

IChO 2004

المسائل النظرية والحلول · كيل، ألمانيا · 8 مسائل نظرية مع حلول كاملة

eulersolve.org/icho/2004/

المسألة 1: الديناميكا الحرارية

يخطط بيتر، بمناسبة حفلة عيد ميلاده 18th في فبراير، لتحويل كوخ في حديقة والديه إلى مسبح ذي شاطئ اصطناعي. ولتقدير تكاليف تسخين الماء وتدفئة المبنى، يحصل بيتر على بيانات عن تركيب الغاز الطبيعي وسعره.

1.1 اكتب المعادلات الكيميائية للاحتراق التام للمكوّنين الرئيسيين للغاز الطبيعي، وهما الميثان والإيثان، الواردين في الجدول 1. افترض أن النيتروجين حامل في الظروف المختارة.

احسب إنتالبي التفاعل وإنتروبي التفاعل وطاقة غيبس في الظروف القياسية (25.0°C , $1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) لاحتراق الميثان والإيثان وفقاً للمعادلات أعلاه، بافتراض أن جميع النواتج غازية.

ترد الخواص الديناميكية الحرارية وتركيب الغاز الطبيعي في الجدول 1.

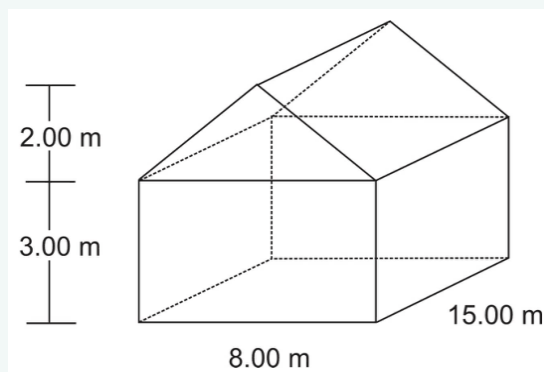
1.2 تبلغ كثافة الغاز الطبيعي 0.740 g dm^{-3} (25.0°C , $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$) وفقاً لما تحدده شركة المرافق العامة PUC.

(a) احسب كمية الميثان والإيثان (بالمول) في 1.00 m^3 من الغاز الطبيعي (الغاز الطبيعي والميثان والإيثان ليست غازات مثالية!).

(b) احسب طاقة الاحتراق التي تنطلق على هيئة طاقة حرارية عند حرق 1.00 m^3 من الغاز الطبيعي في الظروف القياسية، بافتراض أن جميع النواتج غازية. (إذا لم تكن لديك الكمية من 1.2a)، فافترض أن 1.00 m^3 من الغاز الطبيعي يعادل 40.00 mol من الغاز الطبيعي.

وفقاً لشركة PUC، تبلغ طاقة الاحتراق 9.981 kWh لكل m^3 من الغاز الطبيعي إذا كانت جميع النواتج غازية. ما مقدار الانحراف (بالنسبة المئوية) عن القيمة التي حصلت عليها في (b)

يبلغ عرض المسبح داخل المبنى 3.00 m ، وطوله 5.00 m ، وعمقه 1.50 m (تحت مستوى الأرضية). تبلغ درجة حرارة ماء الصنبور 8.00°C ، ودرجة حرارة الهواء في المبنى (أبعاده موضحة في الشكل أدناه) 10.0°C . افترض أن كثافة الماء $\rho = 1.00 \text{ kg dm}^{-3}$ ، وأن الهواء يسلك سلوك الغاز المثالي.



1.3 احسب الطاقة (بوحدة MJ) اللازمة لتسخين ماء المسبح إلى 22.0°C ، والطاقة اللازمة لتسخين كمية الهواء الابتدائية (21.0 %) من O_2 ، و79.0 % من N_2 إلى 30.0°C عند ضغط $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$.

في فبراير، تبلغ درجة الحرارة الخارجية نحو 5°C في شمال ألمانيا. ولأن الجدران الخرسانية وسقف المبنى رقيقة نسبياً (20.0 cm)، فسيحدث فقد للطاقة. وتنتقل هذه الطاقة إلى الوسط المحيط (ينبغي إهمال الفقد الحراري إلى الماء و/أو الأرض). تبلغ الموصلية الحرارية للجدار والسقف $1.00 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$.

1.4 احسب الطاقة (بوحدة MJ) اللازمة للحفاظ على درجة الحرارة داخل المبنى عند 30.0°C طوال الحفلة (12 ساعة).

تبلغ تكلفة 1.00 m^3 من الغاز الطبيعي الذي توفره شركة PUC مقدار 0.40 € ، وتبلغ تكلفة 1.00 kWh من الكهرباء 0.137 € . سيكلفه استئجار معدات التدفئة بالغاز نحو 150.00 € ، في حين لن يكلف استئجار المدافئ الكهربائية المقابلة سوى 100.00 € .

1.5 ما إجمالي الطاقة (بوحدة MJ) اللازمة لـ «مسخ بيتير الشتوي»، المحسوبة في 1.3 و 1.4؟ ما كمية الغاز الطبيعي التي سيحتاج إليها إذا كانت كفاءة المدفأة الغازية 90.0% ؟ ما التكاليف المختلفة لاستخدام الغاز الطبيعي أو الكهرباء؟ استخدم القيم التي تقدمها شركة PUC في حساباتك، وافترض أن كفاءة المدفأة الكهربائية 100% .

الجدول 1: تركيب الغاز الطبيعي

المادة الكيميائية	الكسر المولي x	$\Delta_f H^0$ (kJ mol^{-1}) ⁻¹	S^0 ($\text{J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$) ⁻¹	C_p^0 ($\text{J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$) ⁻¹
$\text{CO}_2(\text{g})$	0.0024	393.5-	213.8	37.1
$\text{N}_2(\text{g})$	0.0134	0.0	191.6	29.1
$\text{CH}_4(\text{g})$	0.9732	74.6-	186.3	35.7
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	0.0110	84.0-	229.2	52.5
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-	285.8-	70.0	75.3
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-	241.8-	188.8	33.6
$\text{O}_2(\text{g})$	-	0.0	205.2	29.4

المعادلة:

$$J = E \times (A \times \Delta t)^{-1} = \lambda_{\text{wall}} \times \Delta T \times d^{-1}$$

J تدفق الطاقة E على امتداد تدرج في درجة الحرارة (اتجاه الجدار z) لكل وحدة مساحة A ووحدة زمن Δt

d سُمك الجدار

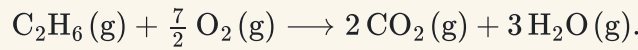
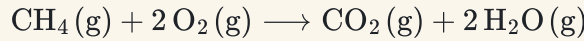
λ_{wall} الموصلية الحرارية

ΔT فرق درجة الحرارة بين داخل المبنى وخارجه

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **1.1** معادلات الاحتراق الموزونة هي



الكميات الديناميكية الحرارية عند 298.15 K ، لكل مول من الوقود، هي:

الوقود	$\text{kJ mol}^{-1} / \Delta_r H^{\circ}$	$\text{J mol}^{-1}\text{ K}^{-1} / \Delta_r S^{\circ}$	$\text{kJ mol}^{-1} / \Delta_r G^{\circ}$
الميثان C	802.5-	5.3-	800.9-
الإيثان CC	1428.4-	46.6+	1442.3-

• **1.2 (a)** في 1.00 m^3 من الغاز الطبيعي:

$$n(\text{CH}_4) = 43.9\text{ mol}, \quad n(\text{C}_2\text{H}_6) = 0.496\text{ mol}.$$

• 1.2 (b) الحرارة المنطلقة هي

$$Q = 35.9 \text{ MJ} = 9.97 \text{ kWh}.$$

باستخدام القيم الوسيطة دون تقريب، تكون قيمة شركة PUC أعلى بنحو 0.086%، أي بنحو 0.1%.

• 1.3

$$Q_{\text{water}} = 1.32 \times 10^3 \text{ MJ}, \quad Q_{\text{air}} = 12.0 \text{ MJ}.$$

• 1.4

$$Q_{\text{loss}} = 1.56 \times 10^3 \text{ MJ}.$$

• 1.5 إجمالي الحرارة المطلوبة وحجم الغاز الطبيعي هما

$$Q_{\text{total}} = 2.88 \times 10^3 \text{ MJ}, \quad V_{\text{gas}} = 89.2 \text{ m}^3.$$

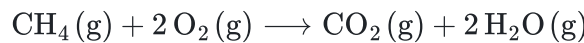
مع احتساب استئجار المعدات، تبلغ التكاليف التقديرية **185.68€ للغاز و209.77€ للكهرباء**. وتوفر التدفئة بالغاز نحو **24.09€**.

الحل

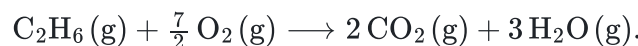
الجزئيات المستخدمة في جميع أجزاء الحل هي الميثان $\text{C}(\text{CH}_4)$ ، والإيثان $\text{CC}(\text{C}_2\text{H}_6)$ ، والأكسجين $\text{O}=\text{O}(\text{O}_2)$ ، وثاني أكسيد الكربون $\text{O}=\text{C}=\text{O}(\text{CO}_2)$ ، والماء $\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ ، والنيتروجين $\text{N}\equiv\text{N}(\text{N}_2)$. لا تحدد تمثيلات SMILES الطور الفيزيائي؛ ويُميز الماء الغازي من الماء السائل باستخدام رموز الأطوار.

1.1 — معادلات الاحتراق والكميات الديناميكية الحرارية

يحوّل الاحتراق التام ذرات الكربون إلى ثاني أكسيد الكربون وذرات الهيدروجين إلى ماء. وبموازنة الكربون والهيدروجين ثم الأكسجين نحصل على



و



يبقى النيتروجين دون تغير وفقاً للافتراض المذكور. وكُتبت كل معادلة لمول واحد من الوقود.

لكل من التفاعلين،

$$\Delta_{\text{r}}H^{\circ} = \sum_{\text{products}} \nu_i \Delta_{\text{f}}H_i^{\circ} - \sum_{\text{reactants}} \nu_i \Delta_{\text{f}}H_i^{\circ},$$

$$\Delta_{\text{r}}S^{\circ} = \sum_{\text{products}} \nu_i S_i^{\circ} - \sum_{\text{reactants}} \nu_i S_i^{\circ},$$

وعند $T = 25.0 + 273.15 = 298.15 \text{ K}$

$$\Delta_{\text{r}}G^{\circ} = \Delta_{\text{r}}H^{\circ} - T\Delta_{\text{r}}S^{\circ}.$$

بالنسبة إلى الميثان، باستخدام بيانات الماء الغازي،

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{r}}H^{\circ} &= [-393.5 + 2(-241.8)] - [-74.6 + 2(0)] \\ &= \boxed{-802.5 \text{ kJ mol}^{-1}}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{r}}S^{\circ} &= [213.8 + 2(188.8)] - [186.3 + 2(205.2)] \\ &= \boxed{-5.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= -802.5 - (298.15)(-5.3 \times 10^{-3}) \\ &= \boxed{-800.9 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

بالنسبة إلى الإيثان،

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= [2(-393.5) + 3(-241.8)] - [-84.0 + \frac{7}{2}(0)] \\ &= \boxed{-1428.4 \text{ kJ mol}^{-1}}, \\ \Delta_r S^\circ &= [2(213.8) + 3(188.8)] - [229.2 + \frac{7}{2}(205.2)] \\ &= \boxed{+46.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}, \\ \Delta_r G^\circ &= -1428.4 - (298.15)(46.6 \times 10^{-3}) \\ &= \boxed{-1442.3 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

1.2 (a) — كميتا الميثان والإيثان

تُعطى الكثافة المعطاة الكتلة مباشرة:

$$m = \rho V = (0.740 \text{ g dm}^{-3})(1000 \text{ dm}^3) = 740 \text{ g}.$$

نستخدم الكتل المولية المتعارف عليها

$$\begin{aligned}M(\text{CO}_2) &= 44.01 \text{ g mol}^{-1}, & M(\text{N}_2) &= 28.02 \text{ g mol}^{-1}, \\ M(\text{CH}_4) &= 16.04 \text{ g mol}^{-1}, & M(\text{C}_2\text{H}_6) &= 30.07 \text{ g mol}^{-1}.\end{aligned}$$

الكتلة المولية المتوسطة هي المتوسط المرجح بالكسور المولية، مع تضمين المكونات غير القابلة للاحتراق:

$$\begin{aligned}\bar{M} &= \sum_i x_i M_i \\ &= 0.0024(44.01) + 0.0134(28.02) + 0.9732(16.04) + 0.0110(30.07) \\ &= 16.42199 \text{ g mol}^{-1}.\end{aligned}$$

ومن ثم

$$n_{\text{total}} = \frac{740}{16.42199} = 45.0615 \text{ mol}.$$

الكميتان المنفردتان هما

$$\begin{aligned}n(\text{CH}_4) &= x_{\text{CH}_4} n_{\text{total}} = 0.9732(45.0615) = 43.8539 \text{ mol} \approx \boxed{43.9 \text{ mol}}, \\ n(\text{C}_2\text{H}_6) &= x_{\text{C}_2\text{H}_6} n_{\text{total}} = 0.0110(45.0615) = 0.495677 \text{ mol} \approx \boxed{0.496 \text{ mol}}.\end{aligned}$$

لا تتطلب علاقات الكتلة والكسر المولي هذه سلوكًا مثاليًا للغاز.

1.2 (b) — حرارة الاحتراق والمقارنة مع شركة PUC

عند ضغط ثابت، تساوي الحرارة المنطلقة سالب إنتالبي الاحتراق. ولا يسهم في حرارة الاحتراق سوى الميثان والإيثان:

$$\begin{aligned}Q_{\text{released}} &= -[n(\text{CH}_4)\Delta_r H_{\text{CH}_4}^\circ + n(\text{C}_2\text{H}_6)\Delta_r H_{\text{C}_2\text{H}_6}^\circ] \\ &= (43.8539)(802.5) + (0.495677)(1428.4) \\ &= 35900.8 \text{ kJ} \\ &= 35.9008 \text{ MJ}.\end{aligned}$$

بما أن $1 \text{ kWh} = 3.600 \text{ MJ}$

$$Q_{\text{released}} = \frac{35.9008}{3.600} = 9.97243 \text{ kWh}.$$

إذن، بالتقريب إلى ثلاثة أرقام معنوية،

$$Q_{\text{released}} = 35.9 \text{ MJ} = 9.97 \text{ kWh}.$$

باتخاذ القيمة المحسوبة مرجعاً، كما هو مطلوب،

$$\begin{aligned} \text{الانحراف} &= \frac{Q_{\text{PUC}} - Q_{\text{calculated}}}{Q_{\text{calculated}}} \times 100\% \\ &= \frac{9.981 - 9.97243}{9.97243} \times 100\% \\ &= \boxed{0.0859\%}. \end{aligned}$$

وعليه، فإن قيمة شركة PUC أعلى بنحو 0.09%؛ وهذا الفرق الضئيل جداً يساوي نحو 0.1%.

1.3 — تسخين الماء وكمية الهواء الابتدائية

تُعامل الساعات الحرارية المعطاة على أنها ثابتة خلال مجالات درجات الحرارة.

بالنسبة إلى ماء المسبح،

$$V_{\text{water}} = (3.00)(5.00)(1.50) = 22.5 \text{ m}^3 = 2.25 \times 10^4 \text{ dm}^3.$$

كتلته هي

$$m_{\text{water}} = (1.00 \text{ kg dm}^{-3})(2.25 \times 10^4 \text{ dm}^3) = 2.25 \times 10^4 \text{ kg}.$$

باستخدام $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.02 \text{ g mol}^{-1}$

$$n_{\text{water}} = \frac{2.25 \times 10^7 \text{ g}}{18.02 \text{ g mol}^{-1}} = 1.24861 \times 10^6 \text{ mol}.$$

الزيادة في درجة الحرارة هي

$$\Delta T_{\text{water}} = 22.0 - 8.00 = 14.0 \text{ K}.$$

لذلك،

$$\begin{aligned} Q_{\text{water}} &= n_{\text{water}} C_{p,\text{water}} \Delta T_{\text{water}} \\ &= (1.24861 \times 10^6)(75.3)(14.0) \text{ J} \\ &= 1316.29 \text{ MJ} \\ &\approx \boxed{1.32 \times 10^3 \text{ MJ}}. \end{aligned}$$

بالنسبة إلى الهواء، يتكون المبنى من منشور مستطيل يعلوه منشور ثلاثي. وحجمه هو

$$\begin{aligned} V_{\text{air}} &= (8.00)(15.00)(3.00) + \frac{1}{2}(8.00)(2.00)(15.00) \\ &= 360 + 120 \\ &= 480 \text{ m}^3. \end{aligned}$$

يقع المسبح تحت مستوى الأرضية، لذا لا يُطرح حجمه.

عند درجة الحرارة الابتدائية $T_i = 283.15 \text{ K}$ ، يعطي قانون الغاز المثالي، مع $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$n_{\text{air}} = \frac{pV}{RT_i} = \frac{(1.013 \times 10^5)(480)}{(8.314)(283.15)} = 2.06549 \times 10^4 \text{ mol}.$$

السعة الحرارية المولية للمزيج هي

$$\begin{aligned} C_{p,\text{air}} &= 0.210 C_p(\text{O}_2) + 0.790 C_p(\text{N}_2) \\ &= 0.210(29.4) + 0.790(29.1) \\ &= 29.163 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

ينص السؤال على تسخين كمية الهواء الابتدائية عند ضغط ثابت، لذا تُستخدم C_p :

$$\begin{aligned}
Q_{\text{air}} &= n_{\text{air}} C_{p,\text{air}} (30.0 - 10.0) \\
&= (2.06549 \times 10^4)(29.163)(20.0) \text{ J} \\
&= 12.0472 \text{ MJ} \\
&\approx \boxed{12.0 \text{ MJ}}.
\end{aligned}$$

1.4 — الفقد الحراري خلال الحفلة

تنتقل الحرارة عبر الجدران الأربعة، بما فيها الجملونان المثلثان، وعبر وجهي السقف المائلين.

مساحة الأجزاء المستطيلة من الجدران هي

$$A_{\text{rectangular}} = 2(15.00)(3.00) + 2(8.00)(3.00) = 138.0 \text{ m}^2.$$

المساحة الإجمالية للجملونين المثلثين هي

$$A_{\text{gables}} = 2 \left[\frac{1}{2} (8.00)(2.00) \right] = 16.0 \text{ m}^2.$$

المسافة المائلة من إحدى حافتي السقف السفليتين إلى خط قمته هي

$$s = \sqrt{(8.00/2)^2 + (2.00)^2} = \sqrt{20.00} = 4.47214 \text{ m}.$$

إذن مساحة السقف هي

$$A_{\text{roof}} = 2(15.00)(4.47214) = 134.164 \text{ m}^2.$$

المساحة الإجمالية التي توصل الحرارة إلى الخارج هي

$$A = 138.0 + 16.0 + 134.164 = 288.164 \text{ m}^2.$$

فرق درجة الحرارة والسُمك والمدة هي

$$\Delta T = 30.0 - 5 = 25 \text{ K}, \quad d = 0.200 \text{ m}, \quad \Delta t = 12(3600) = 43200 \text{ s}.$$

بإعادة ترتيب معادلة التدفق الحراري المعطاة،

$$Q_{\text{loss}} = \frac{\lambda A \Delta T \Delta t}{d}.$$

لذلك،

$$\begin{aligned}
Q_{\text{loss}} &= \frac{(1.00)(288.164)(25)(43200)}{0.200} \text{ J} \\
&= 1.556086 \times 10^9 \text{ J} \\
&= 1556.09 \text{ MJ} \\
&\approx \boxed{1.56 \times 10^3 \text{ MJ}}.
\end{aligned}$$

هذه هي الحرارة التي يجب تزويد المبنى بها خلال الحفلة للحفاظ على درجة حرارته الداخلية.

1.5 — إجمالي الطاقة واستهلاك الغاز والتكاليف

بجمع النتائج دون تقريب مبكر،

$$\begin{aligned}
Q_{\text{total}} &= Q_{\text{water}} + Q_{\text{air}} + Q_{\text{loss}} \\
&= 1316.287 + 12.047 + 1556.086 \\
&= 2884.42 \text{ MJ} \\
&\approx \boxed{2.88 \times 10^3 \text{ MJ}}.
\end{aligned}$$

بالنسبة إلى التدفئة بالغاز، نستخدم المحتوى الطاقوي الذي تحدده شركة PUC:

$$q_{\text{gas}} = 9.981 \text{ kWh m}^{-3} = 35.9316 \text{ MJ m}^{-3}.$$

عند كفاءة 90.0%، يوفر كل متر مكعب

$$q_{\text{useful}} = 0.900(35.9316) = 32.33844 \text{ MJ m}^{-3}.$$

ومن ثم

$$V_{\text{gas}} = \frac{2884.42}{32.33844} = 89.1948 \text{ m}^3 \approx \boxed{89.2 \text{ m}^3}.$$

تكلفة الوقود هي

$$C_{\text{gas,fuel}} = (89.1948 \text{ m}^3)(0.40 \text{ € m}^{-3}) = 35.68 \text{ €}.$$

مع احتساب استئجار المعدات،

$$\boxed{C_{\text{gas,total}} \approx 35.68 + 150.00 = 185.68 \text{ €}}.$$

بالنسبة إلى التدفئة الكهربائية، تعني الكفاءة البالغة 100% أن الطاقة الكهربائية المطلوبة هي

$$E_{\text{electricity}} = \frac{2884.42}{3.600} = 801.228 \text{ kWh}.$$

تكلفة الكهرباء هي

$$C_{\text{electricity,energy}} = (801.228)(0.137) = 109.77 \text{ €}.$$

مع احتساب استئجار المعدات،

$$\boxed{C_{\text{electricity,total}} \approx 109.77 + 100.00 = 209.77 \text{ €}}.$$

الوفر التقديري الناتج عن اختيار الغاز هو

$$\boxed{209.77 - 185.68 = 24.09 \text{ €}}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 2: الحركية على سطوح الحفّازات

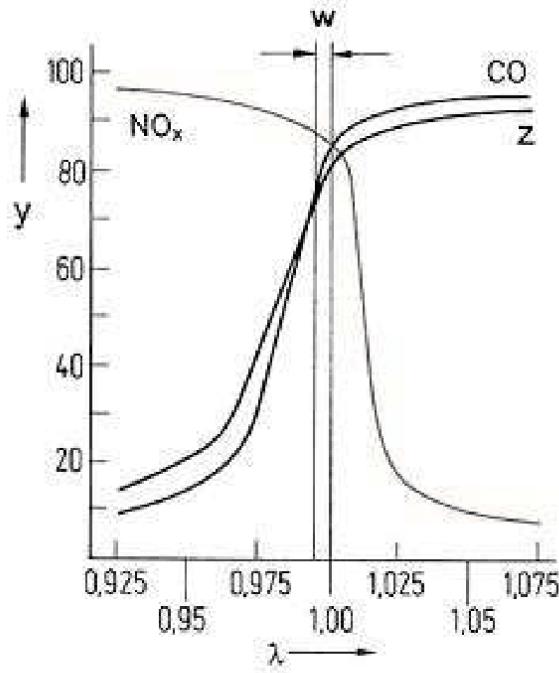
تحتوي غازات العادم لمحرك أوتو، إلى جانب مركبات أخرى، على الملوثات الرئيسية أحادي أكسيد الكربون وأحادي أكسيد النيتروجين والهيدروكربونات غير المحترقة، مثل الأوكتان. ولتقليل هذه الملوثات إلى أدنى حد، تُحوّل إلى ثاني أكسيد الكربون والنيتروجين والماء في محوّل حفزي ثلاثي الوظائف ذي تحكم منظم.

2.1 أكمل معادلات التفاعلات الكيميائية للملوثات الرئيسية في الحفّاز.

لإزالة الملوثات الرئيسية من غاز عادم محرك أوتو على النحو الأمثل، تُحدّد قيمة λ بواسطة عنصر كهروكيميائي يُسمّى مسبار لامبدا. ويقع هذا المسبار في تيار غاز العادم بين المحرك والمحوّل الحفزي ثلاثي الوظائف.

تعرّف قيمة لامبدا كما يأتي:

$$\lambda = \frac{\text{كمية الهواء عند المدخل}}{\text{كمية الهواء اللازمة للاحتراق الكامل}}.$$



w: λ -window

y: conversion efficiency (%)

z: Hydrocarbons

2.2 أجب عن الأسئلة الواردة في ورقة الإجابة والمتعلقة بمسبار λ .

يمكن وصف امتزاز جزيئات الغاز على سطح صلب بنموذج بسيط باستخدام متساوي حرارة لانغموير:

$$\theta = \frac{K \times p}{1 + K \times p}$$

حيث تمثل θ نسبة المواقع السطحية التي تشغلها جزيئات الغاز، ويمثل p ضغط الغاز، و K ثابتاً.

يمكن وصف امتزاز غاز عند 25°C باستخدام متساوي حرارة لانغموير مع $K = 0.85 \text{ kPa}^{-1}$.

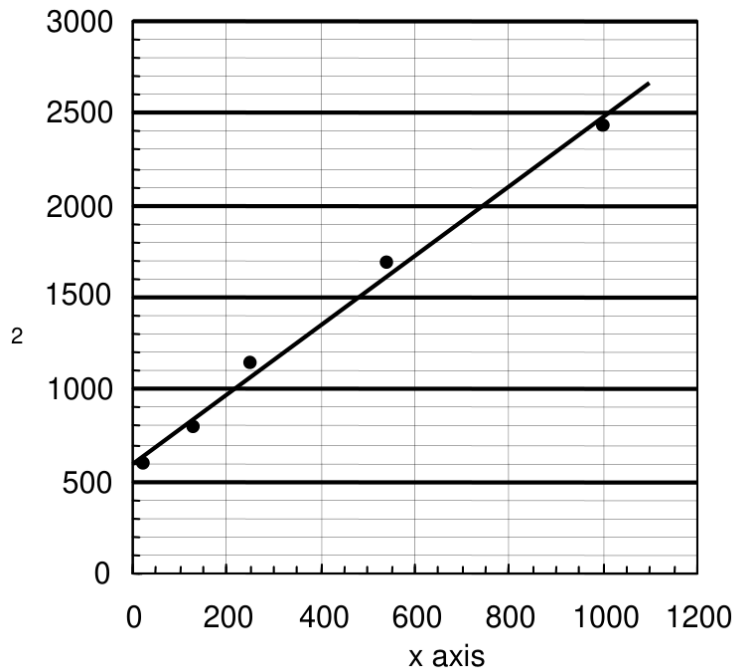
2.3 (a) حدّد التغطية السطحية θ عند ضغط مقداره 0.65 kPa .

(b) حدّد الضغط p الذي يكون عنده 15 % من السطح مغطى.

(c) تعتمد سرعة r تفكك جزيئات الغاز على سطح صلب على التغطية السطحية θ (مع إهمال التفاعل العكسي): $r = k\theta$

أعطِ رتبة تفاعل التفكك عند ضغوط الغاز المنخفضة والمرتفعة، بافتراض انطباق متساوي حرارة لانغموير المعطى أعلاه (مع إهمال النواتج).

(d) بيانات امتزاز غاز آخر على سطح فلزي (عند 25°C)



x axis: $p \cdot (\text{Pa})^{-1}$

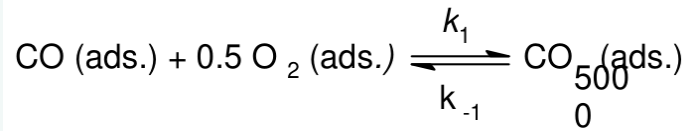
y axis: $p \cdot V_a^{-1} \cdot (\text{Pa cm}^{-3})^{-1}$

V_a is the gas volume that has been adsorbed.

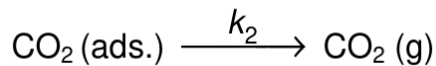
إذا أمكن تطبيق متساوي حرارة لانغموير، فحدّد حجم الغاز $V_{a,\max}$ اللازم لتغطية السطح الفلزي تغطية كاملة، وحاصل الضرب $KV_{a,\max}$.

تلميح: ضع $\theta = V_a/V_{a,\max}$

افترض أن الأكسدة الحفزية لـ CO على سطح من Pd ذي مواقع سطحية متكافئة تجري على النحو الآتي:
في خطوة أولى، يُكوّن كلٌّ من CO الممتز و O_2 الممتز CO_2 ممتزاً في اتزان سريع،



ثم في خطوة ثانية بطيئة، يتحرّر CO_2 من السطح بالانتزان:



2.4 اشتق صيغة سرعة تفاعل تكوّن $CO_2(g)$ بدلالة الضغوط الجزئية لمكوّنات التفاعل.

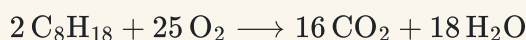
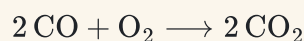
تلميح: استخدم متساوي حرارة لانغموير مع العدد المناسب من المكوّنات الغازية

$$\theta_i = \frac{K_i \times p_i}{1 + \sum_j K_j \times p_j} \quad \text{المكوّنات الغازية المعنية: } j$$

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

2.1 •



• **2.2** تتطلب إزالة الملوثات الثلاثة في آن واحد التشغيل ضمن نطاق λ الضيق قرب $\lambda = 1$ ، مع ميل طفيف إلى الجانب الغني بالوقود في الرسم البياني.

$\lambda < 1$: خليط غني بالوقود، وهواء غير كافٍ.

$\lambda > 1$: خليط فقير بالوقود، وهواء فائض.

يولد المسبار جهداً يعتمد على الأكسجين ويستخدم لتنظيم نسبة الهواء إلى الوقود. العبارات المنفردة الواردة في ورقة الإجابة غير متاحة.

• **2.3 (a)** $\theta \approx 0.36$ ، أي تغطية مقدارها نحو 36%.

• **2.3 (b)** $p \approx 0.21 \text{ kPa}$.

• **2.3 (c)** من الرتبة الأولى عند الضغط المنخفض، $Kp \ll 1$ ؛ ومن الرتبة الصفرية عند الضغط المرتفع، $Kp \gg 1$.

• **2.3 (d)** من الخط المستقيم المرسوم:

$$V_{a,\max} \approx 0.53 \text{ cm}^3, \quad KV_{a,\max} \approx 1.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ Pa}^{-1}.$$

2.4 •

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} \sqrt{K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}}}{D^{3/2}}$$

للامتزاز التنافسي المقتصر على المتفاعلات،

$$D = 1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}.$$

إذا أُدرج ثاني أكسيد الكربون الغازي أيضاً بوصفه مادة ممتزة منافسة، فاستخدم

$$D = 1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2}.$$

يُنَاقَش الفرق أدناه.

الحل

الأنواع الجزيئية والأيونية المستخدمة في الحل هي:

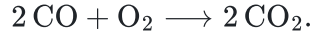
الاسم	الصيغة	SMILES
أحادي أكسيد الكربون	CO	[+O]#[-C]
أحادي أكسيد النيتروجين، أو أكسيد النتريك	NO	O=[N]
الأوكتان، ممثلاً بالأوكتان النظامي n	C ₈ H ₁₈	CCCCCCCC
ثاني أكسيد الكربون	CO ₂	O=C=O
ثنائي النيتروجين	N ₂	N#N
الماء	H ₂ O	O
ثنائي الأكسجين	O ₂	O=O

الاسم	الصيغة	SMILES
أيون الأكسيد	O ²⁻	[O-2]

لجميع متماكبات الأوكتان النسب الستوكيومترية نفسها في الاحتراق. تصف رموز SMILES هذه هويات الجزيئات؛ ولا تحدّد الأشكال الهندسية لامتزازها على البلاديوم. كما أن ترميز SMILES التقليدي لثنائي الأكسجين لا يحدّد حالته الإلكترونية الأساسية الثلاثية.

2.1 — التفاعلات في المحوّل الحفزي

يتأكسد أحادي أكسيد الكربون إلى ثاني أكسيد الكربون:



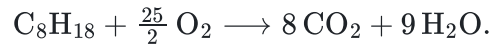
تتغيّر حالة أكسدة الكربون من +2 إلى +4.

يُختزّل أحادي أكسيد النيتروجين إلى النيتروجين، ويزوّد أحادي أكسيد الكربون التفاعل بالمكافئات الاختزالية:

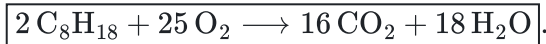


تتغيّر حالة أكسدة كل ذرة نيتروجين من +2 إلى 0، باكتساب إلكترونين. وتتغيّر حالة أكسدة كل ذرة كربون من +2 إلى +4، بمنح إلكترونين. ومن ثمّ، فإن النسبة المولية المطلوبة لأحادي أكسيد النيتروجين إلى أحادي أكسيد الكربون هي 1 : 1.

تنتج الأكسدة الكاملة لجزيء أوكتان واحد ثمانية جزيئات من ثاني أكسيد الكربون وتسعة جزيئات من الماء:



تحتوي النواتج على $16 + 9 = 25$ ذرة أكسجين. وبالضرب في اثنين نحصل على معاملات صحيحة:



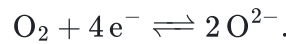
2.2 — مسبار لامبدا ونطاق التشغيل

يعطي تعريف λ مباشرةً ما يأتي:

الشرط	خليط الهواء والوقود	الأثر في التحويل
$\lambda < 1$	غني بالوقود؛ كمية الهواء أقل من اللازمة للاحتراق الكامل	يكون اختزال أحادي أكسيد النيتروجين مفضلاً، لكن توافر الأكسجين يحدّ من أكسدة أحادي أكسيد الكربون والهيدروكربونات.
$\lambda \approx 1$	ستوكيومترى تقريباً	يسمح نطاق ضيق حدوث الأكسدة والاختزال بكفاءة في آن واحد.
$\lambda > 1$	فقير بالوقود؛ هواء فائض	تكون أكسدة أحادي أكسيد الكربون والهيدروكربونات مفضّلة، بينما يصبح اختزال أحادي أكسيد النيتروجين غير فعال.

في الرسم البياني، يقع نطاق التشغيل في الحيزّ الضيق بين الخطّين الرأسيّين المحدّدين، عند قيم أدنى مباشرةً من $\lambda = 1$ وعندها تقريباً. يمثّل المنحنى الهابط أكاسيد النيتروجين؛ ويمثّل المنحنيان الصاعدان أحادي أكسيد الكربون والهيدروكربونات.

مسبار لامبدا التقليدي الموصل لأيونات الأكسجين هو خلية تركيز كهروكيميائية للأكسجين. ووازن القطب فيه هو



تتحرك أيونات الأكسيد عبر الإلكتروليت الصلب، وتتحرك الإلكترونات عبر الدائرة الخارجية.

عند وجود هواء مرجعي على أحد الجانبين وغاز العادم على الجانب الآخر، يكون جهد الخلية المثالي، باعتبار القطب المرجعي موجباً،

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2, \text{reference}}}{p_{\text{O}_2, \text{exhaust}}} \right).$$

هنا تمثّل T درجة حرارة تشغيل المسبار.

يكون الضغط الجزئي للأكسجين في عادم الخليط الغني بالوقود منخفضاً جداً، ويعطي جهداً مرتفعاً نسبياً. أمّا عادم الخليط الفقير بالوقود، فيكون فيه الضغط الجزئي للأكسجين أعلى ويعطي جهداً أقل. وتسمح هذه الإشارة لوحدة التحكم في المحرك بضبط إمداد الوقود وإبقاء λ ضمن نطاق التشغيل.

2.3(a) — التغطية السطحية

باستخدام

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp},$$

يكون حاصل الضرب العديم الأبعاد

$$Kp = (0.85 \text{ kPa}^{-1})(0.65 \text{ kPa}) = 0.5525.$$

وعليه،

$$\theta = \frac{0.5525}{1.5525} = 0.35588.$$

بالتقريب إلى رقمين معنويين،

$$\theta = 0.36, \quad \text{التغطية} = 36\%.$$

2.3(b) — الضغط اللازم لتغطية 15%

بإعادة ترتيب معادلة لانغموير،

$$\theta(1 + Kp) = Kp,$$

$$\theta = Kp(1 - \theta),$$

إذن

$$p = \frac{\theta}{K(1 - \theta)}.$$

عند $\theta = 0.15$

$$p = \frac{0.15}{(0.85 \text{ kPa}^{-1})(0.85)} = 0.20761 \text{ kPa}.$$

ومن ثم،

$$p = 0.21 \text{ kPa}.$$

2.3(c) — رتب التفاعل في الحالتين الحديتين

بالتعويض بمتساوي حرارة لانغموير في $r = k\theta$ نحصل على

$$r = \frac{kKp}{1 + Kp}.$$

عند الضغط المنخفض، $Kp \ll 1$:

$$r \approx kKp.$$

تتناسب السرعة طردياً مع الضغط، لذا يكون التفاعل من الرتبة الأولى.

عند الضغط المرتفع، $Kp \gg 1$:

$$r \approx k.$$

يكون السطح مغطى تغطية شبه كاملة. ولا تؤدي زيادة الضغط عملياً إلى أي زيادة إضافية في التغطية أو السرعة، لذا يكون التفاعل من الرتبة الصفرية.

يمكن التعبير عن الانتقال المستمر بواسطة الرتبة الظاهرية:

$$n = \frac{d \ln r}{d \ln p} = \frac{1}{1 + Kp}.$$

2.3(d) — الحجم الأقصى الممتز

باستخدام العلاقة المعطاة

$$\theta = \frac{V_a}{V_{a,\max}},$$

تصبح معادلة لانغموير

$$V_a = V_{a,\max} \frac{Kp}{1 + Kp}.$$

تعطي إعادة الترتيب صيغة الخط المستقيم

$$\boxed{\frac{p}{V_a} = \frac{1}{KV_{a,\max}} + \frac{p}{V_{a,\max}}}.$$

ومن ثم، فإن تمثيل p/V_a بدلالة p بيانيًا له

$$m = \frac{1}{V_{a,\max}}, \quad b = \frac{1}{KV_{a,\max}}.$$

يمثل المحور الأفقي للرسم الضغط بوحدة الباسكال، ويمثل محوره الرأسى p/V_a بوحدة Pa cm^{-3} . وبالقراءة التقريبية للخط المرسوم،

$$b \approx 600 \text{ Pa cm}^{-3},$$

وباستخدام إحداثيه الرأسى قرب $p = 1000 \text{ Pa}$

$$m \approx \frac{(2500 - 600) \text{ Pa cm}^{-3}}{1000 \text{ Pa}} = 1.9 \text{ cm}^{-3}.$$

وبناءً على ذلك،

$$V_{a,\max} = \frac{1}{m} \approx \frac{1}{1.9 \text{ cm}^{-3}} = \boxed{0.53 \text{ cm}^3},$$

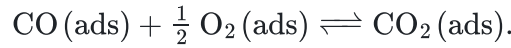
و

$$KV_{a,\max} = \frac{1}{b} \approx \frac{1}{600 \text{ Pa cm}^{-3}} = \boxed{1.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ Pa}^{-1}}.$$

هذه تقديرات بيانية للغاز الثانى.

2.4 — سرعة تكوّن ثاني أكسيد الكربون

الاتزان السطحي المفترض هو



باستخدام تفسير هذا الاتزان وفق قانون فعل الكتلة، تكون سرعتا التفاعل الأمامى والعكسى

$$v_1 = k_1 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}_2}^{1/2}, \quad v_{-1} = k_{-1} \theta_{\text{CO}_2}.$$

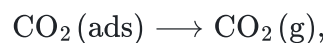
لأن هذه الخطوة سريعة مقارنةً بالانتزان،

$$k_1 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}_2}^{1/2} \approx k_{-1} \theta_{\text{CO}_2},$$

فنحصل على

$$\theta_{\text{CO}_2} = \frac{k_1}{k_{-1}} \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}_2}^{1/2}.$$

الخطوة البطيئة هي



لذا، وفق الاصطلاح نفسه للتعبير عن السرعة بدلالة التغطية السطحية والمستخدم في 2.3(c)،

$$r = k_2 \theta_{\text{CO}_2} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}_2}^{1/2}.$$

نكتب المقام المشترك للامتزاز التنافسي على الصورة

$$D = 1 + \sum_j K_j p_j.$$

وعندئذٍ يعطي متساوي الحرارة المعطى

$$\theta_{\text{CO}} = \frac{K_{\text{CO}} p_{\text{CO}}}{D}, \quad \theta_{\text{O}_2} = \frac{K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}}{D}.$$

بالتعويض نحصل على

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} \sqrt{K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}}}{D^{3/2}}.$$

أسّ المقام هو $1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$.

لتقريب لانغموير التنافسي المقتصر على التفاعلات،

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} \sqrt{K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}}}{(1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2})^{3/2}}.$$

إذا كانت عبارة «المكوّنات الغازية المعنية» في التعليمات تشمل الامتزاز التنافسي لثاني أكسيد الكربون الغازي، فإن الصيغة الشكلية ذات المكوّنات الثلاثة تكون بدلاً من ذلك

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} \sqrt{K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}}}{(1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2})^{3/2}}.$$

بوضع مساهمة امتزاز الناتج مساوية للصفر، نستعيد الصيغة المقتصرة على التفاعلات.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 3: مركبات الفلزات القلوية الترابية أحادية التكافؤ؟

وردت في الماضي عدة تقارير عن مركبات للكالسيوم أحادي التكافؤ. وحتى وقت قريب، لم تكن طبيعة هذه «المركبات» معروفة، لكنها لا تزال موضع اهتمام كبير لدى كيميائيي الحالة الصلبة.

أُجريت محاولات لاختزال CaCl_2 إلى CaCl باستخدام

(a) الكالسيوم (b) الهيدروجين (c) الكربون

3.1 اكتب معادلات التفاعل المقابلة التي يمكن أن تؤدي إلى تكوّن CaCl .

بعد محاولة اختزال CaCl_2 بكمية مولية ستوكيومترية من Ca بنسبة 1 : 1، يُحصل على مادة رمادية غير متجانسة. ويكشف فحص أدق تحت المجهر عن جسيمات فلزية فضية اللون وبلورات عديمة اللون.

3.2 ما المادة التي تتكوّن منها الجسيمات الفلزية والبلورات عديمة اللون؟

عند محاولة اختزال CaCl_2 بالهيدروجين العنصري، يتكوّن ناتج أبيض. ويظهر التحليل العنصري أن العينة تحتوي على 52.36 % (بالكتلة) من الكالسيوم و46.32 % بالكتلة من الكلور.

3.3 حدّد الصيغة الأولية للمركب المتكوّن.

عند محاولة اختزال CaCl_2 بالكربون العنصري، يتكوّن ناتج بلوري أحمر. وتبلغ النسبة المولية بين Ca و Cl ، المحددة بالتحليل العنصري، $n(\text{Ca}) : n(\text{Cl}) = 1.5 : 1$. وأثناء التحلل المائي للمادة البلورية الحمراء، يتصاعد الغاز نفسه الذي يتصاعد أثناء التحلل المائي لـ Mg_2C_3 .

3.4 (a) بين المتماكين البنائين غير الحلقين للغاز اللذين يتكوّنان بالتحلل المائي.

(b) ما المركب الذي يتكوّن من تفاعل CaCl_2 مع الكربون؟

(بافتراض عدم وجود كالسيوم أحادي التكافؤ.)

بما أن أيّاً من هذه المحاولات لا يؤدي إلى تكوّن CaCl ، فلا بد من النظر بمزيد من التفصيل في البنية الافتراضية لـ CaCl . ويمكن افتراض أن CaCl يُرجّح أن يتبلور في بنية بلورية بسيطة.

غالباً ما تحدّد نسبة نصف قطر الكاتيون $r(M^{m+})$ إلى نصف قطر الأنيون $r(X^{x-})$ في الأملاح البنية البلورية لمركب معيّن، كما هو مبين لمركبات MX في الجدول أدناه.

عدد التناسق لـ M	ترتيب X المحيطة	نسبة نصفي القطر r_M/r_X	نوع البنية	القيمة المقدّرة لـ $\Delta_L H^0$ لـ CaCl
3	مثلثي	0.225 – 0.155	BN	$-663.8 \text{ kJ mol}^{-1}$
4	رباعي السطوح	0.414 – 0.225	ZnS	$-704.8 \text{ kJ mol}^{-1}$
6	ثمانى السطوح	0.732 – 0.414	NaCl	$-751.9 \text{ kJ mol}^{-1}$
8	مكعبي	1.000 – 0.732	CsCl	$-758.4 \text{ kJ mol}^{-1}$

تُعرّف $\Delta_L H^0(\text{CaCl})$ للتفاعل $\text{Ca}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \rightarrow \text{CaCl}(\text{s})$

3.5 (a) ما نوع البنية الذي يُرجّح أن يكون لـ CaCl ؟

$r(\text{Ca}^+) \approx 120 \text{ pm}$ (قيمة مقدّرة)، $r(\text{Cl}^-) \approx 167 \text{ pm}$

ليست طاقة الشبكة البلورية $\Delta_L H^0$ لـ CaCl وحدها المهمة لتحديد ما إذا كان CaCl مستقرّاً ترموديناميكياً أم لا. فلتحديد ما إذا كان مستقرّاً إزاء التحلل إلى عناصره، يجب معرفة إنتالبي التكوين القياسي $\Delta_f H^0$ لـ CaCl .

(b) احسب قيمة $\Delta_f H^0(\text{CaCl})$ بالاستعانة بدورة بورن-هابر.

9.3 kJ mol^{-1}		$\Delta_{\text{fusion}} H^0(\text{Ca})$	حرارة الانصهار
$589.7 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}^+$	$\Delta_{1. \text{IE}} H(\text{Ca})$	إنتالبي التأين
$1145.0 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\text{Ca}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$	$\Delta_{2. \text{IE}} H(\text{Ca})$	إنتالبي التأين
$150.0 \text{ kJ mol}^{-1}$		$\Delta_{\text{vap}} H^0(\text{Ca})$	حرارة التبخر
$240.0 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}$	$\Delta_{\text{diss}} H(\text{Cl}_2)$	طاقة التفكك
$-796.0 \text{ kJ mol}^{-1}$		$\Delta_f H^0(\text{CaCl}_2)$	إنتالبي التكوين
$-349.0 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\text{Cl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-$	$\Delta_{\text{EA}} H(\text{Cl})$	الألفة الإلكترونية

لتحديد ما إذا كان CaCl مستقرّاً ترموديناميكياً إزاء عدم التناسب إلى Ca و CaCl_2 ، يجب حساب الإنتالبي القياسي لهذه العملية. (التغير في الإنتروبيا ΔS صغير جداً في هذه الحالة، ولذلك يمكن إهمال تأثيره.)

3.6 هل يحدث تفاعل عدم التناسب لـ CaCl من وجهة نظر ترموديناميكية؟ استند في قرارك إلى حساب!

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **3.1 (a)** $\text{CaCl}_2 + \text{Ca} \rightarrow 2 \text{CaCl}$

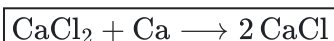
- 3.1 (b) $2 \text{CaCl}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{CaCl} + 2 \text{HCl}$
- 3.1 (c) $4 \text{CaCl}_2 + \text{C} \longrightarrow 4 \text{CaCl} + \text{CCl}_4$
- 3.2 الجسيمات الفلزية: الكالسيوم، Ca. البلورات عديمة اللون: كلوريد الكالسيوم، CaCl_2 .
- 3.3 كلوريد هيدريد الكالسيوم، $[\text{CaHCl}]$ ، ويحتوي على كالسيوم ثنائي التكافؤ.
- 3.4 (a) البروباين، $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ، وتمثيله بصيغة SMILES هو $\text{CC}\# \text{C}$: والبروبادايين (الألين)، $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ ، وتمثيله بصيغة SMILES هو $\text{C}=\text{C}=\text{C}$.
- 3.4 (b) كلوريد كربيد الكالسيوم، $[\text{Ca}_3\text{C}_3\text{Cl}_2]$.
- 3.5 (a) بنية NaCl (الملح الصخري)، بعدد تناسق 6 وتناسق ثماني السطوح.
- 3.5 (b) $\Delta_f H^\circ (\text{CaCl}) = -231.9 \text{ kJ mol}^{-1}$
- 3.6 نعم. للتفاعل $2 \text{CaCl}(\text{s}) \longrightarrow \text{Ca}(\text{s}) + \text{CaCl}_2(\text{s})$ ، $\Delta_r H^\circ = -332.2 \text{ kJ mol}^{-1}$. ومع إهمال مساهمة الإنتروبيا كما ذكر، يكون عدم التناسب مفضلاً ترموديناميكياً.

الحل

تصف تمثيلات SMILES أدناه جزيئات منفصلة أو أيونات مكوّنة صورية. وهي لا تحدّد الشبكات البلورية الممتدة للمواد الصلبة.

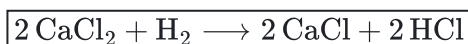
3.1 — تفاعلات افتراضية لتكوين كلوريد الكالسيوم(I)

(a) الكالسيوم



يكتسب الكالسيوم في حالة الأكسدة II إلكترونًا واحدًا، بينما يفقد الكالسيوم العنصري إلكترونًا واحدًا. ومن ثم يتحوّل كلاهما إلى الكالسيوم(I).

(b) الهيدروجين



تنتقل ذرتا الهيدروجين من حالة الأكسدة 0 إلى I ، فتوفّر أربعة إلكترونات لاختزال ذرتي كالسيوم من II إلى I .

الأنواع الجزيئية هي الهيدروجين، وتمثيله بصيغة SMILES هو $[\text{H}][\text{H}]$ ، وكلوريد الهيدروجين، وتمثيله بصيغة SMILES هو $\text{Cl}[\text{H}]$.

(c) الكربون



ينتقل الكربون من حالة الأكسدة 0 إلى IV ، فيوفّر أربعة إلكترونات لاختزال أربع ذرات كالسيوم من II إلى I . وتمثيل رباعي كلوريد الكربون بصيغة SMILES هو $\text{ClC}(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$.

تعبّر هذه المعادلات عن التكوّن المقترح لـ CaCl : ولا تثبت أنه يحدث فعلاً.

3.2 — تحديد هوية الطورين

الجسيمات الفضية اللون هي فلز الكالسيوم، Ca، والبلورات عديمة اللون هي كلوريد الكالسيوم، CaCl_2 .

يحتوي مزيج يضم مولاً واحداً من كل منهما على مولين من ذرات الكالسيوم ومولين من ذرات الكلور. ومن ثم تكون النسبة الذرية الإجمالية فيه 1 : 1، مع أنه يتكوّن من طورين منفصلين هما الكالسيوم العنصري وكلوريد الكالسيوم. ولا تُعد هذه النسبة الإجمالية وحدها دليلاً على وجود مركب متجانس من CaCl .

يحتوي كلوريد الكالسيوم على أيونات الكالسيوم(II)، Ca^{2+} ، وتمثيلها بصيغة SMILES هو $[\text{Ca}+2]$ ، وأيونات الكلوريد، Cl^- ، وتمثيلها بصيغة SMILES هو $[\text{Cl}-]$.

3.3 — الصيغة الأولية للناتج الأبيض

تُسبب النسبة المئوية الكتلية التي لا يُفسرها محتوى الكالسيوم والكلور إلى الهيدروجين:

$$w(\text{H}) = 100.00 - 52.36 - 46.32 = 1.32\%.$$

باستخدام القيم القياسية التقريبية للكتل المولية الذرية، $M(\text{Ca}) = 40.08$ ، و $M(\text{Cl}) = 35.45$ ، و $M(\text{H}) = 1.008 \text{ g mol}^{-1}$ ، تحتوي عينة كتلتها 100.00 g على:

العنصر	الكتلة	كمية المادة
الكالسيوم	52.36 g	$52.36/40.08 = 1.306 \text{ mol}$
الكلور	46.32 g	$46.32/35.45 = 1.307 \text{ mol}$
الهيدروجين	1.32 g	$1.32/1.008 = 1.31 \text{ mol}$

وبالتالي،

$$n(\text{Ca}) : n(\text{Cl}) : n(\text{H}) \approx 1 : 1 : 1,$$

وتكون الصيغة الأولية

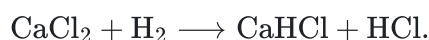


هذا المركب هو **كلوريد هيدريد الكالسيوم**. وأيوناته المكوّنة هي الكالسيوم(II)، والكلوريد، والهيدريد، H^- ، وتمثيل الأخير بصيغة SMILES هو $[\text{H}^-]$. وتتوازن شحناتها على النحو الآتي:

$$(+2) + (-1) + (-1) = 0.$$

التمثيل الأيوني الصوري بصيغة SMILES لهذا التركيب هو $[\text{Ca}+2] \cdot [\text{H}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$.

التفاعل الموزون المقابل هو

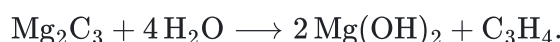


يُكوّن الهيدروجين كلاً من الهيدريد وكلوريد الهيدروجين؛ ويبقى الكالسيوم في حالة الأكسدة $+II$.

3.4 (a) — ناتجا التحلل المائي غير الحلقين

في كربيد المغنيسيوم، Mg_2C_3 ، يتطلّب أيونا المغنيسيوم(II) وحدة كربيد ثلاثية الكربون ذات شحنة كلية -4 . وهي صورياً **أيون ثلاثي الكربون(-4)**، C_3^{4-} ؛ وأحد تمثيلاته بصيغة SMILES وفق صيغة لويس هو $\text{C}=[\text{C}-2]=[\text{C}-2]$. يحدّد هذا التمثيل توزيعاً صورياً للروابط والشحنات، ولا يحدّد التناسق داخل المادة الصلبة.

يزوّد التحلل المائي هذه الوحدة بأربع ذرات هيدروجين:



هنا يُمثّل الماء بصيغة SMILES بالرمز O ؛ والمغنيسيوم(II)، Mg^{2+} ، بالرمز $[\text{Mg}+2]$ ؛ والهيدروكسيد، OH^- ، بالرمز $[\text{OH}^-]$.

إذن، الصيغة الجزيئية للهيدروكربون هي C_3H_4 . ودرجة عدم إشباعه هي

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

في جزيء غير حلقي ذي ثلاث ذرات كربون، يتمثّل الاحتمالان في رابطة ثلاثية أو رابطتين مزدوجتين متراكمتين:

الاسم	البنية	SMILES
البروباين	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\text{CC}\# \text{C}$
البروباديين (الألين)	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{C}=\text{C}=\text{C}$

الجزء ذو الرابطة الثلاثية في البروباين خطّي. وفي البروباديين، يكون الهيكل المؤلّف من ثلاث ذرات كربون خطيّاً، وتقع مجموعتا CH_2 الطرفيتان في مستويين متعامدين؛ ولا يُظهر تمثيل SMILES وحده هذا الشكل الهندسي.

3.4 (b) — صيغة المركب البلوري الأحمر

النسبة المقيسة بين الكالسيوم والكور هي

$$n(\text{Ca}) : n(\text{Cl}) = 1.5 : 1 = 3 : 2.$$

لثلاثة أيونات كالسيوم(II) وأيون كوريد شحنة صافية تساوي

$$3(+2) + 2(-1) = +4.$$

تحدد نتيجة التحلل المائي الأنيون المتبقي بوصفه وحدة C_3^{4-} . وتوازن وحدة واحدة منها هذه الشحنة تماماً، فتكون الصيغة



إذن، الناتج هو **كلوريد كربيد الكالسيوم(II)**، وتركيبه الأيوني الصوري هو



يمكن كتابة معادلة تحلله المائي الموزونة كما يأتي



وهذا يفسر كلاً من النسبة بين العنصرين والهيدروكربون المتصاعد ذي ذرات الكربون الثلاث.

3.5 (a) — البنية البلورية المتوقعة

باستخدام نصفي القطر المعطيين،

$$\frac{r(\text{Ca}^+)}{r(\text{Cl}^-)} = \frac{120 \text{ pm}}{167 \text{ pm}} = 0.719.$$

تقع هذه القيمة ضمن المجال الوارد في الجدول

$$0.414 \leq \frac{r_M}{r_X} \leq 0.732.$$

لذلك تكون البنية المتوقعة هي **بنية NaCl**، أو **الملح الصخري**. يحيط بكل أيون كالسيوم(I) ستة أيونات كلوريد بترتيب ثماني السطوح، ولكل أيون كلوريد ستة أيونات كالسيوم(I) بوصفها أقرب جيرانه.

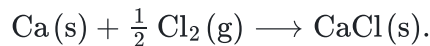
يُمثل الكالسيوم(I)، Ca^+ ، بصيغة SMILES بالرمز $[\text{Ca}^+]$. والتركيب الأيوني الصوري لكلوريد الكالسيوم(I) الافتراضي هو $[\text{Ca}^+]$. $[\text{Cl}^-]$ ؛ ويجب وصف تناسقه البلوري ثماني السطوح بصورة منفصلة.

إنثالبي تكوين الشبكة البلورية المناسب هو

$$\boxed{\Delta_L H^\circ = -751.9 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

3.5 (b) — حساب بورن-هابر

تفاعل التكوين القياسي هو



يُمثل الكلور الجزيئي بصيغة SMILES بالرمز ClCl ؛ وتُمثل ذرة الكلور الغازية بالرمز $[\text{Cl}]$ ، وذرة الكالسيوم الغازية بالرمز $[\text{Ca}]$.

ينتج تفاعل التكوين من جمع الخطوات الآتية:

الخطوة	التفاعل	المساهمة في الإنثالبي، kJ mol^{-1}
انصهار الكالسيوم	$\text{Ca}(\text{s}) \longrightarrow \text{Ca}(\text{l})$	+9.3
تبخر الكالسيوم	$\text{Ca}(\text{l}) \longrightarrow \text{Ca}(\text{g})$	+150.0
التأين الأول للكالسيوم	$\text{Ca}(\text{g}) \longrightarrow \text{Ca}^+(\text{g}) + \text{e}^-$	+589.7
تذرية نصف مول من الكلور	$\frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Cl}(\text{g})$	$+\frac{1}{2}(240.0) = +120.0$
اكتساب الكلور إلكترونًا	$\text{Cl}(\text{g}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{g})$	-349.0

الخطوة	التفاعل	المساهمة في الإنثالبي، kJ mol^{-1}
تكوين الشبكة الأيونية	$\text{Ca}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \rightarrow \text{CaCl}(\text{s})$	-751.9

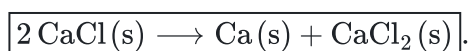
وفقاً لقانون هس،

$$\begin{aligned}\Delta_f H^\circ(\text{CaCl}) &= \Delta_{\text{fusion}} H^\circ + \Delta_{\text{vap}} H^\circ + \Delta_{1. \text{IE}} H \\ &+ \frac{1}{2} \Delta_{\text{diss}} H(\text{Cl}_2) + \Delta_{\text{EA}} H(\text{Cl}) + \Delta_{\text{L}} H^\circ \\ &= 9.3 + 150.0 + 589.7 + 120.0 - 349.0 - 751.9 \\ &= \boxed{-231.9 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

لا يُستخدم إنثالبي التأين الثاني لأن المركب الافتراضي يحتوي على الكالسيوم(I).

3.6 — عدم التناسب

معادلة تفاعل عدم التناسب الموزونة هي



يُختزل أحد مركزي الكالسيوم(I) إلى الكالسيوم العنصري، بينما يتأكسد الآخر إلى الكالسيوم(II).

إنثالبي التكوين القياسي للكالسيوم العنصري في حالته القياسية يساوي صفراً. لذلك،

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{Ca}) + \Delta_f H^\circ(\text{CaCl}_2) - 2\Delta_f H^\circ(\text{CaCl}) \\ &= 0 - 796.0 - 2(-231.9) \\ &= \boxed{-332.2 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

هذه القيمة لكل مول من التفاعل كما كُتب، أي عند استهلاك مولين من CaCl؛ وبعبارة مكافئة، تبلغ -166.1 kJ لكل مول من CaCl.

مع افتراض المسألة أن مساهمة الإنتروبيا مهملة،

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \approx -332.2 \text{ kJ mol}^{-1} < 0.$$

إذن، **عدم التناسب مفضل ترموديناميكياً**. وعلى الرغم من أن تكوين CaCl الافتراضي من عناصره طارد للحرارة، فإن مزيج فلز الكالسيوم وكلوريد الكالسيوم أكثر تفضيلاً ترموديناميكياً.

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

المسألة 4: تعيين الكتل الذرية

يؤدي تفاعل العنصر X مع الهيدروجين إلى فئة من المركبات المماثلة للهيدروكربونات. تكون 5.000 g من X مزيجاً كتلته 5.628 g من النظيرين الستوكيومترين للميثان والإيثان اللذين يحل فيهما X محل الكربون، بنسبة مولية 2 : 1، على الترتيب.

4.1 عيّن الكتلة المولية للعنصر X باستخدام هذه المعلومات. اذكر الرمز الكيميائي للعنصر X، والبنية ثلاثية الأبعاد لكل من الناتجين.

تمثل الحالة التالية، وهي أكثر تعقيداً، أهمية تاريخية كبيرة.

معادن الأرغرويديت مركب ستوكيومتري يحتوي على الفضة (حالة الأكسدة +1)، والكبريت (حالة الأكسدة -2)، وعنصر مجهول Y (حالة الأكسدة +4). نسبة كتلة الفضة إلى كتلة Y في الأرغرويديت هي $m(\text{Ag}) : m(\text{Y}) = 11.88 : 1$. يكون Y كبريتيداً أدنى ذا لون بني محمر (حالة أكسدة Y فيه +2)، وكبريتيداً أعلى أبيض اللون (حالة أكسدة Y فيه +4). والكبريتيد الأدنى الملون هو ناتج التسامي الذي يُحصل عليه بتسخين الأرغرويديت في تيار من الهيدروجين. أما النواتج المتبقية فهي Ag_2S و H_2S . ولتحويل 10.0 g من الأرغرويديت تحويلاً كاملاً، يلزم 0.295 dm^3 من الهيدروجين عند 400 K و 100 kPa.

4.2 عيّن الكتلة المولية للعنصر Y باستخدام هذه المعلومات. اذكر الرمز الكيميائي للعنصر Y، والصيغة الأولية للأرغرويديت.

ترتبط الكتلة الذرية بالخواص الطيفية. ولتعيين التردد الاهتزازي $\tilde{\nu}$ للروابط الكيميائية في أطياف الأشعة تحت الحمراء، معبراً عنه بالأعداد الموجية، يستخدم الكيميائيون قانون هوك الذي يتناول تردد الاهتزاز (انتبه إلى الوحدات!):

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$\tilde{\nu}$ - التردد الاهتزازي للرابطة، معبراً عنه بالعدد الموجي (cm^{-1})

c - سرعة الضوء

k - ثابت القوة، الذي يدل على قوة الرابطة ($\text{N m}^{-1} = \text{kg s}^{-2}$)

μ الكتلة المختزلة في AB_4 ، وتُعطى بالعلاقة

$$\mu = \frac{3m(A)m(B)}{3m(A) + 4m(B)}$$

$m(A), m(B)$ - كتلتا الذرتين المكوّنتين للرابطة

من المعروف أن التردد الاهتزازي لرابطة C—H في الميثان يساوي 3030.00 cm^{-1} .

من المعروف أن التردد الاهتزازي لنظير الميثان الذي يحل فيه Z محل الكربون يساوي 2938.45 cm^{-1} . إنثالبي رابطة C—H في الميثان هو $438.4 \text{ kJ mol}^{-1}$. ومن المعروف أن إنثالبي رابطة Z—H في نظير الميثان الذي يحل فيه Z محل الكربون يساوي $450.2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

4.3 عيّن ثابت القوة k لرابطة C—H باستخدام قانون هوك.

قدّر ثابت القوة k لرابطة Z—H، بافتراض وجود تناسب خطي بين ثابت القوة وإنثالبي الرابطة.

عيّن الكتلة الذرية للعنصر Z باستخدام هذه المعلومات.

اذكر الرمز الكيميائي للعنصر Z.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 4.1:** $M(X) \approx 28.1 \text{ g mol}^{-1}$; $X = \text{Si}$ ، السيليكون. الناتجان هما السيلان، SiH_4 ، وصيغة SMILES له $[\text{SiH}_4]$ ، ذو هندسة رباعية السطوح، وثنائي السيلان، Si_2H_6 ، وصيغة SMILES له $[\text{SiH}_3][\text{SiH}_3]$ ، ذو تناسق رباعي السطوح تقريباً حول كل ذرة سيليكون، وتشكيل متناوب مفضّل.
- 4.2:** $M(Y) \approx 72.6 \text{ g mol}^{-1}$; $Y = \text{Ge}$ ، الجرمانيوم. الصيغة الأولية للأغريدوت هي Ag_8GeS_6 .
- 4.3:** $k_{\text{C-H}} = 490.4 \text{ N m}^{-1}$; $k_{\text{Z-H}} \approx 503.6 \text{ N m}^{-1}$. الكتلة الذرية المقدّرة هي $m(Z) \approx 73.4 \text{ u}$ ، مما يحدد هوية العنصر بأنه $Z = \text{Ge}$. ونظيره للميثان هو الجرمان، GeH_4 ، وصيغة SMILES له $[\text{GeH}_4]$.

الحل

لا تتضمن المسألة جدولاً للثوابت. تُستخدم في الحسابات الكتل المولية المرجعية القياسية

$$M(\text{H}) = 1.008, \quad M(\text{C}) = 12.01, \quad M(\text{Ag}) = 107.87, \quad M(\text{S}) = 32.06 \text{ g mol}^{-1},$$

إلى جانب

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad c = 2.99792458 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}, \quad 1 \text{ u} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}.$$

4.1

للميثان، CH_4 ، ذي صيغة SMILES C، وللإيثان، C_2H_6 ، ذي صيغة SMILES CC، النظيران الستوكيومتران XH_4 و X_2H_6 اللذان يحل فيهما X محل الكربون.

لتكن كميتا مادتيهما $2t$ و t ، على الترتيب. وبذلك يحتوي المزيج على

$$n(X) = 2t + 2t = 4t, \quad n(\text{H ذرات}) = 4(2t) + 6t = 14t.$$

الزيادة في الكتلة هي كتلة الهيدروجين:

$$m(\text{H}) = 5.628 - 5.000 = 0.628 \text{ g}.$$

ومن ثم،

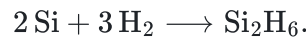
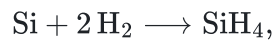
$$t = \frac{0.628 \text{ g}}{14(1.008 \text{ g mol}^{-1})} = 0.04450 \text{ mol},$$

و

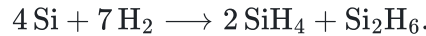
$$M(X) = \frac{5.000 \text{ g}}{4t} = 28.09 \text{ g mol}^{-1} \approx \boxed{28.1 \text{ g mol}^{-1}}.$$

وهذا يحدد هوية العنصر بأنه **السيليكون**، $\boxed{\text{Si}}$.

معادلتا التكوّن الموزونتان، باستخدام الهيدروجين H_2 ، ذي صيغة SMILES [H][H]، هما



وللمزيج المحدد، تكون المعادلة الستوكيومترية الإجمالية



البنيتان ثلاثيتا الأبعاد المطلوبتان هما:

- **السيلان**، SiH_4 ، وصيغة SMILES له $[\text{SiH}_4]$: تقع ذرة السيليكون في مركز رباعي سطوح منتظم، وتقع ذرات الهيدروجين الأربع عند رؤوسه. زوايا الروابط تساوي تقريباً 109.5° .

- **ثنائي السيلان**، Si_2H_6 ، وصيغة SMILES له $[\text{SiH}_3][\text{SiH}_3]$: تصل رابطة سيلكون-سيلكون أحادية بين مجموعتين، تحتوي كل منهما على ذرة سيلكون مرتبطة بثلاث ذرات هيدروجين. يكون التناسق حول كل ذرة سيلكون رباعي السطوح تقريباً. وفي التشكيل المتناوب المفضل، عند النظر على امتداد رابطة السيليكون-السيليكون، تكون ذرات الهيدروجين الخلفية الثلاث مدوّرة بزاوية 60° بالنسبة إلى ذرات الهيدروجين الأمامية الثلاث.

تحدد صيغ SMILES كيفية اتصال الذرات؛ أما الهندسة رباعية السطوح والتشكيل المتناوب فتبيّنهما هذه الأوصاف.

4.2

يُختزل Y من حالة الأكسدة +4 إلى +2، وهو ما يتطلب إلكترونين لكل ذرة Y. وتوفر أكسدة جزيء هيدروجين واحد هذين الإلكترونين. ومن ثم،

$$n(Y) = n(\text{H}_2).$$

باستخدام معادلة الغاز المثالي، مع $1 \text{ kPa dm}^3 = 1 \text{ J}$

$$n(\text{H}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{(100 \text{ kPa})(0.295 \text{ dm}^3)}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(400 \text{ K})} = 8.8706 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

لتكن $n = n(Y)$ و $M = M(Y)$. تعطي نسبة الكتلتين

$$m(Y) = nM, \quad m(\text{Ag}) = 11.88nM,$$

ومن ثم

$$n(\text{Ag}) = \frac{11.88nM}{M(\text{Ag})}.$$

يقتضي التعادل الكهربائي، باستخدام حالات الأكسدة المعطاة، أن تحقق كميات مادة الذرات في المعدن العلاقة

$$n(\text{Ag}) + 4n(\text{Y}) = 2n(\text{S}).$$

وعليه،

$$n(\text{S}) = n \left(\frac{11.88M}{2M(\text{Ag})} + 2 \right).$$

بجمع كتل العناصر الثلاثة جميعها نحصل على

$$10.0 \text{ g} = nM + 11.88nM + n \left(\frac{11.88M}{2M(\text{Ag})} + 2 \right) M(\text{S}).$$

لذلك،

$$M = \frac{\frac{10.0 \text{ g}}{n} - 2M(\text{S})}{12.88 + \frac{11.88M(\text{S})}{2M(\text{Ag})}} \approx \boxed{72.6 \text{ g mol}^{-1}}.$$

وهذا يحدد هوية العنصر بأنه **الجرمانيوم**، $\boxed{\text{Ge}}$. الكبريتيد الأدنى ذو اللون البني المحمر هو كبريتيد الجرمانيوم(II)، GeS ، والكبريتيد الأعلى الأبيض هو كبريتيد الجرمانيوم(IV)، GeS_2 .

النسبة الذرية للفضة إلى الجرمانيوم هي

$$\frac{n(\text{Ag})}{n(\text{Ge})} = \frac{11.88M(\text{Ge})}{M(\text{Ag})} \approx \frac{11.88(72.6)}{107.87} \approx 8.$$

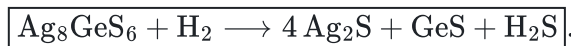
وعندئذ يعطي التعادل الكهربائي

$$\frac{n(\text{S})}{n(\text{Ge})} = \frac{8 + 4}{2} = 6.$$

إذن الصيغة الأولية هي



ومعادلة التحويل الموزونة هي



هنا Ag_2S هو كبريتيد الفضة(I)، و H_2S هو كبريتيد الهيدروجين، وصيغة SMILES له S . للكبريتيدات الصلبة والأرغرويديت بُنى ممتدة، لذا فإن صيغة SMILES لجزيء منفرد لا تصف بُناها في الحالة الصلبة.

4.3

بالنسبة إلى الميثان، نستخدم تعبير الكتلة المختزلة المعطى لـ AB_4 :

$$\mu_{\text{CH}_4} = \frac{3m(\text{C})m(\text{H})}{3m(\text{C}) + 4m(\text{H})}.$$

بالتعويض بالكتل الذرية،

$$\mu_{\text{CH}_4} = \frac{3(12.01)(1.008)}{3(12.01) + 4(1.008)} \text{ u} = 0.9065508 \text{ u} = 1.50536 \times 10^{-27} \text{ kg}.$$

بإعادة ترتيب قانون هوك،

$$k = 4\pi^2 c^2 \tilde{\nu}^2 \mu.$$

بما أن العدد الموجي بوحدة cm^{-1} ، نستخدم c بوحدة cm s^{-1} :

$$k_{\text{C-H}} = 4\pi^2 (2.99792458 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})^2 (3030.00 \text{ cm}^{-1})^2 (1.50536 \times 10^{-27} \text{ kg}).$$

ومن ثم،

$$k_{\text{C-H}} = 490.4 \text{ N m}^{-1}.$$

وفقاً للتناسب المفترض بين ثابت القوة وإنتالبي الرابطة،

$$\frac{k_{\text{Z-H}}}{k_{\text{C-H}}} = \frac{450.2}{438.4}.$$

وباستخدام النتيجة الأولى دون تقريب،

$$k_{\text{Z-H}} \approx 503.6 \text{ N m}^{-1}.$$

تُستنتج الكتلة المختزلة للنظير الذي يحتوي على Z من العلاقة

$$\frac{\mu_{\text{ZH}_4}}{\mu_{\text{CH}_4}} = \frac{k_{\text{Z-H}}}{k_{\text{C-H}}} \left(\frac{\tilde{\nu}_{\text{C-H}}}{\tilde{\nu}_{\text{Z-H}}} \right)^2.$$

لذلك،

$$\mu_{\text{ZH}_4} = 0.9065508 \left(\frac{450.2}{438.4} \right) \left(\frac{3030.00}{2938.45} \right)^2 \text{ u} = 0.9898645 \text{ u}.$$

بكتابة $m_H = m(\text{H})$ و $m_Z = m(\text{Z})$

$$\mu_{\text{ZH}_4} = \frac{3m_Z m_H}{3m_Z + 4m_H}.$$

وبحل المعادلة لإيجاد m_Z ،

$$m_Z = \frac{4\mu_{\text{ZH}_4} m_H}{3(m_H - \mu_{\text{ZH}_4})}.$$

مع الاحتفاظ بخانات إضافية لتجنب أخطاء التقريب لأن المقام يحتوي على فرق صغير،

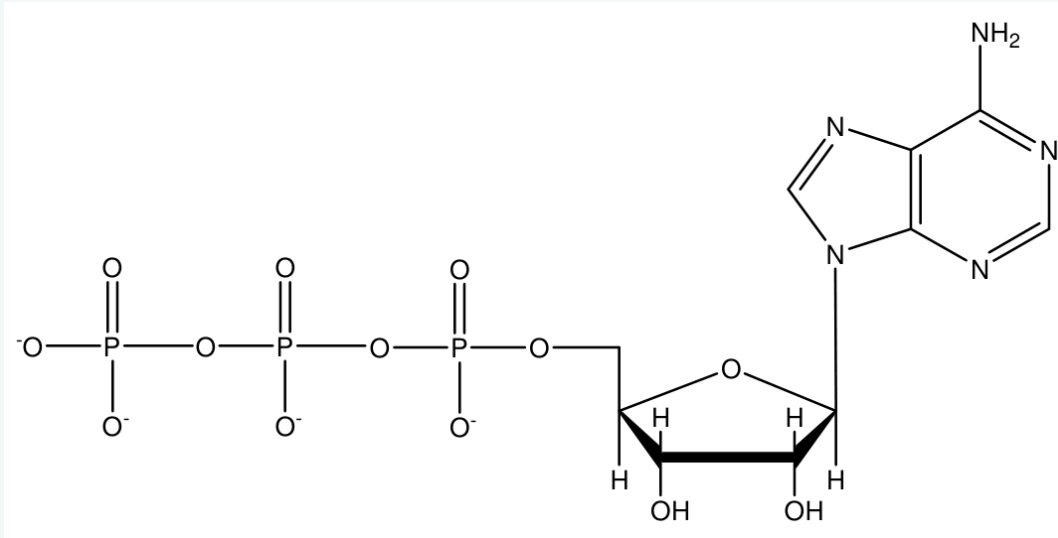
$$m_Z = \frac{4(0.9898645)(1.008)}{3(1.008 - 0.9898645)} \text{ u} \approx \boxed{73.4 \text{ u}}.$$

تحدد هذه الكتلة المقدرة هوية العنصر بأنه $[Z = \text{Ge}]$ ، بما يتسق مع كتلة الجermanيوم المعينة في 4.2. ونظير الميثان هو الجerman، GeH_4 ، وصيغة SMILES له $[\text{GeH}_4]$ ، وله هندسة رباعية السطوح.

القيمة المستنتجة 73.4 u تقديرية: فالتناسب المفترض بين إنتالبي الرابطة وثابت القوة تقريبي.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 5: الكيمياء الحيوية مع الديناميكا الحرارية



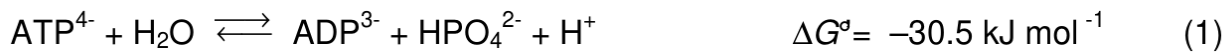
بنية ATP^{4-}

إزاحة الاتزان الكيمائية باستخدام ATP:

تستخدم الحيوانات الطاقة الحرة الناتجة عن أكسدة غذائها للحفاظ على تراكيز ATP و ADP والفوسفات بعيدةً عن الاتزان. وقد قيست التراكيز الآتية في خلايا الدم الحمراء:

$$\begin{aligned} c(\text{ATP}^{4-}) &= 2.25 \text{ mmol dm}^{-3} \\ c(\text{ADP}^{3-}) &= 0.25 \text{ mmol dm}^{-3} \\ c(\text{HPO}_4^{2-}) &= 1.65 \text{ mmol dm}^{-3} \end{aligned}$$

يمكن تحرير الطاقة الحرة المخزنة في ATP وفق التفاعل الآتي:



نظراً إلى أن pH قريب من 7 في معظم الخلايا الحية، يستخدم الكيميائيون الحيويون $\Delta G'^\circ$ بدلاً من ΔG° . وتُعرف الحالة القياسية لـ $\Delta G'^\circ$ بأنها حالة تكون فيها قيمة pH ثابتة وتساوي 7. ولذلك يُحذف تركيز H^+ من المعادلات التي تتضمن $\Delta G'^\circ$ و K' للتفاعلات عند $pH = 7$. والتركيز القياسي هو 1 mol dm^{-3} .

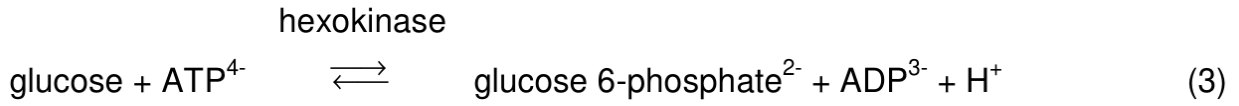
5.1 احسب $\Delta G'$ الفعلية للتفاعل (1) في خلية الدم الحمراء عند 25°C و $pH = 7$.

تحدث في الخلايا الحية تفاعلات كثيرة تُسمى «تفاعلات البناء»، وهي تبدو للوهلة الأولى غير مواتية من الناحية الديناميكية الحرارية لأن قيمة ΔG لها موجبة. ومن أمثلتها فسفرة الجلوكوز:



5.2 احسب أولاً ثابت الاتزان K' للتفاعل (2)، ثم النسبة $c(\text{جلوكوز})/c(\text{جلوكوز-6-فوسفات})$ في خلية الدم الحمراء في حالة الاتزان الكيميائي عند 25°C و $pH = 7$.

لإزاحة الاتزان نحو تركيز أعلى من جلوكوز-6-فوسفات، يُقرن التفاعل (2) بالتحلل المائي لـ ATP:



5.3 احسب $\Delta G'^{\circ}$ و K' للتفاعل (3).

ما النسبة (غلوكوز)/ c (غلوكوز-6-فوسفات) c الآن في خلية الدم الحمراء في حالة الاتزان الكيميائي عند 25°C و $\text{pH} = 7$ ؟
تخليق ATP:

يتناول الشخص البالغ مع الغذاء نحو 8000 kJ من الطاقة ($\Delta G'$) يوميًا.

5.4 (a) ما كتلة ATP التي تُنتج يوميًا إذا استُخدم نصف هذه الطاقة في تخليق ATP؟ افترض أن قيمة $\Delta G'$ للتفاعل (1) تساوي -52 kJ mol^{-1} ، وأن الكتلة الجزيئية لـ ATP تساوي 503 g mol^{-1} .

(b) ما كتلة ATP التي يحتوي عليها جسم الإنسان في المتوسط إذا كان متوسط عمر جزيء ATP حتى تحلله مائيًا هو 1 min؟

(c) ماذا يحدث لبقية الطاقة الحرة التي لا تُستخدم في تخليق ATP؟ ضع علامة على ورقة الإجابة.

تُستخدم الطاقة الناتجة عن أكسدة الغذاء في الحيوانات لضخ البروتونات إلى خارج حويصلات غشائية متخصصة، هي الميتوكوندريا. ويسمح إنزيم سينثاز ATP للبروتونات بالعودة إلى داخل الميتوكوندريا إذا جرى، بالتزامن مع ذلك، تخليق ATP من ADP والفوسفات.

5.5 (a) كم عدد البروتونات (H^+) الموجودة في ميتوكوندريا كروية قطرها $1 \mu\text{m}$ عند $\text{pH} = 7$ ؟

(b) كم عدد البروتونات التي يجب أن تدخل عبر إنزيم سينثاز ATP إلى كل واحدة من الميتوكوندريا البالغ عددها 1000 في خلية كبدية، للسماح بإنتاج كتلة من ATP مقدارها 0.2 fg لكل خلية؟ افترض أن تخليق جزيء واحد من ATP يتطلب دخول 3 بروتونات.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- **5.1:** $\Delta G' = -51.8 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **5.2:** $K'_2 = 3.82 \times 10^{-3}$; $c(\text{غلوكوز})/c(\text{غلوكوز-6-فوسفات}) = 6.31 \times 10^{-6}$.
- **5.3:** $\Delta G'_3 = -16.7 \text{ kJ mol}^{-1}$; $K'_3 = 8.43 \times 10^2$; $c(\text{غلوكوز})/c(\text{غلوكوز-6-فوسفات}) \approx 7.6 \times 10^3$.
- **5.4 (a):** يُنتج نحو 39 kg من ATP يوميًا.
- **5.4 (b):** توجد في المتوسط كتلة من ATP مقدارها نحو 27 g.
- **5.4 (c):** تتبدد الطاقة المتبقية على هيئة حرارة.
- **5.5 (a):** نحو 32 بروتوناً حرّاً لكل ميتوكوندريا.
- **5.5 (b):** يجب أن يدخل نحو 7.2×10^2 بروتون إلى كل ميتوكوندريا.

الحل

نستخدم

$$T = 298.15 \text{ K}, \quad R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

تُقرَّب الفعاليات بالعلاقة $a_i = c_i/c^{\circ}$ ، حيث $c^{\circ} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ؛ وتساوي فعالية الماء واحدًا. وعند قيمة pH الثابتة البالغة 7، تكون فعالية البروتون قد أُدرجت بالفعل في الكميات الديناميكية الحرارية الموسومة بشرطة علوية.

للأنواع الكيميائية المستخدمة أدناه التمثيلات البنيوية الآتية. وتُظهر صيغ SMILES الخاصة بالغلوكوز الأشكال D ذات السلسلة المفتوحة، تجنبًا لاختيار أنومير بعينه اعتباطيًا.

SMILES	النوع الكيميائي
<chem>Nc1ncnc2c1ncn2[C@@H]1O[C@H](COP(=O)([O-])OP(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-])[C@@H](O)[C@H]1O</chem>	أدينوسين 5'-ثلاثي الفوسفات (-4)، ATP ⁴⁻
<chem>Nc1ncnc2c1ncn2[C@@H]1O[C@H](COP(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-])[C@@H](O)[C@H]1O</chem>	أدينوسين 5'-ثنائي الفوسفات (-3)، ADP ³⁻
<chem>O=P([O-])([O-])O</chem>	هيدروجين الفوسفات، HPO ₄ ²⁻
<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>	D-غلوكوز، C ₆ H ₁₂ O ₆
<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)COP(=O)([O-])[O-]</chem>	D-غلوكوز 6-فوسفات (-2)، C ₆ H ₁₁ O ₉ P ²⁻
<chem>O</chem>	الماء، H ₂ O
<chem>[+H]</chem>	البروتون، H ⁺

5.1 — الطاقة الحرة الفعلية للتحلل المائي لـ ATP

التفاعل (1) هو



وحاصل تفاعله المحوّل هو

$$Q'_1 = \frac{[c(\text{ADP}^{3-})/c^\circ][c(\text{HPO}_4^{2-})/c^\circ]}{c(\text{ATP}^{4-})/c^\circ}.$$

بتحويل التراكيز المعطاة إلى mol dm⁻³.

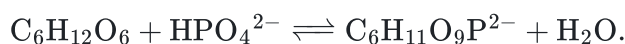
$$Q'_1 = \frac{(0.25 \times 10^{-3})(1.65 \times 10^{-3})}{2.25 \times 10^{-3}} = 1.833 \times 10^{-4}.$$

إذن،

$$\begin{aligned}\Delta G'_1 &= \Delta G_1^{\circ'} + RT \ln Q'_1 \\ &= -30.5 + (8.314 \times 10^{-3})(298.15) \ln(1.833 \times 10^{-4}) \\ &= \boxed{-51.8 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

5.2 — فسفرة الغلوكوز غير المقترنة

يُكتب التفاعل (2) بالصيغ الجزيئية كما يأتي:



تعطي الطاقة الحرة القياسية

$$\Delta G_2^{\circ'} = -RT \ln K'_2,$$

ومن ثم

$$K'_2 = \exp\left(-\frac{13800}{8.314 \times 298.15}\right) = \boxed{3.82 \times 10^{-3}}.$$

هذا ثابت اتزان لا بُدعي:

$$K'_2 = \frac{c(\text{غلوكوز 6-فوسفات})/c^\circ}{[c(\text{غلوكوز})/c^\circ][c(\text{HPO}_4^{2-})/c^\circ]}.$$

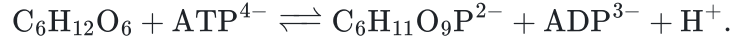
عند تركيز الفوسفات المعطى،

$$\begin{aligned}\frac{c(\text{غلوكوز-6-فوسفات})}{c(\text{غلوكوز})} &= K'_2 \frac{c(\text{HPO}_4^{2-})}{c^\circ} \\ &= (3.821 \times 10^{-3})(1.65 \times 10^{-3}) \\ &= \boxed{6.31 \times 10^{-6}}.\end{aligned}$$

وهكذا يبرَّح الاتزان بشدة وجود الغلوكوز غير المفسفر في هذه الظروف.

5.3 — فسفرة الغلوكوز المقترنة بالتحلل المائي لـ ATP

عند جمع التفاعلين (1) و(2)، يُختزَل الماء وهيدروجين الفوسفات من طرفي المعادلة. ويكون التفاعل الناتج، الذي يحفزُه إنزيم الهكسوكيناز، هو



الطاقات الحرة القياسية للتفاعلات قابلة للجمع:

$$\begin{aligned}\Delta G_3^{\circ'} &= \Delta G_1^{\circ'} + \Delta G_2^{\circ'} \\ &= -30.5 + 13.8 \\ &= \boxed{-16.7 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

وبناءً عليه،

$$K'_3 = \exp\left(\frac{16700}{8.314 \times 298.15}\right) = \boxed{8.43 \times 10^2}.$$

عند ثبات pH،

$$K'_3 = \frac{c(\text{غلوكوز-6-فوسفات}) c(\text{ADP}^{3-})}{c(\text{غلوكوز}) c(\text{ATP}^{4-})}.$$

ومن ثم

$$\begin{aligned}\frac{c(\text{غلوكوز-6-فوسفات})}{c(\text{غلوكوز})} &= K'_3 \frac{c(\text{ATP}^{4-})}{c(\text{ADP}^{3-})} \\ &= (8.431 \times 10^2) \frac{2.25}{0.25} \\ &= 7.588 \times 10^3 \\ &\approx \boxed{7.6 \times 10^3}.\end{aligned}$$

تصف هذه النسب اتزان التفاعل المحدد مع إبقاء تراكيز المستقلبات عند القيم المعطاة. ويغيَّر الاقتران التفاعل الصافي وطاقته الحرة: أما الهكسوكيناز فيحفِّز ذلك التفاعل دون أن يغيَّر ثابت اتزانه.

5.4 (a) — الإنتاج اليومي من ATP

تخليق ATP هو عكس التفاعل (1):



ولذلك فإن مقدار الطاقة الحرة المفترض اللازم له هو

$$\Delta G'_{\text{التخليق}} = +52 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

الطاقة اليومية المخصصة للتخليق هي

$$E_{\text{التخليق}} = \frac{8000}{2} = 4000 \text{ kJ}.$$

وعليه

$$n_{\text{ATP, يوميًا}} = \frac{4000 \text{ kJ}}{52 \text{ kJ mol}^{-1}} = 76.9 \text{ mol},$$

$$\begin{aligned}
 m_{\text{ATP, يوميًا}} &= (76.9 \text{ mol})(503 \text{ g mol}^{-1}) \\
 &= 3.87 \times 10^4 \text{ g} \\
 &\approx \boxed{39 \text{ kg}}.
 \end{aligned}$$

هذه هي الكتلة التي تُخلَق من خلال دورات التجدد المتكررة خلال يوم واحد.

5.4 (b) — متوسط كتلة ATP في الجسم

في الحالة المستقرة، يساوي متوسط الكمية الموجودة حاصل ضرب معدل الإنتاج في متوسط العمر:

$$m_{\text{المخزون}} = \dot{m}_{\text{التخليق}} \tau.$$

بما أن اليوم الواحد يحتوي على 1440 min،

$$m_{\text{المخزون}} = \frac{3.869 \times 10^4 \text{ g}}{1440 \text{ min}} (1 \text{ min}) = 26.9 \text{ g} \approx \boxed{27 \text{ g}}.$$

5.4 (c) — مصير الطاقة الحرة المتبقية

الطاقة المتبقية، التي تبلغ نحو 4000 kJ يوميًا في هذا النموذج، تتبدد على هيئة حرارة، مما يسهم في الحفاظ على درجة حرارة الجسم. وهذه هي الإجابة التي ينبغي اختيارها في ورقة الإجابة غير المرفقة.

5.5 (a) — البروتونات الحرة داخل ميتوكوندريا واحدة

عند pH يساوي 7،

$$c(\text{H}^+) = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

نصف القطر هو

$$r = \frac{1 \mu\text{m}}{2} = 5.0 \times 10^{-7} \text{ m}.$$

حجم الكرة هو

$$\begin{aligned}
 V &= \frac{4\pi r^3}{3} \\
 &= \frac{4\pi}{3} (5.0 \times 10^{-7} \text{ m})^3 \\
 &= 5.236 \times 10^{-19} \text{ m}^3 \\
 &= 5.236 \times 10^{-16} \text{ dm}^3.
 \end{aligned}$$

متوسط عدد البروتونات الحرة هو

$$\begin{aligned}
 N(\text{H}^+) &= c(\text{H}^+) V N_A \\
 &= (10^{-7})(5.236 \times 10^{-16})(6.022 \times 10^{23}) \\
 &= 31.5.
 \end{aligned}$$

إذن يوجد نحو

$$\boxed{\text{بروتونًا حرًا لكل ميتوكوندريا 32}}$$

في المتوسط.

5.5 (b) — دخول البروتونات اللازم لإنتاج ATP

كتلة ATP المنتجة لكل خلية هي

$$0.2 \text{ fg} = 0.2 \times 10^{-15} \text{ g}.$$

عدد جزيئات ATP المقابل هو

$$N_{\text{ATP, الخلية}} = \frac{0.2 \times 10^{-15} \text{ g}}{503 \text{ g mol}^{-1}} (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 2.394 \times 10^5.$$

يتطلب كل جزيء دخول ثلاثة بروتونات. ويتوزع الإنتاج بالتساوي على 1000 ميتوكوندريا نحصل على

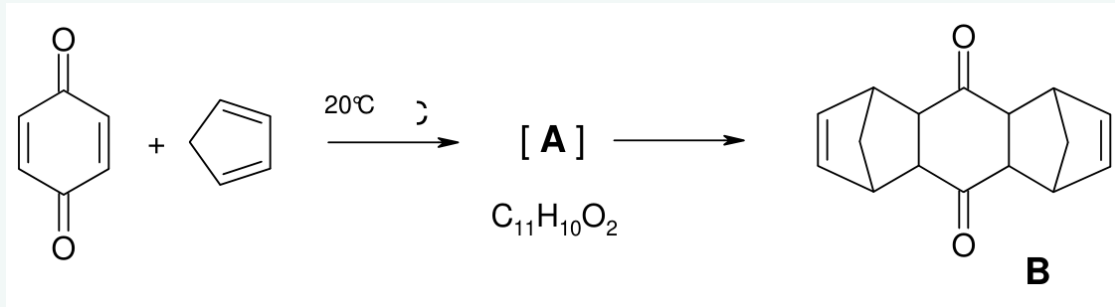
$$\begin{aligned} N_{\text{البروتونات, لكل ميتوكوندريا}} &= \frac{3N_{\text{ATP, الخلية}}}{1000} \\ &= \frac{3(2.394 \times 10^5)}{1000} \\ &= 7.18 \times 10^2 \\ &\approx \boxed{7.2 \times 10^2 \text{ بروتون}}. \end{aligned}$$

هذا هو العدد التراكمي للبروتونات الداخلة أثناء إنتاج ATP. ويجعل ضخ البروتونات وعمل الأنظمة المنظمة للأس الهيدروجيني هذا العدد متوافقاً مع العدد اللحظي الصغير للبروتونات الحرة المحسوب في 5.5(a).

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

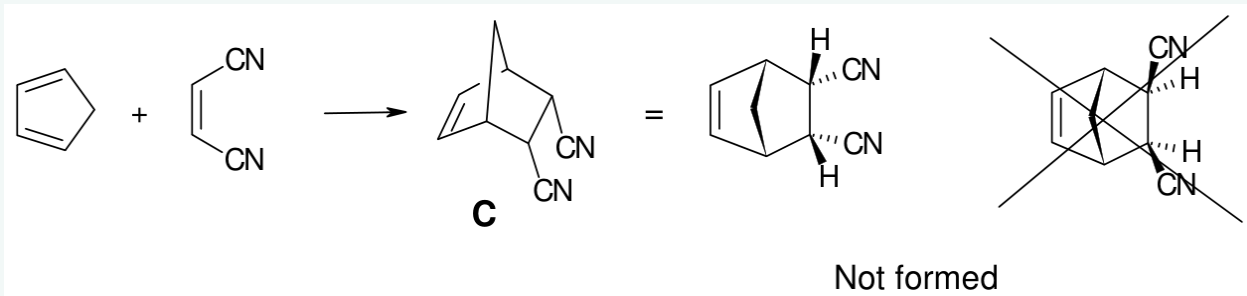
المسألة 6: تفاعلات ديلز-ألدر

اكتُشف تفاعل ديلز-ألدر، وهو إضافة حلقيّة متزامنة من النمط [2+4] بين ديين وأوليفين لإنتاج سيكلوهكسين، في عام 1928 هنا في كيل. وقد مزج الأستاذ أوتو ديلز وزميله كورت ألدر *p*-بنزوكينون مع فائض من السيكلوبنتادين وحصلوا على النتيجة الآتية:



6.1 ارسم بنية **A** (من دون معلومات عن الكيمياء الفراغية).

تفاعل ديلز-ألدر متزامن يحدث في خطوة واحدة، ويتسم بنوعية فراغية عالية. فعلى سبيل المثال، لا يتكوّن في التفاعل الآتي سوى متماكب فراغي واحد **C**



إذا استخدمت المتماكب *E* للألكين بدلاً منه، فستحصل على متماكبين فراغيين آخرين **D1** و **D2**.

6.2 أعطِ بنيتي **D1** و **D2**.

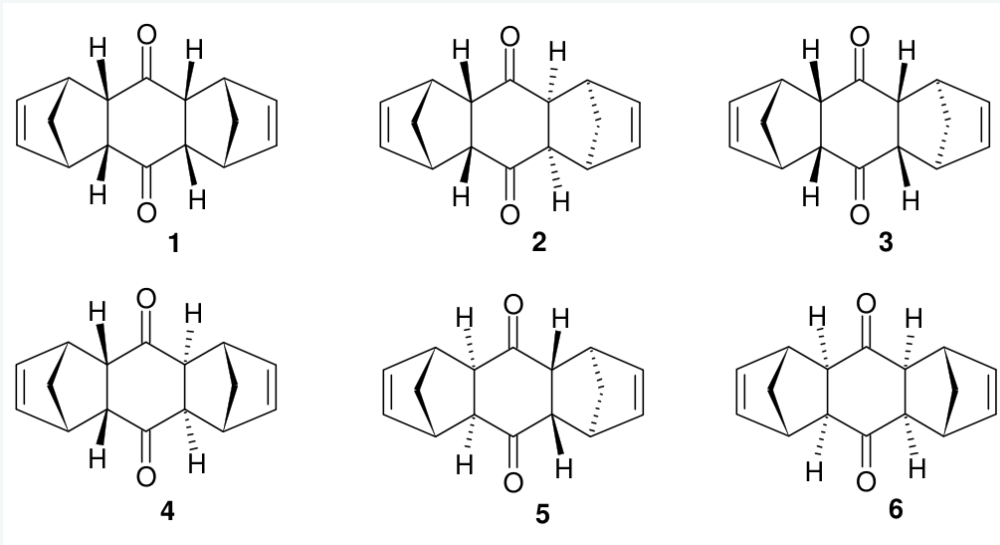
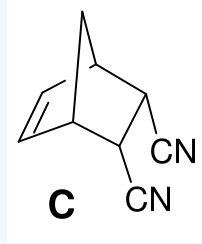
وبناءً على ذلك، لم يجد ديلز وألدر في التفاعل الأصلي (تكوّن **B** من السيكلوبنتادين والبنزوكينون) سوى واحد من المتماكبات الفراغية الستة الممكنة الآتية للمركب **B** (انظر الصفحة التالية).

تلميحات:

- ضع في اعتبارك التكوّن النوعي فراغياً للمركب **C**

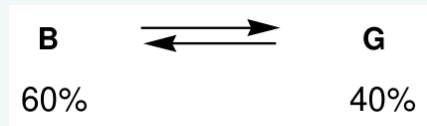
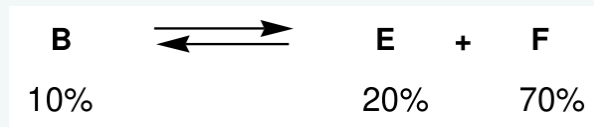
و

- أن المتماكب الأقل إعاقّة فراغية هو الذي يتكوّن.



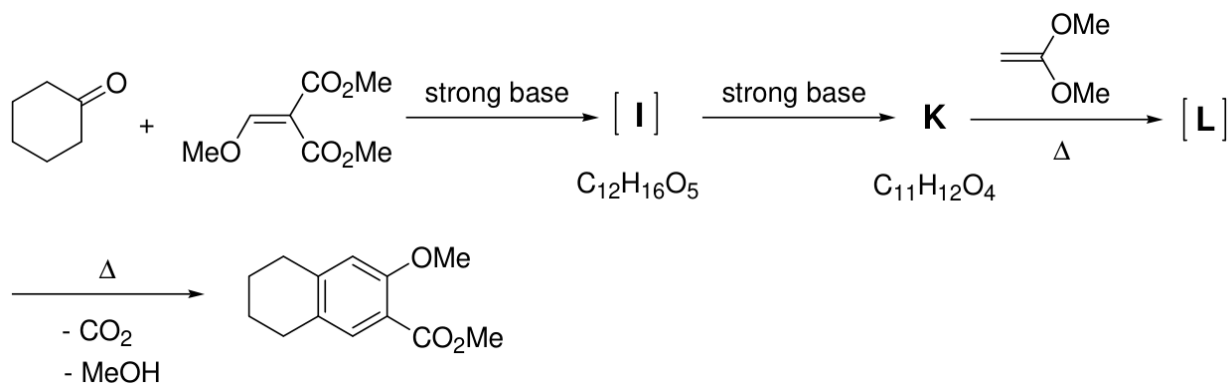
6.3 أي متماكب منفرد من المتماكبات الفراغية الستة 1-6 للمركب **B** الموضحة أعلاه عزلاه؟

بعد تسخين مطوّل (15h، 120 °C) للمتماكب الفراغي **B** المعزول في البداية (درجة الانصهار mp: 157 °C)، حصل ديلز وألدر على متماكبين فراغيين جديدين **E** (mp: 153 °C) و **F** (mp: 163 °C). وأدّى إيصال **B** إلى الاتزان بوجود كمية حفزية من قاعدة قوية عند 25 °C إلى متماكب فراغي إضافي **G** (mp: 184 °C).



6.4 أجب عن الأسئلة الواردة في ورقة الإجابة والمتعلقة بتفاعل ديلز-ألدر.

تلميح: لا تحتاج إلى معرفة أيّ من المتماكبات الفراغية الستة 1 – 6 (الموضحة أعلاه) يقابل **E** أو **F** أو **G** لكي تجيب عن هذا السؤال. يؤدي تفاعل ديلز-ألدر أيضاً دوراً مهماً في تسلسل التفاعلات الآتي.



6.5 ارسم بُنى ا و K و L.

تلميحات:

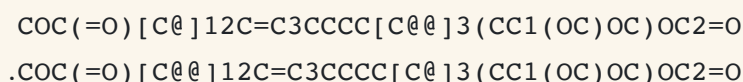
- يحتوي K على مجموعة ميثيل واحدة فقط.
- L هو ناتج إضافة ديلز-ألدر بين K والألكين الموضح.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 6.1 — A: ناتج إضافة ديلز-ألدر الأحادي، ثلاثي سيكلو[6.2.1.0^{2,7}]أونديكا-4,9-ديين-3,6-ديون، $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$.
تمثيل SMILES، من دون تحديد الكيمياء الفراغية: O=C1C=CC(=O)C2C3C=CC(C3)C12.
- 6.2 — D1 و D2: المتماكان المرأتان للمركب ترانس-ثنائي سيكلو[2.2.1]هبت-5-ين-2,3-ثنائي الكربونيتريل، ويتكوّنان على هيئة مزيج راسيمي. يحتوي كل منهما على مجموعة سيانو واحدة داخلية التوجّه (endo) وأخرى خارجية التوجّه (exo).
D1، المتماكب المرآتي (2R, 3R): N#[C@H]1[C@H](C#N)[C@H]2C=C[C@@H]1C2
D2، المتماكب المرآتي (2S, 3S): N#[C@@H]1[C@@H](C#N)[C@H]2C=C[C@@H]1C2
يمكن تبديل التسميتين D1 و D2.
- 6.3 — B: المتماكب 2، وهو ناتج الإضافة الثنائي للسيكلوبنتادين إلى p-بنزوكينون ذو الترتيب anti-endo,endo، $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$. يقع جسرا الميثيلين فيه على وجهين متقابلين.
تمثيل SMILES المحدّد للكيمياء الفراغية: O=C1[C@H]2[C@H]3C=C[C@H](C3)[C@H]2C(=O)[C@@H]2[C@@H]3C=C[C@H](C3)[C@H]12
- 6.4: التفسير المقصود هو الانتقائية الحركية للتوجّه الداخلي (endo) عند التكوّن الأولي للمركب B، يليها الوصول العكوس إلى الاتزان عند التسخين. عند 120°C ، يكون ترتيب الوفرة عند الاتزان $F > E > B$ ؛ وعند 25°C ، يُفضّل B على G. ولا تحدد درجات الانصهار هذا الترتيب عند الاتزان. الصياغة الدقيقة لأسئلة ورقة الإجابة غير متاحة.
- 6.5:
- 2: I-[2-(أوكسوسيكلووهكسيل)ميثيلدين]بروبان ديوات ثنائي الميثيل، $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_5$ ، موضعاً في صيغته الكيتونية:
COC(=O)C(=CC1CCCC1=O)C(=O)OC
- 2: K-أوكسو-5,6,7,8-رباعي هيدرو-2H-كرومين-3-كربوكسيلات الميثيل، وهو α-بيرون مندمج الحلقات،
 $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$
COC(=O)C1=CC2=C(CCCC2)OC1=O

• **L:** ناتج إضافة ديلز-ألدز اللاكتوني ثلاثي الحلقات الراسيمي بين K و1,1-ثنائي ميثوكسي إيثين، $C_{15}H_{20}O_6$. ترتبط ذرة الكربون الحاملة لمجموعتي الميثوكسي كلتيهما بالطرف الحامل لمجموعة الإستر في ديين K. وتمثيلاً SMILES لمتماكييه المرآتيين هما:



الحل

6.1 — تكون ناتج الإضافة الأحادي A

المتفاعلان هما سيكلوبنتا-1,3-ديين، $C_1=CC=CC_1$ ، و1,4-بنزوكينون، $O=C_1C=CC(=O)C=C_1$.

تعمل إحدى الرابطين المزدوجتين في البنزوكينون بوصفها محباً للدين. وتُنشئ الإضافة الحلقية رابطتي σ بين ذرات الكربون، بينما تحتفظ ذرتا الكربون الداخليتان في الديين الأصلي برابطة مزدوجة بينهما. وتبقى الرابطة المزدوجة الأخرى في البنزوكينون متاحة للإضافة الحلقية الثانية.

موازنة الذرات هي



إذن **A** هو ناتج الإضافة الأحادي المحدد في الإجابات.

لرسمه، أبقِ حلقة الكينون السداسية مع مجموعتي الكربونيل كلتيهما. وحول إحدى رابطتيها المزدوجتين إلى الرابطة الأحادية المشتركة لوحدة نوربورين مندمجة؛ واترك الرابطة المزدوجة المقابلة في الكينون دون تغيير. ولا تضيف أوتاداً أو شروطاً للدلالة على الكيمياء الفراغية.

6.2 — الاحتفاظ بالتشكيل الفراغي للألكين

محبّ الديين الموضح هو ماليونيتريل، أو **(Z)**-بوت-2-ين ثنائي النتريل، $N\#C/C=C/C\#N$. ومجموعتا السيانو فيه في الوضع سيس.

الناتج الموضح **C** هو سيس-إندو-ثنائي سيكلو[2.2.1]هبت-5-ين-2,3-ثنائي الكربونيتريل:



يجري تفاعل ديلز-ألدز على الوجه نفسه في كل من نظامي π المتفاعلين. وبناءً على ذلك، تبقى المستبدلات التي تكون في الوضع سيس على محبّ الديين في الوضع سيس في الناتج، وتبقى المستبدلات ذات الوضع ترانس في الوضع ترانس.

الكاشف البديل هو فومارونيتريل، أو **(E)**-بوت-2-ين ثنائي النتريل، $N\#C/C=C/C\#N$. ولذلك يعطي ناتج نوربورين تكون فيه مجموعتا السيانو في الوضع ترانس:



تكون إحدى مجموعتي السيانو داخلية التوجّه (endo) والأخرى خارجية التوجّه (exo). والناتجان الممكنان صورتان مرآتيتان، **D1** و**D2**، وقد أعطيت تمثيلات SMILES المحددة لكيمائهما الفراغية أعلاه. وفي وجود كواشف وظروف غير كيرالية، يتكوّنان بكميتين متساويتين.

لرسم المطلوب، استخدم هيكل النوربورين نفسه الموجود في C:

- في أحد الرسمين، ضع مجموعة السيانو العلوية على وتد ممتلئ والسفلية على وتد مخطط.
- في الرسم الآخر، اعكس اتجاهي مجموعتي السيانو هاتين.
- عند كل ذرة كربون تحمل مستبدلاً، يتجه الهيدروجين في الاتجاه المعاكس لمجموعة السيانو المرتبطة بها.

يمثل الاحتفاظ بالوضع سيس/ترانس النوعية الفراغية. أما تفضيل الناتج سيس المحدد C على الترتيب سيس الآخر، فيمثل الانتقائية للتوجّه الداخلي (endo) الإضافية التي توضحها المسألة.

6.3 — اختيار المتماكب 2

يُضاف جزئي ثانٍ من السيكلوبنتادين إلى الرابطة المزدوجة المتبقية المشتقة من الكينون:



التفاعل الكلي هو



إن تطبيق العلاقة ذات التوجّه الداخلي (endo) التي يوضحها C على كلتا الإضافتين يحصر إمكانات الترتيب endo,endo في المتماكين 1 و 2.

المتماكب المرشح	العلاقة بين جسري الميثيلين	النتيجة
1	على الوجه نفسه، syn	تزامم أكبر
2	على وجهين متقابلين، anti	تزامم أقل

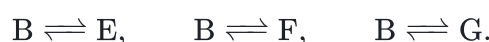
يقترّب جزئي السيكلوبنتادين الثاني من الوجه الأقل إعاقّة لنواتج الإضافة الأحادي. ولذلك،

$$B = 2 \text{ المتماكب }.$$

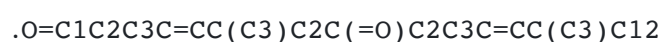
في الإسقاط المعطى للمتماكب 2، يُمثّل الجسر الأيسر وذرتا الهيدروجين عند موضعي الاندماج الأيسرين بأوتاد ممتلئة؛ ويُمثّل الجسر الأيمن وذرتا الهيدروجين عند موضعي الاندماج الأيمنين بأوتاد متقطعة. وهذا هو التشكيل الفراغي المرمّز في تمثيل SMILES للمركب B أعلاه.

6.4 — الاستنتاجات التي تدعمها تجارب الوصول إلى الاتزان

تشير العبارة المطبوعة $E + F$ إلى مزيج من المتماكبات الفراغية، لا إلى تفاعل ينتج جزيئاً واحداً من كلّ منهما من جزئي واحد من B. والتحويلات المتبادلة الموزونة، كلّ على حدة، هي



للأنواع الكيميائية الأربعة جميعها الصيغة $C_{16}H_{16}O_2$. والمركبات E و F و G متماكبات فراغية لهيكل ناتج الإضافة الثنائي نفسه؛ وتمثيل SMILES له من دون تحديد الكيمياء الفراغية هو



لا يلزم تعيين التشكيل الفراغي لكل منها لتفسير التجارب.

التفسير الحركي والديناميكي الحراري. تُفضّل الإضافة الأصلية تكوّن B ذي الترتيب endo,endo. وهذا هو المثال المقصود للانتقائية الحركية للتوجّه الداخلي (endo). ويتيح التسخين المطوّل الوصول إلى الاتزان، الذي يكون فيه F الناتج السائد. ويمكن أن يحدث التحول الحراري المتبادل من خلال التفكك بتفاعل ديلز-ألدر العكسي ثم إعادة الإضافة.

توفر القاعدة مساراً آخر للوصول إلى الاتزان الفراغي الكيميائي من خلال نزع ذرات الهيدروجين المجاورة لمجموعات الكربونيل وإعادتها. ويغيّر الحفاظ سرعة الوصول إلى الاتزان، لا ثابت الاتزان لتفاعل محدد عند درجة حرارة ثابتة.

نسب الاتزان. وفق التفسير المعتاد للنسب المئوية بافتراض مزيج مثالي،

$$K_{B \rightarrow E} = \frac{20}{10} = 2, \quad K_{B \rightarrow F} = \frac{70}{10} = 7 \quad \text{عند } 120^\circ \text{C},$$

بينما

$$K_{B \rightarrow G} = \frac{40}{60} = \frac{2}{3} \quad \text{عند } 25^\circ \text{C}.$$

واستكمالاً للعرض، تُستنتج فروق طاقة غيبس القياسية المقابلة من

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K.$$

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

التحول	درجة الحرارة	K	ΔG°
B → E	393.15 K	2	-2.27 kJ mol ⁻¹
B → F	393.15 K	7	-6.36 kJ mol ⁻¹

التحول	درجة الحرارة	K	ΔG°
E → F	393.15 K	3.5	$-4.10 \text{ kJ mol}^{-1}$
B → G	298.15 K	2/3	$+1.01 \text{ kJ mol}^{-1}$

إذن، وفق هذا التفسير،

$$G_F^\circ < G_E^\circ < G_B^\circ \quad \text{عند } 120^\circ \text{C},$$

و

$$G_B^\circ < G_G^\circ \quad \text{عند } 25^\circ \text{C}.$$

درجة الانصهار ليست معياراً كافياً للاستقرار. للمركب G أعلى درجة انصهار مذكورة، ومع ذلك فإن اتزان B/G يرجح B. تتعلق درجات الانصهار باتزان الصلب-السائل، ولا يمكنها وحدها ترتيب التماكبات من حيث الاستقرار في المزيج المتفاعل.

تُجرى التجربتان عند درجتَي حرارة مختلفتين، وتشملان مجموعتين مختلفتين من الأنواع الكيميائية التي تصل إلى الاتزان. وهما لا تشبتان ترتيباً واحداً للمركبات B و E و F و G عند درجة حرارة مشتركة واحدة، ولا تحددان طاقات التنشيط أو إنتالبيات التفاعل أو إنتروبيتها.

6.5 — تحديد K و L

المواد الابتدائية هي:

المادة	الاسم	SMILES
كيتون حلقي	سيكلوهكسانون	<chem>O=C1CCCCC1</chem>
ألكين منشط	2-ميثوكسي ميثيلدين)بروبان ديوات ثنائي الميثيل	<chem>COC=C(C(=O)OC)C(=O)OC</chem>
محبّ الدين المستخدم لاحقاً	1,1-ثنائي ميثوكسي إيثين	<chem>C=C(OC)OC</chem>

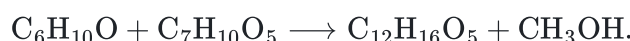
تكوّن I. تولّد قاعدة قوية إينولات السيكلوهكسانون؛ وصيغتها الرنينية التي تحمل فيها ذرة الأكسجين الشحنة السالبة هي $[O-]C1=CCCCC1$.

تهاجم ذرة كربون الإينولات ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الميثوكسي في الألكين المنشط. ويؤدي حذف الميثوكسيد، $[O-]C$ ، إلى استعادة الرابطة المزدوجة المنشطة. ويحمل الكيتون الناتج السلسلة الجانبية



مرتبطة بذرة كربون α في السيكلوهكسانون. وهذا هو I، أي 2-[(2-أوكسوسيكلوهكسيل)ميثيلدين]بروبان ديوات ثنائي الميثيل.

موازنة الذرات للمواد العضوية المتعادلة، التي تعبّر عن الفقد الصوري للميثانول، CO، هي



لرسم، ابدأ بالسيكلوهكسانون واربط السلسلة الجانبية أعلاه بإحدى ذرتي الكربون α المتكافئتين. ويترك تمثيل SMILES الوارد في الإجابات التشكيل الفراغي لهذا المركز القابل للتحويل إلى الإينول غير محدد.

تكوّن K. يؤدي نزع بروتون إضافي من ذرة الكربون α تلك إلى إينولات مترافقة. وأحد تمثيلات الإينولات المشتقة من I التي تحمل فيها ذرة الأكسجين الشحنة السالبة هو



تهاجم ذرة الأكسجين فيها مجموعة كربونيل أحد إستري الميثيل داخل الجزيء. ويؤدي حذف الميثوكسيد إلى إغلاق حلقة لاكتون سداسية، فيعطي α -بيرون K المندمج الحلقات:



تحول أحد إستري الميثيل إلى اللاكتون؛ وبقي الآخر إستر ميثيل. وبالتالي، يحتوي K على مجموعة ميثيل واحدة بالضبط، كما هو مطلوب.

لرسم دقيق، رُقم أكسجين α -بيرون بالرقم 1، وذرة كربون الكربونيل بالرقم 2، وذرات الكربون المتبقية في الحلقة بالأرقام 3–6. يحتوي K على:

- إستر ميثيل عند C3؛
- رابطتين مزدوجتين C3=C4 و C5=C6؛
- سلسلة من أربع مجموعات ميثيلين تعود إلى حلقة السيكلوهكسانون الأصلية وتصل بين C5 و C6.

تكوّن L. الديين المترافق في K هو C3=C4-C5=C6. ويخضع لإضافة حلقة مع 1,1-ثنائي ميثوكسي إيثين:



يحدد الناتج العطري النهائي الترتيب الموضعي المطلوب. للحصول على مستبدلي الميثوكسي والإستر متجاورين:

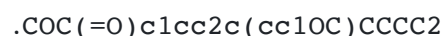
- كوّن رابطة بين C3 في K وذرة كربون محبّ الديين الحاملة لمجموعتي الميثوكسي كليهما؛
- كوّن رابطة بين C6 في K وذرة كربون الميثيلين في محبّ الديين؛
- أبقِ الرابطة المزدوجة المتبقية عند C4=C5؛
- احتفظ بجسر اللاكتون C3-C2(=O)-O1-C6.

يعطي ذلك L، وفق ترابط الذرات والكيمياء الفراغية النسبية المرّمزين في تمثيلي SMILES للمتماكبين المرآتين في الإجابات. وتؤدي الإضافة إلى أيّ من وجهي K إلى تكوّن الزوج الراسيمي.

تحويل L إلى الناتج العطري. يطرد التسخين ثنائي أكسيد الكربون، O=C=O، من جسر اللاكتون. ثم يُتَمّ فقد الميثانول من الجزء المحتوي على مجموعتي الميثوكسي عملية التحول إلى مركب عطري:



الناتج هو 3-ميثوكسي-5,6,7,8-رباعي هيدرونفتالين-2-كربوكسيلات الميثيل،



تبقى إحدى مجموعتي الميثوكسي في محبّ الديين مرتبطة بالحلقة العطرية، مجاورة لإستر الميثيل. والموازنة الكاملة للمواد العضوية المتعادلة هي



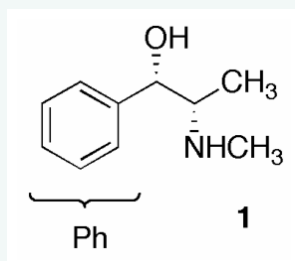
تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 7: الكيمياء الفراغية في الأدوية

تُستخدم قواعد كان-إنغولد-بريلوغ لتحديد الكيمياء الفراغية للجزيئات.

7.1 رتّب المجموعات الواردة في ورقة الإجابة وفقاً لأولويتها في نظام كان-إنغولد-بريلوغ (CIP).

السودوإفيدرين (1) مكوّن في كثير من الأدوية الشائعة لعلاج نزلات البرد، مثل بخاخات الأنف.



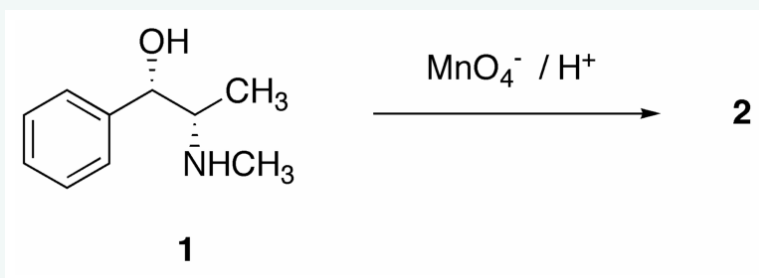
7.2 حدّد المراكز الفراغية في 1 بوضع علامة النجمة * عليها في ورقة الإجابة.

رتّب المستبدلات عند كل مركز فراغي في 1 وفقاً لأولويتها، وحدّد التشكيل المطلق لكل مركز (R أو S).

7.3 ارسم تمثيلاً للمركب 1 بإسقاط نيومان أو بإسقاط منضدة النشر.

ارسم تمثيلاً للمركب 1 بإسقاط فيشر.

تؤدي معالجة 1 بمحاليل البرمنغنات الحمضية في ظروف معتدلة إلى إنتاج المادة المنبّهة ميثكاثينون 2:



7.4 ارسم البنية الصحيحة فراغياً للمركب 2، واكتب معادلة أكسدة واختزال موازنة للتفاعل. بين في معادلتك عدد التأكسد المحدد لكل ذرة يتغير عدد تأكسدها الصوري.

تؤدي معالجة 2 بـ LiAlH_4 إلى تكوّن المركب 3 حصراً، وهو يختلف عن 1 في درجة انصهاره.



7.5

(a) ارسم البنية الصحيحة فراغياً للمركب 3.

(b) حدّد صحة العبارات الواردة في ورقة الإجابة بشأن المتماكبات.

(c) ارسم نموذجاً بنيوياً لتفسير التكوّن الحصري للمركب 3 من 2.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

في جميع ما يأتي، يشير C_1 إلى ذرة الكربون المرتبطة مباشرةً بمجموعة الفينيل والحاملة لمجموعة الكحول أو الكربونيل؛ ويشير C_2 إلى ذرة الكربون المجاورة الحاملة لمجموعة ميثيل أمين.

• 7.1: قائمة المجموعات في ورقة الإجابة مفقودة، لذا لا يمكن استعادة ترتيبها الدقيق. أمّا أنواع المستبدلات الظاهرة في هذه المسألة، فترتيبها التنازلي حسب أولوية CIP هو



• 7.2: ضع العلامة على C_1 و C_2 . كلاهما S.

• عند C_1 : $\text{OH} > \text{CH}(\text{NHCH}_3)\text{CH}_3 > \text{Ph} > \text{H}$

• عند C_2 : $\text{NHCH}_3 > \text{CH}(\text{OH})\text{Ph} > \text{CH}_3 > \text{H}$

المركب 1 هو (1S,2S)-سودوإيفيدرين، أو 2-(1S,2S)-ميثيل أمينو-1-فينيل بروبان-1-ول، $\text{CN}[\text{C}@\text{H}](\text{C})[\text{C}@\text{H}]1\text{CCCCC1}$.

• 7.3: أحد إسقاطات نيومان المتخالفة الصحيحة، عند النظر من C_1 نحو C_2 ، تكون فيه المجموعات الأمامية: الفينيل عند موضع الساعة 12، والهيدروكسيل عند موضع الساعة 4، والهيدروجين عند موضع الساعة 8؛ والمجموعات الخلفية: ميثيل أمينو عند موضع الساعة 2، والميثيل عند موضع الساعة 6، والهيدروجين عند موضع الساعة 10. ولإسقاط فيشر الذي يكون فيه الفينيل في الأعلى والميثيل في الأسفل، ضع الهيدروكسيل على اليمين عند C_1 ، وميثيل أمينو على اليسار عند C_2 .

• 7.4: المركب 2 هو (2S)-ميثكاشينون، أو (2S)-2-(ميثيل أمينو)-1-فينيل بروبان-1-ون، $CN[C@H](C)C(=O)CCCCC1$

. معادلة الأكسدة والاختزال الموزونة هي



أعداد التأكسد التي تتغير هي $+II \rightarrow 0$: C_1 ، وللمغنيز $+II \rightarrow +VII$.

• 7.5(a): المركب 3 هو (1R,2S)-إيفيدرين، أو (1R,2S)-2-(ميثيل أمينو)-1-فينيل بروبان-1-ول، $CN[C@H](C)C(O)CCCCC1$

. في الرسم الأصلي، اعكس فقط المركز الفراغي الحامل للهيدروكسيل.

• 7.5(b): المركبان 1 و 3 هما متماكبان فراغيان غير مرآتيين، وتحديدًا إبيمران عند C_1 . يتيح نمط ترابط الذرات في

الكحول أربعة تماكبات فراغية تشكيلية، تتألف من زوجين من التماكبات المرآتية؛ وليس أيٌّ منها ميزو.

• 7.5(c): يقيّد معقدّ مخلبي يرتبط فيه الأكسجين والنيتروجين بالألومنيوم الهيئة الفراغية للكيون. يقترب الهيدريد من الكربونيل

من الوجه المقابل لمجموعة الميثيل عند C_2 —وهو الوجه Si في النموذج الموصوف أدناه—فيعطي $C_1 = R$ مع الإبقاء على

$C_2 = S$.

الحل

7.1 — أولويات CIP

تُجرى المقارنة وفق قواعد CIP كما يأتي:

1. قارن الأعداد الذرية للذرات المرتبطة مباشرةً بالمركز الفراغي. العدد الذري الأعلى يمنح أولوية أعلى.
2. في حالة نظائر العنصر نفسه، يمنح العدد الكتلي الأعلى أولوية أعلى.
3. إذا تساوت الذرات المرتبطة مباشرةً، فقارن الذرات المرتبطة بها باتجاه الخارج، مرتبةً تنازلياً حسب العدد الذري، حتى أول اختلاف.
4. عالج الروابط المتعددة باستخدام ذرات مكررة لغرض المقارنة.

يحول غياب قائمة ورقة الإجابة دون إعطاء إجابة محدّدة لمجموعاتها المجهولة. ومع ذلك، يمكن ترتيب جميع أنواع المستبدلات اللازمة للبنى المعطاة:

الأولوية التنازلية	المجموعة	تمثيل الجزء بصيغة SMILES	أول مقارنة ذات صلة
1	هيدروكسيل	$O[*]$	أكسجين مرتبط مباشرةً
2	ميثيل أمينو	$NC[*]$	نيتروجين مرتبط مباشرةً
3	هيدروكسي(فينيل)ميثيل	$C(O)C1CCCCC1[*]$	كربون تتبعه (O, C, H)
4	1-(ميثيل أمينو)إيثيل	$C(NC)C[*]$	كربون تتبعه (N, C, H)
5	فينيل	$C1CCCCC1[*]$	كربون تتبعه (C, C, C)
6	ميثيل	$C[*]$	كربون تتبعه (H, H, H)
7	هيدروجين	$[H][*]$	هيدروجين مرتبط مباشرةً

يرمز $[*]$ هنا إلى نقطة الارتباط في تمثيل الجزء بصيغة SMILES. وتشمل مقارنة الفينيل ذرة الكربون المكررة الناشئة عن الترابط العطري فيه.

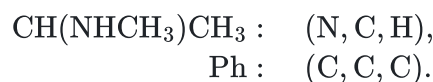
7.2 — المراكز الفراغية والتشكيلات المطلقة

السلسلة الجانبية هي



تحمل كلٌّ من ذرتي كربون الميثين أربعة مستبدلات مختلفة، لذا ضع نجمة على كلٍّ منهما. ويخضع نيتروجين الأمين الثانوي لانقلاب هرمي سريع، فلا يُعدّ مركزاً فراغياً إضافياً ثابت التشكيل.

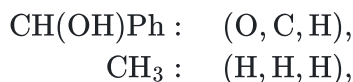
عند C_1 ، تكون الأولوية الأعلى للأكسجين والأدنى للهيدروجين. ويُميز المستبدلان الكربونيان بالمقارنة الآتية:



ولأن أولوية النيتروجين أعلى من أولوية الكربون،



عند C_2 ، تكون الأولوية الأعلى للنيتروجين. وتعطي المجموعتان الكربونيتان المتبقيتان



ومن ثمّ



في الرسم المعطى، تُمثّل كلّ من رابطة الهيدروكسيل ورابطة ميثيل أمينو بإسفين مخطّط متجه بعيداً عن الناظر. ولذلك يتجه الهيدروجين غير المرسوم نحو الناظر عند كل مركز.

عند كل مركز، يكون التسلسل الظاهر $3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ في اتجاه عقارب الساعة. وبما أن المجموعة ذات الأولوية 4 تتجه نحو الناظر، فاعكس هذه النتيجة: كلا المركزين S .

إذاً، تشكيل **1** هو $(1S, 2S)$.

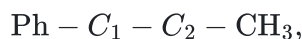
7.3 — تمثيلاً نيومان وفيشر

لرسم إسقاط نيومان، انظر على امتداد الرابطة $C_1 - C_2$ من ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الكحول نحو ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الأمينو. ارسم C_1 كنقطة مركزية و C_2 كدائرة خلفية.

الكربون	المستبدل	الموضع على الساعة
C_1 الأمامي،	فينيل	12
C_1 الأمامي،	هيدروكسيل	4
C_1 الأمامي،	هيدروجين	8
C_2 الخلفي،	ميثيل أمينو	2
C_2 الخلفي،	ميثيل	6
C_2 الخلفي،	هيدروجين	10

هذا متماكب هيئي متخالف تكون فيه مجموعتا الفينيل والميثيل في وضع متضاد. وتشكيلاً مركزيه هما S, S . وتحدّد المواضع على الساعة الهيئة الفراغية، التي لا يرمّزها تمثيل SMILES الفراغي المعتاد.

لرسم إسقاط فيشر، ارسم السلسلة الرأسية بالترتيب



بحيث يكون الفينيل في الأعلى والميثيل في الأسفل. وضع المستبدلات الأفقية كما يأتي:

المركز	اليسار	اليمين
C_1	H	OH
C_2	NHCH ₃	H

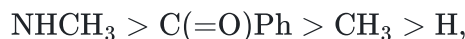
تتجه الروابط الأفقية نحو الناظر، بينما تتجه الروابط الرأسية بعيداً عنه. وهذا يعطي التشكيل المطلوب S, S .

7.4 — ناتج الأكسدة وموازنة الأكسدة والاختزال

تحوّل الأكسدة الكحول الثانوي إلى كيتون:



تكون ذرة كربون الكربونيل ذات هندسة مثلثية مستوية، لذا لا يعود C_1 مركزاً فراغياً. ولا تُكسر أي رابطة عند C_2 ، ويُحتفظ بتشكيله الفراغي. كما تحتفظ أولوياته وفق CIP بترتيبها:



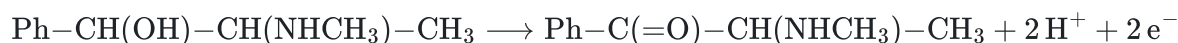
لأن مستبدل الكربونيل يقدم للمقارنة (O, O, C)، بينما يقدم الميثيل (H, H, H). وهكذا يكون 2 هو الكيتون ذو التشكيل 2S.

لرسم 2، استبدل بذرة الكربون الحاملة لمجموعة الكحول في الهيكل الأصلي مجموعة كربونيل. وأبقِ رابطة ميثيل أمينو عند C_2 مخططةً ومتجهتاً بعيداً عن الناظر، مع توجّه هيدروجينه نحو الناظر.

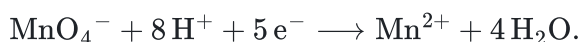
بالنسبة إلى أعداد التأكسد التي تتغير:

- عند كربون الكحول، تسهم رابطة C-O واحدة بمقدار +1، وتسهم رابطة C-H واحدة بمقدار -1، وتسهم روابط الكربون-الكربون بصفر. لذلك يكون عدد تأكسد C_1 في البداية 0.
- في الكيتون، تسهم الرابطة C=O بمقدار +2، فيصبح عدد تأكسد C_1 هو +II.
- يتغير عدد تأكسد المنغنيز من +VII في البرمنغنات إلى +II.

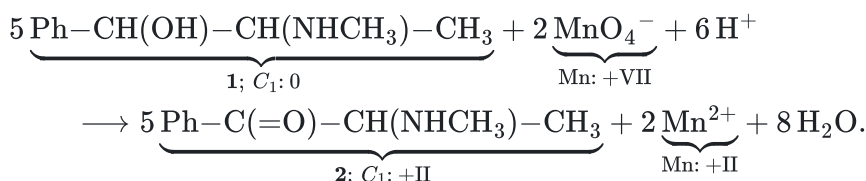
المعادلتان النصفيتان هما



و



بضرب الأولى في 5 والثانية في 2 نحصل على المعادلة الموزونة، مع تحديد كل عدد تأكسد يتغير:



تفقد خمسة جزيئات من الكحول عشرة إلكترونات، ويكتسب أيونا برمنغنات عشرة إلكترونات. وتبلغ الشحنة الصافية في كلٍّ من الطرفين +4.

الأنواع غير العضوية هي البرمنغنات، $[\text{Mn}(\text{O})_4]^-$ و $[\text{Mn}(\text{O})_5]^-$ وأيون الهيدروجين، $[\text{H}^+]$ ؛ وأيون المنغنيز(II)، $[\text{Mn}^{2+}]$ والماء، H_2O .

تستخدم المعادلة البنّية العضوية المتعادلة المبينة في المسألة. وفي الوسط الحمضي، تكون مجموعات الأمين فيها مبرطنة: (1S,2S)-

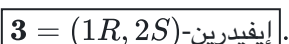
سودوإيفيردين المبرطن، $\text{C}1\text{CCCCC}1(\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{C})[\text{C}@\text{H}][\text{NH}_2^+]$ و (2S)-ميثكاثينون المبرطن، $\text{C}1\text{CCCCC}1(\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{C})[\text{C}@\text{H}][\text{NH}_2^+]$. واستخدام هاتين الصورتين على الطرفين يُبقي معاملات الأكسدة والاختزال دون تغيير.

7.5 (a) — تحديد هوية المركب 3

يعيد الاختزال تكوين مجموعة الكحول، وينشئ مركزاً فراغياً جديداً عند C_1 . ويظل المركز الموجود $C_2 = S$ دون تغيير. لذلك فإن التشكيلين الممكنين للكحول هما



الأول هو المركب الابتدائي 1. وبما أن المسألة تحدّد مركباً مختلفاً ذا درجة انصهار مختلفة، فإن الناتج هو



في الرسم المطلوب، احتفظ بالهيكل الكربوني الأصلي ورابطة ميثيل أمينو المخططة. وغير رابطة الهيدروكسيل من إسفين مخطط إلى إسفين ممثلي متجه نحو الناظر؛ ويصبح هيدروجينها متجهاً بعيداً عنه.

وبصورة مكافئة، في إسقاط فيشر الذي يكون فيه الفينيل في الأعلى والميثيل في الأسفل:

المركز	اليسار	اليمين
C_1	OH	H
C_2	NHCH ₃	H

7.5(b) — علاقات التماكب

للمركبين **1** و **3** نمط ترابط ذري متطابق، ويختلفان عند مركز واحد فقط من مركزيهما الفراغيين. ولذلك فهما متماكبان فراغيان غير مرآتيين، وتحديدًا إبيمران عند C_1 .

المجموعة الكاملة للمتماكبات الفراغية التشكيلية هي:

التشكيل	الاسم	SMILES
(1S, 2S)	(1S,2S)-سودوإيفيرين، 1	CN[C@@H](C)[C@@H](O)c1ccccc1
(1R, 2R)	(1R,2R)-سودوإيفيرين	CN[C@H](C)[C@H](O)c1ccccc1
(1R, 2S)	(1R,2S)-إيفيرين، 3	CN[C@@H](C)[C@H](O)c1ccccc1
(1S, 2R)	(1S,2R)-إيفيرين	CN[C@H](C)[C@@H](O)c1ccccc1

زوجا المتماكبات المرآتية هما

$$(1S, 2S) \leftrightarrow (1R, 2R), \quad (1R, 2S) \leftrightarrow (1S, 2R).$$

لا يوجد تناظر داخلي يسمح بوجود صورة ميزو، لذا فالمتماكبات الأربعة جميعها كيرالية. وللمتماكبات المرآتية النقية درجة الانصهار نفسها في الظروف اللاكيرالية نفسها؛ أمّا المتماكبات الفراغية غير المرآتية فقد تختلف درجات انصهارها. ولا يمكن استنتاج إشارة الدوران الضوئي من الوصف R أو S وحده.

للمركب **2** مركز فراغي واحد، ومن ثمّ متماكبان مرآتيان. وصورته المرآتية هي **(2R)-ميثكاثينون**، CN[C@H](C)C(=O)c1ccccc1. وهو ليس متماكبًا لأيّ من الكحولين: فصيفته C10H13NO، بينما صيغة كل من **1** و **3** هي C10H15NO.

7.5(c) — نموذج بنيوي للاختزال الانتقائي فراغيًا

الكاشف هو هيدريد ألومنيوم الليثيوم، $[Li^+][AlH_4^-]$. والنموذج المناسب هو الاختزال المتحكم فيه بالتخليب: يرتبط أكسجين الكربونيل ونيتروجين الأمينو بمركز ألومنيوم واحد، فيشكلان حلقة خماسية الأعضاء تحتوي على الألومنيوم والأكسجين و C_1 و C_2 والنيتروجين.

يُوصف رسم النموذج كما يأتي:

1. ارسم الحلقة المخيلية الخماسية الأعضاء في مستوى الصفحة تقريبًا، بحيث يكون الألومنيوم في الأعلى، والأكسجين أعلى اليسار، والنيتروجين أعلى اليمين، و C_1 أسفل اليسار، و C_2 أسفل اليمين. واحتفظ برابطة الكربونيل المزدوجة بين C_1 والأكسجين.
2. ارسم الفينيل ممتدًا إلى الخارج من C_1 ، باتجاه أسفل اليسار في المستوى.
3. عند C_2 ، ارسم الميثيل على إسفين ممتلئ متجه نحو الناظر، والهيدروجين على إسفين مخطّط متجه بعيدًا عنه. ويعطي هذا الترتيب $C_2 = S$.
4. ارسم هجوم الهيدريد على C_1 من خلف الصفحة، مقابل مجموعة الميثيل البارزة.

عند النظر من الأمام، تكون أولويات مستبدلات الكربونيل: الأكسجين أولاً، و C_2 ثانيًا، والفينيل ثالثًا. ويحدّد ترتيبها في اتجاه عقارب الساعة الوجه الأمامي بوصفه **الوجه Re**. ومن ثمّ يكون الوجه الخلفي هو **الوجه Si**، الذي تكون الإعاقة الفراغية فيه بفعل مجموعة الميثيل عند C_2 أقل.

يؤدي انتقال **الهيدريد**، $[H^-]$ ، إلى هذا الوجه Si إلى انتقال زوج إلكترونات π للكربونيل إلى الأكسجين. وتعطي البرونة أثناء المعالجة النهائية الكحول. ويتجه الهيدروجين المُدخل حديثًا بعيدًا عن الناظر في هذا الرسم، وتتتابع الأولويات المتبقية في اتجاه عقارب الساعة، لذا يكون المركز الجديد $C_1 = R$.

وعليه، يكون الناتج $3-(1R, 2S)$. يحدّد هذا النموذج هندسة المعقد المخلي واتجاه الهجوم وحركات الإلكترونات؛ أمّا تمثيلات SMILES المعتادة فترمز تشكيل الناتج، لكنها لا ترمز تلك التفاصيل الآلية.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 8: الغرويات

يؤدي الجمع بين مكّون غير عضوي ومكّون عضوي على مقياس النانومتر إلى الحصول على مواد ذات خواص ممتازة. ولذلك فإن تحضير الجسيمات النانوية الهجينة يحظى بالاهتمام.

($T = 298.15 \text{ K}$ في المسألة بأكملها)

المحلول **A** هو محلول مائي من CaCl_2 تركيزه 1.780 g dm^{-3} .

المحلول **B** هو محلول مائي من Na_2CO_3 تركيزه 1.700 g dm^{-3} .

$$pK_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6.37 \quad pK_{a2}(\text{HCO}_3^-) = 10.33$$

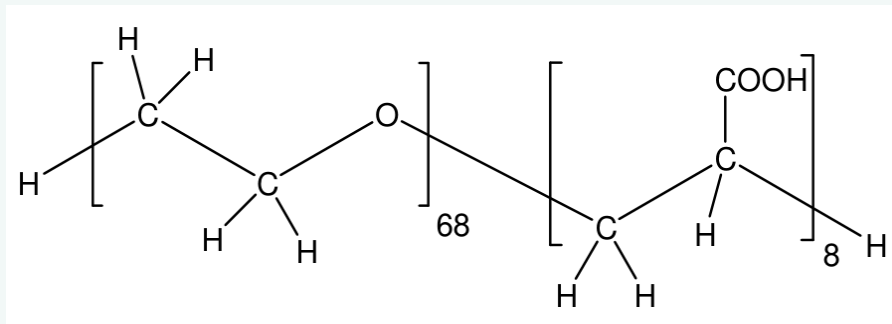
8.1 احسب pH المحلول **B** باستخدام افتراضات معقولة.

يُمزج 100 cm^3 من المحلول **A** مع 100 cm^3 من المحلول **B** لتكوين المحلول **C**. وتُضبط قيمة pH للمحلول **C** عند 10. فيتكوّن راسب.

$$K_{sp}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 6.46 \times 10^{-6} \quad K_{sp}(\text{CaCO}_3) = 3.31 \times 10^{-9}$$

8.2 بين بالحساب، لكلّ من المركّبين $\text{Ca}(\text{OH})_2$ و CaCO_3 ، ما إذا كان يمكن أن يوجد في الراسب أم لا.

في تجربة مماثلة، يحتوي 100 cm^3 من المحلول **A** أيضًا على 2 g من بوليمر مشترك يتكوّن من كتلتين قابلتين للذوبان في الماء: كتلة من بولي(أكسيد الإيثيلين) وكتلة من بولي(حمض الأكريليك):



لا يخضع البوليمر لأي تفاعل كيميائي (باستثناء انتقال البروتون من الحمض)، ومع ذلك فإن له تأثيرًا قويًا: بعد مزج المحلولين (**A+B**) لا يمكن ملاحظة أي راسب. وتتكوّن جسيمات صغيرة من كربونات الكالسيوم ترتبط سلاسل البوليمر بأسطحها. وتمنع البوليمرات المرتبطة استمرار نمو البلورات، وتبقى الجسيمات الهجينة في المحلول.

8.3 ضع دائرة حول كتلة البوليمر (في ورقة الإجابة) التي ترتبط بسطح بلورة كربونات الكالسيوم النامية.

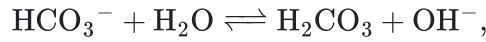
لتوصيف الجسيمات الهجينة، تُفصل عن محلول التحضير ويُنقل إلى 50 cm^3 من محلول مائي من NaOH ($c(\text{NaOH}) = 0.19 \text{ mol dm}^{-3}$). ويُخفّف المحلول بإضافة 200 cm^3 من الماء. افترض أن المحلول الجديد يحتوي على الجسيمات الهجينة فقط، ولا يحتوي على أي أيونات إضافية من الكالسيوم أو الكربونات. وتشارك جميع المجموعات الحمضية في الاتزان الحمضي القاعدي.

- تُقاس للمحلول الجديد قيمة pH مقدارها 12.30.
- لا يمكن رؤية سوى الجسيمات غير العضوية بالمجهر الإلكتروني (ولا يمكن رؤية البوليمر): وتُلاحظ جسيمات كروية قطرها 100 nm .

ثابت القاعدية الموافق هو

$$K_b = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{10^{-10.33}} = 2.138 \times 10^{-4}.$$

أمَّا التحلل المائي اللاحق المؤدّي إلى حمض الكربونيك، OC(=O)O ،



فثابته $K'_b = K_w/K_{a1} = 2.34 \times 10^{-8}$ ، ويمكن إهماله هنا. كما أن إسهام التأيّن الذاتي للماء في تركيز الهيدروكسيد ضئيل ويمكن إهماله.

لتكن $x = [\text{OH}^-] \approx [\text{HCO}_3^-]$ عندئذٍ

$$K_b = \frac{x^2}{C_B - x},$$

ومن ثمّ

$$x = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C_B}}{2} = 1.748 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

إذن،

$$pOH = 2.7575, \quad \boxed{pH = 11.2425 \approx 11.24}.$$

إذا أهمل أيضًا النقص في تركيز الكربونات،

$$x \approx \sqrt{K_b C_B}, \quad pH \approx \frac{pK_w + pK_{a2} + \log C_B}{2} = 11.27.$$

يتجنّب الحساب باستخدام المعادلة التربيعية هذا التقريب الأخير: إذ يخضع نحو 10.9% من الكربونات للتحلل المائي.

8.2 — تركيب الراسب

بالنسبة إلى كلوريد الكالسيوم، $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$ ،

$$c_A = \frac{1.780}{110.98} = 0.01604 \text{ mol dm}^{-3}.$$

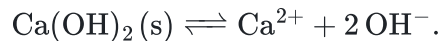
يؤدي مزج حجمين متساويين إلى خفض كلا التركيزين التحليليين إلى النصف:

$$C_{\text{Ca}} = 8.019 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}, \quad C_{\text{carbonate}} = 8.020 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

عند $pH = 10$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

بالنسبة إلى هيدروكسيد الكالسيوم، يكون اتزان الذوبان



لا يمكن أن يتجاوز تركيز أيونات الكالسيوم (II)، $[\text{Ca}^{2+}]$ ، القيمة C_{Ca} . ومن ثمّ فإن أكبر حاصل ضرب أيوني ممكن هو

$$Q_{\text{Ca(OH)}_2} \leq (8.019 \times 10^{-3})(10^{-4})^2 = 8.019 \times 10^{-11}.$$

وبما أن

$$8.019 \times 10^{-11} \ll 6.46 \times 10^{-6},$$

$$\boxed{\text{لا يمكن أن يترسّب Ca(OH)}_2}.$$

بالنسبة إلى كربونات الكالسيوم، يجب أخذ بروتنة الكربونات في الحسبان. عند $pH = 10$ ،

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = 10^{pK_{a2} - pH} = 10^{0.33} = 2.138.$$

كذلك،

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{6.37-10} = 2.34 \times 10^{-4},$$

لذا فإن إسهام حمض الكربونيك ضئيل ويمكن إهماله. ومن ثم، قبل الترسيب،

$$[\text{CO}_3^{2-}] \approx \frac{8.020 \times 10^{-3}}{1 + 2.138} = 2.56 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

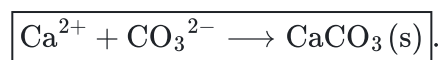
حاصل الضرب الأيوني الابتدائي هو

$$Q_{\text{CaCO}_3} = (8.019 \times 10^{-3})(2.56 \times 10^{-3}) = 2.05 \times 10^{-5}.$$

وبما أن

$$2.05 \times 10^{-5} \gg 3.31 \times 10^{-9},$$

فإن كربونات الكالسيوم تترسب:



ويؤدي ترسبها إلى مزيد من الانخفاض في تركيز الكالسيوم، مما يعزز استبعاد ترسب هيدروكسيد الكالسيوم.

8.3 — كتلة البوليمر المرتبطة بالبلورة

ضع دائرة حول الكتلة المحصورة بين قوسين على اليمين بكاملها، ذات الدليل السفلي 8، والتي تحتوي على مجموعات COOH الجانبية.

هذه هي كتلة بولي(حمض الأكرليك):

• الوحدة المتكررة في الصورة الحمضية: $[\text{*}] \text{CC}(\text{C}(=\text{O})\text{O}) [\text{*}]$.

• الوحدة المتكررة للبولي أكريلات المنزوعة البروتون: $[\text{*}] \text{CC}(\text{C}(=\text{O}) [\text{O}-]) [\text{*}]$.

تمتد مجموعات الكربوكسيلات سالبة الشحنة عند مواقع الكالسيوم على سطح البلورة النامية. وتمتد كتلة بولي(أكسيد الإيثيلين) المميّهة، التي يكون تمثيل SMILES لوحدها المتكررة $[\text{*}] \text{CCO} [\text{*}]$ ، إلى الماء المحيط وتوفر تثبيتاً فراغياً.

يشير $[\text{*}]$ هنا إلى استمرار سلسلة البوليمر؛ وعدد الوحدات المتكررة هو ثمانى لكتلة حمض الأكرليك و68 لكتلة أكسيد الإيثيلين. ولا يحدد الرسم أي انتظام فراغي للسلسلة. ولا تصف تمثيلات SMILES لهذه الشظايا الترتيب المكاني للسلاسل الممتدة.

8.4 — كمية البوليمر المحتفظ بها

ينسب ميزان المعايرة المقصود استهلاك الهيدروكسيد المضاف إلى المجموعات الحمضية في البوليمر:



حيث يرمز R إلى السلسلة الرئيسية للبوليمر.

عند الأس الهيدروجيني المقاس،

$$\frac{[\text{RCOO}^-]}{[\text{RCOOH}]} = 10^{12.30-4.88} = 2.63 \times 10^7.$$

وبناءً على ذلك، فإن الكسر الذي تمثله المجموعات الحمضية المنزوعة البروتون هو

$$\alpha = \frac{1}{1 + 10^{4.88-12.30}} = 0.999999962 \approx 1.$$

يوفر هيدروكسيد الصوديوم المضاف، $[\text{+Na}] \cdot [\text{-OH}]$ ،

$$n_{\text{OH}^-,0} = (0.050 \text{ dm}^3)(0.19 \text{ mol dm}^{-3}) = 9.50 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

الحجم النهائي هو

$$V = 0.050 + 0.200 = 0.250 \text{ dm}^3.$$

$$pOH = 14.00 - 12.30 = 1.70 \text{ وأن}$$

$$[OH^-]_{\text{final}} = 10^{-1.70} = 1.995 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3},$$

ومن ثمّ

$$n_{OH^-, \text{final}} = (0.250)(1.995 \times 10^{-2}) = 4.988 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

إذن، كمية مجموعات الكربوكسيل المنزوعة البروتون المستنتجة من هذا الميزان هي

$$n_{\text{carboxylate}} = 9.50 \times 10^{-3} - 4.988 \times 10^{-3} = 4.512 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

تحتوي كل سلسلة بوليمر على ثماني مجموعات حمضية، لذا

$$n_P = \frac{n_{\text{carboxylate}}}{8\alpha} = 5.640 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

تحتوي السلسلة المرسومة على 68 وحدة متكررة من أكسيد الإيثيلين، وثمانى وحدات متكررة من حمض الأكرليك، وذرتي هيدروجين طرفيتين. وتبلغ كتلتها المولية في الصورة الحمضية تقريباً

$$M_P = 68(44.052) + 8(72.062) + 2(1.008) = 3574 \text{ g mol}^{-1}.$$

إذن،

$$m_P = n_P M_P = (5.640 \times 10^{-4})(3574) = 2.016 \text{ g.}$$

مع مراعاة دقة القياسات المقدّمة،

$$m_P \approx 2.0 \text{ g, } \quad \text{النسبة المحتفظ بها} \approx 100\%.$$

تتوافق الزيادة الصغيرة المحسوبة فوق الكمية الابتدائية البالغة 2 g مع التقريب: إذ إن التعادل الكامل لكمية مقدارها 2.000 g بالضبط سيعطي $pH \approx 12.303$.

8.5 — الشكل البلوري لكاربونات الكالسيوم

بالنسبة إلى لبّ متعادل من كربونات الكالسيوم ذي تركيب ستوكيومترى، تُعزى شحنة الجسيم السالبة إلى مجموعات الكربوكسيل المنزوعة البروتون في البوليمر. وتسهم كل سلسلة بنحو ثماني شحنات أولية سالبة. ومن ثمّ فإن عدد السلاسل المرتبطة بكل جسيم هو

$$N_P = \frac{|Z|}{8\alpha} \approx \frac{800}{8} = 100.$$

مع مراعاة فقدان ذرات الهيدروجين الحمضية، تكون مساهمة الجزء العضوي لكل مول من الجسيمات الهجينة

$$M_{\text{organic}} \approx 100(3574 - 8(1.008)) = 3.57 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}.$$

ومن ثمّ تكون مساهمة الجزء غير العضوي

$$M_{\text{inorganic}} = 8.01 \times 10^8 - 3.57 \times 10^5 = 8.0064 \times 10^8 \text{ g mol}^{-1}.$$

يعطي الفحص بالمجهر الإلكتروني قطر الجزء غير العضوي. وعليه

$$r = 50 \text{ nm} = 5.00 \times 10^{-6} \text{ cm,}$$

ويكون حجم الجزء غير العضوي لكل جسيم

$$V_{\text{inorganic}} = \frac{4\pi r^3}{3} = 5.236 \times 10^{-16} \text{ cm}^3.$$

كتلة الجزء غير العضوي لكل جسيم هي

$$m_{\text{inorganic}} = \frac{M_{\text{inorganic}}}{N_A} = 1.330 \times 10^{-15} \text{ g.}$$

إذن،

$$\rho = \frac{m_{\text{inorganic}}}{V_{\text{inorganic}}} = \frac{1.330 \times 10^{-15}}{5.236 \times 10^{-16}} \approx 2.54 \text{ g cm}^{-3}.$$

تتطابق هذه القيمة مع كثافة الفاتيريت الواردة في الجدول:

تحدّد بيانات الجسيم المفرد الفاتيريت

للفاتيريت والكالسيت والأراغونيت جميعاً التركيب الأيوني الذي يمثّله $[Ca+2] \cdot [O-] [O-] C(=O)$. ولا يميّز تمثيل SMILES هذا بين شبكاتها البلورية.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.