

IChO 2003

المسائل النظرية والحلول · أثينا، اليونان · 35 مسألة نظرية مع حلول كاملة

eulersolve.org/icho/2003/

المسألة 1: ذوبانية يودات الثوريوم

القسم A: الكيمياء العامة

السؤال 1

تُعطى الذوبانية المولارية s (mol dm^{-3}) للمركب $\text{Th}(\text{IO}_3)_4$ بدلالة حاصل ضرب الذوبانية K_{sp} لملح الثوريوم الشحيح الذوبان هذا بالمعادلة:

$$s = (K_{sp}/128)^{1/4} \quad \boxed{} \text{ (a)}$$

$$s = (K_{sp}/256)^{1/5} \quad \boxed{} \text{ (b)}$$

$$s = 256 K_{sp}^{1/4} \quad \boxed{} \text{ (c)}$$

$$s = (128 K_{sp})^{1/4} \quad \boxed{} \text{ (d)}$$

$$s = (256 K_{sp})^{1/5} \quad \boxed{} \text{ (e)}$$

$$s = (K_{sp}/128)^{1/5}/2 \quad \boxed{} \text{ (f)}$$

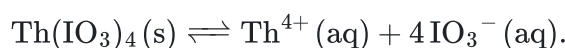
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 1. (b) $s = \left(\frac{K_{sp}}{256} \right)^{1/5}$. ضع علامة في المربع المجاور للخيار (b) فقط.

الحل

1. تذوب يودات الثوريوم (IV) وفقاً للمعادلة



الأيونات الذائبة هي أيون الثوريوم (IV)، $[\text{Th}+4]$ ، وأيون اليودات، $\text{I} (= \text{O}) = \text{O} [-\text{O}]$. يمثل ترميز SMILES لليودات إحدى صيغ الرنين؛ ولا يرمز الشكل الهندسي الهرمي الثلاثي للأيون.

عند ذوبانية مولارية مقدارها s ، يوفر كل مول من الملح مولاً واحداً من أيونات الثوريوم (IV) وأربعة مولات من أيونات اليودات. ومن ثم، بالتعبير عن التراكيز بوحدة mol dm^{-3} ،

$$[\text{Th}^{4+}] = s, \quad [\text{IO}_3^-] = 4s.$$

باستخدام صيغة حاصل ضرب الذوبانية المعتمدة على التراكيز، مع إغفال المادة الصلبة النقية،

$$K_{sp} = [\text{Th}^{4+}][\text{IO}_3^-]^4 = s(4s)^4 = 256s^5.$$

$$s = \left(\frac{K_{sp}}{256} \right)^{1/5},$$

وهذا هو الخيار (b).

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.

المسألة 2: التركيز الدقيق لأيونات الهيدروجين في حمض الهيدروكلوريك

أَيُّ من المعادلات الآتية يجب استخدامها لحساب $[H^+]$ بدقة في محلول مائي من HCl عند أي تركيز c_{HCl} ؟
 $(K_w = 1 \times 10^{-14})$

(a) $[H^+] = c_{HCl}$ ()

(b) $[H^+] = c_{HCl} + K_w/[H^+]$ ()

(c) $[H^+] = c_{HCl} + K_w$ ()

(d) $[H^+] = c_{HCl} - K_w/[H^+]$ ()

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

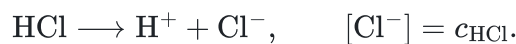
الإجابات

• 2: (b). ضع علامة في الخانة المجاورة للمعادلة الآتية فقط

$$[H^+] = c_{HCl} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

الحل

2. في النموذج الذي تفترضه المسألة، يتفكك كلوريد الهيدروجين Cl تفككاً تاماً إلى أيونات الهيدروجين (البروتونات) $[H^+]$ وأيونات الكلوريد $[Cl^-]$. وباستخدام الرمز H^+ الذي تعتمد عليه المسألة لأيونات الهيدروجين في المحلول المائي،



يخضع الماء O أيضاً للتأين الذاتي، مولداً أيونات الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيد $[OH^-]$:



وعليه،

$$K_w = [H^+][OH^-], \quad [OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$$

يقتضي التعادل الكهربائي تساوي التركيز الكلي للشحنات الموجبة والتركيز الكلي للشحنات السالبة:

$$[H^+] = [Cl^-] + [OH^-].$$

بالتعويض نحصل على

$$[H^+] = c_{HCl} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

وهي المعادلة الواردة في الخيار (b).

وبصورة مكافئة، بوضع $h = [\text{H}^+]$

$$h^2 - c_{\text{HCl}}h - K_w = 0.$$

يكون الجذر الموجب المقبول فيزيائياً هو

$$[\text{H}^+] = \frac{c_{\text{HCl}} + \sqrt{c_{\text{HCl}}^2 + 4K_w}}{2}.$$

عند التعبير عن التراكيز بوحدة mol L^{-1} ، يكون حاصل ضرب التراكيز المعطى هو $K_w = 1 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$. وعندما $c_{\text{HCl}} \rightarrow 0$ ، يؤول هذا التعبير، على نحو صحيح، إلى

$$[\text{H}^+] \rightarrow \sqrt{K_w} = 1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}.$$

يهمل الخيار (a) مساهمة الماء، ولا يمثل إلا تقريباً عندما $c_{\text{HCl}} \gg \sqrt{K_w}$. ويضيف الخيار (c) المقدار K_w بدلاً من تركيز الهيدروكسيد؛ أما الخيار (d) فيتضمن إشارة خاطئة في موازنة الشحنة. وتتحقق الدقة المذكورة ضمن نموذج الاتزان القائم على التراكيز والتفكك التام الذي تفترضه المسألة.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظومون.

المسألة 3: عبارات حول محلول الغلوكوز

- الكتلة المولية للغلوكوز ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) هي 180 g mol^{-1} ، و N_A هو ثابت أفوغادرو. أيّ العبارات الآتية غير صحيحة؟
- (a) يُحضّر محلول مائي من الغلوكوز بتركيز 0.5 M بإذابة 90 g من الغلوكوز للحصول على 1000 cm^3 من المحلول. ()
- (b) كمية من الغلوكوز مقدارها 1.00 mmol كتلتها 180 mg . ()
- (c) تحتوي كمية من الغلوكوز مقدارها 0.0100 mol على $24 \times N_A \times 0.0100$ ذرة. ()
- (d) تحتوي 90.0 g من الغلوكوز على $3 \times N_A$ ذرة كربون. ()
- (e) تحتوي 100 cm^3 من محلول بتركيز 0.10 M على 18 g من الغلوكوز. ()

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- (a) صحيحة.
- (b) صحيحة.
- (c) صحيحة.
- (d) صحيحة.
- (e) غير صحيحة: يحتوي المحلول على 1.8 g من الغلوكوز.

الحل

يُمثّل اتصال الذرات في البنية ذات السلسلة المفتوحة للغلوكوز، $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ، بترميز SMILES التالي:

$\text{O}=\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CO}$. أُغفلت الكيمياء الفراغية لأنها لا تؤثر في هذه الحسابات.

نستخدم

$$n = \frac{m}{M}, \quad c = \frac{n}{V},$$

حيث $M = 180 \text{ g mol}^{-1}$ ، و V هو الحجم النهائي للمحلول بالتر.

(a) كمية مادة الجلوكوز هي

$$n = \frac{90 \text{ g}}{180 \text{ g mol}^{-1}} = 0.5 \text{ mol}.$$

بما أن $1000 \text{ cm}^3 = 1 \text{ L}$ ، فإن

$$c = \frac{0.5 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0.5 \text{ mol L}^{-1} = 0.5 \text{ M}.$$

العبارة صحيحة.

(b) بتحويل المليمولات إلى مولات نحصل على

$$m = nM = (1.00 \times 10^{-3} \text{ mol})(180 \text{ g mol}^{-1}) = 0.180 \text{ g} = 180 \text{ mg}.$$

العبارة صحيحة.

(c) يحتوي كل جزيء جلوكوز على

$$6 + 12 + 6 = 24 \text{ ذرة}.$$

تحتوي العينة على $0.0100N_A$ جزيء جلوكوز، لذا فإن العدد الكلي للذرات فيها هو

$$N_{\text{الذرات}} = 24 \times 0.0100N_A = 0.240N_A.$$

العبارة صحيحة.

(d) كمية مادة الجلوكوز هي

$$n = \frac{90.0 \text{ g}}{180 \text{ g mol}^{-1}} = 0.500 \text{ mol}.$$

يحتوي كل جزيء جلوكوز على ست ذرات كربون. لذلك، تحتوي العينة على عدد من ذرات الكربون مقداره

$$N_{\text{ذرات الكربون}} = 6 \times 0.500N_A = 3.00N_A.$$

العبارة صحيحة.

(e) حجم المحلول هو

$$100 \text{ cm}^3 = 0.100 \text{ L}.$$

ومن ثم،

$$n = cV = (0.10 \text{ mol L}^{-1})(0.100 \text{ L}) = 0.010 \text{ mol},$$

و

$$m = nM = (0.010 \text{ mol})(180 \text{ g mol}^{-1}) = \boxed{1.8 \text{ g}}.$$

الكتلة المذكورة، 18 g، تساوي عشرة أمثال الكتلة الصحيحة. وعليه، فإن (e) هي العبارة الوحيدة غير الصحيحة.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.

المسألة 4: عدد الجزيئات في سائل

إذا كانت كثافة مركب سائل B هي ρ (بوحدة g cm^{-3})، وكان M هو الكتلة المولية للمركب B و N_A هو ثابت أفوغادرو، فإن عدد جزيئات B في 1 dm^3 من هذا المركب هو:

$$(a) \quad (1000 \times \rho)/(M \times N_A)$$

$$(b) \quad (1000 \times \rho \times N_A)/M$$

$$(c) \quad (N_A \times \rho)/(M \times 1000)$$

$$(d) \quad (N_A \times \rho \times M)/1000$$

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 4. (b) $N = \frac{1000\rho N_A}{M}$ جزيئاً. ضع علامة في المربع بجانب (b): واترك المربعات الأخرى فارغة.

الحل

الحجم هو

$$V = 1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ cm}^3.$$

كتلة السائل هي $m = \rho V$ ، وكمية مادته هي

$$n = \frac{m}{M} = \frac{\rho V}{M}.$$

بضرب كمية المادة في ثابت أفوغادرو نحصل على عدد الجزيئات:

$$N = nN_A = \frac{\rho V N_A}{M}.$$

عند التعبير عن ρ بوحدة g cm^{-3} ، وعن M بوحدة g mol^{-1} ، وعن N_A بوحدة mol^{-1} ، نحصل بالتعويض على

$$N = \frac{1000\rho N_A}{M}.$$

تُختزل الوحدات كما يلزم للحصول على عدد:

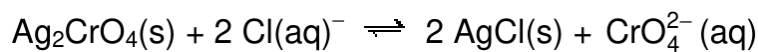
$$\frac{(\text{g cm}^{-3})(\text{cm}^3)}{\text{g mol}^{-1}} \text{mol}^{-1} = 1.$$

إذن، (b) هي الإجابة الصحيحة.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.

المسألة 5: تحويل كرومات الفضة إلى كلوريد الفضة

يُعطى ثابت اتزان التفاعل:



بالمعادلة:

$$K = K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)/K_{sp}(\text{AgCl})^2 \quad (a)$$

$$K = K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) \times K_{sp}(\text{AgCl})^2 \quad (b)$$

$$K = K_{sp}(\text{AgCl})/K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) \quad () \text{ (c)}$$

$$K = K_{sp}(\text{AgCl})^2 / K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) \quad () \text{ (d)}$$

$$K = K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)/K_{sp}(\text{AgCl}) \quad () \text{ (e)}$$

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• (a) صحيح. ضع علامة في هذا المربع:
$$K = \frac{K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[K_{sp}(\text{AgCl})]^2}$$

• (b) غير صحيح؛ اترك المربع فارغاً.

• (c) غير صحيح؛ اترك المربع فارغاً.

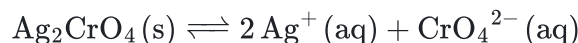
• (d) غير صحيح؛ اترك المربع فارغاً.

• (e) غير صحيح؛ اترك المربع فارغاً.

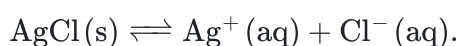
الحل

الأنواع الكيميائية المشاركة هي كرومات الفضة $[+Ag] \cdot [+Ag] \cdot [-O] [Cr] (O=) (O=) [-O] \cdot [Ag] \cdot [Cl-]$ ، وكلوريد الفضة $[Ag] \cdot [Cl-]$ ، وأيون الفضة (I) $[+Ag]$ ، وأيون الكلوريد $[Cl-]$ ، وأيون الكرومات $[-O] [Cr] (O=) (O=) [-O]$. تحدد تمثيلات SMILES للأملاح الأيونات المكونة لها ونسبها الستوكيومترية: وتشكل المواد الصلبة شبكات أيونية ممتدة. ويكون التناسق حول الكروم في أيون الكرومات رباعي السطوح.

اتزاننا الذويان هما



و

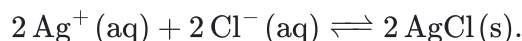


باستخدام الفعاليات اللابعدية، واعتبار فعالية كل مادة صلبة نقية مساوية للواحد،

$$K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = a(\text{Ag}^+)^2 a(\text{CrO}_4^{2-}),$$

$$K_{sp}(\text{AgCl}) = a(\text{Ag}^+)a(\text{Cl}^-).$$

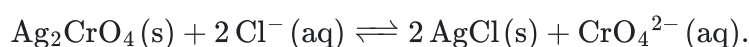
نعكس الاتزان الثاني ونضاعف معاملاته:



عكس الاتزان يجعل ثابتة مقلوب الثابت الأصلي، ومضاعفة معاملاته تجعل الثابت مربع الثابت الأصلي. ومن ثم فإن ثابت تفاعل الترسيب هذا هو

$$\frac{1}{[K_{sp}(\text{AgCl})]^2}.$$

بإضافته إلى تفاعل ذوبان كرومات الفضة، تُغني أيونات الفضة من طرفي المعادلة ونحصل على التفاعل المطلوب:



تُضرب ثوابت الاتزان بعضها في بعض عند جمع التفاعلات، لذا

$$K = \frac{K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[K_{sp}(\text{AgCl})]^2}.$$

وبصورة مكافئة، تعطي قسمة تعبير ي حاصل ضرب الذوبانية

$$K = \frac{a(\text{CrO}_4^{2-})}{a(\text{Cl}^-)^2},$$

وهو بالضبط تعبير ثابت الاتزان للتفاعل المذكور. لذلك فإن (a) هو الاختيار الصحيح.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظومون.

المسألة 6: تحضير محلول فوسفات منظم

كم cm^3 من محلول NaOH بتركيز M 1.00 يجب إضافته إلى 100.0 cm^3 من محلول H_3PO_4 بتركيز M 0.100 للحصول على محلول فوسفات منظم تبلغ قيمة pH له نحو 7.2؟ (قيم pK لحمض H_3PO_4 هي $pK_1 = 2.1$ ، $pK_2 = 7.2$ ، $pK_3 = 12.0$)

(a) 5.0 cm^3 ()

(b) 10.0 cm^3 ()

(c) 15.0 mL ()

(d) 20.0 mL ()

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 6. (c): أضف $15.0 \text{ cm}^3 = 15.0 \text{ mL}$ من محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز M 1.00.

الحل

6. الزوج المنظم المرتبط بالقيمة $pK_2 = 7.2$ هو:

- ثنائي هيدروجين الفوسفات، H_2PO_4^- : $\text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})[\text{O}^-]$
- هيدروجين الفوسفات، HPO_4^{2-} : $\text{O}=\text{P}(\text{O})([\text{O}^-])[\text{O}^-]$

معادلة هندرسون-هاسلبالخ هي

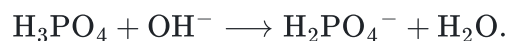
$$pH = pK_2 + \log_{10} \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}.$$

وعليه، فإن تحقق $pH = pK_2 = 7.2$ يتطلب تساوي تركيزي هذين الأيونين، ومن ثم تساوي كميتيهما. ويبرر التباعد الكبير بين قيمتي pK_1 و pK_3 إهمال الأشكال الأخرى للفوسفات عند هذه القيمة من pH .

في البداية، تكون كمية حمض الفوسفوريك، H_3PO_4 ($\text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})\text{O}$)، هي

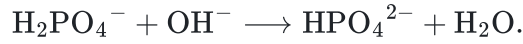
$$n_0 = (0.100 \text{ mol L}^{-1})(0.1000 \text{ L}) = 0.0100 \text{ mol}.$$

يوفر هيدروكسيد الصوديوم ($[\text{Na}^+] + [\text{OH}^-]$) أيونات الهيدروكسيد، OH^- ($[\text{OH}^-]$). أولاً، يُعادل مكافئ واحد حمض الفوسفوريك ليحوّله إلى ثنائي هيدروجين الفوسفات:



ويستهلك ذلك 0.0100 mol من الهيدروكسيد.

بعد ذلك، يجب تحويل نصف ثنائي هيدروجين الفوسفات إلى هيدروجين الفوسفات:



ويستهلك ذلك كمية إضافية مقدارها

$$\frac{0.0100}{2} = 0.00500 \text{ mol}$$

من الهيدروكسيد، لتبقى كمية مقدارها 0.00500 mol من كل مكون من مكوني المحلول المنظم.

في هاتين المعادلتين، يمثل H_2O الماء (o)؛ أما أيون الصوديوم، Na^+ ($[\text{Na}]$)، فهو أيون متفرج.

ومن ثم، فإن الكمية الكلية المطلوبة من هيدروكسيد الصوديوم هي

$$n(\text{NaOH}) = 0.0100 + 0.00500 = 0.0150 \text{ mol},$$

ومنها نحصل على

$$V = \frac{0.0150 \text{ mol}}{1.00 \text{ mol L}^{-1}} = 0.0150 \text{ L} = \boxed{15.0 \text{ cm}^3}.$$

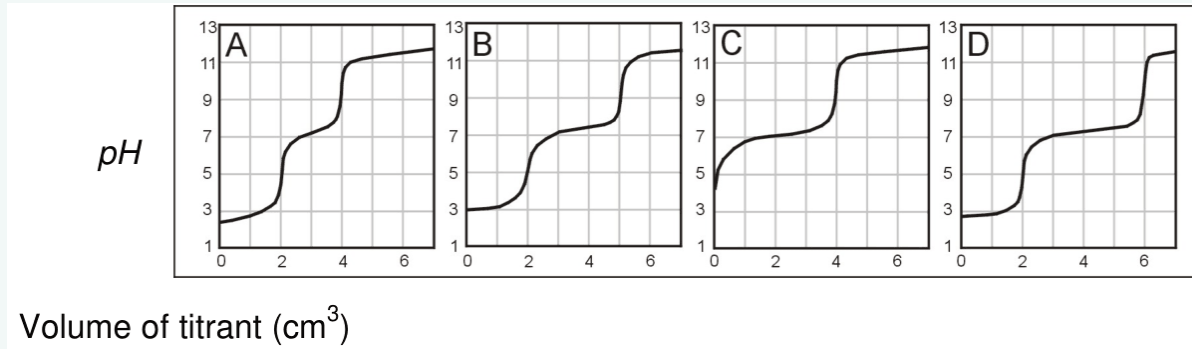
إذن، اختر (c).

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.

المسألة 7: منحنيات معايرة محاليل الفوسفات

تُعاير محاليل تحتوي على H_3PO_4 و/أو NaH_2PO_4 بمحلول قياسي لقاعدة قوية. اربط محتويات هذه المحاليل بمنحنيات المعايرة (pH بدلالة حجم محلول المعايرة) المبينة في الشكل:

(بالنسبة إلى H_3PO_4 : $pK_1 = 2.1$, $pK_2 = 7.2$, $pK_3 = 12.0$)



(a) تحتوي العينة على H_3PO_4 فقط.

المنحنى A ()، المنحنى B ()، المنحنى C ()، المنحنى D ()

(b) تحتوي العينة على كليهما بنسبة مولية 2 : 1 H_3PO_4 : NaH_2PO_4 .

المنحنى A ()، المنحنى B ()، المنحنى C ()، المنحنى D ()

(c) تحتوي العينة على كليهما بنسبة مولية 1 : 1 H_3PO_4 : NaH_2PO_4 .

المنحنى A ()، المنحنى B ()، المنحنى C ()، المنحنى D ()

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- (a) المنحنى A.
- (b) المنحنى B.
- (c) المنحنى D.

الحل

الأنواع الكيميائية اللازمة للشرح هي:

الاسم	الصيغة	SMILES
حمض الفوسفوريك	H_3PO_4	<chem>O=P(O)(O)O</chem>
فوسفات ثنائي هيدروجين الصوديوم	NaH_2PO_4	<chem>O=P([O-])(O)O.[+Na]</chem>
أيون فوسفات ثنائي الهيدروجين	H_2PO_4^-	<chem>O=P([O-])(O)O</chem>
أيون فوسفات الهيدروجين	HPO_4^{2-}	<chem>O=P([O-])([O-])O</chem>
أيون الهيدروكسيد	OH^-	<chem>[-OH]</chem>
الماء	H_2O	<chem>O</chem>

لكن كميتا المادة الابتدائيتان لحمض الفوسفوريك وفوسفات ثنائي هيدروجين الصوديوم a و b مول، على الترتيب. تقابل نقطتا التكافؤ المرصودتان تفاعلي التعادل المتتاليين



و



يتطلب الوصول إلى نقطة التكافؤ الأولى a مول من الهيدروكسيد. وعند تلك النقطة، يحتوي المحلول على $a + b$ مول من فوسفات ثنائي الهيدروجين، لذا يتطلب الوصول إلى نقطة التكافؤ الثانية إضافة $a + b$ مول أخرى من الهيدروكسيد.

وبالتالي، إذا كان تركيز القاعدة c_B بوحدة mol L^{-1} ، وكان الحجمان التراكميان عند نقطتي التكافؤ V_1, V_2 بالتر، فإن

$$c_B V_1 = a, \quad c_B V_2 = 2a + b.$$

وعليه،

$$\boxed{\frac{V_2}{V_1} = 2 + \frac{b}{a}} \quad \text{و} \quad \boxed{a : b = V_1 : (V_2 - 2V_1)}.$$

يسمح التباعد الكبير بين قيم pK_i بتمييز مراحل التعادل هذه. وتبلغ القيم التقريبية للأس الهيدروجيني عند نقطتي التكافؤ الأولى والثانية، على الترتيب،

$$\frac{pK_1 + pK_2}{2} = 4.65, \quad \frac{pK_2 + pK_3}{2} = 9.6,$$

وهو ما يتفق مع الارتفاعين الحادين المبينين.

(a) حمض الفوسفوريك فقط

هنا $b = 0$ ، مما يعطي

$$V_2 = 2V_1.$$

للمنحنى A نقطتا تكافؤ عند نحو 2 cm^3 و 4 cm^3 ، لذا فهو يحقق هذا الشرط. ضع علامة عند المنحنى A.

(b) النسبة المولية $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{NaH}_2\text{PO}_4 = 2 : 1$

هنا $b/a = 1/2$ ، لذا

$$\frac{V_2}{V_1} = 2 + \frac{1}{2} = 2.5.$$

للمنحنى B نقطتا تكافؤ عند نحو 2 cm^3 و 5 cm^3 . وبصورة مكافئة،

$$a : b = 2 : (5 - 2 \times 2) = 2 : 1.$$

ضع علامة عند المنحنى B.

(c) النسبة المولية $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{NaH}_2\text{PO}_4 = 1 : 1$

هنا $b/a = 1$ ، لذا

$$\frac{V_2}{V_1} = 3.$$

للمنحنى D نقطتا تكافؤ عند نحو 2 cm^3 و 6 cm^3 . ومن ثم،

$$a : b = 2 : (6 - 2 \times 2) = 2 : 2 = 1 : 1.$$

ضع علامة عند المنحنى D.

يقابل المنحنى المتبقي، C، فوسفات ثنائي هيدروجين الصوديوم وحده. ويبدأ بالقرب من قيمة الأس الهيدروجيني لفوسفات ثنائي الهيدروجين، القادر على منح البروتون واستقباله، وهي نحو 4.65، ولا توجد فيه مرحلة ابتدائية لتعادل حمض الفوسفوريك. ويقابل ارتفاعه البارز التحول إلى فوسفات الهيدروجين.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.

المسألة 8: مادة دافعة من ثنائي ميثيل الهيدرازين ورباعي أكسيد ثنائي النيتروجين

يُستخدم نظام وقود/مؤكسد يتكوّن من N,N-ثنائي ميثيل الهيدرازين $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ و N_2O_4 (وكلاهما سائل) على نطاق واسع في دفع المركبات الفضائية. تُخلط المكوّنات بنسب ستوكيومترية بحيث تكون N_2 و CO_2 و H_2O النواتج الوحيدة (وجميعها غازات تحت ظروف التفاعل نفسها). كم مولاً من الغازات ينتج من 1 mol من $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ ؟

(a) 8 ()

(b) 9 ()

(c) 10 ()

(d) 11 ()

(e) 12 ()

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

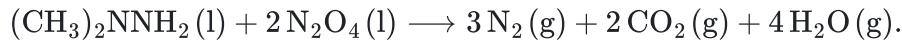
• 8. (b): 9 mol من الغازات.

الحل

8. الصيغة الجزيئية لـ N,N-ثنائي ميثيل الهيدرازين $(\text{CN}(\text{C})\text{N})$ هي $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$. بالنسبة إلى 1 mol من الوقود:

- تعطي موازنة الكربون 2 mol من ثنائي أكسيد الكربون، $(O=C=O) CO_2$.
- تعطي موازنة الهيدروجين 4 mol من الماء، $(O) H_2O$.
- تتطلب هذه النواتج $2(2) + 4 = 8 \text{ mol}$ من ذرات الأكسجين، يوفرها 2 mol من رباعي أكسيد ثنائي النيتروجين، N_2O_4 $([-O] (O=) [+N] (O=) [+N] [-O])$.
- لذلك تحتوي المتفاعلات على $2 + 2(2) = 6 \text{ mol}$ من ذرات النيتروجين، فتنتج 3 mol من ثنائي النيتروجين، $(N\#N) N_2$.

معادلة التفاعل الموزونة هي



النواتج الثلاثة جميعها غازات تحت الظروف المذكورة، ومن ثم

$$n_{\text{الغاز}} = (3 + 2 + 4) \text{ mol} = \boxed{9 \text{ mol}}.$$

إذن، نختار (b).

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.

المسألة 9: الشحنة اللازمة للتحليل الكهربائي للماء

يتطلب التحليل الكهربائي الكامل لـ 1 mol من الماء المقدار الآتي من الشحنة الكهربائية (F هو ثابت فاراداي):

- () F (a)
- () F (4/3) (b)
- () F (3/2) (c)
- () 2 F (d)
- () 3 F (e)

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 9: (d) $2F$. ضع علامة في المربع الخاص بالخيار (d)؛ واترك المربعات الأخرى فارغة.

الحل

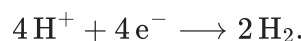
التفاعل الكلي للتحليل الكهربائي هو



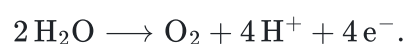
الأنواع الجزيئية هي الماء (O)، والهيدروجين $([H][H])$ ، والأكسجين $(O=O)$.

باستخدام المعادلتين النصفيتين في وسط حمضي، مع أيونات الهيدروجين $H^+ ([+H])$:

- عند المهبط، يحدث الاختزال:



- عند المصعد، تحدث الأكسدة:



بجمع هاتين المعادلتين نحصل على التفاعل الكلي الوارد أعلاه. إذن، يتطلب التحليل الكهربائي لـ 2 mol من الماء مرور 4 mol من الإلكترونات عبر الدائرة الكهربائية. ولـ 1 mol من الماء،

$$n(e^-) = 1 \text{ mol} \times \frac{4}{2} = 2 \text{ mol}.$$

وفقاً لقانون فاراداي،

$$Q = n(e^-)F = (2 \text{ mol})F.$$

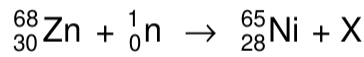
هذه شحنة مقدارها وحدتها فاراداي، وتُكتب $2F$ في الخيارات، لذا فإن (d) هو الخيار الصحيح. ولا تُجمع الشحنات المارة عبر القطبين: فالشحنة نفسها تمر عبر كلا القطبين.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظّمون.

المسألة 10: الجسيمات المنبعثة في التفاعلات النووية

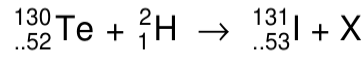
حدّد الجسيم X في كلّ من التفاعلات النووية الآتية:

(a)



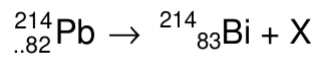
ألفا ()، بيتا ()، غاما ()، نيوترون ()

(b)



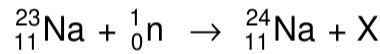
ألفا ()، بيتا ()، غاما ()، نيوترون ()

(c)



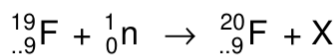
ألفا ()، بيتا ()، غاما ()، نيوترون ()

(d)



ألفا ()، بيتا ()، غاما ()، نيوترون ()

(e)



ألفا ()، بيتا ()، غاما ()، نيوترون ()

الإجابات

- (a) جسيم ألفا، α : نواة هيليوم-4، ${}^4_2\text{He}$ ، تكافئ كاتيون الهيليوم-4 ثنائي الشحنة الموجبة $[4\text{He}+2]$. ضع علامة عند ألفا.
- (b) نيوترون، ${}^1_0\text{n}$. ضع علامة عند نيوترون.
- (c) جسيم بيتا السالب، β^- : إلكترون، ${}^0_{-1}\text{e}$. ضع علامة عند بيتا.
- (d) فوتون غاما، γ . ضع علامة عند غاما.
- (e) فوتون غاما، γ . ضع علامة عند غاما.

الحل

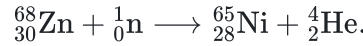
في المعادلات النووية، يُحفظ مجموع العدد الكتلي A والشحنة الكهربائية. لذا يجب أن يتساوى مجموع الأعداد العلوية على طرفي المعادلة، وكذلك مجموع الأعداد السفلية. بالنسبة إلى الإلكترون المنبعث، يكون العدد السفلي -1 ، وهو يمثل شحنته بوحدة الشحنة الأولية.

(a)

للجسيم المفقود القيمتان الآتيتان:

$$A_X = 68 + 1 - 65 = 4, \quad Z_X = 30 + 0 - 28 = 2.$$

تحدد هاتان القيمتان نواة هيليوم-4، وهي جسيم ألفا:



(b)

للجسيم المفقود القيمتان الآتيتان:

$$A_X = 130 + 2 - 131 = 1, \quad Z_X = 52 + 1 - 53 = 0.$$

الجسيم ذو العدد الكتلي 1 والذي لا يحمل شحنة كهربائية هو نيوترون:

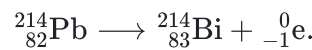


(c)

للجسيم المفقود القيمتان الآتيتان:

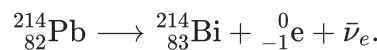
$$A_X = 214 - 214 = 0, \quad Z_X = 82 - 83 = -1.$$

إنه إلكترون، وهو ما يقابل انبعاث بيتا السالب:



يبقى العدد الكتلي دون تغيير، بينما تزداد الشحنة النووية بمقدار واحد: يتحول نيوترون في النواة إلى بروتون.

تتبع المعادلة أعلاه الترميز المختصر المستخدم في المسألة. ومن الناحية الفيزيائية، ينبعث أيضاً نيوتريينو إلكتروني مضاد في اضمحلال بيتا السالب:

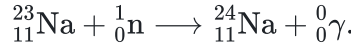
الشحنة الكهربائية للنيوتريينو المضاد وعدده الكتلي كلاهما صفر، ولذلك لا يغير تحديد X على أنه جسيم بيتا.

(d)

للجسيم المفقود القيمتان الآتيتان:

$$A_X = 23 + 1 - 24 = 0, \quad Z_X = 11 + 0 - 11 = 0.$$

من بين الخيارات المدرجة، تحدّد هاتان القيمتان فوتون غاما. ينتج عن التقاط النيوترون نواة صوديوم-24 مثارة، تُطلق طاقة الإثارة على هيئة إشعاع غاما:

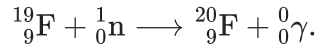


(e)

للجسيم المفقود القيمتان الآتيتان:

$$A_X = 19 + 1 - 20 = 0, \quad Z_X = 9 + 0 - 9 = 0.$$

مرة أخرى، الجسيم المناسب من بين الخيارات المدرجة هو فوتون غاما، وينبعث عندما تُطلق نواة الفلور-20 طاقة الإثارة عقب التقاط النيوترون:



تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظّمون.

المسألة 11: حرارة التعادل في مسعر

يُمزج في مسعر 10.0 cm^3 من محلول HCl بتركيز M 0.50 مع 10.0 cm^3 من محلول NaOH بتركيز M 0.50، وكلاهما عند درجة الحرارة نفسها. تُسجّل زيادة في درجة الحرارة مقدارها ΔT . قدّر الزيادة في درجة الحرارة إذا استُخدم 5.0 cm^3 من محلول NaOH بتركيز M 0.50 بدلاً من 10.0 cm^3 . الفوائد الحرارية مهمة، وتُعدّ الحرارتان النوعيتان للمحلولين متساويتين.

(a) $\Delta T (1/2)$ ()

(b) $\Delta T (2/3)$ ()

(c) $\Delta T (3/4)$ ()

(d) ΔT ()

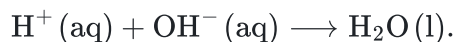
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 11: (b) $\Delta T_{\text{new}} = \frac{2}{3} \Delta T$. ضع علامة داخل القوسين بجانب (b).

الحل

11. تفاعل التعادل الصافي هو



الأنواع الكيميائية هي أيون الهيدروجين $[\text{H}^+]$ ، وأيون الهيدروكسيد $[\text{OH}^-]$ ، والماء O .

في التجربة الأصلية، كمية المادة لكل من الحمض والقاعدة هي

$$n_1 = (0.50 \text{ mol L}^{-1})(10.0 \times 10^{-3} \text{ L}) = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

يتفاعلان تمامًا بنسبة 1 : 1. وعند استخدام 5.0 cm^3 فقط من القاعدة، يصبح الهيدروكسيد هو المتفاعل المحدّد:

$$n_2 = (0.50 \text{ mol L}^{-1})(5.0 \times 10^{-3} \text{ L}) = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

تنخفض كمية المادة المتعادلة إلى النصف، ولذلك تنخفض الحرارة المنطلقة إلى النصف:

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{1}{2}.$$

لإجراء التقدير، افترض أن المحاليل المخففة متساوية الكثافة. وعندئذٍ تكون نسبة الكتلتين الكليتين للمحاليل

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{10.0 + 5.0}{10.0 + 10.0} = \frac{3}{4}.$$

بإهمال السعة الحرارية للمسعر، فإن $q = mc\Delta T$. وبما أن السعة الحرارية النوعية c هي نفسها في التجربتين، فإن

$$\frac{\Delta T_{\text{new}}}{\Delta T} = \frac{q_2}{q_1} \frac{m_1}{m_2} = \frac{1}{2} \times \frac{4}{3} = \frac{2}{3}.$$

إذن، الاختيار الصحيح هو (b).

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.

المسألة 12: طيف الكتلة لأيون SbHCl^+

يتكون الأنتيمون الطبيعي من النظيرين المستقرين التاليين: ^{121}Sb ، ^{123}Sb . ويتكون الكلور الطبيعي من النظيرين المستقرين التاليين: ^{35}Cl ، ^{37}Cl . ويتكون الهيدروجين الطبيعي من النظيرين المستقرين التاليين: ^1H ، ^2H . كم قمة يُتوقع ظهورها في طيف كتلة منخفض الاستبانة للشظية الأيونية SbHCl^+ ؟

- (a) 4 ()
(b) 5 ()
(c) 6 ()
(d) 7 ()
(e) 8 ()
(f) 9 ()

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 12. (c) 6 قمم، عند القيم الاسمية 157, 158, 159, 160, 161, 162 m/z .

الحل

12. الشظية هي أيون كلوريدوهيدريدوأنتيمون(+1)، SbHCl^+ ، المُمثل بترميز SMILES بالشكل $\text{Cl}[\text{+Sb}][\text{H}]$.

لكل عنصر نظيران، مما يعطي

$$2 \times 2 \times 2 = 8$$

توليفات نظيرية ممكنة. في طيف كتلة منخفض الاستبانة، تسهم التوليفات ذات الكتلة الاسمية نفسها في القمة نفسها.

لهذا الأيون أحادي الشحنة، تُحسب القيمة الاسمية لـ m/z بجمع الأعداد الكتلية للنظائر الثلاثة. وتعطي التوليفات الثماني ما يلي:

نظير الأنتيمون	نظير الكلور	القيمة الاسمية لـ m/z مع ^1H	القيمة الاسمية لـ m/z مع ^2H
^{121}Sb	^{35}Cl	157	158
^{121}Sb	^{37}Cl	159	160
^{123}Sb	^{35}Cl	159	160

نظير الأنتيمون	نظير الكلور	القيمة الاسمية لـ m/z مع ^1H	القيمة الاسمية لـ m/z مع ^2H
^{123}Sb	^{37}Cl	161	162

نسب الكتلة إلى الشحنة الواردة في الجدول بوحدة Th، حيث $1\text{ Th} = 1\text{ u/e}$.

يؤدي استبدال ^{121}Sb بـ ^{123}Sb أو استبدال ^{35}Cl بـ ^{37}Cl إلى زيادة الكتلة الاسمية بالمقدار نفسه، وهو 2 u . وبناءً على ذلك، تتراكب توليفتان عند 159، وتتراكب توليفتان أخريان عند 160. ولا يمكن تمييز الفروق الصغيرة بين كتلتها الدقيقة عند الاستبانة المنخفضة. إذن توجد ست قمم متميزة، ولذلك فالاختيار الصحيح هو (c). وتحدد الوفرة النظرية شداتها النسبية.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.

المسألة 13: زوايا حيود الأشعة السينية

أصغر زاوية حيود لحزمة أحادية اللون من الأشعة السينية في تجربة معينة هي 11.5° . بناءً على ذلك، يجب أن نتوقع حزمة من الأشعة السينية تحيد بزاوية:

- (a) 22.0° درجة ()
- (b) 22.5° درجة ()
- (c) 23.0° درجة ()
- (d) 23.5° درجة ()
- (e) 24.0° درجة ()
- (f) 24.5° درجة ()

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- (a) غير صحيح.
- (b) غير صحيح.
- (c) غير صحيح.
- (d) صحيح: 23.5° .
- (e) غير صحيح.
- (f) غير صحيح.

الحل

يخضع التداخل البناء للأشعة السينية المنعكسة عن مستويات بلورية متتالية لقانون براغ:

$$2d \sin \theta_n = n\lambda,$$

حيث d هي المسافة الفاصلة بين المستويات، و λ هو الطول الموجي للأشعة السينية، و $n = 1, 2, \dots$ هي رتبة الحيود. وهنا تمثل θ_n زاوية براغ، المقاسة بالنسبة إلى المستويات.

تقابل أصغر زاوية حيود الرتبة الأولى، $n = 1$:

$$2d \sin 11.5^\circ = \lambda.$$

بالنسبة إلى الرتبة الثانية،

$$2d \sin \theta_2 = 2\lambda.$$

بقسمة هاتين المعادلتين إحداهما على الأخرى، يُحذف كلٌّ من d و λ :

$$\sin \theta_2 = 2 \sin 11.5^\circ = 0.3987359.$$

وعليه،

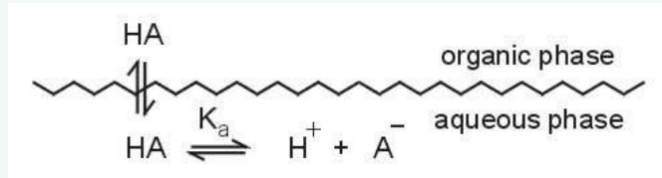
$$\theta_2 = \arcsin(0.3987359) = 23.4992^\circ \approx \boxed{23.5^\circ}.$$

إذن (d) هو الخيار الصحيح. أما الزوايا الأخرى الواردة فلا تقابل رتبة حيود ذات عدد صحيح. في ورقة الإجابة، ضع علامة على (d) واترك (a)، (b)، (c)، (e)، و (f) دون علامة.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.

المسألة 14: استخلاص حمض ضعيف

يمكن استخلاص الصورة غير المتفككة لحمض عضوي ضعيف HA من الطور المائي باستخدام مذيب عضوي غير ممتزج بالماء وفقاً للمخطط الآتي:



فيما يتعلق بهذا الاستخلاص، هل العبارات الآتية صحيحة (Y) أم غير صحيحة (N)؟

- (a) يعتمد ثابت التوزيع (K_D) للحمض HA على pH الطور المائي. (Y) (N)
- (b) لا يمكن استخلاص HA بكفاءة إلا من المحاليل المائية الحمضية. (Y) (N)
- (c) تعتمد نسبة التوزيع (D) للحمض HA على الأس الهيدروجيني للطور المائي. (Y) (N)
- (d) تعتمد نسبة التوزيع (D) للحمض HA أساساً على تركيزه. (Y) (N)

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- N (a)
- Y (b)، وفق التفسير النوعي المقصود.
- Y (c)
- N (d)

الحل

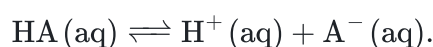
يرمز الرمزان HA و A^- إلى حمض عضوي ضعيف غير محدد وأيون قاعدته المرافقة. لم تُعطَ بنيتاهما الجزيئيتان، لذا لا يمكن تعيين اسم محدد أو تمثيل SMILES محدد لكل منهما. أيون الهيدروجين H^+ هو بروتون، $[+H]$.

(a) يشير ثابت التوزيع إلى النوع الكيميائي نفسه، وهو HA غير المتفكك، في الطورين:

$$\text{HA (aq)} \rightleftharpoons \text{HA (org)}, \quad K_D = \frac{[\text{HA}]_{\text{org}}}{[\text{HA}]_{\text{aq}}}.$$

في النموذج المذكور، وعند ثبات درجة الحرارة وتركيب المذيب، يكون K_D مستقلاً عن الأس الهيدروجيني للطور المائي. يغيّر تغير الأس الهيدروجيني مقدار الحمض غير المتفكك، لكنه لا يغيّر ثابت التوزيع هذا. ومن ثم فالإجابة **N**.

(b) يتفكك الحمض في الطور المائي:



باستخدام تقريب المحاليل المخففة،

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]_{\text{aq}} [\text{A}^-]_{\text{aq}}}{[\text{HA}]_{\text{aq}}},$$

وبالتالي

$$\frac{[\text{A}^-]_{\text{aq}}}{[\text{HA}]_{\text{aq}}} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]_{\text{aq}}} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}.$$

إذن، فإن الكسر من الحمض الموجود في الطور المائي الذي يكون في صورته غير المتفككة القابلة للاستخلاص هو

$$\alpha_{\text{HA}} = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}}.$$

يثبط التحميص التفكك. عندما يكون $\text{pH} \ll \text{p}K_a$ ، يكون الحمض الموجود في الطور المائي كله تقريباً غير متفكك ومتاحاً للاستخلاص. وتُرجّح زيادة الأس الهيدروجيني تكوّن أيون القاعدة المرافقة، الذي يبقى في الطور المائي وفق المخطط المعطى. وهذا يدعم الإجابة النوعية المقصودة **Y**.

(c) تُستخدم في نسبة التوزيع قيمة التركيز التحليلي الكلي للحمض في كل طور. وبما أن الحمض غير المتفكك وحده يدخل الطور العضوي، فإن

$$D = \frac{[\text{HA}]_{\text{org}}}{[\text{HA}]_{\text{aq}} + [\text{A}^-]_{\text{aq}}}.$$

بالتعويض باستخدام علاقتي التوزيع والتفكك نحصل على

$$D = \frac{K_D [\text{HA}]_{\text{aq}}}{[\text{HA}]_{\text{aq}} (1 + K_a / [\text{H}^+]_{\text{aq}})} = \boxed{\frac{K_D}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}}}.$$

إذن، تعتمد D على الأس الهيدروجيني وتنخفض بارتفاعه. ومن ثم فالإجابة **Y**.

(d) لا يتضمن التعبير أعلاه التركيز الكلي للحمض. عند ثبات الأس الهيدروجيني ودرجة الحرارة وتركيب المذيب، تكون D مستقلة عن التركيز التحليلي للحمض ضمن النموذج المذكور. ومن ثم فالإجابة **N**.

في محلول غير منظم، يمكن أن يؤدي تغيير تركيز الحمض إلى تغيير الأس الهيدروجيني، ومن ثم التأثير في D بصورة غير مباشرة؛ وهذا لا يجعل التركيز العامل المستقل الرئيسي المحدد لها.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.

المسألة 15: عبارات حول قانون بير

فيما يتعلق بقانون بير، هل العبارات التالية صحيحة (Y) أم غير صحيحة (N)؟

(a) تتناسب الامتصاصية طردياً مع تركيز المركب الماص. (Y) (N)

(b) ترتبط الامتصاصية بعلاقة خطية مع الطول الموجي للضوء الساقط. (Y) (N)

(c) يتناسب لوغاريتم النفاذية طردياً مع تركيز المركب الماص. (Y) (N)

(d) تتناسب النفاذية عكسياً مع لوغاريتم الامتصاصية. (Y) (N)

(e) تتناسب النفاذية عكسياً مع تركيز المركب الماص. (Y) (N)

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

Y (a) •

N (b) •

Y (c) •

N (d) •

N (e) •

الحل

يُعطى قانون بير-لامبرت بالعلاقة

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon(\lambda) \ell c,$$

حيث يمثل كل من I_0 و I شدة الضوء الساقط وشدة الضوء النافذ، على الترتيب، و $\varepsilon(\lambda)$ هو معامل الامتصاص المولي عند الطول الموجي λ ، و ℓ هو طول المسار الضوئي، و c هو التركيز.

تُعرف النفاذية بأنها $T = I/I_0$ ، ومن ثم

$$A = -\log_{10} T, \quad T = 10^{-A} = 10^{-\varepsilon(\lambda) \ell c}.$$

كلٌّ من A و T كمية بلا أبعاد. فعلى سبيل المثال، إذا كان ℓ بوحدة cm و c بوحدة mol L^{-1} ، فإن وحدة ε هي $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

(a) صحيحة (Y). عند ثبات الطول الموجي وطول المسار الضوئي، وفي ظل الشروط التي ينطبق فيها قانون بير،

$$A = [\varepsilon(\lambda) \ell] c.$$

إذن، تتناسب الامتصاصية طردياً مع التركيز.

(b) غير صحيحة (N). ينشأ اعتماد الامتصاصية على الطول الموجي من $\varepsilon(\lambda)$ ، الذي يتغير وفقاً لطيف الامتصاص. ولا يقتضي قانون بير وجود علاقة خطية بين الامتصاصية والطول الموجي.

(c) صحيحة (Y). بإعادة ترتيب القانون نحصل على

$$\log_{10} T = -\varepsilon(\lambda) \ell c.$$

إذن، يتناسب لوغاريتم النفاذية طردياً مع التركيز، بثابت تناسب سالب. ولا يؤدي اختيار أساس آخر للوغاريتم إلا إلى تغيير ذلك الثابت.

(d) غير صحيحة (N). العلاقة الفعلية هي

$$T = 10^{-A},$$

وليست $T \propto 1/\log A$.

(e) غير صحيحة (N). عند ثبات الطول الموجي وطول المسار الضوئي،

$$T = 10^{-\varepsilon(\lambda) \ell c}.$$

تتناقص النفاذية أُسيًا مع التركيز؛ فهي لا تتناسب عكسيًا مع التركيز.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.

المسألة 16: الأطوال الموجية للإشعاع أحادي اللون

احسب الطول الموجي المقابل بوحدة النانومتر (nm) للإشعاع أحادي اللون ذي الخصائص العددية الآتية:

() nm (), 300 nm (), 600 nm (), 5000 nm 150	3000 Å	(a)
() nm (), 300 nm (), 600 nm (), 5000 nm 150	5×10^{14} Hz	(b)
() nm (), 300 nm (), 600 nm (), 5000 nm 150	2000 cm^{-1}	(c)
() nm (), 300 nm (), 600 nm (), 5000 nm 150	2×10^6 GHz	(d)

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 300 nm (a •
- 600 nm (b •
- 5000 nm (c •
- 150 nm (d •

الحل

استخدم سرعة الضوء في الفراغ، $c \approx 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ ، والعلاقتين

$$\lambda = \frac{c}{\nu}, \quad \lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}},$$

حيث ν هو التردد و $\tilde{\nu}$ هو العدد الموجي.

(a) بما أن $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m} = 0.1 \text{ nm}$

$$\lambda = 3000 \text{ Å} \times \frac{0.1 \text{ nm}}{1 \text{ Å}} = \boxed{300 \text{ nm}}.$$

(b) بما أن $\text{Hz} = \text{s}^{-1}$

$$\lambda = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}} = 6 \times 10^{-7} \text{ m} = \boxed{600 \text{ nm}}.$$

(c) الكمية المعطاة بوحدة cm^{-1} هي العدد الموجي. ويعطي مقلوبها الطول الموجي بوحدة السنتيمتر:

$$\lambda = \frac{1}{2000 \text{ cm}^{-1}} = 5 \times 10^{-4} \text{ cm}.$$

باستخدام $1 \text{ cm} = 10^7 \text{ nm}$

$$\lambda = 5 \times 10^{-4} \text{ cm} \times \frac{10^7 \text{ nm}}{1 \text{ cm}} = \boxed{5000 \text{ nm}}.$$

(d) حوّل أولاً من الغيغاهرتز إلى الهرتز:

$$\nu = 2 \times 10^6 \text{ GHz} \times \frac{10^9 \text{ Hz}}{1 \text{ GHz}} = 2 \times 10^{15} \text{ Hz}.$$

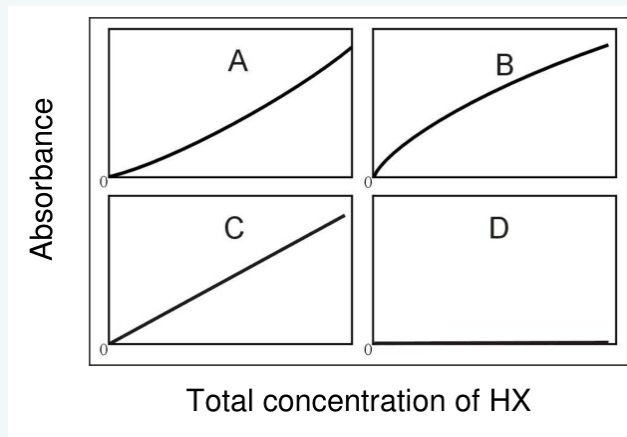
إذن،

$$\lambda = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{2 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}} = 1.5 \times 10^{-7} \text{ m} = \boxed{150 \text{ nm}}.$$

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظومون.

المسألة 17: منحنيات المعايرة لحمض ضعيف

قيست امتصاصية محاليل الحمض الضعيف HX. طابق الشكل المتوقع لمنحنى المعايرة الناتج مع المنحنيات الموضحة في الشكل، في الظروف الآتية:



(a) استُخدمت محاليل مائية نقية من HX. وحدها الأنواع غير المتفككة HX تمتص الضوء.

المنحنى A ()، المنحنى B ()، المنحنى C ()، المنحنى D ()

(b) استُخدمت محاليل مائية نقية من HX. وحدها الأنواع الأيونية X^- تمتص الضوء.

المنحنى A ()، المنحنى B ()، المنحنى C ()، المنحنى D ()

(c) تحتوي جميع محاليل HX على فائض من قاعدة قوية. وحدها الأنواع غير المتفككة HX تمتص الضوء.

المنحنى A ()، المنحنى B ()، المنحنى C ()، المنحنى D ()

(d) تحتوي جميع محاليل HX على فائض من حمض قوي. وحدها الأنواع غير المتفككة HX تمتص الضوء.

المنحنى A ()، المنحنى B ()، المنحنى C ()، المنحنى D ()

(e) استُخدمت محاليل مائية نقية من HX. يمتص كل من HX و X^- الضوء. أُجريت القياسات عند طول موجي تتساوى عنده معاملات الامتصاص المولية لكل من X^- و HX، وتختلف عن الصفر.

المنحنى A ()، المنحنى B ()، المنحنى C ()، المنحنى D ()

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• (a) المنحنى A — متزايد، مقعر إلى أعلى.

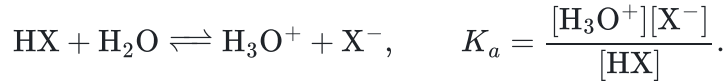
- (b) المنحنى B — متزايد، مقعر إلى أسفل.
- (c) المنحنى D — الامتصاصية تساوي صفراً تقريباً.
- (d) المنحنى C — خط مستقيم يمر بنقطة الأصل.
- (e) المنحنى C — خط مستقيم يمر بنقطة الأصل.

الحل

ليكن التركيز التحليلي الكلي

$$c = [\text{HX}] + [\text{X}^-].$$

اتزان تفكك الحمض هو



هنا، يمثل HX حمضاً ضعيفاً أحادي البروتون غير محدد، وتمثل X^- قاعدته المرافقة؛ ولم تُعطَ بنيتهما، لذا لا يمكن تعيين تمثيل جزيئي وحيد بصيغة SMILES لكل منهما. أما الأنواع الأخرى المستخدمة فهي الماء H_2O ، O ؛ والهيدرونيوم H_3O^+ ، $[\text{+OH3}]$ ؛ والهيدروكسيد OH^- ، $[\text{-OH}]$.

عند طول موجي ثابت وطول مسار ضوئي ثابت ℓ ، يعطي قانون بير-لامبرت الامتصاصية A :

$$A = \ell (\varepsilon_{\text{HX}}[\text{HX}] + \varepsilon_{\text{X}^-}[\text{X}^-]).$$

عندما تكون التراكيز بوحدة mol L^{-1} ، و ℓ بوحدة cm ، ومعاملات الامتصاص المولية بوحدة $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ، تكون الامتصاصية عديمة الأبعاد.

(a) في المحاليل المائية النقية للحمض، وبإهمال مساهمة الماء في تركيز الهيدرونيوم، نضع

$$x = [\text{X}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+], \quad [\text{HX}] = c - x.$$

إذن

$$K_a = \frac{x^2}{c - x}, \quad x = \frac{\sqrt{K_a^2 + 4K_a c} - K_a}{2}.$$

تزداد هذه الدالة بزيادة c ، لكنها مقعرة إلى أسفل:

$$\frac{d^2 x}{dc^2} = -\frac{2K_a^2}{(K_a^2 + 4K_a c)^{3/2}} < 0.$$

وبالتالي، تكون $c - x = [\text{HX}]$ مقعرة إلى أعلى. وبما أن الحمض غير المتفكك وحده يمتص الضوء، فإن

$$A = \varepsilon_{\text{HX}} \ell (c - x).$$

لذلك تزداد الامتصاصية بميل متزايد: **المنحنى A**. ومن الناحية الكيميائية، تؤدي زيادة تركيز الحمض إلى انخفاض النسبة المتفككة منه، فتزداد النسبة الموجودة على هيئة HX الماصة للضوء.

(b) القاعدة المرافقة وحدها تمتص الضوء:

$$A = \varepsilon_{\text{X}^-} \ell x.$$

التعبير عن x أعلاه متزايد ومقعر إلى أسفل. وعلى الرغم من ازدياد التركيز المطلق لـ X^- ، فإن نسبته من إجمالي الحمض تنخفض مع ازدياد c . وهكذا ترتفع الامتصاصية بميل متناقص: **المنحنى B**.

(c) يحول فائض القاعدة القوية الحمض إلى قاعدته المرافقة بصورة شبه كاملة:



وفق تقريب التعادل الكامل المقصود،

$$[\text{HX}] \approx 0.$$

وبما أن HX وحده يمتص الضوء، فإن

$$\mathcal{A} = \varepsilon_{\text{HX}} \ell [\text{HX}] \approx 0.$$

ينطبق منحنى المعايرة على محور التركيز الأفقي: **المنحنى D**.

(d) يثبط فائض الحمض القوي تفكك الحمض الضعيف:

$$\frac{[\text{X}^-]}{[\text{HX}]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \ll 1.$$

ومن ثم يبقى الحمض الممثل بالتركيز التحليلي كله تقريباً غير متفكك:

$$[\text{HX}] \approx c, \quad \mathcal{A} \approx \varepsilon_{\text{HX}} \ell c.$$

تتناسب الامتصاصية طردياً مع التركيز الكلي، مما يعطي خطأ مستقيماً يمر بنقطة الأصل: **المنحنى C**.

(e) لتكن معاملات الامتصاص المولية المتساوية وغير الصفريّة

$$\varepsilon_{\text{HX}} = \varepsilon_{\text{X}^-} = \varepsilon > 0.$$

تُجمع امتصاصيتا النوعين:

$$\begin{aligned} \mathcal{A} &= \varepsilon \ell [\text{HX}] + \varepsilon \ell [\text{X}^-] \\ &= \varepsilon \ell ([\text{HX}] + [\text{X}^-]) \\ &= \varepsilon \ell c. \end{aligned}$$

وبذلك لا يؤثر التفكك في الامتصاصية عند هذا الطول الموجي. يكون منحنى المعايرة خطأ مستقيماً يمر بنقطة الأصل: **المنحنى C**.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظّمون.

المسألة 18: أقوى أحماض الكلور الأكسجينية

أي الأحماض الآتية هو الأقوى؟

(a) حمض البيركلوريك، HClO_4 ()

(b) حمض الكلوريك، HClO_3 ()

(c) حمض الكلوروز، HClO_2 ()

(d) حمض الهيبوكلوروز، HClO ()

(e) جميعها متساوية في القوة لأنها جميعاً تحتوي على الكلور ()

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **18: a)** حمض البيركلوريك، HClO_4 ، SMILES OC1(=O)(=O)=O. ضع علامة في المربع المجاور لـ **(a)** فقط.

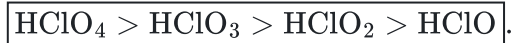
الحل

18. للأحماض الأربعة البنى الآتية، المكتوبة باستخدام الروابط الموضعية التقليدية:

الحمض	SMILES
حمض البيركلوريك	<chem>OC1(=O)(=O)=O</chem>

الحمض	SMILES
حمض الكلوريك	<chem>OC1(=O)=O</chem>
حمض الكلوروز	<chem>OC1=O</chem>
حمض الهيبوكلوروز	<chem>OC1</chem>

في الأحماض الأكسجينية التي لها العنصر المركزي نفسه، تزداد الحموضة بزيادة عدد ذرات الأكسجين الإضافية المرتبطة بذلك العنصر. تسحب ذرات الأكسجين هذه الكثافة الإلكترونية، مما يثبت القاعدة المرافقة المتكونة عندما تفقد مجموعة O—H الحمضية بروتونها. كما يسهم عدم تمركز الشحنة السالبة للقاعدة المرافقة وتوزعها على ذرات الأكسجين في هذا التثبيت. وعليه، فإن ترتيب قوة الأحماض هو



ينتج حمض البيركلوريك أيون البيركلورات، ClO_4^- ، SMILES [O-]Cl(=O)(=O)=O، الذي يتميز بثبات كبير وقاعدية ضعيفة. يمثل هذا الترميز بصيغة SMILES إحدى صيغ الرنين ذات الروابط الموضعية؛ أما الأيون الفعلي فله روابط متكافئة بين الكلور والأكسجين، وتكون شحنته السالبة غير متمركزة وموزعة على ذرات الأكسجين الأربع جميعها.

إذن، (a) حمض البيركلوريك هو الأقوى. إن مجرد احتواء هذه الأحماض على العنصر المركزي نفسه لا يجعلها متساوية في القوة.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظومون.

المسألة 19: البنية البلورية للحديد

أي بنية تصف على أفضل وجه النظام البلوري للحديد الذي يكون فيه عدد التناسق 8؟

- (a) مكعب بسيط ()
- (b) مكعب متمركز الجسم ()
- (c) مكعب محكم التراص ()
- (d) سداسي محكم التراص ()
- (e) لا شيء مما سبق ()

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 19. (b) مكعب متمركز الجسم.

الحل

19. عدد التناسق هو عدد الذرات الأقرب جوارًا المحيطة بذرة ما.

في بنية مكعبة متمركزة الجسم (BCC)، تكون للذرة الواقعة في مركز خلية وحدة مكعبة ثمانية ذرات أقرب جوارًا، واحدة عند كل رأس. إذا كان طول حرف المكعب هو a ، فإن الذرات الثمانية المجاورة جميعها تقع على المسافة نفسها:

$$d = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{\sqrt{3}}{2}a.$$

تتمتع كل ذرة بهذه البيئة المتكافئة، لذا فإن عدد التناسق هو 8.

للمقارنة، يبلغ عدد التناسق في البنية المكعبة البسيطة 6، بينما يبلغ عدد التناسق في كل من البنية المكعبة المحكمة التراص والبنية السداسية المحكمة التراص 12. لذلك، ضع علامة عند (b).

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.

المسألة 20: أكبر طاقة تأين ثالثة

أي العناصر الآتية له أكبر طاقة تأين ثالثة؟

☐ B (a)

☐ C (b)

☐ N (c)

☐ Mg (d)

☐ Al (e)

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

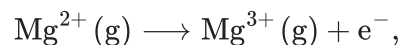
• 20. d Mg، المغنيسيوم. ضع علامة في المربع بجانب (d).

الحل

20. طاقة التأين الثالثة هي الطاقة اللازمة لنزع إلكترون من أيون موجب ثنائي الشحنة في الحالة الغازية. لذا، نقارن التوزيعات الإلكترونية بعد عمليتي التأين الأولى والثانية:

الأيون (الاسم وتمثيل SMILES)	التوزيع الإلكتروني	الإلكترونات المنزوعة في عملية التأين الثالثة
أيون البورون ثنائي الشحنة الموجبة، [B+2]	$1s^2 2s^1$	إلكترون تكافؤ في $2s$
أيون الكربون ثنائي الشحنة الموجبة، [C+2]	$1s^2 2s^2$	إلكترون تكافؤ في $2s$
أيون النيتروجين ثنائي الشحنة الموجبة، [N+2]	$1s^2 2s^2 2p^1$	إلكترون تكافؤ في $2p$
أيون المغنيسيوم ثنائي الشحنة الموجبة، [Mg+2]	$1s^2 2s^2 2p^6$	إلكترون داخلي في $2p$
أيون الألومنيوم ثنائي الشحنة الموجبة، [Al+2]	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	إلكترون تكافؤ في $3s$

يكون المغنيسيوم قد فقد بالفعل إلكترون التكافؤ كليهما في $3s$ ، تاركاً غلافًا مغلقاً ذا توزيع إلكتروني مماثل لتوزيع النيون. ومن ثم، فإن عملية تأينه الثالثة،



تنزع إلكترونًا من هذا الغلاف الداخلي المغلق. والنتيجة هو أيون المغنيسيوم ثلاثي الشحنة الموجبة، [Mg+3].

هذا الإلكترون الداخلي مرتبط بقوة: فهو يشغل الغلاف $n = 2$ ويتعرض لقوة جذب نواة المغنيسيوم التي تحتوي على 12 بروتونًا. أما إلكترونات $n = 2$ المنزوعة من البورون والكربون والنيتروجين فهي إلكترونات تكافؤ في ذرات ذات شحنات نووية أقل بكثير. ويفقد الألومنيوم، بدلاً من ذلك، إلكترون التكافؤ المتبقي لديه في $3s$.

وبالتالي، للمغنيسيوم أكبر طاقة تأين ثالثة.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.

المسألة 21: تحديد عنصر من الدورة الثانية من طاقات تأينه

ما العنصر من الدورة (الصف) الثانية الذي تكون طاقات التأين الست الأولى له (IE بوحدة الإلكترون فولت، eV) كما هي مدرجة أدناه؟

IE_6	IE_5	IE_4	IE_3	IE_2	IE_1
490	392	64	48	24	11

() B (a)

() C (b)

() N (c)

() O (d)

() F (e)

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

21. (b) الكربون، C. ضع علامة في المربع بجانب الخيار (b).

الحل

21. السمة الحاسمة هي الزيادة الكبيرة بين طاقتي التأين الرابعة والخامسة:

$$IE_4 = 64 \text{ eV}, \quad IE_5 = 392 \text{ eV}.$$

تشير هذه القفزة إلى أن نزع الإلكترونات الأربعة الأولى يُفَرِّغ الغلاف الخارجي. وعندئذٍ لا بد من نزع الإلكترون الخامس من غلاف داخلي، حيث تكون الإلكترونات أشد ارتباطاً بالنواة بكثير. ومن ثم، فإن للعنصر أربعة إلكترونات تكافؤ.

العنصر الذي يقع في الدورة الثانية وله أربعة إلكترونات تكافؤ هو الكربون، وتوزيعه الإلكتروني في الحالة الأرضية هو

$$1s^2 2s^2 2p^2.$$

تؤدي عمليات التأين الأربع الأولى إلى نزع إلكترون $2p$ وإلكترون $2s$. أما عمليتا التأين الخامسة والسادسة فتؤديان إلى نزع إلكترون $1s$ من الغلاف الداخلي، وهو ما يفسر ارتفاع طاقتي تأينهما بدرجة كبيرة.

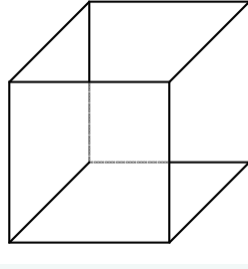
لذلك، فإن الخيار الصحيح هو (b) C.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.

المسألة 22: الفضة ذات البنية المكعبة متمركزة الوجوه

يوجد فلز الفضة في الحالة الصلبة بتراس مكعب متمركز الوجوه (fcc).

(a) ارسم خلية وحدة مكعبة متمركزة الوجوه.



- (b) كم عدد الذرات الموجودة في خلية الوحدة المكعبة متمركزة الوجوه؟
 (c) حُدَّت كثافة الفضة بأنها 10.5 g cm^{-3} . ما طول كل حرف من أحرف خلية الوحدة؟
 (d) ما نصف القطر الذري لذرات الفضة في البلورة؟
 نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- (a) مكعب تتمركز فيه الذرات عند رؤوسه الثمانية جميعها وفي مراكز أوجهه الستة جميعها.
- (b) 4 ذرات لكل خلية وحدة.
- (c) $a = 4.09 \times 10^{-8} \text{ cm} = 409 \text{ pm}$
- (d) $r = 1.44 \times 10^{-8} \text{ cm} = 144 \text{ pm}$

الحل

(a) ارسم مكعباً وضع ذرة عند كل رأس من رؤوسه الثمانية وفي مركز كل وجه من أوجهه الستة، بما فيها الأوجه غير المرئية. لا توجد ذرة في مركز جسم المكعب. تتلامس الذرات المتجاورة على امتداد أقطار الأوجه.

(b) تشترك ثماني خلايا وحدة في كل ذرة عند أحد الرؤوس، ولذلك تسهم هذه الذرة بمقدار $1/8$ ذرة في الخلية. وتشترك خليتان في كل ذرة متمركزة على وجه، فتسهم بمقدار $1/2$ ذرة. ومن ثم،

$$Z = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 6 \left(\frac{1}{2} \right) = \boxed{4 \text{ ذرات لكل خلية وحدة}}.$$

(c) استخدم الكتلة المولية القياسية $M(\text{Ag}) = 107.87 \text{ g mol}^{-1}$ وثابت أفوغادرو $N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
 كتلة خلية وحدة واحدة هي

$$m_{\text{الخلية}} = \frac{ZM}{N_A} = \frac{4(107.87 \text{ g mol}^{-1})}{6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 7.16489 \times 10^{-22} \text{ g}.$$

حجم مكعب طول حرفه a هو a^3 . وعليه،

$$\rho = \frac{m_{\text{الخلية}}}{a^3}, \quad a = \left(\frac{ZM}{\rho N_A} \right)^{1/3}.$$

بالتعويض،

$$a = \left[\frac{4(107.87)}{(10.5)(6.02214076 \times 10^{23})} \text{ cm}^3 \right]^{1/3} = 4.08639 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

بالتقريب إلى ثلاثة أرقام معنوية،

$$\boxed{a = 4.09 \times 10^{-8} \text{ cm} = 0.409 \text{ nm} = 409 \text{ pm}}.$$

(d) على امتداد قطر أحد الأوجه، تتلامس ذرة عند أحد الرؤوس مع الذرة المتمركزة على الوجه، التي تتلامس بدورها مع الذرة عند الرأس المقابل. وتساوي كل من المسافتين بين مركزي ذرتين متلامستين $2r$ ، لذا يبلغ طول القطر $4r$. ومن الناحية الهندسية، يبلغ طول قطر الوجه $a\sqrt{2}$. ومن ثم،

$$4r = a\sqrt{2}, \quad r = \frac{a}{2\sqrt{2}}.$$

باستخدام طول الحرف قبل التقريب،

$$r = \frac{408.639 \text{ pm}}{2\sqrt{2}} = 144.476 \text{ pm}.$$

بالتقريب إلى ثلاثة أرقام معنوية،

$$r = 144 \text{ pm} = 0.144 \text{ nm} = 1.44 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.

المسألة 23: هاليدات الهيدروجين والمحاليل المنظمة والتحليل الكهربائي

هل العبارات التالية صحيحة (Y) أم غير صحيحة (N)؟

(a) يغلي HF عند درجة حرارة أعلى من HCl. (Y) (N)

(b) يغلي HBr عند درجة حرارة أقل من HI. (Y) (N)

(c) يمكن إنتاج HI النقي بتفاعل حمض الكبريتيك المركز مع KI. (Y) (N)

(d) محاليل الأمونيا محاليل منظمة لأنها تحتوي على الزوج المترافق $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$. (Y) (N)

(e) الماء النقي عند 80°C حمضي. (Y) (N)

(f) أثناء التحليل الكهربائي لمحلول مائي من KI باستخدام أقطاب من الغرافيت، يكون pH بالقرب من المهبط أقل من 7. (Y) (N)

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

a) Y •

b) Y •

c) N •

d) N •

e) N •

f) N •

الحل

Y a) — ترفع الروابط الهيدروجينية درجة غليان فلوريد الهيدروجين.

يُكوّن فلوريد الهيدروجين، HF ($\text{F}[\text{H}]$)، روابط هيدروجينية قوية بين جزيئاته. أما كلوريد الهيدروجين، HCl ($\text{Cl}[\text{H}]$)، فتوجد بين جزيئاته قوى تجاذب ثنائي القطب-ثنائي القطب وقوى تشتت لندن، لكنه يفتقر إلى روابط هيدروجينية ذات قوة مماثلة.

وبالتالي، يتطلب فصل الجزيئات ونقلها إلى الطور الغازي طاقة أكبر في حالة HF، مما يجعل درجة غليانه أعلى رغم أن كتلته المولية أقل.

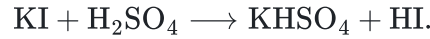
Y b — قوى التشتت أقوى في يوديد الهيدروجين.

يملك يوديد الهيدروجين، HI ($[\text{H}]$ I)، سحابة إلكترونية أكبر وأكثر قابلية للاستقطاب من سحابة بروميد الهيدروجين، HBr ($[\text{H}]$ Br).
وتؤدي قوى تشتت لندن الأقوى فيه إلى ارتفاع درجة غليانه:

$$T_b(\text{HBr}) < T_b(\text{HI}).$$

N c — يؤكسد حمض الكبريتيك المركز يوديد الهيدروجين.

يمكن كتابة التفاعل الحمضي القاعدي الأولي بين يوديد البوتاسيوم، KI ($[\text{K}]$ $[\text{I}]$)، وحمض الكبريتيك، H_2SO_4 ($(=\text{O})$ OS $(=\text{O})$ O)، على النحو التالي:



هنا، KHSO_4 هو هيدروجين كبريتات البوتاسيوم ($[\text{K}]$ $[\text{O}]$ $(=\text{O})$ $(=\text{O})$ OS).

لكن حمض الكبريتيك المركز يعمل أيضًا عاملًا مؤكسدًا. فهو يؤكسد يوديد الهيدروجين إلى اليود، I_2 (II). ومن تفاعلات الأكسدة والاختزال اللاحقة الممكنة:

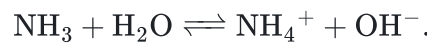


النتائج الأخرى في هذه المعادلة هما كبريتيد الهيدروجين، H_2S (S)، والماء، H_2O (O). تتغير حالة أكسدة اليود من -1 إلى 0 ، بينما تتغير حالة أكسدة الكبريت من $+6$ إلى -2 .

لذلك، لا ينتج هذا التفاعل يوديد الهيدروجين النقي.

N d — وجود زوج مترافق وحده غير كافٍ.

تتفاعل الأمونيا، NH_3 (N)، مع الماء بدرجة محدودة لتكوين أيونات الأمونيوم، NH_4^+ ($[\text{NH}_4]$)، وأيونات الهيدروكسيد، OH^- ($[\text{OH}]$):

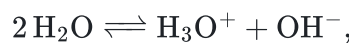


يتطلب المحلول المنظم الفعّال وجود كلا مكوني الزوج المترافق بتركيزين معتبرين، مما يمكنه من استهلاك الحمض المضاف والقاعدة المضافة دون تغيير كبير في pH.

في محلول الأمونيا العادي، لا يتحول إلى أيونات الأمونيوم إلا جزء صغير من الأمونيا. ومجرد وجود هذه الأيونات لا يجعل المحلول منظّمًا فعّالًا. ويمكن لمحلول الأمونيا المحتوي على كمية مناسبة من أحد أملاح الأمونيوم أن يشكل محلولًا منظّمًا.

N e — يظل الماء النقي متعادلاً عند 80°C .

يخضع الماء للتأين الذاتي:



حيث إن H_3O^+ هو أيون الهيدرونيوم ($[\text{OH}_3]$).

في الماء النقي، يُنتج الأيونان بكميتين متساويتين:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-].$$

تحدد هذه المساواة حالة التعادل. عند 80°C ، يكون الحاصل الأيوني للماء أكبر منه عند 25°C ، ولذلك تكون قيمة pH عند التعادل أقل من 7:

$$\text{pH}_{\text{التعادل}} = \frac{1}{2} \text{p}K_w(80^\circ\text{C}) < 7.$$

لذلك، لا تجعل قيمة pH الأقل من 7 الماء النقي حمضيًا عند درجة الحرارة هذه.

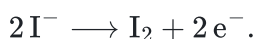
N f — يُنتج الهيدروكسيد عند المهبط.

في محلول يوديد البوتاسيوم المائي، يُختزل الماء عند مهبط الجرافيت:

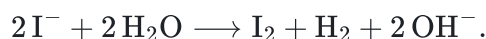


الغاز الناتج هو الهيدروجين، H_2 ($[H][H]$). يتراكم الهيدروكسيد بالقرب من المهبط، مما يجعل تلك المنطقة قلوية؛ وفي الظروف المعتادة عند درجة حرارة الغرفة، تكون قيمة pH فيها أعلى من 7.

عند المصعد، تتأكسد أيونات اليوديد، I^- ($[I^-]$):



التفاعل الكلي الموافق لتفاعلي القطبين هو:



تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.

المسألة 24: الزنك وحمض النتريك

في ظروف معينة من التركيز ودرجة الحرارة، يتفاعل HNO_3 مع Zn، وتكون نواتج اختزاله NO و NO_2 بنسبة مولية 1 : 3. كم مولاً من HNO_3 يستهلكه 1 mol من Zn؟

- () a) 2.2
- () b) 2.4
- () c) 2.6
- () d) 2.8
- () e) 3.0
- () f) 3.2

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **24. d)** تُستهلك كمية قدرها **2.8 mol** من حمض النتريك، HNO_3 ($O=[N^+](O^-)$)، بواسطة 1 mol من الزنك. ضع علامة على الخيار **d)**.

الحل

24. يتأكسد الزنك من حالة الأكسدة 0 إلى +2، لذا يحرر 1 mol من الزنك 2 mol من الإلكترونات.

تكون حالة أكسدة النيتروجين في حمض النتريك +5. ونواتج اختزاله هي:

- ثاني أكسيد النيتروجين، NO_2 ($O=[N^+](O^-)$): تكون حالة أكسدة النيتروجين +4، مما يتطلب إلكترونًا واحدًا لكل جزيء. يمثل ترميز SMILES هذا جذرًا حرًا باستخدام أحد توزيعات الشحنات الشكلية.
- أحادي أكسيد النيتروجين، NO ($O=[N]$): تكون حالة أكسدة النيتروجين +2، مما يتطلب ثلاثة إلكترونات لكل جزيء.

لنفترض تكون x mol من NO_2 و $3x$ mol من NO لكل مول من الزنك. تعطي موازنة الإلكترونات

$$x + 3(3x) = 2, \quad x = 0.20.$$

إذن، كمية حمض النتريك التي تُختزل هي

$$n_{\text{المختزل}} = (0.20 + 0.60) \text{ mol} = 0.80 \text{ mol}.$$

وتوفر كمية إضافية قدرها 2 mol من حمض النتريك أيونات النترات، NO_3^- ($[\text{O}]=[\text{N}+][\text{O}-]$)، اللازمة لتكوين 1 mol من نترات الزنك (II)، $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ($[\text{O}]=[\text{N}+][\text{O}-] \cdot [\text{O}]=[\text{N}+][\text{O}-] \cdot [\text{Zn}+2]$). يحدد ترميز SMILES للملح تركيبه الأيوني.

التفاعل الكلي الموزون هو



حيث إن H_2O هو الماء (O).

وعليه، فإن

$$n(\text{HNO}_3) = 2.00 + 0.80 = \boxed{2.8 \text{ mol}}$$

لكل 1 mol من الزنك، مما يؤكد الخيار (d).

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.

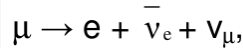
المسألة 25: الميون

القسم B: الكيمياء الفيزيائية

المسألة 25 الميون

الميون (μ) جسيم دون ذري ينتمي إلى عائلة اللبتونات، وله الشحنة نفسها والسلوك المغناطيسي نفسه اللذان للإلكترون، إلا أن كتلته مختلفة وهو غير مستقر، أي إنه يتفكك إلى جسيمات أخرى خلال ميكروثواني من تكوّنه. ستحاول هنا تحديد كتلة الميون باستخدام نهجين مختلفين إلى حد كبير.

(a) تفاعل التفكك التلقائي الأكثر شيوعاً للميون هو:



حيث يمثل $\bar{\nu}_e$ ضديد نيوترينو الإلكترون، ويمثل ν_μ نيوترينو الميون. في تجربة معيّنة باستخدام ميون ساكن، حمل $\bar{\nu}_e + \nu_\mu$ طاقة كلية مقدارها $2.000 \times 10^{-12} \text{ J}$ ، بينما كان الإلكترون يتحرك بطاقة حركية مقدارها $1.4846 \times 10^{-11} \text{ J}$. حدّد كتلة الميون.

(b) تناولت تجارب عديدة الدراسة الطيفية لذرات أسرت ميوناً بدلاً من إلكترون. تتكوّن هذه الذرات الغريبة في حالات مثارة متنوعة. رُصد الانتقال من الحالة المثارة الثالثة إلى الحالة المثارة الأولى لذرة تتكوّن من نواة ^1H وميون مرتبط بها عند طول موجي قدره 2.615 nm. حدّد كتلة الميون.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• (a) من حفظ الطاقة، $m_\mu = 1.8835 \times 10^{-28} \text{ kg}$. تتضمن الواقعة المذكورة تعارضاً مع حفظ الزخم: فزخم الإلكترون،

$$c|\mathbf{p}_{\bar{\nu}_e} + \mathbf{p}_{\nu_\mu}| \leq 2.000 \times 10^{-12} \text{ J}, p_e c = 1.49 \times 10^{-11} \text{ J}$$

• (b) $m_\mu = 1.884 \times 10^{-28} \text{ kg}$ ، مع أخذ الكتلة المحدودة للبروتون في الحسبان.

الحل

لا تورد المسألة قيماً عديدة للثوابت الفيزيائية. نستخدم القيم القياسية

$$\begin{aligned}
c &= 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}, \\
m_e &= 9.1093837 \times 10^{-31} \text{ kg}, \\
m_p &= 1.6726219 \times 10^{-27} \text{ kg}, \\
R_\infty &= 1.09737316 \times 10^7 \text{ m}^{-1}.
\end{aligned}$$

(a)

الاضمحلال، مع إظهار شحنات الجسيمات صراحةً، هو

$$\mu^- \longrightarrow e^- + \bar{\nu}_e + \nu_\mu.$$

بما أن الميون الابتدائي ساكن، فإن طاقته الكلية هي طاقة سكونه، $m_\mu c^2$. ويحمل الإلكترون النهائي طاقة سكون وطاقة حركية معاً. ومن ثمّ

$$m_\mu c^2 = m_e c^2 + K_e + E_{\bar{\nu}_e} + E_{\nu_\mu}.$$

طاقة النيوترينوات المذكورة هي أصلاً طاقتها الكلية مجتمعةً، لذا

$$m_\mu = m_e + \frac{K_e + E_{\text{النيوترينوات}}}{c^2}.$$

بالتعويض نحصل على

$$\begin{aligned}
m_\mu &= 9.1093837 \times 10^{-31} \text{ kg} + \frac{1.4846 \times 10^{-11} + 2.000 \times 10^{-12}}{(2.99792458 \times 10^8)^2} \text{ kg} \\
&= \boxed{1.8835 \times 10^{-28} \text{ kg}}.
\end{aligned}$$

وهذا يساوي تقريباً $206.76 m_e$.

(b)

نواة $^1\text{H}^+$ هي بروتون (أيون الهيدروجين-1؛ تمثيل SMILES هو $[+1\text{H}]$). وتشكّل مع الميون السالب المرتبط بها هيدروجيناً ميونياً. لا يستطيع تمثيل SMILES القياسي تمثيل ميون أو حالته المدارية.

يتحرّك كلا الجسيمين حول مركز كتلتهما المشترك، لذا تعتمد مستويات الطاقة الشبيهة بمستويات طاقة الهيدروجين على الكتلة المختزلة

$$m_r = \frac{m_\mu m_p}{m_\mu + m_p},$$

بدلاً من الاعتماد على m_μ وحدها. للشحنة النووية $Z = 1$ ،

$$E_n = -hcR_\infty \frac{m_r}{m_e} \frac{1}{n^2}.$$

للحالة الأرضية $n = 1$ ؛ ولذلك تكون الحالة المثارة الثالثة عند $n = 4$ ، والحالة المثارة الأولى عند $n = 2$. للفوتون المنبعث،

$$\frac{hc}{\lambda} = E_4 - E_2 = hcR_\infty \frac{m_r}{m_e} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right).$$

بما أن المقدار بين القوسين يساوي $3/16$ ،

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{3}{16} R_\infty \frac{m_r}{m_e}.$$

إذن

$$\begin{aligned}
m_r &= \frac{16m_e}{3R_\infty\lambda} \\
&= \frac{16(9.1093837 \times 10^{-31})}{3(1.09737316 \times 10^7)(2.615 \times 10^{-9})} \text{ kg} \\
&= 1.6930185 \times 10^{-28} \text{ kg}.
\end{aligned}$$

بحلّ علاقة الكتلة المختزلة لإيجاد كتلة الميون،

$$\frac{1}{m_\mu} = \frac{1}{m_r} - \frac{1}{m_p}, \quad m_\mu = \frac{m_r m_p}{m_p - m_r}.$$

وعليه،

$$m_\mu = \frac{(1.6930185 \times 10^{-28})(1.6726219 \times 10^{-27})}{1.6726219 \times 10^{-27} - 1.6930185 \times 10^{-28}} = \boxed{1.884 \times 10^{-28} \text{ kg}}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 26: طيف CO

المسألة 26 طيف CO

تُوصف مستويات الطاقة الدورانية للجزيئات ثنائية الذرة وصفاً جيداً بالصيغة $E_J = B J(J + 1)$ ، حيث J هو عدد الكم الدوراني للجزيء و B هو ثابت الدوراني. يرتبط الثابت B بالكتلة المختزلة μ وطول الرابطة R للجزيء وفق المعادلة

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu R^2}.$$

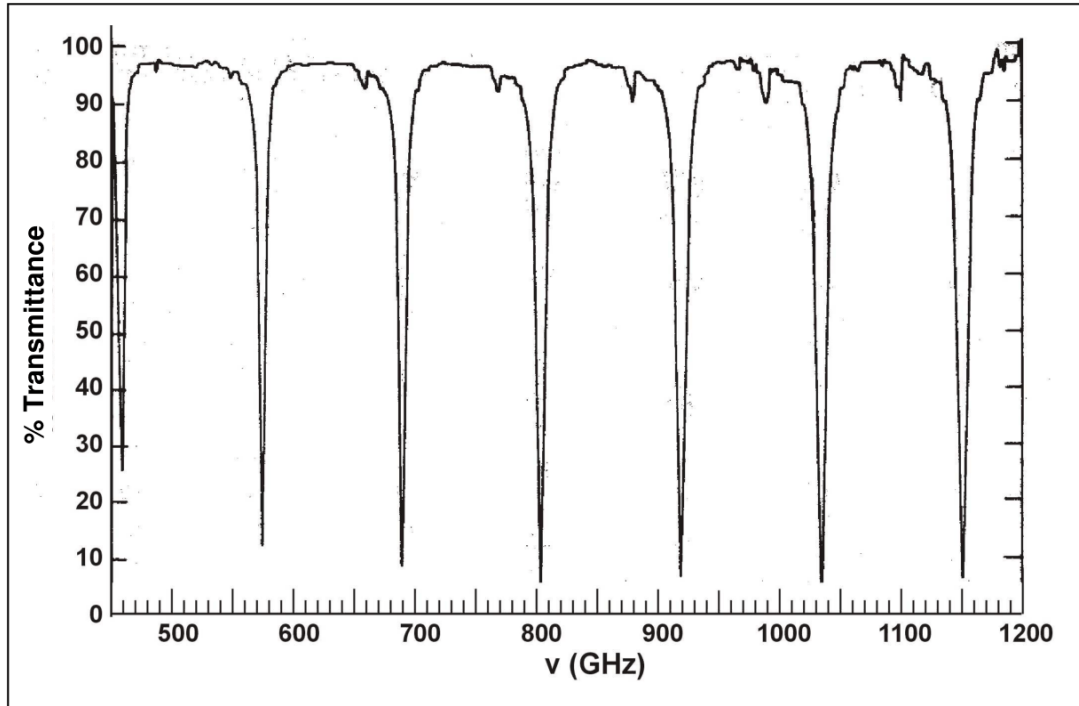
بوجه عام، تظهر الانتقالات الطيفية عند طاقات فوتونية تساوي فرق الطاقة بين الحالات المناسبة للجزيء ($h\nu = \Delta E$). تحدث الانتقالات الدورانية المرصودة بين مستويات دورانية متجاورة، ومن ثم فإن $\Delta E = E_{J+1} - E_J = 2B(J + 1)$. وبناءً على ذلك، تخضع الانتقالات الدورانية المتتالية التي تظهر في الطيف (مثل الطيف الموضح هنا) للمعادلة $h(\Delta\nu) = 2B$.

من خلال فحص الطيف المعطى، حدّد الكميات التالية للجزيء $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ مع الوحدات المناسبة:

$\Delta\nu$ (a)

B (b)

R (c)



نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

$$\Delta\nu \approx 115 \text{ GHz} = 1.15 \times 10^{11} \text{ Hz} \quad (\text{a} \cdot)$$

$$B \approx 3.81 \times 10^{-23} \text{ J} \quad (\text{b} \cdot)$$

$$R \approx 1.13 \times 10^{-10} \text{ m} = 113 \text{ pm} \quad (\text{c} \cdot)$$

الحل

الجزء هو أحادي أكسيد الكربون، $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ، وتمثيله بصيغة SMILES مع تحديد النظائر هو $[-12\text{C}]\#[+16\text{O}]$.

(a) الفاصل الترددي، $\Delta\nu$

تظهر خطوط الامتصاص القوية على هيئة قيم دنيا للنفاذية. يتبين من الطيف أن القيمتين الدنيا الواقعتين قرب 460 و 1150 GHz تفصل بينهما ستة فواصل متتالية. ومن ثم،

$$\Delta\nu \approx \frac{1150 - 460}{6} \text{ GHz} = 115 \text{ GHz} = 1.15 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}.$$

(b) الثابت الدوراني، B

بالنسبة إلى الانتقال $J \rightarrow J + 1$ ،

$$h\nu_J = B[(J+1)(J+2) - J(J+1)] = 2B(J+1).$$

لذلك، يكون الفاصل بين الخطوط الطيفية المتجاورة

$$\Delta\nu = \nu_{J+1} - \nu_J = \frac{2B}{h}.$$

باستخدام القيمة القياسية لثابت بلانك $h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ،

$$B = \frac{h\Delta\nu}{2} = \frac{(6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s})(1.15 \times 10^{11} \text{ s}^{-1})}{2} \approx \boxed{3.81 \times 10^{-23} \text{ J}}.$$

هنا، يُعبّر عن B بوحدات الطاقة، وفقاً لتعريفه في المسألة.

(c) طول الرابطة، R

بتقريب كتلتي النظيرين إلى $12u$ و $16u$ ، تكون الكتلة المختزلة

$$\mu = \frac{m_{\text{C}}m_{\text{O}}}{m_{\text{C}} + m_{\text{O}}} = \frac{12 \times 16}{12 + 16} u = 6.85714 u.$$

باستخدام علاقة التحويل القياسية $u = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ،

$$\mu \approx 1.13866 \times 10^{-26} \text{ kg}.$$

بإعادة ترتيب التعبير المعطى للثابت B ،

$$R = \sqrt{\frac{h^2}{8\pi^2\mu B}} = \sqrt{\frac{(6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s})^2}{8\pi^2(1.13866 \times 10^{-26} \text{ kg})(3.80999 \times 10^{-23} \text{ J})}}.$$

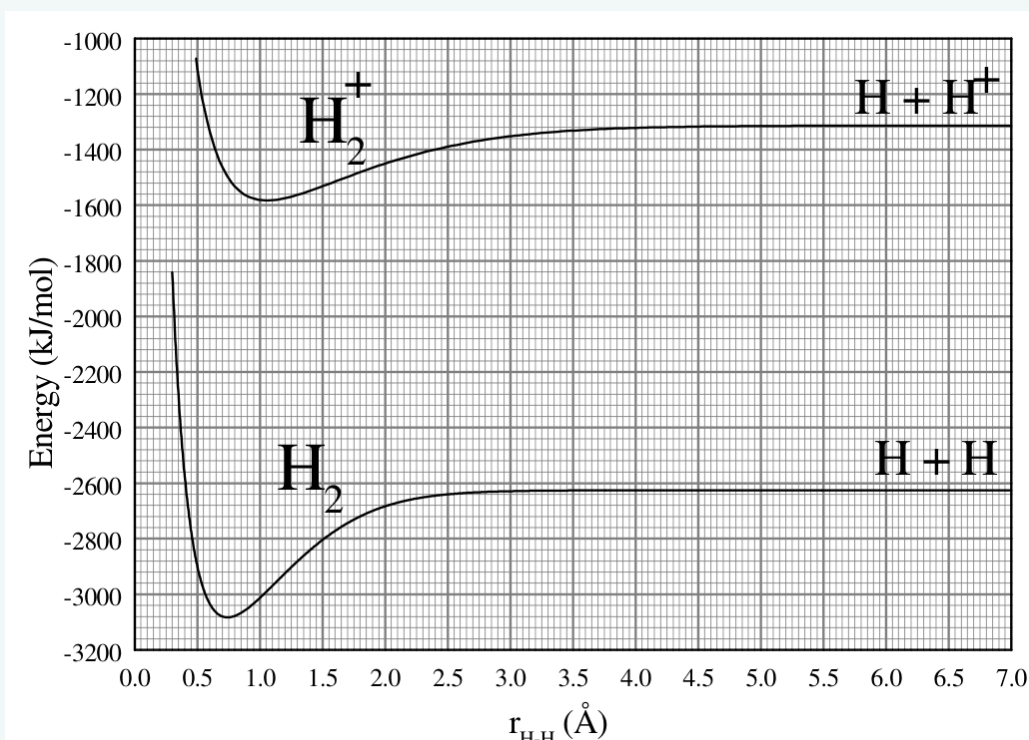
وعليه،

$$\boxed{R \approx 1.13 \times 10^{-10} \text{ m} = 113 \text{ pm}}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 27: جزيء الهيدروجين

باستخدام المعلومات الواردة في هذا الرسم البياني، أعط إجابات عديدة بوحدة مناسبة عن الأسئلة التالية:



1. ما طول الرابطة عند الاتزان في كل من H_2^+ و H_2 ؟
2. ما طاقتا الارتباط في كل من H_2^+ و H_2 ؟
3. ما طاقة تأين جزيء H_2 ؟
4. ما طاقة تأين ذرة H ؟
5. إذا استخدمنا إشعاعاً كهرومغناطيسياً بتردد $3.9 \times 10^{15} \text{ Hz}$ لتأين H_2 ، فما سرعة الإلكترونات المنتزعة؟ (أهمل الطاقة الاهتزازية للجزيء).

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

1. الهيدروجين الجزيئي، H_2 : $([H][H])$: $r_e \approx 0.75 \text{ Å}$ ، كاتيون ثنائي الهيدروجين، H_2^+ : $([+H][H])$: $r_e \approx 1.05 \text{ Å}$.
2. $D_e(H_2^+) \approx 270 \text{ kJ mol}^{-1}$; $D_e(H_2) \approx 460 \text{ kJ mol}^{-1}$.
3. $I(H_2) \approx 1500 \text{ kJ mol}^{-1}$.
4. $I(H) \approx 1310 \text{ kJ mol}^{-1}$.
5. سرعة الإلكترون: $v \approx 4.5 \times 10^5 \text{ m s}^{-1}$.

الحل

قراءات الطاقة التقريبية المستخدمة أدناه هي:

المنحنى	الطاقة الدنيا / kJ mol^{-1}	الطاقة عند تباعد لا نهائي / kJ mol^{-1}
H_2	-3080	-2620، وتقابل $H + H$

المنحنى	الطاقة الدنيا / kJ mol^{-1}	الطاقة عند تباعد لا نهائي / kJ mol^{-1}
H_2^+	-1580	-1310 ، وتقابل $\text{H} + \text{H}^+$

هنا، تمثل H ذرة هيدروجين ($[\text{H}]$)، وتمثل H^+ بروتوناً ($[\text{H}^+]$). يحدد تمثيل SMILES المعطى لـ H_2^+ كيفية اتصال الذرات والشحنة؛ لكنه لا يعبر عن رابطة أحادية الإلكترون، التي تساوي رتبة رابطة $1/2$.

1. أطوال الروابط عند الاتزان

المسافة الفاصلة عند الاتزان هي موضع القيمة الدنيا لكل منحنى من منحنيات طاقة الوضع: فتقشير الرابطة أو إطالتها انطلاقاً من هذا الموضع يزيد طاقتها.

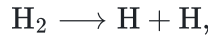
تعطي قراءة الإحداثيات الأفقية لمواضع القيم الدنيا

$$r_e(\text{H}_2) \approx 0.75 \text{ \AA}, \quad r_e(\text{H}_2^+) \approx 1.05 \text{ \AA}.$$

2. طاقات الارتباط

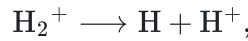
طاقة الارتباط هي الطاقة الموجبة اللازمة لفصل الجزيء في حالة الاتزان إلى الأجزاء المبنية عند حد تفككه.

بالنسبة إلى الهيدروجين الجزيئي،



$$D_e(\text{H}_2) = E(\text{H} + \text{H}) - E_{\min}(\text{H}_2) \approx -2620 - (-3080) = \boxed{460 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

وبالنسبة إلى كاتيون ثنائي الهيدروجين،



$$D_e(\text{H}_2^+) = E(\text{H} + \text{H}^+) - E_{\min}(\text{H}_2^+) \approx -1310 - (-1580) = \boxed{270 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

3. طاقة تأين جزيء الهيدروجين

عملية التأين هي



باعتبار الجزيء والأيون الجزيئي في بنيتيهما الهندسيتين عند الاتزان، والإلكترون المنتزع ساكناً عند اللانهاية، تكون طاقة التأين هي الفرق بين القيمتين الدنيا للمنحنيين:

$$I(\text{H}_2) = E_{\min}(\text{H}_2^+) - E_{\min}(\text{H}_2) \approx -1580 - (-3080) = \boxed{1500 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

4. طاقة تأين ذرة الهيدروجين

التأين الذري هو

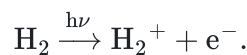


يختلف حدًا التفكك بهذه العملية تحديداً: تبقى إحدى ذرتي الهيدروجين دون تغيير، بينما تتأين الأخرى. ومن ثم،

$$I(\text{H}) = E(\text{H} + \text{H}^+) - E(\text{H} + \text{H}) \approx -1310 - (-2620) = \boxed{1310 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

5. سرعة الإلكترونات المنتزعة

يحدث التأين الضوئي وفقاً لما يلي



بإهمال الطاقة الاهتزازية للجزيء وطاقة حركة ارتداد الأيون الضئيلة، يعطي قانون حفظ الطاقة

$$h\nu = \frac{I(\text{H}_2)}{N_A} + \frac{1}{2}m_e v^2.$$

باستخدام الثوابت القياسية

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \quad m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg},$$

تكون طاقة الفوتون

$$E_\gamma = (6.626 \times 10^{-34})(3.9 \times 10^{15}) = 2.584 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

طاقة التأين لكل جزيء هي

$$E_{\text{ion}} = \frac{1500 \times 10^3}{6.022 \times 10^{23}} = 2.491 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

وهكذا يكتسب الإلكترون طاقة حركية مقدارها

$$K_e = E_\gamma - E_{\text{ion}} \approx 9.3 \times 10^{-20} \text{ J},$$

وتكون سرعته

$$v = \sqrt{\frac{2K_e}{m_e}} \approx \sqrt{\frac{2(9.3 \times 10^{-20})}{9.109 \times 10^{-31}}} = \boxed{4.5 \times 10^5 \text{ m s}^{-1}}.$$

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

المسألة 28: قياس انخفاض نقطة التجمد

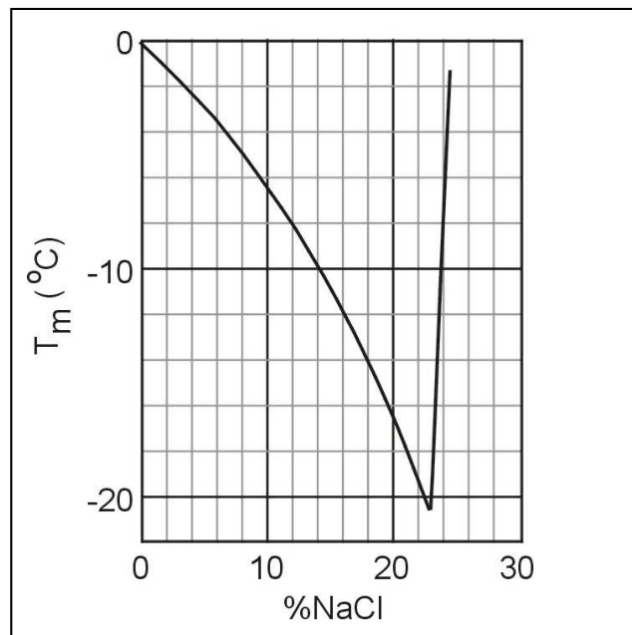
كثيراً ما يحتاج الكيميائيون إلى حمام لإجراء عملية عند درجة حرارة أدنى من نقطة تجمد الماء (0°C) وأعلى بكثير من نقطة تسامي CO_2 (-78°C). وفي هذه الحالة، يخلطون جليد الماء المحضّر عند نقطة انصهاره مع NaCl . وتبعاً للكميات المستخدمة، يمكن الوصول إلى درجات حرارة منخفضة تبلغ -20°C .

نحضر حماماً بارداً بخلط 1 kg من الجليد عند 0°C مع 150 g من NaCl في وعاء معزول حرارياً. ضع دائرة حول الحرف Y أو N لتبين ما إذا كانت العبارات الآتية صحيحة (Y) أم غير صحيحة (N).

(a) عملية الخلط تلقائية. (Y) (N)

(b) التغير في الإنتروبي أثناء عملية الخلط سالب. (Y) (N)

(c) يوضّح المخطط الآتي نقطة تجمد المحاليل المائية لـ NaCl بدلالة تركيب المحلول (النسبة المئوية الكتلية). ما نقطة تجمد الحمام استناداً إلى المخطط؟



(d) إذا استُخدمت كتلة مساوية من MgCl_2 بدلاً من NaCl ، فهل ستكون نقطة التجمد أعلى؟ (Y) (N)

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- Y a).
- N b). تزداد إنتروبيا النظام المعزول.
- c) نحو -9°C ، باستخدام التركيب الكلي البالغ 13.0% من NaCl بالكتلة.
- Y d). وفق النموذج المعتاد لانخفاض نقطة التجمد الذي يفترض المثالية والتفكك التام.

الحل

(a) يوجد الماء، H_2O (o)، في البداية على هيئة جليد صلب عند نقطة انصهاره. يخفض الملح المذاب الكمون الكيميائي للماء السائل، مما يجعل انصهار الجليد ليصبح جزءاً من المحلول الملحي مفضلاً ترموديناميكياً. ولذلك يحدث ذوبان الملح وانصهار الجليد تلقائياً. يمتص الانصهار الطاقة. ولأن الوعاء معزول حرارياً، تأتي هذه الطاقة من الحمام نفسه، مما يؤدي إلى انخفاض درجة حرارته.

(b) بالنسبة إلى النظام المعزول بأكمله، لا يحدث انتقال للإنتروبيا عن طريق التبادل الحراري مع الوسط المحيط. ومن ثم،

$$\Delta S_{\text{system}} = S_{\text{generated}} > 0$$

لهذه العملية التلقائية غير العكوسة.

تتفوق زيادات الإنتروبيا المرتبطة بالخلط والانصهار انخفاض الإنتروبيا المرتبط بالتبريد. لذا فإن العبارة التي تفيد بأن التغير في الإنتروبيا سالب هي عبارة خاطئة.

(c) باعتبار الكميات المذكورة محدّدة لتركيب المحلول الناتج، تكون النسبة المئوية الكتلية للملح

$$w(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{m(\text{NaCl}) + m(\text{H}_2\text{O})} \times 100\% = \frac{150 \text{ g}}{150 \text{ g} + 1000 \text{ g}} \times 100\% = 13.0\%.$$

عند 13.0% على المحور الأفقي، يعطي الفرع الهابط من المنحنى قيمة تقريبية مقدارها

$$T_f \approx -9^\circ\text{C}.$$

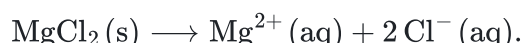
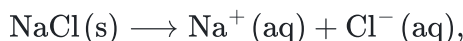
هذه هي نقطة التجمد المرتبطة ب التركيب الكلي للمحلول المذكور.

(d) يعتمد انخفاض نقطة التجمد على عدد الجسيمات المذابة لكل وحدة كتلة من المذيب:

$$\Delta T_f = i K_f b,$$

حيث i هو معامل فان 'ت هوف و b هي مولالية الوحدات الصيفية.

معادلتا التفكك في الحالة المثالية هما



وعليه، فإن $i = 2$ لكلوريد الصوديوم و $i = 3$ لكلوريد المغنيسيوم. والأنواع الكيميائية المذابة هي أيون الصوديوم ($[\text{Na}^+]$)، وأيون المغنيسيوم ($[\text{Mg}^{2+}]$)، وأيون الكلوريد ($[\text{Cl}^-]$)؛ ولا تمثل صيغ SMILES هذه أغلفة إمالة هذه الأيونات.

باستخدام الكتل المولية التقريبية القياسية

$$M(\text{NaCl}) = 58.44 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{MgCl}_2) = 95.21 \text{ g mol}^{-1},$$

تكون كميتا مادة الجسيمات المذابة الناتجتان عن 150 g كما يأتي

$$n_{\text{particles}}(\text{NaCl}) = 2 \frac{150 \text{ g}}{58.44 \text{ g mol}^{-1}} = 5.13 \text{ mol},$$

$$n_{\text{particles}}(\text{MgCl}_2) = 3 \frac{150 \text{ g}}{95.21 \text{ g mol}^{-1}} = 4.73 \text{ mol}.$$

عند تساوي كتلتي المذيب،

$$\frac{\Delta T_f(\text{MgCl}_2)}{\Delta T_f(\text{NaCl})} = \frac{4.73}{5.13} \approx 0.921.$$

إذن، تعطي كتلة مساوية من كلوريد المغنيسيوم عدداً أقل من الجسيمات المذابة وانخفاضاً أصغر في نقطة التجمد. وتكون نقطة تجمد محلوله أعلى، لذا فإن الإجابة هي Y.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 29: حوض السباحة

يُسخَّن حوض سباحة كبير جداً مملوء بالماء عند درجة حرارة تساوي 20 °C بواسطة مقاومة كهربائية قدرتها التسخينية 500 W لمدة 20 دقيقة. بافتراض أن ماء الحوض لا يتلامس مع أي شيء سوى المقاومة، حدد ما يلي:

(a) الحرارة المنتقلة إلى الماء.

(b) هل التغير في إنتروبيا المقاومة موجب أم سالب أم يساوي صفراً؟

() $\Delta S_{\text{res}} > 0$ (i)

() $\Delta S_{\text{res}} = 0$ (ii)

() $\Delta S_{\text{res}} < 0$ (iii)

(c) هل التغير في إنتروبيا الماء موجب أم سالب أم يساوي صفراً؟

() $\Delta S_{\text{pool}} > 0$ (i)

() $\Delta S_{\text{pool}} = 0$ (ii)

() $\Delta S_{\text{pool}} < 0$ (iii)

(d) هل التغير في إنتروبيا النظام موجب أم سالب أم يساوي صفراً؟

() $\Delta S_{\text{total}} > 0$ (i)

() $\Delta S_{\text{total}} = 0$ (ii)

() $\Delta S_{\text{total}} < 0$ (iii)

(e) هل العملية عكوسة؟ (Y) (N)

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• $Q_{\text{water}} = 6.0 \times 10^5 \text{ J} = 6.0 \times 10^2 \text{ kJ}$ (a)

• اختر (b) $\Delta S_{\text{res}} = 0$: بافتراض التشغيل في الحالة المستقرة.

• اختر (c) $\Delta S_{\text{pool}} > 0$:

- (d) اختر (i): $\Delta S_{\text{total}} > 0$.
- (e) اختر N: العملية غير عكوسة.

الحل

(a) تساوي الحرارة المنتقلة القدرة التسخينية مضروبة في زمن التشغيل:

$$t = 20 \times 60 = 1200 \text{ s},$$

$$Q_{\text{water}} = Pt = (500 \text{ J s}^{-1})(1200 \text{ s}) = \boxed{6.0 \times 10^5 \text{ J}}.$$

(b) في نموذج التشغيل في الحالة المستقرة المقصود هنا، تتلقى المقاومة شغلاً كهربائياً باستمرار وتنقل الطاقة الناتجة إلى الماء على هيئة حرارة. وتبقى درجة حرارتها وحالتها الديناميكية الحرارية ثابتتين. وبما أن الإنتروبيا دالة حالة، فإن

$$\boxed{\Delta S_{\text{res}} = 0}.$$

لا يعني هذا عدم تولّد إنتروبيا داخل المقاومة. فالتسخين بفعل جول يولّد إنتروبيا تنتقل باستمرار إلى الماء مع الحرارة؛ ولا يحدث تراكم صافٍ للإنتروبيا في المقاومة.

(c) يتلقى الماء حرارة فتزداد إنتروبيته. ولأن الحوض كبير جداً، فإن التغير في درجة حرارته ضئيل يمكن إهماله، لذا يمكن التعامل معه تقريباً بوصفه خزاناً حرارياً عند درجة الحرارة

$$T_{\text{pool}} = 20 + 273.15 = 293.15 \text{ K}.$$

يعطي حساب التغير في الإنتروبيا باستخدام مسار عكوس لانتقال الحرارة بين الحالتين نفسيهما

$$\Delta S_{\text{pool}} \approx \frac{Q_{\text{water}}}{T_{\text{pool}}} = \frac{6.0 \times 10^5 \text{ J}}{293.15 \text{ K}} \approx 2.0 \times 10^3 \text{ J K}^{-1} > 0.$$

وعليه،

$$\boxed{\Delta S_{\text{pool}} > 0}.$$

من شأن ارتفاع فعلي طفيف في درجة الحرارة أن يغيّر القيمة العددية التقريبية، لكنه لا يغيّر الإشارة الموجبة.

(d) باعتبار النظام مكوّنًا من المقاومة وحوض السباحة، فإن

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{res}} + \Delta S_{\text{pool}} = 0 + \Delta S_{\text{pool}} > 0.$$

لذلك،

$$\boxed{\Delta S_{\text{total}} > 0}.$$

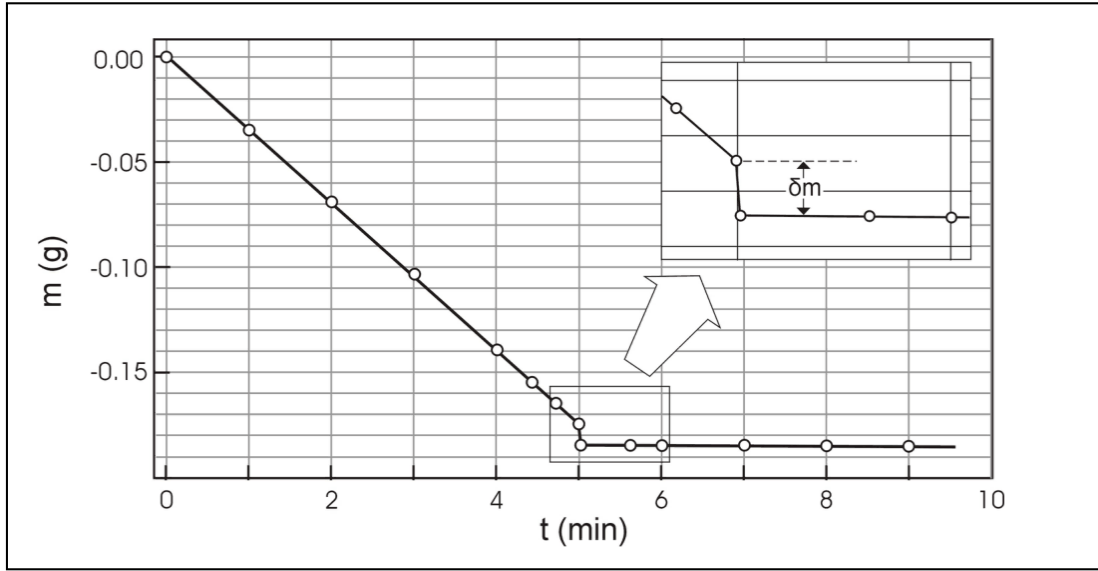
يُمدّ الشغل الكهربائي النظام بالطاقة دون نقل إنتروبيا. وتنتج الزيادة في الإنتروبيا الكلية عن التبدد غير العكوس.

(e) لا تولّد العملية العكوسة أي إنتروبيا. أما هنا، فتتبدد الطاقة الكهربائية بفعل التسخين بجول، مما يؤدي إلى تغير موجب في الإنتروبيا الكلية. لذلك، فإن العملية غير عكوسة، ويجب اختيار N.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 30: سرعة الغاز

تتيح التجربة الموصوفة هنا طريقة بسيطة لتحديد متوسط سرعة الجزيئات u في الطور الغازي لسائل متطاير. يُوضَع وعاء عريض قليل العمق (طبق بتري) مملوء إلى نصفه بالإيثانول على ميزان إلكتروني، ويُوضَع غطاؤه بجانبه، ثم يُصَفَّر الميزان عند الزمن $t = 0$. تُسَجَّل قراءات الميزان كما هو موضح في الرسم البياني.



عند $t = 5 \text{ min}$ يُوضَع الغطاء على الطبق. يتوقف السائل عن التبخر، لكن الجزيئات المحبوسة تضغط على الغطاء، مما يخفض قراءة الميزان بمقدار δm . ومن ثم، فإن القوة المؤثرة في الغطاء هي $f = \delta m g$. وتساوي هذه القوة أيضاً معدل تغير كمية حركة الجزيئات المتبخرة، أي $f = \frac{1}{2} u \frac{dm}{dt}$. باستخدام البيانات المعطاة، حدّد متوسط سرعة جزيئات الإيثانول عند 290 K . افترض أن $g = 9.8 \text{ m s}^{-2}$.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 30. متوسط سرعة جزيئات الإيثانول عند 290 K يساوي تقريباً $u = 3.4 \times 10^2 \text{ m s}^{-1}$.

الحل

30. الإيثانول، $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ، له تمثيل SMILES cco.

يعطي ميل الخط المستقيم في الرسم البياني قبل وضع الغطاء معدل التبخر. تنخفض قراءة الميزان من 0.000 g إلى نحو -0.175 g خلال 5.0 min . وبأخذ المقدار الموجب لمعدل فقد الكتلة،

$$\dot{m}_{\text{evap}} = \frac{0.175 \text{ g}}{5.0 \text{ min}} = 0.035 \text{ g min}^{-1} = \frac{0.035 \times 10^{-3}}{60} \text{ kg s}^{-1} = 5.83 \times 10^{-7} \text{ kg s}^{-1}.$$

عند إغلاق الغطاء، تنخفض القراءة من نحو -0.175 g إلى -0.185 g . وبالتالي،

$$\delta m = (-0.175) - (-0.185) = 0.010 \text{ g} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ kg}.$$

باستخدام علاقة القوة المعطاة في المسألة،

$$f = \delta m g = (1.0 \times 10^{-5} \text{ kg})(9.8 \text{ m s}^{-2}) = 9.8 \times 10^{-5} \text{ N}.$$

وبمساواة هذه القوة بالمعدل المذكور لانتقال كمية الحركة،

$$\delta m g = \frac{1}{2} u \dot{m}_{\text{evap}},$$

إذن

$$u = \frac{2\delta m g}{\dot{m}_{\text{evap}}} = \frac{2(9.8 \times 10^{-5} \text{ N})}{5.83 \times 10^{-7} \text{ kg s}^{-1}} = 3.36 \times 10^2 \text{ m s}^{-1}.$$

وبدقة مناسبة للبيانات المستخلصة من الرسم البياني، يكون متوسط سرعة الجزيئات عند 290 K هو

$$u \approx 3.4 \times 10^2 \text{ m s}^{-1}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 31: تعيين هوية إستر

القسم C: الكيمياء العضوية

المسألة 31 تعيين هوية إستر

صُبَّ 2.81 g من ثنائي إستر **A** نشط ضوئياً، لا يحتوي إلا على C و H و O، باستخدام 30.00 cm³ من محلول NaOH تركيزه 1.00 M. بعد التصبن، تطلب المحلول 6.00 cm³ من محلول HCl تركيزه 1.00 M لمعايرة NaOH غير المستهلك فقط. كانت نواتج التصبن حمضاً ثنائياً الكربوكسيل **B** غير نشط ضوئياً، و MeOH، وكحولاً **C** نشطاً ضوئياً. تفاعل الكحول **C** مع I₂/NaOH ليعطي راسباً أصفر و C₆H₅COONa. وتفاعل الحمض الثنائي **B** مع Br₂ في CCl₄ ليعطي ناتجاً واحداً غير نشط ضوئياً (المركب **D**). وأعطى التحلل بالأوزون للمركب **B** ناتجاً واحداً فقط.

(a) عيّن الكتلة الجزيئية للمركب **A**.

(b) أعطِ الصيغ البنائية للمركبات **A** و **B** و **C** دون معلومات عن الكيمياء الفراغية.

(c) أعطِ الصيغ الفراغية الممكنة للمركب **C** (بروابط غليظة ومتقطعة).

(d) أعطِ الصيغة الفراغية للمركب **D** باستخدام إسقاط فيشر.

(e) أعطِ الصيغة الفراغية للمركب **B**.

تفاعل ثنائي الإستر **A** أيضاً مع Br₂ في CCl₄، وتحول إلى مزيج من مركبين (**E** و **F**) كلاهما نشط ضوئياً.

(f) أعطِ جميع الصيغ الفراغية الممكنة للمركبين **E** و **F** باستخدام إسقاطات فيشر. عيّن جميع المراكز المولدة للتصاوغ الفراغي إما *R* أو *S* في جميع الصيغ.

إذا استخدمنا Na¹⁸OH لتصبن المركب **A**، فهل سيدخل نظير الأكسجين في الناتجين **B** و **C** (في أحدهما أو كليهما)؟

(g) ضع علامة على الإجابة الصحيحة:

B i فقط ()

C ii فقط ()

iii كل من **B** و **C** ()

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• (a) $M_r(\mathbf{A}) = 234$ ، وهو ما يقابل كتلة مولية مقدارها 234 g mol^{-1} .

• (b) البنّي دون معلومات عن الكيمياء الفراغية:

• **A**: بوت-2-ين ثنائي أوات الميثيل و 1-فينيل إيثيل، COC(=O)C=CC(=O)OC(C)C1CCCCC1.

• **B**: حمض بوت-2-ين ديويك، O=C(O)C=CC(=O)O.

• **C**: 1-فينيل إيثانول، CC(O)C1CCCCC1.

- (c) الاحتمالان هما **1-(R)-فينيل إيثانول**, C[C@H](O)C1CCCCC1، و**1-(S)-فينيل إيثانول**, C[C@@H](O)C1CCCCC1. ويرد أدناه وصفهما باستخدام الروابط الإسفينية والمتقطعة.
- (d) المركب **D** هو حمض ميزو-**2,3-(2R,3S)-ثنائي برومو البوتان ديويك**, O=C(O)[C@@H](Br)[C@H](Br)C(=O)O. وتقع ذرتا البروم في الجانب نفسه في إسقاط فيشر الخاص به.
- (e) المركب **B** هو حمض الفورماريك، حمض **(E)-بوت-2-ين ديويك**, O=C(O)/C=C/C(=O)O، مجموعتا الكربوكسيل في وضع متقابل.
- (f) عند ترقيم سلسلة البوتان ثنائي الأوت بدءًا من طرف إستر الميثيل، وتسمية المركز الفراغي الأصلي للكحول $1'$ ، تكون التشكيلات الفراغية الأربعة الممكنة هي $(2R, 3S, 1'R)$, $(2S, 3R, 1'R)$, $(2R, 3S, 1'S)$, $(2S, 3R, 1'S)$. لأي تشكيل فراغي ثابت عند $1'$ ، يكون الناتجان المقابلان متماكبين فراغيين غير مرآتيين. وترد أدناه أسماؤها الكاملة وصيغ SMILES الخاصة بها ومواضع المجموعات في إسقاطات فيشر.
- (g) فقط B i.

الحل

(a) الكتلة الجزيئية للمركب A

تقيس المعايرة الراجعة هيدروكسيد الصوديوم المتبقي:



هنا هيدروكسيد الصوديوم هو $[\text{Na}^+]$ ، وكلوريد الهيدروجين هو Cl^- ، وكلوريد الصوديوم هو $[\text{Na}^+]$ ، $[\text{Cl}^-]$ ، والماء هو H_2O .

كميتا القاعدة الابتدائية والمتبقية هما

$$n_{\text{initial}}(\text{NaOH}) = (30.00 \times 10^{-3} \text{ L})(1.00 \text{ mol L}^{-1}) = 0.0300 \text{ mol},$$

$$n_{\text{remaining}}(\text{NaOH}) = (6.00 \times 10^{-3} \text{ L})(1.00 \text{ mol L}^{-1}) = 0.00600 \text{ mol}.$$

إذن،

$$n_{\text{consumed}}(\text{NaOH}) = 0.0240 \text{ mol}.$$

يستهلك كل جزيء من ثنائي الإستر مكافئين من الهيدروكسيد:

$$n(\text{A}) = \frac{0.0240}{2} = 0.0120 \text{ mol}.$$

وعليه،

$$M(\text{A}) = \frac{2.81 \text{ g}}{0.0120 \text{ mol}} = 234 \text{ g mol}^{-1}.$$

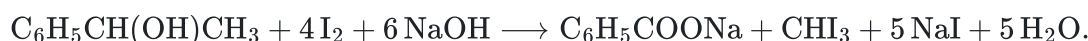
(b) البنى الدستورية للمركبات A و B و C

الراسب الأصفر هو اليودوفورم، IC(I)I . يحتوي الكحول النشط ضوئيًا الذي يخضع لتفاعل اليودوفورم على الوحدة $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—R}$. ويُحدّد تكوّن بنزوات الصوديوم، $[\text{Na}^+]$ ، $[\text{O}^-]$ ، C(=O)C1CCCCC1، المستبدل الآخر بأنه مجموعة فينيل.

وبالتالي، المركب **C** هو **1-فينيل إيثانول**:



معادلة تفاعل اليودوفورم الموزونة له هي



صيغة SMILES لليود هي II؛ وصيغة SMILES ليوديد الصوديوم هي $[+Na] \cdot [-I]$.

الكحول الآخر هو الميثانول، CO. يؤدي تكوّن ثنائي الإستر من الحمض الثنائي والكحولين إلى فقد جزيئي ماء، ومن ثم

$$M(A) = M(B) + M(CH_3OH) + M(C) - 2M(H_2O).$$

باستخدام كتل الصيغ الاسمية،

$$M(B) \approx 234 + 2(18) - 32 - 122 = 116 \text{ g mol}^{-1}.$$

الحمض ثنائي الكربوكسيل بهذه الكتلة، الذي لا يحتوي إلا على الكربون والهيدروجين والأكسجين، له الصيغة الجزيئية $C_4H_4O_4$. ودرجة عدم إشباعه هي

$$DBE = \frac{2(4) + 2 - 4}{2} = 3.$$

تنشأ وحدتان من مجموعتي الكربونيل في مجموعتي الكربوكسيل؛ وتقابل الثالثة الألكين الذي يتفاعل مع البروم. ويُبَيّن الحصول على ناتج عضوي واحد فقط عند التحلل بالأوزون أن نصفي الألكين متكافئان:

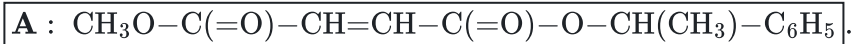


على سبيل المثال، يعطي التحلل الاختزالي التقليدي بالأوزون جزيئين من حمض الغليوكسيليك (حمض 2-أوكسو الأسيتيك)، $O=CC(=O)O$



تستخدم هذه المعادلة الموزونة كبريتيد ثنائي الميثيل بوصفه كاشف المعالجة الاختزالية اللاحقة. الأوزون هو $O=[+O] [-O]$ ، وكبريتيد ثنائي الميثيل هو CSC، وسلفوكسيد ثنائي الميثيل هو $O=C(S)C$. ولم تُحدّد المعالجة اللاحقة نفسها في السؤال.

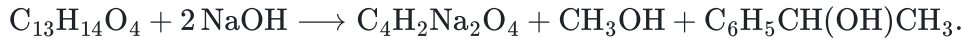
يعطي الجمع بين B والميثانول C



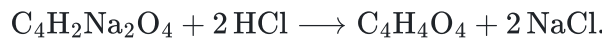
صيغته الجزيئية هي $C_{13}H_{14}O_4$ ، وهي متوافقة مع الكتلة المولية المقاسة:

$$13(12) + 14(1) + 4(16) = 234.$$

معادلة التصبن الموزونة هي



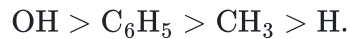
الناتج الفعلي في الوسط القلوي هو بوت-2-ين ثنائي أوات ثنائي الصوديوم، $[+Na] \cdot [+Na] \cdot [-O] \cdot C(=O)C=CC(=O)O$. ويُحصل على الحمض الثنائي B بالتحميص اللاحق: $[O-]$



هذا التحميص منفصل عن المعايير الراجعة المذكورة، التي تقيس الهيدروكسيد غير المستهلك فقط.

(c) الصيغ الفراغية الممكنة للمركب C

ترتبط ذرة كربون الكحول بأربع مجموعات مختلفة. وأولوياتها وفق قواعد CIP هي



لذلك يمكن أن يكون للمركب C التشكيل الفراغي R أو S؛ ولا تُحدّد المعلومات المعطاة أيًا منهما.

لرسم صيغ دقيقة بالروابط الإسفينية والمتقطعة، ضع ذرة الكربون المولدة للتصاوغ الفراغي في المركز، مع الفينيل أعلى اليسار والميثيل أعلى اليمين، وكتاهما متصلة بروابط عادية في المستوى:

• (R)-1-فينيل إيثانول: ضع OH أسفل اليسار على رابطة إسفينية ممتلئة نحو الناظر، و H أسفل اليمين على رابطة إسفينية متقطعة بعيداً عنه.

• (S)-1-فينيل إيثانول: أبقي هذه المواضع، ولكن اعكس نوعي الروابط الإسفينية: تكون رابطة OH متقطعة بعيداً عن الناظر، وتكون رابطة H ممتلئة نحوه.

هذان هما المتماكبان المرآتيتان اللذان أُدرجت صيغ SMILES الفراغية الخاصة بهما في الإجابات.

(d) إسقاط فيشر للمركب D

تضيف البرومة ذرتي بروم عبر الرابطة المزدوجة:



البروم هو BrBr؛ والمذيب، رباعي كلوريد الكربون، هو ClC(Cl)(Cl)Cl.

الإضافة متعاكسة الوجه. ولذلك فإن المتماكب الفراغي الوحيد غير النشط ضوئياً هو حمض ميزو-2,3-ثنائي برومو البوتان ديويك. يُوصف إسقاط فيشر له كما يلي:

- ضع السلسلة المكوّنة من أربع ذرات كربون رأسياً، مع COOH في الأعلى وفي الأسفل.
- عند كل من ذرتي الكربون المولّدتين للتصاوغ الفراغي، ضع Br على اليسار و H على اليمين.
- تتجه الروابط الأفقية نحو الناظر؛ وتتجه الروابط الرأسية بعيداً عنه.

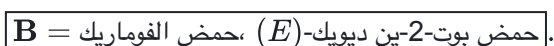
يعطي التقييم من الأعلى C2 R و C3 S. وعند أي من المركزين، تكون الأولويات



يجعل التناظر الداخلي هذا الجزيء غير كيرالي رغم وجود مركزيين مولّدين للتصاوغ الفراغي فيه.

(e) الصيغة الفراغية للمركب B

تنتج الإضافة متعاكسة الوجه إلى الألكين ذي التشكيل المتقابل ثنائي البروميد الميزو الذي وُجد في الجزء (d). ومن ثم

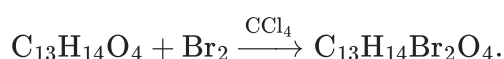


لرسمه، ضع الرابطة المزدوجة أفقياً. ضع COOH فوق ذرة كربون الألكين اليسرى وتحت ذرة كربون الألكين اليمنى؛ وضع ذرتي الهيدروجين في الموضعين المتبقيين.

وهكذا تقع مجموعتا الكربوكسيل على جانبيين متقابلين من الرابطة المزدوجة. وصيغة SMILES الفراغية له هي $\text{O}=\text{C}(\text{O})/\text{C}=\text{C}/\text{C}(=\text{O})\text{O}$.

(f) جميع الصيغ الفراغية الممكنة للمركبين E و F

يحافظ التصبن على التشكيل الفراغي للألكين، ولذلك فإن A إستر مختلط لحمض الفوماريك. ومعادلة برومته الجزيئية الموزونة هي

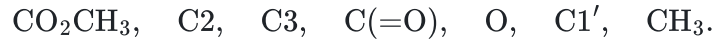


تولّد الإضافة متعاكسة الوجه التشكيلين الفراغيين (2R, 3S) أو (2S, 3R) عند المركزين الجديدين المولّدين للتصاوغ الفراغي. ويحتفظ المركز الفراغي الموجود أصلاً في مجموعة 1-فينيل إيثيل بتشكيله الفراغي.

رقّم سلسلة البوتان ثنائي الأوات بدءاً من طرف إستر الميثيل، وسَمِّ المركز الفراغي الأصلي للكحول C1'. تسميات النواتج أدناه اختيارية.

النتائج	الاسم الكامل	صيغة SMILES الفراغية
E_R	2,3-ثنائي برومو البوتان ثنائي أوات الميثيل و[1-فينيل إيثيل]	$\text{COC}(=\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{Br})[\text{C}@\text{H}](\text{Br})\text{C}(=\text{O})\text{O}[\text{C}@\text{H}](\text{C})\text{c1ccccc1}$
F_R	2,3-ثنائي برومو البوتان ثنائي أوات الميثيل و[1-فينيل إيثيل]	$\text{COC}(=\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{Br})[\text{C}@\text{H}](\text{Br})\text{C}(=\text{O})\text{O}[\text{C}@\text{H}](\text{C})\text{c1ccccc1}$
E_S	2,3-ثنائي برومو البوتان ثنائي أوات الميثيل و[1-فينيل إيثيل]	$\text{COC}(=\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{Br})[\text{C}@@\text{H}](\text{Br})\text{C}(=\text{O})\text{O}[\text{C}@@\text{H}](\text{C})\text{c1ccccc1}$
F_S	2,3-ثنائي برومو البوتان ثنائي أوات الميثيل و[1-فينيل إيثيل]	$\text{COC}(=\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{Br})[\text{C}@@\text{H}](\text{Br})\text{C}(=\text{O})\text{O}[\text{C}@@\text{H}](\text{C})\text{c1ccccc1}$

في إسقاطات فيشر الأربعة جميعها، استخدم التسلسل الرأسي المتصل التالي، من الأعلى إلى الأسفل:



هنا ترمز Ph إلى مجموعة الفينيل، C_6H_5 . أكمل الروابط الأفقية وفق هذا الجدول؛ تُحدّد كل خانة اليسار / اليمين، يليهما التشكيل الفراغي للمركز.

الناتج	عند C2	عند C3	عند C1'
E_R	$R, \text{Br}/\text{H}$	$S, \text{Br}/\text{H}$	$R, \text{Ph}/\text{H}$
F_R	$S, \text{H}/\text{Br}$	$R, \text{H}/\text{Br}$	$R, \text{Ph}/\text{H}$
E_S	$R, \text{Br}/\text{H}$	$S, \text{Br}/\text{H}$	$S, \text{H}/\text{Ph}$
F_S	$S, \text{H}/\text{Br}$	$R, \text{H}/\text{Br}$	$S, \text{H}/\text{Ph}$

كالعادة، تتجه الروابط الأفقية في إسقاط فيشر نحو الناظر، والرأسية بعيداً عنه.

بالنسبة إلى المتماكب المرآتي للمركب **A** ذي التشكيل $1'R$ ، يكون الناتجان E_R و F_R ؛ أما للتشكيل $1'S$ ، فيكونان E_S و F_S . ويتكون كل زوج من متماكين فراغيين غير مرآتيين. وعند المقارنة بين الزوجين، يكون E_R/F_S و E_S/F_R زوجين من المتماكبات المرآتية.

(g) إدخال الأكسجين-18

الاختيار الصحيح هو

فقط B i)

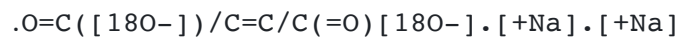
يجري التصبن باستبدال أسيلي محب للنواة. يهاجم الهيدروكسيد ذرة كربون الكربونيل في الإستر؛ ويؤدي انهيار الوسيط رباعي السطوح إلى كسر الرابطة بين كربون الأسيل وأكسجين الألكوكسي الأصلي. ويبقى ذلك الأكسجين الأصلي مع الكحول.

لكل من مجموعتي الإستر، يكون تتبع النظير كما يلي



حيث يرمز R و R' إلى المجموعتين العضويتين المقابلتين.

وهكذا يُدخل هيدروكسيد الصوديوم الموسوم بالأكسجين-18، $[+Na] \cdot [-18\text{OH}]$ ، الأكسجين-18 في مجموعات الكربوكسيلات للمركب **B**. ويمكن تمثيل فومات ثنائي الصوديوم الموسومة مرة واحدة في كل مجموعة كربوكسيلات بالصيغة

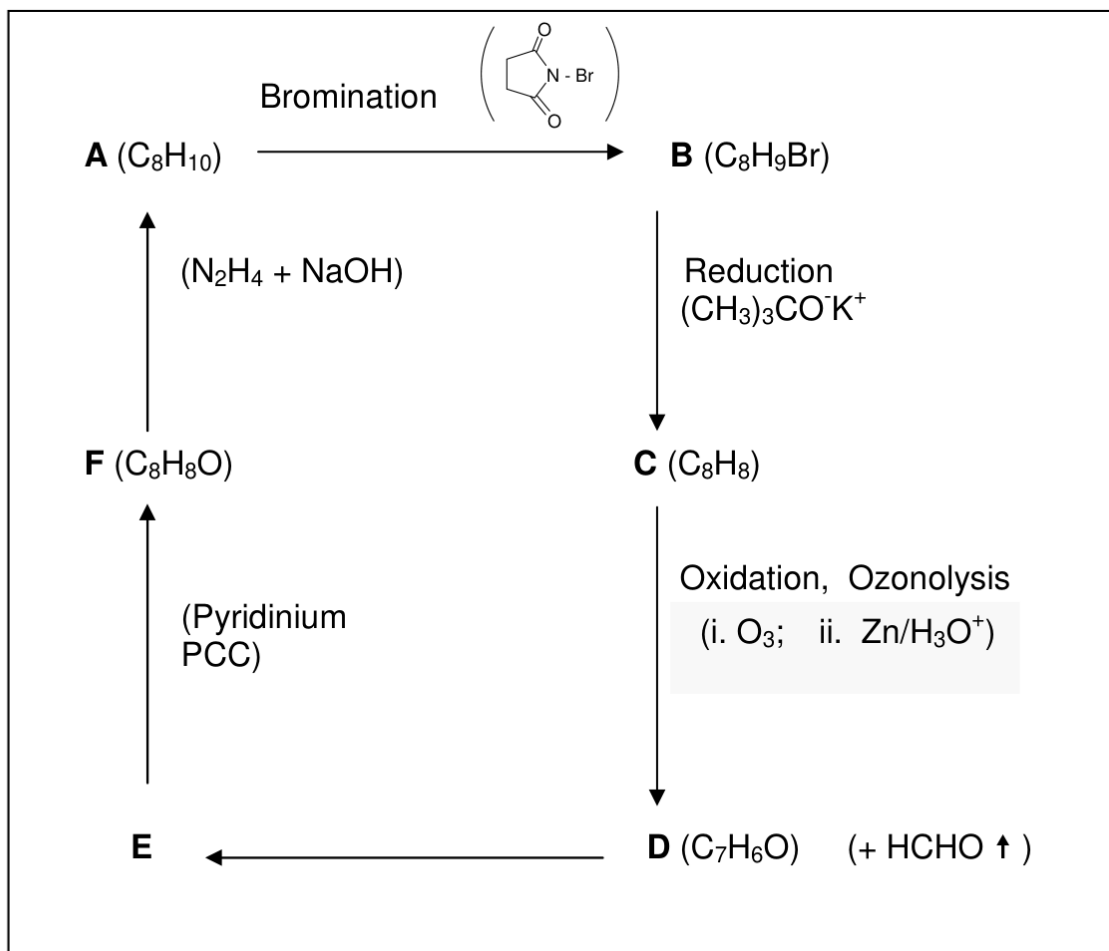


يحافظ التحميص على الوسوم في **B**. ويحتفظ الكحول **C** بذرة أكسجين الإستر الأصلية ولا يكتسب النظير من خلال هذه الآلية.

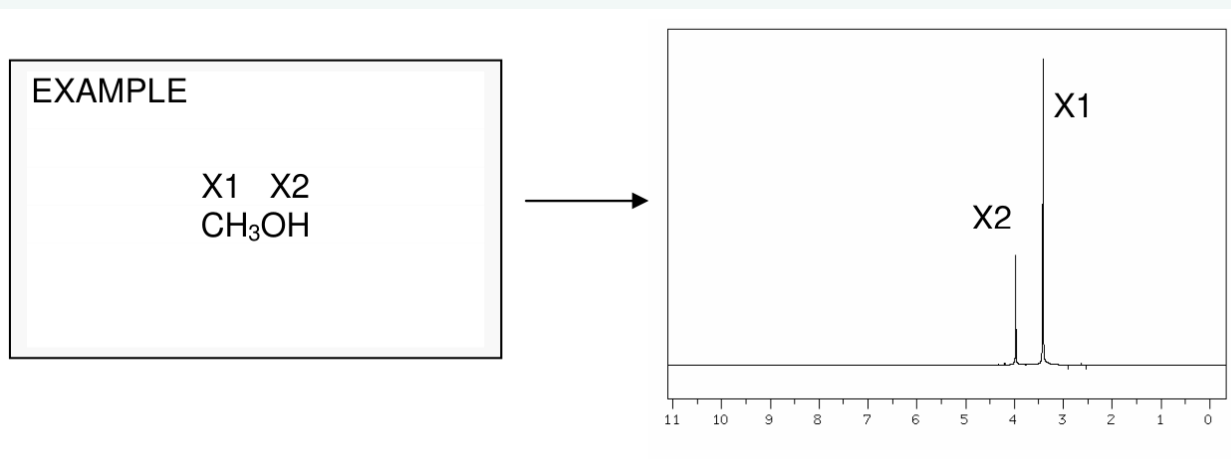
تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي. حيثما يختلف هذا الحل عن الحل الرسمي، يحتوي الحل الرسمي على خطأ أو خطأ مطبعي.

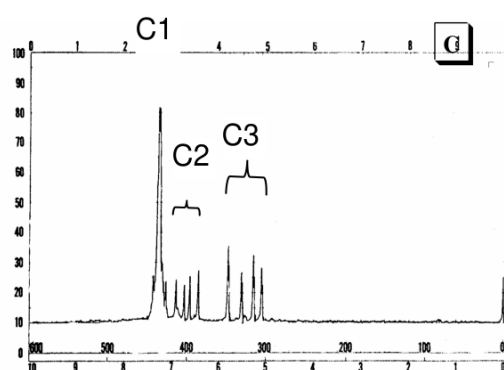
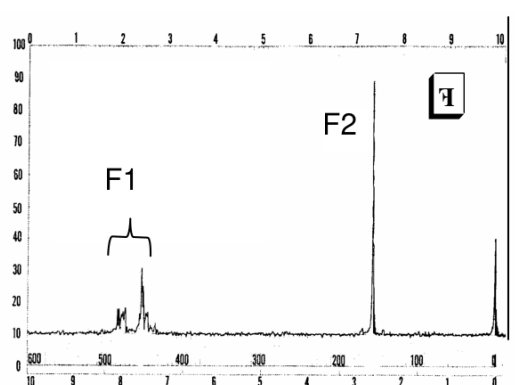
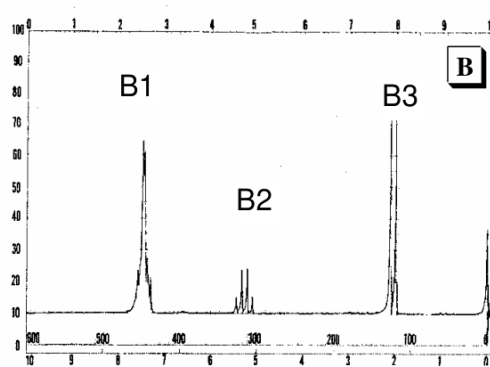
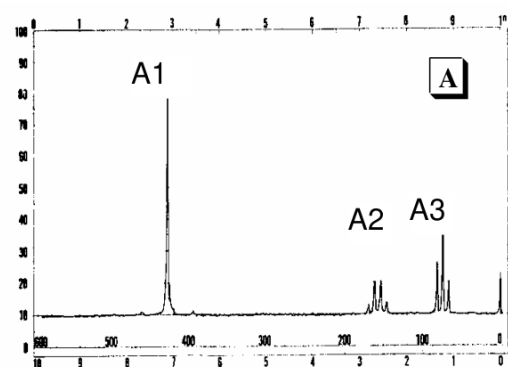
المسألة 32: لغز الرنين المغناطيسي النووي

يخضع مركب عضوي **A** (C_8H_{10}) لسلسلة التفاعلات الآتية:

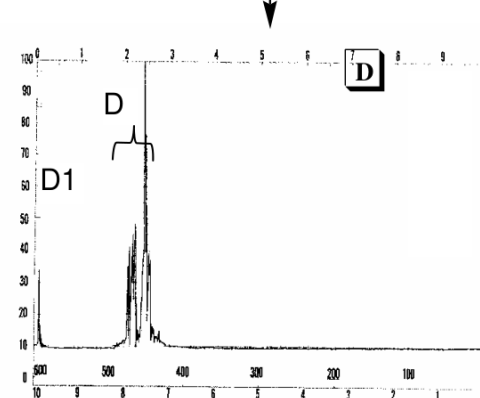
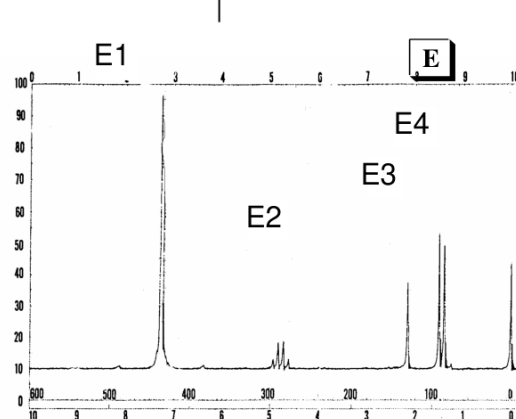


استناداً إلى أطياف الرنين المغناطيسي النووي لـ ^1H المعطاة، ارسم تراكيب المركبات **A, B, C, D, E** و **F**، وطابق مجموعات ذرات الهيدروجين في كل مركب مع قمم الرنين المغناطيسي النووي لـ ^1H المقابلة لها، كما هو موضح في المثال.





Integration 5 : 1 : 2



ملاحظات عامة: سُجِّلَت أطياف الرنين المغناطيسي النووي في CDCl_3 باستخدام مطياف Perkin Elmer بتردد 60 MHz. في الظروف العادية (التعرض للهواء والضوء وبخار الماء)، قد تتكوّن شوائب حمضية في محاليل CDCl_3 وتحفّز التبادل السريع لبعض البروتونات المعينة.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

لا تتضمن المسألة المقدمة أجزاء فرعية مرقّمة أو درجات محددة. وقد أُبقيت رموز المركبات أدناه.

- **A — إيثيل بنزين**, $C_6H_5CH_2CH_3$, SMILES CCc1ccccc1. **A1**: خمس ذرات H أروماتية؛ **A2**: مجموعة CH_2 بنزلية، H 2؛ **A3**: مجموعة CH_3 طرفية، H 3.
- **B — (1-بروموايثيل)بنزين**, $C_6H_5CH(Br)CH_3$, يُتوقع الحصول عليه في صورة مزيج راسيمي. تمثيلاً SMILES للمتماكبين المرآتيين: C[C@H](Br)c1ccccc1 و C[C@@H](Br)c1ccccc1. **B1**: خمس ذرات H أروماتية؛ **B2**: $CHBr$ ، 1 H؛ **B3**: CH_3 ، 3 H.
- **C — ستايرين (إيثينيل بنزين)**, $C_6H_5CH=CH_2$, **C1**, SMILES C=Cc1ccccc1: خمس ذرات H أروماتية؛ **C2**: مجموعة CH فينيلية مجاورة للحلقة، 1 H؛ **C3**: ذرتا H الفينيليتان الطرفيتان غير المتكافئتين، بمجموع 2 H.
- **D — بنزالدهيد**, C_6H_5CHO , **D1**, SMILES O=Cc1ccccc1: ذرة H ألدهيدية، 1 H؛ **D2** (القوس الذي يشمل الإشارات الأروماتية والموسوم بالحرف «D» في الصورة المسوحة ضوئياً): خمس ذرات H أروماتية.
- **1 — E-فينيل إيثانول**, $C_6H_5CH(OH)CH_3$, صيغته الجزيئية $C_8H_{10}O$, يُتوقع الحصول عليه في صورة مزيج راسيمي. تمثيلاً SMILES للمتماكبين المرآتيين: C[C@H](O)c1ccccc1 و C[C@@H](O)c1ccccc1. **E1**: خمس ذرات H أروماتية؛ **E2**: $CH(OH)$ ، 1 H؛ **E3**: ذرة H هيدروكسيلية، 1 H؛ **E4**: CH_3 ، 3 H.
- **F — أسيتوفينون (1-فينيل إيثان-1-ون)**, $C_6H_5COCH_3$, **F1**, SMILES CC(=O)c1ccccc1: خمس ذرات H أروماتية؛ **F2**: مجموعة CH_3 مجاورة للكربونيل، 3 H.

الحل

الإزاحات الكيميائية أدناه قراءات تقريبية من الأطياف المقدمة، بوحدة ppm. يضم كل غلاف من الإشارات الأروماتية المتكاملة لخمسة بروتونات بروتونات الأورثو والميتا والبارا في حلقة بنزين أحادية الاستبدال؛ ولا يعني إسناد رمز واحد إليها أن البروتونات الخمسة جميعها متكافئة كيميائياً.

A — تحديد الهيدروكربون الابتدائي

بالنسبة إلى C_8H_{10} ، فإن درجة عدم الإشباع هي

$$DBE = \frac{2(8) + 2 - 10}{2} = 4.$$

وهذا يتوافق مع وجود حلقة بنزين. ويبيّن الطيف أن ذرتي الكربون المتبقيتين تشكّلان مجموعة إيثيل:

الرمز	δ التقريبية / ppm	الإسناد	تعددية الإشارة
A1	7.2	خمس ذرات H أروماتية	غلاف إشارات أروماتية
A2	2.6	مجموعة CH_2 بنزلية، H 2	رباعية
A3	1.3	مجموعة CH_3 طرفية، H 3	ثلاثية

تنشطر إشارة بروتونات الميثيلين بفعل ثلاثة بروتونات ميثيل مجاورة، بينما تنشطر إشارة بروتونات الميثيل بفعل بروتوني الميثيلين. إذن **A هو إيثيل بنزين**.

B — البرومة البنزلية

الكاشف المرسوم هو **N-بروموسكسينيميد**, SMILES O=C1CCC(=O)N1Br. وهو يستبدل هيدروجيناً بنزلياً بالبروم، ليعطي **(1-بروموايثيل)بنزين**. والتفاعل الموزون هو



النتيجة الآخر هو **السكسينيميد**, SMILES O=C1CCC(=O)N1.

الرمز	δ التقريبية / ppm	الإسناد	تعددية الإشارة
B1	7.6–7.2	خمس ذرات H أروماتية	متعددة

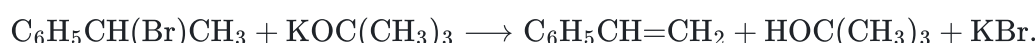
الرمز	δ التقريبية / ppm	الإسناد	تعددية الإشارة
B2	5.2	H 1, CHBr	رباعية
B3	2.0	H 3, CH ₃	مزدوجة

يؤدي استبدال ذرة H بنزلية بالبروم الكهروسالب إلى إزاحة إشارة ذرة H الميثينية المتبقية إزاحة كبيرة نحو المجال المنخفض. وتنشطر إشارة الميثين بفعل ثلاث ذرات H ميثيلية، وتنشطر إشارة مجموعة الميثيل بفعل ذرة H ميثينية واحدة.

يتكوّن مركز مولّد للتصاوغ الفراغي. وفي ظروف البرومة الجذرية غير الكيرالية، يُتوقع أن يكون الناتج راسيمياً؛ وللمتماكبين المرآتيين طيفان متطابقان في المذيب غير الكيرالي المذكور.

C — الحذف لتكوين الستايرين

ينتزع ثالثي-بوتوكسيد البوتاسيوم، $[K^+].[O^-].CC(C)(C)SMILES$ ، هيدروجيناً من مجموعة الميثيل، بينما يغادر البروميد ذرة الكربون المجاورة. وهذا تفاعل نزع لبروميد الهيدروجين بألية E2:



الناتجان الثانويان هما ثالثي-بيوتانول، $CC(C)(C)O$ SMILES، وبروميد البوتاسيوم، $[Br^-].[K^+]$ SMILES. وعليه، فإن السهم الموسوم بكلمة «اختزال» في المخطط يمثل حذفاً. والناتج هو الستايرين.

الرمز	δ التقريبية / ppm	الإسناد	تعددية الإشارة
C1	7.5–7.2	خمس ذرات H أروماتية	متعددة
C2	6.7	مجموعة CH فينيلية مجاورة للحلقة، H 1	مزدوجة من مزدوجتين تقريباً
C3	5.7 و 5.2	مجموعة CH ₂ طرفية، H 1 عند كل موضع	نمطان، كل منهما مزدوجة من مزدوجتين تقريباً

وهذا يعطي نسبة التكامل المذكورة:

$$C1 : C2 : C3 = 5 : 1 : 2.$$

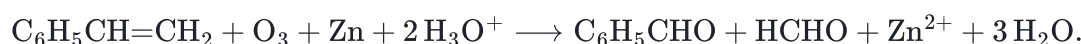
نرتا الهيدروجين الطرفيتان في الألكين غير متكافئتين: إحداهما في الوضع سيس والأخرى في الوضع ترانس بالنسبة إلى الهيدروجين الفينيلي المجاور للحلقة. ولذلك تختلفان في الإزاحة الكيميائية وفي ثوابت الاقتران المتجاور. ويقترن C2 بكل منهما على حدة.

D — التحلل بالأوزون الاختزالي

يؤدي شطر الرابطة المزدوجة في السلسلة الجانبية إلى تكوين مركب كربونيل واحد من كل ذرة كربون ألكينية:

- تعطي ذرة الكربون المجاورة للحلقة البنزالدهيد، D.
- تعطي ذرة الكربون الطرفية الميثانال (الفورمالدهيد)، $C=O$ SMILES.

المعادلة الإجمالية الموزونة، التي تتضمن المعالجة اللاحقة بالزنك في وسط حمضي، هي



تحافظ المعالجة اللاحقة الاختزالية على النواتج الألدهيدية.

الرمز	δ التقريبية / ppm	الإسناد	تعددية الإشارة
D1	10	مجموعة CHO ألدهيدية، H 1	مفردة تقريباً
D2، مطبوعاً «D»	8.0–7.4	خمس ذرات H أروماتية	إشارات متعددة

يثبت الرنين الألدهيدي المميز والصيغة C_7H_6O أن D هو البنزالدهيد.

E — إضافة الميثيل إلى الألدهيد

يحتوي طيف E على إشارة ميثيل مزدوجة، وإشارة ميثين رباعية، وبروتون هيدروكسيل قابل للتبادل. وتحدّد هذه السمات، إلى جانب خمس ذرات هيدروجين أروماتية، المركب بأنه 1-فينيل إيثانول.

يُحضّر من D بإضافة بروميد ميثيل المغنيسيوم، SMILES C[Mg]Br، تليها معالجة في وسط حمضي:



تكوّن مجموعة الميثيل رابطة مع ذرة كربون الكربونيل في الألدهيد، وتُبرتن ذرة أكسجين الألكوكسيد الناتج أثناء المعالجة اللاحقة. وتعطي الإضافة إلى أي من وجهي مجموعة الكربونيل المستوية المتماكين المراتين بكميتين متساويتين في الظروف غير الكيرالية.

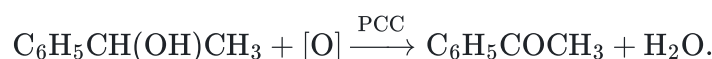
الرمز	δ التقريبية / ppm	الإسناد	تعددية الإشارة
E1	7.3	خمس ذرات H أروماتية	غلاف إشارات أروماتية
E2	4.8	H 1, CH(OH)	رباعية
E3	2.2	ذرة H هيدروكسيلية، H 1	مفردة قابلة للتبادل
E4	1.5	H 3, CH ₃	مزدوجة

يقترن بروتون الميثين ببروتونات الميثيل الثلاثة، بينما تقترن بروتونات الميثيل ببروتون الميثين. ويفسّر التبادل المحفّز بالحمض، المذكور في المسألة، عدم تسبّب بروتون الهيدروكسيل في انشطار إضافي يمكن تمييزه. وتعتمد إزاحته وعرض خطه الطيفي على ظروف التبادل.

F — أكسدة الكحول وإغلاق دورة التفاعلات

يؤكسد كلوروكرومات البيريدينوم (PCC)، SMILES c1cc[nH+]cc1.[O-][Cr](=O)(=O)Cl، الكحول الثانوي E إلى الكيتون أسيتوفينون، F.

باستخدام [O] للدلالة على مكافئ ذرة أكسجين واحدة يوفّر العامل المؤكسد، يكون التحول العضوي الموزون هو



الرمز	δ التقريبية / ppm	الإسناد	تعددية الإشارة
F1	8.0–7.4	خمس ذرات H أروماتية	إشارات متعددة
F2	2.6	H 3, COCH ₃	مفردة

لا توجد بجوار مجموعة الميثيل ذرة كربون تحمل بروتونات، لذا تكون إشارتها مفردة. ويتوافق موضعها في المجال المنخفض مع ارتباطها بمجموعة كربونيل. وتختفي إشارتا رنين الميثين والهيدروكسيل في E.

أخيراً، يُحدث الهيدرازين، SMILES NN، مع هيدروكسيد الصوديوم، [Na+].[OH-]، اختزال وولف-كيشنر عند التسخين:



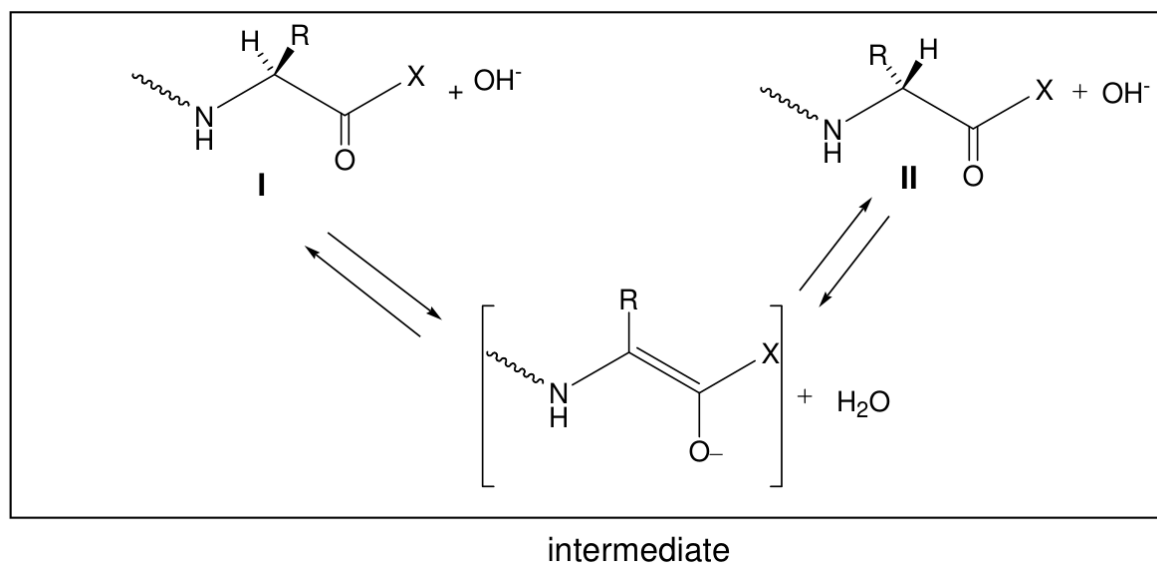
تتحول مجموعة الكربونيل إلى مجموعة ميثيلين، ليتكوّن إيثيل بنزين، A من جديد. والناتجان الثانويان هما ثنائي النيتروجين، SMILES N#N، والماء، SMILES O.

واستكمالاً للعرض، فإن الأنواع الكيميائية الأخرى الواردة في معادلات المعالجة اللاحقة الموزونة هي الأوزون O=[O+][O-]، والزنك [Zn]، والهيدرونيوم [OH3+]، وأيون الزنك (II) [Zn+2]، وأيون المغنيسيوم (II) [Mg+2]، وأيون البروميد [Br-].

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

المسألة 33: الببتيدات

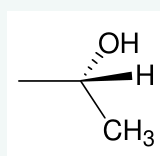
يمكن أن تحدث الرسمنة في الأحماض الأمينية α والببتيدات بألية تكوّن الإنول عند الموضع α ، وتُسرع كل من الحرارة ووجود قواعد قوية هذه العملية بدرجة كبيرة:



1. ارسم الصيغ الكيميائية الفراغية I و II (بروابط غليظة ومتقطعة) لمكوّنات الأحماض الأمينية في المزيج الذي بلغ الاتزان بفعل آلية تكوّن الإنول عند الموضع α الموصوفة أعلاه، عند تطبيقها على كلٍّ من الحمضين الأمينيين الهيدروكسيليين الآتين A و B:

A: السيرين ($R = -CH_2OH$)

B: $(2S, 3R)$ -ثريونين ($R =$)

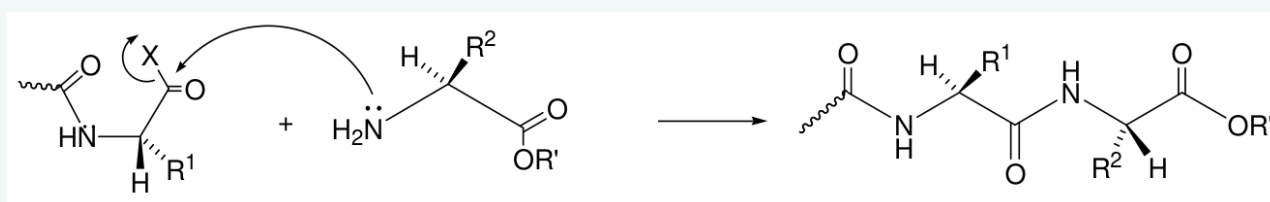


(

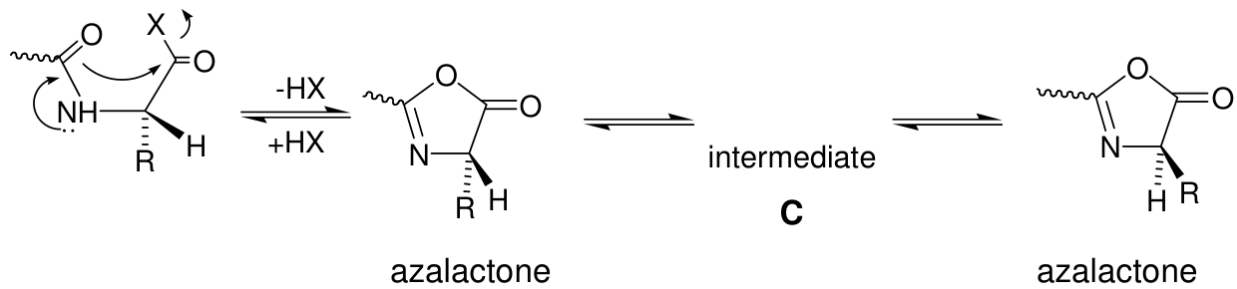
2. ضع علامة في المربع الموافق للتعريف الصحيح للعلاقة بين البنيتين اللتين رسمتهما في كلٍّ من الحالتين A و B أعلاه.

متماكب غير مرآتيين	متماكب مرآتيين	
☐	☐	A _{I,II}
☐	☐	B _{I,II}

أثناء اصطناع الببتيدات، يجب تنشيط مجموعة الكربوكسيل لتكوين رابطة ببتيدية جديدة، أي يجب أن تحمل مجموعة مغادرة جيدة، كما هو موضّح في المخطط المبسّط أدناه:



في هذه المرحلة من الاصطناع قد تحدث آلية ثانية للرسمنة؛ إذ تفصل خمس ذرات بين أكسجين الكربونيل الأميدي ومجموعة الكربوكسيل المنشّطة، ويمكن لهذا الأكسجين أن يهاجم الكربوكسيل المنشّط داخل الجزيء، مكوناً وسيطاً حلقيّاً خماسي الأعضاء (أزلاكتوناً)، يصل الهيدروجين عند مركزه المولّد للتصاوغ الفراغي سريعاً إلى الاتزان، كما هو موضّح في المخطط المبسّط أدناه:



3. اكتب الصيغة البنائية للوسيط **C** الذي يتيح التحوّل المتبادل بين الأزلكتونين، ويفسّر بذلك اختلاط التشكيلات الفراغية عند المركز المولّد للتصاوغ الفراغي.

الأزلكتونات مواد شديدة التفاعلية تظل قادرة على التفاعل مع المجموعة الأمينية لحمض أميني. ولذلك، يمكن أن يستمر تفاعل الاقتتران حتى الاكتمال، وإن كان يعطي نواتج خضعت للرسمنة أو التصاوغ الإبيميري.

4. إذا سُخِّنَ *N*-بنزويل غليسين، $C_9H_9NO_3$ ، إلى $40^\circ C$ مع أنهيدريد الأسيتيك، فإنه يتحوّل إلى مادة شديدة التفاعلية، $C_9H_7NO_2$ (P_1).

(a) اقترح بنية للمادة P_1 .

(b) اكتب ناتج (أو نواتج) تفاعل المادة P_1 مع إستر الإيثيل *L*-ألانين (P_2) (السلسلة الجانبية *R* للحمض الأميني ألانين هي مجموعة ميثيل)، مستخدماً صيغاً كيميائية فراغية (بروابط غليظة ومنقطعة) لكل من المتفاعلين والناتج.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

1. **A — السيرين:** - I: $N[C@@H](CO)C(=O)O$ - II: $N[C@@H](CO)C(=O)O$ - سيرين، $N[C@@H](CO)C(=O)O$.

B — الثريونين: - I: $N[C@@H](C(C)C(=O)O)C(=O)O$ - II: $N[C@@H](C(C)C(=O)O)C(=O)O$ - ثريونين، $N[C@@H](C(C)C(=O)O)C(=O)O$.

ترد أدناه تعليمات دقيقة للرسم باستخدام الروابط الإسفينية والمنقطعة.

2. **A:** متمكبان مرآتيان. **B:** متمكبان فراغيان غير مرآتيين، وبالتحديد إبيمران عند C_2 .

C: التوتومر الإنولي المستوي، وهو 1,3-أوكسازول-5-ول ثنائي الاستبدال في الموضعين 2,4،

* $O=C1NC(=C)C(=O)O1$. تمثل * الأولى المستبدل القادم من مجموعة *N*-أسيل؛ وتمثل الثانية السلسلة الجانبية *R* للحمض الأميني.

4. (a) 2: **P₁-فينيل-1,3-أوكسازول-5(4H)-ون**، وهو الأزلكتون المشتق من الغليسين، $O=C1NC(=C)C(=O)O1$.

(b) 2- ($2S$): **P₂-أمينوبروبانوات الإيثيل**، $N[C@@H](C)C(=O)OCC$.

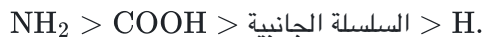
ناتج الاقتتران الوحيد هو إستر الإيثيل *L*-*N*-بنزويل غليسيل- (*S*)-ألانين، $O=C(c1ccccc1)NCC(=O)N[C@@H](C)C(=O)OCC$. ويظل مركز الألانين الفراغي فيه ذا التشكيل *S*.

الحل

1. النواتج الكيميائية الفراغية لتكوّن الإنول عند الموضع α

يؤدي انتزاع هيدروجين α إلى وسيط تكون فيه ذرة الكربون α ذات هندسة مثلثية مستوية. وتُعيد إضافة البروتون من أيّ من الوجهين تكوين ذرة كربون رباعية السطوح، وتنتج أحد التشكيلين عند تلك الذرة.

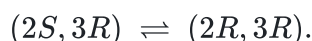
في كلا الحمضين الأميين، يكون ترتيب الأولوية عند C2 كما يلي:



تتقدّم ذرة كربون الكربوكسيل في الأولوية على ذرة كربون السلسلة الجانبية، لأن قائمة الذرات المرتبطة بها، عند احتساب الرابطة المزدوجة للكربونيل وفق قواعد CIP، هي (O, O, O). والقائمتان المناظرتان للسلسلتين الجانبيتين للسيرين والثريونين هما (O, H, H) و (O, C, H)، على الترتيب.

A: السيرين. للسيرين مركز واحد فقط مولّد للتصاوغ الفراغي. ولذلك، يتيح تكوّن الإنول التحوّل المتبادل بين (2S)-سيرين و(2R)-سيرين. وفي وسط غير كيرالي، يكون مزيجهما عند الاتزان راسيمياً.

B: الثريونين. تنتزع الآلية المذكورة الهيدروجين عند C2. وهي لا تغيّر تشكيل ذرة الكربون C3 في السلسلة الجانبية. وبناءً على ذلك،



المكوّن الثاني هو (2R, 3R)-ألو-ثريونين. وليس من الضروري أن يوجد المكوّنان بنسبة اتران 1 : 1، لأنّهما متماكبان فراغيان غير مرآتيين.

إعداد الرسوم المطلوبة، استخدم الاصطلاح الدقيق الآتي. تقع الروابط العادية في مستوى الصفحة؛ ويشير الإسفين الممتلئ نحو الناظر، بينما يشير الإسفين المتقطع بعيداً عنه.

- عند C2، ارسم الرابطة مع كربون الكربوكسيل نحو أسفل اليسار، والرابطة مع السلسلة الجانبية نحو أسفل اليمين، وكلتاهما في مستوى الصفحة.
- في I، ارسم NH_2 نحو أعلى اليمين على إسفين ممتلئ، وH نحو أعلى اليسار على إسفين متقطع. يعطي ذلك 2S.
- في II، ارسم NH_2 نحو أعلى اليسار على إسفين متقطع، وH نحو أعلى اليمين على إسفين ممتلئ. يعطي ذلك 2R.
- في الثريونين، أكمل الرسم عند C3 بحيث تكون رابطةها مع C2 نحو أعلى اليسار، وربطتها مع CH_3 نحو أعلى اليمين، وكلتاهما في مستوى الصفحة. ارسم OH نحو أسفل اليمين على إسفين ممتلئ، وH نحو أسفل اليسار على إسفين متقطع. احتفظ بهذا الترتيب في كلّ من B-I و B-II: فهو يعطي 3R.

كُتبت هذه البنى بصيغة الحمض الأميني المتعادلة؛ ولا تغيّر حالة البروتنة الاستنتاجات الكيميائية الفراغية.

2. العلاقات بين النواتج

في السيرين، يؤدي قلب تشكيل مركزه الوحيد المولّد للتصاوغ الفراغي إلى صورته المرآتية غير القابلة للتطابق معه. ويتكوّن الزوج من متماكبين مرآتيين.

في الثريونين، ينقلب تشكيل C2 بينما تحتفظ C3 بتشكيلها. ولذلك، يكون الناتجان متماكبين فراغيين غير مرآتيين، وبالتحديد إبيمرين عند C2.

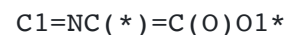
المربعات بعد إكمالها هي:

متماكبان مرآتيان	متماكبان فراغيان غير مرآتيين	
☒	☐	A _{I,II}
☐	☒	B _{I,II}

3. الوسيط C

رقم حلقة الأزلكتون بالتتابع على النحو O1–C2–N3–C4–C5. تصبح ذرة الكربون α للحمض الأميني ذرة كربون الحلقة C4.

ينقل تكوّن الإنول هيدروجين C4 إلى أكسجين الكربونيل، محوّلًا الرابطة C4–C5 إلى رابطة مزدوجة، وكربونيل C5 إلى مجموعة هيدروكسيل. والوسيط المتعادل الناتج هو 1,3-أوكسازول-5-ول ثنائي الاستبدال في الموضعين 2,4 المحدّد أعلاه:



لرسمه، أنشئ حلقة خماسية الأعضاء بالروابط والمستبدلات المتتابعة الآتية:

- O1-C2، مع ارتباط المستبدل الأصلي لمجموعة N-أسيل بـ C2؛
- C2=N3؛
- N3-C4، مع ارتباط السلسلة الجانبية R بـ C4؛
- C4=C5، مع ارتباط OH بـ C5؛
- C5-O1، لإغلاق الحلقة.

لا تحمل C4 أي هيدروجين في هذا التوتومر، وهي مستوية، ولذلك لا توجد عندها رابطة إسفينية أو متقطعة تحدّد تشكيلاً فراغياً. وعند العودة إلى الصيغة الكربونيلية، يمكن أن تحدث البروتنة عند C4 من أيّ من الوجهين.

في الظروف القاعدية، تؤدي إنولات الأزلاكتون المناظرة، $C1=NC(*)=C([O-])O1*$ ، إلى فقدان التشكيل الفراغي عند C4 بالطريقة نفسها. وشحنتها السالبة غير متمركزة؛ وتُظهر صيغة SMILES المعروضة صيغة الرنين التي تقع فيها الشحنة على الأكسجين.

4(a). تحديد P₁ وتكوّنه

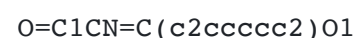
المادة الابتدائية هي N-بنزويل غليسرين (حمض الهيبوريك)، $O=C(O)CNC(=O)c1ccccc1$.

إن التغيّر في الصيغة



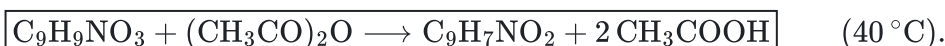
يقابل صورياً فقدان جزيء واحد من الماء، O. ويتفق هذا مع نزع الماء المصاحب بتكوين حلقة لإعطاء أزلاكتون.

يُنشّط أنهيدريد الأسيتيك، $CC(=O)OC(=O)C$ ، مجموعة الكربوكسيل. ويهاجم أكسجين كربونيل البنزاميد ذرة كربون الكربوكسيل المنشّطة داخل الجزيء. ثم يؤدي الحذف وانتقال البروتون إلى تكوين 2-فينيل-1,3-أوكسازول-5(4H)-ون، P₁:



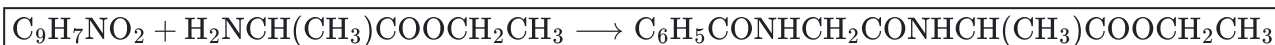
لرسمه، تكون الذرات والروابط المتتابعة في الحلقة الخماسية الأعضاء على النحو O1-C2=N3-C4-C5-O1. صل مجموعة فينيل بـ C2، وارسم C4 على هيئة CH₂، وارسم أكسجين كربونيل مرتبطاً برابطة مزدوجة مع C5. لا يوجد مركز مولّد للتصاوغ الفراغي في P₁.

عند تضمين أنهيدريد الأسيتيك، يُنتج التفاعل الكلي الموزون حمض الأسيتيك، $CC(=O)O$:

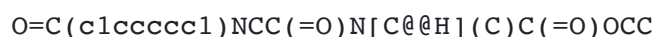


4(b). التفاعل مع إستر الإيثيل لـ S-ألانين

تهاجم ذرة النيتروجين الأمينية في (2S)-2-أمينوبروبانوات الإيثيل، P₂، كربونيل C5 في P₁. ويؤدي تفكك الوسيط رباعي السطوح إلى كسر رابطة الحلقة C5-O1. وتُعيد انتقالات البروتون تكوين كربونيل البنزاميد وتعطي الببتيد:



الناتج هو إستر الإيثيل لـ N-بنزويل غليسيل-(S)-ألانين:



يُحتفظ بجميع ذرات المتفاعلين. ويكون توازن الصيغ الجزيئية كما يلي:



في الرسوم الكيميائية الفراغية لـ P₂ والناتج، ضع رابطة ذرة الكربون α للألانين مع كربونيل الإستر نحو أسفل اليسار، وربطتها مع CH₃ نحو أسفل اليمين، وكلتاها في مستوى الصفحة. ارسم رابطتها مع النيتروجين نحو أعلى اليمين على إسفين ممتلئ، وربطتها مع الهيدروجين نحو أعلى اليسار على إسفين متقطع. يعطي ذلك S في كلتا الببتيد. تحمل ذرة النيتروجين ذرتي هيدروجين في P₂؛ أما في الناتج، فتحمل ذرة هيدروجين واحدة ومجموعة الأسيل C₆H₅CH(=O)CH₂NHC(=O)-.

تظل بقية الغليسين CH_2 ، ولا يمكن أن تصبح مركزاً مولداً للتصاوغ الفراغي. ويحتفظ بالمركز الفراغي للألانين أثناء الاقتتران. وهكذا، يعطي مسار الأزلاكتون المحدد ناتجاً كيميائياً فراغياً واحداً.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 34: الألومنيوم

القسم D: الكيمياء غير العضوية

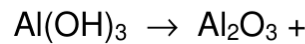
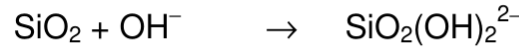
المسألة 34 الألومنيوم

ينتج أحد أكبر المصانع في اليونان، الواقع بالقرب من مدينة دلفي القديمة، الألومينا (Al_2O_3) وفلز الألومنيوم باستخدام معدن البوكسيت المستخرج من جبل بارناسوس. والبوكسيت أكسيد هيدروكسيد مختلط للألومنيوم $\text{AlO}_x(\text{OH})_{3-2x}$ حيث $0 < x < 1$.

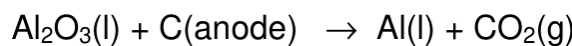
يتبع إنتاج فلز Al عملية من مرحلتين:

(i) عملية باير: استخلاص البوكسيت وتنقيته ونزع الماء منه (التركيبة النموذجية للبوكسيت المستخدم صناعياً هي $\text{Al}_2\text{O}_3 - 40\%$ و $\text{H}_2\text{O} - 12\%$ و SiO_2 الحر والمتحد $1 - 15\%$ ، و $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 7\%$ و $\text{TiO}_2 - 3\%$ و F و P_2O_5 ، و V_2O_5 ، وغيرها، $0.05 - 0.2\%$). ويتضمن ذلك الإذابة في محلول مائي من NaOH ، والفصل عن الشوائب غير القابلة للذوبان، والترسيب الجزئي لهيدروكسيد الألومنيوم، والتسخين عند 1200°C .

أكمل التفاعلات الكيميائية الآتية ووازنها:



(ii) عملية هيرو-هول: التحليل الكهربائي للألومينا النقية المذابة في الكريوليت المنصهر، Na_3AlF_6 . تتراوح التركيبة النموذجية للكريوليت بين Na_3AlF_6 ($80 - 85\%$)، و CaF_2 ($5 - 7\%$)، و AlF_3 ($5 - 7\%$)، و Al_2O_3 ($2 - 8\%$) تُجَدَّد إضافتها على فترات. يُجرى التحليل الكهربائي عند 940°C ، تحت ضغط ثابت مقداره 1 atm ، في خلية فولاذية مبطنة بالكربون (المهبط) ذات مصاعد كربونية. وازن التفاعل الرئيسي للتحليل الكهربائي:



نظراً إلى أن الكريوليت معدن نادر نسبياً، فإنه يُحْضَر وفقاً للتفاعل الآتي.

أكمل هذا التفاعل ووازنه:



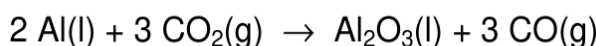
تحدث أثناء عملية التحليل الكهربائي عدة تفاعلات متوازنة تؤدي إلى تآكل مصاعد الغرافيت (C) أو تخفض المردود.

(iii) باستخدام البيانات الديناميكية الحرارية الواردة أدناه، والتي تُعدّ مستقلة عن درجة الحرارة، حدد الكميات الديناميكية الحرارية ΔH ، ΔS ، و ΔG عند 940°C للتفاعل:



$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$	C (غرافيت)	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	$\text{Al}(\text{s})$	
	394-	111-	0	1676-	0	$(\text{kJ mol}^{-1}) \Delta_f H^\circ$
205	214	198	6	51	28	$(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}) S^\circ$
				109	11	$(\text{kJ mol}^{-1}) \Delta_{\text{fus}} H$

(iv) عند درجة الحرارة نفسها، وباستخدام بيانات الجدول في الجزء (iii)، حدد الكميتين ΔH و ΔG للتفاعل



علمًا بأن $\Delta S = -126 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ (بَيِّن حساباتك).

(v) الألومنيوم النقي فلز أبيض فضي ذو بنية بلورية مكعبة متمركزة الوجوه (fcc). يذوب الألومنيوم بسهولة في حمض الهيدروكلوريك المركز الساخن منتجًا الكاتيون $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ، كما يذوب في القواعد القوية عند درجة حرارة الغرفة منتجًا أنيون رباعي هيدروكسو ألومينات الميه، $[\text{Al}(\text{OH})_4]^- (\text{aq})$. وفي كلتا الحالتين ينطلق H_2 . يُحضّر AlF_3 بمعالجة Al_2O_3 بغاز HF عند 700°C ، بينما تُحضّر ثلاثيات الهاليد الأخرى، AlX_3 ، بالتفاعل المباشر الطارد للحرارة بين Al والهالوجين ثنائي الذرة الموافق. اكتب التفاعلات الكيميائية الأربعة الموصوفة أعلاه جميعها.

(vi) إن AlCl_3 مادة صلبة بلورية ذات شبكة طبقية يكون فيها Al(III) سداسي التناسق، ولكن عند درجة الانصهار (192.4°C) تتحول البنية إلى ثنائي وحدات جزيئي رباعي التناسق، Al_2Cl_6 . ويتفكك ثنائي الوحدات الجزيئي المرتبط تساهميًا، في الطور الغازي وعند درجات الحرارة المرتفعة، إلى جزيئات AlCl_3 ذات شكل مثلث مستوي.

بالنسبة إلى ثنائي الوحدات الجزيئي Al_2Cl_6 في الطور الغازي، قيس مسافتان مختلفتان لـ Al-Cl (206 و 221 pm). ارسم البنية الفراغية لثنائي الوحدات، واكتب مسافات Al-Cl الموافقة.

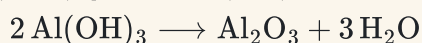
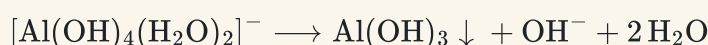
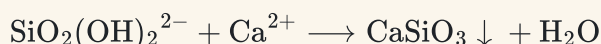
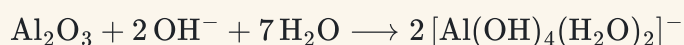
(vii) ما تهجين ذرة (ذرات) Al في Al_2Cl_6 و AlCl_3 ؟

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

الكميات الديناميكية الحرارية أدناه محسوبة لكل مول من التفاعل كما هو مكتوب، عند $T = 1213.15 \text{ K}$. وتُرد الأسماء الجزيئية والأيونية وتمثيلات SMILES في أجزاء الحل الموافقة.

• (i) التفاعلات الموزونة، مع كتابة ترسيب سيليكات الكالسيوم بالصيغة الأيونية الصافية، هي:



• (ii) التحليل الكهربائي:



تحضير الكريوليت:



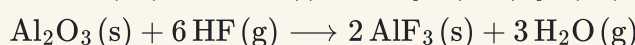
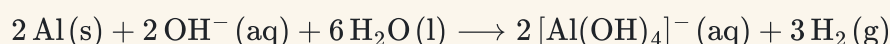
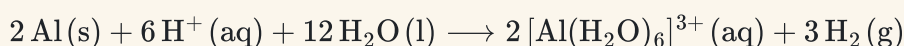
• (iii)

$$\Delta H = +172 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta S = +176 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \quad \Delta G \approx -41.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

• (iv)

$$\Delta H = -740 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta G \approx -587 \text{ kJ mol}^{-1}$$

• (v) أنواع التفاعلات الأربعة هي:



• (vi) يحتوي ثنائي وحدات كلوريد الألومنيوم، Al_2Cl_6 ، على ذرتي كلور جسريتين وأربع ذرات كلور طرفية. ويكون التناسق حول كل ذرة ألومنيوم رباعي السطوح تقريباً:

$$d(\text{Al}-\text{Cl}_{\text{terminal}}) = 206 \text{ pm}, \quad d(\text{Al}-\text{Cl}_{\text{bridging}}) = 221 \text{ pm}.$$

تمثيل SMILES بالروابط التناسقية: $\text{Cl}[\text{Al}]1(\text{Cl})<-\text{Cl}[\text{Al}](\text{Cl})(\text{Cl})<-\text{Cl}1$.

• (vii) في نموذج التهجين التقليدي:

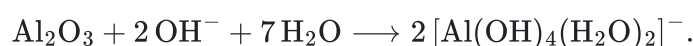
$$\text{Al}_2\text{Cl}_6 : \text{sp}^3 \text{ عند كل ذرة ألومنيوم}; \quad \text{AlCl}_3 \text{ الوحدات} : \text{sp}^2.$$

الحل

تُستخدم للمركبات التناسقية أدناه تمثيلات SMILES بالروابط التناسقية، مع أسهم تتجه من المانح إلى المستقبل. وتحدد هذه التمثيلات كيفية اتصال الذرات؛ أما أشكالها الهندسية التناسقية الفراغية فتُوصف على نحو منفصل. ولا تمتلك المواد الصلبة ذات البنى الممتدة، ومنها الألومينا والسيليكا وهيدروكسيد الألومنيوم وسيليكا الكالسيوم وفلوريد الألومنيوم الصلب والغرافيت والألومنيوم الفلزي، تمثيل SMILES لجزيء واحد.

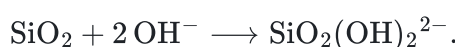
(i) عملية باير

الألومينا مادة مذذبة: فهي تذوب في محلول الهيدروكسيد لتكوّن معقد الألومينات القابل للذوبان. وتتطلب ذرتا الألومنيوم أيونين في النواتج، لذا يستلزم توازن الشحنة أيوني هيدروكسيد. ثم يستلزم توازن الأكسجين والهيدروجين سبعة جزيئات ماء:

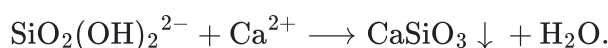


يوجد في كل طرف 12 ذرة أكسجين و16 ذرة هيدروجين وشحنة كلية مقدارها -2.

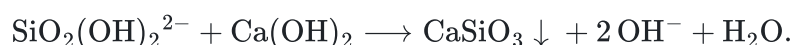
السيليكا أكسيد حمضي. وتؤدي إضافة أيوني هيدروكسيد إلى تكوين السيليكا المحددة ذات الشحنة الثنائية:



تزيل أيونات الكالسيوم هذه السيليكا المذابة بالترسيب:



إذا أُضيف الكالسيوم على هيئة هيدروكسيد الكالسيوم، فإن المعادلة المكافئة المكتوبة بدلالة الكاشف هي

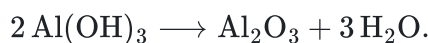


وهكذا فإن إضافة الجير تُجَدِّد الهيدروكسيد أيضًا.

يحرر الترسيب الجزئي لهيدروكسيد الألومنيوم أيون هيدروكسيد واحدًا وجزئي الماء المتناسقين:



وأخيرًا، ينزع التسخين الماء من الهيدروكسيد:



المعرفات الجزيئية والأيونية ذات الصلة هي:

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
H_2O	الماء	O
OH^-	أيون الهيدروكسيد	[-OH]
$[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$	أيون ثنائي أكوا رباعي هيدروكسيدو ألومينات (III)	([-OH] ->) ([-OH] ->) ([-OH] ->) ([-OH] ->) [Al+3] [OH2] -> ([OH2] ->)
$\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$	أيون ثنائي هيدروجين أورثوسيليكات	O (O) ([-O]) [Si] [-O]
Ca^{2+}	أيون الكالسيوم (II)	[Ca+2]

تحتوي الألومينات المميَّهة على ست ذرات أكسجين مانحة حول الألومنيوم، وهو ما يقابل تناسقًا ثماني السطوح؛ ولا تحدد المسألة ترتيبًا مقرونًا/مفروقًا لربيطات الماء. وللسيليكات تناسق رباعي السطوح حول السيليكون. وتمثيل SMILES لوحدة الصيغة الأيونية لهيدروكسيد الكالسيوم هو [-OH] . [-OH] . [Ca+2] .

(ii) التحليل الكهربائي وتحضير الكربوليت

في التحليل الكهربائي، تنتقل كل ذرة ألومنيوم من حالة الأكسدة +3 إلى 0، مكتسبة ثلاثة إلكترونات. وتنتقل كل ذرة كربون من 0 إلى +4، في ثاني أكسيد الكربون، مطلقة أربعة إلكترونات. وأصغر عدد مشترك من الإلكترونات هو اثنا عشر، مما يتطلب أربع ذرات ألومنيوم وثلاث ذرات كربون:



وهذا يوازن أيضًا ذرات الأكسجين الست جميعها.

تتطلب وحدة صيغة واحدة من الكربوليت ذرة ألومنيوم واحدة وثلاث ذرات صوديوم وست ذرات فلور. ولذلك يجب أن تشمل المتفاعلات وحدة واحدة من هيدروكسيد الألومنيوم وثلاث وحدات من هيدروكسيد الصوديوم وستة جزيئات من فلوريد الهيدروجين. وتكوّن ذرات الهيدروجين والأكسجين المتبقية فيها ستة جزيئات ماء:

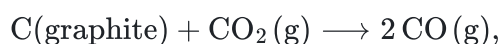


تمثيل SMILES لفلوريد الهيدروجين هو F؛ وتمثيل SMILES لثاني أكسيد الكربون هو O=C=O.

الكربوليت هو سداسي فلوريدو ألومينات (III) الصوديوم. ومكوناته الأيونية هي ثلاثة أيونات صوديوم، [+Na]، وأيون سداسي فلوريدو ألومينات (III) واحد، $[\text{AlF}_6]^{3-}$ ، له تمثيل SMILES بالروابط التناسقية [Al+3] ([-F] ->) ([-F] ->) ([-F] ->) ([-F] ->) ([-F] ->) ([-F] ->) . وتكوّن ذرات الفلور المانحة الست غلاف تناسق ثماني السطوح. وتمثيل SMILES لوحدة الصيغة الأيونية لهيدروكسيد الصوديوم هو [-OH] . [+Na] .

(iii) تفاعل الغرافيت مع ثاني أكسيد الكربون

بالنسبة إلى التفاعل



فإن إنتالبي التفاعل هو مجموع إنتالبيات تكوين النواتج مطروحًا منه مجموع إنتالبيات تكوين المتفاعلات:

$$\begin{aligned}\Delta H &= 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}) - [\Delta_f H^\circ(\text{C}) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2)] \\ &= 2(-111) - [0 + (-394)] \\ &= \boxed{+172 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

وبالمثل،

$$\begin{aligned}\Delta S &= 2S^\circ(\text{CO}) - [S^\circ(\text{C}) + S^\circ(\text{CO}_2)] \\ &= 2(198) - (6 + 214) \\ &= \boxed{+176 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

درجة الحرارة هي

$$T = 940 + 273.15 = 1213.15 \text{ K}.$$

وبتحويل الإنتروبيا إلى $\text{kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ،

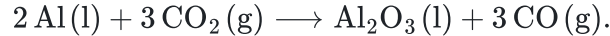
$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ &= 172 - (1213.15)(0.176) \\ &= -41.5144 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\approx \boxed{-41.5 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

التفاعل ماص للحرارة، لكن تغير الإنتروبيا الموجب فيه، المتسق مع زيادة كمية الغاز من مول واحد إلى مولين، يجعل طاقة غيبس القياسية له سالبة عند درجة الحرارة هذه. ولذلك فإنه يوفر مسارًا ملائمًا ديناميكيًا حراريًا لاستهلاك مصاعد الغرافيت.

تمثيل SMILES لأول أكسيد الكربون هو $[-\text{C}] \# [+O]$ ؛ وتمثيل SMILES لثاني أكسيد الكربون هو $\text{O}=\text{C}=\text{O}$.

(iv) أكسدة الألومنيوم السائل بثاني أكسيد الكربون

التفاعل هو



تشير إنتالبيات التكوين في الجدول إلى الألومنيوم الصلب والألومينا الصلبة. وفي إطار التقريب المعتمد في المسألة، الذي يفترض الاستقلال عن درجة الحرارة، تكون الإنتالبيات المطلوبة للحالة السائلة

$$\Delta_f H(\text{Al(l)}) = 0 + 11 = 11 \text{ kJ mol}^{-1},$$

و

$$\Delta_f H(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})) = -1676 + 109 = -1567 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

وبالتالي،

$$\begin{aligned}\Delta H &= [-1567 + 3(-111)] - [2(11) + 3(-394)] \\ &= -1900 - (-1160) \\ &= \boxed{-740 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

وبصورة مكافئة، يبلغ إنتالبي التفاعل في الحالة الصلبة -827 kJ mol^{-1} ، ويكون تصحيح الانصهار الصافي

$$109 - 2(11) = 87 \text{ kJ mol}^{-1},$$

مما يعطي $-827 + 87 = -740 \text{ kJ mol}^{-1}$.

وباستخدام إنتروبيا التفاعل المعطاة،

$$\Delta S = -126 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -0.126 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

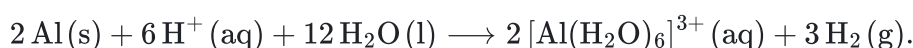
نحصل على

$$\begin{aligned}\Delta G &= -740 - (1213.15)(-0.126) \\ &= -587.1431 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\approx \boxed{-587 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

تفسر هذه القيمة الملائمة بشدة لطاقة غيبس القياسية كيف يمكن للتلامس مع ثاني أكسيد الكربون أن يعيد أكسدة الألومنيوم الناتج ويخفض مردوده.

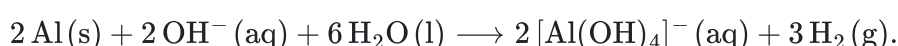
(v) تفاعلات الألومنيوم وتحضير هاليداته

في الوسط الحمضي، تفقد ذرتا ألومنيوم ستة إلكترونات إجمالاً، بينما تُختزل ستة أيونات هيدروجين إلى ثلاثة جزيئات هيدروجين. وتوفر اثنا عشر جزيئاً من الماء ربيطات الأكوا الست حول كل ذرة ألومنيوم:



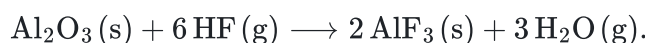
الكلوريد أيون متفرج في هذه المعادلة الأيونية الصافية.

في الوسط القاعدي، يتأكسد الألومنيوم أيضاً إلى $+3$ ، لكن الناتج هو رباعي هيدروكسيد ألومينات:



يحتوي كلا الطرفين على ذرتي ألومنيوم وثمانية ذرات أكسجين وأربع عشرة ذرة هيدروجين وشحنة كلية مقدارها -2 .

تمثل معالجة الألومينا بفلوريد الهيدروجين عند 700°C تحولاً حمضياً-قاعدياً دون تغيير في حالة أكسدة الألومنيوم:



توفر ستة جزيئات من فلوريد الهيدروجين ذرات الفلور الست اللازمة لوحدين من فلوريد الألومنيوم وذرات الهيدروجين الست اللازمة لثلاثة جزيئات ماء.

بالنسبة إلى الكلور والبروم واليود، يكون الاتحاد المباشر تفاعل أكسدة واختزال:



تطلق ذرتا الألومنيوم ستة إلكترونات، وتكتسب كل ذرة من ذرات الهالوجين الست إلكترونًا واحدًا.

المعرفات الجزيئية والأيونية الإضافية هي:

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
HCl	كلوريد الهيدروجين؛ محلوله المائي هو حمض الهيدروكلوريك	Cl
H ⁺	أيون الهيدروجين، المستخدم في الترميز للحمض المائي	[+H]
Cl ⁻	أيون الكلوريد	[-Cl]
H ₂	الهيدروجين	[H][H]
[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺	أيون سداسي أكوا ألومنيوم(III)	([OH2]->)([OH2]->)([OH2]->)([OH2]->)[Al+3] [OH2]->([OH2]->)
[Al(OH) ₄] ⁻	أيون رباعي هيدروكسيد ألومينات(III)	[-OH]->([-OH]->)([-OH]->)([-OH]->)[Al+3]
Cl ₂	الكلور	ClCl
Br ₂	البروم	BrBr
I ₂	اليود	II

سداسي أكوا ألومنيوم(III) ثماني السطوح، بينما رباعي هيدروكسيد ألومينات(III) رباعي السطوح. وأيونات الهيدروجين المائية محاطة بجزيئات المذيب؛ و $[+H]$ هو الترميز المختصر التقليدي المستخدم في المعادلة الأيونية الصافية.

تمثيلات اتصال الذرات في أحاديات الوحدات ثلاثيات الهاليد هي كلوريد الألومنيوم $\text{Cl}[\text{Al}](\text{Cl})\text{Cl}$ ، وبروميد الألومنيوم $\text{Br}[\text{Al}](\text{Br})\text{Br}$ ، ويوديد الألومنيوم $\text{I}[\text{Al}](\text{I})\text{I}$. ولا تحدد هذه السلاسل وحدها التجمع في ثنائيات الوحدات أو بنى الأطوار المكثفة.

(vi) بنية ثنائي الوحدات وأطوال روابطه

لا يحتوي أحادي وحدات كلوريد الألومنيوم المعزول إلا على ستة إلكترونات في غلاف التكافؤ للألومنيوم. ويتيح تكوّن ثنائي الوحدات لذرة كلور واحدة من كل أحادي وحدات أن تمنح زوجاً إلكترونياً حراً لذرة الألومنيوم الأخرى، فيتكون جسراً كلور. وعندئذ تجاور كل ذرة ألومنيوم أربع ذرات كلور: ذرتان طرفيتان وذرتان جسريتان.

تمثيل SMILES بالروابط التناسقية لثنائي وحدات كلوريد الألومنيوم هو: $\text{Cl}[\text{Al}](\text{Cl})\text{Cl} < \text{Cl}[\text{Al}](\text{Cl})\text{Cl}$.

ينبغي رسم البنية الفراغية المطلوبة كما يأتي:

1. ضع ذرتي الألومنيوم عند الرأسين الأيسر والأيمن لمعين، وذرتي الكلور الجسريتين عند رأسيه العلوي والسفلي. صل كل ذرة كلور جسرية بكلتا ذرتي الألومنيوم. وينتج عن ذلك حلقة مركزية مستوية رباعية الأعضاء.
2. اربط ذرتي كلور طرفيتين بكل ذرة ألومنيوم، متجهتين إلى خارج الحلقة؛ إحداهما على إسفين ممتلئ نحو الناظر والأخرى على إسفين متقطع بعيداً عن الناظر.
3. ضع على الروابط الطرفية الأربع جميعها القيمة **pm 206**، وعلى الروابط الأربع جميعها بين الألومنيوم والكلور الجسري القيمة **221 pm**. ولا توجد رابطة مباشرة بين ذرتي الألومنيوم.

تتكون هذه البنية من رباعي سطوح تناسقيين مشوهين يشتركان في الحافة التي تحدها ذرتا الكلور الجسريتان. وتكون الروابط الجسرية أطول من الروابط الطرفية لأن كل ذرة كلور جسرية تشارك في الارتباط بمركزي ألومنيوم.

أسهم المنح في تمثيل SMILES وسيلة لتتبع الروابط؛ وهي لا تعني اختلاف أطوال الروابط الجسرية الأربع المتكافئة تناظرياً.

(vii) التهجين

في ثنائي الوحدات، لكل ذرة ألومنيوم أربعة اتجاهات ترابط مرتبة ترتيباً رباعي السطوح تقريباً. ولذلك يكون التهجين المنسوب إليها تقليدياً

$$sp^3.$$

لأحادي وحدات كلوريد الألومنيوم الغازي، $\text{Cl}[\text{Al}](\text{Cl})\text{Cl}$ ، ثلاث روابط تقع في مستوى واحد بزوايا روابط تقارب 120° . ويكون التهجين المنسوب إليه تقليدياً

$$sp^2,$$

مع وجود مدار p فارغ عمودي على المستوى الجزيئي.

تخص هذه التعيينات ثنائي الوحدات وأحادي الوحدات الجزيئيين الموصوفين في الجزء (vi)، ولا تخص مواقع الألومنيوم سداسية التناسق في المادة الصلبة البلورية.

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

المسألة 35: الحركية الكيميائية

وُجد أن التفاعل المحفّز بالحمض $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{I} + \text{HI}$ من الرتبة الأولى بالنسبة إلى أيونات الهيدروجين. وعند تركيز ثابت لأيونات الهيدروجين، قيس الزمن اللازم لانخفاض تركيز اليود بمقدار $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ عند تراكيز مختلفة للمتفاعلات.

استناداً إلى المعلومات الواردة في الجدول، أنجز المهام الآتية:

الزمن	$[\text{I}_2]$	$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$
(min)	(mol dm^{-3})	(mol dm^{-3})

الزمن	[I ₂]	[CH ₃ COCH ₃]
7.2	0.050	0.25
3.6	0.050	0.50
1.8	0.050	1.00
3.6	0.100	0.50
...	0.100	0.25
...	...	1.50
0.36	...	...

(a) استنتج قانون سرعة التفاعل واحسب ثابت السرعة.

(b) احسب الزمن اللازم لتفاعل 75 % من CH₃COCH₃ في وجود فائض من I₂.

(c) بيّن بيانياً اعتماد السرعة على [CH₃COCH₃] وعلى [I₂]، عند تثبيت التركيز الابتدائي للمتفاعلات الأخرى.

(d) إذا تضاعفت السرعة عند رفع درجة الحرارة بمقدار 10 °C من 298 K، فاحسب طاقة التنشيط لهذا التفاعل.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• (a) قانون السرعة هو

$$v = k[H^+][CH_3COCH_3].$$

عند التركيز الثابت لأيونات الهيدروجين،

$$k_{\text{obs}} \equiv k[H^+] \simeq 5.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

لا يمكن حساب القيمة العددية للثابت الكامل k دون معرفة $[H^+]$. الزمنان الناقصان هما **min 7.2** و **min 1.2** وتركيز الأسيتون الناقص هو 5.0 mol dm^{-3} . ولا يمكن تحديد تراكيز اليود الناقصة تحديداً وحيداً.

• (b) عند التركيز الثابت نفسه لأيونات الهيدروجين،

$$t_{75\%} \simeq 2.5 \times 10^2 \text{ min} \simeq 4.2 \text{ h}.$$

• (c) السرعة بدلالة تركيز الأسيتون: **خط مستقيم يمر بنقطة الأصل**، ميله k_{obs} . السرعة بدلالة تركيز اليود: **خط أفقي** ضمن المجال الذي ينطبق فيه اعتماد السرعة على اليود من الرتبة الصفرية.

• (d)

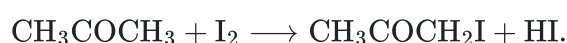
$$E_a \simeq 53 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

الحل

(a) قانون السرعة وثابت السرعة

الأنواع الكيميائية هي الأسيتون (بروبان-2-ون)، $CC(=O)C$ ؛ واليود الجزيئي، I_2 ؛ واليودوأسيتون (1-يودوبروبان-2-ون)، $CC(=O)CI$ ؛ ويوديد الهيدروجين، $[H]I$ ؛ وأيون الهيدروجين المحفّز، $[+H]$.

المعادلة الموزونة للتفاعل هي



وتعطي نسبته الستوكيومترية 1 : 1

$$v = -\frac{d[I_2]}{dt} = -\frac{d[CH_3COCH_3]}{dt}.$$

بما أن اعتماد السرعة على أيونات الهيدروجين من الرتبة الأولى معطى، نكتب

$$v = k[H^+][CH_3COCH_3]^m[I_2]^n.$$

يقابل كل قياس الانخفاض نفسه في تركيز اليود، لذا فإن متوسط السرعة هو

$$\bar{v} = \frac{0.010 \text{ mol dm}^{-3}}{t}.$$

لا يتغير تركيز الأسيتون إلا بمقدار 1-4% في التجارب الأربع الأولى، لذا تقارب هذه السرعات المتوسطة السرعات الابتدائية.

عند ثبات تركيز اليود، تؤدي مضاعفة تركيز الأسيتون إلى خفض الزمن إلى النصف:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{7.2}{3.6} = 2 = \left(\frac{0.50}{0.25}\right)^m.$$

إذن $m = 1$ ، وهو ما تؤكدُه أيضًا المضاعفة التالية من 0.50 إلى 1.00 mol dm^{-3} .

عند ثبات تركيز الأسيتون، لا تؤدي مضاعفة تركيز اليود إلى تغيير الزمن:

$$\frac{v_4}{v_2} = \frac{3.6}{3.6} = 1 = \left(\frac{0.100}{0.050}\right)^n.$$

إذن $n = 0$.

وعليه،

$$v = k[H^+][CH_3COCH_3].$$

التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة إلى الأسيتون، ومن الرتبة الأولى بالنسبة إلى أيونات الهيدروجين، ومن الرتبة الصفرية بالنسبة إلى اليود؛ ومن ثم فإن رتبته الكلية هي الثانية.

عند ثبات تركيز أيونات الهيدروجين، نعرّف

$$k_{\text{obs}} = k[H^+], \quad v = k_{\text{obs}}[CH_3COCH_3].$$

باستخدام التجربة الثانية،

$$k_{\text{obs}} \simeq \frac{0.010 \text{ mol dm}^{-3}}{(3.6 \text{ min})(0.50 \text{ mol dm}^{-3})} = 5.56 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

ثابت السرعة الكامل هو

$$k = \frac{k_{\text{obs}}}{[H^+]},$$

وحداته $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. ويتطلب حساب قيمته العددية معرفة تركيز أيونات الهيدروجين.

باستخدام التقريب نفسه للفترة الزمنية القصيرة،

$$[CH_3COCH_3] t = \frac{0.010 \text{ mol dm}^{-3}}{k_{\text{obs}}} = 1.8 \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}.$$

ومن ثم تصبح الصفوف غير المكتملة كما يأتي:

الزمن / min	$[I_2] / \text{mol dm}^{-3}$	$[CH_3COCH_3] / \text{mol dm}^{-3}$
7.2	0.100	0.25
1.2	غير محدد	1.50

الزمن / min	$[I_2] / \text{mol dm}^{-3}$	$[\text{CH}_3\text{COCH}_3] / \text{mol dm}^{-3}$
0.36	غير محدد	5.0

يجب أن تسمح تراكيز اليود غير المحددة بالانخفاض المذكور في التركيز، وأن تقع ضمن المجال الذي يكون فيه اعتماد السرعة على اليود من الرتبة الصفرية.

(b) الزمن اللازم لتحويل 75%

في وجود فائض من اليود، ومع إبقاء تركيز أيونات الهيدروجين ثابتاً،

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{COCH}_3]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{CH}_3\text{COCH}_3].$$

يعطي التكامل

$$\ln\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0}{[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_t}\right) = k_{\text{obs}}t.$$

بعد تفاعل 75%، يتبقى 25%:

$$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_t = 0.25[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0.$$

وعليه،

$$t_{75\%} = \frac{\ln 4}{k_{\text{obs}}} = \frac{1.3863}{5.5556 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}} = 249.5 \text{ min}.$$

إذن

$$t_{75\%} \simeq 250 \text{ min} \simeq 4.2 \text{ h}.$$

(c) اعتماد السرعة على تراكيز المتفاعلات

في كلا الرسمين البيانيين، ضع التركيز بوحدة mol dm^{-3} على المحور الأفقي والسرعة بوحدة $\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ على المحور الرأسي.

- السرعة بدلالة تركيز الأسيتون: مع تثبيت تركيزي أيونات الهيدروجين واليود،

$$v = k_{\text{obs}}[\text{CH}_3\text{COCH}_3].$$

ارسم خطاً مستقيماً يمر بنقطة الأصل، ميله $5.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. ومن النقاط الممثلة له

$$(0.25, 1.39 \times 10^{-3}), (0.50, 2.78 \times 10^{-3}), (1.00, 5.56 \times 10^{-3}).$$

- السرعة بدلالة تركيز اليود: مع تثبيت تركيزي أيونات الهيدروجين والأسيتون،

$$v = k_{\text{obs}}[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_{\text{fixed}}.$$

ارسم خطاً أفقياً. فعلى سبيل المثال، عند تركيز للأسيتون قدره 0.50 mol dm^{-3} ، يكون ارتفاعه

$2.78 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ ، بما في ذلك عند تركيزي اليود 0.050 و $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$. ولا تنطبق هذه العلاقة بعد نفاذ اليود.

(d) طاقة التنشيط

عند عدم تغيير تراكيز المتفاعلات، تعني مضاعفة السرعة مضاعفة ثابت السرعة. درجتا الحرارة هما

$$T_1 = 298 \text{ K}, \quad T_2 = 308 \text{ K}.$$

تعطي علاقة أرهينيوس

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

باستخدام $k_2/k_1 = 2$ و $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$E_a = \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln 2}{(1/298 - 1/308) \text{ K}^{-1}} = 5.289 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.$$

وعليه،

$$E_a \simeq 53 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.