} = 1 \text{ s}^{-1}$

$$\boxed{R_{238} = 6.1 \times 10^6 \text{ Bq}}.$$

هذا هو النشاط الإشعاعي لـ ${}^{238}\text{U}$ نفسه.

8.4 — معادلات الاضمحلال المستخدمة في كلا الجزأين

لتكن λ_R و λ_T ثابتَي اضمحلال ${}^{97}\text{Ru}$ و ${}^{97}\text{Tc}$ ، على الترتيب:

$$\lambda_R = \frac{\ln 2}{2.7(86400) \text{ s}} = 2.9713 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1},$$

$$\lambda_T = \frac{\ln 2}{(2.6 \times 10^6)(365)(86400) \text{ s}} = 8.4537 \times 10^{-15} \text{ s}^{-1}.$$

يقابل النشاط الإشعاعي الابتدائي $R_0 = 1.0 \times 10^9 \text{ Bq}$ عدداً قدره

$$N_0 = \frac{R_0}{\lambda_R} = 3.3655 \times 10^{14}$$

من ذرات الروثينيوم.

يخضع عدد أنوية النظير الأم وعدد أنوية النظير الوليد للمعادلتين

$$\frac{dN_R}{dt} = -\lambda_R N_R, \quad \frac{dN_T}{dt} = \lambda_R N_R - \lambda_T N_T.$$

مع $N_R(0) = N_0$ و $N_T(0) = 0$ ، يكون نشاطاهما الإشعاعيان

$$R_R(t) = R_0 e^{-\lambda_R t},$$

$$R_T(t) = R_0 \frac{\lambda_T}{\lambda_R - \lambda_T} (e^{-\lambda_T t} - e^{-\lambda_R t}).$$

لأن ^{97}Mo مستقر،

$$R_{\text{total}}(t) = R_R(t) + R_T(t).$$

(i)8.4

بعد 6.0 أيام، يكون النشاط الإشعاعي للروثينيوم

$$R_R = (1.0 \times 10^9) 2^{-6.0/2.7} = 2.1431 \times 10^8 \text{ Bq}.$$

أما النشاط الإشعاعي للنظير الوليد المحسوب من التعبير أعلاه، فلا يتجاوز

$$R_T = 2.2354 \text{ Bq}.$$

ويمكن إهماله عند مستوى دقة المعطيات المقدمة. ومن ثم

$$R_{\text{total}}(6.0 \text{ days}) = 2.1 \times 10^8 \text{ Bq}.$$

(ii)8.4

بعد 6000 سنة، يكون الروثينيوم الأصلي قد اضمحل كله تقريباً. وبما أن اضمحلاله لم يستغرق سوى بضعة أيام، فإن عدد ذرات التكنيتيوم يُعطى، بدقة ممتازة، بالعلاقة

$$N_T(t) \simeq N_0 2^{-t/T_{1/2,T}}.$$

والكسر المتبقي منه هو

$$2^{-6000/(2.6 \times 10^6)} = 0.99840.$$

لذلك،

$$\begin{aligned} R_{\text{total}} &\simeq \lambda_T N_0 2^{-6000/(2.6 \times 10^6)} \\ &= (8.4537 \times 10^{-15} \text{ s}^{-1})(3.3655 \times 10^{14})(0.99840) \\ &= 2.8406 \text{ Bq}. \end{aligned}$$

إذن

$$R_{\text{total}}(6000 \text{ years}) = 2.8 \text{ Bq}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.