

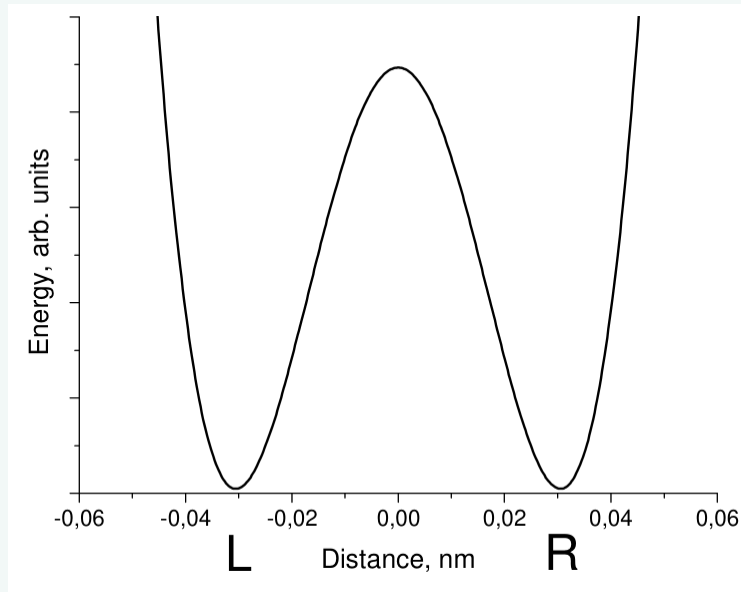
المسألة 1: النفق البروتوني

إن نفاذ البروتون عبر حواجز الطاقة بفعل النفق الكمومي ظاهرة مهمة يمكن رصدها في كثير من الأنواع الكيميائية المعقدة التي تحتوي على روابط هيدروجينية (DNA، والبروتينات، وغيرها). ويُعد البروبانديال (المالونالدهيد) من أبسط الجزيئات التي يمكن أن يحدث فيها انتقال للبروتون داخل الجزيء.

1.1 ارسم الصيغة المكثفة للبروبانديال وبنيتي اثنين من تماكباته اللذين يمكن أن يوجد في حالة اتزان مع البروبانديال.

1.2 يكون البروبانديال في المحلول المائي حمضاً ضعيفاً، وتُقارب قوته قوة حمض الأسيتيك. حدّد ذرة الهيدروجين الحمضية. فسّر حموضته (اختر أحد الخيارات في ورقة الإجابة).

يوضح الرسم أدناه منحنى الطاقة لانتقال البروتون داخل الجزيء (اعتماد الطاقة على مسافة حركة البروتون (بوحدة nm)). ويتخذ منحنى الطاقة شكل بئرين متناظرين.

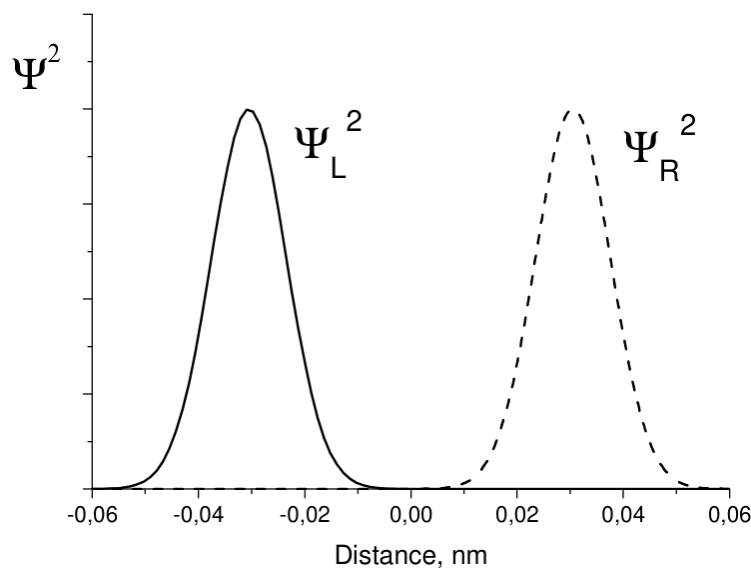


1.3 ارسم البنيتين المقابلتين لنقطتي الحد الأدنى على هذا المنحنى.

يكون البروتون غير متموضع بين ذرتين، ويتذبذب بين نقطتي الحد الأدنى L و R بتردد زاوي $\omega = 6.48 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ وتعتمد كثافة احتمال البروتون على الزمن كما يأتي:

$$\Psi^2(x, t) = \frac{1}{2} [\Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x) + (\Psi_L^2(x) - \Psi_R^2(x)) \cos(\omega t)],$$

تصف الدالتان الموجيتان $\Psi_L(x)$ و $\Psi_R(x)$ بروتوناً متموضعاً في البئر اليسرى والبئر اليمنى، على الترتيب:



1.4 اكتب تعبيرات كثافة الاحتمال عند ثلاث لحظات: (a) $t = 0$, (b) $t = \pi/(2\omega)$, (c) $t = \pi/\omega$. ارسم رسوماً تخطيطية لهذه الدوال الثلاث.

1.5 حدّد، دون إجراء حسابات، احتمال العثور على البروتون في البئر اليسرى عند $t = \pi/(2\omega)$

1.6 ما الزمن اللازم لانتقال بروتون من إحدى البئرين إلى الأخرى؟ وما متوسط سرعة البروتون أثناء الانتقال؟

1.7 قدر، انطلاقاً من منحني الطاقة، عدم اليقين في موضع البروتون الذي يُكوّن الروابط الهيدروجينية. قدر الحد الأدنى لعدم اليقين في سرعة البروتون. قارن هذه القيمة بالقيمة التي حصلت عليها في 1.6، واستنتج نتيجة بشأن النفق البروتوني (اختر أحد الخيارات في ورقة الإجابة).

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **1.1:** البروبانديال (المالونالدهيد)، $\text{OHC}-\text{CH}_2-\text{CHO}$ ، وصيغة SMILES له هي $\text{O}=\text{CCC}=\text{O}$. ومتماكباه الإينوليان الهندسيان هما **(Z)-3-هيدروكسي بروب-2-ينال**، $\text{O}=\text{C}/\text{C}=\text{C}\backslash\text{O}$ ، و**(E)-3-هيدروكسي بروب-2-ينال**، $\text{O}=\text{C}/\text{C}=\text{C}/\text{O}$.

• **1.2:** يمكن لأيّ من ذرتي الهيدروجين المتكافئتين على مجموعة CH_2 المركزية أن ينفصل في التفكك الأول. وفي الشكل الإينولي، يكون الهيدروجين الحمضي المقابل على مجموعة OH . وتستقر القاعدة المرافقة، **إينولات البروبانديال**، $\text{O}=\text{C}[\text{CH}-]\text{C}=\text{O}$ ، بفعل عدم تموضع الشحنة السالبة وتوزعها على مجموعتي الكربونيل كلتيهما.

• **1.3:** تمثل نقطتا الحد الأدنى ترتيبين متكافئين من **(Z)-3-هيدروكسي بروب-2-ينال**، يحتوي كل منهما على رابطة هيدروجينية داخل الجزيء: $\text{O}=\text{C}/\text{C}=\text{C}\backslash\text{O}$ ، L ، و $\text{O}=\text{C}/\text{C}=\text{C}/\text{O}$ ، R . وعند تثبيت هيكل الذرات الثقيلة، يرتبط البروتون بالأكسجين الأيسر في L وبالأكسجين الأيمن في R : وتتغير مواضع الروابط المزدوجة تبعاً لذلك.

• **1.4:**

$$(a) \Psi^2(x, 0) = \Psi_L^2(x) \text{ :القيمة اليسرى.}$$

$$(b) \Psi^2\left(x, \frac{\pi}{2\omega}\right) = \frac{1}{2} [\Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x)] \text{ :قمتان متساويتان، تُضرب كل منهما في النصف.}$$

$$(c) \Psi^2\left(x, \frac{\pi}{\omega}\right) = \Psi_R^2(x) \text{ :القيمة اليمنى.}$$

• **1.5:** $P_L = 1/2 = 50\%$

• 1.6: $t_{\text{transfer}} = 4.85 \times 10^{-12} \text{ s} = 4.85 \text{ ps}$ ؛ ومتوسط سرعة الانتقال المقدَّر من الرسم هو $\bar{v} \approx 12 \text{ m s}^{-1}$.

• 1.7: باستخدام المسافة الفاصلة كاملةً مقياساً لعدم اليقين في الموضع، $\Delta x \sim 0.060 \text{ nm}$ ، نحصل على $\Delta v_{\text{min}} \sim 5.3 \times 10^2 \text{ m s}^{-1}$ ، أي نحو 40 ضعف متوسط سرعة الانتقال. ويعطي التقدير الدقيق القائم على الجذر التربيعي لمتوسط مربع الانحراف لقيمتين ضيقتين متساويتين في احتمال الإشغال قيمة تقارب $1.1 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$. ومن ثم لا يمكن وصف هذا الانتقال النفقي بسرعة ومسار كلاسيكيين محددين بدقة.

الحل

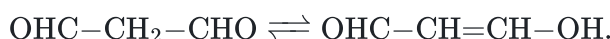
1.1 — البروبانديال ومتماكباة الإينوليان

يحتوي البروبانديال على مجموعة ألدهيد عند كل طرف من طرفي سلسلة مكَّونة من ثلاث ذرات كربون:



اسمه البروبانديال، ويُسمَّى أيضاً المألونالدهيد، وصيغة SMILES له هي O=CCC=O.

يمكن لمجموعة ألدهيد أن تخضع للتحويل التوتومري الكيتوني-الإينولي باستخدام ذرة هيدروجين من ذرة الكربون المركزية:



يحمل الناتج، 3-هيدروكسي بروب-2-ينال، مستبدلين مختلفين على كل ذرة كربون من ذرتي الرابطة المزدوجة كربون-كربون، ولذلك له متماكبان هندسيان:

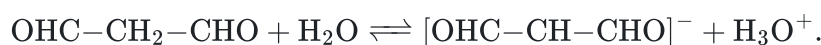
المتماكب	SMILES	الرسم المطلوب
(Z)-3-هيدروكسي بروب-2-ينال	<chem>O=C/C=C\O</chem>	ضع المستبدلين CHO و OH على الجانب نفسه من الرابطة المزدوجة كربون-كربون.
(E)-3-هيدروكسي بروب-2-ينال	<chem>O=C/C=C/O</chem>	ضع المستبدلين CHO و OH على جانبيين متقابلين من الرابطة المزدوجة كربون-كربون.

يمكن لكل منهما أن يتحول إلى البروبانديال وبالعكس عن طريق التحويل التوتومري. ولا يؤدي تكوُّن الإينول عند الطرفين المتقابلين للجزء الابتدائي المتناظر إلى إنتاج متماكبات بنيوية متميزة إضافية.

1.2 — الهيدروجين الحمضي وتثبيت القاعدة المرافقة

حدِّد، في بنية ثنائي الألدهيد، ذرة هيدروجين على ذرة الكربون المركزية في مجموعة CH2. تكون ذرتا الهيدروجين متكافئتين قبل التفكك؛ ويؤدي فقدان أيٍّ منهما إلى القاعدة المرافقة نفسها.

يمكن تمثيل التفكك في الوسط المائي كما يأتي



هنا صيغة SMILES للماء هي O، ولأيون الهيدرونيوم هي [OH3+]، ولأيون هو إينولات البروبانديال، ويُمثَّل بالصيغة O=C[CH-]C=O.

للأيون ثلاث صيغ رنينية مساهمة رئيسية:

موضع الشحنة الشكلية السالبة	صيغة SMILES للصيغة المساهمة
ذرة الكربون المركزية	<chem>O=C[CH-]C=O</chem>
ذرة الأكسجين اليسرى	<chem>C=CC=O[O-]</chem>
ذرة الأكسجين اليمنى	<chem>O=CC=C[O-]</chem>

هذه تمثيلات لأيون نفسه ذي الشحنة غير المت موضعة، وليست أنواعاً كيميائية منفصلة في حالة اتزان. تتوزع الشحنة السالبة على هيكل مترافق يحتوي على مجموعتي الكربونيل كليهما، مع مساهمات مهمة تضعها على ذرات الأكسجين الكهروسالبة. وهذا يثبت القاعدة المرافقة ويفسّر الحموضة.

في التوتومر الإينولي، تؤدي إزالة هيدروجين الهيدروكسيل إلى القاعدة المرافقة نفسها ذات الشحنة غير المتموضعة. ولذلك يُوصف الموقع الحمضي بأنه هيدروجين مرتبط بذرة الكربون المركزية في شكل ثنائي الألدهيد، وهيدروجين الهيدروكسيل في الشكل الإينولي.

1.3 — البنيتان عند نقطتي الحد الأدنى

ينتقل البروتون بين ذرتي الأكسجين في (Z)-3-هيدروكسي بروب-2-ينال الذي يحتوي على رابطة هيدروجينية داخل الجزيء.

اقرأ البنيتين التاليتين مع إبقاء هيكل الأكسجين-الكربون-الكربون-الكربون-الأكسجين في الاتجاه الفراغي نفسه:

نقطة الحد الأدنى	البنية المكثفة	الاسم وصيغة SMILES
L	HO-CH=CH-CHO	(Z)-3-هيدروكسي بروب-2-ينال، O/C=C\C=O
R	OHC-CH=CH-OH	(Z)-3-هيدروكسي بروب-2-ينال، O=C/C=C\O

عند الرسم، اثن السلسلة المستوية تقريباً بحيث تتقابل ذرتا الأكسجين، فتتكون حلقة سداسية الأعضاء مغلقة برابطة هيدروجينية وتشمل ذرة الهيدروجين المنتقلة.

- **L:** ارسم رابطة تساهمية من ذرة الأكسجين اليسرى إلى الهيدروجين، ورابطة هيدروجينية منقطة إلى ذرة الأكسجين اليمنى: O-H...O. تكون رابطة الكربون-الأكسجين اليسرى أحادية، واليمنى مزدوجة.
- **R:** ارسم الهيدروجين مرتبطاً تساهمياً بذرة الأكسجين اليمنى، مع رابطة منقطة إلى ذرة الأكسجين اليسرى: O...H-O. تكون رابطة الكربون-الأكسجين اليسرى مزدوجة، واليمنى أحادية.

يتغير موضع الرابطة المزدوجة كربون-كربون في الوقت نفسه. ترمز صيغ SMILES كيفية اتصال الذرات وهندسة الألكين، لكن يجب إظهار التشكل المتجه إلى الداخل والرابطة الهيدروجينية المنقطة على نحو منفصل.

الترتيبان متكافئان بالتناظر، وهو ما يفسر تساوي عمقي البئر. وهما ليسا المتماكين E و Z الواردين في الجزء 1.1.

1.4 — كثافات الاحتمال والرسوم التخطيطية

أعد كتابة التعبير المعطى باستخدام متطابقات نصف الزاوية:

$$\Psi^2(x, t) = \cos^2\left(\frac{\omega t}{2}\right) \Psi_L^2(x) + \sin^2\left(\frac{\omega t}{2}\right) \Psi_R^2(x).$$

(a) عند $t = 0$:

$$\Psi^2(x, 0) = \Psi_L^2(x).$$

ارسم القمة اليسرى المعطاة، المتمركزة تقريباً عند -0.030 nm ، بشكلها وارتفاعها الأصليين.

(b) عند $t = \pi/(2\omega)$:

بما أن $\cos(\omega t) = \cos(\pi/2) = 0$ ،

$$\Psi^2\left(x, \frac{\pi}{2\omega}\right) = \frac{1}{2} \Psi_L^2(x) + \frac{1}{2} \Psi_R^2(x).$$

ارسم قمتين متساويتين متمركزتين تقريباً عند -0.030 nm و $+0.030 \text{ nm}$. لكل مكُون العرض الأصلي نفسه، ولكن بنصف ارتفاعه الأصلي ومساحة تحت المنحنى تساوي $1/2$.

(c) عند $t = \pi/\omega$:

بما أن $\cos(\omega t) = \cos \pi = -1$ ،

$$\Psi^2\left(x, \frac{\pi}{\omega}\right) = \Psi_R^2(x).$$

ارسم القمة اليمنى المعطاة، المتمركزة تقريباً عند $+0.030 \text{ nm}$ ، بشكلها وارتفاعها الأصليين.

1.5 — الاحتمال في البئر اليسرى

عند $t = \pi/(2\omega)$ ، تكون الكثافة متناظرة بين البئرين. والاحتمال الكلي يساوي واحدًا، لذا يكون احتمال كل بئر

$$P_L = \frac{1}{2}.$$

1.6 — زمن الانتقال ومتوسط السرعة

يبدأ البروتون في الحالة المتموضعة في اليسار عند $t = 0$ ، ويصل للمرة الأولى إلى الحالة المتموضعة في اليمين عندما $\omega t = \pi$. ومن ثم،

$$t_{\text{transfer}} = \frac{\pi}{\omega} = \frac{\pi}{6.48 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}} = \boxed{4.85 \times 10^{-12} \text{ s}}.$$

وهذا يساوي نصف زمن دورة التذبذب.

من الرسم، تقع نقطتا الحد الأدنى تقريبًا عند -0.030 nm و $+0.030 \text{ nm}$ ، ولذلك فإن المسافة الفاصلة بينهما هي

$$d = 0.060 \text{ nm} = 6.0 \times 10^{-11} \text{ m}.$$

التقدير المطلوب بقسمة المسافة على الزمن هو

$$\bar{v} = \frac{d}{t_{\text{transfer}}} = \frac{6.0 \times 10^{-11} \text{ m}}{4.848 \times 10^{-12} \text{ s}} = 12.4 \text{ m s}^{-1} \approx \boxed{12 \text{ m s}^{-1}}.$$

تحدُّ دقة قراءة المسافة من الرسم من دقة النتيجة.

1.7 — عدم اليقين في الموضع والسرعة

يعطي الرسم مسافة مميزة لعدم تموضع البروتون مقدارها

$$\Delta x \sim d = 0.060 \text{ nm} = 6.0 \times 10^{-11} \text{ m}.$$

استخدم علاقة عدم اليقين بين الموضع وكمية الحركة،

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2},$$

ولبروتون غير نسبي، $\Delta p_x = m_p \Delta v_x$. ومن ثم،

$$\Delta v_x \geq \frac{\hbar}{2m_p \Delta x}.$$

باستخدام الثوابت القياسية

$$\hbar = 1.055 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad m_p = 1.673 \times 10^{-27} \text{ kg},$$

يكون التقدير المستند إلى الرسم

$$\Delta v_{\min} \sim \frac{1.055 \times 10^{-34}}{2(1.673 \times 10^{-27})(6.0 \times 10^{-11})} = \boxed{5.3 \times 10^2 \text{ m s}^{-1}}.$$

بالمقارنة مع الجزء 1.6،

$$\frac{\Delta v_{\min}}{\bar{v}} \approx \frac{525}{12.4} \approx 42.$$

ينبغي هنا التمييز بين اصطلاحين يؤديان إلى اختلاف بمعامل مقداره اثنان. ففي علاقة عدم اليقين الدقيقة، يدل Δx على انحراف معياري، لا على امتداد مكاني كامل. وعند تساوي احتمالي الإشغال، يكون الانحراف المعياري للموضع لقيمتين ضيقتين متمركزتين عند $\pm 0.030 \text{ nm}$ مساويًا تقريبًا لـ 0.030 nm . ويعطي هذا التقدير

$$\Delta v_{\min} \sim 1.1 \times 10^3 \text{ m s}^{-1},$$

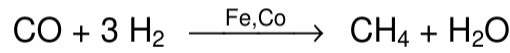
وهو ما يؤدي إلى الاستنتاج نفسه.

عدم اليقين في السرعة أكبر بكثير من السرعة المحسوبة بقسمة المسافة على الزمن. ولذلك يقدّم الجزء 1.6 سرعة انتقال مميزة، لكنه لا يثبت وجود مسار كلاسيكي عبر الحاجز بسرعة محددة بدقة. ويتطلب الانتقال وصفاً بميكانيكا الكم.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 2: كيمياء النانو

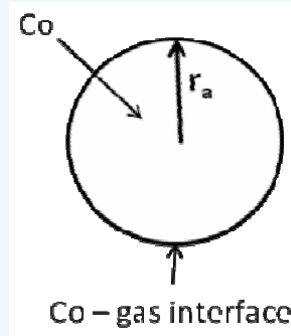
تُعدّ فلزات مجموعة الحديد الفرعية حفّازات فعّالة لهدرجة CO (تفاعل فيشر-تروبش)



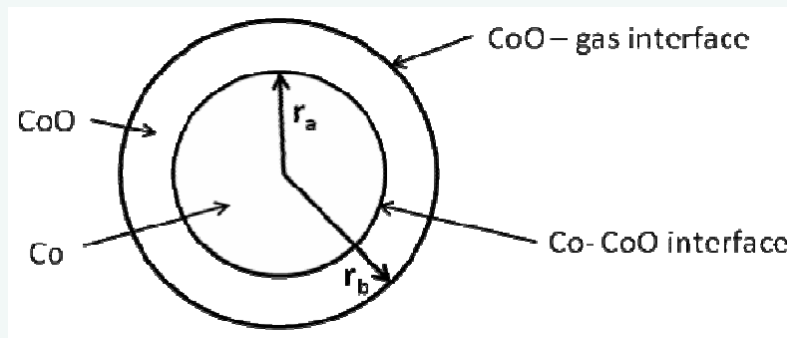
غالباً ما يُستخدم الحفّاز (مثل الكوبالت) على هيئة جسيمات نانوية صلبة ذات بنية كروية (الشكل 1). ويؤدي تصغير حجم الحفّاز إلى زيادة نشاطه الحفزي بدرجة كبيرة. غير أن التفاعل الجانبي غير المرغوب فيه يتضمن أكسدة الحفّاز:



يتكوّن أكسيد الكوبالت الصلب في طور كتلي في وعاء التفاعل. ويتسبب ذلك في فقدان غير عكوس من كتلة الحفّاز. ويمكن أيضاً أن يترسّب أكسيد الكوبالت الصلب على سطح Co(s). وفي هذه الحالة تتكوّن طبقة كروية جديدة حول سطح الحفّاز (انظر الشكل 2)، وينخفض النشاط الحفزي.



الشكل 1



الشكل 2

لنر كيف يؤثر تكوّن الجسيمات النانوية في اتزان التفاعل (1).

$$G^0(r) = G^0(\text{bulk}) + \frac{2\sigma}{r} V$$

2.1 احسب طاقة غيبس القياسية $\Delta_r G^0(1)$ وثابت الاتزان للتفاعل (1) عند $T = 500 \text{ K}$.

2.2 احسب ثابت الاتزان للتفاعل (1) عندما يكون حفّاز الكوبالت مشتملاً على هيئة جسيمات كروية (الشكل 1) نصف قطرها:

(a) 10^{-8} m

(b) 10^{-9} m

التوتر السطحي عند السطح الفاصل بين Co والغاز هو 0.16 J m^{-2} . ويكون CoO طوراً كتلياً.

وُضع مزيج الغازات المشاركة في تفاعل فيشر-تروبش (H_2O , H_2 , CH_4 , CO) في وعاء تفاعل يحتوي على حفّاز الكوبالت. الضغط الكلي هو $p = 1 \text{ bar}$ ، ودرجة الحرارة هي $T = 500 \text{ K}$. والكسر المولي للهيدروجين (%) في المزيج هو 0.15 %.

2.3 ما الحد الأدنى للكسر المولي للماء (%) في مزيج الغازات الذي تصبح عنده الأكسدة التلقائية غير المرغوب فيها للحفّاز ممكنة، بحيث يمكن أن يظهر CoO الصلب في طور كتلي في النظام؟ افترض أن حفّاز الكوبالت يكون على هيئة

(a) طور كتلي

(b) جسيمات نانوية كروية ذات $r_a = 1 \text{ nm}$ (الشكل 1).

2.4 ماذا تقترح لحماية جسيمات Co النانوية من الأكسدة التلقائية المصحوبة بتكوّن CoO في طور كتلي، عند ثبات النسبة $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$ وثبات درجة الحرارة:

(a) زيادة r_a

(b) تقليل r_a

(c) تغيير r_a ليس له تأثير.

افترض الآن أن أكسيد الكوبالت الصلب يكون طبقة كروية حول جسيم نانوي من الكوبالت. في هذه الحالة يحتوي الجسيم النانوي على كل من مادة متفاعلة (Co) وناتج (CoO) (الشكل 2).

في المسائل التالية، ارمز إلى التوترات السطحية بالرمزين $\sigma_{\text{CoO-Co}}$ ، $\sigma_{\text{CoO-gas}}$ ، وإلى أنصاف الأقطار بالرمزين r_a ، r_b ، وإلى الحجوم المولية بالرمزين $V(\text{CoO})$ ، $V(\text{Co})$.

2.5 اكتب التعبير عن دالة غيبس المولية القياسية لـ CoO.

2.6 اكتب التعبير عن دالة غيبس المولية القياسية لـ Co.

تلميح. إذا أحاط سطحان فاصلان كرويان بجسيم نانوي، فإن الضغط الزائد عند مركزه يُعطى بالتعبير

$$P_{\text{in}} - P_{\text{ex}} = \Delta P = \Delta P_1 + \Delta P_2 = 2 \frac{\sigma_1}{r_1} + 2 \frac{\sigma_2}{r_2}$$

حيث σ_i ، r_i هما نصف القطر والتوتر السطحي عند السطح الفاصل الكروي i ، على الترتيب.

2.7 عبّر عن طاقة غيبس القياسية للتفاعل (1)، $\Delta_r G^0(1, r_a, r_b)$ ، بدلالة $\Delta_r G^0(1)$ و $V(\text{CoO})$ و $V(\text{Co})$ ، r_b ، r_a ، $\sigma_{\text{CoO-Co}}$ ، $\sigma_{\text{CoO-gas}}$.

2.8 عندما تبدأ الأكسدة التلقائية لـ Co، يكون نصف قطر الطبقتين في الجسيم النانوي (الشكل 2) متساويين تقريباً، $r_a = r_b = r_0$ ، ويكون $\Delta_r G^0(1, r_a, r_b) = \Delta_r G^0(1, r_0)$. افترض أن $\sigma_{\text{CoO-gas}} = 2\sigma_{\text{CoO-Co}}$. أيّ رسم بياني في ورقة الإجابة يصف بصورة صحيحة اعتماد $\Delta_r G^0(1, r_0)$ على r_0 ؟

2.9 ماذا تختار لحماية جسيمات Co النانوية من التكوّن التلقائي للطبقة الخارجية من CoO، عند ثبات النسبة $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$ وثبات درجة الحرارة:

(a) زيادة r_0

(b) تقليل r_0

(c) تغيير r_0 ليس له تأثير.

المادة	$\rho, \text{ g cm}^{-3}$	$\Delta_f G_{500}^0, \text{ kJ mol}^{-1}$
Co (صلب)	8.90	
CoO (صلب)	5.68	-198.4
H ₂ O (غاز)		-219.1

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

للاختصار، نعرّف

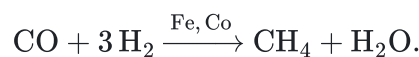
$$\sigma_o = \sigma_{\text{CoO-gas}}, \quad \sigma_i = \sigma_{\text{CoO-Co}}, \quad V_c = V(\text{Co}), \quad V_o = V(\text{CoO}).$$

- 2.1 : $K_{\text{bulk}} = 6.88 \times 10^{-3}$ ، $\Delta_r G^0(1) = +20.7 \text{ kJ mol}^{-1}$
- 2.2 : (a) $K(10^{-8} \text{ m}) = 7.24 \times 10^{-3}$ (b) $K(10^{-9} \text{ m}) = 1.14 \times 10^{-2}$
- 2.3 : القيم الحدية للكسر المولي للماء: (a) 21.8% (b) 13.1%. تكون الأكسدة في الاتجاه الأمامي تلقائية عند تجاوز القيمة الحدية لكل حالة.
- 2.4 : r_a زيادة (a).
- 2.5 : $G_{\text{CoO}}^0 = G_{\text{CoO}}^0(\text{bulk}) + \frac{2\sigma_o V_o}{r_b}$
- 2.6 : $G_{\text{Co}}^0 = G_{\text{Co}}^0(\text{bulk}) + 2V_c \left(\frac{\sigma_o}{r_b} + \frac{\sigma_i}{r_a} \right)$
- 2.7 : $\Delta_r G^0(1, r_a, r_b) = \Delta_r G^0(1) + \frac{2\sigma_o}{r_b} (V_o - V_c) - \frac{2\sigma_i V_c}{r_a}$
- 2.8 : $\Delta_r G^0(1, r_0) = \Delta_r G^0(1) + A/r_0$ ، حيث $A = 2\sigma_i(2V_o - 3V_c) > 0$. المنحنى متناقص ومحدّب نحو الأعلى، ويقترب من $+20.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ من الأعلى مع ازدياد r_0 .
- 2.9 : r_0 تقليل (b) ، في ظل افتراض التوتر السطحي الوارد في 2.8.

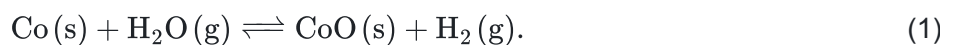
الحل

الأنواع الجزيئية هي أول أكسيد الكربون، CO، $[-C] \# [+O]$ ؛ والميثان، CH₄، C؛ والهيدروجين، H₂، $[H][H]$ ؛ والماء، H₂O، O. الكوبالت مادة صلبة فلزية: يمثّل [Co] ذرة منفردة، ولا يمثّل شبكته الفلزية. وأكسيد الكوبالت الثنائي مادة صلبة أيونية: يبيّن [Co+2] . [O-2] الأيونات المكوّنة له، لكنه لا يحدّد شبكته البلورية.

معادلة التفاعل الحفزي الموزونة هي



واتزان الأكسدة المدروس في جميع أجزاء المسألة هو



نستخدم في الحسابات

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad M(\text{Co}) = 58.93 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{O}) = 16.00 \text{ g mol}^{-1}.$$

2.1 — طاقة غيبس للتفاعل في الطور الكتلي وثابت الاتزان

طاقات غيبس القياسيتين لتكوّن عنصري الكوبالت والهيدروجين في حالتَيْهما القياسيتين تساويان صفرًا. لذلك،

$$\begin{aligned}\Delta_r G^0(1) &= \Delta_f G^0(\text{CoO}) + \Delta_f G^0(\text{H}_2) - \Delta_f G^0(\text{Co}) - \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}) \\ &= (-198.4) + 0 - 0 - (-219.1) \\ &= \boxed{+20.7 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

بما أن $\Delta_r G^0 = -RT \ln K$ ، فإن

$$K_{\text{bulk}} = \exp\left(-\frac{20700}{8.314 \times 500}\right) = \boxed{6.88 \times 10^{-3}}.$$

تساوي فعالية كل مادة صلبة نقية في الطور الكتلي الواحد الصحيح. وباعتبار الغازات مثالية،

$$K_{\text{bulk}} = \frac{p(\text{H}_2)/p^0}{p(\text{H}_2\text{O})/p^0} = \frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})}.$$

إذن K كمية لا بُدعية.

2.2 — ثوابت الاتزان لجسيمات الكوبالت النانوية

الحجم المولي للكوبالت هو

$$V_c = \frac{M(\text{Co})}{\rho(\text{Co})} = \frac{58.93}{8.90} = 6.621 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 6.621 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

يرفع التصحيح السطحي طاقة غيبس المولية للكوبالت المتفاعل:

$$G_{\text{Co}}^0(r_a) = G_{\text{Co}}^0(\text{bulk}) + \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}} V_c}{r_a}.$$

ولأن الأكسيد الناتج يبقى في طور كتلي، فإن

$$\boxed{\Delta_r G^0(1, r_a) = \Delta_r G^0(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}} V_c}{r_a}}.$$

وبناءً على ذلك،

$$K(r_a) = K_{\text{bulk}} \exp\left(\frac{2\sigma_{\text{Co-gas}} V_c}{r_a RT}\right).$$

باستخدام $\sigma_{\text{Co-gas}} = 0.16 \text{ J m}^{-2}$:

الجزء	m, r_a	$\text{kJ mol}^{-1}, 2\sigma V_c/r_a$	$\text{kJ mol}^{-1}, \Delta_r G^0(1, r_a)$	$K(r_a)$
(a)	10^{-8}	0.2119	20.488	7.24×10^{-3}
(b)	10^{-9}	2.1188	18.581	1.14×10^{-2}

تكون طاقة غيبس المولية لجسيمات الكوبالت الأصغر أعلى، مما يجعل أكسبتها إلى أكسيد في طور كتلي أكثر ملاءمة ترموديناميكياً.

2.3 — الحد الأدنى للكسر المولي للماء

عند تركيب غازي محدّد،

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q, \quad Q = \frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})} = \frac{x_{\text{H}_2}}{x_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

يُختزل الضغط الكلي لأن التفاعل يستهلك وينتج عددين متساويين من جزيئات الغاز.

تكون الأكسدة في الاتجاه الأمامي ملائمة ترموديناميكياً عندما

$$\Delta_r G < 0 \iff Q < K \iff x_{\text{H}_2\text{O}} > \frac{x_{\text{H}_2}}{K}.$$

ومن ثم فإن التركيب الحرج هو

$$x_{\text{H}_2\text{O},\text{crit}} = \frac{x_{\text{H}_2}}{K}, \quad x_{\text{H}_2} = \frac{0.15}{100} = 0.0015.$$

بالنسبة إلى (a) الكوبالت في الطور الكتلي، باستخدام ثابت الاتزان دون تقريب،

$$x_{\text{H}_2\text{O},\text{crit}} = \frac{0.0015}{0.00687714} = 0.2181,$$

وعليه،

$$x_{\text{H}_2\text{O},\text{crit}} = 21.8\%.$$

بالنسبة إلى (b) جسيمات الكوبالت ذات $r_a = 1 \text{ nm}$

$$x_{\text{H}_2\text{O},\text{crit}} = \frac{0.0015}{0.0114490} = 0.1310,$$

وعليه،

$$x_{\text{H}_2\text{O},\text{crit}} = 13.1\%.$$

عند هاتين القيمتين الحديتين، يكون $\Delta_r G = 0$ ؛ ولكي تكون الأكسدة في الاتجاه الأمامي تلقائية فعلاً، يلزم كسر مولّي للماء أعلى قليلاً عند الكسر المولّي المذكور للهيدروجين.

2.4 — حماية الكوبالت من تكون الأكسيد في طور كتلي

عند ثبات درجة الحرارة ونسبة ضغطي الغازين،

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}} V_c}{r_a} + RT \ln \frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})}.$$

ومن ثم،

$$\frac{\partial \Delta_r G}{\partial r_a} = \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}} V_c}{r_a^2} > 0.$$

تؤدي زيادة نصف قطر الجسيم إلى رفع طاقة غيبس للتفاعل وتنشيط الأكسدة:

$$r_a \text{ زيادة (a) نختار}$$

2.5 — دالة غيبس المولية للقشرة الأكسيدية

في الشكل الهندسي الموضح في الشكل 2، تقع القشرة الأكسيدية تحت السطح الفاصل الخارجي ذي نصف القطر r_b . ويتجاوز ضغطها ضغط الغاز الخارجي بمقدار

$$P_{\text{CoO}} - P_{\text{gas}} = \frac{2\sigma_o}{r_b}.$$

عند ثبات درجة الحرارة، يخضع الطور غير القابل للانضغاط تقريباً للعلاقة $dG_m = V_m dP$. لذلك،

$$G_{\text{CoO}}^0 = G_{\text{CoO}}^0(\text{bulk}) + \frac{2\sigma_o V_o}{r_b}.$$

2.6 — دالة غيبس المولية للبّ الكوبالت

يتعرض لبّ الكوبالت لزيادتي الضغط عبر كلا السطحين الفاصلين:

$$P_{\text{Co}} - P_{\text{gas}} = \frac{2\sigma_o}{r_b} + \frac{2\sigma_i}{r_a}.$$

وعليه،

$$G_{\text{Co}}^0 = G_{\text{Co}}^0(\text{bulk}) + 2V_c \left(\frac{\sigma_o}{r_b} + \frac{\sigma_i}{r_a} \right).$$

2.7 — طاقة غيبس للتفاعل لجسيم ذي قشرة أكسيدية

نطرح تصحيح الكوبالت من تصحيح الأكسيد. وتبقى مساهمات الغازات دون تغيير:

$$\Delta_r G^0(1, r_a, r_b) = \Delta_r G^0(1) + \frac{2\sigma_o V_o}{r_b} - \left(\frac{2\sigma_o V_c}{r_b} + \frac{2\sigma_i V_c}{r_a} \right).$$

لذلك،

$$\Delta_r G^0(1, r_a, r_b) = \Delta_r G^0(1) + \frac{2\sigma_o}{r_b} (V_o - V_c) - \frac{2\sigma_i V_c}{r_a}.$$

2.8 — الاعتماد على نصف القطر الابتدائي

نضع $\sigma_o = 2\sigma_i$ و $r_a = r_b = r_0$:

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0(1, r_0) &= \Delta_r G^0(1) + \frac{4\sigma_i}{r_0} (V_o - V_c) - \frac{2\sigma_i V_c}{r_0} \\ &= \left[\Delta_r G^0(1) + \frac{2\sigma_i}{r_0} (2V_o - 3V_c) \right]. \end{aligned}$$

الحجم المولي للأكسيد هو

$$V_o = \frac{58.93 + 16.00}{5.68} = 13.192 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

وبناءً على ذلك،

$$2V_o - 3V_c = 2(13.192) - 3(6.621) = 6.520 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} > 0.$$

نعرف

$$A = 2\sigma_i(2V_o - 3V_c) > 0.$$

الدالة المطلوبة هي

$$\Delta_r G^0(1, r_0) = 20.7 \text{ kJ mol}^{-1} + \frac{A}{r_0},$$

مع استخدام وحدات متسقة لـ A/r_0 .

مشتقاتها هما

$$\frac{d\Delta_r G^0}{dr_0} = -\frac{A}{r_0^2} < 0, \quad \frac{d^2\Delta_r G^0}{dr_0^2} = \frac{2A}{r_0^3} > 0.$$

يكون $r_0 > 0$ على المحور الأفقي للرسم البياني المطلوب، و $\Delta_r G^0(1, r_0)$ على المحور الرأسي. ويتناقص المنحنى بشدة عند أنصاف الأقطار الصغيرة، وينحني نحو الأعلى، ويصبح أكثر تسطحاً مقترباً من خط التقارب الأفقي

$$\Delta_r G^0 = +20.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

من الأعلى. وفي إطار النموذج الرياضي المعطى، يؤول إلى $+\infty$ عندما $r_0 \rightarrow 0^+$.

2.9 — حماية الكوبالت من تكون قشرة أكسيدية

في ظل افتراضات 2.8،

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0(1) + \frac{A}{r_0} + RT \ln \frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})}, \quad A > 0.$$

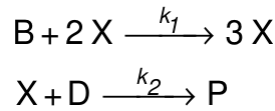
عند ثبات درجة الحرارة ونسبة الغازين، يؤدي تقليل r_0 إلى زيادة المساهمة السطحية الموجبة A/r_0 . وهذا يجعل تكوّن القشرة الأكسيدية أقل ملاءمة ترموديناميكياً.

r_0 : تقليل (b) نختار

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 3: التفاعلات الكيميائية غير المستقرة

تُظهر تفاعلات كيميائية عديدة سلوكاً حركياً غير مستقر. ففي ظروف مختلفة من التركيز ودرجة الحرارة، يمكن أن تجري هذه التفاعلات بأنماط متنوعة: مستقرة أو تدبذبية أو فوضوية. وتتضمن معظم هذه التفاعلات خطوات أولية ذات حفز ذاتي. تأمل آلية تفاعل بسيطة تتضمن خطوة ذات حفز ذاتي:



(حيث إن B و D متفاعلات، و X وسيط، و P ناتج).

3.1 اكتب معادلة التفاعل الكلية لهذه الآلية المكوّنة من خطوتين. واكتب معادلة السرعة الخاصة بـ X.

3.2 استنتج معادلة السرعة باستخدام تقريب الحالة المستقرة. وأوجد الرتب الآتية:

(i) رتبة التفاعل الجزئية بالنسبة إلى B؛

(ii) رتبة التفاعل الجزئية بالنسبة إلى D؛

(iii) الرتبة الكلية للتفاعل.

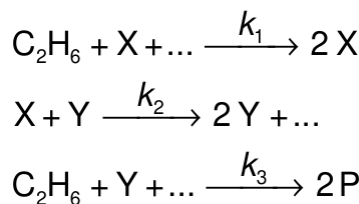
لنفترض أن التفاعل يجري في نظام مفتوح يُضاف فيه المتفاعلات B و D باستمرار إلى المزيج، بحيث يظل تركيزاهما ثابتين ومتساويين: $[\text{B}] = [\text{D}] = \text{const}$.

3.3 من دون حل المعادلة الحركية، ارسم المنحنى الحركي $[\text{X}](t)$ للحالتين:

$$1) \quad [\text{X}]_0 > \frac{k_2}{k_1}; \quad 2) \quad [\text{X}]_0 < \frac{k_2}{k_1}.$$

3.4 من دون حل المعادلة الحركية، ارسم المنحنى الحركي $[\text{X}](t)$ في الحالة التي يجري فيها التفاعل في وعاء مغلق، مع التراكم الابتدائية: $[\text{X}]_0 > \frac{k_2}{k_1}$ ، $[\text{B}]_0 = [\text{D}]_0$.

يمكن أن يكون السلوك الحركي أكثر تعقيداً بكثير في التفاعلات التي تتضمن عدة وسائط. تأمل آلية تفاعل مبسطة للاحتراق البارد للإيثان في الأكسجين:



في ظروف محددة، يُظهر هذا التفاعل سلوكًا تذبذبيًا:

الوسيطان هما البيروكسيد $C_2H_6O_2$ والألكهيد C_2H_4O ، أما P فهو ناتج مستقر.

3.5 حدّد X و Y و P. واملأ الفراغات في آلية التفاعل.

غالبًا ما تتحكم درجة الحرارة في سلوك التفاعلات غير المستقرة، إذ تؤثر في ثوابت السرعة. وفي آلية الأكسدة السابقة، لا تكون تذبذبات التراكيز ممكنة إلا إذا كان $k_1 \geq k_2$. وقد حدّدت معاملات معادلات أرهينيوس تجريبيًا:

الخطوة	$A, \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$E_A, \text{ kJ mol}^{-1}$
1	1.0×10^{11}	90
2	3.0×10^{12}	100

3.6 ما أعلى درجة حرارة يمكن عندها حدوث النمط التذبذبي؟ بين حساباتك.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 3.1



$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[B][X]^2 - k_2[D][X].$$

• **3.2** على فرع الحالة المستقرة غير الصفري،

$$[X]_{ss} = \frac{k_2[D]}{k_1[B]}, \quad v = \frac{k_2^2 [D]^2}{k_1 [B]}.$$

الرتب هي 1- بالنسبة إلى B، و 2 بالنسبة إلى D، و 1 للتفاعل ككل.

• **3.3** لنكتب $K = k_2/k_1$. 1. عندما يكون $[X]_0 > K$ ، يتزايد المنحنى باستمرار، ويكون مقعرًا إلى أعلى، ويصبح غير محدود عند زمن منتهٍ في النموذج المثالي. 2. عندما يكون $0 < [X]_0 < K$ ، يتناقص المنحنى باستمرار نحو الصفر. وإذا كان التركيز الابتدائي أعلى من $K/2$ ، فإنه يتقعر أولاً إلى أسفل، ويمر بنقطة انعطاف عند $K/2$ ، ثم يتقعر إلى أعلى؛ أما إذا كان التركيز الابتدائي مساوياً لـ $K/2$ أو أقل منه، فإنه يتقعر إلى أعلى بعد ذلك.

• **3.4** يرتفع المنحنى انطلاقاً من $[X]_0$ ، ويبلغ قيمة عظمى واحدة، ثم يتناقص مقترباً من المقارب الأفقي

$$[X]_{\infty} = [X]_0.$$

• **3.5** باستخدام التعيينات البنوية التي تحافظ على الهيكل الكربوني:

النوع الكيميائي	الهوية	الصيغة	SMILES
X	هيدروبيروكسيد الإيثيل	C_2H_5OOH	CCOO
Y	الإيثانال (الأسيتالدهيد)	CH_3CHO	CC=O
P	الإيثانول	C_2H_5OH	CCO

الفراغات، بالترتيب، هي الأكسجين O_2 ، $O=O$ ؛ والماء H_2O ، O ؛ والماء H_2O ، O . وترد الآلية المكتملة والموزونة أدناه.

$$T_{\max} = \frac{10\,000}{R \ln 30} \approx 354 \text{ K} \quad (81^\circ \text{C}).$$

الحل

3.1

في هذه الآلية الأولى، تمثل B وD وX وP أنواعًا كيميائية غير محددة، ولذلك لا يمكن تعيين أسماء جزيئية أو تمثيلات SMILES لها. الخطوتان هما



بجمعهما واختزال الوسيط نحصل على



بما أن الخطوتين أوليتان، فإن سرعتيهما هما

$$v_1 = k_1[B][X]^2, \quad v_2 = k_2[X][D].$$

ينتج عن كل حدوث للخطوة الأولى جزيء واحد صافٍ من X، بينما تستهلك الخطوة الثانية جزيئًا واحدًا. لذلك،

$$\frac{d[X]}{dt} = (3 - 2)v_1 - v_2 = k_1[B][X]^2 - k_2[D][X].$$

3.2

يفترض تقريب الحالة المستقرة أن معدل الإنتاج الصافي للوسيط يساوي الصفر تقريبًا:

$$0 \simeq [X] (k_1[B][X] - k_2[D]).$$

إلى جانب الحل ذي التركيز الصفري، يكون التركيز الثابت غير الصفري

$$[X]_{ss} = \frac{k_2[D]}{k_1[B]}.$$

بالتعويض في معدل تكوّن الناتج نحصل على

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[D][X]_{ss} = \frac{k_2^2 [D]^2}{k_1 [B]}.$$

إذن:

$$n_B = -1, \quad n_D = 2, \quad n_{\text{overall}} = -1 + 2 = 1.$$

يعطي الفرع الثابت الآخر، $[X] = 0$ ، سرعة تفاعل صفريّة. ويعطي الفرع غير الصفري قانون السرعة الشكلي المطلوب، مع أنه غير مستقر عندما تُثبت تراكيز المتفاعلات، كما يبيّن الجزء التالي.

3.3

نعرف

$$x = [X], \quad x_0 = [X]_0, \quad C = [B] = [D] > 0, \quad K = \frac{k_2}{k_1}.$$

هنا، K وحدات التركيز. وتصبح المعادلة الحركية

$$\dot{x} = Ck_1x(x - K).$$

التركيزان الثابتان هما $x = 0$ و $x = K$. وتحدد إشارة $\dot{x}$ اتجاه التغير من دون حل المعادلة.

في كل رسم تخطيطي، ضع الزمن على المحور الأفقي و x على المحور الرأسي.

الحالة 1: $x_0 > K$.

كلا العاملين x و $x - K$ موجب، ولذلك تتزايد x . وعلاوة على ذلك،

$$\ddot{x} = Ck_1(2x - K)\dot{x} > 0.$$

لذلك يبدأ المنحنى فوق K ، ويرتفع باستمرار، ويزداد انحداره تدريجياً. ويحدث نموه غير المحدود عند زمن منتهٍ: إذ بما أن $x \geq x_0$ ،

$$\dot{x} \geq Ck_1 \left(1 - \frac{K}{x_0}\right) x^2,$$

فإن $1/x$ يتناقص بمعدل موجب ثابت على الأقل حتى يصل إلى الصفر. وهكذا يكون للرسم التخطيطي المثالي مقارب رأسي عند زمن منتهٍ.

الحالة 2: $0 < x_0 < K$.

الآن، $\dot{x} < 0$ ، ولذلك يتناقص التركيز. ويقترّب من الصفر تقاربياً، مع تسطح المنحنى باتجاه محور الزمن.

يتحدد التقعر من العلاقة

$$\ddot{x} = Ck_1(2x - K)\dot{x}.$$

بما أن $\dot{x} < 0$:

- عندما يكون $K/2 < x < K$ ، يكون المنحنى مقعراً إلى أسفل.
- عند $x = K/2$ ، تكون له نقطة انعطاف.
- عندما يكون $0 < x < K/2$ ، يكون مقعراً إلى أعلى.

وبالتالي، يعطي التركيز الابتدائي الأعلى من $K/2$ منحنى متناقصاً له نقطة انعطاف واحدة؛ أما التركيز الابتدائي المساوي لـ $K/2$ أو الأقل منه فيعطي منحنى مقعراً إلى أعلى بعد ذلك.

واستكمالاً للعرض، إذا كان $x_0 = 0$ فإنه يبقى صفراً، وإذا كان $x_0 = K$ فإنه يبقى مساوياً تماماً لـ K . وهذه الحالة الثابتة الأخيرة غير مستقرة: فالانحراف الصغير إلى أعلى يتنامى، بينما يؤدي الانحراف الصغير إلى أسفل إلى الاقتراب من الصفر.

3.4

في وعاء مغلق، لنضع

$$b = [B], \quad d = [D], \quad x = [X], \quad b_0 = d_0 = C_0.$$

المعادلات هي

$$\dot{b} = -v_1, \quad \dot{d} = -v_2, \quad \dot{x} = v_1 - v_2.$$

ومن ثم

$$\frac{d}{dt}(x + b - d) = 0.$$

وباستخدام تساوي تركيزي المتفاعلين الابتدائيين،

$$\boxed{x + b - d = x_0, \quad x = x_0 + d - b.}$$

في البداية،

$$\dot{x}_0 = C_0 x_0 (k_1 x_0 - k_2) > 0,$$

ولذلك يرتفع التركيز.

ولا يمكنه لاحقاً أن يتجاوز x_0 نزولاً إلى ما دونه: فعند أي نقطة يكون فيها $x = x_0$ ، يقتضي قانون الحفظ أن يكون $b = d$ ، ولذلك

$$\dot{x} = b x_0 (k_1 x_0 - k_2) > 0$$

ما دامت المتفاعلات باقية.

بما أن $x \geq x_0 > 0$ ، يُستهلك كلا المتفاعلين باستمرار ويؤول تركيزاهما إلى الصفر. فعلى سبيل المثال،

$$\dot{b} \leq -k_1 x_0^2 b, \quad \dot{d} \leq -k_2 x_0 d.$$

وعندئذ تعطي علاقة الحفظ

$$x_\infty = x_0.$$

توجد قيمة عظمى واحدة بالضبط. فعند نقطة سكون، يكون $v_1 = v_2 = v > 0$ و

$$\ddot{x} = -k_1 v x^2 + k_2 v x = v x (k_2 - k_1 x) < 0,$$

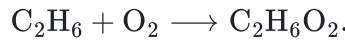
لأن $x \geq x_0 > K$. ولذلك تمثل كل نقطة سكون قيمة عظمى صارمة؛ ولا يمكن وجود قيمة صغرى فاصلة بينها.

يبدأ الرسم التخطيطي المطلوب عند x_0 ، ويرتفع إلى قمة واحدة ذات مماس أفقي، ثم يتناقص ويتسطح مقترِباً من x_0 من أعلى. ولا تحدد الشروط المعطاة تقعره الابتدائي.

3.5

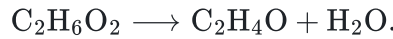
الإيثان هو C_2H_6 ، وتمثيله بصيغة SMILES هو CC.

في الخطوة الأولى، يتحول جزيء واحد من الإيثان إلى جزيء إضافي واحد من X. وتعطي إضافة الأكسجين



إن X هو البيروكسيد. ويعطي الحفاظ على الهيكل الكربوني للإيثان **هيدروبيروكسيد الإيثيل**، C_2H_5OOH ، $CCOO$.

تستهلك الخطوة الثانية، بصورة صافية، جزيئاً واحداً من البيروكسيد، وتنتج، بصورة صافية، جزيئاً واحداً من الوسيط الآخر. وتكون المعادلة الموزونة



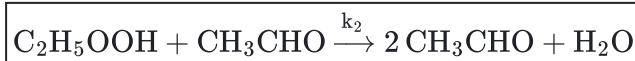
لذلك فإن Y هو الألدهيد **الإيثانال**، CH_3CHO ، $CC=O$ ، والنتاج الناقص هو الماء.

في الخطوة الثالثة، تعطي إضافة الماء إلى الإيثان والإيثانال التركيب الإجمالي

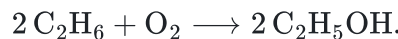


الذي يحتوي على أربع ذرات كربون واثنيتي عشرة ذرة هيدروجين وذرتي أكسجين. وبناءً على ذلك، تكون صيغة كل جزيء من جزيئي P هي C_2H_6O . والنتاج الذي يحافظ على الهيكل الكربوني هو **الإيثانول**، C_2H_5OH ، CCO .

إن الآلية المكتملة هي



تحافظ المعادلات الثلاث جميعها على أعداد ذرات الكربون والهيدروجين والأكسجين. وبجمعها يُختزل الوسيطان والماء، فنحصل على تفاعل الأكسدة الجزيئية الكلي:



3.6

معادلة أرهينيوس هي

$$k_i = A_i \exp \left(-\frac{E_{A,i}}{RT} \right).$$

إن

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1}{A_2} \exp\left(\frac{E_{A,2} - E_{A,1}}{RT}\right) = \frac{1}{30} \exp\left(\frac{10\,000 \text{ J mol}^{-1}}{RT}\right).$$

يقتضي الشرط المذكور $k_1 \geq k_2$ أن يكون

$$\frac{10\,000 \text{ J mol}^{-1}}{RT} \geq \ln 30.$$

لذلك،

$$T \leq \frac{10\,000 \text{ J mol}^{-1}}{R \ln 30}.$$

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

$$T_{\max} = \frac{10\,000}{8.314 \ln 30} \text{ K} = 353.6 \text{ K}.$$

ومن ثم

$$T_{\max} \approx 354 \text{ K} \approx 81^\circ \text{C}.$$

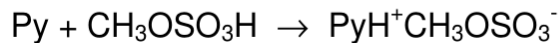
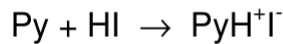
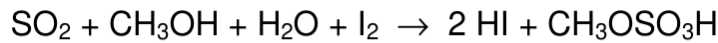
هذه هي درجة الحرارة القصوى التي يسمح بها الشرط اللازم المذكور؛ وهذا الشرط وحده لا يضمن حدوث تذبذبات عند كل درجة حرارة أدنى منها.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 4: تعيين الماء بمعايرة فيشر

تعيين الماء بمعايرة فيشر

يتضمن تعيين الماء بطريقة فيشر التقليدية معايرة محلول العينة (أو معلقها) في الميثانول بمحلول لليود في الميثانول، يحتوي أيضًا على فائض من SO_2 والبيريدين (Py ، $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)، وهو كاشف فيشر. تحدث التفاعلات الآتية أثناء المعايرة:



يُعبّر عادةً عن محتوى اليود بوحدة mg من الماء الذي يتفاعل مع 1 cm^3 من محلول المعاير (ويُرمز إليه فيما يلي بـ T ، بوحدة mg cm^{-3})، وهو يساوي كتلة الماء (mg) التي تتفاعل مع 1.00 cm^3 من محلول اليود. تُعَيَّن T تجريبيًا بمعايرة عينة معلومة المحتوى المائي. وقد تكون العينة، مثلًا، مركبًا مميَّهاً أو محلولًا قياسيًّا للماء في الميثانول. وفي الحالة الأخيرة، ينبغي مراعاة أن الميثانول نفسه قد يحتوي على كمية معينة من الماء.

يُرجى استخدام الكتل الذرية بدقة منزلتين عشريتين في جميع الحسابات.

4.1 تُجرى معايرة الماء أحيانًا في وسط من البيريدين دون ميثانول. كيف يحدث تفاعل I_2 مع SO_2 و H_2O في هذه الحالة؟ اكتب معادلة التفاعل الموزونة.

احسب قيم T لمحلول اليود في كل حالة من الحالات الآتية:

4.2 استُخدم 12.20 cm^3 من محلول كاشف فيشر لمعايرة 1.352 g من طرطرات الصوديوم ثنائية الماء $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

4.3 وُضعت كمية معلومة من الماء (21.537 g) في دورق حجمي سعته 1.000 dm^3 ، ثم مُلئ بالميثانول حتى العلامة. تطلبت معايرة 10.00 cm^3 من المحلول الناتج 22.70 cm^3 من محلول كاشف فيشر، في حين استُخدم 2.20 cm^3 من اليود لمعايرة 25.00 cm^3 من الميثانول.

4.4 خُفّف 5.624 g من الماء بالميثانول إلى حجم كلي قدره 1.000 dm^3 (المحلول A)؛ واستُخدم 22.45 cm^3 من هذا المحلول لمعايرة 15.00 cm^3 من كاشف فيشر (المحلول B).

ثم مُزج 25.00 cm^3 من الميثانول (من الدفعة نفسها المستخدمة لتحضير المحلول A) مع 10.00 cm^3 من المحلول B، وعُوِّر المزيج بالمحلول A. استُهلك 10.79 cm^3 من هذا المحلول الأخير.

4.5 حاول محلّ قليل الخبرة تعيين المحتوى المائي في عينة من CaO باستخدام كاشف فيشر. اكتب معادلة (أو معادلات) التفاعل (أو التفاعلات) التي توضح المصادر المحتملة للأخطاء.

لمعايرة 0.6387 g من مركب مميّه $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ، استُهلك 10.59 cm^3 من محلول اليود ($T = 15.46 \text{ mg/cm}^3$).

4.6 ما التفاعل (أو التفاعلات) الآخر الذي يمكن أن يحدث أثناء المعايرة، إلى جانب التفاعلات الواردة في المسألة؟ اكتب معادلتين عمليتين من هذا النوع.

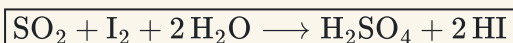
4.7 اكتب معادلة التفاعل الكلي لـ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ مع كاشف فيشر.

4.8 احسب تركيب المميّه $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (عدد صحيح x).

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 4.1



يستهلك مول واحد من اليود مولين من الماء.

• 4.2

$$T = 17.36 \text{ mg cm}^{-3}$$

• 4.3

$$T \approx 9.870 \text{ mg cm}^{-3}$$

تعتمد هذه النتيجة على التقريب الحجمي للمحاليل المخففة الموضّح أدناه.

• 4.4

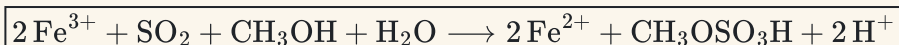
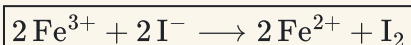
$$T \approx 10.11 \text{ mg cm}^{-3}$$

تعتمد هذه النتيجة على التقريب الحجمي نفسه.

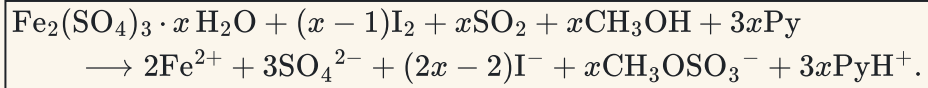
• 4.5 يُولّد تعادل الحمض بأكسيد الكالسيوم ماءً إضافياً، مما يؤدي إلى نتيجة أعلى من القيمة الصحيحة. مثلاً،



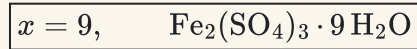
• 4.6 يمكن للحديد(III) أن يؤكسد اليوديد وثاني أكسيد الكبريت:



• 4.7 إحدى المعادلات الكلية، مع كتابة النواتج على هيئة أيونات، هي



• 4.8



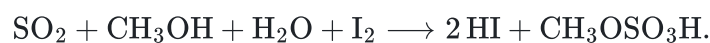
المركب هو كبريتات الحديد(III) تساعية الماء.

الحل

جُمعت هنا، مرة واحدة، أسماء الأنواع الكيميائية المستخدمة في المعادلات وتمثيلاتها بصيغة SMILES. تصف تمثيلات SMILES ذات الأجزاء المنفصلة للمركبات الأيونية التركيب؛ ولا تحدد بنية بلورية أو هندسة تناسقية.

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
H ₂ O	الماء	O
CH ₃ OH	الميثانول	CO
SO ₂	ثاني أكسيد الكبريت	O=S=O
I ₂	اليود	II
Py	البيريدين	n1ccccc1
HI	يوديد الهيدروجين	I[H]
H ₂ SO ₄	حمض الكبريتيك	OS(=O)(=O)O
CH ₃ OSO ₃ H	هيدروجين كبريتات الميثيل	COS(=O)(=O)O
H ⁺	أيون الهيدروجين، أو البروتون	[+H]
I ⁻	أيون اليوديد	[-I]
PyH ⁺	أيون البيريدينيم	1cccc1[+nH]
CH ₃ OSO ₃ ⁻	أيون كبريتات الميثيل	COS(=O)(=O)[O-]
SO ₄ ²⁻	أيون الكبريتات	S(=O)(=O)[O-][O-]
Fe ³⁺	أيون الحديد(III)	[Fe+3]
Fe ²⁺	أيون الحديد(II)	[Fe+2]
Ca ²⁺	أيون الكالسيوم	[Ca+2]
CaO	أكسيد الكالسيوم	[O-2].[Ca+2]

التفاعل المعطى في الوسط الميثانولي هو



وعليه، في غياب التفاعلات المتداخلة،

$$n(\text{I}_2) = n(\text{H}_2\text{O}), \quad T = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{V_{\text{الكاشف}}}.$$

الكتل الذرية المستخدمة هي

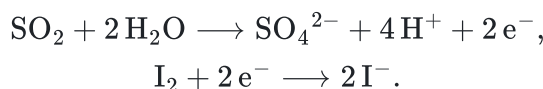
$$\begin{aligned} A_r(\text{H}) &= 1.01, & A_r(\text{C}) &= 12.01, & A_r(\text{O}) &= 16.00, \\ A_r(\text{Na}) &= 22.99, & A_r(\text{S}) &= 32.07, & A_r(\text{Fe}) &= 55.85. \end{aligned}$$

ومن ثم،

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

4.1

في غياب الميثانول، تنتج الكبريتات عن أكسدة ثاني أكسيد الكبريت. ونصفا تفاعل الأكسدة والاختزال الموزونان هما



يمكن كتابة مجموعهما بالصيغة الجزيئية كما يأتي



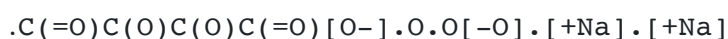
وبإدراج التعادل بفائض البيريدين نحصل على



يوفر جزيئان من الماء ذرتي الأكسجين الإضافيتين اللازمتين لتحويل ثاني أكسيد الكبريت إلى كبريتات. وفي التفاعل في الوسط الميثانولي، يوفر الميثانول إحدى ذرتي الأكسجين هاتين، ولذلك يُستهلك جزيء ماء واحد فقط لكل جزيء يود.

4.2

لطرطات الصوديوم ثنائية الماء تمثيل SMILES الآتي، الذي يصف التركيب فقط:



لا يحدد نص المسألة الكيمياء الفراغية للطرطات، ولذلك لا يُعين أي ترتيب فراغي في تمثيل SMILES.

كتلتها المولية هي

$$\begin{aligned}M(\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) &= 2(22.99) + 4(12.01) + 4(1.01) + 6(16.00) + 2(18.02) \\ &= 230.10 \text{ g mol}^{-1}.\end{aligned}$$

كتلة ماء التبلور في العينة هي

$$m_w = (1.352 \text{ g}) \frac{2(18.02)}{230.10} = 0.2117605 \text{ g} = 211.7605 \text{ mg}.$$

إذن،

$$\boxed{T = \frac{211.7605 \text{ mg}}{12.20 \text{ cm}^3} = 17.36 \text{ mg cm}^{-3}.$$

4.3

في هذا الجزء وفي 4.4، نستخدم التقريب المعتاد للمحاليل المخففة، الذي يفترض أن مساهمة الميثانول في الماء عند تحضير 1.000 dm^3 من المحلول تساوي تقريباً الماء الموجود في 1.000 dm^3 من الميثانول الأصلي.

كتلة الماء المضاف عمداً في الجزء المأخوذ من المحلول هي

$$m_{\text{added}} = (21.537 \text{ g}) \frac{10.00}{1000} = 0.21537 \text{ g} = 215.37 \text{ mg}.$$

يتطلب شاهد الميثانول الموافق للجزء المأخوذ

$$V_{\text{blank}} = (2.20 \text{ cm}^3) \frac{10.00}{25.00} = 0.880 \text{ cm}^3$$

من الكاشف.

وبالتالي، فإن حجم الكاشف المنسوب إلى الماء المضاف عمداً هو

$$V_{\text{corrected}} = 22.70 - 0.880 = 21.82 \text{ cm}^3.$$

ومن ثم

$$T = \frac{215.37 \text{ mg}}{21.82 \text{ cm}^3} \approx 9.870 \text{ mg cm}^{-3}.$$

4.4

ليكن c_m تركيز الماء في الميثانول الأصلي، و c_A التركيز الكلي للماء في المحلول A، وكلاهما بوحدة mg cm^{-3} .
وفق التقريب الحجمي المذكور،

$$c_A = \frac{5624 \text{ mg}}{1000 \text{ cm}^3} + c_m = 5.624 \text{ mg cm}^{-3} + c_m.$$

تعطي المعادلة الأولى

$$(15.00 \text{ cm}^3)T = (22.45 \text{ cm}^3)c_A.$$

في التجربة الثانية، يستهلك الماء الموجود في الميثانول المضاف جزءًا من اليود الموجود ابتداءً في المحلول B. ويستهلك المحلول A الجزء المتبقي:

$$(10.00 \text{ cm}^3)T = (25.00 \text{ cm}^3)c_m + (10.79 \text{ cm}^3)c_A.$$

بحذف T ،

$$c_m = \frac{10.00(22.45/15.00) - 10.79}{25.00} c_A = 0.1670667 c_A.$$

وعليه

$$c_A = \frac{5.624}{1 - 0.1670667} = 6.752041 \text{ mg cm}^{-3},$$

و

$$c_m = 1.128041 \text{ mg cm}^{-3}.$$

وأخيرًا،

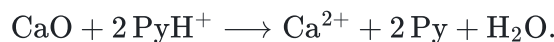
$$T = \frac{22.45}{15.00} c_A = 10.10555 \text{ mg cm}^{-3} \approx 10.11 \text{ mg cm}^{-3}.$$

4.5

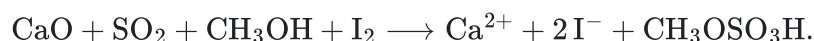
أكسيد الكالسيوم أكسيد قاعدي. يتفاعل مع المكونات الحمضية في منظومة الكاشف ويولد الماء. وفيما يأتي مثالان، مع كتابة أملاح الكالسيوم على هيئة أيونات:



التفاعل المقابل مع البيريدين المُبرتن هو



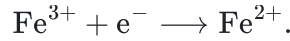
يستهلك الماء المتولد حديثًا يودًا إضافيًا. ويظهر جمع المعادلة الأولى مع تفاعل فيشر هذا التداخل بوضوح:



وهكذا، يمكن حتى لأكسيد الكالسيوم اللامائي أن يستهلك اليود. وكل مول من أكسيد الكالسيوم يتفاعل بهذه العملية ينتج مولًا واحدًا من الماء الظاهري، مما يعطي نتيجة لتعيين الماء أعلى من القيمة الصحيحة.

4.6

الحديد(III) عامل مؤكسد إضافي في العينة. ويكون اختزاله وفق المعادلة



يمكنه استقبال إلكترونات من اليوديد:



يُجدد هذا التفاعل اليود من اليوديد المتكوّن أثناء تفاعل فيشر.

يمكن للحديد(III) أيضاً استقبال إلكترونات مباشرةً من ثاني أكسيد الكبريت. وبكتابة التفاعل بما يتوافق مع ناتج هيدروجين كبريتات الميثيل المحدد للوسط الميثانولي، نحصل على

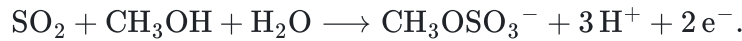


هنا يتأكسد الكبريت من +4 إلى +6، مطلقاً إلكترونين، بينما يستقبل كل من أيوني الحديد(III) إلكترونًا واحدًا.

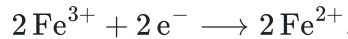
هذان مساران بديلان لاختزال الحديد(III) نفسه: تستقبل كل وحدة صيغة من المميّه إلكترونين إجمالاً عبر أيوني الحديد فيها.

4.7

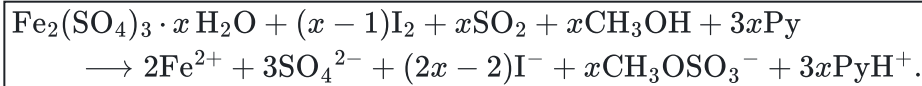
بإدراج تفكك هيدروجين كبريتات الميثيل، يكون نصف تفاعل أكسدة الكبريت



عند وجود x من جزيئات ماء التميّه، تطلق هذه العملية $2x$ من الإلكترونات. ويستهلك اختزال أيوني الحديد(III) إلكترونين:



تختزل الإلكترونات المتبقية، وعددها $2x - 2$ ، عددًا قدره $x - 1$ من جزيئات اليود. ويرتبط البيريدين بالبروتونات الناتجة وعددها $3x$. لذلك،



تبقى أيونات الكبريتات الثلاثة الموجودة أصلًا في المميّه محفوظة. وتتوازن الذرات والشحنة معًا؛ إذ تبلغ الشحنة الكلية للنواتج

$$2(2) + 3(-2) - (2x - 2) - x + 3x = 0.$$

والنتيجة التحليلية هي

$$n(\text{I}_2) = (x - 1) n(\text{التميّه}).$$

4.8

لوحة صيغة كبريتات الحديد(III) اللامائية تمثيل SMILES الآتي، الذي يصف التركيب فقط:



كتلتها المولية هي

$$M_0 = 2(55.85) + 3[32.07 + 4(16.00)] = 399.91 \text{ g mol}^{-1}.$$

يقابل اليود المستهلك كتلة ظاهرية من الماء مقدارها

$$m_{\text{equiv}} = (15.46 \text{ mg cm}^{-3})(10.59 \text{ cm}^3) = 163.7214 \text{ mg}.$$

لأن عيار الكاشف يستند إلى التفاعل المعتاد بين اليود والماء بنسبة 1 : 1،

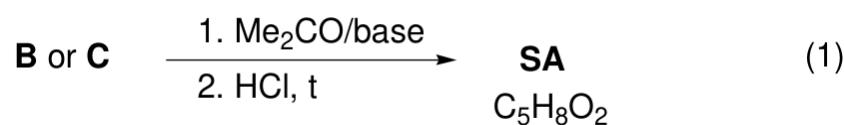
$$n(\text{I}_2) = \frac{0.1637214 \text{ g}}{18.02 \text{ g mol}^{-1}} = 0.009085538 \text{ mol}.$$

وفي الوقت نفسه،

$$n(\text{التميّه}) = \frac{0.6387 \text{ g}}{(399.91 + 18.02x) \text{ g mol}^{-1}}.$$

باستخدام العلاقة الستوكيومترية المثبتة في 4.7،

يعطي تفاعل أي من **B** أو **C** مع الأسيتون (بوجود قاعدة)، متبوعاً بالتحميض باستخدام HCl المخفف مع تسخين لطيف، الناتج نفسه، وهو حمض السينيسويك (**SA**)، وهو مركب واسع الانتشار في الطبيعة. ويمكن، بدلاً من ذلك، الحصول على حمض السينيسويك من الأسيتون بمعالجته بـ HCl المركز، ثم أكسدة الناتج الوسيط باليود في محلول قلوي. ويعطي التفاعل الأخير، إلى جانب ملح الصوديوم لحمض السينيسويك، راسباً أصفر ثقيلًا **E** (انظر المخطط 2).



5.6 حدّد الصيغة البنائية لحمض السينيسويك، وارسم مخطط التفاعل المؤدي إلى حمض السينيسويك انطلاقاً من الأسيتون.

5.7 أعطِ الصيغة البنائية للمركب **E**.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

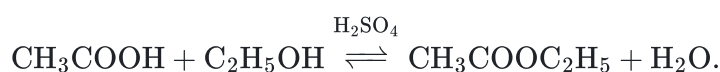
الإجابات

- **5.1: D** هو أسيتات الإيثيل (إيثانوات الإيثيل)، $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ، وصيغة SMILES هي $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}$.
- **5.2: D** هو إستر كربوكسيلي.
- **5.3:** المردود المتوقع عند الاتزان هو نحو 67% (الكسر المتحول المحسوب 0.6718)؛ لذا اختر **C**، أقل من 85%.
- **5.4: A** هو أورثوأسيتات ثلاثي الإيثيل، $\text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ، $\text{CC}(\text{OCC})(\text{OCC})\text{OCC}$ ، و **B** هو إيثوكسي إيثاين (إيثر الإيثيل والإيثاينيل)، $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5$ ، $\text{CCOC}\# \text{C}$ ، و **C** هو مالونات ثنائي الإيثيل، $\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ ، $\text{CCOC}(=\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{OCC}$.
- **5.5:** يعطي **C** حمض المالونيك، $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$ ، قبل نزع الكربوكسيل. أما **B**، فتعطي إماهته أسيتات الإيثيل، $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}$ ، التي تتصبن إلى أيون الأسيتات، $[\text{O}-]\text{C}(=\text{O})\text{CC}$ ، قبل التحميض.
- **5.6: SA** هو حمض 3-ميثيل بوت-2-ينويك (حمض السينيسويك)، $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOOH}$ ، $\text{CC}(\text{C})=\text{CC}(=\text{O})\text{O}$. يخضع الأسيتون لتكاثف ألدولي ليعطي أكسيد الميسيتيل، $\text{CC}(\text{C})=\text{CC}(=\text{O})\text{C}$ ، ويعطي الشطر بتفاعل الهالوفورم سينيسويكات الصوديوم، $[\text{Na}^+][\text{O}-]\text{CC}(\text{C})=\text{CC}(=\text{O})$ ، ثم يتبع ذلك التحميض.
- **5.7: E** هو اليودوفورم (ثلاثي يودو الميثان)، CHI_3 ، وصيغة SMILES هي $\text{IC}(\text{I})\text{I}$.

الحل

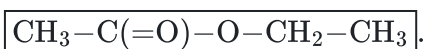
5.1 — تعيين D وصيغته البنائية

يخضع حمض الأسيتيك، $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$ ، والإيثانول، CCO ، لأسترة فيشر المحفزة بـ حمض:



إن **D** هو أسيتات الإيثيل، $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}$ ، وهو سائل متطاير ذو رائحة طيبة. وصيغة SMILES للماء هي O .

لرسم الصيغة المطلوبة، ارسم ذرة كربون كربونيلية مرتبطة بمجموعة ميثيل وذرة أكسجين؛ وترتبط ذرة الأكسجين هذه بمجموعة إيثيل:



5.2 — فئة المركب

الوحدة الرابطة المميّزة هي $\text{C}(=\text{O})-\text{O}^-$ ، مع مجموعات كربونية على كلا جانبيها. لذلك **D** إستر كربوكسيلي.

5.3 — المردود عند الاتزان باستخدام متفاعلات متساوية المولات

يتوقف المردود عن الزيادة لأن الأسترة تصل إلى الاتزان. يسرّع الحفاز الوصول إلى الاتزان، لكنه لا يغيّر موضعه.

لنأخذ كميتين ابتدائيتين قدرهما 1.00 mol من حمض الأسيتيك و 2.00 mol من الإيثانول، دون وجود إستر أو ماء ابتدائياً بعد الفصل المذكور. يقابل مردود 85% مقداراً تقدّم للتفاعل يبلغ 0.85 mol.

النوع الكيميائي	الكمية الابتدائية / mol	الكمية عند الاتزان / mol
حمض الأسيتيك	1.00	0.15
الإيثانول	2.00	1.15
أستات الإيثيل	0	0.85
الماء	0	0.85

في ظل الافتراضات المذكورة،

$$K_c = \frac{[\text{الماء}][\text{أستات الإيثيل}]}{[\text{الإيثانول}][\text{حمض الأسيتيك}]}$$

تُختزل عوامل الحجم، فنحصل على

$$K_c = \frac{0.85^2}{(1 - 0.85)(2 - 0.85)} = \frac{0.7225}{0.1725} = 4.1884.$$

لنبدأ الآن بـ 1.00 mol من كل متفاعل. ليكن y هو الكسر المتحول:

$$K_c = \frac{y^2}{(1 - y)^2}.$$

ومن ثم

$$\frac{y}{1 - y} = \sqrt{K_c}, \quad y = \frac{\sqrt{K_c}}{1 + \sqrt{K_c}} = 0.6718.$$

لذلك،

$$\boxed{67\% \approx \text{المردود}}.$$

يؤدي الاستغناء عن الفائض الابتدائي من الإيثانول إلى خفض التحول عند الاتزان. والخيار النوعي المناسب هو **C**.

5.4 — تعيين A و B و C

الصيغ البنائية هي:

المركب	الاسم وصيغة SMILES	وصف الرسم المطلوب
A	أورثوأسيتات ثلاثي الإيثيل، $\text{CC}(\text{OCC})$ $(\text{OCC})\text{OCC}$	ذرة كربون مركزية ذات ترتيب رباعي السطوح، مرتبطة بمجموعة ميثيل واحدة وثلاث مجموعات إيثوكسي عبر الأكسجين: $\text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.
B	إيثوكسي إيتاين، $\text{CCOC}\equiv\text{C}$	رابطة ثلاثية طرفية بين ذرتي كربون، متصلة بأكسجين مجموعة إيثوكسي: $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$.
C	مالونات ثنائي الإيثيل، $\text{CCOC}(=\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{OCC}$	مجموعة ميثيلين بين مجموعتي كربونيل إستريتين، ويحمل كل إستر مجموعة إيثيل.

تتفق هذه التعيينات مع جميع المشاهدات المستقلة.

نحدد الهدرجة هوية B.

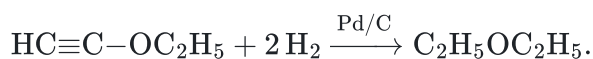
كتلة B في العينة هي

$$m_B = 3.92 - 3.22 = 0.70 \text{ g.}$$

باستخدام الحجم المولي المعتاد للغاز في الظروف القياسية،

$$n(\text{H}_2) = \frac{0.448 \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0.0200 \text{ mol.}$$

إيثر ثنائي الإيثيل، CCOCC، هو الناتج العضوي الوحيد الذي يمكن أن يكون غير مميز عن المذيب. ويعطي إيثوكسي إيثان هذا الناتج بالضبط عند هدرجته هدرجة كاملة:



صيغة SMILES للهيدروجين هي [H][H]. وبناءً على ذلك،

$$n_B = \frac{0.0200}{2} = 0.0100 \text{ mol,}$$

و

$$M_B = \frac{0.70 \text{ g}}{0.0100 \text{ mol}} = 70 \text{ g mol}^{-1}.$$

يتفق ذلك مع إيثوكسي إيثان، C₄H₆O:

$$M(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}) = 4(12) + 6(1) + 16 = 70 \text{ g mol}^{-1}.$$

يحدد السلوك في الوسطين الحمضي والقاعدي هوية A وC.

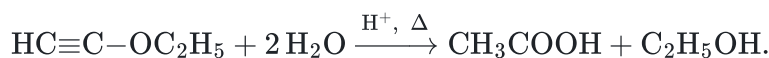
يتحلل الأورثوإستر مائياً بفعل حمض مائي، لكنه يبقى دون تغيير عند المعالجة القلوية. والأورثوإستر الذي يعطي حمض الأسيتيك والإيثانول هو أورثوأسيتات ثلاثي الإيثيل، A:



بالنسبة إلى C، تشير مجموعتا إيثوكسي متكافئتان وإشارة أحادية لمجموعة ميثيلين إلى إستر لحمض المالمونيك. ويعطي التحلل المائي المتبوع بنزع الكربوكسيل حمض الأسيتيك والإيثانول وثاني أكسيد الكربون، O=C=O:



أما B، فالتفاعل الكلي لتحلله المائي الحمضي هو



إنه يعطي مول واحد من كل مركب ابتدائي:

المركب الابتدائي	حمض الأسيتيك / mol	الإيثانول / mol
A	1	3
B	1	1
C	1	2
المجموع	3	6

تكون النسبة إذن 2 : 1 = 3 : 6، كما هو مطلوب. ويتصاعد ثاني أكسيد الكربون، فلا يكون مكوناً إضافياً في المزيج السائل المسترجع.

في التجربة القلوية، يبقى A دون تغيير. وبعد التحميض والتسخين، يعطي B وC معاً

$$n(\text{حمض الأسيتيك}) : n(\text{الإيثانول}) = (1 + 1) : (1 + 2) = 2 : 3,$$

مع تصاعد ثاني أكسيد الكربون من حمض المالمونيك الوسيط.

تتفق تكاملات أطيايف الرنين المغناطيسي النووي مع هذه التعيينات.

المركب	الإشارة الأحادية	الإشارة الثلاثية	الإشارة الرباعية	نسبة التكاملات
A	ميثيل مرتبط بذرة الكربون المركزية: 3H	ثلاث مجموعات ميثيل تابعة لمجموعات الإيثيل: 9H	ثلاث مجموعات ميثيل تابعة لمجموعات الإيثوكسي: 6H	$3 : 9 : 6 = 1 : 3 : 2$
B	بروتون أسيتيليني طرفي: 1H	ميثيل مجموعة الإيثيل: 3H	ميثيلين مجموعة الإيثوكسي: 2H	$1 : 3 : 2$
C	ميثيلين بين مجموعتي كربونيل: 2H	مجموعتا ميثيل تابعتان لمجموعتي الإيثيل: 6H	مجموعتا ميثيلين تابعتان لمجموعتي الإيثوكسي: 4H	$2 : 6 : 4 = 1 : 3 : 2$

تعطي مجموعات الإيثيل الإشارتين الثلاثية والرباعية المعتادتين. ولا توجد بجوار البروتونات المتبقية ذرة كربون حاملة لبروتونات يمكن أن تنتج الانقسام التجاوري المعتاد.

تتفق الكتل المتبقية مع هذه التعيينات.

لأن المزيج متساوي المولات،

$$n_A = n_C = n_B = 0.0100 \text{ mol.}$$

بالنسبة إلى **A**، $C_8H_{18}O_3$ ، فإن $M_A = 162 \text{ g mol}^{-1}$ ؛ وبالنسبة إلى **C**، $C_7H_{12}O_4$ ، فإن $M_C = 160 \text{ g mol}^{-1}$. لذلك،

$$m_A + m_C = 0.0100(162 + 160) = 3.22 \text{ g,}$$

و

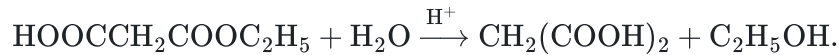
$$m_X = 0.0100(162 + 70 + 160) = 3.92 \text{ g.}$$

تعيد النتيجتان إنتاج الكتلتين المقاستين.

5.5 — وسائط التحلل المائي

بالنسبة إلى **C**، الوسيط المهم قبل نزع الكربوكسيل هو حمض المالونيك (حمض البروبانديويك)، $O=C(O)CC(=O)O$.

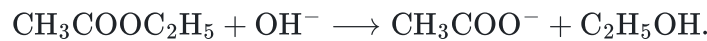
يمكن أن يعطي التحلل المائي التدريجي للإستر أولاً هيدروجين مالونات الإيثيل، $CCOC(=O)CC(=O)O$:



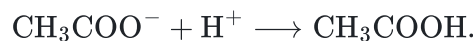
ثم يخضع حمض المالونيك لنزع الكربوكسيل:



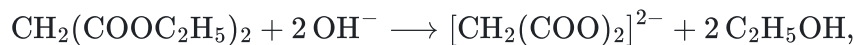
بالنسبة إلى **B**، تعطي الإماهة أسيتات الإيثيل، $CCOC(=O)C$ ، **D**، ثم يتبع ذلك التصبّن إلى أيون الأسيتات، $CC(=O)[O-]$. وتكون المعادلات الستوكيومترية المتتابعة كما يلي:



هنا صيغة SMILES لأيون الهيدروكسيد هي $[OH^-]$. ويعطي التحيض لاحقاً



استكمالاً للصورة، يعطي **C** في البداية أيون المالونات، $O=C([O-])CC(=O)[O-]$ ، في الظروف القلوية:



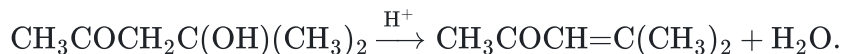
يخضع حمض المالونيك الناتج لنزع الكربوكسيل الموضّح أعلاه.

5.6 — حمض السينيسويك واصطناعه من الأسيتون

يشير الراسب الأصفر المتكوّن مع اليود والقلوي إلى تفاعل الهالوفورم. إذ يُشطر الكيتون الميثيلي إلى كربوكسيلات ويودوفورم. يخضع الأسيتون، $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$ ، أولاً لإضافة ألدولية ذاتية محفزة بحمض ليعطي كحول ثنائي الأسيتون (4-هيدروكسي-4-ميثيل بنتان-2-ون)، $\text{CC}(=\text{O})\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{O}$:



ينتج عن نزع الماء أكسيد الميسيتيل (4-ميثيل بنت-3-ين-2-ون)، $\text{CC}(=\text{O})\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{C}$:



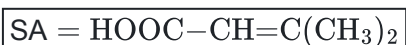
تخضع مجموعة الكيتون الميثيلي فيه للشطر بتفاعل الهالوفورم:



ناتج الكربوكسيلات هو 3-ميثيل بوت-2-ينوات الصوديوم، $\text{CC}(\text{C})=\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-] \cdot [\text{Na}^+]$. ويعطي التحمض حمض السينيسويك:



لذلك، فإن

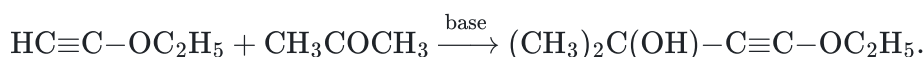


هو حمض 3-ميثيل بوت-2-ينويك، $\text{CC}(\text{C})=\text{CC}(=\text{O})\text{O}$.

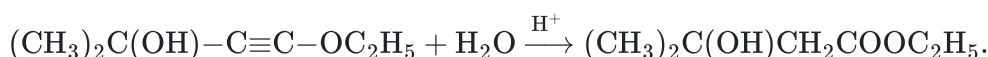
لرسم الصيغة المطلوبة، ضع مجموعة كربوكسيل عند أحد طرفي الألكين: تحمل ذرة الكربون الألكينية المجاورة لها ذرة هيدروجين واحدة، بينما تحمل ذرة الكربون الألكينية الأخرى مجموعتي ميثيل. لا يوجد تصاوغ فراغي من نوع E/Z ، لأن إحدى ذرتي الكربون الألكينيتين تحمل مستبدلي ميثيل متماثلين.

تؤيد تفاعلات B وC هذه البنية كل على نحو مستقل.

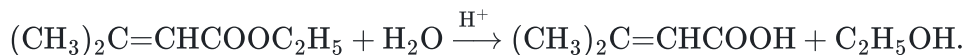
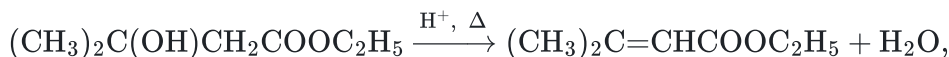
بالنسبة إلى B، تعطي الإضافة إلى الأسيتون بمساعدة قاعدة 4-إيثوكسي-2-ميثيل بوت-3-ين-2-ول، $\text{CCOC}\equiv\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{O}$:



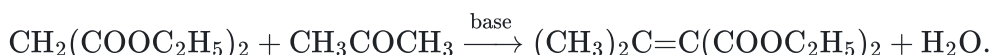
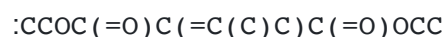
تعطي إمالة الإيثوكسي ألكاين 3-هيدروكسي-3-ميثيل بوتانوات الإيثيل، $\text{CCOC}(=\text{O})\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{O}$:



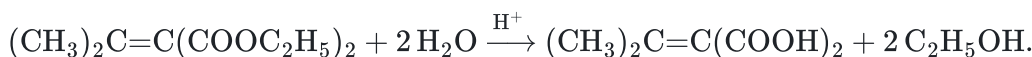
يعطي نزع الماء سينيسويوات الإيثيل، $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{C}$ ، التي تتحلل مائياً إلى SA:



بالنسبة إلى C، يعطي تكاثف كنوفيناغل مع الأسيتون 2-(بروبان-2-يليدين)مالونات ثنائي الإيثيل،



يعطي التحلل المائي حمض 2-(بروبان-2-يليدين)المالونيك، $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C}(=\text{C}(\text{C})\text{C})\text{C}(=\text{O})\text{O}$:



ينتج عن نزع الكربوكسيل الحمض نفسه:



5.7 — تعيين E وصيغته البنائية

الراسب الأصفر الثقيل هو اليودوفورم (ثلاثي يودو الميثان):



ارسم ذرة كربون ذات ترتيب رباعي السطوح، ترتبط بثلاث روابط أحادية مع ذرات يود وبرابطة أحادية واحدة مع الهيدروجين. وهو ناتج الهالوفورم في التفاعل الموزون الوارد في 5.6.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

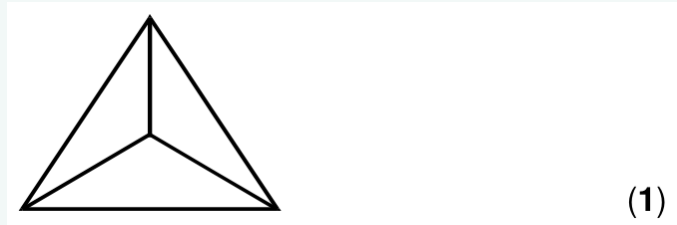
المسألة 6: السيليكات أساس القشرة الأرضية

تشكل السيليكات والمركبات المشتقة منها، أي السيليكات، نحو 90 % من مواد القشرة الأرضية. وينتج من السيليكات مادة جميلة هي الزجاج. لا أحد يعرف على وجه الدقة كيف اكتشف الزجاج. وهناك رواية شائعة تتعلق ببخارة فينوقيين صهروا رمل البحر ورماد الصودا مصادفةً. ومن المرجح أنهم اكتشفوا سر «الزجاج السائل» (LGL)، وهو ميتاسيليكات الصوديوم (Na_2SiO_3) القابلة للذوبان في الماء.

6.1 كان محلول LGL يُستخدم سابقاً غراءً مكتيباً. اكتب المعادلة الأيونية الصافية التي تفسر قدرة LGL على التصلب في الهواء. يتيح التحلل المائي لـ LGL في الماء الحصول على محلول غروي لحمض السيليسيك.

6.2 أكمل الجدول في ورقة الإجابة. اكتب المعادلات الأيونية الصافية الموافقة للعمليات المذكورة في الجدول. ولكل عملية، ضع علامة في خانة «نعم» إذا كانت تؤدي إلى تغير في الأس الهيدروجيني. وإلا، فضع علامة في خانة «لا».

إن بنية الأنواع الكيميائية الموجودة في المحاليل المائية للسيليكات معقدة إلى حد ما. ومع ذلك، يمكن تمييز وحدة البناء الأساسية لجميع هذه الأنواع، وهي رباعي سطوح الأورثوسيليكات (SiO_4^{4-})، (1):



بالنسبة إلى أيون $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{n-}$ الموجود في المحاليل المائية للسيليكات:

6.3 حدد الشحنة (n).

6.4 حدد عدد ذرات الأكسجين التي تصل بين رباعيات السطوح المتجاورة على هيئة جسور.

6.5 ارسم بنيته بوصل عدة رباعيات سطوح (1) بعضها ببعض. ضع في الحساب أن كل رباعي سطوح متجاورين يشتركان في رأس واحد.

توجد طبقات أحادية مشحونة ذات التركيب $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{m-}$ في الكاولينيت (الطين).

6.6 باستخدام الاستراتيجية نفسها المتبعة في 6.3 - 6.5، ارسم جزءاً من البنية الطباقية بوصل 16 رباعي سطوح (1). لاحظ أن 10 رباعيات سطوح تشترك في رؤوس مع جارين لكل منها، وأن رباعيات السطوح الستة المتبقية تشترك في رؤوس مع ثلاثة جيران لكل منها.

عند وضع أملاح الفلزات الانتقالية في محلول LGL، تتكون «أشجار» غريبة الأشكال تكتسب لوناً يتوافق مع لون ملح الفلز الانتقالي المعني. تُنتج بلورات $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ «أشجاراً» زرقاء اللون، بينما تُنتج بلورات $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ «أشجاراً» خضراء.

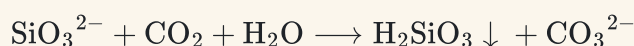
6.7 حدد الأس الهيدروجيني لمحلول مائي من كبريتات النحاس تركيزه 0.1 M عند 25 °C، بافتراض أن تحله المائي يحدث بدرجة ضئيلة فقط. استخدم قيمة ثابت الحموضة الأول لـ $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ، وهي $K_a^I = 1 \times 10^{-7}$.

6.8 اكتب معادلة تفاعل بين محلولين مائيين من CuSO_4 وميتاسيليكا الصوديوم (LGL). ضع في الحسبان قيم الأس الهيدروجيني للمحاليل المائية للملحين.
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

ترد الأسماء وتمثيلات SMILES مع التفسيرات المقابلة لها في الحل.

6.1 •



تشير H_2SiO_3 هنا إلى هلام السيليكا المميّهة.

6.2 •

العملية	المعادلة الأيونية الصافية	هل يتغير الأس الهيدروجيني؟
(a) البروتنة	$\text{SiO}_4^{4-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSiO}_4^{3-} + \text{OH}^-$	نعم
(b) الإماهة	$\text{SiO}_4^{4-} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$	لا
(c) التكاثر المتعدد	$2 \text{SiO}_4^{4-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Si}_2\text{O}_7^{6-} + 2 \text{OH}^-$	نعم

6.3 • $n = 6$ ؛ والأيون هو $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$.

6.4 • ثلاث ذرات أكسجين جسرية.

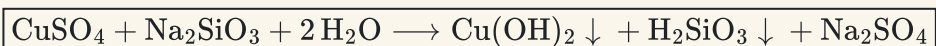
6.5 • حلقة مغلقة من ثلاثة رباعيات سطوح مشتركة الرؤوس، تحتوي على حلقة سداسية الأعضاء تتناوب فيها الذرات وفق التسلسل $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}$.

6.6 • $m = 4$. ارسم رقعة من أربع حلقات سداسية مندمجة تحتوي على 16 رباعي سطوح، فيها 19 رأسًا أكسجينياً مشتركاً. لعشرة رباعيات سطوح جاران لكل منها، ولستة منها ثلاثة جيران لكل منها؛ وترد أدناه تعليمات دقيقة للرسم.

6.7 •

$$\text{pH} \approx 4.0$$

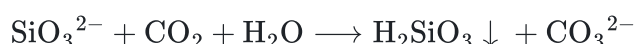
6.8 •



الحل

6.1 — تصلب الزجاج السائل في الهواء

يُحمّض ثاني أكسيد الكربون الجوي محلول السيليكا القلوي. وتنتج بروتنة السيليكا سيليكا مميّهة، تُشكّل هلاماً يتصلب مع فقدان الماء:



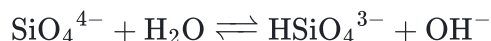
المعادلة موزونة من حيث الذرات والشحنة معاً: فالشحنة الكلية في كل طرف هي -2.

الأنواع الكيميائية هي ثاني أكسيد الكربون $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ، والماء O ، وأيون الكربونات $[\text{O}-][\text{O}=\text{C}]$ ، وأيون الميتاسيليكا، الذي يُمثّل صورياً بالصيغة $[\text{O}-][\text{Si}](\text{O}=[\text{O}-])$.

هنا، يُعد حمض الميتاسيليسيك، H_2SiO_3 ، الذي يكون تمثيل SMILES الصوري لوحدة صيغته $O=[Si](O)O$ ، اختصاراً اصطلاحياً للسيليكا البوليمرية المميّهة. ويحتوي الهلام الفعلي على شبكة ممتدة من روابط $Si-O-Si$ ، وليس له تمثيل SMILES جزيئي وحيد.

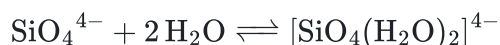
6.2 — البروتنة والإماهة والتكاثف المتعدد

(a) البروتنة. تتقبل ذرة أكسجين في الأورثوسيليكات بروتوناً من الماء، فتتكون مجموعة $Si-OH$:



تنتج أيونات الهيدروكسيد، ولذلك فإن الإجابة عن هل يتغير الأس الهيدروجيني: نعم، إذ يرتفع.

(b) الإماهة. يتناسق جزيئان من الماء مع السيليكون:



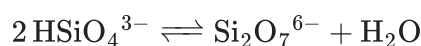
لا تُطلق خطوة الإماهة هذه بروتونات أو أيونات هيدروكسيد ولا تستهلكها. ومن ثم فإن الإجابة عن هل يتغير الأس الهيدروجيني: لا، بالنسبة إلى العملية كما كُتبت.

(c) التكاثف المتعدد. أبسط ناتج للتكاثف هو أيون ثنائي السيليكات، الذي يحتوي على ذرة أكسجين جسرية واحدة:



وبناءً على ذلك، فإن الإجابة عن هل يتغير الأس الهيدروجيني: نعم، إذ يرتفع.

يتضح إنتاج الهيدروكسيد صراحةً بجمع تفاعل البروتنة في (a) مضروباً في اثنين مع تكاثف مجموعات السيلانول الناتجة:



على الرغم من أن معادلة تكاثف السيلانول الأخيرة هذه لا تُطلق إلا الماء، فإن العملية الكلية التي تبدأ من أيونات الأورثوسيليكات تُطلق أيوني هيدروكسيد.

التمثيلات البنوية ذات الصلة هي:

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
SiO_4^{4-}	أيون الأورثوسيليكات	<chem>[O-]([O-])([O-])[Si]([O-])</chem>
$HSiO_4^{3-}$	أيون هيدروجين الأورثوسيليكات	<chem>O[Si]([O-])([O-])[O-]</chem>
$[SiO_4(H_2O)_2]^{4-}$	أيون الأورثوسيليكات المميّهة	<chem>[+OH2]([O-])([O-])([O-])([O-])[Si-2][+OH2]</chem>
$Si_2O_7^{6-}$	أيون ثنائي السيليكات، أو البيروسيليكات	<chem>O[Si]([O-])([O-])[O-]([O-])([O-])[Si]([O-])</chem>
OH^-	أيون الهيدروكسيد	<chem>[OH-]</chem>

يستخدم تمثيل SMILES للأيون المميّه روابط أحادية مع فصل للشحنات الصورية لتمثيل الرابطتين التناسقيتين الممنوحتين من الماء إلى السيليكون؛ وشحنته الكلية هي -4. ويحيط بذرة السيليكون سداسية التناسق فيه ترتيب مثالي ثماني السطوح. أما مراكز السيليكون الأخرى في هذا الجدول فهي رباعية السطوح. ولا يرمز تمثيل SMILES هذه الأشكال الهندسية.

6.3 — شحنة أيون ثلاثي السيليكات

عدد تأكسد السيليكون هو +4، وعدد تأكسد الأكسجين هو -2. لذلك،

$$q = 3(+4) + 9(-2) = -6.$$

ومن ثم

$$n = 6, \quad [Si_3O_9]^{6-}.$$

6.4 — عدد ذرات الأكسجين الجسرية

ليكن B عدد ذرات الأكسجين الجسرية، و T عدد ذرات الأكسجين غير الجسرية.

توجد تسع ذرات أكسجين متميزة:

$$B + T = 9.$$

في رباعيات السطوح الثلاثة، يبلغ عدد مرات ورود ذرات الأكسجين في الرؤوس $3 \times 4 = 12$. وتنتمي كل ذرة أكسجين جسرية إلى رباعيي سطوح، لذا

$$2B + T = 12.$$

وبالطرح نحصل على

$$\boxed{B = 3}, \quad T = 6.$$

6.5 — بنية أيون ثلاثي السيليكات

توجد ثلاثة رباعيات سطوح وثلاثة رؤوس مشتركة. وبما أن كل زوج من رباعيات السطوح المتجاورة يشترك في رأس واحد فقط، فإن رباعيات السطوح تشكل ترتيباً مثلثياً مغلقاً.

لرسمه:

1. ضع ثلاثة رباعيات سطوح حول فتحة مركزية.
2. اجعل كل رباعي سطوح يشترك في رأس أكسجيني مختلف مع كل من رباعيي السطوح الآخرين.
3. اترك الرأسين الأكسجينيين الآخرين لكل رباعي سطوح غير مشتركين.

يكون تمثيل SMILES لـ أيون ثلاثي السيليكات الحلقي الناتج، $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ ، كما يلي:



تتناوب في الهيكل الأساسي لـ حلقاته ثلاث ذرات سيليكون وثلاث ذرات أكسجين جسرية. وتحمل ست ذرات أكسجين إضافية غير جسرية الشحنات الصورية السالبة. وتبقى كل ذرة سيليكون ذات هندسة رباعية السطوح؛ ولا يحدد تمثيل SMILES الهيئة الفراغية للحلقة.

6.6 — طبقة السيليكات وجزؤها المكوّن من 16 رباعي سطوح

أولاً، الشحنة لكل وحدة من التركيب المذكور هي

$$q = 4(+4) + 10(-2) = -4,$$

لذا

$$\boxed{m = 4}.$$

في الصفحة الممتدة، يشترك كل رباعي سطوح في ثلاثة رؤوس أكسجينية مع ثلاثة رباعيات سطوح مجاورة. أما رأسه الرابع فغير مشترك مع رباعيات سطوح السيليكات الأخرى. لذلك، فإن عدد ذرات الأكسجين المتميزة لكل ذرة سيليكون هو

$$\frac{3}{2} + 1 = \frac{5}{2},$$

مما يعطي التركيب $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$. ولكل أربع ذرات سيليكون، توجد ست ذرات أكسجين جسرية وأربع ذرات أكسجين غير مشتركة مع رباعيات سطوح السيليكات الأخرى.

تتكون رقعة محدودة مناسبة من أربع حلقات سداسية مندمجة. وتحدد التعليمات التالية الرسم بدقة:

- ارسم حلقة خارجية من 14 رباعي سطوح، مرقمة بالتتابع 1, 2, ..., 14، مع وصل 14 مجدداً بـ 1.
- ضع رباعيي السطوح 15 و16 داخل هذا الحد.
- أضف الوصلات الخمس 3-15، و13-15، و15-16، و16-6، و16-10.
- مثل كل وصلة بـ رأس أكسجيني مشترك واحد.

تكون تسلسلات رؤوس الحلقات السداسية الأربع عندئذ كما يلي

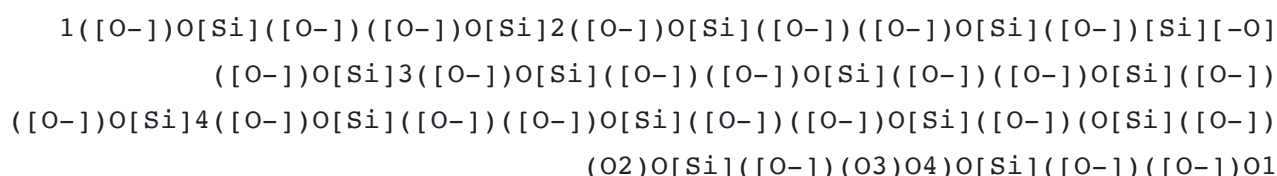
$$\begin{aligned} &1 - 2 - 3 - 15 - 13 - 14 - 1, \\ &3 - 4 - 5 - 6 - 16 - 15 - 3, \\ &6 - 7 - 8 - 9 - 10 - 16 - 6, \\ &10 - 11 - 12 - 13 - 15 - 16 - 10. \end{aligned}$$

لكل من رباعيات السطوح 3, 6, 10, 13, 15, 16 ثلاثة جيران؛ ولكل من العشرة المتبقية جاران. ومن ثم فإن عدد ذرات الأكسجين المشتركة هو

$$B = \frac{10(2) + 6(3)}{2} = 19.$$

في الرسم متعدد السطوح، أبقى الرؤوس الثلاثة القابلة للمشاركة في كل رباعي سطوح في المستوى القاعدي، مع توجيه رأسه الرابع إلى الجانب نفسه من الصفيحة.

ليس للطبقة اللانهائية تمثيل SMILES جزيئي محدود واحد. إلا أنه يمكن تمثيل جزء صفيحة السيليكات المكوّن من 16 رباعي سطوح والمنزوع البروتونات بالكامل، الذي حُدّ للتو، بما يلي:



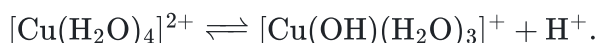
بوصفه جزءًا معزولاً، يحتوي هذا الجزء على 19 ذرة أكسجين جسرية و26 ذرة أكسجين غير جسرية:

$$N_O = 16(4) - 19 = 45, \quad q = 16(4) - 45(2) = -26.$$

وعليه، فإن صيغته وهو معزول هي $[Si_{16}O_{45}]^{26-}$. وتفسر ذرات الأكسجين عند الحدود الفرق بين تركيب هذا الجزء المحدود وتركيب الطبقة الدورية.

6.7 — الأس الهيدروجيني لحلول كبريتات النحاس(II)

في النموذج المحدد، يخضع أيون رباعي أكوا النحاس(II)، $O \rightarrow [Cu+2](<-O)(<-O)<-O$ ، لتفككه الحمضي الأول:



النتاج هو أيون ثلاثي أكوا هيدروكسيد النحاس(II)، $O \rightarrow (O \rightarrow) [Cu+2] <- [-OH]$ ، ويُمثّل البروتون صورياً بالصيغة $[+H]$. وتحدد تمثيلات SMILES ذات الروابط التناسقية هذه كيفية اتصال الأكسجين بالنحاس تناسقياً، دون تثبيت هندسة التناسق أو بنية المذيب المحيط.

ليكن التركيز الابتدائي للنحاس

$$c_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1},$$

وليكن تركيز أيونات الهيدروجين الناتجة x . في المعالجة المثالية المعتادة القائمة على اتزان واحد،

$$K_a^I = \frac{x^2}{c_0 - x}.$$

بما أن التحلل المائي ضئيل، فإن $c_0 - x \approx c_0$. وباستخدام التراكيز المولارية،

$$[H^+] \approx \sqrt{K_a^I c_0} = \sqrt{(1 \times 10^{-7})(0.1)} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

لذلك،

$$\text{pH} = -\log_{10} \left(\frac{[H^+]}{1 \text{ mol L}^{-1}} \right) = 4.0.$$

الكسر المتحلل مائياً هو

$$\frac{x}{c_0} = \frac{10^{-4}}{0.1} = 10^{-3} = 0.1\%,$$

مما يؤكد افتراض ضالة درجة التحلل المائي.

6.8 — تفاعل كبريتات النحاس(II) مع الزجاج السائل

محلول النحاس(II) حمضي بسبب التحلل المائي للكاتيون، بينما محلول الميتاسيليكا قلوي بسبب التحلل المائي للأنيون. ويعزز مزجهما التحلل المائي المتبادل، فينتج هيدروكسيد النحاس(II) والسيليكا المميهة.

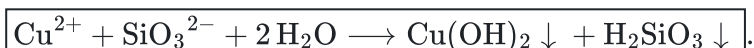
إحدى طرق التعبير عن العمليتين المقترنتين هي



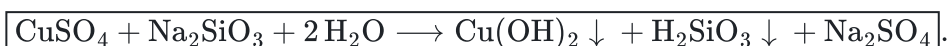
و



المعادلة الأيونية الصافية الكلية هي



وبإدراج الأيونات المتفرجة نحصل على



هيدروكسيد النحاس(II) هو الراسب الأزرق، وتشير H_2SiO_3 إلى هلام السيليكا المميهة الذي نوقش في 6.1.

أيون النحاس(II) هو $[\text{Cu}+2]$ ؛ والأيونات المتفرجة هي الصوديوم $[\text{+Na}]$ والكبريتات $[\text{-O}][\text{-O}][\text{O=}]$ و $\text{S}(=\text{O})$. وتمثيلات SMILES التي تبين تركيب المواد الأيونية هي:

المادة	SMILES
كبريتات النحاس(II)	$\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{-O}][\text{-O}].[\text{Cu}+2]$
ميتاسيليكا الصوديوم	$[\text{-O}](\text{O=})[\text{Si}][\text{-O}].[\text{+Na}].[\text{+Na}]$
هيدروكسيد النحاس(II)	$[\text{-OH}].[\text{-OH}].[\text{Cu}+2]$
كبريتات الصوديوم	$\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{-O}][\text{-O}].[\text{+Na}].[\text{+Na}]$

تحدد تمثيلات SMILES هذه، ذات الأيونات المنفصلة، التركيب؛ ولا تصف شبكات التناسق في الحالة الصلبة.

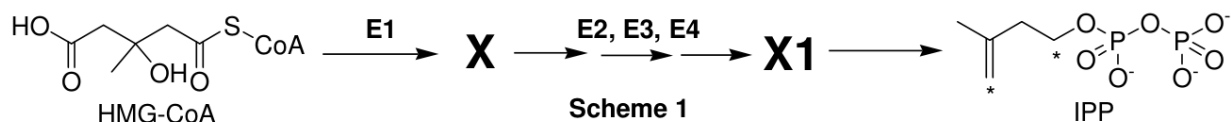
تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 7: التصلب العصيدي والمركبات الوسيطة في التخليق الحيوي للكوليسترول

الكوليسترول ليبيد واسع الانتشار في الطبيعة الحية. ويؤدي اضطراب استقلابه إلى التصلب العصيدي وأمراض مرتبطة به قد تكون مميتة.

المادتان **X** و **Y** مركبان وسيطان أساسيان في التخليق الحيوي للكوليسترول لدى الحيوانات.

X حمض أحادي الكربوكسيل نشط ضوئياً، يتكون من ذرات ثلاثة عناصر فقط. ويتشكل في الكائنات الحية من (S)-3-هيدروكسي-3-ميثيل بنتان ثنائي الأوليل-مرافق الإنزيم A (HMG-CoA). يحفز هذا التفاعل الإنزيم **E1** (الذي يحفز نوعين من التفاعلات)، ولا يدخل الماء فيه بوصفه ركيزة. ثم يُستقلب **X** إلى **X1** عبر عملية من ثلاث مراحل تتطلب الإنزيمات **E2**, **E3**, **E4**، التي تحفز تفاعلات من النوع نفسه (ومن نوع واحد فقط). وأخيراً، يتحلل **X1** تلقائياً (دون تدخل إنزيمي) ليعطي بيروفوسفات الإيزوبنتينيل (ثنائي فوسفات 3-ميثيل بوت-3-ينيل، IPP) ونواتج غير عضوية.

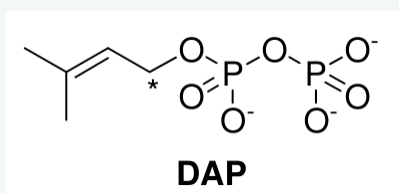


المخطط 1

7.1 اختر في ورقة الإجابة نوع التفاعل أو أنواعه لكل من **E1** و **E3**.

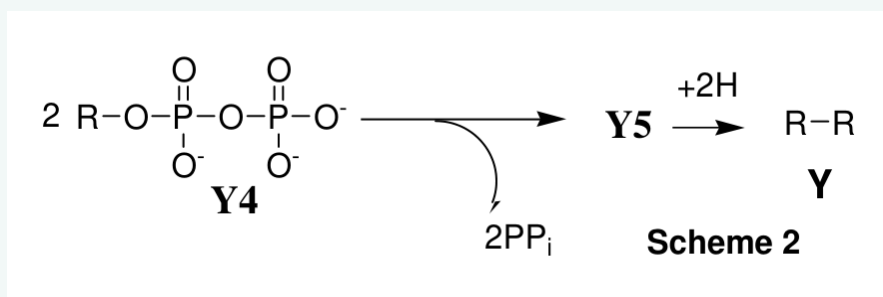
7.2 ارسم بنية **X** مع تفاصيل الكيمياء الفراغية، وحدد التشكيل المطلق (**R** أو **S**) للمركز الفراغي.

Y هيدروكربون غير مشبع وغير حلقي. ويؤدي تحلله بالأوزون في ظروف اختزالية إلى مزيج من ثلاث مواد عضوية فقط، هي **Y1**, **Y2** و **Y3**، بنسبة مولية قدرها 2:4:1. يتشكل **Y** نتيجة عدد من تفاعلات الاقتران المتعاقبة لمادتين متماكبتين: IPP وبيروفوسفات ثنائي ميثيل الأليل (ثنائي فوسفات 3-ميثيل بوت-2-ينيل، DAP)، يليها اختزال رابطة مزدوجة في ناتج الاقتران النهائي **Y5**. وقد وُضعت علامات نجمية على ذرات الكربون في IPP وDAP التي تشارك في تكوين روابط C-C أثناء التخليق الحيوي لـ **Y**.



7.3 اكتب المعادلة الإجمالية لتفاعل التحلل بالأوزون في ظروف اختزالية لـ DAP، عند استخدام كبريتيد ثنائي الميثيل عاملاً مختزلاً.

يتشكل ناتج تفاعل الاقتران النهائي (الهيدروكربون **Y5**) عند اتحاد مجموعتين هيدروكربونيتين (**R**) من المركب الوسيط **Y4**:



المخطط 2

في كل مرحلة اقتران، باستثناء المرحلة المبينة في المخطط 2، تتحرر البيروفوسفات بنسبة مولية قدرها 1 : 1 إلى ناتج الاقتران.

7.4 حدد الصيغة الجزيئية لـ **Y**، إذا عُلِمَ أن **Y2** و **Y3** يحتويان على 5 و4 ذرات كربون، على الترتيب.

7.5 احسب عدد جزيئات IPP وDAP اللازمة لإنتاج **Y5**، إذا عُلِمَ أن جميع ذرات الكربون في البيروفوسفات المتماكبة تدخل في تركيب **Y**.

7.6 ارسم ناتج تفاعل اقتران جزيء واحد من IPP مع جزيء واحد من DAP (لا يمكن أن تتشكل رابطة C-C إلا بين ذرات الكربون المعلّمة بنجوم)، إذا عُلِمَ أن التحلل اللاحق بالأوزون في ظروف اختزالية لناتج تفاعل الاقتران يعطي **Y1**, **Y2** وناتجاً آخر يحتوي على الفوسفور.

الرابطة المزدوجة الوحيدة التي تُختزل في **Y5** أثناء استقلابه إلى **Y** هي التي تشكلت في التفاعل الموصوف في المخطط 2. وجميع الروابط المزدوجة في **Y** و **Y4** ذات تشكيل متقابل.

7.7 ارسم بنيتي **Y** و **Y4** مع تفاصيل الكيمياء الفراغية.

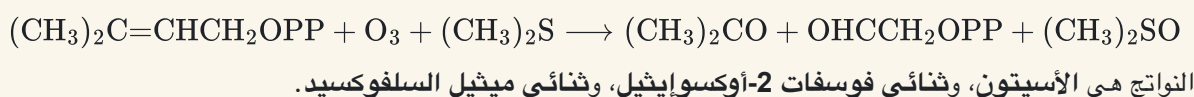
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

في الصيغ البنائية المكثفة أدناه، ترمز OPP- إلى مجموعة إستر ثنائي الفوسفات
 $\text{O}^- - \text{O} - \text{P}(=\text{O})(\text{O}^-) - \text{O} - \text{P}(=\text{O})(\text{O}^-) \text{O}^-$. وتُحتسب شحنتها ضمناً.

- **7.1 E1:** اختزال وحذف الجزء الثيولي من CoA — شطر غير حلمهي لرابطة C-S في الثيواستر. **E3:** فسفرة.
- **7.2 X** هو حمض (R)-الميفالونيك، أو حمض (3R)-3,5-ثنائي هيدروكسي-3-ميثيل البنزانويك، $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$.
 SMILES: C[C@@](O)(CCO)CC(=O)O

• **7.3**



- **7.4** $\text{Y} = \text{C}_{30}\text{H}_{50}$

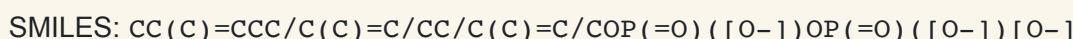
- **7.5** يتطلب كل جزيء من **Y5** DAP جزيئات 2 + IPP جزيئات 4.

- **7.6** الناتج هو ثنائي فوسفات الجيرانيل، ثنائي فوسفات (2E)-3,7-ثنائي ميثيل أوكتا-2,6-ديين-1-يل:
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{OPP}$.



- **7.7 Y** هو السكوالين ذو التشكيل المتقابل في جميع المواضع، بتشكيلات E في المواضع 6, 10, 14, 18.
 SMILES: CC(C)=CCC/C(C)=C/CC/C(C)=C/CC/C=C(C)/CC/C=C(C)/CCC=C(C)C

- **Y4** هو ثنائي فوسفات (2E,6E)-الفارنيسيل، أو ثنائي فوسفات (2E,6E)-3,7,11-ثلاثي ميثيل دوديكا-2,6,10-ترين-1-يل.



الحل

7.1 — أنواع التفاعلات

تتحول النهاية الثيواستيرية في HMG-CoA إلى كحول أولي. وتكون موازنة المجموعات الوظيفية كما يلي:



حيث يمثل A الجزء المتبقي من الركيزة الذي لا يتغير، ويرمز [H] إلى مكافئات الهيدروجين الصورية.

يتضمن هذا التحول اختزال كربون الأسيل وشرط رابطة بالكبريت. ومن حيث الآلية، ينتج عن اختزال الثيواستر ألهيد مع حذف الجزء الثيولي من CoA؛ ثم يعطي الاختزال اللاحق الكحول الأولي. والشرط الإجمالي للثيواستر هو تحلل هيدروجيني، ولا يُستهلك فيه الماء.

إذًا، يُجري **E1** الاختزال والحذف/الشرط غير الحلمهي لرابطة C-S.

الخطوات الثلاث اللاحقة هي عمليات فسفرة:

1. يفسر **E2** الكحول الأولي الطرفي.

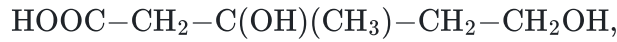
2. يضيف **E3** مجموعة فسفوريل ثانية لتكوين إستر ثنائي الفوسفات.

3. يفسر **E4** مجموعة الهيدروكسيل الثالثة.

تجعل الفسفرة الأخيرة ذلك المستبدل الأكسجيني مجموعة مغادرة مناسبة. ويؤدي فقد الفوسفات اللاحق ونزع الكربوكسيل إلى إنتاج IPP. ولذلك، يحفز **E3** الفسفرة.

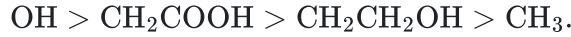
7.2 — تحديد هوية X وتشكيله المطلق

يعطي اختزال مجموعة الثيوإستر



وهو حمض الميفالونيك. ويقع مركزه الفراغي عند C3.

أولويات CIP في الناتج هي



في HMG-CoA الابتدائي، تكون أولوية السلسلة الجانبية المحتوية على الثيوإستر أعلى من أولوية السلسلة الجانبية المحتوية على الحمض الكربوكسيلي: إذ تصل المقارنة في النهاية إلى الكبريت مقابل الأكسجين. وبعد الاختزال، تصبح أولوية السلسلة الجانبية المحتوية على الحمض الكربوكسيلي أعلى من أولوية سلسلة الهيدروكسي إيثيل.

وبالتالي، تتبادل الأولويتان 2 و3 موضعيهما مع الاحتفاظ بالترتيب الفراغي عند C3. ولذلك يتحول الوصف الابتدائي S إلى R.

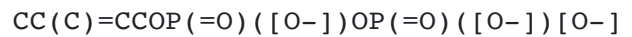
الرسم المطلوب هو حمض (R)-الميفالونيك، وصيغة SMILES له هي O=C(CC(=O)O)C(O)C ويكون إسقاط فيشر غير الملتبس له كما يلي:

- CH_2COOH أعلى المركز الفراغي؛
- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ أسفله؛
- CH_3 على اليسار؛
- OH على اليمين.

وكالمعتاد في إسقاط فيشر، تتجه الروابط الأفقية نحو الناظر، وتتجه الروابط العمودية بعيداً عنه.

7.3 — التحلل بالأوزون في ظروف اختزالية لـ DAP

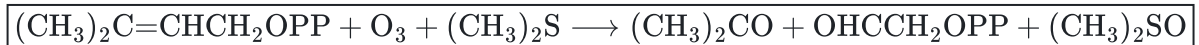
DAP هو ثنائي فوسفات 3-ميثيل بوت-2-ين-1-يل:



تحمل إحدى ذرتي كربون الرابطة الألكينية فيه مجموعتي ميثيل، وتحمل الأخرى ذرة هيدروجين وسلسلة جانبية حاملة لثنائي الفوسفات:



لذلك ينتج عن الشطر الاختزالي كيتون عند ذرة الكربون المستبدلة بمجموعتي ميثيل، وألدهيد عند ذرة الكربون الأخرى. ويتقبل كبريتيد ثنائي الميثيل ذرة الأكسجين المتبقية من الأوزون:



الأنواع الكيميائية المسماة وصيغ SMILES الخاصة بها هي:

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
O_3	الأوزون	<chem>O=[+O] [-O]</chem>
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	كبريتيد ثنائي الميثيل	<chem>CSC</chem>
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	الأسيتون، أو البروبانون	<chem>CC(=O)C</chem>
OHCCH_2OPP	ثنائي فوسفات 2-أوكسوإيثيل	<chem>O=CCOP(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-]</chem>
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	ثنائي ميثيل السلفوكسيد	<chem>CS(=O)C</chem>

تحافظ المعادلة على جميع الذرات وعلى شحنة إستر ثنائي الفوسفات. ويستهلك كل ألكين جزيئاً واحداً من الأوزون وجزيئاً واحداً من كبريتيد ثنائي الميثيل.

7.4 — الصيغة الجزيئية لـ Y

تعطي مجموعات $(CH_3)_2C=$ الطرفية المشتقة من DAP الأسيتون عند التحلل بالأوزون. ومن ثم فإن **Y1 هو الأسيتون**، ويحتوي على ثلاث ذرات كربون.

يصل الاقتران النهائي بين سلسلتي برينيل، في كل منهما مجموعة طرفية واحدة من هذا النوع. ولذلك يعطي جزيء واحد من **Y** جزيئين من الأسيتون، فتقابل النسبة المذكورة

$$2 Y_1 + 4 Y_2 + 1 Y_3$$

لكل جزيء من **Y**.

بما أن التحلل بالأوزون في ظروف اختزالية يحافظ على ذرات الكربون في هذه الأجزاء العضوية، فإن

$$N_C = 2(3) + 4(5) + 1(4) = 30.$$

توجد سبعة أجزاء. ويزيد شطر كل رابطة مزدوجة في هيكل كربوني غير حلقي عدد الأجزاء المنفصلة بمقدار واحد، ولذلك

$$N_{\text{الروابط المزدوجة}} = 7 - 1 = 6.$$

يحتوي هيدروكربون غير حلقي ذو 30 ذرة كربون وست روابط مزدوجة على

$$N_H = 2(30) + 2 - 2(6) = 50.$$

إذاً

$$Y = C_{30}H_{50}.$$

7.5 — عدد جزيئات IPP و DAP

يحتوي كل من IPP و DAP على خمس ذرات كربون. ولا يُفقد أي كربون أثناء التجميع، ولا يغير الاختزال النهائي إلا عدد ذرات الهيدروجين. ولذلك تلزم ست وحدات بنائية خماسية الكربون:

$$N_{IPP} + N_{DAP} = \frac{30}{5} = 6.$$

تحتوي كل من المجموعتين المتماثلتين في المخطط 2 على 15 ذرة كربون، أي على ثلاث وحدات خماسية الكربون.

تحتوي كل مجموعة على ألكين طرفي واحد مستبدل بمجموعتي ميثيل ومشتق من DAP. أما الودعتان المتبقيتان فتطيلان تلك السلسلة وتأتيان من IPP. وهكذا يُجمع كل **Y4** من

$$1 \text{ DAP} + 2 \text{ IPP}.$$

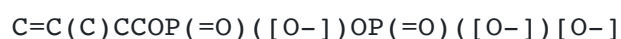
ولجزيئين من **Y4**.

$$N_{DAP} = 2, \quad N_{IPP} = 4.$$

يحقق هذا أيضاً موازنة ثنائي الفوسفات: إذ تُحرر أربع خطوات اقتران اعتيادية أربع مجموعات ثنائي فوسفات، ويحرر الاقتران النهائي مجموعتين أخريين، وبذلك تُحتسب مجموعات ثنائي الفوسفات الابتدائية الست جميعها.

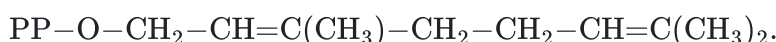
7.6 — اقتران جزيء واحد من IPP مع جزيء واحد من DAP

IPP هو ثنائي فوسفات 3-ميثيل بوت-3-ين-1-يل:



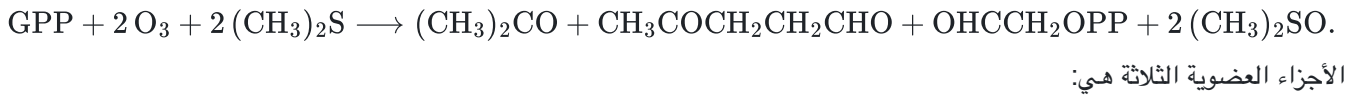
عند الترقيم بدءاً من ذرة الكربون الحاملة لإستر ثنائي الفوسفات، تصل الرابطة الجديدة المطلوبة **C1 في DAP** بـ **C4 في IPP**، وهي ذرة كربون الميثيلين الطرفية.

تغادر مجموعة ثنائي الفوسفات في DAP، بينما يُحتفظ بمجموعة ثنائي الفوسفات في IPP. وينقل تكوّن الرابطة الجديدة وفقد بروتون الرابطة المزدوجة في IPP من C3-C4 إلى C2-C3. ويكون الناتج



وهذا هو ثنائي فوسفات الجيرانيل، الذي ترد صيغة SMILES المحددة لكيماؤه الفراغية في الإجابات.

يعطي تحلله بالأوزون في ظروف اختزالية



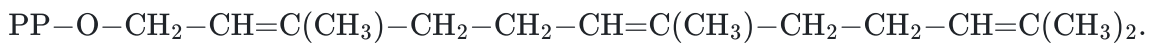
- **Y1:** الأسيتون، $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$ ؛
- **Y2: 4:** أوكسوبنتانال، $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ ، $\text{CC}(=\text{O})\text{CCC}=\text{O}$ ؛
- **ثنائي فوسفات 2-أوكسوايثيل**، $\text{O}=\text{CCOP}(=\text{O})([\text{O}-])\text{OP}(=\text{O})([\text{O}-])[\text{O}-]$.

أعداد ذرات الكربون فيها هي $10 = 2 + 5 + 3$ ، كما هو مطلوب.

يحدد التحلل بالأوزون كيفية اتصال الذرات، لكنه لا يميز بين الأشكال الهندسية للألكينات. ويحدد الشرط اللاحق القاضي بالتشكيل المتقابل لـ **Y4**، الذي تُحفظ روابطه المزدوجة الموجودة أثناء إطالة السلسلة، بنية الجيرانيل ذات التشكيل $2E$.

7.7 — بنيتا Y وY4 وكيميائهما الفراغية

تعطي إضافة وحدة IPP ثانية إلى ثنائي فوسفات الجيرانيل المركب الوسيط ذا 15 ذرة كربون، **ثنائي فوسفات الفارنيسيل، Y4**:



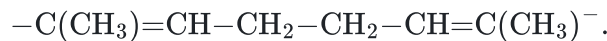
في الرسم المطلوب، اجعل الرابطتين المزدوجتين عند C2-C3 وC6-C7 في التشكيل E . وتحمل الرابطة المزدوجة الطرفية C10-C11 مستبدلي ميثيل متماثلين عند C11، ولذلك لا يكون لها واصف E/Z .

إذًا، **Y4 هو ثنائي فوسفات (2E,6E)-الفارنيسيل**:



في المخطط 2، تتحد مجموعتا الفارنيسيل عبر ذرتي الكربون اللتين كانتا تحملان ثنائي الفوسفات أصلاً. ثم تُختزل الرابطة المزدوجة المتشكلة حديثاً. ولذلك، لرسم **Y**، استبدل رابطتي C_1-O الطرفيتين في جزئين من **Y4** برابطة أحادية **C1-C1'**، مع الاحتفاظ بجميع تشكيلات الألكينات الموجودة مسبقاً.

وبالتالي يكون المقطع المركزي



الهيدروكربون الناتج هو **السكوالين**، وتحديداً

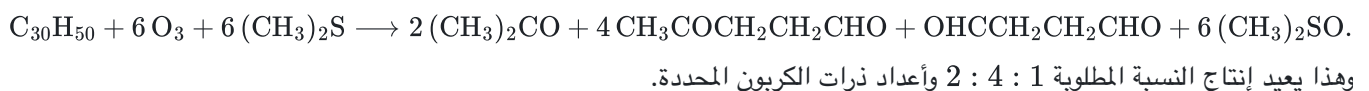
(6E,10E,14E,18E)-2,6,10,15,19,23-سداسي ميثيل تتراكوزا-2,6,10,14,18-هكساين:



يوفر تحلله بالأوزون تحققاً بنيوياً مباشراً:

النتائج	منشؤه في السكوالين	عدد الجزيئات لكل جزيء من Y	SMILES
Y1: الأسيتون	ذرتا كربون الألكين الطرفيتان المستبدلتان بمجموعتي ميثيل	2	$\text{CC}(=\text{O})\text{C}$
Y2: 4: أوكسوبنتانال	أربعة مقاطع خماسية الكربون واقعة بينهما	4	$\text{CC}(=\text{O})\text{CCC}=\text{O}$
Y3: بوتان-1,4-ديال، أو السكسينالدهيد	المقطع المركزي رباعي الكربون	1	$\text{O}=\text{CCCC}=\text{O}$

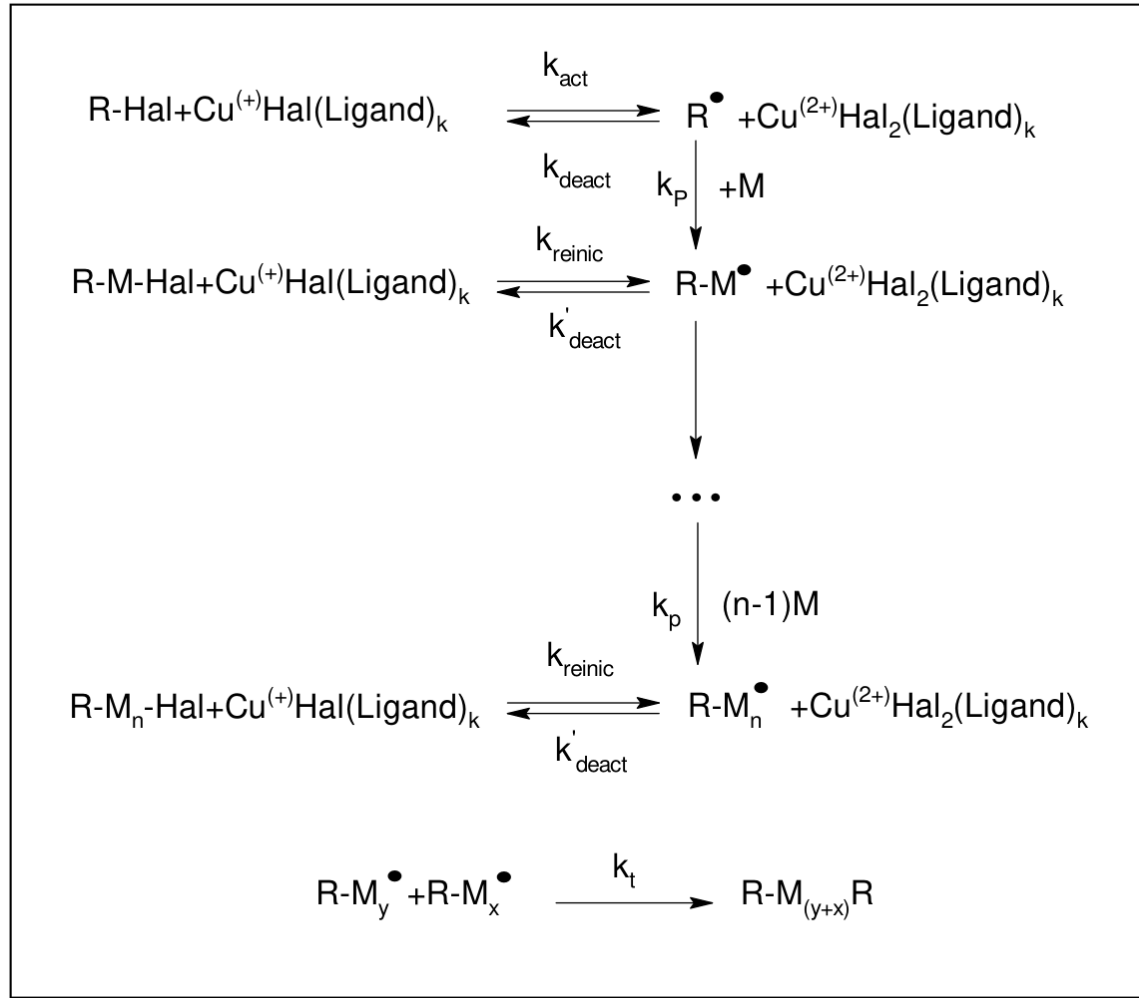
معادلة التحقق الإجمالية الموزونة هي



تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 8: تتيح ATRP الحصول على بوليمرات جديدة

تُعدُّ ATRP (البلمرة الجذرية بنقل الذرة) من أكثر الطرائق الحديثة الواعدة لتخليق البوليمرات. ويستند هذا التعديل للبلمرة الجذرية إلى تفاعل أكسدة واختزال بين الهاليدات العضوية ومعقدات الفلزات الانتقالية، ولا سيما Cu (I). ويمكن وصف العملية بالمخطط الآتي (M – مونومر، Hal – هالوجين):



ثوابت سرعة التفاعل هي:

8.1 اكتب تعبيرات سرعات المراحل الأولية في ATRP: التنشيط (v_{act})، وإلغاء التنشيط (v_{deact})، والنمو (v_p)، والإنهاء (v_t). اكتب معادلة معممة بافتراض وجود نوع متفاعل واحد فقط هو $\text{R}'\text{X}$.

اعتبر أن العدد الكلي للسلاسل البوليمرية يساوي عدد جزيئات البادئ. وافترض أن جميع السلاسل متساوية الطول في كل لحظة طوال البلمرة.

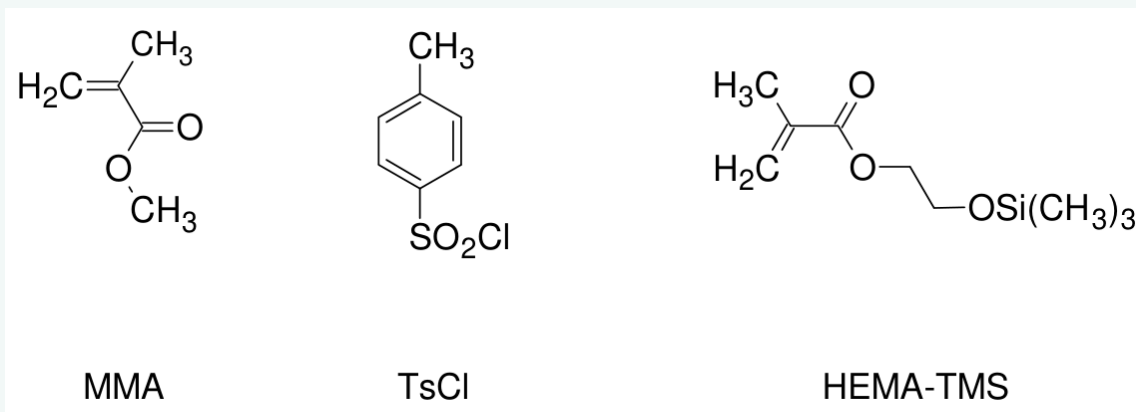
8.2 قارن سرعة إلغاء التنشيط بسرعات المراحل الأولية في ATRP.

تُعطى علاقة تركيز المونومر ($[\text{M}]$) بزمان التفاعل (t) في ATRP بالصيغة:

$$\ln \left(\frac{[\text{M}]}{[\text{M}]_0} \right) = -k_p [\text{R}^\bullet] t,$$

$[\text{M}]_0$ - التركيز الابتدائي للمونومر، k_p - ثابت سرعة النمو، $[\text{R}^\bullet]$ - تركيز الجذور النشطة.

لتحضير عينة بوليمر باستخدام ATRP، مُزجت كميات حفزية من CuCl وربيطة عضوية (L) مع 31.0 mmol من المونومر (ميثاكريلات الميثيل، أو MMA). ويُدَى التفاعل بإضافة 0.12 mmol من كلوريد التوسيل (TsCl). وأُجريت البلمرة مدة 1400 s. تبلغ قيمة k_p مقدار $1616 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ، ويبلغ تركيز الجذور في الحالة المستقرة $1.76 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$.



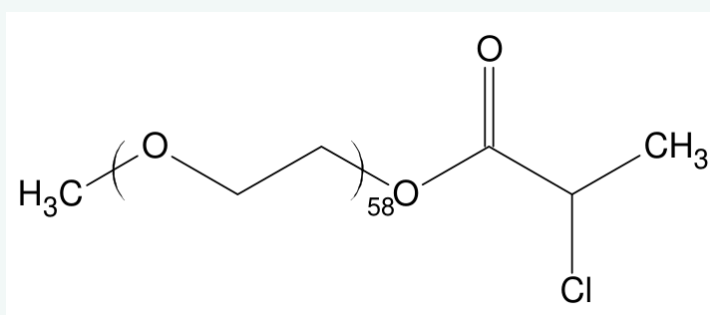
8.3 احسب كتلة (m) البوليمر الناتج.

في تجربة أخرى، غُيِّرَت مدة بلمرة MMA مع إبقاء سائر شروط التفاعل كما هي. وكانت كتلة البوليمر الناتج 0.73 g. ثم أُضيفت ميثاكريلات 2-(ثلاثي ميثيل سيليلوكسي) الإيثيل، HEMA-TMS، بكمية (23.7 mmol) إلى المزيج، واستُكملت البلمرة مدة 1295 s إضافية. تتساوى تفاعلية MMA و HEMA-TMS في شروط التفاعل.

8.4 احسب درجة البلمرة (DP) للبوليمر الناتج.

8.5 ارسم بنية البوليمر الناتج (بما في ذلك المجموعات الطرفية)، مع تمثيل وحدات MMA و HEMA-TMS بالرمزين A و B، على الترتيب. استخدم، عند الحاجة، الرموز الآتية في تمثيل بنية البوليمر المشترك: block (كتلي)، stat (إحصائي)، alt (متناوب)، grad (متدرج)، graft (مطعم). فعلى سبيل المثال، يعني $(A_{65}\text{-graft-}C_{100})\text{-stat-B}_{34}$ أن سلاسل البوليمر C مطعمة على الوحدات A في البوليمر المشترك الإحصائي المكوّن من A و B.

استُخدمت ATRP لتخليق بوليمرين مشتركين كتليين، P_1 و P_2 . وكانت إحدى الكتلتين متماثلة في كلا البوليمرين المشتركين، وحُلِّقت من أكسيد البولي إيثيلين أحادي-(2-كلوروإيثوكسي) المستخدم بوصفه بادئاً جزيئياً ضخماً:



تألّفت الكتلة الأخرى في P_1 من وحدات الستايرين (C)، وفي P_2 من وحدات بارا-كلوروميثيل ستايرين (D).

تُعرض أدناه أطياف الرنين المغناطيسي النووي ^1H للبادئ الجزيئي الضخم P_1 و P_2 . وترد الشدّات التكاملية للإشارات المميّزة في الجدول.

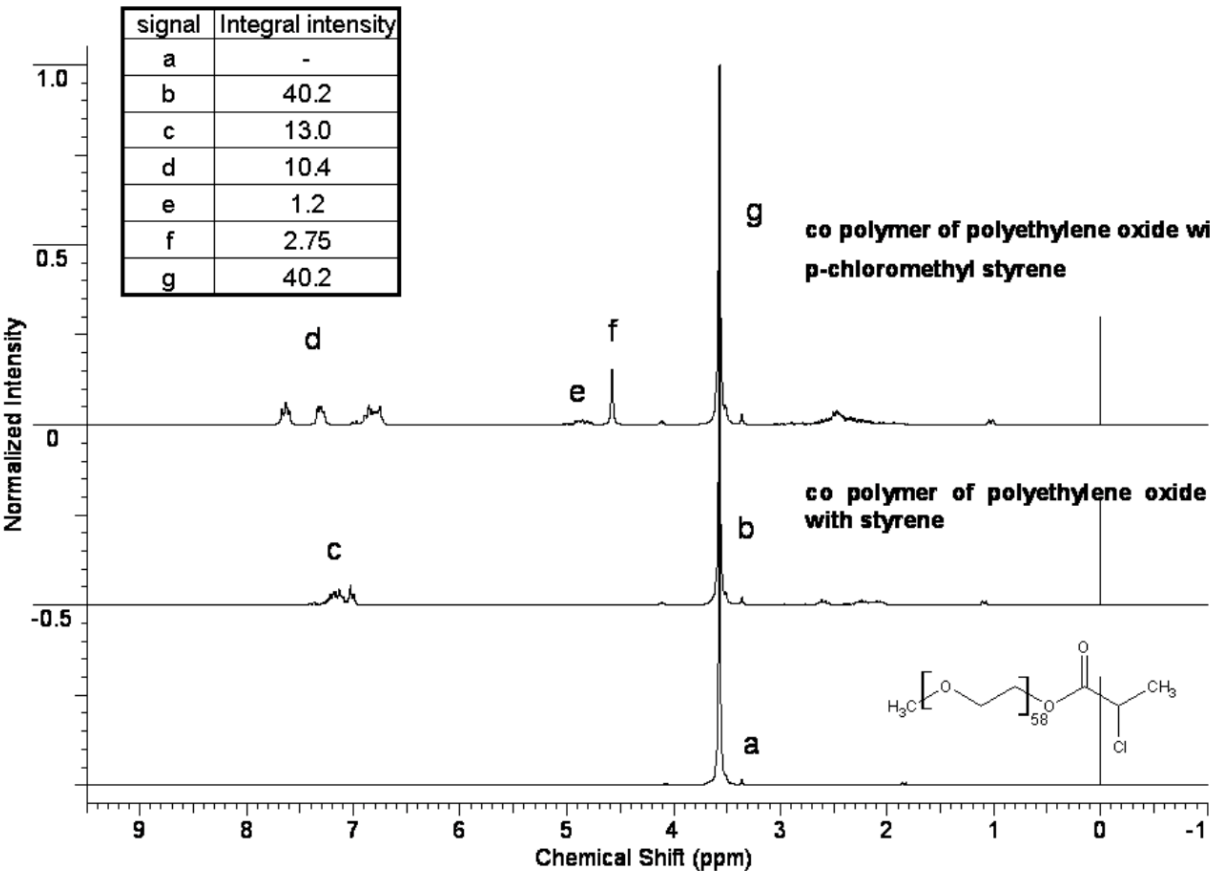
8.6 عيّن إشارات الرنين المغناطيسي النووي ^1H للبنى الجزيئية الواردة في ورقة الإجابة.

8.7 حدّد الكسور المولية للوحدتين C و D والكتلتين الجزيئيتين P_1 و P_2 .

8.8 اكتب جميع تفاعلات التنشيط الممكنة التي تحدث أثناء تخليق P_1 و P_2 . يمكنك استخدام الرمز R لتمثيل أي جزء غير متغيّر من الجزيء الضخم، لكن ينبغي أن تحدّد البنية الجزيئية التي تستخدمه لتمثيلها.

بالرمزين C و D، على الترتيب.

الإشارة	الشدة التكاملية
a	-
b	40.2
c	13.0
d	10.4
e	1.2
f	2.75
g	40.2



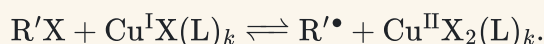
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 8.1

$$\begin{aligned}v_{\text{act}} &= k_{\text{act}}[\text{R}'\text{X}][\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}(\text{L})_k], \\v_{\text{deact}} &= k_{\text{deact}}[\text{R}'^\bullet][\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2(\text{L})_k], \\v_p &= k_p[\text{R}'^\bullet][\text{M}], \\v_t &= k_t[\text{R}'^\bullet]^2.\end{aligned}$$

هنا تحسب v_t أحداث الإنهاء؛ وتبلغ سرعة اختفاء الجذور بفعل الإنهاء $2v_t$. ومعادلة التنشيط-إلغاء التنشيط هي



• 8.2

$$v_{\text{deact}} \simeq v_{\text{act}}, \quad v_{\text{deact}} \gg v_p, \quad v_{\text{deact}} \gg v_t.$$

• 8.3 مع احتساب المجموعات الطرفية المشتقة من البادئ والمحتفظ بها،

$$m = 1.04 \text{ g}.$$

يعطي إهمال كتلتها 1.02 g.

• 8.4 مع احتساب كتلة المجموعات الطرفية على نحو متسق،

$$\text{DP} \approx 181.$$

يعطي التقريب الذي يهمل كتلة المجموعات الطرفية نحو 183.

• 8.5

$$\text{Ts} - \text{A}_{59}\text{-block-(A}_{61}\text{-stat-B}_{61}) - \text{Cl}.$$

الأرقام السفلية هي متوسطات مقربة لأعداد الوحدات. الطرف البادئ مجموعة توسيل؛ ويحمل الطرف النامي الخامل ذرة كلور.

• 8.6 **a, b, g**: بروتونات الميثيلين في PEO؛ **c**: البروتونات العطرية للستايرين؛ **d**: البروتونات العطرية لبارا-كلوروميثيل ستايرين؛ **e**: بروتونات $-\text{CH}(\text{Cl})-$ البنزلية الطرفية؛ **f**: بروتونات $-\text{CH}_2\text{Cl}$ البنزلية الجانبية.

• 8.7

$$n_C \simeq n_D \simeq 15, \quad x_C = x_D \simeq 0.205$$

و

$$M(P_1) \simeq 4.24 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(P_2) \simeq 4.97 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}.$$

• 8.8 يتيح كلا التخليقين تنشيط مجموعة α -كلوروإستر في البادئ الجزيئي الضخم وتنشيط نهايات السلاسل البنزلية الخاملة. ويتيح P_2 ، بالإضافة إلى ذلك، تنشيط مجموعة كلوريد البنزيل في D الحرة وفي وحدات D المدمجة. وترد التفاعلات الموزونة أدناه.

• 8.9 P_1 بوليمر مشترك كتلي خطي من PEO-بولي ستايرين، يحوي نحو 58 وحدة EO و15 وحدة C. ويمكن أن يحتوي P_2 على جزء متفرع من D يضم نحو 15 وحدة ويرتبط بـ PEO، لأن مجموعات الكلوروميثيل الجانبية يمكن أن تبدأ نمو أذرع إضافية. ويرد أدناه وصف مثال مثالي محدد.

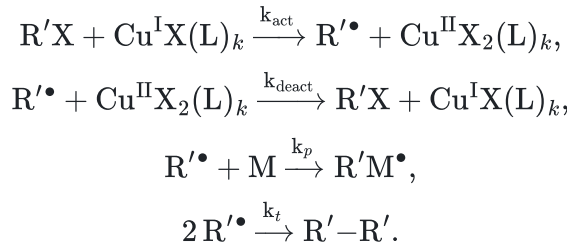
الحل

تصف صيغ SMILES المحتوية على * شظايا بنيوية، حيث تشير * إلى موضع الارتباط ببقية الجزيء. وليس للبوليمر الإحصائي صيغة SMILES محدودة وحيدة؛ لذا يجب تحديد وحداته المتكررة ومجموعاته الطرفية كلاً على حدة. ولا تحدّد المسألة التشكيلات الكيميائية الفراغية ولا الانتظام الفراغي للبوليمر.

8.1 — التفاعلات الأولية وقوانين السرعة

ليُمثّل $R'X$ أي بادئ خامل أو سلسلة بوليميرية خاملة، وليُمثّل $R'^\bullet$ الجذر النشط المقابل له.

التفاعلات الأولية هي



يعطي قانون فعل الكتلة

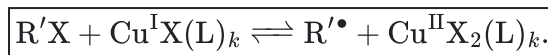
$$\begin{aligned} v_{act} &= k_{act} [R'X] [Cu^I X(L)_k], \\ v_{deact} &= k_{deact} [R'^\bullet] [Cu^{II} X_2(L)_k], \\ v_p &= k_p [R'^\bullet] [M], \\ v_t &= k_t [R'^\bullet]^2. \end{aligned}$$

وحدات هذه السرعات هي $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$. وعند تعريف v_t بأنه عدد أحداث الاقتران في وحدة الحجم ووحدة الزمن، تكون معادلة الموازنة للتركيز الكلي للجذور النشطة

$$\frac{d[R'^\bullet]}{dt} = v_{act} - v_{deact} - 2v_t.$$

لا يظهر النمو في هذه الموازنة لأن جذراً واحداً يدخل وجذراً واحداً يخرج في كل حدث نمو.

معادلة التنشيط العكوس المعممة هي



بإهمال الإنهاء، تكون المعادلة الإجمالية لنمو السلسلة



في نظام الكلوريد، يُمثّل كلوريد النحاس(I) بصيغة SMILES الأيونية $[+Cu]$. $[-Cl]$ ، وكلوريد النحاس(II) بالصيغة $[Cu+2]$. $[-Cl]$. $[-Cl]$. وتمثّل هاتان الصيغتان التركيب، ولا تمثّلان البنى الفعلية للحفّاز المرتبط بالربيطات. ولأن L غير محدّدة، فلا يمكن تحديد صيغة SMILES كاملة للحفّاز ولا هندسته التناسقية.

8.2 — السرعات النسبية المطلوبة

عند ثبات تركيز الجذور،

$$v_{act} = v_{deact} + 2v_t.$$

يتطلّب افتراض بقاء عدد جزيئات البوليمر مساوياً لعدد جزيئات البادئ أن يكون الإنهاء بالاقتران ضئيلاً إلى حدّ الإهمال. ومن ثمّ

$$v_t \ll v_{deact}, \quad v_{act} \simeq v_{deact}.$$

لكي تنمو جميع السلاسل نمواً متساوياً تقريباً، ينبغي عادةً إلغاء تنشيط السلسلة المنشطة قبل أن تضيف عدداً كبيراً من المونومرات. وتوزّع دورات التنشيط-إلغاء التنشيط المتكررة النمو بين السلاسل. ولذلك

$$v_{deact} \gg v_p.$$

ويجمع هذه العلاقات،

$$v_{\text{deact}} \simeq v_{\text{act}}, \quad v_{\text{deact}} \gg v_p, \quad v_{\text{deact}} \gg v_t.$$

هذه مقارنات بين سرعات التفاعل، وليست مجرد مقارنات بين ثوابت السرعة المقابلة.

8.3 — كتلة البوليمر الأول

الجزئيات ذات الصلة هي:

الكتلة المولية التقريبية	SMILES	الصيغة	الجزئي
100.114 g mol ⁻¹	C=C(C)C(=O)OC	C ₅ H ₈ O ₂	ميثاكريلات الميثيل، MMA؛ 2-ميثيل بروب-2-ينوات الميثيل
190.636 g mol ⁻¹	Cc1ccc(S(=O)(=O)Cl)cc1	C ₇ H ₇ ClO ₂ S	كلوريد التوسيل؛ كلوريد 4-ميثيل بنزين سلفونيل

ثابت السرعة الفعّال من الرتبة الأولى هو

$$k_{\text{obs}} = k_p[\text{R}^\bullet] = (1616)(1.76 \times 10^{-7}) = 2.84416 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}.$$

بعد 1400 s، يكون الكسر المستهلك من MMA

$$f_1 = 1 - e^{-k_{\text{obs}}t} = 1 - e^{-0.3981824} = 0.328460.$$

وعليه،

$$n_{\text{MMA,consumed}} = (31.0 \text{ mmol})(0.328460) = 10.1823 \text{ mmol}.$$

الكتلة التي تسهم بها الوحدات المتكررة هي

$$m_{\text{repeat}} = (10.1823 \times 10^{-3})(100.114) = 1.01939 \text{ g}.$$

في الآلية المعطاة، يُحتفظ بالمجموعة العضوية البادئة وبذرة الكلور الطرفية في البوليمر. وتساوي كتلتها مجتمعتين في كل سلسلة كتلة جزيء واحد من TsCl. ولذلك

$$m_{\text{ends}} = (0.120 \times 10^{-3})(190.636) = 0.022876 \text{ g},$$

و

$$m = 1.01939 + 0.022876 = 1.04226 \text{ g} \approx 1.04 \text{ g}.$$

إذا أُهملت كتلة المجموعات الطرفية، تصبح النتيجة بدلاً من ذلك 1.02 g.

8.4 — درجة البلمرة بعد الإضافة الثانية

المونومر الثاني هو ميثاكريلات 2-(ثلاثي ميثيل سيليلوكسي) الإيثيل، HEMA-TMS، وصيغة SMILES له هي



تبلغ كتلة البوليمر في المرحلة الأولى من هذه التجربة 0.73 g. ويعطي طرح مساهمة المجموعات الطرفية كمية MMA المدمجة بالفعل:

$$n_{A,1} = \frac{0.730 - 0.022876}{100.114} = 7.06318 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

إذن، كمية MMA المتبقية هي

$$n_{A,\text{remaining}} = 31.0 - 7.06318 = 23.9368 \text{ mmol}.$$

كمية B المضافة حديثاً هي 23.7 mmol.

لأن تفاعليتي المونومرين متساويتان، يخضع كل منهما للكسر نفسه من التحول خلال مدة 1295 s الإضافية:

$$f_2 = 1 - e^{-(2.84416 \times 10^{-4})(1295)} = 1 - e^{-0.36831872} = 0.308103.$$

وبناءً على ذلك،

$$\Delta n_A = (23.9368)(0.308103) = 7.37501 \text{ mmol},$$

$$\Delta n_B = (23.7)(0.308103) = 7.30205 \text{ mmol}.$$

العدد الكلي لوحدات المونومر المدمجة، معبراً عنه بكمية المادة، هو

$$n_{\text{units}} = 7.06318 + 7.37501 + 7.30205 = 21.7402 \text{ mmol.}$$

توجد 0.120 mmol من سلاسل البوليمر، لذا

$$\text{DP} = \frac{21.7402}{0.120} = 181.17 \approx 181.$$

للمقارنة، يعطي إهمال كتلة المجموعات الطرفية واستخدام $M_{\text{MMA}} \approx 100 \text{ g mol}^{-1}$

$$n_{A,1} = 7.30 \text{ mmol}, \quad n_{A,\text{remaining}} = 23.7 \text{ mmol},$$

و

$$\text{DP} = \frac{7.30 + 2(23.7)(0.308103)}{0.120} = 182.53 \approx 183.$$

8.5 — التتابع والمجموعات الطرفية

متوسطات أعداد الوحدات المدمجة في كل سلسلة هي

$$N_{A,1} = \frac{7.06318}{0.120} = 58.86,$$

$$N_{A,2} = \frac{7.37501}{0.120} = 61.46, \quad N_{B,2} = \frac{7.30205}{0.120} = 60.85.$$

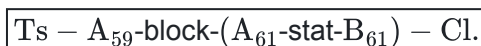
يحتوي المقطع الأول على A فقط. وتبقى MMA موجودة عند إضافة B، لذا يحتوي المقطع الثاني على كلا المونومرين.

يعني تساوي التفاعليتين أن أيًا من المونومرين لا يُستهلك تفضيلاً. وتبقى نسبتهما ثابتة خلال هذه المرحلة، مما ينتج مقطعاً إحصائياً متساوي المولات تقريباً من A و B.

إذن، البوليمر هو بولي(ميثاكريلات الميثيل)-كتلي-بولي(ميثاكريلات الميثيل-إحصائي-HEMA-TMS)، يبدأ بمجموعة توصيل وينتهي بذرة كلور:



وبتقريب الأرقام السفلية،



البنى اللازمة لرسمه هي:

المكوّن	البنية أو المعنى	شظية SMILES
A، وحدة متكررة من MMA	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3)^-$	<chem>*CC(C)(C(=O)OC)*</chem>
B، وحدة متكررة من HEMA-TMS	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)^-$	<chem>CC(C)(C(=O)OCCO[Si](C)(C)C(C)C)*</chem>
طرف التوصيل البادئ	مجموعة 4-ميثيل بنزين سلفونيل، مرتبطة عبر الكبريت	<chem>Cc1ccc(S(=O)(=O)*)cc1</chem>
وحدة A طرفية مختومة بالكلور	يرتبط الكلور بذرة الكربون المستبدلة في السلسلة الرئيسية	<chem>CC(C)(Cl)C(=O)OC*</chem>
وحدة B طرفية مختومة بالكلور	الترتيب الطرفي نفسه، مع مستبدل الإستر الخاص بـ B	<chem>CC(C)(Cl)C(=O)OCCO[Si](C)(C)C(C)C</chem>

ارسم ذرة كبريت التوصيل مرتبطة بأول مجموعة ميثيلين في السلسلة الرئيسية. وعند الطرف الآخر، اربط الكلور بذرة الكربون المستبدلة في المونومر الذي أُدمج أخيراً، أيًا كان. ولا يحدّد التتابع الإحصائي ما إذا كانت الوحدة الأخيرة A أم B.

وفق الاصطلاح الذي يهمل كتلة المجموعات الطرفية، يكون الترميز المقابل بعد التقريب هو $\text{Ts} - \text{A}_{61}\text{-block-(A}_{61}\text{-stat-B}_{61}) - \text{Cl}$.

8.6 — تعيينات الرنين المغناطيسي النووي

المونومات في هذا الجزء هي:

- الستايرين، إيثينيل بنزين: $C=Cc1ccccc1$.
- بارا-كلوروميثيل ستايرين، 1-(كلوروميثيل)-4-إيثينيل بنزين: $C=Cc1ccc(CCl)cc1$.

شظايا وحدتهما المتكررة بعد البلمرة هي:

- C، وحدة ستايرين: $*CC(c1ccccc1)*$.
- D، وحدة بارا-كلوروميثيل ستايرين ذات مجموعة جانبية غير منشّطة: $*CC(c1ccc(CCl)cc1)*$.

التعيينات هي:

الإشارة	الإزاحة التقريبية	التعيين والتعليل
a	3.6 ppm	بروتونات $-OCH_2CH_2-$ في PEO في البادئ الجزيئي الضخم
b	3.6 ppm	بروتونات PEO نفسها في P_1
c	حول 7 ppm	البروتونات العطرية الخمسة في كل وحدة C
d	حول 7 ppm	البروتونات العطرية الأربعة في كل حلقة D ثنائية الاستبدال في موضعي بارا
e	نحو 4.9 ppm	الميثين البنزيلي الطرفي، $-CH_2-CH(Cl)-Ar$ ، بروتون واحد لكل طرف من هذا النوع
f	نحو 4.6 ppm	كلوريد البنزيل الجانبي، $Ar-CH_2Cl$ ، بروتونان لكل مجموعة غير منشّطة
g	3.6 ppm	بروتونات PEO في P_2

شظية الوحدة المتكررة في PEO هي $*OCC*$. وشظية تمثيلية للكلوروميثيل الطرفي المشتق من D هي $*CC(Cl)c1ccc(CCl)cc1*$. أما البنية الجزيئية للكلوريد البنزيل الجانبي فهي $*c1ccc(CCl)cc1*$.

يزيح الأكسجين إشارات ميثيلين PEO نحو المجال المنخفض مقارنةً بالبروتونات الأليفاتية المعتادة. وتظهر البروتونات العطرية حول 7 ppm. وتعطي ذرة الكربون المرتبطة بكل من الكلور وحلقة عطرية الإشارتين البنزيليتين المميزتين e و f.

8.7 — التركيب والكتل الجزيئية

تسهم كل وحدة EO متكررة بأربعة بروتونات في إشارة PEO. وتسهم كل وحدة C بخمسة بروتونات عطرية؛ وتسهم كل وحدة D بأربعة. بالنسبة إلى P_1 ،

$$\frac{N_C}{58} = \frac{I_c/5}{I_b/4},$$

ومن ثمّ

$$N_C = 58 \frac{13.0/5}{40.2/4} = 15.005 \approx 15.$$

بالنسبة إلى P_2 ،

$$\frac{N_D}{58} = \frac{I_d/4}{I_g/4},$$

مما يعطي

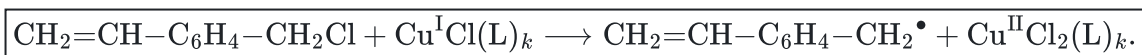
$$N_D = 58 \frac{10.4/4}{40.2/4} = 15.005 \approx 15.$$

وعليه،

نوع الطرف	الشظية الخاملة	شظية الجذر المنشط
طرف مشتق من الستايرين	$CC(Cl)c1cccc1^*$	$C[CH]c1cccc1^*$
طرف مشتق من D ويحمل مجموعة CH_2Cl جانبية	$CC(Cl)c1ccc(CC1)cc1^*$	$C[CH]c1ccc(CC1)cc1^*$

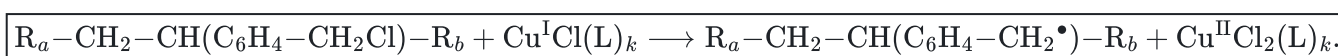
حلقة D متفرعة بالفعل، استبدل المستبدل $CC1$ فيها بـ C^* ، حيث تشير * الثانية إلى الفرع.

تنشيط مجموعة الكلوروميثيل في D الحرّة، الممكن أثناء تخليق P_2 :



المستبدلان العطريان في موضعي بارا. والناتج هو جذر 4-فاينيل بنزيل، وصيغة SMILES له هي $C=Cc1ccc([CH_2])cc1$. تبقى مجموعة الفاينيل سليمة أثناء هذا التنشيط. ويمكن لجذر البنزيل أن يبدأ سلسلة نامية، بينما يمكن لمجموعة الفاينيل المحتفظ بها أن تشارك لاحقاً في البلمرة.

تنشيط مجموعة كلوروميثيل جانبية في وحدة D مدمجة:



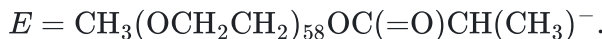
هنا يمثل R_a و R_b الجزأين غير المتغيرين من السلسلة الرئيسية على جانبي وحدة D المختارة. ومرة أخرى، يقع المستبدلان العطريان في موضعي بارا.

الشظية الخاملة هي $*CC(c1ccc(CC1)cc1)^*$ ؛ وشظية جذر البنزيل الجانبي المنشط هي $*CC(c1ccc([CH_2])cc1)^*$.

تبدأ إضافة المونومر إلى هذا الجذر الجانبي نمو فرع. وتفسّر هذه التفاعلات لماذا لا يلزم أن تكون كتلة D في P_2 خطية.

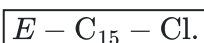
8.9 — بنيتا P_1 و P_2

لنعرف مجموعة الارتباط المشتقة من البادئ



في الرسوم المطلوبة، استبدل سلسلة PEO في E بخط متموج، مع الإبقاء على طرفها الميثوكسي والرابطة الإستيرية مع $-CH(CH_3)^-$.

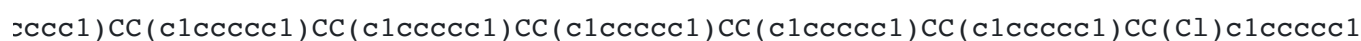
بالنسبة إلى P_1 ، البوليمر المشترك الكتلي PEO-بولي ستايرين، ارسم



الترابط المفصل هو



يرتبط الكلور بذرة الكربون البنزيلية في آخر وحدة C. ولأحد النماذج التمثيلية المكوّنة من 15 وحدة صيغة SMILES الآتية:



بالنسبة إلى P_2 ، وهو PEO مرتبط ببولي(بارا-كلوروميثيل ستايرين) متفرّع، ينمو الفرع عبر ذرة الكربون التي كانت ضمن مجموعة الكلوروميثيل:



لذلك تقع نقطة اتصال الفرع في المجموعة الجانبية عند الموضع بارا من حلقة D، لا مباشرة على ذرة كربون السلسلة الرئيسية فيها.

مثال مثالي محدّد يضم 15 وحدة D هو:

1. ارسم ثماني وحدات D على امتداد المسار الرئيسي المرتبط بـ E.

2. من ذرة كربون الكلوروميثيل في الموضع بارا لكل وحدة من وحدات D السبع الأولى في المسار الرئيسي، أنم فرعاً يحتوي على وحدة D إضافية واحدة.

3. اختتم الطرف النامي الرئيسي وأطراف الفروع السبعة جميعها بالكلور.

4. أبقِ مجموعات CH_2Cl الجانبية على وحدات D السبع في الفروع وعلى وحدة D الثامنة في المسار الرئيسي.

يحتوي هذا على $15 = 7 + 8$ وحدة D. ولكل وحدة حاملة لفرع في المسار الرئيسي شظية SMILES

CC(c1ccc(CCC(C1)c2ccc(CC1)cc2)cc1)

صيغة SMILES للجزء التمثيلي الكامل ذي الشكل المشطبي هي:

c(CCC(C1)c2ccc(CC1)cc2)cc1CC(c1ccc(CCC(C1)c2ccc(CC1)cc2)cc1)CC(C1)c1ccc(CC1)cc1

هذا مثال توضيحي لكيفية ترابط مسموح بها. ولا يحدّد الطيف ترتيب الفروع تحديداً وحيداً.

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