

المسألة 1: تقدير ثابت أفوغادرو

استُخدمت طرائق مختلفة عديدة لتحديد ثابت أفوغادرو. وتُعرض فيما يلي ثلاث طرائق مختلفة.

الطريقة A – من بيانات حيود الأشعة السينية (حديثة)

خلية الوحدة هي أصغر وحدة متكررة في البنية البلورية. وقد تبين باستخدام حيود الأشعة السينية أن خلية الوحدة لبلورة الذهب ذات بنية مكعبة متمركزة الوجوه (أي إن مركز ذرة يقع عند كل رأس من رؤوس المكعب وفي منتصف كل وجه). ووُجد أن طول ضلع خلية الوحدة يساوي 0.408 nm.

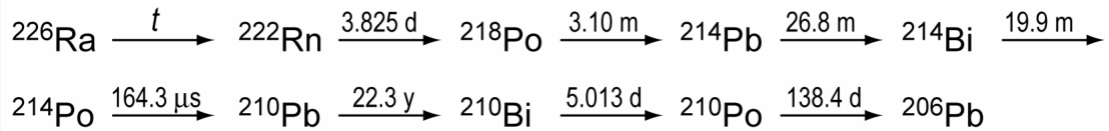
1.1 ارسم مخططاً لخلية الوحدة واحسب عدد ذرات Au التي تحتوي عليها الخلية.

1.2 كثافة Au هي $1.93 \cdot 10^4 \text{ kg m}^{-3}$. احسب حجم خلية الوحدة المكعبة وكتلتها.

1.3 احسب من ذلك كتلة ذرة ذهب وثابت أفوغادرو، علماً بأن الكتلة الذرية النسبية لـ Au تساوي 196.97.

الطريقة B – من الاضمحلال الإشعاعي (رذرفورد، 1911)

سلسلة الاضمحلال الإشعاعي لـ ^{226}Ra هي كما يلي:



الزمن المشار إليها هي أعمار النصف، والوحدات هي y = سنوات، d = أيام، m = دقائق. وللإضمحلال الأول، المشار إليه بالرمز t أعلاه، عمر نصف أطول بكثير من أعمار النصف الأخرى.

1.4 حدّد في الجدول أدناه أي التحولات هي اضمحلات α وأيها اضمحلات β .

اضمحلال β	اضمحلال α	
		$^{226}\text{Ra} \rightarrow ^{222}\text{Rn}$
		$^{222}\text{Rn} \rightarrow ^{218}\text{Po}$
		$^{218}\text{Po} \rightarrow ^{214}\text{Pb}$
		$^{214}\text{Pb} \rightarrow ^{214}\text{Bi}$
		$^{214}\text{Bi} \rightarrow ^{214}\text{Po}$
		$^{214}\text{Po} \rightarrow ^{210}\text{Pb}$
		$^{210}\text{Pb} \rightarrow ^{210}\text{Bi}$
		$^{210}\text{Bi} \rightarrow ^{210}\text{Po}$
		$^{210}\text{Po} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$

1.5 نُقِيت عينة تحتوي على 192 mg من ^{226}Ra وتُركت مدة 40 يوماً. حدّد أول نظير في السلسلة (باستثناء Ra) لم يبلغ حالة مستقرة.

1.6 حُدِّدَ بعد ذلك المعدل الكلي لاضمحلال α من العينة بطريقة الوميض، فُوجِدَ أنه يساوي 27.7 GBq (حيث $1 \text{ Bq} = 1 \text{ count s}^{-1}$). ثم أُغْلِقَت العينة بإحكام مدة 163 يوماً. احسب عدد جسيمات α الناتجة.

1.7 في نهاية الأيام الـ 163، وُجِدَ أن العينة تحتوي على 10.4 mm^3 من He، مقيسة عند Pa 101325 و K 273. احسب ثابت أفوغادرو من هذه البيانات.

1.8 علماً بأن الكتلة النظرية النسبية لـ ^{226}Ra ، المقيسة بمطيافية الكتلة، تساوي 226.25، استخدم قيمة ثابت أفوغادرو الواردة في الكتب الدراسية ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) لحساب عدد ذرات ^{226}Ra في العينة الأصلية، n_{Ra} ، وثابت معدل الاضمحلال، λ ، وعمر النصف، t ، لـ ^{226}Ra (بالسنوات). يكفي أن تأخذ في الحسبان الاضمحلالات حتى النظير المحدد في 1.5، دون تضمين اضمحلال ذلك النظير.

الطريقة C – تشتت الجسيمات (بيرين، 1909)

أُجْري أحد أول التحديدات الدقيقة لثابت أفوغادرو بدراسة التوزيع الرأسي تحت تأثير الجاذبية لجسيمات غروية معلّقة في الماء. وفي إحدى هذه التجارب، غُلِّقَت جسيمات نصف قطرها $2.12 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ وكثافتها $1.206 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ في أنبوب من الماء عند 15°C . وبعد إتاحة وقت كافٍ لبلوغ الاتزان، كانت متوسطات أعداد الجسيمات لكل وحدة حجم المرصودة عند أربعة ارتفاعات من قاع الأنبوب كما يلي:

الارتفاع / 10^{-6} m	5	35	65	95
متوسط العدد لكل وحدة حجم	4.00	1.88	0.90	0.48

1.9 بافتراض أن الجسيمات كروية، احسب:

(i) كتلة الجسيم، m ؛

(ii) كتلة الماء الذي يزيحه، $m_{\text{H}_2\text{O}}$ ؛

(iii) الكتلة الفعّالة للجسيم في الماء، m^* ، مع مراعاة الطفو (أي مع أخذ قوة الدفع إلى أعلى الناشئة عن حجم الماء المزاح في الحسبان).

اعتبر أن كثافة الماء تساوي 999 kg m^{-3} .

عند الاتزان، يمكن نمذجة عدد الجسيمات لكل وحدة حجم عند ارتفاعات مختلفة وفقاً لتوزيع بولتزمان:

$$\frac{n_h}{n_{h_0}} = \exp \left[-\frac{E_h - E_{h_0}}{RT} \right]$$

حيث

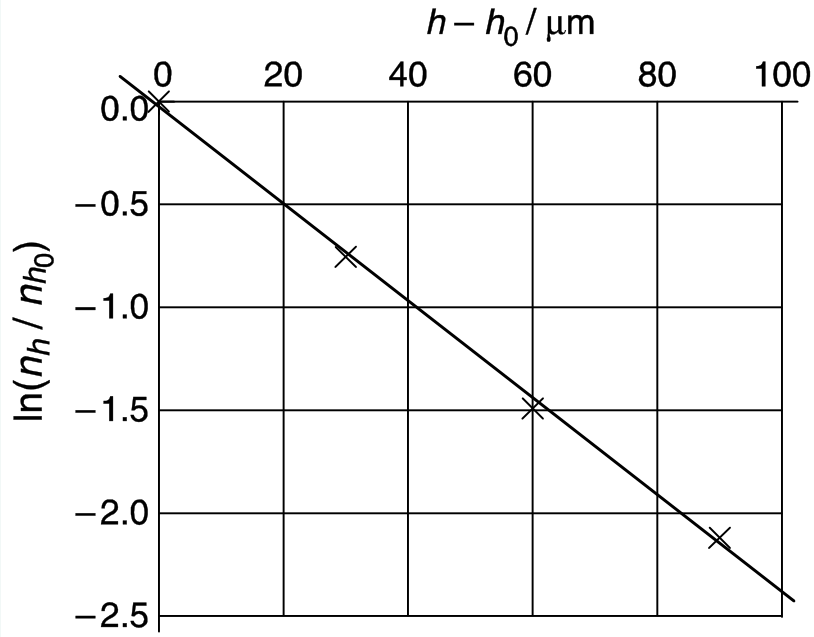
n_h هو عدد الجسيمات لكل وحدة حجم عند الارتفاع h ،

n_{h_0} هو عدد الجسيمات لكل وحدة حجم عند الارتفاع المرجعي h_0 ،

E_h هي طاقة الوضع الثقالية لكل مول من الجسيمات عند الارتفاع h بالنسبة إلى الجسيمات عند قاع الأنبوب،

R هو ثابت الغازات، $8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

يُعرض أدناه رسم بياني لـ $\ln(n_h/n_{h_0})$ بدلالة $(h - h_0)$ ، استناداً إلى البيانات الواردة في الجدول أعلاه. ويُؤخذ الارتفاع المرجعي على أنه $5 \mu\text{m}$ من قاع الأنبوب.



1.10 اشتق تعبيراً لميل الرسم البياني.

1.11 حدّد ثابت أفوغادرو من هذه البيانات.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 1.1 مكعب تقع مراكز الذرات عند رؤوسه الثمانية ومراكز وجوهه الستة: 4 ذرات لكل خلية وحدة.
- 1.2 $m_{\text{cell}} = 1.31 \times 10^{-24} \text{ kg}$; $V_{\text{cell}} = 6.79 \times 10^{-29} \text{ m}^3$
- 1.3 $N_A = 6.01 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $m_{\text{atom}} = 3.28 \times 10^{-25} \text{ kg}$
- 1.4 بترتيب الجدول: $\alpha, \alpha, \alpha, \beta^-, \beta^-, \alpha, \beta^-, \beta^-, \alpha$
- 1.5 الرصاص-210, ^{210}Pb .
- 1.6 3.90×10^{17} جسيماً من جسيمات α .
- 1.7 $N_A = 8.40 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- 1.8 $n_{\text{Ra}} = 5.11 \times 10^{20}$ ذرة; $\lambda = 1.36 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$; $t = 1.62 \times 10^3 \text{ years}$
- 1.9 (i) $m = 4.81 \times 10^{-17} \text{ kg}$ (ii) $m_{\text{H}_2\text{O}} = 3.99 \times 10^{-17} \text{ kg}$ (iii) $m^* = 8.26 \times 10^{-18} \text{ kg}$
- 1.10 $s = -\frac{N_A m^* g}{RT}$, حيث يُعبّر عن s بوحدة m^{-1} عندما يُقاس الارتفاع بالأمتار.
- 1.11 $N_A \approx 7.1 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

الحل

1.1

ارسم مكعباً يقع مركز ذرة عند كل رأس من رؤوسه الثمانية وعند مركز كل وجه من وجوهه الستة. لا توجد ذرة عند مركز جسم المكعب. ويمكن تمثيل الحواف غير المرئية ومواضع الذرات غير المرئية بخطوط منقطعة.

تتشارك ثمانية خلايا وحدة في كل ذرة عند أحد الرؤوس، بينما تتشارك خليتان في كل ذرة متمركزة على وجه. ومن ثم فإن عدد الذرات التي تنتمي إلى خلية وحدة واحدة هو

$$Z = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 6 \left(\frac{1}{2} \right) = \boxed{4}.$$

1.2

طول حرف المكعب هو

$$a = 0.408 \text{ nm} = 4.08 \times 10^{-10} \text{ m}.$$

وعليه،

$$V_{\text{cell}} = a^3 = (4.08 \times 10^{-10})^3 = 6.7917312 \times 10^{-29} \text{ m}^3 \approx \boxed{6.79 \times 10^{-29} \text{ m}^3}.$$

وباستخدام الكثافة،

$$m_{\text{cell}} = \rho V_{\text{cell}} = (1.93 \times 10^4)(6.7917312 \times 10^{-29}) \approx \boxed{1.31 \times 10^{-24} \text{ kg}}.$$

1.3

تحتوي خلية الوحدة على أربع ذرات ذهب، لذا

$$m_{\text{atom}} = \frac{m_{\text{cell}}}{4} = 3.277010304 \times 10^{-25} \text{ kg} \approx \boxed{3.28 \times 10^{-25} \text{ kg}}.$$

الكتلة المولية للذهب هي $196.97 \text{ g mol}^{-1} = 0.19697 \text{ kg mol}^{-1}$. وبناءً على ذلك،

$$N_A = \frac{M_{\text{Au}}}{m_{\text{atom}}} = \frac{0.19697}{3.277010304 \times 10^{-25}} = \boxed{6.01 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}.$$

1.4

جسيم α هو نواة هيليوم-4، ${}^4\text{He}^{2+}$ ، يتمثل [4He+2] SMILES. ويؤدي انبعائه إلى نقصان العدد الكتلي بمقدار 4 والعدد الذري بمقدار 2.

في اضمحلال β^- ، يبقى العدد الكتلي دون تغيير ويزداد العدد الذري بمقدار 1. وينبعث إلكترون وضديد نيوتريينو إلكترونين، $\bar{\nu}_e$. المعادلات النووية الموزونة هي:

الاضمحلال	المعادلة النووية الموزونة
α	${}^{226}_{88}\text{Ra} \longrightarrow {}^{222}_{86}\text{Rn} + {}^4_2\text{He}$
α	${}^{222}_{86}\text{Rn} \longrightarrow {}^{218}_{84}\text{Po} + {}^4_2\text{He}$
α	${}^{218}_{84}\text{Po} \longrightarrow {}^{214}_{82}\text{Pb} + {}^4_2\text{He}$
β^-	${}^{214}_{82}\text{Pb} \longrightarrow {}^{214}_{83}\text{Bi} + {}^0_{-1}\text{e} + \bar{\nu}_e$
β^-	${}^{214}_{83}\text{Bi} \longrightarrow {}^{214}_{84}\text{Po} + {}^0_{-1}\text{e} + \bar{\nu}_e$
α	${}^{214}_{84}\text{Po} \longrightarrow {}^{210}_{82}\text{Pb} + {}^4_2\text{He}$
β^-	${}^{210}_{82}\text{Pb} \longrightarrow {}^{210}_{83}\text{Bi} + {}^0_{-1}\text{e} + \bar{\nu}_e$
β^-	${}^{210}_{83}\text{Bi} \longrightarrow {}^{210}_{84}\text{Po} + {}^0_{-1}\text{e} + \bar{\nu}_e$
α	${}^{210}_{84}\text{Po} \longrightarrow {}^{206}_{82}\text{Pb} + {}^4_2\text{He}$

وهكذا، يُحدّد كل نوع اضمحلال مباشرةً من التغيرات في العدد الكتلي والعدد الذري.

1.5

يبلغ النظير الوليد حالة مستقرة تقريبية عندما يتساوى معدل تكوّنه مع معدل اضمحلاله. ومع نشاط إشعاعي شبه ثابت للنظير الأم، يتطلب ذلك انقضاء عدة أعمار نصف للنظير الوليد.

بالنسبة إلى ${}^{222}\text{Rn}$ ، تعادل مدة 40 يوماً

$$\frac{40}{3.825} = 10.46$$

من أعمار النصف. ولذلك بلغ نشاطه الإشعاعي نحو

$$1 - 2^{-10.46} = 0.99929$$

من قيمته عند الاتزان. وللنظائر التالية حتى ^{214}Po أعمار نصف أقصر بكثير، وهي تبلغ أيضًا حالة مستقرة تقريبية.

أما النظير التالي، ^{210}Pb ، فعمر نصفه 22.3 سنة، وهو أطول بكثير من 40 يومًا. ولا يزال هذا النظير يتراكم. ولذلك فإن أول نظير لم يبلغ الحالة المستقرة هو

$$\boxed{^{210}\text{Pb}, 210\text{-الرصاص}}.$$

1.6

اعتبر أن النشاط الإشعاعي الكلي المقيس لجسيمات α ثابت طوال فترة التجميع. ويستند ذلك إلى طول عمر النصف للراديويم، مع إهمال التغيرات الصغيرة المرتبطة بالنظائر الوليدة اللاحقة التي تتراكم ببطء.

الزمن المنقضي هو

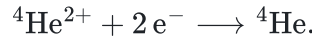
$$\Delta t = 163 \times 24 \times 60 \times 60 = 1.40832 \times 10^7 \text{ s}.$$

ومن ثم،

$$N_\alpha = A_\alpha \Delta t = (27.7 \times 10^9 \text{ s}^{-1})(1.40832 \times 10^7 \text{ s}) = \boxed{3.90 \times 10^{17} \text{ جسيمًا}}.$$

1.7

يكتسب كل جسيم α إلكترونين ليصبح ذرة هيليوم-4 واحدة، ^4He ، يتمثل [4He] SMILES:



وبذلك يساوي عدد ذرات الهيليوم المجمعّة عدد جسيمات α الناتجة.

حجم الغاز هو

$$V = 10.4 \text{ mm}^3 = 1.04 \times 10^{-8} \text{ m}^3.$$

من معادلة الغاز المثالي،

$$n_{\text{He}} = \frac{PV}{RT} = \frac{(101325)(1.04 \times 10^{-8})}{(8.3145)(273)} = 4.64249 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

وعليه،

$$N_A = \frac{N_\alpha}{n_{\text{He}}} = \frac{3.9010464 \times 10^{17}}{4.64249 \times 10^{-7}} = \boxed{8.40 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}.$$

1.8

باستخدام الكتلة النظرية المعطاة وثابت أفوغادرو الوارد في الكتب الدراسية، يكون العدد الابتدائي لذرات الراديويم

$$n_{\text{Ra}} = \frac{0.192 \text{ g}}{226.25 \text{ g mol}^{-1}} (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = \boxed{5.11 \times 10^{20} \text{ ذرة}}.$$

قبل اضمحلال ^{210}Pb ، تكون النويدات الأربع الباعثة لجسيمات α هي



عند الحالة المستقرة، يساوي النشاط الإشعاعي لكل من هذه النظائر الوليدة النشاط الإشعاعي للراديويم. ولذلك يساوي النشاط الإشعاعي الكلي لجسيمات α أربعة أمثال النشاط الإشعاعي للراديويم:

$$A_\alpha = 4A_{\text{Ra}} = 4\lambda n_{\text{Ra}}.$$

إذن،

$$A_{\text{Ra}} = \frac{27.7 \times 10^9}{4} = 6.925 \times 10^9 \text{ s}^{-1},$$

و

$$\lambda = \frac{6.925 \times 10^9}{5.1103823 \times 10^{20}} = \boxed{1.36 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}}.$$

للاضمحلال الإشعاعي من الرتبة الأولى،

$$t = \frac{\ln 2}{\lambda} = 5.115 \times 10^{10} \text{ s}.$$

باعتبار السنة الواحدة 365 يومًا،

$$t = \frac{5.115 \times 10^{10}}{365 \times 86400} = \boxed{1.62 \times 10^3 \text{ years}}.$$

1.9

حجم الجسيم الكروي هو

$$V_p = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi(2.12 \times 10^{-7})^3 = 3.99113 \times 10^{-20} \text{ m}^3.$$

(i) كتلة الجسيم هي

$$m = \rho_p V_p = (1.206 \times 10^3)(3.99113 \times 10^{-20}) = \boxed{4.81 \times 10^{-17} \text{ kg}}.$$

(ii) يشغل الماء المزاح، H_2O (بتمثيل o SMILES)، الحجم نفسه الذي يشغله الجسيم:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \rho_w V_p = (999)(3.99113 \times 10^{-20}) = \boxed{3.99 \times 10^{-17} \text{ kg}}.$$

(iii) تساوي قوة الطفو المتجهة إلى أعلى وزن الماء المزاح. وعليه،

$$m^*g = mg - m_{\text{H}_2\text{O}}g,$$

لذا، مع الاحتفاظ بالقيم دون تقريب،

$$m^* = (\rho_p - \rho_w)V_p = (1206 - 999)(3.99113 \times 10^{-20}) = \boxed{8.26 \times 10^{-18} \text{ kg}}.$$

1.10

مع مراعاة الطفو، تكون الزيادة في طاقة الوضع لكل جسيم بين h_0 و h هي $m^*g(h - h_0)$. والزيادة المقابلة لكل مول هي

$$E_h - E_{h_0} = N_A m^*g(h - h_0).$$

بالتعويض في توزيع بولتزمان المعطى وأخذ اللوغاريتم الطبيعي، نحصل على

$$\ln\left(\frac{n_h}{n_{h_0}}\right) = -\frac{N_A m^*g}{RT}(h - h_0).$$

ومن ثم فإن الميل بالنسبة إلى الارتفاع بالأمتار هو

$$s = -\frac{N_A m^*g}{RT} = -\frac{4\pi r^3(\rho_p - \rho_w)gN_A}{3RT}.$$

ووحده هي m^{-1} . وتعبّر الإشارة السالبة عن تناقص تركيز الجسيمات مع ازدياد الارتفاع.

بالنسبة إلى الإحداثي الأفقي العددي المعروض $(1 \mu\text{m})$ ، $x = (h - h_0)/(1 \mu\text{m})$ ، يكون الميل

$$\frac{d}{dx}\ln\left(\frac{n_h}{n_{h_0}}\right) = -\frac{N_A m^*g(10^{-6} \text{ m})}{RT}.$$

يمر الخط المرسوم تقريباً بالنقطتين $(0, 0)$ و $(100 \mu\text{m}, -2.4)$. وعليه،

$$s \approx \frac{-2.4}{100 \times 10^{-6} \text{ m}} = -2.4 \times 10^4 \text{ m}^{-1}.$$

بإعادة ترتيب التعبير الوارد في 1.10،

$$N_A = -\frac{sRT}{m^*g}.$$

وباستخدام $g = 9.81 \text{ m s}^{-2}$ و $T = 15 + 273.15 = 288.15 \text{ K}$

$$N_A \approx \frac{(2.4 \times 10^4)(8.3145)(288.15)}{(8.26165 \times 10^{-18})(9.81)} = 7.09 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

بالدقة التي تتيحها قراءة الرسم البياني،

$$N_A \approx 7.1 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 2: إنتاج H_2 في الفضاء بين النجوم

إنتاج H_2 في الفضاء بين النجوم

إذا اصطدمت ذرتان في الفضاء بين النجوم، تكون طاقة الجزيء الناتج كبيرة إلى حد يجعله يتفكك بسرعة. ولا تتفاعل ذرات الهيدروجين لتعطي جزيئات H_2 مستقرة إلا على سطح جسيمات الغبار. تمتص جسيمات الغبار معظم الطاقة الزائدة، ويغادر H_2 المتكوّن حديثاً السطح بسرعة بعملية إزالة الامتزاز. تتناول هذه المسألة نموذجين حركيين لتكوّن H_2 على سطح جسيم غبار.

في كلا النموذجين، ثابت سرعة امتزاز ذرات H على سطح جسيمات الغبار هو $k_a = 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ والكثافة العددية النموذجية لذرات H (عدد ذرات H في وحدة الحجم) في الفضاء بين النجوم هي $[\text{H}] = 10 \text{ cm}^{-3}$.

[ملاحظة: فيما يأتي، يمكنك التعامل مع أعداد الذرات الممتزة على السطح والكثافات العددية لذرات الطور الغازي بالطريقة نفسها التي تستخدم بها التراكيز عادةً في معادلات السرعة. ولذلك، قد تكون وحدات ثوابت السرعة غير مألوفة لك. وحدات سرعات التفاعل هي أعداد الذرات أو الجزيئات في وحدة الزمن.]

2.1 احسب سرعة امتزاز ذرات H على جسيم غبار. يمكنك افتراض أن هذه السرعة ثابتة طوال الوقت.

إزالة امتزاز ذرات H عملية من الرتبة الأولى بالنسبة إلى عدد الذرات الممتزة. وثابت سرعة خطوة إزالة الامتزاز هو $k_d = 1.9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

2.2 بافتراض أن الامتزاز وإزالة الامتزاز هما العمليتان الوحيدتان اللتان تحدثان، احسب عدد ذرات H على سطح جسيم غبار في الحالة المستقرة، N .

تتحرك ذرات H على السطح. وعندما تلتقي، تتفاعل لتكوّن H_2 ، الذي يغادر السطح بعد ذلك بإزالة الامتزاز. يختلف النموذجان الحركيان قيد الدراسة في طريقة نمذجة التفاعل، لكنهما يشتركان في ثوابت السرعة نفسها، k_a و k_d و k_r ، للامتزاز وإزالة الامتزاز والتفاعل ثنائي الجزيئية، على الترتيب، كما هو مبين أدناه.

$$k_a = 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_d = 1.9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k_r = 5.1 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$$

النموذج A

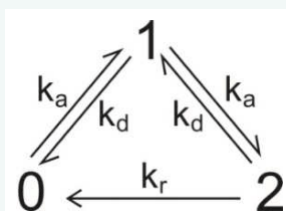
يُفترض أن تفاعل تكوين H_2 من الرتبة الثانية. وتكون سرعة استهلاك ذرات H بالتفاعل على جسيم غبار مساوية لـ $k_r N^2$.

2.3 اكتب معادلة لسرعة تغيير N ، تشمل الامتزاز وإزالة الامتزاز والتفاعل. وبافتراض ظروف الحالة المستقرة، حدد قيمة N .

2.4 احسب سرعة إنتاج H_2 لكل جسيم غبار في هذا النموذج.

النموذج B

يحاول النموذج B تحليل احتمال أن تحمل جسيمات الغبار 0 أو 1 أو 2 من ذرات H . ويربط مخطط التفاعل الآتي بين الحالات الثلاث. ويُفترض أنه لا يمكن امتزاز أكثر من ذرتين في آن واحد.



تمثل x_0 و x_1 و x_2 كسور جسيمات الغبار الموجودة في الحالة 0 أو 1 أو 2، على الترتيب. ويمكن التعامل مع هذه الكسور بالطريقة نفسها التي تُعامل بها التراكيز في التحليل الحركي الآتي. لنظام في الحالة m ذي كسر x_m ، تكون سرعات العمليات الثلاث الممكنة كما يأتي:

الامتزاز ($m \rightarrow m + 1$): السرعة $k_a [H] x_m$

إزالة الامتزاز ($m \rightarrow m - 1$): السرعة $k_d m x_m$

التفاعل ($m \rightarrow m - 2$): السرعة $\frac{1}{2} k_r m(m - 1) x_m$

2.5 اكتب معادلات لسرعات التغيير، dx_m/dt ، للكسور x_0 و x_1 و x_2 .

2.6 بافتراض ظروف الحالة المستقرة، استخدم معادلات السرعة أعلاه لإيجاد عبارتين للنسبتين x_2/x_1 و x_1/x_0 ، واحسب قيمتي هاتين النسبتين.

2.7 احسب قيم الكسور x_0 و x_1 و x_2 في الحالة المستقرة.

[إذا لم تتمكن من تحديد النسبتين في 2.6، فاستخدم $x_2/x_1 = a$ و $x_1/x_0 = b$ وأعطِ النتيجة جبرياً.]

2.8 احسب سرعة إنتاج H_2 لكل جسيم غبار في هذا النموذج.

2.9 لا يمكن حالياً قياس سرعة هذا التفاعل تجريبياً، لكن أحدث المحاكاة الحاسوبية للسرعة تعطي قيمةً مقدارها $9.4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. أيّ العبارات الآتية ينطبق على كل نموذج في هذه الظروف؟ ضع علامة في كل خانة تراها مناسبة.

العبرة	النموذج A	النموذج B	لا ينطبق على أي من النموذجين
الخطوة المحددة للسرعة هي امتزاز ذرات H .			
الخطوة المحددة للسرعة هي إزالة امتزاز جزيئات H_2 .			
الخطوة المحددة للسرعة هي التفاعل ثنائي الجزيئية لذرات H على السطح.			
الخطوة المحددة للسرعة هي امتزاز ذرة H الثانية.			
يؤدي الافتراض الضمني بأن التفاعل يمكن أن يحدث بغض النظر عن عدد الذرات الممتزة إلى خطأ كبير (بمعامل مقداره اثنان على الأقل).			
يؤدي حصر عدد الذرات الممتزة على الجسيم في ذرتين إلى خطأ كبير (بمعامل مقداره اثنان على الأقل).			

الإجابات

لتكن $F = k_a[H]$. الناتج الجزيئي هو **ثنائي الهيدروجين**، H_2 ، وتمثيله بصيغة SMILES هو $[H][H]$. جميع سرعات الإنتاج أدناه محسوبة لكل جسيم غبار.

• 2.1: $F = 1.4 \times 10^{-4} \text{ ذرات s}^{-1}$

• 2.2: $N = 7.4 \times 10^{-2}$ من الذرات الممتزة في المتوسط.

• 2.3: $dN/dt = F - k_d N - k_r N^2$ ، وهو ما يعطي $N = 5.2 \times 10^{-5}$ من الذرات الممتزة في المتوسط.

• 2.4: $R_A = \frac{1}{2} k_r N^2 = 7.0 \times 10^{-5} \text{ جزيئات s}^{-1}$

• 2.5:

$$\begin{aligned} \frac{dx_0}{dt} &= -F x_0 + k_d x_1 + k_r x_2, \\ \frac{dx_1}{dt} &= F x_0 - (F + k_d) x_1 + 2k_d x_2, \\ \frac{dx_2}{dt} &= F x_1 - (2k_d + k_r) x_2. \end{aligned}$$

• 2.6:

$$\frac{x_2}{x_1} = \frac{F}{2k_d + k_r} = 2.7 \times 10^{-9}, \quad \frac{x_1}{x_0} = \frac{F(2k_d + k_r)}{k_d(2k_d + k_r) + k_r F} = 6.9 \times 10^{-2}.$$

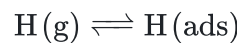
• 2.7: $x_0 \simeq 0.936, \quad x_1 \simeq 0.064, \quad x_2 \simeq 1.8 \times 10^{-10}$

• 2.8: $R_B = k_r x_2 = 9.0 \times 10^{-6} \text{ جزيئات s}^{-1}$

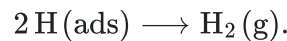
• 2.9: بالترتيب الوارد: **A**؛ لا ينطبق على أيٍّ منهما؛ **B**؛ **A**؛ لا ينطبق على أيٍّ منهما. مع التمييز بين الإمداد الكلي بالذرات عن طريق الامتزاز وامتزاز الذرة الثانية. وعند تفسير العبارة الأولى تفسيراً أوسع، يمكن أيضاً وضع علامة للنموذج **B** فيها، لأن امتزاز الذرة الثانية هو بحد ذاته امتزاز لذرة H .

الحل

الهيدروجين الذري، H ، تمثيله بصيغة SMILES هو $[H]$. العمليات السطحية الموزونة هي



وكذلك، مع تضمين التحرر السريع للناتج الجزيئي،



يشير الرمز «ads» هنا إلى الامتزاز على الغبار؛ ولا يُمثَّل الارتباط بالسطح في صيغة SMILES.

2.1

سرعة الامتزاز لكل جسيم هي

$$F = k_a[H] = (1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}) (10 \text{ cm}^{-3}).$$

إن

$$F = 1.4 \times 10^{-4} \text{ ذرات H الثانية في جسيم}$$

2.2

عند حدوث الامتزاز وإزالة الامتزاز وحدهما،

$$\frac{dN}{dt} = F - k_d N.$$

في الحالة المستقرة، يتوازن الامتزاز مع إزالة الامتزاز:

$$N = \frac{F}{k_d} = \frac{1.4 \times 10^{-4}}{1.9 \times 10^{-3}} = 0.073684 \dots$$

وعليه،

$$N = 7.4 \times 10^{-2} \text{ ذرات لكل جسيم}$$

هذا متوسط محسوب على مجموعة من الجسيمات أو عبر الزمن؛ أما الجسيمات المفردة فتحمل أعدادًا صحيحة من الذرات.

2.3

تعزف المسألة $k_r N^2$ بأنه سرعة استهلاك الذرات بالتفاعل. ومن ثم

$$\frac{dN}{dt} = F - k_d N - k_r N^2.$$

يعطي شرط الحالة المستقرة

$$k_r N^2 + k_d N - F = 0.$$

الجزر غير السالب وحده له معنى فيزيائي:

$$N = \frac{\sqrt{k_d^2 + 4k_r F} - k_d}{2k_r}.$$

بالتعويض نحصل على

$$N = \frac{\sqrt{(1.9 \times 10^{-3})^2 + 4(5.1 \times 10^4)(1.4 \times 10^{-4})} - 1.9 \times 10^{-3}}{2(5.1 \times 10^4)} = 5.2375 \times 10^{-5}.$$

إذن

$$N = 5.2 \times 10^{-5} \text{ ذرات لكل جسيم}$$

2.4

يستهلك كل جزيء ذرتين، لذا فإن سرعة إنتاج الجزيئات تساوي نصف سرعة استهلاك الذرات:

$$R_A = \frac{1}{2} k_r N^2.$$

باستخدام قيمة N غير المقرّبة،

$$R_A = \frac{1}{2} (5.1 \times 10^4) (5.2375 \times 10^{-5})^2 = 6.9950 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}.$$

وعليه،

$$R_A = 7.0 \times 10^{-5} \text{ جزيئات لكل جسيم في الثانية}$$

تتيح موازنة الذرات في الحالة المستقرة التحقق من النتيجة:

$$2R_A = F - k_d N.$$

2.5

سرعات الانتقال هي

الانتقال	السرعة
$0 \rightarrow 1$ ، امتزاز	Fx_0
$1 \rightarrow 0$ ، إزالة امتزاز	$k_d x_1$
$1 \rightarrow 2$ ، امتزاز	Fx_1
$2 \rightarrow 1$ ، إزالة امتزاز	$2k_d x_2$
$2 \rightarrow 0$ ، تفاعل	$k_r x_2$

ينشأ العامل اثنان في إزالة الامتزاز من الحالة 2 لأن أيًا من الذرتين يمكن أن تغادر السطح بإزالة الامتزاز. وللتفاعل في الحالة 2،

$$\frac{1}{2}k_r m(m-1)x_m = \frac{1}{2}k_r(2)(1)x_2 = k_r x_2.$$

يُستبعد الامتزاز انطلاقًا من الحالة 2 بسبب الحد المفروض البالغ ذرتين. وبطرح التدفق الخارج من التدفق الداخل لكل حالة نحصل على

$$\begin{aligned}\frac{dx_0}{dt} &= -Fx_0 + k_d x_1 + k_r x_2, \\ \frac{dx_1}{dt} &= Fx_0 - k_d x_1 - Fx_1 + 2k_d x_2, \\ \frac{dx_2}{dt} &= Fx_1 - 2k_d x_2 - k_r x_2.\end{aligned}$$

مجموعها يساوي صفرًا، كما يقتضي انحفاظ مجموع الكسور:

$$\frac{d}{dt}(x_0 + x_1 + x_2) = 0.$$

2.6

في الحالة المستقرة، تعطي معادلة x_2

$$Fx_1 = (2k_d + k_r)x_2.$$

وبالتالي،

$$a \equiv \frac{x_2}{x_1} = \frac{F}{2k_d + k_r} = \frac{1.4 \times 10^{-4}}{2(1.9 \times 10^{-3}) + 5.1 \times 10^4} = 2.74510 \times 10^{-9}.$$

إن

$$\frac{x_2}{x_1} = 2.7 \times 10^{-9}.$$

تعطي معادلة الحالة المستقرة لـ x_0

$$Fx_0 = k_d x_1 + k_r x_2 = (k_d + k_r a)x_1.$$

وعليه،

$$b \equiv \frac{x_1}{x_0} = \frac{F}{k_d + k_r a} = \frac{F(2k_d + k_r)}{k_d(2k_d + k_r) + k_r F}.$$

عدديًا،

$$b = 0.06862745 \dots,$$

ومن ثم

$$\frac{x_1}{x_0} = 6.9 \times 10^{-2}.$$

2.7

تحقق الكسور العلاقات

$$x_0 + x_1 + x_2 = 1, \quad x_1 = bx_0, \quad x_2 = abx_0.$$

ويترتب على ذلك أن

$$x_0 = \frac{1}{1+b+ab}, \quad x_1 = \frac{b}{1+b+ab}, \quad x_2 = \frac{ab}{1+b+ab}.$$

باستخدام النسبتين غير المقربتين،

$$x_0 = 0.935779816 \dots, \quad x_1 = 0.064220184 \dots, \quad x_2 = 1.7629069 \times 10^{-10}.$$

ومن ثم

$$x_0 \simeq 0.936, \quad x_1 \simeq 0.064, \quad x_2 \simeq 1.8 \times 10^{-10}.$$

تعكس قيمة x_2 المتناهية الصغر قصر عمر حالة الجسيم الحامل لذرتين إلى حد كبير.

2.8

ينتج كل تفاعل $0 \rightarrow 2$ جزيئاً واحداً. وسرعة انتقاله تعدّ بالفعل أحداث تكوّن الجزيئات، لذا

$$R_B = k_r x_2.$$

وعليه،

$$R_B = (5.1 \times 10^4)(1.7629069 \times 10^{-10}) = 8.990825 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1},$$

أو

$$R_B = 9.0 \times 10^{-6} \text{ الثانية لكل جسيم في الثانية}.$$

موازنة الذرات المقابلة هي

$$F(x_0 + x_1) = k_d(x_1 + 2x_2) + 2R_B,$$

وهي علاقة تحققها الكسور المحسوبة.

2.9

يؤدي التمييز بين الإمداد الكلي بالذرات عن طريق الامتزاز ووصول الذرة الثانية تحديداً إلى العلامات الآتية.

العبارة	النموذج A	النموذج B	لا ينطبق على أي من النموذجين
امتزاز ذرات H هو الخطوة المحددة للسرعة.	✓		
إزالة امتزاز جزيئات H ₂ هي الخطوة المحددة للسرعة.			✓
التفاعل السطحي ثنائي الجزيئية هو الخطوة المحددة للسرعة.			✓
امتزاز ذرة H الثانية هو الخطوة المحددة للسرعة.		✓	
يؤدي السماح بالتفاعل بغض النظر عن عدد الذرات الممتزة إلى خطأ بعامل مقداره اثنان على الأقل.	✓		
يؤدي حصر الامتزاز في ذرتين إلى خطأ بعامل مقداره اثنان على الأقل.			✓

في النموذج A، تزيل عملية إزالة الامتزاز الذرات بسرعة لا تتجاوز

$$k_d N = (1.9 \times 10^{-3})(5.2375 \times 10^{-5}) = 9.95 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1},$$

وهي ضئيلة مقارنةً بـ $F = 1.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. ولذلك تُستهلك في النموذج كل ذرة تصل تقريباً:

$$R_A \simeq \frac{F}{2}.$$

يتحكم الإمداد بالذرات عن طريق الامتزاز في الإنتاج.

في النموذج B، يفقد الجسيم الذي يحمل ذرة واحدة ذرته عادةً قبل وصول ذرة أخرى. ومتوسطا الزمن المعنيان هما

$$\tau_{\text{arrival}} = \frac{1}{F} \simeq 7.1 \times 10^3 \text{ s}, \quad \tau_{\text{desorption}} = \frac{1}{k_d} \simeq 5.3 \times 10^2 \text{ s}.$$

احتمال وصول الذرة الثانية قبل مغادرة الأولى بإزالة الامتزاز هو

$$\frac{F}{F + k_d} = 0.0686 \simeq 6.9\%.$$

بمجرد وجود ذرتين، يكون تفاعلهما سريعاً للغاية:

$$\tau_{\text{reaction}} = \frac{1}{k_r} \simeq 2.0 \times 10^{-5} \text{ s}.$$

إنّ الحدث البطيء الحاسم هو امتزاز ذرة ثانية بينما تظل الأولى على الجسيم. وبالفعل، بما أن k_r كبير جداً،

$$R_B \simeq F x_1 \simeq \frac{F^2}{k_d + 2F}.$$

التفاعل السطحي سريع في كلا النموذجين، وينصّ نص المسألة صراحةً على افتراض سرعة إزالة امتزاز الجزيء المتكوّن حديثاً. ولا تُعدّ أيّ من هاتين العمليتين الخطوة المحددة للسرعة.

أخيراً، تعطي المقارنة مع سرعة المحاكاة المعطاة

$$\frac{R_A}{R_{\text{sim}}} = \frac{6.9950 \times 10^{-5}}{9.4 \times 10^{-6}} = 7.44,$$

بينما

$$\frac{R_B}{R_{\text{sim}}} = \frac{8.9908 \times 10^{-6}}{9.4 \times 10^{-6}} = 0.956.$$

يبالغ النموذج A في تقدير الإنتاج ليلغ نحو 7.4 أضعاف القيمة. ومتوسط الإشغال الكسري صحيح، لكن استخدام N^2 لا يمثل شرط وجود ذرتين معاً على الجسيم نفسه. أما النموذج B فيفرض هذا الشرط صراحةً.

تقل نتيجة النموذج B عن قيمة المحاكاة بنحو 4.4% فقط. ولذلك فإن حده البالغ ذرتين لا ينتج في هذه الظروف خطأً يقترب من عامل مقداره اثنان.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 3: طي البروتين

يمكن تمثيل تفاعل انبساط كثير من البروتينات الصغيرة بالاتزان الآتي:



يمكنك افتراض أن تفاعل طي البروتين يحدث في خطوة واحدة. ويتغير موضع هذا الاتزان بتغير درجة الحرارة؛ وتُعرّف درجة حرارة الانصهار T_m بأنها درجة الحرارة التي يكون عندها نصف الجزيئات منبسطة والنصف الآخر مطويًا.

قيست شدة إشارة الفلورة عند طول موجي قدره 356 nm لعينة بتركيز $1.0 \mu\text{M}$ ($M = \text{mol dm}^{-3}$) من بروتين مثبط الكيموتريسين 2 (Cl2)، بوصفها دالة في درجة الحرارة ضمن المجال من 58 إلى 66 °C:

درجة الحرارة / °C	58	60	62	64	66
شدة الفلورة (وحدات اعتباطية)	27	30	34	37	40

تعطي عينة بتركيز $1.0 \mu\text{M}$ ، تكون فيها جميع جزيئات البروتين مطوية، إشارة فلورة قدرها 21 وحدة عند 356 nm. وتعطي عينة بتركيز $1.0 \mu\text{M}$ ، تكون فيها جميع جزيئات البروتين منبسطة، إشارة فلورة قدرها 43 وحدة.

3.1 بافتراض أن شدة الفلورة الصادرة عن كل نوع تتناسب طردياً مع تركيزه، احسب الكسر x للجزيئات المنبسطة الموجودة عند كل درجة حرارة.

3.2 أعط تعبيراً لثابت الاتزان K بدلالة x ، ثم احسب منه قيمة K عند كل درجة حرارة.

3.3 قدر قيمة T_m لهذا البروتين (لأقرب 1 °C).

بافتراض أن قيمتي ΔH° و ΔS° لتفاعل انبساط البروتين لا تتغيران بتغير درجة الحرارة، فإن:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + C$$

حيث C ثابت.

3.4 ارسم تمثيلاً بيانياً مناسباً، وحدد منه قيمتي ΔH° و ΔS° لتفاعل انبساط البروتين.

إذا لم تتمكن من حساب قيمتي ΔH° و ΔS° ، فعليك استخدام القيمتين غير الصحيحتين الآتيتين في الأجزاء اللاحقة من المسألة:

$$[\Delta S^\circ = 250 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}; \Delta H^\circ = 130 \text{ kJ mol}^{-1}]$$

3.5 احسب ثابت الاتزان لتفاعل الانبساط عند 25 °C.

إذا لم تتمكن من حساب قيمة K ، فعليك استخدام القيمة غير الصحيحة الآتية في الأجزاء اللاحقة من المسألة: $[K = 3.6 \cdot 10^{-6}]$

يمكن تحديد ثابت سرعة تفاعل طي البروتين Cl2، وهو تفاعل من الرتبة الأولى، بتتبع شدة الفلورة عند السماح لعينة من البروتين المنبسط بأن تطوى من جديد (عادةً بتغيير الأس الهيدروجيني للمحلول). وقد قيس تركيز البروتين عند درجة حرارة 25 °C عندما سُوح لعينة بتركيز $1.0 \mu\text{M}$ من Cl2 المنبسط بأن تطوى من جديد:

الزمن / ms	0	10	20	30	40
التركيز / μM	1	0.64	0.36	0.23	0.14

3.6 ارسم تمثيلاً بيانياً مناسباً، وحدد منه قيمة ثابت سرعة تفاعل طي البروتين k_f عند 25 °C.

إذا لم تتمكن من حساب قيمة k_f ، فعليك استخدام القيمة غير الصحيحة الآتية في الأجزاء اللاحقة من السؤال: $[k_f = 60 \text{ s}^{-1}]$

3.7 حدد قيمة ثابت سرعة تفاعل انبساط البروتين k_u عند 25 °C.

3.8 عند 20 °C، يساوي ثابت سرعة تفاعل طي البروتين 33 s^{-1} . احسب طاقة التنشيط لتفاعل طي البروتين.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **3.1** عند 58, 60, 62, 64, 66 °C، على الترتيب:

$$x = 0.273, 0.409, 0.591, 0.727, 0.864.$$

$$K = \frac{x}{1-x}$$

وهذا يعطي، بترتيب درجات الحرارة نفسه،

$$K = 0.375, 0.692, 1.44, 2.67, 6.33.$$

$$T_m \approx 61^\circ\text{C} \quad \text{3.3} \bullet$$

3.4 • ارسم $\ln K$ بدلالة $1/T$:

$$\Delta H^\circ \approx +327 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta S^\circ \approx +978 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

$$K(25^\circ\text{C}) \approx 7.0 \times 10^{-7} \quad \text{3.5} \bullet$$

3.6 • ارسم $\ln([U]_t/[U]_0)$ بدلالة الزمن:

$$k_f \approx 49.6 \text{ s}^{-1} \approx 50 \text{ s}^{-1}.$$

$$k_u \approx 3.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \quad \text{3.7} \bullet$$

3.8 • $E_a \approx 59 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، أو نحو 60 kJ mol^{-1} باستخدام القيمة $k_f = 50 \text{ s}^{-1}$ المقربة من الرسم البياني.

الحل

لنرمز بـ F و U إلى مثبط الكيموتريسين 2 (Cl2) المطوي والمنبسط، على الترتيب. وهاتان حالتان تشكّليتان للبروتين نفسه. ولم يُعط تسلسل أحماضه الأمينية، ولذلك لا يمكن تحديد تمثيل SMILES للجزيء انطلاقاً من المعطيات؛ كما أن تمثيل SMILES المعتاد لا يصف الفرق بين تشكّليه المطوي والمنبسط.

تستخدم النتائج العددية أدناه ملاءمات بخطوط مستقيمة بطريقة المربعات الصغرى للنقاط الخمس جميعها، مع الاحتفاظ بمعاملات الملاءمة دون تقريب لاستخدامها في الحسابات اللاحقة. ونستخدم $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

3.1 — كسر الجزيئات المنبسطة

إذا كان كسر الجزيئات المنبسطة هو x ، فإن كسر الجزيئات المطوية هو $1 - x$. وبما أن إسهامات الفلورة تتناسب طردياً مع التركيز وتُجمع معاً، فإن الشدة المقاسة I هي

$$I = 21(1 - x) + 43x = 21 + 22x.$$

ومن ثم،

$$x = \frac{I - 21}{22}.$$

درجة الحرارة / $^\circ\text{C}$	I	x
58	27	$6/22 = 0.2727$
60	30	$9/22 = 0.4091$
62	34	$13/22 = 0.5909$
64	37	$16/22 = 0.7273$
66	40	$19/22 = 0.8636$

3.2 — ثوابت الاتزان

لاتزان الانبساط، باستخدام رمزي الحالتين المعرفين أعلاه،



يكون ثابت الاتزان

$$K = \frac{[U]}{[F]}.$$

وبكتابة التركيز الكلي للبروتين على الصورة c_{tot} ,

$$[U] = xc_{\text{tot}}, \quad [F] = (1 - x)c_{\text{tot}},$$

نحصل على

$$K = \frac{x}{1 - x} = \frac{I - 21}{43 - I}.$$

درجة الحرارة / °C	K
58	6/16 = 0.375
60	9/13 = 0.6923
62	13/9 = 1.4444
64	16/6 = 2.6667
66	19/3 = 6.3333

ثوابت الاتزان هذه عديمة الأبعاد.

3.3 — درجة حرارة الانصهار

عند درجة حرارة الانصهار،

$$x = \frac{1}{2}, \quad K = 1.$$

وتكون شدة الفلورة الموافقة

$$I_m = \frac{21 + 43}{2} = 32.$$

تقع هذه القيمة بين الشدة 30 عند 60 °C والشدة 34 عند 62 °C. ويعطي الاستيفاء الخطي

$$T_m = 60 + \frac{32 - 30}{34 - 30}(62 - 60) = 61^\circ \text{C}.$$

إذن، لأقرب درجة،

$$T_m = 61^\circ \text{C}.$$

3.4 — إنتالبي الانبساط وإنتروبيته

تعطي العلاقتان الديناميكتان الحراريتان

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

و

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

العلاقة

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R}.$$

لذلك، ارسم $\ln K$ على المحور الرأسي بدلالة $1/T$ ، بوحدة K^{-1} ، على المحور الأفقي، باستخدام درجات الحرارة المطلقة.

$\ln K$	$K^{-1} / 1/T$	K / T
0.98083-	0.00301978	331.15
0.36772-	0.00300165	333.15
0.36772	0.00298374	335.15
0.98083	0.00296604	337.15
1.84583	0.00294855	339.15

تقع النقاط تقريباً على خط مستقيم تنازلي. وتعطي الملاءمة بطريقة المربعات الصغرى

$$\ln K = - (3.93049 \times 10^4 \text{ K}) \frac{1}{T} + 117.65318.$$

الميل هو $-\Delta H^\circ / R$ ، ومن ثم

$$\Delta H^\circ = -R(\text{الميل}) \approx (8.314)(3.93049 \times 10^4) \text{ J mol}^{-1}.$$

وعليه،

$$\boxed{\Delta H^\circ \approx +327 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

المقطع هو $C = \Delta S^\circ / R$ ، وهذا يعطي

$$\Delta S^\circ = RC \approx (8.314)(117.65318) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

وبالتالي

$$\boxed{\Delta S^\circ \approx +978 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}.$$

الانبساط ماص للحرارة، ويصاحبه تغير موجب في الإنتروبية القياسية. وللتحقق من الاتساق، يعطي الخط الناتج عن الملاءمة

$$T_m = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} \approx 334.07 \text{ K} = 60.92^\circ \text{C},$$

وهو ما يتفق مع الجزء 3.3.

3.5 — ثابت الاتزان عند 25 °C

عند 25 °C،

$$T = 298.15 \text{ K}.$$

إن استخدام معادلة الملاءمة مباشرةً يجنب أخطاء التقريب عند الاستقراء:

$$\ln K = -\frac{39304.939}{298.15} + 117.65318 = -14.1762.$$

ولذلك،

$$K = e^{-14.1762} = 6.97 \times 10^{-7},$$

ومن ثم

$$\boxed{K(25^\circ \text{C}) \approx 7.0 \times 10^{-7}}.$$

يرجع الاتزان بشدة كفة البروتين المطوي.

3.6 — ثابت سرعة الطي

تشير التراكيز المتناقصة في جدول الحركة إلى البروتين المنبسط. وبما أن كسر الجزيئات المنبسطة عند الاتزان عند 25 °C لا يتجاوز

$$x_{\text{eq}} = \frac{K}{1 + K} \approx 7.0 \times 10^{-7},$$

فإن تفاعل الانبساط العكسي مهمل خلال هذه القياسات. ولذلك تكون معادلة الطي من الرتبة الأولى

$$-\frac{d[U]}{dt} = k_f[U].$$

ويعطي التكامل

$$[U]_t = [U]_0 e^{-k_f t},$$

أو

$$\ln \left(\frac{[U]_t}{[U]_0} \right) = -k_f t.$$

ارسم $\ln([U]_t/[U]_0)$ رأسياً بدلالة t ، بالثواني، أفقياً.

$\ln([U]_t/[U]_0)$	$[U]_t/[U]_0$	s / t
0.00000	1.00	0.000
0.44629-	0.64	0.010
1.02165-	0.36	0.020
1.46968-	0.23	0.030
1.96611-	0.14	0.040

الرسم البياني خط مستقيم تقريباً يمر بنقطة الأصل وله ميل سالب. وتعطي الملاءمة بطريقة المربعات الصغرى

$$\ln \left(\frac{[U]_t}{[U]_0} \right) = 0.01038 - (49.556 \text{ s}^{-1})t.$$

وبناءً على ذلك،

$$k_f = 49.6 \text{ s}^{-1} \approx 50 \text{ s}^{-1}.$$

في معالجة دقيقة تأخذ عكسية التفاعل في الحسبان، يُطرح تركيز الاتزان قبل أخذ اللوغاريتمات، ويكون ثابت التناقص $k_f + k_u$. وهذا التصحيح مهمل ضمن دقة هذه البيانات.

3.7 — ثابت سرعة الانبساط

عند الاتزان، تتساوى سرعتا الانبساط والطي:

$$k_u[F]_{\text{eq}} = k_f[U]_{\text{eq}}.$$

ولذلك،

$$\frac{k_u}{k_f} = \frac{[U]_{\text{eq}}}{[F]_{\text{eq}}} = K,$$

ومن ثم

$$k_u = K k_f.$$

وباستخدام النتائج غير المقربة،

$$k_u = (6.9718 \times 10^{-7})(49.556 \text{ s}^{-1}) = 3.4549 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}.$$

إن،

$$k_u \approx 3.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}.$$

3.8 — طاقة التنشيط للطّي

معادلة أرهينيوس هي

$$k_f = Ae^{-E_a/(RT)}.$$

بافتراض ثبات العامل السابق للأس ضمن هذا المجال من درجات الحرارة،

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

هنا،

$$T_1 = 293.15 \text{ K}, \quad k_1 = 33 \text{ s}^{-1},$$

$$T_2 = 298.15 \text{ K}, \quad k_2 = 49.556 \text{ s}^{-1}.$$

وعليه،

$$E_a = \frac{R \ln(k_2/k_1)}{1/T_1 - 1/T_2} = \frac{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \ln(49.556/33)}{(1/293.15 - 1/298.15) \text{ K}^{-1}}.$$

وهذا يعطي

$$E_a \approx 5.91 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1},$$

أو

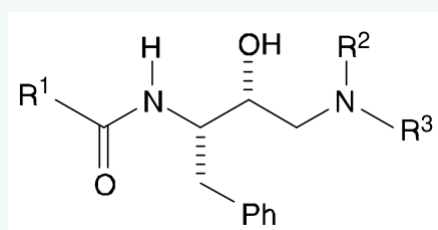
$$E_a \approx 59 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

إن استخدام $k_f = 50 \text{ s}^{-1}$ بعد التقريب من الرسم البياني يعطي نحو 60 kJ mol^{-1} ، وهو ما يتفق مع دقة القراءة البيانية.

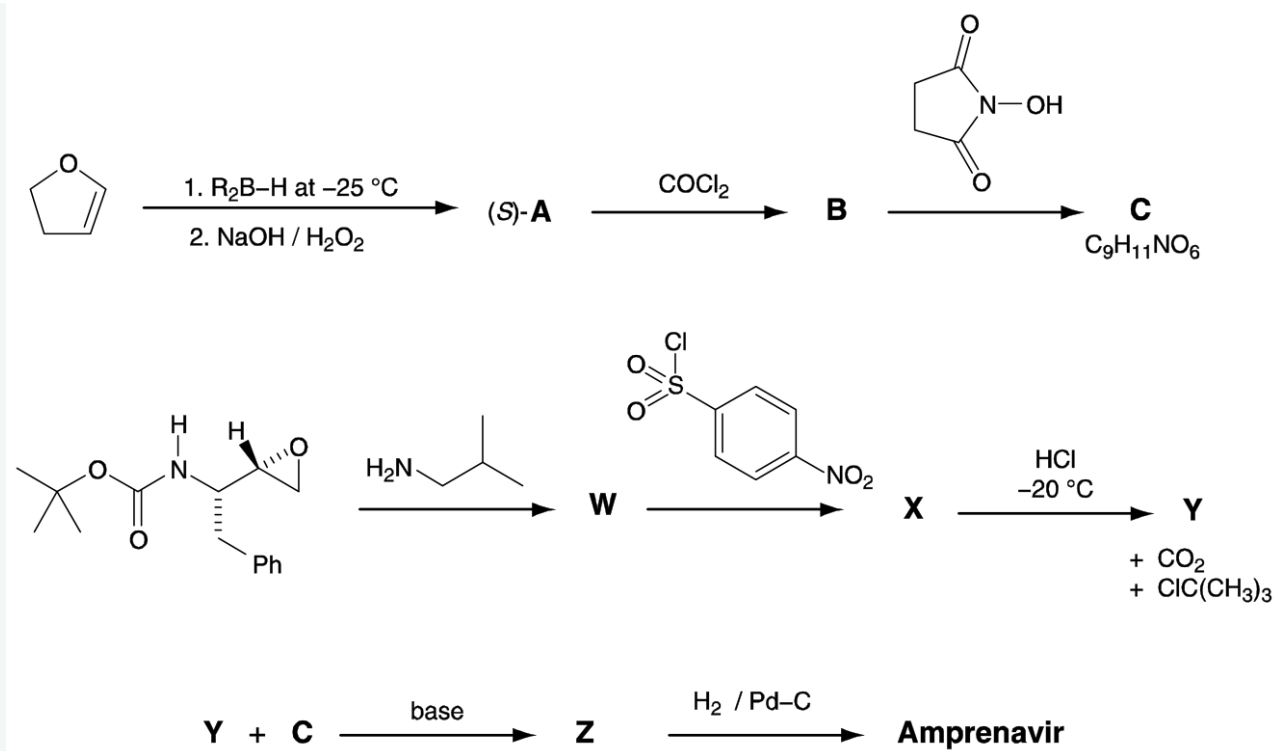
تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 4: اصطناع أمبرينافير

تعمل إحدى فئات الأدوية المضادة لفيروس نقص المناعة البشرية، المعروفة باسم مثبطات البروتياز، عن طريق سد الموقع الفعال لأحد الإنزيمات المستخدمة في تجميع الفيروسات داخل الخلية المضيفة. ويحتوي دواءان ناجحان، هما ساكوينافير وأمبرينافير، على الوحدة البنوية المبينة أدناه، التي تحاكي الحالة الانتقالية داخل الإنزيم. في هذه البنية، قد تمثل كل من R^1 و R^2 و R^3 أي ذرة أو مجموعة غير الهيدروجين.



يمكن اصطناع أمبرينافير كما هو موضح في مخطط الاصطناع التقاربي أدناه.



الكاشف R_2B-H المستخدم في الخطوة الأولى كيرالي.

يتكون الناتج **A** على هيئة المتماكبات المرآتية (*S*).

تختفي ثلاث إشارات في طيف الرنين المغناطيسي النووي ^1H لأمبرينافير عند الرج مع D_2O : وهي δ 4.2 (2H)، δ 4.9 (1H)، و δ 5.1 (1H).

4.1 اقترح بنى لكل مما يأتي:

(a) المركبات الوسيطة **Y**, **X**, **W**, **C**, **B**, **A**, و **Z**.

(b) أمبرينافير.

ينبغي أن تظهر إجاباتك بوضوح الكيمياء الفراغية عند كل مركز.

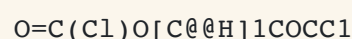
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

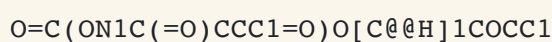
4.1(a), A — رباعي هيدروفوران-3-ول.



4.1(a), B — كلوروفورمات (3*S*)-رباعي هيدروفوران-3-يل.

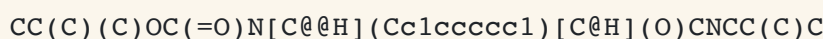


4.1(a), C — كربونات N-سكسينيميديل و (3*S*)-رباعي هيدروفوران-3-يل، وهي الكربونات المنشطة للمركب **A**.



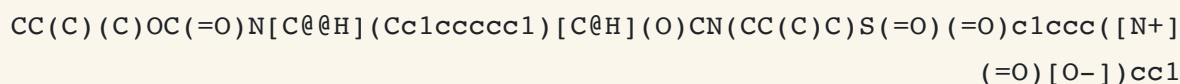
4.1(a), W — كربامات ثالشي-بيوتيل [3-هيدروكسي-4-(2-ميثيل بروبيل)أمينو]-1-فينيل

بوتان-2-يل.



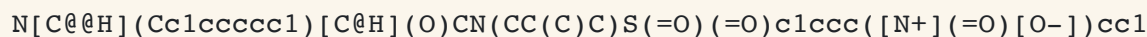
• 4.1(a), X — كربامات ثنائي-بيوتيل [3-(2S,3R)-هيدروكسي-4-(2-ميثيل بروبيل)-4-نيتروبنزين

سلفونيل(أمينو)-1-فينيل بوتان-2-يل].



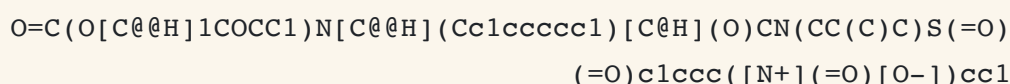
• 4.1(a), Y — N [3-(2R,3S)-أمينو-2-هيدروكسي-4-فينيل بيوتيل]-N-(2-ميثيل بروبيل)-4-نيتروبنزين

سلفوناميد، ممثلاً على هيئة القاعدة الحرة.



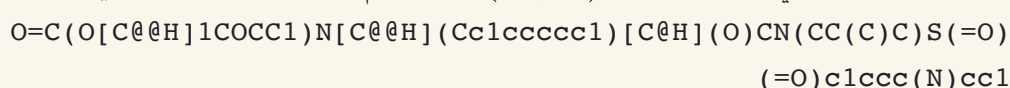
• 4.1(a), Z — كربامات (3S)-رباعي هيدروفوران-3-يل [3-(2S,3R)-هيدروكسي-4-(2-ميثيل بروبيل)-4-نيتروبنزين

سلفونيل(أمينو)-1-فينيل بوتان-2-يل].



• 4.1(b), أمبرينافير — نظير Z الحامل لمجموعة 4-أمينو. مركزه في حلقة رباعي هيدروفوران ذو التشكيل (3S)،

وسلسلة الكحول الأميني فيه ذات التشكيل (2S, 3R)، عند الترقيم انطلاقاً من مجموعة الميثيلين الحاملة للفينيل.



الحل

4.1(a): تعيين المركبات الوسيطة

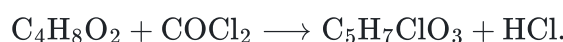
A: البورة الهيدروجينية غير المتناظرة-الأكسدة.

الألكين الابتدائي هو 2,3-ثنائي هيدروفوران، $C_1COC=C_1$. تُضيف البورة الهيدروجينية البورون إلى ذرة كربون الألكين الأبعد عن أكسجين الحلقة، والهيدروجين إلى ذرة الكربون المجاورة لذلك الأكسجين. وتستبدل الأكسدة رابطة كربون-أكسجين برابطة كربون-بورون، مع الاحتفاظ بالتشكيل الفراغي.

ومن ثم يكون الناتج رباعي هيدروفوران-3-ول. وتحدد المسألة تكون المتماكبات المرآتية (S)، مما يثبت أن A هو (3S)-رباعي هيدروفوران-3-ول.

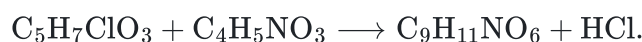
B و C: تكوين كربونات منشطة.

تهاجم ذرة أكسجين المجموعة الكحولية في A الفوسجين، $O=C(Cl)Cl$ ، فتزح أيون الكلوريد وتعطي الكلوروفورمات B:

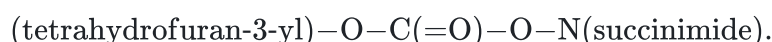


هنا يُمثل كلوريد الهيدروجين بصيغة SMILES $C1$. ولا تتأثر ذرة الكربون المؤدّة للتصاوغ الفراغي، لذا يحتفظ B بالتشكيل (3S).

الكاشف التالي هو N-هيدروكسي سكسينيميد، $ON1C(=O)CCC1=O$. تحل ذرة أكسجين مجموعة الهيدروكسيل فيه محل الكلوريد المتبقي في B، فتعطي الكربونات المنشطة C:



وعليه، يحتوي C على الرابطة الواصلة



وصيغته الجزيئية مطابقة تماماً للصيغة المعطاة $C_9H_{11}NO_6$. ومرة أخرى، يحدث التفاعل عند كربون الكربونيل، لذا يبقى المركز الفراغي لرباعي هيدروفوران ذا التشكيل (3S).

W: فتح حلقة الإيبوكسيد بانتقائية موضعية.

الإيبوكسيد الابتدائي هو كربامات ثنائي-بيوتيل [(1S)-1-(2S)-أوكسيران-2-يل]-2-فينيل إيثيل]:



النيوكليوفيل هو **2-ميثيل بروبان-1-أمين (أيزوبيوتيل أمين)**، $CC(C)CN$. تهاجم ذرة النيتروجين فيه ذرة كربون الإيبوكسيد الطرفية الأقل إعاقة فراغية. وتتكسر رابطة كربون-أكسجين عند تلك الذرة؛ ثم يؤدي انتقال بروتون إلى تكوين الكحول والأمين الثانوي في **W**:



بالنسبة إلى السلسلة المشتركة ذات ذرات الكربون الأربع، يبدأ الترقيم من مجموعة الميثيلين الحاملة للفينيل: تحمل $C2$ مجموعة الأمينو المحمية، وتحمل $C3$ مجموعة الهيدروكسيل المتكوّنة حديثاً.

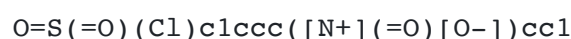
لا يتعرض أيُّ من المركزين الفراغيين الموجودين لانقلاب هندسي. ومع ذلك، يتغير واصف ذرة كربون الإيبوكسيد المستبدلة من S إلى R ، لأن أولوياتها وفق قواعد CIP تتغير:

عند ذرة كربون الإيبوكسيد المستبدلة	بعد فتح الحلقة، عند ذرة كربون الكحول
1 : الأكسجين	1 : أكسجين الهيدروكسيل
2 : كربون الإيبوكسيد الطرفي، الذي تكون الذرات التالية له O, H, H	2 : الكربون المجاور الحامل للأمينو، الذي تكون الذرات التالية له N, C, H
3 : الكربون المجاور الحامل للأمينو، الذي تكون الذرات التالية له N, C, H	3 : كربون الأمينوميثيل الطرفي، الذي تكون الذرات التالية له N, H, H
4 : الهيدروجين	4 : الهيدروجين

يؤدي تبادل الأوليتين 2 و3 إلى تغيير الوصف دون تغيير الهندسة الفراغية. وبالتالي، يكون **W** ذا التشكيل المطلوب ($2S, 3R$).

X: تكوين السلفوناميد.

الكاشف هو كلوريد **4-نيتروبنزين سلفونيل**:



يهاجم الأمين الأليفاتي الثانوي في **W** الكبريت ويزيح أيون الكلوريد. وذرة النيتروجين هذه أشد نيوكليوفيلية من نيتروجين الكربامات أو أكسجين الكحول. وتحل مجموعة **4-نيتروبنزين سلفونيل** محل هيدروجين الرابطة N-H فيه، فينتج السلفوناميد الثالثي **X**:

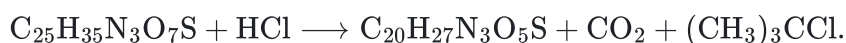


تُحفظ مجموعة الهيدروكسيل والتشكيلات الفراغية لكلتا ذرتي الكربون.

Y: إزالة مجموعة الحماية Boc.

يزيل كلوريد الهيدروجين مجموعة ثلاثي-بيوتوكسي كربونيل (Boc)، فيحرر الأمين الأولي. والنتاجان المصاحبان المحددان هما **ثنائي أكسيد الكربون**، $O=C=O$ ، و**2-كلورو-2-ميثيل بروبان (كلوريد ثلاثي-بيوتيل)**، $CC(C)(C)Cl$.

عند كتابة **Y** على هيئة قاعدته الحرة المتعادلة، تكون المعادلة الموزونة:



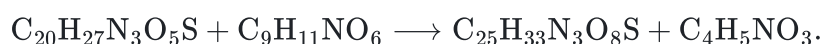
بوجود فائض من كلوريد الهيدروجين، تُبرتن مجموعة الأمينو الأولية. ويكون **هيدروكلوريد Y** الموافق:



تجعل القاعدة في الخطوة التالية الأمين متاحاً للاقتتران. ولا يتغير أيُّ من المركزين الفراغيين. وتنشأ الوصفات ($2R, 3S$) في اسم السلفوناميد **Y** فقط من ترقيم سلسلته الجانبية بدءاً من الطرف المقابل.

Z: اقتران الجزأين الاصطناعيين.

يهاجم الأمين الأولي في **Y** كربونيل الكربونات في **C**. ويؤدي انهيار المركب الوسيط رباعي السطوح إلى طرد المجموعة المغادرة المشتقة من N-هيدروكسي سكسينيميد، فتتكون الكربامات **Z**:

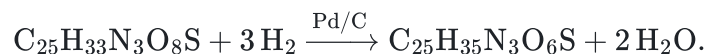


تتأسل مجموعة الأمينو تفضيلاً مقارنة بالمجموعة الكحولية. لذلك يحتفظ الناتج بمجموعة هيدروكسيل حرة، ويكتسب الرابطة الواصلة بين سلسلة الكحول الأميني وجزء ($3S$)-رباعي هيدروفوران.

تحتفظ المراكز الفراغية الثلاثة جميعها بتشكيلاتها: (2*S*, 3*R*) في سلسلة الكحول الأميني، و(3*S*) في حلقة رباعي هيدروفوران.

4.1(b): تكوين أمبرينافير وتعيينه

تختزل الهدرجة الحفرية مجموعة النيترو في الموضع بارا في **Z** إلى مجموعة أمينو:



يُمثّل الهيدروجين بصيغة [H] [H] SMILES، والماء بصيغة O SMILES. ولا تتغير أي ذرة كربون مولدة للتصاوغ الفراغي، فنتج بنية أمبرينافير الواردة أعلاه.

يحتوي الناتج على أربع ذرات هيدروجين قابلة للتبادل بالضبط:

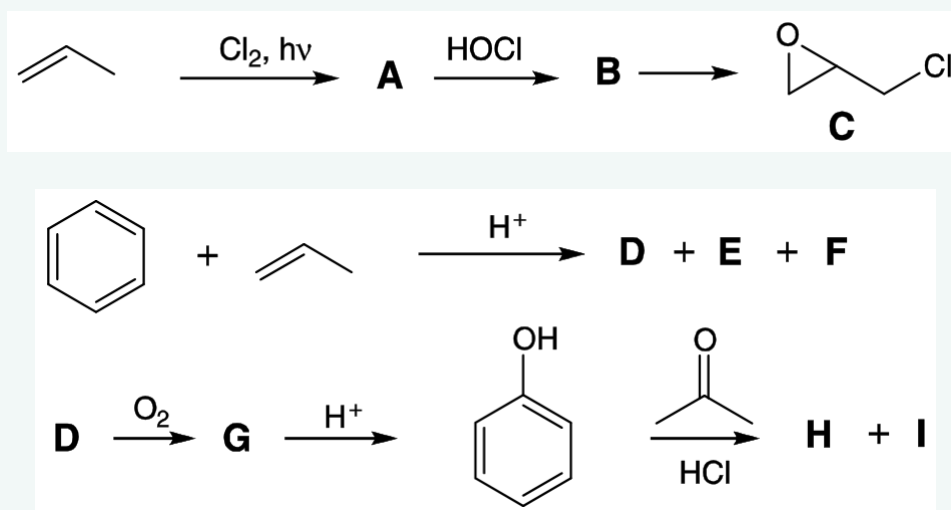
- تعود إشارة 2H عند $\delta 4.2$ إلى مجموعة NH_2 العطرية.
- تعود إشارتا 1H عند $\delta 4.9$ و $\delta 5.1$ إلى مجموعة OH الكحولية ومجموعة NH في الكربامات.
- لا تحمل ذرة نيتروجين السلفوناميد أي هيدروجين.

لا يلزم إسناد كل من الإشارتين الأحاديّتيّ البروتون على حدة لإثبات البنية؛ إذ تحددهما تجربة التبادل المذكورة معًا بوصفهما OH وNH. ويتفق اختفاؤهما عند المعالجة بـ D_2O مع الناتج المقترح.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظومون.

المسألة 5: راتنجات الإيبوكسي

يُعدّ تصنيع راتنجات الإيبوكسي صناعةً تبلغ قيمتها مليارات الدولارات على مستوى العالم. وراتنجات الإيبوكسي مواد لاصقة عالية الأداء تُحضّر بتفاعل مركّب ثنائي الإيبوكسيد مع ثنائي أمين. ويُحضّر المركّب ثنائي الإيبوكسيد من **H** والإبيكلوروهيدرين، **C**. ويمكن تحضير المركّبين **C** و **H** وفقًا للمخططين الآتيين.



يبدأ تحضير الإبيكلوروهيدرين **C** بتفاعل البروبين مع الكلور في وجود الضوء.

5.1 ارسم الصيغ البنائية للمركّبين **A** و **B**.

5.2 أعط صيغة كاشف مناسب لتحويل **B** إلى الإبيكلوروهيدرين **C**.

يبدأ تحضير **H** بتفاعل البنزين مع البروبين في وجود حفّاز حمضي، فيعطي **D** بوصفه الناتج الرئيس، و **E** و **F** بوصفهما ناتجين ثانويين.

5.3 ارسم الصيغ البنائية للمركّبات **D** و **E** و **F** اعتمادًا على البيانات الآتية:

D: التركيب العنصري: C 89.94 %، H 10.06 %؛ 6 إشارات في طيف الرنين المغناطيسي النووي لـ ^{13}C .

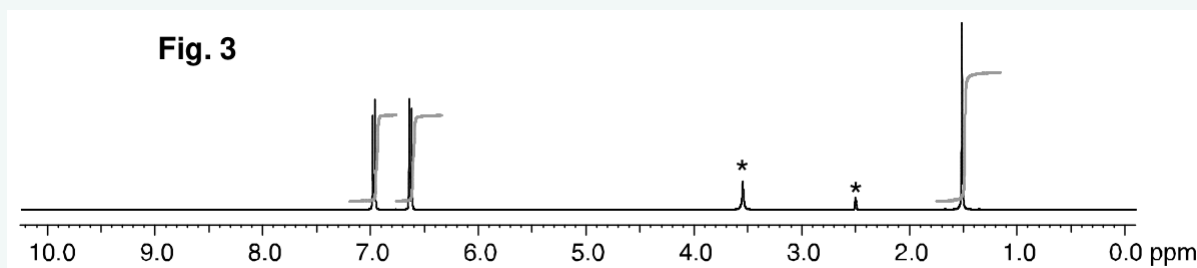
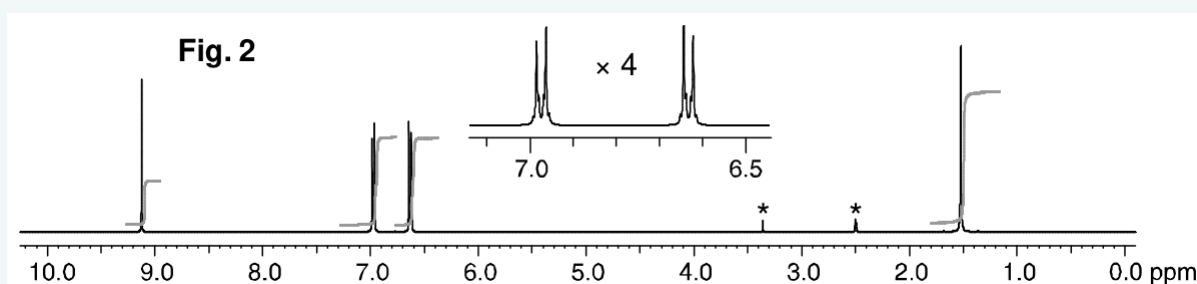
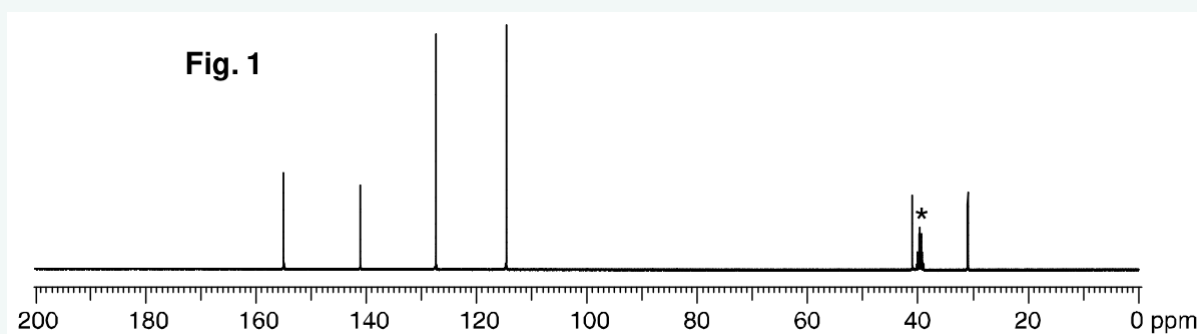
E: التركيب العنصري: C 88.82 %، H 11.18 %؛ 4 إشارات في طيف الرنين المغناطيسي النووي لـ ^{13}C .

F: التركيب العنصري: C 88.82 %، H 11.18 %؛ 5 إشارات في طيف الرنين المغناطيسي النووي لـ ^{13}C .

يؤدي تمرير فقاعات الأكسجين عبر محلول ساخن من **D** إلى تكوين **G**، الذي يعطي الفينول (هيدروكسي بنزين) والأسيتون (البروبانون) عند تعريضه لحمض. ويحول **G** لون ورق النشا واليوديد من الأبيض إلى الأزرق الداكن. ويظهر **G** ست إشارات في طيف الرنين المغناطيسي النووي لـ ^{13}C ، والإشارات الآتية في طيف الرنين المغناطيسي النووي لـ ^1H : δ 7.78 (1H, s)، 7.45 – 7.22 (5H, m)، 1.56 (6H, s)؛ وتؤدي إضافة D_2O إلى اختفاء الإشارة عند $\delta = 7.78$.

5.4 ارسم الصيغة البنائية للمركب **G**.

يؤدي تعريض الفينول والأسيتون لحمض الهيدروكلوريك إلى تكوين المركب **H**. ويُعرض طيف الرنين المغناطيسي النووي لـ ^{13}C للمركب **H** في الشكل 1. ويُعرض طيف الرنين المغناطيسي النووي لـ ^1H في الشكل 2، مع تكبير بمقدار أربعة أضعاف للمنطقة 6.5 – 7.1 ppm. ويُعرض طيف الرنين المغناطيسي النووي لـ ^1H بعد إضافة قطرة من D_2O في الشكل 3. وقد وُسمت القمم الناتجة عن المذيب بعلامة النجمة (*).



5.5 ارسم الصيغة البنائية للمركب **H**.

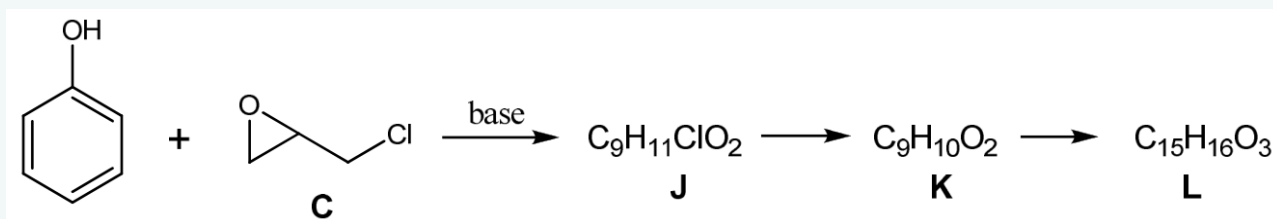
5.6 ارسم صيغة رنين واحدة للفينول تفسر تكوين **H** بانتقائية موضعية.

يتكوّن أيضًا مركب ثانٍ، **I**، في تفاعل الفينول مع الأسيتون. ويظهر طيف الرنين المغناطيسي النووي لـ ^{13}C للمركب **I** اثنتي عشرة إشارة. ويظهر طيف الرنين المغناطيسي النووي لـ ^1H الإشارات الآتية:

δ 7.50 – 6.51 (8H, m)، 1.67 (6H, s)، 4.45 (1H, s)، 5.19 (1H, s)؛ وتؤدي إضافة D_2O إلى اختفاء الإشارتين عند $\delta = 5.19$ و $\delta = 4.45$.

5.7 ارسم صيغة بنائية للمركب A.

يتفاعل فائض من الفينول مع الإبيكلوروهيدرين **C** في وجود قاعدة، فيعطي المركب **L** الذي يُظهر 6 إشارات في طيف الرنين المغناطيسي النووي لـ ^{13}C . وإذا أُوقف التفاعل قبل اكتماله، أمكن أيضاً عزل المركبين **J** و **K**. ويتكوّن المركب **L** من المركب **K**، ويتكوّن المركب **K** من المركب **J**.



5.8 ارسم الصيغ البنائية للمركبات J و K و L.

تؤدي معالجة **H** بفائض كبير من الإبيكلوروهيدرين **C** وبقاعدة إلى تكوين مونومر ثنائي الإيبوكسيد **M**. ولا يحتوي **M** على ذرات كلور أو مجموعات OH.

5.9 ارسم الصيغة البنائية للمركب M.

تؤدي معالجة **H** بفائض طفيف من الإبيكلوروهيدرين وبقاعدة إلى تكوين **N**. ويكون **N** على الصورة: مجموعة طرفية 1- [وحدة متكررة] n -مجموعة طرفية 2، حيث تبلغ قيمة n نحو 10 – 15. ولا يحتوي **N** على ذرات كلور، ويحتوي على مجموعة OH واحدة في كل وحدة متكررة.

5.10 ارسم الصيغة البنائية للمركب N وفق الصورة المبينة أعلاه:

(مجموعة طرفية 1- [وحدة متكررة] n -مجموعة طرفية 2).

5.11 ارسم الوحدة المتكررة لراتنج الإيبوكسي البوليمري O الناتج من تفاعل ثنائي الإيبوكسيد M مع الإيثان-1,2-ثنائي الأمين.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

في البنى البوليمرية أدناه، يرمز [*] إلى نقطة اتصال، وليس إلى ذرة فعلية. نعرّف:

- **Q:** مجموعة 4,4'-إيزوبروبيلدين ثنائي الفينيلين، c1ccc(C(C)(C)c2ccc([*])cc2)cc1[*]، كل نقطة اتصال خارجية في الموضع بارا بالنسبة إلى مجموعة C(CH3)2 المركزية.
- **g:** مجموعة الغليسيديل (أوكسيران-2-يل ميثيل)، CC1CO1[*]، وتتصل عبر ذرة كربون الميثيلين الواقعة خارج الحلقة.

لا تحدّد الشروط الكيمياء الفراغية المطلقة. لذلك لا تحدّد صيغ SMILES للنواتج الكيرالية التشكيل الفراغي؛ والمقصود هو نواتج راسيمية أو مخاليط من المتماكبات الفراغية.

- **5.1 — A:** كلوريد الأليل، 3-كلوروبروب-1-ين، **B:** 1,3-ثنائي كلوروبروبان-2-ول، OC(CC1)CC1.

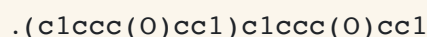
- **5.2 —** كاشف مناسب هو هيدروكسيد الصوديوم، NaOH، [Na+].[OH-].

- **5.3 — D:** الكومين (بروبان-2-يل بنزين)، **E:** 1,4-ثنائي إيزوبروبيل بنزين، CC(C)c1ccccc1C(C)c1ccccc1.

- **F:** 1,2-ثنائي إيزوبروبيل بنزين، CC(C)c1ccc(C(C)c1ccccc1)cc1.

- **5.4 — G:** هيدروبيروكسيد الكومين، CC(C)(OO)c1ccccc1.

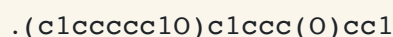
• 5.5 — H: بيسفينول 2,2-A،-بيس(4-هيدروكسي فينيل)بروبان، CC(C)



• 5.6 — صيغة الرنين المساهمة للفينول ذات الأوكسونيوم والكربانيون في الموضع بارا،

C1C=C[CH-]C=C1=[+OH] تحمل ذرة الأكسجين شحنة موجبة، وتحمل ذرة الكربون الواقعة في الموضع بارا بالنسبة إلى الأكسجين شحنة سالبة.

• 5.7 — 2-I-(2-هيدروكسي فينيل)-2-(4-هيدروكسي فينيل)بروبان، وهو متماكب أورثو/بارا لبيسفينول CC(C) A،

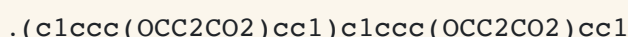


• 5.8 — 1-J-كلورو-3-فينوكسي بروبان-2-ول، K. OC(CCl)COc1cccc1. إيثر فينيل غليسيديل، 2-

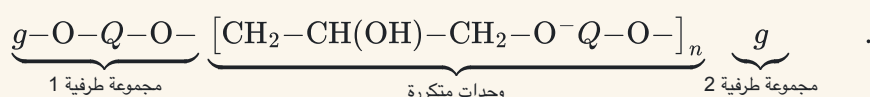
(فينوكسي ميثيل)أوكسيران، 3,1 L: c1ccc(OCC2CO2)cc1. ثنائي فينوكسي بروبان-2-ول،



• 5.9 — M: إيثر ثنائي الغليسيديل لبيسفينول A (DGEBA)، CC(C)



• 5.10 — N: أوليغومر بيسفينول A-الإبيكلوروهيدرين المنتهي بمجموعتي غليسيديل،



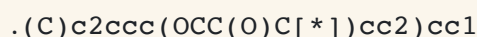
وصيغة SMILES للجزء المتكرر فيه هي CC(O)COc1ccc(C(C)(C)c2ccc(O[*])cc2)cc1[*]

• 5.11 — O: راتنج DGEBA المصلد بالإيثان-1,2-ثنائي الأمين. والجسر الناتج من فتح حلقتي DGEBA هو

CC(O)COc1ccc(C(C)(C)c2ccc(OCC(O)C[*])cc2)cc1[*]

بعد تمام تفاعله هي CCN[*]N[*]N[*]N[*]، حيث تتصل كل ذرة نيتروجين بجسرين من هذا النوع. والوحدة

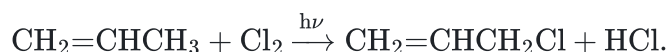
المتكررة الخطية الأولية، قبل التفاعل الإضافي لروابط N-H المتبقية، هي NCCNCC(O)COc1ccc(C(C)[*])cc1



الحل

5.1 — الكلورة الألييلية وتكوين الكلوروهيدرين

يخضع البروبين، C=CC، لاستبدال ألييلي بالكلور، C1C1، في الشروط الضوئية الكيميائية المقصودة في المخطط. ويؤدي استبدال ذرة هيدروجين ألييلية إلى تكوين A، كلوريد الأليل:



والناتج المصاحب هو كلوريد الهيدروجين، Cl.

ثم يُضاف حمض الهيبيكلوروز، OC1، عبر الرابطة المزدوجة. وفي الكلوروهيدرين الرئيس المتوقع، تقع مجموعة الهيدروكسيل على ذرة كربون الألكين الأكثر استبدالاً:

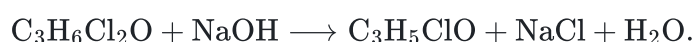


وبذلك يحتوي B على ذرة كربون مركزية تحمل مجموعة هيدروكسيل، وعلى مجموعتي كلوروميثيل متماثلتين.

5.2 — تكوين الإبيكلوروهيدرين

يحول هيدروكسيد الصوديوم B إلى ألكوكسيده، 3,1-ثنائي كلوروبروبان-2-ولات، C(CCl)CC1[-O]، وتهاجم ذرة الأكسجين إحدى نرتي كربون الكلوروميثيل المجاورتين داخل الجزيء، فتزيج أيون الكلوريد، [Cl-]، وتشكل حلقة الإبيوكسيد الثلاثية الأعضاء.

والناتج C هو الإبيكلوروهيدرين، 2-(كلوروميثيل)أوكسيران، ClCC1CO1. والمعادلة الكلية الموزونة هي



أما الناتجان الآخران فهما كلوريد الصوديوم، $[+Na] \cdot [-Cl]$ ، والماء، O . وتؤدي مجموعتا الكلوروميثيل المتكافئتان في **B** إلى تكوين **C** الراسيمي.

5.3 — تعيين الألكيل بنزينات

باستخدام الكتلتين الموليتين الذريتين القياسيتين 12.01 g mol^{-1} للكربون و 1.008 g mol^{-1} للهيدروجين، تعطي عينة كتلتها 100.00 g ما يأتي:

المركب	كمية ذرات الكربون	كمية ذرات الهيدروجين	النسبة الذرية H:C
D	$89.94/12.01 = 7.489 \text{ mol}$	$10.06/1.008 = 9.980 \text{ mol}$	1.333
E, F	$88.82/12.01 = 7.396 \text{ mol}$	$11.18/1.008 = 11.09 \text{ mol}$	1.500

تعطي ألكلة البنزين، $c1ccccc1$ ، بعدد k من جزيئات البروبين الصيغة الجزيئية

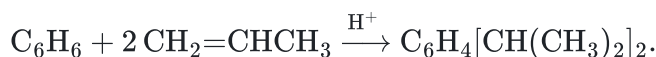
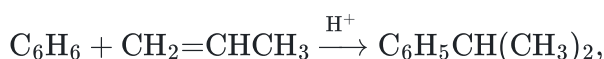


ومن ثم،

$$\frac{6+6k}{6+3k} = \begin{cases} 4/3 & \Rightarrow k=1, \\ 3/2 & \Rightarrow k=2. \end{cases}$$

إذاً، صيغة **D** هي C_9H_{12} ، في حين أن صيغة كل من **E** و **F** هي $C_{12}H_{18}$.

يُمثل الحفّاز الحمضي بأيون الهيدروجين، $[+H]$. وتنتج بروتنة البروبين نوعاً إلكتروفيلياً ثانوياً من الإيزوبروبيل، يُمثل بـ **كاتيون البروبان-2-يل**، $C[CH_2]^+$. ولذلك يُدخل الاستبدال العطري الإلكتروفيلي مجموعات إيزوبروبيل:



تنطبق المعادلة الثانية على ناتجَي أورثو وبارا كل على حدة.

وتحدّد تكافؤات ذرات الكربون فيها الصيغ البنائية:

المركب	بيئات الكربون العطري	بيئات كربون السلسلة الجانبية	المجموع
D: الكومين	4: إيبسو، أورثو، ميتا، بارا	2: الميثين ومجموعتا الميثيل المتكافئتان	6
E: بارا-ثنائي إيزوبروبيل بنزين	2: ذرات الكربون المستبدلة وذرات الكربون الحاملة للبروتونات	2	4
F: أورثو-ثنائي إيزوبروبيل بنزين	3: ثلاثة أزواج متكافئة	2	5

أما متماكب ميتا فستكون له أربع بيئات عطرية وست إشارات كربون إجمالاً، ولذلك لا يتوافق مع **E** أو **F**. كما تعيد الصيغ إنتاج النسب العنصرية المذكورة ضمن دقتها المعلنة.

5.4 — هيدروبيروكسيد الكومين

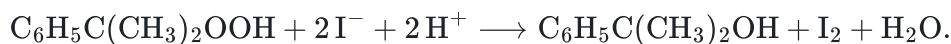
تعطي أكسدة الموضع البنزيلي في الكومين بثنائي الأكسجين، $O=O$ ، المركب **G**:



تدعم البيانات وجود هيدروبيروكسيد:

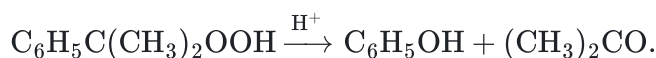
- تدلّ البروتونات العطرية الخمسة على مجموعة فينيل أحادية الاستبدال.
- تقابل الإشارة الأحادية ذات التكامل $6H$ عند $\delta = 1.56$ مجموعتي ميثيل متكافئتين متصلتين بذرة كربون لا تحمل هيدروجيناً.
- تعود الإشارة الأحادية القابلة للتبادل ذات التكامل $1H$ عند $\delta = 7.78$ إلى بروتون الهيدروبيروكسيد.
- تعطي أربع بيئات للكربون العطري، وذرة كربون مركزية واحدة، وبيئة ميثيل واحدة، ست إشارات لـ ^{13}C .

يؤكسد الهيدروبيروكسيد اليوديد إلى اليود، فينتج اللون الأزرق الداكن المميز للنشا-اليود. ومن المعادلات الموزونة لذلك



هنا يُمثَّل اليوديد بـ $[\text{I}^-]$ ، واليود بـ I_2 ، وناتج الاختزال العضوي هو كحول الكوميل، 2-فينيل بروبان-2-ول، $\text{CC}(\text{C})\text{c1ccccc1}$.

تعطي إعادة ترتيب هوك المحفزة حمضياً للمركب **G** الفينول، Oc1ccccc1 ، والأسيتون، $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$:



5.5 — بيسفينول A

يتكاثف جزيئان من الفينول مع جزيء واحد من الأسيتون، مع فقد جزيء ماء واحد:



في **H**، تقع كل مجموعة هيدروكسيل في الموضع بارا بالنسبة إلى مجموعة الإيزوبروبيليدين المركزية.

تثبت الأطياف التناظر ونمط الاستبدال:

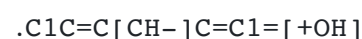
الإزاحة التقريبية لـ ^1H	التكامل	التعيين
9.1 ppm	2H	مجموعتا OH فينوليتان متكافئتان
7.0 ppm	4H	إحدى مجموعتي البروتونات العطرية
6.65 ppm	4H	المجموعة الأخرى من البروتونات العطرية
1.55 ppm	6H	مجموعتا ميثيل متكافئتان

تعطي مجموعتا البروتونات العطرية النمط المميز لحقتين متكافئتين ثنائيتين الاستبدال في الموضعين بارا. وتزيل إضافة أكسيد الديوتيريوم، $[\text{2H}] [\text{2H}] \text{O}$ ، إشارة رنين OH عن طريق تبادل الهيدروجين-الديوتيريوم.

باستثناء قمم المذيب الموسومة بنجمة، يحتوي طيف ^{13}C على ست إشارات: أربع بيئات عطرية، وذرة الكربون المركزية الرباعية، وذرات كربون الميثيل المتكافئة. وهذا يعين بيسفينول **A**.

5.6 — الرنين والانتقائية الموضعية

استخدم صيغة الرنين المساهمة



لرسمها بدقة، أعط ذرة كربون الحلقة الحاملة للهيدروكسيل الرقم 1:

- ارسم رابطة مزدوجة من ذرة الكربون 1 إلى الأكسجين؛ تحتفظ ذرة الأكسجين بذرة الهيدروجين المرتبطة بها وتحمل شحنة موجبة.
- ارسم رابطتين مزدوجتين في الحلقة بين ذرتي الكربون 2-3 وبين ذرتي الكربون 5-6.
- ضع شحنة سالبة على ذرة الكربون 4، الواقعة في الموضع بارا بالنسبة إلى الأكسجين؛ وتحتفظ ذرة الكربون هذه بذرة الهيدروجين المرتبطة بها.

يتمثل تدفق الإلكترونات في منح زوج إلكترون حُر من الأكسجين إلى رابطة الأكسجين-الكربون، بالتزامن مع انتقال إلكترونات π في الحلقة نحو ذرة كربون بارا. وهذه صيغة مساهمة في رنين الفينول، وليست ناتج تفاعل مستقلاً.

وتُظهر ازدياد الكثافة الإلكترونية عند الموضع بارا. وتزيد صيغ مساهمة مماثلة الكثافة الإلكترونية عند موضعي أورثو. ولذلك يوجّه الفينول الاستبدال الإلكتروني إلى مواضع أورثو وبارا؛ وتفضّل مواضع بارا الأقل ازدحاماً تكون **H**.

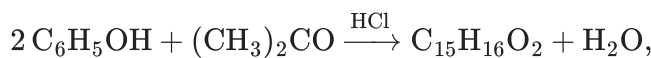
5.7 — متماكب أورثو/بارا للبيسفينول

يحتوي المركب **I** على مجموعتي OH فينوليتين غير متكافئتين: إذ تختفي إشارتهما الأحاديتان المنفصلتان، بتكامل 1H لكل منهما، بعد إضافة أكسيد الديوتيريوم. وتتوافق بروتونات العطرية الثمانية وبروتونات الميثيل الستة المتكافئة مع متماكب آخر لبيسفينول **A**.

يُميّز عدد إشارات الكربون بنية أورثو/بارا:

$$\underbrace{6}_{\text{حلقة ثنائية الاستبدال في موضعي أورثو}} + \underbrace{4}_{\text{حلقة ثنائية الاستبدال في موضعي بارا}} + \underbrace{1}_{\text{الكربون المركزي}} + \underbrace{1}_{\text{مجموعتا الميثيل المتكافئتان}} = 12.$$

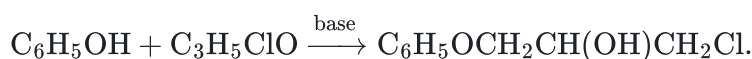
لذلك ارسم إحدى مجموعتي الهيدروكسيل في الموضع أورثو بالنسبة إلى المستبدل الكربوني المركزي، والأخرى في الموضع بارا بالنسبة إليه. ومعادلة التكاثر الموزونة هي



حيث يمتلك الناتج $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ نمط اتصال الذرات المحدد للمركب I.

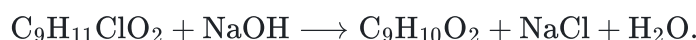
5.8 — الكلوروهيدرين وإيثر الغليسيد وثنائي الإيثر

تنتج القاعدة أيون الفينوكسيد، $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ ، الذي يهاجم ذرة الكربون الأقل استبدالاً في حلقة الإيبوكسيد للمركب C. ويعطي فتح الحلقة وانتقال البروتون المركب J:

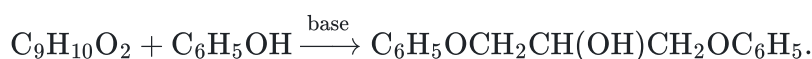


وصيغة هذا الناتج هي $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ClO}_2$ ، كما هو مطلوب.

ثم تعزز القاعدة إزاحة الكلوريد داخل الجزيء، فيتكون الإيبوكسيد K:



ويؤدي هجوم إضافي للفينوكسيد إلى فتح K عند ذرة كربون الإيبوكسيد الطرفية:



وصيغة L الناتج هي $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$. وطرفاه متماثلان، ولذلك تتألف إشارات الكربون الست فيه من:

بيئة للهيدروكسي ميثين المركزي 1 + بيئة لمجموعتي الميثيلين المتكافئتين 1 + بيئات للفينيل 4

5.9 — المونومر ثنائي الإيبوكسيد

تخضع كل مجموعة فينولية في H لتتابع تكون الكلوروهيدرين/إغلاق الحلقة الذي تقرر في 5.8. ومع وجود فائض كبير من الإيبكلوروهيدرين، يتحول الطرفان إلى إيثر غليسيد، فينتج M.

ارسم هيكل بيسفينول A يحمل وصلة $-\text{O}-\text{CH}_2-$ متصلة بحلقة أوكسيان عند كل موضع بارا. وتصل ذرة أكسجين الأوكسيان بين ذرة كربون الميثين المجاورة لها وذرة كربون الميثيلين الطرفية.

والتفاعل الكلي الموزون هو



ذرات الأكسجين الأربع في M هي ذرتا أكسجين إيثر أريلي وذرتا أكسجين إيبوكسيد. ولا توجد مجموعات OH أو ذرات كلور.

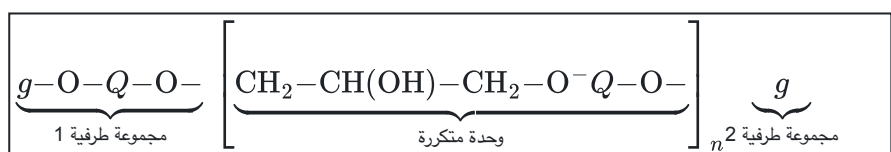
5.10 — الأوليغومر ومجموعاته الطرفيتان

مع وجود فائض أصغر من الإيبكلوروهيدرين، تفتح المجموعات الفينولية أيضاً مجموعات إيبوكسيد الغليسيد على جزيئات أخرى. وتُنشئ كل خطوة من خطوات إطالة السلسلة هذه الوصلة



التي تحتوي على مجموعة كحول ثانوي واحدة بالضبط.

والبنية المطلوبة هي



وصيغ SMILES للأجزاء، مع نقاط الاتصال، هي:

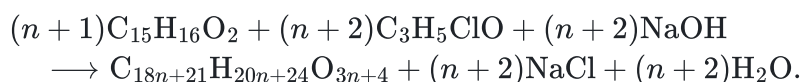
الجزء	SMILES
المجموعة الطرفية 1: نهاية إيثر بيسفينول A المرتبطة بالغليسيديل	<chem>CC(C)(c1ccc(OCC2CO2)cc1)c1ccc(O[*])cc1</chem>
الوحدة المتكررة	<chem>CC(O)COc1ccc(C(C)(C)c2ccc(O[*])cc2)cc1[*]</chem>
المجموعة الطرفية 2: مجموعة غليسيديل	<chem>CC1CO1[*]</chem>

صل الذرات المجاورة لنقاط الاتصال المتناظرة، مع حذف الذرات الوهمية. وكلتا النهايتين إيبوكسيديتان. وتضيف كل وحدة متكررة مجموعة OH واحدة، ولا يبقى أي كلور. وبوضع $n = 0$ نحصل مجدداً على **M**، وهو ما يتحقق به تعيين المجموعتين الطرفيتين.

وصيغة الوحدة المتكررة هي $C_{18}H_{20}O_3$ ، وصيغة الأوليغومر الكامل هي



ويمكن كتابة معادلة تحضيره الموزونة كما يأتي



عندما تكون $15-n = 10$ ، تكون النسبة المثالية بين الإبيكلوروهيدرين وبيسفينول A المندمجين في الناتج

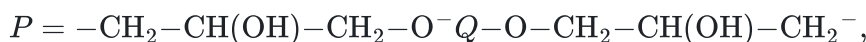
$$\frac{n+2}{n+1} = 1.063-1.091 \text{ mol mol}^{-1},$$

وهي متوافقة مع فائض مولي طفيف من الإبيكلوروهيدرين.

5.11 — فتح الحلقة بالأمين والتشابك

يهاجم الإيثان-1,2-ثنائي الأمين، NCCN، ذرة الكربون الأقل استبدالاً في كل إيبوكسيد. وتصبح ذرة أكسجين الإيبوكسيد جزءاً من مجموعة OH، بينما تشكل ذرة الكربون الطرفية التي تعرضت للهجوم رابطة كربون-نيتروجين. ولا يفقد أي جزيء صغير.

نعرف الجسر P الناتج من فتح حلقتي **M** كما يأتي



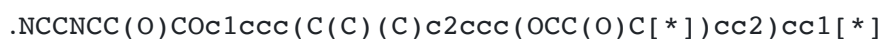
وصيغة SMILES لهذا الجزء هي



إذا تفاعلت كل ذرة نيتروجين أمينية مرة واحدة، فإن الوحدة المتكررة الخطية الناتجة من الإضافة تكون



وصيغة SMILES لهذا الجزء هي



ويُستنتج تركيب الوحدة المتكررة المقابلة بالإضافة المباشرة:



تبقى على كل ذرة نيتروجين رابطة N-H واحدة. ويمكن لهذه الأمينات الثانوية أن تفتح حلقات إيبوكسيد إضافية، فتنتج روابط تشابك. وفي الراتنج الذي اكتمل تفاعله، تكون لكل ذرة نيتروجين ثلاث روابط مع الكربون: واحدة مع جسر الإيثيلين، واثنان مع مجموعتي ميثيلين ناتجتين من فتح الإيبوكسيد.

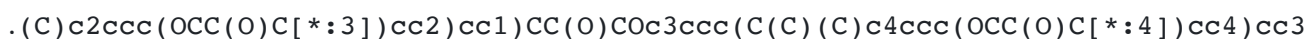
لرسم هذا النمط الشبكي بدقة:

1. ارسم ذرتي نيتروجين موصولتين بـ $-CH_2-CH_2^-$.

2. أضف إلى كل ذرة نيتروجين رابطتين أخريين مع ذراعين من $-CH_2-CH(OH)-CH_2-O^-$.

3. مدد كل ذراع عبر Q ، ثم عبر ذراع أخرى من $-O-CH_2-CH(OH)-CH_2^-$ إلى ذرة نيتروجين في موضع آخر من الراتنج.

ومن أمثلة الخلايا البنائية ذات نقاط الاتصال الأربع



تنتهي نقطتا الاتصال 1 و 2 عند ذرتي نيتروجين؛ وتنتهي نقطتا الاتصال 3 و 4 عند ذرتي كربون ميثيلين. صل نهايات النيتروجين بنهايات الميثيلين في خلايا أخرى. وهذا يحدد نمط الاتصال التساهمي الموضعي؛ ولا يلزم أن يكون ترتيب التشابك بعيد المدى دورياً.

تحتوي الخلية التي اكتمل تفاعلها على جزيئين من **M** لكل جزيء ثنائي أمين، لأن جزيء ثنائي أمين واحدًا يوفر أربع روابط N-H قابلة للتفاعل:

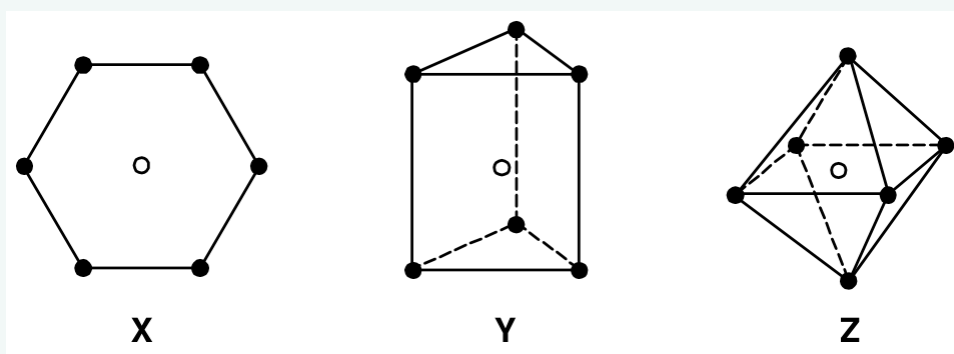


وهي تحتوي على أربع مجموعات OH متكوّنة حديثاً، ولا تحتوي على روابط N-H متبقية.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.

المسألة 6: معقدات الفلزات الانتقالية

استخدم ألفرد فيرنر تقنية «عدّ المتماكبات» لاستنتاج بنية المعقدات الفلزية ذات العدد التناسقي ستة. وتُعرض أدناه ثلاثة من الأشكال التي درسها.



في كل بنية، تبين الدائرة الفارغة موضع ذرة الفلز المركزية، وتبين الدوائر الممتلئة مواضع الربيطات. البنية **X** سداسية مستوية، والبنية **Y** منشورية ثلاثية، والبنية **Z** ثمانية السطوح.

لكل شكل من الأشكال الثلاثة بنية واحدة فقط عندما تكون الربيطات كلها متماثلة، أي عندما تكون الصيغة العامة للمعقد MA_6 ، حيث **A** هي الربيط. ولكن عند إحلال ربيطة غير كيرالية واحدة أو أكثر محل الربيطات غير الكيرالية **A**، قد تتمكن كل بنية من تكوين تماكبات هندسية. وقد يكون من الممكن أيضاً أن يكون واحد أو أكثر من التماكبات الهندسية نشطاً ضوئياً وأن يوجد على هيئة أزواج من التماكبات المرآتية.

6.1 أكمل الجدول أدناه لتبين عدد التماكبات الهندسية التي يمكن أن تتكون لكل بنية من البنى **X** و **Y** و **Z** عند إحلال ربيطات أحادية السن **B** أو ربيطات متناظرة ثنائية السن، يُرمز إليها بـ **C**، محل الربيطات أحادية السن **A**. لا يمكن للربيطات ثنائية السن **C** أن تصل إلا بين ذرتين في موضعين متجاورين، أي المواضع المتصلة بخط في البنى **X** و **Y** و **Z**.

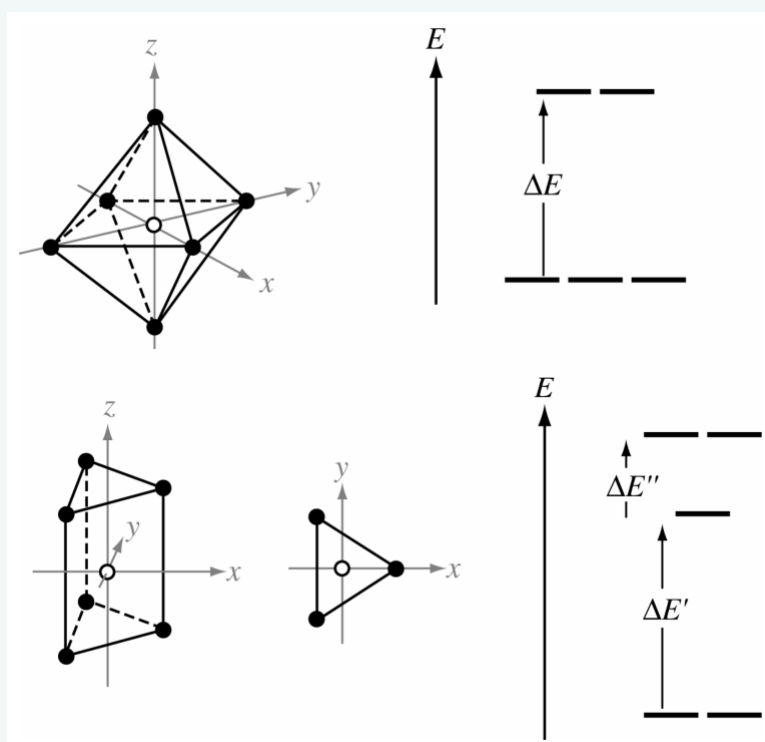
اكتب في كل حالة عدد التماكبات الهندسية في الحيز المخصص. إذا كان أحد التماكبات يوجد على هيئة زوج من التماكبات المرآتية، فأضف نجمة، *، في الخانة. وإذا كان اثنان منها يوجدان على هيئة زوجين من التماكبات المرآتية، فأضف نجمتين، وهكذا. على سبيل المثال، إذا كنت تعتقد أن لبنية معينة خمسة تماكبات هندسية، ثلاثة منها توجد على هيئة أزواج من التماكبات المرآتية، فاكتب 5***

عدد التماكبات الهندسية المتوقع

سداسي مستوي X	منشوري ثلاثي Y	ثماني السطوح Z	
1	1	1	MA_6

ثمانى السطوح Z	منشوري ثلاثى Y	سداسى مستوي X	
			MA_5B
			MA_4B_2
			MA_3B_3
			$MA_4(C-C)$
			$MA_2(C-C)_2$
			$M(C-C)_3$

لا توجد معقدات معروفة تتخذ الهندسة السداسية المستوية **X**، ولكن توجد بنى معروفة تتخذ الهندسة المنشورية الثلاثية **Y** والهندسة الثمانية السطوح **Z**. في هذه المعقدات، تكون للمدارات المشتقة من مدارات d للفلز طاقات مختلفة تبعاً لهندسة المعقد. وتُعرض أدناه أنماط الانتشار للهندسة المنشورية الثلاثية والهندسة الثمانية السطوح.



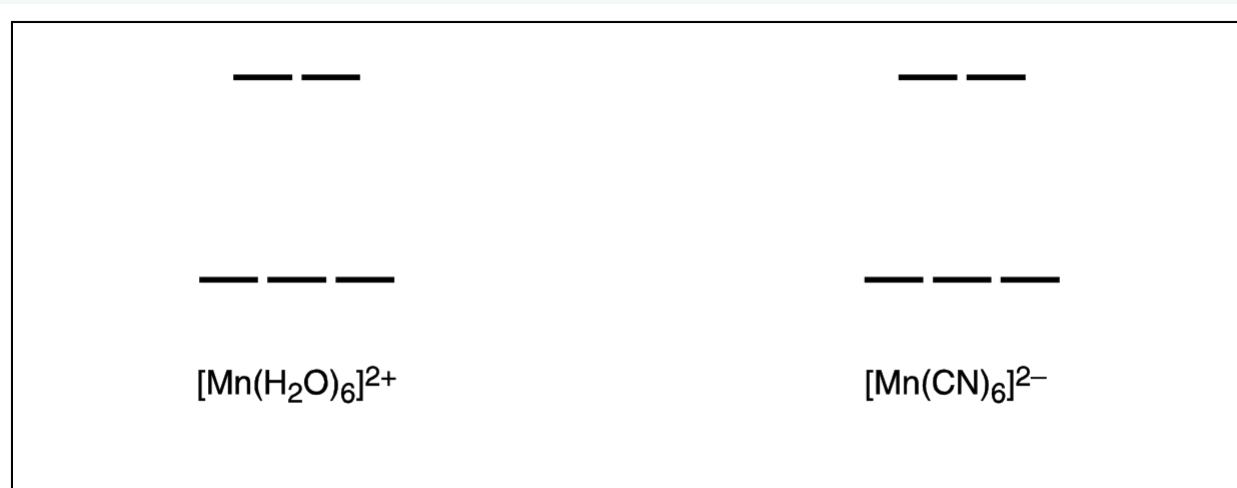
تعتمد فروق الطاقة، ΔE و $\Delta E'$ و $\Delta E''$ ، على المعقد المعني.

6.2 عيّن مدارات d في كل نمط من أنماط الانتشار المبينة أدناه.

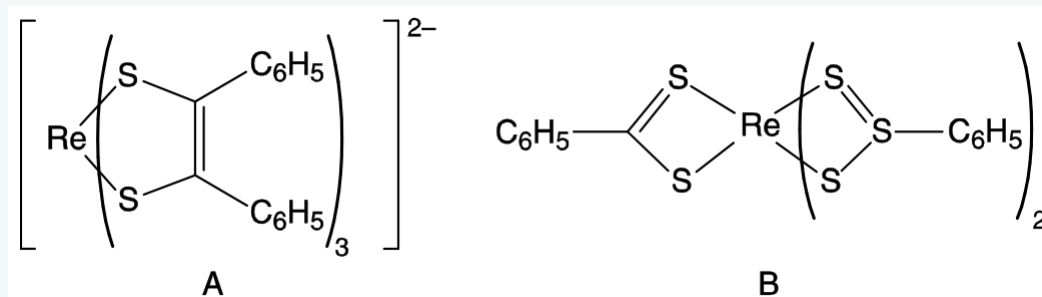


المعقدان $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ و $[Mn(CN)_6]^{2-}$ كلاهما ثمانية السطوح. لأحدهما عزم مغناطيسي مقداره 5.9 BM، وللآخر عزم مغناطيسي مقداره 3.8 BM، وعليك تحديد أيهما يخص كل معقد.

6.3 ارسم التوزيع الإلكتروني لكل من المعقدين على المخطط أدناه.



قيس العزم المغناطيسي للمعقدين **A** و **B** المبيين أدناه، فوجد أنهما 1.9 و 2.7 BM، عليك تحديد أيهما يخص كل معقد.



6.4 ارسم مخططي انشطار المدارات للمعقدين، مع تضمين توزيعات الإلكترونات.

المعقدات الثمانية السطوح أكثر شيوعاً بكثير من المعقدات المنشورية الثلاثية. عزل فيرنر خمسة مركبات **C - G** تحتوي على Co(III) و Cl و NH_3 فقط، ويحتوي كل منها على معقد ثنائي السطوح واحد. (يوجد في الواقع مركب سادس، لكن فيرنر لم يتمكن من عزله.) كانت الناقلات المولية لمركبات فيرنر الخمسة كما هو مبين أدناه. وقد استقرت الناقلات إلى التخفيف اللانهائي، وعُبر عنها بوحدة اصطلاحية. لا يتفاعل المركب **G** مع AgNO_3 المائي؛ وتتفاعل المركبات **C** و **D** و **E** بنسب ستوكيومترية مختلفة مع AgNO_3 المائي؛ ويتفاعل **E** و **F** بالنسبة الستوكيومترية نفسها مع AgNO_3 المائي.

	G	F	E	D	C	
الناقلية المولية	~ 0	249	249	372	510	

6.5 اقترح، بقدر ما تستطيع، بنية لكل مركب من المركبات **C - G**.

كان فيرنر أيضاً أول من فصل المتماكين المرآتين لمركب ثنائي السطوح، **H**، لا يحتوي على ذرات كربون. يتكون المركب **H** من الكوبالت والأمونيا والكلوريد فقط، إضافة إلى نوع كيميائي أكسجيني يمكن أن يكون H_2O أو HO^- أو O^{2-} . يحتوي المركب على أيونات كوبالت ذات تناسق ثنائي السطوح. ويمكن إزالة الكلوريد كله بسهولة من المركب بمعايرته بنترات الفضة المائية. تطلبت عينة كتلتها 0.2872 g من **H** (لا تحتوي على ماء تبلور) حجماً قدره 22.8 cm^3 من محلول نترات الفضة ($c = 0.100 \text{ mol dm}^{-3}$) لاستبدال الكلوريد كله.

6.6 احسب النسبة المئوية الكتلية للكلوريد في **H**.

المركب **H** ثابت تجاه الأحماض، لكنه يتحلل مائياً في الوسط القلوي. سُخِنَت عينة كتلتها 0.7934 g من **H** (لا تحتوي على ماء تبلور) مع فائض من هيدروكسيد الصوديوم المائي. فتكوّن أكسيد الكوبالت(III) وانطلق غاز الأمونيا. فُصِلَت الأمونيا الناتجة بالتقطير وامتصت في 50.0 cm^3 من HCl المائي ($c_{\text{HCl}} = 0.500 \text{ mol dm}^{-3}$). وتطلب تعادل HCl المتبقي 24.8 cm^3 من محلول KOH المائي ($c_{\text{KOH}} = 0.500 \text{ mol dm}^{-3}$).

ثُرُك المعلق المتبقي من أكسيد الكوبالت(III) ليبرد، وأُضيف نحو 1 g من يوديد البوتاسيوم، ثم حُمِّض المزيج باستخدام HCl المائي. ثم عُوِير اليود المتحرر بمحلول مائي من ثيوكبريتات الصوديوم ($c = 0.200 \text{ mol dm}^{-3}$)، وتطلب اكتمال التفاعل 21.0 cm^3 .

6.7 احسب النسبة المئوية الكتلية للأمونيا في H.

6.8 أعط معادلة تفاعل أكسيد الكوبالت(III) مع يوديد البوتاسيوم في وسط حمضي مائي.

6.9 احسب النسبة المئوية الكتلية للكوبالت في H.

6.10 حدّد بالحساب هوية النوع الكيميائي الأكسجيني الموجود في H. بيّن خطوات حسابك.

6.11 أعط الصيغة الأولية للمركب H.

6.12 اقترح بنية للمركب الكيرالي H.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

ترد أسماء الجزيئات وتمثيلات SMILES التناسقية في الأجزاء المقابلة من الحل.

• **6.1** تشير كل نجمة إلى تماكب هندسي واحد يوجد على هيئة زوج من التماكبات المرآتية.

الصيغة	سداسي مستو X	منشوري ثلاثي Y	ثمانى السطوح Z
MA ₆	1	1	1
MA ₅ B	1	1	1
MA ₄ B ₂	3	3*	2
MA ₃ B ₃	3	3*	2
MA ₄ (C–C)	1	2	1
MA ₂ (C–C) ₂	2	4*	2*
M(C–C) ₃	1	2	1*

• **6.2** من أدنى طاقة إلى أعلاها:

- ثمانى السطوح: $(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) < (d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$.
- منشوري ثلاثي، للنمط المعطى: $(d_{xy}, d_{x^2-y^2}) < d_{z^2} < (d_{xz}, d_{yz})$.

• **6.3**

- $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$: عالي اللف المغزلي، d^5 ، $t_{2g}^3 e_g^2$ ، خمسة إلكترونات منفردة، **BM 5.9**.
- $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$: d^3 ، t_{2g}^3 ، ثلاثة إلكترونات منفردة، **BM 3.8**.

• **6.4**

- **A**: Re(IV) ، d^3 ، منشوري ثلاثي؛ ثلاثة إلكترونات في أدنى مجموعة ثنائية المدارات، أحدها منفرد؛ **BM 1.9**.
- **B**: Re(III) ، d^4 ، ثمانى السطوح منخفض اللف المغزلي وفق معالجة المجال القوي المقصودة؛ t_{2g}^4 ، إلكترونان منفردان؛ **2.7**.

BM

• **6.5**

- **C**: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.
- **D**: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.
- **E**، **F**: التماكبان cis و trans للمركب $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ، بترتيب غير محدد.

- **G**: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ ، إما fac أو mer؛ ولا تميّز المعطيات بينهما.
- **6.6**. الكلوريد: **28.1% كتلياً**.
- **6.7**. الأمونيا: **27.0% كتلياً**.
- **6.8**. $\text{Co}_2\text{O}_3 + 2\text{I}^- + 6\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Co}^{2+} + \text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.
- **6.9**. الكوبالت: **31.2% كتلياً**.
- **6.10**. النوع الكيميائي الأكسجيني هو الهيدروكسيد، OH^- ، وتمثيله بصيغة SMILES هو $[\text{OH}]^-$.
- **6.11**. الصيغة الأولية: $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6(\text{OH})_3\text{Cl}_3$ ، أو بصورة مكافئة $\text{Co}_2\text{Cl}_3\text{H}_{21}\text{N}_6\text{O}_3$.
- **6.12**. بنية مناسبة هي **كلوريد الهكسول**، $[\text{Co}_4(\text{NH}_3)_{12}(\text{OH})_6]\text{Cl}_6$: أيون كوبالت مركزي ثماني السطوح متصل عبر ثلاثة أزواج من جسور الهيدروكسيد بثلاثة مراكز طرفية من رباعي أمين الكوبالت. ويعطي ترتيب التخلب الثلاثي حول المركز المتماكين المرآتيين Δ و Λ .

الحل

تستخدم تمثيلات SMILES التناسقية أدناه روابط تناسقية، $<-$ ، وواصفات فراغية ثمانية السطوح، OH@ ، حيثما كان ذلك مناسباً. ويمكن لوصف OH@ أن يحدد التشكيل الهندسي حتى عندما يكون المعقد غير كيرالي. وتوصف الهندسة المنشورية الثلاثية بالكلمات لأن هذه الواصفات الثمانية السطوح لا ترمّزها.

6.1 — المتماكبات الهندسية والضوئية

يُعدّ زوج المتماكبات المرآتية **متماكباً هندسياً واحداً**، مع نجمة. الربيطات A و B و C-C رموز بديلة غير محددة، ولذلك لا توجد لها أسماء جزيئية أو تمثيلات SMILES جزيئية وحيدة. بالنسبة إلى **X**، رقم المواقع الستة بالتتابع حول الشكل السداسي.

- مع ربيطة B واحدة، تكون جميع المواقع متكافئة.
- مع ربيطتين B، يمكن أن تفصل بينهما حافة واحدة أو حافتان أو ثلاث حواف: ثلاثة متماكبات.
- مع ثلاث ربيطات B، تكون المجموعات الممثلة للمواقع المشغولة هي 123 و 124 و 135: ثلاثة متماكبات.
- يمكن لربيطة مخرّبة واحدة أن تشغل أي حافة: متماكب واحد.
- يمثل ربيطتين مخرّبتين الترتيبان (34)(12) و (45)(12): متماكبان.
- ثلاث ربيطات مخرّبة ترتيب واحد هو (56)(34)(12)، مع اعتبار الترتيبات المتكافئة بالتناظر متطابقة.

جميعها غير كيرالية في نموذج المواقع والوصلات المستوي المثالي المعتمد في المسألة: فالانعكاس في المستوى الجزيئي يُبقي كل ترتيب دون تغيير.

بالنسبة إلى **Y**، سمّ رؤوس المثلث العلوي u_1, u_2, u_3 ورؤوس المثلث السفلي l_1, l_2, l_3 ، مع الحواف الرأسية $u_i l_i$. وتستنفد الترتيبات الممثلة الآتية جميع الاحتمالات:

الإحلال	الترتيبات الممثلة	الكيرالية
ربيطة B واحدة	u_1	غير كيرالي
رابطتان B	$u_1 l_2, u_1 l_1, u_1 u_2$	فقط $u_1 l_2$ كيرالي
ثلاث ربيطات B	$u_1 u_2 l_3, u_1 u_2 l_1, u_1 u_2 u_3$	فقط $u_1 u_2 l_1$ كيرالي
ربيطة مخرّبة واحدة	$(u_1 l_1), (u_1 u_2)$	كلاهما غير كيرالي
رابطتان مخرّبتان	$(u_1 l_1)(u_2 l_2), (u_1 l_1)(u_3 l_3), (u_1 u_2)(l_1 l_2), (u_1 u_2)(l_1 l_3)$	الآخر وحده كيرالي
ثلاث ربيطات مخرّبة	$(u_1 l_1)(u_2 l_2)(u_3 l_3), (u_1 u_2)(l_1 l_2)(u_3 l_3)$	كلاهما غير كيرالي

على سبيل المثال، تشغل ربيطتا B في $u_1 l_2$ طرفي قطر وجه مستطيل. ولا يمكن مطابقة صورته المرآتية عليه بدوران حقيقي. ويعطي الاختبار نفسه الترتيبين المنشوريين الآخرين المعلمين بنجمة.

بالنسبة إلى **Z**:

- للمركب MA_5B ترتيب واحد.
- للمركب MA_4B_2 ترتيبان cis و trans.
- للمركب MA_3B_3 ترتيبان fac و mer.
- يمكن لربيطة مخرية واحدة أن تشغل أي حافة من حواف ثمانية السطوح: ترتيب واحد.
- تترك الربيطتان المخريتان ربيطتي A إما في وضع cis أو في وضع trans. للترتيب cis متماكان مرآتيان Δ/Λ ؛ أما الترتيب trans فغير كيرالي.
- تعطى ثلاث ربيطات مخرية ترتيباً هندسياً واحداً له متماكان مرآتيان Δ/Λ .

تعطى هذه النتائج الجدول المكتمل في الاجابات.

6.2 — تعيين مدارات d

في المعقد الثماني السطوح، تقع الربيطات على امتداد محاور الإحداثيات. وتتعرض المدارات الموجهة على امتداد هذه المحاور لتناثر أكبر مع البسطات:

$$\underbrace{d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}}_{\substack{\text{الأدنى} \\ t_{2g}}} < \underbrace{d_{z^2}, d_{x^2-y^2}}_{\substack{\text{الأعلى} \\ e_g}}$$

وعليه، اكتب d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} على الخطوط الثلاثة السفلى و $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ على الخطين العلويين، بأي ترتيب داخل كل مجموعة متساوية الطاقة.

بالنسبة إلى نمط الانشطار المنشوري الثلاثي المعطى، حيث يقع z على امتداد محور المنشور:

$$\underbrace{d_{xy}, d_{x^2-y^2}}_{\text{المجموعة الثانية الأدنى}} < \underbrace{d_{z^2}}_{\text{المستوى المفرد الأوسط}} < \underbrace{d_{xz}, d_{yz}}_{\text{المجموعة الثانية الأعلى}} .$$

المستوى المفرد الوحيد هو d_2 . وتشكل المدارات الأربعة الأخرى الزوجين الميين المرتبطين بالتناظر.

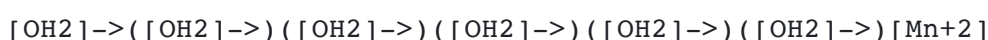
6.3 — التوزيعات الالكترونية للمنغيز

العزم المغناطيسي الناشئ عن اللف المغزلي وحده يساوي تقريباً

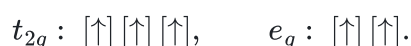
$$\mu_{\text{so}} = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM},$$

حيث n هو عدد الإلكترونات المنفردة.

لأيون سداسي أكوا الممنغنيز (II)، $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ، تمثل SMILES التناسقي الآتي:



الماء متعادل، لذا تكون حالة أكسدة المنغنيز $+2$. والمنغنيز عنصر من المجموعة 7؛ لذلك يكون Mn(II) ذا توزيع d^5 . ومع ربيطات الماء ضعيفة المجال، يكون عالي اللف المغزلي:

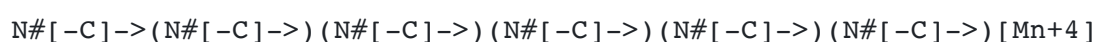


توجد خمسة إلكترونات منفردة:

$$\mu_{\text{so}} = \sqrt{5(5+2)} = \sqrt{35} = 5.92 \text{ BM.}$$

وعليه، فإن عزمه المقس هو **BM 5.9**.

لأيون سداسي سيانيدو المنغنات(IV)، $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$ ، تمثيل SMILES التاسقي الآتي:



شحنة كل ربيطة سيانيدو هي -1 ، ومن ثم

$$x + 6(-1) = -2 \implies x = +4.$$

يكون Mn(IV) ذا توزيع d^3 ، مما يعطي

$$t_{2g} : [\uparrow] [\uparrow] [\uparrow], \quad e_g : [] [].$$

إذن

$$\mu_{so} = \sqrt{3(3+2)} = \sqrt{15} = 3.87 \text{ BM},$$

وهو يقابل القيمة المقيسة **BM 3.8**. كلا المعقدين ثماني السطوح؛ والاختلاف في عدد الإلكترونات أساسي.

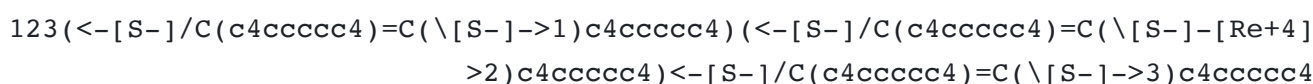
6.4 — التوزيعات الإلكترونية للرينيوم

في **A**، تكون كل ربيطة إين-ثنائي الثيولات ثنائية الشحنة السالبة. وبالتالي،

$$x + 3(-2) = -2 \implies x = +4.$$

الرينيوم عنصر من المجموعة 7، لذا يكون Re(IV) ذا توزيع d^3 .

A هو أيون ثلاثي [1,2-(Z)-ثنائي فينيل إيثين-1,2-ثنائي ثيولاتو]رينات(IV)، ويمثله تمثيل SMILES الآتي للاتصال:



يكون لأيون d^3 ثماني السطوح ثلاثة إلكترونات منفردة. أما العزم المغناطيسي الأصغر فيقابل إلكترونًا منفردًا واحدًا، وهو ما ينتج في الانشطار المنشوري الثلاثي المعطى:

الإشغال	المستوى في A، بدءًا بالأعلى
[] []	d_{xz}, d_{yz}
[]	d_{z^2}
[↑↓] [↑]	$d_{xy}, d_{x^2-y^2}$

اختيار أي مداري المجموعة الثنائية الأدنى يحتوي على الزوج اعتباطي. ومع إلكترون منفرد واحد،

$$\mu_{so} = \sqrt{3} = 1.73 \text{ BM},$$

وهو ما يتفق مع إسناد القيمة المرصودة **BM 1.9** إلى A. هندسته التناسقية منشورية ثلاثية، وهو ما لا يحدده تمثيل SMILES للاتصال بحد ذاته.

في **B**، تكون كل ربيطة كبريتية مخلبية أحادية الشحنة السالبة. وبما أن المعقد متعادل،

$$x + 3(-1) = 0 \implies x = +3,$$

فإن Re(III) يكون ذا توزيع d^4 .

عند قراءة الرمز **S** المركزي في الربيطة المتكررة على اليمين حرفيًا، يكون B هو ثنائي(بنزين ثنائي ثيوسلفيناتو)ثنائي ثيوبنزواتو(الرينيوم(III))، وله تمثيل SMILES الآتي للاتصال:



وفق معالجة المجال القوي المقصودة لمعقدات 5d هذه، يكون لـ B التوزيع الثماني السطوح منخفض اللف المغزلي:

الإشغال	المستوى في B، بدءًا بالأعلى
[] []	$e_g : d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$
[↑↓] [↑] [↑]	$t_{2g} : d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$

يوجد إلكترونان منفردان:

$$\mu_{so} = \sqrt{8} = 2.83 \text{ BM},$$

6.5 — مركبات الكوبالت التي درسها فيرنر

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_{6-k}\text{Cl}_k]^{(3-k)+}.$$

يتفق تسلسل الناقلية مع وجود أربعة أبونات وثلاثة أبونين وأيونين وصفر من الأيونات لكل وحدة صيغة:

المركب	البنية	أيونات الكلوريد المقابلة	الأيونات المذابة لكل وحدة صيغة
C	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	3	4
D	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	2	3
E	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ أحد متماكبي	1	2
F	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ المتماكب الآخر	1	2
G	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$	0	0

• C: كلوريد سداسي أمين الكوبالت(III)

$$[-Cl].[-Cl].[-Cl].[NH_3] \rightarrow ([NH_3] \rightarrow) ([NH_3] \rightarrow) ([NH_3] \rightarrow) ([NH_3] \rightarrow) ([NH_3] \rightarrow) ([NH_3] \rightarrow) [Co+3]$$

• D: كلوريد خماسي أمين كلوريدو الكوبالت(III)

$$[-Cl].[-Cl].[NH_3] \rightarrow ([NH_3] \rightarrow) ([NH_3] \rightarrow) ([NH_3] \rightarrow) ([NH_3] \rightarrow) ([-Cl] \rightarrow) [Co+3]$$

• أحد E/F: كلوريد cis-رباعي أمين ثنائي كلوريد الكوبالت(III)، بربطتي كلوريد متجاورتين، بزاوية 90° :

$$[-Cl] \cdot [NH_3] \rightarrow ([NH_3] \rightarrow) ([NH_3] \rightarrow) ([NH_3] \rightarrow) ([-Cl] \rightarrow) ([-Cl] \rightarrow) [Co@OH_{21+3}]$$

- الآخر من E/F: كلوريد trans-رباعي أمين ثنائي كلوريد الكوبالت(III)، بربيطي كلوريد متقابلتين، بزواوية 180° :

$$[-Cl].[NH_3] \rightarrow ([NH_3] \rightarrow) ([NH_3] \rightarrow) ([NH_3] \rightarrow) ([-Cl] \rightarrow) ([-Cl] \rightarrow) [Co@OH_{27+3}]$$

- قد يكون G هو fac-ثلاثي أمين ثلاثي كلوريد الكوبالت(III)، بحيث تكون ربيطات الكلوريد الثلاث جميعها في وضع cis بعضها بالنسبة إلى بعض على وجه مثلث واحد:

$$[\text{NH}_3] \rightarrow ([\text{NH}_3] \rightarrow) ([\text{NH}_3] \rightarrow) ([-\text{Cl}] \rightarrow) ([-\text{Cl}] \rightarrow) ([-\text{Cl}] \rightarrow) [\text{Co}@\text{OH}_6+3]$$

- وبدلاً من ذلك، قد يكون **G mer** ثلاثي أمين ثلاثي كلوريدو الكوبالت(III)، بحيث تكون ربيطة كلوريد في وضع **trans** والثالثة في وضع **cis** بالنسبة إلى كلتيهما:

$$[\text{NH}_3] \rightarrow ([\text{NH}_3] \rightarrow) ([\text{NH}_3] \rightarrow) ([-\text{Cl}] \rightarrow) ([-\text{Cl}] \rightarrow) ([-\text{Cl}] \rightarrow) [\text{Co@OH}_{27+3}]$$

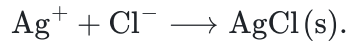
لا تميّز الناقلية ولا نتيجة ترسيب الكلوريد بين E و F، أو بين fac-G و mer-G. والمتماكب الهندسي الآخر لـ G هو المركب السادس المذكور في السؤال.

6.6 — النسبة المئوية الكتلية للكلوريد

لحسابات العددية، استخدم الكتل المولية القياسية

$$M(\text{Cl}) = 35.45, \quad M(\text{NH}_3) = 17.03, \quad M(\text{Co}) = 58.93 \text{ g mol}^{-1}.$$

يترسب أيون الكلوريد، $[-Cl]$ ، مع أيون الفضة (I)، $[+Ag]$ ، بنسبة 1:1:



تمثيل SMILES الأيوني الستوكيومتري لكلوريد الفضة هو $[+Ag] \cdot [-Cl]$ ؛ وهذا لا يصف شبكته البلورية.

$$n(Cl^-) = (0.100 \text{ mol dm}^{-3})(22.8 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 2.28 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

لذلك،

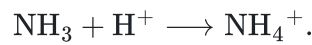
$$m(Cl^-) = (2.28 \times 10^{-3})(35.45) = 0.080826 \text{ g},$$

و

$$w(Cl^-) = \frac{0.080826}{0.2872} \times 100 = 28.1\%.$$

6.7 — النسبة المئوية الكتلية للأمونيا

تستهلك الأمونيا، N، مكافئاً واحداً من الحمض لتكوين أيون الأمونيوم، $[+NH_4]$:



تُقاس كمية الحمض المتبقي بواسطة



هنا، تمثيلات SMILES للهيدرون وأيون الهيدروكسيد والماء هي $[+H]$ و $[-OH]$ و O، على الترتيب.

في البداية،

$$n_0(H^+) = (0.500)(50.0 \times 10^{-3}) = 0.0250 \text{ mol}.$$

كمية الحمض المتبقي هي

$$n_{\text{res}}(H^+) = (0.500)(24.8 \times 10^{-3}) = 0.0124 \text{ mol}.$$

ومن ثم،

$$n(NH_3) = 0.0250 - 0.0124 = 0.0126 \text{ mol},$$

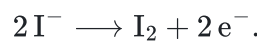
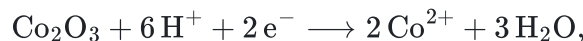
$$m(NH_3) = (0.0126)(17.03) = 0.2146 \text{ g},$$

و

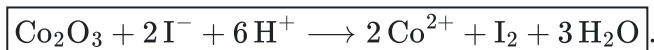
$$w(NH_3) = \frac{0.2146}{0.7934} \times 100 = 27.0\%.$$

6.8 — تفاعل أكسيد الكوبالت(III) مع اليوديد

يُختزل الكوبالت(III) إلى الكوبالت(II)، بينما يتأكسد اليوديد إلى اليود:



بالجمع نحصل على

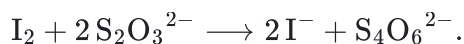


الأنواع الكيميائية ذات الصلة هي أكسيد الكوبالت(III)، وتمثيله الأيوني الستوكيومتري بصيغة SMILES هو $[Co+3] \cdot [Co+3] \cdot [O-]$

$[2] \cdot [O-2] \cdot [O-2]$ ؛ وأيون اليوديد، $[-I]$ ؛ وأيون الكوبالت(II)، $[Co+2]$ ؛ واليود، II. أكسيد الكوبالت(III) صلب ممتد البنية، لذا يحدد تمثيل SMILES الأيوني تركيبه لا بنية شبكته.

6.9 — النسبة المئوية الكتلية للكوبالت

يتفاعل اليود مع الثيوكبريتات وفقاً للمعادلة



الأيونان هما الثيوكبريتات، $\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{S}-][-\text{O}]$ ، ورباعي الثيونات، $\text{S}(=\text{O})(=\text{O})\text{SSS}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-][-\text{O}]$ ، إذن،

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.200)(21.0 \times 10^{-3}) = 4.20 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

$$n(\text{I}_2) = \frac{4.20 \times 10^{-3}}{2} = 2.10 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

من المعادلة في 6.8، تقابل ذرتا كوبالت جزيئاً واحداً من اليود:

$$n(\text{Co}) = 2n(\text{I}_2) = 4.20 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

وبالتالي،

$$m(\text{Co}) = (4.20 \times 10^{-3})(58.93) = 0.2475 \text{ g},$$

$$w(\text{Co}) = \frac{0.2475}{0.7934} \times 100 = 31.2\%.$$

6.10 — تعيين النوع الكيميائي الأكسجيني

النسبة المئوية الكتلية التي لم تُنسب إلى مكُون بعد تساوي تقريباً

$$100 - 28.14 - 27.05 - 31.20 = 13.61\%.$$

تشمل هذه النسبة الأكسجين وأي هيدروجين ينتمي إلى نوعه الكيميائي.

للعيينة التي كتلتها 0.7934 g، تكون كمية الكلوريد المستنتجة من 6.6 هي

$$n(\text{Cl}^-) = (2.280 \times 10^{-3}) \frac{0.7934}{0.2872} \approx 6.30 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

ومن ثم تعطي كميتا الكوبالت والأمونيا

$$\text{Co} : \text{NH}_3 : \text{Cl}^- = 0.00420 : 0.0126 : 0.00630 = 1 : 3 : 1.5.$$

بما أن الكوبالت في حالة الأكسدة +3 والأمونيا متعادلة، فلا بد أن يوفر النوع الكيميائي الأكسجيني

$$3 - 1.5 = 1.5$$

وحدة شحنة سالبة لكل ذرة كوبالت.

الكتلة المتبقية لكل مول من الكوبالت تساوي تقريباً

$$\frac{0.1361(0.7934 \text{ g})}{0.00420 \text{ mol}} = 25.7 \text{ g mol}^{-1}$$

لكل مول من الكوبالت. قارن الأنواع المرشحة:

النوع المرشح	الكمية المطلوبة لكل كوبالت وفق موازنة الشحنة	الكتلة المتبقية المتوقعة لكل مول من الكوبالت
الماء، H_2O	لا يستطيع توفير شحنة سالبة	غير متوافق
الهيدروكسيد، OH^- ، $[\text{OH}]$	mol 1.5	$1.5(17.01) = 25.5 \text{ g}$
الأكسيد، O^{2-} ، $[\text{O}-2]$	mol 0.75	$0.75(16.00) = 12.0 \text{ g}$

تتفق الكتلة المتبقية المقاسة مع الهيدروكسيد:

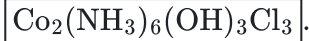
$$\text{OH}^- \text{ النوع الكيميائي الأكسجيني هو }.$$

6.11 — الصيغة الأولية

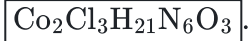
نسبة المكونات هي

$$\text{Co} : \text{NH}_3 : \text{OH}^- : \text{Cl}^- = 1 : 3 : 1.5 : 1.5.$$

يعطي الضرب في اثنين أبسط نسبة بأعداد صحيحة:



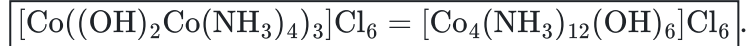
وعلى أساس العناصر، تكون هذه الصيغة



تحدد الصيغة الأولية نسبةً، ولا تحدد مخطط اتصال جزيئياً وحيداً. وترد البنية الجزيئية وتمثيل SMILES المقترحان لـ H في 6.12.

6.12 — بنية H وكيراليتها

بنية مناسبة هي **كلوريد الهكسول**، الذي يوصف أيضاً بأنه **كلوريد اثني عشري أمين سداسي-μ-هيدروكسيدو رباعي الكوبالت(III)**:



يُوصف الرسم على النحو الآتي:

1. ضع أيون كوبالت(III) واحداً في مركز ثماني سطوح.
2. ضع ست ذرات أكسجين مانتحة تابعة للهيدروكسيد عند رؤوسه الستة.
3. قسّم هذه الذرات المانتحة إلى ثلاثة أزواج متجاورة.
4. صل كل زوج بأيون كوبالت(III) طرفي واحد، بحيث يجسر كل هيدروكسيد بين الكوبالت المركزي وكوبالت طرفي.
5. أكمل ثماني السطوح حول كل كوبالت طرفي بأربع ربيطات أمونيا. وتكون ذرتا الأكسجين المانتحتان الجسريتان في وضع cis.
6. ضع ستة أيونات كلوريد مقابلة خارج كرة التناسق.

كل ذرة كوبالت سداسية التناسق:

- يرتبط الكوبالت المركزي بست ذرات مانتحة من الهيدروكسيد.
- يرتبط كل كوبالت طرفي بذرتين مانتحتين من الهيدروكسيد وأربع ربيطات أمونيا.

شحنة الأيون المعقد هي

$$4(+3) + 6(-1) = +6,$$

مما يتطلب ستة أيونات كلوريد مقابلة. وتركيبه ضعف الصيغة الأولية التي حصل عليها في 6.11.

لرسم كيميائي فراغي دقيق، ضع الذرات المانتحة المركزية على المحاور $\pm x$, $\pm y$, $\pm z$ ، واجمعها في أزواج كما يأتي

$$(+x, +y), \quad (-x, +z), \quad (-y, -z).$$

يتصل كل زوج بكوبالت طرفي مختلف. ويعطي انعكاس هذا الترتيب الاتجاه الكيرالي المقابل. تعمل أزواج الجسور الثلاثة بوصفها ثلاث ربيطات ثنائية السن حول الكوبالت المركزي، فتنتج **المتماكين المراتيين ثلاثي التخلب** Δ/Λ المعروفين.

يمكن تمثيل المتماكين المراتيين لكلوريد الهكسول بتمثيلي SMILES التناسقيين الآتين:

```
123 (<- [OH-] -> [Co+3] (<- [NH3]) (<- [NH3]) (<- [NH3]) (<- [NH3]) <- [OH-] -> 1) (<- [Co@OH8+3]
[OH-] -> [Co+3] (<- [NH3]) (<- [NH3]) (<- [NH3]) (<- [NH3]) <- [OH-] -> 2) <- [OH-] -> [Co+3] (<-
[NH3]) (<- [NH3]) (<- [NH3]) (<- [NH3]) <- [OH-] -> 3. [Cl-]. [Cl-]. [Cl-]. [Cl-]. [Cl-]. [Cl-]
123 (<- [OH-] -> [Co+3] (<- [NH3]) (<- [NH3]) (<- [NH3]) (<- [NH3]) <- [OH-] -> 1) [Co@OH10+3]
(<- [OH-] -> [Co+3] (<- [NH3]) (<- [NH3]) (<- [NH3]) (<- [NH3]) <- [OH-] -> 2) <- [OH-] -> [Co+3]
(<- [NH3]) (<- [NH3]) (<- [NH3]) (<- [NH3]) <- [OH-] -> 3. [Cl-]. [Cl-]. [Cl-]. [Cl-]. [Cl-].
[Cl-]
```

يحدد المؤشران OH8@ وOH10@ تشكيلين متعاكسين لهذا الترتيب المحدد للذرات في SMILES؛ وهما لا يمثلان إشارتي الدوران الضوئي. ويكون التناسق الطرفي cis والهندسات الثمانية السطوح كما وُصفت أعلاه.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.