

المسألة 1: كلوروألومينات التيلوريوم من النظام $\text{Te} - \text{TeCl}_4/\text{AlCl}_3$

تُعَدُّ البلمرة المنتظمة فراغياً للهيدروكربونات غير المشبعة عادةً من أهم العمليات في الكيمياء العضوية الصناعية. وتُستخدم عادةً أملاح الكاتيونات الكبيرة غير الخطية، التي تحمل شحنة عالية بما يكفي لمهاجمة الكثافة الإلكترونية الموزعة على امتداد روابط π في جزيئات الأوليفينات، حفّازات في هذه العمليات. وتُستخدم عادةً أنيونات الكلوروألومينات (مثل AlCl_4^-)، التي تمتلك شحنة سالبة شديدة اللاتمرکز، بوصفها الأنيونات. وقد دفعت ضرورة تطوير حفّازات جديدة من هذا النوع الكيميائيين إلى دراسة التفاعل في النظام $\text{A} - \text{B}$ ، حيث $\text{Te}(\text{cryst}) = \text{A}$ و $\text{TeCl}_4 + 4 \text{AlCl}_3 = \text{B}$. واعتُبر المكوّن الثاني B نظيراً لكلوروألومينات التيلوريوم (IV)، $\text{Te}[\text{AlCl}_4]_4$ ، الذي لا يمكن، مع ذلك، عزله بوصفه مركباً منفرداً. وتبيّن أن تفاعل المكوّن A و B يمكن أن يؤدي إلى تكوّن ثلاثة مركّبات جديدة (I و II و III) في الأنظمة التي تحتوي في البداية على نسب مولية من المكوّن A مقدارها 77.8 و 87.5 و 91.7 %، على الترتيب. ولوحظ أيضاً أنه، في حين لم تتكوّن نواتج جانبية في حالتي المركّبين II و III، رافق تكوّن I انطلاق 1 مول من TeCl_4 المتطاير لكل مولين من I.

استأثر المركّبان I و II باهتمام خاص لدى الباحثين. فكلاهما ذو لون أرجواني مائل إلى الوردي، وكلاهما يتفكك إلى ثلاثة أيونات، كما أظهرت دراسات التوصيلية في مصهور NaAlCl_4 . وأُتاحت قياسات انخفاض درجة التجمد في مصهور NaAlCl_4 تحديد الكتلتين الموليتين لهذين المركّبين، فكانتا $1126 \pm 43 \text{ g mol}^{-1}$ و $867 \pm 48 \text{ g mol}^{-1}$ للمركّبين I و II، على الترتيب. ولا يُلاحظ في أطياف الأشعة تحت الحمراء لكلا المركّبين سوى حزمة واحدة يمكن إسنادها إلى نمط اهتزاز لرابطة تكوّن ذرة Te . وتقع هذه الحزمة عند 133 cm^{-1} ، ومن ثم فإن طاقتها منخفضة إلى حدٍّ يدلّ دون شك على أن هذه الرابطة نوع من تآثر $\text{Te} - \text{Te}$. وتُظهر بيانات الرنين المغناطيسي النووي للنواة ^{27}Al في المعقّدين I و II أن كل مركّب يحتوي على نوع واحد فقط من الألومنيوم ذي التناسق رباعي السطوح. غير أن الإزاحات الكيميائية المرصودة للألومنيوم في المركّبين I و II مختلفة، مما يدلّ على اختلاف ذرات Al فيهما.

1.1 حدّد أبسط نسبة ذرية $\text{Te} : \text{Al} : \text{Cl}$ للمعقّدين I و II و III.

1.2 اكتب الصيغتين الجزيئيتين للمركّبين I و II.

1.3 اكتب صيغ الأنيونات والكاتيونات في المركّبين I و II.

1.4 ارسم الصيغ الكيميائية الفراغية للكاتيونات والأنيونات في بنيتي I و II، بافتراض أن الكاتيونات في I و II أمثلة على أنظمة عطرية غير عضوية.

1.5 أيّ المركّبين أعلى ثباتاً حرارياً، I أم II، مع أخذ كون AlCl_3 مركباً شديد التطاير في الحسبان؟

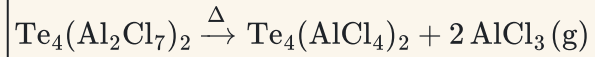
1.6 إذا أمكن تحويل أحد المركّبين I أو II إلى الآخر بالتسخين، فاكتب معادلة التفاعل المقابلة.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 1.1 أبسط نسب $\text{Te} : \text{Al} : \text{Cl}$ هي I : 7 : 2 : 2، II : 4 : 1 : 2، III : 4 : 1 : 3.
- 1.2 I : $\text{Te}_4\text{Al}_4\text{Cl}_{14}$ ، أو بصورة مكافئة $\text{Te}_4(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2$ ، II : $\text{Te}_4\text{Al}_2\text{Cl}_8$ ، أو بصورة مكافئة $\text{Te}_4(\text{AlCl}_4)_2$.
- 1.3 يحتوي كلاهما على كاتيون رباعي التيلوريوم الحلقي ثنائي الشحنة الموجبة، Te_4^{2+} ، وتمثيله بصيغة SMILES هو $1[\text{Te}][\text{Te}][\text{Te}][\text{Te}]1.[\text{Te}+]$. والأنيونات هي:

- **I: سباعي كلوروثنائي الألومينات (-1)،** Al_2Cl_7^- ، وتمثيله بصيغة SMILES هو $\text{Cl}[\text{Al}-](\text{Cl})(\text{Cl})[\text{Cl}+]$ $\text{Cl}[\text{Al}-](\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$.
- **II: رباعي كلوروالأومينات (-1)،** AlCl_4^- ، وتمثيله بصيغة SMILES هو $\text{Cl}(\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})[\text{-Al}]$.
- **1.4 الكاتيون المشترك حلقة عطرية مربعة مستوية ذات ستة إلكترونات π .** وأنيون II رباعي السطوح؛ أما أنيون I فيتكوّن من رباعي سطوح يشتركان في رأس واحد يشغله أيون كلوريد.
- **1.5** يتمتع II بثبات حراري أعلى وفق معيار التطاير المذكور.
- **1.6**



تمثّل صيغ SMILES كيفية اتصال الذرات والشحنات الشكلية المتمركزة. أما الكاتيون الفعلي، فالترابط فيه غير متمركز؛ ويبرّد وصف شكله الهندسي والأشكال الهندسية التناسقية للأنيونات في 1.4 أدناه.

الحل

1.1 — أبسط النسب الذرية

تُستنتج نسب المكوّنين من

$$n_A : n_B = x_A : (1 - x_A).$$

ومع مراعاة التقريب في القيم المعطاة،

$$\text{I} : 77.8 : 22.2 \simeq 7 : 2,$$

$$\text{II} : 87.5 : 12.5 = 7 : 1,$$

$$\text{III} : 91.7 : 8.3 \simeq 11 : 1.$$

يوفّر مول واحد من المكوّن B، $\text{TeCl}_4 + 4 \text{AlCl}_3$ ، 1 مول من ذرات Te، 4 مول من ذرات Al، و16 مول من ذرات Cl.

المتفاعلات الجزيئيان هما **رباعي كلوريد التيلوريوم**، TeCl_4 ، وتمثيله بصيغة SMILES هو $\text{Cl}[\text{Te}](\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$ ، وثلاثي **كلوريد الألومنيوم**، AlCl_3 ، وتمثيل وحدته الأحادية بصيغة SMILES هو $\text{Cl}[\text{Al}](\text{Cl})\text{Cl}$.

بالنسبة إلى I، يجب أخذ الناتج الجانبي المتطاير في الحسبان. لنفترض أن صيغته تحتوي على t من ذرات Te، a من ذرات Al، و c من ذرات Cl. لكل مول من I:

- يقتضي ميزان الألومنيوم وجود $a/4$ مول من B.
- تقتضي نسبة المكوّنين في المزيج الابتدائي وجود $7a/8$ مول من A.
- يبلغ مقدار الناتج الجانبي المذكور $1/2$ مول من TeCl_4 .

وبالتالي،

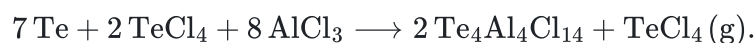
$$t = \frac{7a}{8} + \frac{a}{4} - \frac{1}{2} = \frac{9a - 4}{8}, \quad c = 16\frac{a}{4} - 4\frac{1}{2} = 4a - 2.$$

يقتضي كون أعداد الذرات أعداداً صحيحة أن تكون $a = 4, 12, 20, \dots$ وأصغر احتمال هو

$$(t, a, c) = (4, 4, 14),$$

وتتفق كتلته المولية مع التجربة، كما يُتحقّق من ذلك في 1.2. أما الاحتمال التالي، $\text{Te}_{13}\text{Al}_{12}\text{Cl}_{46}$ ، فستتجاوز كتلته المولية 3600 g mol^{-1} ، ولذلك يُستبعد.

معادلة التكوّن الموزونة المقابلة هي



وهي تعطي نسبة المكوّنين 7 : 2، وكذلك انطلاق مول واحد من TeCl_4 لكل مولين من I. ومن ثمّ

$$\text{I : Te : Al : Cl} = 2 : 2 : 7.$$

بالنسبة إلى II وIII، تدخل جميع ذرات المزيج الابتدائي في النواتج:

المركب	المزيج الابتدائي	ذرات Te	ذرات Al	ذرات Cl	أبسط نسبة
II	$7A + B$	$7 + 1 = 8$	4	16	2 : 1 : 4
III	$11A + B$	$11 + 1 = 12$	4	16	3 : 1 : 4

وعليه،

$$\text{II : 2 : 1 : 4, III : 3 : 1 : 4.}$$

1.2 — الصيغ الجزيئية

باستخدام الكتل المولية الذرية القياسية

$$M_{\text{Te}} = 127.60, \quad M_{\text{Al}} = 26.98, \quad M_{\text{Cl}} = 35.45 \quad (\text{g mol}^{-1}),$$

تكون الكتل المولية للصيغ الأولية

$$\begin{aligned} M_{\text{emp,I}} &= 2(127.60) + 2(26.98) + 7(35.45) \\ &= 557.31 \text{ g mol}^{-1}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M_{\text{emp,II}} &= 2(127.60) + 26.98 + 4(35.45) \\ &= 423.98 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

نسب الكتل المولية المقاسة إلى الكتل المولية للصيغ الأولية هي

$$\frac{1126 \pm 43}{557.31} = 2.02 \pm 0.08, \quad \frac{867 \pm 48}{423.98} = 2.04 \pm 0.11.$$

وتحدد كتلتاهما عامل ضرب صحيحاً مقداره 2. ومن ثم

$$\text{I} = \text{Te}_4\text{Al}_4\text{Cl}_{14}, \quad \text{II} = \text{Te}_4\text{Al}_2\text{Cl}_8.$$

كتلتاهما الموليتان المحسوبتان هما

$$M_I = 1114.62 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_{II} = 847.96 \text{ g mol}^{-1},$$

وتقع كتلتاهما ضمن المجال التجريبي المقابل.

1.3 — تحديد الأيونات

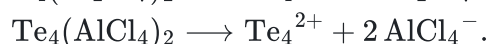
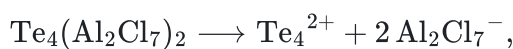
بما أن الألومنيوم في حالة الأكسدة +3 والكلور في حالة الأكسدة -1، فإن الشحنة الكلية اللازمة على وحدة التيلوريوم هي

$$\text{I : } 14 - 4(3) = +2,$$

$$\text{II : } 8 - 2(3) = +2.$$

تدعم حزمة الأشعة تحت الحمراء منخفضة التردد وجود عنقود من ذرات التيلوريوم المترابطة. ولذلك يحتوي كلا المركبين على الكاتيون Te_4^{2+} المحدد أعلاه.

تنتج كل وحدة صيغة ثلاثة أيونات. ولذلك يجب أن يرافق كاتيوناً واحداً من Te_4^{2+} أنيونان من الكلوروالومينات أحاديا الشحنة:

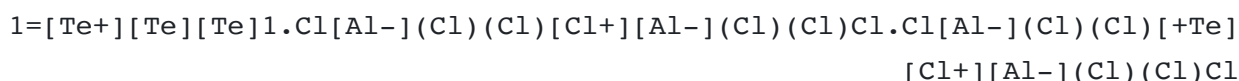


وتُستنتج شحنتا الأنيونين أيضاً مباشرةً:

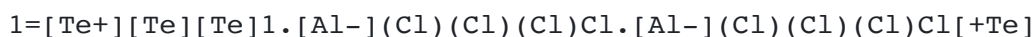
$$2(+3) + 7(-1) = -1, \quad (+3) + 4(-1) = -1.$$

إذن، الملحان الكاملان، مع تمثيلهما بصيغ SMILES الأيونية ذات الأجزاء المنفصلة، هما:

• I — ببس(سباعي كلوروثنائي الألومينات) رباعي التيلوريوم(+2): $\text{Te}_4(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2$



• II — ببس(رباعي كلوروالومينات) رباعي التيلوريوم(+2): $\text{Te}_4(\text{AlCl}_4)_2$



1.4 — البنى الكيميائية الفراغية والعطرية

لتمثيل كاتيون رباعي التيلوريوم الحلقي ثنائي الشحنة الموجبة المشترك، ارسم أربع ذرات Te عند رؤوس مربع، وصل الرؤوس المتتالية، وضع دائرة داخل الحلقة للدلالة على اللاتمركز. أخط الحلقة بقوسين مربعين مع شحنة كلية مقدارها +2. تقع الذرات الأربع في مستوى واحد، وتكون الروابط الحلقية الأربع متكافئة.

عدد إلكترونات التكافؤ هو

$$4(6) - 2 = 22.$$

تستهلك روابط σ الحلقية الأربع 8 إلكترونات، ويستهلك وجود زوج إلكترونين منفرد في مستوى الحلقة على كل ذرة Te 8 إلكترونات أخرى. أما الإلكترونات المتبقية، وعددها

$$22 - 8 - 8 = 6$$

فتشغل النظام المترافق المؤلف من أربعة مدارات p عمودية على مستوى الحلقة. وهذا يحقق شرط هوكل للعطرية:

$$6 = 4n + 2, \quad n = 1.$$

يتفق التناظر العالي مع رصد حزمة استطالة واحدة للرابطة Te-Te. وتمثل الرابطة المزدوجة المتمركزة في صيغة SMILES إحدى الصيغ الرنينية المساهمة.

بالنسبة إلى II، ارسم أنيون رباعي كلوروالومينات، AlCl_4^- ، على هيئة رباعي سطوح: تقع ذرة Al في مركزه وذرات Cl الأربع عند رؤوسه. ويحتوي الرسم بالأوتاد والخطوط المتقطعة على رابطتين في مستوى الصفحة، ووتر مصمت واحد، ووتر متقطع واحد. أخطه بقوسين مربعين مع شحنة -1.

بالنسبة إلى I، ارسم أنيون سباعي كلوروثنائي الألومينات، Al_2Cl_7^- ، على هيئة رباعي سطوح يشتركان في رأس واحد:

- يربط أيون كلوريد واحد بين ذرتي Al بوصفه جسراً.
- ترتبط كل ذرة Al أيضاً بثلاثة أيونات كلوريد طرفية.
- ولذلك تحاط كل ذرة Al بأربعة أيونات كلوريد مجاورة في تناسق رباعي السطوح.

وهذا يعطي ما مجموعه $7 = 3 + 1 + 3$ من أيونات الكلوريد. ومركزا Al متكافئان، مما يفسر وجود بيئة واحدة للألومنيوم في I. وتحتوي بيئتهما على أيون كلوريد جسري، في حين يحتوي II على أربعة أيونات كلوريد طرفية حول Al؛ وهذا يفسر اختلاف الإزاحات الكيميائية للنواة ^{27}Al .

1.5 — الثبات الحراري النسبي

يمكن لأنيون سباعي كلوروثنائي الألومينات أن يحترق ثلاثي كلوريد الألومنيوم المتطاير:

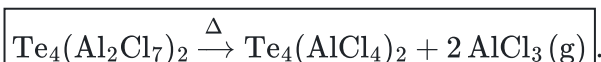


يحتوي I، مقارنةً بـ II، على وحدتين إضافيتين من AlCl_3 لكل كاتيون تيلوريوم. ويتيح التسخين تطاير هاتين الوحدتين، فيبقى II. ولذلك، وفق معيار التطاير المذكور،

هو الأعلى ثباتاً حرارياً II

1.6 — التحول الحراري

بتطبيق تحول الأنيون مرتين لكل وحدة صيغة نحصل على



تحافظ المعادلة على أربع ذرات Te، وأربع ذرات Al، وأربع عشرة ذرة Cl. ومن ثم يتحول I إلى II بفقدان ثلاثي كلوريد الألومنيوم.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 2: حد الكشف عن البزموت: الطريقة الوزنية وطريقة المضاعفة

حد الكشف أحد المعايير الأساسية في التحليل الكمي للكميات النزرية من العناصر. ويُعبر عن حد الكشف بأقل كتلة من عنصر يمكن تعيينها بطريقة معينة ودقة معينة.

سننظر، على سبيل المثال، في الطريقة المستخدمة لتعيين كميات متناهية الصغر من البزموت. في عام 1927، اقترح الكيميائي الألماني Berg ترسيب البزموت على هيئة ملح غير قابل للذوبان عملياً: رباعي يودوبزموتات 8-هيدروكسي كينولينيوم $[BiI_4][C_9H_6(OH)NH]$ ($M_r = 862.7$).

2.1 (a) ارسم الصيغ البنائية للكاتيون والأنيون في هذا الملح.

(b) ما عدد تأكسد ذرة Bi في هذا المركب؟

2.2 احسب أصغر كتلة من البزموت (بوحدة mg) يمكن تعيينها تعييناً موثقاً بطريقة Berg، إذا كانت أصغر كتلة من الراسب يمكن قياسها قياساً موثقاً هي 50.0 mg.

لتعيين الكميات النزرية من البزموت، طوّر R. Belcher وزملاؤه في برمنغهام طريقة مضاعفة. وفقاً لهذه الطريقة، تُجرى سلسلة من التفاعلات تتبناها معايرة الناتج النهائي. وفيما يلي وصف مفصل لها.

الخطوة 1: تُضاف، على البارد، كمية مقدارها 50 mg من سداسي ثيوسياناتوكرومات(III) البوتاسيوم ($K_3[Cr(SCN)_6]$) إلى كمية صغيرة محددة ($\approx 2 \text{ cm}^3$) من محلول بارد مُحمّض يحتوي على كميات نزرية من Bi^{3+} ، مما يؤدي إلى ترسيب البزموت ترسيباً كميّاً عمليّاً.

2.3 اكتب معادلة أيونية صافية موزونة لهذا التفاعل.

الخطوة 2: يُفصل الراسب بالترشيح، ويُغسل بالماء البارد، ويُعالج بـ 5 cm^3 من محلول هيدروجين كربونات الصوديوم بتركيز 10 %. عند هذه المعالجة، يتحول الراسب الأولي إلى راسب كربونات أوكسوزيموت(III)، $(BiO)_2CO_3$ ، مع تحرر أيونات سداسي ثيوسياناتوكرومات(III) إلى المحلول.

2.4 اكتب معادلة أيونية صافية موزونة لهذا التفاعل.

الخطوة 3: يُنقل الراشح المُحمّض قليلاً إلى قمع فصل، ويُضاف إليه 0.5 cm^3 من محلول مشبع من اليود في الكلوروفورم، ويُرجّ المزيج بقوة. يؤكسد اليود ربيطة الأيون المعقد إلى ICN وأيون الكبريتات.

2.5 اكتب معادلة أيونية صافية موزونة لهذا التفاعل.

الخطوة 4: بعد 5 دقائق، يُضاف إلى المزيج 4 cm^3 من محلول H_2SO_4 بتركيز 2 M. يؤدي التحميض إلى تفاعل تناسب مشترك يصاحبه تحرر اليود الجزيئي.

2.6 اكتب معادلة أيونية صافية موزونة للتفاعل الذي يحدث عند التحميض.

الخطوة 5: يُستخلص اليود استخلاصاً كميّاً باستخدام 4 دفعات من الكلوروفورم. تُنقل الطبقة المائية إلى دورق، ويُضاف إليها 1 cm^3 من ماء البروم، ويُمزج الخليط لمدة 5 دقائق.

2.7 اكتب المعادلات الأيونية الصافية الموزونة للتفاعلات التي تحدث عند إضافة ماء البروم. لاحظ أن فائض البروم يمكن أن يتفاعل مع سيانيد الهيدروجين ليعطي BrCN، وأن اليوديد يتأكسد إلى IO_3^- .

الخطوة 6: للتخلص من فائض البروم الجزيئي، يُضاف إلى المزيج 3 cm^3 من حمض الميثانويك (الفورميك) بتركيز 90 %.

2.8 اكتب معادلة أيونية صافية موزونة لهذا التفاعل.

الخطوة 7: تُضاف كمية فائضة (1.5 g) من يوديد البوتاسيوم إلى المحلول الحمضي قليلاً.

2.9 اكتب المعادلات الأيونية الصافية الموزونة للتفاعلات التي تحدث عند إضافة KI، مع مراعاة أن اليوديد يتفاعل مع BrCN بطريقة مماثلة لتفاعله مع ICN، مكوناً اليود الجزيئي.

الخطوة 8: يُعَايَر المحلول الناتج بمحلول قياسي من $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ بتركيز 0.00200 M. وتُستخدم النتائج المتحصّل عليها لحساب محتوى البزموت في العينة المأخوذة للتحليل.

2.10 (a) كم مولاً من الثيوكبريتات يكافئ 1 mol من البزموت في العينة الأولى؟

(b) ما أقل كتلة من البزموت يمكن تعيينها بهذه الطريقة (افتراض أن التعيين الموثوق يتطلب ما لا يقل عن 1 cm^3 من محلول $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ القياسي بتركيز 0.00200 M)؟

2.11 بكم مرة تفوق حساسية طريقة المضاعفة الموصوفة أعلاه حساسية طريقة Berg الوزنية؟

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

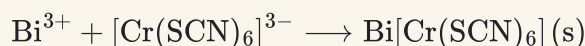
الإجابات

• **2.1 (a)** الكاتيون: **8-هيدروكسي كينولينيوم**، $\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}^+$ ، $\text{Oc1cccc2ccc[nH+]c12}$ ، كينولين مُبرتن عند ذرة النيتروجين الحلقية، مع مجموعة OH في الموضع 8. الأنيون: **رباعي يودوبزموتات (III)**، $[\text{BiI}_4]^-$ ، $[\text{BiI}_4]^-$ ، $(\text{I}) (\text{I})$ ذرة I: ذرة Bi مركزية مرتبطة بأربع ذرات يود، وشحنة كلية مقدارها 1-.

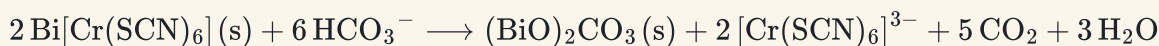
• **2.1 (b)** عدد تأكسد Bi هو +3.

• **2.2** 12.1 mg Bi

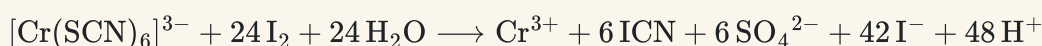
• **2.3**



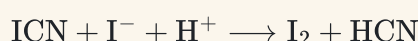
• **2.4**



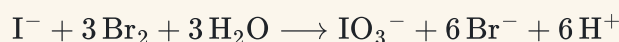
• **2.5**



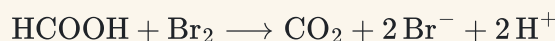
• **2.6**



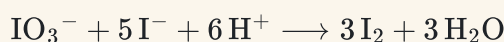
• **2.7**



• **2.8**



• **2.9**



• **2.10 (a)** 228 mol thiosulphate per mol Bi

• **2.10 (b)** $1.83 \times 10^{-3} \text{ mg Bi} = 1.83 \mu\text{g Bi}$

• **2.11** مرة 6.61×10^3

جُمعت أسماء الأنواع الكيميائية الواردة في هذه المعادلات وتمثيلاتها بصيغة SMILES في نهاية الحل.

الحل

تستخدم الحسابات $M(\text{Bi}) = 209.0 \text{ g mol}^{-1}$. وتقابل كتلة الصيغة النسبية المعطاة كتلة مولية للراسب مقدارها 862.7 g mol^{-1} .

2.1 (a) بُنى الأيونات

الكاتيون هو 8-هيدروكسي كينولينيوم، $\text{Oc1cccc2ccc[nH+]c12}$.

لرسمه، ارسم حلقتي الكينولين العطريتين المندمجتين سداسيتي الأعضاء. يشغل النيتروجين الموضع 1 في حلقة البيريدين؛ اربط ذرة هيدروجين بهذا النيتروجين وضع عليه شحنة موجبة. اربط مجموعة هيدروكسيل متعادلة بذرة الكربون 8 في حلقة البنزين. الهيكل العطري المندمج مستوٍ. تحدث البروتنة عند النيتروجين؛ ويحتفظ الأكسجين الفينولي بذرة الهيدروجين المرتبطة به.

الأيون هو رباعي يودوبزموثات(III)، $[\text{Bi}(\text{I})(\text{I})(\text{I})(\text{I})]^-$.

يتكون نمط الترابط في بنية لويس له من ذرة Bi مركزية ذات أربع روابط أحادية Bi-I، وزوج إلكتروني منفرد واحد على Bi، وشحنة كلية مقدارها -1. ولكل ذرة يود ثلاثة أزواج إلكترونية منفردة. ضع الأيون بين قوسين مع وضع الشحنة السالبة خارجهما. يصف هذا الترابط وحساب الإلكترونات؛ أما الصيغة الأولية فلا تحدد الهندسة التناسقية التفصيلية للملح في الحالة الصلبة.

الشحنة الشكلية السالبة المسندة إلى Bi في هذا التمثيل التساهمي بصيغة SMILES ليست عدد تأكسده.

2.1 (b) عدد تأكسد البزموث

عدد تأكسد كل ربيطة يوديد هو -1. إذا كان عدد تأكسد Bi هو x ، فإن

$$x + 4(-1) = -1,$$

ومن ثم

$$\boxed{x = +3}.$$

2.2 حد الكشف بالطريقة الوزنية

توجد ذرة Bi واحدة في كل وحدة صيغة من الراسب. لذا فإن الكسر الكتلي للبزموث فيه هو

$$w_{\text{Bi}} = \frac{209.0}{862.7} = 0.2423.$$

وعليه، فإن أصغر كتلة قابلة للقياس من الراسب، ومقدارها 50.0 mg، تحتوي على

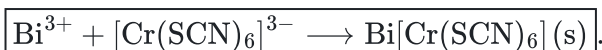
$$m_{\text{Bi,min}} = (50.0 \text{ mg}) \frac{209.0}{862.7} = \boxed{12.1 \text{ mg}}.$$

2.3 الترسيب بسداسي ثيوسياناتوكرومات(III)

الكروم في حالة التأكسد +3، وشحنة كل واحدة من ربيطات الثيوسيانات الست هي -1. لذا تكون شحنة المعقد

$$+3 + 6(-1) = -3.$$

ويتحد مع Bi^{3+} بنسبة 1 : 1 ليكوّن الملح المتعادل غير القابل للذوبان:

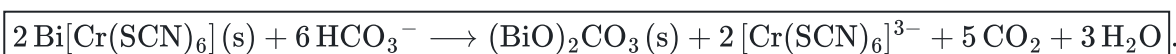


وبالتالي، يحمل كل مول من البزموث المترسب ستة مولات من ربيطات الثيوسيانات إلى التفاعلات اللاحقة. ويزيل الغسل فائض كاشف الترسيب القابل للذوبان.

2.4 التحويل إلى كربونات أوكسوبزموث(III)

تحول هيدروجين الكربونات المادة الصلبة المحتوية على البزموث إلى $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ ، بينما ينتقل معقد الكروم إلى المحلول دون تغيير. كما يعادل فائض هيدروجين الكربونات الحموضة المرتبطة بتكوّن وحدات الأوكسوبزموث.

بموازنة البزموث والأيونات المعقدة والهيدروجين والأكسجين والكربون والشحنة، نحصل على



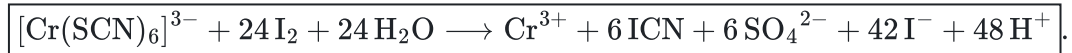
الشحنة الكلية لكل طرف هي 6- . ويُحرَّر مولان من الراسب الأصلي مولين من الأنيون المعقد، مما يحافظ على العلاقة 1 : 1 بين Bi الأولي ومعقد الكروم المسترجع.

2.5 أكسدة ربيطات الثيوسيانات باليود

في كل ربيطة ثيوسيانات، يتحول الكبريت إلى كبريتات، بينما يكوّن الكربون والنيتروجين يوديد السيانوجين. نوازن أولاً التفاعل لربيطة واحدة. توفر أربعة جزيئات ماء ذرات الأكسجين الأربع في الكبريتات، وتوازن ثمانية بروتونات الهيدروجين. ثم تتطلب موازنة الشحنة سبعة أيونات يوديد. ومع ذرة اليود الموجودة في يوديد السيانوجين، يلزم لذلك أربعة جزيئات يود:



توجد ست ربيطات في كل معقد، ويبقى الكروم في حالة التأكسد 3+. وعليه

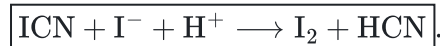


ينتج عن ذلك، لكل مول من البزموت الأولي،



2.6 التفاعل عند التحميص

يتفاعل يوديد السيانوجين مع اليوديد محرراً اليود الجزيئي. ويحوّل الحمض جزء السيانيد إلى سيانيد الهيدروجين:



لذلك تستهلك مولات يوديد السيانوجين الست ستة مولات من أصل 42 مولاً من اليوديد. ولكل مول من Bi الأولي، يحتوي المحلول المائي الآن على



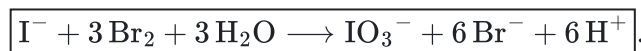
و



يُستخلص اليود الجزيئي المتكوّن هنا لاحقاً في الكلوروفورم، مع أي فائض من اليود المتبقي من الخطوة 3. ولذلك فهو لا يدخل في المعايير النهائية.

2.7 التفاعلات مع ماء البروم

يتأكسد اليوديد من عدد التأكسد 1- إلى 5+ في اليودات، فاقداً ستة إلكترونات. وتستقبل ثلاثة جزيئات بروم هذه الإلكترونات الستة:



يتفاعل سيانيد الهيدروجين أيضاً مع البروم، مكوناً بروميد السيانوجين:

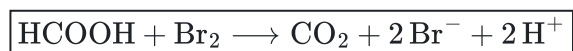


وعليه، تصبح النواتج المستخدمة في التحليل، لكل مول من البزموت الأولي،



2.8 إزالة فائض البروم

يتأكسد حمض الفورميك إلى ثاني أكسيد الكربون. ويتغير عدد تأكسد الكربون فيه من 2+ إلى 4+، موفراً الإلكترونين اللازمين لاختزال جزيء بروم واحد:



تمنع إزالة فائض البروم تحرر كمية إضافية من اليود بفعله عند إضافة يوديد البوتاسيوم.

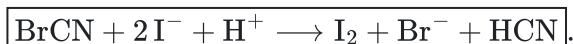
2.9 تحرير اليود بواسطة اليوديد المضاف

تتفاعل اليودات مع اليوديد في محلول حمضي:



وهكذا ينتج كل مول من اليودات ثلاثة مولات من اليود الجزيئي.

يؤكسد بروميد السيانوجين اليوديد أيضًا. ويتحول البروم فيه إلى بروميد، ويتحول جزء السيانيد فيه إلى سيانيد الهيدروجين:



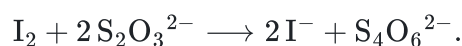
لذلك ينتج كل مول من بروميد السيانوجين مولاً واحداً من اليود الجزيئي.

2.10 (a) كمية الثيوكبريتات المكافئة للبرموت

الحساب الكامل لكل مول من البرموت الأولي هو:

المرحلة	الكميات الناتجة من 1 mol من Bi الأولي
استرجاع معقد الكروم	$1 \text{ mol } [\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$ ، يحتوي على ست ربيطات ثيوسيانات
الاكسدة باليود	$6 \text{ mol ICN} + 42 \text{ mol I}^-$
التحميض واستخلاص اليود	يتبقى $6 \text{ mol HCN} + 36 \text{ mol I}^-$
المعالجة بالبروم	$6 \text{ mol BrCN} + 36 \text{ mol IO}_3^-$
إضافة فائض من اليوديد	$6 + 3(36) = 114 \text{ mol I}_2$

تفاعل معايرة اليود بالثيوكبريتات هو



يستهلك كل مول من اليود مولين من الثيوكبريتات. ومن ثم

$$\frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{n(\text{Bi})} = 2[6 + 3(36)] = \boxed{228}.$$

وبصورة مكافئة، تعطي كل ربيطة ثيوسيانات في النهاية 19 جزيئاً من اليود وتستهلك 38 أيوناً من الثيوكبريتات؛ وتعطي ست ربيطات $6(38) = 228$.

2.10 (b) حد الكشف بطريقة المضاعفة

أقل حجم من محلول المعايرة هو

$$1 \text{ cm}^3 = 1 \times 10^{-3} \text{ L}.$$

وكمية الثيوكبريتات المقابلة هي

$$n_{\min}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.00200 \text{ mol L}^{-1})(1 \times 10^{-3} \text{ L}) = 2.00 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

لذلك،

$$n_{\min}(\text{Bi}) = \frac{2.00 \times 10^{-6}}{228} = 8.77 \times 10^{-9} \text{ mol}.$$

أقل كتلة من البرموت هي

$$\begin{aligned} m_{\min}(\text{Bi}) &= (8.77 \times 10^{-9} \text{ mol})(209.0 \text{ g mol}^{-1}) \\ &= 1.83 \times 10^{-6} \text{ g} \\ &= \boxed{1.83 \times 10^{-3} \text{ mg} = 1.83 \mu\text{g}}. \end{aligned}$$

2.11 الحساسية النسبية

تُقارَن الحساسية هنا من خلال مقلوب حدّي الكشف. ويكون معامل التحسن

$$F = \frac{m_{\min, \text{Berg}}}{m_{\min, \text{multiplicative}}}.$$

وباستخدام الكتل المحسوبة دون تقريب،

$$F = \frac{12.1131 \text{ mg}}{0.00183333 \text{ mg}} = 6607.16.$$

وعليه، فإن طريقة المضاعفة أكثر حساسية بمقدار

$$6.61 \times 10^3 \text{ مرة}.$$

أسماء الأنواع الكيميائية المشاركة في التفاعلات وتمثيلاتها بصيغة SMILES

تستخدم تمثيلات تناسق الكروم بصيغة SMILES أدناه التمثيل التقليدي ثماني السطوح المرتبط عبر N: تحيط بالكروم ست ذرات نيتروجين مانحة من الثيوسيانات. ترمز الأسهم إلى الروابط من الذرة المانحة إلى الفلز، لكنها لا ترمز إلى الهندسة ثمانية السطوح. وتصف تمثيلات SMILES المفصلة بنقاط للمواد الصلبة الأيونية تركيب وحدة الصيغة، لا شبكاتها البلورية.

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
$[\text{C}_9\text{H}_6(\text{OH})\text{NH}][\text{BiI}_4]$	رباعي يودوزموتات(III)-8 هيدروكسي كينولينيوم	<chem>Oc1cccc2ccc[nH+]c12.[Bi-](I)(I)(I)I</chem>
Bi^{3+}	أيون البزموت(III)	<chem>[Bi+3]</chem>
Cr^{3+}	أيون الكروم(III)	<chem>[Cr+3]</chem>
SCN^-	أيون الثيوسيانات	<chem>N#[S-]</chem>
$[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$	أيون سداسي ثيوسياناتوكرومات(III)	<chem>->)(N#[S-]->)(N#[S-]->)(N#[S-]->)[Cr+3] N#[S-]->(N#[S-]->)(N#[S-]->)</chem>
$\text{Bi}[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$	سداسي ثيوسياناتوكرومات(III) البزموت(III)	<chem>(N#[S-]->)(N#[S-]->)(N#[S-]->)[Cr+3].[Bi+3] N#[S-]->(N#[S-]->)(N#[S-]->)</chem>
HCO_3^-	أيون هيدروجين الكربونات	<chem>O=C(O)[O-]</chem>
$(\text{BiO})_2\text{CO}_3$	كربونات أوكسوزموت(III)	<chem>C(=O)[O-][-O].[O-2].[O-2].[Bi+3].[Bi+3]</chem>
CO_2	ثاني أكسيد الكربون	<chem>O=C=O</chem>
H_2O	الماء	<chem>O</chem>
I_2	اليود الجزيئي	<chem>II</chem>
I^-	أيون اليوديد	<chem>[-I]</chem>
H^+	أيون الهيدروجين	<chem>[+H]</chem>
SO_4^{2-}	أيون الكبريتات	<chem>S(=O)(=O)[O-][-O]</chem>
ICN	يوديد السيانوجين	<chem>IC#N</chem>
HCN	سيانيد الهيدروجين	<chem>C#N</chem>
Br_2	البروم الجزيئي	<chem>BrBr</chem>
Br^-	أيون البروميد	<chem>[-Br]</chem>
BrCN	بروميد السيانوجين	<chem>BrC#N</chem>
IO_3^-	أيون اليودات	<chem>I(=O)=O[O-]</chem>
HCOOH	حمض الميثانويك (الفورميك)	<chem>C(=O)O</chem>
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	أيون الثيوكبريتات	<chem>S(=O)(=O)[S-][-O]</chem>
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	أيون رباعي الثيونات	<chem>S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-][-O]</chem>
CHCl_3	الكلوروفورم	<chem>ClC(Cl)Cl</chem>

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
H ₂ SO ₄	حمض الكبريتيك	OS(=O)(=O)O
K ⁺	أيون البوتاسيوم، أيون مقابل متفرج	[+K]
Na ⁺	أيون الصوديوم، أيون مقابل متفرج	[+Na]

لهاليدات السيانوجين وسيانيد الهيدروجين ترتيبات خطية للذرات الثقيلة. ولا يلزم أي تحديد للكيمياء الفراغية للأشكال الكيميائية المستخدمة هنا.

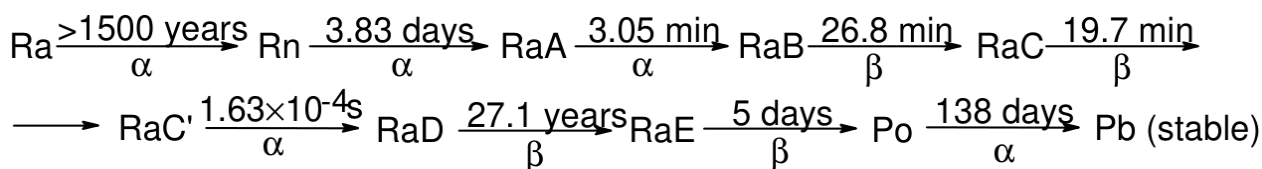
تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 3: عدد أفوجادرو من اضمحلال الراديوم

في عام 1908، قاس رذرفورد بالاشتراك مع H. Geiger معدل انبعاث جسيمات α (x) من الراديوم (يتمثل هذا العنصر في الطبيعة بنوييدة واحدة هي $^{226}_{88}\text{Ra}$)، ووجد أن 1.00 g من الراديوم تُصدر $x = 3.42 \times 10^{10}$ من جسيمات α في الثانية.

في عام 1911، قاس رذرفورد والكيميائي الفيزيائي الأمريكي B. Boltwood معدل تكوّن الهيليوم من الراديوم. تتيح هذه التجربة الحصول على أدق قيمة لعدد أفوجادرو كانت متاحة آنذاك، نظرًا إلى أن قيمة الحجم المولي للغاز المثالي كانت معروفة بدقة. ولتحقيق هذا الهدف، وُضعت في جهاز عينة من ملح الراديوم، نُقِّيت من نواتج الاضمحلال وتحتوي على $m = 192$ mg من Ra، وقيس حجم الهيليوم المتصاعد. وبعد 83 يومًا ($t = 83.0$ يومًا) من بدء التجربة، جُمع 6.58 mm^3 من He ($V_{\text{He}} = 6.58 \text{ mm}^3$ بعد تصحيحه إلى 0°C و 1 atm).

لفهم نتائج هذه التجربة، سنحتاج إلى المخطط الحركي للاضمحلال الإشعاعي لـ Ra المبين أدناه (أعمار النصف فوق الأسهم، ونوع الاضمحلال تحت الأسهم).



(RaA - RaE) نواتج وسيطة لاضمحلال الرادون).

3.1 اكتب الاضمحلالات الإشعاعية الستة الأولى باستخدام الترميز الحديث، مع إظهار العددين الذري والكتلي لجميع النوى المشاركة.

كتقريب أولي خشن، يمكن افتراض أن أعمار النصف لجميع نواتج اضمحلال الراديوم، باستثناء RaD و Po، مهمة مقارنة بـ t . باستخدام هذا التقريب، أجبِ الحسابات التالية.

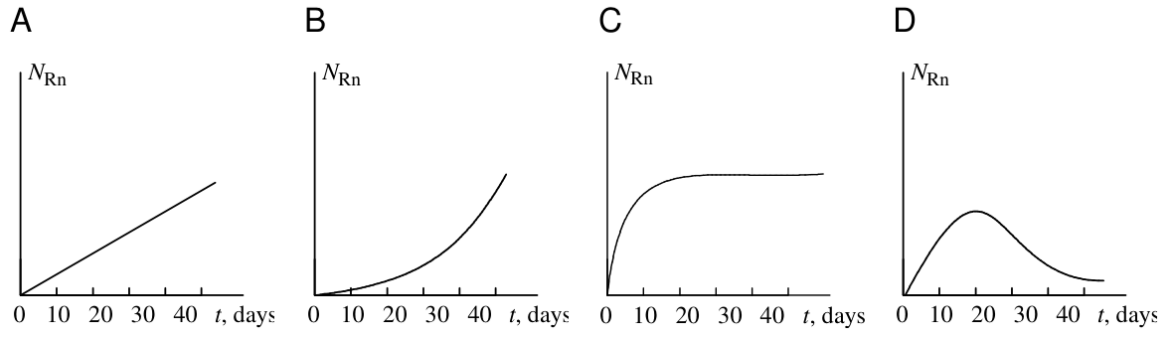
3.2 (a) كم ذرة هيليوم تكوّنت من كل ذرة راديوم اضمحلت بعد 83 يومًا؟

(b) كم ذرة هيليوم تكوّنت إجمالًا خلال التجربة؟

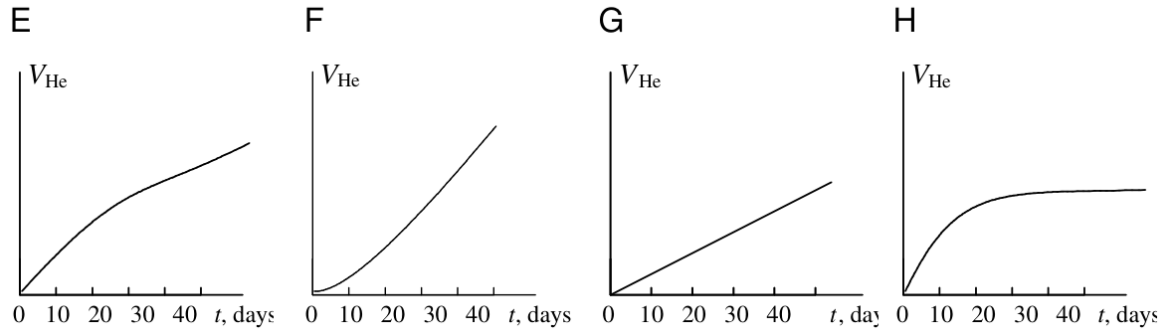
3.3 احسب قيمة تقريبية لعدد أفوجادرو من البيانات أعلاه.

لإجراء حساب أدق لعدد أفوجادرو، لا يمكن إهمال عمر النصف للرادون $T_{1/2}(\text{Rn}) = 3.83$ يومًا، لأنه من رتبة مدة التجربة t ، ولأن ذرات الرادون لم تضمحل جميعها بحلول نهاية التجربة.

3.4 اختر أيًا من الرسوم البيانية الواردة أدناه يمثل اعتماد عدد ذرات الرادون N_{Rn} على الزمن خلال التجربة.

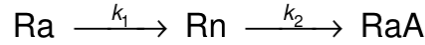


3.5 اختر أيًا من الرسوم البيانية الواردة أدناه يبيّن اعتماد حجم الهيليوم على الزمن خلال التجربة.



3.6 اختر العلاقة بين معدل الاضمحلال k لأي نويدة معينة وعمر نصفها $T_{1/2}$.

3.7 (a) باستخدام المخطط الحركي المختصر



(حيث k_1 و k_2 ثابتا سرعة التفاعلين المقابلين) والرسم البياني الذي اخترته في السؤال 4، اكتب علاقة بين عدد ذرات الرادون في نهاية التجربة N'_{Rn} وعدد ذرات الراديوم N_{Ra} .

(b) احسب N'_{Rn} باستخدام معدل اضمحلال الراديوم المعطى أعلاه ($x = 3.42 \times 10^{10}$ من جسيمات α لكل غرام من الراديوم في الثانية).

3.8 كم ذرة هيليوم كان يمكن أن تتكوّن من ذرات الرادون المتبقية في نهاية التجربة N'_{Rn} ، لو اضمحلت جميع هذه الذرات إلى RaD ؟

3.9 باستخدام حلول الأسئلة السابقة، احسب تقريباً أفضل لكل مما يلي:

(a) عدد ذرات الهيليوم المتكوّنة؛

(b) عدد أفوجادرو.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 3.1: الاضمحلالات الستة الأولى هي $\alpha, \beta^-, \alpha, \alpha, \alpha, \beta^-$ ، وتنتج على التوالي $^{222}_{86}\text{Rn}$ ، و $^{218}_{84}\text{Po}$ ، و $^{214}_{82}\text{Pb}$ ، و $^{214}_{83}\text{Bi}$ ، و

$^{210}_{82}\text{Pb}$ ، و $^{214}_{84}\text{Po}$. ترد المعادلات الموزونة أدناه.

• 3.2(a): 4 ذرات هيليوم لكل ذرة راديوم اضمحلت.

• 3.2(b): 1.88×10^{17} ذرة هيليوم.

• 3.3: $N_A \approx 6.41 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

• 3.4: الرسم البياني C.

• 3.5: الرسم البياني F.

• 3.6: $k = \ln 2 / T_{1/2}$.

• 3.7(a): $N'_{\text{Rn}} \approx (k_1/k_2)N_{\text{Ra}}$ ، ومن ثم $k_1 N_{\text{Ra}} \approx k_2 N'_{\text{Rn}}$.

• 3.7(b): $N'_{\text{Rn}} = 3.13 \times 10^{15}$ ذرة رادون.

• 3.8: $3N'_{\text{Rn}} = 9.40 \times 10^{15}$ ذرة هيليوم إضافية.

• 3.9(a): 1.79×10^{17} ذرة هيليوم.

• 3.9(b): $N_A \approx 6.09 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

تُحسب القيم العددية لثابت أفوجادرو باستخدام $V_m = 22.4 \text{ L mol}^{-1}$ عند 0°C و 1 atm .

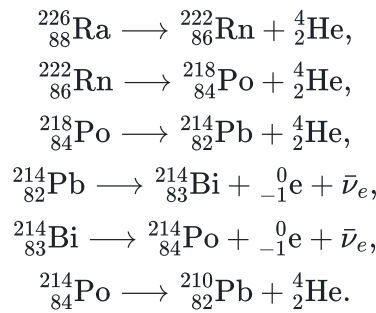
الحل

3.1 — الاضمحلالات الإشعاعية الستة الأولى

في اضمحلال α ، ينقص العدد الكتلي بمقدار أربعة والعدد الذري بمقدار اثنين. وفي اضمحلال β^- ، يبقى العدد الكتلي دون تغيير ويزداد العدد الذري بمقدار واحد. وبتطبيق هذه القواعد تباعاً نحصل على:

الاسم	النوييدة بالترميز الحديث	التسمية التاريخية
الراديوم-226	$^{226}_{88}\text{Ra}$	Ra
الرادون-222	$^{222}_{86}\text{Rn}$	Rn
البولونيوم-218	$^{218}_{84}\text{Po}$	RaA
الرصاص-214	$^{214}_{82}\text{Pb}$	RaB
البزموت-214	$^{214}_{83}\text{Bi}$	RaC
البولونيوم-214	$^{214}_{84}\text{Po}$	'RaC
الرصاص-210	$^{210}_{82}\text{Pb}$	RaD

المعادلات النووية الموزونة هي



هنا يمثل $\bar{\nu}_e$ ضديد النيوترينو الإلكتروني. وتحفظ كل معادلة العدد الكتلي والشحنة الكهربائية.

جسيم α هو نواة هيليوم-4، $^4\text{He}^{2+}$ ، وتمثيلها بصيغة SMILES هو $[4\text{He}+2]$. وبعد اكتساب إلكترونين، تصبح ذرة هيليوم-4 متعادلة، ^4He ، وتمثيلها بصيغة SMILES هو $[4\text{He}]$. ومن ثم يسهم كل جسيم α منبعث بذرة هيليوم واحدة تُجمع.

3.2(a) — ذرات الهيليوم لكل ذرة راديوم اضمحلت

وفق التقريب الأول، تحدث التحولات من الراديوم إلى RaD بصورة فورية عملياً. وتقع أربعة اضمحلالات من نوع α على امتداد هذا الجزء من السلسلة:

- من الراديوم-226 إلى الرادون-222.
- من الرادون-222 إلى البولونيوم-218.

- من البولونيوم-218 إلى الرصاص-214.
- من البولونيوم-214 إلى الرصاص-210.

يبلغ عمر النصف لـ Rad مقدار 27.1 سنة، وهو أطول بكثير من 83 يوماً، لذا يُهمل الاضمحلال اللاحق عند هذا المستوى من الدقة. وبالتالي،

$$\boxed{\text{ذرات هيليوم لكل ذرة راديوم اضمحلت 4}}$$

3.2 (b) — العدد الكلي لذرات الهيليوم في التقريب الأول

يتجاوز عمر النصف للراديوم 1500 سنة، لذا يبقى نشاطه الإشعاعي ثابتاً عملياً خلال 83 يوماً. ويكون معدل اضمحلال الراديوم في العينة

$$R = mx = (0.192 \text{ g})(3.42 \times 10^{10} \text{ g}^{-1}\text{s}^{-1}) = 6.5664 \times 10^9 \text{ s}^{-1}.$$

المدة هي

$$t = 83.0 \times 24 \times 3600 = 7.1712 \times 10^6 \text{ s}.$$

وعليه، فإن عدد ذرات الراديوم التي تضمحل هو

$$D = Rt = (6.5664 \times 10^9)(7.1712 \times 10^6) = 4.708896768 \times 10^{16}.$$

بالضرب في أربعة،

$$N_{\text{He}}^{(0)} = 4D = 1.8835587072 \times 10^{17},$$

أو، إلى ثلاثة أرقام معنوية،

$$\boxed{N_{\text{He}}^{(0)} = 1.88 \times 10^{17} \text{ ذرة.}}$$

3.3 — التقريب الأول لعدد أفوجادرو

باستخدام الحجم المولي القياسي للغاز المثالي عند الشروط المحددة،

$$V_m = 22.4 \text{ L mol}^{-1}, \quad V_{\text{He}} = 6.58 \text{ mm}^3 = 6.58 \times 10^{-6} \text{ L}.$$

كمية مادة الهيليوم المجمّع هي

$$n_{\text{He}} = \frac{V_{\text{He}}}{V_m} = \frac{6.58 \times 10^{-6}}{22.4} = 2.9375 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

ومن ثم

$$N_{\text{A}}^{(0)} = \frac{N_{\text{He}}^{(0)}}{n_{\text{He}}} = \frac{1.8835587072 \times 10^{17}}{2.9375 \times 10^{-7}} = \boxed{6.41 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}.$$

3.4 — اعتماد عدد ذرات الرادون الموجودة على الزمن

في البداية، لا تحتوي العينة المنقاة على أي رادون. ويُنتج الراديوم الرادون بمعدل ثابت تقريباً R ، بينما يضمحل الرادون بمعدل $k_2 N_{\text{Rn}}$. لذلك،

$$\frac{dN_{\text{Rn}}}{dt} = R - k_2 N_{\text{Rn}}, \quad N_{\text{Rn}}(0) = 0.$$

الحل هو

$$N_{\text{Rn}}(t) = \frac{R}{k_2} (1 - e^{-k_2 t}).$$

يبدأ عدد ذرات الرادون الموجودة من الصفر، ويزداد بميل يتناقص تدريجياً، ويقترب من المستوى الثابت R/k_2 . ومن ثم فإن الرسم البياني الصحيح هو

$$\boxed{\text{C}}.$$

3.5 — اعتماد حجم الهيليوم على الزمن

ينتج كل اضمحلال لذرة راديوم ذرة هيليوم واحدة فوراً. وينتج كل اضمحلال لذرة رادون، تتبعه النواتج الوسيطة قصيرة العمر وصولاً إلى RaD، ثلاث ذرات أخرى. ومن ثم

$$\frac{dN_{\text{He}}}{dt} = R + 3k_2 N_{\text{Rn}} = R (4 - 3e^{-k_2 t}).$$

يزداد معدل إنتاج الهيليوم من R في البداية إلى $4R$ بمجرد أن يبلغ عدد ذرات الرادون الموجودة حالة الاتزان. وعلى وجه الخصوص،

$$\frac{d^2 N_{\text{He}}}{dt^2} = 3Rk_2 e^{-k_2 t} > 0.$$

يتناسب حجم الهيليوم طردياً مع N_{He} ، لذا يزداد وفق منحنى مقعر إلى الأعلى ويصبح في النهاية شبه خطي. والرسم البياني المطابق هو

$$\boxed{\text{F}}.$$

للمنحنى المثالي ميل ابتدائي غير صفري، لأن الراديوم نفسه يُصدر جسيمات α منذ البداية.

3.6 — ثابت الاضمحلال وعمر النصف

يتبع الاضمحلال الإشعاعي العلاقة

$$N(t) = N(0)e^{-kt}.$$

عند انقضاء عمر نصف واحد،

$$\frac{N(T_{1/2})}{N(0)} = \frac{1}{2} = e^{-kT_{1/2}}.$$

بأخذ اللوغاريتمات نحصل على

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

3.7 (a) — العلاقة بين عددي ذرات الرادون والراديوم الموجودة

معدل إنتاج الرادون هو

$$R = k_1 N_{\text{Ra}}.$$

وفق تقريب ثبات عدد ذرات النوييدة الأم، تكون العلاقة عند زمن محدود

$$N'_{\text{Rn}} = \frac{k_1 N_{\text{Ra}}}{k_2} (1 - e^{-k_2 t}).$$

عند 83.0 يوماً،

$$e^{-k_2 t} = 2^{-83.0/3.83} = 2.99 \times 10^{-7},$$

لذا يكون الرادون عملياً عند مستواه الثابت الموافق للاتزان. وبالتالي يتساوى معدلا الإنتاج والاضمحلال:

$$\boxed{k_1 N_{\text{Ra}} \approx k_2 N'_{\text{Rn}}},$$

أو

$$\boxed{N'_{\text{Rn}} \approx \frac{k_1}{k_2} N_{\text{Ra}}}.$$

3.7 (b) — عدد ذرات الرادون المتبقية

ثابت اضمحلال الرادون هو

$$k_2 = \frac{\ln 2}{3.83 \times 86400 \text{ s}} = 2.09466 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}.$$

لذلك،

$$N'_{\text{Rn}} \approx \frac{R}{k_2} = \frac{6.5664 \times 10^9 \text{ s}^{-1}}{2.09466 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}} = \boxed{3.13 \times 10^{15} \text{ ذرة}}.$$

لا يؤدي إدراج العامل الخاص بالزمن المحدود إلى تغيير هذه النتيجة المقرّبة.

3.8 — الهيليوم الذي لا يزال من الممكن الحصول عليه من الرادون المتبقي

تحدث ثلاثة اضمحلات من نوع α بين الرادون-222 و RaD. لذلك، ستنتج كل ذرة رادون متبقية ثلاث ذرات هيليوم إضافية عند وصولها إلى RaD.

باستخدام القيمة غير المقرّبة لعدد ذرات الرادون الموجودة،

$$N_{\text{He,additional}} = 3N'_{\text{Rn}} = 3(3.13483 \times 10^{15}) = \boxed{9.40 \times 10^{15} \text{ ذرة}}.$$

لقد انبعث بالفعل جسيم α الأول الناتج عن تحوّل الراديوم إلى الرادون، لذا لا يُدرج في هذا الناتج الإضافي.

3.9 (a) — قيمة محسّنة لعدد ذرات الهيليوم المتكوّنة

احتسب التقريب الأول أربع ذرات هيليوم لكل اضمحلال لذرة راديوم. ولذلك شمل ثلاث ذرات هيليوم لم تتكوّن بعد مقابل كل ذرة رادون ما زالت موجودة في النهاية.

بطرح هذا الإنتاج الذي لم يتحقق بعد،

$$N_{\text{He}} = 4Rt - 3N'_{\text{Rn}}.$$

عددياً،

$$N_{\text{He}} = 1.8835587072 \times 10^{17} - 9.4044986 \times 10^{15} = 1.7895137 \times 10^{17}.$$

ومن ثم

$$\boxed{N_{\text{He}} = 1.79 \times 10^{17} \text{ ذرة}}.$$

3.9 (b) — قيمة محسّنة لثابت أفوجادرو

تبقى كمية مادة الهيليوم المقيسة $2.9375 \times 10^{-7} \text{ mol}$. ومن ثم

$$N_A = \frac{N_{\text{He}}}{n_{\text{He}}} = \frac{1.7895137 \times 10^{17}}{2.9375 \times 10^{-7}} = \boxed{6.09 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}.$$

يأخذ هذا الحساب عمر الرادون المحدود في الحساب، مع الإبقاء على تقريبات المسألة الخاصة بنواتج الاضمحلال الأخرى.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

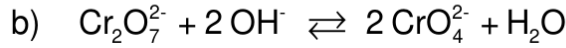
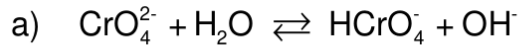
المسألة 4: اتزانات الكرومات وثنائي الكرومات والترسيب

يُستخدم الترسيب على نطاق واسع في الطرق التقليدية للتحليل الكمي والنوعي لفصل الأيونات. وتتحدد إمكانية الفصل بتركيز الاتزان لجميع الأنواع الكيميائية في المحلول المراد تحليله.

ثنائي كرومات البوتاسيوم من أكثر كواشف الترسيب استخداماً. وتقوم الاتزانات الآتية في المحاليل المائية للكروم Cr(VI).



4.1 احسب ثوابت الاتزان



الحاصل الأيوني للماء هو $K_W = 1.0 \times 10^{-14}$.

4.2 في أي اتجاه ينزاح الاتزان 1b عند إضافة الكواشف الآتية إلى المحلول المائي لثنائي كرومات البوتاسيوم؟

KOH (a)

HCl (b)

BaCl₂ (c)

H₂O (d)

حاصل الإذابة للمركب BaCrO₄ هو 1.2×10^{-10} . أما BaCr₂O₇ فهو جيد الذوبان في الماء.

4.3 احسب قيمة الأس الهيدروجيني للمحاليل الآتية

0.010 M K₂CrO₄ (a)

0.010 M K₂Cr₂O₇ (b)

0.010 M K₂Cr₂O₇ + 0.100 M CH₃COOH (c)

ثابت تفكك حمض الأسيتيك هو $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$.

4.4 احسب تراكيز الاتزان للأيونات الآتية في محلول 0.010 M K₂Cr₂O₇ + 0.100 M CH₃COOH

CrO₄²⁻ (a)

Cr₂O₇²⁻ (b)

يُكوّن Pb²⁺ و Ag⁺ مركبات شحيحة الذوبان مع أيونات الكرومات وثنائي الكرومات.

ترد خواصل الإذابة لهذه المركبات أدناه.

$K_{s1} = 1.2 \times 10^{-14}$	PbCrO ₄
$K_{s2} = 1.3 \times 10^{-12}$	Ag ₂ CrO ₄
$K_{s3} = 1.1 \times 10^{-10}$	Ag ₂ Cr ₂ O ₇

أُضيف إلى محلول مائي لمزيج من 1.0×10^{-3} M Pb(NO₃)₂ و 2.0×10^{-4} M AgNO₃ حجم مساوٍ من محلول بتركيز 0.020 M K₂Cr₂O₇ في 0.200 M CH₃COOH.

4.5 (a) هل يترسب Pb²⁺؟

(b) هل يترسب Ag⁺؟

(c) هل يتحقق بذلك فصل كمي لأيونات Pb²⁺ و Ag⁺؟

يتحقق الترسيب الكمي إذا لم يتجاوز التركيز المتبقي للأيون المراد ترسيبه 1×10^{-6} M.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **4.1(a):** $K = 3.2 \times 10^{-8}$

- 4.1(b): $K = 4.4 \times 10^{13}$.
- 4.2(a): إلى اليمين، نحو الكرومات.
- 4.2(b): إلى اليسار، نحو ثنائي الكرومات.
- 4.2(c): إلى اليمين، إذ تترسب كرومات الباريوم.
- 4.2(d): إلى اليمين؛ يرفع التخفيف الأس الهيدروجيني ويزيد نسبة الكروم الموجود على هيئة كرومات.
- 4.3(a): $\text{pH} = 9.25$.
- 4.3(b): $\text{pH} = 4.20$.
- 4.3(c): $\text{pH} = 2.87$.
- 4.4(a): $[\text{CrO}_4^{2-}] = 3.0 \times 10^{-6} \text{ M}$.
- 4.4(b): $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 3.7 \times 10^{-3} \text{ M}$.
- 4.5(a): نعم، على هيئة كرومات الرصاص(II)، PbCrO_4 .
- 4.5(b): لا؛ فلا تترسب كرومات الفضة ولا ثنائي كرومات الفضة.
- 4.5(c): نعم. التركيز المتبقي هو $[\text{Pb}^{2+}] \approx 4.9 \times 10^{-9} \text{ M}$ ، مع احتساب أثر الترسيب في اتزان المحلول؛ وتبقى الفضة مذابة.

الحل

تُعامل التراكيز على أساس السلوك المثالي، مع اعتبار فعالية الماء مساوية للواحد. جميع اللوغاريتمات عشرية.

الأنواع الجزيئية والأيونية المستخدمة أدناه هي:

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
CrO_4^{2-}	أيون الكرومات	<chem>[O-](=O)(=O)[Cr][O-]</chem>
HCrO_4^-	أيون هيدروجين الكرومات	<chem>O[Cr](=O)(=O)[O-]</chem>
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	أيون ثنائي الكرومات	<chem>O[Cr](=O)(=O)[O-](O=)(O=)[Cr][O-]</chem>
H^+	أيون الهيدروجين، الذي يمثل البروتون في المحلول المائي	<chem>[+H]</chem>
OH^-	أيون الهيدروكسيد	<chem>[OH-]</chem>
H_2O	الماء	<chem>O</chem>
CH_3COOH	حمض الأسيتيك	<chem>CC(=O)O</chem>
CH_3COO^-	أيون الأسيتات	<chem>CC(=O)[O-]</chem>
K^+	أيون البوتاسيوم	<chem>[+K]</chem>
Ba^{2+}	أيون الباريوم(II)	<chem>[Ba+2]</chem>
Pb^{2+}	أيون الرصاص(II)	<chem>[Pb+2]</chem>
Ag^+	أيون الفضة(I)	<chem>[+Ag]</chem>
Cl^-	أيون الكلوريد	<chem>[Cl-]</chem>
NO_3^-	أيون النترات	<chem>[O-](=O)[N+][O-]</chem>

تحدد صيغ SMILES لأيونات الكروم الأكسجينية كيفية اتصال الذرات وتمثيلاً واحداً للروابط الموضعية. تحيط بكل ذرة كروم ذرات أكسجين بتناسق رباعي السطوح؛ ويتكون ثنائي الكرومات من رباعيي سطوح يشتركان في ذرة أكسجين. ولا تحدد صيغ SMILES هذه الأشكال الهندسية أو إمالة البروتون في الماء. وتحدد صيغ SMILES للأملاح المفصولة بنقاط أدناه تركيب وحدة الصيغة، لا البنية البلورية.

لنكتب

$$h = [\text{H}^+], \quad x = [\text{HCrO}_4^-], \quad y = [\text{CrO}_4^{2-}], \quad z = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}].$$

الاتزان المعطاة هي

$$\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CrO}_4^{2-}, \quad K_1 = \frac{hy}{x} = 10^{-6.50} = 3.1623 \times 10^{-7},$$

و

$$2 \text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}, \quad K_2 = \frac{z}{x^2} = 10^{1.36} = 22.9087.$$

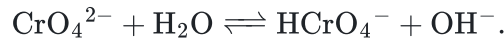
ميزان الكروم هو

$$C_{\text{Cr}} = x + y + 2z,$$

حيث يمثل C_{Cr} عدد مولات ذرات الكروم لكل لتر.

(a)4.1

التفاعل المطلوب هو



بجمع معكوس الاتزان الأول المعطى مع



نحصل على

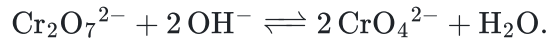
$$K_b = \frac{K_W}{K_1} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{10^{-6.50}} = 10^{-7.50}.$$

إذن

$$\boxed{K_b = 3.2 \times 10^{-8}}.$$

(b)4.1

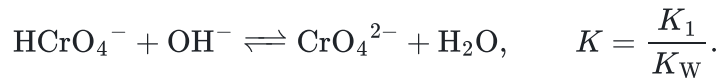
التفاعل المطلوب هو



نجمع



مع ضعف التفاعل



وعليه

$$K = \frac{1}{K_2} \left(\frac{K_1}{K_W} \right)^2,$$

ومن ثم

$$\log K = -1.36 + 2(-6.50 + 14.00) = 13.64,$$

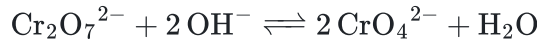
و

$$\boxed{K = 4.4 \times 10^{13}}.$$

(a)4.2

تشير الاتجاهات إلى التفاعل كما كُتِبَ في **(b)4.1**.

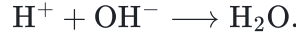
تزيد إضافة هيدروكسيد البوتاسيوم من $[\text{OH}^-]$ ، مما يدفع التفاعل



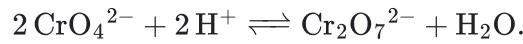
إلى اليمين.

(b)4.2

يزود حمض الهيدروكلوريك المحلول بأيونات الهيدروجين التي تستهلك الهيدروكسيد:

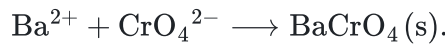


ينزاح الاتزان إلى اليسار. وصيغته التي تدفعها إضافة الحمض هي



(c)4.2

تزيل أيونات الباريوم الكرومات بالترسيب:



المادة الصلبة هي **كرومات الباريوم**، $[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]$.

تدفع إزالة الكرومات الاتزان إلى اليمين. وتستبعد ذوبانية ثنائي كرومات الباريوم المذكورة حدوث ترسيب منافس لثنائي الكرومات في هذه المعالجة.

(d)4.2

يزيح التخفيف الاتزان إلى اليمين.

محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم حمضي. ويخفض التخفيف h ، ويرفع الأس الهيدروجيني، ومن ثم يزيد

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_W}{h}.$$

يمكن أيضًا التحقق من هذا الاستنتاج مباشرةً من الموازين المترابطة. بالنسبة إلى ثنائي كرومات البوتاسيوم وحده،

$$[\text{K}^+] = C_{\text{Cr}} = x + y + 2z.$$

يعطي التعادل الكهربائي

$$[\text{K}^+] + h = x + 2y + 2z + [\text{OH}^-],$$

ومن ثم

$$h = y + \frac{K_W}{h}.$$

إذن $y = h - K_W/h$ وبإستعانة بالعلاقتين

$$x = \frac{hy}{K_1}, \quad z = K_2 x^2,$$

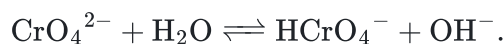
يبين ميزان الكروم أن خفض C_{Cr} يخفض h و y . غير أن النسبة

$$\frac{y}{z} = \frac{K_1^2}{K_2 h^2 y}$$

تزداد. ومن ثم ترتفع نسبة الكرومات إلى ثنائي الكرومات. ويخفض التخفيف التركيز المطلق للكرومات مع زيادة نسبتها من الكروم الكلي.

(a)4.3

بالنسبة إلى كرومات البوتاسيوم بتركيز 0.010 M، ينتج التحلل المائي تركيزين متساويين تقريباً من هيدروجين الكرومات والهيدروكسيد:



لتكن $t = [\text{OH}^-]$. بإهمال النقص الطفيف الناتج عن التحلل المائي في البداية،

$$K_b \simeq \frac{t^2}{0.010}.$$

وعليه

$$t \simeq \sqrt{(3.1623 \times 10^{-8})(0.010)} = 1.78 \times 10^{-5} \text{ M}.$$

وبالتالي،

$$\text{pOH} = 4.75, \quad \boxed{\text{pH} = 9.25}.$$

لا تتجاوز نسبة التحلل المائي نحو 0.18%. كذلك،

$$z \simeq K_2 t^2 \approx 7.2 \times 10^{-9} \text{ M},$$

لذا فإن تكون ثنائي الكرومات مهمل هنا. ويعطي حل الموازين الكاملة $\text{pH} = 9.2498$.

(b)4.3

بالنسبة إلى ثنائي كرومات البوتاسيوم بتركيز 0.010 M،

$$C_{\text{Cr}} = 0.020 \text{ M}.$$

كما بُين في 4.2(d)،

$$h = y + [\text{OH}^-] \simeq y.$$

ومن ثم يعطي الاتزان الحمضي

$$h^2 \simeq K_1 x.$$

بما أن y صغير مقارنةً بتركيز الكروم الكلي، نحل أولاً

$$x + 2K_2 x^2 \simeq 0.020.$$

الجزء الموجب هو

$$x \simeq \frac{\sqrt{1 + 8K_2(0.020)} - 1}{4K_2} = 1.2658 \times 10^{-2} \text{ M}.$$

ومن ثم

$$h \simeq \sqrt{(3.1623 \times 10^{-7})(1.2658 \times 10^{-2})} = 6.33 \times 10^{-5} \text{ M},$$

و

$$\boxed{\text{pH} = 4.20}.$$

بإبقاء جميع الأنواع الكيميائية في الموازين نحصل على $\text{pH} = 4.1993$ ، $h = 6.3196 \times 10^{-5} \text{ M}$.

(c)4.3

يتفك حمض الأسيتيك وفقاً للتفاعل



تركيزه الكلي هو $C_A = 0.100 \text{ M}$ ، لذا

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{K_a C_A}{K_a + h}.$$

يبقى تركيزا الكروم والبوتاسيوم كما يأتي

$$C_{\text{Cr}} = [\text{K}^+] = 0.020 \text{ M}.$$

وبالجمع بين موازين الكتلة والشحنة لهما نحصل على

$$h = y + [\text{CH}_3\text{COO}^-] + \frac{K_W}{h}.$$

التقدير المعتاد للحمض الضعيف هو

$$h \simeq \sqrt{K_a C_A} = \sqrt{(1.8 \times 10^{-5})(0.100)} = 1.34 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

للتحقق مع مراعاة توزع الكروم بين أنواعه الكيميائية، نحل

$$\begin{aligned} x + \frac{K_1 x}{h} + 2K_2 x^2 &= 0.020, \\ h &= \frac{K_1 x}{h} + \frac{K_a(0.100)}{K_a + h} + \frac{K_W}{h}. \end{aligned}$$

تعطي هاتان المعادلتان

$$h = 1.33418 \times 10^{-3} \text{ M}, \quad x = 1.26570 \times 10^{-2} \text{ M},$$

وعليه

$$\boxed{\text{pH} = 2.87}.$$

(a)4.4

باستخدام قيم الاتزان من (c)4.3،

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_1 x}{h} = \frac{(3.1623 \times 10^{-7})(1.26570 \times 10^{-2})}{1.33418 \times 10^{-3}}.$$

إذن

$$\boxed{[\text{CrO}_4^{2-}] = 3.0 \times 10^{-6} \text{ M}}.$$

(b)4.4

بالمثل،

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = K_2 x^2 = 22.9087(1.26570 \times 10^{-2})^2 = 3.66998 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

إذن

$$\boxed{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 3.7 \times 10^{-3} \text{ M}}.$$

(a)4.5

يؤدي مزج حجمين متساويين إلى خفض كل تركيز تحليلي إلى النصف. قبل الترسيب،

$$[\text{Pb}^{2+}]_0 = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}, \quad [\text{Ag}^+]_0 = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}.$$

يصبح التركيزان الشكليان لثنائي الكرومات وحمض الأسيتيك 0.010 M و 0.100 M، على الترتيب، بما يتطابق 4.4.

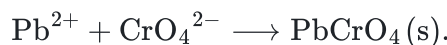
بالنسبة إلى كرومات الرصاص، يكون الحاصل الأيوني الابتدائي

$$Q_{\text{Pb}} = [\text{Pb}^{2+}]_0 [\text{CrO}_4^{2-}] = (5.0 \times 10^{-4})(3.0 \times 10^{-6}) = 1.5 \times 10^{-9}.$$

وبما أن

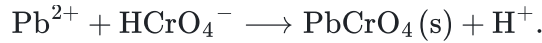
$$Q_{\text{Pb}} \gg K_{s1} = 1.2 \times 10^{-14},$$

فإن الرصاص يترسب:



المادة الصلبة هي كرومات الرصاص(II)، $[\text{Pb}+2] \cdot [\text{Cr}] \cdot [\text{O}] \cdot (\text{O}=\text{O})$.

تعوض اتزان الكروم الكرومات كلما استهلكت. فعلى سبيل المثال، يكون التفاعل الصافي باستخدام هيدروجين الكرومات

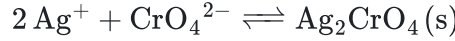


(b)4.5

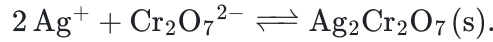
راسبا الفضة المحتلان هما:

- كرومات الفضة(I)، $[\text{O}] (\text{O} =) (\text{O} =) [\text{Cr}] [-\text{O}] \cdot [+ \text{Ag}] \cdot [+ \text{Ag}]$.
- ثنائي كرومات الفضة(I)، $\text{O}[\text{Cr}] (= \text{O}) (= \text{O}) [\text{O} -] (\text{O} =) (\text{O} =) [\text{Cr}] [-\text{O}] \cdot [+ \text{Ag}] \cdot [+ \text{Ag}]$.

اتزاننا ترسيبهما هما



و



بالنسبة إلى كرومات الفضة،

$$Q_{\text{Ag,Cr}} = [\text{Ag}^+]_0^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = (1.0 \times 10^{-4})^2 (3.0 \times 10^{-6}) = 3.0 \times 10^{-14} < 1.3 \times 10^{-12}.$$

بالنسبة إلى ثنائي كرومات الفضة،

$$Q_{\text{Ag,Di}} = [\text{Ag}^+]_0^2 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = (1.0 \times 10^{-4})^2 (3.670 \times 10^{-3}) = 3.67 \times 10^{-11} < 1.1 \times 10^{-10}.$$

إذن لا يترسب أي من ملحي الفضة. ويؤكد التحقق من الاتزان النهائي أدناه ذلك بعد ترسيب الرصاص.

(c)4.5

باستخدام تقريب الكاشف الفائض، يكون تركيز الرصاص المتبقي

$$[\text{Pb}^{2+}] \simeq \frac{K_{s1}}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{1.2 \times 10^{-14}}{3.0 \times 10^{-6}} = 4.0 \times 10^{-9} \text{ M}.$$

وهذه القيمة أقل بكثير بالفعل من الحد المطلوب $1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$.

لإجراء تحقق أشمل، نأخذ في الحسابان كلاً من إزالة الكروم والحموضة المتولدة أثناء الترسيب. لتكن

$$p = [\text{Pb}^{2+}], \quad s = 5.0 \times 10^{-4} - p,$$

حيث s هي كمية كرومات الرصاص المترسبة لكل لتر.

ميزان الكروم النهائي وشرط ذوبانية الرصاص هما

$$x + y + 2z = 0.020 - s, \quad py = K_{s1}.$$

يعطي التعادل الكهربائي، مع تضمين الأيونات المتفرجة،

$$h = s + y + \frac{K_a(0.100)}{K_a + h} + \frac{K_w}{h}.$$

بالاشتراك مع $z = K_2 x^2$ و $y = K_1 x/h$ تعطى هذه المعادلات

$$h = 1.609 \times 10^{-3} \text{ M},$$

$$y = 2.442 \times 10^{-6} \text{ M}, \quad z = 3.536 \times 10^{-3} \text{ M},$$

و

$$p = 4.9 \times 10^{-9} \text{ M} < 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}.$$

مع بقاء تركيز الفضة عند $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ، يكون حاصلها الأيوني النهائيان

$$Q_{\text{Ag,Cr}} = 2.44 \times 10^{-14} < K_{s2}, \quad Q_{\text{Ag,Di}} = 3.54 \times 10^{-11} < K_{s3}.$$

وعليه فإن الرصاص يترسب كمياً بينما تبقى الفضة مذابة، وبذلك يتحقق الفصل المحدد.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 5: قياس الجهد والقياس الطيفي الضوئي للحديد ومعقداته السيانيديّة

تُستخدم طرائق قياس الجهد والقياس الطيفي الضوئي على نطاق واسع لتعيين تراكيز الاتزان وثوابت الاتزان في المحاليل. وكثيراً ما تُستخدم الطريقتان معاً لتعيين عدة أنواع كيميائية في آن واحد.

يحتوي المحلول I على مزيج من FeCl_2 (aq) و FeCl_3 (aq)، ويحتوي المحلول II على مزيج من $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ و $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. وتحقق تراكيز الأنواع المحتوية على الحديد العلاقتين $[\text{Fe}^{2+}]_I = [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_{II}$ و $[\text{Fe}^{3+}]_I = [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]_{II}$. جهد قطب البلاتين المغمور في المحلول I هو 0.652 V، بينما جهد قطب البلاتين المغمور في المحلول II هو 0.242 V. تبلغ نفاذية المحلول II المقيسة بالنسبة إلى المحلول I عند 420 nm مقدار 10.7 % (طول المسار الضوئي $l = 5.02$ mm). لا تمتص المعقدات $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ و $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ و $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ الضوء عند 420 nm.

معامل الامتصاص المولي عند هذا الطول الموجي هو $\epsilon([\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]) = 1100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

جهد الأكسدة والاختزال القياسي للزوج $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ هو 0.771 V.

المعامل الذي يسبق اللوغاريتم في معادلة نرنست هو 0.0590.

5.1 اكتب معادلات نرنست لأنظمة الأكسدة والاختزال في

(a) المحلول I،

(b) المحلول II.

5.2 ما وحدات المعامل 0.0590 الذي يسبق اللوغاريتم في معادلة نرنست؟

5.3 احسب نسبة ثابتي الاستقرار $\beta[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/\beta[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$.

5.4 ما المجال المطلق لتغيّر الكميتين الفيزيائيتين الآتيتين

(a) النفاذية T ؛

(b) الامتصاصية A .

5.5 ارسم رسماً تخطيطياً لمنحنيات الاعتماد على التركيز التي تحقق قانون لامبرت-بير لكل من

(a) الامتصاصية A ؛

(b) النفاذية T ؛

(c) معامل الامتصاص المولي ϵ .

5.6 احسب تركيزي

(a) Fe^{2+} في المحلول I؛

(b) Fe^{3+} في المحلول II.

5.7 ينتج عن مزج المحلولين I و II لون أزرق شديد. ما النوع الكيميائي الذي يتميز بهذا اللون؟ اكتب معادلة التفاعل.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 5.1(a)

$$E_I = 0.771 \text{ V} + (0.0590 \text{ V}) \log_{10} \frac{[\text{Fe}^{3+}]_I}{[\text{Fe}^{2+}]_I}.$$

• 5.1(b)

$$E_{\text{II}} = E_{\text{CN}}^{\circ} + (0.0590 \text{ V}) \log_{10} \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}_{\text{II}}}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}_{\text{II}}}, \quad E_{\text{CN}}^{\circ} = 0.361 \text{ V}.$$

• 5.2 الفولت، V.

• 5.3

$$\frac{\beta[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{\beta[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = 8.90 \times 10^6.$$

• 5.4(a) $0 \leq T \leq 1$ ، أو من 0% إلى 100%.

• 5.4(b) $0 \leq A < \infty$ ؛ عندما $A \rightarrow +\infty$ ، $T \rightarrow 0^+$.

• 5.5(a) $A = \varepsilon lc$: خط مستقيم يمر بنقطة الأصل، وميله εl .

• 5.5(b) $T = 10^{-\varepsilon lc}$: منحنى أُسِّي متناقص ومحدَّب إلى الأعلى، يبدأ عند $T = 1$ ويقترب من الصفر.

• 5.5(c) لا يعتمد ε على التركيز: خط أفقي.

• 5.6(a)

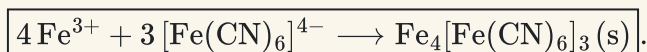
$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}} = 0.183 \text{ M}.$$

• 5.6(b) تركيز الفيريسيانييد الذي جرى تعيينه هو

$$[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]_{\text{II}} = 1.76 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

وهذا هو تركيز الحديد(III) المرتبط في الفيريسيانييد. ولا يمكن تعيين التركيز الحر $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{II}}$ ، بالمعنى الحرفي، من المعطيات المقدمة.

• 5.7 أزرق بروسيا، سداسي سيانيدوفيرات(II) الحديد(III)، الذي يُمثَّل اصطلاحًا بالصيغة $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$:



الحل

استخدم اللوغاريتمات العشرية وصيغة معادلة نرنست المعتمدة على التراكيز، وهي الصيغة المقصودة في المسألة. في المحلول المائي، يدل الرمز المختصران Fe^{2+} و Fe^{3+} على الأيونات المميَّهة.

أسماء الأنواع الكيميائية المستخدمة أدناه وتمثيلاتها بصيغة SMILES هي:

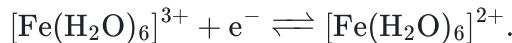
النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
Fe^{2+}	أيون الحديد(II)	[Fe+2]
Fe^{3+}	أيون الحديد(III)	[Fe+3]
H_2O	الماء	O
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	أيون سداسي أكوا الحديد(II)	([OH2]->)([OH2]->)([OH2]->)([OH2]->)([OH2]->)[Fe+2] [OH2]->
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	أيون سداسي أكوا الحديد(III)	([OH2]->)([OH2]->)([OH2]->)([OH2]->)([OH2]->)[Fe+3] [OH2]->
CN^-	أيون السيانييد	N#[C-]

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	سداسي سيانيدوفيرات(II)، الفيروسيانييد	$(\text{N}\#[\text{-C}]\text{->})(\text{N}\#[\text{-C}]\text{->})(\text{N}\#[\text{-C}]\text{->})(\text{N}\#[\text{-C}]\text{->})[\text{Fe}+2]$ $\text{N}\#[\text{-C}]\text{->}(\text{N}\#[\text{-C}])$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	سداسي سيانيدوفيرات(III)، الفيريسيانييد	$(\text{N}\#[\text{-C}]\text{->})(\text{N}\#[\text{-C}]\text{->})(\text{N}\#[\text{-C}]\text{->})(\text{N}\#[\text{-C}]\text{->})[\text{Fe}+3]$ $\text{N}\#[\text{-C}]\text{->}(\text{N}\#[\text{-C}])$

تستخدم تمثيلات SMILES التناسقية هذه أسهم الروابط التناسقية. المعقدات ذات العدد التناسقي ستة ثمانية السطوح؛ وترتبط ربيطات السيانيد بذرة الحديد المركزية عبر الكربون. ولا تحدد تمثيلات SMILES المعروضة الهندسة ثمانية السطوح.

5.1 — معادلات نرنست

(a) المحلول I. نصف تفاعل الاختزال هو

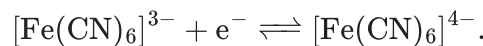


ينتقل إلكترون واحد، ولذلك

$$E_I = E_{\text{aq}}^\circ + (0.0590 \text{ V}) \log_{10} \frac{[\text{Fe}^{3+}]_I}{[\text{Fe}^{2+}]_I},$$

حيث $E_{\text{aq}}^\circ = 0.771 \text{ V}$.

(b) المحلول II. نصف التفاعل المقابل هو



وعليه،

$$E_{\text{II}} = E_{\text{CN}}^\circ + (0.0590 \text{ V}) \log_{10} \frac{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]_{\text{II}}}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]_{\text{II}}}.$$

تجعل مساواتا التراكيز المعطاتان نسبتي تركيز الشكل المؤكسد إلى تركيز الشكل المختزل متساويتين. ويطرح معادلتا نرنست نحصل على

$$E_I - E_{\text{II}} = E_{\text{aq}}^\circ - E_{\text{CN}}^\circ,$$

ومن ثم

$$E_{\text{CN}}^\circ = 0.771 - (0.652 - 0.242) = \boxed{0.361 \text{ V}}.$$

5.2 — وحدات المعامل الذي يسبق اللوغاريتم

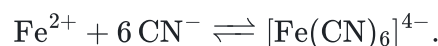
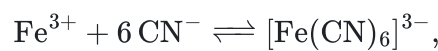
اللوغاريتم عديم الأبعاد، ولذلك يجب أن تكون لمعامله وحدات جهد القطب نفسها: الفولت.

وبصورة مكافئة، فإن المعامل في تفاعل ينتقل فيه إلكترون واحد هو $2.303RT/F$ ، ووحداته

$$\frac{\text{J mol}^{-1}}{\text{C mol}^{-1}} = \text{J C}^{-1} = \text{V}.$$

5.3 — نسبة ثابتي الاستقرار

باستخدام الرموز المختصرة للأيونات المائية، تكون اتزانات تكون المعقدات



نعرف ثابتي التكوين الكليين لهما كما يأتي

$$\beta_{\text{III}} = \frac{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6}, \quad \beta_{\text{II}} = \frac{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6}.$$

بالقسمة وإعادة الترتيب نحصل على

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} \frac{\beta_{\text{II}}}{\beta_{\text{III}}}.$$

يُبين التعويض في معادلة نرنست للأيونات المميّهة أن

$$E_{\text{CN}}^{\circ} = E_{\text{aq}}^{\circ} - (0.0590 \text{ V}) \log_{10} \frac{\beta_{\text{III}}}{\beta_{\text{II}}}.$$

وبالتالي،

$$\log_{10} \frac{\beta_{\text{III}}}{\beta_{\text{II}}} = \frac{0.771 - 0.361}{0.0590} = 6.94915,$$

3

$$\boxed{\frac{\beta_{\text{III}}}{\beta_{\text{II}}} = 8.90 \times 10^6}.$$

إذن، يثبت السيانيد الحديد(III) بالنسبة إلى أيونه المائي الحر بدرجة أكبر بكثير من تثبيته للحديد(II)، مما يخفض جهد اختزال الزوج المعقد.

5.4 — مجالا النفاذية والامتصاصية

(a) النفاذية هي نسبة شدة الضوء النافذ إلى شدة الضوء الساقط:

$$T = \frac{I}{I_0}.$$

بالنسبة إلى عينة ماصة،

$$\boxed{0 \leq T \leq 1}.$$

يقابل طرفا المجال التوهين التام والنفاذ التام.

(b) الامتصاصية هي

$$A = -\log_{10} T.$$

ومن ثم تعطي $T = 1$ القيمة $A = 0$ ، وتزداد A دون حد عندما تقترب T من الصفر:

$$\boxed{0 \leq A < \infty}.$$

عندما يكون النفاذ صفراً تماماً، تكون الامتصاصية لا نهائية بالمعنى الحدي.

5.5 — منحنيات الاعتماد على التركيز

عند ثبوت الطول الموجي وطول المسار الضوئي، يكون قانون لامبرت-بير

$$A = \epsilon l c, \quad T = 10^{-A} = 10^{-\epsilon l c}.$$

ضع التركيز c على المحور الأفقي في كل رسم بياني.

(a) الامتصاصية. يمثل المحور الرأسي A العديمة الأبعاد. ارسم خطاً مستقيماً يمر بالنقطة $(0, 0)$ ، ويزداد بميل ϵl .

(b) النفاذية. يمثل المحور الرأسي T ، إما ككسر أو كنسبة مئوية. ارسم منحنى أملس متناقصاً يبدأ عند $(0, 1)$ ، أو $(0, 100\%)$. وهو محدب إلى الأعلى ويقترب تقاربياً من $T = 0$ ، دون أن يبلغ الصفر عند أي تركيز متناهٍ.

(c) معامل الامتصاص المولي. يمثل المحور الرأسي ϵ ، بوحدة $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$. ارسم خطاً أفقياً لأن ϵ لا يعتمد على التركيز ضمن نطاق انطباق قانون لامبرت-بير. بالنسبة إلى الفيريسيانييد عند 420 nm، يقع هذا الخط عند

$$\epsilon = 1100 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}.$$

5.6 — التراكيز

يمتص الفيريسيانييد وحده عند الطول الموجي المذكور. ولذلك يوفر المحلول مرجعاً غير ماص وفق الافتراضات المذكورة.

نحول الكميات التجريبية:

$$T = \frac{10.7}{100} = 0.107, \quad l = 5.02 \text{ mm} = 0.502 \text{ cm}.$$

الامتصاصية هي

$$A = -\log_{10}(0.107) = 0.970616.$$

ومن ثم يكون تركيز الفيريسيانيد

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]_{\text{II}} = \frac{A}{\epsilon l} = \frac{0.970616}{(1100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})(0.502 \text{ cm})} = 1.75773 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

وفق المساواة المعطاة،

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{I}} = 1.75773 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

(a) الحديد(II) في المحلول I. تعطي معادلة نرنست الخاصة به

$$\log_{10} \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{I}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}}} = \frac{0.652 - 0.771}{0.0590} = -2.01695,$$

إذن

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{I}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}}} = 9.61725 \times 10^{-3}.$$

وعليه،

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}} = \frac{1.75773 \times 10^{-3} \text{ M}}{9.61725 \times 10^{-3}} = 0.182768 \text{ M},$$

أو

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}} = 0.183 \text{ M}.$$

(b) الحديد(III) في المحلول II. يحتوي كل أيون فيريسيانيد على مركز واحد من الحديد(III). ومن ثم فإن تركيز الحديد(III) الموجود ضمن الفيريسيانيد هو

$$1.76 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

لكن هذا ليس تركيز Fe^{3+} المائي الحر. وإذا أخذ السؤال المطبوع حرفياً، فإن معطياته لا تكفي لتحديد الإجابة. فجهود المحلول II يحدد نسبة الأيونات الحرة فقط:

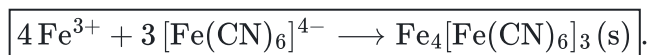
$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{II}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{II}}} = 10^{(0.242-0.771)/0.0590} = 1.08 \times 10^{-9}.$$

لم يُحدد تركيز أيٍّ من الأيونين الحرّين بصورة مستقلة. فالمساواة المعطاة تربط $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}}$ بالفيروسيانيد في II، وليس بـ $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{II}}$ الحر. ويلزم ثابت مطلق لتكوّن المعقد، إلى جانب معلومات كافية عن اتران الريبطات، لتعيين هذين التركيزين الأخيرين.

إذا كان المقصود بعبارة «المحلول II» هو «المحلول I»، فإن تركيز الحديد(III) الحر المطلوب سيكون أيضاً $1.76 \times 10^{-3} \text{ M}$.

5.7 — تعيين هوية الناتج الأزرق

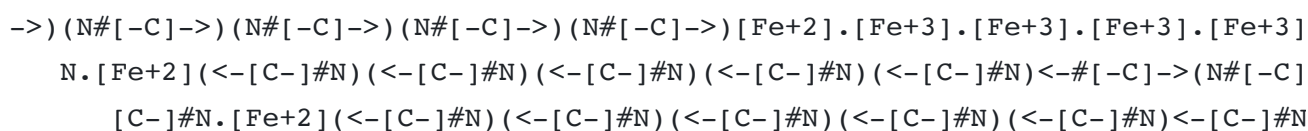
تتفاعل أيونات الحديد(III) من المحلول I مع أيونات الفيروسيانيد من المحلول II لتكوين أزرق بروسيا، أي سداسي سيانيدوفيرات(II) الحديد(III). وصيغته المثالية اللامائية المتعارف عليها هي $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$:



المعادلة موازنة من حيث الشحنة: $4(+3) + 3(-4) = 0$.

أزرق بروسيا مادة صلبة تناسقية ممتدة تحتوي على مراكز حديد(II) مرتبطة بالكربون، تصلها جسور السيانيد بمراكز حديد(III) مرتبطة بالنيتروجين. وينشأ اللون الأزرق الشديد عن انتقال الشحنة بين مراكز الحديد هذه ذات حالات الأكسدة المختلفة.

فيما يأتي تمثيل SMILES غير متصل لوحدة الصيغة، يمثل التركيب المثالي وحده:



هذا ليس بنية جزيئية للمادة الصلبة: فهو لا يرمز جسور السيانيد المتصلة بمراكز الحديد(III) الإضافية، ولا الشبكة الممتدة، ولا إماهتها وشواغرها.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 6: ألكينان متماكب: التحلل بالأوزون والأكسدة والبرومة وتكوين الإيبوكسيد

يحتوي هيدروكربونان متماكب A و B على 85.7% من الكربون كتلياً.

6.1 اكتب صيغة عامة تحقق هذا الشرط.

يتصف الهيدروكربونان A و B بالخواص الآتية. يؤدي تفاعل كل من المركبين مع الأوزون، ثم معالجة الناتج بمسحوق الزنك في وجود حمض، إلى ناتج عضوي واحد C. وتؤدي أكسدة المركب C إلى ناتج واحد، هو الحمض الكربوكسيلي D. ووفقاً للبيانات الطيفية، تقع جميع ذرات الهيدروجين في هذا الحمض، باستثناء الذرة الموجودة في مجموعة الكربوكسيل، ضمن مجموعات ميثيل. وتبلغ كثافة أبخرة D، بعد تصحيحها إلى الظروف النظامية (0 °C، و 1 atm)، 9.1 g dm^{-3} .

المركب A أكثر تفاعلية من المركب B في التفاعل مع برمنغنات البوتاسيوم الباردة المتعادلة. ويتكوّن من A مركب واحد F، بينما يتكوّن من B مزيج بنسبة 1 : 1 من المتماكين G1 و G2.

6.2 ارسم الصيغ البنائية للمركب D في كل من المحلول المائي والطور البخاري.

6.3 اكتب صيغة المركب C.

6.4 ارسم بنيتي المتماكين A و B.

6.5 (a) اكتب تفاعلات تحوّل A أو B إلى C و D.

(b) اكتب تفاعلات تحوّل A و B إلى F و G1 و G2.

6.6 يتفاعل المركبان G1 و G2 بسهولة مع الأسييتون في وجود الأحماض، ويكوّنان المركبين H1 و H2. ارسم بنيتي H1 و H2.

6.7 يتفاعل المركبان A و B مع البروم. أحد نواتج هذه التفاعلات غير قطبي (عزم ثنائي القطب لهذا الجزيء يساوي الصفر عملياً) وغير نشط ضوئياً. ارسم الصيغة الكيميائية الفراغية لهذا الناتج، واكتب تفاعل تكوّنه. عيّن التشكيل المطلق للذرات الكيرالية في هذا الجزيء (إن وجدت)، وميّزها وفق تسمية R, S بالحرفين R أو S.

تتفاعل الألكينات مع الأحماض البيروكسية بإضافة الأكسجين إلى الرابطة المزدوجة لتكوين حلقة ثلاثية الأعضاء تحتوي على الأكسجين. يتميز تفاعل تكوين الإيبوكسيد هذا بنوعية فراغية عالية، بحيث يحافظ على المواضع النسبية للمستبدلات عند الرابطة التي ترتبط بها ذرة الأكسجين.

ينتج عن تفاعل المركب A مع حمض البيروكسي أسيتيك لتكوين الإيبوكسيد مركب واحد K. وفي الظروف نفسها، يعطي B مزيجاً من المتماكين L1 و L2 (بنسبة 1:1).

6.8 هل المركب K نشط ضوئياً؟ ارسم الصيغة الكيميائية الفراغية للمركب K. هل كل من المركبين L1 و L2 منفرداً نشط ضوئياً؟ ارسم الصيغتين الكيميائيتين الفراغيتين للمركبين L1 و L2.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 6.1: C_nH_{2n} . بالنسبة إلى A وB، فإن $n = 10$.
- 6.2: D هو حمض 2,2-ثنائي ميثيل البروبانويك (حمض البيفاليك)، $(CH_3)_3CCOOH$. في المحلول المائي، تكون صيغته الجزيئية المتعادلة $CC(C)(C)C(=O)O$. وفي البخار، يشكل ثنائياً حلقياً مترابطاً بروابط هيدروجينية، $CC(C)(C)C(=O)O \cdot CC(C)(C)C(=O)O$. ذا رابطتين هيدروجينيتين متبادلتين من النمط $O-H \cdots O=C$. ولا تمثل هاتان الرابطتان الهيدروجينيتان في صيغة SMILES المفصلة بنقطة.
- 6.3: C هو 2,2-ثنائي ميثيل بروبانال (بيفالدهيد)، $(CH_3)_3CCHO$ ، وصيغته الجزيئية $C_5H_{10}O$ ، $CC(C)C=O$.
- 6.4:
 - 5,5,2-(2Z)-A: رباعي ميثيل هكس-3-ين، $CC(C)(C)/C=C \backslash C(C)(C)C$: تقع مجموعتا ثالثي-بيوتيل على الجانب نفسه من الرابطة المزدوجة.
 - 5,5,2-(2E)-B: رباعي ميثيل هكس-3-ين، $CC(C)(C)/C=C/C(C)(C)C$: تقع مجموعتا ثالثي-بيوتيل على جانبيين متقابلين.
- 6.5(a): يعطي التحلل الاختزالي بالأوزون لكل من A أو B جزيئين من C لكل جزيء ألكين. وتعطي أكسدة C المركب D. وترد المعادلات الموزونة أدناه.
- 6.5(b): تعطي إضافة مجموعتي هيدروكسيل من الوجه نفسه:
- F: ميزو-(3R,4S)-2,2,5,5-رباعي ميثيل هكسان-3,4-ديول، $CC(C)(C)[C@@H](O)[C@@H](O)C(C)(C)C$ ، من A.
- 5,5,2-(3R,4R)-G1: رباعي ميثيل هكسان-3,4-ديول، $CC(C)(C)[C@@H](O)[C@H](O)C(C)(C)C$.
- 5,5,2-(3S,4S)-G2: رباعي ميثيل هكسان-3,4-ديول، $CC(C)(C)[C@H](O)[C@@H](O)C(C)(C)C$.
- يعطي B المركبين G1 وG2 في مزيج راسيمي بنسبة 1:1.
- 6.6:
 - 4,5-(4R,5R)-H1: ثنائي ثالثي-بيوتيل-2,2-ثنائي ميثيل-1,3-ديوكسولان، $CC1(C)O[C@H](C(C)(C)C)[C@@H](C(C)(C)C)O1$.
 - 4,5-(4S,5S)-H2: ثنائي ثالثي-بيوتيل-2,2-ثنائي ميثيل-1,3-ديوكسولان، $CC1(C)O[C@@H](C(C)(C)C)[C@H](C(C)(C)C)O1$.
 هذان أسيتالان حلقيان متماكبان مرآتيًا، وتكون مجموعتا ثالثي-بيوتيل فيهما في وضع متقابل.
- 6.7: تعطي برومة B بإضافة من وجهين متقابلين ميزو-(3R,4S)-3,4-ثنائي برومو-2,2,5,5-رباعي ميثيل هكسان، $CC(C)(C)[C@@H](Br)[C@@H](Br)C(C)(C)C$. وهو غير نشط ضوئياً. وللهيئة المتناوبة التي يكون فيها كل زوج من المجموعات المتطابقة في وضع مضاد مركز انقلاب، ويكون عزم ثنائي القطب فيها صفراً بفعل التناظر.
- 6.8:
 - K: ميزو-(2R,3S)-2,3-ثنائي ثالثي-بيوتيل أوكسيران، $CC(C)(C)[C@H]1O[C@H]1C(C)(C)C$. مجموعتا ثالثي-بيوتيل فيه في وضع مقرون؛ وهو غير نشط ضوئياً.
 - 2,3-(2R,3R)-L1: ثنائي ثالثي-بيوتيل أوكسيران، $CC(C)(C)[C@H]1O[C@@H]1C(C)(C)C$.
 - 2,3-(2S,3S)-L2: ثنائي ثالثي-بيوتيل أوكسيران، $CC(C)(C)[C@@H]1O[C@H]1C(C)(C)C$.
 تكون مجموعتا ثالثي-بيوتيل في L1 وL2 في وضع متقابل. كل متماكب مرآتي نشط ضوئياً؛ أما مزيجهما بنسبة 1:1 فغير نشط ضوئياً.

الحل

تُسند هنا التسميات G1/G2 و L1/L2 إلى المتماكبات المرآتية المحددة. ويصح بالقدر نفسه تبديل التسميتين داخل أي من الزوجين، بشرط أن يبقى H1 و H2 مقترنين بالديولين الموافقين لهما.

6.1 — الصيغة العامة

بالنسبة إلى هيدروكربون C_xH_y ، وباستخدام الكتلتين الذريتين المعتادتين 12 و 1،

$$\frac{12x}{12x + y} = 0.857, \quad \frac{y}{x} = 12 \left(\frac{1}{0.857} - 1 \right) \simeq 2.00.$$

إذن الصيغة الأولية هي CH_2 ، والصيغة الجزيئية العامة هي

$$C_nH_{2n}.$$

ودرجة عدم الإشباع هي

$$DBE = \frac{2n + 2 - 2n}{2} = 1.$$

يثبت التحلل بالأوزون أن عدم الإشباع هذا يتمثل في رابطة مزدوجة بين ذرتي كربون.

6.2 — تعيين هوية D وبناءه

في الظروف النظامية، يبلغ الحجم المولي للغاز المثالي نحو $22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. وعليه، تكون الكتلة المولية الظاهرية لجسيمات البخار

$$\begin{aligned} M_{\text{البخار}} &= \rho V_m \\ &= (9.1 \text{ g dm}^{-3})(22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}) \\ &= 203.84 \text{ g mol}^{-1} \simeq 2.0 \times 10^2 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

تتجمع الأحماض الكربوكسيلية في البخار بواسطة رابطتين هيدروجينيتين لتكوين ثنائيات حلقيّة. وباعتبار النوع الموجود في البخار هذا الثنائي، تكون الكتلة المولية للوحدة الأحادية قريبة من 102 g mol^{-1} .

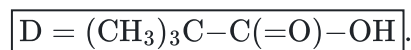
بما أن الهيدروكربونين الابتدائيين ألكينان غير حلقيّين أحادياً الرابطة المزدوجة، فإن الحمض المتكوّن من ناتج التحلل بالأوزون الألهيدي حمض مشبع أحادي الكربوكسيل، صيغته العامة $C_mH_{2m}O_2$. وبالتالي،

$$M_D = (14m + 32) \text{ g mol}^{-1},$$

و

$$14m + 32 \simeq \frac{204}{2} = 102, \quad m = 5.$$

إذن الصيغة الجزيئية للمركب D هي $C_5H_{10}O_2$. ويجب أن تنتمي تسع من ذرات الهيدروجين العشر فيه إلى مجموعات ميثيل. وتشكّل ذرات الهيدروجين التسع هذه ثلاث مجموعات ميثيل، ترتبط جميعها بذرة الكربون المتبقية غير الكربوكسيلية:



هذا هو حمض 2,2-ثنائي ميثيل البروبانويك، $CC(C)(C)C(=O)O$.

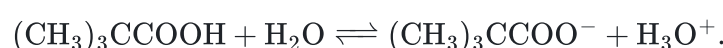
تبلغ الكتلة المولية للثنائي المقترح 204 g mol^{-1} ، مما يعطي

$$\rho_{\text{المحسوبة}} = \frac{204 \text{ g mol}^{-1}}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 9.11 \text{ g dm}^{-3} \simeq 9.1 \text{ g dm}^{-3},$$

وهو ما يتفق مع الكثافة المعطاة.

بالنسبة إلى الرسوم المطلوبة:

• **المحلول المائي:** ارسم وحدة واحدة ممّية من $(CH_3)_3C-C(=O)-OH$. ويحدث أيضاً التآين المعتاد للحمض الضعيف:



الأيونات هي 2,2-ثنائي ميثيل بروبانوات (بيفالات)، $CC(C)(C)C(=O)[O-]$ ، والهيدرونيوم، $[+OH3]$ ؛ والماء هو O. • البخار: ارسم جزيئين من الحمض بحيث تتواجه مجموعتا الكربوكسيل فيهما. تتجه ذرة هيدروجين كل مجموعة هيدروكسيل نحو ذرة أكسجين الكربونيل في الجزيء الآخر. وتشكّل الرابطتان الهيدروجينيتان المتبادلتان حلقة ثمانية الأعضاء مترابطة هيدروجينياً، عند احتساب ذرتي الهيدروجين؛ وتتجه مجموعتا ثنائي-بيوتيل إلى الخارج. صيغة SMILES للثنائي هي $CC(C)C(=O)O.CC(C)(C)C(=O)O$. وهي تمثل المكونين الجزيئيين، لكنها لا ترمز روابطهما الهيدروجينية أو هيئتهما الفراغية.

6.3 — تعيين هوية C

تستبدل أكسدة الألدهيد ذرة الهيدروجين الألدهيدية بمجموعة هيدروكسيل مع الاحتفاظ بالهيكل الكربوني:

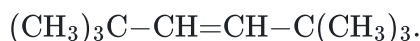


لذلك فإن C هو 2,2-ثنائي ميثيل بروبانال، $CC(C)(C)C=O$:



6.4 — تعيين هوية A و B

يحوّل التحلل الاختزالي بالأوزون كل ذرة كربون ألكينية إلى ذرة كربون كربونيلية. ولأن الناتج العضوي الوحيد هو $(CH_3)_3CCHO$ ، فلا بد أن كل ذرة كربون ألكينية أصلية كانت تحمل ذرة هيدروجين واحدة ومجموعة ثنائي-بيوتيل واحدة:



الصيغة الجزيئية هي $C_{10}H_{20}$ ، بما يتفق مع

$$100 \frac{10(12)}{10(12) + 20(1)} = 85.7\%.$$

تضيف البرمنغنات الباردة المتعادلة مجموعتي هيدروكسيل من الوجه نفسه، أي من الوجه نفسه للرابطة المزدوجة.

بالنسبة إلى هذا الألكين المتناظر:

- يعطي التماكب المقرون، أو Z ، ديول ميزو واحداً.
- يعطي التماكب المتقابل، أو E ، الديولين R, R و S, S بكميتين متساويتين.

ومن ثم

$$A = Z, \quad B = E.$$

A هو 2,2,5,5-(3Z)-رباعي ميثيل هكس-3-ين، $CC(C)(C)/C=C\backslash C(C)(C)C$ ؛ و B هو 2,2,5,5-(3E)-رباعي ميثيل هكس-3-ين، $CC(C)(C)/C=C/C(C)(C)C$.

لرسم A، ضع مجموعتي ثنائي-بيوتيل على الجانب نفسه من الرابطة المزدوجة وذرتي الهيدروجين على الجانب الآخر. أما في B، فضع مجموعتي ثنائي-بيوتيل على جانبيين متقابلين. وتتفق التفاعلية الأعلى للمركب A مع الإجهاد الفراغي الناجم عن وجود مجموعتيه الضخمتين على الجانب نفسه من الرابطة المزدوجة.

6.5 (a) — التحويل إلى C و D

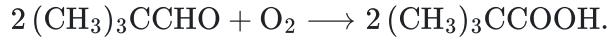
المعادلة الأيونية الصافية الموزونة للتحلل الاختزالي بالأوزون، بما في ذلك المعالجة اللاحقة بالزنك/الحمض، هي



ينطبق ذلك على كل من A و B. يعطي كل جزيء ألكين جزيئين متماثلين من C.

الأنواع الصغيرة في هذه المعادلة هي الأوزون، $[O-][O+]=O$ ؛ والزنك، $[Zn]$ ؛ وأيون الهيدروجين، $[+H]$ ؛ وأيون الزنك(II)، $[Zn+2]$ ؛ والماء، O.

لم يُحدّد المؤكسد المستخدم لتحويل C إلى D. وباستخدام ثنائي الأكسجين، $O=O$ ، للتعبير عن التكافؤ الكيميائي الكلي للأكسدة نحصل على



وهكذا يتأكسد الأدهيد C إلى حمض البيفاليك D دون تغيير الهيكل الكربوني.

6.5(b) — تكون F وG1 وG2

تنتج البرمنغنات الباردة المتعادلة ديولاً متجاوراً بإضافة من الوجه نفسه، عبر مركب وسيط حلقي يحتوي على المنغنيز، يتبعه التحلل المائي. هنا تكون صيغة A وB هي $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ ، وصيغة كل من F وG1 وG2 هي $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$. والمعادلتان الموزونتان، باستخدام هذه التسميات للمركبات، هما

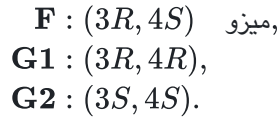


و



الأنواع غير العضوية هي برمنغنات البوتاسيوم، $[\text{Mn}(\text{O})_4]^-$ ، $[\text{Mn}(\text{O})_4]^{2-}$ ، وأكسيد المنغنيز (IV)، $[\text{Mn}(\text{O})_4]^{2-}$. تمثّل صيغ SMILES الأيونية هذه وحدات الصيغة، لا البنى البلورية.

التشكيلات هي



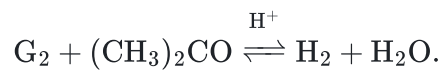
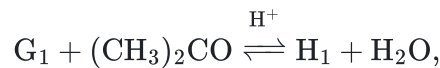
لرسم إسقاطات فيشر بدقة، ضع التسلسل ثلاثي-بيوتيل-C3-C4-ثلاثي-بيوتيل رأسياً، بحيث تتجه الروابط الرأسية بعيداً عن الناظر:

- **F**: مجموعة الهيدروكسيل على اليسار وذرتا الهيدروجين على اليمين.
- **G1**: مجموعة الهيدروكسيل عند C3 على اليسار ومجموعة الهيدروكسيل عند C4 على اليمين.
- **G2**: مجموعة الهيدروكسيل عند C3 على اليمين ومجموعة الهيدروكسيل عند C4 على اليسار.

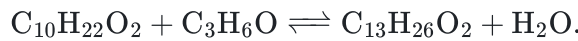
تعطي الإضافة إلى أي من وجهي A جزيء الميزو نفسه F. وتعطي الإضافة إلى وجهي B المتماكين المرآتيين G1 وG2؛ وتنتجها ظروف التفاعل غير الكيرالية بكميتين متساويتين.

6.6 — بنيتا H1 وH2

يتفاعل الديول المتجاور مع الأسيتون، $\text{C}(\text{O})=\text{CC}$ ، بالتحفيز الحمضي لتكوين كيتال حلقي خماسي الأعضاء، يُسمى عادةً أسيتونيداً:



لكلتا المعادلتين الموازنة نفسها من حيث الصيغ الجزيئية



ترتبط ذرتا أكسجين الديول بذرة الكربون التي كانت كربون الكربونيل في الأسيتون. وتحفظ الروابط عند ذرات الكربون الأصلية المولدة للتصاوغ الفراغي بتشكيلاتها.

لإجراء الرسوم، أنشئ الحلقة الخماسية الأعضاء بالترتيب O1-C2-O3-C4-C5-O1. ضع مجموعتي ميثيل على C2، ومجموعة ثلاثي-بيوتيل واحدة وذرة هيدروجين واحدة على كل من C4 وC5. تكون مجموعتا ثلاثي-بيوتيل في وضع متقابل، إحداها فوق الحلقة والأخرى تحتها.

- **H1**: $(4R, 5R)$, $\text{CC1}(\text{C})\text{O}[\text{C}@\text{H}](\text{C}(\text{C})(\text{C})\text{C})[\text{C}@@\text{H}](\text{C}(\text{C})(\text{C})\text{C})\text{O1}$
- **H2**: $(4S, 5S)$, $\text{CC1}(\text{C})\text{O}[\text{C}@@\text{H}](\text{C}(\text{C})(\text{C})\text{C})[\text{C}@\text{H}](\text{C}(\text{C})(\text{C})\text{C})\text{O1}$

هذان هما المتماكبان المرآتيان للمركب 4,5-ثنائي ثلاثي-بيوتيل-2,2-ثنائي ميثيل-1,3-ديوكسولان.

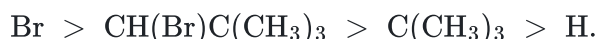
6.7 — ناتج برومة غير قطبي وغير نشط ضوئياً

تجري البرومة **بإضافة من وجهين متقابلين**: يتبع تَكوّن وسيط البرومونيوم هجوم من الوجه المقابل. وتعطي الإضافة من وجهين متقابلين إلى الألكين B ذي التشكيل E ثنائى بروميد ميزو:



المتفاعل هنا هو **B**، والبروم هو BrBr، والناتج هو ميزو-3,4-(3R,4S)-ثنائي برومو-2,2,5,5-رباعي ميثيل هكسان، CC(C)(C)C(C)(C)Br .

عند كل مركز فراغي، يكون ترتيب الأولوية وفق قواعد CIP هو



تتقدم ذرة الكربون المجاورة للمولدة للتصاوغ الفراغي في الأولوية على ذرة كربون ثالثي-بيوتيل، لأن قائمتي الذرات المرتبطة بهما في المستوى التالي هما، على الترتيب، (Br, C, H) و (C, C, C).

في إسقاط فيشر الدقيق، يكون التسلسل ثلاثي-بيوتيل-3-4-ثلاثي-بيوتيل رأسياً، مع وجود Br على اليسار و H على اليمين عند كلا المراكز. وهذا يعن



الجزء مبرور، ولذلك فهو غير نشط ضوئياً رغم احتوائه على ذرتي كربون مولدتين للتصاوغ الفراغي.

لتمثيل هيئته غير القطبية، ارسم إسقاط نيومان متواوياً على امتداد C3-C4، بحيث تكون مجموعتا ثالثي-بيوتيل في وضع مضاد، وذرتا البروم في وضع مضاد، وذرتا الهيدروجين في وضع مضاد. لهذه الهيئة مركز انقلاب عند منتصف C3-C4، لذلك تتلأشى مساهمات عزوم الروابط ثنائية القطب بعضها مع بعض. وتحدّد صيغة SMILES الكيميائية الفراغية التشكيل، لكنها لا تقرض هذه الهيئة.

6.8 — الايوكسيدات K و L1 و L2

ينقل تفاعل تكوين الإيبوكسيد الأكسجين إلى الرابطة المزدوجة بنوعية فراغية، مع الحفاظ على المواضع النسبية للمستبدلات. والكاشف والنتائج المرافقة هما حمض البيروكسي أسيتيك (حمض البيرأسيتيك)، CC(=O)OO ، وحمض الأسيتيك، CC(=O)O .

بما أن صيغة كل من K و L1 و L2 هي $C_{10}H_{20}O$ ، فإن التفاعلين الموزونين هما



لرسم الصيغ الكيميائية الفراغية بدقة، ضع مثلاً الأوكسيران في مستوى الصفحة، بحيث تكون O في الأعلى وC2 في أسفل اليسار وC3 في أسفل اليمين. يشير الاسفين الممتلئ نحو الناظر؛ ويشير الاسفين المتقطع بعيداً عنه.

المركب	مجموعة ثالثي-بيوتيل عند C2	مجموعة ثالثي-بيوتيل عند C3	التشكيل	النشاط الضوئي
K	إسفين ممتلئ	إسفين ممتلئ	$(2R, 3S)$ ، مقرون، ميزو	غير نشط
L1	إسفين ممتلئ	إسفين متقطع	$(2R, 3R)$ ، متقابل	نشط عندما يكون متماكباً مرآتياً نقيّاً
L2	إسفين متقطع	إسفين ممتلئ	$(2S, 3S)$ ، متقابل	نشط عندما يكون متماكباً مرآتياً نقيّاً

عند كل ذرة كربون، تتجه ذرة الهيدروجين في الاتجاه المعاكس لمجموعة ثلاثي-بيوتيل المرتبطة بها.

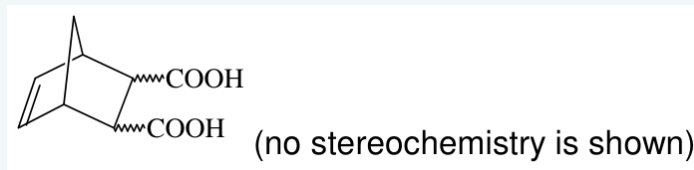
K هو ميزو-2,3-(2R,3S)-ثنائي ثالثي-بيوتيل أوكسيران، $C(C)(C)[C@H]1O[C@H]1C(C)(C)C$. يمر مستوى تناظره المرآتي عبر الأكسجين ومنتصف الرابطة بين ذرتي الكربون، عمودياً على مستوى الحلقة. ولذلك فإن K غير كيرالي وغير نشط ضوئياً.

L1 و L2 هما، على الترتيب، (2R,3R)- و (2S,3S)-ثنائي ثالثي-بيوتيل أوكسيران، $CC(C)(C)[C@H]1O[C@@H]1C(C)$ و $CC(C)(C)[C@@H]1O[C@H]1C(C)$. وهما صورتان مرآتيتان غير قابلتين للتطابق. كل متماكب مرآتي نشط ضوئياً على حدة، بينما يكون صافي الدوران الضوئي للمزيج المتكوّن من B بنسبة 1:1 مساوياً للصفر.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 7: الكيمياء الفراغية لأحماض 5-نوربورنين-2,3-ثنائي الكربوكسيليك

يمكن أحياناً تحديد الكيمياء الفراغية للمركبات العضوية بدراسة سلوكها الكيميائي. وقد حُدّد التكوين الفراغي لأحد متماكبات أحماض 5-نوربورنين-2,3-ثنائي الكربوكسيليك (المركب X)



بالتجارب الآتية.

عند تسخين هذه المادة، تتفكك منتجةً الماء ومركباً جديداً Y. يذوب المركب Y ببطء في فائض من محلول NaOH المائي، مع تكوّن الناتج X_1 نفسه الذي يتكوّن من تفاعل X مع NaOH. يُعالج المحلول الناتج من X_1 باليود I_2 ليعطي مركبات تحتوي على اليود. ويؤدي تحميض المحلول إلى مزيج من مركبين متماكبين، A و B، بنسبة 3 : 1. تتطلب معايرة 0.3913 g من المركب A بمحلول مائي تركيزه 0.1000 M من NaOH، بوجود الفينولفثالين، مقداراً قدره 12.70 cm^3 من القلوي. وتلزم الكمية نفسها من محلول NaOH ذي التركيز 0.1000 M لمعايرة 0.3913 g من المركب B. عند التسخين، يتحول المركب A ببطء إلى المركب C، الذي لا يحتوي على اليود ويمكنه التفاعل مع الماء. وفي الظروف نفسها، لا يخضع المركب B لهذا التحول، ولكنه يتحول ببطء إلى A عند تسخينه مع حمض الهيدروكلوريك.

يجب كتابة جميع التفاعلات في صورة معادلات موزونة. ولا تُطلَب آليات التفاعل.

- 7.1 ضع علامات النجمة (*) على ذرات الكربون غير المتناظرة في بنية أحماض 5-نوربورنين-2,3-ثنائي الكربوكسيليك.
 - 7.2 ارسم الصيغ الفراغية لجميع المتماكبات الفراغية للمركب X، وبنى نواتج نزع الماء منها في الحالات التي يكون فيها ذلك ممكناً.
 - 7.3 اكتب تفاعلات NaOH مع متماكب فراغي للمركب X ومتماكب فراغي للمركب Y.
 - 7.4 احسب الكتلة المولية للمركب A. واكتب التفاعلات المؤدية من X_1 إلى A.
 - 7.5 اكتب تفاعل تكوّن C من A وتفاعل C مع الماء.
 - 7.6 ارسم الصيغة الفراغية للمركب X التي تتفق مع جميع المعطيات الواردة في المسألة.
 - 7.7 اكتب التفاعلات المؤدية من B إلى A.
 - 7.8 هل المركبان A و B متماكبان فراغيان غير مرآتيين؟
- نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 7.1: ضع العلامات على C1 و C2 و C3 و C4، بما فيها ذرتا الكربون عند رأسي الجسر.

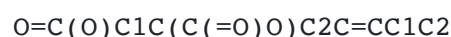
- **7.2:** توجد أربعة متماكبات فراغية: صورتان الميزو cis-endo,endo و cis-exo,exo، وزوج من المتماكبات المرآتية trans. وتعطي كل صورة cis الأثريد الحلقي الخماسي الأعضاء الموافق لها؛ ولا يمكن لأي من صورتي trans أن تفعل ذلك دون تغيير التكوين الفراغي. وتُورد أدناه تمثيلاتها الفراغية بصيغة SMILES.
- **7.3:** يستهلك كل من الحمض ثنائي الكربوكسيل وأنيديده مكافئين من هيدروكسيد الصوديوم، ليعطيا ثنائي الكربوكسيلات ثنائي الصوديوم نفسه، X_1 .
- **7.4:** $M(A) = 308.1 \text{ g mol}^{-1}$. المركب A يودولاكتون خماسي الأعضاء، تبقى فيه مجموعة حمض كربوكسيلي واحدة.
- **7.5:** يفقد A يوديد الهيدروجين ليكون ثنائي اللاكتون 2,6:3,5، أي C. ويستهلك التحلل المائي الكامل للمركب C جزيئي ماء، ويعطي الحمض ثنائي الكربوكسيل وثنائي الهيدروكسيل الموافق، ذي التوجيه endo,endo.
- **7.6:** X هو حمض cis-endo,endo-5-نوربورنين-2,3-ثنائي الكربوكسيل، $O=C(O)[C@@H]1[C@H](C(=O)O)[C@@H]2C=C[C@H]1C2$.
- **7.7:** يفتح التحلل المائي المحفز بالحمض حلقة اللاكتون السداسية الأعضاء في B؛ ثم تؤدي الأسترة اللاحقة باستخدام مجموعة الكربوكسيل الأخرى إلى تكوين اللاكتون الخماسي الأعضاء A.
- **7.8:** لا. المركبان A و B متماكبان بنيويان، ويختلفان في مجموعة الكربوكسيل التي تكون اللاكتون.

الحل

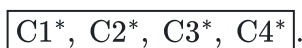
نستخدم في جميع ما يأتي الترميز الأصلي للنوربورنين: رأسا الجسر هما **C1** و **C4**، والجسور الثلاثة هي $C1 - C2 - C3 - C4$ ، $C1 - C6 = C5 - C4$ ، $C1 - C7 - C4$. ترتبط مجموعتا الكربوكسيل بـ **C2** و **C3**. وتتجه مجموعة الكربوكسيل ذات التوجيه **endo** نحو الجسر الآخر المكون من ذرتي كربون في البنية القفصية؛ أما المجموعة ذات التوجيه **exo** فتتجه بعيداً عنه. فعلى سبيل المثال، يعني **2,6-لاكتون** أن مجموعة الكربوكسيل المرتبطة بـ **C2** تكون رابطة إستيرية مع ذرة أكسجين مرتبطة بـ **C6**. وكربون الكربوكسيل ذرة إضافية، وليس **C2** نفسها. بالنسبة إلى **A** و **B** وأملاحهما الصوديومية والوسيط اليودي الهيدروكسيلي الوارد أدناه، يحدد كل تمثيل بصيغة SMILES متماكباً مرآتياً واحداً. وتعطي التفاعلات التي تبدأ من **X** غير الكيرالي النواتج الراسيمية الموافقة. الجزيئات الصغيرة والأملاح المستخدمة في المعادلات هي: الماء **O**؛ وهيدروكسيد الصوديوم $[+Na]$ و $[-OH]$ ؛ واليود **II**؛ ويوديد الصوديوم $[+Na]$ و $[-I]$ ؛ وحمض الهيدروكلوريك، ممثلاً بصورته الأيونية المائية، $[+H]$ و $[-Cl]$ ؛ وكلوريد الصوديوم $[+Na]$ و $[-Cl]$ ؛ ويوديد الهيدروجين **I**.

7.1 — ذرات الكربون غير المتناظرة

المركب الأم هو حمض 5-نوربورنين-2,3-ثنائي الكربوكسيل، دون تحديد الكيمياء الفراغية:



ضع علامات النجمة على



ترتبط كل من **C2** و **C3** بذرة هيدروجين ومجموعة كربوكسيل ومسارين مختلفين عبر البنية القفصية. ويرتبط كل رأس جسر، **C1** و **C4**، بذرة هيدروجين وثلاثة مسارات كربونية يمكن التمييز بينها.

أما **C5** و **C6** فهما ذرتا كربون ألكينيتان بهندسة مثلثية؛ وترتبط **C7** بذرتي هيدروجين.

7.2 — جميع المتماكبات الفراغية ونواتج نزع الماء منها

يفرض نظام الجسور الصلب قيوداً على التكوينات الفراغية عند رأسي الجسر؛ فلا تعطي ذرات الكربون الأربع غير المتناظرة 2^4 تكويناً فراغياً يمكن الحصول عليها على نحو مستقل.

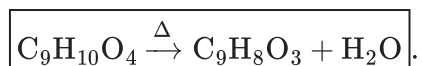
SMILES	الوصف الفراغي	المتماكب الفراغي لحمض 5-نوربورين-2,3-ثنائي الكربوكسيليك
<chem>O=C(O)[C@@H]1[C@H](C(=O)O)[C@@H]2C=C[C@H]1C2</chem>	مجموعتا الكربوكسيل كلاهما بتوجيه endo؛ ميزو	cis-endo,endo
<chem>O=C(O)[C@@H]1[C@H](C(=O)O)[C@H]2C=C[C@@H]1C2</chem>	مجموعتا الكربوكسيل كلاهما بتوجيه exo؛ ميزو	cis-exo,exo
<chem>O=C(O)[C@H]1[C@H](C(=O)O)[C@H]2C=C[C@@H]1C2</chem>	كربوكسيل C2 بتوجيه endo وكربوكسيل C3 بتوجيه exo في البنية القفصية المرقمة الثابتة	trans-endo,exo
<chem>O=C(O)[C@@H]1[C@@H](C(=O)O)[C@H]2C=C[C@@H]1C2</chem>	الصورة المرآتية للمتماكب trans السابق	trans-exo,endo

إذن يوجد متماكبان cis غير كيراليين ومتماكبان trans يشكلان زوجاً مرآتيًا.

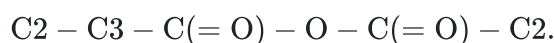
في كلٍّ من متماكبي cis، يمكن لمجموعتي الكربوكسيل المتجاورتين تكوين أنهيدريد حلقي خماسي الأعضاء. ويحتفظ بالتكوينين الفراغيين الأصليين عند C2 و C3.

SMILES	ناتج نزع الماء	الحمض الابتدائي
<chem>O=C1OC(=O)[C@H]2[C@@H]1[C@H](C(=O)O)[C@@H]2C1</chem>	أنهيدريد cis-endo,endo-5-نوربورين-2,3-ثنائي الكربوكسيليك، Y_{endo}	cis-endo,endo
<chem>O=C1OC(=O)[C@H]2[C@@H]1[C@@H](C(=O)O)[C@@H]2C1</chem>	أنهيدريد cis-exo,exo-5-نوربورين-2,3-ثنائي الكربوكسيليك، Y_{exo}	cis-exo,exo

لكل متماكب cis، تكون معادلة نزع الماء الموزونة كما يأتي



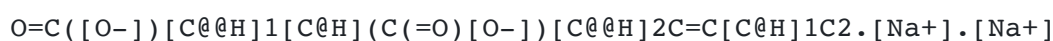
لرسم أيٍّ من الناتجين، صل ذرتي كربون الكربونيل في مجموعتي الكربوكسيل عبر ذرة أكسجين أنهيدريدية واحدة، لتحصل على تسلسل الحلقة



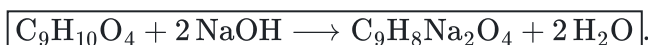
تقع مجموعتا الكربوكسيل في المتماكبين trans على وجهين متقابلين، ولا يمكنهما تكوين حلقة الأنهيدريد الصغيرة هذه دون تغيير التكوين الفراغي.

7.3 — التفاعلات مع هيدروكسيد الصوديوم

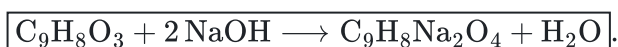
نختار الحمض cis-endo,endo وأنهيدريده. وينتج كلاهما cis-endo,endo-5-نوربورين-2,3-ثنائي الكربوكسيلات ثنائي الصوديوم، X_1 :



يعطي تعادل الحمض ثنائي الكربوكسيل



ويعطي التحلل المائي للأنهيدريد وتعادله



وبالمثل، يعطي الحمض exo والأنهيدريد exo الموافق له ثنائي الكربوكسيلات exo نفسه.

7.4 — الكتلة المولية للمركب A وتكوُّنه من X_1

تتيح اليودنة تكوين لآكتون داخل الجزيء: تتحول إحدى مجموعتي الكربوكسيل إلى إستر، بينما تبقى الأخرى متاحة للمعايرة الحمضية القاعدية. ومن ثم فإن A وB يودولاكتونان أحاديا القاعدية.

كمية مادة هيدروكسيد الصوديوم المستخدمة هي

$$n(\text{NaOH}) = (0.1000 \text{ mol L}^{-1})(12.70 \times 10^{-3} \text{ L}) = 1.270 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

بما أن مولاً واحداً من A يستهلك مولاً واحداً من هيدروكسيد الصوديوم عند نقطة نهاية المعايرة الحمضية القاعدية، فإن

$$M(A) = \frac{0.3913 \text{ g}}{1.270 \times 10^{-3} \text{ mol}} = \boxed{308.1 \text{ g mol}^{-1}}.$$

وبعبارة دقيقة، تعطي المعايرة أولاً الكتلة المكافئة الحمضية؛ وتساوي هذه الكتلة الكتلة المولية لوجود مجموعة كربوكسيل حرة واحدة.

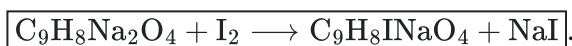
الصيغة هي $\text{C}_9\text{H}_9\text{IO}_4$ ، وهو ما يتفق مع إدخال ذرة يود واحدة إلى الحمض ثنائي الكربوكسيل الأصلي وفقدان ذرة هيدروجين واحدة من مجموعة كربوكسيل أثناء تكوين اليودولاكتون.

البنى التي تُشَبِّهها اختبارات التسخين والتحليل المائي اللاحقة هي:

المركب	الاسم والترابط الذري الدقيق	SMILES
A	2,6-لاكتون حمض exo-5-يودو-endo-6-هيدروكسي نوربورنان-endo-2,endo-3-ثنائي الكربوكسيليك. لاكتون γ خماسي الأعضاء؛ وتبقى مجموعة الكربوكسيل عند C3 حرة.	<chem>O=C1O[C@@H]2[C@H](I)[C@H]3C[C@@H]2[C@H]1C(=O)O</chem>
B	3,6-لاكتون حمض exo-5-يودو-endo-6-هيدروكسي نوربورنان-endo-2,endo-3-ثنائي الكربوكسيليك. لاكتون δ سداسي الأعضاء؛ وتبقى مجموعة الكربوكسيل عند C2 حرة.	<chem>O=C(O)[C@H]1[C@H]2C[C@@H]3[C@H](I)[C@H]2OC(=O)[C@@H]31</chem>
A_{Na}	ملح كربوكسيلات الصوديوم للمركب A	<chem>O=C1O[C@@H]2[C@H](I)[C@H]3C[C@@H]2[C@@H]1C(=O)[O-].[Na+]</chem>
B_{Na}	ملح كربوكسيلات الصوديوم للمركب B	<chem>O=C([O-])[C@@H]1[C@H]2C[C@@H]3[C@H](I)[C@H]2OC(=O)[C@@H]31.[Na+]</chem>

في A، تحتوي حلقة اللاكتون على C1 وC2 وC6 وأكسجين الإستر وكربون مجموعة الكربوكسيل المرتبطة بـ C2: أي خمس ذرات. أما في B، فتحتوي الحلقة الموافقة المارة عبر C3 وC2 وC1 وC6 على ست ذرات.

توازن معادلة تكوين ملح اليودولاكتون الصوديومي من X_1 كما يأتي



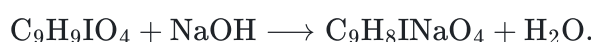
الناتج العضوي في الطرف الأيمن هو A_{Na} أو B_{Na} ، تبعاً لمجموعة الكربوكسيل التي تُغلق الحلقة.

وباستخدام حمض الهيدروكلوريك للتعبير عن التحميص صراحةً،



تكون النسبة الناتجة A:B هي النسبة المعطاة **3:1**.

لأَيٍّ من اليودولاكتونين المعزولين، تكون المعايرة الحمضية القاعدية كما يأتي

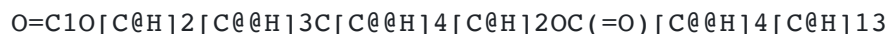


لذلك فكلاهما له الكتلة المولية نفسها، ويستهلك المقدار نفسه من القلوي عند تساوي الكتلتين.

7.5 — تكوين C وتفاعله مع الماء

في A، تقع مجموعة الكربوكسيل المتبقية عند C3، ذات التوجيه endo، في موضع مناسب لتكوين لاکتون ثانٍ خماسي الأعضاء تشارك فيه C5. وتُستبدل ذرة اليود ذات التوجيه exo عند C5 بذرة أكسجين إستيرية ذات توجيه endo، مع فقدان يوديد الهيدروجين.

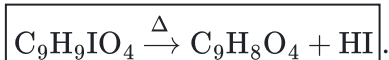
الناتج C هو 2,6:3,5-ثنائي لاکتون حمض 5-endo-6، 2-endo-3، ثنائي هيدروكسي نوربورنان-endo-2، 3-endo-5، ثنائي الكربوكسيليك:



صيغته هي $C_9H_8O_4$. ورابطاته اللاكتونيتان هما:

- من مجموعة الكربوكسيل عند C2 إلى الأكسجين ذي التوجيه endo عند C6؛
- من مجموعة الكربوكسيل عند C3 إلى الأكسجين ذي التوجيه endo عند C5.

التفاعل الحراري الموزون هو



يفتح التحلل المائي الكامل كلتا الحلقتين الإستيريتين، منتجاً حمض 5-endo-6، 2-endo-3، ثنائي هيدروكسي نوربورنان-endo-2، 3-endo-5، ثنائي الكربوكسيليك، الذي نرمز إليه بـ E:



معادلة التحلل المائي الموزونة هي



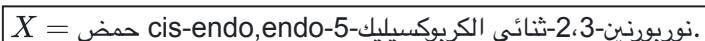
في رسم E، تكون مجموعتا الهيدروكسيل ومستبدلا الكربوكسيل جميعها بتوجيه endo.

7.6 — تحديد هوية X

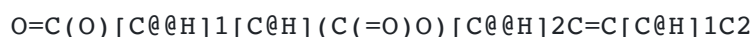
يثبت تكوين الأنهيدريد أن مجموعتي الكربوكسيل في وضعية **cis**، مما يُبقي احتمالي endo,endo و exo,exo.

يتطلب تكوين الروابط اللاكتونية مع C5 و C6 أن تتجه مجموعتا الكربوكسيل إلى الداخل نحو ذلك الجسر. كما يثبت تكوين اللاكتون الثاني في C التوجيه اللازم لمجموعة الكربوكسيل المتبقية.

وبناءً على ذلك،



تمثيله الفراغي بصيغة SMILES هو



لرسم X، احتفظ بهيكل النوربورنين الأصلي ورابطته المزدوجة C5=C6، وضع مجموعتي الكربوكسيل كليهما بتوجيه endo، وضع نرتي الهيدروجين عند C2 و C3 بتوجيه exo. وناتج نزع الماء منه هو Y_{endo} الوارد في الجزء 7.2.

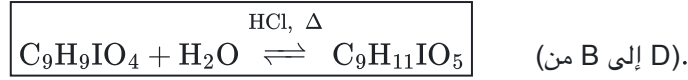
7.7 — تحويل B إلى A

يحتوي B أصلاً على رابطة 3,6-لاكتون. ولا تقع مجموعة الكربوكسيل الحرة عند C2 في موضع يسمح بإعطاء اللاكتون الثاني الخماسي الأعضاء المتكوّن من A، وهو ما يفسر اختلاف السلوك الحراري.

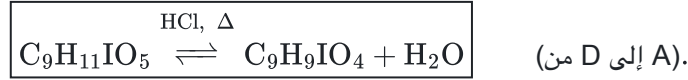
في محلول حمض الهيدروكلوريك المائي الساخن، يمكن أن يخضع B أولاً للتحلل المائي للاكتون. وينتج عن ذلك حمض 5-exo-يودو-6-endo-2، 3-endo-5، ثنائي هيدروكسي نوربورنان-endo-2، 3-endo-5، ثنائي الكربوكسيليك، الذي نرمز إليه بـ D:



معادلة فتح حلقة B الموزونة هي



يمكن لمجموعة الكربوكسيل عند C2 في D بعد ذلك أن تؤسّر مجموعة الهيدروكسيل ذات التوجيه endo عند C6، فتكوّن 2,6-لاكتون الخماسي الأعضاء A:



يُختزل الماء من طرفي معادلة التحول الكلي، ويعمل حمض الهيدروكلوريك حفازاً. ويحتفظ بموضع اليود والتكوينات الفراغية لذرات الكربون في البنية القفصية؛ وتتغير مجموعة الكربوكسيل المشاركة في الرابطة الإستيرية.

7.8 — هل A وB متماكبان فراغيان غير مرآتيين؟

لا. يجب أن يكون للمتماكبات الفراغية غير المرآتية الترابط الذري نفسه.

في A، تكوّن مجموعة الكربوكسيل عند C2 الرابطة الإستيرية مع الأكسجين عند C6. أما في B، فتكوّن مجموعة الكربوكسيل عند C3 تلك الرابطة. ولذلك تحتوي حلقتاهما اللاكتونيتان على خمس ذرات وست ذرات، على الترتيب.

إذن A وB متماكبان بنيويان، وهما تحديداً يودولاكتونان متماكبان موضعياً.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.