

IChO 2008

المسائل النظرية والحلول · بودابست، المجر · 9 مسائل نظرية مع حلول كاملة

eulersolve.org/icho/2008/

المسألة 1: محلول حمضي ذو ملصق تالف

تلف الملصق الموجود على زجاجة تحتوي على محلول مائي مخفف لحمض. ولم يعد بالإمكان قراءة سوى تركيزه. وكان جهاز قياس pH قريباً، وأظهر قياس سريع أن تركيز أيونات الهيدروجين يساوي القيمة المكتوبة على الملصق.

1.1 اكتب صيغ أربعة أحماض يمكن أن يكون المحلول قد احتوى عليها إذا تغير pH بمقدار وحدة واحدة بعد تخفيف المحلول عشرة أضعاف.

1.2 هل يمكن أن يكون المحلول المخفف قد احتوى على حمض الكبريتيك؟

حمض الكبريتيك: $pK_{a2} = 1.99$

☐ نعم ☐ لا

إذا كانت الإجابة نعم، فاحسب pH (أو حاول تقديره على الأقل)، وبيّن خطوات حسابك.

1.3 هل يمكن أن يكون المحلول قد احتوى على حمض الأسيتيك؟

حمض الأسيتيك: $pK_a = 4.76$

☐ نعم ☐ لا

إذا كانت الإجابة نعم، فاحسب pH (أو حاول تقديره على الأقل)، وبيّن خطوات حسابك.

1.4 هل يمكن أن يكون المحلول قد احتوى على EDTA (حمض الإيثيلين ثنائي الأمين رباعي الأسيتيك)؟ يمكنك استخدام تقريبات معقولة.

EDTA: $pK_{a1} = 1.70$, $pK_{a2} = 2.60$, $pK_{a3} = 6.30$, $pK_{a4} = 10.60$

☐ نعم ☐ لا

إذا كانت الإجابة نعم، فاحسب التركيز.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **1.1** أربعة أمثلة مناسبة هي حمض الهيدروكلوريك، HCl ، Cl ؛ وحمض الهيدروبروميك، HBr ، Br ؛ وحمض الهيدرويويديك،

HI ، I ؛ وحمض النتريك، HNO_3 ، O ($[O^-]$) ($[N^+]$) O . يزداد pH بمقدار وحدة واحدة.

• **1.2** لا، بالنسبة إلى حمض الكبريتيك المخفف.

• **1.3** نعم. عند $25^\circ C$ ، $pH \approx 6.25$.

• **1.4** نعم. $c(EDTA) \approx 7.1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ، وهو ما يقابل $pH \approx 2.15$.

الحل

لنرمز إلى التركيز التحليلي للحمض بالرمز C ، ولتكن $h = [H^+]$. يعطينا الملصق والقياس

$$h = C.$$

شرط التخفيف الإضافي يخص 1.1. أما الأجزاء 1.2-1.4 فتختبر المساواة الأصلية.

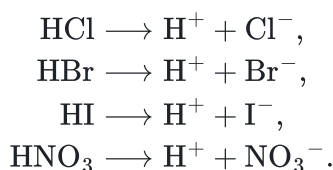
نستخدم اتزانات المحاليل المخففة المثالية، وللحسابات العددية التي يدخل فيها الماء نستخدم القيمة القياسية عند $25^\circ C$.

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}.$$

هنا، تمثيل SMILES لأيون الهيدروجين، H^+ ، هو $[+H]$ ؛ ولأيون الهيدروكسيد، OH^- ، هو $[-OH]$ ؛ وللماء، H_2O ، هو O . يرمز الترميز H^+ إلى البروتون في الوسط المائي؛ ولا تُظهر تمثيلات SMILES هذه إمالتها.

1.1 — أربعة أحماض مناسبة

يتفك الحمض القوي الأحادي البروتون تفككًا تامًا عمليًا. وتخضع الأمثلة الأربعة الواردة في الإجابة للتفاعلات التالية



القواعد المرافقة هي الكلوريد، $[Cl^-]$ ؛ والبروميد، $[Br^-]$ ؛ واليوديد، $[I^-]$ ؛ والنترات، $[O^-][O=][N^+]$.

بشرط أن تكون مساهمة الماء مهملة قبل التخفيف وبعده،

$$[H^+] \approx C, \quad [H^+]_{\text{بعد التخفيف}} \approx \frac{C}{10}.$$

وبالتالي،

$$\Delta pH = -\log_{10} \left(\frac{[H^+]_{\text{بعد التخفيف}}}{[H^+]_{\text{الابتدائي}}} \right) = -\log_{10} \frac{1}{10} = \boxed{+1}.$$

إذن تتوافق الأحماض الأربعة جميعها مع الملاحظات في إطار التقريب المعتاد للأحماض القوية.

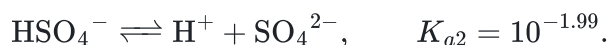
1.2 — حمض الكبريتيك

تمثيل SMILES لحمض الكبريتيك، H_2SO_4 ، هو $O(=O)(=O)OS(=O)(=O)[O^-]$. وأيوناته هي كبريتات الهيدروجين، HSO_4^- ، و $OS(=O)(=O)[O^-]$ ، والكبريتات، SO_4^{2-} .

في المحلول المخفف، يكون التفكك الأول تامًا عمليًا:



وينتج التفكك الثاني أيضًا أيونات الهيدروجين:



بإهمال حمض الكبريتيك غير المتفكك، يكون ميزان الكتلة

$$C = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}],$$

بينما يقتضي التعادل الكهربائي

$$h = [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}] + [OH^-].$$

وبالطرح نحصل على

$$h - C = [SO_4^{2-}] + [OH^-] > 0.$$

وعلى وجه التحديد، ينتج التفكك الثاني، الذي يحدث بدرجة غير منعقدة، أيونات الكبريتات وأيونات هيدروجين إضافية. لذلك لا يمكن أن تتحقق $h = C$ في هذا النموذج للمحلول المخفف.

1.3 — حمض الأسيتيك

تمثيل SMILES لحمض الأسيتيك، CH_3COOH ، هو $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$ ؛ وتمثيل SMILES لأيون الأسيتات، CH_3COO^- ، هو $\text{CC}(=\text{O})[\text{O-}]$.

الاتزان ذات الصلة هي



و



من الضروري هنا أخذ التآين الذاتي للماء في الحسبان. ميزانا الكتلة والشحنة هما

$$C = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

و

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

بفرض $C = h$ نحصل على

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{h},$$

ومن ثم

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

بالتعويض في تعبير ثابت تفكك الحمض،

$$K_a = \frac{h[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{h(h - K_w/h)}{K_w/h},$$

نحصل على

$$h^3 - K_w h - K_a K_w = 0.$$

عند $K_a = 10^{-4.76}$ ، يكون الجذر الموجب المقبول فيزيائياً

$$h = C \approx 5.64 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3},$$

ومن ثم

$$pH \approx 6.25.$$

يمكن الحصول على تقدير مفيد بإهمال $K_w h$ في المعادلة التكعيبية:

$$h \approx (K_a K_w)^{1/3},$$

مما يعطي

$$pH \approx \frac{pK_a + pK_w}{3} = \frac{4.76 + 14.00}{3} = 6.253.$$

ويعطي الجذر المحسوب عددياً أيضاً

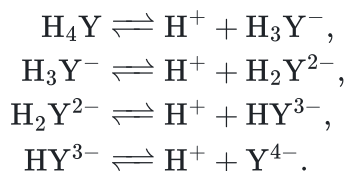
$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] \approx 1.77 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx 5.46 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

إذن يساوي تركيز الحمض غير المتفكك تركيز الهيدروكسيد تماماً، مما يتيح أن يساوي التركيز الكلي لأيونات الهيدروجين التركيز التحليلي للحمض.

لنكتب حمض الإيثيلين ثنائي الأمين رباعي الأسيتيك بالصيغة H_4Y . وتمثيل SMILES البنوي التقليدي لشكله المتعادل هو $.O=C(O)CN(CC(=O)O)CCN(CC(=O)O)CC(=O)O$.

اللاتزانات المتتالية هي



أسماء الأيونات وتمثيلات SMILES النموذجية لها هي:

الأيون	الاسم	تمثيل SMILES نموذجي
H_3Y^-	إيديتات ثلاثي الهيدروجين	<chem>O=C(O)C[NH+](CC(=O)[O-])CC[NH+](CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]</chem>
H_2Y^{2-}	إيديتات ثنائي الهيدروجين	<chem>C(=O)C[NH+](CC(=O)[O-])CC[NH+](CC(=O)[O-])CC(=O)[O-][-O]</chem>
HY^{3-}	إيديتات الهيدروجين	<chem>C(=O)CN(CC(=O)[O-])CC[NH+](CC(=O)[O-])CC(=O)[O-][-O]</chem>
Y^{4-}	إيديتات	<chem>C(=O)CN(CC(=O)[O-])CCN(CC(=O)[O-])CC(=O)[O-][-O]</chem>

لـ EDTA حالات مجهرية للبروتنة ذات شحنات موجبة وسالبة داخل الجزيء نفسه. وتدل رموز الاتزان على التركيز الكلي عند كل مستوى من مستويات البروتنة؛ ولا تحدد قيم pK_a العيانية المعطاة ترتيباً وحيداً للبروتونات.

نهمل في البداية التفككين الثالث والرابع والتأين الذاتي للماء؛ وسنتحقق من هذه التقريبات أدناه. يصبح ميزان الكتلة

$$C = [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}],$$

ويكون ميزان الشحنة

$$h = [H_3Y^-] + 2[H_2Y^{2-}].$$

بما أن $h = C$ ، فإن الطرح يعطي

$$[H_4Y] = [H_2Y^{2-}].$$

يحقق ثابتاً التفكك الأول والثاني

$$K_{a1} = \frac{h[H_3Y^-]}{[H_4Y]}, \quad K_{a2} = \frac{h[H_2Y^{2-}]}{[H_3Y^-]}.$$

بالضرب واستخدام المساواة أعلاه،

$$K_{a1}K_{a2} = h^2 \frac{[H_2Y^{2-}]}{[H_4Y]} = h^2.$$

لذلك

$$pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = \frac{1.70 + 2.60}{2} = 2.15.$$

بما أن $C = h$ ،

$$C = 10^{-2.15} \text{ mol dm}^{-3} \approx \boxed{7.1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

التفككان اللذان أهملنا ضعيفان بالفعل:

$$\frac{[HY^{3-}]}{[H_2Y^{2-}]} = \frac{K_{a3}}{h} = 10^{-6.30+2.15} \approx 7.1 \times 10^{-5},$$

$$\frac{[Y^{4-}]}{[HY^{3-}]} = \frac{K_{a4}}{h} = 10^{-10.60+2.15} \approx 3.5 \times 10^{-9}.$$

كذلك،

$$[OH^-] = \frac{K_w}{h} \approx 1.4 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3},$$

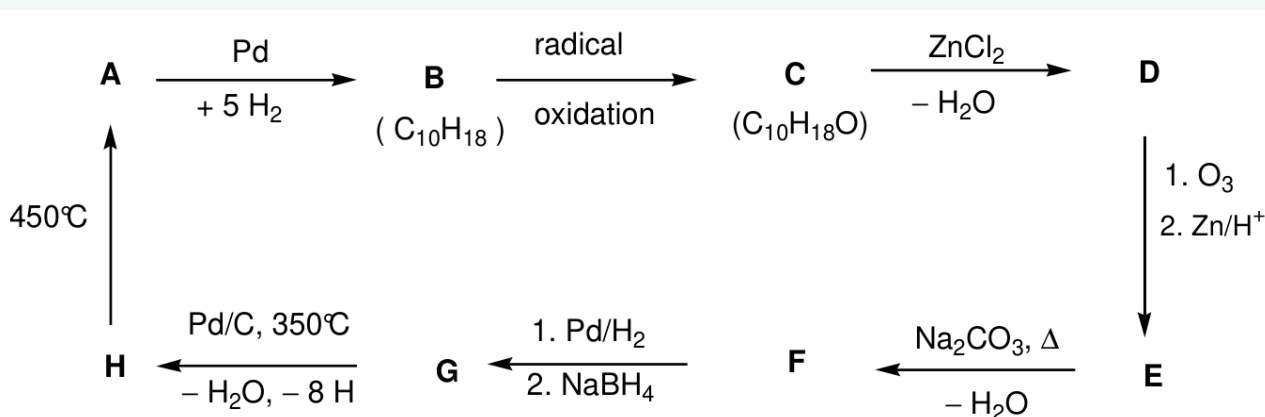
وهو تركيز مهم. لذا فإن التقريب ملائم تماماً.

نعم

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 2: من هيدروكربون عطري إلى المركبات A-H

حدّد تراكيب المركبات A - H (لا يُطلب تحديد الكيمياء الفراغية)، استناداً إلى المعلومات الواردة في مخطط التفاعلات الآتي:



تلميحات:

- A هيدروكربون عطري معروف جيداً.
- يتفاعل محلول C في الهكسان مع الصوديوم (يمكن ملاحظة تصاعد غاز)، لكن C لا يتفاعل مع حمض الكروميك.
- يُظهر مطياف الرنين المغناطيسي النووي لـ ^{13}C أن D و E يحتويان على نوعين فقط من مجموعات CH_2 .
- عند تسخين محلول E مع كربونات الصوديوم، يتكوّن أولاً مركب وسيط غير مستقر، يعطي F عند نزع الماء منه.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

المسألة 2 — تراكيب A-H:

- A: النفثالين — c1ccc2ccccc2c1
- B: الديكالين (ثنائي سيكلو[4.4.0]ديكان) — C1CCC2CCCCC2C1
- C: ثنائي سيكلو[4.4.0]ديكان-1-ول — OC12CCCCC1CCCC2
- D: ثنائي سيكلو[4.4.0]ديك-1(6)-ين — C1CCCC2=C1CCCC2
- E: سيكلوديكان-1,6-ديون (=O)CCCC1 — O=C1CCCCC(=O)CCCC1
- F: ثنائي سيكلو[5.3.0]ديك-1(7)-ين-2-ون — O=C1CCCCC2=C1CCC2
- G: ثنائي سيكلو[5.3.0]ديكان-2-ول — OC1CCCCC2C1CCC2

• **H:** الأزولين — $C1=CC=C2C=CC=C2C=C1$

حُذفت الكيمياء الفراغية كما طُلب. تعطي صيغة SMILES للمركب **H** تمثيل كيكوله لبنيته العطرية.

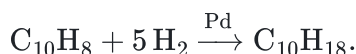
الحل

A و B — الهيدروكربون العطري والدرجة التامة

تعطي إضافة خمسة مكافئات من الهيدروجين $C_{10}H_{18}$ ، لذا فإن الصيغة الجزيئية للمركب **A** هي $C_{10}H_8$. وتساوي درجة عدم إشباعه

$$DBE = \frac{2(10) + 2 - 8}{2} = 7.$$

يستوفي النفثالين هذه الوحدات السبع بوجود حلقتين وخمس روابط مزدوجة. وتعطي الدرجة التامة المركب **B**، الديكالين، مع الاحتفاظ بالحلقتين السداسيتين المندمجتين:



تؤكد القرائن المتعلقة بالرنين المغناطيسي النووي والتحليل بالأوزون الواردة أدناه هذا الاختيار للهيكل الكربوني؛ فالصيغة الجزيئية وحدها لا تكفي لتحديد النفثالين تحديداً فريداً.

C — الأكسدة عند رأس جسر

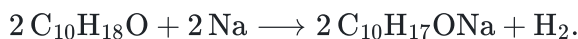
يدل التفاعل مع الصوديوم، المصحب بتصاعد الهيدروجين، على وجود كحول. وتُحدد مقاومته لحمض الكروميك أنه **كحول ثالثي**، إذ لا تحمل ذرة الكربون المرتبطة بمجموعة الهيدروكسيل أي ذرة هيدروجين متاحة للأكسدة المعتادة للكحولات.

ذرتا الكربون الثالثيتان الوحيدتان في الديكالين هما ذرتا رأسي الجسر المتكافئتان. وبناءً على ذلك، فإن **C** هو ثنائي سيكلو[4.4.0]ديكان-1-ول، حيث تقع مجموعة الهيدروكسيل عند رأس جسر.

باستخدام [O] للدلالة على مكافئ واحد من ذرات الأكسجين يوفره المؤكسد الجذري غير المحدد، يكون التحول



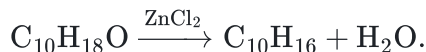
ويكون تفاعله مع الصوديوم



النتائج العضوية هو ثنائي سيكلو[4.4.0]ديكان-1-ولات الصوديوم، $[+Na] \cdot [O]C_{12}CCCC1CCCC2$ ؛ والغاز هو الهيدروجين، [H].

D — نزع الماء وقرينة التناظر

يساعد كلوريد الزنك على نزع الماء:



يؤدي فقدان مجموعة الهيدروكسيل من أحد رأسي الجسر وذرة هيدروجين من الآخر إلى تكوين رابطة مزدوجة على امتداد الرابطة المشتركة بين الحلقتين السداسيتين. ومن ثم فإن **D** هو ثنائي سيكلو[4.4.0]ديك-1(6)-ين.

يفسر هذا الموضع الملاحظة المستمدة من الرنين المغناطيسي النووي. إذ تنقسم ذرات كربون الميثيلين الثماني فيه إلى مجموعتين بالضبط، تتكافأ الذرات ضمن كل منهما:

- أربع ذرات كربون ميثيلينية مجاورة مباشرة لذرة كربون ألكينية.
- أربع ذرات كربون ميثيلينية متبقية، تقع أبعد بموضع واحد.

إن وجود رابطة مزدوجة بين ذرة كربون عند رأس جسر وذرة كربون مجاورة ليست عند رأس جسر من شأنه أن يُخل بهذا التناظر.

E — التحلل الاختزالي بالأوزون

يشطر التحلل بالأوزون الرابطة المزدوجة المشتركة في **D**. ولا تحمل أي من ذرتي الكربون الألكينيتين ذرة هيدروجين، لذا تتحول كلتاها إلى مجموعتي كربونيل كيتونيتين.

يترك حذف الرابطة المشتركة المحيط الخارجي المكوّن من عشر ذرات كربون على هيئة حلقة واحدة. وتشغل مجموعتا الكربونيل الموضعين 1 و 6، مما يحدّد **E** بأنه سيكلوديكان-1,6-ديون.

بإدراج المعالجة اللاحقة بالزنك في وسط حمضي، تكون المعادلة الإجمالية الموزونة



تتحقق قرينة الرنين المغناطيسي النووي هنا أيضًا: فمجموعات الميثيلين الأربع المجاورة لمجموعات الكربونيل متكافئة، وتشكّل المجموعات الأربع الأخرى مجموعة ثانية متكافئة.

F — تكاثف الألدول داخل الجزيء

رقم حلقة **E** بحيث تكون ذرتا كربون الكربونيل هما **C1** و **C6**. في الظروف القاعدية، يتيح تكوّن الإينولات عند **C2** لهذه الذرة أن تهاجم ذرة كربون الكربونيل **C6**. وتنتقل إلكترونات π للكربونيل إلى الأكسجين، ثم تؤدي البروتنة إلى تكوين مجموعة هيدروكسيل. تنشئ الرابطة الجديدة **C2–C6**:

- حلقة خماسية: **C2–C3–C4–C5–C6**.
- حلقة سباعية: **C2–C1–C10–C9–C8–C7–C6**.

وعليه، فإن مركب الألدول الوسيط غير المستقر هو **7-هيدروكسي ثنائي سيكلو[5.3.0]ديكان-2-ون**، $\text{O}=\text{C1CCCCC2(O)C1CCC2}$.

يؤدي نزع الماء إلى إزالة مجموعة الهيدروكسيل عند **C6** وذرة هيدروجين عند **C2**، وفق الترقيم الأصلي للمركب **E**. وينتج عن ذلك تكوّن **C2=C6**، المترافقة مع مجموعة الكربونيل المتبقية. والإينون الناتج هو **F**، ثنائي سيكلو[5.3.0]ديك-1(7)-ين-2-ون.

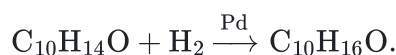
المعادلة الإجمالية الموزونة للتكاثف هي



وهكذا تقع الرابطة المزدوجة في **F** على امتداد الضلع المشترك بين حلقتيه الخماسية والسباعية، وتقع مجموعة الكربونيل في الحلقة السباعية بجوار ذلك الضلع.

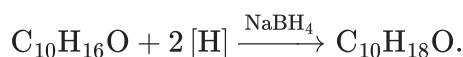
G — الهدرجة يليها اختزال الكربونيل

تختزل الهدرجة المحفّزة بالبالاديوم الرابطة الألكينية في **F**:



المركب الوسيط هو ثنائي سيكلو[5.3.0]ديكان-2-ون، $\text{O}=\text{C1CCCCC2C1CCC2}$.

ثم يختزل بوروهيدريد الصوديوم الكيتون إلى كحول ثانوي، فيعطي **G**، ثنائي سيكلو[5.3.0]ديكان-2-ول. وباستخدام $[\text{H}]$ للدلالة على مكافئ اختزال صوري من ذرات الهيدروجين،



يبقى الهيكل الكربوني المكوّن من الحلقتين الخماسية والسباعية المندمجتين سليماً خلال كلتا الخطوتين.

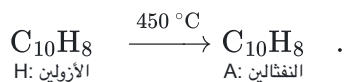
H — الأرومة والعودة إلى A

يؤدي تسخين **G** على البالاديوم المحمول على الكربون إلى نزع الماء وثمانية ذرات هيدروجين، تكافئ أربعة جزيئات من الهيدروجين:



يحتفظ الناتج بالحلقتين الخماسية والسباعية المندمجتين ويحتوي على خمس روابط مزدوجة. وعليه فهو **H**، الأزولين، وهو هيدروكربون عطري غير بنزينويدي ذو منظومة من عشرة إلكترونات π غير متمركزة.

أخيراً، يؤدي تسخين الأزولين إلى 450°C إلى إعادة ترتيب هيكله الكربوني ليعطي الحلقتين السداسيتين المندمجتين في النفثالين:

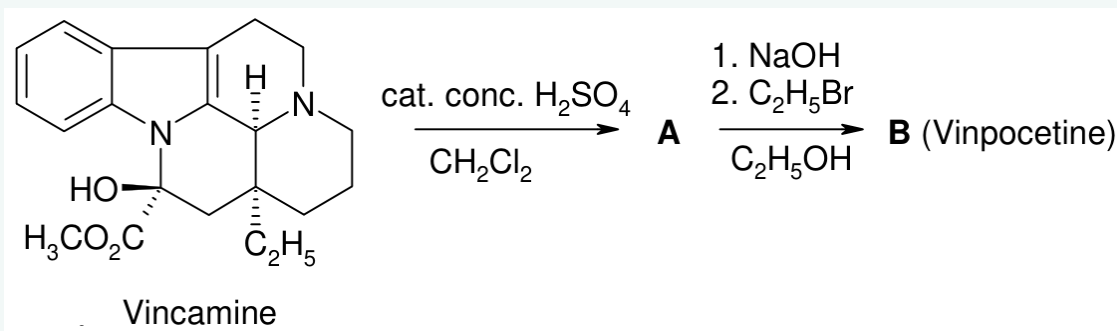


بذلك تكتمل دورة تسلسل التفاعلات وتتأكد هويات المركبات المحددة.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 3: الفينبوسيتين ومستقلباته

الفينبوسيتين (Cavinton®، Calan) أحد أكثر الأدوية الأصلية المطوّرة في المجر مبيعاً. يعتمد تحضيره على طليعة طبيعية، هي (+)-فينكامين (C₂₁H₂₆N₂O₃)، تُعزل من النبات المتسلق *vinca minor*. ويحوّل (+)-فينكامين إلى الفينبوسيتين في خطوتين موضحتين أدناه.



جميع المركبات (من A إلى F) نقية من حيث المتماكب المرآتي.

- التركيب العنصري للمركب A هو: C 74.97%، H 7.19%، N 8.33%، O 9.55%.
- للمركب B 3 متماكبات فراغية أخرى.

3.1 اقترح بنيتين للمركب الوسيط A وللفينبوسيتين (B).

تشكّل دراسة استقلاب أي دواء جزءاً أساسياً من ملفه الوثائقي. توجد أربعة مستقلبات رئيسية يتشكّل كل منها من الفينبوسيتين (B): يتشكّل C وD في تفاعلات حلمهة أو إماهة، بينما يُعدّ E وF ناتجَي أكسدة.

تلميحات:

- تتناقص حموضة المستقلبات وفق الترتيب $C \gg E \gg D$. ولا يحتوي F على هيدروجين حمضي.
- لكل من C وE 3 متماكبات فراغية أخرى، بينما لكل من D وF 7 متماكبات فراغية أخرى.
- F أيون مزدوج خماسي الحلقات، وله نتائج التحليل العنصري نفسها التي للمركب E: C 72.11 %، H 7.15 %، N 7.64 %، O 13.10 %.
- يتبع تكوّن E من B نمطاً إلكتروفيلاً.
- يتسم تكوّن D من B بانتقائية موضعية وفراغية معاً.

3.2 اقترح بنية ممكنة واحدة لكل من المستقلبات C وD وE وF!

3.3 ارسم بنية رنين للمركب B تفسّر تكوّن D بانتقائية موضعية، وتفسّر على وجه الخصوص غياب المتماكب الموضعي البديل.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

تحافظ تمثيلات SMILES الآتية على المركزين الكربونيين المجسّمين الباقيين من بنية الفينكامين المعطاة.

3.1 •

A — أبوفينكامينات الميثيل (أبوفينكامين)، $C_{21}H_{24}N_2O_2$:
COC(=O)C1=C[C@]2(CC)CCCN3CCc4c([C@@H]32)n1c1cccc41

B — الفينبوسيتين (أبوفينكامينات الإيثيل)، $C_{22}H_{26}N_2O_2$:
CCOC(=O)C1=C[C@]2(CC)CCCN3CCc4c([C@@H]32)n1c1cccc41

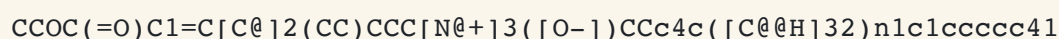
3.2 •

C — حمض الأبوفينكامينيك، $C_{20}H_{22}N_2O_2$:
O=C(O)C1=C[C@]2(CC)CCCN3CCc4c([C@@H]32)n1c1cccc41

D — فينكامينات الإيثيل، $C_{22}H_{28}N_2O_3$ ، باختيار التشكيل الفراغي للكحول الموضَّح للفينكامين الابتدائي:
CCOC(=O)[C@@]1(O)C[C@]2(CC)CCCN3CCc4c([C@@H]32)n1c1cccc41

10 — E-هيدروكسي فينبوسيتين، $C_{22}H_{26}N_2O_3$ ، أحد نواتج الأكسدة الفينولية الممكنة:
CCOC(=O)C1=C[C@]2(CC)CCCN3CCc4c([C@@H]32)n1c1ccc(O)cc41

F — أكسيد N للفينبوسيتين، $C_{22}H_{26}N_2O_3$ ، باختيار أحد التشكيلين الفراغيين عند نيتروجين الأمين الثالثي المؤكسد:



3.3 •

البنية المساهمة في رنين الإينامين للفينبوسيتين ذات الشحنات المنفصلة:



في الرسم، اجعل الرابطة بين نيتروجين الإندول وكربون الألكين الحامل لمجموعة الإستر مزدوجة، واجعل رابطة الألكين الأصلية أحادية، وضع شحنة موجبة على ذك النيتروجين وشحنة سالبة على كربون الألكين الآخر. حافظ على بقية الهيكل وعلى الكيمياء الفراغية لذرات الكربون.

الحل

3.1 — تحديد A وB

باستخدام الكتل المولية الذرية القياسية $12.011, 1.008, 14.007, 15.999 \text{ g mol}^{-1}$ للكربون والهيدروجين والنيتروجين والأكسجين، على الترتيب، تعطي عينة كتلتها 100.00 g من **A** النسبة الذرية

$$n_C : n_H : n_N : n_O = \frac{74.97}{12.011} : \frac{7.19}{1.008} : \frac{8.33}{14.007} : \frac{9.55}{15.999} \\ = 6.242 : 7.133 : 0.5947 : 0.5969 \approx 21 : 24 : 2 : 2.$$

إذن، الصيغة الجزيئية للمركب **A** هي $C_{21}H_{24}N_2O_2$ ، وكتلته المولية نحو $336.44 \text{ g mol}^{-1}$. وبالمقارنة مع الفينكامين، فقد جزيئاً واحداً من الماء:



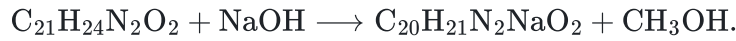
يُمثَّل (+)-فينكامين الابتدائي بالصيغة



ينزع تفاعل نزع الماء المحفَّز بالحمض مجموعة الهيدروكسيل من ذرة الكربون الحاملة لإستر الميثيل، وذرة هيدروجين من كربون الميثيلين المجاور. وتقع الرابطة المزدوجة الناتجة بين ذرتي الكربون هاتين. وينتج عن ذلك **A**، أبوفينكامينات الميثيل.

يحتفي المركز الجسم الحامل للهيدروكسيل عند تكوّن الألكين. ويحتفظ المركزان الكربونيان الجسمان الآخران بتشكيليهما الفراغيين.

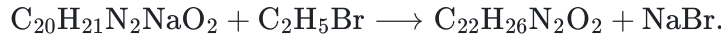
ثم يُحلّمه هيدروكسيد الصوديوم إستر الميثيل:



المركب الوسيط هو أبوفينكامينات الصوديوم:



تخضع ذرة أكسجين الكربوكسيلات فيه للألكلة ببروموايثان، فينتج إستر الإيثيل **B**:



وعليه، فإن **B** هو الفينبوسيتين، أبوفينكامينات الإيثيل. ويعطي مركزاه الكربونيان الجسمان

$$2^2 = 4$$

متماكبات فراغية، أي ثلاثة متماكبات أخرى إلى جانب المتماكب المرآتي المحدّد. ولا تضيف الرابطة المزدوجة داخل الحلقة السداسية زوجاً مستقلاً من المتماكبات الهندسية.

عند الرسم، احتفظ بالرابطين المنقطعتين الأصليتين إلى هيدروجين رأس الجسر ومجموعة الإيثيل، واستبدل الجزء المحتوي على الكحول بالألكين، وغير مجموعة الميثيل في الإستر إلى إيثيل للحصول على **B**.

الأنواع الكيميائية الصغيرة المستخدمة هنا هي الماء O ، وهيدروكسيد الصوديوم $[+\text{Na}] \cdot [-\text{OH}]$ ، والميثانول CO ، وبروموايثان CCBr ، وبروميد الصوديوم $[+\text{Na}] \cdot [-\text{Br}]$. أما الحفّاز والمذيبات المذكورة فهي حمض الكبريتيك $\text{O} (= \text{O}) (= \text{O}) \text{OS}$ ، وثنائي كلورو الميثان $\text{C}1\text{CC}1$ ، والإيثانول CCO .

3.2 — تحديد **C** و **D** و **E** و **F**

تعطي نتائج التحليل المشتركة للمركبين **E** و **F**

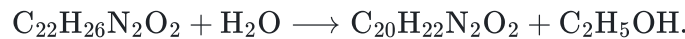
$$\frac{72.11}{12.011} : \frac{7.15}{1.008} : \frac{7.64}{14.007} : \frac{13.10}{15.999} \approx 22 : 26 : 2 : 3.$$

ومن ثم،

$$\boxed{\text{E, F : C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3}, \quad M \approx 366.46 \text{ g mol}^{-1}.$$

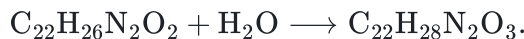
يتكوّن كل منهما بإضافة ذرة أكسجين واحدة إلى **B**، من دون تغيير العدد الكلي لذرات الهيدروجين فيه.

C: حلمة الإستر. تعطي حلمة إستر الإيثيل حمض الأبوفينكامينيك:



تفسّر مجموعة الحمض الكربوكسيلي كون **C** المستقلب الأعلى حموضة. وتُبقى الحلمة المركزين الكربونيين الجسمين دون تغيير، فيكون العدد الكلي للمتماكبات الفراغية أربعة.

D: إمالة الألكين. تعطي إضافة الماء



يجب أن ترتبط مجموعة الهيدروكسيل بكربون الألكين المرتبط أصلاً بنيتروجين الإندول ومجموعة الإستر. ويتحوّل كربون الألكين المجاور إلى مجموعة ميثيلين. وينشئ ذلك مركزاً كربونياً مجسّماً جديداً واحداً، ليصبح العدد الكلي ثلاثة، ومن ثم يكون عدد المتماكبات الفراغية ثمانية.

المركب **D** المختار هو فينكامينات الإيثيل. ارسمه على غرار الفينكامين الأصلي، مع استبدال إستر الميثيل بإستر الإيثيل: تبرز رابطة الهيدروكسيل نحو الناظر، وتنتج رابطة الإستر إلى خلف المستوى.

إن وضع الهيدروكسيل على كربون الألكين الآخر سيجعل كلتا ذرتي الكربون اللتين كانتا تشكّلان الألكين مولدتين للتصاوغ الفراغي. وسيكون لذلك البديل أربعة مراكز كربونية مجسّمة، وهو ما لا يتفق مع العدد المذكور، أي ثمانية متماكبات فراغية.

E: الهيدروكسلة العطرية. تشير حموضته المتوسطة إلى أنه فينول. تُدخل الهيدروكسلة العطرية الإلكتروفيلية ذرة أكسجين واحدة مع إحلال هيدروكسيل محل هيدروجين عطري؛ ويبقى العدد الكلي لذرات الهيدروجين دون تغيير.

إحدى البنى الممكنة هي **10-هيدروكسي فينبوسيتين**. في الرسم المعطى، ضع الهيدروكسيل على ذرة كربون البنزين العلوية اليسرى، في الموضع بارا بالنسبة إلى ذرة كربون اندماج حلقة البنزين المرتبطة مباشرة بنيتروجين الإندول. ولا يُنشئ ذلك أي مركز مجسم جديد، لذا فإن للمركب **E** أربعة تماكبات فراغية.

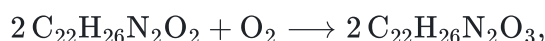
F: أكسدة الأمين الثالثي. تعطي أكسدة نيتروجين الأمين الثالثي المشبع أكسيد الأمين، الذي يحتوي على الوصلة ذات الشحنات الصورية $N^+ - O^-$.

يفسّر تعيين هذه البنية جميع خصائصه:

- يضيف ذرة أكسجين واحدة من دون تغيير عدد ذرات الهيدروجين.
- يحتفظ بالحلقات الخمس جميعها.
- هو أيون مزدوج، شحنته الصافية صفر.
- لا يدخل أي مجموعة هيدروكسيل أو هيدروجين مرتبط بالنيتروجين.
- لنيتروجين أكسيد الأمين رباعي السطوح أربع مجموعات مستبدلة يمكن التمييز بينها، ويصبح مركزاً مجسماً ثابت التشكيل الفراغي.

إذن، للمركب **F** مركزان كربونيان مجسّمان ومركز نيتروجيني مجسّم واحد، مما يعطي ثمانية تماكبات فراغية. ويختار تمثيل SMILES المعطى أعلاه التشكيل *S* عند ذرة النيتروجين هذه.

لكل من عمليتي الأكسدة، تكون المعادلة الصورية الموزونة من حيث الذرات هي



حيث يكون الناتج **E** أو **F**، على الترتيب. وتعبّر هذه المعادلة عن التغيّر العنصري الصافي؛ ولا تحدّد المسألة العامل المؤكسد الحيوي. والأكسجين ثنائي الذرة هو $O=O$.

تتفق البنى المعينة مع الأعداد المتعلقة بالكيمياء الفراغية:

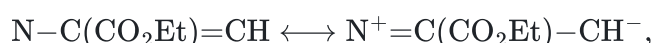
المركب	المجموعة المميزة	المراكز المجسّمة الثابتة التشكيل الفراغي	العدد الكلي للمتماكبات الفراغية
C	حمض كربوكسيلي	2 كربون	4
D	كحول ثالثي	3 كربون	8
E	فينول	2 كربون	4
F	أكسيد N لأمين ثالثي	2 كربون + 1 نيتروجين	8

ينتج ترتيب الحموضة عن استقرار القواعد المرافقة: تستقر الكربوكسيلات بدرجة كبيرة بفعل عدم تمركز الشحنة على ذرتي أكسجين، ويستقر الفينوكسيد بفعل عدم تمركز الشحنة في النظام العطري، بينما يفتقر ألكوكسيد الكحول إلى استقرار مماثل بالرنين. ومن ثم



3.3 — الرنين والانتقائية الموضعية للإماهة

لنسمّ كربون الألكين الحامل للإستر C_α ، وكربون الألكين المجاور C_β . علاقة الرنين الموضعية ذات الصلة هي



حيث تُفهم بقية روابط الحلقة ضمناً.

انطلاقاً من تمثيل كيكولييه، انقل الزوج الإلكتروني الحر لنيتروجين الإندول إلى الرابطة مع C_α ، وانقل زوج إلكترونات π للألكين إلى C_β . والبنية المساهمة الكاملة ذات الشحنات المنفصلة هي البنية المعطاة في **الإجابات 3.3**.

تُبيّن هذه البنية المساهمة أن C_β هو الطرف الغني بالإلكترونات في الألكين. وتؤدي البروتنة عنده إلى أيون إيمينيوم تستقر شحنته الموجبة بفعل منح النيتروجين للإلكترونات. ويُمثّل أيون الإيمينيوم المشتق من الفينبوسيتين هذا بالصيغة



يهاجم الماء ذرة C_α الإلكترونية فيه؛ ثم ينتج عن نزع البروتون اللاحق المركب **D**، مع وجود الهيدروكسيل على ذرة الكربون الحاملة للإستر.

أما البروتنة في الموضع المقابل فستضع الشحنة الموجبة عند C_β ، في حين ستقطع ذرة C_α التي أصبحت مشبعة حديثاً الترافق مع النيتروجين. ويفتقر ذلك المسار إلى استقرار الإيمينوم، مما يفسر الانتقائية الموضعية الملحوظة للإمهاة وغياب التماكب الموضعي البديل.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 4: فتح حلقة الأوكسيرانات

يُعدّ فتح الحلقة أحد المسارات الرئيسية لتحوّل الأوكسيرانات (الإيبوكسيدات). ويمكن تحقيق ذلك بطرائق مختلفة.

عند التحفيز الحمضي، تسير التفاعلات عبر أنواع كيميائية شبيهة بالكاتيونات (شبيهة بأيونات الكربينيوم). وفي الأوكسيرانات المستبدلة، يعتمد اتجاه فتح الحلقة (أي رابطة $C-O$ تنشط) على استقرار أيون الكربينيوم الوسيط. وكلما كان أيون الكربينيوم الوسيط أكثر استقراراً، زاد احتمال تكوّنه. غير أنّ أيون كربينيوم مفتوحاً (ذا بنية مستوية) لا يتكوّن إلا إذا كان ثالثياً أو بنزلياً أو أليلاً.

عند التحفيز القاعدي، تنشط في الغالب رابطة $C-O$ الأقل إعاقة فراغية.

راعِ الكيمياء الفراغية في جميع أجزاء المسألة. ولتمثيل الكيمياء الفراغية، استخدم فقط رموز الروابط

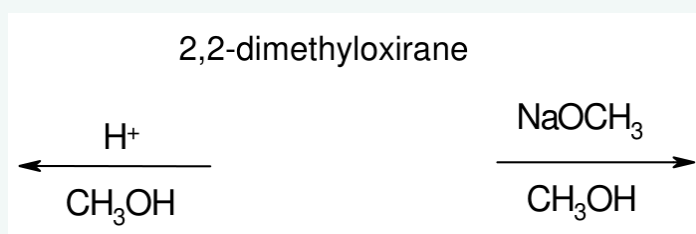


ولا تستخدم غيرها حيثما يلزم.

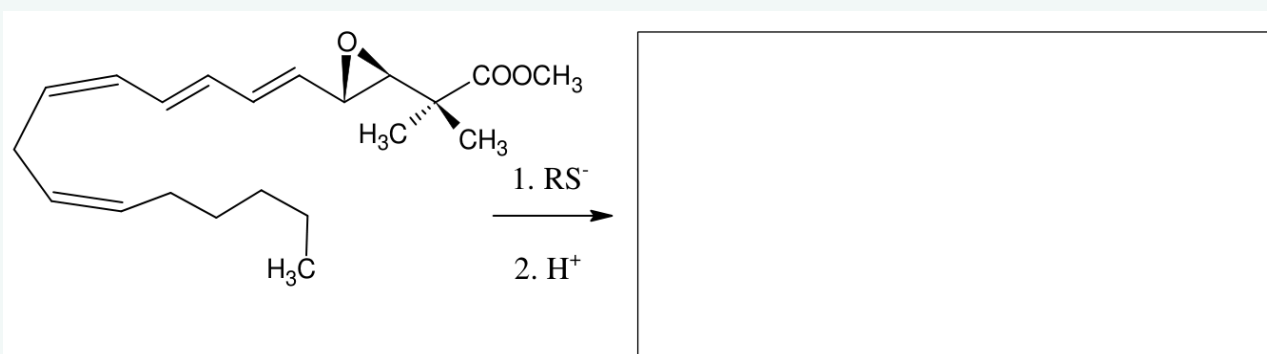
4.1 ارسم بنية المتفاعل والناتج السائدة عند تفاعل 2,2-ثنائي ميثيل الأوكسيران (1,2-إيبوكسي-2-ميثيل البروبان) مع الميثانول عند درجات حرارة منخفضة، بتحفيز من

(i) حمض الكبريتيك

(ii) $NaOCH_3$.



4.2 ارسم بنية الناتج السائد عند فتح حلقة الإيبوكسيد في مشتق اللوكوترين الآتي باستخدام ثيولات (RS^-).



يمكن أيضاً استخدام أنواع مختلفة من ألومينوسيليكات حمضية مسامية لتحفيز تحوّل أوكسيرانات الألكيل. وإضافةً إلى فتح الحلقة، يُلاحظ أنّ تكوين الثنائيات الحلقية هو مسار التفاعل الرئيسي، وينتج عنه أساساً مشتقات 1,4-ديوكسان (حلقات مشبعة سداسية الأعضاء تحتوي على ذرتي أكسجين في الموضعين 1,4).

- 4.3** ارسم بنية (أو بُنى) مشتق (أو مشتقات) 1,4-ديوكسان الأكثر احتمالاً عندما يكون المركب الابتدائي هو (S)-2-ميثيل الأوكسييران ((S)-1,2-إيبوكسي البروبان). أعط بنية المتفاعل أيضاً.
- 4.4** ارسم بنية (أو بُنى) 1,4-ديوكسان المستبدل (أو مشتقاته المستبدلة) عندما يكون الإيبوكسيد المتفاعل هو (R)-1,2-إيبوكسي-2-ميثيل البوتان ((R)-2-إيثيل-2-ميثيل الأوكسييران). أعط بنية المتفاعل أيضاً.
- 4.5** أعط بنية (أو بُنى) 1,4-ديوكسان المستبدل (أو مشتقاته المستبدلة) عند إجراء هذا التفاعل باستخدام 1,2-إيبوكسي-2-ميثيل البوتان الراسيمي (2-إيثيل-2-ميثيل الأوكسييران).
- نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 4.1** المتفاعل: 2,2-ثنائي ميثيل الأوكسييران، CC1(C)CO1.
 - (i) التحفيز الحمضي: 2-ميثوكسي-2-ميثيل بروبان-1-ول، COC(C)(C)CO، ذو البنية HOCH2C(CH3)2OCH3.
 - (ii) التحفيز القاعدي: 1-ميثوكسي-2-ميثيل بروبان-2-ول، COCC(C)(C)O، ذو البنية CH3OCH2C(CH3)2OH.
 - 4.2** يحتوي الناتج على مجموعة هيدروكسيل عند C3 ومجموعة SR عند C4، بتشكيل فراغي (3S,4R). واسمه (3S,4R,5E,7E,9Z,12Z)-3-هيدروكسي-2,2-ثنائي ميثيل-4-(عضوي سلفانيل)أوكتاديك-5,7,9,12-تتراينوات الميثيل.
- SMILES: COC(=O)C(C)(C)[C@H](O)[C@H](S*)/C=C/C=C/C=C\C/C=C\CCCC
تمثل * هنا المجموعة العضوية غير المحددة R.
- 4.3** المتفاعل: (S)-2-ميثيل الأوكسييران، C[C@H]1CO1.
 - الناتج: سيس-(2R,5R)-2,5-ثنائي ميثيل-1,4-ديوكسان، O1[C@H](C)CO[C@H](C)C1.
 - 4.4** المتفاعل: (R)-2-إيثيل-2-ميثيل الأوكسييران، CC[C@]1(C)CO1. النواتج هي ثلاثة تماكبات فراغية من 2,5-ثنائي إيثيل-2,5-ثنائي ميثيل-1,4-ديوكسان:

الناتج	SMILES
سيس-(2R,5R)	<chem>O1[C@](C)(CC)CO[C@](C)(CC)C1</chem>
سيس-(2S,5S)	<chem>O1[C@@](C)(CC)CO[C@@](C)(CC)C1</chem>
ترانس، ميزو-(2R,5S)، مطابق لـ (2S,5R)	<chem>O1[C@](C)(CC)CO[C@@](C)(CC)C1</chem>

يصف سيس/ترانس هنا العلاقة بين مجموعتي الميثيل؛ وللمجموعتي الإيثيل علاقة سيس/ترانس نفسها.

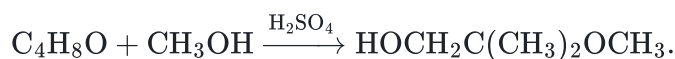
- 4.5** النواتج هي التماكبات الفراغية الثلاثة نفسها المذكورة في 4.4: زوج التماكبات المرآتية (2S,5S)/(2R,5R) والمركب ميزو-(2R,5S).

الحل

4.1

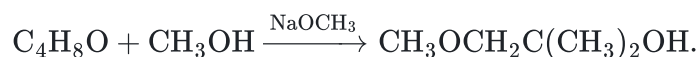
المتفاعل حلقة ثلاثية الأعضاء تحتوي على ذرة أكسجين، وذرة كربون ميثيلينية، وذرة كربون تحمل مجموعتي ميثيل. والكواشف هي الميثانول، CO؛ وحمض الكبريتيك، O(=O)=O؛ وميثوكسيد الصوديوم، [Na+].[O-]C.

(i) التحفيز الحمضي. تُنشّط البروتنة الإيبوكسيد. ويُفضّل الانشطار عند ذرة الكربون الحاملة لمجموعتي الميثيل، لأنه يولّد مركز كربينيوم ثالثيًا. وتبقى ذرة أكسجين الإيبوكسيد الأصلية مرتبطة بذرة الكربون الميثيلية. يهاجم الميثانول المركز الثالثي عبر ذرة الأكسجين فيه، ويعطي نزع البروتون الناتج:



وهكذا، ترتبط مجموعة الميثوكسي بذرة الكربون الأكثر استبداداً، بينما ترتبط مجموعة الهيدروكسيل بذرة الكربون الميثيلية.

(ii) **التحفيز القاعدي**. يهاجم الميثوكسيد ذرة الكربون الميثيلينية الأقل إعاقةً بألثة $SN2$. وتنتقل إلكترونات رابطةا التي تنكسر مع أكسجين الإيبوكسيد إلى الأكسجين. ثم يؤدي انتقال بروتون من الميثانول إلى تكوين الكحول وتحديد الميثوكسيد:



لا يحتوي أيُّ من الناتجين على مركز مولد للتصاوغ الفراغي، لأن ذرة الكربون المستبدلة تحمل مجموعتي ميثيل متماثلتين.

4.2

رقم السلسلة بدءاً من ذرة كربون الكربونيل في الإستر، C1. تقع مجموعتا الميثيل التوأمتان عند C2، ويشغل الإيبوكسيد الموضعين C3 وC4.

المتفاعل المعطى ذو التشكيل ترانس-(3S,4S) هو (3S,4S,5E,7E,9Z,12Z)-3,4-إيبوكسي-2,2-ثنائي ميثيل أوكتاديكا-5,7,9,12-تتراينوات الميثيل:



يهاجم أيون الثيولات العضوي، * [S -] ، الذرة **C4**. وتكون C3 أكثر إعاقةً لأنها تقع بجوار ذرة الكربون الحاملة لمجموعتي الميثيل ومستبدل الاستر.

يحدث الهجوم من الجهة المقابلة لرابطة C4-الأكسجين التي تنكسر، مما يؤدي إلى انقلاب التشكيل عند C4. وتبقى رابطة C3-الأكسجين سليمة، لذا تحتفظ C3 بتشكيلها. وتروّد المعالجة الحمضية اللاحقة الأكسجين ببروتون، [+H].

وبالتالي:



التفاعل الكلي الموزون، مع بقاء R دون تغيير، هو



لرسم الناتج، استبدل بجسر الإيبوكسيد مجموعة هيدروكسيل عند C3 ومجموعة SR عند C4، مستخدماً أوتاداً مصمتة وأوتاداً مخطّطة تتوافق مع (3S,4R). حافظ على التشكيلات الأربعة للألكينات: 5E و 7E و 9Z و 12Z. تتعلّق العلاقة المتقابلة المحدّدة باتجاه الهجوم بالنسبة إلى الرابطة التي تنكسر؛ ويمكن للسلسلة المفتوحة الناتجة أن تدور حول روابطها الأحادية.

4.3

تتألف من ذرة الأكسجين في أحد جزيئي الإيبوكسيد ذرة الكربون الأكثر استبدالاً في جزيء إيبوكسيد ثانٍ منشط حمضياً. ويؤدي هجوم لاحق داخل الجزيء إلى إغلاق الحلقة السادسة الأعضاء، مع فتح حلقة إيبوكسيد مرة أخرى عند ذرة الكربون الأكثر استبدالاً فيها.

تحتوي الحلقة الناتجة على وحدتين متتاليتين من الشكل



ولذلك تشغل مجموعتا الميثيل الموضعين 2 و 5 من حلقة 1,4-ديوكسان.

كل ذرة كربون تتعرض للهجوم هي ذرة ثانوية. ووفقاً للقواعد المعطاة في المسألة، لا يتكوّن أيون كربينيوم مفتوح مستوي، ويحدث كل فتح للحلقة مع انقلاب في التشكيل. ولذلك ينقلب التشكيل في كلا المركزين الأصليين للمولدين للتصاوغ الفراغي. ويظل ترتيب الأولوية ذي الصلة فيهما: الأكسجين، ثم ذرة الكربون الميثيلينية في الحلقة، ثم الميثيل، ثم الهيدروجين؛ لذا يتحوّل كلا المركزين ذوي التشكيل **S** إلى مركزين ذوي التشكيل **R**.

معادلة تكوين الثنائي الموزونة هي



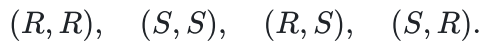
بتحفيز من الألومينوسيليكات الحمضية.

الناتج هو سيس-(2R,5R)-2,5-ثنائي ميثيل-1,4-ديوكسان. ارسم حلقة سداسية الأعضاء تحتوي على ذرتي أكسجين في الموضعين 1 و4 ومجموعتي ميثيل في الموضعين 2 و5 على الوجه نفسه، بالتشكيلين المطلقين (2R,5R). وفي أي من هيتي الكرسي، تكون إحدى مجموعتي الميثيل محورية والأخرى استوائية.

4.4

يحدث الفتح المفضل مرة أخرى عند ذرة كربون الإيبوكسيد الأكثر استبدالاً، مما ينتج هيكل الديوكسان المستبدل في الموضعين 2,5. غير أن ذرة الكربون هذه ترتبط هنا بثلاث مجموعات كربونية: الميثيل والإيثيل ومجموعة الميثيلين في الحلقة. ولذلك يمكن لفتح الحلقة أن يولد مركز كربينيوم ثالثاً مستوياً. ويمكن أن تتكون رابطة الكربون-الأكسجين الجديدة من أي من الوجهين، ومن ثم يُفقد التشكيل الابتدائي R.

يحدث ذلك عند كلا المركزين المستبدلين. وتوليفات التشكيل الممكنة هي

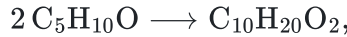


تمثل التوليفتان الأخيرتان المركب نفسه لأن الموضعين 2 و5 يرتبطان بعلاقة تناظر. ولذلك توجد ثلاثة تماكبات فراغية متميزة:

- يشكّل (2R,5R) و(2S,5S) زوجاً من التماكبات المرآتية. وفي كل منهما، تقع مجموعتا الميثيل على الوجه نفسه من الحلقة، وتقع مجموعتا الإيثيل على الوجه المقابل.
- يكون (2R,5S) من نوع ميزو. وتقع مجموعتا الميثيل فيه على وجهين متقابلين، وكذلك مجموعتا الإيثيل.

في الرسم بالأوتاد والشرطات، تكون بنيتا سيس صورتين مرآتيتين. ولرسم بنية ميزو، ضع إحدى مجموعتي الميثيل على وتد مصمت والأخرى على وتد مخطط، مع وضع كل مجموعة إيثيل في الجهة المقابلة لمجموعة الميثيل المرتبطة بذرة الكربون نفسها.

التفاعل الموزون هو



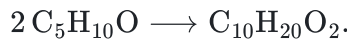
باستخدام الألومينوسيليكات الحمضية حفّازاً. ولا تحدّد المسألة الكميات النسبية للتماكبات الفراغية الثلاثة.

4.5

تحتوي المادة الابتدائية الراسيمية على كميات متساوية من (R)-2-إيثيل-2-ميثيل الأوكسيران، $\text{CC}[\text{C}@\text{H}](\text{C})\text{CO}$ ، و(S)-2-إيثيل-2-ميثيل الأوكسيران، $\text{CC}[\text{C}@@\text{H}](\text{C})\text{CO}$.

كما في 4.4، تمرّ عمليات فتح الحلقة المفضلة عبر مراكز كربينيوم ثالثة مستوية، مما يحو التشكيلات الأصلية. ولذلك يعطي التفاعل الراسيمي النواتج الثلاثة نفسها: (2R,5R) و(2S,5S) وميزو-(2R,5S).

وتظل المعادلة الكلية الموزونة لتكوين الثنائي



تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 5: مادتان بلوريتان بيضاوان

A و **B** مادتان بلوريتان بيضاوان. كلتاها شديدة الذوبان في الماء، ويمكن تسخينهما تسخيناً معتدلاً (حتى 200 °C) دون تغير، لكنهما تتحللان عند درجات حرارة أعلى. إذا أُضيف محلول مائي يحتوي على 20.00 g من **A** (وهو قاعدي قليلاً، $pH \approx 8.5-9$) إلى محلول مائي يحتوي على 11.52 g من **B** (وهو حمضي قليلاً، $pH \approx 4.5-5$)، يتكوّن راسب أبيض **C** تبلغ كتلته 20.35 g بعد الترشيح والغسل والتجفيف. الراشح متعادل تقريباً، ويعطي تفاعلاً لونياً بنياً مع محلول مُحَمَّض من KI. وعند غليه، يتبخر الراشح دون ظهور أي بقايا.

يمكن تحضير المادة الصلبة البيضاء **D** بتسخين **A** في غياب الهواء. ويعطي تفاعل **D** الطارد للحرارة مع الماء محلولاً عديم اللون. وإذا حُفظ هذا المحلول في وعاء مفتوح، تترسب منه ببطء مادة صلبة بيضاء **E** ويتبقى الماء. وعند تعريض المادة الصلبة **D** للهواء مدة طويلة في درجة حرارة الغرفة، تتحول هي أيضاً إلى **E**. لكن تسخين **D** في الهواء عند 500 °C ينتج مادة بيضاء مختلفة **F**، شحيحة الذوبان في الماء، وتبلغ كتلتها 85.8% فقط من كتلة **E** المتكوّنة من الكمية نفسها من **D**. وتعطي **F** تفاعلاً لونياً بنياً مع محلول مُحَمَّض من KI.

يمكن تحويل **E** مجدداً إلى **D**، لكن ذلك يتطلب تكليسها عند درجة حرارة أعلى من 1400 °C. ويؤدي تفاعل **B** و **D** في الماء إلى تكوّن الراسب **C**، وتصاحبه رائحة مميزة.

5.1 أعطِ صيغ المواد A - F

5.2 اكتب معادلات موازنة لجميع التفاعلات المذكورة. (لا تُطلب معادلة التحلل الحراري للمادة B).

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

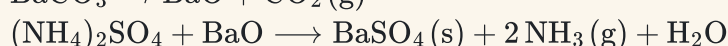
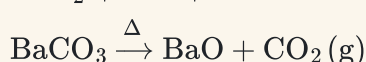
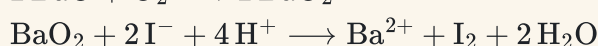
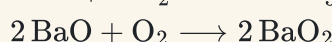
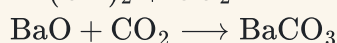
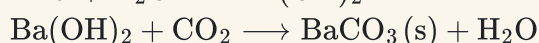
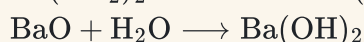
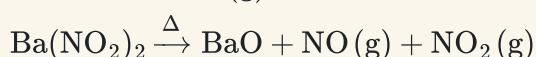
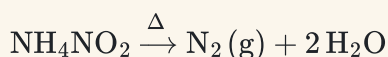
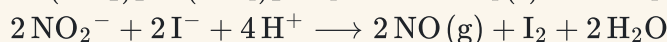
5.1 •

المادة	الصيغة	الاسم	SMILES
A	Ba(NO ₂) ₂	نتريت الباريوم	N=O.[O-]N=O[O-].[Ba+2]
B	(NH ₄) ₂ SO ₄	كبريتات الأمونيوم	S(=O)(=O)[O-][O-].[+NH4].[+NH4]
C	BaSO ₄	كبريتات الباريوم	S(=O)(=O)[O-][O-].[Ba+2]
D	BaO	أكسيد الباريوم	[O-2].[Ba+2]
E	BaCO ₃	كربونات الباريوم	C(=O)[O-][O-].[Ba+2]
F	BaO ₂	فوق أكسيد الباريوم	[O-][O-].[Ba+2]

تصف تمثيلات SMILES الأيونية وحدات الصيغة، ولا تُظهر الشبكات البلورية الممتدة. وتُمثّل الأنيونات متعددة الذرات بصيغة رنين واحدة.

5.2 •

المعادلات الموازنة المطلوبة هي:



هنا، تُسخَّن **A** دون هواء؛ ويتكوَّن فوق الأكسيد في الهواء عند 500°C ؛ ويتطلب تحليل الكربونات التسخين فوق 1400°C . ويُناقَش أدناه تمثيل إجمالي بديل للتحلل الحراري للمادة **A**.

الحل

5.1 — تعيين هوية **A-F**

تعيين هوية الفلز انطلاقاً من **D** و **E** و **F**.

يشير تفاعل **D** الطارد للحرارة مع الماء، وما يتبعه من ترسيب عند التعرض للهواء، إلى أكسيد فلزي قاعدي يُكوَّن هيدروكسيداً ذائباً. ثم ينتج ثاني أكسيد الكربون الموجود في الجو كربونات غير ذائبة. ومن ثم، بالنسبة إلى فلز ثنائي التكافؤ، تكون الصيغة المرجحة هي



ينتج عن تسخين الأكسيد في الهواء مركب مؤكسيد **F**. وكونه فوق أكسيد، MO_2 ، يفسر قدرته على أكسدة اليوديد في وسط مُحَمَّض.

عند البدء بكميتين متساويتين من **D**، تحتوي الكربونات وفوق الأكسيد على كميتين متساويتين من الفلز. إذا كانت x هي الكتلة المولية للفلز، فإن

$$\frac{m(F)}{m(E)} = \frac{x + 32.00 \text{ g mol}^{-1}}{x + 60.01 \text{ g mol}^{-1}} = 0.858.$$

وعليه،

$$x \approx 137 \text{ g mol}^{-1},$$

مما يحدد هوية الفلز بأنه **الباريوم**.

وباستخدام الكتل الذرية المعتادة نحصل على

$$\frac{M(\text{BaO}_2)}{M(\text{BaCO}_3)} \approx \frac{169.33}{197.33} = 0.8581,$$

وهو ما يتفق مع القيمة المعطاة 85.8%. إذن



كما أن درجة الحرارة المرتفعة المطلوبة لإعادة تكوين **D** تتفق مع الثبات الحراري لكربونات الباريوم.

تعيين هوية **B** و **C**.

تدل الرائحة المميزة عند تفاعل **B** مع الأكسيد القاعدي **D** على الأمونيا. ولذلك تحتوي **B** على أيونات الأمونيوم. وهذا يفسر أيضاً كون محلولها المائي حمضياً قليلاً.

لا بد أن تكون كميتا **A** و **B** متوافقتين تقريباً مع النسبة الستوكيومترية: فوجود فائض ملحوظ من أي من الملحين الأصليين سيترك بقايا عند الغليان. وعند تكوَّن **C**، يحل أيون باريوم واحد محل أيوني أمونيوم، مع الاحتفاظ بالأيون المكوَّن للراسب. ومن ثم،

$$n(\text{Ba}) = \frac{m(C) - m(B)}{M(\text{Ba}) - 2M(\text{NH}_4^+)}.$$

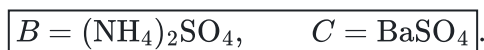
وباستخدام $M(\text{NH}_4^+) = 18.039 \text{ g mol}^{-1}$ و $M(\text{Ba}) = 137.327 \text{ g mol}^{-1}$

$$n(\text{Ba}) = \frac{20.35 - 11.52 \text{ g}}{137.327 - 2(18.039) \text{ g mol}^{-1}} \approx 0.08721 \text{ mol}.$$

إذن، مساهمة الأيونات في كتلة **C**، لكل مول من الباريوم، هي

$$\frac{20.35 \text{ g}}{0.08721 \text{ mol}} - 137.327 \text{ g mol}^{-1} \approx 96.02 \text{ g mol}^{-1}.$$

وهذا يتفق مع الكبريتات، التي تبلغ كتلتها المولية نحو 96.06 g mol^{-1} . وبالتالي،



تعيين هوية A والراشح.

توجد ذرة باريوم واحدة في كل وحدة صيغة من A، لذا

$$M(A) \approx \frac{20.00 \text{ g}}{0.08721 \text{ mol}} = 229.3 \text{ g mol}^{-1}.$$

ويطرح مساهمة الباريوم يتبقى تقريباً

$$229.3 - 137.3 = 92.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

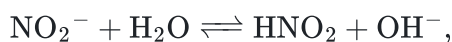
وهذا يقابل أيوني نترت، تبلغ الكتلة المولية لكل منهما نحو 46.0 g mol^{-1} . ومن ثم،

$$A = \text{Ba}(\text{NO}_2)_2.$$

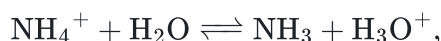
وعليه، فالراشح هو محلول نترت الأمونيوم. وهذا يفسر كلتا الملاحظتين المتبقيتين:

- تؤكسد النترت اليوديد إلى اليود البني في المحلول الحمضي.
- تتحلل نترت الأمونيوم بالتسخين إلى النيتروجين والماء، دون أن تترك بقايا صلبة.

ويتفق السلوك الحمضي-القاعدي أيضاً مع الهوية المحددة:



وهو ما يفسر كون محلول A قاعدياً قليلاً، و



وهو ما يفسر كون محلول B حمضياً قليلاً. لا يحتوي الراشح على فائض من حمض قوي أو قاعدة قوية؛ ولا يلزم أن تعني عبارة «متعادل تقريباً» أن $\text{pH} = 7$ تماماً.

التحقق العددي من الترسيب.

المادة	الكتلة المولية / g mol^{-1}	كمية المادة المحسوبة من الكتلة المعطاة / mol
$\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$	229.337	0.0872079
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	132.139	0.0871812
BaSO_4	233.388	0.0871939

تتفق هذه الكميات ضمن حدود تقرب الكتل المعطاة. وبأخذ كتل المتفاعلات المعروضة كما هي حرفياً، تكون كتلة الراسب المحسوبة

$$m(\text{BaSO}_4) = 0.0871812 \text{ mol} \times 233.388 \text{ g mol}^{-1} = 20.3471 \text{ g} \approx \boxed{20.35 \text{ g}}.$$

5.2 — تفسير التفاعلات

الترسيب وسلوك الراشح.

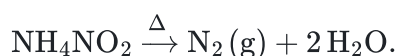
يؤدي خلط A و B إلى ترسيب كبريتات الباريوم وبقاء نترت الأمونيوم في المحلول:



في اختبار اليوديد المُحمّض، يُختزل النيتروجين في النترت من حالة الأكسدة +3 إلى +2، بينما يتأكسد اليوديد إلى اليود:



عند الغليان، تخضع نترت الأمونيوم لتفاعل أكسدة-اختزال داخلي:



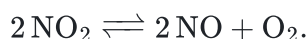
تؤول حالتا أكسدة ذرتي النيتروجين فيها، وهما في البداية -3 و +3، ككتاهما إلى 0.

تحضير D وإماهتها.

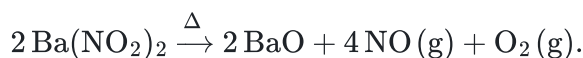
يمكن تمثيل التحلل الحراري لنترت الباريوم بمعادلة إجمالية موزونة كما يلي



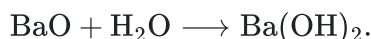
عند درجة حرارة مرتفعة، يمكن أن يتفكك ثاني أكسيد النيتروجين:



وبإدراج هذا التفكك نحصل على الصيغة الإجمالية البديلة

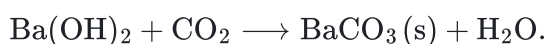


يتفاعل أكسيد الباريوم الناتج مع الماء تفاعلاً طارداً للحرارة:

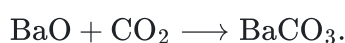


تكوّن E من المحلول أو مباشرةً من D.

يُرسَّب ثاني أكسيد الكربون الموجود في الجو كربونات الباريوم من محلول الهيدروكسيد:



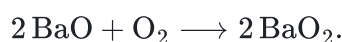
التحول الإجمالي للأكسيد الصلب أثناء التعرض المطول للهواء هو



يمكن أن تُيسَّر الرطوبة هذا التحول من خلال الإماهة التي تتبعها الكربنة.

تكوّن F واختبارها باليوديد.

عند 500°C ، يحوّل الأكسجين أكسيد الباريوم إلى فوق أكسيد الباريوم:



في المحلول الحمضي، تُختزل ذرات الأكسجين في فوق الأكسيد من حالة الأكسدة -1 إلى -2 ، فتؤكسد اليوديد:



إعادة تكوين D وتفاعل B مع D.

فوق 1400°C



أخيراً، يعادل أكسيد الباريوم أيونات الأمونيوم بينما تترسب كبريتات الباريوم:



الرائحة المميزة هي رائحة الأمونيا.

استكمالاً للعرض، ترد أدناه أسماء الأنواع الجزيئية والأيونية الإضافية المستخدمة في الحل وتمثيلاتها بصيغة SMILES:

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
NH_4NO_2	نترت الأمونيوم	$\text{N}=\text{O}[\text{-O}] \cdot [\text{+NH}_4]$
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	هيدروكسيد الباريوم	$[\text{-OH}] \cdot [\text{-OH}] \cdot [\text{Ba}+2]$
Ba^{2+}	أيون الباريوم(II)	$[\text{Ba}+2]$
NH_4^+	أيون الأمونيوم	$[\text{+NH}_4]$
NO_2^-	أيون النترت	$\text{N}=\text{O}[\text{-O}]$
SO_4^{2-}	أيون الكبريتات	$\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}][\text{-O}]$
HNO_2	حمض النيتروز	$\text{O}=\text{NO}$
OH^-	أيون الهيدروكسيد	$[\text{-OH}]$
H_3O^+	أيون الهيدرونيوم	$[\text{+OH}_3]$
H^+	أيون الهيدروجين، ممثلاً صورياً ببروتون	$[\text{+H}]$

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
I^-	أيون اليوديد	[- I]
I_2	اليود	I I
H_2O	الماء	O
CO_2	ثاني أكسيد الكربون	O=C=O
O_2	ثنائي الأكسجين	O=O
N_2	ثنائي النيتروجين	N#N
NH_3	الأمونيا	N
NO	أحادي أكسيد النيتروجين، أكسيد النترك	O=[N]
NO_2	ثاني أكسيد النيتروجين	O=[+N] [- O]

يمثل ترميز البروتون الحموضة في صورتها المهيأة في المعادلات المائية. ويُبين تمثيل SMILES لثنائي الأكسجين كيفية اتصال الذرتين، لكنه لا يرمز حالته الأرضية الثلاثية.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 6: هيدرات الكلاثرات للكلور والميثان

يمكن ملاحظة راسب ريشي الشكل مائل إلى الخضرة عند تمرير فقاعات غاز الكلور في ماء قريب من درجة تجمده. وتتكون رواسب مماثلة مع غازات أخرى مثل الميثان والغازات النبيلة. وتثير هذه المواد الاهتمام لأن من المفترض وجود كميات هائلة مما يسمى هيدرات الميثان في الطبيعة (تضاهي في كميتها مكامن الغاز الطبيعي الأخرى).

لهذه الرواسب جميعها بُنى مترابطة. إذ تشكل جزيئات الماء، عند درجة حرارة أعلى بقليل من درجة تجمده، بنية مترابطة بروابط هيدروجينية. وتثبت جزيئات الغاز هذا الهيكل بملء التجاويف الكبيرة نسبياً في بنية الماء، فتتشكل الكلاثرات. ولبورات كلاثرات الكلور والميثان البنية نفسها. وتتمثل سماتها الرئيسية في مجسمات اثني عشرية الأوجه تتكون من 20 جزيئاً من الماء. ويمكن تصور خلية الوحدة في البلورة على أنها ترتيب مكعب متمركز الجسم، مبني من هذه المجسمات الاثني عشرية الأوجه التي تكاد تكون كروية. وترتبط هذه المجسمات بعضها ببعض بواسطة جزيئات ماء إضافية تقع على أوجه خلية الوحدة. ويوجد جزيئان من الماء على كل وجه من أوجه خلية الوحدة. ويبلغ طول حرف خلية الوحدة 1.182 nm.

يوجد نوعان من التجاويف في هذه البنية. أحدهما هو الحيز الداخلي في المجسمات الاثني عشرية الأوجه (A). وهذه التجاويف أصغر قليلاً من النوع الآخر من الفراغات (B)، التي يوجد منها 6 في كل خلية وحدة.

6.1 كم تجويفاً من النوع A يوجد في خلية الوحدة؟

6.2 كم جزيئاً من الماء يوجد في خلية الوحدة؟

6.3 إذا احتوت جميع التجاويف على جزيء ضيف، فما نسبة عدد جزيئات الماء إلى عدد الجزيئات الضيفة؟

6.4 تتكون هيدرات الميثان بالبنية الواردة في (c) عند درجات حرارة تتراوح بين $0-10^\circ C$. ما كثافة الكلاثرات؟

6.5 تبلغ كثافة هيدرات الكلور 1.26 g/cm^3 . ما نسبة عدد جزيئات الماء إلى عدد الجزيئات الضيفة في البلورة؟

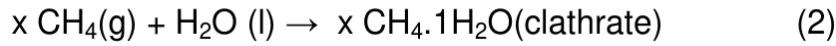
أي التجاويف يُرجح أن تكون ممتلئة في بلورة مثالية من هيدرات الكلور؟ حدّد خياراً واحداً أو أكثر.

☐ بعض A ☐ بعض B ☐ جميع A ☐ جميع B

تعكس أنصاف الأقطار التساهمية المسافات بين الذرات عندما ترتبط تساهمياً. أما أنصاف الأقطار غير الترابطية، أو أنصاف أقطار فان دير فالس، فتعطي مقياساً لحجم الذرات عندما لا تكون مرتبطة تساهمياً (مع تمثيلها بكرات صلبة).

الذرة	نصف القطر التساهمي (pm)	نصف القطر غير الترابطي (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

6.6 استناداً إلى أنصاف الأقطار التساهمية وغير الترابطية لهذه الذرات، قدّر حدوداً دنيا وعليا لمتوسط أنصاف أقطار التجايف حيثما أمكن. وضح استدلالك.
لننظر في العمليتين الآتيتين



6.7 ما إشارات الكميات المولية الآتية المتعلقة بهذين التفاعلين في الاتجاه المعطى عند 4 °C؟ ضع إشارة - أو 0 أو +.

الإشارة	
	$\Delta G_m(1)$
	$\Delta G_m(2)$
	$\Delta H_m(1)$
	$\Delta H_m(2)$
	$\Delta S_m(1)$
	$\Delta S_m(2)$
	$\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$
	$\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- **6.1:** 2 من تجايف النوع A لكل خلية وحدة.
 - **6.2:** 46 جزيئاً من الماء لكل خلية وحدة.
 - **6.3:** الماء : الضيف = 5.75 : 1 = 23 : 4 = 46 : 8 = .
 - **6.4:** $\rho = 0.962 \text{ g cm}^{-3}$.
 - **6.5:** الماء : الكلور = 7.67 : 1 $\approx$ 23 : 3 = 46 : 6 = . اختر جميع B فقط؛ فتجاويف A فارغة في البنية المثالية المقصودة.
 - **6.6:** في تقريب احتواء الجزيئات داخل كرات، تحقق أنصاف أقطار الحيز الخالي في التجايف
- $$234 \text{ pm} \leq r_A < 279 \text{ pm}, \quad r_B \geq 279 \text{ pm}.$$
- لا تتيج أحجام الجزيئات الضيفة تحديد حد أعلى لـ r_B .

• 6.7: بالترتيب الوارد في السؤال:

$+, -, -, -, -, -, -, -$.

تفترض هذه الإشارات شروط تكوّن الهيدرات الموصوفة في المسألة.

الحل

الأنواع الجزيئية هي الماء، H_2O ، وتمثيله بصيغة SMILES هو O؛ والميثان، CH_4 ، وتمثيله بصيغة SMILES هو C؛ والكلور، Cl_2 ، وتمثيله بصيغة SMILES هو ClCl. للميثان شكل رباعي السطوح، والكلور جزيء خطي ثنائي الذرة. ويتكون الجليد من جزيئات الماء. ولا تحدد صيغة SMILES الأطوار الفيزيائية لهذه المواد أو البنية القفصية الممتدة المترابطة بروابط هيدروجينية في الكلاثرات.

6.1

لترتيب المكعب المتمركز الجسم ثمانية مواضع عند الرؤوس، تشترك في كل منها ثماني خلايا وحدة، وموضع واحد يقع بكامله داخل الخلية. ويحتوي كل مجسم اثني عشري الأوجه على تجويف واحد من النوع A. ومن ثم،

$$N_A = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 1 = \boxed{2}.$$

يرمز N_A هنا إلى عدد تجاويف A، وليس إلى ثابت أفوغادرو.

6.2

يسهم الجسمان الاثنا عشريا الأوجه بما مجموعه

$$2(20) = 40$$

جزيئاً من الماء لكل خلية وحدة.

ويوجد أيضاً جزيئان إضافيان من الماء على كل وجه من الأوجه الستة. ويشترك في كل وجه خليتان متجاورتان، فتكون مساهمة هذه الجزيئات

$$6(2) \left(\frac{1}{2} \right) = 6.$$

وبالتالي،

$$N_{\text{water}} = 40 + 6 = \boxed{46}.$$

6.3

يوجد تجويفان من النوع A وستة تجاويف من النوع B:

$$N_{\text{guest}} = 2 + 6 = 8.$$

عند وجود جزيء ضيف واحد في كل تجويف،

$$\boxed{N_{\text{water}} : N_{\text{guest}} = 46 : 8 = 23 : 4 = 5.75 : 1}.$$

6.4

عند إشغال جميع التجاويف بالميثان، تحتوي خلية الوحدة الواحدة على 46 جزيئاً من الماء وثمانية جزيئات من الميثان.

نستخدم الثوابت القياسية

$$N_{\text{Av}} = 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1},$$

$$M(H_2O) = 18.015 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(CH_4) = 16.043 \text{ g mol}^{-1}.$$

طول الحرف وحجم خلية الوحدة هما

$$a = 1.182 \text{ nm} = 1.182 \times 10^{-7} \text{ cm},$$

$$V_{\text{cell}} = a^3 = 1.651400568 \times 10^{-21} \text{ cm}^3.$$

كتلة الخلية الواحدة هي

$$m_{\text{cell}} = \frac{46M(\text{H}_2\text{O}) + 8M(\text{CH}_4)}{N_{\text{Av}}} = \frac{957.034 \text{ g mol}^{-1}}{6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1.5892 \times 10^{-21} \text{ g}.$$

إذن،

$$\rho = \frac{m_{\text{cell}}}{V_{\text{cell}}} = 0.96233 \text{ g cm}^{-3} \approx \boxed{0.962 \text{ g cm}^{-3}}.$$

6.5

ليكن n عدد جزيئات الكلور في خلية الوحدة. يظل هيكل الماء محتويًا على 46 جزيئًا من الماء. وباستخدام

$$M(\text{Cl}_2) = 70.90 \text{ g mol}^{-1},$$

تحقق الكثافة العلاقة

$$\rho = \frac{46M(\text{H}_2\text{O}) + nM(\text{Cl}_2)}{N_{\text{Av}}a^3}.$$

ومن ثم،

$$n = \frac{\rho N_{\text{Av}}a^3 - 46M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Cl}_2)} = 5.986 \approx 6.$$

يتفق الانحراف الطفيف عن العدد ستة مع دقة الكثافة المعطاة: فوجود ستة جزيئات من الكلور بالضبط يعطي 1.261 g cm^{-3} ، وهي قيمة تُقَرَّب إلى 1.26 g cm^{-3} .

لذلك يكون التركيب المثالي وفق النسبة

$$\boxed{N_{\text{water}} : N_{\text{Cl}_2} = 46 : 6 = 23 : 3 \approx 7.67 : 1}.$$

يوجد بالضبط ستة تجاويف أكبر حجمًا من النوع **B**. والتفسير المقصود للانتقائية بحسب الحجم هو أن الكلور يشغل هذه التجاويف الأكبر، تاركًا تجاويف **A** الأصغر فارغة. وعليه، يكون الاختيار في ورقة الإجابة:

☐ بعض **A** ☐ بعض **B** ☐ جميع **A** ☒ جميع **B**

تحدد الكثافة عدد الجزيئات الضيفة؛ أما تحديد التجاويف المشغولة فيستند أيضًا إلى هذا التفسير القائم على الحجم.

6.6

نقرب التجويف بكرة قادرة على احتواء جزيئه الضيف.

بالنسبة إلى الميثان، يُقدَّر طول رابطة الكربون-الهيدروجين من أنصاف الأقطار التساهمية:

$$d_{\text{C-H}} = 77 + 37 = 114 \text{ pm}.$$

يمتد السطح الخارجي غير الترابطي لذرة الهيدروجين مسافة إضافية قدرها 120 pm. ومن ثم، فإن الكرة التي يقع مركزها عند ذرة الكربون وتحتوي جزيء الميثان يكون نصف قطرها

$$r_{\text{methane}} = \max(185, 114 + 120) \text{ pm} = \boxed{234 \text{ pm}}.$$

بالنسبة إلى الكلور، طول الرابطة المقدَّر هو

$$d_{\text{Cl-Cl}} = 2(99) = 198 \text{ pm}.$$

عند القياس من منتصف الرابطة، يقع أبعد سطح خارجي على مسافة تساوي نصف طول الرابطة مضافًا إليه نصف القطر غير الترابطي لذرة كلور واحدة:

$$r_{\text{chlorine}} = \frac{198}{2} + 180 = \boxed{279 \text{ pm}}.$$

يتسع كلا نوعي التجايف للميثان. ووفق تفسير الاستبعاد الحجمي في 6.5، يتسع التجويف **B** للكور، لكنه أكبر من أن يدخل التجويف **A**. ولذلك تحقق أنصاف الأقطار الفعالة للحيز الخالي

$$234 \text{ pm} \leq r_A < 279 \text{ pm},$$

$$r_B \geq 279 \text{ pm}.$$

لم يُذكر جزيء ضيف أكبر يعجز عن دخول **B**، لذا لا توفر هذه المقارنة حدًا أعلى لـ r_B . وهذه حدود تقريبية مستمدة من احتواء الجزيئات داخل كرات، لأن الجزيئات والأقفاص ليست كرات تامة.

6.7

العملية (1) هي التجمد:



العملية (2)، عند كتابتها بمعاملات صحيحة، هي تكون كلالثرات الميثان:



يدل الناتج الصلب على تركيب الكلالثرات. وتعطي قسمة هذه المعادلة على 46 الصيغة المعاييرة المستخدمة في السؤال، حيث

$$x = \frac{8}{46} = \frac{4}{23}.$$

وهكذا تُقارن العمليتان لكل مول من الماء.

عند 4°C ، يكون الماء السائل مستقرًا مقارنة بالجليد العادي، لذا يكون التجمد غير مفضل ترموديناميكيًا:

$$\Delta G_m(1) > 0.$$

يُطلق التجمد حرارة وينتج طورًا أكثر انتظامًا:

$$\Delta H_m(1) < 0, \quad \Delta S_m(1) < 0.$$

في شروط تكون الهيدرات المفترضة في السؤال، تكون العملية (2) مفضلة ترموديناميكيًا:

$$\Delta G_m(2) < 0.$$

تجعل هذه العملية هيكل الماء أكثر انتظامًا، وتحبس الميثان الذي كان غازيًا في البداية. ولذلك تكون المقارنة النوعية المقصودة للإنتروبيا

$$\Delta S_m(2) < \Delta S_m(1) < 0.$$

باستخدام

$$\Delta H_m = \Delta G_m + T\Delta S_m,$$

نجد أن كلا الحدين في الطرف الأيمن سالب في العملية (2)، ومن ثم

$$\Delta H_m(2) < 0.$$

وعلاوة على ذلك،

$$\begin{aligned} \Delta H_m(2) - \Delta H_m(1) &= [\Delta G_m(2) - \Delta G_m(1)] \\ &+ T[\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)] < 0, \end{aligned}$$

لأن كلا الفرقين بين الأقواس سالب.

الجدول المكتمل هو:

الإشارة	الكمية
+	$\Delta G_m(1)$
−	$\Delta G_m(2)$
−	$\Delta H_m(1)$
−	$\Delta H_m(2)$

الكمية	الإشارة
$\Delta S_m(1)$	—
$\Delta S_m(2)$	—
$\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$	—
$\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$	—

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 7: أيون الديثيونات

أيون الديثيونات ($S_2O_6^{2-}$) أيون غير عضوي شامل إلى حدٍّ ما. ويمكن تحضيره بإمرار غاز ثاني أكسيد الكبريت باستمرار على هيئة فقاعات في ماء مبردٍ بالثلج، يُضاف إليه ثاني أكسيد المنغنيز على دفعات صغيرة. وتتكوّن أيونات الديثيونات والكبريتات في هذه الظروف.

7.1 اكتب المعادلتين الكيميائيتين الموزونتين للتفاعلين.

بعد اكتمال التفاعل، يُضاف $Ba(OH)_2$ إلى المزيج حتى تترسّب أيونات الكبريتات تماماً. ويتبع ذلك إضافة Na_2CO_3 .

7.2 اكتب المعادلة الموزونة للتفاعل الذي يحدث عند إضافة Na_2CO_3 .

تُبلور ديثيونات الصوديوم بعد ذلك بتبخير جزء من المذيب. وتذوب البلورات المحضّرة بسهولة في الماء، ولا تعطي راسباً مع محلول $BaCl_2$. وعند تسخين المادة الصلبة وإبقائها عند $130^\circ C$ ، يُلاحظ فقدان 14.88 % من الكتلة. ويذوب المسحوق الأبيض الناتج في الماء، ولا يعطي راسباً مع محلول $BaCl_2$. وعند إبقاء عيّنة أخرى من البلورات الأصلية عند $300^\circ C$ لبضع ساعات، يحدث فقدان 41.34 % من الكتلة. ويذوب المسحوق الأبيض الناتج في الماء، ويعطي راسباً أبيض مع محلول $BaCl_2$.

7.3 حدّد تركيب البلورات المحضّرة، واكتب المعادلتين الموزونتين للعمليتين اللتين تحدثان أثناء التسخين.

مع أن أيون الديثيونات عامل مختزل جيد إلى حدٍّ ما من الناحية الديناميكية الحرارية، فإنه لا يتفاعل مع المؤكسدات في المحلول عند درجة حرارة الغرفة. لكنه يمكن أن يتأكسد في المحاليل الحمضية عند $75^\circ C$. وقد أُجريت سلسلة من التجارب الحركية باستخدام البروم عاملاً مؤكسداً.

7.4 اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعل بين البروم وأيون الديثيونات.

حدّدت السرعات الابتدائية (v_0) للتفاعل في عدد من التجارب عند $75^\circ C$.

$(\text{nmol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}) v_0$	$(\text{mol dm}^{-3}) [H^+]_0$	$(\text{mol dm}^{-3}) [Na_2S_2O_6]_0$	$(\text{mmol dm}^{-3}) [Br_2]_0$
640	0.500	0.0500	0.500
511	0.500	0.0400	0.500
387	0.500	0.0300	0.500
252	0.500	0.0200	0.500
129	0.500	0.0100	0.500
642	0.500	0.0500	0.400
635	0.500	0.0500	0.300
639	0.500	0.0500	0.200
641	0.500	0.0500	0.100
511	0.400	0.0500	0.500
383	0.300	0.0500	0.500

$(\text{nmol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}) v_0$	$(\text{mol dm}^{-3}) [\text{H}^+]_0$	$(\text{mol dm}^{-3}) [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0$	$(\text{mmol dm}^{-3}) [\text{Br}_2]_0$
257	0.200	0.0500	0.500
128	0.100	0.0500	0.500

7.5 حدّد رتبة التفاعل بالنسبة إلى كلٍّ من Br_2 و H^+ و $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ ، ومعادلة السرعة التجريبية، وقيمة ثابت السرعة ووحده.

في تجارب مماثلة، استُخدم كلٌّ من الكلور وأيون البرومات وفوق أكسيد الهيدروجين وأيون الكرومات عوامل مؤكسدة عند 75°C . وتمثل معادلات السرعة لهذه العمليات المعادلة المرصودة مع البروم، ووحدة جميع ثوابت السرعة متماثلة، وقيمها هي 2.53×10^{-5} (Cl_2)، و 2.60×10^{-5} (BrO_3^-)، و 2.56×10^{-5} (H_2O_2)، و 2.54×10^{-5} ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

أُجريت أيضًا تجارب في محلول حمضي من ديثيونات الصوديوم دون أي عامل مؤكسد. وعند تتبّع العمليات بالقياس الطيفي للأشعة فوق البنفسجية، لوحظ ظهور بطيء لحزمة امتصاص جديدة قرب 275 nm. ومع أن أيون هيدروجين الكبريتات ناتج من نواتج التفاعل يمكن الكشف عنه، فإنه لا يمتص أي ضوء عند أطوال موجية تزيد على 200 nm.

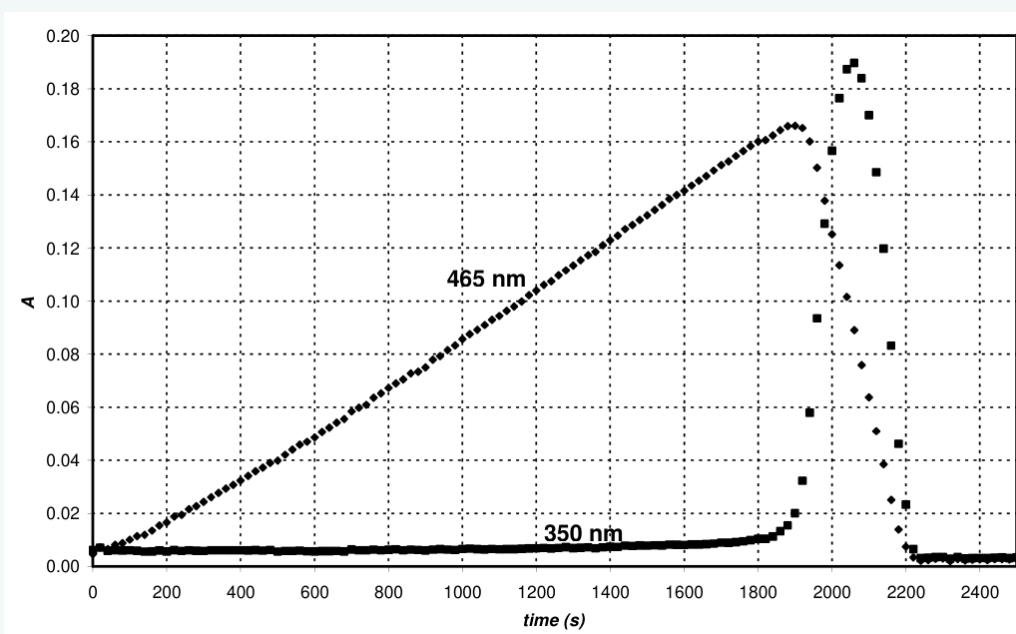
7.6 أعط صيغة النوع الكيميائي الرئيسي المسبب لحزمة الامتصاص الجديدة، واكتب المعادلة الموزونة للتفاعل الكيميائي الذي يحدث في غياب المؤكسدات.

أُجريت تجربة لتتبع الامتصاصية عند 275 nm بالتراكيز الابتدائية الآتية: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0022 \text{ mol dm}^{-3}$ ، و $[\text{HClO}_4] = 0.70 \text{ mol dm}^{-3}$ ، وكانت درجة الحرارة 75°C . ووُجد منحنى حركي من الرتبة الأولى الظاهرية بزمان نصف عمر قدره 10 ساعات و45 دقيقة.

7.7 احسب ثابت سرعة التفاعل.

اقترح معادلة كيميائية موزونة للخطوة المحددة للسرعة في التفاعلات التي استُخدم فيها عامل مؤكسد.

عندما استُخدم أيون البيريونات (الموجود على هيئة H_4IO_6^- في المحلول المائي) مؤكسدًا لأيون الديثيونات، رُصد المنحنيان الحركيان الموضَّحان في الرسم البياني عند 75°C في التجربة نفسها عند طولين موجيين مختلفين. وكانت التراكيز الابتدائية $[\text{HClO}_4] = 0.728 \text{ mol dm}^{-3}$ ، و $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0519 \text{ mol dm}^{-3}$ ، و $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. وعند 465 nm، يمتص I_2 وحده، ومعامل امتصاصه المولي هو $715 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. وعند 350 nm، يمتص I_3^- وحده، ومعامل امتصاصه المولي هو $11000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. وكان طول المسار الضوئي 0.874 cm.



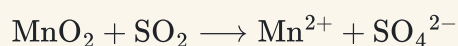
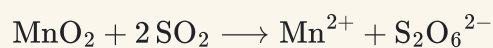
7.8 اكتب المعادلات الكيميائية الموزونة للتفاعلات التي تحدث في المنطقة التي تزداد فيها الامتصاصية عند 465 nm، وفي المنطقة التي تنخفض فيها الامتصاصية عند 465 nm.

احسب الزمن المتوقع لبلوغ الامتصاصية العظمى في المنحنى الحركي المقاس عند 465 nm.

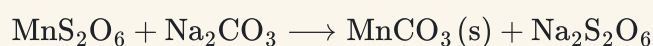
الإجابات

ترد أسماء الأنواع الكيميائية وتمثيلاتها بصيغة SMILES في الأجزاء المقابلة من الحل، وتنطبق على جميع المعادلات أدناه.

7.1 •



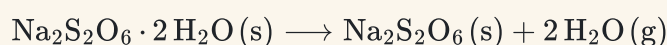
7.2 •



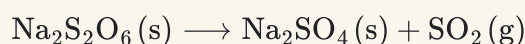
تُرسَّب الكربونات أيضًا أي باريوم مذاب متبقً على هيئة كربونات الباريوم.

7.3 • البلورات هي ديثيونات الصوديوم ثنائية الهيدرات، $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

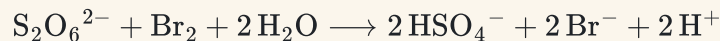
عند 130°C :



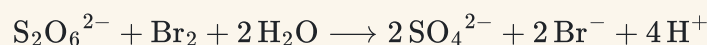
يكون التفكك اللاحق عند 300°C كما يأتي:



7.4 •



أو، بصورة مكافئة:

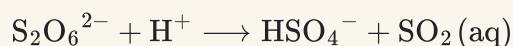


7.5 • الرتب بالنسبة إلى Br_2 و H^+ و $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ هي 0 و 1 و 1، على الترتيب.

$$v = k[\text{H}^+][\text{S}_2\text{O}_6^{2-}], \quad k \approx 2.56 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

عند 75°C .

7.6 • النوع الكيميائي الماص هو ثاني أكسيد الكبريت المذاب، $\text{SO}_2(\text{aq})$.

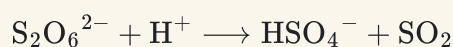


7.7 •

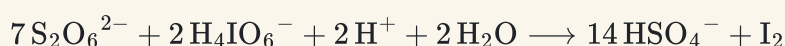
$$k_{\text{obs}} = 1.79 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k = \frac{k_{\text{obs}}}{[\text{H}^+]} \approx 2.56 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

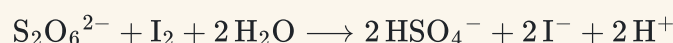
تفاعل محدد السرعة يتسق مع المعطيات هو:



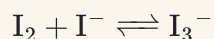
• 7.8 أثناء ازدياد الامتصاصية، يكون التفاعل الكلي:



أثناء انخفاض الامتصاصية:



تنتج إشارة ثلاثي اليوديد العابرة عن:



الزمن المتوقع لبلوغ القمة ونسبة المليون هما:

$$t_{\max} \approx 1.9 \times 10^3 \text{ s} \approx 32 \text{ min}$$

$$|m_{\text{increase}}| : |m_{\text{decrease}}| \approx 1 : 7$$

ومن ثم فإن النسبة مع مراعاة الإشارة هي $-1/7$. $m_{\text{increase}}/m_{\text{decrease}} \approx -1/7$.

الحل

تحدّد تمثيلات SMILES المفصلة بنقاط للأملاح والهيدرات تركيبها الأيوني، ولا تحدّد بنيتها البلورية أو هندسة إمامتها.

7.1 — تكون الديثيونات والكبريتات

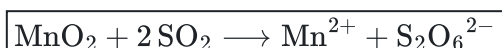
الأنواع الكيميائية ذات الصلة هي:

النوع الكيميائي	SMILES
أيون الديثيونات، $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	$\text{S}(=\text{O})(=\text{O})\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-][\text{-O}]$
ثاني أكسيد الكبريت، SO_2	$\text{O}=\text{S}=\text{O}$
أيون الكبريتات، SO_4^{2-}	$\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-][\text{-O}]$
أيون المنغنيز(II)، Mn^{2+}	$[\text{Mn}+2]$
أكسيد المنغنيز(IV)، MnO_2	$[\text{O}-2] \cdot [\text{O}-2] \cdot [\text{Mn}+4]$

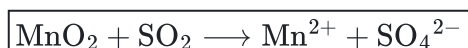
تمثيل SMILES لثاني أكسيد المنغنيز هو تمثيل أيوني صوري لوحدة الصيغة في مادة صلبة ذات بنية ممتدة. وتحتوي الديثيونات على رابطة S-S تصل بين مركزي كبريت ذوي هندسة رباعية السطوح تقريباً.

يُختزل المنغنيز من +4 إلى +2، مكتسباً إلكترونين. ويبدأ الكبريت بحالة الأكسدة +4 في ثاني أكسيد الكبريت.

يرفع تكوّن الديثيونات حالة أكسدة كل من ذرتي الكبريت إلى +5، موفراً الإلكترونين اللازمين:



وبديلاً من ذلك، توفّر أكسدة ذرة كبريت واحدة إلى +6 إلكترونين وتنتج الكبريتات:



تحقق كلتا المعادلتين توازن الذرات والشحنة دون إضافة ماء أو أيونات هيدروجين.

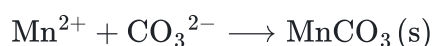
7.2 — إضافة كربونات الصوديوم

الأنواع الكيميائية الإضافية هي:

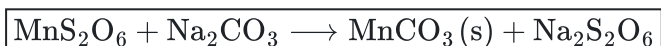
النوع الكيميائي	SMILES
ديثيونات المنغنيز(II)، MnS_2O_6	$\text{S}(=\text{O})(=\text{O})\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-][\text{-O}] \cdot [\text{Mn}+2]$
كربونات الصوديوم، Na_2CO_3	$\text{C}(=\text{O})[\text{O}-][\text{-O}] \cdot [+Na] \cdot [+Na]$

النوع الكيميائي	SMILES
أيون الكربونات، CO_3^{2-}	<chem>C(=O)[O-][O-]</chem>
كربونات المنغنيز(II)، MnCO_3	<chem>C(=O)[O-][O-].[Mn+2]</chem>
ديثيونات الصوديوم، $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$	<chem>S(=O)(=O)S(=O)(=O)[O-][O-].[+Na].[+Na]</chem>
أيون الباريوم، Ba^{2+}	<chem>[Ba+2]</chem>
كربونات الباريوم، BaCO_3	<chem>C(=O)[O-][O-].[Ba+2]</chem>

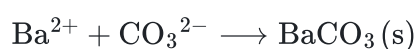
بعد إزالة الكبريتات، تُرسَّب الكربونات المنغنيز(II) المذاب المتبقّي:



تُظهر المعادلة المقابلة المكتوبة بصيغ الأملاح تَكوّن ديثيونات الصوديوم القابلة للذوبان:



يُزال أيضًا أي باريوم ذائب متبقّي من الإضافة السابقة:



7.3 — التركيب والتفكك الحراري

الأنواع الكيميائية الإضافية هي:

النوع الكيميائي	SMILES
ديثيونات الصوديوم ثنائية الهيدرات، $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<chem>S(=O)(=O)S(=O)(=O)[O-].O.O.[O-].[+Na].[+Na]</chem>
الماء، H_2O	<chem>O</chem>
كبريتات الصوديوم، Na_2SO_4	<chem>S(=O)(=O)[O-][O-].[+Na].[+Na]</chem>
كبريتات الباريوم، BaSO_4	<chem>S(=O)(=O)[O-][O-].[Ba+2]</chem>

لنفرض أن البلورات هي $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. باستخدام الكتل الذرية القياسية المقرّبة،

$$M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6) = 206.10 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{H}_2\text{O}) = 18.016 \text{ g mol}^{-1}.$$

يُتّسق عدم تَكوّن راسب باريوم بعد التسخين إلى 130°C مع بقاء الديثيونات. وبإرجاع الفقد الأول في الكتلة إلى الماء نحصل على

$$\frac{18.016n}{206.10 + 18.016n} = 0.1488.$$

ومن ثم

$$n = \frac{0.1488(206.10)}{18.016(1 - 0.1488)} = 1.9998 \approx 2.$$

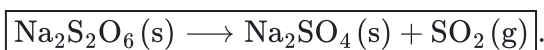
إذن البلورات هي ديثيونات الصوديوم ثنائية الهيدرات، ويكون نزع ماء التبلور وفق المعادلة



تبلغ الكتلة المولية للهيدرات نحو $242.132 \text{ g mol}^{-1}$. وبعد المعالجة عند 300°C ، تكون الكتلة المتبقّيّة لكل مول من الهيدرات الأصلية

$$(1 - 0.4134)(242.132) = 142.03 \text{ g}.$$

وهذا يطابق مولاً واحداً من كبريتات الصوديوم، $M \approx 142.04 \text{ g mol}^{-1}$. ومن ثم تتفكّك الديثيونات اللامائية بتفاعل عدم تناسب:



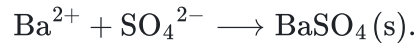
تتغيّر حالة أكسدة إحدى ذرتي الكبريت من 5+ إلى 6+، والأخرى من 5+ إلى 4+. وانطلاقاً من البلورات الأصلية، يكون التفاعل الكلي



ويكون الفقد الكلي المتوقع في الكتلة

$$\frac{64.06 + 2(18.016)}{242.132} \times 100\% = 41.34\%.$$

تفسّر الكبريتات المتبقية تكوّن الراسب الأبيض:



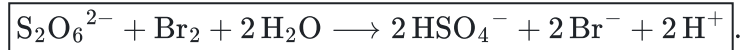
7.4 — الأكسدة بالبروم

الأنواع الكيميائية الإضافية هي:

النوع الكيميائي	SMILES
البروم، Br_2	BrBr
أيون البروميد، Br^-	[-Br]
أيون الهيدروجين، H^+	[+H]
أيون هيدروجين الكبريتات، HSO_4^-	OS (=O) (=O) [O-]

يرمز تمثيل أيون الهيدروجين إلى الحموضة في الوسط المائي؛ ولا يصف استنواب البروتون.

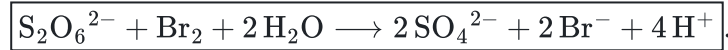
تُحرّر أكسدة ذرتي الكبريت من +5 إلى +6 إلكترونين. ويكتسب جزيء بروم واحد هذين الإلكترونين ليكوّن أيوني بروميد. وبكتابة هيدروجين الكبريتات بوصفه الناتج الكبريتي في المحلول الحمضي نحصل على



باستخدام



تكون المعادلة المكافئة المكتوبة بصيغة الكبريتات



7.5 — قانون السرعة وثابت السرعة

نكتب قانون السرعة التجريبي على الصورة

$$v = k[\text{Br}_2]^a[\text{H}^+]^b[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}]^c.$$

تحدّد التراكيز التي غُيّرت على نحو مستقل رتب التفاعل:

- تغيير تركيز البروم من 0.100 إلى 0.500 mmol dm⁻³ يُبقي السرعة دون تغيير يُذكر، لذا $a = 0$.
- زيادة تركيز الديثيونات خمسة أضعاف، من 0.0100 إلى 0.0500 mol dm⁻³، تغيّر السرعة من 129 إلى 640، أي نحو خمسة أضعاف. ومن ثم $c = 1$.
- زيادة تركيز أيون الهيدروجين خمسة أضعاف، من 0.100 إلى 0.500 mol dm⁻³، تغيّر السرعة من 128 إلى 640، أي خمسة أضعاف تمامًا ضمن القيم المذكورة. ومن ثم $b = 1$.

وعليه،

$$v = k[\text{H}^+][\text{S}_2\text{O}_6^{2-}].$$

باستخدام التجربة الأولى،

$$k = \frac{640 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{(0.500 \text{ mol dm}^{-3})(0.0500 \text{ mol dm}^{-3})} = \boxed{2.56 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}.$$

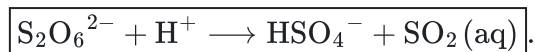
الرتبة التجريبية الكلية هي الثانية.

7.6 — التفاعل دون مؤكسِد

النوع الكيميائي الماص هو ثاني أكسيد الكبريت، $\text{SO}_2(\text{aq})$ ، وتمثيله بصيغة SMILES هو $\text{O}=\text{S}=\text{O}$.

يمكن أن تخضع الديثيونات لتفاعل عدم تناسب: تتأكسد إحدى ذرتي الكبريت من +5 إلى +6، منتجة هيدروجين الكبريتات، بينما تُختزل الأخرى إلى +4. وفي الوسط شديد الحموضة، يوجد الناتج الأخير أساساً على هيئة ثاني أكسيد الكبريت المذاب.

المعادلة الموزونة هي



لا يمتص هيدروجين الكبريتات عند 275 nm وفقاً لنص المسألة، لذا تُنسب الحزمة المتزايدة إلى ثاني أكسيد الكبريت الناتج.

7.7 — زمن نصف العمر والتفاعل المحدد للسرعة

يوجد أيون الهيدروجين بفائض كبير بالنسبة إلى الديثيونات، لذا يبقى تركيزه ثابتاً تقريباً. وبناءً على ذلك،

$$-\frac{d[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}]}{dt} = k[\text{H}^+][\text{S}_2\text{O}_6^{2-}] = k_{\text{obs}}[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}],$$

حيث

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

زمن نصف العمر هو

$$t_{1/2} = 10(3600) + 45(60) = 38700 \text{ s}.$$

لتناقص من الرتبة الأولى،

$$k_{\text{obs}} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.693147}{38700} = \boxed{1.79 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}}.$$

ثابت السرعة المقابل من الرتبة الثانية هو

$$k = \frac{1.79 \times 10^{-5}}{0.70} = \boxed{2.56 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}.$$

يتفق هذا مع نتيجة البروم ومع ثوابت المؤكسدات الأخرى. وإلى جانب الرتبة الصفريّة بالنسبة إلى البروم، يدعم ذلك وجود تفاعل بطيء مشترك لا يشارك فيه المؤكسد:



ثم يتأكسد ثاني أكسيد الكبريت المتحرر بسرعة. فعلى سبيل المثال، مع البروم،



يعطي جمع هذين التفاعلين المعادلة الكلية في 7.4. وهذه آلية حركية متسقة؛ غير أن بيانات السرعة وحدها لا تحدّد خطواتها الأولية المجهرية تحديداً وحيداً.

7.8 — البيريودات وتكوّن اليود واستهلاكه

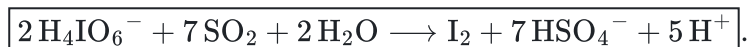
الأنواع الكيميائية الإضافية هي:

النوع الكيميائي	SMILES
أيون رباعي هيدروجين الأورثوبيريودات، H_4IO_6^-	$[\text{-O}](\text{O})(\text{O})(\text{O})(\text{O})[\text{+I}][\text{-O}]$
اليود، I_2	II
أيون اليوديد، I^-	$[\text{-I}]$
أيون ثلاثي اليوديد، I_3^-	$\text{I}[\text{-I}]\text{I}$

تمثيل SMILES للبيرويدات هو تمثيل بفصل الشحنات؛ وتجاور اليود ست ذرات أكسجين بترتيب ثماني السطوح تقريباً. وثلاثي اليوديد خطّي، وله ترابط ثلاثي المراكز رباعي الإلكترونات، لا يصفه تمثيل SMILES بالروابط الأحادية وصفاً كاملاً.

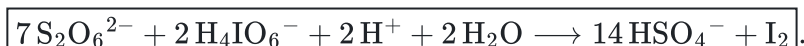
ازدياد الامتصاصية عند 465 nm.

يوفّر التفاعل البطيء في 7.7 ثاني أكسيد الكبريت. ويؤكسد البيرويدات ثاني أكسيد الكبريت هذا بسرعة، بينما يُختزل إلى اليود:



تنتج النسب الستوكيومترية من موازنة الإلكترونات: تنخفض حالة أكسدة كل من ذرتي اليود من +7 إلى 0، فتكتسبان أربعة عشر إلكترونًا؛ ويوفّر كل من جزيئات ثاني أكسيد الكبريت السبعة إلكترونين.

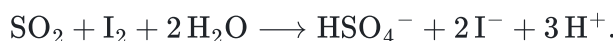
بإضافة سبعة أمثال تفاعل التفكك البطيء للديثيونات نحصل على



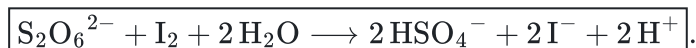
إذن تنتج سبعة أيونات ديثيونات جزيء يود واحدًا، وترتفع الامتصاصية عند 465 nm.

انخفاض الامتصاصية عند 465 nm.

بعد نفاد البيرويدات، يختزل ثاني أكسيد الكبريت المتولّد حديثًا اليود:

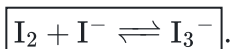


بإدراج تفاعل التفكك البطيء للديثيونات نحصل على

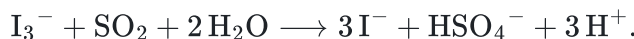


الآن يستهلك أيون ديثيونات واحد جزيء يود واحدًا.

مع تراكم اليوديد، يكون بعض اليود المتبقّي ثلاثي اليوديد:



وهذا يفسّر الإشارة العابرة عند 350 nm. ويختزل ثلاثي اليوديد أيضًا في النهاية:



زمن بلوغ الامتصاصية العظمى لليود.

تبلغ القيمة العظمى تقريباً عند تحوّل البيرويدات كله إلى يود. وتكون كمية الديثيونات التي يلزم تفككها لكل وحدة حجم

$$\Delta[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}] = \frac{7}{2}[\text{H}_4\text{IO}_6^-]_0 = \frac{7}{2}(5.3 \times 10^{-4}) = 1.855 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

ولا يمثل هذا سوى

$$\frac{1.855 \times 10^{-3}}{0.0519} \times 100\% = 3.57\%$$

من الديثيونات الابتدائية، لذا يكون افتراض سرعة ثابتة تقريباً مناسباً:

$$v \simeq (2.56 \times 10^{-5})(0.728)(0.0519) = 9.67 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

وعليه،

$$t_{\max} \simeq \frac{1.855 \times 10^{-3}}{9.67 \times 10^{-7}} = \boxed{1.9 \times 10^3 \text{ s} \approx 32 \text{ min}}.$$

تؤدّي مراعاة تناقص الديثيونات مع إبقاء الحموضة ثابتة إلى التحسين الطفيف الآتي للتقدير

$$t_{\max} = \frac{-\ln\left(1 - \frac{(7/2)[\text{H}_4\text{IO}_6^-]_0}{[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}]_0}\right)}{k[\text{H}^+]} \approx 1.95 \times 10^3 \text{ s}.$$

يُتَّسَق كلا التقديرين مع الرسم البياني.

يوفر ارتفاع القمة المتوقع تحققاً ستوكيومترياً مستقلاً. وبإهمال الكمية الصغيرة من ثلاثي اليوديد قرب القيمة العظمى لليود،

$$[I_2]_{\max} \simeq \frac{5.3 \times 10^{-4}}{2} = 2.65 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

يعطي قانون بير-لامبرت عندئذٍ

$$A_{465, \max} = \epsilon l [I_2]_{\max} = (715)(0.874)(2.65 \times 10^{-4}) \approx 0.166,$$

وهو ما يطابق القيمة العظمى المرسومة.

لا تعني الامتصاصية التي تبدو كبيرة لثلاثي اليوديد أن تركيزه كبير بالقدر نفسه: فقيمتها العظمى $A_{350} \approx 0.19$ تقابل فقط

$$[I_3^-]_{\max} \approx \frac{0.19}{11000(0.874)} \approx 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

نسبة المليون.

ليكن v رمزاً لسرعة تفكك الديثيونات الثابتة تقريباً. وبإهمال إعادة التوزع العابرة بتكون ثلاثي اليوديد،

$$\left(\frac{d[I_2]}{dt} \right)_{\text{increase}} = \frac{v}{7}, \quad \left(\frac{d[I_2]}{dt} \right)_{\text{decrease}} = -v.$$

بما أن $A_{465} = \epsilon l [I_2]$ ، فإن النسبة نفسها تنطبق على ميلي الامتصاصية:

$$\frac{m_{\text{increase}}}{m_{\text{decrease}}} \approx -\frac{1}{7}.$$

إذن يُتَوَقَّع أن يكون مقدار ميل منطقة التناقص أكبر بنحو سبعة أضعاف. ويسبب تكون ثلاثي اليوديد والانخفاض الطفيف في تركيز الديثيونات انحرافات عن هذا التقدير البسيط.

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

المسألة 8: الكيمياء الضوئية لمحاليل كلوريد السيريوم(III)

كانت الأنسة Z طالبة نابهة، وكان مشروعها البحثي يهدف إلى قياس تكون المعقدات لجميع أيونات اللانثانيدات(III) مع ربيطات مُعَقَّدة مصمَّمة حديثاً. وفي أحد الأيام، كانت تراقب الامتصاص في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والضوء المرئي باستخدام $Ce(III)$ ورببطة ضعيفة القدرة على تكوين المعقدات على نحو خاص، في مقياس الطيف الضوئي. ولاحظت تكون بعض الفقاعات الصغيرة في الخلية المغلقة بحلول نهاية التجربة التي استغرقت 12 ساعة. وسرعان ما أدركت أن وجود الربيطة ليس ضرورياً لملاحظة تكون الفقاعات، فواصلت تجاربها باستخدام محلول مُحمَّض من $CeCl_3$. ولم تتكوَّن فقاعات قط عندما كانت تكتفي بإبقاء المحلول في مقياس الطيف الضوئي دون تشغيل الجهاز. بعد ذلك، استخدمت الأنسة Z دورقاً صغيراً من الكوارتز غمرت فيه قطباً انتقائياً لأيون الكلوريد، وكان بإمكانها أيضاً سحب عينات منه بانتظام لإجراء قياسات طيفية ضوئية. وعابرت القطب الانتقائي لأيون الكلوريد باستخدام محلولين مختلفين من $NaCl$ ، وحصلت على النتائج الآتية:

$(mV) E$	$(mol/dm^3) c_{NaCl}$
26.9	0.1000
32.2-	1.000

8.1 أعط صيغة لحساب تركيز أيون الكلوريد في عينة مجهولة استناداً إلى قراءة جهد القطب (E).

حددت الأنسة Z أيضاً معامل الامتصاص المولي لأيون Ce^{3+} ($\epsilon = 35.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) عند 295 nm، وحددته، احتياطاً، لأيون Ce^{4+} أيضاً ($\epsilon = 3967 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

8.2 أعط صيغة لحساب تركيز Ce^{3+} من قراءة الامتصاصية عند 295 nm (A) المقيسة في محلول يحتوي على $CeCl_3$ (طول المسار الضوئي في خلية القياس: 1.000 cm).

حضرت الأنسة Z محلولاً يحتوي على 0.0100 mol/dm^3 من $CeCl_3$ و 0.1050 mol/dm^3 من HCl ، وبدأت تجربتها بتشغيل مصباح كوارتز. لا يمتص HCl عند 295 nm.

8.3 ما القراءتان الابتدائيتان المتوقعتان للامتصاصية ($A_{295 \text{ nm}}$) والجهد (E)؟

قبل التجربة الكمية، جمعت الأنسة Z الغاز المتكوّن في محلول من الميثيل البرتقالي (دليل حمضي-قاعدي ودليل أكسدة واختزال) جرى تعادله بعناية. ومع أنها رأت الفقاعات تمرّ عبر المحلول، فإن لونه لم يتغيّر أو يبهت حتى بعد يوم كامل.

8.4 أعط صيغتي غازين يتكوّنان من عناصر موجودة في العينة المعرضة للضوء، ولا يمكن أن يكونا موجودين في ضوء نتائج هذه التجربة.

خلال تجربتها الكمية، سجّلت قيم الامتصاصية والجهد بانتظام. يبلغ عدم اليقين في القياسات الطيفية الضوئية ± 0.002 ، وتبلغ دقة قياسات الجهد $\pm 0.3 \text{ mV}$.

الزمن (min)	0	120	240	360	480
$A_{295 \text{ nm}}$	0.3496	0.3488	0.3504	0.3489	0.3499
$E \text{ (mV)}$	19.0	18.8	18.8	19.1	19.2

8.5 قدر متوسط معدل التغيّر في تراكيز Ce^{3+} و Cl^- و H^+ .

$$d[Ce^{3+}]/dt = d[Cl^-]/dt = d[H^+]/dt = ?$$

في اليوم التالي، استخدمت الأنسة Z حزمة ضوئية قوية أحادية اللون (254 nm) بشدة قدرها 0.0500 W. ومررت هذا الضوء عبر مفاعل ضوئي من الكوارتز طوله 5 cm، مملوء بالمحلول الحمضي نفسه من $CeCl_3$ الذي استخدمته من قبل. وقاست معامل الامتصاص المولي لأيون Ce^{3+} ($\epsilon = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) عند 254 nm.

8.6 ما النسبة المئوية للضوء الممتص في هذا الإعداد التجريبي؟

أتاحت لها الأجهزة تمرير الغاز أولاً عبر أنبوب تجفيف يزيل آثار بخار الماء، ثم إلى حجرة مغلقة حجمها 68 cm^3 . وكانت الحجرة مجهّزة بمقياس ضغط عالي الدقة وجهاز إشعال. ملأت الحجرة أولاً بالأرغون الجاف حتى ضغط 102165 Pa، ثم شغلت المصباح. وبعد 18.00 ساعة، بلغ الضغط 114075 Pa. وكانت درجة حرارة الأجهزة 22.0°C .

8.7 قدر كمية مادة الغاز المجموع في الحجرة.

عند هذه النقطة، أطفأت الأنسة Z الضوء وضغطت زر الإشعال. وعندما بردت الحجرة إلى درجة الحرارة الابتدائية، كان الضغط النهائي 104740 Pa.

8.8 اقترح صيغة الغاز أو صيغ الغازات المتكوّنة والمجموعة، وأعط المعادلة الموزونة للتفاعل الكيميائي الأصلي الذي يحدث تحت الإضاءة.

8.9 ما الضغط النهائي بعد الإشعال لو استمر ملء الحجرة مدة 24 ساعة قبل الإشعال؟

8.10 قدر المردود الكمي لتكوّن النواتج في محلول $Ce(III)$.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **8.1** لأيون الكلوريد، Cl^- ($[Cl^-]$):

$$[Cl^-] = 10^{-(E/\text{mV} + 32.2)/59.1} \text{ mol dm}^{-3}.$$

- 8.2 لأيون السيريوم(III)، Ce^{3+} ($[\text{Ce}^{3+}]$)، في المحلول الابتدائي:

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{A}{35.2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

$$A_{295 \text{ nm}} = 0.352, \quad E = 19.2 \text{ mV}. \quad 8.3 \cdot$$

- 8.4 كلوريد الهيدروجين، HCl ($[\text{H}^+]$)، والكور، Cl_2 ($[\text{Cl}_2]$).

- 8.5 لا يمكن تمييز أي من متوسطات المعدلات الثلاثة عن الصفر:

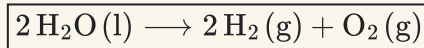
$$\frac{d[\text{Ce}^{3+}]}{dt} \simeq \frac{d[\text{Cl}^-]}{dt} \simeq \frac{d[\text{H}^+]}{dt} \simeq 0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

يرمز H^+ هنا إلى أيون الهيدروجين أو البروتون ($[\text{H}^+]$).

$$100(1 - 10^{-120})\% \simeq 100\%. \quad 8.6 \cdot$$

$$n_{\text{gas}} \simeq 3.3 \times 10^{-4} \text{ mol}. \quad 8.7 \cdot$$

- 8.8 الهيدروجين، H_2 ($[\text{H}][\text{H}]$)، والأكسجين، O_2 ($\text{O}=\text{O}$)، بنسبة مولية 1 : 2. يخضع الماء (O) للتحلل الكيميائي الضوئي:



تحت الإضاءة، ويعمل السيريوم(III) حفّازاً ضوئياً.

$$p_{\text{final}} = 104740 \text{ Pa}. \quad 8.9 \cdot$$

- 8.10 باحتساب كلا الناتجين الغازيين:

$$\Phi_{\text{gas}} = 0.048 \text{ جزيئاً لكل فوتون ممتص}$$

المردودان الخاصان بكل ناتج على حدة هما

$$\Phi_{\text{H}_2} = 0.032, \quad \Phi_{\text{O}_2} = 0.016.$$

الحل

تحدّد صيغ SMILES الأنواع الكيميائية وكيفية اتصال الذرات؛ ولا تصوّر الإذابة المائية أو الهندسة التناسقية للسيريوم. ولا ترمّز صيغة SMILES للأكسجين $\text{O}=\text{O}$ حالة اللفّ المغزلي الثلاثية في حالته الأرضية.

8.1

يستجيب قطب الكلوريد للتركيز استجابة لوغاريتمية:

$$E = a + b \log_{10} \left(\frac{[\text{Cl}^-]}{1 \text{ mol dm}^{-3}} \right).$$

يختلف تركيزا المعايرة بعامل مقداره عشرة، مما يعطي

$$b = \frac{-32.2 - 26.9}{\log_{10}(1.000) - \log_{10}(0.1000)} = -59.1 \text{ mV}.$$

عند $1.000 \text{ mol dm}^{-3}$ ، يساوي اللوغاريتم صفراً، ومن ثم $a = -32.2 \text{ mV}$. لذلك،

$$\frac{E}{\text{mV}} = -32.2 - 59.1 \log_{10} \left(\frac{[\text{Cl}^-]}{1 \text{ mol dm}^{-3}} \right),$$

وبالتالي

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-(E/\text{mV} + 32.2)/59.1} \text{ mol dm}^{-3}.$$

8.2

قانون بير-لامبرت هو

$$A = \varepsilon \ell c.$$

لحلول يوجد فيه السيريوم على هيئة السيريوم(III)،

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{A}{(35.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1.000 \text{ cm})},$$

إذن

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{A}{35.2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

لو كان السيريوم(IV)، Ce^{4+} ($[\text{Ce}^{4+}]$)، موجوداً أيضاً، لوجب إدراج مساهمته:

$$A = \ell (\varepsilon_3 [\text{Ce}^{3+}] + \varepsilon_4 [\text{Ce}^{4+}]).$$

8.3

يوفر كلوريد السيريوم(III)، CeCl_3 ($[\text{Ce}^{3+}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$)، ثلاثة أيونات كلوريد لكل أيون سيريوم. ويوفر كلوريد الهيدروجين المذاب أيون كلوريد واحداً لكل وحدة صيغة. ومن ثم،

$$[\text{Cl}^-]_0 = 3(0.0100) + 0.1050 = 0.1350 \text{ mol dm}^{-3}.$$

الامتصاصية الابتدائية هي

$$A_0 = (35.2)(1.000)(0.0100) = \boxed{0.352}.$$

جهد القطب الابتدائي هو

$$E_0 = -32.2 - 59.1 \log_{10}(0.1350) = 19.197 \dots \text{ mV},$$

أو

$$\boxed{E_0 = 19.2 \text{ mV}.}$$

8.4

الغازان المستبعدان هما:

- **كلوريد الهيدروجين، HCl :** يؤدّي ذوبانه إلى تحميض محلول الدليل الذي جرى تعادله بعناية، وإلى تغيير لون الميثيل البرتقالي.
- **الكلور، Cl_2 :** يزيل لون الدليل بالأكسدة؛ كما يؤدّي تفاعله مع الماء إلى تحميض المحلول.

إن عدم حدوث تغيير في اللون أو بهتان له يستبعد وجود هذين الغازين بكميات قابلة للكشف في هذه التجربة النوعية.

8.5

يتوافق ثبات الامتصاصية وثبات جهد القطب مع جميع القراءات ضمن حدود عدم اليقين المذكورة. وعلى وجه الخصوص، لا تتجاوز التغيرات بين نقطتي البداية والنهاية

$$\Delta A = 0.3499 - 0.3496 = 0.0003, \quad \Delta E = 19.2 - 19.0 = 0.2 \text{ mV}.$$

ولا يثبت أي منهما وجود اتجاه لتغيير التركيز.

تستبعد الامتصاصية أيضاً حدوث تحول صافٍ قابل للكشف من السيريوم(III) إلى السيريوم(IV). ليكن $c_T = c_3 + c_4$ هو التركيز الكلي المحفوظ للسيريوم. عندئذٍ

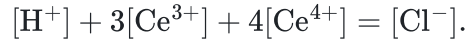
$$A = \ell [\varepsilon_3 c_T + (\varepsilon_4 - \varepsilon_3) c_4].$$

بما أن

$$\varepsilon_4 - \varepsilon_3 = 3967 - 35.2 = 3931.8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1},$$

فإن تراكماً ضئيلاً من السيريوم(IV) سيزيد الامتصاصية زيادة ملحوظة. ولا تظهر القياسات أي تغيير صافٍ قابل للكشف في توزيع حالات أكسدة السيريوم.

يشير ثبات جهد القطب بالمثل إلى عدم حدوث تغيير قابل للكشف في تركيز الكلوريد. وعند هذه الحموضة، يعطي توازن الشحنة



وبناءً على ذلك، يبقى تركيز أيون الهيدروجين ثابتاً أيضاً ضمن قدرة القياس التجريبي على التمييز:

$$\frac{d[\text{Ce}^{3+}]}{dt} \simeq \frac{d[\text{Cl}^-]}{dt} \simeq \frac{d[\text{H}^+]}{dt} \simeq 0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

8.6

عند 254 nm، تكون الامتصاصية عبر المفاعل الضوئي

$$A_{254} = (2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})(5 \text{ cm})(0.0100 \text{ mol dm}^{-3}) = 120.$$

بما أن $A = -\log_{10}(I/I_0)$

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-120}.$$

لذلك، فإن النسبة المئوية الممتصة هي

$$100(1 - 10^{-120})\% \simeq 100\%.$$

يُمتص عملياً كل الضوء الساقط.

8.7

تبقى كمية الأرجون، Ar ([Ar])، دون تغيير. لذلك، عند ثبات الحجم ودرجة الحرارة، تُعزى زيادة الضغط إلى الغاز المجموع حديثاً:

$$\Delta p = 114075 - 102165 = 11910 \text{ Pa}.$$

باستخدام

$$V = 68 \times 10^{-6} \text{ m}^3, \quad T = 22.0 + 273.15 = 295.15 \text{ K},$$

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

$$n_{\text{gas}} = \frac{\Delta p V}{RT} = \frac{(11910)(68 \times 10^{-6})}{(8.314)(295.15)} = 3.300 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

إذن، وفق دقة الحجم المذكور،

$$n_{\text{gas}} \simeq 3.3 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

8.8

يتفاعل مزيج الغاز عند الإشعال، كما يتضح من الانخفاض الكبير في الضغط. والهيدروجين قابل للاحتراق، بينما يوفر الأكسجين العامل المؤكسد اللازم للاحتراق في الحجرة التي كانت مملوءة بالأرغون في البداية. ويتوافق كلا الغازين مع عدم تغيير دليل الميثيل البرتقالي.

لا تظهر قياسات المحلول أي استهلاك صافٍ قابل للكشف للسيريوم(III) أو الكلوريد أو أيونات الهيدروجين. ولذلك، فإن العملية الإجمالية المتوافقة مع النتائج هي تحلل الماء بفعل الضوء:



يتمص السيريوم(III) الضوء ويُستعاد في المحصلة الإجمالية. ويتكوّن الغازان بالنسبة المولية

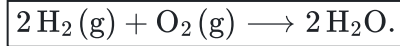
$$n_{\text{H}_2} : n_{\text{O}_2} = 2 : 1.$$

وعليه، تكون كميتاهما بعد 18 ساعة

$$n_{\text{H}_2} = \frac{2}{3} n_{\text{gas}} \simeq 2.2 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{1}{3} n_{\text{gas}} \simeq 1.1 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

يعكس الإشعال اتجاه التفاعل الإجمالي:



بعد التبريد، يتوزع الماء المتكون حديثاً بين السائل والبخار.

8.9

يعود الضغط الجزئي للأرغون إلى قيمته الأصلية عندما تعود الحجرة إلى درجة حرارتها الأصلية. ومن ثم، بعد التجربة التي استغرقت 18 ساعة، تكون مساهمة بخار الماء

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 104740 - 102165 = 2575 \text{ Pa}.$$

ينتج الاحتراق جزئياً ماء لكل ثلاثة جزيئات من الغاز المجموع. ولو بقي كل هذا الماء في الحالة الغازية، لكانت مساهمته في الضغط

$$p_{\text{H}_2\text{O, كله بخار}} = \frac{2}{3}(11910) = 7940 \text{ Pa}.$$

المساهمة المرصودة أقل بكثير، لذا فقد تكثف بعض الماء. وبالتالي يوجد ماء سائل، ويكون البخار مشبعاً عند درجة الحرارة النهائية.

يؤدي جمع الغازين مدة 24 ساعة إلى إنتاج مزيد من الماء عند الإشعال. وعند درجة الحرارة النهائية نفسها، يزيد الماء الإضافي كمية السائل، بينما يبقى ضغط البخار عند الاتزان كما هو. ومن ثم،

$$\boxed{p_{\text{final, 24h}} = 102165 + 2575 = 104740 \text{ Pa}.$$

8.10

المردود الكمي هو عدد جزيئات النواتج المتكونة لكل فوتون ممتص. ومن 8.6، تُمتص عملياً جميع الفوتونات الساقطة.

الطاقة الضوئية المقدمة خلال 18.00 ساعة هي

$$Q = Pt = (0.0500 \text{ J s}^{-1})(18.00 \times 3600 \text{ s}) = 3240 \text{ J}.$$

باستخدام $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ و $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ ، تكون طاقة فوتون واحد بطول موجي 254 nm

$$E_\gamma = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})(2.998 \times 10^8)}{254 \times 10^{-9}} = 7.82 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

كمية الفوتونات الممتصة، مع $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ، هي

$$n_\gamma = \frac{Q}{N_A E_\gamma} = 6.88 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

باحساب جميع جزيئات الغاز المتكونة حديثاً،

$$\Phi_{\text{gas}} = \frac{n_{\text{H}_2} + n_{\text{O}_2}}{n_\gamma} = \frac{3.300 \times 10^{-4}}{6.88 \times 10^{-3}} = \boxed{0.048}.$$

يعني هذا نحو 4.8 جزيئات غاز لكل 100 فوتون ممتص.

لكل ناتج على حدة،

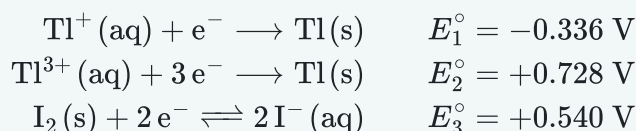
$$\Phi_{\text{H}_2} = \frac{2}{3}\Phi_{\text{gas}} = 0.032, \quad \Phi_{\text{O}_2} = \frac{1}{3}\Phi_{\text{gas}} = 0.016.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 9: يوديدات الثاليوم

يوجد الثاليوم في حالتي أكسدة مختلفتين: Tl^+ و Tl^{3+} . ويمكن لأيونات اليوديد أن تتحد مع اليود لتكوّن أيونات ثلاثي اليوديد (I_3^-) في المحاليل المائية،

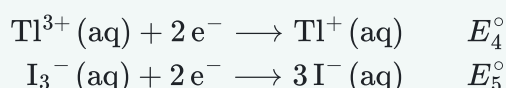
جهود الأكسدة والاختزال القياسية لبعض التفاعلات ذات الصلة هي:



ثابت الاتزان للتفاعل $\text{I}_2 (\text{s}) + \text{I}^- (\text{aq}) \longrightarrow \text{I}_3^- (\text{aq})$: $K_1 = 0.459$.

استخدم $T = 25^\circ \text{C}$ في جميع أجزاء هذه المسألة.

9.1 احسب جهدي الأكسدة والاختزال E_4° و E_5° للتفاعلين الآتيين:



9.2 اكتب الصيغ الأولية لجميع المركبات المتعادلة الممكنة نظرياً التي تحتوي على أيون ثاليوم واحد وأي عدد من أيونات اليوديد و/أو ثلاثي اليوديد بوصفها أنيونات.

توجد صيغة أولية يمكن أن تنتمي إلى مركبين مختلفين. ما هي؟ استناداً إلى جهود الأكسدة والاختزال القياسية، أي المتماكين المذكورين أعلاه هو المستقر في الظروف القياسية؟ اكتب التفاعل الكيميائي لتماكب المتماكب الآخر ليوديد الثاليوم.

يمكن لتكوّن المعقدات أن يزيح هذا الاتزان. ثابت التكوّن التراكمي للمعقد في التفاعل $\text{Tl}^{3+} + 4 \text{I}^- \longrightarrow \text{TlI}_4^-$ هو $\beta_4 = 10^{35.7}$

9.3 اكتب التفاعل الذي يحدث عند معالجة محلول المتماكب الأكثر استقراراً ليوديد الثاليوم بفائض من KI . احسب ثابت الاتزان K_2 لهذا التفاعل.

إذا عولج محلول المتماكب الأكثر استقراراً بكاشف قاعدي قوي، أمكن ملاحظة ترسّب مادة سوداء. وبعد إزالة المحتوى المائي للراسب، تحتوي المادة المتبقية على 89.5% من الثاليوم (كتلياً).

9.4 ما الصيغة الأولية لهذا المركب؟ بيّن حساباتك. واكتب معادلة موازنة لتكوّنه.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

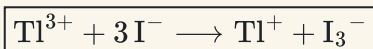
• 9.1

$$E_4^\circ = +1.260 \text{ V}, \quad E_5^\circ = +0.550 \text{ V}.$$

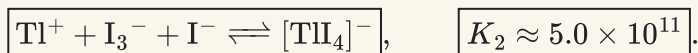
• 9.2 الصيغ الأولية الممكنة هي



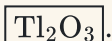
توجد ستة تراكيب أيونية، لأن TlI_3 قد يكون يوديد الثاليوم(III) أو ثلاثي يوديد الثاليوم(I). ثلاثي يوديد الثاليوم(I) هو المتماكب المستقر، وتمثيله الأيوني الشكلي بصيغة SMILES هو $\text{I}[\text{I}-]\text{I} \cdot [+Tl]$.



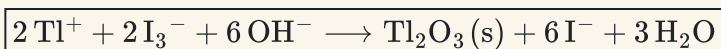
• 9.3 يتكوّن رباعي يودوثالات(III)، $[\text{TlI}_4]^-$ ، ذو تمثيل $\text{I}(\text{I})(\text{I})(\text{I})[\text{Tl-}]$ SMILES:



• 9.4 الراسب المجفف هو أكسيد الثاليوم(III):



تمثيل وحدة صيغته الأيونية الشكليّة بصيغة SMILES هو $[\text{O-2}][\text{O-2}][\text{O-2}][\text{Tl+3}][\text{Tl+3}]$.



الحل

نستخدم

$$T = 298.15 \text{ K}, \quad R = 8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad F = 96485.3 \text{ C mol}^{-1}.$$

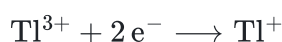
تشمل الأنواع الكيميائية المستخدمة أدناه أيون الثاليوم(I) $[+Tl]$ ، وأيون الثاليوم(III) $[Tl+3]$ ، وأيون اليوديد $[-I]$ ، واليود II ، وأيون ثلاثي اليوديد $\text{I}[\text{I}-]\text{I}$. ثلاثي اليوديد خطي؛ ولا يصف تمثيل SMILES بصورة كاملة ترابطة ثلاثي المراكز رباعي الإلكترونات. في المواد الصلبة الأيونية، تحدد تمثيلات SMILES المفصولة بنقاط وحدات صيغة أيونية شكلية، ولا تحدد جزيئات منفصلة أو شبكات بلورية.

9.1 — جهود الاختزال القياسية

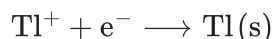
يجب جمع الجهود من خلال طاقات غيبس:

$$\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ.$$

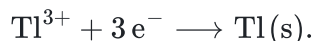
بجمع



و



نحصل على



وبناءً على ذلك،

$$-3FE_2^\circ = -2FE_4^\circ - FE_1^\circ,$$

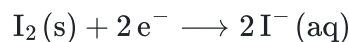
ومن ثم

$$E_4^\circ = \frac{3E_2^\circ - E_1^\circ}{2} = \frac{3(0.728) - (-0.336)}{2} = \boxed{1.260 \text{ V}}.$$

لحساب الجهد الثاني، نعكس تفاعل تكوّن ثلاثي اليوديد:



بإضافة هذا التفاعل إلى



نحصل على نصف التفاعل المطلوب:



إذن،

$$-2FE_5^\circ = RT \ln K_1 - 2FE_3^\circ,$$

و

$$\begin{aligned} E_5^\circ &= E_3^\circ - \frac{RT}{2F} \ln K_1 \\ &= 0.540 - \frac{(8.31446)(298.15)}{2(96485.3)} \ln(0.459) \\ &= 0.550003 \text{ V}. \end{aligned}$$

وعليه،

$$\boxed{E_5^\circ = +0.550 \text{ V}}.$$

9.2 — المركبات الممكنة والمتماكب المستقر

يحمل كل من الأنيونين المسموح بهما، I^- و I_3^- ، شحنة -1 . لذلك يحتاج المركب المتعادل إلى أنيون واحد لكل Tl^+ ، أو ثلاثة أنيونات لكل Tl^{3+} .

إذا كان m عدد أيونات اليوديد و n عدد أيونات ثلاثي اليوديد لكل أيون ثاليوم، فإن التعادل يقتضي

$$m + n = z,$$

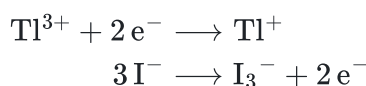
حيث $z = 1$ أو 3 . ويكون العدد الكلي لذرات اليود $m + 3n$.

ينتج عن ذلك جميع التوليفات المسموح بها:

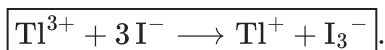
الاسم وتمثيل وحدة الصيغة الشكلي بصيغة SMILES	المحتويات الأيونية لكل وحدة صيغة	الصيغة الأولية
يوديد الثاليوم(I) — $[\text{I}^-] \cdot [\text{Tl}^+]$	I^- ، Tl^+	TlI
ثلاثي يوديد الثاليوم(I) — $\text{I}[\text{I}^-]\text{I} \cdot [\text{Tl}^+]$	I_3^- ، Tl^+	TlI_3
يوديد الثاليوم(III) — $[\text{I}^-] \cdot [\text{I}^-] \cdot [\text{I}^-] \cdot [\text{Tl}^{3+}]$	3I^- ، Tl^{3+}	TlI_3
ثنائي يوديد ثلاثي يوديد الثاليوم(III) — $\text{I}[\text{I}^-]\text{I} \cdot [\text{I}^-] \cdot [\text{I}^-] \cdot [\text{Tl}^{3+}]$	I_3^- ، 2I^- ، Tl^{3+}	TlI_5
يوديد ثنائي(ثلاثي اليوديد) الثاليوم(III) — $[\text{Tl}^{3+}] \cdot \text{I}[\text{I}^-]\text{I} \cdot \text{I}[\text{I}^-]\text{I} \cdot [\text{I}^-]$	2I_3^- ، I^- ، Tl^{3+}	TlI_7
ثلاثي(ثلاثي اليوديد) الثاليوم(III) — $\text{I}[\text{I}^-]\text{I} \cdot \text{I}[\text{I}^-]\text{I} \cdot \text{I}[\text{I}^-]\text{I} \cdot [\text{Tl}^{3+}]$	3I_3^- ، Tl^{3+}	TlI_9

إذن، الصيغة الأولية المكررة هي TlI_3 .

لتحديد المتماكب المفضل، نجمع احتزال الثاليوم(III) مع أكسدة اليوديد:



التفاعل الصافي هو



جهد الخلية القياسي لهذا التفاعل هو

$$E_{\text{cell}}^\circ = E_4^\circ - E_5^\circ = 1.260 - 0.550 = +0.710 \text{ V},$$

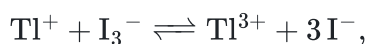
ومن ثم

$$\Delta_r G^\circ = -2FE_{\text{cell}}^\circ \approx -137 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

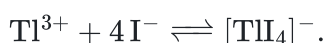
تثبت طاقة غيبس السالبة أن ثلاثي يوديد الثاليوم (II) هو المفضل في المقارنة المطلوبة في الحالة القياسية. ويحوّل تفاعل التماكب يوديد الثاليوم (III) إلى ثلاثي يوديد الثاليوم (I).

9.3 — التفاعل مع فائض من اليوديد

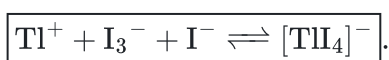
ليوديد البوتاسيوم، KI، تمثيل لوحدة الصيغة بصيغة SMILES هو $[+K] \cdot [-I]$ ؛ وأيون البوتاسيوم فيه $[+K]$ أيون متفرّج. يُثبت تكوّن المعقدّ الثاليوم (III). نضيف معكوس تفاعل الأكسدة والاختزال السابق،



إلى



باختزال Tl^{3+} وثلاثة أيونات يوديد من طرفي المعادلة نحصل على



الناتج هو رباعي يودوثالات (III)، $[\text{Tl}(\text{I})_3]^-$ ، ذو تناسق رباعي السطوح. في هذا التمثيل التساهمي بصيغة SMILES، تحمل الذرة المركزية شحنة شكلية -1 ؛ وتبقى حالة أكسدة الثاليوم $+3$. ولا يحدد تمثيل SMILES زوايا الروابط في البنية رباعية السطوح.

لنرمز بـ K_{iso} إلى ثابت الاتزان لتفاعل التماكب في الاتجاه الأمامي في 9.2. عندئذ

$$\ln K_{\text{iso}} = \frac{2F(E_4^\circ - E_5^\circ)}{RT},$$

أو، عند 298.15 K،

$$\log_{10} K_{\text{iso}} = \frac{2(E_4^\circ - E_5^\circ)}{0.059159 \text{ V}} \approx 24.003.$$

بما أن تفاعل تكوّن المعقدّ يُضاف إلى تفاعل التماكب العكسي، فإن

$$K_2 = \frac{\beta_4}{K_{\text{iso}}}.$$

وعليه،

$$\log_{10} K_2 = 35.7 - 24.003 = 11.697,$$

$$\boxed{K_2} = \boxed{4.98 \times 10^{11} \approx 5.0 \times 10^{11}}.$$

ثابت الاتزان الديناميكي الحراري هذا، وهو بلا أبعاد، كبير جداً، مما يفسر تكوّن معقدّ الثاليوم (III) عند إضافة فائض من اليوديد.

9.4 — تحديد هوية الراسب الأسود وتكوّنه

يوحي الترسيب في محلول شديد القاعدية، متبوعاً بإزالة الماء، بأن المادة أكسيد فلزي. بالنسبة إلى الأكسيد المجفف، لنأخذ 100.0 g من المادة:

$$m(\text{Tl}) = 89.5 \text{ g}, \quad m(\text{O}) = 10.5 \text{ g}.$$

باستخدام $M(\text{O}) = 16.00 \text{ g mol}^{-1}$ و $M(\text{Tl}) = 204.38 \text{ g mol}^{-1}$

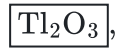
$$n(\text{Tl}) = \frac{89.5}{204.38} = 0.4379 \text{ mol},$$

$$n(\text{O}) = \frac{10.5}{16.00} = 0.6563 \text{ mol}.$$

إذن،

$$n(\text{Tl}) : n(\text{O}) = 1 : 1.499 \approx 2 : 3.$$

الصيغة الأولية هي



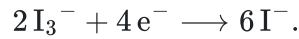
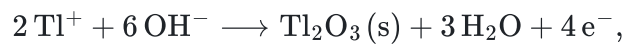
أي أكسيد الثاليوم(III). ويحتوي تمثيله الأيوني الشكلي على أيونات الثاليوم(III) وأيونات الأكسيد، وتمثيل الأخيرة بصيغة SMILES هو [O-2].

يؤكد الكسر الكتلي المحسوب للثاليوم تحديد الهوية:

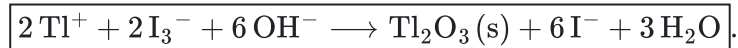
$$w(\text{Tl}) = \frac{2(204.38)}{2(204.38) + 3(16.00)} = 0.894912 = \boxed{89.49\%},$$

وهو ما يتفق مع القيمة المذكورة 89.5%.

يؤدي تكوّن هذا الأكسيد إلى أكسدة الثاليوم(I) إلى الثاليوم(III)، بينما يُختزل ثلاثي اليوديد إلى يوديد. وفي المحلول القاعدي، يكون نصف التفاعل الموزونان كما يأتي



تمثيل أيون الهيدروكسيد هنا بصيغة SMILES هو [OH-]، وتمثيل الماء بصيغة SMILES هو O. وجمع نصفي التفاعل نحصل على



تصف هذه المعادلة تكوّن الأكسيد الجاف؛ ويُزال الماء المرتبط بالراسب المميّه في البداية أثناء التجفيف.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.