

IChO 1997

المسائل النظرية والحلول · مونتريال، كندا · 8 مسائل نظرية مع حلول كاملة

eulersolve.org/icho/1997/

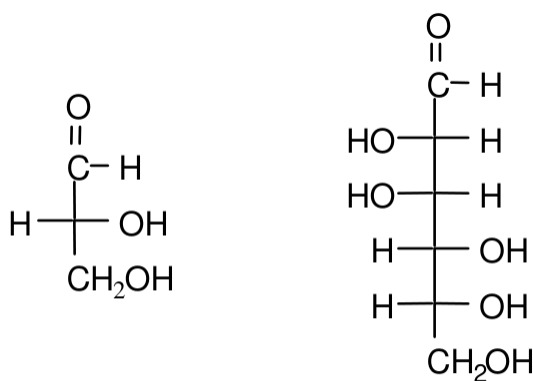
المسألة 1: بنية سكر ثلاثي من كُسب بذور القطن

المركب **X** سكر ثلاثي يوجد أساساً في كُسب بذور القطن. لا يتفاعل المركب **X** مع محلول بندكت أو محلول فهلنغ، ولا يُظهر دوراناً متبدلاً. يعطي التحلل المائي المحفَّز بالحمض ثلاثة سكريات سداسية مختلفة من السلسلة **D**، هي **A** و **B** و **C**. يعطي كلُّ من المركبين **A** و **B**، وكذلك المركب **1** (انظر أدناه)، الأوسازون نفسه عند التفاعل مع فائض من الفينيل هيدرازين في وسط حمضي. يتفاعل المركب **C** مع حمض النتريك ليعطي مركباً غير نشط ضوئياً هو **D**. تُستخدم طريقة كيليان-فيشر لتحديد العلاقة بين التشكيل الفراغي لـ **D**-جليسرألدهيد والتشكيل الفراغي لـ **C**. لا يعطي السكر الألدوزي الرباعي الوسيط الذي يؤدي إلى **C** مركباً ميزو عند أكسدته بـ حمض النتريك. وعند معالجة **A** بـ حمض النتريك، يكون الحمض ثنائي الكربوكسيل (حمض الأديريك) الناتج نشطاً ضوئياً. يتفاعل كلُّ من **A** و **B** مع 5 مولات من HIO_4 ؛ ويعطي مول واحد من **A** خمسة مولات من حمض الميثانويك (حمض الفورميك) ومولاً واحداً من الميثانال (الفورمالدهيد)، بينما يعطي مول واحد من **B** ثلاثة مولات من حمض الميثانويك (حمض الفورميك) ومولين من الميثانال (الفورمالدهيد) ومولاً واحداً من ثاني أكسيد الكربون. يرتبط كلُّ من **A** و **B** بالسكر الألدوزي الرباعي نفسه، وهو المتماكب الفراغي غير المرآتي للسكر الألدوزي الرباعي الذي يرتبط به **C**. تعطي مثيلة **X** المتبوعة بالتحلل المائي 2,3,4-ثلاثي-O-ميثيل-D-هكسوز (**E**) (مشتقاً من **A**)، و 1,3,4,6-رباعي-O-ميثيل-D-هكسوز (**F**) (مشتقاً من **B**)، و 2,3,4,6-رباعي-O-ميثيل-D-هكسوز (**G**) (مشتقاً من **C**).

1.1 ارسم على ورقة الإجابة صيغ إسقاط فيشر لكلِّ من **A** و **B** و **C** و **D**.

1.2 أكمل على ورقة الإجابة صيغ إسقاط هاوورث المناسبة لتوضيح حجم الحلقة والكيمياء الفراغية المطلقة لكلِّ من **E** و **F** و **G**. يُقبل أيُّ من الشكلين الأثوميريين إجابةً.

1.3 ضع خطأً على ورقة الإجابة تحت التمثيل الصحيح لتسلسل اتصال السكريات الأحادية الثلاثة الموجودة في السكر الثلاثي **X**.



D-Glyceraldehyde

Compound 1

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

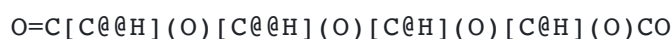
الإجابات

- 1.1: التعيينات المقصودة هي $A = D$ -غلوكوز، و $B = D$ -فركتوز، و $C = D$ -غالاكتوز، و $D =$ حمض ميزو-غالاكتاريك (حمض الميوسيك). ترد أدناه إسقاطات فيشر الخاصة بها وصيغ SMILES المحددة للكيمياء الفراغية.
- 1.2: $E = 2,3,4$ -ثلاثي-O-ميثيل-D-غلوكوبيرانوز، و $F = 1,3,4,6$ -رباعي-O-ميثيل-D-فركتوفورانوز، و $G = 2,3,4,6$ -رباعي-O-ميثيل-D-غالاكتوبيرانوز. ترد أدناه رسوم صريحة للأتوميرات β وصيغ SMILES الخاصة بها.
- 1.3: $[C - A - B]$ ، أو بصورة مكافئة $[B - A - C]$: غالاكتوز-غلوكوز-فركتوز، مع وجود الغلوكوز في الوسط. وهذا هو تسلسل السكريات الأحادية في الرافينوز.

الحل

1.1 — تعيين السكريات الأحادية ورسم إسقاطات فيشر الخاصة بها

المركب 1 المعطى هو **D-مانوز**، وتترتب مجموعات الهيدروكسيل فيه عند $C2-C5$ في إسقاط فيشر على النحو: يسار-يسار-يمين-يمين:

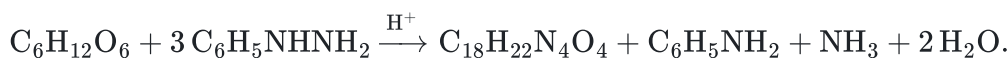


يغير تكوّن الأوسازون $C1$ و $C2$ مع الحفاظ على التشكيلات الفراغية عند $C3$ و $C4$ و $C5$. ولذلك يعطي كل من **D-غلوكوز** و **D-مانوز** و **D-فركتوز** الأوسازون نفسه. وتسلسل مجموعات الهيدروكسيل الذي يحتفظ به إسقاط فيشر عند $C3-C5$ هو يسار-يمين-يمين.

صيغة SMILES لـ **D-غلوكوسازون** المشترك، مع ترك الأشكال الهندسية لمجموعات الهيدرازون دون تحديد، هي:

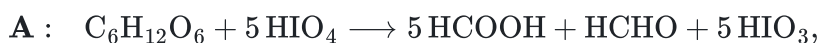


التفاعل الصافي الموزون هو



هنا صيغة الفينيل هيدرازين هي $NNC1CCCCC1$ ، وصيغة الأنيلين هي $Nc1cccc1$ ، وصيغة الأمونيا هي N ، وصيغة الماء هي O .

تميّز نتائج الأكسدة بالبيرويدات الألدوز **A** من الكيتوز **B**. والتفاعلات الموزونة هي



صيغة حمض البيرويك هي $O(=O)=O$ ؛ وصيغة حمض اليوديك هي $O(=O)=O$. والنواتج المحتوية على الكربون هي حمض الميثانويك $O=CO$ ، والميثانال $C=O$ ، وثاني أكسيد الكربون $O=C=O$.

يؤدي الشطر الكامل إلى كسر روابط الكربون-الكربون الخمس جميعها:

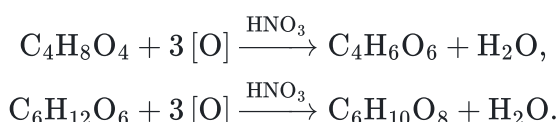
- في حالة **A**، تعطي ذرة كربون الألدريد وذرات الكربون الأربع الحاملة لمجموعات الكحول الثانوية 5 mol من حمض الميثانويك لكل مول من السكر. وتعطي مجموعة الكحول الأولية الطرفية الوحيدة 1 mol من الميثانال.
- في حالة **B**، تعطي مجموعتا الكحول الأوليتان الطرفيتان 2 mol من الميثانال، وتعطي ذرات الكربون الثلاث الحاملة لمجموعات الكحول الثانوية 3 mol من حمض الميثانويك، وتعطي ذرة كربون الكيتون 1 mol من ثاني أكسيد الكربون.

إذن **B** هو **D-فركتوز**. وباعتبار المركب الموسوم بصورة منفصلة بالرقم 1 مختلفاً عن **A**، يكون التعيين المقصود هو **A = D-غلوكوز**.

لتعيين **C**، ننظر في إطالة السلسلة انطلاقاً من **D-غليسرالدهيد**، $O=C[C@H](O)CO$. تضيف إطالة كيلياني-فيشر ذرة كربون عند طرف الألدريد مع الحفاظ على المراكز الفراغية الموجودة. ويسلك السكران الألدوزيان الرباعيان الممكنان من السلسلة **D** سلوكاً مختلفاً عند الأكسدة:

السكر الألدوزي الرباعي	مواضع OH في إسقاط C2-C3، فيشر،	SMILES	نواتج الأكسدة بحمض النتريك
D-إريثروز	يمين، يمين	<chem>O=C[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>	حمض ميزو-طرطريك، <chem>O=C(O)[C@H](O)[C@H](O)C(=O)O</chem>
D-ثريوز	يسار، يمين	<chem>O=C[C@@H](O)[C@H](O)CO</chem>	حمض (2S,3S)-طرطريك، <chem>O=C(O)[C@@H](O)[C@H](O)C(=O)O</chem> ، وهو كيرالي

يؤكسد حمض النتريك، $O=[N+](O-)$ ، كلتا المجموعتين الطرفيتين إلى مجموعتي كربوكسيل. ومعادلات الأكسدة الموزونة، باستخدام $[O]$ للدلالة على مكافئ من الأكسجين المؤكسد، هي



بما أن السكر الرباعي المؤدي إلى **C** يعطي حمضاً ليس من نوع ميزو، فلا بد أن يكون **D-ثريوز**. ويصبح تشكيله الفراغي يسار-يمين هو التشكيل الفراغي عند C4-C5 في **C**.

يجب أن يكون حمض الألداريك **D** من نوع ميزو. وبوجود مجموعتي كربوكسيل متماثلتين عند الطرفين، يكون تسلسل مجموعات الهيدروكسيل المتناظر المطلوب في إسقاط فيشر إذن

يمين-يسار-يسار-يمين: C2-C5.

وهذا يعين **C** بوصفه **D-غالاكتوز** و**D** بوصفه **حمض الغالاكتاريك**، المعروف اصطلاحاً باسم حمض الميوسيك.

تُحدد إسقاطات فيشر المطلوبة تحديداً كاملاً في الجدول التالي. ارسم الهيكل الكربوني رأسياً، مع وضع C1 في الأعلى. وضع الهيدروجين عند كل مركز فراغي في الجهة المقابلة لمجموعة الهيدروكسيل المبينة.

الرمز والاسم	المجموعتان العلوية والسفلية	مواضع OH في إسقاط فيشر	صيغة SMILES المحددة للكيمياء الفراغية
D-A: غلوكوز	في الأعلى CHO؛ في الأسفل CH ₂ OH	C2 يمين؛ C3 يسار؛ C4 يمين؛ C5 يمين	<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)CO</chem>
D-B: فركتوز	في الأعلى CH ₂ OH؛ C2 هو C=O؛ في الأسفل CH ₂ OH	C3 يسار؛ C4 يمين؛ C5 يمين	<chem>OCC(=O)[C@@H](O)[C@H](O)CO</chem>
D-C: غالاكتوز	في الأعلى CHO؛ في الأسفل CH ₂ OH	C2 يمين؛ C3 يسار؛ C4 يسار؛ C5 يمين	<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)CO</chem>
D: حمض ميزو-غالاكتاريك (حمض الميوسيك)	كلا الطرفين COOH	C2 يمين؛ C3 يسار؛ C4 يسار؛ C5 يمين	<chem>O=C(O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)C(=O)O</chem>

للتحقق من الاتساق، تعطي أكسدة **A** حمض **D-غلوكاريك (حمض السكراريك)** الكيرالي:



يفتقر تسلسل مجموعات الهيدروكسيل فيه إلى التناظر الموجود في **D**. ويتوافق التشكيل الفراغي عند C4-C5 في كل من **A** و**B** مع **D**-إريثروز، وهو المتماكب الفراغي غير المرآتي المطلوب لـ **D**-ثريوز.

1.2 — التحليل بالمثيلة وإسقاطات هاوورث

تحوّل المثيلة الكاملة مجموعات الهيدروكسيل الحرة في **X** إلى إثارات مثيلية. ولا تتعرض للمثيلة ذرات الأكسجين الداخلة أصلاً في روابط غليكوسيدية أو التي تشكّل أكسجين الحلقة. ويعيد التحلل المائي اللاحق مجموعات الهيدروكسيل عند مواضع الارتباط الغليكوسيدي.

الناتج	المواضع التي خضعت للمثيلة	التفسير في X
E ، من A	C2, C3, C4	يوفر C5 أكسجين حلقة البيرانوز؛ ويشارك C1 وC6 في روابط غليكوسيدية

النواتج	المواضع التي خضعت للمثيلة	التفسير في X
F، من B	C1, C3, C4, C6	يوفر C5 أكسجين حلقة الفورانوز؛ ويشترك C2 في رابطة غليكوسيدية
G، من C	C2, C3, C4, C6	يوفر C5 أكسجين حلقة البيرانوز؛ ويشترك C1 في رابطة غليكوسيدية

إذن يحتوي E و G على حلقتي بيرانوز سداسيتي الأعضاء، بينما يحتوي F على حلقة فورانوز خماسية الأعضاء. للوصف الدقيق التالي لإسقاطات هاوورث:

- ارسم كل بيرانوز بحيث يقع O5 في أعلى اليمين و C1 في اليمين، مع الاستمرار في اتجاه عقارب الساعة عبر C2 و C3 و C4 و C5.
- ارسم الفورانوز بحيث يقع O5 في الأعلى و C2 في اليمين، مع الاستمرار في اتجاه عقارب الساعة عبر C3 و C4 و C5.
- تعني «أعلى» و «أسفل» فوق مستوى الحلقة وتحت. وتتجه ذرات الهيدروجين غير المذكورة في الجهة المقابلة للمستبدل المذكور.

باختيار الأنوميرات β المسموح بها، نحصل على:

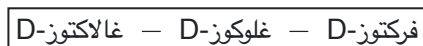
الناتج والاسم	المستبدلات المتجهة إلى أعلى	المستبدلات المتجهة إلى أسفل	صيغة SMILES المحددة للكيمياء الفراغية
2,3,4-E-ثلاثي-O-ميثيل-D-غلوكوبيرانوز	-C1-OH; C3-OMe; C5-CH ₂ OH	C2-OMe; C4-OMe	OC[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@H]1OC
1,3,4,6-F-رباعي-O-ميثيل-D-β-فركتوفورانوز	-C2-OH; C3-OMe; C5-CH ₂ OCH ₃ ، التي تحتوي على C6	CH ₂ OCH ₃ -C2، التي تحتوي على C1: C4-OMe	COC[C@@]1(O)O[C@H](COC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC
2,3,4,6-G-رباعي-O-ميثيل-D-β-غالكتوبيرانوز	C1-OH; C3-OMe; C4-CH ₂ OCH ₃ -OMe; C5	C2-OMe	COC[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@H]1OC

يرمز OMe هنا إلى OCH₃. ولرسم الأنومير α المقابل، اعكس اتجاه المستبدلين عند ذرة الكربون الأنوميرية فقط. تحدد إسقاطات هاوورث الاتجاهات النسبية؛ ولا تعني أن الحلقات الفعلية مستوية.

1.3 — تسلسل الاتصال

يدل غياب السلوك الاختزالي والدوران المتبدل على أن المراكز الأنوميرية الثلاثة جميعها مشغولة بروابط غليكوسيدية.

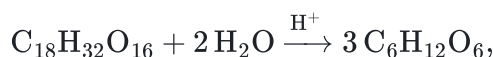
تحدد المثيلة موضع ارتباط في A، هما C1 و C6، ولكنها تحدد موضعاً واحداً فقط في كل من B و C، هما C2 و C1 على الترتيب. ولذلك يجب أن تكون A هي الوحدة السكرية الوسطى، مما يعطي



أو، باستخدام رموز المسألة،

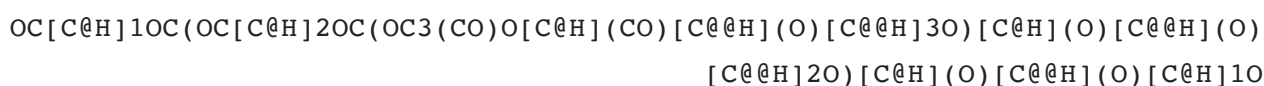


يؤدي تكوين رابطتين غليكوسيديتين إلى فقد جزيئين من الماء، ومن ثم تكون الصيغة الجزيئية ومعادلة التحلل المائي الموزونة كما يلي



حيث تكون جزيئات النواتج الثلاثة هي A و B و C.

أحد أنماط الاتصال المتوافقة هو نمط الروابط في الرافينوز، D-غالكتوبيرانوزيل-(1→6)-D-غلوكوبيرانوزيل-(1↔2)-D-فركتوفورانوزيد. ومع ترك تشكيلاته الأنوميرية الثلاثة دون تحديد عمداً، تكون صيغة SMILES الخاصة به:

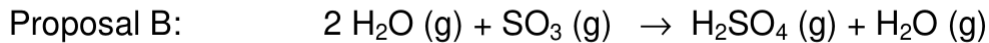
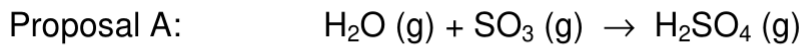


ينتج التسلسل المطلوب مباشرةً من الأدلة. أما تعيين هذا الاقتران بعينه بين مواضع الارتباط فيتطلب تحديداً إضافياً: فالاقتران البديل $C1(C)-C1(A)$ و $C2(B)-C6(A)$ يحافظ أيضاً على نتائج المثيلة نفسها والسلوك غير الاختزالي نفسه.

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

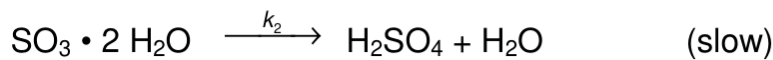
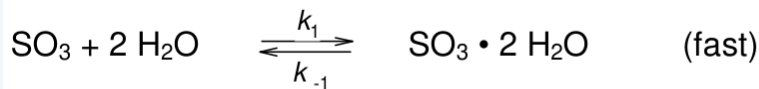
المسألة 2: تكون حمض الكبريتيك في الغلاف الجوي: الحركية الكيميائية

فاز البروفيسور مولينا من معهد ماساتشوستس للتكنولوجيا بجائزة نوبل في الكيمياء لعام 1995 عن أبحاثه في كيمياء الغلاف الجوي. ومن التفاعلات التي درسها بالتفصيل تفاعل المطر الحمضي الذي ينتج H_2SO_4 في الغلاف الجوي. وقد اقترح تفاعلين محتملين من حيث الستوكيومترية:



2.1 باستخدام نظرية التصادم البسيطة، ما رتب التفاعل المتوقعة للمقترح A وللمقترح B؟

يُعتقد أن المقترح B يسير وفق العملية التالية المكوّنة من خطوتين:



($SO_3 \cdot 2 H_2O$ معقد تثبتته الروابط الهيدروجينية، و $k_2 \ll k_{-1}$ أو k_1)

2.2 بتطبيق مبدأ الحالة المستقرة (الثابتة)، اشتق قانون السرعة المناسب، ومنه رتبة التفاعل للآلية المكوّنة من خطوتين للمقترح B.

2.3 أظهرت حسابات حديثة في كيمياء الكم أن طاقتي التنشيط الكليتين للتفاعل في المقترحين هما:

$$E_A = +80 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ للمقترح A}$$

$$E_B = -20 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ للمقترح B}$$

اذكر العلاقة بين ثابت السرعة ودرجة الحرارة (علاقة أرهينيوس) لكل مقترح، وتنبأ بكيفية اعتماد ثابت السرعة على درجة الحرارة لكل منهما.

2.4 يكون تكوّن H_2SO_4 أسرع في الطبقات العليا من الغلاف الجوي ($T = 175 \text{ K}$) منه عند سطح الأرض ($T = 300 \text{ K}$). أي المسارين المقترحين يجب أن يسود في الطبقات العليا من الغلاف الجوي، بالنظر إلى طاقات التنشيط الواردة في الجزء (iii) وفهمك لمعادلة أرهينيوس؟

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 2.1:** المقترح A: من الرتبة الأولى بالنسبة إلى كل متفاعل، ومن الرتبة الثانية إجمالاً. المقترح B: من الرتبة الأولى بالنسبة إلى SO_3 ، ومن الرتبة الثانية بالنسبة إلى H_2O ، ومن الرتبة الثالثة إجمالاً.

• 2.2:

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{SO}_3][\text{H}_2\text{O}]^2 \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{SO}_3][\text{H}_2\text{O}]^2.$$

الآلية من الرتبة الثالثة إجمالاً.

• 2.3:

$$k_A = A_A \exp\left(-\frac{80\,000 \text{ J mol}^{-1}}{RT}\right), \quad k_B = A_B \exp\left(+\frac{20\,000 \text{ J mol}^{-1}}{RT}\right).$$

مع ارتفاع درجة الحرارة، يزداد k_A وينخفض k_B .

• 2.4: المقترح B هو المسار السائد الذي تشير إليه الزيادة المذكورة في السرعة عند انخفاض درجة الحرارة.

الحل

الأنواع الكيميائية المستخدمة فيما يلي هي:

الاسم	الصيغة	SMILES
الماء	H ₂ O	O
ثالث أكسيد الكبريت	SO ₃	O=S(=O)=O
حمض الكبريتيك	H ₂ SO ₄	OS(=O)(=O)O
معقد ثالث أكسيد الكبريت مع جزيئين من الماء	SO ₃ · 2 H ₂ O	O=S(=O)=O.O.O

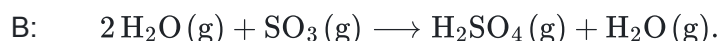
يحدّد تمثيل SMILES ذي الأجزاء المنفصلة للمعقد مكوناته الجزيئية؛ ولا يرمّز روابطها الهيدروجينية أو ترتيبها الفراغي.

2.1

التفاعلات المقترحتان الموزونان هما



و



وفق نموذج التصادم البسيط، يتناسب تواتر تصادم محدّد طردياً مع حاصل ضرب تراكيز جميع الجزيئات المشاركة فيه.

في A، يتصادم جزيء ماء واحد مع جزيء واحد من ثالث أكسيد الكبريت:

$$v_A = k_A [\text{H}_2\text{O}] [\text{SO}_3].$$

التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة إلى كل متفاعل، فتكون الرتبة الكلية $1 + 1 = 2$.

في B، يشارك جزيئان من الماء وجزيء واحد من ثالث أكسيد الكبريت:

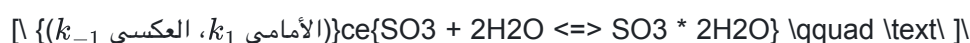
$$v_B = k_B [\text{H}_2\text{O}]^2 [\text{SO}_3].$$

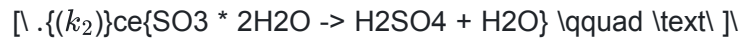
التفاعل من الرتبة الثانية بالنسبة إلى الماء ومن الرتبة الأولى بالنسبة إلى ثالث أكسيد الكبريت، فتكون الرتبة الكلية $2 + 1 = 3$.

على الرغم من تجدّد جزيء ماء واحد في B، فإن جزيئي الماء كليهما يشاركان في التصادم المقترح. ولذلك فإن اختزال الماء من المعادلة الصافية لا يلغي دوره في حركية التفاعل. وتنتج هذه الرتب عن نموذج التصادم المفترض؛ فالستوكيومترية الكلية وحدها لا تحدّد رتبة التفاعل عموماً.

2.2

الخطوتان الأوليتان المقترحتان هما





لنضع $c = [\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. يتكوّن المعقّد في خطوة الارتباط الأمامية، ويختفي بفعل كل من التفكك وتكوّن الناتج:

$$\frac{dc}{dt} = k_1[\text{SO}_3][\text{H}_2\text{O}]^2 - k_{-1}c - k_2c.$$

بتطبيق تقريب الحالة المستقرة،

$$\frac{dc}{dt} \simeq 0,$$

نحصل على

$$c \simeq \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [\text{SO}_3][\text{H}_2\text{O}]^2.$$

يتكوّن حمض الكبريتيك عبر الخطوة الثانية، ولذلك

$$v = \frac{d[\text{H}_2\text{SO}_4]}{dt} = k_2c.$$

وبناءً عليه،

$$v = \frac{k_1k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{SO}_3][\text{H}_2\text{O}]^2.$$

في حدّ التحول البطيء المذكور، $k_2 \ll k_{-1}$ ، تصبح هذه العلاقة

$$v \simeq \frac{k_1k_2}{k_{-1}} [\text{SO}_3][\text{H}_2\text{O}]^2.$$

إذاً، ثابت السرعة الفعّال هو

$$k_B = \frac{k_1k_2}{k_{-1} + k_2} \simeq \frac{k_1k_2}{k_{-1}},$$

والتفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة إلى ثالث أكسيد الكبريت، ومن الرتبة الثانية بالنسبة إلى الماء، ومن الرتبة الثالثة إجمالاً.

عند التعبير عن التراكيز بوحدة mol L^{-1} وعن الزمن بالثواني، تكون وحدات k_B هي $\text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$ ، بينما تكون وحدات k_A هي $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.

2.3

معادلة أرهينيوس هي

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

حيث A هو العامل السابق للأس R هو ثابت الغازات. باعتبار A مستقلاً عن درجة الحرارة ضمن المجال المدروس،

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}.$$

للمقترح A ،

$$E_A = +80 \text{ kJ mol}^{-1} = +80\,000 \text{ J mol}^{-1},$$

ومن ثمّ

$$k_A = A_A \exp\left(-\frac{80\,000 \text{ J mol}^{-1}}{RT}\right).$$

بما أن $E_A > 0$ ، فإن $d \ln k_A / dT > 0$: يزداد k_A مع ارتفاع درجة الحرارة.

للمقترح B،

$$E_B = -20 \text{ kJ mol}^{-1} = -20\,000 \text{ J mol}^{-1},$$

ومن ثم

$$k_B = A_B \exp\left(+\frac{20\,000 \text{ J mol}^{-1}}{RT}\right).$$

بما أن $E_B < 0$ ، فإن $d \ln k_B / dT < 0$: ينخفض k_B مع ارتفاع درجة الحرارة، أو يزداد عند التبريد.

القيمة السالبة هي طاقة تنشيط فعالة للآلية الكلية. وهي تتفق مع كون انخفاض درجة الحرارة يعزز تكوّن المعقد المرتبط بروابط هيدروجينية بدرجة تكفي للتغلب على تباطؤ تحوّل اللاحق.

2.4

لكل من المسارين، تعطي معادلة أرهينيوس

$$\frac{k(175 \text{ K})}{k(300 \text{ K})} = \exp\left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{175 \text{ K}} - \frac{1}{300 \text{ K}}\right)\right].$$

الفرق بين مقلوبَي درجتَي الحرارة هو

$$\frac{1}{175 \text{ K}} - \frac{1}{300 \text{ K}} = \frac{1}{420} \text{ K}^{-1}.$$

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

$$\frac{k_A(175 \text{ K})}{k_A(300 \text{ K})} = \exp\left(-\frac{80\,000}{8.314 \times 420}\right) \approx 1.1 \times 10^{-10},$$

بينما

$$\frac{k_B(175 \text{ K})}{k_B(300 \text{ K})} = \exp\left(+\frac{20\,000}{8.314 \times 420}\right) \approx 3.1 \times 10^2.$$

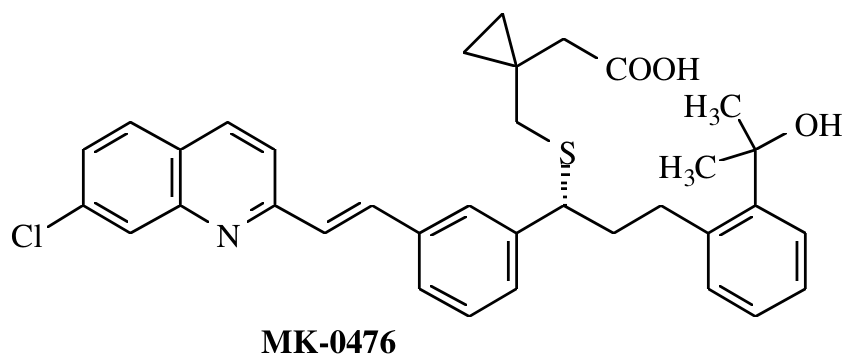
إذاً، يثبط التبريد المسار A بشدة، لكنه يعزز المسار B. وفي إطار المقارنة المقصودة في المسألة، التي يُقيّم فيها أثر درجة الحرارة عند ثبات تراكيز المتفاعلات، فإن التكوّن الأسرع عند 175 K يستلزم

في الطبقات العليا من الغلاف الجوي B أن يسود المقترح

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

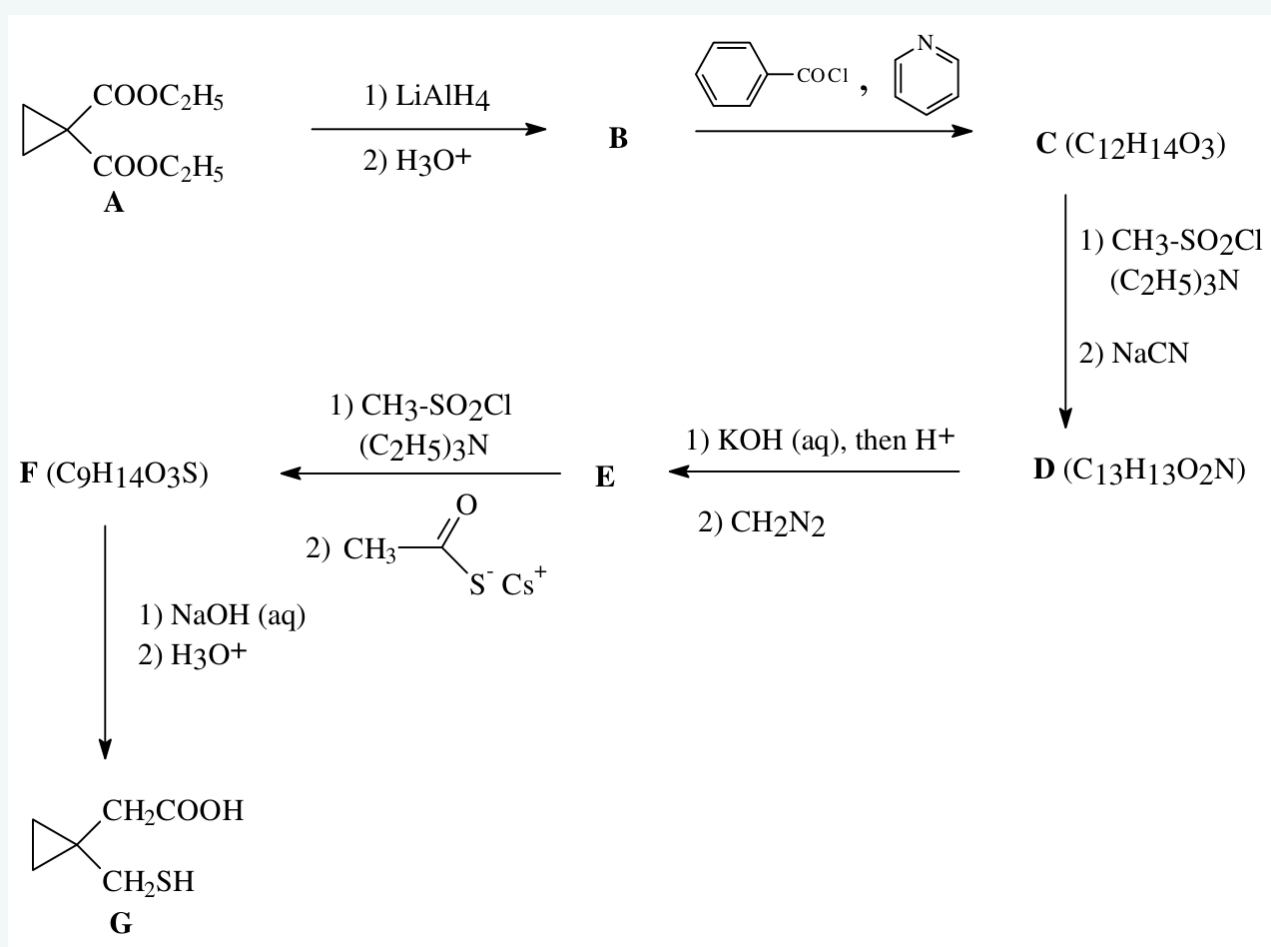
المسألة 3: اصطناع السلسلة الجانبية الثيولية للدواء المضاد للربو MK-0476

طوّر كيميائيون في شركة Merck Frosst Canada في مونتريال دواءً واعدًا يفيد في مكافحة الربو. ويبيّن تركيب MK-0476 أدناه.

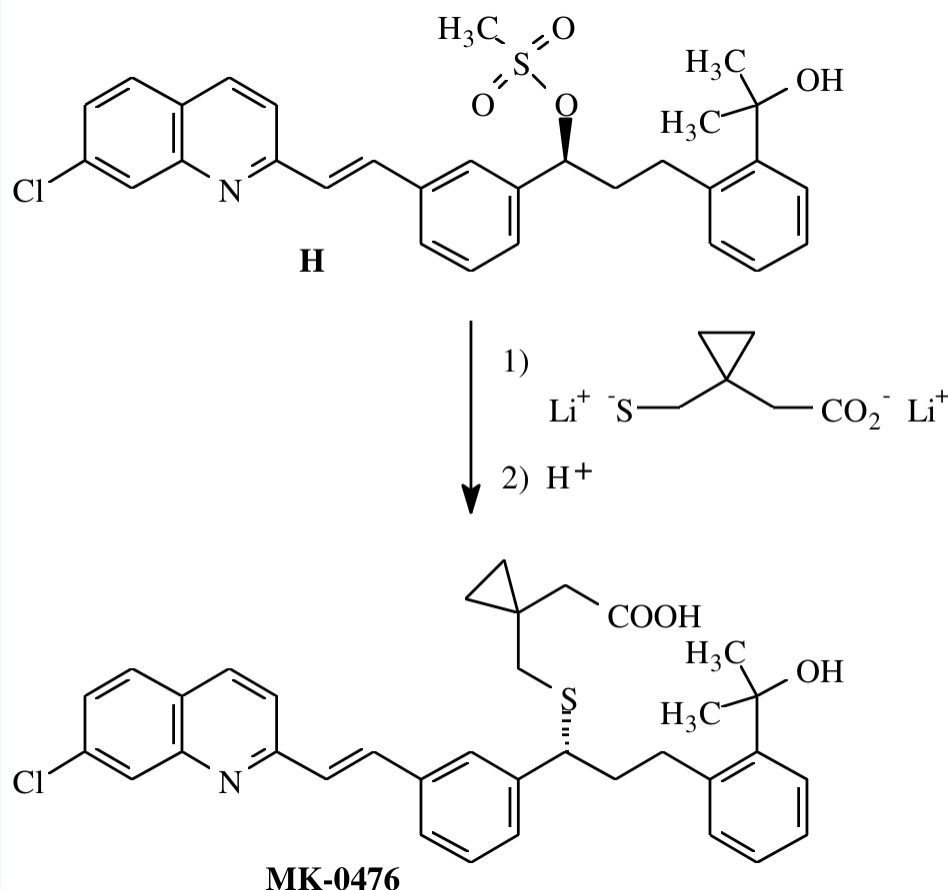


خلال أبحاثهم، ابتكروا طريقة اصطناع بسيطة وفعّالة، موضّحة أدناه، للجزء المحتوي على مجموعة الثيول من MK-0476 انطلاقاً من إستر ثنائي الإيثيل **A**.

3.1 أعط تراكيب النواتج الوسيطة **B - F** المحضّرة خلال هذا الاصطناع.



في إحدى الخطوات الأخيرة من اصطناع MK-0476، أُجري اقتران ملح ثنائي الليثيوم للحمض الثيولي المذكور أعلاه (**G**) بالسلسلة الجانبية لبقية الجزيء كما هو موضّح أدناه.



3.2 استناداً إلى الكيمياء الفراغية المرصودة للتفاعل أعلاه، ما تسمية آلية عملية الاقتران هذه؟

3.3 إذا جرت العملية وفق الآلية التي اقترحتها، فما التغير الذي سيطراً على السرعة الكلية للتفاعل إذا زيد تركيز كل من ملح الثيولات والركيزة **H** إلى ثلاثة أمثاله في الوقت نفسه؟

3.4 أُجريت دراسات نموذجية لتفاعل الاستبدال النوكليوفيلي باستخدام بروموايثان ركيمة، بهدف تحسين الاقتران المذكور أعلاه. ارسم فقط تركيب الناتج الرئيسي لتفاعل مكافئ مولي واحد من بروموايثان مع:

G a) مع مكافئين مولين من القاعدة

G b) مع مكافئ مولي واحد من القاعدة

3.5 من التفاعلات الجانبية للمركب **G** ازدواجه التأكسدي.

ارسم تركيب الناتج الثنائي، موضّحاً جميع الإلكترونات غير الرابطة.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **3.1**. تبقى حلقة البروبان الحلقي سليمة في كل مركب وسيط.

الناتج	الاسم	SMILES
B	1,1-ثنائي(هيدروكسي ميثيل)بروبان حلقي	<chem>OCC1(CC1)CO</chem>
C	بنزوات [1-(هيدروكسي ميثيل)سيكلوبروبيل]ميثيل	<chem>OCC1(CC1)COC(=O)c1ccccc1</chem>
D	بنزوات [1-(سيانو ميثيل)سيكلوبروبيل]ميثيل	<chem>N#CCC1(CC1)COC(=O)c1ccccc1</chem>

الاسم	SMILES	الناتج
1-2-(هيدروكسي ميثيل)سيكلوبروبيل[أسيئات الميثيل]	<chem>COC(=O)CC1(CC1)CO</chem>	E
1-2-(أسيثيل سلفانيل)ميثيل[سيكلوبروبيل]أسيئات الميثيل	<chem>COC(=O)CC1(CC1)CSC(=O)C</chem>	F

• 3.2. S_N2 ، وهو استبدال نوكلوفيلي ثنائي الجزيء يصاحبه انقلاب عند المركز الفراغي المتفاعل: يكون التشكيل الفراغي للمركب H هو S، وللمركب MK-0476 هو R.

• 3.3. تصبح سرعة التفاعل تسعة أمثال قيمتها الأصلية.

• 3.4(a). تحدث الأثيلة عند الكبريت، فتعطي 1-2-[[إيثيل سلفانيل)ميثيل]سيكلوبروبيل]أسيئات، CCSCC1(CC1)CC(=O)[O-]. وهذا هو الناتج المباشر في الظروف القاعدية. ويعطي التحميص حمض 1-2-[[إيثيل سلفانيل)ميثيل]سيكلوبروبيل]الأسيستيك، CCSCC1(CC1)CC(=O)O.

• 3.4(b). تحدث الأثيلة عند أكسجين الكربوكسيلات، فتعطي 1-2-(سلفانيل ميثيل)سيكلوبروبيل]أسيئات الإيثيل، CCOC(=O)CC1(CC1)CS.

• 3.5. الناتج هو ثنائي كبريتيد ثنائي{1-2-(كربوكسي ميثيل)سيكلوبروبيل]ميثيل}، O=C(O)CC1(CC1)CSSCC2(CC2)CC(=O)O. ارسم زوجين منفردين على كل ذرة كبريت وكل ذرة أكسجين: اثنا عشر زوجاً منفرداً، أي أربعة وعشرون إلكترونات غير رابط، في المجموع.

الحل

3.1 — تعيين B-F

المادة الابتدائية A هي سيكلوبروبان-1،1-ثنائي كربوكسيلات ثنائي الإيثيل، CCOC(=O)C1(CC1)C(=O)OCC. وترتبط مجموعتا الإستر فيها بذرة الكربون نفسها في حلقة البروبان الحلقي.

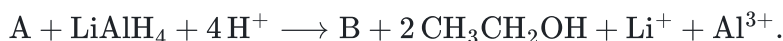
تجمع المعادلات أدناه العمليات المتتالية حيثما كان ذلك مناسباً. وتشير حروف المركبات إلى التراكيب المحددة أعلاه؛ وقد حُذفت الأيونات المقابلة المتفرجة حيث لا تشارك في التفاعل.

B → A: اختزال مجموعتي الإستر.

يختزل هيدريد ألومنيوم الليثيوم، $[Li^+].[AlH_4^-]$ ، كل مجموعة إستر إلى كحول أولي:



وبذلك يحمل B مجموعتي هيدروكسي ميثيل على ذرة الكربون نفسها في الحلقة. وتتحول مجموعتا الإيثوكسي إلى إيثانول، CCO. والمعادلة الصافية الموزونة من حيث الذرات والشحنة، بما في ذلك المعالجة النهائية الحمضية، هي



الصيغة الجزيئية للمركب B هي $C_5H_{10}O_2$.

C → B: حماية إحدى مجموعتي الكحول على هيئة بنزوات.

يُؤسّر كلوريد البنزويل، O=C(Cl)c1ccccc1، إحدى مجموعتي الهيدروكسيل المتكافئتين. ويلتقط البيريدين، n1ccccc1، البروتون المتحرر على هيئة بيريدينيوم، c1cc[nH+]cc1:



تضيف البنزوية الأحادية C_7H_4O إلى B، فتعطي

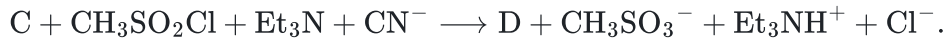


وهو ما يطابق الصيغة المعطاة للمركب C. وبناءً على ذلك، يحتوي C على مجموعة $-CH_2OH$ حرة ومجموعة $-CH_2OC(=O)C_6H_5$ محمية.

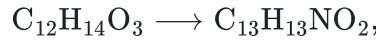
D → C: تحويل الكحول الحر إلى نتريل.

يحوّل كلوريد الميثان سلفونيل، $\text{CS}(\text{=O})(\text{=O})\text{Cl}$ ، وثلاثي إيثيل أمين، $\text{CCN}(\text{CC})\text{CC}$ ، الكحول الحر أولاً إلى إستر ميثان سلفونات. ثم يهاجم أيون السيانييد، $[\text{C}\equiv\text{N}]^-$ ، ذرة الكربون الأولية من طرفه الكربوني، فيحل محل المجموعة المغادرة ويكوّن $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$.

المعادلة الصافية المجمعة هي



هنا يمثل Et_3NH^+ ثلاثي إيثيل أمونيوم، $\text{CC}[\text{NH}^+](\text{CC})\text{CC}$ ، ويمثل CH_3SO_3^- ميثان سلفونات، $[\text{O}=\text{O}](\text{O})\text{CS}$. يستبدل هذا التحول OH بـ CN ، ومن ثم



وهو ما يتفق مع الصيغة المعطاة للمركب **D**.

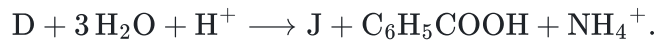
E → D: التحلل المائي، يليه تكوين إستر الميثيل.

يُحلّل محلول هيدروكسيد البوتاسيوم المائي كلتا المجموعتين الوظيفيتين مائياً:

- يتحول النتريل إلى كربوكسيلات.
- تنتشر مجموعة الحماية البنزواتية، فيتجدد الكحول الأولي.

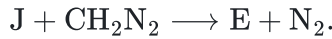
بعد التحميص، يكون المركب الوسيط المعني هو حمض **2-1-(هيدروكسي ميثيل)سيكلوبروبيل[الأسيتيك]**، الذي نسمّيه هنا **J**، $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CC1}(\text{CC1})\text{CO}$.

يمكن موازنة التحلل المائي والمعالجة النهائية الحمضية إجمالاً كما يأتي



الناتجان الإضافيان هما حمض البنزويك، $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{c1ccccc1}$ ، وأيون الأمونيوم، $[\text{NH}_4]^+$.

ثم يحوّل ديازوميثان، $[\text{N}^-]=[\text{N}^+]=\text{C}$ ، الحمض الكربوكسيلي إلى إستر الميثيل الخاص به:



ينطلق غاز النيتروجين، $\text{N}\equiv\text{N}$. ويبقى الكحول حرّاً، ولذلك يكون **E** إستر الميثيل الهيدروكسي المذكور أعلاه، وصيغته $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$.

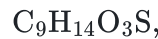
F → E: إدخال مجموعة الثيول المحمية.

تُنشّط المسيلة مجموعة الكحول المتبقية. ثم تُزيح ذرة الكبريت في الثيوأسيئات المجموعة المغادرة. والكاشف هو ثيوأسيئات السيزيوم، $[\text{Cs}^+]\cdot[\text{S}^-](\text{O})\text{CC}$.

المعادلة الصافية المجمعة هي



تتغير السلسلة الجانبية من $-\text{CH}_2\text{OH}$ إلى $-\text{CH}_2\text{SC}(\text{=O})\text{CH}_3$. ولذلك يحتوي الناتج على إستر ميثيل وثيول محمي بمجموعة أسيتيل عند **S**. وصيغته هي



وهي تطابق الصيغة المعطاة للمركب **F**.

G → F: التأكيد بالتحلل المائي النهائي.

يزيل التحلل المائي كلاً من إستر الميثيل ومجموعة الأسيتيل المرتبطة بالكبريت. ويعطي التحميص **G**، حمض **2-1-(سلفانيل ميثيل)سيكلوبروبيل[الأسيتيك]**، $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CC1}(\text{CC1})\text{CS}$.

التفاعل الصافي الموزون هو



الناتجان الآخران هما الميثانول، CO، وحمض الأسيتيك، $CC(=O)O$. وينتج عن ذلك المستبدلان الموضَّحان للمركب **G** تماماً:
 $-CH_2COOH$ و $-CH_2SH$ على ذرة الكربون نفسها في حلقة البروبان الحلقي.

3.2 — الآلية والكيمياء الفراغية

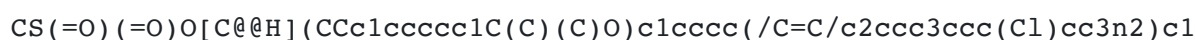
المكوّن العضوي لملاح ثنائي الليثيوم هو أنيون الثيولات-الكربوكسيلات ثنائي الشحنة للمركب **G**،
 $[O-]C(=O)CC1(CC1)C[S-]$ ، وترافقه أيونا ليثيوم، $[Li+]$.

تهاجم ذرة كبريت الثيولات ذرة الكربون المولدة للتصاوغ الفراغي في **H** من الجهة المقابلة لرابطة الكربون-الأكسجين. ويكوّن زوجها المنفرد رابطة الكربون-الكبريت الجديدة في الوقت نفسه الذي تنكسر فيه رابطة الكربون-الأكسجين، وينتقل زوج إلكترونات هذه الرابطة إلى أكسجين الميثان سلفونات المغادر.

ينتج عن هذا الاستبدال المتزامن انقلاب في التشكيل الفراغي، كما هو متوقَّع لآلية S_N2 .

للتوضيح، فإن التراكيب الفراغية الكاملة هي:

• **H**، ميثان سلفونات (1S)-1-3-[(E)-2-(7-كلوروكلينولين-2-يل)إيثينيل]فينيل-3-2-2-هيدروكسي بروبان-2-يل)فينيل]بروبيل:



• **MK-0476**، الثيوإثر الناتج ذو التشكيل الفراغي R :



عند المركز المتفاعل، تكون الأولوية الأعلى للأكسجين في **H**، وللكبريت في الناتج. وتفق أولوية مجموعة الأريل المرتبطة مباشرةً أولوية سلسلة الميثيلين، بينما تكون أولوية الهيدروجين هي الأدنى. ولذلك يقابل الانقلاب الموضَّح التحول $S \rightarrow R$.

لنرمز إلى MK-0476 بالرمز M . مع تضمين البروتنة النهائية لمجموعة الكربوكسيلات فيه، يكون التفاعل الكلي



يسجّل تمثيل SMILES التشكيلات الفراغية، أما الهجوم من الخلف وتكوّن الرابطة وانسطار الرابطة في آن واحد فهي معلومات عن الآلية يقدّمها الشرح أعلاه.

3.3 — أثر زيادة كلا التركيزين إلى ثلاثة أمثالهما

للتفاعل الأولي المقترح من نمط S_N2 ،

$$v = k[H][G^{2-}].$$

بعد زيادة كلا التركيزين إلى ثلاثة أمثالهما،

$$v' = k(3[H])(3[G^{2-}]) = 9k[H][G^{2-}] = 9v.$$

إذاً، تزداد السرعة إلى تسعة أمثالها. ومعامل الزيادة هذا دقيق. وإذا عبّر عن التركيزات بوحدة mol L^{-1} وعن السرعة بوحدة $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ ، فإن وحدات k هي $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.

3.4 — النواتج مع بروموايثان

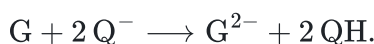
يوفّر بروموايثان، CCBBr، مجموعة الإيثيل في تفاعلات الاستبدال هذه، ويغادر أيون البروميد، $[Br-]$.

مجموعة الحمض الكربوكسيلي في **G** أشد حمضيةً من مجموعة الثيول فيه. وبناءً على ذلك، يعطي مكافئ واحد من قاعدة قوية الكربوكسيلات؛ ويعطي مكافئان أنيون الثيولات-الكربوكسيلات ثنائي الشحنة.

لتمثّل القاعدة غير المحددة، وQH حمضها المرافق.

(a) مكافئان من القاعدة

يُنزَع كلا البروتونين الحمضيين:

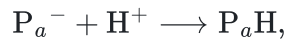


كبريت الثيولات هو النوكليوفيل الأكثر فعالية تجاه بروموايثان، ويخضع للأثيلة:



هنا يمثل P_a^- 1-2-[[إيثيل سلفانيل]ميثيل]سيكلوبروبيل]أسيئات، .CCSCC1(CC1)CC(=O)[O-].

في الرسم المطلوب، أبقِ حلقة البروبان الحلقي وضع $-CH_2COO-$ و $-CH_2SCH_2CH_3$ على ذرة الكربون نفسها في الحلقة. إذا أُجريت معالجة نهائية حمضية،



حيث يمثل P_aH الحمض المتعادل الموافق، .CCSCC1(CC1)CC(=O)O.

(b) مكافئ واحد من القاعدة

يُنزع بروتون مجموعة الحمض الكربوكسيلي فقط:



هذا الأنيون الكربوكسيلي أحادي الشحنة للمركب **G** هو O=C([O-])CC1(CC1)CS ويهاجم أكسجين الكربوكسيلات فيه بروموإيثان:



النتيجة P_b هو 1-2-((سلفانيل ميثيل)سيكلوبروبيل]أسيئات الإيثيل، .CCOC(=O)CC1(CC1)CS.

في الرسم، ضع $-CH_2COOCH_2CH_3$ و $-CH_2SH$ على ذرة الكربون نفسها في حلقة البروبان الحلقي.

3.5 — الأزواج التاكسدي

تربط الأكسدة ذرتي الكبريت في جزيئين من **G** برابطة $S-S$ أحادية، مع نزع ذرتي هيدروجين الثيول.

نظراً إلى عدم تحديد عامل مؤكسد، فإن نصف تفاعل الأكسدة الموزون هو



النتيجة P_{SS} ، ثنائي كبريتيد ثنائي{1-((كربوكسي ميثيل)سيكلوبروبيل]ميثيل}، هو



وصيغته $C_{12}H_{18}O_4S_2$.

لرسمه بدقة، صل نسختين من **G** عند الكبريت، مستبدلاً رابطتي $S-H$ فيهما برابطة $S-S$ واحدة. وتبقى مجموعتا الحمض الكربوكسيلي سليمتين.

لا يُظهر تمثيل SMILES الأزواج المنفردة صراحةً. أضف:

- زوجين منفردين إلى كل ذرة كبريت: أربعة أزواج.

- زوجين منفردين إلى كل ذرة من ذرات الأكسجين الأربع: ثمانية أزواج.

إذاً يوجد اثنا عشر زوجاً منفرداً، تحتوي على أربعة وعشرين إلكترونًا غير رابط. والشحنة الشكلية لجميع الذرات في ثنائي الكبريتيد المتعادل تساوي صفراً.

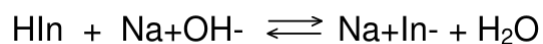
تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 4: القياس الطيفي الضوئي لدليل حمضي-قاعدي

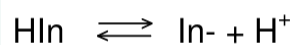
تُوفّر ورقة رسم بياني لاستخدامها اختياريًا في هذا السؤال.

إذا اخترت استخدامها، فاكتب اسمك ورمز تعريفك بوضوح في الزاوية العلوية اليمنى من ورقة الرسم البياني.

HIn دليل ذو خواص حمضية ضعيفة.



ويُكتب أيضاً على الصورة

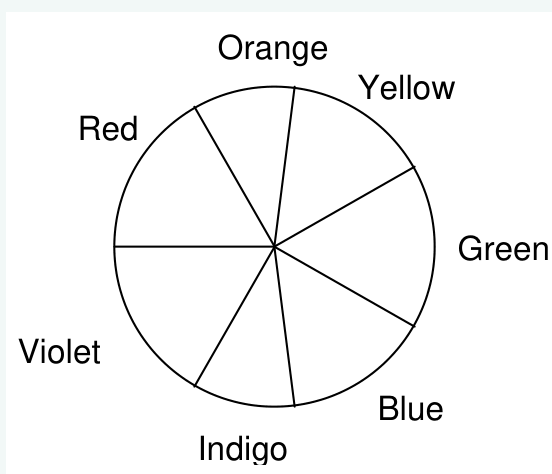


عند درجات الحرارة العادية، يكون ثابت التفكك الحمضي لهذا الدليل $K_a = 2.93 \times 10^{-5}$.

تُعطى في الجدول الآتي بيانات الامتصاصية (بخللا طولها 1.00 cm) لمحاليل هذا الدليل بتركيز $5.00 \times 10^{-4} \text{ M}$ في أوساط شديدة الحمضية وأوساط شديدة القلوية.

بيانات الامتصاصية (A)

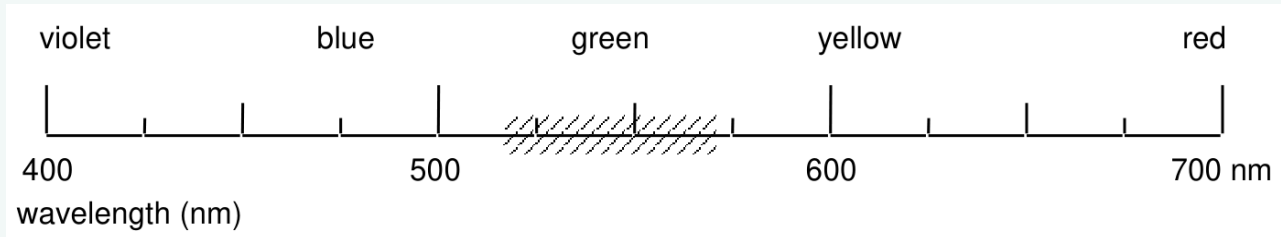
$pH = 13.00$	$pH = 1.00$	nm, λ
0.067	0.401	400
0.050	0.447	470
0.052	0.453	485
0.054	0.452	490
0.073	0.443	505
0.170	0.390	535
0.342	0.342	555
0.515	0.303	570
0.648	0.263	585
0.816	0.195	615
0.823	0.176	625
0.816	0.170	635
0.763	0.137	650
0.588	0.097	680



4.1 توقّع اللون المُشاهد للصورتين (a) الحمضية و(b) القاعدية للدليل.

باستخدام «شريط بعرض 50 nm»، ظلّل المنطقة المناسبة من تدرّج الأطوال الموجية في ورقة الإجابة، التي تقابل لون الدليل عند قيم pH الواردة في الجدول.

على سبيل المثال، إذا كان اللون المُشاهد أخضر، فستبدو إجابتك كما يأتي:



4.2 يُوضَع مرشّح بين مصدر الضوء والعينة. ما لون المرشّح الأنسب للتحليل الضوئي للدليل في وسط شديد الحمضية؟

4.3 ما نطاق الأطوال الموجية الأنسب للتحليل الضوئي للدليل في وسط شديد القاعدية؟

4.4 ما امتصاصية محلول من الدليل في صورته القلوية بتركيز $1.00 \times 10^{-4} \text{ M}$ (mol dm^{-3}) إذا قيسَت عند 545 nm في خلية طولها 2.50 cm؟

4.5 حُضِّرَت محاليل الدليل في محلول شديد الحمضية ($pH = 1$, HCl) وفي محلول شديد القاعدية ($pH = 13$, NaOH). ولُوحِظَت علاقات خطية تامة بين الامتصاصية والتركيز في كلا الوسطين عند 490 nm و 625 nm، على الترتيب.

معاملات الامتصاص المولية عند الطولين الموجيين هي:

$\lambda = 625 \text{ nm}$	$\lambda = 490 \text{ nm}$	
$3.52 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$9.04 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	(HCl) HIn
$1.65 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$1.08 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	(NaOH) In ⁻

($M = \text{mol dm}^{-3}$)

احسب الامتصاصية (في خلية طولها 1.00 cm) عند الطولين الموجيين لمحلول مائي من الدليل HIn بتركيز $1.80 \times 10^{-3} \text{ M}$ (mol dm^{-3}).

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 4.1 (a)** الصورة الحمضية: **برتقالي**؛ ظلّل شريطاً بعرض 50 nm يمتد تقريباً من 650–600 nm. الصورة القاعدية: **أزرق**؛ ظلّل تقريباً 500–450 nm.
- 4.2** مرشّح أزرق، ينفذ الضوء قرب 490–485 nm.
- 4.3** منطقة الامتصاص الأعظمي حول 625 nm، ويُفضّل النطاق 635–615 nm تقريباً.
- 4.4** ، باستخدام الاستيفاء الخطي. $A_{545} \approx 0.128 \approx 0.13$
- 4.5** . $A_{490} = 1.46$, $A_{625} = 0.913$

الامتصاصية كمية عديمة الأبعاد.

الحل

4.1

الصورة الحمضية للدليل، HIn ، وأنيون قاعدته المرافقة، In^- ، تسميتان عامتان: فلا تُعطي المسألة بنية جزيئية يمكن منها تحديد اسم كيميائي معين أو تمثيل بنيوي بصيغة SMILES.

اتزانهما هو



حيث H^+ هو البروتون، وتمثيله بصيغة SMILES هو $[\text{H}^+]$. ومن ثم،

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}, \quad \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]}.$$

عند $pH = 1.00$ ،

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{2.93 \times 10^{-5}}{10^{-1}} = 2.93 \times 10^{-4},$$

لذا فإن الطيف هو في الأساس طيف الصورة الحمضية. وعند $pH = 13.00$ ، تكون النسبة 2.93×10^8 ، لذا فإن الطيف هو في الأساس طيف الصورة القاعدية.

ينشأ اللون المُشاهد من الضوء النافذ، ويكون مكملاً تقريباً للون الرئيسي الممتص.

- **(a) الصورة الحمضية:** تقع قمة الامتصاص قرب 485 nm ، في المنطقة الزرقاء. ويتناقص الامتصاص باتجاه الأطوال الموجية الأطول، مما يعطي مظهرًا **برتقالياً**. ظلُّ في ورقة الإجابة نطاقاً بعرض 50 nm في المنطقة البرتقالية، أي **650–600 nm** تقريباً.
- **(b) الصورة القاعدية:** يكون الامتصاص أشد ما يكون حول 625 nm ، في المنطقة البرتقالية–الحمراء، بينما ينفذ الضوء الأزرق بدرجة كبيرة. ولذلك يبدو المحلول **أزرق**. ظلُّ تقريباً **500–450 nm**.

4.2

قانون بير–لامبرت هو

$$A = \epsilon bc,$$

حيث ϵ هو معامل الامتصاص المولي، و b هو طول المسار الضوئي، و c هو التركيز. وتكون الحساسية للتركيز أعظم ما يمكن حيث تكون ϵ أكبر ما يمكن.

لصورة الحمضية أكبر امتصاصية واردة في الجدول عند 485 nm :

$$A_{485} = 0.453.$$

لذلك، يُستخدم **مرشّح أزرق** ينفذ الضوء قرب **485–490 nm**.

4.3

بالنسبة إلى الصورة القاعدية،

$$A_{615} = 0.816, \quad A_{625} = 0.823, \quad A_{635} = 0.816.$$

تجمع المنطقة **615–635 nm**، المتمركزة حول **625 nm**، بين الامتصاص العالي وقمة مسطحة نسبياً. ولذلك تُوفّر حساسية عالية للتركيز وتقلّل الحساسية للأخطاء الصغيرة في ضبط الطول الموجي.

4.4

نقدّر أولاً الامتصاصية عند 545 nm للمحلول المرجعي، الذي يكون تركيزه وطول مساره الضوئي كما يأتي:

$$c_{\text{ref}} = 5.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}, \quad b_{\text{ref}} = 1.00 \text{ cm}.$$

يعطي الاستيفاء الخطي بين 535 nm و 555 nm

$$A_{545,\text{ref}} \approx 0.170 + \frac{545 - 535}{555 - 535} (0.342 - 0.170) = 0.256.$$

عند ثبات الطول الموجي والصورة الكيميائية، تتناسب الامتصاصية طردياً مع bc . ومن ثم،

$$\begin{aligned} A_{545} &= A_{545,\text{ref}} \frac{bc}{b_{\text{ref}}c_{\text{ref}}} \\ &\approx 0.256 \left(\frac{2.50 \text{ cm}}{1.00 \text{ cm}} \right) \left(\frac{1.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}}{5.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}} \right) \\ &= \boxed{0.128 \approx 0.13}. \end{aligned}$$

4.5

يحتوي المحلول المائي على صورتين الدليل كلتيهما لأن الحمض الضعيف يتفكك جزئياً. ليكن

$$C = 1.80 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

هو التركيز التحليلي للدليل. وبإهمال مساهمة الماء في تركيز البروتون، نضع

$$[\text{In}^-] = [\text{H}^+] = x, \quad [\text{HIn}] = C - x.$$

عندئذٍ

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

ومن ثم

$$x^2 + K_a x - K_a C = 0.$$

الجذر ذو المعنى الفيزيائي هو

$$\begin{aligned} x &= \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C}}{2} \\ &= \frac{-2.93 \times 10^{-5} + \sqrt{(2.93 \times 10^{-5})^2 + 4(2.93 \times 10^{-5})(1.80 \times 10^{-3})}}{2} \\ &= 2.15469 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

وبالتالي،

$$\begin{aligned} [\text{In}^-] &= 2.15469 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{HIn}] &= 1.80 \times 10^{-3} - 2.15469 \times 10^{-4} = 1.58453 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

يتفكك نحو 12.0% من الدليل، لذا فمن المناسب الإبقاء على $C - x$ في حساب الاتزان.

تُجمع امتصاصيتا النوعين الكيميائيين:

$$A_\lambda = b (\varepsilon_{\text{HIn},\lambda} [\text{HIn}] + \varepsilon_{\text{In}^-, \lambda} [\text{In}^-]).$$

باستخدام $b = 1.00 \text{ cm}$ ، ومعاملات الامتصاص المولية المعطاة بوحدة $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ، والتركيزات بوحدة M :

$$\begin{aligned} A_{490} &= (1.00) [(9.04 \times 10^2)(1.58453 \times 10^{-3}) + (1.08 \times 10^2)(2.15469 \times 10^{-4})] \\ &= 1.45569 \\ &= \boxed{1.46}. \end{aligned}$$

وبالمثل،

$$\begin{aligned}
 A_{625} &= (1.00) [(3.52 \times 10^2)(1.58453 \times 10^{-3}) + (1.65 \times 10^3)(2.15469 \times 10^{-4})] \\
 &= 0.913278 \\
 &= \boxed{0.913}.
 \end{aligned}$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 5: الأشكال التآصلية للحديد وكثافة المارتنسيت

ينصهر الحديد الفلزي عند 1811 K. وبين درجة حرارة الغرفة ودرجة انصهاره، يمكن أن يوجد الحديد الفلزي في أشكال تآصلية أو بلورية مختلفة. من درجة حرارة الغرفة إلى 1185 K، تكون البنية البلورية للحديد الفلزي شبكة مكعبة مركزية الجسم (bcc) تُعرف باسم الحديد α . ومن 1185 K إلى 1667 K، تصبح البنية مكعبة مركزية الوجوه (fcc)، ويُسمى الحديد γ . وفوق 1667 K وحتى درجة انصهاره، يعود الحديد إلى بنية bcc مشابهة لبنية الحديد α . ويُسمى هذا الطور الأخير الحديد δ .

علمًا بأن كثافة الحديد الفلزي النقي تساوي 7.874 g cm^{-3} عند 293 K:

5.1 احسب نصف القطر الذري للحديد (معبّرًا عنه بوحدة cm).

5.2 احسب كثافته (معبّرًا عنها بوحدة g cm^{-3}) عند 1250 K.

ملاحظات: أهمل التأثيرات الصغيرة الناتجة عن التمدد الحراري للفلز.

عرّف بوضوح أي رموز تستخدمها، مثلًا $r = \text{نصف القطر الذري لـ Fe}$.

الفولاذ سبيكة من الحديد والكربون تشغل فيها ذرات صغيرة (الكربون) بعض الفراغات البينية («الفجوات») في الشبكة البلورية (الحديد). ويتراوح محتواه من الكربون عادةً بين 0.1 % و 4.0 %. في الفرن العالي، يسهل انصهار الحديد عندما يحتوي على 4.3 % من الكربون بالكتلة. وإذا بُرد هذا المزيج بسرعة كبيرة جدًا، تبقى ذرات الكربون موزعة داخل طور الحديد α . ويُسمى هذا الصلب الجديد المارتنسيت، وهو شديد الصلادة والهشاشة. وعلى الرغم من أن خلية الوحدة لهذا الصلب (المارتنسيت) مشوهة قليلًا، فإن حجمها يساوي حجم خلية الوحدة للحديد α ذي البنية (bcc).

بافتراض أن ذرات الكربون موزعة بانتظام في بنية الحديد:

5.3 احسب متوسط عدد ذرات الكربون لكل خلية وحدة من الحديد α في المارتنسيت الذي يحتوي على 4.3 % من C بالكتلة.

5.4 احسب كثافة هذه المادة (معبّرًا عنها بوحدة g cm^{-3}).

الكتل المولية والثوابت:

$$M(\text{Fe}) = 55.847 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{C}) = 12.011 \text{ g mol}^{-1}$$

$$N_A = 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **5.1** $r = \boxed{1.241 \times 10^{-8} \text{ cm}}$

• **5.2** $\rho_\gamma = \boxed{8.572 \text{ g cm}^{-3}}$ عند 1250 K.

• **5.3** ذرة كربون لكل خلية وحدة، في المتوسط 0.42 (القيمة المحسوبة 0.4178).

$$\rho_{\text{martensite}} = 8.23 \text{ g cm}^{-3} \quad \bullet \quad 5.4$$

الحل

5.1 نصف القطر الذري للحديد

ليكن r نصف القطر الذري للحديد، و a_α طول حرف خلية الوحدة المكعبة للحديد α ، و ρ_α كثافته. وتمثل $M(\text{Fe})$ الكتلة المولية للحديد، و N_A ثابت أفوغادرو.

عند 293 K، تكون بنية الحديد من النوع bcc. وتحتوي خلية وحدته التقليدية على ثماني ذرات عند الرؤوس، تشترك في كل منها ثماني خلايا، وعلى ذرة واحدة تقع بالكامل داخل الخلية:

$$\text{عدد ذرات الحديد في كل خلية} = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 1 = 2.$$

وبناءً على ذلك،

$$\rho_\alpha = \frac{2M(\text{Fe})}{N_A a_\alpha^3},$$

ومن ثم،

$$a_\alpha = \left[\frac{2M(\text{Fe})}{N_A \rho_\alpha} \right]^{1/3} = \left[\frac{2(55.847 \text{ g mol}^{-1})}{(6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})(7.874 \text{ g cm}^{-3})} \right]^{1/3} = 2.866561 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

في شبكة bcc، تتلامس الذرات على امتداد القطر الفراغي. ويبلغ طول هذا القطر $\sqrt{3} a_\alpha$ ، ويساوي أربعة أنصاف أقطار ذرية:

$$\sqrt{3} a_\alpha = 4r.$$

إذن،

$$r = \frac{\sqrt{3}}{4} a_\alpha = 1.241 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

5.2 الكثافة عند 1250 K

بما أن $1185 < 1250 < 1667 \text{ K}$ ، فإن الفلز هو الحديد γ وله بنية fcc. ليكن a_γ طول حرف خلية وحدته، و ρ_γ كثافته.

تحتوي خلية الوحدة من النوع fcc على ثماني ذرات عند الرؤوس وست ذرات في مراكز الوجوه، وتشترك خليتان في كل ذرة تقع في مركز وجه:

$$\text{عدد ذرات الحديد في كل خلية} = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 6 \left(\frac{1}{2} \right) = 4.$$

تتلامس الذرات على امتداد قطر أحد الوجوه، فنحصل على

$$\sqrt{2} a_\gamma = 4r, \quad a_\gamma = 2\sqrt{2} r.$$

باستخدام نصف القطر الذري نفسه وإهمال التمدد الحراري،

$$a_\gamma = 3.510806 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

وعليه،

$$\rho_\gamma = \frac{4M(\text{Fe})}{N_A a_\gamma^3} = \frac{4(55.847 \text{ g mol}^{-1})}{(6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})(3.510806 \times 10^{-8} \text{ cm})^3},$$

$$\rho_\gamma = 8.572 \text{ g cm}^{-3}.$$

5.3 متوسط عدد ذرات الكربون لكل خلية وحدة

ليكن x متوسط عدد ذرات الكربون لكل خلية وحدة من المارتنسيت، و $w_C = 0.043$ الكسر الكتلي للكربون. يشغل الكربون مواقع بينية، لذا تحتفظ الخلية بذرتي الحديد فيها. ومن ثم فإن متوسطي كتلتي الحديد والكربون فيها هما

$$m_{Fe} = \frac{2M(Fe)}{N_A}, \quad m_C = \frac{xM(C)}{N_A}.$$

الكسر الكتلي للكربون هو

$$w_C = \frac{m_C}{m_{Fe} + m_C} = \frac{xM(C)}{2M(Fe) + xM(C)}.$$

بحل المعادلة لإيجاد x ،

$$x = \frac{2M(Fe)w_C}{M(C)(1 - w_C)} = \frac{2(55.847)(0.043)}{(12.011)(0.957)} = 0.417837.$$

ومن ثم،

$$x \approx 0.42 \text{ ذرة كربون لكل خلية وحدة}$$

هذه القيمة الكسرية هي متوسط محسوب على عدد كبير من الخلايا؛ أما كل خلية على حدة فتحتوي على عدد صحيح من ذرات الكربون.

5.4 كثافة المارتنسيت

تنص المسألة على أن حجم خلية الوحدة يبقى a_α^3 . وتبقى كتلة الحديد في كل خلية أيضاً دون تغيير، بينما يضيف الكربون كتلة. لأن الحديد يمثل الكسر الكتلي $1 - w_C = 0.957$ ، فإن الكتلة الكلية للخلية هي $m_{Fe}/(1 - w_C)$. لذلك،

$$\rho_{\text{martensite}} = \frac{m_{Fe}}{(1 - w_C)a_\alpha^3} = \frac{\rho_\alpha}{1 - w_C} = \frac{7.874}{0.957} \text{ g cm}^{-3} = 8.227795 \text{ g cm}^{-3}.$$

وعليه،

$$\rho_{\text{martensite}} = 8.23 \text{ g cm}^{-3}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 6: تنقية فلزات البلاتين؛ كلوريد عنصر من عناصر المجموعات الرئيسية والأمونيا

6.1 يُستحصل على جزء كبير من الإمدادات العالمية من فلزات مجموعة البلاتين من الرواسب المتبقية المسترجعة من التنقية الإلكترونية للنحاس والنيكل. ويرد في الصفحة التالية مخطط انسيابي لاستخلاص البلاتين والبلاديوم.

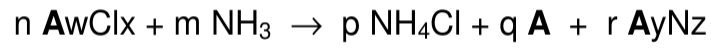
(i) ارسم بوضوح الشكل (الهندسة الفراغية) لكل من الأنيونين PtCl_6^{2-} و PdCl_4^{2-} .

(ii) ارسم بوضوح جميع البنى المتماكة فراغياً الممكنة للمركب أحادي القسمية $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. ضع على البنى التي رسمتها الوصفات الكيميائية الفراغية الصحيحة.

(iii) ما دور FeSO_4 في الخطوة الثانية من المخطط الانسيابي؟ اكتب معادلة موزونة لتفاعل FeSO_4 في هذه الخطوة.

(iv) اكتب معادلة كاملة موزونة لإحراق الشديد للمركب $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ في الهواء لإنتاج فلز Pd . ما الذي يتأكسد وما الذي يُختزل في هذا التفاعل؟

6.2 أدى تفاعل كلوريد أحد عناصر المجموعات الرئيسية (24.71 g) مع الأمونيا (10.90 g) إلى مزيج من النواتج يتكون من NH_4Cl (25.68 g)، وعنصر صلب (2.57 g) **A**، ونتريد بلوري أصفر لهذا العنصر (7.37 g)، وفقاً للمعادلة أدناه.



(حيث إن n و m و p و q و r و w و x و y و z معاملات مطلوب تحديدها)

انفجرت عينة من النتريد بعنف عند طرقها بمطرقة، لكنها خضعت عند تسخينها للبرمة مضبوطة فأعطت مادة صلبة ليفية برونزية اللون تُظهر موصلية فلزية. ويخضع العنصر **A** أيضاً عند تسخينه للبرمة، مكوناً بوليمراً خطياً ذا كتلة جزيئية عالية.

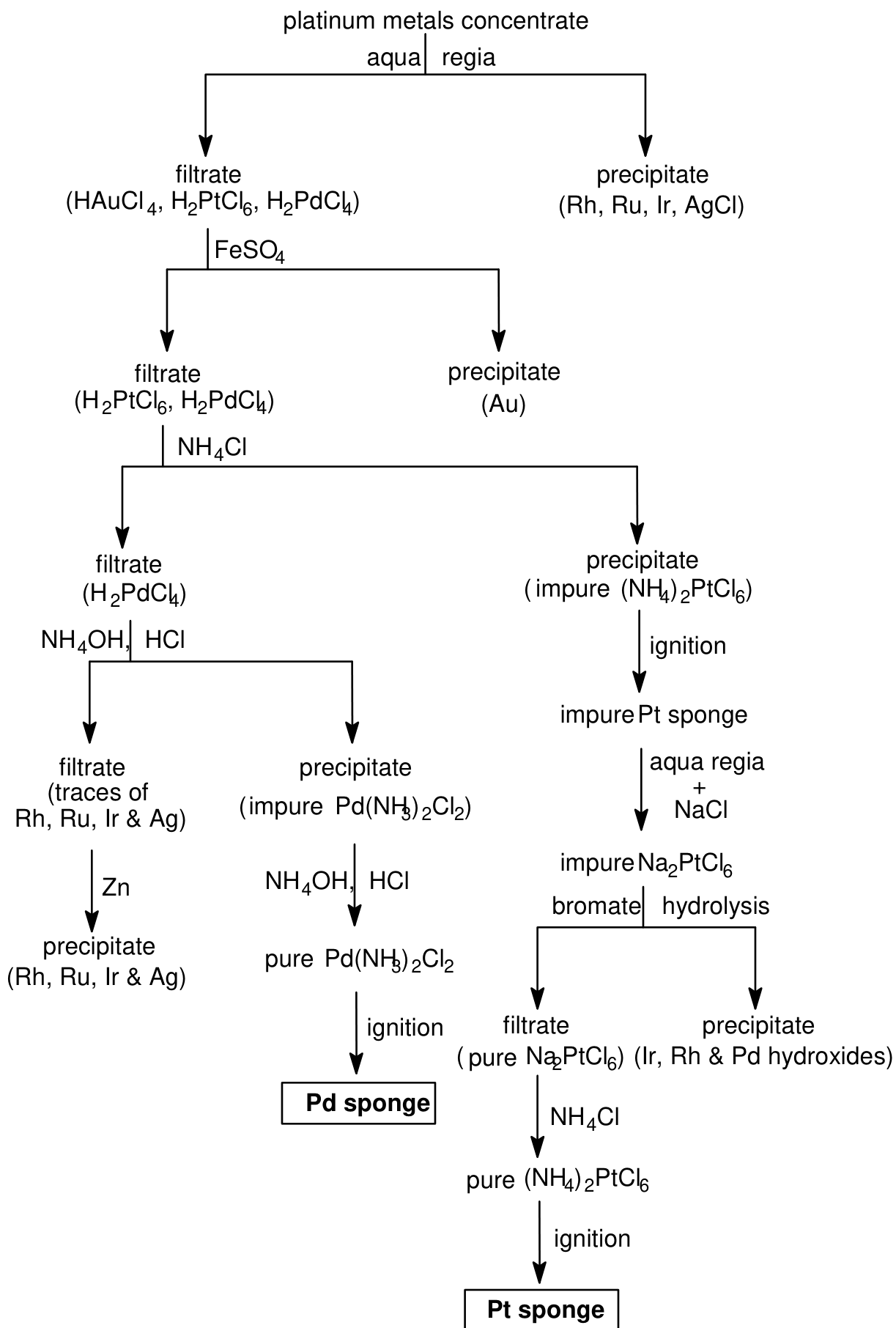
الكتل المولية:

$$M(\text{Cl}) = 35.453 \text{ g mol}^{-1} \quad M(\text{N}) = 14.007 \text{ g mol}^{-1} \quad M(\text{H}) = 1.008 \text{ g mol}^{-1}$$

(i) حدّد العنصر **A**.

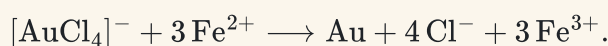
(ii) اكتب معادلة كاملة موزونة لتفاعل الكلوريد مع الأمونيا.

(iii) بافتراض حالات الأكسدة التقليدية، اكتب المعادلات الموزونة لأنصاف تفاعلات الأكسدة والاختزال الداخلة في هذا التفاعل.

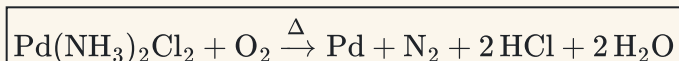


الإجابات

- 6.1 (i) الأيون $[PtCl_6]^{2-}$ ثماني السطوح؛ والأيون $[PdCl_4]^{2-}$ مربع مستوي.
- 6.1 (ii) يوجد متماكبان فراغيان: مقرون-ثنائي أمين ثنائي كلوريدو البلاديوم (II) ومفروق-ثنائي أمين ثنائي كلوريدو البلاديوم (II). تشغل الربيطات المتماثلة مواضع متجاورة في المتماكب المقرون ومواضع متقابلة في المتماكب المفروق.
- 6.1 (iii) يعمل $FeSO_4$ عاملاً مختزلاً، فيرسب الذهب:

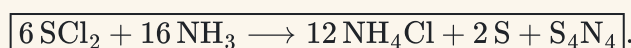


• 6.1 (iv)



يتأكسد نيتروجين ربيطات الأمونيا؛ ويُختزل البلاديوم (II) والأكسجين.

- 6.2 (i) العنصر A هو الكبريت.
- 6.2 (ii) الكلوريد هو ثنائي كلوريد الكبريت، SCl_2 ، والنتريد هو رباعي نتريد رباعي الكبريت، S_4N_4 :



ومن ثم

$$(n, m, p, q, r) = (6, 16, 12, 2, 1), \quad (w, x, y, z) = (1, 2, 4, 4).$$

- 6.2 (iii) يخضع الكبريت لتفاعل عدم تناسب، فتتغير حالة أكسده من +2 إلى +3 و0. ونصفا التفاعل الموزونان هما



و



ترد الأسماء وتمثيلات SMILES في الأجزاء المقابلة من الحل أدناه.

الحل

6.1 (i)

تستخدم تمثيلات SMILES التناسقية أدناه أسهماً للروابط التي تمنح فيها الربيطات أزواجاً إلكترونية إلى الفلز. وتُحدد هندساتها الفراغية صراحةً بالكلمات.

الهندسة الفراغية والوصف الدقيق للرسم	الاسم وتمثيل SMILES	الأيون
ثمانني السطوح: ضع البلاتين في المركز، وأربع ربيطات كلوريدو عند رؤوس مربع استوائي، وربيطتي كلوريدو محوريّتين فوق المركز وتحت مباشرةً.	سداسي كلوريدو بلاتينات (IV)، $[Pt+4] < - [Cl]$ $-> ([Cl] ->) ([Cl] ->) ([Cl] ->) ([Cl] ->)$	$[PtCl_6]^{2-}$
مربع مستوي: ضع البلاديوم في مركز مربع وربيطات الكلوريدو الأربع عند رؤوسه، بحيث تكون جميعها في مستوى واحد.	رباعي كلوريدو بالادات (II)، $[Pd+2] < - [Cl]$ $-> ([Cl] ->) ([Cl] ->) ([Cl] ->) ([Cl] ->)$	$[PdCl_4]^{2-}$

تُستنتج حالات أكسدة الفلز من موازنة الشحنة:

$$[PtCl_6]^{2-} : x + 6(-1) = -2 \Rightarrow x = +4,$$

$$[PdCl_4]^{2-} : x + 4(-1) = -2 \Rightarrow x = +2.$$

هاتان هما الهندستان المعتادتان: هندسة ثمانية السطوح ذات عدد تناسق ستة للبلاتين(IV)، وهو أيون d^6 ، وهندسة مربعة مستوية ذات عدد تناسق أربعة للبلاديوم(II)، وهو أيون d^8 .

6.1(ii)

معقد البلاديوم(II) مربع مستوي. وبوجود ربيطتي أمين متماثلتين وربيطتي كلوريد متماثلتين، لا توجد سوى ترتيبات التجاور والتقابل المتميزة.

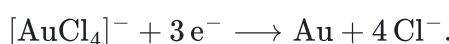
الوصف الدقيق للرسم	SMILES	المتماكب الفراغي
ضع البلاديوم في المركز، وربيطتي الأمين شمالاً وشرقاً، وربيطتي الكلوريد جنوباً وغرباً. يصنع كل زوج من الربيطات المتماثلة زاوية مقدارها 90° .	$[Pd@SP1+2]([NH3])([Cl])([Cl])$	مقرون-ثنائي أمين ثنائي كلوريدو البلاديوم(II)
ضع البلاديوم في المركز، وربيطتي الأمين شمالاً وجنوباً، وربيطتي الكلوريد شرقاً وغرباً. يصنع كل زوج من الربيطات المتماثلة زاوية مقدارها 180° .	$[Pd@SP2+2]([NH3])([Cl])([Cl])$	مفروق-ثنائي أمين ثنائي كلوريدو البلاديوم(II)

تقع الذرات المانحة الأربع جميعها في المستوى نفسه. وبالنسبة إلى ترتيب الذرات المكتوب، تميز واصفتا SMILES الموسعتان $SP1@$ و $SP2@$ بين التشكيلين المقرون والمفروق، على الترتيب. ولا يتمتع أي من المتماكين بنشاط ضوئي.

6.1(iii)

توفر كبريتات الحديد(II)، $FeSO_4$ ، ذات تمثيل $[Fe+2].[O-]S(=O)(=O)[O-]$ SMILES، أيونات الحديد(II) التي تختزل الذهب(III) المذاب إلى ذهب فلزي. وهذا يزيل الذهب من محلول البلاتين والبلاديوم.

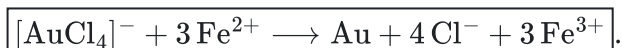
معقد الذهب المتفاعل هو رباعي كلوريدو أورات(III)، $[AuCl_4]^-$ ، وتمثيل SMILES له هو $[Au+3]([Cl])([Cl])([Cl])([Cl])$. نصف تفاعل اختزاله هو



يتأكسد الحديد(II):



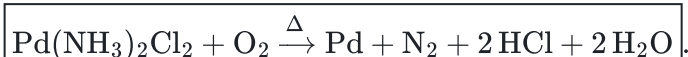
بضرب نصف التفاعل الثاني في ثلاثة ثم الجمع نحصل على



هنا يُمثل أيون الحديد(II) بـ $[Fe+2]$ ، وأيون الحديد(III) بـ $[Fe+3]$ ، وأيون الكلوريد بـ $[Cl-]$. والكبريتات أيون متفرج.

6.1(iv)

يُمثل الإحراق الشديد الكامل في الهواء بالمعادلة



المتفاعل الجزيئي الذي يوفره الهواء هو ثنائي الأكسجين، $O=O$. والنواتج الجزيئية هي ثنائي النيتروجين، $N\equiv N$ ؛ وكلوريد الهيدروجين، HCl ؛ والماء، H_2O .

تغيرات حالات الأكسدة هي:

الذرات المعنية	التغير	موازنة الإلكترونات لكل معقد
ذرتا نيتروجين ربيطتي الأمونيا	$0 \rightarrow -3$	تفقدان ما مجموعه $6e^-$
البلاديوم	$0 \rightarrow +2$	يكتسب $2e^-$
ذرتا الأكسجين	$0 \rightarrow -2$	تكتسبان ما مجموعه $4e^-$

إذن يتأكسد النيتروجين، بينما يُختزل كل من البلاديوم والأكسجين. ويبقى الكلور عند -1 ، والهيدروجين عند $+1$.

(i)6.2

تُحدّد الملاحظات النوعية العنصر بأنه **الكبريت**. يتكون الكبريت العنصري عادةً من **ثمانى الكبريت الحلقى**، S_8 ، وتمثّل SMILES له هو $S1SSSSSSS1$. تنفتح حلقاته ذات الشكل التاجي عند التسخين لتكوّن سلاسل كبريت طويلة؛ ويسجّل تمثّل SMILES كيفية اتصال ذرات الحلقة، لا هيئتها التاجية.

النتريد الأصفر الحساس للصدمات هو **رباعي نتريد رباعي الكبريت**، S_4N_4 ، وله تمثّل قفصي بروابط موضّعة هو $S12=NS3=NS2=NS3=N1$. وبنيتّه الفعلية قفص غير مستويّ، ذو ترابط غير متمركز بين الكبريت والنيتروجين وتأثرات ضعيفة بين ذرات الكبريت عبر الحلقة. ويتوافق تحوّلّه إلى مادة موصلة من الكبريت والنيتروجين مع الملاحظة المتبقية.

تتيح بيانات الكتلة تحقّقاً كمياً. فمن الكتل المولية المعطاة،

$$M(NH_3) = 14.007 + 3(1.008) = 17.031 \text{ g mol}^{-1},$$
$$M(NH_4Cl) = 14.007 + 4(1.008) + 35.453 = 53.492 \text{ g mol}^{-1}.$$

وعليه

$$n(NH_3) = \frac{10.90}{17.031} = 0.6400 \text{ mol},$$
$$n(NH_4Cl) = \frac{25.68}{53.492} = 0.4801 \text{ mol}.$$

لا بد أن تكون ذرات النيتروجين غير الموجودة في كلوريد الأمونيوم موجودة في النتريد. وباحتفاظ بأرقام إضافية أثناء الحساب،

$$n(\text{في النتريد N ذرات}) = 0.15994 \text{ mol}.$$

كتلتها هي

$$m(N \text{ في النتريد}) = (0.15994)(14.007) = 2.240 \text{ g}.$$

لذلك،

$$m(A \text{ في النتريد}) = 7.37 - 2.240 = 5.130 \text{ g}.$$

بالنسبة إلى الصيغة العامة الواردة في السؤال،

$$\frac{y}{z} M(A) = \frac{5.130 \text{ g}}{0.15994 \text{ mol}} = 32.07 \text{ g mol}^{-1}.$$

تُعطي نسبة الكبريت إلى النيتروجين البالغة 1:1 في النتريد المحدّد كتلة مولية مستنتجة للكبريت تبلغ نحو 32.1 g mol^{-1} ، وهو ما يتوافق مع الكبريت.

يفرض التركيب العددي قيوداً على الصيغة الأولية؛ أما تحديد النتريد الجزيئي بأنه S_4N_4 فيستند أيضاً إلى خواصه الكيميائية الموصوفة.

(ii)6.2

يظهر كل الكلور الموجود في الكلوريد الابتدائي في كلوريد الأمونيوم. ومن ثم

$$n(\text{ذرات Cl}) = 0.48007 \text{ mol},$$

و

$$m(Cl) = (0.48007)(35.453) = 17.020 \text{ g}.$$

وبالتالي فإن محتوى الكلوريد الابتدائي من الكبريت هو

$$m(S \text{ في الكلوريد}) = 24.71 - 17.020 = 7.690 \text{ g}.$$

باستخدام الكتلة المولية المستنتجة للكبريت،

$$n(S \text{ في الكلوريد}) \simeq \frac{7.690}{32.07} = 0.2398 \text{ mol}.$$

لذلك،

$$\frac{n(\text{ذرات Cl})}{n(\text{ذرات S})} \simeq \frac{0.4801}{0.2398} = 2.002 \simeq 2.$$

الكلوريد هو ثنائي كلوريد الكبريت، SCl_2 ، وتمثيل SMILES له هو ClSCl .

الأنواع الكيميائية المتبقية هي الأمونيا، NH_3 ، ذات تمثيل SMILES N، وكلوريد الأمونيوم، NH_4Cl ، ذو تمثيل SMILES $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{Cl}^-]$.

كميات النواتج تساوي تقريباً

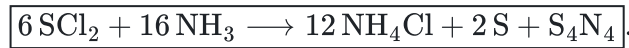
$$n(\text{العنصري S ذرات}) = \frac{2.57}{32.07} = 0.0801 \text{ mol},$$

$$n(\text{S}_4\text{N}_4) = \frac{0.15994}{4} = 0.03998 \text{ mol}.$$

بقسمة جميع الكميات على نحو 0.0400 mol نحصل على

$$n(\text{SCl}_2) : n(\text{NH}_3) : n(\text{NH}_4\text{Cl}) : n(\text{العنصري S ذرات}) : n(\text{S}_4\text{N}_4) \\ \simeq 6 : 16 : 12 : 2 : 1.$$

إذن المعادلة الموزونة وفق الرموز المستخدمة في السؤال هي



يدل الرمز S على الكبريت العنصري في صورته الكتلية. وعند كتابتها صراحةً بدلالة S_8 ، تكون الموازنة نفسها



المعاملات المطلوبة هي

$$n = 6, m = 16, p = 12, q = 2, r = 1, w = 1, x = 2, y = 4, z = 4.$$

يبلغ مجموع كتل المتفاعلات المعطاة g 35.61، في حين يبلغ مجموع كتل النواتج g 35.62. وهذا الفرق البالغ g 0.01 يتوافق مع دقة الكتل المذكورة.

6.2(iii)

في ثنائي كلوريد الكبريت، تكون حالة أكسدة الكلور -1، لذا تكون حالة أكسدة الكبريت +2.

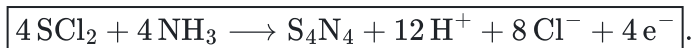
في رباعي نتريد رباعي الكبريت، يعطي الإسناد التقليدي لحالة الأكسدة -3 إلى النيتروجين

$$4x + 4(-3) = 0 \Rightarrow x = +3$$

للكبريت. أما الكبريت العنصري فحالة أكسدته 0.

وبالتالي، تتأكسد أربع ذرات كبريت من +2 إلى +3، فتُطْلَق أربعة إلكترونات، وتُخْتَزَل ذرتا كبريت من +2 إلى 0، فتستهلكان أربعة إلكترونات. ويبقى النيتروجين عند -3.

نصف تفاعل الأكسدة الموزون هو



ونصف تفاعل الاختزال المقابل هو



تمثيل SMILES لأيون الهيدروجين، H^+ ، هو $[\text{H}^+]$. هذه البروتونات أنواع بسيطة تُستخدم لأغراض الموازنة: ترتبط بها أمونيا إضافية لتكوين أيون الأمونيوم، NH_4^+ ، ذي تمثيل SMILES $[\text{NH}_4^+]$:



بجمع هذه المعادلات وضم أيونات الأمونيوم والكلوريد في كلوريد الأمونيوم، نحصل مجدداً على



تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 7: الديناميكا الحرارية لتمدد الكلور ولمعقدات النيكل مع الأمين/الإيثيلين ثنائي الأمين

الأمين

7.1 يتمدد مول واحد من $\text{Cl}_2(\text{g})$ ، يمكن افتراض خضوعه لقانون الغاز المثالي، من حالة ابتدائية عند 300 K وضغط $1.01325 \times 10^7 \text{ Pa}$ ، ضد ضغط خارجي ثابت مقداره $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ ، حتى يصل إلى ضغط نهائي مقداره $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$. ونتيجةً للتمدد، برد الغاز إلى درجة حرارة 239 K (وهي درجة الغليان العادية لـ Cl_2)، وتكتف 0.100 mol من Cl_2 .

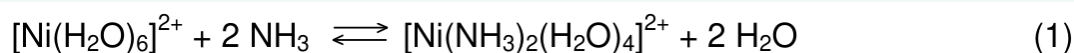
إنثالبي تبخر $\text{Cl}_2(\text{l})$ هو $20.42 \text{ kJ mol}^{-1}$ عند درجة الغليان العادية، والسعة الحرارية المولية لـ $\text{Cl}_2(\text{g})$ عند حجم ثابت هي $C_v = 28.66 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ، وكثافة $\text{Cl}_2(\text{l})$ هي 1.56 g cm^{-3} (عند 239 K). افترض أن السعة الحرارية المولية عند ضغط ثابت لـ $\text{Cl}_2(\text{g})$ هي $C_p = C_v + R$.

$$(1 \text{ atm}^{-1} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}, R = 8.314510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.0820584 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

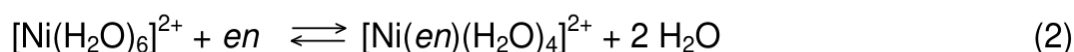
(i) ارسم مخططاً كاملاً لطااقات المدارات الجزيئية أو اكتب التوزيع الإلكتروني الكامل لـ Cl_2 . تتبأ برتبة الرابطة في Cl_2 ، ومن ثم حدد ما إذا كان هذا الجزيء ديامغناطيسيًا أو فرومغناطيسيًا أو بارامغناطيسيًا.

(ii) احسب التغير في الطاقة الداخلية (ΔE) والتغير في الإنتروپيا (ΔS_{sys}) للنظام في التحولات الموصوفة أعلاه.

7.2 للتفاعلات الآتية التي تحدث في محلول مائي مخفف عند 298 K:



$$^{-1} \text{ kJ mol}^{-1} \Delta H^0 = -33.5 \text{ و } \ln K_c = 11.60$$

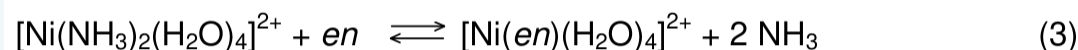


$$^{-1} \text{ kJ mol}^{-1} \Delta H^0 = -37.2 \text{ و } \ln K_c = 17.78$$

ملاحظة: en هو الإيثيلين ثنائي الأمين (ربيطة متعادلة ثنائية السن)

$$(^{-1} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.0820584 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} R = 8.314510)$$

احسب ΔG^0 و ΔS^0 و K_c عند 298 K للتفاعل [3] الذي يحدث في محلول مائي مخفف:



نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- **7.1(i)** للكور، Cl_2 ، ذي تمثيل SMILES ClCl ، التوزيع الكامل الآتي للمدارات الجزيئية المشغولة، باختيار z على امتداد الرابطة. يرمز كل $(\pi np_{x,y})^4$ إلى مدارين متساويين في الطاقة يحتوي كل منهما على إلكترونين.

$$\begin{aligned} &(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 \\ &(\sigma_g 2p_z)^2 (\pi_u 2p_{x,y})^4 (\pi_g^* 2p_{x,y})^4 (\sigma_u^* 2p_z)^2 \\ &(\sigma_g 3s)^2 (\sigma_u^* 3s)^2 (\sigma_g 3p_z)^2 (\pi_u 3p_{x,y})^4 (\pi_g^* 3p_{x,y})^4. \end{aligned}$$

رتبة رابطته هي 1، وهو ديامغناطيسي.

- **7.1(ii)** للنظام بأكمله:

$$\Delta E = -3.59 \text{ kJ}, \quad \Delta S_{\text{sys}} = +21.34 \text{ J K}^{-1}.$$

- **7.2** للتفاعل (3) عند 298 K:

$$\Delta G^0 = -15.3 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta S^0 = +39.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \quad K_c = 4.83 \times 10^2.$$

يُستخدم في ثابت الاتزان الاصطلاح المعتاد للتركيز القياسي.

الحل

7.1(i): التوزيع الإلكتروني ورتبة الرابطة والمغناطيسية

تقدم كل ذرة كلور 17 إلكترونًا، لذا يحتوي Cl_2 على 34 إلكترونًا. يشمل التوزيع الكامل في قسم الإجابات الأربعة والثلاثين جميعها؛ أما المدار المضاد للترابط $\sigma_u^*(3p_z)$ فهو فارغ. تشغل الإلكترونات الداخلية العشرون أعدادًا متساوية من المدارات الرابطة والمضادة للترابط، لذا تتلشى مساهماتها في رتبة الرابطة. ومن إلكترونات التكافؤ الأربعة عشر:

- تشغل ثمانية إلكترونات مدارات رابطة: اثنان في $\sigma_g(3s)$ ، واثنان في $\sigma_g(3p_z)$ ، وأربعة في مداري $\pi_u(3p)$.
- تشغل ستة إلكترونات مدارات مضادة للترابط: اثنان في $\sigma_u^*(3s)$ وأربعة في مداري $\pi_g^*(3p)$.

وبناءً على ذلك،

$$\text{رتبة الرابطة} = \frac{N_{\text{bonding}} - N_{\text{antibonding}}}{2} = \frac{8 - 6}{2} = \boxed{1}.$$

جميع المدارات المشغولة تحتوي على إلكترونين لكل منها. ولا توجد إلكترونات منفردة، لذا فإن الجزيء ديامغناطيسي.

7.1(ii): التغيرات في الطاقة الداخلية والإنتروبيا

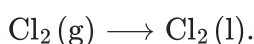
يحتوي النظام النهائي على

$$n_g = 0.900 \text{ mol}, \quad n_l = 0.100 \text{ mol},$$

عند $T_f = 239 \text{ K}$ و $P_f = 1 \text{ atm}$.

كل من الطاقة الداخلية والإنتروبيا دالة حالة. لذا يمكننا حساب تغيريهما على طول المسار المرجعي العكوس الآتي:

1. تمديد كمية الغاز الابتدائية البالغة 1 mol تمددًا متساوي الحرارة عند 300 K من 100 atm إلى 1 atm.
2. تبريد ذلك المول من الغاز عند 1 atm من 300 K إلى 239 K.
3. تكثيف 0.100 mol تكثيفًا عكوسًا عند 239 K و 1 atm:



السعة الحرارية المولية المطلوبة هي

$$C_p = C_v + R = 28.66 + 8.314510 = 36.974510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

الطاقة الداخلية

بالنسبة إلى الغاز المثالي، يكون في الخطوة المتساوية الحرارة $\Delta E_1 = 0$. ويسهم التبريد بمقدار

$$\Delta E_2 = nC_v(T_f - T_i) = (1.000)(28.66)(239 - 300) = -1748.26 \text{ J}.$$

لتحويل إنتالبي التبخر إلى تغير في الطاقة الداخلية، نستخدم

$$\Delta H_{\text{vap}} = \Delta U_{\text{vap}} + P_f(\bar{V}_g - \bar{V}_l).$$

وبما أن $P_f \bar{V}_g = RT_f$ ، فإن

$$\Delta U_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}} - RT_f + P_f \bar{V}_l.$$

للتكثف الإشارة المعاكسة. ومن ثم

$$\Delta E = nC_v(T_f - T_i) - n_l \left(\Delta H_{\text{vap}} - RT_f + P_f \bar{V}_l \right).$$

لحساب التصحيح الصغير الناتج عن حجم السائل، نستخدم الكتلة المولية المتعارف عليها $M(\text{Cl}_2) \simeq 70.90 \text{ g mol}^{-1}$

$$\bar{V}_l = \frac{M}{\rho} = \frac{70.90}{1.56} = 45.45 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 4.545 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

ومن ثم

$$n_l P_f \bar{V}_l \simeq 0.461 \text{ J}.$$

بجمع المساهمات،

$$\begin{aligned} \Delta E &= -1748.26 - (0.100) [20420 - (8.314510)(239)] - 0.461 \\ &= -3592.00 \text{ J}. \end{aligned}$$

إذاً،

$$\boxed{\Delta E = -3.59 \text{ kJ}}.$$

الإنتروبيا

للتمدد العكوس المتساوي الحرارة،

$$\Delta S_1 = nR \ln \frac{P_i}{P_f} = (1.000)(8.314510) \ln 100 = 38.2897 \text{ J K}^{-1}.$$

للتبريد عند ضغط ثابت،

$$\Delta S_2 = nC_p \ln \frac{T_f}{T_i} = (1.000)(36.974510) \ln \frac{239}{300} = -8.40501 \text{ J K}^{-1}.$$

عند درجة الغليان العادية، يحرق التكثف العكوس الحرارة الكامنة عند درجة حرارة ثابتة:

$$\Delta S_3 = -\frac{n_l \Delta H_{\text{vap}}}{T_f} = -\frac{(0.100)(20420)}{239} = -8.54393 \text{ J K}^{-1}.$$

وعليه

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{sys}} &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 \\ &= 38.2897 - 8.40501 - 8.54393 \\ &= \boxed{+21.34 \text{ J K}^{-1}}. \end{aligned}$$

تفوق زيادة الإنتروبيا الناتجة عن التمدد انخفاض الإنتروبيا الناتجة عن التبريد والتكثف. ويعطي المسار المرجعي العكوس فرق الإنتروبيا بين الحالتين الفعليتين الابتدائية والنهائية، رغم أن التمدد الفعلي غير عكوس.

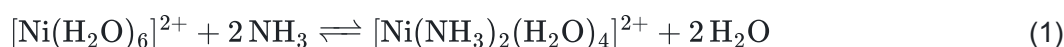
7.2: اتزانات معقدات النيكل

تُعرّف الأنواع الكيميائية المستخدمة في التفاعلات أدناه. وتستخدم تمثيلات SMILES التناسقية أسهًا للروابط من الذرة المانحة إلى الفلز.

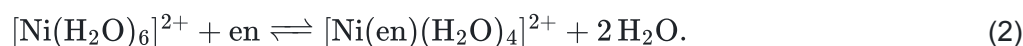
النوع الكيميائي واسمه	SMILES
H ₂ O، الماء	O
NH ₃ ، الأمونيا	N
H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂ ، الإيثيلين ثنائي الأمين (إيثان-1,2-ثنائي الأمين)، واختصاره <i>en</i>	NCCN
[Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺ ، أيون سداسي أكو النيكل(II)	([OH2]->)([OH2]->)([OH2]->)([OH2]->[Ni+2] [OH2]->([OH2]->))
[Ni(NH ₃) ₂ (H ₂ O) ₄] ²⁺ ، أيون ثنائي أمين رباعي أكو النيكل(II)	([OH2]->)([OH2]->)([NH3]->)([NH3]->[Ni+2] [OH2]->([OH2]->))
[Ni(en)(H ₂ O) ₄] ²⁺ ، أيون رباعي أكو(إيثان-1,2-ثنائي الأمين)النيكل(II)	1(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])[Ni+2] <-[NH2]CC[NH2]->1

لهذه المعقدات تناسق ثماني السطوح. ويرتبط الإيثيلين ثنائي الأمين عبر ذرتي النيتروجين كليهما في موقعي تناسق متجاورين، مكونًا حلقة مغلّبة خماسية الأعضاء. وتحدد تمثيلات SMILES كيفية اتصال الذرات دون تعيين متماكب فراغي ثماني السطوح؛ ولا تميز المسألة بين الشكلين المقرون والمفروق للمعقد ثنائي الأمين.

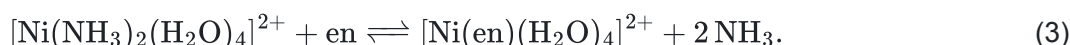
التفاعلات الموزونة هي



و



تؤدي إضافة التفاعل (2) إلى عكس التفاعل (1) إلى إلغاء معقد سداسي الأكو والماء، فنحصل على



وبناءً على ذلك،

$$\Delta G_3^0 = \Delta G_2^0 - \Delta G_1^0, \quad \Delta H_3^0 = \Delta H_2^0 - \Delta H_1^0, \quad K_{c,3} = \frac{K_{c,2}}{K_{c,1}}.$$

ثابت الاتزان

$$\ln K_{c,3} = 17.78 - 11.60 = 6.18,$$

لذا

$$K_{c,3} = e^{6.18} = 4.83 \times 10^2.$$

تُفهم التراكيز هنا على أنها مقيسة نسبةً إلى التركيز القياسي، كما يقتضي كون حجة اللوغاريتم عديمة الأبعاد.

التغير في طاقة غيبس القياسية

$$\begin{aligned} \Delta G_3^0 &= -RT \ln K_{c,3} \\ &= -(8.314510)(298)(6.18) \\ &= -15312.3 \text{ J mol}^{-1}. \end{aligned}$$

وعليه

$$\Delta G_3^0 = -15.3 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

التغير في الإنتروبيا القياسية
أولاً،

$$\Delta H_3^0 = (-37.2) - (-33.5) = -3.7 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

باستخدام $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$

$$\begin{aligned}\Delta S_3^0 &= \frac{\Delta H_3^0 - \Delta G_3^0}{T} \\ &= \frac{-3700 - (-15312.3)}{298} \\ &= 38.9676 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

إذاً،

$$\Delta S_3^0 = +39.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

يتسق التغير المواتي في الإنتروبيا مع التأثير المخلبي: فارتباط جزيء حر واحد من الإيثيلين ثنائي الأمين يحرر جزيئين حرين من الأمونيا. كما أن التبادل طارد للحرارة بدرجة طفيفة.

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

المسألة 8: الترسيب الكهربائي لطبقات أحادية من النحاس على Pt(100)

يُحضّر محلول إلكتروليتي من CuSO_4 و H_2SO_4 والماء المقطر، ويبلغ حجمه 100.0 cm^3 . تركيزا H^+ و Cu^{2+} في المحلول الإلكتروني هما $c(\text{H}^+) = 1.000 \text{ M}$ و $c(\text{Cu}^{2+}) = 1.000 \times 10^{-2} \text{ M}$ (mol dm^{-3})، على الترتيب. يُغمّر قطبان مكعبان من البلاتين في المحلول الإلكتروني. كل من القطبين بلورة أحادية، ولا ينكشف للمحلول الإلكتروني إلا وجه واحد (100) منه (أما الأوجه الخمسة الأخرى فمحمّولة مادياً بعازل مستقر في المحلول الإلكتروني). تبلغ مساحة السطح المكشوف لكل قطب 1.000 cm^2 . أثناء التحليل الكهربائي، تمر شحنة كلية مقدارها 2.0000 C بين المهبط والمصعد. تحدث عند المهبط عمليتان مترامتان: ترسيب طبقة من Cu بنمو فوق متوافق بلورياً (طبقة تلو أخرى)، وتوليد غاز H_2 . وعند المصعد، يتولد غاز O_2 . يُجمع غاز H_2 في دورق تحت الظروف الآتية (افترض سلوك الغاز المثالي):

$$P(\text{H}_2) = 1.01325 \times 10^4 \text{ Pa}, T = 273.15 \text{ K}, \text{حجم } \text{H}_2 \text{ يساوي } 2.0000 \text{ cm}^3$$

8.1 اكتب معادلات العمليات التي تحدث عند القطبين.

8.2 احسب عدد مولات غاز H_2 المتولد عند المهبط وعدد مولات Cu المترسبة على القطب.

8.3 احسب عدد الطبقات الأحادية من Cu المتشكلة على مهبط Pt (100).

لاحظ أن ثابت الشبكة البلورية لـ Pt هو $a(\text{Pt}) = 3.9236 \times 10^{-8} \text{ cm}$.

لكل من Pt و Cu بنية بلورية مكعبة متمركزة الوجوه (fcc).

الكتل المولية والثوابت:

$$M(\text{H}) = 1.00795 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{Cu}) = 63.546 \text{ g mol}^{-1}$$

$$e = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$F = 96485.3 \text{ C mol}^{-1}$$

$$R = 8.314510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.0820584 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$V_m = 22.4141 \text{ dm}^3$$

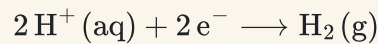
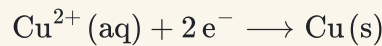
$$1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$N_A = 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

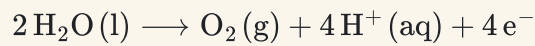
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 8.1 المهبط:



المصعد:



الأنواع الجزيئية والأيونية هي أيون النحاس (II) $[\text{Cu}+2]$ ، وأيون الهيدروجين $[\text{H}^{+}]$ ، والهيدروجين الجزيئي $[\text{H}_2]$ ، والماء O ، والأكسجين الجزيئي $\text{O}=\text{O}$.

• 8.2

$$n(\text{H}_2) = 8.9230 \times 10^{-6} \text{ mol}, \quad n(\text{Cu}) = 1.441 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

• 8.3

$$L = 6.681 \times 10^2 \text{ طبقة أحادية} \approx 668 \text{ طبقة أحادية}.$$

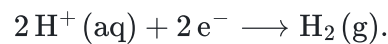
الحل

8.1

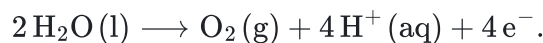
يحدث الاختزال عند المهبط. تكتسب أيونات النحاس (II) إلكترونين لكل أيون، فتتغير حالة أكسدة النحاس من +2 إلى 0، ويترسب النحاس الفلزي:



في الوقت نفسه، تُختزل أيونات الهيدروجين إلى هيدروجين جزيئي. يحتاج أيون هيدروجين إلى إلكترونين لتكوين جزيء واحد:



تحدث الأكسدة عند المصعد. الماء هو مصدر الأكسجين المتصاعد؛ وتتغير حالة أكسدة الأكسجين من -2 في الماء إلى 0 في الأكسجين الجزيئي. وتؤدي موازنة الذرات والشحنة في المحلول الإلكتروليتي الحمضي إلى:



8.2

ضغط الهيدروجين المعطى هو $1.01325 \times 10^4 \text{ Pa}$ ، وهو يعادل 0.100000 atm . نحول حجم الغاز إلى وحدات النظام الدولي:

$$V = 2.0000 \text{ cm}^3 = 2.0000 \times 10^{-6} \text{ m}^3.$$

باستخدام معادلة الغاز المثالي،

$$\begin{aligned}
 n(\text{H}_2) &= \frac{PV}{RT} \\
 &= \frac{(1.01325 \times 10^4 \text{ Pa})(2.0000 \times 10^{-6} \text{ m}^3)}{(8.314510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(273.15 \text{ K})} \\
 &= 8.9229558 \times 10^{-6} \text{ mol}.
 \end{aligned}$$

هنا $\text{Pa m}^3 = \text{J}$ ، لذا تكون الوحدة الناتجة هي المول. ومن ثم،

$$n(\text{H}_2) = 8.9230 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

يستهلك كل مول من الهيدروجين وكل مول من النحاس المترسب مولين من الإلكترونات. وبناءً على ذلك، تكون موازنة الشحنة عند المهبط

$$Q = 2F n(\text{H}_2) + 2F n(\text{Cu}).$$

تمر بالمصعد الشحنة الكلية نفسها؛ ولا تمثل شحنته مساهمة إضافية في موازنة الشحنة هذه عند المهبط. وعليه،

$$\begin{aligned}
 n(\text{Cu}) &= \frac{Q}{2F} - n(\text{H}_2) \\
 &= \frac{2.0000 \text{ C}}{2(96485.3 \text{ C mol}^{-1})} - 8.9229558 \times 10^{-6} \text{ mol} \\
 &= 1.4413173 \times 10^{-6} \text{ mol}.
 \end{aligned}$$

بالتقريب بعد إجراء الطرح نحصل على

$$n(\text{Cu}) = 1.441 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

للتحقق من الاتساق، فإن الكمية الابتدائية من أيونات النحاس (II) هي

$$(1.000 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3})(0.1000 \text{ dm}^3) = 1.000 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

وهي كمية تزيد بكثير على ما يلزم لتكوين هذه الكمية المترسبة.

8.3

في نموذج الطبقة ذات النمو الفوقي المتوافق بلوريًا الوارد في المسألة، تشغل طبقة أحادية من النحاس المواقع السطحية لشبكة (100)Pt.

لننظر إلى مربع طول ضلعه a على وجه (100) من بنية مكعبة متمركزة الوجوه (fcc). يحتوي هذا المربع على أربع ذرات عند الزوايا، تشترك في كل منها أربعة مربعات من هذا النوع، وعلى ذرة واحدة في مركز الوجه تقع بالكامل داخل المربع. لذا فإن عدد الذرات في كل مربع هو

$$4 \left(\frac{1}{4} \right) + 1 = 2.$$

ومن ثم تكون الكثافة الذرية السطحية

$$\sigma_{(100)} = \frac{2}{a^2} = \frac{2}{(3.9236 \times 10^{-8} \text{ cm})^2} = 1.2991537 \times 10^{15} \text{ atoms cm}^{-2}.$$

لا يترسب النحاس إلا على وجه المهبط المكشوف. ولساحته $A = 1.000 \text{ cm}^2$ ، تحتوي طبقة أحادية كاملة على

$$N_1 = \sigma_{(100)} A = 1.2991537 \times 10^{15} \text{ ذرة}.$$

العدد الكلي لذرات النحاس المترسبة، مع الاحتفاظ بالقيمة غير المقربة لحساب عدد المولات، هو

$$\begin{aligned}
 N_{\text{dep}} &= n(\text{Cu}) N_A \\
 &= (1.4413173 \times 10^{-6} \text{ mol})(6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \\
 &= 8.6798144 \times 10^{17} \text{ ذرة}.
 \end{aligned}$$

وعليه، فإن كمية النحاس المترسبة، معبرًا عنها بعدد الطبقات الأحادية، هي

$$L = \frac{N_{\text{dep}}}{N_1} = \frac{n(\text{Cu}) N_A a^2}{2A} = 668.11296.$$

ومن ثم،

$$L = 6.681 \times 10^2 \text{ طبقة أحادية} \approx 668 \text{ طبقة أحادية}.$$

تصف الشبكة المكعبة متمركزة الوجوه (fcc) واتجاهها (100) بلورة فلزية ممتدة؛ ولا تُمثَّل صيغ SMILES الجزيئية هذه البنية الهندسية السطحية.

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