

## IChO 2010

المسائل النظرية والحلول · طوكيو، اليابان · 9 مسائل نظرية مع حلول كاملة

eulersolve.org/icho/2010/

## المسألة 1: اللورد رايلي واكتشاف الأرجون

في عام 1894، أفاد اللورد رايلي بأن كتلة النيتروجين المحضّر كيميائياً تختلف عن كتلة النيتروجين المستخلص من الغلاف الجوي، كما هو موضح في الجدولين 1 و 2. وعُزي هذا الاختلاف لاحقاً إلى وجود الأرجون في النيتروجين الجوي. وقيست كتل الغازات باستخدام وعاء زجاجي معلوم الحجم تحت الضغط الجوي ( $1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ).

الجدول 1. كتلة النيتروجين المحضّر كيميائياً في الوعاء

|          |                                                      |
|----------|------------------------------------------------------|
| g 2.3001 | من أحادي أكسيد النيتروجين                            |
| g 2.2990 | من أكسيد النيتروز                                    |
| g 2.2987 | من نترتيت الأمونيوم المنقّاة عند درجة حرارة الاحمرار |
| g 2.2985 | من اليوريا                                           |
| g 2.2987 | من نترتيت الأمونيوم المنقّاة على البارد              |
| g 2.2990 | المتوسط                                              |

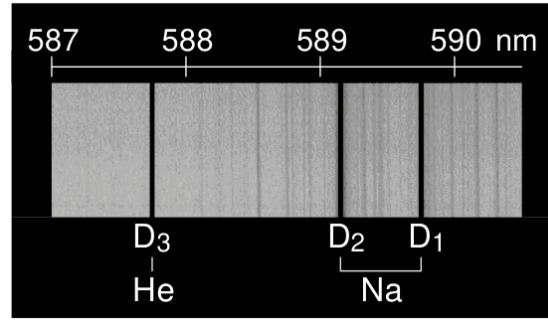
الجدول 2. كتلة النيتروجين الجوي في الوعاء

|          |                                                             |
|----------|-------------------------------------------------------------|
| g 2.3103 | أُزيل $\text{O}_2$ باستخدام النحاس الساخن (1892)            |
| g 2.3100 | أُزيل $\text{O}_2$ باستخدام الحديد الساخن (1893)            |
| g 2.3102 | أُزيل $\text{O}_2$ باستخدام هيدروكسيد الحديد الثنائي (1894) |
| g 2.3102 | المتوسط                                                     |

1.1 احسب حجم الوعاء  $V [\text{m}^3]$  الذي استخدمه رايلي انطلاقاً من متوسط كتلة النيتروجين المحضّر كيميائياً، الذي لا بد أنه كان نيتروجينياً نقياً. افترض أن القياسات أُجريت عند درجة حرارة  $15.0^\circ \text{C}$ .

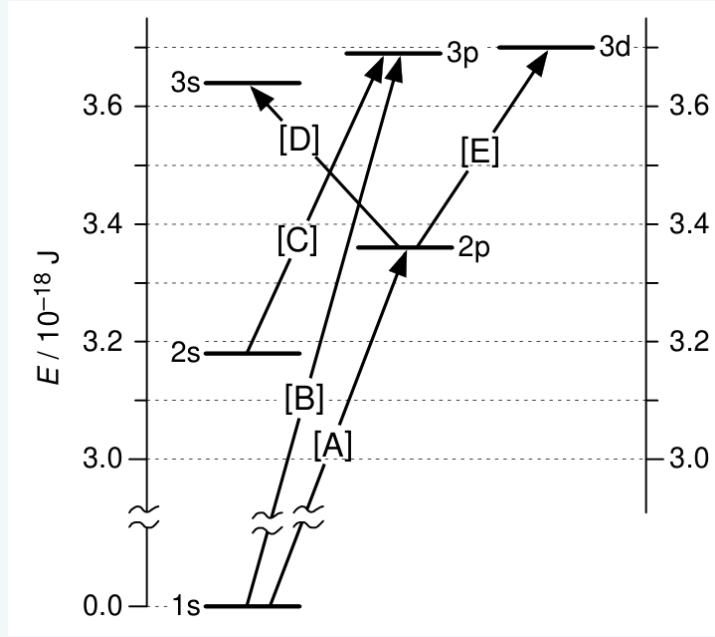
1.2 قدر الكسر المولي  $x$  للأرجون في النيتروجين الجوي لدى رايلي، بافتراض أن الأرجون والنيتروجين هما المكوّنان الوحيدان. استخدم متوسطي كتلتي النيتروجين الجوي والنيتروجين المحضّر كيميائياً في الحساب.

اكتشف Ramsay وClève الهيليوم في الكليفيت (معدن يتكوّن من أكسيد اليورانيوم وأكاسيد الرصاص والثوريوم والعناصر الأرضية النادرة؛ وهو صنف غير نقي من اليورانيينيت) بصورة مستقلة وفي الوقت نفسه تقريباً عام 1895. وأظهر الغاز المستخلص من الصخر خطأ طيفياً مميزاً عند نحو 588 nm (يُشار إليه بالرمز  $\text{D}_3$  في الشكل 1)، وقد رُصد هذا الخط لأول مرة في طيف أحد الشواظات الشمسية أثناء كسوف كلي عام 1868، بالقرب من خطّي الصوديوم المعروفين  $\text{D}_1$  و  $\text{D}_2$ .



الشكل 1. الخطوط الطيفية حول 588 nm

1.3 احسب طاقة فوتون  $E$  [J] له الطول الموجي لخط الهيليوم D<sub>3</sub> الموضح في الشكل 1.



الشكل 2. مخطط طاقة المدارات الذرية للهيليوم عندما يشغل إلكترون المدار 1s.

يوضح الشكل 2 مخطط طاقة المدارات الذرية للهيليوم. وتشير الأسهم إلى الانتقالات «المسموح بها» وفقاً للمبدأ الطيفي.

1.4 حدّد الانتقال المرتبط بخط الهيليوم D<sub>3</sub> من بين الانتقالات [A] إلى [E] المشار إليها في الشكل 2. ضع علامة على أحد الخيارات الآتية:

[E] ☐ [D] ☐ [C] ☐ [B] ☐ [A] ☐

1.5 أيّ معادلة من المعادلات [A] إلى [D] أدناه تفسّر وجود الهيليوم في الكيفيت؟ ضع علامة على واحدة منها.

- ☐ [A]  $^{238}\text{U} \rightarrow ^{234}\text{Th} + \alpha$
- ☐ [B]  $\text{UHe}_2 \rightarrow \text{U} + 2 \text{He}$
- ☐ [C]  $^{240}\text{U} \rightarrow ^{240}\text{Np} + \beta^-$
- ☐ [D]  $^{235}\text{U} + n \rightarrow ^{95}\text{Y} + ^{139}\text{I} + 2 n$

يوجد الأرجون أيضاً في معادن مثل اللاكون.

1.6 أيّ معادلة من المعادلات [A] إلى [D] أدناه تفسّر وجود الأرجون في الصخور؟ ضع علامة على واحدة منها.

- ☐ [A]  $\text{ArF}_2 \rightarrow \text{Ar} + \text{F}_2$
- ☐ [B]  $\text{ArXe} \rightarrow \text{Ar} + \text{Xe}$
- ☐ [C]  $^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ar} + \epsilon/\beta^+$  (electron capture / positron emission)
- ☐ [D]  $^{126}\text{I} \rightarrow ^{126}\text{Ar} + \beta^-$

من أقوى الأدلة على أن الأرجون والهيليوم أحاديا الذرة نسبة السعة الحرارية عند ضغط ثابت إلى السعة الحرارية عند حجم ثابت،  $\gamma = C_p/C_V$ ، التي تساوي تماماً  $5/3$  ( $1.67 \pm 0.01$ ) للغاز الأحادي الذرة. وقد استُنتجت هذه النسبة من قياس سرعة الصوت  $v_s$  باستخدام المعادلة الآتية، حيث يمثل  $f$  و  $\lambda$  تردد الصوت وطوله الموجي، وترمز  $R$  و  $T$  و  $M$  إلى ثابت الغازات المولي ودرجة الحرارة المطلقة والكتلة المولية، على الترتيب.

$$v_s = f\lambda = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$$

لعينة غاز مجهولة، قيس الطول الموجي للصوت فكان  $\lambda = 0.116 \text{ m}$  عند تردد  $f = 3520 \text{ Hz}$  ( $\text{Hz} = \text{s}^{-1}$ ) ودرجة حرارة  $15.0^\circ \text{C}$  وتحت الضغط الجوي ( $1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ). وقيست كثافة الغاز  $\rho$  في هذه الظروف فكانت  $0.850 \pm 0.005 \text{ kg m}^{-3}$ .

**1.7** احسب الكتلة المولية  $M$  [ $\text{kg mol}^{-1}$ ] لهذا الغاز.

**1.8** احسب نسبة السعتين الحراريتين  $\gamma$  لعينة الغاز هذه.

**1.9** ما هذا الغاز؟ اختر من بين الخيارات [A] إلى [D] وضع علامة عليه.

HCl [A] ☐

HF [B] ☐

Ne [C] ☐

Ar [D] ☐

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

## الإجابات

- **1.1:**  $V = 1.94 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ .
- **1.2:**  $x = 0.0114$ ، وهو ما يقابل  $1.14 \text{ mol}\%$  من الأرجون.
- **1.3:**  $E = 3.38 \times 10^{-19} \text{ J}$  لكل فوتون.
- **1.4:** [E]، الانتقال  $3d \leftrightarrow 2p$ ؛ والانبعاث هو  $3d \rightarrow 2p$ .
- **1.5:** [A]، اضمحلال ألفا لليورانيوم-238.
- **1.6:** [C]، تحول البوتاسيوم-40 إلى الأرجون-40.
- **1.7:**  $M = 2.01 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}$ .
- **1.8:**  $\gamma = 1.40$ .
- **1.9:** [B]، فلوريد الهيدروجين، HF، وتمثيله بصيغة SMILES هو F [H].

## الحل

تستخدم الحسابات نموذج الغاز المثالي ودرجة الحرارة

$$T = 273.15 + 15.0 = 288.15 \text{ K}.$$

لا تورد المسألة الثوابت الفيزيائية؛ والقيم القياسية المستخدمة هنا هي

$$R = 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}.$$

1.1

النيتروجين النقي هو النيتروجين الجزيئي،  $\text{N}_2$ ، وتمثيله بصيغة SMILES هو  $\text{N}\#\text{N}$ ، وكتلته المولية  $28.02 \text{ g mol}^{-1}$ . وكمية مادته في الوعاء هي

$$n = \frac{m}{M} = \frac{2.2990 \text{ g}}{28.02 \text{ g mol}^{-1}} = 0.08205 \text{ mol}.$$

من  $pV = nRT$

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{(0.08205)(8.3145)(288.15)}{1.013 \times 10^5} \text{ m}^3 = \boxed{1.94 \times 10^{-3} \text{ m}^3}.$$

1.2

الأرجون،  $\text{Ar}$ ، وتمثيله بصيغة SMILES هو  $[\text{Ar}]$ ، كتلته المولية  $39.95 \text{ g mol}^{-1}$ .

عند تساوي الضغط ودرجة الحرارة وحجم الوعاء، يحتوي النيتروجين النقي والمزيج على الكمية الكلية نفسها من مادة الغاز. إذا كان  $x$  هو الكسر المولي للأرجون، فإن متوسط الكتلة المولية للمزيج هو

$$\bar{M} = (1 - x)M(\text{N}_2) + xM(\text{Ar}).$$

وبالتالي،

$$\frac{m_{\text{atmospheric}}}{m_{\text{chemical}}} = \frac{\bar{M}}{M(\text{N}_2)} = 1 + x \frac{M(\text{Ar}) - M(\text{N}_2)}{M(\text{N}_2)}.$$

بحل المعادلة،

$$x = \left( \frac{2.3102}{2.2990} - 1 \right) \frac{28.02}{39.95 - 28.02} = 0.011442 \dots$$

ومن ثم

$$\boxed{x = 0.0114 \text{ أو } 1.14 \text{ mol}\%}.$$

هذا هو كسر الأرجون في عينة رايلي الجوية التي أُزيل منها الأكسجين.

1.3

خط الهيليوم — والهيليوم هو  $\text{He}$ ، وتمثيله بصيغة SMILES هو  $[\text{He}]$  — له طول موجي يقارب  $588 \text{ nm}$ . وطاقة فوتونه هي

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}.$$

إذن،

$$E = \frac{(6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s})(2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}{588 \times 10^{-9} \text{ m}} = \boxed{3.38 \times 10^{-19} \text{ J}}.$$

تعطي قراءة موضع الخط بدقة أكبر على أنه نحو  $587.7 \text{ nm}$  النتيجة نفسها بثلاثة أرقام معنوية.

1.4

يجب أن تساوي طاقة الفوتون فرق الطاقة بين المستويين:

$$\Delta E = 3.38 \times 10^{-19} \text{ J} = 0.338 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

وفقاً للشكل 2، يقع المستويان  $2p$  و  $3d$  عند طاقتين تقاربان  $3.36 \times 10^{-18} \text{ J}$  و  $3.70 \times 10^{-18} \text{ J}$ ، على الترتيب. والفرق بينهما هو

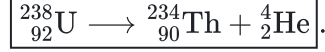
$$\Delta E \approx (3.70 - 3.36) \times 10^{-18} = 3.4 \times 10^{-19} \text{ J},$$

وهو ما يوافق طاقة الفوتون.

لذلك، **ضع علامة على [E]**. يمثّل السهم المتجه إلى أعلى الامتصاص،  $2p \rightarrow 3d$ ؛ ويقابل انبعاث الخط الطيفي نفسه الانتقال  $3d \rightarrow 2p$ . ويبقى الإلكترون الآخر في المدار  $1s$ .

## 1.5

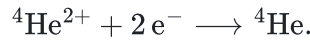
يخضع اليورانيوم-238 لاضمحلال ألفا:



يُحفظ كلٌّ من عدد النيوكليونات والشحنة النووية:

$$238 = 234 + 4, \quad 92 = 90 + 2.$$

جسيم ألفا المنبعث هو نواة هيليوم-4،  ${}^4\text{He}^{2+}$ ، وتمثّله بصيغة SMILES هو  $[4\text{He}+2]$ . وبعد تباطئه، يكتسب إلكترونين:

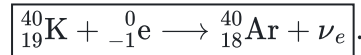


ينتج عن ذلك هيليوم-4 متعادل، تمثّله بصيغة SMILES هو  $[4\text{He}]$ ، ويمكن أن يتراكم في المعدن.

لذلك، **ضع علامة على [A]**. تحدّد صيغة SMILES النوع الكيميائي؛ أما التحوّل النووي فتحدّده معادلة النظائر.

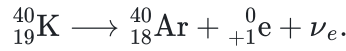
## 1.6

يمكن للبوٲاسيوم-40 أن يُكوّن الأرجون-40 عن طريق الأسر الإلكتروني:



هنا يمثّل  $\nu_e$  نيوترينو إلكترونيًا. يبقى العدد الكتلي 40، بينما تنخفض الشحنة النووية من 19 إلى 18.

المسار البديل بانبعاث البوزيترون، الوارد في الخيار [C]، هو



تنتج كلتا العمليتين الأرجون-40،  ${}^{40}\text{Ar}$ ، وتمثّله بصيغة SMILES هو  $[40\text{Ar}]$ ، ويمكن أن يبقى محتجزًا في الصخور. لذلك، **ضع علامة على [C]**.

## 1.7

بدمج معادلة الغاز المثالي مع  $n = m/M$  و  $\rho = m/V$ ،

$$pV = \frac{m}{M}RT \implies M = \frac{\rho RT}{p}.$$

لذلك،

$$M = \frac{(0.850 \text{ kg m}^{-3})(8.3145 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(288.15 \text{ K})}{1.013 \times 10^5 \text{ Pa}} = \boxed{2.01 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}}.$$

بحساب انتشار عدم اليقين المذكور للكثافة وحده،

$$\delta M = M \frac{\delta \rho}{\rho} \approx 1.2 \times 10^{-4} \text{ kg mol}^{-1}.$$

وعليه، فإن النتيجة التي تُظهر عدم اليقين هذا هي

$$M = (0.02010 \pm 0.00012) \text{ kg mol}^{-1}.$$

## 1.8

سرعة الصوت المقيسة هي

$$v_s = f\lambda = (3520 \text{ s}^{-1})(0.116 \text{ m}) = 408.32 \text{ m s}^{-1}.$$

بإعادة ترتيب العلاقة المعطاة والتعويض بـ  $M = \rho RT/p$ ،

$$\gamma = \frac{Mv_s^2}{RT} = \frac{\rho v_s^2}{p}.$$

ومن ثم،

$$\gamma = \frac{(0.850)(408.32)^2}{1.013 \times 10^5} = 1.39898 \dots = \boxed{1.40}.$$

يعطي عدم اليقين في الكثافة وحده

$$\delta\gamma = \gamma \frac{0.005}{0.850} \approx 0.0082,$$

أو تقريباً  $\gamma = 1.399 \pm 0.008$ .

## 1.9

الكتلة المولية المقيسة تساوي تقريباً  $20.1 \text{ g mol}^{-1}$ . وهذا يستبعد كلوريد الهيدروجين،  $\text{HCl}$ ، وتمثيله بصيغة SMILES هو  $\text{Cl[H]}$ ، والأرجون،  $\text{Ar}$ ، وتمثيله بصيغة SMILES هو  $[\text{Ar}]$ ، إذ تبلغ كتلتاهما الموليتان نحو  $36.46$  و  $39.95 \text{ g mol}^{-1}$ ، على الترتيب.

يتوافق كلٌّ من فلوريد الهيدروجين،  $\text{HF}$ ، وتمثيله بصيغة SMILES هو  $\text{F[H]}$ ، وكتلته المولية  $M \approx 20.01 \text{ g mol}^{-1}$ ، والنيون،  $\text{Ne}$ ، وتمثيله بصيغة SMILES هو  $[\text{Ne}]$ ، وكتلته المولية  $M \approx 20.18 \text{ g mol}^{-1}$ ، مع قياس الكتلة المولية.

تميز نسبة السعتين الحراريتين بينهما. فلغاز المثالي الأحادي الذرة مثل النيون

$$C_V = \frac{3}{2}R, \quad C_p = \frac{5}{2}R, \quad \gamma = \frac{5}{3} \approx 1.67.$$

وللغاز المثالي الثنائي الذرة الذي تكون حركته الانتقالية والدورانية نشطتين، مع إهمال الإثارة الاهتزازية،

$$C_V = \frac{5}{2}R, \quad C_p = \frac{7}{2}R, \quad \gamma = \frac{7}{5} = 1.40.$$

تتفق النسبة المقيسة مع الغاز الثنائي الذرة. لذلك، ضع علامة على **[B]**: فلوريد الهيدروجين،  $\text{HF}$ ، وتمثيله بصيغة SMILES هو **F[H]**.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

## المسألة 2: البنية البلورية لهاليدات الفلزات القلوية

### البنية البلورية لهاليد فلز قلوي

في بلورات المركبات الأيونية، تنتظم الكاتيونات عموماً في الفجوات البينية لشبكة الأنيونات ذات التراص الأشد إحكاماً. وتصبح بنية البلورة الأيونية، مثل كلوريد الصوديوم، مستقرة عندما تتلامس الكاتيونات مع أقرب الأنيونات إليها.

**2.1** في بلورة كلوريد الصوديوم، تكوّن كل من أيونات  $\text{Na}^+$  وأيونات  $\text{Cl}^-$  شبكة مكعبة متمركزة الوجوه. أعطِ عدد أيونات  $\text{Na}^+$  وعدد أيونات  $\text{Cl}^-$  في خلية الوحدة، وعددي التناسق لأيونات  $\text{Na}^+$  وأيونات  $\text{Cl}^-$  في بلورة كلوريد الصوديوم.

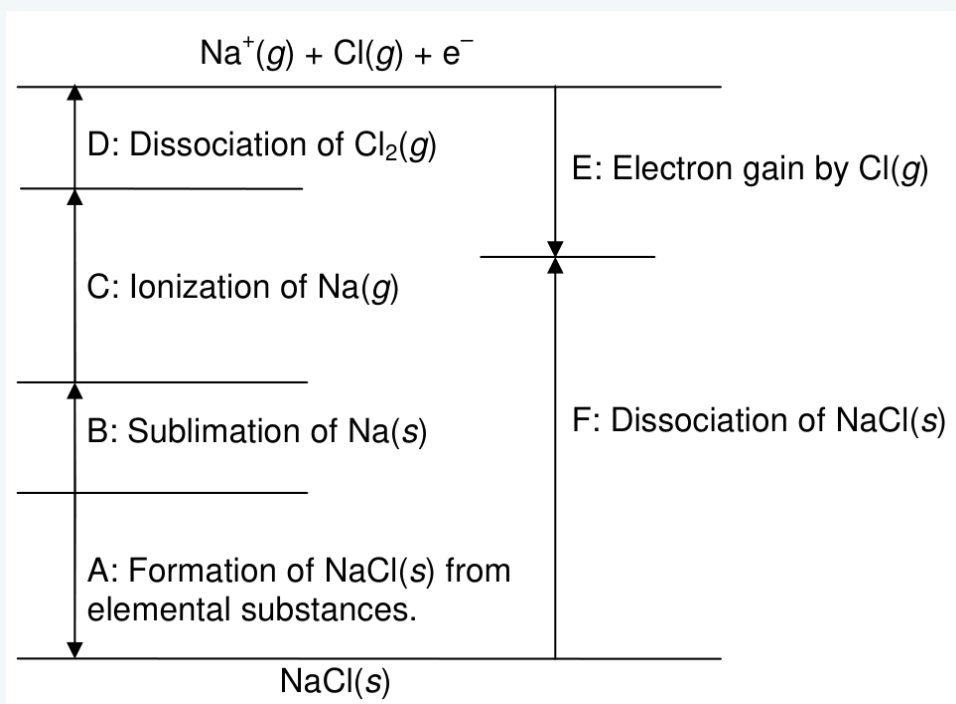
**2.2** نصف القطر الأيوني لأيونات  $\text{Na}^+$  وأيونات  $\text{Cl}^-$  في بلورة كلوريد الصوديوم هما  $0.102 \text{ nm}$  و  $0.181 \text{ nm}$ ، على الترتيب.

احسب كثافة بلورة كلوريد الصوديوم  $[\text{kg m}^{-3}]$ .

### دورة بورن-هابر وإنثالبي الشبكة البلورية

في المركبات غير العضوية الأيونية، مثل كلوريد الصوديوم، تكون حرارة تكوّن الشبكة البلورية من الأيونات الغازية كبيرة جداً، وتكون مساهمة التغير في الإنتروبيا صغيرة. لذلك، يُقدّر إنثالبي تكوّن الشبكة البلورية من بيانات الإنثالبي باستخدام دورة بورن-هابر.

**2.3** يوضح الشكل أدناه دورة بورن-هابر لـ NaCl. يرمز الحرفان «g» و«s» إلى الحالتين «الغازية» و«الصلبة»، على الترتيب. اكتب المعادلتين الكيميائيتين للخطوتين A و F.



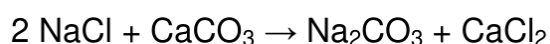
**2.4** احسب إنتالبي تكوّن الشبكة البلورية لـ NaCl [kJ mol<sup>-1</sup>] باستخدام بيانات الإنتالبي التالية للخطوات المقابلة في دورة بورن-هابر أعلاه.

| تكوّن NaCl(s)             | تسامي Na(s)              | تأيّن Na(g)              | تفكك Cl <sub>2</sub> (g) | اكتساب Cl(g) إلكترونًا    |
|---------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|
| -411 kJ mol <sup>-1</sup> | 109 kJ mol <sup>-1</sup> | 496 kJ mol <sup>-1</sup> | 242 kJ mol <sup>-1</sup> | -349 kJ mol <sup>-1</sup> |

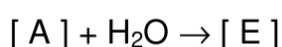
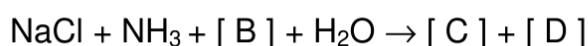
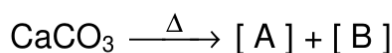
**تحضير كربونات الصوديوم بعملية الأمونيا-الصودا (عملية سولفاي)**

تُعد كربونات الصوديوم (رماد الصودا اللامائي) مادة خام في صناعة الزجاج والأدوية والمنظفات القلوية وغيرها.

**2.5** يُمثّل التفاعل الكيميائي الكلي في عملية الأمونيا-الصودا كما يلي:



لا يحدث هذا التفاعل بين كلوريد الصوديوم وكربونات الكالسيوم مباشرةً. وتتضمن العملية التفاعلات الخمسة التالية التي تشارك فيها الأمونيا:



حيث يشير  $\Delta$  إلى إجراء معالجة حرارية. ضع الصيغ الكيميائية للمركبات المناسبة بدلاً من [A] - [E] في التفاعلات أعلاه.

## الإجابات

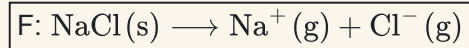
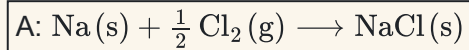
تحدد تمثيلات SMILES للأملح أدناه الأيونات المكونة لها. وهي لا ترمز الشبكة البلورية الممتدة أو هندسة التناسق فيها.

- 2.1: تحتوي خلية الوحدة المكعبة التقليدية على 4 أيونات صوديوم،  $\text{Na}^+$ ،  $[\text{Na}]$ ، و 4 أيونات كلوريد،  $\text{Cl}^-$ ،  $[\text{Cl}]$ . ولكل من الأيونين عدد تناسق يساوي 6، مع تناسق ثماني السطوح.

- 2.2: لكلوريد الصوديوم،  $\text{NaCl}$ ،  $[\text{Na}]$ ،  $[\text{Cl}]$ ،

$$\rho = 2.14 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}.$$

- 2.3:



يُمثل الصوديوم بـ  $[\text{Na}]$ ؛ ويُمثل الكلور (ثنائي الكلور) بـ  $\text{Cl}_2$ . ولا يصف تمثيل SMILES للصوديوم الشبكة الفلزية.

- 2.4:

$$\Delta H_{\text{تكون الشبكة البلورية}} = -788 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

للمعملية العكسية، أي الخطوة F، قيمة  $\Delta H_F = +788 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

- 2.5:

**A:** أكسيد الكالسيوم،  $\text{CaO}$ ،  $[\text{Ca}+2]$ ،  $[\text{O}-2]$

**B:** ثنائي أكسيد الكربون،  $\text{CO}_2$ ،  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$

**C:** هيدروجين كربونات الصوديوم (بيكربونات الصوديوم)،  $\text{NaHCO}_3$ ،  $[\text{Na}]$ ،  $[\text{O}-]$ ،  $\text{OC}(=\text{O})$

**D:** كلوريد الأمونيوم،  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ،  $[\text{NH}_4+]$ ،  $[\text{Cl}-]$

**E:** هيدروكسيد الكالسيوم،  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ،  $[\text{Ca}+2]$ ،  $[\text{OH}-]$ ،  $[\text{OH}-]$

## الحل

## 2.1

نختار الخلية المكعبة التقليدية التي تقع أيونات الكلوريد عند رؤوسها ومراكز وجوها. تشترك ثماني خلايا في الأيون الواقع عند الرأس، وتشترك خليتان في الأيون الواقع عند مركز الوجه. لذلك،

$$N_{\text{Cl}^-} = 8 \left( \frac{1}{8} \right) + 6 \left( \frac{1}{2} \right) = \boxed{4}.$$

تشغل أيونات الصوديوم جميع المواقع ثمانية السطوح في شبكة الكلوريد هذه: مراكز الحواف الاثنتي عشرة ومركز الخلية. تشترك أربع خلايا في الأيون الواقع عند مركز الحافة، بينما ينتمي الأيون الواقع عند مركز الخلية بالكامل إلى خلية واحدة:

$$N_{\text{Na}^+} = 12 \left( \frac{1}{4} \right) + 1 = \boxed{4}.$$

لكل أيون صوديوم ستة أيونات كلوريد مجاورة هي الأقرب إليه، وتقع على امتداد الاتجاهين الموجب والسالب لثلاثة محاور متعامدة بعضها مع بعض. وتشكل هذه الأيونات المجاورة ثماني سطوح حوله. وينطبق الوصف نفسه على أيونات الصوديوم الستة المجاورة لكل أيون كلوريد.

ومن ثم،

$$\boxed{\text{CN}(\text{Na}^+) = \text{CN}(\text{Cl}^-) = 6}.$$

## 2.2

ليكن طول حرف الخلية المكعبة  $a$ . على امتداد أحد الأحرف، يتلامس أيون الكلوريد الواقع عند الرأس مع أيون الصوديوم الواقع عند مركز الحرف. وتبلغ المسافة بين مركزيهما  $a/2$ ، لذا

$$\frac{a}{2} = r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-}.$$

وبالتالي،

$$a = 2(0.102 + 0.181) \text{ nm} = 0.566 \text{ nm} = 5.66 \times 10^{-10} \text{ m}.$$

حجم الخلية هو

$$V_{\text{الخلية}} = a^3 = (5.66 \times 10^{-10} \text{ m})^3 = 1.81321496 \times 10^{-28} \text{ m}^3.$$

توجد أربع وحدات صيغة من كلوريد الصوديوم في كل خلية، ومن ثم

$$m_{\text{الخلية}} = \frac{4M(\text{NaCl})}{N_A}.$$

لا تورد المسألة الكتل المولية أو ثابت أفوغادرو. وباستخدام القيم القياسية

$$M(\text{NaCl}) = (22.99 + 35.45) \text{ g mol}^{-1} = 58.44 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1},$$

$$N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1},$$

نحصل على

$$m_{\text{الخلية}} = \frac{4(58.44 \times 10^{-3})}{6.02214076 \times 10^{23}} = 3.88168 \times 10^{-25} \text{ kg}.$$

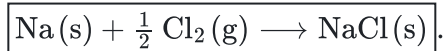
لذلك،

$$\rho = \frac{m_{\text{الخلية}}}{V_{\text{الخلية}}} = \frac{3.88168 \times 10^{-25}}{1.81321496 \times 10^{-28}} \text{ kg m}^{-3},$$

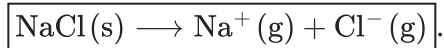
$$\boxed{\rho = 2.14 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}}.$$

## 2.3

يتكوّن في الخطوة A مول واحد من كلوريد الصوديوم الصلب من عنصريه في حالتيهما القياسيتين: الصوديوم الصلب والكلور الغازي. ولأن الكلور ثنائي الذرة، يلزم نصف مول منه:



يمثل السهم المتجه إلى الأعلى F تفكك المادة الصلبة إلى أيونات غازية منفصلة:



تحفظ كلتا المعادلتين الذرات والشحنة. والخطوة F هي عكس تكوّن الشبكة البلورية.

## 2.4

نكتب المسار البديل من العناصر إلى كلوريد الصوديوم الصلب. وللنوع الوسيط، وهو الكلور الذري  $\text{Cl}(\text{g})$ ، تمثيل SMILES هو  $[\text{Cl}]$ .

| الخطوة         | التفاعل                                                           | المساهمة في الإنثالبي لكل مول من $\text{NaCl}$ ، $\text{kJ mol}^{-1}$ |
|----------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| B: التسامي     | $\text{Na(s)} \longrightarrow \text{Na(g)}$                       | +109                                                                  |
| C: التأين      | $\text{Na(g)} \longrightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{e}^-$ | +496                                                                  |
| D: تفكك الكلور | $\frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Cl(g)}$  | $+\frac{242}{2} = +121$                                               |

| الخطوة                | التفاعل                                                                        | المساهمة في الإنثالبي لكل مول من NaCl، $\text{kJ mol}^{-1}$ |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| E: اكتساب إلكترون     | $\text{Cl(g)} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Cl}^{-}(\text{g})$              | -349                                                        |
| تكوّن الشبكة البلورية | $\text{Na}^{+}(\text{g}) + \text{Cl}^{-}(\text{g}) \rightarrow \text{NaCl(s)}$ | تكوّن الشبكة البلورية $\Delta H$                            |

تُقسّم قيمة تفكك الكلور على اثنين لأن القيمة المعطاة  $242 \text{ kJ mol}^{-1}$  تنطبق على تفكك مول واحد من  $\text{Cl}_2$ ، مما ينتج مولين من ذرات الكلور.

عند جمع التفاعلات، نُختزل الأنواع الغازية الوسيطة والإلكترون، فيبقى تفاعل التكوّن في الخطوة A. وعليه، يعطي قانون هس

$$-411 = 109 + 496 + \frac{242}{2} - 349 + \Delta H_{\text{تكوّن الشبكة البلورية}}$$

ومن ثم،

$$\Delta H_{\text{تكوّن الشبكة البلورية}} = -411 - (109 + 496 + 121 - 349) = -411 - 377,$$

$$\boxed{\Delta H_{\text{تكوّن الشبكة البلورية}} = -788 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

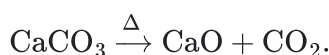
تشير الإشارة السالبة إلى أن تكوّن الشبكة الأيونية يحرر حرارة.

## 2.5

الأنواع الكيميائية الإضافية التي تظهر في التفاعلات بعد إكمالها هي:

| الاسم             | الصيغة                   | SMILES                                 |
|-------------------|--------------------------|----------------------------------------|
| كربونات الكالسيوم | $\text{CaCO}_3$          | <chem>C(=O)[O-][O-].[Ca+2]</chem>      |
| الأمونيا          | $\text{NH}_3$            | <chem>N</chem>                         |
| الماء             | $\text{H}_2\text{O}$     | <chem>O</chem>                         |
| كربونات الصوديوم  | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | <chem>C(=O)[O-][O-].[+Na].[+Na]</chem> |
| كلوريد الكالسيوم  | $\text{CaCl}_2$          | <chem>[-Cl].[-Cl].[Ca+2]</chem>        |

ينتج عن تسخين كربونات الكالسيوم أكسيد الكالسيوم وثنائي أكسيد الكربون:



لذلك، **A** هو  $\text{CaO}$  و **B** هو  $\text{CO}_2$ .

يتفاعل ثنائي أكسيد الكربون مع الأمونيا والماء في محلول كلوريد الصوديوم. وتترسب هيدروجين كربونات الصوديوم بسبب ذوبانيتها المنخفضة نسبياً في ظروف العملية؛ بينما يبقى كلوريد الأمونيوم في المحلول:



ومن ثم، **C** هو  $\text{NaHCO}_3$  و **D** هو  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

ينتج عن تسخين هيدروجين كربونات الصوديوم والماء وثنائي أكسيد الكربون:



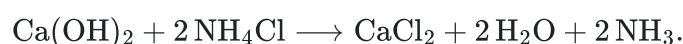
وهذا يؤكد هوية **C** ويعيد أيضاً توليد جزء من ثنائي أكسيد الكربون المستخدم في التفاعل السابق.

يتفاعل أكسيد الكالسيوم مع الماء ليكون هيدروكسيد الكالسيوم:

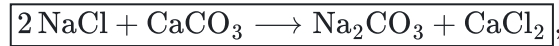


وعليه، **E** هو  $\text{Ca(OH)}_2$ .

أخيراً، يعيد هيدروكسيد الكالسيوم، ذو الطبيعة القاعدية، توليد الأمونيا من كلوريد الأمونيوم:



للتحقق من النسب الستوكيومترية الكلية، نأخذ تفاعل الكربنة مرتين وكلاً من التفاعلات الأربعة الأخرى مرة واحدة. وباختزال الأنواع الوسيطة والأمونيا وثنائي أكسيد الكربون والماء، نحصل على



كما هو مطلوب.

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

### المسألة 3: الطلب الكيميائي على الأكسجين

يشير الطلب الكيميائي على الأكسجين (COD) إلى كمية المواد القابلة للأكسدة، مثل المركبات العضوية، في محلول العينة، ويُستخدم مؤشراً على جودة المياه في البحار والبحيرات والمستنقعات. فعلى سبيل المثال، يُحافظ على الطلب الكيميائي على الأكسجين في مياه الاستخدام عند مستوى أقل من  $1 \text{ mg dm}^{-3}$ . ويُعبّر عن الطلب الكيميائي على الأكسجين ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) بكتلة  $\text{O}_2$  (mg) التي تستقبل كمية الإلكترونات نفسها التي يستقبلها عامل مؤكسد قوي عند معالجة  $1 \text{ dm}^3$  من محلول العينة به. وفيما يلي مثال على الإجراء.

#### الإجراء التحليلي

حُمّض محلول عينة حجمه  $1.00 \text{ dm}^3$  بكمية كافية من حمض الكبريتيك، وأُزيلت أيونات الكلوريد بإضافة محلول نترات الفضة. وأُضيف إلى محلول العينة حجم قدره  $1.00 \cdot 10^{-1} \text{ dm}^3$  من محلول برمنغنات البوتاسيوم ( $c = 5.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ )، وسُخّن المزيج لمدة 30 دقيقة. ثم أُضيف حجم قدره  $1.00 \cdot 10^{-1} \text{ dm}^3$  من محلول قياسي لأكسالات ثنائي الصوديوم ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  أو  $\text{NaOOC}-\text{COONa}$ ) ( $c = 1.25 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ )، وحُرّك المزيج جيداً. وعُوّيَرت أيونات الأكسالات التي بقيت دون تفاعل بمحلول برمنغنات البوتاسيوم ( $c = 5.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ). واستُخدم في المعايرة حجم قدره  $3.00 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3$  من هذا المحلول.

**3.1** اكتب معادلة تفاعل الأكسدة والاختزال بين برمنغنات البوتاسيوم وأكسالات ثنائي الصوديوم.

**3.2** احسب كتلة  $\text{O}_2$  (بوحدة mg) التي تؤكسد العدد نفسه من مولات المادة القابلة للأكسدة الذي يؤكسده  $1.00 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3$  من محلول برمنغنات البوتاسيوم بتركيز  $5.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ .

**3.3** اختر من الخيارات الآتية السبب الأنسب لإزالة أيونات الكلوريد:

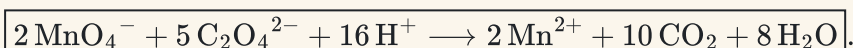
- [A] يتفاعل بعض أيونات الكلوريد مع برمنغنات البوتاسيوم، مما يؤدي إلى خطأ في الطلب الكيميائي على الأكسجين.  
 [B] يتفاعل بعض أيونات الكلوريد مع أكسالات ثنائي الصوديوم، مما يؤدي إلى خطأ في الطلب الكيميائي على الأكسجين.  
 [C] يتفاعل بعض أيونات الكلوريد مع المركبات العضوية في محلول العينة، مما يؤدي إلى خطأ في الطلب الكيميائي على الأكسجين.  
 [D] يظهر لون أثناء المعايرة، مما يؤدي إلى خطأ في الطلب الكيميائي على الأكسجين.

**3.4** احسب الطلب الكيميائي على الأكسجين ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) لمحلول العينة الموصوف في الإجراء التحليلي أعلاه.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

### الإجابات

• **3.1** المعادلة الأيونية الصافية الموزونة هي



ترد أسماء الأنواع الكيميائية وتمثيلاتها بصيغة SMILES في الحل.

• **3.2**  $0.200 \text{ mg}$  من ثنائي الأكسجين،  $\text{O}_2$ ، وتمثيله بصيغة SMILES هو  $\text{O}=\text{O}$ .

• 3.3 [A]. يستهلك الكلوريد البرمنغنات، مما يزيد الطلب الكيميائي الظاهري على الأكسجين.

• 3.4  $\text{COD} = 6.00 \text{ mg dm}^{-3}$ .

## الحل

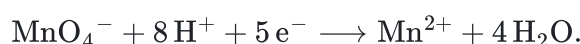
### 3.1 — تفاعل البرمنغنات والأكسالات

الأنواع الكيميائية المشاركة في التفاعل الأيوني الصافي هي:

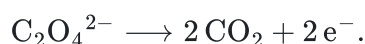
| الصيغة                      | الاسم                    | SMILES                                                         |
|-----------------------------|--------------------------|----------------------------------------------------------------|
| $\text{MnO}_4^-$            | أيون البرمنغنات          | $\text{O}=(\text{O}) (\text{O}) [\text{Mn}] [-\text{O}]$       |
| $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ | أيون الأكسالات           | $\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O}) [\text{O}-] [-\text{O}]$ |
| $\text{H}^+$                | أيون الهيدروجين (بروتون) | $[\text{+H}]$                                                  |
| $\text{Mn}^{2+}$            | أيون المنغنيز (II)       | $[\text{Mn}+2]$                                                |
| $\text{CO}_2$               | ثنائي أكسيد الكربون      | $\text{O}=\text{C}=\text{O}$                                   |
| $\text{H}_2\text{O}$        | الماء                    | $\text{O}$                                                     |

صيغة SMILES للبرمنغنات تمثيل شكلي للروابط؛ ولأيون بنية هندسية رباعية السطوح.

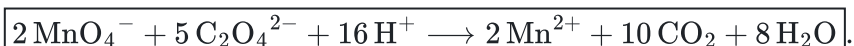
في المحلول الحمضي، يُختزل المنغنيز من حالة الأكسدة +7 إلى +2، مستقبلاً خمسة إلكترونات:



تتأكسد كل ذرة كربون في الأكسالات من +3 إلى +4، ولذلك يُطلق كل أيون أكسالات إلكترونين:



بضرب نصف التفاعل الأول في 2 والثاني في 5، تُختزل عشرة إلكترونات من طرفي المعادلة:



إذن، يتفاعل 2 مول من البرمنغنات مع 5 مول من الأكسالات.

### 3.2 — المكافئ الأكسجيني لمحلول البرمنغنات

يستقبل ثنائي الأكسجين،  $\text{O}_2$  ( $\text{O}=\text{O}$ )، أربعة إلكترونات لكل جزيء عند اختزاله إلى الماء:



يحتوي الحجم المحدد على

$$n(\text{MnO}_4^-) = (5.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3})(1.00 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3) = 5.00 \cdot 10^{-6} \text{ mol}.$$

بما أن كل أيون برمنغنات يستقبل خمسة إلكترونات، فإن كمية الأكسجين المكافئة هي

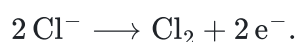
$$n(\text{O}_2) = \frac{5}{4} n(\text{MnO}_4^-) = 6.25 \cdot 10^{-6} \text{ mol}.$$

باستخدام  $M(\text{O}_2) = 32.0 \text{ g mol}^{-1}$

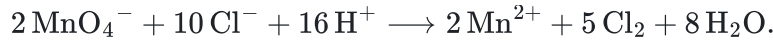
$$m(\text{O}_2) = (6.25 \cdot 10^{-6} \text{ mol})(32.0 \text{ g mol}^{-1})(10^3 \text{ mg g}^{-1}) = \boxed{0.200 \text{ mg}}.$$

### 3.3 — سبب إزالة الكلوريد

يمكن أن تتأكسد أيونات الكلوريد،  $\text{Cl}^-$  ( $[\text{-Cl}]$ )، بفعل البرمنغنات في وسط حمضي إلى الكلور،  $\text{Cl}_2$  ( $\text{ClCl}$ ):

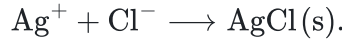


بجمع هذا التفاعل مع اختزال البرمنغنات نحصل على



يستهلك هذا التفاعل بعض البرمنغنات. وسيُحتسب هذا الاستهلاك ضمن الطلب المقاس على الأكسجين، ومن ثم سيزيد الطلب الكيميائي الظاهري على الأكسجين. والاختيار الصحيح هو [A].

توفّر نترات الفضة أيونات الفضة (I)،  $\text{Ag}^+$  ( $[\text{Ag}]$ )، التي تزيل الكلوريد بترسيب كلوريد الفضة،  $\text{AgCl}$  ( $[\text{Ag}] \cdot [\text{Cl}]$ ):



تحدّد صيغة SMILES لكلوريد الفضة تركيبه الأيوني؛ ولا تمثّل الشبكة البلورية للمادة الصلبة.

### 3.4 — الطلب الكيميائي على الأكسجين للعينة

الكمية الابتدائية من البرمنغنات هي

$$n_0(\text{MnO}_4^-) = (1.00 \cdot 10^{-1})(5.00 \cdot 10^{-3}) = 5.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}.$$

كمية الأكسالات المضافة بعد التسخين هي

$$n_{\text{added}}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = (1.00 \cdot 10^{-1})(1.25 \cdot 10^{-2}) = 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

تستهلك هذه الأكسالات أولاً البرمنغنات المتبقية بعد أكسدة العينة. ثم تُقاس الأكسالات الفائضة بالمعايرة.

تستخدم المعايرة النهائية

$$n_{\text{titration}}(\text{MnO}_4^-) = (3.00 \cdot 10^{-2})(5.00 \cdot 10^{-3}) = 1.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol}.$$

من نسبة البرمنغنات إلى الأكسالات البالغة 5 : 2، تكون كمية الأكسالات الفائضة

$$n_{\text{excess}}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \frac{5}{2}(1.50 \cdot 10^{-4}) = 3.75 \cdot 10^{-4} \text{ mol}.$$

إذن، كانت كمية الأكسالات التي تفاعلت مع البرمنغنات المتبقية

$$n_{\text{reacted}}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 1.25 \cdot 10^{-3} - 3.75 \cdot 10^{-4} = 8.75 \cdot 10^{-4} \text{ mol}.$$

وبناءً على ذلك، كانت كمية البرمنغنات المتبقية بعد أكسدة العينة

$$n_{\text{remaining}}(\text{MnO}_4^-) = \frac{2}{5}(8.75 \cdot 10^{-4}) = 3.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol}.$$

ومن ثم، استهلكت العينة

$$n_{\text{sample}}(\text{MnO}_4^-) = 5.00 \cdot 10^{-4} - 3.50 \cdot 10^{-4} = 1.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol}.$$

كتلة الأكسجين المكافئة هي

$$\begin{aligned} m(\text{O}_2) &= \frac{5}{4}(1.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol})(32.0 \text{ g mol}^{-1})(10^3 \text{ mg g}^{-1}) \\ &= 6.00 \text{ mg}. \end{aligned}$$

يُعبّر عن الطلب الكيميائي على الأكسجين لكل وحدة حجم من العينة الأصلية، التي كان حجمها  $1.00 \text{ dm}^3$ :

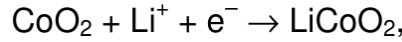
$$\boxed{\text{COD} = \frac{6.00 \text{ mg}}{1.00 \text{ dm}^3} = 6.00 \text{ mg dm}^{-3}}.$$

للتحقق، فإن سعة الأكسالات المضافة من حيث تبادل الإلكترونات تساوي تماماً سعة البرمنغنات الابتدائية. لذا فإن حجم المعايرة النهائية البالغ  $30.0 \text{ mL}$  يقابل مباشرةً طلب العينة على الأكسجين. ومن الجزء 3.2، يقابل كل  $1.00 \text{ mL}$  كتلة قدرها  $0.200 \text{ mg}$  من الأكسجين، مما يعطي  $30.0 \times 0.200 = 6.00 \text{ mg}$ .

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

## المسألة 4: بطارية أيون الليثيوم

طُوِّرت بطارية أيون الليثيوم القابلة لإعادة الشحن في اليابان.  
القوة الدافعة الكهربائية القياسية للبطارية هي 3.70 V. افترض أن نصف التفاعل عند المهبط هو



وأن نصف التفاعل عند المصعد هو



**4.1** اكتب معادلة التفاعل الكلي للبطارية واحسب قيمة طاقة غيبس القياسية للتفاعل  $[\text{kJ mol}^{-1}]$ .

تُصنع خلية البطارية باستخدام  $\text{LiCoO}_2$  والجرافيت (C) مادّتين للقطبين.

**4.2** احسب كتلة المصعد في حالة الشحن الكامل وفي حالة التفريغ الكامل إذا وُجد في البداية 10.00 g من  $\text{LiCoO}_2$  و 10.00 g من الجرافيت (C).

**4.3** احسب أقصى طاقة متولدة لكل وحدة كتلة من خلية بطارية أيون الليثيوم  $[\text{kJ kg}^{-1}]$ . افترض استخدام النسبة الصحيحة اللازمة للتفاعل التام بين مادّتي المهبط والمصعد، وأن مجموع كتلتي القطبين يساوي 50.0 % من الكتلة الكلية لخلية البطارية. وللمقارنة، تبلغ كثافة الطاقة في بطاريات الرصاص الحمضية المستخدمة في المركبات نحو  $200 \text{ kJ kg}^{-1}$ .

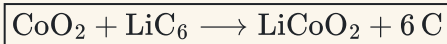
نظرًا إلى تعذّر استخدام محلول مائي إلكتروليتًا، يُستخدم محلول عضوي في خلية بطارية أيون الليثيوم.

**4.4** أعط الصيغة الكيميائية للغاز المتولد إذا وُجد الماء في الإلكتروليت.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

## الإجابات

• 4.1



$$\Delta_r G^\circ = -357 \text{ kJ mol}^{-1}$$

• 4.2 المصعد المشحون بالكامل: 10.71 g. المصعد المفرّغ بالكامل: 10.00 g.

• 4.3

$$1.05 \times 10^3 \text{ kJ kg}^{-1}$$

• 4.4 غاز الهيدروجين (ثنائي الهيدروجين)،  $\text{H}_2$ ؛ تمثيل [H][H] SMILES.

## الحل

لإجراء الحسابات العددية، نستخدم

$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1},$$

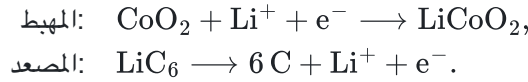
والكتل المولية الذرية

$$M_{\text{Li}} = 6.94, \quad M_{\text{Co}} = 58.93, \quad M_{\text{O}} = 16.00, \quad M_{\text{C}} = 12.01 \quad (\text{g mol}^{-1}).$$

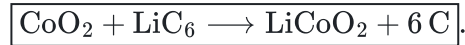
مواد القطبين — أكسيد الكوبالت(IV)،  $\text{CoO}_2$ ؛ وأكسيد الليثيوم والكوبالت(III)،  $\text{LiCoO}_2$ ؛ والجرافيت المُقَمَّ بالليثيوم،  $\text{LiC}_6$ ؛ والجرافيت،  $\text{C}$  — مواد صلبة ذات بُنى ممتدة. وليس لها بُنى جزيئية منفصلة يمكن تمثيلها بصيغة SMILES الجزيئية.

#### 4.1

نصفا تفاعل التفريغ المعطيان هما



بجمعهما تُلغى أيونات الليثيوم،  $\text{Li}^+$  (تمثيل [Li+] SMILES)، والإلكترونات من طرفي المعادلة:



ينتقل مول واحد من الإلكترونات لكل مول من التفاعل كما هو مكتوب، ومن ثم فإن  $n = 1$ . وعليه

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= -nFE^\circ \\ &= -(1)(96485 \text{ C mol}^{-1})(3.70 \text{ V}) \\ &= -3.569945 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} \\ &= \boxed{-357 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

تشير الإشارة السالبة إلى أن التفريغ تلقائي في الظروف القياسية.

#### 4.2

يعكس الشحن اتجاه تفاعل التفريغ الكلي:



وهكذا ينتقل الليثيوم من القطب الموجب إلى داخل الجرافيت. وتكون الكمية المتاحة من أكسيد الليثيوم والكوبالت الموجود في البداية

$$M(\text{LiCoO}_2) = 6.94 + 58.93 + 2(16.00) = 97.87 \text{ g mol}^{-1},$$

$$n_{\text{Li,available}} = \frac{10.00 \text{ g}}{97.87 \text{ g mol}^{-1}} = 0.102176 \text{ mol}.$$

يمكن للجرافيت أن يستوعب ذرة ليثيوم واحدة لكل ست ذرات كربون:

$$n_{\text{Li,capacity}} = \frac{10.00 \text{ g}}{6(12.01 \text{ g mol}^{-1})} = 0.138773 \text{ mol}.$$

بما أن سعة الجرافيت تفوق كمية الليثيوم المتاحة، يمكن أن ينتقل الليثيوم كله، مع بقاء جزء من الجرافيت دون إقحام الليثيوم فيه. وتكون الكتلة المنتقلة

$$m_{\text{Li}} = (0.102176 \text{ mol})(6.94 \text{ g mol}^{-1}) = 0.709104 \text{ g}.$$

لذلك تكون كتلة المصعد المشحون بالكامل

$$m_{\text{charged}} = 10.00 + 0.709104 = \boxed{10.71 \text{ g}}.$$

يعيد التفريغ الكامل هذا الليثيوم إلى قطب أكسيد الكوبالت، تاركاً الجرافيت الأصلي:

$$\boxed{m_{\text{discharged}} = 10.00 \text{ g}}.$$

#### 4.3

للحصول على أقصى طاقة لكل وحدة كتلة، نستخدم النسبة الستوكيومترية للمادّتي القطبين. يتطلب مول واحد من التفاعل مولاً واحداً من  $\text{LiCoO}_2$  وستة مولات من الكربون في حالة التفريغ. ويكون مجموع كتلتيهما

$$\begin{aligned} m_{\text{electrodes}} &= 97.87 + 6(12.01) \\ &= 169.93 \text{ g}. \end{aligned}$$

يعيد الشحن توزيع الليثيوم بين القطبين، ولذلك يبقى مجموع كتلتيهما دون تغيير.

بما أن القطبين يشكلان 50.0% من كتلة الخلية،

$$m_{\text{cell}} = \frac{169.93 \text{ g}}{0.500} = 339.86 \text{ g} = 0.33986 \text{ kg}.$$

أقصى طاقة كهربائية يمكن تقديمها لكل مول من التفاعل هي

$$W_{\text{max}} = -\Delta_r G^\circ = 356.9945 \text{ kJ}.$$

وبناءً على ذلك،

$$\begin{aligned} \frac{W_{\text{max}}}{m_{\text{cell}}} &= \frac{356.9945 \text{ kJ}}{0.33986 \text{ kg}} \\ &= \boxed{1.05 \times 10^3 \text{ kJ kg}^{-1}}. \end{aligned}$$

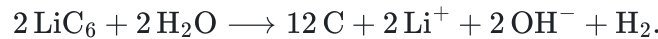
تساوي هذه القيمة نحو 5.25 أضعاف كثافة الطاقة المذكورة لبطارية الرصاص الحمضية.

#### 4.4

قطب الغرافيت المُقَحَّم بالليثيوم عامل مختزل قوي. يمكن للماء،  $\text{H}_2\text{O}$  (تمثيل SMILES: O)، أن يكتسب إلكترونات ويكوّن غاز الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيد،  $\text{OH}^-$  (تمثيل SMILES: [OH-]):



يجمع هذا التفاعل مع تفاعل أكسدة الغرافيت المُقَحَّم بالليثيوم نحصل على



إذن الغاز هو الهيدروجين (ثنائي الهيدروجين):



وتمثيله بصيغة SMILES هو [H][H].

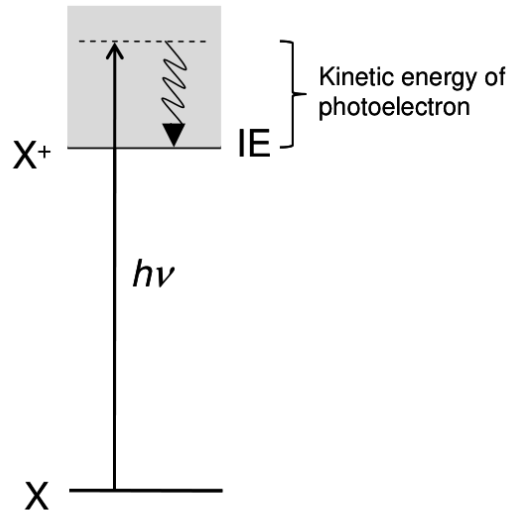
تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

## المسألة 5: مطيافية الإلكترونات الضوئية

عندما تمتص ذرة X إشعاعاً تكون طاقة فوتوناته أكبر من طاقة تأين الذرة، تتأين الذرة لتنتج أيوناً  $X^+$ ، وينبعث في الوقت نفسه إلكترون (يسمى إلكترونًا ضوئيًا). في هذه العملية، تكون الطاقة محفوظة كما هو موضح في الشكل 1، أي إن:

$$\text{طاقة الفوتون } (h\nu) = \text{طاقة تأين (IE) ذرة X} + \text{الطاقة الحركية للإلكترون الضوئي}.$$

عندما يمتص جزيء، مثل  $\text{H}_2$ ، ضوءاً قصير الطول الموجي، ينبعث إلكترون ضوئي وينتج أيون  $\text{H}_2^+$  يمكن أن يكون في حالات اهتزازية متنوعة. طيف الإلكترونات الضوئية هو رسم بياني لعدد الإلكترونات الضوئية بدلالة طاقتها الحركية. يوضح الشكل 2 طيفاً نموذجياً للإلكترونات الضوئية عند تعريض  $\text{H}_2$ ، وهو في أدنى مستوى اهتزازي، لضوء أحادي اللون طاقته 21.2 eV. لا تُرصد إلكترونات ضوئية ذات طاقة تتجاوز 6.0 eV (وحدة الطاقة، و 1.0 eV يساوي  $1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ).



الشكل 1. رسم تخطيطي لمطيافية الإلكترونات الضوئية.

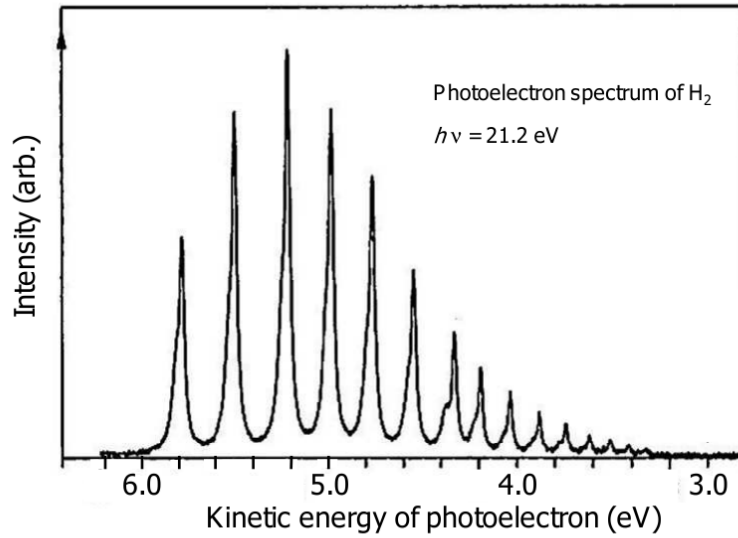


Figure 2.  
Photoelectron spectrum of  $H_2$ .  
The energy of the incident light is 21.2 eV.

الشكل 2. طيف الإلكترونات الضوئية لجزيء  $H_2$ . طاقة الضوء الساقط هي 21.2 eV.

**5.1 a** حدد فرق الطاقة  $\Delta E_{A1}$  (eV) بين  $H_2$  ( $v = 0$ ) و  $H_2^+$  ( $v_{ion} = 0$ ) مقرباً إلى منزلة عشرية واحدة. يرمز  $v$  و  $v_{ion}$  إلى عددي الكم الاهتزازيين لكل من  $H_2$  و  $H_2^+$ ، على الترتيب.

**b** حدد فرق الطاقة  $\Delta E_{A2}$  (eV) بين  $H_2^+$  ( $v_{ion} = 0$ ) و  $H_2^+$  ( $v_{ion} = 3$ ) مقرباً إلى منزلة عشرية واحدة. تُعطى مستويات الطاقة الإلكترونية  $E_n^H$  لذرة الهيدروجين بالمعادلة

$$E_n^H = -\frac{Ry}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

حيث  $n$  هو عدد الكم الرئيسي، و  $Ry$  ثابت له أبعاد الطاقة. تبلغ طاقة الانتقال من  $n = 1$  إلى  $n = 2$  في ذرة الهيدروجين 10.2 eV.

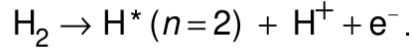
**5.2** احسب طاقة التأين  $E_B$  (eV) لذرة الهيدروجين مقربة إلى منزلة عشرية واحدة.

حُدثت تجريبيًا طاقة العتبة اللازمة لتوليد ذرتي هيدروجين ماثرتين إلكترونياً  $H^*$  ( $n = 2$ ) من  $H_2$  ( $v = 0$ )، فكانت 24.9 eV.

**5.3** حدد طاقة الرابطة  $E_C$  (eV) في  $H_2$  مقربة إلى منزلة عشرية واحدة.

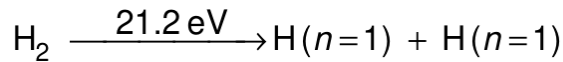
**5.4** بالاستعانة بدورة طاقة، حدد طاقة الرابطة  $E_D$  (eV) في  $H_2^+$  مقربة إلى منزلة عشرية واحدة. إذا لم تتمكن من تحديد قيمتي  $E_C$  و  $E_B$ ، فاستخدم 15.0 eV و 5.0 eV لكل من  $E_C$  و  $E_B$ ، على الترتيب.

**5.5** احسب طاقة العتبة  $E_E$  (eV) لتفاعل التأين التفككي الآتي مقربة إلى منزلة عشرية واحدة:



إذا لم تتمكن من تحديد قيمتي  $E_C$  و  $E_B$ ، فاستخدم 15.0 eV و 5.0 eV لكل من  $E_C$  و  $E_B$ ، على الترتيب.

عندما يمتص  $H_2$  ضوءًا أحادي اللون طاقته 21.2 eV، تحدث عملية التفكك الآتية في الوقت نفسه.



تتحرك ذرتا الهيدروجين في اتجاهين متعاكسين بالسرعة نفسها.

**5.6** احسب سرعة  $u$  ( $\text{m s}^{-1}$ ) ذرات الهيدروجين المتولدة في التفاعل أعلاه. يُفترض أن  $H_2$  ساكن. إذا لم تتمكن من تحديد قيمة  $E_C$ ، فاستخدم 5.0 eV لقيمة  $E_C$ .

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

## الإجابات

• **5.1 (a)**  $\Delta E_{A1} = 15.4 \text{ eV}$

• **5.1 (b)**  $\Delta E_{A2} = 0.8 \text{ eV}$

• **5.2**  $E_B = 13.6 \text{ eV}$

• **5.3**  $E_C = 4.5 \text{ eV}$

• **5.4**  $E_D = 2.7 \text{ eV}$

• **5.5**  $E_E = 28.3 \text{ eV}$

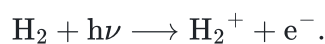
• **5.6**  $u = 4.0 \times 10^4 \text{ m s}^{-1}$  لكل ذرة، باستخدام  $m_H \approx 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$

## الحل

الأنواع الكيميائية المستخدمة فيما يلي هي الهيدروجين الجزيئي (ثنائي الهيدروجين)،  $H_2$ ،  $[H][H]$ ؛ وأيون الهيدروجين الجزيئي (الكاتيون الجذري لثنائي الهيدروجين)،  $H_2^+$ ،  $[H][H]^+$ ؛ والهيدروجين الذري،  $H$ ،  $[H]$ ؛ وأيون الهيدروجين (البروتون)،  $H^+$ ،  $[H]^+$ . بالنسبة إلى  $H_2^+$ ، فإن صيغة SMILES تمثيل مختصر للترابط والشحنة: فهي لا تمثل بدقة الرابطة غير المتمركزة ذات الإلكترون الواحد، التي تبلغ رتبة رابقتها 1/2. كما أن صيغ SMILES هذه لا تحدد الحالات الاهتزازية أو الإثارة الإلكترونية الذرية.

**(a 5.1)**

ينتج عن التأين الضوئي أيون وإلكترون ضوئي:



يكون الجزيء الابتدائي عند  $v = 0$ . إذا تكوّن الأيون في المستوى الاهتزازي  $j$ ، فإن حفظ الطاقة يعطي

$$h\nu = \Delta E_{A1} + \epsilon_j + K_j,$$

حيث  $\epsilon_j$  هي طاقة اهتزاز الأيون فوق المستوى  $v_{\text{ion}} = 0$ ، و  $K_j$  هي الطاقة الحركية للإلكترون الضوئي.

وعليه، فإن أكبر طاقة حركية للإلكترون الضوئي تقابل أدنى طاقة نهائية للأيون، أي  $v_{\text{ion}} = 0$ . تتناقص قيم محور الطاقة الحركية من اليسار إلى اليمين، لذا فإن هذه هي القمة الواقعة في أقصى اليسار، ويقع مركزها عند نحو 5.8 eV. إذن،

$$\Delta E_{A1} = 21.2 - 5.8 = 15.4 \text{ eV}.$$

### (b 5.1

تقابل القيم المتعاقبة في اتجاه تناقص الطاقة الحركية مستويات اهتزازية للأيون تتزايد تبعاً. باعتبار القمة الأولى ممثلة للمستوى  $v_{\text{ion}} = 0$ ، تمثل القمة الرابعة المستوى  $v_{\text{ion}} = 3$ . وتبلغ الطاقة الحركية عندها نحو 5.0 eV.

بما أن طاقة الفوتون والحالة الجزيئية الابتدائية متماثلتان، فإن الزيادة في طاقة الأيون تساوي النقصان في الطاقة الحركية للإلكترون الضوئي:

$$\begin{aligned} \Delta E_{A2} &= E_{\text{ion}}(3) - E_{\text{ion}}(0) \\ &= K_0 - K_3 \\ &= 5.8 - 5.0. \end{aligned}$$

لذلك،

$$\Delta E_{A2} = 0.8 \text{ eV}.$$

### 5.2

بالنسبة إلى مستويات الطاقة الإلكترونية المعطاة،

$$\begin{aligned} E_2^{\text{H}} - E_1^{\text{H}} &= -\frac{Ry}{4} - (-Ry) \\ &= \frac{3}{4}Ry = 10.2 \text{ eV}. \end{aligned}$$

ومن ثم،

$$Ry = \frac{4}{3}(10.2) = 13.6 \text{ eV}.$$

يُكتب تأين الهيدروجين الذري في الحالة القاعية كما يلي:

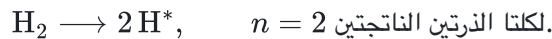


يقابل حد الإلكترون الحر  $n \rightarrow \infty$ ، وعنده  $E_{\infty}^{\text{H}} = 0$ . لذلك،

$$E_{\text{B}} = E_{\infty}^{\text{H}} - E_1^{\text{H}} = Ry = 13.6 \text{ eV}.$$

### 5.3

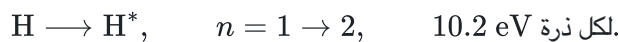
العملية المحددة تجريبياً هي



يمكن تحليلها إلى تفكك ينتج ذرتين في الحالة القاعية،



تليه إثارة كلتا الذرتين:



وبالتالي،

$$24.9 \text{ eV} = E_C + 2(10.2 \text{ eV}),$$

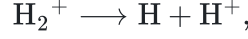
و

$$E_C = 24.9 - 20.4 = 4.5 \text{ eV}.$$

هذه هي طاقة التفكك انطلاقاً من المستوى الجزيئي  $v = 0$ .

#### 5.4

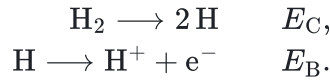
تفكك الأيون المطلوب هو



حيث يكون الأيون في البداية عند  $v_{\text{ion}} = 0$ ، وتنتج ذرة الهيدروجين في حالتها الإلكترونية القاعية.

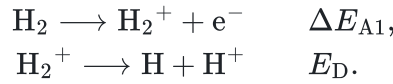
لننظر في مسارين ينطلقان من  $\text{H}_2$  في الحالة القاعية ويؤديان إلى النواتج نفسها،  $\text{H} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ .

في المسار الأول يتفكك الجزيء، ثم تتأين إحدى الذرتين:



إجمالي الطاقة اللازمة لهذا المسار هو  $E_C + E_B$ .

في المسار الثاني يتأين الجزيء، ثم يتفكك الأيون الجزيئي:



يقتضي حفظ الطاقة على امتداد الدورة أن يكون

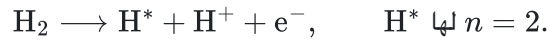
$$E_C + E_B = \Delta E_{A1} + E_D.$$

إذن،

$$E_D = 4.5 + 13.6 - 15.4 = 2.7 \text{ eV}.$$

#### 5.5

تفاعل التأين التفككي هو



انطلاقاً من  $\text{H}_2$  عند  $v = 0$ ، تكون الطاقة اللازمة مجموع ما يلي:

1. التفكك إلى ذرتي هيدروجين في الحالة القاعية:  $E_C = 4.5 \text{ eV}$ .

2. إثارة إحدى الذرتين إلى  $n = 2$ :  $10.2 \text{ eV}$ .

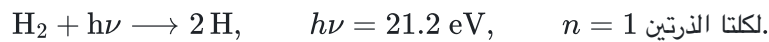
3. تأين الذرة الأخرى:  $E_B = 13.6 \text{ eV}$ .

عند العتبة، لا تتوافر طاقة فائضة لتكون طاقة حركية للنواتج. لذلك،

$$E_E = E_C + 10.2 + E_B = 4.5 + 10.2 + 13.6 = 28.3 \text{ eV}.$$

#### 5.6

التفكك الضوئي هو



بعد توفير طاقة تفكك الرابطة، تتحول طاقة الفوتون المتبقية إلى الطاقة الحركية الكلية:

$$K_{\text{total}} = h\nu - E_C = 21.2 - 4.5 = 16.7 \text{ eV}.$$

لكلا الذرتين الكتلة نفسها والسرعة نفسها، لذا

$$K_{\text{total}} = 2 \left( \frac{1}{2} m_{\text{H}} u^2 \right) = m_{\text{H}} u^2.$$

باستخدام علاقة التحويل المعطاة  $1.0 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$ ، إلى جانب القيمة القياسية لكتلة ذرة الهيدروجين  $m_{\text{H}} \approx 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$

$$u = \sqrt{\frac{(16.7 \text{ eV})(1.6 \times 10^{-19} \text{ J eV}^{-1})}{1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}}} \\ = \boxed{4.0 \times 10^4 \text{ m s}^{-1}}.$$

تتحرك كل ذرة بهذه السرعة، ويكون متجهها السرعة في اتجاهين متعاكسين.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

## المسألة 6: أربعة متماكبات للصيغة $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$

اقرأ وصف أربعة أنواع من المركبات العضوية المتماكبة **A** و **B** و **C** و **D**. جميعها لها الصيغة  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$  وتحتوي على حلقة بنزين. أجب عن الأسئلة التالية. إذا وجدت متماكبات فراغية، فأعطِ صيغها البنائية أيضاً.

- عند درجة حرارة الغرفة، أُضيفت قطعة من فلز الصوديوم (الإجراء 1) إلى **A** و **B** و **C** في أنابيب اختبار. لم يُلاحظ تصاعد غاز الهيدروجين إلا في حالة **C**.
- عند إضافة محلول مائي من كلوريد الحديد (III) إلى **C** و **D**، لم يُلاحظ ظهور لون في **C**، في حين ظهر لون في **D**.
- تأكسد **A** عند إضافة محلول مائي من برمنغنات البوتاسيوم. إليه وتسخين المزيج. وأدّى تحميض المزيج المسخن وعزل الناتج (الإجراء 2) إلى الحصول على حمض البنزويك.
- لنتخيل أن ذرة هيدروجين في حلقة البنزين تُستبدل بذرة كلور (الإجراء 3). يمكن بهذه الطريقة الحصول على أربعة أنواع من المتماكبات البنائية أحادية الكلور انطلاقاً من **B**، بينما لا يمكن الحصول إلا على نوعين من هذه المتماكبات انطلاقاً من **D**.
- أدّت هدرجة حلقة البنزين في **C** و **D** باستخدام حفّاز إلى الحصول على كحول مشبع أو كحولات مشبعة. ووُجد أن الكحول أو الكحولات المشبعة الناتجة من **C** لا تحتوي على ذرات كربون مولدة للتصاوغ الفراغي، بينما تحتوي تلك الناتجة من **D** على ذرة كربون مولدة للتصاوغ الفراغي أو أكثر.

**6.1** من بين جميع المركبات العضوية المتماكبة التي لها الصيغة  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$  وتحتوي على حلقة بنزين، أعطِ الصيغ البنائية لجميع المتماكبات التي لا تُنتج غاز الهيدروجين في الإجراء 1 المسطر، الذي تُضاف فيه قطعة من الصوديوم:

(i) إلى العينات النقية في حالة العينات السائلة،

(ii) إلى محلول مركز من العينات في مذيب لابروتوني في حالة العينات الصلبة.

**6.2** من بين جميع المركبات العضوية المتماكبة التي لها الصيغة  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$  وتحتوي على حلقة بنزين، أعطِ الصيغ البنائية لجميع المتماكبات التي تُنتج حمض البنزويك في الإجراء 2 المسطر.

**6.3** من بين جميع المركبات العضوية المتماكبة التي لها الصيغة  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$  وتحتوي على حلقة بنزين، أعطِ الصيغ البنائية لجميع المتماكبات التي يمكن أن تُنتج أربعة متماكبات بنائية مختلفة أحادية الكلور عند تنفيذ الإجراء 3 المسطر.

**6.4** أعطِ الصيغ البنائية للمركبات **A** و **B** و **C** و **D**. عندما تكون عدة متماكبات ممكنة، أعطِ الصيغ البنائية لها جميعاً.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

## الإجابات

### • 6.1 — خمسة إثيرات:

| المركب                                      | SMILES                     |
|---------------------------------------------|----------------------------|
| إيثوكسي بنزين (فينيتول)                     | <chem>CCOc1ccccc1</chem>   |
| ميثوكسي-ميثيل بنزين (إيثر البنزيل والميثيل) | <chem>COCc1ccccc1</chem>   |
| 1-ميثوكسي-2-ميثيل بنزين (2-ميثيل أنيسول)    | <chem>COc1ccccc1C</chem>   |
| 1-ميثوكسي-3-ميثيل بنزين (3-ميثيل أنيسول)    | <chem>COc1cccc(C)c1</chem> |
| 1-ميثوكسي-4-ميثيل بنزين (4-ميثيل أنيسول)    | <chem>COc1ccc(C)cc1</chem> |

### • 6.2 — ثلاثة متماكبات بنائية، تعطي أربع بنى عند عدّ المتماكبات المرآتية كلاً على حدة:

| المركب                 | SMILES                          |
|------------------------|---------------------------------|
| (ميثوكسي ميثيل) بنزين  | <chem>COCc1ccccc1</chem>        |
| 2-فينيل إيثان-1-ول     | <chem>OCCc1ccccc1</chem>        |
| (R)-1-فينيل إيثان-1-ول | <chem>C[C@H](O)c1ccccc1</chem>  |
| (S)-1-فينيل إيثان-1-ول | <chem>C[C@@H](O)c1ccccc1</chem> |

### • 6.3 — ستة متماكبات بنائية:

| المركب                                         | SMILES                     |
|------------------------------------------------|----------------------------|
| 1-ميثوكسي-2-ميثيل بنزين                        | <chem>COc1ccccc1C</chem>   |
| 1-ميثوكسي-3-ميثيل بنزين                        | <chem>COc1cccc(C)c1</chem> |
| (2-ميثيل فينيل) ميثانول (كحول 2-ميثيل البنزيل) | <chem>OCc1ccccc1C</chem>   |
| (3-ميثيل فينيل) ميثانول (كحول 3-ميثيل البنزيل) | <chem>OCc1cccc(C)c1</chem> |
| 2-إيثيل فينول                                  | <chem>CCc1ccccc1O</chem>   |
| 3-إيثيل فينول                                  | <chem>CCc1cccc(O)c1</chem> |

### • 6.4 — جميع الهويات الممكنة:

| الرمز | المركب أو المركبات                               | SMILES                                      |
|-------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| A     | (ميثوكسي ميثيل) بنزين                            | <chem>COCc1ccccc1</chem>                    |
| B     | 1-ميثوكسي-2-ميثيل بنزين؛ 1-ميثوكسي-3-ميثيل بنزين | <chem>COc1ccccc1C; COc1cccc(C)c1</chem>     |
| C     | 2-فينيل إيثان-1-ول؛ (4-ميثيل فينيل) ميثانول      | <chem>OCCc1ccccc1; OCc1ccc(C)cc1</chem>     |
| D     | 2,6-ثنائي ميثيل فينول؛ 3,5-ثنائي ميثيل فينول     | <chem>Oc1c(C)cccc1C; Oc1cc(C)cc(C)c1</chem> |

## الحل

درجة عدم الإشباع هي

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

تستأثر حلقة البنزين بدرجات عدم الإشباع الأربع كلها. ولذلك، لا يمكن وجود حلقة إضافية أو مجموعة كربونيل أو رابطة متعددة أخرى خارج تلك الحلقة. ويجب أن تكون ذرة الأكسجين ضمن كحول أو فينول أو إيثر.

## 6.1

تحتوي الكحولات والفينولات على رابطة  $O-H$ ، وتتفاعل مع الصوديوم مطلقاً الهيدروجين،  $[H][H]$ :



قد يمثل  $R$  هنا مجموعة ألكيل أو أريل. تفتقر الإيثرات إلى هذا الهيدروجين، ولا تُطلق الهيدروجين في ظروف الاختبار المذكورة. يوجد بالضبط خمسة إيثرات ممكنة:

1. عند وجود مستبدل واحد على حلقة البنزين، يمكن أن تشكل ذرتا الكربون الخارجيتان إما مجموعة إيثوكسي أو مجموعة ميثوكسي ميثيل. وينتج عن ذلك إيثوكسي بنزين و(ميثوكسي ميثيل)بنزين.
2. عند وجود مستبدلين، يجب أن تكون المجموعتان ميثيل وميثوكسي. وتعطي مواضعهما النسبية الثلاثة 2-ميثيل أنيسول و3-ميثيل أنيسول و4-ميثيل أنيسول.

ترد بناها في **الإجابات 6.1**. ويمنع استخدام عينات نقية أو مذيب لابروتوني إمداد مذيب بروتوني للاختبار بالهيدروجين عند إجراء اختبار الصوديوم.

## 6.2

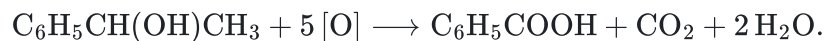
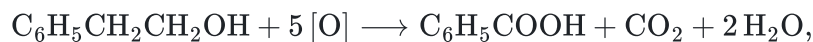
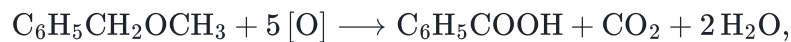
يؤكسد محلول البرمنغنات المائي الساخن السلاسل الجانبية المناسبة المحتوية على الكربون والمرتبطة مباشرةً بحلقة بنزين إلى مجموعات كربوكسيل. وللحصول على **حمض البنزويك غير المستبدل**، يجب أن تحتوي البنية الابتدائية على سلسلة جانبية واحدة من هذا النوع، وألا تحتوي على أي مستبدل آخر يبقى على الحلقة.

البنية الثلاث التي تستوفي هذا الشرط من حيث ترابط الذرات هي:

- (ميثوكسي ميثيل)بنزين؛
- 2-فينيل إيثان-1-ول؛
- 1-فينيل إيثان-1-ول.

يحتوي المركب الأخير على ذرة كربون مرتبطة بأربع مجموعات مختلفة: هيدروجين وهيدروكسي وميثيل وفينيل. لذلك يجب إدراج كلا متماكيه المرآتين  $R$  و  $S$ .

يمكن كتابة معادلات الأكسدة الكلية الموزونة على النحو التالي، باستخدام  $[O]$  للدلالة على مكافئ ذرة أكسجين يوفّر العامل المؤكسد:



تمثل هذه المعادلات الكلية الجزء المزال المحتوي على ذرة كربون واحدة في حدّ أكسدته التامة، أي ثنائي أكسيد الكربون،  $O=C=O$ ؛ ويُمثّل الماء بالرمز  $O$ . ولا يتوقف تحديد هوية المركبات على عزل هذه النواتج المصاحبة.

قبل التحيض، يكون ناتج الأكسدة العطري هو البنزوات،  $[O]c1ccccc1C(=O)$ . ويعطي التحيض حمض البنزويك،  $O=C(O)c1ccccc1$ :



تُستبعد البنية الأخرى للأسباب التالية:

- في إيثوكسي بنزين، ترتبط ذرة الأكسجين مباشرةً بالحلقة بدلاً من وجود سلسلة جانبية كربونية يمكن أن تتحول إلى مجموعة الكربوكسيل المطلوبة.
- تحتفظ مركبات ميثيل أنيسول بمستبدل الميثوكسي أثناء أكسدة السلسلة الجانبية.

- تحتوي كحولات ميثيل البنزيل على سلسلتين جانبيتين كربونيتين قابلتين للأكسدة، وتعطي أحماض البنزين ثنائية الكربوكسيل عند الأكسدة الشاملة.
- تحتفظ مركبات إيثيل فينول وثنائي ميثيل فينول بمستبدل هيدروكسي فينولي أثناء أكسدة السلسلة الجانبية المعنية.

وعليه، لا يعطي أي منها حمض البنزويك غير المستبدل بالتحول المذكور.

### 6.3

يحصي هذا السؤال المواضع المختلفة بنائياً التي يمكن فيها استبدال هيدروجين الحلقة بالكور؛ ولا يسأل عن الكميات النسبية الناتجة في عملية كلورة فعلية.

يحتوي البنزين أحادي الاستبدال على ثلاث فئات من هيدروجينات الحلقة: أورثو وميتا وبارا. أما الحلقة التي تحمل ثلاثة مستبدلات أو أكثر، فلا يتوافر فيها أكثر من ثلاث ذرات هيدروجين. ولذلك، يتطلب الحصول على أربعة تماكبات بنائية أحادية الكلورة وجود **بنزين ثنائي الاستبدال**.

أزواج المستبدلات الممكنة هي:

| زوج المستبدلات        | البنى التي تعطي أربعة نواتج              |
|-----------------------|------------------------------------------|
| ميثيل وميثوكسي        | استبدال في الموضعين 1,2 وفي الموضعين 1,3 |
| ميثيل وهيدروكسي ميثيل | استبدال في الموضعين 1,2 وفي الموضعين 1,3 |
| إيثيل وهيدروكسي       | استبدال في الموضعين 1,2 وفي الموضعين 1,3 |

بالنسبة إلى مستبدلين مختلفين:

- في حلقة ثنائية الاستبدال في الموضعين 1,2، تكون مواضع الهيدروجين الأربعة المتبقية جميعها مختلفة بنائياً.
- في حلقة ثنائية الاستبدال في الموضعين 1,3، تكون مواضع الهيدروجين الأربعة المتبقية جميعها مختلفة بنائياً أيضاً.
- في حلقة ثنائية الاستبدال في الموضعين 1,4، يجعل تناظر الانعكاس الموضعين 2 و6 متكافئين، والموضعين 3 و5 متكافئين. فلا ينتج إلا ناتجان.

وهذا يعطي بالضبط البنى الست الواردة في الإجابات 6.3.

### 6.4

#### تحديد هوية A.

تحصر النتيجة السلبية لاختبار الصوديوم هوية A في الإيثرات الخمسة الواردة في 6.1. ومن بينها، لا يعطي حمض البنزويك في الإجراء 2 إلا (ميثوكسي ميثيل)بنزين. ومن ثمّ

$$A = \text{بنزين(ميثوكسي ميثيل)}$$

وتمثيله بصيغة SMILES هو COc1ccccc1.

#### تحديد هوية B.

يجب أن يكون B إيثرًا أيضاً. ويؤدّي أخذ تقاطع الإيثرات الخمسة في 6.1 مع البنى الست في 6.3 إلى الإبقاء على:

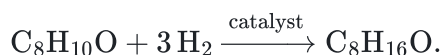
- 1-ميثوكسي-2-ميثيل بنزين، COc1ccccc1C؛
- 1-ميثوكسي-3-ميثيل بنزين، COc1cccc(C)c1.

يعطي كلاهما أربعة تماكبات بنائية مختلفة أحادية الكلورة على الحلقة.

#### تحديد هوية C.

تشير النتيجة الموجبة لاختبار الصوديوم إلى وجود مجموعة  $O-H$ . وتحدّد النتيجة السلبية لاختبار كلوريد الحديد(III) هوية C بوصفه كحولاً غير فينولي.

البنى الممكنة للكحولات غير الفينولية من حيث ترابط الذرات هي 2-فينيل إيثان-1-ول و1-فينيل إيثان-1-ول وكحولات ميثيل البنزيل الثلاثة. وتستهلك هدرجة حلقات البنزين فيها ثلاثة مكافئات من الهيدروجين:



يُميّز اختبار وجود ذرات كربون مولدة للتصاوغ الفراغي بينها:

| المركب المرشح                                    | نتيجة هدرجة الحلقة                                                             |
|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| 2-فينيل إيثان-1-ول                               | لا تتكوّن أي ذرة كربون مولدة للتصاوغ الفراغي.                                  |
| أَيُّ من التماكين المرآتين لـ 1-فينيل إيثان-1-ول | تبقى ذرة الكربون الحاملة للهيدروكسي في السلسلة الجانبية مولدة للتصاوغ الفراغي. |
| كحول 2-ميثيل البنزيل                             | تصبح كلتا ذرتي الكربون المستبدلتين في الحلقة مولدتين للتصاوغ الفراغي.          |
| كحول 3-ميثيل البنزيل                             | تصبح كلتا ذرتي الكربون المستبدلتين في الحلقة مولدتين للتصاوغ الفراغي.          |
| كحول 4-ميثيل البنزيل                             | لا تحمل أَيُّ من ذرتي الكربون المستبدلتين في الحلقة أربعة مستبدلات مختلفة.     |

في كحولي ميثيل البنزيل من نوعي أورثو وميتا، يختلف المساران حول الحلقة المشبعة انطلاقاً من ذرة كربون مستبدلة. أما في حالة بارا، فيكون هذان المساران متكافئين.

إذن يمكن أن يكون C أحد المركبين التاليين:

- 2-فينيل إيثان-1-ول، OCCc1ccccc1، الذي يعطي 2-سيكلوهكسيل إيثان-1-ول، CCCC1CCCCC1؛
- (4-ميثيل فينيل)ميثانول، OCc1ccc(C)cc1، الذي يعطي (4-ميثيل سيكلوهكسيل)ميثانول.

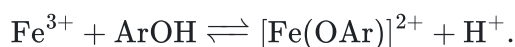
يمكن أن يكون للكحول المشبع الأخير تكوينان نسبيا:

| النتائج المشبع                    | SMILES                              |
|-----------------------------------|-------------------------------------|
| سيس-(4-ميثيل سيكلوهكسيل)ميثانول   | <chem>OC[C@H]1CC[C@H](C)CC1</chem>  |
| ترانس-(4-ميثيل سيكلوهكسيل)ميثانول | <chem>OC[C@H]1CC[C@@H](C)CC1</chem> |

تعني سيس هنا أن مجموعتي الميثيل والهيدروكسي ميثيل تقعان على الوجه نفسه من الحلقة؛ وتعني ترانس أنهما تقعان على وجهين متقابلين. ويعبر الترميز الحلقي @/@ عن هذا الترتيب الفراغي النسبي. ولا يتطلب هذا النوع من التماكب سيس/ترانس وجود ذرة كربون تحمل أربعة مستبدلات مختلفة.

## تحديد هوية D.

تشير النتيجة الموجبة لاختبار كلوريد الحديد(III) إلى وجود فينول. وينشأ لونه من التناسق بين الحديد(III) والفينولات. ويمكن تمثيل خطوة ارتباط تخطيطية موزونة بالمعادلة



حُذِف الماء المتناسق هنا؛ فالاختبار النوعي لا يحدّد تركيباً وحيداً للمعقد أو هندسة تناسقية وحيدة.

الفينولات التي لها الصيغة C8H10O هي مركبات إيثيل فينول وثنائي ميثيل فينول. وتوجد ثلاثة منها بالضبط لها فئتان فقط من هيدروجينات الحلقة:

| الفينول                                             | فئات مواضع الهيدروجين المتكافئة، مع ترقيم ذرة الكربون الحاملة للهيدروكسي بالرقم 1 |
|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| 4-إيثيل فينول، <chem>CCc1ccc(O)cc1</chem>           | {2, 6}, {3, 5}                                                                    |
| 2,6-ثنائي ميثيل فينول، <chem>Oc1c(C)cccc1C</chem>   | {3, 5}, {4}                                                                       |
| 3,5-ثنائي ميثيل فينول، <chem>Oc1cc(C)cc(C)c1</chem> | {2, 6}, {4}                                                                       |

تستبعد الهدرجة 4-إيثيل فينول: فحلقتها المشبعة مستبدلة في الموضعين 1,4، ولا تحتوي على ذرة كربون تحمل أربعة مستبدلات مختلفة، تماماً كما في حالة بارا التي نوقشت للمركب C.

يستوفي المرشحان الآخران الشرط الأخير:

- يحتوي 2,6-ثنائي ميثيل فينول بعد هدرجته على ذرتي كربون مولدتين للتصاوغ الفراغي في الموضعين 2 و6.
- يحتوي 3,5-ثنائي ميثيل فينول بعد هدرجته على ذرتي كربون مولدتين للتصاوغ الفراغي في الموضعين 3 و5.

عند كل ذرة كربون حاملة للميثيل، تكون الجهات الأربع المرتبطة بها هي الهيدروجين والميثيل ومساران مختلفان حول الحلقة. ويصل أحد المسارين إلى ذرة الكربون الحاملة للهيدروكسي قبل الآخر. ويظل ذلك صحيحاً في كل تكوين نسبي ممكن للمستبدلات. وعليه،

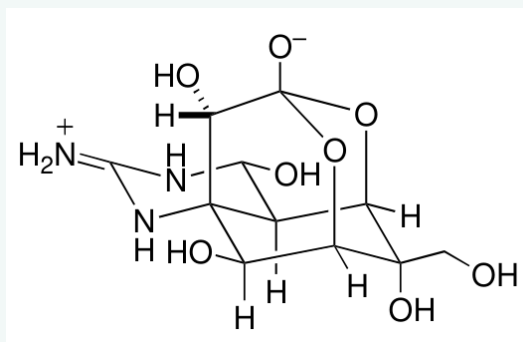
ثنائي ميثيل فينول أو 3,5-ثنائي ميثيل فينول-2,6 D =

جميع البنى الأصلية التي حُدَّت هوياتها بوصفها A-D غير كيرالية. والمتماكان المرأتان الوحيدان المطلوبان ضمن إجابات 6.1-6.4 هما صورتا 1-فينيل إيثان-1-ول في 6.2.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.

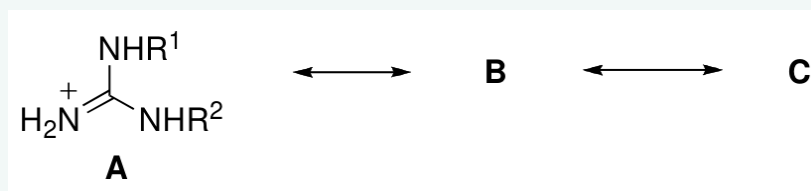
## المسألة 7: التيتروودوتوكسين

تحظى بعض أنواع الأسماك المنتفخة، التي تُسمَّى فوغو باليابانية، بتقدير كبير بوصفها طعاماً في اليابان. ولأن أحشاء هذه الأسماك (ولا سيما المبايض والأكباد) تحتوي على سم قوي (التيتروودوتوكسين)، فإن تناولها كثيراً ما يؤدي إلى التسمم الغذائي. وقد أُجريت دراسات على التيتروودوتوكسين (1) منذ بداية القرن العشرين. وكُشف عن بنيته الكيميائية في عام 1964.



التيتروودوتوكسين (1)

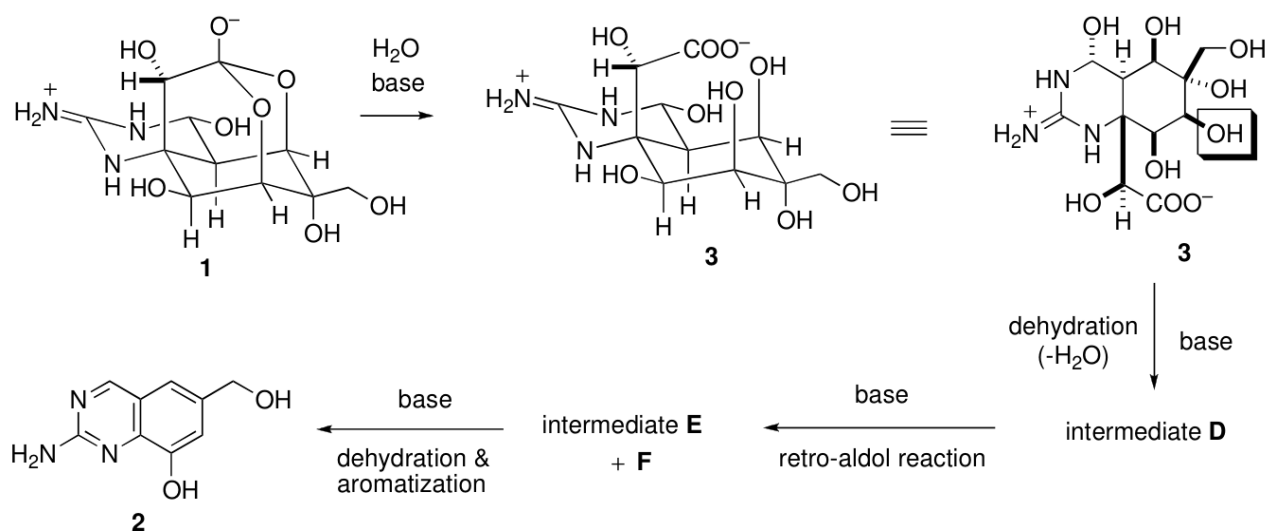
تُظهر مجموعة الغوانيديين في التيتروودوتوكسين قاعدية قوية. ويستقر أيون الغوانيدينيوم الناتج عن بروتنة مجموعة الغوانيديين بفعل الرنين الآتي.



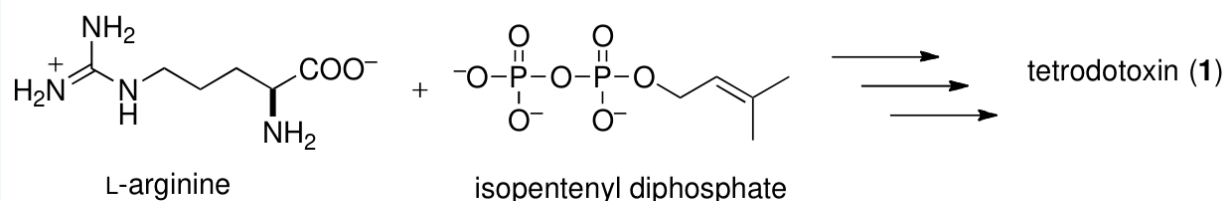
### 7.1 ارسم بنيتي الرنين B وC.

أُجريت تفاعلات عديدة لتكوين مشتقات في أثناء الدراسات البنوية للتيتروودوتوكسين. وقد أدت معالجة التيتروودوتوكسين (1) (انظر مخطط التفاعل 1) بهيدروكسيد البوتاسيوم في الإيثانول مع التسخين إلى الحصول على مشتق الكينازولين 2، الذي أتاح فهمًا لطبيعة الهيكل الأساسي للتيتروودوتوكسين. ويمكن وصف آلية التفاعل كما يأتي. أولاً، يتحلل التيتروودوتوكسين مائياً إلى الكربوكسيلات 3. ثم

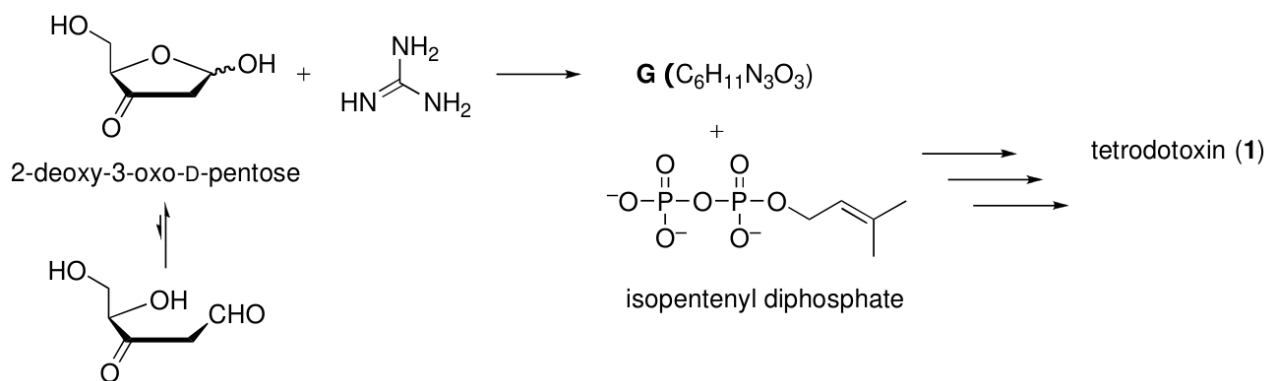
## 7.2 ارسم بُنى الوسائط المفترضة D و E و F.



على الرغم من أن التخليق الحيوي للتيترودوتوكسين لا يزال بحاجة إلى توضيح، فقد اقترح أن التيتروdotوكسين قد يُخلق حيويًا من L-أرجينين وثنائي فوسفات الايزوبنتيل.



في تسعينيات القرن العشرين، اقترح مسار بديل للتخليق الحيوي للثيرودوتوكسين. ويعطي التكاثف بين 2-ديوكسي-3-أوكسو-D-بنتوز والغوانيديين الوسيط **G**، الذي يحتوي على جزء غوانيديين حلقي (صيغته الجزيئية  $C_6H_{11}N_3O_3$ ). وقد يُخلَق الثيرودوتوكسين حيويًا من الوسيط **G** وثنائى فوسفات الإيزوبنتيل.

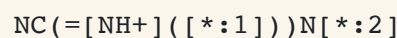


نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

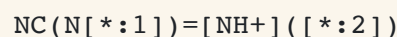
## الإجابات

• 7.1 البنيتان الرنينيتان المساهمتان المتبقيتان لأيون الغوانيدينيوم ثنائي الاستبدال هما:

**B:** الرابطة المزدوجة والشحنة الموجبة على ذرة النيتروجين الحاملة لـ  $R^1$ :



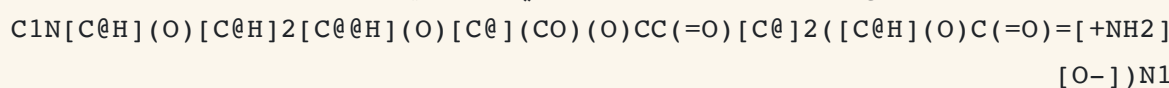
**C:** الرابطة المزدوجة والشحنة الموجبة على ذرة النيتروجين الحاملة لـ  $R^2$ :



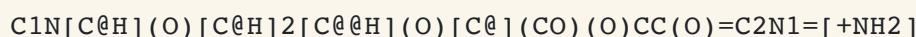
يمثل  $[*:1]$  و  $[*:2]$  هنا  $R^1$  و  $R^2$ .

• 7.2 باستخدام ترقيم الذرات المحدد أدناه:

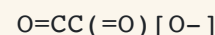
**D — الكربوكسيلات المنزوع منها الماء، المتماكب التوتومري الكيتوني عند C8:**



**E — ناتج تفاعل الألدول العكسي، المتماكب التوتومري الإينولي عند C8:**



**F — الغليوكسيلات (2-أوكسوأسيتات)،  $OHC-COO^-$ :**

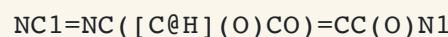


• 7.3 ضع دوائر حول ست ذرات كربون: كربون الغوانيدينيوم **C2**، و **C4** و **C4a** و **C8a** و **C9** و **C10**. وهي تمثل كربون

الغوانيدينيوم، إضافة إلى السلسلة المكوّنة من خمس ذرات كربون التي تنتهي بكربون الكربوكسيلات في **3**.

• 7.4 **2 — G-أمينو-6-[1S]-1,2-ثنائي هيدروكسي إيثيل-3,4-ثنائي هيدروبيريميدين-4-أول**، وهو هيمي

أمينال غوانيديني حلقي:



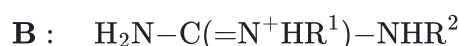
يحتفظ المركز الفراغي في السلسلة الجانبية بالتكوين الفراغي للسكر. أما مركز الهيمي أمينال الحلقي المتكوّن حديثاً فتكوينه الفراغي غير محدد؛ ارسم رابطته مع مجموعة الهيدروكسيل بخط متموج.

## الحل

### 7.1 — رنين الغوانيدينيوم

في **A**، تقع الشحنة الموجبة على ذرة النيتروجين في الرابطة المزدوجة خارج الحلقة. ويمكن لأيٍّ من ذرتي النيتروجين الآخرين أن تمنح زوجها الإلكتروني الحر إلى ذرة الكربون المركزية، بينما تنتقل إلكترونات الرابطة المزدوجة الموجودة إلى ذرة النيتروجين التي كانت موجبة الشحنة في البداية.

البنيتان الرنينيتان المساهمتان الناتجتان هما



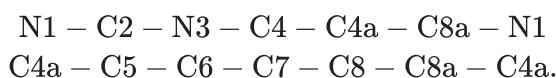
و



وهكذا، تحتوي كل بنية مساهمة على رابطة مزدوجة واحدة بين الكربون والنيتروجين، وتقع الشحنة الموجبة على ذرة النيتروجين المرتبطة بهذه الرابطة المزدوجة. وتحفظ جميع الذرات بثمانياتها الإلكترونية. وتبقى ذرات الهيدروجين والمستبدلات متصلة بذرات النيتروجين نفسها: فهذه بُنى رنينية مساهمة، ولذلك لا يحدث انتقال للبروتونات.

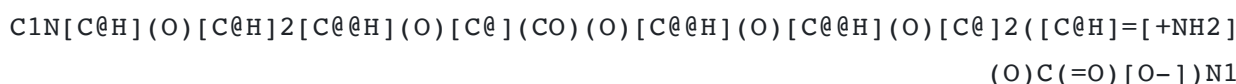
## 7.2 — نزع الماء، والشرط بتفاعل الألدول العكسي، والتحول إلى بنية عطرية

لتحديد الروابط بدقة، استخدم ترقيم الكينازولين الموروث من الناتج 2. وتتبع الحلقتان المندمجتان تسلسلي الذرات الآتين:



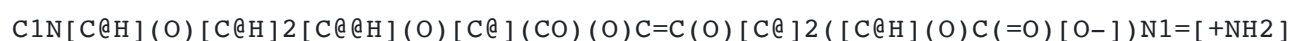
في الكربوكسيلات 3، سمّ ذرة كربون السلسلة الجانبية الحاملة للهيدروكسيل والمتصلة بـ C8a باسم C9، وذرة كربون الكربوكسيلات فيها باسم C10، وذرة كربون الهيدروكسي ميثيل المتصلة بـ C6 باسم C11.

كربوكسيلات النيتروودوتوكسين المتحلل مائياً 3 التي يبدأ منها التفاعل هي:



تكوّن D. تتصل مجموعة الهيدروكسيل المحاطة بإطار بـ C7. ومن بين ذرتي الكربون المجاورتين لها، لا تحمل C6 هيدروجيناً، في حين تحمل C8 هيدروجيناً. ولذلك يزيل الحذف مجموعة الهيدروكسيل عند C7 والهيدروجين عند C8، فيعطي الإينول ذا الرابطة C7=C8.

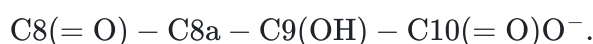
المتماكب التوتومري الإينولي الأولي هذا للوسيط D هو:



يعطي التحول التوتومري الكيتوني-الإينولي الكيتون D عند C8 الوارد في الإجابات. ولرسمه انطلاقاً من 3:

- استبدل بـ C7-OH مجموعة ميثيلين عند C7.
- استبدل بـ C8-OH و C8-H مجموعة كربونيل عند C8.
- احتفظ ببقية المستبدلات والكيمياء الفراغية.

تكوّن E و F. في المتماكب التوتومري الكيتوني للوسيط D، يكون التسلسل المعني هو



وهذا ترتيب كربونيلي يحمل مجموعة هيدروكسيل في الموضع β. تنتزع القاعدة بروتون مجموعة الهيدروكسيل عند C9: ويكوّن الزوج الإلكتروني الحر الناتج على الأكسجين مجموعة الكربونيل عند C9، بينما تنكسر الرابطة C8a-C9. ويتحول الجزء الحلقي إلى إينولات. الجزء المنفصل المكوّن من ذرتي كربون هو الغليوكسيلات F،  $O=CC(=O)[O-]$ ، وتعطي بروتنة إينولات الحلقة عند الأكسجين الإينول E الوارد أعلاه.

لرسم E، أزل السلسلة الجانبية C9-C10 بأكملها من D، واستبدل بمجموعة الكربونيل عند C8 مجموعة C8-OH، وارسم رابطة مزدوجة C8=C8a. وتحفظ المراكز الفراغية المتبقية بتكويناتها الفراغية.

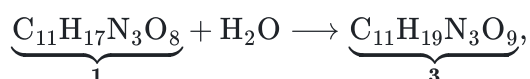
تكوّن 2. الناتج هو 2-أمينو-6-(هيدروكسي ميثيل)كينازولين-8-أول،  $Nc1ncc2cc(CO)cc(O)c2n1$ .

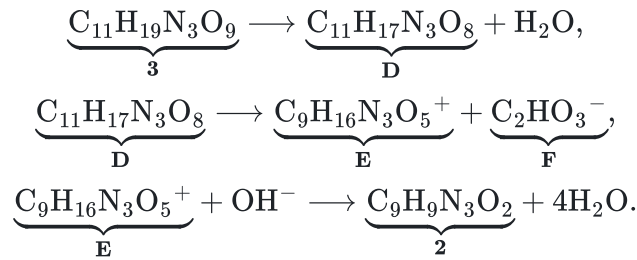
انطلاقاً من التمثيل الإينولي للوسيط E، تكون عمليات نزع الماء الثلاث كما يأتي:

| مجموعة الهيدروكسيل المنزوعة | الهيدروجين المنزوع | الرابطة المزدوجة المتكوّنة |
|-----------------------------|--------------------|----------------------------|
| C4-OH                       | N3-H               | N3=C4                      |
| C5-OH                       | C4a-H              | C4a=C5                     |
| C6-OH                       | C7-H               | C6=C7                      |

تُكمل الرابطة C8=C8a الموجودة عدم إشباع الحلقة الكربونية. ويعطي نزع البروتون وإعادة توزيع روابط π للغوانيدينيوم الكينازولين العطري.

لحالات البروتنة الموضحة، تكون المعادلات الموزونة من حيث الذرات والشحنات كما يأتي





يُمثِّل الماء هنا بـ O، وأيون الهيدروكسيد بـ [OH<sup>-</sup>]. وتشمل المعادلة الأخيرة ثلاثة جزيئات ماء ناتجة عن نزع الماء وجزئي ماء واحدًا ناتجًا عن التعادل.

وبالتالي يكون التفاعل الكلي



### 7.3 — ذرات الكربون ذات المنشأ من L-أرجينين

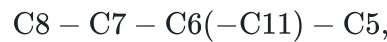
تمثيل SMILES لـ L-أرجينين، في حالة البروتنة المرسومة في المسألة، هو:



يمكن مطابقة كربون الغوانيدينيوم وسلسلته المتصلة المكوَّنة من خمس ذرات كربون مع ذرات النيتروودوتوكسين دون قطع تلك السلسلة:

| الكربون المقابل في النيتروودوتوكسين | الكربون في L-أرجينين                                                        |
|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| C2                                  | كربون الغوانيدينيوم                                                         |
| C4                                  | كربون السلسلة الجانبية المجاور لنيتروجين مجموعة الغوانيدينو، C <sub>δ</sub> |
| C4a                                 | C <sub>γ</sub>                                                              |
| C8a                                 | C <sub>β</sub>                                                              |
| C9                                  | C <sub>α</sub> للحمض الأميني                                                |
| C10                                 | كربون الكربوكسيلات                                                          |

الجزء المتبقي المكوَّن من خمس ذرات كربون هو السلسلة المتفرعة



وهي تطابق نمط اتصال ذرات الكربون في مانح البرينيل.

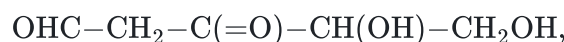
على الرسم الأصلي للنيتروودوتوكسين، ضع دوائر حول:

1. ذرة الكربون المرتبطة بذرات النيتروجين الثلاث جميعها.
2. ذرة الكربون الحاملة للهيدروكسيل والمرتبطة مباشرةً بمجموعة NH العلوية في الحلقة.
3. ذرة كربون الميثين المجاورة لها، C4a.
4. ذرة الكربون الرباعية المجاورة المرتبطة بمجموعة NH الأخرى في الحلقة، C8a.
5. ذرة كربون الميثين الحاملة للهيدروكسيل فوق ذرة الكربون الرباعية تلك، C9.
6. ذرة الكربون الحاملة للاكسجين ذي الشحنة السالبة، C10.

يغيّر التحلل المائي من 1 إلى 3 نمط اتصال الأكسجين، لكنه يحافظ على اتصالات الكربون-الكربون هذه، ولذلك يكون التعيين نفسه في كلا الرسمين.

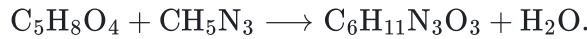
### 7.4 — تكون G وكيمياؤه الفراغية

الصيغة مفتوحة السلسلة لـ 2-ديوكسي-3-أوكسو-D-بنتوز هي



وتمثيل SMILES المحدد للكيمياء الفراغية لها هو O=CCC(=O)[C@H](O)CO.

الغوانيديين هو  $N=C(N)N$ . وتتقتضي الصيغ الجزيئية المعادلة



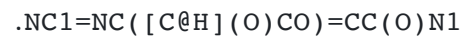
يُفقد جزيء ماء واحد فقط. أما التكاثر الكامل عند مجموعتي الكربونيل كليهما فيؤدي بدلاً من ذلك إلى فقدان جزيئي ماء وإعطاء  $C_6H_9N_3O_2$ ، وهو ما لا يتفق مع الصيغة المذكورة.

يمكن أن يتكوّن الوسيط الحلقي بتكاثف عند مجموعة الكيتون، تتبعه إضافة داخل الجزيء لذرة نيتروجين أخرى من الغوانيديين إلى مجموعة الألدهيد. ويؤدي ذلك إلى إغلاق حلقة سداسية الأعضاء مع الاحتفاظ بأكسجين الألدهيد في صورة مجموعة هيدروكسيل هيمي أمينية. وتعطي انتقالات البروتونات المتماكب التوتومري الإيناميني للوسيط **G** المحدد في الإجابات.

لرسم ذلك المتماكب التوتومري بدقة، استخدم تسلسل الحلقة



حيث يكون المستبدل عند  $C6$  هو مجموعة ثنائي هيدروكسي إيثيل المحددة فراغياً والمثلة في



يحتفظ المركز الفراغي الأصلي للسكر بتكوينه المكاني. وفي إسقاط فيشر للسلسلة الجانبية تكون:

- الحلقة غير المتجانسة فوق المركز الفراغي.
- مجموعة الهيدروكسي ميثيل الطرفية تحته.
- مجموعة الهيدروكسيل إلى اليمين والهيدروجين إلى اليسار.

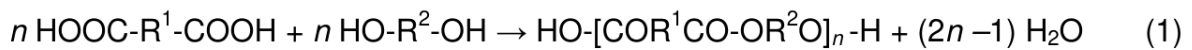
وإصافه هو **S** في **G**، على الرغم من أن المركز المقابل هو **R** في السكر الابتدائي. ويتتج هذا التغير عن تغير أولويات CIP عندما تصبح ذرة كربون الكيتون جزءاً من الحلقة المحتوية على النيتروجين؛ وهو لا يمثل انقلاباً في التكوين الفراغي.

ذرة كربون الهيمي أمينية المتكوّنة حديثاً ذات كيمياء فراغية غير محددة، وهو ما يتفق مع إظهار رابطتها مع مجموعة الهيدروكسيل بخط متموج.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظّمون.

## المسألة 8: التكاثر المتعدد ودرجة البلمرة

يُنتج تفاعل الأسترة بين الجزيئات ثنائية الوظيفة أحد البوليمرات النموذجية ذات السلاسل الخطية، كما هو موضح في المعادلة (1)، عن طريق التكاثر المتعدد (الذي يُسمّى غالباً «البلمرة بالتكاثر»). ويحدد التحكم في شروط البلمرة وإجراءاتها طول سلاسل البوليمر، أي متوسط درجة البلمرة،  $X$  (لاحظ أن  $X = 2n$  في الحالة الحالية). ولأن  $X$  (وكذلك  $n$ ) عدد يمثل متوسطاً، فإنه ليس دائماً عدداً صحيحاً، بل قد يكون قيمة ذات منازل عشرية.



يمكن تقدير  $X$  من استهلاك المجموعات الوظيفية (وهنا هي  $-\text{OH}$  و  $-\text{COOH}$ ). لنعرّف درجة التفاعل،  $p$ ، بأنها  $p = (N_0 - N)/N_0$  ( $\leq 1$ )، حيث يرمز  $N_0$  و  $N$  إلى العدد الكلي للمجموعات الوظيفية قبل البلمرة وبعدها، على الترتيب. وللمجموعات الوظيفية في جزيئات الحمض ثنائي الكربوكسيل (**A**) وجزيئات الديول (**B**)، نضيف المؤشرين السفليين «A» أو «B»، كما في  $N_{A0}$  و  $N_{A}$  و  $N_{B0}$  و  $N_{B}$ ، على الترتيب، أي إن  $N_0 = N_{A0} + N_{B0}$  و  $N = N_A + N_B$ . عندما تكون الشحنة الابتدائية غير متوازنة، كما في الحالة  $N_{A0} \leq N_{B0}$ ، يُعبّر عن  $X$  بدلالة  $p_A$  و  $r$  كما هو موضح في المعادلة 2، حيث  $p_A = (N_{A0} - N_A)/N_{A0}$  و  $r = N_{A0}/N_{B0}$  ( $\leq 1$ ). إذا كان  $r = 1$ ، فإن  $p_A$  يطابق  $p$ ، وتصبح المعادلة 2 مطابقة لمعادلة كاروثرز.

$$X = \frac{1+r}{1+r-2p_Ar} \quad (2)$$

حُضِّرَت عينة من النايلون-6,6 بالتكاثف المتعدد بين مكوّني مزيج متساوي المولات من حمض الأديبيك (حمض الهكسانديويك) وهكساميثيلين ثنائي الأمين (هكسان-1,6-ثنائي الأمين).

8.1 بيّن البنية الكيميائية لعينة النايلون-6,6 هذه.

[تنبيه: ما المجموعات الطرفية عندما يبدأ التكاثف المتعدد من المزيج المتساوي المولات؟]

8.2 عندما يكون متوسط الكتلة المولية،  $M$ ، لعينة النايلون-6,6 هذه هو  $(5507.25 \text{ g mol}^{-1})$ ، احسب قيمة  $X$  إلى منزلتين عشريتين.

8.3 أعط قيمة  $p$  اللازمة لتحضير عينة النايلون-6,6 المذكورة أعلاه إلى خمس منازل عشرية. إذا لم تحصل على إجابة عددية في 8.2، فاستخدم القيمة 52.50 بدلاً منها.

يُحَضَّر البوليستر منخفض الكتلة الجزيئية (الأوليغواستر) من مزيج يتكوّن من 36.54 g من حمض الأديبيك (حمض الهكسانديويك) وكمية مجهولة  $[W(g)]$  من بوتان-1,4-ديول (Bdiol). وعند تحقق الشرط  $p_A \rightarrow 1$ ، يُحصَل على أوليغواستر ذي  $X = 11.00$ ، يحمل وحدات Bdiol عند كلا طرفي السلسلة.

8.4 بيّن البنية الكيميائية الدقيقة لهذا الأوليغواستر ذي  $X = 11.00$ .

8.5 احسب الكمية المجهولة،  $W(g)$ ، إلى منزلة عشرية واحدة.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

## الإجابات

• 8.1: النايلون-6,6، الممثل بالصيغة

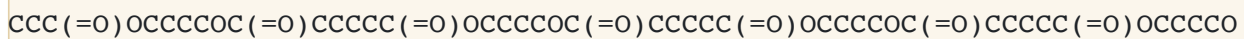


وله مجموعتا كربوكسيل وأمين طرفيتان. تمثيل SMILES للجزء المتكرر:  $[\text{C}(=\text{O})\text{CCCCC}(=\text{O})\text{NCCCCCN}]^*$ ؛ وتُبيّن أدناه طريقة بناء السلسلة الكاملة.

• 8.2:  $X = 48.50$ ، باستخدام القيم المعتمدة للأوزان الذرية والمبيّنة أدناه.

• 8.3:  $p = 0.97938$ .

• 8.4: أوليغو(أديبات البوتيلين) ذو نهايات هيدروكسيلية، يحتوي على خمس بقايا أديبات وست بقايا بوتان-1,4-ديول. تمثيل SMILES الدقيق للسلسلة المكوّنة من 11 وحدة:



• 8.5:  $W = 27.0 \text{ g}$ .

## الحل

للهسابات العددية، استخدم الأوزان الذرية التالية ذات المنزلتين العشريتين

$$A_r(\text{C}) = 12.01, \quad A_r(\text{H}) = 1.01, \quad A_r(\text{N}) = 14.01, \quad A_r(\text{O}) = 16.00.$$

8.1

المونومران هما:

• حمض الأديبيك (حمض الهكسانديويك)،  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ ، وتمثيله بصيغة SMILES هو



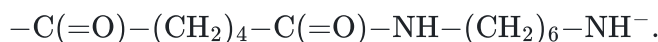
• هكساميثيلين ثنائي الأمين (هكسان-1,6-ثنائي الأمين)،  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ ، وتمثيله بصيغة SMILES هو



تتكاثف مجموعة كربوكسيل ومجموعة أمين لتشكّلا رابطة أميدية، مع تحرير الماء،  $H_2O$ ، وتمثيله بصيغة SMILES هو O. ويتطلب وصل  $n$  جزيئاً من كل مونومر في سلسلة خطية واحدة تكوين  $2n - 1$  رابطة أميدية. والمعادلة الموزونة هي

$$n \text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH} + n \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 \longrightarrow \text{HO}-[\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}]_n-\text{H} + (2n - 1) \text{H}_2\text{O}.$$

إذاً، تحتوي سلسلة النايلون-6,6 التمثيلية المطلوبة على مجموعة طرفية واحدة من  $-\text{COOH}$  ومجموعة طرفية واحدة من  $-\text{NH}_2$ . ويكون نمط الترابط المتكرر فيها كما يلي



في تمثيل SMILES للجزء المتكرر الوارد أعلاه، تشير [ \* ] إلى موضع الارتباط بالوحدات المجاورة. ولأي عدد صحيح موجب  $n$ ، يُنشأ تمثيل SMILES للسلسلة الكاملة ذات المجموعتين الطرفيتين الموضحتين بكتابة O تتبعها  $n$  نسخ متتالية من  $\text{C}(=\text{O})\text{CCCCC}(=\text{O})\text{NCCCCCN}$ . ولا يمكن لتمثيل جزيئي عادي واحد بصيغة SMILES أن يرمز توزيعاً لأطوال السلاسل أو متوسطاً غير صحيح لـ  $n$ .

وبصورة دقيقة، تضمن الشحنة المتساوية المولات تساوي العددين الكليين لمجموعات الكربوكسيل والأمين المتبقية في العينة بأكملها. ولا يقتضي ذلك أن تكون المجموعتان الطرفيتان في كل سلسلة منفردة مختلفتين؛ فالسلسلة الموضّحة تمثل التركيب المتوازن.

## 8.2

الكتل المولية للمونومرين والماء هي

$$\begin{aligned} M_{\text{حمض الأديبيك}} &= 6(12.01) + 10(1.01) + 4(16.00) = 146.16 \text{ g mol}^{-1}, \\ M_{\text{ثنائي الأمين}} &= 6(12.01) + 16(1.01) + 2(14.01) = 116.24 \text{ g mol}^{-1}, \\ M_{\text{ماء}} &= 2(1.01) + 16.00 = 18.02 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

باستخدام معادلة التكاثف الموزونة،

$$\begin{aligned} M &= n(146.16) + n(116.24) - (2n - 1)(18.02) \\ &= 226.36n + 18.02 \quad (\text{g mol}^{-1}). \end{aligned}$$

يأخذ الحد  $18.02 \text{ g mol}^{-1}$  نهايتي السلسلة في الحسبان. ومن ثم،

$$n = \frac{5507.25 - 18.02}{226.36} = 24.25.$$

لأن  $X$  يحصي بقايا كلا المونومرين،

$$\boxed{X = 2n = 48.50}.$$

القيمة غير الصحيحة لـ  $n$  هي متوسط، كما هو مبين في المسألة.

## 8.3

للمزيج المتساوي المولات،  $p_A = p$  و  $r = 1$ . وتعطي المعادلة (2)

$$X = \frac{2}{2 - 2p} = \frac{1}{1 - p}.$$

وعليه،

$$p = 1 - \frac{1}{X} = 1 - \frac{1}{48.50} = 0.979381443 \dots,$$

وبالتالي، إلى خمس منازل عشرية،

$$\boxed{p = 0.97938}.$$

## 8.4

الديول هو بوتان-1,4-ديول،  $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ ، وتمثيله بصيغة SMILES هو OCCCCO.

في الحد  $1 \rightarrow p_A$ ، تُسَـرَّت جميع مجموعات الكربوكسيل. ويجب أن تتناوب بقايا المونومرين في سلسلة خطية تنتهي ببقايا ديول على النحو التالي

$$B - A - B - A - \dots - A - B.$$

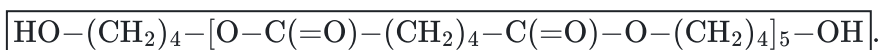
إذا احتوت السلسلة على  $a$  من بقايا الحمض و  $b$  من بقايا الديول، فإن

$$b = a + 1, \quad a + b = 11.$$

وبناءً على ذلك،

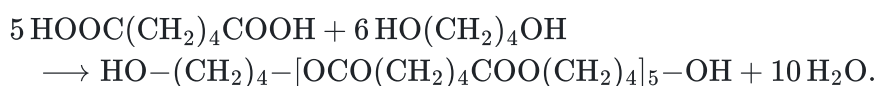
$$a = 5, \quad b = 6.$$

إذاً، البنية الدقيقة المطلوبة المكوّنة من 11 وحدة هي



يحتوي أوليغو(أديبات البوتيلين) ذو النهايات الهيدروكسيلية هذا على خمس بقايا أديبات تتناوب مع ست بقايا ديول. وكلا الطرفين هو  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ، وقد تحولت مجموعات الكربوكسيل العشر جميعها إلى مجموعات إستر. ويرد تمثيله الكامل بصيغة SMILES في الإجابات 8.4.

معادلة التكاثر الموزونة هي



الصيغة الجزيئية للنتاج هي  $\text{C}_{54}\text{H}_{90}\text{O}_{22}$ . وبما أن  $X$  متوسط، فقد تحتوي العينة على سلاسل مختلفة الأطوال؛ وتمثل البنية أعلاه السلسلة المطلوبة المكوّنة من 11 وحدة.

## 8.5

كلا المونومرين ثنائيي الوظيفة، لذا تساوي النسبة الابتدائية لمجموعتهما الوظيفية نسبتتهما المولية:

$$r = \frac{N_{A0}}{N_{B0}} = \frac{n_{\text{الحمض}}}{n_{\text{الديول}}}.$$

عند  $1 \rightarrow p_A$ ،

$$11.00 = \frac{1 + r}{1 - r},$$

وهذا يعطي

$$r = \frac{11 - 1}{11 + 1} = \frac{5}{6}.$$

كمية مادة حمض الأديبيك هي

$$n_{\text{الحمض}} = \frac{36.54 \text{ g}}{146.16 \text{ g mol}^{-1}} = 0.2500 \text{ mol}.$$

وعليه،

$$n_{\text{الديول}} = \frac{6}{5}(0.2500) = 0.3000 \text{ mol}.$$

بالنسبة إلى بوتان-1,4-ديول،

$$M_{\text{الديول}} = 4(12.01) + 10(1.01) + 2(16.00) = 90.14 \text{ g mol}^{-1}.$$

إذاً،

$$W = (0.3000 \text{ mol})(90.14 \text{ g mol}^{-1}) = 27.042 \text{ g},$$

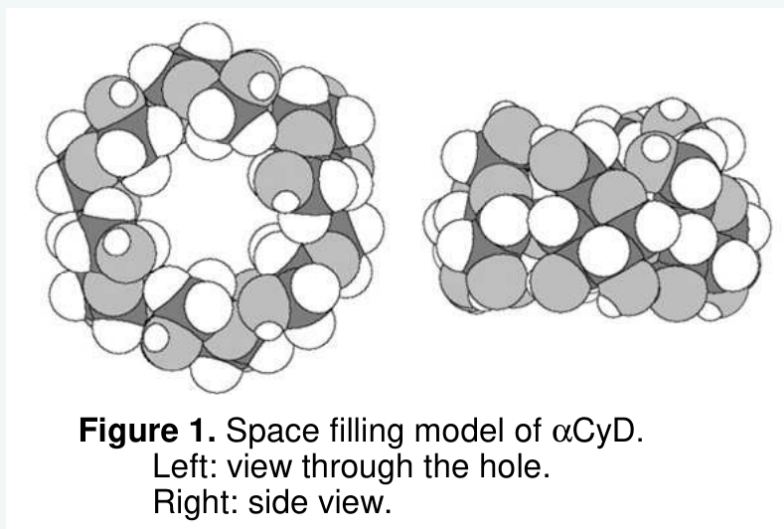
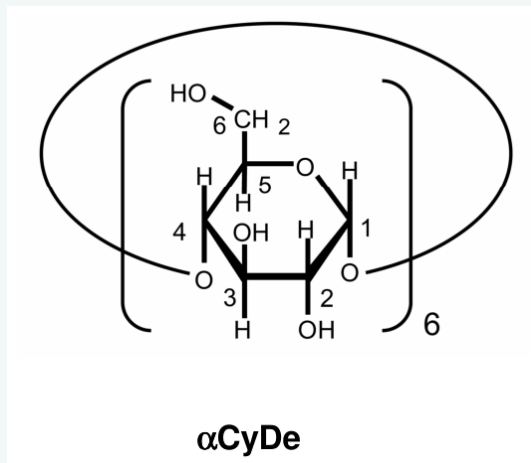
وإلى منزلة عشرية واحدة،

$$W = 27.0 \text{ g}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

## المسألة 9: $\alpha$ -سيكلودكسترين

$\alpha$ -سيكلودكسترين ( $\alpha\text{CyD}$ ) هو قليل سكاريد حلقي يتألف من ست وحدات من  $\alpha$ -D-غلوكوبيرانوزيد مرتبطة بروابط  $\alpha(1 \rightarrow 4)$ ، ويمكن تمثيله طوبولوجياً بأشكال حلقية مجسمة (الشكل 1). وتكون وحدات  $\alpha$ -D-غلوكوبيرانوزيد في  $\alpha\text{CyD}$  عادةً في هيئة الكرسي الأكثر استقراراً.



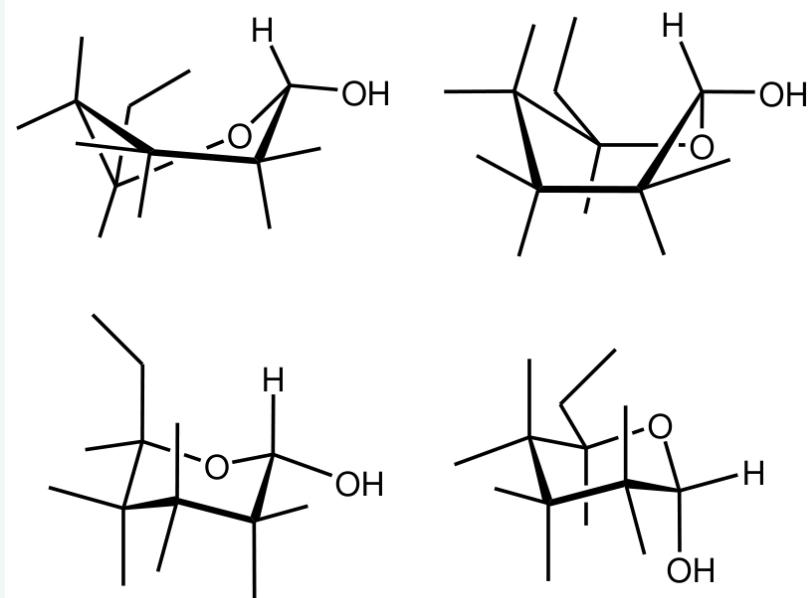
الشكل 1. نموذج ملاء الفراغ لـ  $\alpha\text{CyD}$ .

يساراً: منظر عبر الفتحة.

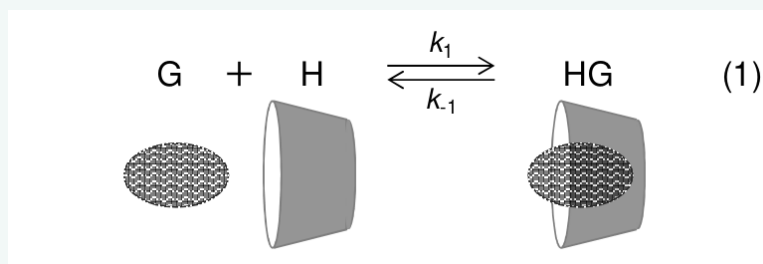
يميناً: منظر جانبي.

**9.1** أعطِ التشكيل المطلق ( $R$  أو  $S$ ) عند ذرتي الكربون المولّدتين للتصاوغ الفراغي C-2 و C-5 في D-غلوكوز. وارسم أيضاً بنية فراغية للشكل ذي السلسلة المفتوحة من D-غلوكوز.

**9.2** اختر الهيئة الأكثر استقراراً من صيغ  $\alpha$ -D-غلوكوبيرانوز الأربعة غير المكتملة الآتية. وأضف أيضاً أربع مجموعات OH وأربع ذرات H لإكمال صيغة  $\alpha$ -D-غلوكوبيرانوز.

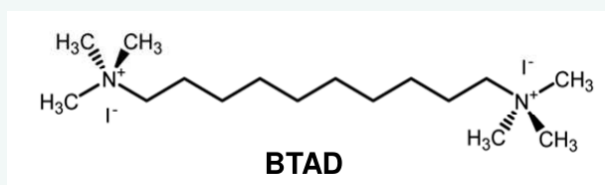


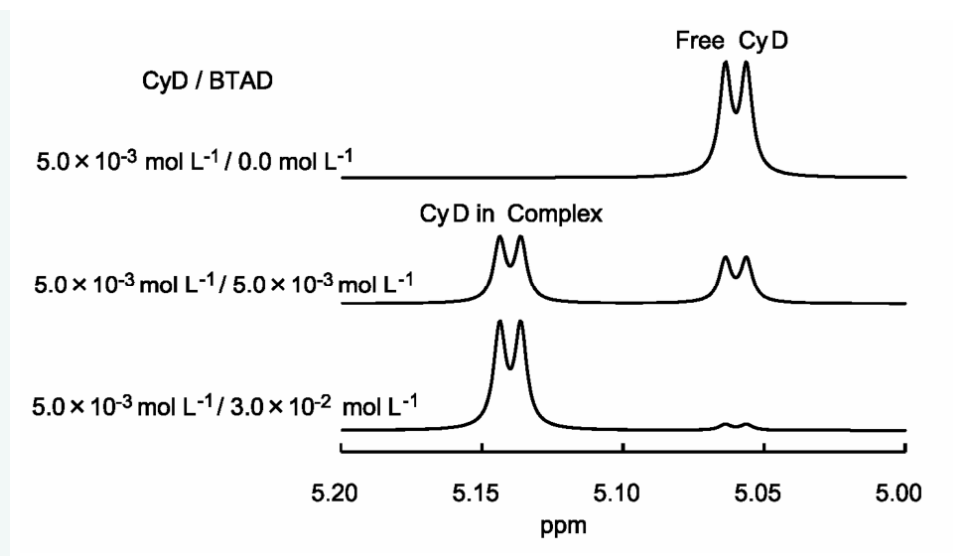
يستطيع  $\alpha\text{CyD}$  في الماء استضافة جزيئات كارهة للماء. وعندما تكون النسبة الستوكيومترية للمضيف : الضيف (H : G) هي 1 : 1، يمكن التعبير عن تكوّن معقد الاحتواء بالاتزان الآتي.



حيث  $k_1$  و  $k_{-1}$  هما ثابتا سرعة التفاعل الأمامي والعكسي، على الترتيب. ويؤدي تكوّن معقد بين جزيء ضيف و  $\alpha\text{CyD}$  إلى تغيير في الإزاحة الكيميائية في أطراف الرنين المغناطيسي النووي ( $^1\text{H}$  NMR).

يعرض الشكل 2 جزءًا من أطراف الرنين المغناطيسي النووي  $^1\text{H}$  (إشارات H-1 في  $\alpha\text{CyD}$ )، موضحًا تغيير الإزاحة الكيميائية بوجود كميات مختلفة من BTAD (ثنائي يوديد 1,10-بيس(ثلاثي ميثيل الأمونيوم)ديكان). تعود القمة الثنائية عند 5.06 ppm إلى H-1 في  $\alpha\text{CyD}$  الحر، بينما تعود القمة الثنائية عند 5.14 ppm إلى H-1 في  $\alpha\text{CyD}$  المعقد مع BTAD. (لاحظ أن الأطياف المعطاة في الشكل 2 قُيست في حالة اتزان تكوّن المعقد).



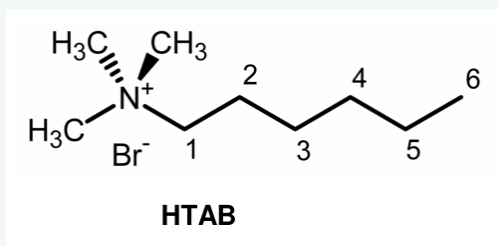


الشكل 2.

أطياف موسّعة للرنين المغناطيسي النووي لـ  $^1\text{H}$  (إشارات H-1 في  $\alpha\text{CyD}$ ) لمحاليل يساوي فيها تركيز  $\alpha\text{CyD}$  مقدار  $5.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ، ويتراوح تركيز BTAD فيها من 0 إلى  $3.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ .

**9.3** انظر في محلول يساوي فيه تركيز كل من  $\alpha\text{CyD}$  و BTAD مقدار  $5.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ، وتبلغ المساحتان النسبيتان للقمّتين الثنائيتين عند 5.06 و 5.14 ppm مقدار 0.41 و 0.59، على الترتيب. احسب (برقمين معنويين) ثابت الاتزان بدلالة التراكيز،  $K$ ، لتكوّن معقد الاحتواء  $\alpha\text{CyD} / \text{BTAD}$ .

يظهر تكوّن معقد  $\alpha\text{CyD}$  مع بروميد الهكسيل ثلاثي ميثيل الأمونيوم (HTAB) في أطياف الرنين المغناطيسي النووي بصورة تختلف عن تكوّن معقد  $\alpha\text{CyD} / \text{BTAD}$ . يعرض الشكل 3 جزءاً من أطياف الرنين المغناطيسي النووي لـ  $^1\text{H}$  (إشارة H-6 في HTAB) في محاليل  $\alpha\text{CyD} / \text{HTAB}$ . تظهر الإشارة على هيئة ثلاثية واحدة (وليست ثلاثيتين)، ويتغير موضعها تبعاً لتركيز  $\alpha\text{CyD}$  من موضع HTAB الحر إلى موضع  $\alpha\text{CyD} / \text{HTAB}$ ، بما يتناسب مع كسر المعقد في المحلول. وتكون إشارتا H-6 في HTAB الحر و HTAB المعقد مع  $\alpha\text{CyD}$  ثلاثيتين عند 0.740 ppm و 0.860 ppm، على الترتيب.



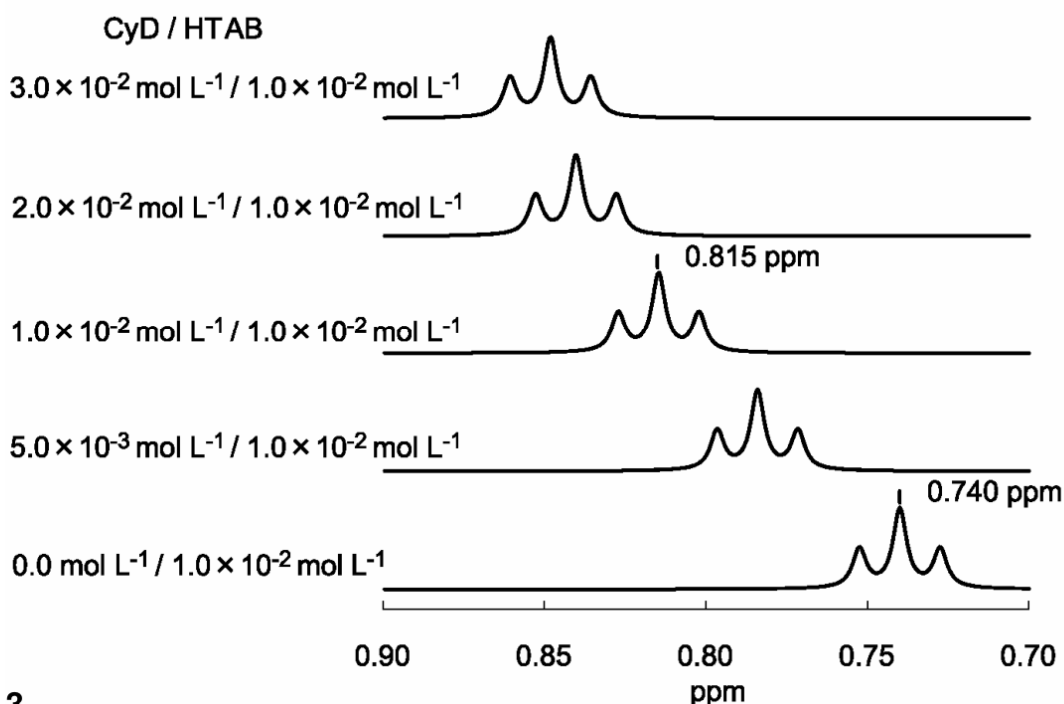


**Figure 3.**

الشكل 3.

أطياف موسَّعة للرنين المغناطيسي النووي  $^1\text{H}$  (إشارة H-6 في HTAB) لمحاليل يساوي فيها تركيز HTAB مقدار  $1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ، ويتراوح تركيز  $\alpha\text{CyD}$  فيها من 0 إلى  $3.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ .

**9.4** تظهر إشارة HTAB في محاليل  $\alpha\text{CyD}/\text{HTAB}$  على هيئة ثلاثية واحدة يتغير موضعها تبعاً لتركيز  $\alpha\text{CyD}$ . اختر التفسير أو التفسيرات المعقولة بالاستناد إلى هذه الأطياف وحدها.

**تلميح:** عندما يدخل جزيء ضيف إلى  $\alpha\text{CyD}$  ويخرج منه بسرعة وبصورة متكررة، لا تُرصد للضيف إلا إشارة واحدة عند المتوسط المرجح للإزاحة الكيميائية للضيف الحر وإزاحة الضيف المحتوي داخل  $\alpha\text{CyD}$ .

$$\alpha\text{CyD}/\text{BTAD} \downarrow k_1 > \alpha\text{CyD}/\text{HTAB} \downarrow k_1 \quad (\text{a})$$

$$\alpha\text{CyD}/\text{BTAD} \downarrow k_1 < \alpha\text{CyD}/\text{HTAB} \downarrow k_1 \quad (\text{b})$$

$$\alpha\text{CyD}/\text{BTAD} \downarrow K > \alpha\text{CyD}/\text{HTAB} \downarrow K \quad (\text{c})$$

$$\alpha\text{CyD}/\text{BTAD} \downarrow K < \alpha\text{CyD}/\text{HTAB} \downarrow K \quad (\text{d})$$

**9.5** تقع إشارات HTAB في المحلول الذي يساوي فيه تركيز كلٍّ من  $\alpha\text{CyD}$  و HTAB مقدار  $1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  عند 0.815 ppm. احسب (برقمين معنويين) قيمة  $K$  لتكوّن معقد  $\alpha\text{CyD}/\text{HTAB}$ .

**9.6** عند درجتَي الحرارة  $40.0^\circ\text{C}$  و  $60.0^\circ\text{C}$ ، تبلغ قيمتا  $K$  لتكوّن معقد  $\alpha\text{CyD} / \text{HTAB}$  مقدار  $3.12 \cdot 10^2$  و  $2.09 \cdot 10^2$ ، على الترتيب. احسب (برقمين معنويين) تغيّر الإنثالبي،  $\Delta H^\circ$  [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] وتغيّر الإنتروبيا،  $\Delta S^\circ$  [ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ]. (أهمّل اعتماد  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  على درجة الحرارة).

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

## الإجابات

- **9.1: C-2: R؛ R، D؛ C-5:** غلوكوز ذو السلسلة المفتوحة:  $O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO$ . يحتوي إسقاط فيشر له على CHO في الأعلى و  $CH_2OH$  في الأسفل، وتقع مجموعات OH عند C-2 حتى C-5 يميناً، يساراً، يميناً، يميناً.
- **9.2:** اختر البنية السفلية اليمنى، وهي هيئة الكرسي  ${}^4C_1$  لـ  $\alpha$ -D-غلوكوبيرانوز:  $OC[C@H]1O[C@H](O)[C@H](O)[C@H](O)[C@H]1O$ . تكون مجموعة OH عند C-1 محورية ومتجهة إلى الأسفل؛ وتكون مجموعات OH عند C-2 و C-3 و C-4 ومجموعة  $CH_2OH$  عند C-5 استوائية. أكمل الرموز كما هو محدد أدناه.
- **9.3:**  $K_{BTAD} = 7.0 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .
- **9.4: (a)** هو التفسير النوعي المقصود لنمط التبادل. وثُبت أيضاً البيانات الكمية لنسب الجزيئات في الحالتين صحة (d)؛ انظر التوضيح أدناه.
- **9.5:**  $K_{HTAB} = 4.4 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .
- **9.6:**  $\Delta S^\circ = -7.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ،  $\Delta H^\circ = -17 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

## الحل

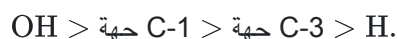
### 9.1

في إسقاط فيشر المطلوب لـ D-غلوكوز ذي السلسلة المفتوحة، تكون السلسلة الكربونية عمودية، مع مجموعة الألدهيد CHO في أقصى الأعلى و  $CH_2OH$  في الأسفل.

| ذرة الكربون المولدة للتصاوغ الفراغي | المستبدل الأيسر | المستبدل الأيمن |
|-------------------------------------|-----------------|-----------------|
| C-2                                 | H               | OH              |
| C-3                                 | OH              | H               |
| C-4                                 | H               | OH              |
| C-5                                 | H               | OH              |

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

عند C-2، تكون الأولويات وفق قواعد CIP كما يأتي:



تُقَارَن ذرة كربون الألدهيد باعتبارها مرتبطة بـ (O, O, H)، بينما ترتبط C-3 بـ (O, C, H). لذلك تكون الأولوية أعلى لجهة الألدهيد. وبأخذ اتجاه الهيدروجين الأفقي نحو المشاهد في الحساب، نحصل على R.

عند C-5، تكون الأولويات كما يأتي:



تكون الذرات المرتبطة في جهة C-4 هي (O, C, H)، بينما تكون عند C-6 هي (O, H, H). ويعطي التحليل نفسه لإسقاط فيشر R.

إذن



التشكيل الكامل للسلسلة المفتوحة هو (2R, 3S, 4R, 5R).

### 9.2

الرسم السفلي الأيمن هو هيئة الكرسي المستقرة  ${}^4C_1$ . أكمله وفق هذا الجدول؛ وتشير عبارتا «إلى الأعلى» و«إلى الأسفل» إلى وجهي الحلقة.

| الكربون | المستبدل المحتوي على الأكسجين           | الهيدروجين          |
|---------|-----------------------------------------|---------------------|
| C-1     | OH: محوري، إلى الأسفل                   | استوائي، إلى الأعلى |
| C-2     | OH: استوائي، إلى الأسفل                 | محوري، إلى الأعلى   |
| C-3     | OH: استوائي، إلى الأعلى                 | محوري، إلى الأسفل   |
| C-4     | OH: استوائي، إلى الأسفل                 | محوري، إلى الأعلى   |
| C-5     | CH <sub>2</sub> OH: استوائي، إلى الأعلى | محوري، إلى الأسفل   |

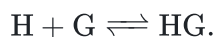
على وجه التحديد، أضف رموز OH الأربعة الناقصة عند C-2 وC-3 وC-4 ونهاية السلسلة الجانبية C-6. وأضف رموز H الأربعة الناقصة عند C-2 وC-3 وC-4 وC-5.

تجعل هيئة الكرسي هذه مجموعات الهيدروكسيل الحلقية الثلاث غير الأثوميرية ومجموعة الهيدروكسي ميثيل في مواضع استوائية، مما يقلل التأثيرات المحورية غير الملائمة إلى أدنى حد. وفي الأثومير  $\alpha$ ، تقع مجموعة الهيدروكسيل الأثوميرية على الوجه المقابل لمجموعة الهيدروكسي ميثيل عند C-5، ولذلك تكون محورية ومتجهة إلى الأسفل في هيئة الكرسي هذه.

تحدد صيغة SMILES المعطاة أعلاه المتماكبات الفراغية؛ أما هيئة الكرسي والمواضع المحورية والاستوائية فيحددها الجدول.

### 9.3

لنرمز بـ H إلى المضيف، وبـ G إلى الضيف، وبـ HG إلى معقد الاحتواء الذي يتكوّن منهما بنسبة 1:1:



ثابت الاتزان بدلالة التراكيز هو

$$K = \frac{[HG]}{[H][G]}.$$

يسهم كل مضيف حر أو معقد بالعدد نفسه من بروتونات H-1. ومن ثم، تعطي مساحات القمم المتكاملة كسري المضيف في الحالتين:

$$f_{\text{free}} = 0.41, \quad f_{\text{complexed}} = 0.59.$$

بما أن التركيز الكلي لكل من المضيف والضيف يساوي  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ,

$$[HG] = 0.59(5.0 \times 10^{-3}) = 2.95 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[H] = 0.41(5.0 \times 10^{-3}) = 2.05 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

تعطي النسبة الستوكيومترية 1:1 وتساوي التركيزين الكليين

$$[G] = 5.0 \times 10^{-3} - 2.95 \times 10^{-3} = 2.05 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

وعليه،

$$K_{\text{BTAD}} = \frac{2.95 \times 10^{-3}}{(2.05 \times 10^{-3})^2} = 701.96 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1},$$

أو، برقمين معنويين،

$$K_{\text{BTAD}} = 7.0 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

### 9.4

بالنسبة إلى HTAB، تدل الثلاثية الوحيدة عند إزاحة كيميائية متوسطة على تبادل سريع بين الحالتين الحرة والمرتبطة على المقياس الزمني للرنين المغناطيسي النووي. وتكون إزاحتها المرصودة

$$\delta_{\text{obs}} = (1 - f)\delta_{\text{free}} + f\delta_{\text{bound}},$$

حيث  $f$  هو كسر الضيف المرتبط.

أما بالنسبة إلى BTAD، فتبقى ثنائيتا المضيف الحر والمضيف المعقد مرئيتين كل على حدة، مما يدل على تبادل بطيء على المقياس الزمني للرنين المغناطيسي النووي.

لذلك فإن التفسير الحركي النوعي المقصود هو (a): ارتباط/تبادل أسرع في حالة HTAB.

لا تثبت الإشارة المتوسطة بحد ذاتها أن الارتباط عند الاتزان أقوى أو أضعف. فعند الاتزان،

$$k_1[\text{H}][\text{G}] = k_{-1}[\text{HG}], \quad K = \frac{k_1}{k_{-1}}.$$

يمكن أن يصبح كل من التبادل الأمامي والعكسي أسرع من دون أن تزداد النسبة بينهما. ولذلك لا يمكن استنتاج (c) ولا (d) بمجرد التمييز بين الإشارات المتوسطة والمنفصلة.

ولكن باستخدام النسب الكمية للجزيئات في الحالتين، يُثبت الجزآن 9.3 و 9.5 أن

$$K_{\text{HTAB}} < K_{\text{BTAD}},$$

وبالتالي تكون (d) مدعومة أيضاً عند أخذ المعلومات العددية الواردة في الأطياف في الحساب.

## 9.5

ليكن  $f$  كسر HTAB الموجود في المعقد. تعطي الإزاحة المتوسطة المرجحة

$$0.815 = (1 - f)(0.740) + f(0.860).$$

ومن ثم

$$f = \frac{0.815 - 0.740}{0.860 - 0.740} = \frac{0.075}{0.120} = 0.625.$$

التركيز الكلي للضيف هو  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ، ولذلك

$$[\text{HG}] = 0.625(1.0 \times 10^{-2}) = 6.25 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

بما أن التركيزين الكليين للمضيف والضيف متساويان،

$$[\text{H}] = [\text{G}] = 1.0 \times 10^{-2} - 6.25 \times 10^{-3} = 3.75 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

وعليه،

$$K_{\text{HTAB}} = \frac{6.25 \times 10^{-3}}{(3.75 \times 10^{-3})^2} = 444.44 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1},$$

فنحصل على

$$\boxed{K_{\text{HTAB}} = 4.4 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}.$$

## 9.6

نحوّل درجتَي الحرارة إلى كلفن:

$$T_1 = 313.15 \text{ K}, \quad T_2 = 333.15 \text{ K}.$$

في اللوغاريتمات الديناميكية الحرارية، نستخدم الثابت اللابعد  $K^\circ = Kc^\circ$ ، حيث  $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ . ولذلك تكون قيمتاه العدديتان 312 و 209.

بافتراض استقلال  $\Delta H^\circ$  عن درجة الحرارة، تكون الصيغة المتكاملة لمعادلة فان هوف

$$\ln \left( \frac{K_2^\circ}{K_1^\circ} \right) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

باستخدام  $R = 8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$\Delta H^\circ = -\frac{R \ln(209/312)}{1/333.15 - 1/313.15} = -1.73773 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.$$

إذن

$$\boxed{\Delta H^\circ = -17 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

تتفق الإشارة السالبة مع تناقص  $K$  بارتفاع درجة الحرارة.

بعد ذلك،

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ,$$

ولذلك

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

باستخدام  $T_1$  والاحتفاظ بقيمة الإنتالبي غير المقربة،

$$\Delta S^\circ = (8.31446) \ln 312 + \frac{-17377.3}{313.15} = -7.7419 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

وعليه،

$$\boxed{\Delta S^\circ = -7.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}.$$

---

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.