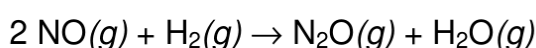


المسألة 1: حركية تفاعل أحادي أكسيد النيتروجين مع الهيدروجين

تتمثل أكاسيد النيتروجين، وهي من الملوثات الشائعة في الهواء المحيط، أساساً في أحادي أكسيد النيتروجين، NO، وثنائي أكسيد النيتروجين، NO₂. ويتكوّن أحادي أكسيد النيتروجين في الغلاف الجوي أساساً أثناء العواصف الرعدية وفي محركات الاحتراق الداخلي. وعند درجات الحرارة المرتفعة، يتفاعل NO مع H₂ لينتج أكسيد النيتروز، N₂O، وهو أحد غازات الدفيئة.



لدراسة حركية هذا التفاعل عند 820 °C، قيسَت السرعات الابتدائية لتكوّن N₂O باستخدام ضغوط جزئية ابتدائية مختلفة لكل من H₂ و NO.

التجربة	الضغط الابتدائي، تور: p_{NO}	الضغط الابتدائي، تور: p_{H_2}	السرعة الابتدائية لإنتاج N ₂ O، تور s ⁻¹
1	120.0	60.0	$8.66 \cdot 10^{-2}$
2	60.0	60.0	$2.17 \cdot 10^{-2}$
3	60.0	180.0	$6.62 \cdot 10^{-2}$

لا تستخدم التراكيز في أيّ من أجزاء هذه المسألة. استخدم وحدات الضغط (تور) والزمن بالثواني.

1.1 حدّد قانون السرعة التجريبي وحسب ثابت السرعة.

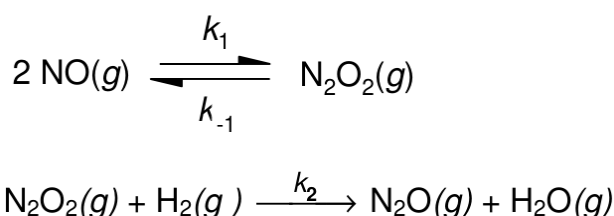
1.2 احسب السرعة الابتدائية لاختفاء NO، إذا مُزج NO بضغط قدره $2.00 \cdot 10^2$ تور مع H₂ بضغط قدره $1.00 \cdot 10^2$ تور عند 820 °C.

(إذا لم تتمكن من حساب قيمة ثابت السرعة، فيمكنك استخدام القيمة $2 \cdot 10^{-7}$ بالوحدة المناسبة).

1.3 احسب الزمن اللازم لانخفاض الضغط الجزئي لـ H₂ إلى نصف قيمته الابتدائية، إذا مُزج NO بضغط قدره $8.00 \cdot 10^2$ تور مع H₂ بضغط قدره 1.0 تور عند 820 °C.

(إذا لم تتمكن من حساب قيمة ثابت السرعة، فيمكنك استخدام القيمة $2 \cdot 10^{-7}$ بالوحدة المناسبة).

تُعرض أدناه آلية مقترحة للتفاعل بين NO و H₂:



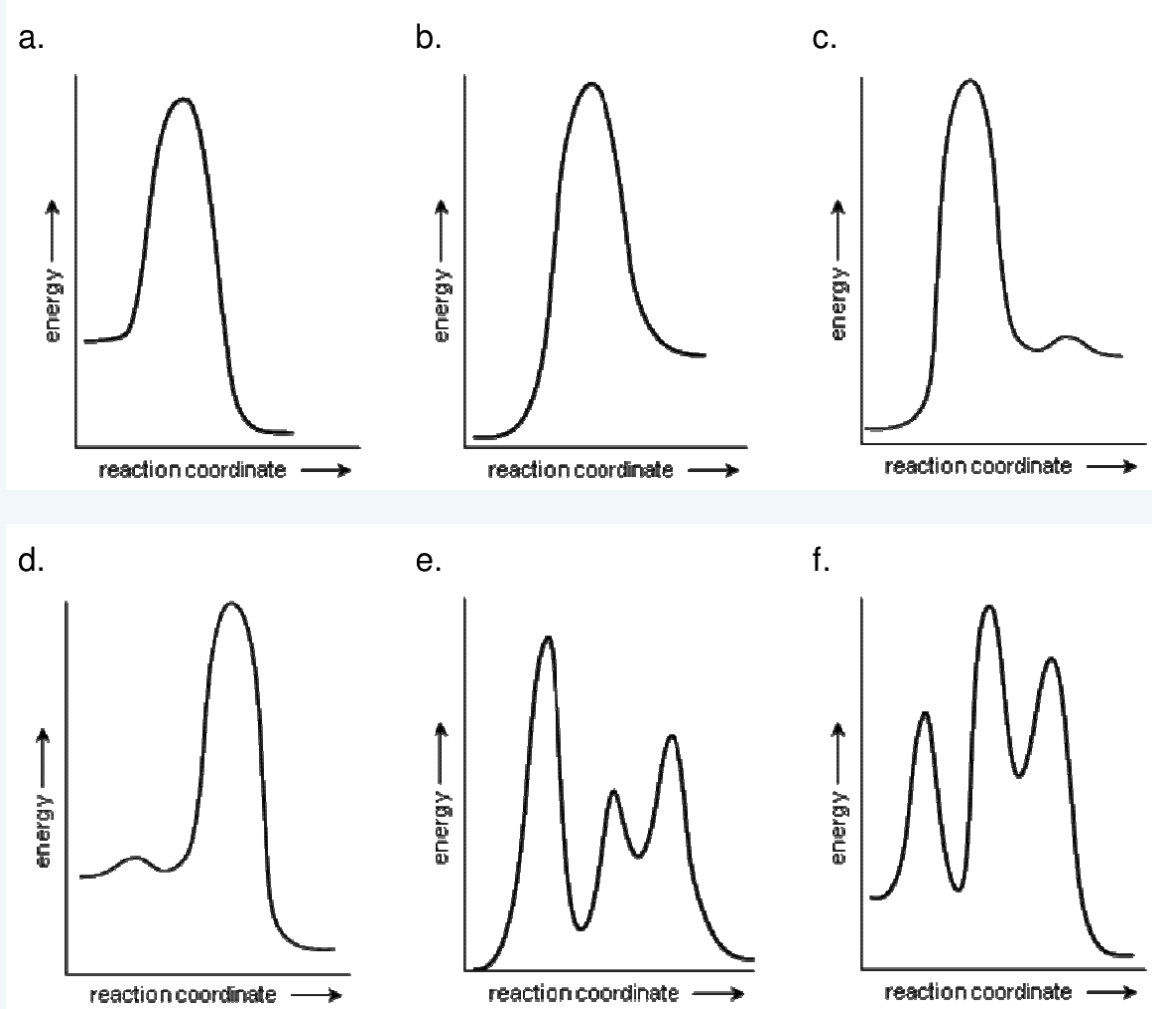
1.4 اشتق قانون سرعة تكوّن N₂O من الآلية المقترحة باستخدام تقريب الحالة المستقرة للمركّب الوسيط.

1.5 تحت أي شرط يُختزل قانون السرعة هذا إلى قانون السرعة المحدّد تجريبياً في الجزء 1.1؟ ضع علامة في المربع المقابل للإجابة المناسبة.

- $k_{-1} \ll k_2 p_{H_2}$ إذا كان ☐
- $k_{-1} \gg k_2 p_{H_2}$ إذا كان ☐
- $k_{-1} > k_2$ إذا كان ☐
- $k_1 > k_{-1}$ إذا كان ☐

1.6 عبّر عن ثابت السرعة المحدّد تجريبياً k بدلالة k_1 و k_{-1} و k_2 .

1.7 اختر مخطط الطاقة التخطيطي الذي يتوافق مع آلية التفاعل المقترحة وقانون السرعة التجريبي.



نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

1.1 •

$$r = \frac{dp_{N_2O}}{dt} = k p_{NO}^2 p_{H_2}, \quad k \approx 1.0 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

من الرتبة الثانية بالنسبة إلى NO، ومن الرتبة الأولى بالنسبة إلى H_2 ، ومن الرتبة الثالثة إجمالاً.

1.2 •

$$-\left. \frac{dp_{NO}}{dt} \right|_0 \approx 0.80 \text{ torr s}^{-1}.$$

• 1.3

$$t_{1/2} \approx 11 \text{ s}$$

(10.8 s باستخدام تقريب الفأض الكبير).

• 1.4

$$\frac{dp_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = \frac{k_1 k_2 p_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}}{k_{-1} + k_2 p_{\text{H}_2}}.$$

• 1.5 ضع علامة عند الخيار الثاني:

$$k_{-1} \gg k_2 p_{\text{H}_2}.$$

• 1.6

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}.$$

• 1.7 المخطط d.

الحل

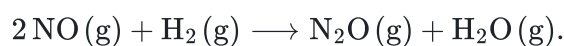
أسماء الجزيئات وتمثيلاتها بصيغة SMILES المستخدمة هنا هي:

الصيغة	الاسم	SMILES
NO	أحادي أكسيد النيتروجين	O=[N]
NO ₂	ثنائي أكسيد النيتروجين	O=[N+][O-]
H ₂	الهيدروجين	[H][H]
N ₂ O	أكسيد النيتروز	N#[N+][O-]
H ₂ O	الماء	O
N ₂ O ₂	ثنائي أكسيد ثنائي النيتروجين، ثنائي وحدات أحادي أكسيد النيتروجين	O=NN=O

يُمثل ترميز SMILES لثنائي الوحدات كيفية ترابط ذراته؛ ولا تحدّد المسألة هيئته الفراغية.

1.1

التفاعل الكلي الموزون هو



باستخدام الضغوط الجزئية عند ثبوت درجة الحرارة والحجم، نعرّف

$$r = \frac{dp_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = -\frac{dp_{\text{H}_2}}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dp_{\text{NO}}}{dt}.$$

نفترض قانون سرعة تجريبيًا

$$r = k p_{\text{NO}}^m p_{\text{H}_2}^n.$$

ضغط الهيدروجين متساوي في التجريبتين 1 و2. لذلك،

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{8.66 \times 10^{-2}}{2.17 \times 10^{-2}} = 3.99 = \left(\frac{120.0}{60.0} \right)^m.$$

إن $m \approx 2$.

ضغط أحادي أكسيد النيتروجين متساوي في التجريبتين 2 و3:

$$\frac{r_3}{r_2} = \frac{6.62 \times 10^{-2}}{2.17 \times 10^{-2}} = 3.05 = \left(\frac{180.0}{60.0} \right)^n.$$

إن $n \approx 1$ ، وعليه، فإن قانون السرعة ذا الرتب الصحيحة الذي تدعمه البيانات هو

$$r = kp_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}.$$

باستخدام التجربة 1،

$$k = \frac{8.66 \times 10^{-2} \text{ torr s}^{-1}}{(120.0 \text{ torr})^2 (60.0 \text{ torr})} = 1.0023 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

تعطي التجريبتان 2 و3 القيمتين 1.0046×10^{-7} و $1.0216 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ، على الترتيب. ومع مراعاة التششت الطفيف،

$$k \approx 1.0 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

تستخدم الحسابات العددية التالية القيمة $k = 1.00 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

1.2

يختفي جزيئان من أحادي أكسيد النيتروجين مقابل كل جزيء من أكسيد النيتروز يتكوّن. ومن ثم،

$$-\left. \frac{dp_{\text{NO}}}{dt} \right|_0 = 2kp_{\text{NO},0}^2 p_{\text{H}_2,0}.$$

بالتعويض نحصل على

$$\begin{aligned} -\left. \frac{dp_{\text{NO}}}{dt} \right|_0 &= 2(1.00 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1})(2.00 \times 10^2 \text{ torr})^2 (1.00 \times 10^2 \text{ torr}) \\ &= \boxed{0.80 \text{ torr s}^{-1}}. \end{aligned}$$

1.3

يبلغ ضغط الهيدروجين ابتدائياً 1.0 torr، بينما يبلغ ضغط أحادي أكسيد النيتروجين 800 torr. وعندما ينخفض ضغط الهيدروجين إلى 0.50 torr، ينخفض ضغط أحادي أكسيد النيتروجين بمقدار لا يتجاوز

$$2(1.0 - 0.50) = 1.0 \text{ torr}.$$

وهكذا يتغيّر p_{NO} من 800 إلى 799 torr، ولذلك فإن اعتباره ثابتاً يُعدّ تقريباً ممتازاً.

يصبح قانون سرعة اختفاء الهيدروجين

$$-\frac{dp_{\text{H}_2}}{dt} = kp_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2} \approx k_{\text{obs}} p_{\text{H}_2},$$

حيث

$$k_{\text{obs}} = (1.00 \times 10^{-7})(800)^2 \text{ s}^{-1} = 0.0640 \text{ s}^{-1}.$$

بالتكامل نحصل على

$$\ln\left(\frac{p_{\text{H}_2,0}}{p_{\text{H}_2}}\right) = k_{\text{obs}} t.$$

عند بلوغ ضغط الهيدروجين نصف قيمته الابتدائية،

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{0.0640 \text{ s}^{-1}} = 10.8 \text{ s} \approx \boxed{11 \text{ s}}.$$

وللتحقق، فإن أخذ الاستهلاك الطفيف لأحادي أكسيد النيتروجين في الحسبان يعطي

$$p_{\text{NO}} = 798.0 \text{ torr} + 2p_{\text{H}_2},$$

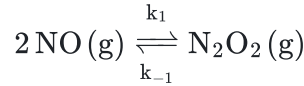
وبالتالي

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \int_{0.50 \text{ torr}}^{1.0 \text{ torr}} \frac{dp}{p(798.0 \text{ torr} + 2p)^2} = 10.85 \text{ s.}$$

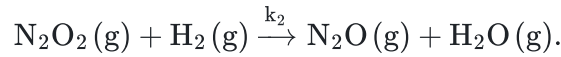
تختلف هذه القيمة عن قيمة تقريب الفأض الكبير بنسبة 0.14% فقط.

1.4

الخطوتان الأوليتان هما



و



المركب الوسيط هو ثنائي أكسيد ثنائي النيتروجين. ويتغير ضغطه وفقاً للعلاقة

$$\frac{dp_{\text{N}_2\text{O}_2}}{dt} = k_1 p_{\text{NO}}^2 - k_{-1} p_{\text{N}_2\text{O}_2} - k_2 p_{\text{N}_2\text{O}_2} p_{\text{H}_2}.$$

وفق تقريب الحالة المستقرة، تتساوى سرعتا تكوّنه واستهلاكه تقريباً:

$$0 \approx k_1 p_{\text{NO}}^2 - (k_{-1} + k_2 p_{\text{H}_2}) p_{\text{N}_2\text{O}_2}.$$

وعليه،

$$p_{\text{N}_2\text{O}_2} \approx \frac{k_1 p_{\text{NO}}^2}{k_{-1} + k_2 p_{\text{H}_2}}.$$

يتكوّن أكسيد النيتروز في الخطوة الثانية، مما يعطي

$$\frac{dp_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = k_2 p_{\text{N}_2\text{O}_2} p_{\text{H}_2} = \boxed{\frac{k_1 k_2 p_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}}{k_{-1} + k_2 p_{\text{H}_2}}}.$$

1.5

لاستعادة اعتماد من الرتبة الأولى على الهيدروجين، يجب أن يكون المقام مستقلاً تقريباً عن ضغطه. ويتطلب ذلك

$$\boxed{k_{-1} \gg k_2 p_{\text{H}_2}}.$$

عندئذٍ

$$r \approx \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} p_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2},$$

وهو ما يطابق القانون التجريبي. لذا يجب وضع علامة في المربع الثاني.

فيزيائياً، يتفكك المركب الوسيط عائداً إلى أحادي أكسيد النيتروجين بسرعة أكبر بكثير من سرعة تفاعله مع الهيدروجين. وفي الحالة الحدية المعاكسة، يُختزل ضغط الهيدروجين من قانون السرعة، فنحصل على $r \approx k_1 p_{\text{NO}}^2$ ، خلافاً للتجربة.

1.6

بمقارنة

$$r \approx \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} p_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}$$

بالتعبير التجريبي نحصل على

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}.$$

هنا، وحدتا k_1 و k_2 هما $\text{torr}^{-1} \text{s}^{-1}$ ، بينما وحدة k_{-1} هي s^{-1} . ولذلك فإن تركيب هذه الثوابت يعطي الوحدة المطلوبة $\text{torr}^{-2} \text{s}^{-1}$.

1.7

الاختيار الصحيح هو المخطط d.

تتطلب الخطوطان الأوليتان وجود قيمتين عظميين تمثلان حالتين انتقاليين، تفصل بينهما قيمة صغرى تمثل المركب الوسيط. ومن بين المخططات المقترحة، يتخذ المخططان c و d هذا الشكل.

في المخطط d، يكون حاجز الطاقة من المركب الوسيط عائداً إلى المتفاعلات صغيراً، بينما يكون الحاجز من المركب الوسيط نحو النواتج أكبر بكثير. وهذا يتوافق مع

$$k_{-1} \gg k_2 p_{\text{H}_2},$$

ومن ثم مع قانون السرعة المرصود.

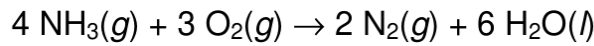
وبالتحديد، يبدأ المخطط d عند طاقة المتفاعلات، ثم يرتفع متجاوزاً قيمة عظمى أولى صغيرة، وينخفض إلى قيمة صغرى غير عميقة تمثل المركب الوسيط، ثم يرتفع إلى قيمة عظمى ثانية أعلى بكثير، وينخفض أخيراً إلى نواتج ذات طاقة أدنى من طاقة المتفاعلات.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 2: احتراق الأمونيا

الأمونيا اللامائية وقود سائل بديل فائق النظافة وعالي كثافة الطاقة. ولا تنتج أي غازات دفيئة عند احتراقها.

في تجربة، يُحرق غاز NH_3 مع O_2 في وعاء ثابت الحجم وفقاً للمعادلة الواردة أدناه.



تكون درجتا الحرارة في الحالتين الابتدائية والنهائية 298 K. وبعد الاحتراق باستخدام 14.40 g من O_2 ، تبقى كمية من NH_3 دون تفاعل.

2.1 احسب الحرارة المنطلقة أثناء العملية.

$$\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) = -46.11 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{و} \quad \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -285.83 \text{ kJ mol}^{-1}$$

لتحديد كمية غاز NH_3 الذائب في الماء الناتج أثناء عملية الاحتراق، سُحبت عينة حجمها 10.00 cm^3 من المحلول المائي من وعاء التفاعل وأُضيفت إلى 15.0 cm^3 من محلول H_2SO_4 ($c = 0.0100 \text{ mol dm}^{-3}$). عُوِر المحلول الناتج بمحلول قياسي من NaOH ($c = 0.0200 \text{ mol dm}^{-3}$)، وبُلغت نقطة التكافؤ عند 10.64 cm^3 .

$$(K_b(\text{NH}_3) = 1.8 \cdot 10^{-5}; \quad K_a(\text{HSO}_4^-) = 1.1 \cdot 10^{-2})$$

2.2 احسب الأس الهيدروجيني للمحلول في الوعاء بعد الاحتراق.

2.3 عند نقطة نهاية المعايرة، توجد أيونات NH_4^+ و SO_4^{2-} في المحلول. اكتب معادلات الاتزان ذات الصلة لتوضيح كيفية تأثير وجود هذين الأيونين في الأس الهيدروجيني، واحسب ثابت اتزانها أو ثوابت اتزانها.

2.4 ضع علامة في المربع المقابل للعبارة الصحيحة بشأن الأس الهيدروجيني للمحلول عند نقطة التكافؤ.

$$\square \text{ pH} > 7 \quad \square \text{ pH} = 7 \quad \square \text{ pH} < 7$$

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 2.1: الحرارة المنطلقة: 227.7 kJ . ومن ثم فإن $q_V = -227.7 \text{ kJ}$ للنظام المتفاعل.
- 2.2: $\text{pH} = 10.59 \approx 10.6$. يعطي التقريب المعتاد للقاعدة الضعيفة القيمة 10.60.
- 2.3: يخضع أيون الأمونيوم، $[\text{NH}_4^+]$ ، لحممة حمضية بثابت $K_a = 5.6 \times 10^{-10}$. ويخضع أيون الكبريتات، $[\text{O}^-][\text{O}^-](=\text{O})(=\text{O})\text{S}$ ، لحممة قاعدية بثابت $K_b = 9.1 \times 10^{-13}$. ترد معادلات الاتزان الموزونة أدناه.
- 2.4: ضع علامة عند $\text{pH} < 7$.

الحل

للأنواع الكيميائية المستخدمة أدناه الأسماء وتمثيلات SMILES التالية. تُبين الحالات الفيزيائية في المعادلات؛ ولا تحدد تمثيلات SMILES الحالة الفيزيائية.

الصيغة	الاسم	SMILES
NH_3	الأمونيا	N
O_2	ثنائي الأكسجين	O=O
N_2	ثنائي النيتروجين	N#N
H_2O	الماء	O
H_2SO_4	حمض الكبريتيك	OS(=O)(=O)O
NaOH	هيدروكسيد الصوديوم	[OH-].[Na+]
NH_4^+	أيون الأمونيوم	[NH4+]
SO_4^{2-}	أيون الكبريتات	S(=O)(=O)[O-][O-]
HSO_4^-	أيون الهيدروجين كبريتات	OS(=O)(=O)[O-]
H_3O^+	أيون الهيدرونيوم	[OH3+]
OH^-	أيون الهيدروكسيد	[OH-]

2.1 — الحرارة المنطلقة عند حجم ثابت

معادلة الاحتراق الموزونة هي



بما أن جزءًا من الأمونيا يبقى دون تفاعل، فإن الأكسجين هو المتفاعل المحدد ويُستهلك بالكامل:

$$n(\text{O}_2) = \frac{14.40 \text{ g}}{32.00 \text{ g mol}^{-1}} = 0.4500 \text{ mol}.$$

ومن ثم فإن مدى التفاعل هو

$$\xi = \frac{0.4500}{3} = 0.1500 \text{ mol}.$$

إن إنتالبيتى التكوين القياسيتين لكل من $\text{N}_2(\text{g})$ و $\text{O}_2(\text{g})$ في حالتيهما العنصريتين تساويان صفرًا. لذلك، لكل مول من التفاعل كما هو مكتوب،

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= 6\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - 4\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) \\ &= 6(-285.83) - 4(-46.11) \\ &= -1530.54 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

عند حجم ثابت، ومع اقتصار الشغل على شغل الضغط-الحجم، تساوي الحرارة التغير في الطاقة الداخلية. وبافتراض سلوك الغاز المثالي وإهمال مساهمة السائل في pV ،

$$\Delta_r U^\circ = \Delta_r H^\circ - \Delta \nu_g RT.$$

الماء سائل، لذا فإن التغير في المعاملات الستوكيومترية للمواد الغازية هو

$$\Delta \nu_g = 2 - (4 + 3) = -5.$$

وبناءً على ذلك،

$$\begin{aligned}\Delta_r U^\circ &= -1530.54 - (-5)(8.314 \times 10^{-3})(298) \\ &= -1518.15 \text{ kJ mol}^{-1},\end{aligned}$$

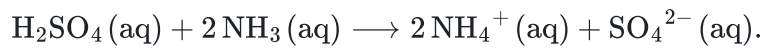
و

$$q_V = \xi \Delta_r U^\circ = (0.1500)(-1518.15) = -227.7 \text{ kJ}.$$

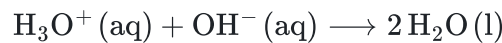
إذن، الحرارة المنطلقة هي 227.7 kJ.

2.2 — الأس الهيدروجيني للمحلول بعد الاحتراق

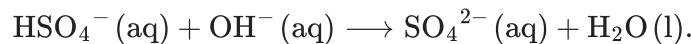
يوفر حمض الكبريتيك مكافئين حمضيين لكل مول. وتستهلك الأمونيا مكافئاً حمضياً واحداً لكل مول؛ ويكون تفاعل التعادل الكلي



ثم يُعادل الحمض الزائد بالهيدروكسيد أثناء المعايرة الراجعة، من خلال تفاعلات تشمل



و



كمية حمض الكبريتيك الابتدائية هي

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = (0.0100)(15.0 \times 10^{-3}) = 1.50 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

وكمية الهيدروكسيد المستخدمة هي

$$n(\text{OH}^-) = (0.0200)(10.64 \times 10^{-3}) = 2.128 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

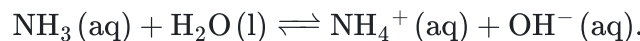
وعليه، فإن الكمية الكلية للأمونيا الذائبة في العينة المسحوبة هي

$$\begin{aligned}n_{\text{ammonia}} &= 2n(\text{H}_2\text{SO}_4) - n(\text{OH}^-) \\ &= 3.00 \times 10^{-4} - 2.128 \times 10^{-4} \\ &= 8.72 \times 10^{-5} \text{ mol}.\end{aligned}$$

وتركيزها التحليلي في المحلول الأصلي هو

$$C = \frac{8.72 \times 10^{-5}}{10.00 \times 10^{-3}} = 8.72 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

تقيم الأمونيا الاتزان



بإهمال مساهمة الماء الضئيلة في تركيز الهيدروكسيد، لنفرض أن

$$x = [\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+], \quad [\text{NH}_3] = C - x.$$

عندئذٍ

$$K_b = \frac{x^2}{C - x} = 1.8 \times 10^{-5},$$

ومن ثم

$$x = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_bC}}{2} = 3.8728 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

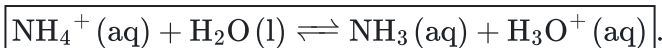
باستخدام $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ عند 298 K.

$$\text{pOH} = 3.412, \quad \boxed{\text{pH} = 14.00 - 3.412 = 10.59}.$$

يعطي التقريب $x \approx \sqrt{K_bC}$ القيمة $\text{pH} = 10.60$ ، وهو ما يتفق مع التعبير عن النتيجة بالقيمة التقريبية 10.6.

2.3 — اتزانات الحلمهة وثوابتها

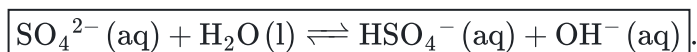
الأمونيوم هو الحمض المرافق للأمونيا. وهو ينتج أيونات الهيدرونيوم، ولذلك يخفض الأس الهيدروجيني:



وثابت تفككه الحمضي هو

$$\boxed{K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3)} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}}.$$

الكبريتات هي القاعدة المرافقة للهيدروجين كبريتات. وهي تنتج أيونات الهيدروكسيد، ولذلك ترتفع الأس الهيدروجيني:



وثابت تفككه القاعدي هو

$$\boxed{K_b(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{K_w}{K_a(\text{HSO}_4^-)} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.1 \times 10^{-2}} = 9.1 \times 10^{-13}}.$$

2.4 — الأس الهيدروجيني عند نقطة التكافؤ

يساوي ثابت الحلمهة الحمضية للأمونيوم نحو

$$\frac{K_a(\text{NH}_4^+)}{K_b(\text{SO}_4^{2-})} \approx 6.1 \times 10^2$$

ضعف ثابت الحلمهة القاعدية للكبريتات.

وكميتهما التحليليتان متقاربتان: فنسبة الكبريتات إلى الأمونيوم لا تتجاوز

$$\frac{1.50 \times 10^{-4}}{8.72 \times 10^{-5}} = 1.72.$$

لذلك يغلب التأثير الحمضي للأمونيوم التأثير القاعدي للكبريتات. ضع علامة في المربع الثالث:

$$\boxed{\text{pH} < 7}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 3: تأثيرات النظائر في الجزيئات ثنائية الذرة

عند درجة حرارة 0 K، تُعطى الطاقة الكلية لجزيء غازي ثنائي الذرة AB تقريباً بالعلاقة:

$$E = E_0 + E_{\text{vib}}$$

حيث E_0 هي الطاقة الإلكترونية للحالة الأساسية، و E_{vib} هي الطاقة الاهتزازية.

تُعطى القيم المسموح بها للطاقات الاهتزازية بالعلاقة:

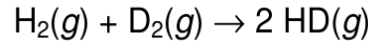
$$E_{\text{vib}} = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \varepsilon \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad \varepsilon = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu(\text{AB}) = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

حيث h هو ثابت بلانك، و ν هو عدد الكم الاهتزازي، و k هو ثابت القوة، و μ هي الكتلة المختزلة للجزيء. عند 0 K، يمكن الاطمئنان إلى افتراض أن ν يساوي صفراً، وأن E_0 و k لا يعتمدان على الاستبدال النظائري في الجزيء.

الديوتيريوم، D، نظير لذرة الهيدروجين عدده الكتلي 2. بالنسبة إلى جزيء H_2 ، تبلغ قيمة k مقدار 575.11 N m^{-1} ، وتبلغ الكتلتان الموليتان النظائريتان لكل من H و D مقدار 1.0078 و $2.0141 \text{ g mol}^{-1}$ ، على الترتيب.

عند درجة حرارة 0 K: $\varepsilon_{\text{D}_2} = 0.8167 \varepsilon_{\text{HD}}$ و $\varepsilon_{\text{H}_2} = 1.1546 \varepsilon_{\text{HD}}$.

3.1 احسب التغير في الإنثالبي، ΔH ، بوحدة $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ للتفاعل الآتي عند 0 K:



3.2 احسب تردد فوتونات الأشعة تحت الحمراء التي يمكن أن يمتصها جزيء HD، بوحدة s^{-1} .

(إذا لم تتمكن من حساب قيمة ε_{HD} ، فاستخدم $8.000 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ في الحساب.)

تُعطى الطاقات الإلكترونية المسموح بها لذرة H بالعلاقة:

$$E = -\frac{R_H}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad \text{حيث } R_H = 13.5984 \text{ eV, و } 1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

تبلغ الطاقة الكلية لجزيء H_2 في حالته الأساسية -31.675 eV ، بالنسبة إلى المرجع نفسه المستخدم لذرة الهيدروجين.

3.3 احسب طاقة التفكك، DE، بوحدة eV لجزيء هيدروجين في حالته الأساسية، بحيث تتكون ذرتا H كلتاهما في حالتيهما الأساسيتين.

3.4 يتفكك جزيء H_2 في الحالة الأساسية إلى ذرتيه بعد امتصاص فوتون طوله الموجي 77.0 nm . حدّد جميع الاحتمالات للحالات الإلكترونية لذرتي الهيدروجين الناتجتين. واحسب، لكل حالة، الطاقة الحركية الكلية، KE، بوحدة eV لذرتي الهيدروجين الناتجتين عن التفكك.

3.5 احسب الألفة الإلكترونية، EA، لأيون H_2^+ بوحدة eV إذا كانت طاقة تفككه 2.650 eV . إذا لم تتمكن من حساب قيمة طاقة تفكك H_2 ، فاستخدم 4.500 eV في الحساب.)

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **3.1:** للتفاعل $\text{H}_2(\text{g}) + \text{D}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HD}(\text{g})$ ، $\Delta H = +0.6544 \text{ kJ mol}^{-1}$.

• **3.2:** $f = 1.143 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$.

• **3.3:** $\text{DE} = 4.478 \text{ eV}$.

• **3.4:** أعداد الكم الرئيسية الممكنة هي $(n_A, n_B) = (1, 1)$ ، بطاقة حركية كلية $\text{KE} \approx 11.63 \text{ eV}$ ، و

$(1, 2)$ أو $(2, 1)$ ، بطاقة حركية كلية $\text{KE} \approx 1.43 \text{ eV}$.

• **3.5:** $\text{EA}(\text{H}_2^+) = 15.427 \text{ eV}$ ، وهي الطاقة المنطلقة في التفاعل $\text{H}_2^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$.

الحل

القيم العددية لكل من h و N_A و c غير مطبوعة في المقتطف المقدم. نستخدم قيمها القياسية في النظام الدولي للوحدات:

$$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \quad c = 299792458 \text{ m s}^{-1},$$

مع علاقة التحويل المعطاة $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$.

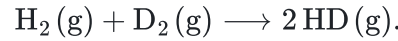
للأنواع الكيميائية المستخدمة أدناه الأسماء وتمثيلات SMILES الآتية:

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
H_2	ثنائي الهيدروجين، ويحتوي على ذرتي بروتيوم	[1H] [1H]
D_2	ثنائي الديوتيريوم	[2H] [2H]
HD	ديوتيرييد الهيدروجين	[2H] [1H]
H_2^+	الكاتيون الجذري لثنائي الهيدروجين	[+H] [H]
H	ذرة الهيدروجين	[H]
H^+	أيون الهيدروجين، وهو بروتون	[+H]

لا تحدد تمثيلات SMILES هذه الحالات الاهتزازية أو الحالات الإلكترونية الذرية. بالنسبة إلى H_2^+ ، يقدم تمثيل SMILES وصفاً شكلياً للترابط والشحنة؛ أما رابطة الفعلية فتحتوي على إلكترون واحد غير متمركز، ورتبة الرابطة فيها 1/2.

3.1

تفاعل التبادل النظائري الموزون هو



نحسب أولاً الكتلة المختزلة لجزيء واحد من HD:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{HD}} &= \frac{M_{\text{H}} M_{\text{D}}}{M_{\text{H}} + M_{\text{D}}} \frac{1}{N_{\text{A}}} \\ &= \frac{(1.0078)(2.0141)}{1.0078 + 2.0141} \frac{10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \\ &= 1.11538 \times 10^{-27} \text{ kg}. \end{aligned}$$

بما أن ثابت القوة لا يعتمد على الاستبدال النظائري،

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{HD}} &= \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_{\text{HD}}}} \\ &= \frac{6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}}{2\pi} \sqrt{\frac{575.11 \text{ N m}^{-1}}{1.11538 \times 10^{-27} \text{ kg}}} \\ &= 7.57250 \times 10^{-20} \text{ J}. \end{aligned}$$

عند 0 K، تكون الطاقة الاهتزازية لكل جزيء $\varepsilon/2$. وتُلغى المساهمات الإلكترونية لأن الجزيئات النظائرية الثلاثة جميعها لها القيمة نفسها لـ E_0 . كذلك، $\Delta H = \Delta U$ ؛ إذ ينعدم تصحيح الغاز المثالي $\Delta n_{\text{g}} RT$.

إذن، لكل مول من التفاعل كما هو مكتوب،

$$\begin{aligned} \Delta H &= \frac{N_{\text{A}}}{2} (2\varepsilon_{\text{HD}} - \varepsilon_{\text{H}_2} - \varepsilon_{\text{D}_2}) \\ &= \frac{N_{\text{A}} \varepsilon_{\text{HD}}}{2} (2 - 1.1546 - 0.8167) \\ &= (6.02214076 \times 10^{23}) (7.57250 \times 10^{-20}) (0.01435) \text{ J mol}^{-1} \\ &= \boxed{+0.6544 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

التفاعل ماص للحرارة لأن مجموع طاقات الاهتزاز عند نقطة الصفر للنواتج أعلى منه للمتفاعلات.

3.2

في المهتز التوافقي، ينقل الامتصاص الأساسي الجزيء من $\nu = 0$ إلى $\nu = 1$. وتبلغ طاقته

$$\Delta E = \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \right) \varepsilon_{\text{HD}} = \varepsilon_{\text{HD}}.$$

إذا رمزنا إلى تردد الفوتون بـ f ، لتمييزه عن عدد الكم الاهتزازي ν ،

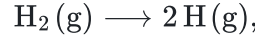
$$hf = \varepsilon_{\text{HD}}.$$

وعليه،

$$f = \frac{7.57250 \times 10^{-20} \text{ J}}{6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}} = \boxed{1.143 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}}.$$

3.3

تفاعل التفكك هو



وتكون الذرتان الناتجتان كليهما في $n = 1$. تبلغ طاقة كل ذرة في الحالة الأساسية

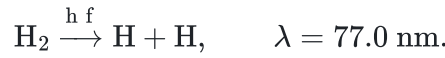
$$E_1 = -R_H = -13.5984 \text{ eV}.$$

تتضمن الطاقة الجزيئية المذكورة بالفعل المساهمة الاهتزازية للحالة الأساسية. ومن ثم

$$\begin{aligned} \text{DE} &= 2E_1 - E(\text{H}_2) \\ &= 2(-13.5984) - (-31.675) \\ &= 4.4782 \text{ eV} \\ &\approx \boxed{4.478 \text{ eV}}. \end{aligned}$$

3.4

تفاعل التفكك الضوئي هو



تبلغ طاقة الفوتون الممتص

$$\begin{aligned} E_\gamma &= \frac{hc}{\lambda} \\ &= \frac{(6.62607015 \times 10^{-34})(299792458)}{77.0 \times 10^{-9}} \text{ J} \\ &= 16.1036 \text{ eV}. \end{aligned}$$

بعد التفكك إلى ذرتين في الحالة الأساسية، تكون الطاقة الزائدة المتاحة

$$Q = E_\gamma - \text{DE} = 16.1036 - 4.4782 = 11.6254 \text{ eV}.$$

تتطلب إثارة ذرة من $n = 1$ إلى n طاقة مقدارها

$$E_{\text{exc}}(n) = R_H \left(1 - \frac{1}{n^2} \right).$$

إذن، لحالتي النواتج n_A, n_B

$$\text{KE} = Q - R_H \left(1 - \frac{1}{n_A^2} \right) - R_H \left(1 - \frac{1}{n_B^2} \right) \geq 0.$$

طاقات الإثارة الأوليان هما

$$\begin{aligned} E_{\text{exc}}(2) &= 13.5984 \left(1 - \frac{1}{4} \right) = 10.1988 \text{ eV}, \\ E_{\text{exc}}(3) &= 13.5984 \left(1 - \frac{1}{9} \right) = 12.0875 \text{ eV}. \end{aligned}$$

لذلك يمكن لإحدى الذرتين أن تصل إلى $n = 2$ ، ولكن لا يمكن الوصول إلى $n = 3$ أو أعلى. وتتطلب إثارة الذرتين كلتيهما طاقة لا تقل عن

$$2E_{\text{exc}}(2) = 20.3976 \text{ eV} > Q,$$

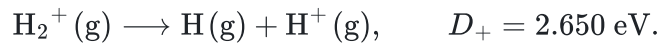
لذا يجب أن تبقى ذرة واحدة على الأقل في حالتها الأساسية.

حالات النواتج (n_A, n_B)	الطاقة الإلكترونية الذرية الكلية	الطاقة الحركية الكلية
(1, 1)	-27.1968 eV	$11.6254 \text{ eV} \approx \boxed{11.63 \text{ eV}}$
(1, 2) أو (2, 1)	-16.9980 eV	$11.6254 - 10.1988 = 1.4266 \text{ eV} \approx \boxed{1.43 \text{ eV}}$

لا يؤدي تبديل ذرتي الهيدروجين المتماثلتين إلى نتيجة فيزيائية مختلفة. ويحدد نموذج الطاقة المعطى الحالات الإلكترونية بواسطة عدد الكم الرئيسي n .

3.5

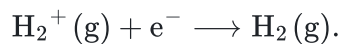
يتفكك الأيون الجزيئي وفقاً للتفاعل



نأخذ طاقة بروتون منفصل وإلكترون حر صفرًا للطاقة الإلكترونية، اتساقًا مع صيغة طاقة ذرة الهيدروجين المعطاة. عندئذ

$$\begin{aligned} E(\text{H}_2^+) &= E(\text{H}) + E(\text{H}^+) - D_+ \\ &= -13.5984 + 0 - 2.650 \\ &= -16.2484 \text{ eV}. \end{aligned}$$

يتم ارتباط الإلكترون وفقاً للتفاعل



الألفة الإلكترونية هي المقدار الموجب للطاقة المنطلقة في هذه العملية:

$$\begin{aligned} \text{EA} &= E(\text{H}_2^+) + E(\text{e}^-) - E(\text{H}_2) \\ &= -16.2484 + 0 - (-31.675) \\ &= 15.4266 \text{ eV} \\ &\approx \boxed{15.427 \text{ eV}}. \end{aligned}$$

وبصورة مكافئة، تعطي الدورة الكيميائية الحرارية

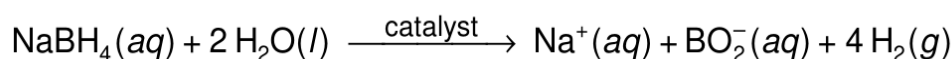
$$\text{EA} = R_H + \text{DE}(\text{H}_2) - \text{DE}(\text{H}_2^+) = 13.5984 + 4.4782 - 2.650.$$

إذن، يبلغ تغير الطاقة عند ارتباط الإلكترون -15.427 eV .

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 4: تخزين الهيدروجين في بوروهيدريد الصوديوم

يبدو الهيدروجين أفضل حامل للطاقة لتحقيق استدامة الطاقة. وأكثر طرق استخدام الهيدروجين كفاءة هي توليد الطاقة الكهربائية في خلية وقود. غير أن تخزين الهيدروجين بكميات كبيرة يمثل تحديًا في تطبيقات خلايا الوقود. ومن بين الهيدريدات الكيميائية التي تُدرس بوصفها مواد صلبة لتخزين الهيدروجين، يبدو بوروهيدريد الصوديوم (NaBH_4) أكثرها وعدًا، لكونه غير سام ومستقرًا وغير ضار بالبيئة. والتحلل المائي لبوروهيدريد الصوديوم، الذي يحرر غاز H_2 ، تفاعل بطيء عند درجة حرارة الوسط المحيط، ولذلك يحتاج إلى حفز.



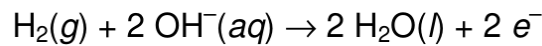
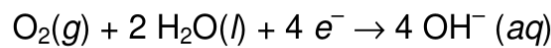
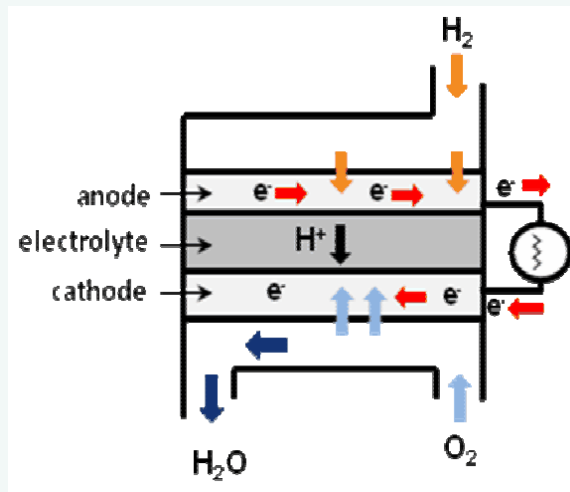
تُعدّ العناقيد النانوية الغروية للروثينيوم(0) أكثر الحفازات نشاطاً في هذا التحلل المائي حتى عند درجة حرارة الغرفة، وتؤدي إلى تحرير H_2 بالكامل من بوروهيدريد الصوديوم. وتُظهر الدراسات الحركية أن التحلل المائي الحفزي لـ $NaBH_4$ تفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة إلى الحفاز، ومن الرتبة الصفري بالنسبة إلى الركيزة. ويبلغ معدل إنتاج الهيدروجين لكل مول من الروثينيوم $92 \text{ mol } H_2 \cdot (\text{mol Ru})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ عند 25°C .

4.1 احسب كمية حفاز الروثينيوم (بوحدة mg) التي يجب إضافتها إلى 0.100 dm^3 من محلول $NaBH_4$ بتركيز 1.0 mol dm^{-3} لتوفير غاز الهيدروجين بمعدل $0.100 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ عند 25°C و 1.0 atm ، وهو المعدل اللازم لخلية وقود محمولة.

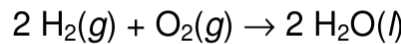
4.2 كم دقيقة سيستمر هذا النظام في توفير غاز الهيدروجين بهذا المعدل؟

4.3 طاقة تنشيط أرهينيوس لهذا التحلل المائي الحفزي لبوروهيدريد الصوديوم هي $E_a = 42.0 \text{ kJ mol}^{-1}$. احسب درجة الحرارة اللازمة لتحقيق معدل انطلاق الهيدروجين نفسه باستخدام نصف كمية حفاز الروثينيوم المستخدمة عند 25.0°C .

4.4 تتكون خلية الوقود (انظر الشكل) من ثلاثة أجزاء مترابطة معاً: المصعد، والإلكتروليت، والمهبط. ويستخدم الهيدروجين وقوداً والأكسجين عاملاً مؤكسداً. ويحدث تفاعلان كيميائيان عند السطوح الفاصلة بين الأجزاء الثلاثة المختلفة:



المحصلة النهائية للتفاعلين هي



يُزوّد الهيدروجين اللازم لخلية الوقود من التحلل المائي لبوروهيدريد الصوديوم. احسب الجهد القياسي لنصف تفاعل المهبط إذا كان جهد الاختزال القياسي لنصف تفاعل المصعد يساوي -0.83 V ، وكانت $\Delta_f G^\circ(H_2O(l))$ تساوي -237 kJ mol^{-1} .

4.5 احسب حجم الهواء عند درجة حرارة 25°C وضغط 1.0 atm اللازم لتوليد تيار ثابت مقداره 2.5 A مدة 3.0 ساعات في خلية الوقود هذه. افترض أن الهواء يحتوي على 20% حجماً من $O_2(g)$.

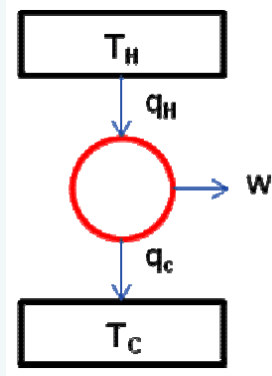
4.6 تُعطى كفاءة خلية الوقود بنسبة الشغل الناتج إلى الحرارة المبددة بفعل تفاعل الخلية. ومن ثم، تُعطى الكفاءة القصوى لخلية الوقود بالعلاقة:

$$\eta_{\text{خلية الوقود}} = \frac{\text{الشغل}}{\text{الحرارة}}$$

احسب الكفاءة القصوى لخلية الوقود باستخدام البيانات المعطاة أدناه عند 25°C وضغط قياسي.

S° ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	
130.7	$\text{H}_2(\text{g})$
205.2	$\text{O}_2(\text{g})$
70.0	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

ينص القانون الثاني للديناميكا الحرارية على استحالة تحويل كل الحرارة، q_H ، الآتية من خزان مرتفع الحرارة عند T_H إلى شغل. فلا بد من انتقال جزء من الطاقة على الأقل، q_C ، إلى خزان منخفض الحرارة عند T_C . ولذلك، فإن محركاً حرارياً بكفاءة 100% مستحيل من منظور الديناميكا الحرارية. وعندما يعمل المحرك الحراري بصورة عكوسة، كما في دورة كارنو، تكون الكفاءة عند قيمتها القصوى.



تُطبَّق العلاقات الآتية على محرك حراري يعمل بصورة عكوسة بين خزانين:

$$q_H = w + q_C$$

و

$$\frac{q_H}{T_H} = \frac{q_C}{T_C}$$

4.7 ما درجة حرارة الخزان الساخن، T_H ، التي يجب أن تكون لمحرك كارنو الحراري كي يحقق كفاءة خلية الوقود المحسوبة في الجزء 4.6، إذا كانت درجة حرارة الخزان البارد T_C تساوي 40°C ؟

(إذا لم تتمكن من حساب قيمة الكفاءة، فاستخدم القيمة 0.80 في الحساب.)

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **4.1** : $m(\text{Ru}) = 4.5 \text{ mg}$

• **4.2** : 98 min

• **4.3** : $T = 310.9 \text{ K} = 37.7^\circ\text{C}$

• **4.4** : $E_{\text{المهبط}}^\circ = +0.40 \text{ V}$ ، بوصفه جهد اختزال.

• **4.5** : 8.6 dm^3 من الهواء عند 25°C و 1.0 atm .

• **4.6** : $\eta_{\text{max}} = 0.830 = 83.0\%$

• **4.7** : $T_H = 1.84 \times 10^3 \text{ K}$ ، أي نحو $1.56 \times 10^3^\circ\text{C}$

الحل

للأنواع الجزيئية والأيونية المستخدمة في الحل الأسماء وتمثيلات SMILES الآتية:

النوع	الاسم	SMILES
NaBH ₄	بوروهيدريد الصوديوم	[-BH4] • [+Na]
H ₂	الهيدروجين	[H] [H]
H ₂ O	الماء	O
Na ⁺	أيون الصوديوم	[+Na]
BO ₂ ⁻	أيون الميتابورات	B=O [-O]
O ₂	الأكسجين	O=O
OH ⁻	أيون الهيدروكسيد	[-OH]

تمثيل SMILES للميتابورات هو تمثيل صوري أحادي الوحدة للصيغة المستخدمة في المسألة. ولا تحدد تمثيلات SMILES هذه الأطوار، أو الاستدواب، أو بنية عناقيد الروثينيوم النانوية.

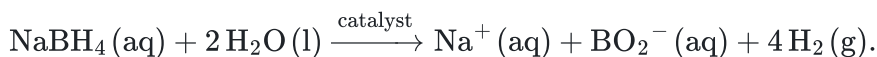
نستخدم الثوابت القياسية

$$R = 0.082057 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}, \quad M(\text{Ru}) = 101.07 \text{ g mol}^{-1}.$$

4.1

تفاعل التحلل المائي الموزون هو



عند $25^\circ \text{C} = 298.15 \text{ K}$ ، يُستنتج معدل إنتاج الهيدروجين المولي المطلوب من معادلة الغاز المثالي:

$$\dot{n}_{\text{H}_2} = \frac{P\dot{V}}{RT} = \frac{(1.0 \text{ atm})(0.100 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1})}{(0.082057 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} = 4.0874 \times 10^{-3} \text{ mol min}^{-1}.$$

ينتج كل مول من الروثينيوم 92 مولاً من الهيدروجين في الدقيقة، ومن ثم

$$n_{\text{Ru}} = \frac{4.0874 \times 10^{-3} \text{ mol min}^{-1}}{92 \text{ min}^{-1}} = 4.4429 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

وعليه،

$$m_{\text{Ru}} = (4.4429 \times 10^{-5} \text{ mol})(101.07 \text{ g mol}^{-1}) = 4.4904 \times 10^{-3} \text{ g} = \boxed{4.5 \text{ mg}}.$$

4.2

الكمية الابتدائية من بوروهيدريد الصوديوم هي

$$n_{\text{NaBH}_4} = cV = (1.0 \text{ mol dm}^{-3})(0.100 \text{ dm}^3) = 0.100 \text{ mol}.$$

ينتج التحلل المائي أربعة مولات من الهيدروجين لكل مول من بوروهيدريد الصوديوم:

$$n_{\text{H}_2, \text{الكلي}} = 4(0.100) = 0.400 \text{ mol}.$$

لأن التفاعل من الرتبة الصفرية بالنسبة إلى الركيزة، فإن النموذج المذكور يعطي معدل إنتاج ثابتاً حتى نفاد الركيزة. ومن ثم،

$$t = \frac{n_{\text{H}_2, \text{الكلي}}}{\dot{n}_{\text{H}_2}} = \frac{0.400 \text{ mol}}{4.0874 \times 10^{-3} \text{ mol min}^{-1}} = 97.86 \text{ min} \approx \boxed{98 \text{ min}}.$$

4.3

يتناسب معدل إنتاج الهيدروجين طردياً مع كمية الحفاز:

$$\dot{n}_{\text{H}_2} = k(T)n_{\text{Ru}}.$$

للحفاظ على معدل الإنتاج المولي نفسه باستخدام نصف كمية الحفاز،

$$k(T_2)\frac{n_{\text{Ru}}}{2} = k(T_1)n_{\text{Ru}}, \quad \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = 2.$$

تعطي معادلة أرهينيوس

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

وبناءً على ذلك،

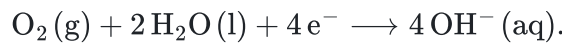
$$T_2 = \left[\frac{1}{298.15 \text{ K}} - \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln 2}{42000 \text{ J mol}^{-1}} \right]^{-1} = 310.867 \text{ K}.$$

ومن ثم،

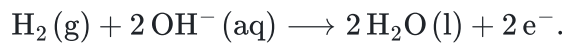
$$\boxed{T_2 = 310.9 \text{ K} = 37.7^\circ \text{C}}.$$

4.4

يُختزل الأكسجين عند المهبط لأنه يكتسب إلكترونات:



يتأكسد الهيدروجين عند المصعد لأنه يفقد إلكترونات:



بضرب تفاعل المصعد في اثنين وإضافته إلى تفاعل المهبط نحصل على



تنتقل أربعة مولات من الإلكترونات لكل مول من هذا التفاعل الكلي. وطاقتا غيبس القياسيتان لتكوين الهيدروجين والأكسجين العنصريين في حالتَيْهما القياسيتين تساويان صفراً، ولذلك

$$\Delta_r G^\circ = 2\Delta_f G^\circ (\text{H}_2\text{O} (\text{l})) = 2(-237) = -474 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

باستخدام $\Delta_r G^\circ = -nFE_{\text{الخلية}}^\circ$

$$E_{\text{الخلية}}^\circ = \frac{474000 \text{ J mol}^{-1}}{4(96485 \text{ C mol}^{-1})} = 1.22817 \text{ V}.$$

جهدا القطبين في العلاقة

$$E_{\text{الخلية}}^\circ = E_{\text{المهبط,red}}^\circ - E_{\text{المصعد,red}}^\circ$$

كلاهما جهدا اختزال. وعليه،

$$E_{\text{المهبط,red}}^\circ = 1.22817 + (-0.83) = 0.39817 \text{ V} \approx \boxed{+0.40 \text{ V}}.$$

4.5

الشحنة الكلية التي توفرها الخلية هي

$$Q = It = (2.5 \text{ A})(3.0 \times 3600 \text{ s}) = 27000 \text{ C}.$$

يستهلك تفاعل المهبط مولاً واحداً من الأكسجين لكل أربعة مولات من الإلكترونات:

$$n_{O_2} = \frac{Q}{4F} = \frac{27000}{4(96485)} = 0.069959 \text{ mol.}$$

للغازات المثالية عند درجة الحرارة والضغط نفسيهما، يساوي الكسر الحجمي الكسر المولي. ولذلك فإن الكمية الكلية المطلوبة من الهواء المحتوي على 20% من الأكسجين هي

$$n_{\text{الهواء}} = \frac{n_{O_2}}{0.20} = 0.349795 \text{ mol.}$$

وحجمه هو

$$V_{\text{الهواء}} = \frac{n_{\text{الهواء}} RT}{P} = \frac{(0.349795)(0.082057)(298.15)}{1.0} \text{ dm}^3 = 8.5578 \text{ dm}^3.$$

ومن ثم،

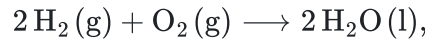
$$\boxed{V_{\text{الهواء}} = 8.6 \text{ dm}^3}.$$

4.6

عند ثبوت درجة الحرارة والضغط، يكون أقصى شغل كهربائي يمكن الحصول عليه هو $-\Delta_r G^\circ$. وباستخدام إجمالي الإنتالبي المنطلق من التفاعل بوصفه الطاقة الكيميائية الداخلة المتاحة،

$$\eta_{\max} = \frac{-\Delta_r G^\circ}{-\Delta_r H^\circ}.$$

للتفاعل



يكون التغير القياسي في الإنتروپيا

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= 2S^\circ(\text{H}_2\text{O} (\text{l})) - 2S^\circ(\text{H}_2 (\text{g})) - S^\circ(\text{O}_2 (\text{g})) \\ &= 2(70.0) - 2(130.7) - 205.2 \\ &= -326.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

بما أن

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ,$$

نحصل على

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \Delta_r G^\circ + T\Delta_r S^\circ \\ &= -474 + (298.15)(-0.3266) \\ &= -571.3758 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

وعليه،

$$\eta_{\max} = \frac{474}{571.3758} = 0.8295766 \approx \boxed{0.830 = 83.0\%}.$$

4.7

للمحرك الحراري العكوس،

$$\eta = \frac{w}{q_H} = \frac{q_H - q_C}{q_H} = 1 - \frac{q_C}{q_H}.$$

تعطي علاقة العملية العكوسة $q_H/T_H = q_C/T_C$

$$\eta = 1 - \frac{T_C}{T_H}.$$

باستخدام درجات الحرارة المطلقة،

$$T_C = 40 + 273.15 = 313.15 \text{ K.}$$

باستخدام قيمة الكفاءة غير المقربة من الجزء 4.6،

$$T_H = \frac{T_C}{1 - \eta} = \frac{313.15}{1 - 0.8295766} = 1837.48 \text{ K.}$$

ومن ثم،

$$T_H \approx 1.84 \times 10^3 \text{ K} \approx 1.56 \times 10^3 \text{ }^\circ\text{C}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 5: مركبات متعددة النيتروجين

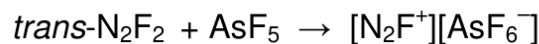
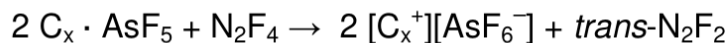
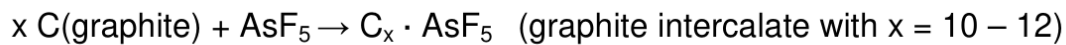
تتمتع المركبات متعددة النيتروجين بإمكانات كبيرة لاستخدامها مواد ذات كثافة طاقة عالية. وهي غير مستقرة ديناميكياً حرارياً. وتنتحر كمية هائلة من الطاقة عند تفككها أو دخولها في تفاعلات تؤدي إلى نواتج أكثر استقراراً. والأنواع الكيميائية الوحيدة المعروفة متعددة النيتروجين هي N_2 و N_3^- و N_5^+ ، التي عُزلت في الأعوام 1772 و 1890 و 1999، على الترتيب، والأنيون الحلقي N_5^- الذي أُبلغ عنه مؤخراً.

5.1 اكتب بنية لويس لـ N_5^+ مع ثلاث صيغ رنين مفضلة من حيث الطاقة. بيّن الأزواج الإلكترونية الحرة والشحنات الصورية. ارسم الشكل الهندسي الجزيئي لـ N_5^+ .

5.2 اكتب بنى لويس لـ N_5^- الحلقي مع خمس صيغ رنين مفضلة من حيث الطاقة. بيّن الأزواج الإلكترونية الحرة والشحنات الصورية. ارسم الشكل الهندسي الجزيئي لـ N_5^- الحلقي.

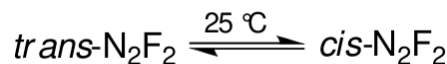
5.3 أنجز اصطناع $[N_5^+][AsF_6^-]$ ، وهو صلب أيوني أبيض، بتفاعل $[N_2F^+][AsF_6^-]$ مع حمض الهيدرازويك، HN_3 ، في HF السائل عند -78°C . اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة لهذا التفاعل.

يتطلب تحضير $[N_2F^+][AsF_6^-]$ تفاعل N_2F_2 مع حمض لويس القوي AsF_5 كما يأتي:



عند اصطناع N_2F_2 ، يتكوّن المتماكب *ترانس*، وهو أقل استقراراً ديناميكياً حرارياً من سبيس- N_2F_2 . غير أن تحويل *ترانس*- N_2F_2 إلى سبيس- N_2F_2 يتطلب تجاوز حاجز طاقة مرتفع مقداره 251 kJ mol^{-1} ، ولذلك لا يحدث الوصول إلى الاتزان بين المتماكبين سبيس و*ترانس* بدرجة ملحوظة دون حفاز مناسب.

عندما يُحفظ *ترانس*- N_2F_2 في وعاء مغلق لمدة ستة أيام عند درجة حرارة الغرفة بوجود كمية صغيرة من SbF_5 بوصفه حفازاً، يتحقق الاتزان الحراري بين سبيس و*ترانس*.



إنثالبيتا التكوين القياسيتان لكل من *ترانس*- و سبيس- N_2F_2 هما 67.31 و $62.03 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، على الترتيب، وإنثروبيتاهما القياسيتان عند 25°C هما 262.10 و $266.50 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ، على الترتيب.

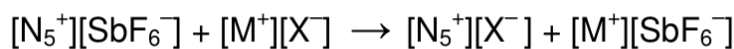
5.4 أوجد نسبة عدد جزيئات سبيس- N_2F_2 إلى عدد جزيئات *ترانس*- N_2F_2 في مزيج متزن عند 25°C .

5.5 اكتب بنى لويس التي تبين الشكل الهندسي لأيون N_2F^+ وللمتماكبين *ترانس* و سبيس من N_2F_2 . أدرج جميع الأزواج الإلكترونية الحرة والشحنات الصورية. اقترح تهجيناً مناسباً لكل ذرة نيتروجين في N_2F^+ و N_2F_2 .

يتمتع الصلب $[AsF_6^-][N_5^+]$ باستقرار محدود عند درجة حرارة الغرفة، لكنه يتفاعل انفجارياً مع الماء لينتج خماسي فلوريد الزرنيخ وفلوريد الهيدروجين والنيتروجين الجزيئي والأكسجين.

5.6 اكتب معادلة موازنة للتفاعل بين $[N_5^+][AsF_6^-]$ والماء.

يمكن تحويل $[N_5^+][SbF_6^-]$ إلى أملاح أخرى لـ N_5^+ بتفاعل تبادل مزدوج:



حيث $M^+ = Na^+, K^+, Cs^+$ و $X^- =$ أنيون كبير مثل SnF_6^{2-} و $B(CF_3)_4^-$.

نظراً إلى انخفاض ذوبانية $[Cs^+][SbF_6^-]$ في HF اللامائي، وانخفاض ذوبانية $[K^+][SbF_6^-]$ في SO_2 ، استُخدم هذان المذيبان على نطاق واسع لإجراء تفاعلات التبادل المزدوج عند $-78^\circ C$ و $-64^\circ C$ ، على الترتيب.

5.7 اكتب المعادلة الموازنة لتحضير $[N_5^+]_2[SnF_6^{2-}]$ و $[N_5^+][B(CF_3)_4^-]$ في المحلول انطلاقاً من $[Cs^+]_2[SnF_6^{2-}]$ و $[K^+][B(CF_3)_4^-]$ ، على الترتيب. حدّد المذيب المناسب.

عندما يتفكك $[N_5^+]_2[SnF_6^{2-}]$ تحت ظروف مضبوطة بعناية عند $25-30^\circ C$ ، يتكوّن $[N_5^+][SnF_5^-]$ و N_5F . وملح $[N_5^+][SnF_5^-]$ صلب أبيض، وله استقرار حراري مماثل لاستقرار $[N_5^+][SbF_6^-]$ ($50-60^\circ C$). وقد أظهر طيف الرنين المغناطيسي النووي للنظير ^{119}Sn في المحلول أن أنيون SnF_5^- في هذا المركب هو في الواقع مزيج من أنيونات متعددة الوحدات ثنائية ورباعية الوحدات. وفي كلا هذين الأنوين متعددتي الوحدات، يكون عدد تناسق ذرة Sn هو 6، وتوجد ذرات فلور جسرية.

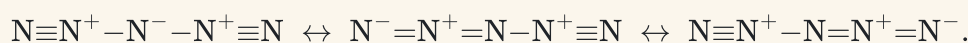
5.8 ارسم بنيتي الأنوين متعددتي الوحدات الثنائي والرباعي.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

ترد التعيينات الكاملة للأزواج الإلكترونية الحرة وتمثيلات SMILES في الأجزاء المقابلة من الحل.

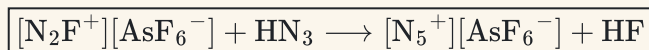
5.1. 1: للبنتازينيم، N_5^+ ، صيغ الرنين الثلاث المفضلة الآتية:



وشكله الهندسي سلسلة مفتوحة مستوية على شكل V.

5.2. 2: للسيكلوبنتازولات، N_5^- ، خمس صيغ رنين متكافئة، تحتوي كل منها على رابطتين مزدوجتين وذرة نيتروجين واحدة سالبة الشحنة. وهو حلقة خماسية مستوية.

5.3. 3:

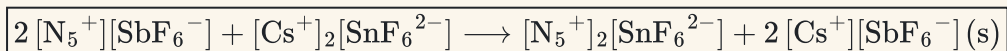
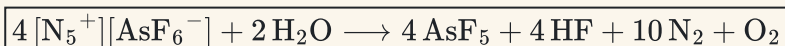


في HF السائل عند $-78^\circ C$.

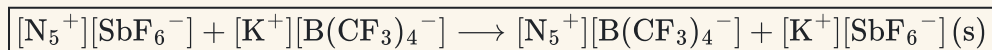
5.4. 4:

$$\frac{N_{cis}}{N_{trans}} = 14.3$$

5.5. 5: الفلوروديازونيوم خطي، $F-N^+ \equiv N$ ، وكلتا ذرتي النيتروجين فيه مهجنتان من النوع sp . ولكلا متماكبي ثنائي فلوروديازين هيكل مستوي من الشكل $F-N=N-F$ ، وذرتا نيتروجين مهجنتان من النوع sp^2 ؛ وتقع ذرتا الفلور على جانبيين متقابلين في ترانس وعلى الجانب نفسه في سيس.



المذيب: HF اللامائي، عند -78°C .



المذيب: SO_2 السائل، عند -64°C .

8. 5.8: ثنائي الوحدات هو $\text{Sn}_2\text{F}_{10}^{2-}$ ، ويتألف من مجسمي تناسق ثنائيي الأوجه يشتركان في حرف، مع جسرين من الفلوريد. ورباعي الوحدات هو $\text{Sn}_4\text{F}_{20}^{4-}$ الحلقي، ويتألف من أربعة مجسمات تناسق ثمانية الأوجه تشترك في الرؤوس، مع أربعة جسور من الفلوريد. وترتبط كل ذرة قصدير بأربع ذرات فلور طرفية وذرتي فلور جسريتين.

الحل

تحدد تمثيلات SMILES كيفية اتصال الذرات، وكذلك الكيمياء الفراغية للروابط المزدوجة حيثما يُشار إليها. وتُوصف الأزواج الإلكترونية الحرة والهندسة الفراغية على نحو منفصل. وفي حالة الأملاح الأيونية، تُعطى تمثيلات SMILES للأيونات المكونة لها؛ ويؤدي وصلها باستخدام . وفق النسبة الستوكيومترية المطلوبة إلى تمثيل SMILES لوحدة الصيغة.

5.1 — البنتازينيوم: صيغ الرنين والشكل الهندسي

يحتوي كاتيون البنتازينيوم، N_5^+ ، على

$$5(5) - 1 = 24$$

إلكترون تكافؤ.

لسلسلة مفتوحة تحيط بكل ذرة نيتروجين فيها ثمانية إلكترونات، ليكن B مجموع رتب روابطها الأربع. يعطي عدد الإلكترونات اللازمة لخمس مجموعات ثمانية:

$$40 - 2B = 24, \quad B = 8.$$

لذرة نيتروجين تستوفي قاعدة الثمانية ويكون مجموع رتب روابطها s ،

$$3 - s = \text{الشحنة الصورية}, \quad 4 - s = \text{عدد الأزواج الإلكترونية الحرة}$$

رقم ذرات النيتروجين من 1 إلى 5 على طول السلسلة. الصيغ الثلاث المفضلة هي:

الصيغة	رتب الروابط: 2-1، 3-2، 4-3، 5-4	الشحنات الصورية: الذرات 5-1	أعداد الأزواج الإلكترونية الحرة: الذرات 5-1	SMILES
A	3, 1, 1, 3	0, +1, -1, +1, 0	1, 0, 2, 0, 1	$\text{N}\#[\text{N}^+][\text{N}^-][\text{N}^+]\# \text{N}$
B	2, 2, 1, 3	-1, +1, 0, +1, 0	2, 0, 1, 0, 1	$\text{N}=[\text{N}^-][\text{N}^+]\# \text{N}=[\text{N}^+]$
C	3, 1, 2, 2	0, +1, 0, +1, -1	1, 0, 1, 0, 2	$\text{N}\#[\text{N}^+]\text{N}=[\text{N}^+]=[\text{N}^-]$

تحتوي كل صيغة على ثمانية أزواج رابطة وأربعة أزواج حرة، وتبلغ شحنتها الكلية +1. وتتجنب هذه الصيغ الفصل الأكبر للشحنات أو وجود ذرة نيتروجين تحمل شحنتين سالبتين، كما في بنى سلاسل أخرى تستوفي قاعدة الثمانية.

لوصف الرسم الجزيئي، ضع الذرة 3 عند رأس حرف V، بحيث يشكل التسلسلان 1-2-3 و 3-4-5 ذراعيه المستقيمين تقريباً. وتقع ذرات النيتروجين الخمس جميعها في مستوى واحد.

في صيغة لويس المتناظرة A، تمتلك ذرة النيتروجين المركزية رابطتين وزوجين حرين، مما يعطي ترتيباً منحنياً. وتمتلك كل من الذرتين 2 و 4 مجالين رابطتين ولا تمتلك أزواجاً حرة، مما يعطي ترتيبين خطيين تقريباً.

5.2 — السيكلوبنتازولات: خمس صيغ رنين والشكل الهندسي

يملك أنيون السيكلوبنتازولات، N_5^- ،

$$5(5) + 1 = 26$$

إلكترون تكافؤ.

تحتوي حلقة الخماسية على رابطتين مزدوجتين وثلاث روابط أحادية في كل صيغة لويس مفضلة. وتحمل ذرة النيتروجين المرتبطة بكلتا جارتيهما برابطتين أحاديتين شحنة 1- وزوجين إلكترونين حرين. وتمتلك كل ذرة من ذرات النيتروجين الأربع زوجاً إلكترونياً حراً واحداً وشحنة صورية تساوي صفراً.

رقم ذرات الحلقة بالتتابع من 1 إلى 5، مع رابطة تغلق الحلقة بين 5 و 1:

الذرة سالبة الشحنة	أضلاع الروابط المزدوجة	تمثيل SMILES لصيغة الرنين
1	3=2 و 5=4	<chem>1N=NN=N1 [-N]</chem>
2	4=3 و 1=5	<chem>N1 [N-] N=NN=1</chem>
3	5=4 و 2=1	<chem>N1=N [N-] N=N1</chem>
4	1=5 و 3=2	<chem>N1N=N [N-] N=1</chem>
5	2=1 و 4=3	<chem>N1=NN=N [N-] 1</chem>

هذه صيغ مساهمة في رنين الأيون نفسه. وتكون الشحنة السالبة غير متمركزة وموزعة حول الحلقة.

توفر الرابطتان المزدوجتان أربعة إلكترونات π ؛ ويوفر أحد الزوجين الحرين على ذرة النيتروجين ذات الشحنة الصورية السالبة إلكترونين آخرين. ومن ثم تحتوي الحلقة على

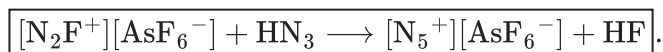
6 إلكترونات π ،

فتستوفي معيار العطرية $4n + 2$ عند $n = 1$.

ارسم خماسي أضلاع منتظماً مستوياً، مع ذرة نيتروجين عند كل رأس وروابط متكافئة ذات طابع متوسط بين الأحادي والمزدوج. والزوايا الداخلية المثالية هي 108° . وتمتلك كل ذرة نيتروجين زوجاً حراً في مستوى الحلقة؛ ويشارك الزوج الإلكتروني الإضافي في منظومة π غير المتمركزة.

5.3 — تكوّن سداسي فلوروأرسينات البنزازينوم

توفر ذرتا النيتروجين في الفلوروديازونيوم وذرات النيتروجين الثلاث في حمض الهيدرازويك الكاتيون الخماسي النيتروجين. ويتحد الهيدروجين الآتي من الحمض مع الفلور الآتي من الفلوروديازونيوم لإنتاج فلوريد الهيدروجين. ويكون سداسي فلوروأرسينات هو الأيون المقابل في كلا الطرفين. وعليه،



جميع المعاملات تساوي 1. ويُجرى التفاعل في HF السائل عند $-78^\circ C$.

الأنواع الكيميائية الإضافية هي:

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
N_2F^+	أيون الفلوروديازونيوم	<chem>N#[N+]F</chem>
HN_3	حمض الهيدرازويك، أو أزيد الهيدروجين	<chem>N=[N+]=[N-] [H]</chem>
HF	فلوريد الهيدروجين	<chem>F [H]</chem>

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
AsF ₆ ⁻	أيون سداسي فلوروأرسينات(V)	F[As-](F)(F)(F)F

الملح المتفاعل هو سداسي فلوروأرسينات(V) الفلوروديازونيوم، والناتج هو سداسي فلوروأرسينات(V) البنتازينيوم. ويكون التناقص حول الزرنيخ في أيون سداسي فلوروأرسينات ثماني الأوجه.

5.4 — نسبة سيس/ترانس عند الاتزان

اعتبر التفاعل الأمامي تحويل المتماكب ترانس إلى المتماكب سيس.

إنتالبي التفاعل القياسي هو

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ_{\text{cis}} - \Delta_f H^\circ_{\text{trans}} \\ &= 62.03 - 67.31 \\ &= -5.28 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

إنتروبي التفاعل القياسي هو

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= 266.50 - 262.10 \\ &= +4.40 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

عند $T = 298.15 \text{ K}$

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \\ &= -5280 - (298.15)(4.40) \\ &= -6591.86 \text{ J mol}^{-1} \\ &\approx -6.59 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

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

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = \frac{6591.86}{(8.314)(298.15)} \approx 2.659.$$

ومن ثم،

$$K = e^{2.659} \approx 14.3.$$

للمتماكبين الغازيين، وفق تقريب الغاز المثالي،

$$K = \frac{p_{\text{cis}}}{p_{\text{trans}}} = \frac{n_{\text{cis}}}{n_{\text{trans}}} = \frac{N_{\text{cis}}}{N_{\text{trans}}},$$

ولذلك

$$\boxed{\frac{N_{\text{cis}}}{N_{\text{trans}}} = 14.3}.$$

يفضّل كل من الإنتالبي الأقل والإنتروبي الأعلى المتماكب سيس. ويؤثر حاجز التنشيط في سرعة الوصول إلى الاتزان، لا في نسبة الاتزان هذه؛ ويتيح الحفز الوصول إلى الاتزان بسرعة أكبر.

5.5 — الفلوروديازونيوم ومتماكبا ثنائي فلوروديازين

بالنسبة إلى الفلوروديازونيوم، N_2F^+ ، يكون عدد إلكترونات التكافؤ

$$2(5) + 7 - 1 = 16.$$

وبنية لويس له هي



وتمثيل SMILES هو F[N+]#N.

الحصر الكامل للأزواج الإلكترونية الحرة والشحنات هو:

الذرة	الروابط	الأزواج الإلكترونية الحرة	الشحنة الصورية
الفلور	رابطة أحادية واحدة	3	0
النيتروجين المرتبط بالفلور	رابطة أحادية واحدة ورابطة ثلاثية واحدة	0	+1
النيتروجين الطرفي	رابطة ثلاثية واحدة	1	0

تمتلك كلتا ذرتي النيتروجين مجالين إلكترونين، ويُناسب وصفهما بأنهما **مهجنتان من النوع sp** . وتقع الذرات الثلاث على خط مستقيم، بزاوية رابطة مثالية مقدارها 180° .

بالنسبة إلى ثنائي فلوروديازين، N_2F_2 ، يكون عدد الإلكترونات

$$2(5) + 2(7) = 24.$$

لكلا المتماكين الفراغين اتصال الذرات الآتي وفق بنية لويس:



تمتلك كل ذرة نيتروجين زوجاً إلكترونياً حراً واحداً، وتمتلك كل ذرة فلور ثلاثة أزواج إلكترونية حرة. وجميع الشحنات الصورية تساوي صفراً.

المتماكب	الاسم وتمثيل SMILES للكيمياء الفراغية	الوصف الهندسي
ترانس	(E) -ثنائي فلوروديازين، $F/N=N/F$	تقع ذرتا الفلور على جانبيين متقابلين من الرابطة المزدوجة.
سيس	(Z) -ثنائي فلوروديازين، $F/N=N\F$	تقع ذرتا الفلور على الجانب نفسه من الرابطة المزدوجة.

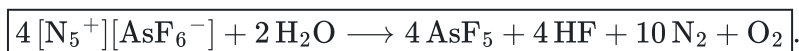
توجد عند كل ذرة نيتروجين ثلاثة مجالات إلكترونية: الرابطة المزدوجة بين النيتروجين والنيتروجين، والرابطة الأحادية بين النيتروجين والفلور، وزوج حر واحد. ولذلك تكون كلتا ذرتي النيتروجين مهجنتين من النوع sp^2 في كلا المتماكين. وتشكّل مداراتهما p غير المهجنة الرابطة π . ارسم الذرات الأربع جميعها في مستوى واحد، مع ترتيب منحني عند كل ذرة نيتروجين.

5.6 — التفاعل مع الماء

ابداً بأربع وحدات صيغة من سداسي فلوروأرسينات (V) البنتازينيوم.

- تتطلب أربع ذرات زرنخ أربعة جزيئات من خماسي فلوريد الزرنخ.
- من أصل 24 ذرة فلور، تدخل 20 ذرة في خماسي فلوريد الزرنخ، وتتبقى أربع ذرات لفلوريد الهيدروجين.
- تتطلب أربع ذرات هيدروجين جزيئي ماء.
- تنتج عشرون ذرة نيتروجين عشرة جزيئات نيتروجين.
- تنتج ذرتا الأكسجين جزيء أكسجين واحداً.

وعليه،



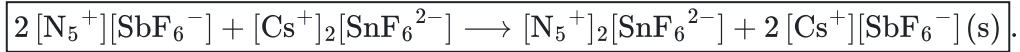
الأنواع الجزيئية الإضافية هي:

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
H_2O	الماء	O
AsF_5	خماسي فلوريد الزرنخ	F[As](F)(F)(F)F
N_2	ثنائي النيتروجين	N#N
O_2	ثنائي الأكسجين	O=O

لخماسي فلوريد الزرنخ شكل هندسي جزيئي ثنائي الهرم ثلاثي القاعدة. ويسجّل تمثيل SMILES لثنائي الأكسجين اتصال ذراته؛ ولا يحدّد حالته الأرضية الثلاثية.

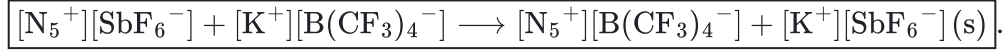
5.7 — تفاعلات التبادل المزدوج والمذيبات

يحمل أيون سداسي فلوروستانات (IV) شحنة -2 ، ولذلك يتطلب كاتيون بنتازينيوم. وبناءً على ذلك،



استخدم فلوريد الهيدروجين اللامائي عند -78°C . ويساعد ترسب سداسي فلوروأنتيمونات (V) السيزيوم ضعيف الذوبان على تكوّن سداسي فلوروستانات (IV) ثنائي (البنتازينيوم).

أيون رباعي (ثلاثي فلوروميثيل) بورات أحادي الشحنة، ولذلك تكون النسبة الستوكيومترية للتفاعل الثاني 1:1:



استخدم ثنائي أكسيد الكبريت السائل عند -64°C . ويساعد ترسب سداسي فلوروأنتيمونات (V) البوتاسيوم ضعيف الذوبان على تكوّن رباعي (ثلاثي فلوروميثيل) بورات البنتازينيوم.

الأيونات الإضافية والمذيب هي:

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
SbF_6^-	أيون سداسي فلوروأنتيمونات (V)	<chem>F[Sb-](F)(F)(F)F</chem>
SnF_6^{2-}	أيون سداسي فلوروستانات (IV)	<chem>F[Sn-2](F)(F)(F)F</chem>
$\text{B}(\text{CF}_3)_4^-$	أيون رباعي (ثلاثي فلوروميثيل) بورات	<chem>C(F)(F)F(C(F)(F)F)(C(F)(F)F)(C(F)(F)F)[-B]</chem>
Cs^+	أيون السيزيوم	<chem>[+Cs]</chem>
K^+	أيون البوتاسيوم	<chem>[+K]</chem>
SO_2	ثنائي أكسيد الكبريت	<chem>O=S=O</chem>

أيوناً سداسي فلوروميثالات كلاهما ثمانية الأوجه. ولذرة البورون تناسق رباعي الأوجه مع أربع ذرات كربون. وثنائي أكسيد الكبريت منحني الشكل.

5.8 — أنيونات فلوروستانات ثنائية ورباعية الوحدات

لقليل وحدات يضم n ذرة قصدير، تكون الصيغة $\text{Sn}_n\text{F}_{5n}^{n-}$. ليكن t عدد ذرات الفلور الطرفية و b عدد ذرات الفلور التي تجسر بين مركزي قصدير.

يعطي عدّ ذرات الفلور

$$t + b = 5n.$$

بما أن عدد تناسق كل ذرة قصدير هو 6، فإن عدّ اتصالات القصدير-الفلور يعطي

$$t + 2b = 6n.$$

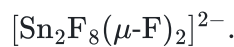
بالطرح،

$$b = n, \quad t = 4n.$$

وعليه، يتطلب ثنائي الوحدات جسرين وثمانية ذرات فلور طرفية؛ ويتطلب رباعي الوحدات أربعة جسور وست عشرة ذرة فلور طرفية.

ثنائي الوحدات: $\text{Sn}_2\text{F}_{10}^{2-}$

لأيون خماسي فلوروستانات (IV) ثنائي الوحدات اتصال الذرات الآتي:



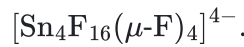
SMILES: F[Sn-2]1(F)(F)(F)[F+][Sn-2](F)(F)(F)(F)[F+] 1

ارسم مركزي قصدير مرتبطين عبر ذرتي فلور مشتركتين، مما ينتج حلقة رباعية متناوبة الذرات. أضف أربع ذرات فلور طرفية أخرى إلى كل ذرة قصدير. وبذلك يكون لكل ذرة قصدير ست ذرات فلور مجاورة في ترتيب ثمانية الأوجه مشوّه.

تشكّل ذرتا الفلور المشتركتان حرفاً مشتركاً لمجسّمي التناسق ثمانيي الأوجه؛ ولا يعني ذلك وجود رابطة فلور-فلور. ويكون الموضعان الجسريان عند كل ذرة قصدير في وضع سيس.

رباعي الوحدات: $\text{Sn}_4\text{F}_{20}^{4-}$.

لأنيون خماسي فلوروستانات(IV) رباعي الوحدات اتصال الذرات الآتي:



SMILES: $\text{F}[\text{Sn}-2]1(\text{F})(\text{F})(\text{F})[\text{F}+][\text{Sn}-2](\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})[\text{F}+][\text{Sn}-2](\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})[\text{F}+][\text{Sn}-2](\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})[\text{F}+]$

ارسم أربعة مراكز قصدير مرتبة حلقياً، مع ذرة فلور جسرية واحدة بين كل زوج متجاور. وينتج عن ذلك حلقة ثمانية متناوبة الذرات تحتوي على أربع ذرات قصدير وأربع ذرات فلور. أضف أربع ذرات فلور طرفية إلى كل ذرة قصدير.

وعليه، تحتوي البنية على أربعة مجسّمات تناسق ثمانية الأوجه مشتركة الرؤوس في حلقة مغلقة. ولكل ذرة قصدير ذرتا فلور جسريتان في وضع سيس وأربع ذرات فلور طرفية. ويُعدّ الترتيب المربع رسماً تخطيطياً مناسباً لاتصال الذرات؛ ولا يفرض تمثيل SMILES تجعّد الحلقة أو زوايا الروابط الدقيقة.

في تمثيلي SMILES هذين، يُمثّل كل اتصال قصدير-فلور برابطة أحادية عادية. ويؤدي ذلك إلى إسناد شحنة صورية مقدارها 2- إلى كل ذرة قصدير ذات ست روابط، وشحنة مقدارها 1+ إلى كل ذرة فلور جسرية ذات رابطتين، مما يعطي الشحنتين الكليتين الصحيحتين:

$$2(-2) + 2(+1) = -2, \quad 4(-2) + 4(+1) = -4.$$

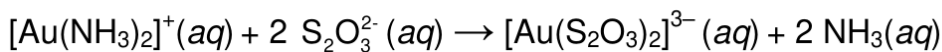
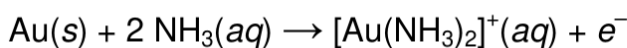
تختلف هذه الشحنتان الصورية عن حالات التأكسد: فالقصدير في حالة IV+، والفلور في حالة I-.

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

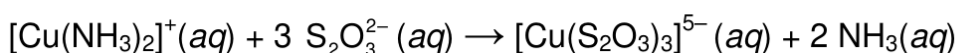
المسألة 6: استخلاص الذهب بالنض باستخدام الثيوكبريتات

يسبب استخلاص الذهب باستخدام سيانيد الصوديوم، وهو مادة كيميائية شديدة السمية، مشكلات بيئية ويثير قلقاً بالغاً لدى الجمهور بشأن استخدام ما يُسمّى «عملية السيانيد». وقد طُرِح استخلاص الذهب بالنض باستخدام الثيوكبريتات بديلاً لهذه العملية. والكاشف الرئيسي في هذه العملية هو ثيوكبريتات الأمونيوم، $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ ، وهي مادة غير سامة نسبياً. وعلى الرغم من أن هذه العملية تبدو غير ضارة بالبيئة، فإن الكيمياء التي تنطوي عليها معقدة جداً وتحتاج إلى دراسة مستفيضة. يحتوي المحلول المستخدم لنض الذهب على $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ و Cu^{2+} و NH_3 و O_2 المذاب. ويجب أن تكون قيمة pH للمحلول أكبر من 8.5 حتى تتوافر الأمونيا الحرة. وفقاً للآلية المقترحة، تتكوّن خلية فولتية مجهرية موضعية على سطح جسيمات الذهب أثناء عملية النض، وتعمل على النحو الآتي:

Anode:



Cathode:



6.1 اكتب التفاعل الكلي لهذه الخلية الفولتية.

6.2 في وجود الأمونيا، يتأكسد $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ بفعل O_2 ليعود إلى $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. اكتب معادلة موازنة لتفاعل الأكسدة والاختزال هذا في محلول قاعدي.

6.3 في عملية النض هذه، يعمل الأيون المعقد $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ حفاراً ويسرع ذوبان الذهب. اكتب تفاعل الأكسدة والاختزال الكلي الصافي لذوبان فلز الذهب الذي يحفز الأيون المعقد $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

6.4 ارسم الأشكال الهندسية التناسقية حول الفلز في الأيونين المعقدين $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ و $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ ، مع تحديد الذرات المتناسقة.

ثابتا التكون، K_f ، للمعقدين $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ و $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ هما $1.00 \cdot 10^{26}$ و $1.00 \cdot 10^{28}$ ، على الترتيب. اعتبر محلول نض تكون فيه تراكيز الأنواع الكيميائية عند الاتزان كما يأتي:

$$[\text{NH}_3] = 0.100; [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.100; \text{والتركيز الكلي لأنواع الذهب (I)} = 5.50 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

6.5 احسب النسبة المئوية لأيون الذهب (I) الموجود على هيئة معقد الثيوكبريتات.

عندما لا يكون تركيز O_2 مرتفعاً بما يكفي وتكون $\text{pH} > 10$ ، يختزل $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ الأيون $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ إلى $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ مع تكوّن أيون رباعي الشوئات $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$:



في المحلول القاعدي، يخضع رباعي الشوئات لتفاعل عدم تناسب منتجاً ثلاثي الشوئات، $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ ، والثيوكبريتات.

6.6 اكتب معادلة موازنة لتفاعل عدم التناسب هذا.

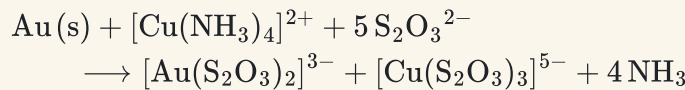
6.7 عندما يكون تركيز O_2 مرتفعاً جداً، يتأكسد $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ بفعل الأكسجين ليعطي أيونات ثلاثي الشوئات والكبريتات. اكتب معادلة موازنة لهذا التفاعل.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

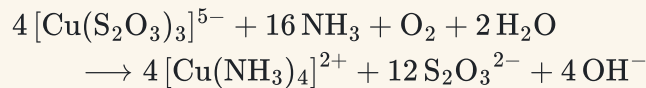
الإجابات

جُمعت أسماء الأنواع الكيميائية المستخدمة هنا وتمثيلاتها بصيغة SMILES في نهاية الحل.

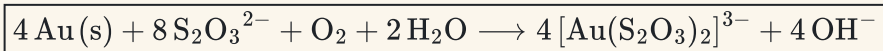
• 6.1



• 6.2



• 6.3



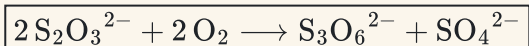
• **6.4** كلا معقدي الذهب (I) خطي، وعدد التناسق فيهما 2، والزاوية بين الذرة المانحة والذهب والذرة المانحة الأخرى تساوي 180° . في $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ ، الذرات المانحة هي ذرات النيتروجين؛ أما في $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ ، فهي ذرات الكبريت الطرفية في ربيطات الثيوكبريتات.

• 6.5

$$99.0\%$$

• 6.6





الحل

جميع الأيونات المذابة والأمونيا في المعادلات الآتية موجودة في محلول مائي؛ والأكسجين هو الأكسجين المذاب.

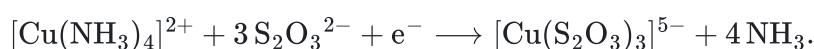
6.1 — التفاعل الكلي للخلية

بجمع خطوتي المصعد المعطاتين، يُلغى الوسيط ثنائي أمين الذهب (I) والأمونيا:

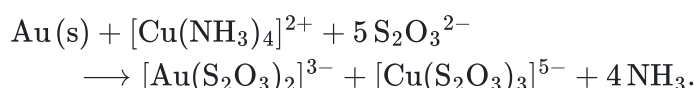


يتأكسد الذهب من حالة الأكسدة 0 إلى +1.

بجمع خطوتي المهبط، يُلغى الوسيط ثنائي أمين النحاس (I):



يُختزل النحاس من +2 إلى +1. وبجمع نصفي التفاعل الصافيين هذين، يُلغى إلكترون واحد:



الشحنة الكلية هي -8 في كل طرف.

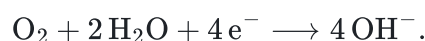
6.2 — تجديد معقد النحاس (II)

في $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ ، تسهم ربيطات الثيوكبريتات الثلاث بشحنة مقدارها -6، ولذلك تكون حالة أكسدة النحاس +1. وفي $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ، تكون الأمونيا متعادلة، ولذلك تكون حالة أكسدة النحاس +2.

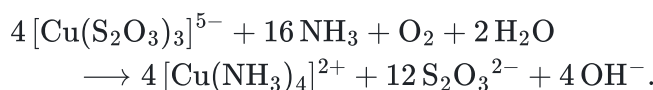
إذن، نصف تفاعل الأكسدة، بما فيه تبادل الربيطات، هو



ونصف تفاعل اختزال الأكسجين في المحلول القاعدي هو



بضرب نصف تفاعل النحاس في أربعة ثم الجمع، نحصل على



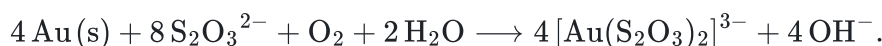
الشحنة الكلية في كلا الطرفين هي -20.

6.3 — التفاعل الصافي لذوبان الذهب

نضرب التفاعل في 6.1 في أربعة، ثم نضيف إليه تفاعل التجديد في 6.2. تُلغى الأنواع والكميات الآتية:

- أربعة أيونات رباعي أمين النحاس (II) وأربعة أيونات ثلاثي (ثيوكبريتو)نحاسات (I).
- ستة عشر جزيئاً من الأمونيا.
- اثنا عشر أيون ثيوكبريتات من أصل العشرين التي ظهرت في البداية في طرف المتفاعلات.

فتكون النتيجة



وهكذا، تفقد كل ذرة من ذرات الذهب الأربع إلكترونًا واحدًا، ويستقبل جزيء أكسجين واحد الإلكترونات الأربعة. ويتجدد معقد النحاس، مما يفسر دوره الحفزي.

6.4 — الأشكال الهندسية التناسقية

يحتوي كلا المعقدّين على الذهب (I)، الذي له توزيع إلكتروني $5d^{10}$ ، ويتميّز بتكوين معقدّات خطية ذات ذرتين مانحتين. في ثنائي أمين الذهب (I)، $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ ، تمنح كل ربيطة أمونيا الزوج الإلكتروني الحر على ذرة النيتروجين فيها.

- ارسم الذهب في مركز ترتيب مستقيم **N-Au-N**.
- صل ثلاث ذرات هيدروجين بكل ذرة نيتروجين.
- حدّد الزاوية N-Au-N بالقيمة 180° ، وأحط المعقدّ بقوسين مربعين مع الإشارة إلى شحنته الكلية +1.

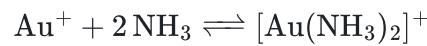
في ثنائي (ثيوكبريتو)ذهبات (I)، $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ ، ترتبط كل ربيطة ثيوكبريتات عبر ذرة الكبريت الطرفية فيها، وهي ذرة الكبريت غير المرتبطة بالأكسجين. ويفضّل أيون الذهب (I) اللين هذه الذرة المانحة الكبريتية.

- ارسم ترتيباً مستقيماً **S-Au-S** بزاوية 180° .
- ترتبط كل ذرة كبريت متناسقة بذرة كبريت ثانية تحمل ثلاث ذرات أكسجين.
- أحط المعقدّ كاملاً بقوسين مربعين مع الإشارة إلى شحنته الكلية -3.

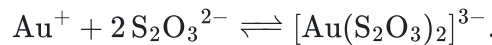
يتعلق الشكل الهندسي الخطي بالذرتين المانحتين والذهب؛ ولا يشترط أن تقع جميع ذرات الربيطات على ذلك الخط.

6.5 — النسبة المئوية الموجودة على هيئة معقدّ الثيوكبريتات

اتزاننا التكوّن هما



و



ومن ثابتي تكوينهما نحصل على

$$K_{f,N} = \frac{[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Au}^+][\text{NH}_3]^2}, \quad K_{f,T} = \frac{[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}}{[\text{Au}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}.$$

بالقسمة، يُحذف تركيز الذهب (I) الحر:

$$\frac{[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}}{[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+} = \frac{1.00 \times 10^{28}}{1.00 \times 10^{26}} \left(\frac{0.100}{0.100} \right)^2 = 100.$$

للتحقق من مساهمة الذهب (I) غير المعقدّ، نستخدم موازنة كتلة الذهب:

$$C_{\text{Au}} = [\text{Au}^+] + [\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+ + [\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}.$$

باستخدام القيم العددية للتركيزات بوحدة mol dm^{-3} ,

$$C_{\text{Au}} = [\text{Au}^+] (1 + 10^{26}(0.100)^2 + 10^{28}(0.100)^2) = [\text{Au}^+] (1 + 10^{24} + 10^{26}).$$

إذن،

$$[\text{Au}^+] = \frac{5.50 \times 10^{-5}}{1 + 10^{24} + 10^{26}} = 5.45 \times 10^{-31} \text{ mol dm}^{-3}.$$

مساهمة الأيون الحر مهملة. ويكون تركيزا المعقدّين

$$[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+ = 5.45 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} = 5.45 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

باستخدام القيم غير المقربة، تكون النسبة المئوية المطلوبة

$$\frac{10^{26}}{1 + 10^{24} + 10^{26}} \times 100\% = 99.0099 \dots \% = \boxed{99.0\%}.$$

6.6 — عدم تناسب رباعي الثيونات

مجاميع أعداد أكسدة الكبريت في رباعي الثيونات وثلاثي الثيونات والثيوكبريتات هي، على الترتيب،

الأيون	المجموع للكبريت	المتوسط للكبريت
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	+10	+2.5
$\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$	+10	+10/3
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+4	+2

يزيد تكون ثلاثي الثيونات متوسط حالة أكسدة الكبريت، بينما يقلل تكون الثيوكبريتات، بما يتفق مع عدم التناسب.

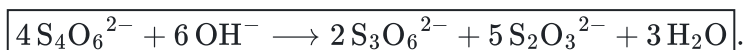
لنفترض أن a من أيونات رباعي الثيونات تنتج b من أيونات ثلاثي الثيونات و c من أيونات الثيوكبريتات. يقتضي انحفاظ الكبريت وموازنة الإلكترونات أن

$$4a = 3b + 2c, \quad 10a = 10b + 4c.$$

ومن هاتين المعادلتين نحصل على أبسط نسبة بأعداد صحيحة

$$a : b : c = 4 : 2 : 5.$$

بموازنة الأكسجين والهيدروجين والشحنة باستخدام الهيدروكسيد والماء، نحصل على



توجد 16 ذرة كبريت و 30 ذرة أكسجين و 6 ذرات هيدروجين في كل طرف؛ وشحنة كلا الطرفين هي 14-.

6.7 — أكسدة الثيوكبريتات بفائض من الأكسجين

تعطي موازنة الكبريت والشحنة أيوني ثيوكبريتات مقابل أيون ثلاثي ثيونات واحد وأيون كبريتات واحد.

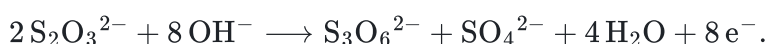
يزداد مجموع أعداد أكسدة الكبريت من

$$2(+4) = +8$$

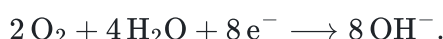
إلى

$$(+10) + (+6) = +16.$$

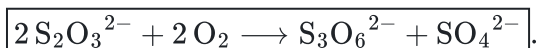
إذن، تتحرر ثمانية إلكترونات. ونصف تفاعل الأكسدة الموافق في المحلول القاعدي هو



يستقبل جزيئاً أكسجين هذه الإلكترونات:



بالجمع وإلغاء الإلكترونات والهيدروكسيد والماء، نحصل على



يحتوي كلا الطرفين على أربع ذرات كبريت وعشر ذرات أكسجين، وشحنتهما 4-.

أسماء الأنواع الكيميائية وتمثيلاتها بصيغة SMILES

تستخدم المعقدات التناسقية أدناه صيغة SMILES ذات الروابط التناسقية: تشير الأسهم من الذرات المانحة نحو الفلز. وترمز هذه التمثيلات كيفية اتصال الذرات، لكن يجب تحديد الأشكال الهندسية الخطية لتناسق الذهب على نحو منفصل كما في 6.4. وتمثل الأنيونات الأكسجينية للكبريت بوصف واحد موضّع للروابط والشحنات.

النوع الكيميائي واسمه	SMILES
Au، ذرة الذهب	[Au]
Au^+ ، أيون الذهب (I)	[+Au]
NH_3 ، الأمونيا	N

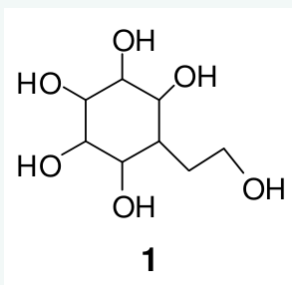
النوع الكيميائي واسمه	SMILES
O ₂ ، ثنائي الأكسجين	O=O
H ₂ O، الماء	O
OH ⁻ ، أيون الهيدروكسيد	[-OH]
S ₂ O ₃ ²⁻ ، أيون الثيوكبريتات	S (=O) (=O) [S -] [-O]
[Au(NH ₃) ₂] ⁺ ، أيون ثنائي أمين الذهب (I)	[NH3] -> [+Au] <- [NH3]
[Au(S ₂ O ₃) ₂] ³⁻ ، أيون ثنائي(ثيوكبريتو)ذهبات (I)	S (=O) (=O) [O -] [-S] -> (S (=O) (=O) [O -] [-S] ->) [+Au]
[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ ، أيون رباعي أمين النحاس (II)	[NH3] -> ([NH3] ->) ([NH3] ->) ([NH3] ->) [Cu+2]
[Cu(NH ₃) ₂] ⁺ ، أيون ثنائي أمين النحاس (I)	[NH3] -> [+Cu] <- [NH3]
[Cu(S ₂ O ₃) ₃] ⁵⁻ ، أيون ثلاثي(ثيوكبريتو)نحاسات (I)	-> (S (=O) (=O) [O -] [-S] ->) (S (=O) (=O) [O -] [-S] ->) [+Cu] S (=O) (=O) [O -] [-S]
S ₄ O ₆ ²⁻ ، أيون رباعي الثيونات	S (=O) (=O) SSS (=O) (=O) [O -] [-O]
S ₃ O ₆ ²⁻ ، أيون ثلاثي الثيونات	S (=O) (=O) SS (=O) (=O) [O -] [-O]
SO ₄ ²⁻ ، أيون الكبريتات	S (=O) (=O) [O -] [-O]

لا يُمثل ترميز SMILES لذرة الذهب الشبكة الفلزية الممتدة للذهب الصلب.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 7: اصطناع سكر كربوني

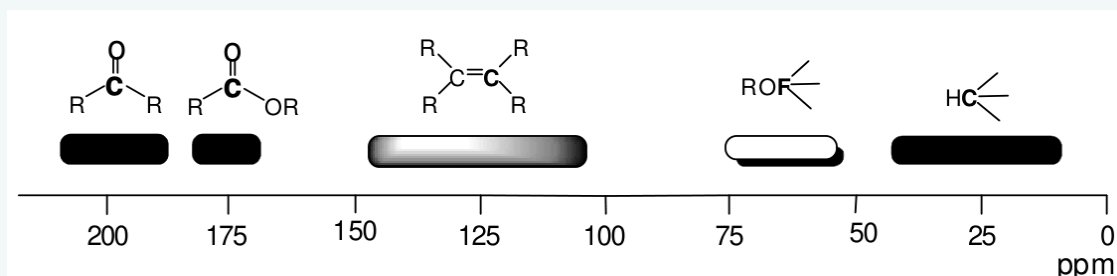
الكربوهيدرات مكوّنات أساسية للخلايا الحية ومصدر للطاقة لدى الحيوانات. وهي تشمل السكريات البسيطة ذات الجزيئات الصغيرة، وكذلك المواد ذات الجزيئات الضخمة. عندما تُستبدل ذرة الأكسجين الحلقية (الأكسجين داخل الحلقة) في السكريات بمجموعة ميثيلين، تُسمّى المركّبات الناتجة سكريات زائفة أو سكريات كربونية. ونظرًا إلى مقاومة السكريات الكربونية للتحلّل المائي بفعل الأحماض والإنزيمات، فقد استُخدم عدد منها في مجال تثبيط إنزيمات الغليكوزيداز. فيما يلي وصف للاصطناع الكلي لسكرين كربونيين متماكين لهما الهيكل 1.



يبدأ الاصطناع الكلي للمركّب 1 باختزال البنزين بالصوديوم في الأمونيا السائلة لإعطاء **A**. ويتكوّن طيف الرنين المغناطيسي النووي للكربون-13 للمركّب **A** من إشارتين عند 124.0 و 26.0 جزء في المليون.

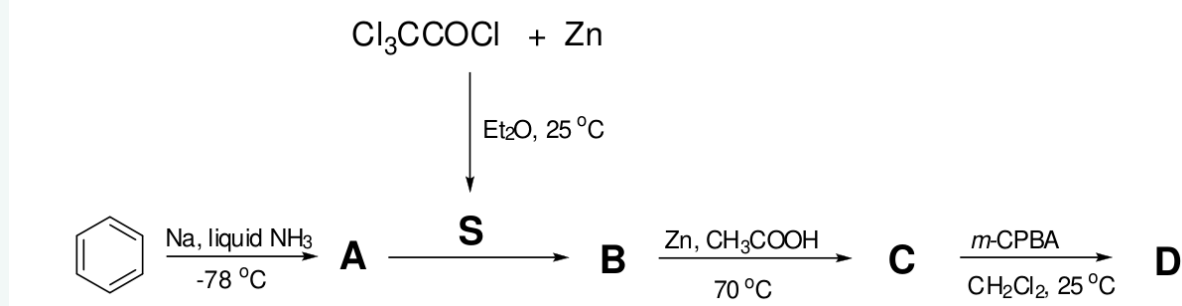
يعطي كلوريد ثلاثي كلورو الأسيتيل، بوجود Zn، نوعًا كيميائيًا نشطًا **S** (انظر المخطّط 7.1). ويخضع مكافئ واحد من **S** لإضافة حلقية [2+2] مع **A** لتكوين ناتج راسيمي **B**. ويعطي تفاعل **B** مع Zn في حمض الأسيتيك المركّب **C**. لا يحتوي المركّب **C** إلا على الكربون والهيدروجين والأكسجين. ويُظهر طيف الرنين المغناطيسي النووي للكربون-13 للمركّب **C** ثلاث إشارات لكربون sp² عند 210.0 و 126.5 و 125.3 جزء في المليون.

يعطي تفاعل **C** مع مكافئ واحد من حمض *m*-كلورو فوق البنزويك (*m*-CPBA) في كلوريد الميثيلين المركب **D** بوصفه الناتج الرئيسي. ويظهر طيف الرنين المغناطيسي النووي للكربون-13 للمركب **D** أيضاً ثلاث إشارات في منطقة sp^2 عند 125.8 و 177.0 و 124.0 جزء في المليون.



مجالات الإزاحة الكيميائية في طيف الرنين المغناطيسي النووي لـ ^{13}C للمجموعات الوظيفية الشائعة

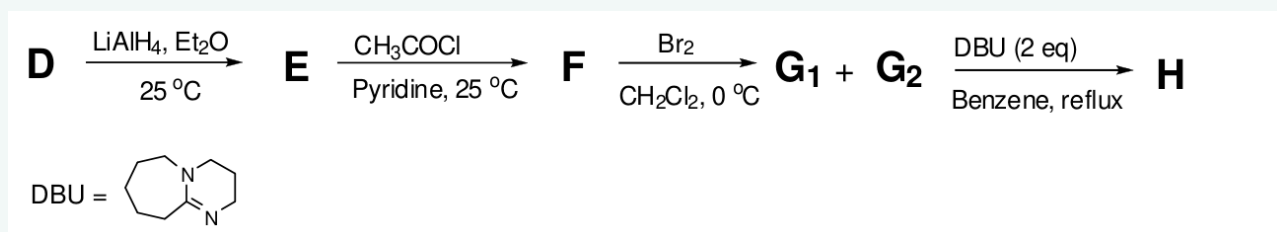
Scheme 7.1:



المخطط 7.1:

7.1 ارسم بُنى **A**, **B**, **C**, **D** والوسيط **S**.

ينتج عن اختزال **D** باستخدام $LiAlH_4$ المركب **E**، الذي يتفاعل مع فائض من كلوريد الأسيتيل في البيريدين ليعطي **F** (المخطط 7.2).



المخطط 7.2:

7.2 ارسم بُنيتي **E** و **F** (استخدم أحد المتماكين المرآتيين) باستعمال تمثيل الروابط بالأوتاد الممتلئة والمنقطعة. عيّن التشكيلات (*R*) أو (*S*) عند ذرات الكربون غير المتناظرة في **E**.

يتفاعل المركب **F** (استخدم المتماكب المرآتي المرسوم) مع البروم ليعطي المتماكين الفراغيين **G**₁ و **G**₂.

7.3 ارسم بُنيتي **G**₁ و **G**₂ باستعمال تمثيل الروابط بالأوتاد الممتلئة والمنقطعة.

يتفاعل مزيج من **G**₁ و **G**₂ مع مكافئين من 1,8-ديازابيسيكلو[5.4.0]أنديك-7-ين (DBU)، وهو قاعدة أمينية قوية، ليعطي **H**.

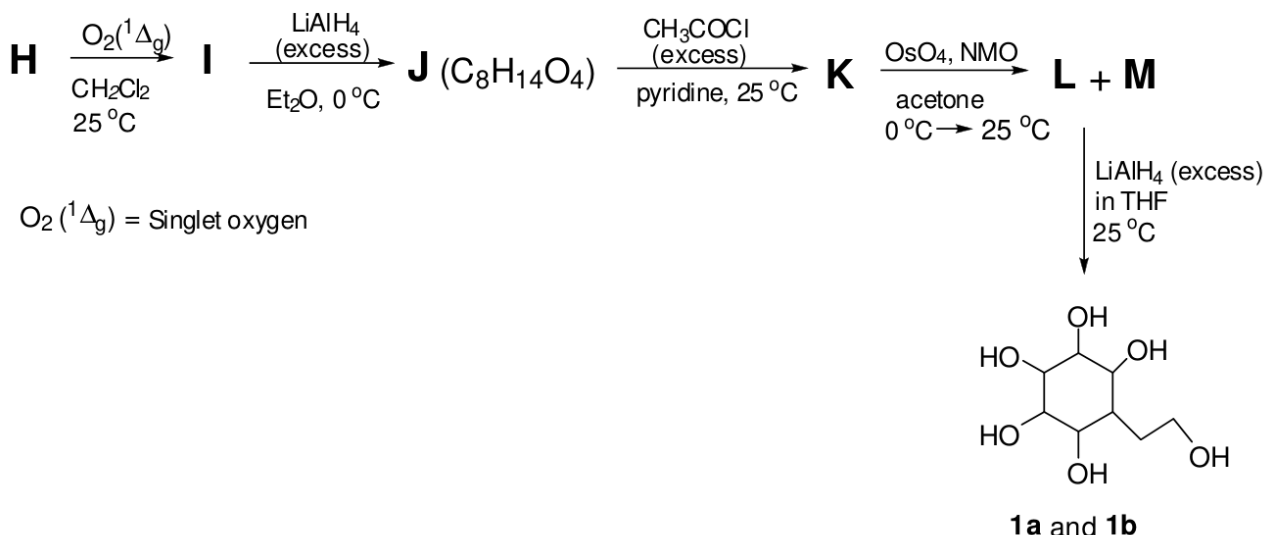
7.4 ارسم بنية **H** باستعمال تمثيل الروابط بالأوتاد الممتلئة والمنقطعة.

يعطي تفاعل **H** مع الأكسجين الأحادي (المولد في وسط التفاعل) المركب **I**. وعلى الرغم من إمكان وجود متماكين نظرياً، يتكوّن **I** بوصفه المتماكب الوحيد بسبب الإعاقة الفراغية والتنافر الإلكتروني.

يؤدي تفاعل **I** مع فائض من LiAlH_4 إلى تكوين **J** (انظر المخطط 7.3). ويظهر طيف الرنين المغناطيسي النووي للكربون-13 للمركب **J** ثماني إشارات، اثنتان منها في منطقة sp^2 .

يعطي تفاعل **J** مع فائض من كلوريد الأسيتيل بوجود البيريدين المركب **K**. ويعطي التفاعل اللاحق للمركب **K** مع OsO_4 بوجود أكسيد 4-ميثيل مورفولين عند الموضع 4 (NMO) المتماكين الفراغين **L** و **M**. وعند اختزالهما بفائض من LiAlH_4 ، يعطي **L** و **M** المتماكين الفراغين **1a** و **1b**، على الترتيب.

Scheme 7.3:



المخطط 7.3:

7.5 ارسم بُنى **1a**, **L**, **M**, **K**, **J**, **I** و **1b** باستعمال تمثيل الروابط بالأوتاد المتلئة والمتقطعة.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

اصطلاح الرسم. استخدم مسدساً مستويًا مرقمًا باتجاه عقارب الساعة: C_1 في أسفل اليمين، و C_2 في الأسفل، و C_3 في أسفل اليسار، و C_4 في أعلى اليسار، و C_5 في الأعلى، و C_6 في أعلى اليمين. تتبّع هذه الرموز الثابتة الذرات طوال الاصطناع؛ وهي مستقلة عن أرقام المواضع في الأسماء النظامية.

تدلّ + على وتد ممثلي متّجه نحو القارئ؛ وتدلّ - على وتد متقطع متّجه بعيدًا عنه. اكتب OAc للدلالة على $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$. بدءًا من **E**، تكون الرابطة من C_1 إلى السلسلة الجانبية هيدروكسي إيثيل أو أسييتوكسي إيثيل دائمًا +. تُظهر صيغ SMILES للمركبات **B-D** أحد فردي كل زوج راسيمي. وتتبع جميع البنى اللاحقة ذلك المتماكب المرآتي المختار. ويمكن تبديل الرمز G_1/G_2 ، وكذلك **L/M** مع **1a/1b**، على نحو متّسق.

• 7.1

A — سيكلوهكسا-1,4-ديين: C1=CCC=CC1

S — ثنائي كلورو الكيتين: O=C=C(C1)C1

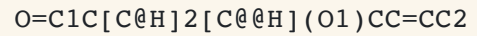
B — سيس-8,8-ثنائي كلورو بيسيكلو[4.2.0]أوكس-3-ين-7-ون الراسيمي:

$\text{O=C1C(C1)(C1)[C@H]2[C@@H]1CC=CC2}$

C — سيس-بيسيكلو[4.2.0]أوك٣-ين-7-ون الراسيمي:



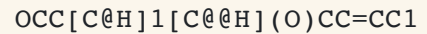
D — سيس-7-أوكسابيسيكلو[4.3.0]نون-3-ين-8-ون الراسيمي:



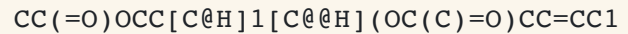
في **B** و **C**، تلتحم حلقة سيكلوبوتانون بحلقة السيكلوهكسين التكاملاً من النمط سيس. وفي **D**، تُدرج ذرة أكسجين بين كربون الكربونيل وذرة رأس الجسر المجاورة، مما يعطي لآكتوناً خماسي الحلقة ملتحماً من النمط سيس.

• 7.2

(1S,6S)-6-E — (2-هيدروكسي إيثيل)سيكلوهكس-3-ين-1-ول:



F — أسيتات 2-[(1S,6S)-6-أسيتوكسي سيكلوهكس-3-ين-1-يل]إيثيل:

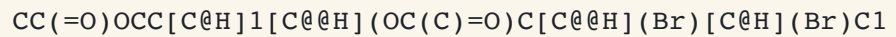


يحتوي كلاهما على $C_4 = C_5$. في **E**، تكون مجموعة C_1 -هيدروكسي إيثيل ومجموعة $OH-C_2$ كلاهما +، ومن ثمّ تكونان في وضع سيس. وكلتا ذرتي الكربون غير المتناظرتين لهما التشكيل S . في **F**، استبدل ذرتي هيدروجين المجموعتين الكحوليتين بمجموعتي أسيتيل دون تغيير أيّ من التشكيلين.

• 7.3

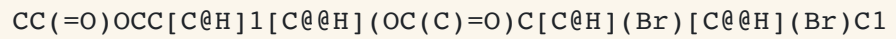
كلا الناتجين متماكب فراغي لـ أسيتات 2-(2-أسيتوكسي-4,5-ثنائي برومو سيكلوهكسيل)إيثيل.

G₁:



ارسم $Br-C_4$ و $Br-C_5$ -.

G₂:

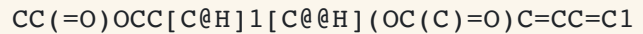


ارسم $Br-C_4$ و $Br-C_5$ +.

تبقى السلسلة الجانبية الأصلية عند C_1 ومجموعة $OAC-C_2$ كلاهما + في كلا الناتجين.

• 7.4

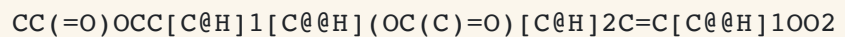
H — أسيتات 2-(6-أسيتوكسي سيكلوهكسا-2,4-دين-1-يل)إيثيل:



ارسم الديين المترافق $C_3 = C_4 - C_5 = C_6$ ، مع إبقاء الرابطين إلى السلسلة الجانبية عند C_1 وإلى $OAC-C_2$ على هيئة +.

• 7.5

I — أسيتات 2-(8-أسيتوكسي-2,3-ديوكسابيسيكلو[2.2.2]أوك٣-ين-7-يل)إيثيل، البيروكسيد الداخلي:



ارسم جسراً من $O-O^-$ بين C_3 و C_6 ، بحيث تكون رابطتا الكربون-الأكسجين كلاهما - . والرابطة المزدوجة المتبقية هي $C_4 = C_5$.

3 — J — (2-هيدروكسي إيثيل)سيكلوهكس-5-ين-1,2,4-تريول:



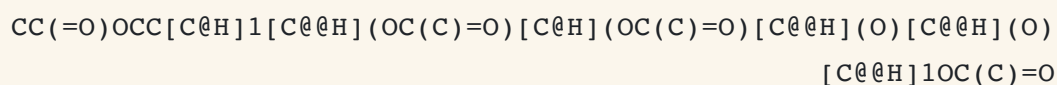
ارسم $OH-C_2$ +، و $OH-C_3$ -، و $OH-C_6$ -، مع $C_4 = C_5$.

K — أسيتات 2-(2,5,6-ثلاثي أسيتوكسي سيكلوهكس-3-ين-1-يل)إيثيل:

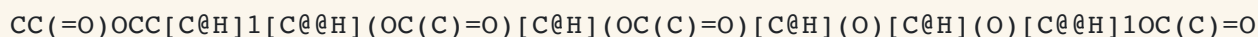


هذا هو مشتق رباعي الأسيتات للمركب L، مع الاحتفاظ بجميع التشكيلات.

L — أسيتات 2-(2,3,6-ثلاثي أسيتوكسي-4,5-ثنائي هيدروكسي سيكلوهكسيل)إيثيل، المتماكب غير المرآتي M:



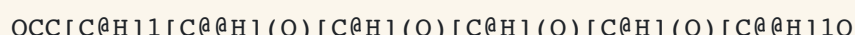
M — أسيتات 2-(2,3,6-ثلاثي أسيتوكسي-4,5-ثنائي هيدروكسي سيكلوهكسيل)إيثيل، المتماكب غير المرآتي M:



6 — 1a (2-هيدروكسي إيثيل)سيكلوهكسان-1,2,3,4,5-بنتول، المتماكب الفراغي 1a:



6 — 1b (2-هيدروكسي إيثيل)سيكلوهكسان-1,2,3,4,5-بنتول، المتماكب الفراغي 1b:



تمثيلاتها الدقيقة بالأوتاد الممتلئة والمتقطعة هي:

المركب	المستبدل عند C_2	المستبدل عند C_3	المستبدل عند C_4	المستبدل عند C_5	المستبدل عند C_6
L	+ OAc	- OAc	+ OH	+ OH	- OAc
M	+ OAc	- OAc	- OH	- OH	- OAc
1a	+ OH	- OH	+ OH	+ OH	- OH
1b	+ OH	- OH	- OH	- OH	- OH

الحل

في تفاعلات الاختزال، تستخدم المعادلات أدناه مكافئات صورية من الهيدروجين المختزل: إذ تمثل $[H]$ 2 المقدار $2H^+ + 2e^-$ في نصف معادلة موزونة لاختزال عضوي. ويوفر العامل المختزل المذكور والمعالجة اللاحقة هذه المكافئات.

7.1 — تعيين A و B و C و D

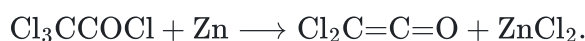
يخضع البنزين، $c1ccccc1$ ، للاختزال إلى الديين غير المترافق A:



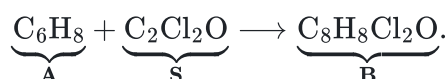
يحتوي سيكلوهكسا-1,4-ديين على أربع ذرات كربون ألكينية متكافئة وذرتي كربون ميثيلينيتين متكافئتين. ولذلك يعطي بالضبط بيئتي الكربون المرصودتين:

$$\delta_{\text{الميثيلين}} = 26.0 \text{ ppm}, \quad \delta_{\text{الألكين}} = 124.0 \text{ ppm},$$

يخضع كلوريد ثلاثي كلورو الأسيتيل، $O=C(Cl)C(Cl)(Cl)Cl$ ، لنزع الكلور بواسطة الزنك ليعطي ثنائي كلورو الكيتين S:

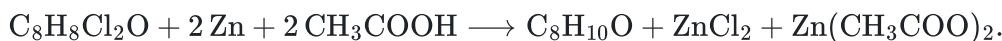


تكون الهندسة حول ذرة الكربون المركزية في الكيتين خطية تقريباً. وتخضع رابطة المزدوجة بين ذرتي الكربون لإضافة حلقة $[2+2]$ مع إحدى الرابطين المزدوجتين في A، فتنتج حلقة الكيتون الرباعية في B:



يُحتفظ بالتشكيل النسبي للألكين، مما يعطي ناتجاً ملتصقاً من النمط سيس. ويؤدي الهجوم على أيٍّ من وجهي الديين غير الكيرالي إلى إنتاج المتماكين المرآتيين بكميتين متساويتين.

يستبدل الزنك في حمض الأسيتيك، $CC(=O)O$ ، ذرتي الكلور بالهيدروجين:



إذن، **C** هو السيكلوبوتانون ثنائي الحلقة الموافق والخالي من الكلور. وتُسند إشارات الثلاث من نوع sp^2 كما يلي:

الإزاحة الكيميائية	الإسناد
210.0 ppm	كربون مجموعة الكربونيل الكيتونية
126.5, 125.3 ppm	ذرتا الكربون الألكينيتان غير المتكافئتين

الكاشف التالي هو **حمض 3-كلورو بيروكسي البنزويك**، $\text{O}=\text{C}(\text{OO})\text{c1cccc}(\text{Cl})\text{c1}$. ويشير الانتقال من كربونيل كيتوني عند 210.0 ppm إلى كربونيل إستري عند 177.0 ppm، مع بقاء إشارتي الألكين، إلى حدوث أكسدة باير-فيليجر.

تهاجر ذرة كربون رأس الجسر الأعلى استبدالاً تفضيلاً مقارنةً بذرة كربون الميثيلين. ولذلك تُدرج ذرة أكسجين بين رأس الجسر وكربون الكربونيل، فتتوسّع حلقة السيكلوبوتانون إلى اللاكتون خماسي الحلقة **D**. وتحافظ الهجرة على التشكيل.

معادلة الأكسدة الموزونة هي

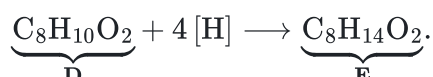


حيث يكون الناتج الحمضي الثانوي هو **حمض 3-كلورو البنزويك**، $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{c1cccc}(\text{Cl})\text{c1}$.

من شأن إبوكسدة الألكين أن تزيل إشارتي كربون الألكين وتُبقي الكربونيل الكيتوني؛ وهذا لا يتوافق مع الطيف المرصود.

7.2 — الاختزال والأستلة وتشكيلات E

يختزل هيدريد ألومنيوم الليثيوم، $[\text{+Li}] \cdot [\text{-AlH}_4]$ ، كربونيل اللاكتون ويفتح حلقة:



تُكسر رابطة الأسيل-الأكسجين. وتصبح ذرة الأكسجين المرتبطة أصلاً بـ C_2 جزءاً من مجموعة الهيدروكسيل عنده، بينما يصبح كربون الكربونيل السابق ذرة الكربون الطرفية في السلسلة الجانبية $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ عند C_1 . وبناءً عليه، يبقى المستبدلان في وضع سيس. في الرسم المختار، تُمثل رابطتا المستبدلين بوتدين ممتلئين، وتُتجه ذرتا الهيدروجين عند المركزين الفراغيين بعيداً عن القارئ. وأولويات CIP هي:

المركز	الأولوية 1	الأولوية 2	الأولوية 3	الأولوية 4
C_1	المسار الحلقي عبر C_2	السلسلة الجانبية هيدروكسي إيثيل	المسار الحلقي عبر C_6	H
C_2	OH	المسار الحلقي عبر C_1	المسار الحلقي عبر C_3	H

عند C_1 ، تتقدّم السلسلة الجانبية في الأولوية على المسار عبر C_6 ، لأن كربونها الطرفي يصل إلى الأكسجين قبل أن يصل إليه المسار الحلقي المنافس. وفي الإسقاط المحدد، يكون الاتجاه $3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ عكس عقارب الساعة عند كلا المركزين، مع اتّجاه H بعيداً عن القارئ. ومن ثم،

$$\boxed{\text{C}_1 = S, \quad \text{C}_2 = S.}$$

يقع هذان المركزان في الموضعين 6 و1، على الترتيب، في الاسم النظامي للمركّب **E**. أمّا اختيار الصورة المرآتية فيعطي R, R .

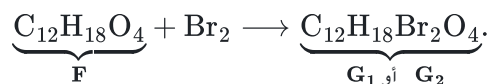
يُوسّط كلوريد الأسيتيل، $\text{CC}(=\text{O})\text{Cl}$ ، المجموعتين الكحوليتين. ويلتقط البيريدين، n1cccc1 ، كلوريد الهيدروجين على هيئة كلوريد البيريدينيم، $[\text{-Cl}] \cdot [\text{+nH}]\text{1cccc1}$.



تغيّر الأستلة المستبدلات المرتبطة بالأكسجين دون كسر أيّ من رابطتي الكربون المولّد للتصاوغ الفراغي-الأكسجين، فتعطي **F** مع بقاء التشكيلات دون تغيير.

7.3 — البرومة إلى G_1 و G_2

يُضاف البروم، BrBr ، عبر الرابطة $\text{C}_4 = \text{C}_5$:



يُشكّل الألكين وسيط برومونيوم جسرًا. ويفتحة البروميد من الوجه المقابل، لذا تكون الإضافة **متعاكسة الوجه** وتكون ذرتا البروم في وضع **ترانس**.

وجها الألكين غير متكافئين من حيث التماكب غير المرآتي، لأن **F** يحتوي أصلاً على مراكز فراغية. ولذلك تعطي الإضافة من كلٍّ من الوجهين المتماكين غير المرآتيين المدرجين في الإجابات:

$$G_1 : (C_4-Br, C_5-Br) = (+, -),$$

$$G_2 : (C_4-Br, C_5-Br) = (-, +).$$

7.4 — الحذف المزدوج إلى H

الصيغة SMILES للمركّب 1,8-DBU، ديازابيسيكلو[5.4.0]أنديك-7-ين، هي C1CCC2=NCCCN2CC1.

في هيئة كرسية قابلة للتفاعل لأيٍّ من ثنائِي البروميد، يمكن لذرتَي البروم المتجاورتين في وضع ترانس أن تشغلا موضعين محوريين. وعندئذٍ تقابل كلاً منهما ذرة هيدروجين محورية على ذرة كربون ميثيلينية مجاورة، في ترتيب متعاكس مستوٍ. ويزيل تفاعلا حذف من النمط E2:

• ذرة البروم عند C_4 وذرة هيدروجين عند C_3 ؛

• ذرة البروم عند C_5 وذرة هيدروجين عند C_6 .

وهذا يعطي الديين المترافق

$$C_3 = C_4 - C_5 = C_6.$$

يؤول كلا ثنائِي البروميد إلى **H**، لأن المركزين الفراغيين المتكوّنين أثناء البرومة يتحوّلان إلى ذرتَي كربون ألكينيتين ذواتي هندسة مثلثية.

معادلة التفاعل الموزونة هي

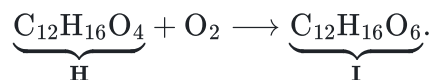


الملح هو **هيدروبروميد** C1CCC2=[NH+]CCCN2CC1، [Br-]، **DBU**. ويُحتفظ بالتشكيلين الأصليين عند C_1 و C_2 .

7.5 — تكوين البيروكسيد الداخلي وإتمام اصطناع السكريات الكربونية

تكوين ا. يُمثّل ترابط ذرات ثنائي الأكسجين الأحادي بصيغة SMILES O=O؛ ويجب تحديد حالته الإلكترونية Δ_g^1 على نحو منفصل، لأن صيغة SMILES العادية لا ترمّز تلك الحالة.

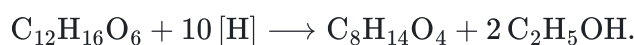
يخضع لإضافة حلقيّة [2+4] مع الديين المترافق:



تتكوّن رابطتا الكربون-الأكسجين الجديدتان عند C_3 و C_6 ، وتكون الرابطة المزدوجة المتبقية هي $C_4 = C_5$. ويشغل المستبدلان عند C_1 و C_2 ، اللذان يقعان في وضع سيس، الوجه **+**. ويقلّل الاقتراب من الوجه المقابل التنافات الفراغية والإلكترونية المذكورة. ومن ثمّ، تكون رابطتا الكربون-الأكسجين في جسر البيروكسيد كلتاهما **-**.

تكوين ل. يختزل فائض هيدريد ألومنيوم الليثيوم رابطة البيروكسيد ومجموعتي الأسيتات. وتبقى رابطتا الكربون-الأكسجين عند C_3 و C_6 سليمتين، لذا تحتفظ مجموعتا الهيدروكسيل الناتجتان كلتاهما بالتشكيل **-**.

يتطلّب اختزال كل مجموعة أسيتات أربعة مكافئات صورية من الهيدروجين ويحرّر **الإيثانول**، CCO. ويتطلّب شطر البيروكسيد مكافئين إضافيين:



لذلك يحتوي الناتج على:

• سلسلة جانبية من هيدروكسي إيثيل عند C_1 ، **+**؛

• OH عند C_2 ، **+**؛

- OH عند C_3 و C_6 ، وكلتاها -؛
- رابطة مزدوجة واحدة، $C_4 = C_5$.

وهذا يعطي الصيغة المذكورة $C_8H_{14}O_4$. وذرات الكربون الثماني فيه غير متكافئة، واثنان منها بالضبط من نوع sp^2 ، كما تقتضي بيانات الرنين المغناطيسي النووي.

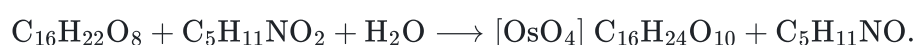
تكوين K. تُؤسَل مجموعات الهيدروكسيل الأربع جميعها:



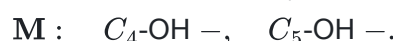
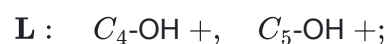
إذن، **K** هو مشتق رباعي الأسيتات للمركب **J**، مع بقاء الكيمياء الفراغية دون تغيير والاحتفاظ بالرابطة المزدوجة نفسها $C_4 = C_5$.

تكوين L و M. يُضاف رباعي أكسيد الأوزميوم، $O=[Os](=O)=O$ ، إلى الألكين عبر إستر أوزمات حلقي. وينتج عن التحلل المائي ديول متجاور تتجه مجموعتا الهيدروكسيل فيه إلى الوجه نفسه.

العامل المؤكسد المساعد هو أكسيد 4-ميثيل مورفولين عند الموضع 4، $CCOCC1([O-])1[N+](C)C$ ؛ وناتج اختزاله هو 4-ميثيل مورفولين، $CN1CCOCC1$. والتحول الصافي الموزون، بما في ذلك المعالجة اللاحقة بالتحلل المائي، هو

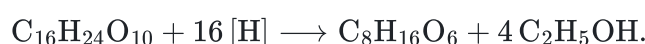


تعطي الإضافة من أي من الوجهين:



تبقى جميع التشكيلات التي تحدت سابقاً دون تغيير.

تكوين 1a و 1b. أخيراً، يزيل فائض هيدريد ألومنيوم الليثيوم مجموعات الحماية الأربع من الأسيتات. ولكل من المتماكين غير المرآتين،



وعليه، تكون التحولات



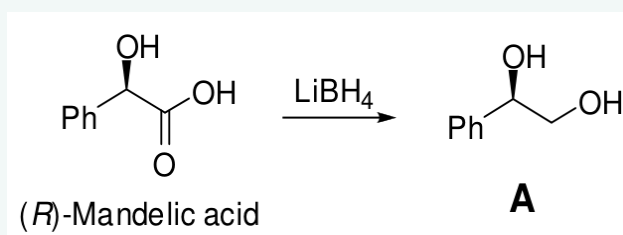
يحتوي كل ناتج نهائي على خمس مجموعات هيدروكسيل على الحلقة ومجموعة هيدروكسيل طرفية واحدة في السلسلة الجانبية. ويختلف السكران الكربونيان عند C_4 و C_5 ، وهما المركزان اللذان أنشأ أثناء إضافة مجموعتي هيدروكسيل إلى الوجه نفسه بواسطة الأوزميوم.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.

المسألة 8: كيمياء النقر

كيمياء النقر مفهوم كيميائي قدّمه K. B. Sharpless في عام 2001، ويصف مجموعة من التفاعلات الكيميائية التي تُنتج مواد بسرعة وموثوقية وبمردود كمي، عن طريق وصل الجزيئات عبر وحدات صغيرة في ظروف معتدلة. وقد طبقت هذه المنهجية مؤخراً بوصفها خطوة أساسية في التخليق الآتي لمركبات ثنائية الحلقة.

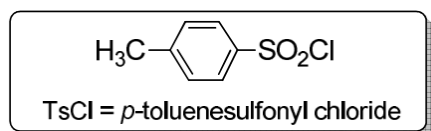
حمض المندليك مركب طبيعي متعدد الاستخدامات، ويُستخدم على نطاق واسع بوصفه «مصدراً كيرالياً» في التخليق. يؤدي اختزال حمض المندليك ذي التشكيل (*R*) باستخدام $LiBH_4$ إلى الحصول على **A**.



يؤدي تفاعل **A** مع مكافئ واحد من كلوريد *p*-تولوين سلفونيل إلى الحصول على **B** (المخطط 8.1). ويعطي تسخين **B** في البيريدين المركب **C**. وخلال هذا التحول، يحتفظ المركبان **B** و **C** بتشكيلتهما المطلقة.



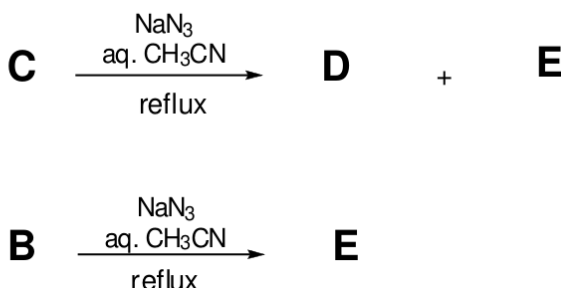
المخطط 8.1:



8.1 ارسم بنيتي **B** و **C** مع إظهار الكيمياء الفراغية الصحيحة. استخدم تمثيل الروابط بالأوتاد الممتلئة والمتقطعة في جميع أجزاء هذه المسألة.

يعطي تفاعل **C** مع أزيد الصوديوم في الأسيتونتريل المائي مزيجاً من المتماكين الموضعين النقيين إنانتيومرياً **D** و **E** بنسبة 3 : 1 (المخطط 8.2). ومن ناحية أخرى، يعطي المركب **B** المركب **E** بوصفه الناتج الوحيد في الظروف نفسها.

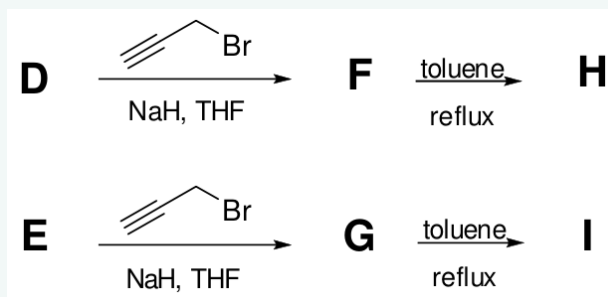
Scheme 8.2:



المخطط 8.2:

8.2 ارسم بنيتي **D** و **E** مع إظهار الكيمياء الفراغية الصحيحة.

الجزء أ: يُخضع المركبان **D** و **E**، كلٌّ على حدة، لتفاعل مع 3-بروموبروب-1-ين بوساطة NaH، للحصول على **F** و **G**، على الترتيب (المخطط 8.3). ويعطي تسخين **F** و **G**، كلٌّ على حدة، في التولوين الناتجين ثنائيي الحلقة **H** و **I**، على الترتيب.

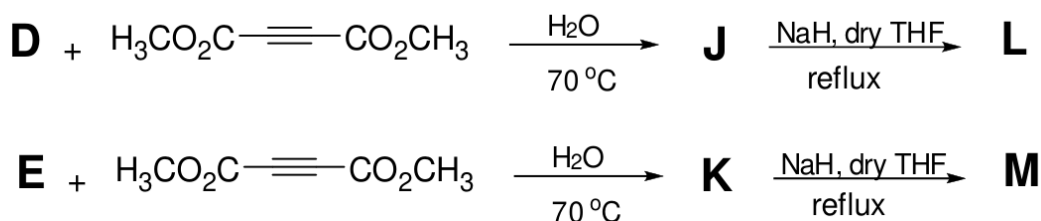


المخطط 8.3:

8.3 ارسم بنى المركبات **F** و **G** و **H** و **I** مع إظهار الكيمياء الفراغية الصحيحة.

الجزء II: يؤدي تفاعل **D** و **E**، كل على حدة، مع أسيتيلين ثنائي الكربوكسيلات ثنائي الميثيل في الماء عند 70°C إلى تكوين المتماكين الموضعيين أحادي الحلقة والنشطين ضوئياً **J** و **K**، على الترتيب (المخطط 8.4). ثم تؤدي معالجة **J** و **K** باستخدام NaH إلى الحصول على الناتجين النهائيين ثنائيي الحلقة **L** و **M**، على الترتيب، وكلاهما له الصيغة $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$.

Scheme 8.4:



المخطط 8.4:

8.4 ارسم بنى المركبات **J** و **K** و **L** و **M** مع إظهار الكيمياء الفراغية الصحيحة.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

تشير جميع التشكيلات أدناه إلى المركز الفراغي الحامل لمجموعة الفينيل. وتصف أسماء المركبات ثنائية الحلقة صراحةً الهيكل الحلقي غير المتجانس المندمج.

• 8.1

4-B: ميثيل بنزين سلفونات (2*R*)-2-هيدروكسي-2-فينيل إيثيل.

SMILES: Cc1ccc(S(=O)(=O)OC[C@H](O)c2ccccc2)cc1

2-(2R)-C: فينيل أوكسيران، ويُسمى أيضاً أكسيد الستايرين ذي التشكيل (*R*).

SMILES: c1ccccc1[C@@H]1CO1

• 8.2

2-(2S)-D: أزيدو-2-فينيل إيثان-1-ول، الناتج الرئيسي.

SMILES: OC[C@H](N=[N+]=[N-])c1ccccc1

2-(1R)-E: أزيدو-1-فينيل إيثان-1-ول، الناتج الثانوي من **C** والناتج الوحيد من **B**.

SMILES: [N-]=[N+]=NC[C@H](O)c1ccccc1

• 8.3

3-F: [(2S)-2-أزيدو-2-فينيل إيثوكسي]بروب-1-اين.

SMILES: C#CCOC[C@H](N=[N+]=[N-])c1ccccc1

3-G: [(1R)-2-أزيدو-1-فينيل إيثوكسي]بروب-1-اين.

SMILES: C#CCO[C@H](CN=[N+]=[N-])c1ccccc1

2-(2S)-H: فينيل-4-أوكسا-1,8,9-تريازابيسكلو[4.3.0]نونا-6,8-دين.

SMILES: c1nnn2[C@@H](c3ccccc3)COCc12

3-(3*R*): I-فينيل-4-أوكسا-1,8,9-تريازابيسيكلو[4.3.0]نونا-6,8-دين.

SMILES: c1nnn2C[C@@H](c3ccccc3)OCc12

• 8.4

1-J: [(1*S*)-2-هيدروكسي-1-فينيل إيثيل]-1,2,3-1*H*-4,5-ثنائي الكربوكسيلات ثنائي الميثيل.

SMILES: COC(=O)c1nnn([C@H](CO)c2ccccc2)c1C(=O)OC

1-K: [(2*R*)-2-هيدروكسي-2-فينيل إيثيل]-1,2,3-1*H*-4,5-ثنائي الكربوكسيلات ثنائي الميثيل.

SMILES: COC(=O)c1nnn(C[C@H](O)c2ccccc2)c1C(=O)OC

5-(2*S*): L-أوكسو-2-فينيل-4-أوكسا-1,8,9-تريازابيسيكلو[4.3.0]نونا-6,8-دين-7-كربوكسيلات الميثيل.

SMILES: COC(=O)c1nnn2[C@@H](c3ccccc3)COC(=O)c12

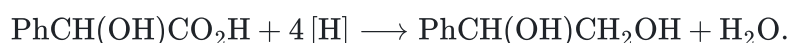
5-(3*R*): M-أوكسو-3-فينيل-4-أوكسا-1,8,9-تريازابيسيكلو[4.3.0]نونا-6,8-دين-7-كربوكسيلات الميثيل.

SMILES: COC(=O)c1nnn2C[C@H](c3ccccc3)OC(=O)c12

الحل

يرمز Ph هنا إلى الفينيل، Me إلى الميثيل، Ts إلى *p*-تولوين سلفونيل.

المادة الابتدائية هي حمض المندليك ذو التشكيل (*R*)، O=C(O)[C@H](O)c1ccccc1، ويعطي الاختزال المركب **A**، وهو (1*R*)-1-فينيل إيثان-1,2-ديول، OC[C@H](O)c1ccccc1. والمعادلة الشكلية الموزونة للاختزال العضوي هي



يمثل $[\text{H}]$ هنا مكافئات الاختزال التي يوفرها بوروهيدريد الليثيوم، $[\text{Li}^+ \cdot \text{BH}_4^-]$ ، تليها البروتنة أثناء المعالجة النهائية؛ وتمثيل الماء بصيغة SMILES هو O. ويحتفظ بالمركز الفراغي الموجود أصلاً.

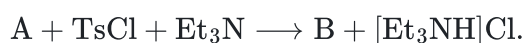
اصطلاح الرسم بالأوتاد الممتلئة والمتقطعة. لكل ناتج، ضع مجموعة الفينيل أسفل المركز الفراغي إلى اليسار، والسلسلة الجانبية الكربونية أسفلها إلى اليمين، باستخدام روابط عادية كما في رسم **A**. وضع ذرة الأكسجين أو النيتروجين المرتبطة مباشرة بتلك الذرة الكربونية فوقها:

- في **B** و **C** و **E** و **G** و **K** و **M**، ارسم الرابطة مع هذه الذرة غير المتجانسة على هيئة **وتد ممتلئ**، مع توجيه الهيدروجين بعيداً عن الناظر.
- في **D** و **F** و **H** و **L**، ارسمها على هيئة **وتد متقطع**، مع توجيه الهيدروجين نحو الناظر.

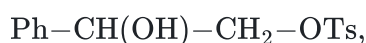
في هذا الاتجاه، يمثل ذلك التشكيلين *R* و *S*، على الترتيب. وتُحدّد اتصالات الحلقات أدناه؛ ولا تدل الرسوم على هيئة توافقية ثابتة للحلقات المرنة.

8.1 — تحديد B و C

يحوّل مكافئ واحد من كلوريد *p*-تولوين سلفونيل، Cc1ccc(S(=O)(=O)C1)cc1، مجموعة الهيدروكسيل الأولية الأقل إعاقَةً فراغيةً في **A** إلى توسيلات:

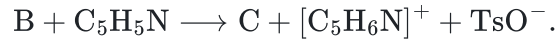


يستقبل ثلاثي إيثيل الأمين، CCN(CC)CC، البروتون، مكوناً كلوريد ثلاثي إيثيل الأمونيوم، [Cl-].[CC+](N)CC. ومن ثم يكون ترتيب اتصال الذرات في **B** كما يأتي



مع الاحتفاظ بالمركز الفراغي الأصلي ذي التشكيل *R*.

عند التسخين، تهاجم ذرة الأكسجين في مجموعة الهيدروكسيل المتبقية ذرة الكربون الأولية الحاملة لمجموعة التوسيلات. ويؤدي الإحلال داخل الجزيء إلى إغلاق حلقة الإيبوكسيد الثلاثية، بينما يستقبل البيريدين بروتون الهيدروكسيل:



تمثيل البيريدين هو $n1cccc1$ ؛ وتمثيل البيريدينوم هو $c1cc[nH^+]cc1$ ؛ وتمثيل *p*-تولوين سلفونات هو $Cc1ccc(S(=O)(=O)[O-])cc1$.

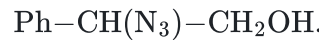
يحدث الاستبدال عند ذرة الكربون الطرفية التي ليست مركزاً فراغياً. وتبقى الرابطة بين الكربون البنزيلي والأكسجين سليمة، لذا يكون **C** هو *(R)*-2-فينيل أوكسيان.

لرسم **C**، صل ذرة أكسجين الهيدروكسيل في الهيكل الأصلي لـ **A** بذرة الكربون الطرفية المجاورة لها، لتكوين المثلث الذي يضم الأكسجين وذرة الكربون الحاملة للفينيل و CH_2 . كما أن الاحتفاظ بالتشكيل المذكور يستبعد مساراً يتضمن إحلالاً عند المركز الفراغي البنزيلي.

8.2 — تحديد D و E

يوفر أزيد الصوديوم، $[+Na] \cdot [-N] = [+N] = [-N]$ ، أيون الأزيد، $[-N] = [+N] = [-N]$. ويمكن للهجوم من الجهة الخلفية أن يفتح حلقة **C** عند أي من ذرتي الكربون.

1. الهجوم عند ذرة الكربون البنزيلية: تنكسر الرابطة بين الكربون البنزيلي والأكسجين، وينقلب تشكيل ذلك المركز الفراغي. وتبقى ذرة أكسجين الإيبوكسيد الأصلية على ذرة الكربون الطرفية وتُبرتن. ويعطي ذلك **D**، وهو الكحول الأزيدي ذو التشكيل *S*:



2. الهجوم عند ذرة الكربون الطرفية: تنكسر الرابطة بين الكربون الطرفي والأكسجين، بينما تبقى الرابطة بين الكربون البنزيلي والأكسجين. ويعطي ذلك **E**، وهو الكحول الأزيدي ذو التشكيل *R*:



المعادلتان الموزنتان لمساري فتح الحلقة، كل على حدة، هما



تمثيل هيدروكسيد الصوديوم هو $[+Na] \cdot [-OH]$. ونسبة الناتجين المعطاة هي **D : E = 3 : 1**.

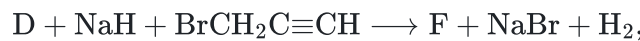
يثبت تفاعل **B** هوية **E** بصورة مستقلة. إذ يحل الأزيد محل التوسيلات الطرفية مباشرة:



تمثيل *p*-تولوين سلفونات الصوديوم هو $[+Na] \cdot Cc1ccc(S(=O)(=O)[O-])cc1$. ولأن هذا الاستبدال لا يحدث عند المركز الفراغي، يُحتفظ بتشكيله *R*.

8.3 — تحديد F و G و H و A

ينزع هيدريد الصوديوم، $[+Na] \cdot [-H]$ ، بروتون الكحول. وتُزيج ذرة الأكسجين النوكليوفيلية الناتجة البروميد من 3-بروموبروب-1-اين، أو بروميد البروبارجيل، $C\#CCBr$. وتعطي تفاعلات وليامسون هذه لتخليق الإثيرات



تمثيل بروميد الصوديوم هو $[+Na] \cdot [-Br]$ ، وتمثيل الهيدروجين هو $[H] [H]$.

وبناءً على ذلك:

- يكون ترتيب اتصال الذرات في **F** هو $Ph-CH(N_3)-CH_2-O-CH_2-C\equiv CH$ ، مع الاحتفاظ بالتشكيل *S*.
- يكون ترتيب اتصال الذرات في **G** هو $Ph-CH(OCH_2C\equiv CH)-CH_2N_3$ ، مع الاحتفاظ بالتشكيل *R*.

يؤدي التسخين إلى إضافة حلقيّة $[2 + 3]$ بين الأزيد والألكاين داخل الجزيء:



تصبح ذرات النيتروجين الثلاث جميعها في الأزيد وذرتا الكربون في الألكاين الذرات الخمس لحلقة 1,2,3-تريازول؛ ولا تُحذف أي ذرات.

في تعليمات الرسم الآتية، رَقِّم حلقة التريازول بالتتابع **N1-N2-N3-C4-C5-N1**، بحيث تكون N1 ذرة النيتروجين التي كانت مرتبطة أصلاً بالسلسلة الكربونية. وهذه مواضع في حلقة التريازول، وهي تختلف عن ترقيم الهيكل ثنائي الحلقة المستخدم في الأسماء أعلاه. تُرَجِّح السلسلة الواصلة إغلاق حلقة ثانية سداسية الأعضاء. وتصبح ذرة كربون الألكاين الحاملة للسلسلة الواصلة CH₂O هي **C5**، المجاورة لـ **N1**؛ وتصبح ذرة الكربون الطرفية الأصلية للألكاين هي **C4**، حاملة ذرة هيدروجين. الاتصالات الدقيقة للحلقتين المندمجتين هي:

- **H**: بدءاً من N1، تتبّع الحلقة السداسية مروراً بذرة الكربون الحاملة للفينيل ذات التشكيل *S*، ثم CH₂—O—CH₂، ثم C5، والعودة إلى N1.
- **I**: بدءاً من N1، تتبّع الحلقة السداسية مروراً بـ CH₂، ثم ذرة الكربون الحاملة للفينيل ذات التشكيل *R*، ثم O—CH₂، ثم C5، والعودة إلى N1.

لذلك يشترك كلا الناتجين في **الرابطة N1-C5** بين حلقة التريازول وحلقة الإيثر السداسية. ويتضمن أحد تمثيلات كيكوله الصحيحة رابطتين مزدوجتين، إحداها بين N2 وN3 والأخرى بين C4 وC5.

لا يغيّر أيّ من تفاعلي الإضافة الحلقية رابطَةً عند المركز الفراغي. ومن ثم يحتفظ **H** بالتشكيل *S*، ويحتفظ **I** بالتشكيل *R*. وتظل صيغتهما C₁₁H₁₁N₃O، مطابقتين لصيغتي **F** و**G**.

8.4 — تحديد J وK وL وM

يخضع أسيتيلين ثنائي الكربوكسيلات ثنائي الميثيل، OC(=O)C#CC(=O)OC، لإضافة حلقية بين الأزبد والألكاين بين الجزيئات مع كلٍّ من الكحولين الأزيديين:



نظراً إلى تناظر الألكاين، تحمل كلتا ذرتي الكربون في التريازول مجموعة إستر ميثيلي. وباستخدام ترقيم التريازول المحدد أعلاه:

- يحمل **J** مستبدلاً من نوع CH(Ph)CH₂OH مرتبطاً بـ N1 عبر ذرة الكربون البنزيلية ذات التشكيل *S*، مع وجود CO₂Me عند كلٍّ من C4 وC5.
- يحمل **K** مستبدلاً من نوع CH₂CH(OH)Ph مرتبطاً بـ N1 عبر مجموعة CH₂ الطرفية، مع وجود CO₂Me أيضاً عند كلٍّ من C4 وC5. ويظل مركزه البنزيلي ذا التشكيل *R*.

ينشأ التماكب الموضعي بين **J** و**K** من اختلاف ترتيب اتصال الذرات في **D** و**E**.

بعد ذلك، ينزع هيدريد الصوديوم بروتون الكحول المتبقي. وتهاجم ذرة الأكسجين النوكليوفيلية ذرة كربون الكربونيل في **مجموعة الإستر عند C5**، مما يُنتج إسترًا حلقياً سداسي الأعضاء. ويؤدي انهيار الوسيط رباعي السطوح إلى طرد الميثوكسيد. وتبقى **مجموعة الإستر الميثيلي عند C4 سليمة**.

المعادلتان الموزنتان للتفاعلين في الظروف القاعدية هما



تمثيل ميثوكسيد الصوديوم هو [O-] . C[Na+].

لرسم الناتجين بدقة:

- **L**: بدءاً من N1 في التريازول، تتبّع الحلقة السداسية الجديدة مروراً بذرة الكربون الحاملة للفينيل ذات التشكيل *S*، ثم CH₂—O—C(=O)، والعودة إلى N1.

- **M**: بدءاً من N1 في التريازول، تتبّع الحلقة السداسية الجديدة مروراً بـ CH₂، ثم ذرة الكربون الحاملة للفينيل ذات التشكيل *R*، ثم O—C(=O)، ثم C5 في التريازول، والعودة إلى N1.

في كلا الرسمين، أبقِ المستبدل CO₂Me على C4 في التريazol. ولا يحدث استبدال عند المركز الفراغي، لذا يظل L ذا التشكيل S، ويظل M ذا التشكيل R.

يكون التحقق من الصيغة كما يأتي



يؤدي تكوّن الحلقة إلى إزالة ما يعادل مكونات جزيء الميثانول، CO، من الجزيء العضوي:



وهو ما يتفق مع الصيغة المحددة لكل من L و M.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظّمون.