

المسألة 1: فلوريدات النيتروجين

ثلاثي فلوريد النيتروجين مركب مستقر على نحو مدهش، حُضِرَ أول مرة بالتحليل الكهربائي لمصهور مزيج من فلوريد الأمونيوم وفلوريد الهيدروجين.

1.1 عند أي قطب يتكوّن ثلاثي فلوريد النيتروجين؟ اكتب معادلة كيميائية موازنة لنصف التفاعل عند القطب لتكوّن NF_3 .

ومن المثير للاهتمام أن المركبين ذوي الصلة، فلورو أمين (NH_2F) وثنائي فلورو أمين (NHF_2)، مادتان غير مستقرتين للغاية؛ بل قد يكون تحلل أيٍّ من المادتين النقيتين انفجارياً. وهذا خطير لأنهما يتكوّنان كنواتجين جانبيين في التحليل الكهربائي.

1.2 أيُّ من المركبات NF_3 أو NHF_2 أو NH_2F يُتَوَقَّعُ أن يتكاثف عند أدنى درجة حرارة؟

حُدِّدَت أطوال روابط $\text{N}-\text{F}$ في هذه الجزيئات، فكانت 136 و140 و142 pm. ويمكن تفسير التغيّر في أطوال الروابط باستخدام نموذج كهروستاتيكي بسيط يأخذ الشحنات الجزئية على الذرات في الحسبان.

1.3 عيّن لكل جزيء طول رابطة $\text{N}-\text{F}$ الموافق له من الأطوال (136، 140، 142 pm).

عند إمرار NHF_2 على هيئة فقاعات عبر محلول من KF في HF ، يمكن الحصول على مركب ثنائي العناصر من النيتروجين والفلور، في صورة مزيج من متماكين هندسيين.

1.4 اكتب معادلة كيميائية موازنة لتكوّن المركب الثنائي العناصر من النيتروجين والفلور.

يمكن أن يتكوّن أيون رباعي فلورو الأمونيوم (NF_4^+) وملحه الموافق من NF_3 مع الفلور العنصري بوجود كاشف مناسب.

1.5 اقترح كاشفاً مناسباً واكتب معادلة كيميائية موازنة للتفاعل.

تكوّن أيونات NF_4^+ أملاحاً مستقرة مع عدد من الأنيونات. وهذه الأملاح شديدة الحساسية للرطوبة، لأن أيون NF_4^+ يتحلل مائياً مكوناً NF_3 و O_2 . ومن المثير للاهتمام أن ثلاثي فلوريد النيتروجين يتكوّن دائماً بمرودود كمي، في حين تكون كمية الأكسجين غالباً أقل من المتوقع بسبب التفاعلات الجانبية.

1.6 اكتب معادلة كيميائية موازنة للتحلل المائي لأيون NF_4^+ . اكتب معادلة كيميائية موازنة لتفاعل جانبي محتمل يمكن أن يخفض النسبة المولية $\text{O}_2 : \text{NF}_3$ المتوقعة نظرياً.

دُرِست أملاح رباعي فلورو الأمونيوم لاستخدامها وقوداً صلباً للصواريخ، لأن NF_3 و F_2 ينطلقان منها عند التسخين. وتبلغ نسبة الفلور في أحد هذه الأملاح 65.6 % m/m ، ويتحوّل الفلور كله إلى NF_3 و F_2 عند التحلل. وفي أثناء التحلل، يتكوّن من F_2 عدد مولات يساوي 2.5 ضعف عدد مولات NF_3 .

1.7 حدّد صيغة الملح المعني.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 1.1 يتكوّن ثلاثي فلوريد النيتروجين، NF_3 ، $\text{FN}(\text{F})\text{F}$ ، عند المصعد:

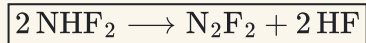


• 1.2 يتكاثر ثلاثي فلوريد النيتروجين، NF_3 ، $\text{FN}(\text{F})\text{F}$ ، عند أدنى درجة حرارة.

• 1.3 أطوال الروابط هي:

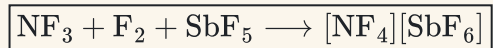
الجزء	الاسم	SMILES	طول رابطة N-F
NF_3	ثلاثي فلوريد النيتروجين	$\text{FN}(\text{F})\text{F}$	136 pm
NHF_2	ثنائي فلورو أمين	FNF	140 pm
NH_2F	فلورو أمين	NF	142 pm

• 1.4



الناتج هو ثنائي فلوريد ثنائي النيتروجين (ثنائي فلورو ديازين)، في صورة المتماكين مقرون- (Z) $\text{F/N=N\F}$ ومفروق- F/N=N/F (E).

• 1.5 الكاشف المناسب هو خماسي فلوريد الأنتيمون، SbF_5 ، $\text{F}[\text{Sb}](\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}$.

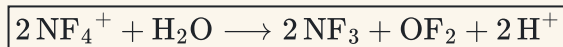


الملح هو سداسي فلورو أنتيمونات(V) رباعي فلورو الأمونيوم، $[\text{F}(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{N}]^+ [\text{F}(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{Sb}]^-$.

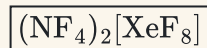
• 1.6 التحلل المائي الرئيسي:



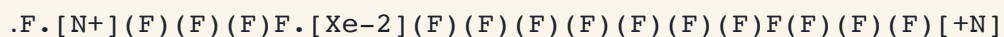
يؤدي تفاعل جانبي محتمل إلى تكوّن ثنائي فلوريد الأكسجين، OF_2 ، FOF :



• 1.7



هذا الملح هو ثماني فلورو زينونات(VI) ثنائي(رباعي فلورو الأمونيوم). وتمثله الأيوني بصيغة SMILES هو



الحل

1.1 — القطب ونصف التفاعل

للنيتروجين حالة أكسدة 3- في الأمونيوم و3+ في ثلاثي فلوريد النيتروجين. ولذلك يحزّر تحوّل ستة إلكترونات لكل ذرة نيتروجين:



تحدث الأكسدة عند المصعد، وهو القطب الموجب في خلية التحليل الكهربائي هذه.

تعطي موازنة النيتروجين والفلور والهيدروجين والشحنة نصف تفاعل مناسباً للمصهور المحتوي على الفلوريد:



الشحنة الكلية هي 6- في كل طرف. وتزوّد أيونات الفلوريد السبعة ثلاثي فلوريد النيتروجين بثلاث ذرات فلور، وفلوريد الهيدروجين بأربع ذرات.

الأنواع الكيميائية الإضافية هي الأمونيوم، NH_4^+ ، $[\text{+NH}_4]$ ؛ والفلوريد، F^- ، $[\text{-F}]$ ؛ وفلوريد الهيدروجين، HF ، $\text{F}[\text{H}]$.

1.2 — أدنى درجة حرارة للتكاثف

عند الضغط نفسه، يُتَوَقَّع أن يتكاثف المركب ذو أضعف تجاذب بين جزيئاته عند أدنى درجة حرارة. يحتوي فلورو أمين وثنائي فلورو أمين على روابط $N-H$ ، ويمكنهما تكوين روابط هيدروجينية بين الجزيئات. ولا يحتوي ثلاثي فلوريد النيتروجين على مانح للروابط الهيدروجينية، ومن ثم يفتقر إلى هذه المساهمة في الترابط بين الجزيئات. وعليه، فإن NF_3 له أدنى درجة حرارة متوقعة للتكاثف.

تحتوي الجزيئات الثلاثة جميعها على ثلاث روابط وزوج إلكترون وحيد عند ذرة النيتروجين، مما يعطي ترتيباً هرمياً ثلاثياً حول النيتروجين؛ ولا تحدّد صيغ SMILES الخاصة بها هذه الهندسة.

1.3 — تعيين أطوال الروابط

يجذب الفلور إلكترونات الترابط بقوة أكبر من النيتروجين، في حين يجذبها النيتروجين بقوة أكبر من الهيدروجين. لذلك فإن استبدال ذرة فلور بذرة هيدروجين مرتبطة بالنيتروجين يجعل شحنة النيتروجين أكثر إيجابية تدريجياً. وفي النموذج الكهروستاتيكي المذكور، يعزّز ذلك التجاذب بين النيتروجين وذرات الفلور المستقطبة سلباً، فيقصّر رابطة $N-F$. وبناءً على ذلك،

$$r_{N-F}(NF_3) < r_{N-F}(NHF_2) < r_{N-F}(NH_2F),$$

مما يعطي التعيين الآتي:

$\begin{aligned} r_{N-F}(NF_3) &= 136 \text{ pm}, \\ r_{N-F}(NHF_2) &= 140 \text{ pm}, \\ r_{N-F}(NH_2F) &= 142 \text{ pm}. \end{aligned}$
--

1.4 — تكوّن الفلوريد الثنائي العناصر

الناتج هو ثنائي فلوريد ثنائي النيتروجين، N_2F_2 ، بترابط ذري على الصورة $F-N=N-F$. وتتيح الرابطة المزدوجة بين ذرتي النيتروجين وجود متماكين هندسيين:

- مقرون-(Z)-ثنائي فلورو ديازين، $F/N=N\F$: تقع ذرتا الفلور على الجانب نفسه من الرابطة المزدوجة.
- مفروق-(E)-ثنائي فلورو ديازين، $F/N=N/F$: تقع ذرتا الفلور على جانبيين متقابلين.

كلتا البنيتين مستويتان. وتُرمّز الكيمياء الفراغية للرابطة المزدوجة فيهما بواسطة الشرطات المائلة في صيغ SMILES.

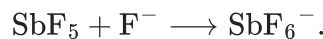
يؤدي اتحاد جزيئين من ثنائي فلورو أمين وحذف جزيئين من فلوريد الهيدروجين إلى



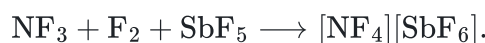
يحتوي كلا الطرفين على ذرتي نيتروجين وذرتي هيدروجين وأربع ذرات فلور.

1.5 — تكوّن ملح رباعي فلورو الأمونيوم

يمكن لمستقبل قوي لأيون الفلوريد أن يثبت الأنيون المقابل المتكوّن أثناء الفلورة. ويُعدّ خماسي فلوريد الأنثيمون، SbF_5 ، مناسباً لأنه يستقبل الفلوريد ليكون سداسي فلورو أنثيمونات(V):



التفاعل الكلي مع ثنائي الفلور، F_2 ، FF ، هو



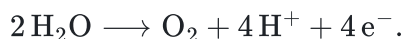
يحتوي الناتج على:

- رباعي فلورو الأمونيوم، NF_4^+ ، $[F(F)(F)(F)][N]$ ، بهندسة رباعية السطوح.
- سداسي فلورو أنثيمونات(V)، SbF_6^- ، $F[Sb(F)(F)(F)(F)(F)]$ ، بهندسة ثمانية السطوح.

تمثل صيغة SMILES للكاشف وحدة أحادية من SbF_5 ، هندستها الجزيئية ثنائية الهرم الثلاثي. وتحدد صيغة SMILES الأيونية المفصلة بنقاط الأيونات المكونة للملح دون تحديد تراصها البلوري.

1.6 — التحلل المائي وانخفاض مردود الأكسجين

يتغير النيتروجين من حالة الأكسدة +5 في NF_4^+ إلى +3 في NF_3 ، مكتسباً إلكترونين لكل ذرة نيتروجين. ويوفر الماء هذه الإلكترونات بتأكسده إلى ثنائي الأكسجين:



اختزال النيتروجين المقابل هو



بجمع هذين التفاعلين وكتابة أيوني فلوريد مع بروتونين على هيئة فلوريد الهيدروجين، نحصل على

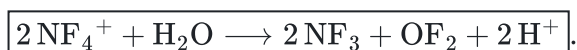


هنا الماء هو H_2O ، وثنائي الأكسجين هو O_2 ، و $\text{O}=\text{O}$ ؛ وأيون الهيدروجين هو H^+ ، $[\text{H}^+]$.

ولذلك تكون النسبة المولية النظرية

$$\left(\frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{NF}_3)} \right)_{\text{main}} = \frac{1}{2}.$$

يؤدي تفاعل منافس محتمل إلى فلورة الماء لتكوين ثنائي فلوريد الأكسجين، FOF ، OF_2 :



في هذا التفاعل، يتغير الأكسجين من حالة الأكسدة -2 إلى +2، محرراً الإلكترونات الأربعة اللازمة لاختزال أيونين من رباعي فلورو الأمونيوم. وثنائي فلوريد الأكسجين جزيء منحنٍ.

ينتج كلا المسارين جزيئاً واحداً من ثلاثي فلوريد النيتروجين لكل أيون من رباعي فلورو الأمونيوم، لكن التفاعل الجانبي لا ينتج أكسجيناً جزيئياً. ولذلك يحافظ على التكوين الكمي لـ NF_3 ، مع خفض النسبة المرصودة $\text{O}_2 : \text{NF}_3$ إلى أقل من 2 : 1.

1.7 — تحديد هوية الملح

لكل مول من ثلاثي فلوريد النيتروجين المتكون، تحتوي النواتج على

$$3 + 2(2.5) = 8$$

مولات من ذرات الفلور. وبذلك يحتوي الملح على ثمانية ذرات فلور لكل ذرة نيتروجين.

باستخدام الكتل المولية الذرية القياسية $M(\text{F}) = 19.00$ و $M(\text{N}) = 14.01 \text{ g mol}^{-1}$ ، تكون كتلة الملح الموافقة لمول واحد من ذرات النيتروجين

$$\frac{8(19.00)}{0.656} = 231.7 \text{ g}.$$

بعد طرح كتلتي النيتروجين والفلور، تكون الكتلة المنسوبة إلى المكون المتبقي

$$231.7 - 14.01 - 8(19.00) = 65.7 \text{ g}$$

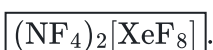
لكل مول من ذرات النيتروجين.

ضعف هذه القيمة هو

$$2(65.7) = 131.4 \text{ g mol}^{-1},$$

وهو ما يطابق الزينون، $M(\text{Xe}) = 131.29 \text{ g mol}^{-1}$. ومن ثم ترافق ذرة زينون واحدة كاتيونين من رباعي فلورو الأمونيوم.

توجد ست عشرة ذرة فلور في كل وحدة صيغة. تنتمي ثمانية منها إلى الكاتيونين، فتبقى ثمانية في الأنيون ثنائي الشحنة السالبة:

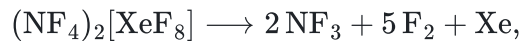


الأيون هو ثماني فلورو زينونات(VI)، XeF_8^{2-} ، $[\text{Xe}-2]$ (F) (F) (F) (F) (F) (F) (F) (F). وللزينون حالة أكسدة +6، لأن

$$x + 8(-1) = -2 \implies x = +6.$$

للأيون هندسة تناسقية على هيئة منشور مربع مضاد، لا ترمزها صيغة SMILES الخاصة به.

معادلة التحلل الموزونة هي



حيث صيغة SMILES للزينون العنصري هي $[\text{Xe}]$. وهذا يعطي

$$\frac{n(\text{F}_2)}{n(\text{NF}_3)} = \frac{5}{2} = 2.5.$$

وأخيراً،

$$M_{\text{المح}} = 2(14.01) + 131.29 + 16(19.00) = 463.31 \text{ g mol}^{-1},$$

و

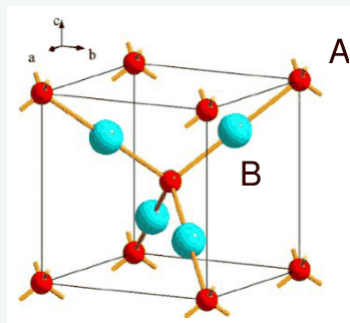
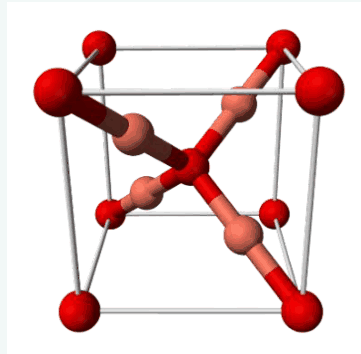
$$w_{\text{F}} = \frac{16(19.00)}{463.31} \times 100\% = 65.6148\% \approx \boxed{65.6\%}.$$

يتحقق كلا الشرطين التجريبيين.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 2: أكسيد النحاس(I)

كان أكسيد النحاس(I) الأحمر من أوائل المواد المستخدمة في إلكترونيات الحالة الصلبة. ويتجدد الاهتمام به في الوقت الحاضر لأنه قد يكون مكوناً غير سام ورخيصاً للخلايا الشمسية.



يوضح الشكلان أعلاه خلية الوحدة المكعبة لبلورة Cu_2O . وثابت الشبكة لهذه البنية هو 427.0 pm.

2.1.1 أي الذرات (A أم B) هي ذرات النحاس؟

ما البنية الأساسية (مكعبة بسيطة، مكعبة متمركزة الوجوه، مكعبة متمركزة الجسم، الماسية) التي تشكلها ذرات A، وما البنية التي تشكلها ذرات B؟

ما أعداد التناسق للذرات؟

2.1.2 احسب أقصر المسافات O–O و Cu–O و Cu–Cu في البنية؟

2.1.3 ما كثافة أكسيد النحاس (I) النقي؟

من العيوب الشائعة في هذه البلورة غياب بعض ذرات النحاس مع بقاء شبكة الأكسجين دون تغيير. دُرِس تركيب إحدى العينات البلورية من هذا النوع، ووُجِد أن 0.2% من جميع ذرات النحاس فيها في حالة الأكسدة +2.

2.2 ما النسبة المئوية لمواقع النحاس الاعتيادية الشاغرة في العينة البلورية؟ وما قيمة x في الصيغة الأولية Cu_{2-x}O للبلورة؟

أكسيد النحاس (I) غير قابل للذوبان في الماء. وهو مستقر في الهواء الجاف، لكن رطوبة الهواء تحفز تحوُّلاً (التفاعل 1). وعند إذابة أكسيد النحاس (I) في حمض الكبريتيك المخفف، يتكوَّن محلول أزرق يحتوي على راسب دون تصاعد غاز (التفاعل 2). وعند استخدام حمض الكبريتيك الساخن المركز، لا يبقى أي راسب، لكن يتكوَّن غاز ذو رائحة (التفاعل 3). ويتكوَّن الغاز نفسه عند إذابة الراسب الناتج من التفاعل 2 في حمض الكبريتيك الساخن المركز.

2.3 اكتب معادلات كيميائية موزونة للتفاعلات (1-3).

يمكن إنتاج أكسيد النحاس (I) بعدة طرق. وتسخين النحاس في الهواء طريقة شائعة لتحضير شبه الموصل Cu_2O . وفي جو من الأكسجين النقي، يمكن للأشكال الثلاثة المحتوية على النحاس (Cu (s) أو Cu_2O (s) أو CuO (s)) أن تتحول بعضها إلى بعض.

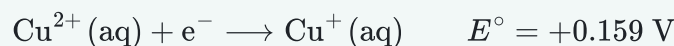
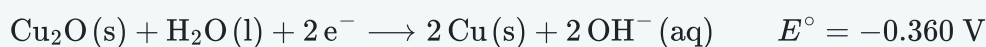
افترض أن بيانات $\Delta_f H^\circ$ و S° المعطاة عند 10^5 Pa مستقلة عن درجة الحرارة:

المركب	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Cu (s)	0	65
O_2 (g)	0	244
CuO (s)	-156	103
Cu_2O (s)	-170	180

2.4 حدّد مجالات درجات الحرارة، إن وُجِدَت، التي يكون فيها النحاس وأكسيده مستقرّين ديناميكياً حرارياً بين 500 و 1500 K في جو من الأكسجين عند 10^5 Pa .

تُعْطى بيانات مهمة عند 298 K. استخدم درجة الحرارة هذه في الحسابات التالية:

$$K_{\text{sp}}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 2 \times 10^{-19}$$



إحدى الطرق الممكنة لإنتاج Cu_2O هي الأكسدة المصعدية للنحاس. فقد يؤدي التحليل الكهربائي لمحلول مائي قاعدي (مثل NaOH) باستخدام مصعد من النحاس ومهبط من البلاتين إلى تكوُّن أكسيد النحاس (I) على المصعد.

2.5 اكتب معادلات أنصاف التفاعلات للعمليات التي تحدث عند القطبين أثناء الإنتاج المصعدي لـ Cu_2O في محلول NaOH باستخدام مهبط من البلاتين ومصعد من النحاس.

ويُعد الاختزال الكهربائي لأيونات النحاس (II) في المحلول طريقة أخرى ممكنة.

2.6.1 اكتب معادلة نصف التفاعل للعملية المهيطة التي تنتج Cu_2O في وسط حمضي.

لنستخدم محلولاً بتركيز $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ من Cu^{2+} ، ولنجر التحليل الكهربائي باستخدام قطبين من البلاتين.

2.6.2 ما أعلى قيمة للأس الهيدروجيني لهذا المحلول يمكن عندها الحفاظ على تركيز النحاس (II) عند $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ ؟

إذا كان الأس الهيدروجيني منخفضاً جداً، يُفضّل الاختزال إلى النحاس الفلزي على تكوّن أكسيد النحاس(I).

2.6.3 ما أدنى قيمة للأس الهيدروجيني يظل عندها الإنتاج المهبطي لـ Cu_2O في محلول Cu^{2+} ($c = 0.100 \text{ mol dm}^{-3}$) ممكناً؟

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **2.1.1: B هو النحاس؛ و A هو الأكسجين.** يشكّل A شبكة فرعية مكعبة متمركزة الجسم؛ ويشكّل B شبكة فرعية مكعبة متمركزة الوجوه. عدد تناسق النحاس هو 2، بتناسق خطي؛ وعدد تناسق الأكسجين هو 4، بتناسق رباعي السطوح.

• **2.1.2:**

$$d_{\text{O-O}} = 369.8 \text{ pm}, \quad d_{\text{Cu-O}} = 184.9 \text{ pm}, \quad d_{\text{Cu-Cu}} = 301.9 \text{ pm}$$

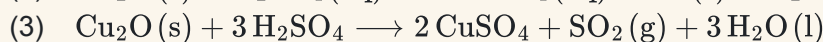
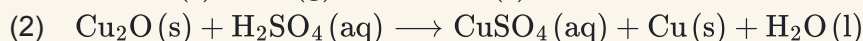
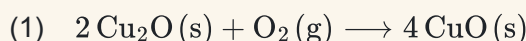
• **2.1.3:**

$$\rho = 6.104 \text{ g cm}^{-3} \approx 6.10 \text{ g cm}^{-3}$$

• **2.2:** النسبة المحسوبة لمواقع النحاس الشاغرة هي $0.20\% \approx 0.1996\%$.

$$x = 0.003992 \approx 0.004, \quad \text{Cu}_{1.996}\text{O}$$

• **2.3:**



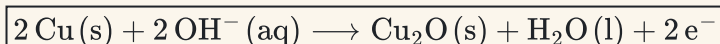
تعزّز الرطوبة التفاعل 1؛ ويُستخدم في التفاعل 3 حمض الكبريتيك الساخن المركز.

• **2.4:** لتكن $T_* = 1479.17 \text{ K}$. يكون CuO مستقرّاً عندما $500 \text{ K} \leq T < T_*$ ؛ ويتعايش الأكسيدان عند T_* ؛ ويكون

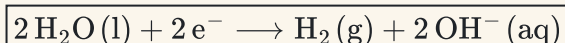
Cu_2O مستقرّاً عندما $T_* < T \leq 1500 \text{ K}$. لا يوجد للنحاس الفلزي مجال استقرار ديناميكي حراري في

الظروف المحددة.

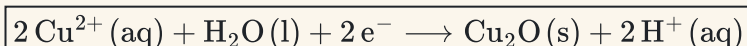
• **2.5:** المصدر النحاسي:



المهبط البلاتيني:



• **2.6.1:**



• **2.6.2:** $\text{pH}_{\text{max}} = 5.15$.

• **2.6.3:** $\text{pH}_{\text{min}} \approx 2.71$ ، وهي القيمة الحدية التي ينغلق عندها مجال الجهد المتاح لإنتاج الأكسيد انتقائياً.

الحل

للأنواع الجزيئية والأيونية المستخدمة أدناه الأسماء وتمثيلات SMILES التالية:

النوع	SMILES
الماء، H_2O	O
ثنائي الأكسجين، O_2	O=O
ثنائي الهيدروجين، H_2	[H][H]
حمض الكبريتيك، H_2SO_4	OS(=O)(=O)O
ثاني أكسيد الكبريت، SO_2	O=S=O
أيون النحاس(I)، Cu^+	[+Cu]
أيون النحاس(II)، Cu^{2+}	[Cu+2]
أيون الهيدروجين، H^+	[+H]
أيون الهيدروكسيد، OH^-	[-OH]
أيون الكبريتات، SO_4^{2-}	S(=O)(=O)[O-][O-]
أيون الصوديوم، Na^+	[+Na]

يُمثل التركيب الأيوني لكبريتات النحاس(II) بصيغة SMILES $[Cu+2].[O-]S(=O)(=O)[O-]$ ، ولهيدروكسيد الصوديوم بالصيغة $[+Na].[OH-]$. أما التمثيلات الأيونية الشكلية لوحدات الصيغة لأكسيد النحاس(I)، وأكسيد النحاس(II)، وهيدروكسيد النحاس(II)، فهي على الترتيب $[+Cu].[+Cu].[O-2].[Cu+2]$ و $[O-2].[Cu+2].[OH-].[OH-]$. لا تصف هذه التمثيلات غير المتصلة الإمالة أو البنى الصلبة الممتدة. وتُوصف هندسة التناسق في الأكسيد صراحةً أدناه.

لحسابات العدية، استخدم الثوابت القياسية $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ و $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ و $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ ، مع الكتلتين الموليتين الذريتين $M(Cu) = 63.55$ و $M(O) = 16.00 \text{ g mol}^{-1}$. وفي حسابات المحاليل المائية، قرب الفعاليات بالتراكيز المنسوبة إلى 1 mol dm^{-3} ، وخذ $pK_w = 14.00$ عند 298 K .

2.1.1 — تحديد الذرات والشبكات الفرعية والتناسق

تشغل ذرات A الأركان الثمانية ومركز الجسم. ومن ثم فإن عددها في خلية الوحدة هو

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

توجد أربع ذرات B بكاملها داخل خلية الوحدة، لذا

$$N_B = 4.$$

تُثبت النسبة 1 : 2 : A : B، إلى جانب التركيب Cu_2O ، أن B هو النحاس و A هو الأكسجين.

يشكل ترتيب A عند الأركان ومركز الجسم بنية مكعبة متمركزة الجسم. وتشكل مواقع B شبكة فرعية مكعبة متمركزة الوجوه، مزاحة بالنسبة إلى نقطة الأصل التقليدية لخلية مكعبة متمركزة الوجوه.

يمكن اختيار مجموعة ملائمة من الإحداثيات الكسرية كما يلي

$$O : (0, 0, 0), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right), \\ Cu : \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \right), \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \right), \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \right), \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4} \right).$$

تقع كل ذرة نحاس في منتصف المسافة بين ذرتي أكسجين على امتداد اتجاه قطر الجسم. وتقع ذرتا الأكسجين المجاورتان لها على استقامة واحدة معها، مما يعطي عدد تناسق 2 وزاوية تناسق 180° .

لكل ذرة أكسجين أربع ذرات نحاس هي الأقرب إليها، وتتجه نحو رؤوس متناوبة لمكعب. وتشكل هذه الذرات رباعي سطوح منتظماً، مما يعطي عدد تناسق 4، بزوايا تبلغ نحو 109.47° .

2.1.2 — أقصر المسافات بين الذرات

لتكن $a = 427.0 \text{ pm}$.

في شبكة الأكسجين الفرعية المكعبة متمركزة الجسم، تكون أقصر مسافة فصل من أحد الأركان إلى مركز الجسم:

$$d_{O-O} = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{\sqrt{3}}{2}a = \boxed{369.8 \text{ pm}}.$$

يقع النحاس في منتصف قطعة مستقيمة كهذه تصل ركنًا بالمركز:

$$d_{Cu-O} = \frac{\sqrt{3}}{4}a = \boxed{184.9 \text{ pm}}.$$

يختلف موقعاً أقرب ذرتي نحاس بمقدار نصف طول حرف الخلية على امتداد كلٍّ من محوريين:

$$d_{Cu-Cu} = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{a}{\sqrt{2}} = \boxed{301.9 \text{ pm}}.$$

2.1.3 — الكثافة

توجد أربع ذرات نحاس وذرتا أكسجين في كل خلية وحدة، وهو ما يقابل $Z = 2$ من وحدات الصيغة Cu_2O .

$$M(Cu_2O) = 2(63.55) + 16.00 = 143.10 \text{ g mol}^{-1}.$$

بما أن

$$a = 427.0 \text{ pm} = 4.270 \times 10^{-8} \text{ cm},$$

فإن حجم خلية الوحدة هو

$$V_{\text{cell}} = a^3 = 7.78545 \times 10^{-23} \text{ cm}^3.$$

إذن

$$\rho = \frac{ZM}{N_A a^3} = \frac{2(143.10)}{(6.022 \times 10^{23})(7.78545 \times 10^{-23})} = \boxed{6.104 \text{ g cm}^{-3}}.$$

2.2 — شواغر النحاس

لتكن $f = 0.002$ نسبة ذرات النحاس الموجودة فعلياً التي تكون نحاساً (II). ويكون متوسط حالة الأكسدة في مواقع النحاس المشغولة

$$(1 - f)(+1) + f(+2) = 1 + f = 1.002.$$

لكل ذرة أكسجين واحدة في $Cu_{2-x}O$ ، يقتضي التعادل الكهربائي أن

$$(2 - x)(1.002) = 2.$$

ومن ثم

$$x = 2 - \frac{2}{1.002} = \frac{0.004}{1.002} = \boxed{0.003992 \approx 0.004}.$$

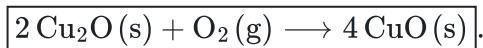
يوجد موقعان اعتياديان للنحاس لكل ذرة أكسجين. وبالتالي تكون النسبة المئوية للمواقع الشاغرة

$$\frac{x}{2} \times 100\% = \frac{0.002}{1.002} \times 100\% = \boxed{0.1996\% \approx 0.20\%}.$$

يسهم كل أيون نحاس (II) بشحنة موجبة إضافية واحدة مقارنةً بالنحاس (I)، معوّضاً غياب أيون نحاس (I) واحد. وينشأ الفرق الصغير بين 0.2000% و 0.1996% من اختلاف المقامين: مواقع النحاس المشغولة مقابل جميع مواقع النحاس الاعتيادية.

2.3 — تفاعلات أكسيد النحاس (I)

في الهواء الرطب، يؤكسد الأكسجين النحاس (I) إلى النحاس (II). ويعزّز الماء التفاعل دون أن يُستهلك في المعادلة الصافية:



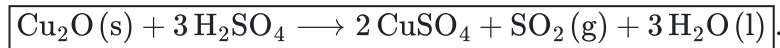
في حمض الكبريتيك المخفف، يخضع النحاس (I) لتفاعل عدم تناسب:



يتأكسد أحد مركزي النحاس (I) إلى النحاس (II)، بينما يُختزل الآخر إلى النحاس الفلزي. وتُكسب أيونات النحاس (II) المميّهة المحلول لونه الأزرق، ويكون النحاس الفلزي هو الناتج الصلب. وبإدراج بروتنة الأكسيد نحصل على



يعمل حمض الكبريتيك الساخن المركز عاملاً مؤكسداً. وتصل كلتا ذرتي النحاس إلى حالة الأكسدة +2، بينما يُختزل الكبريت من +6 إلى +4، منتجاً ثاني أكسيد الكبريت:



وهذا يفسّر أيضاً ذوبان راسب النحاس الناتج من التفاعل 2 في حمض الكبريتيك الساخن المركز مع تصاعد الغاز نفسه:



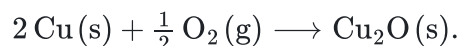
2.4 — مجالات الاستقرار الديناميكي الحراري

عند ضغط الأكسجين المحدد،

$$p_{\text{O}_2} = p^\circ = 10^5 \text{ Pa},$$

وتكون فعالية المواد الصلبة النقية مساوية للواحد. وبالتالي، تساوي طاقات غيبس للتفاعلات قيمها القياسية.

لننظر أولاً في أكسدة النحاس إلى أكسيد النحاس (I):



إنثالبي التفاعل وإنثروبيتها هما

$$\Delta_r H^\circ = -170 \text{ kJ mol}^{-1},$$

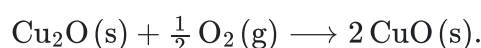
$$\Delta_r S^\circ = 180 - 2(65) - \frac{1}{2}(244) = -72 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

وعليه،

$$\Delta_r G^\circ = -170 + 0.072T \text{ kJ mol}^{-1}.$$

تظل هذه القيمة سالبة في كامل المجال 500–1500 K: إذ تتراوح من -134 إلى -62 kJ mol⁻¹. ومن ثم فإن النحاس الفلزي غير مستقر إزاء الأكسدة في كامل المجال المطلوب.

لمقارنة الأكسيدين، نستخدم



لهذا التفاعل،

$$\Delta_r H^\circ = 2(-156) - (-170) = -142 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta_r S^\circ = 2(103) - 180 - \frac{1}{2}(244) = -96 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

ومن ثم

$$\Delta_r G^\circ = -142 + 0.096T \text{ kJ mol}^{-1}.$$

يتحقق الاتزان بين الأكسيدين عندما تساوي هذه القيمة صفراً:

$$T_* = \frac{142}{0.096} = \boxed{1479.17 \text{ K}}.$$

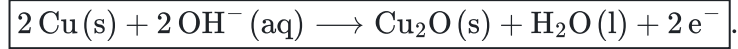
دون T_* ، تكون الأكسدة إلى CuO مفضّلة؛ وفوق T_* ، يكون التفاعل العكسي مفضّلاً.

درجة الحرارة	الطور المحتوي على النحاس المستقر ديناميكياً حرارياً
$500 \text{ K} \leq T < T_*$	CuO (s)
$T = T_*$	يتعايش CuO (s) و Cu ₂ O (s)

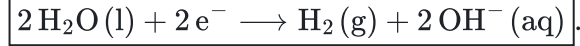
درجة الحرارة	الطور المحتوي على النحاس المستقر ديناميكياً حرارياً
$T_* < T \leq 1500 \text{ K}$	$\text{Cu}_2\text{O (s)}$

2.5 — الإنتاج المصعدي لأكسيد النحاس(II)

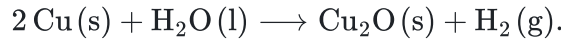
عند المصعد النحاسي، يتأكسد النحاس من حالة الأكسدة 0 إلى +1. وبمعكس نصف تفاعل اختزال الأكسيد المعطى نحصل على



عند المهبط البلاتيني، يُختزل الماء إلى الهيدروجين:

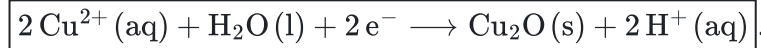


بجمع نصفي التفاعل نحصل على العملية الكلية للتحليل الكهربائي:



2.6.1 — التكوّن المهبطي لأكسيد النحاس(II) في وسط حمضي

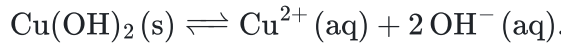
يكتسب كل من أيوني نحاس(II) إلكترونًا واحدًا، فينتج مركزان من النحاس(II). ويزوّد الماء الأكسيد بالأكسجين؛ وبموازنة الهيدروجين في المحلول الحمضي نحصل على



الشحنة الكلية هي +2 في كل طرف.

2.6.2 — أعلى أس هيدروجيني قبل ترسّب هيدروكسيد النحاس(II)

الشرط الحديّ هو التشبّع بهيدروكسيد النحاس(II):



إذن

$$K_{\text{sp}} = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2.$$

عند $[\text{Cu}^{2+}] = 0.100 \text{ mol dm}^{-3}$,

$$[\text{OH}^-]_{\text{max}} = \sqrt{\frac{2 \times 10^{-19}}{0.100}} = \sqrt{2 \times 10^{-18}} = 1.414 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}.$$

وعليه،

$$\text{pOH} = -\log_{10}(1.414 \times 10^{-9}) = 8.8495,$$

$$\text{pH}_{\text{max}} = 14.00 - 8.8495 = 5.1505 \approx 5.15.$$

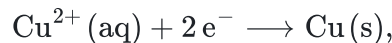
فوق هذه القيمة للأس الهيدروجيني، يمنع الترسيب بقاء تركيز النحاس(II) الذائب عند القيمة المحددة.

2.6.3 — أدنى أس هيدروجيني لإنتاج الأكسيد مهبطياً

عند 298 K، نعرّف معامل نرنست

$$s = \frac{2.303RT}{F} = 0.05913 \text{ V}.$$

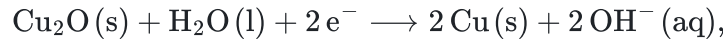
للترسيب المباشر للنحاس،



يكون جهد الاختزال الاتزانى عند التركيز المحدد

$$E_{\text{m}} = 0.337 + \frac{s}{2} \log_{10}(0.100) = 0.337 - \frac{s}{2} = \boxed{0.3074 \text{ V}}.$$

لاختزال أكسيد النحاس(I) إلى النحاس،



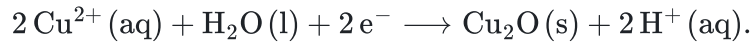
تعطي معادلة نرنست

$$E_o = -0.360 - \frac{s}{2} \log_{10}[\text{OH}^-]^2 = -0.360 - s \log_{10}[\text{OH}^-].$$

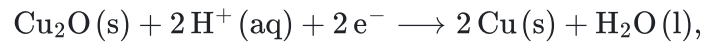
$$\log_{10}[\text{OH}^-] = \text{pH} - 14.00 \text{ باستخدام}$$

$$E_o = -0.360 + s(14.00 - \text{pH}) = 0.4678 - 0.05913 \text{ pH}.$$

لاستخلاص شرط ترسيب الأكسيد، ليرمز E_f إلى جهد الاختزال الاتزانى للتفاعل



بجمع هذا التفاعل مع اختزال الأكسيد المكتوب بصيغته في الوسط الحمضي،



نحصل على



بما أن طاقات غيبس تُجمع، وأن كل نصف تفاعل من نصفي التفاعل المكوّنين ينقل إلكترونين،

$$-2FE_f - 2FE_o = -4FE_m,$$

فإن

$$E_f = 2E_m - E_o.$$

يصبح الترسيب الانتقائي للأكسيد ممكناً عندما يكون جهد ترسيبه أكثر إيجابية من جهد الترسيب المباشر للفلز:

$$E_f > E_m.$$

وباستخدام العلاقة أعلاه، يكافئ ذلك

$$E_m > E_o.$$

لذلك تحقق القيمة الحدية للأس الهيدروجيني

$$0.337 - \frac{s}{2} = -0.360 + s(14.00 - \text{pH}_{\min}).$$

وبإعادة الترتيب،

$$\text{pH}_{\min} = 14.50 - \frac{0.697}{s} = 14.50 - \frac{0.697}{0.0591296} = \boxed{2.7123 \approx 2.71}.$$

عند هذا الحد، تتطابق جهود ترسيب الفلز، وترسيب الأكسيد، واختزال الأكسيد إلى الفلز. وفوقه مباشرةً، يتيح مجال غير صفري لجهد القطب ترسيب الأكسيد دون ترسيب النحاس مباشرةً.

بدمج هذا الحد مع الجزء 2.6.2 نحصل على مجال التشغيل الديناميكي الحراري

$$\boxed{2.71 < \text{pH} \leq 5.15},$$

حيث يمثل الطرف الأعلى بداية التشبع بهيدروكسيد النحاس(II).

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 3: تعيين اليود في الملح الميودن

يمثل نقص اليود مصدر قلق خاص في جورجيا، إذ تقع في منطقة يندر فيها اليود في التربة والماء. ويمكن الوقاية من نقص اليود بفعالية وبتكلفة منخفضة إذا دُعِمَ الملح المخصص للاستهلاك البشري بكميات صغيرة من اليود. ولذلك تكتسب طرائق تحليل محتوى الملح من اليود أهمية كبيرة. وتنص اللوائح الحالية في جورجيا على أن يحتوي الملح الميودن على ما بين 25 - 55 ppm من اليود (1 ppm = 1 mg يود/kg ملح).

تُجرى يودنة معظم الملح بتدعيمه بيودات البوتاسيوم (KIO_3). ويمكن تعيين محتوى عينات الملح من اليودات باستخدام المعايرة اليودومترية. وفي إجراء نموذجي، تُذاب 10.000 g من عينة ملح ميودن في 100 cm^3 من محلول مائي من HCl ($c = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$) أُضيفت إليه 1.0 g من KI . ثم يُعَايَر المحلول بمحلول مائي من ثيوكبريتات الصوديوم ($c = 0.00235 \text{ mol dm}^{-3}$) حتى نقطة النهاية باستخدام النشا؛ ويتطلب ذلك 7.50 cm^3 من محلول المعاير.

3.1.1 اكتب معادلة أيونية صافية موزونة للتفاعل الذي يحدث عندما تتفاعل اليودات مع فائض من اليوديد في محلول حمضي.

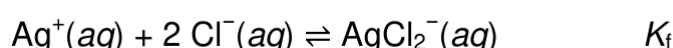
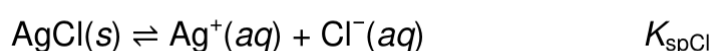
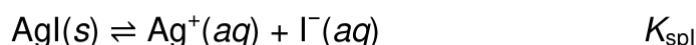
3.1.2 اكتب معادلة أيونية صافية موزونة للتفاعل الذي يحدث أثناء المعايرة بالثيوكبريتات.

3.1.3 احسب مستوى اليودنة، بوحدة ppm، لعينة الملح هذه.

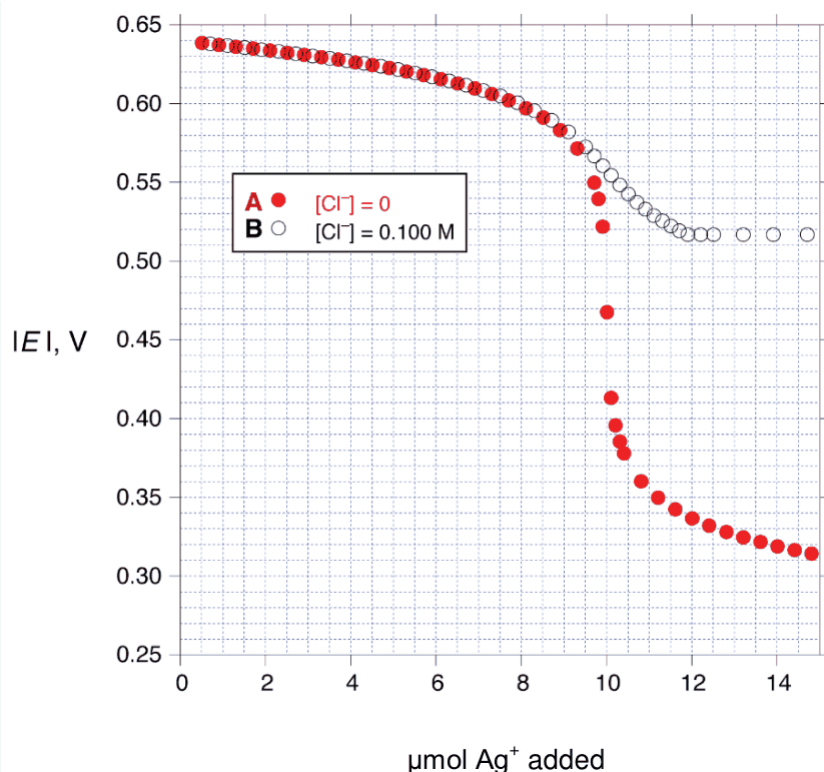
من المواد الأقل شيوعاً في يودنة الملح يوديد البوتاسيوم، الذي لا يمكن قياسه بسهولة بالمعايرة اليودومترية.

إحدى الطرائق الممكنة لتحليل اليوديد بوجود الكلوريد هي المعايرة الجهدية. إلا أن هذه الطريقة لا تتسم بدقة عالية بوجود كميات كبيرة من الكلوريد. وفي هذه الطريقة، يُغمر سلك فضي في المحلول المراد تحليله (المحتوي على اليوديد والكلوريد)، وتُضاف أيونات الفضة تدريجياً إلى المحلول. ويُقاس جهد السلك الفضي بالنسبة إلى قطب مرجعي يتكون من سلك فضي في محلول من $AgNO_3$ ($c = 1.000 \text{ mol dm}^{-3}$). وتكون الجهود المقاسة سالبة، وتُؤرَد القيم المطلقة لهذه الجهود. يبلغ حجم المحلول المراد تحليله 1.000 dm^3 (ويمكنك افتراض أنه لا يتغير عند إضافة أيونات الفضة)، وتكون $t = 25.0^\circ C$.

تتحكم في نتائج هذه التجربة ثلاثة اتزانات: ذوبانية $AgI(s)$ و $[K_{spI}]$ و $AgCl(s)$ و $[K_{spCl}]$ وتكون $AgCl_2^-(aq)$ و $[K_f]$. (يُكوّن اليوديد أيضاً أيونات معقدة مع الفضة، ولكن يمكن إهمال ذلك عند تراكيز اليوديد المنخفضة جداً الموجودة في هذه التجربة).



تُعرض أدناه نتائج تجربتين لقياس الجهد المرصود بدلالة عدد مولات أيونات الفضة المضافة. أُجريت التجربة **A** (دوائر مصمتة) باستخدام 1.000 dm^3 من محلول يوديد تركيزه $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ولا يحتوي على أيونات الكلوريد. وأُجريت التجربة **B** (دوائر مفرغة) باستخدام 1.000 dm^3 من محلول تركيز اليوديد فيه $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ وتركيز الكلوريد فيه يساوي $1.00 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$.



المضافة $\mu\text{mol Ag}^+$	التجربة A، $ E $, V	التجربة B، $ E $, V
1.00	0.637	0.637
3.00	0.631	0.631
5.00	0.622	0.622
7.00	0.610	0.609
9.00	0.584	0.581
10.0	0.558	0.468
11.0	0.531	0.355
12.0	0.517	0.337
13.0	0.517	0.327
15.0	0.517	0.313

3.2.1 اختر بيانات مناسبة من التجريبتين واستخدمها لحساب حاصل الإذابة لـ AgI ، (K_{spI}).

3.2.2 اختر بيانات مناسبة من التجريبتين واستخدمها لحساب حاصل الإذابة لـ AgCl ، (K_{spCl}).

3.2.3 اختر بيانات مناسبة من التجريبتين واستخدمها لحساب K_f . قد تحتاج إلى استخدام قيم K_{spI} أو K_{spCl} لإجراء هذا الحساب. وإذا لم تتمكن من إجراء الحسابات في **3.2.1** أو **3.2.2**، فيمكنك استخدام القيمتين الافتراضيتين $K_{\text{spI}} = 1.00 \times 10^{-15}$ و $K_{\text{spCl}} = 1.00 \times 10^{-9}$ دون خصم درجات.

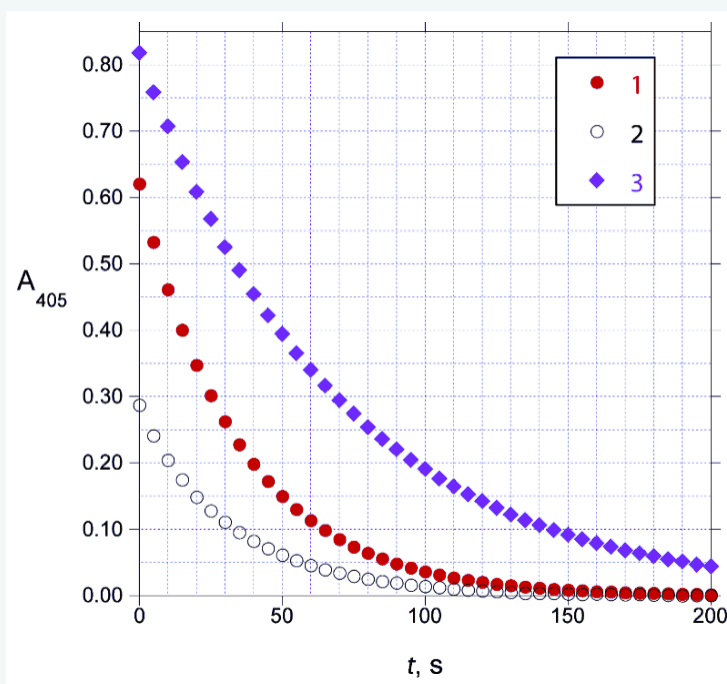
تستخدم طريقة تحليلية أكثر ملاءمة من الناحية العملية، لعدم تأثرها بوجود الكلوريد، تفاعل ساندل-كولثوف. وهو تفاعل H_3AsO_3 مع Ce(IV) لإنتاج Ce(III) في محلول حمضي، ويحفزه أيون اليوديد بقوة.

3.3.1 اكتب معادلات أيونية صافية موزونة لتفاعل السيريوم(IV) مع H_3AsO_3 في محلول حمضي، وكذلك لتفاعل السيريوم(IV) مع نوع كيميائي يحتوي على عنصر اليود، وتفاعل H_3AsO_3 مع نوع كيميائي يحتوي على عنصر اليود، بحيث يمكن أن تفسر بصورة معقولة تحفيز اليوديد للتفاعل الصافي.

يمكن تتبع تفاعل Ce(IV) مع H_3AsO_3 بقياس الامتصاصية عند 405 nm، إذ إن Ce(IV) يرتقالي اللون ويمتص بدرجة كبيرة عند 405 nm، بينما تكون التفاعلات والنواتج الأخرى عديمة اللون ولا تمتص بدرجة ملحوظة. أُجريت ثلاث تجارب، جميعها في 0.50 mol dm^{-3} من H_2SO_4 عند 25.0°C ، باستخدام التراكيز الابتدائية الآتية:

التجربة	$(\text{mol dm}^{-3}), [\text{H}_3\text{AsO}_3]_0$	$(\text{mol dm}^{-3}), [\text{Ce(IV)}]_0$	$(\text{mol dm}^{-3}), [\text{I}^-]_0$
1	0.01250	0.00120	$1.43 \cdot 10^{-6}$
2	0.00625	0.00060	$1.43 \cdot 10^{-6}$
3	0.01250	0.00120	$7.16 \cdot 10^{-7}$

بدأ محلل التفاعلات بمزج الكواشف في خلية قياس ضوئية. وبعد تأخير قصير متفاوت المدة، بدأت قياسات الامتصاصية، وسُجِّل القياس الأول عند $t = 0 \text{ s}$. وتُعرض البيانات المتحصل عليها أدناه:



t, s	التجربة 1، A_{405}	التجربة 2، A_{405}	التجربة 3، A_{405}
0	0.621	0.287	0.818
20	0.348	0.149	0.608
40	0.198	0.083	0.455
60	0.113	0.046	0.340
80	0.064	0.025	0.254
100	0.037	0.014	0.191

في هذه الظروف (0.5 mol dm^{-3} من H_2SO_4 ، 25.0°C)، يمكن كتابة قانون سرعة التفاعل على الصورة

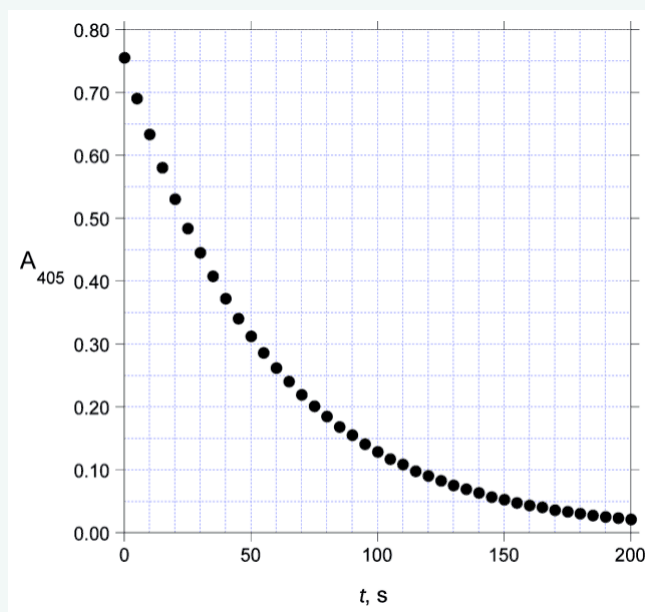
$$\text{السرعة} = k[\text{H}_3\text{AsO}_3]^m[\text{Ce(IV)}]^n[\text{I}^-]^p$$

حيث m و n و p أعداد صحيحة.

3.3.2. عيّن قيم m و n و p ، واحسب قيمة k (مع الحرص على تحديد وحداته).

تُذاب عينة من الملح الميودن كتلتها 1.000 g في الماء للحصول على 10.00 cm^3 من المحلول. ويُضاف جزء حجمي مقداره 0.0500 cm^3 من هذا المحلول إلى مزيج من 1.000 cm^3 من محلول بتركيز $0.025 \text{ mol dm}^{-3}$ من H_3AsO_3 في محلول بتركيز 0.5 mol dm^{-3} من H_2SO_4 ، و 0.800 cm^3 من محلول بتركيز 0.5 mol dm^{-3} من H_2SO_4 . ويُضاف إلى هذا المزيج

0.200 cm³ من محلول بتركيز 0.0120 mol dm⁻³ من Ce(NH₄)₂(NO₃)₆ في محلول بتركيز 0.5 mol dm⁻³ من H₂SO₄، وتُقاس الامتصاصية عند 405 nm بدلالة الزمن عند C°25.0:



A_{405}	t, s
0.756	0
0.531	20
0.373	40
0.262	60
0.185	80
0.129	100

3.3.3. احسب مستوى اليودنة، بوحدة ppm، لعينة الملح هذه.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

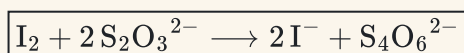
الإجابات

تُورد أسماء الأنواع الكيميائية وصيغ SMILES في الأجزاء المقابلة من الحل. وتستخدم ثوابت الاتزان أدناه اصطلاح التراكيز.

• 3.1.1



• 3.1.2



• 3.1.3 37.3 ppm من اليود.

• 3.2.1

$$K_{\text{spI}} \approx 1.5 \times 10^{-16} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

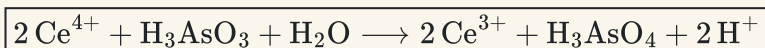
• 3.2.2

$$K_{\text{spCl}} \approx 1.8 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

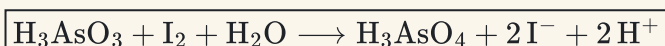
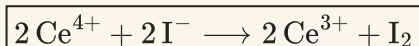
• 3.2.3

$$K_f \approx 1.1 \times 10^5 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2}$$

• 3.3.1 التفاعل الكلي:



دورة تحفيزية معقولة هي:



• 3.3.2

$$m = 0, \quad n = 1, \quad p = 1$$

$$k \approx 2.0 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

تُعرّف السرعة هنا بأنها سرعة اختفاء السيريوم(IV)، $-d[\text{Ce}^{4+}]/dt$.

• 3.3.3 46 ppm نحو من اليود.

الحل

تستخدم الحسابات العددية $M(\text{I}) = 126.90 \text{ g mol}^{-1}$ وعند 25.0°C تكون $2.303RT/F = 0.05916 \text{ V}$.
تحدد صيغة SMILES أدناه كيفية ترابط الذرات أو التركيب الأيوني. وهي لا تُمثّل الإذابة في الماء، أو الشبكات البلورية، أو انتقالات الإلكترونات الموصوفة بالكلمات.

3.1.1

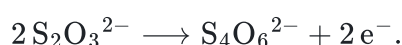
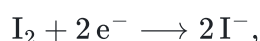
تحتوي اليودات على اليود بحالة أكسدة +5، بينما يحتوي اليوديد على اليود بحالة أكسدة -1. ويكون كلاهما اليود الجزيئي، الذي تكون حالة أكسدته صفراً. وبذلك يستقبل أيون يودات واحد الإلكترونات الخمسة التي تمنحها خمسة أيونات يوديد. وتؤدي موازنة الأكسجين والهيدروجين في المحلول الحمضي إلى



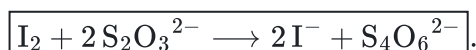
الأنواع الكيميائية هي اليودات، IO_3^- ، $\text{I} (= \text{O}) = \text{O} [-\text{O}]$ ؛ واليوديد، I^- ، $[-\text{I}]$ ؛ والبروتون، H^+ ، $[\text{+H}]$ ؛ واليود الجزيئي، I_2 ، II ؛ والماء، H_2O ، O .

3.1.2

يُختزل اليود إلى يوديد، بينما يتأكسد أيونا ثيوكبريتات إلى أيون رباعي الثيونات واحد:



بجمع نصف التفاعل هذين نحصل على



صيغة SMILES للثيوكبريتات، $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ، هي $[\text{S} (= \text{O}) (= \text{O}) [-\text{O}]] [-\text{O}]$. وصيغة SMILES لرباعي الثيونات، $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ، هي $[\text{S} (= \text{O}) (= \text{O}) \text{SSS} (= \text{O}) (= \text{O}) [-\text{O}]] [-\text{O}]$.

3.1.3

يُنتج مول واحد من اليودات ثلاثة مولات من اليود، يستهلك كل منها مولين من الثيوكبريتات. ولذلك،

$$n(\text{IO}_3^-) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{6}.$$

كمية مادة الثيوكبريتات المستخدمة هي

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.00235 \text{ mol dm}^{-3})(7.50 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 1.7625 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

ومن ثم،

$$n(\text{IO}_3^-) = 2.9375 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

يحتوي كل أيون يودات على ذرة يود واحدة. ولذلك تكون كتلة اليود الموجود أصلاً في الملح

$$m_{\text{I}} = (2.9375 \times 10^{-6})(126.90) = 3.7277 \times 10^{-4} \text{ g} = 0.37277 \text{ mg}.$$

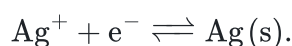
لا يُحتسب اليوديد المضاف بوصفه كاشفاً ضمن اليود الموجود أصلاً في العينة. وعليه،

$$\text{مستوى اليودنة} = \frac{0.37277 \text{ mg}}{0.010000 \text{ kg}} = \boxed{37.3 \text{ ppm}}.$$

تقع هذه القيمة ضمن المجال المذكور، وهو 25–55 ppm.

3.2.1

بالنسبة إلى قطب الفضة،



صيغة SMILES لأيون الفضة (I) هي $[\text{Ag}^+]$ ؛ وتُمثل الفضة العنصرية بالصيغة $[\text{Ag}]$.

للقطبين جهد القطب القياسي نفسه، الذي يُلغى عند طرح جهديهما. وبما أن التركيز المرجعي يساوي $1.000 \text{ mol dm}^{-3}$ ، فإن

$$E = 0.05916 \log_{10} \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{1.000 \text{ mol dm}^{-3}} \right).$$

ولأن القيمة الموردة هي $-E$ ، فإن $|E|$

$$\boxed{[\text{Ag}^+] = 10^{-|E|/0.05916} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

نختار التجربة A عند إضافة $10.0 \mu\text{mol}$ من الفضة. وكمية مادة اليوديد الابتدائية هي أيضاً

$$(1.000 \text{ dm}^3)(1.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}) = 10.0 \mu\text{mol}.$$

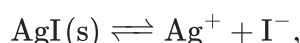
إذن، هذه نقطة التكافؤ. ولا توجد معقدات كلوريد، ويقتضي تساوي الكميّتين التحليليتين للفضة واليوديد أن يكون

$$[\text{Ag}^+] = [\text{I}^-].$$

وباستخدام $|E| = 0.468 \text{ V}$ ،

$$[\text{Ag}^+] = 10^{-0.468/0.05916} = 1.23 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}.$$

لاتزان الذوبان



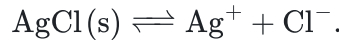
نحصل على

$$K_{\text{spI}} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = (1.23 \times 10^{-8})^2 = \boxed{1.5 \times 10^{-16} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}.$$

صيغة SMILES التي تصف التركيب الأيوني ليوديد الفضة (I)، AgI ، هي $[\text{Ag}^+].[\text{I}^-]$ ؛ وهي لا تُمثل شبكته البلورية.

3.2.2

في التجربة B، يصبح الجهد ثابتاً عند $|E| = 0.517 \text{ V}$. ويشير هذا الجزء الأفقي إلى ترسب كلوريد الفضة:



يبقى تركيز الكلوريد المرتفع مساوياً تقريباً لـ $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ ، ولذلك فإن وجود المحلول مع كلوريد الفضة الصلب يثبت تركيز الفضة الحرة.

من جهد الجزء الأفقي،

$$[\text{Ag}^+] = 10^{-0.517/0.05916} = 1.82 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}.$$

وبناءً على ذلك،

$$K_{\text{spCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (1.82 \times 10^{-9})(0.100) = \boxed{1.8 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}.$$

صيغة SMILES للكلوريد هي $[\text{-Cl}]$. وصيغة SMILES التي تصف التركيب الأيوني لكلوريد الفضة (I)، AgCl ، هي $[\text{+Ag}]$. $[\text{-Cl}]$.

3.2.3

نختار التجربة B عند إضافة $10.0 \mu\text{mol}$ من الفضة، حيث $|E| = 0.558 \text{ V}$. ويكون تركيز الفضة الحرة

$$[\text{Ag}^+] = 10^{-0.558/0.05916} = 3.70 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}.$$

عند هذه النقطة، لم يترسب كلوريد الفضة بعد، لأن

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \approx 3.70 \times 10^{-11} < K_{\text{spCl}}.$$

يوجد يوديد الفضة الصلب، مما يعطي

$$[\text{I}^-] = \frac{K_{\text{spI}}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1.51 \times 10^{-16}}{3.70 \times 10^{-10}} = 4.08 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

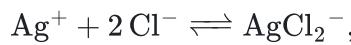
الكميتان الكليتان للفضة واليوديد متساويتان. وبطرح معادلتَي موازنة المادة لهما، يُلغى راسب يوديد الفضة، ويتبقى

$$[\text{I}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}_2^-].$$

ولذلك،

$$[\text{AgCl}_2^-] = 4.08 \times 10^{-7} - 3.70 \times 10^{-10} \approx 4.07 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

بالنسبة إلى



يكون ثابت التكون

$$K_f = \frac{[\text{AgCl}_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]^2}.$$

كمية الكلوريد المرتبط في المعقد مهمة مقارنةً بـ $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ ، ولذلك

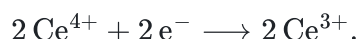
$$K_f = \frac{4.07 \times 10^{-7}}{(3.70 \times 10^{-10})(0.100)^2} = \boxed{1.1 \times 10^5 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2}}.$$

المعقد هو ثنائي كلوريدوأرجنتات (I)، AgCl_2^- ، وصيغة SMILES ذات الروابط التناسقية له هي $[\text{-Cl}] \rightarrow [\text{+Ag}] \leftarrow [\text{-Cl}]$. وهندسته التناسقية خطية؛ ولا تحد صيغة SMILES هذه الهندسة.

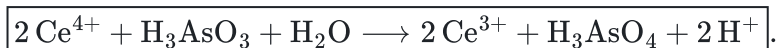
3.3.1

يتأكسد الزرنيخ من +3 إلى +5، مطلقاً إلكترونين. ويستقبل كل أيون سيريوم (IV) إلكترونًا واحدًا:





ومن ثم يكون التفاعل الكلي



الأنواع الكيميائية التي أُدخلت هنا هي:

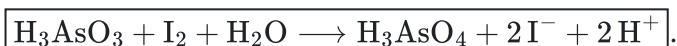
النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
H_3AsO_3	حمض الزرنيخوز	<chem>O[As](O)O</chem>
H_3AsO_4	حمض الزرنيخيك	<chem>O=[As](O)(O)O</chem>
Ce^{4+}	أيون السيريوم(IV)	<chem>[Ce+4]</chem>
Ce^{3+}	أيون السيريوم(III)	<chem>[Ce+3]</chem>

تنظم ذرات الأكسجين حول الزرنيخ في ترتيب هرمي ثلاثي في حمض الزرنيخوز، وفي ترتيب رباعي السطوح تقريباً في حمض الزرنيخيك.

تتكون دورة تحفيزية معقولة من أكسدة اليوديد بالسيريوم(IV)،



يتبعها اختزال اليود بـحمض الزرنيخوز،



يؤدي جمع هذين التفاعلين إلى إلغاء كل من اليود واليوديد، ويعيد إنتاج التفاعل الكلي. ويتجدد اليوديد، مما يتيح له العمل بوصفه حفازاً. تصف هذه الخطوات الموزونة دورة أكسدة واختزال معقولة؛ وليس من الضروري أن تكون تفاعلات أولية.

3.3.2

وفقاً لقانون بير-لامبرت،

$$A_{405} = \epsilon l [\text{Ce}^{4+}],$$

ولذلك تتناسب الامتصاصية طردياً مع تركيز السيريوم(IV).

يوجد حمض الزرنيخوز بفائض كبير. وحتى الاستهلاك الكامل للسيريوم(IV) لن يستهلك إلا نسبة

$$\frac{[\text{Ce}^{4+}]_0}{2[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0} = \frac{0.00120}{2(0.01250)} = 0.0480$$

من حمض الزرنيخوز في التجربة 1، أي 4.80%. وتنطبق النسبة نفسها على التجارب الأخرى. ولذلك يمكن التعامل مع تركيزه على أنه ثابت تقريباً عند تعيين رتب التفاعل.

تكون الرسوم البيانية لـ $\ln A_{405}$ مقابل الزمن خطوطاً مستقيمة تقريباً. ولذلك يتناقص تركيز السيريوم(IV) وفق حركية من الرتبة الأولى:

$$-\frac{d[\text{Ce}^{4+}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{Ce}^{4+}], \quad \ln A_{405}(t) = \ln A_{405}(0) - k_{\text{obs}}t.$$

وعليه،

$$n = 1.$$

يؤثر التأخير المتفاوت قبل القياس الأول في الجزء المقطوع من المحور، لا في الميل. ولذلك يجب ألا تُعدّ القيمة المقاسة $A_{405}(0)$ مساوية للامتصاصية مباشرة بعد المزج.

تعطي الملاءمات الخطية باستخدام النقاط الست جميعها:

التجربة	s^{-1}, k_{obs}
1	2.820×10^{-2}

التجربة	s^{-1}, k_{obs}
2	3.007×10^{-2}
3	1.455×10^{-2}

فعلى سبيل المثال، تعطي النقطتان الطرفيتان للتجربة 1 النتيجة نفسها تقريباً:

$$k_{\text{obs},1} = \frac{\ln(0.621/0.037)}{100 \text{ s}} = 2.820 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

عندما تكون $n = 1$,

$$k_{\text{obs}} = k[\text{H}_3\text{AsO}_3]^m [\text{I}^-]^p.$$

للتجربتين 1 و2 تركيز اليوديد نفسه. ويُبقي خفض تركيز حمض الزرنيخوز إلى النصف قيمة k_{obs} دون تغير تقريباً. وبما أن الرتب أعداد صحيحة، فإن

$$m = 0.$$

للتجربتين 1 و3 التركيزان الابتدائيان نفسيهما لحمض الزرنيخوز والسيريوم(IV). ويؤدي خفض تركيز اليوديد إلى النصف إلى خفض k_{obs} إلى النصف تقريباً:

$$\frac{k_{\text{obs},1}}{k_{\text{obs},3}} \approx 1.94, \quad \frac{[\text{I}^-]_{0,1}}{[\text{I}^-]_{0,3}} \approx 2.00.$$

ولذلك،

$$p = 1.$$

قانون السرعة، باستخدام سرعة اختفاء السيريوم(IV)، هو

$$-\frac{d[\text{Ce}^{4+}]}{dt} = k[\text{Ce}^{4+}][\text{I}^-].$$

التقديرات الفردية لـ k هي

$$\begin{aligned} k_1 &= \frac{0.02820}{1.43 \times 10^{-6}} = 1.97 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \\ k_2 &= \frac{0.03007}{1.43 \times 10^{-6}} = 2.10 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \\ k_3 &= \frac{0.01455}{7.16 \times 10^{-7}} = 2.03 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

وتؤيد هذه التقديرات القيمة التمثيلية

$$k \approx 2.0 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

3.3.3

بالنسبة إلى العينة المجهولة، تتناقص الامتصاصية مرة أخرى تناقصاً أسياً. ومن النقطتين الطرفيتين،

$$k_{\text{obs,sample}} = \frac{\ln(0.756/0.129)}{100 \text{ s}} = 1.768 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

بما أن $k_{\text{obs}} = k[\text{I}^-]$ ، فإن

$$[\text{I}^-]_{\text{mixture}} = \frac{1.768 \times 10^{-2}}{2.0 \times 10^4} \approx 8.84 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

يشمل الحجم الكلي للتفاعل الجزء الحجمي المأخوذ من محلول الملح:

$$V_{\text{mixture}} = 0.0500 + 1.000 + 0.800 + 0.200 = 2.050 \text{ cm}^3.$$

ومن ثم تكون كمية مادة اليوديد في الجزء الحجمي

$$n_{\text{aliquot}} = (8.84 \times 10^{-7})(2.050 \times 10^{-3}) \approx 1.81 \times 10^{-9} \text{ mol.}$$

يمثل الجزء الحجمي الكسر 0.0500/10.00 من المحلول الأصلي، ولذلك تحتوي عينة الملح الأصلية التي كتلتها 1.000 g على

$$n_{\text{I}} = n_{\text{aliquot}} \frac{10.00}{0.0500} \approx 3.62 \times 10^{-7} \text{ mol.}$$

وتكون كتلة اليود فيها، تبعاً لذلك،

$$m_{\text{I}} = (3.62 \times 10^{-7})(126.90) \approx 4.60 \times 10^{-5} \text{ g} = 0.0460 \text{ mg.}$$

وأخيراً،

$$\text{مستوى اليودنة} = \frac{0.0460 \text{ mg}}{0.001000 \text{ kg}} \approx \boxed{46 \text{ ppm}}.$$

تقع هذه العينة أيضاً ضمن المجال المحدد، وهو 25–55 ppm.

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

المسألة 4: الحركية الكيميائية: معالجة المياه وتحلل المستحضرات الصيدلانية

تطبيق الدراسات الحركية في معالجة المياه

تُعدّ النفايات الصناعية سبباً رئيسياً لتلوث المياه، وتُجرى الدراسات الحركية في المختبر لتصميم عمليات معالجة مياه الصرف. ويُعدّ 1,4-ديوكسان، المعروف أكثر باسم الديوكسان ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$)، وهو مذيب صناعي وناقل ثانوي، من الملوثات المهمة للمياه. ويمكن أكسدته إلى مواد كيميائية غير خطيرة باستخدام مؤكسدات مثل البيروكسوثنائي كبريتات أو الأوزون أو بيروكسيد الهيدروجين. ترد أدناه البيانات التي جُمعت في الدراسة الحركية لأكسدة الديوكسان باستخدام بيروكسوثنائي كبريتات البوتاسيوم ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) مؤكسداً و AgNO_3 حفازاً عند $T = 303.15 \text{ K}$. وقد جرت متابعة التفاعل بتقدير كمية البيروكسوثنائي كبريتات غير المتفاعلة. وكان تركيز AgNO_3 المستخدم في هذه الدراسة $1.00 \cdot 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3}$.

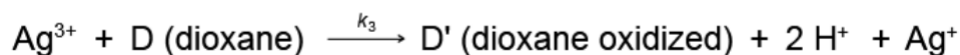
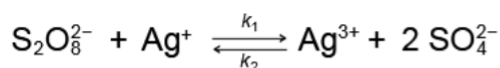
التجربة	الديوكسان / mmol dm^{-3}	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ / mmol dm^{-3}	السرعة الابتدائية / $\text{mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$
1	0.0100	2.50	$1.661 \cdot 10^{-2}$
2	0.0100	5.10	$3.380 \cdot 10^{-2}$
3	0.00500	13.8	$9.200 \cdot 10^{-2}$
4	0.0110	13.8	$9.201 \cdot 10^{-2}$

في كثير من البلدان، يُحدّد الحد الأقصى المقبول لتركيز الديوكسان في مياه الشرب بأنه $0.35 \mu\text{g dm}^{-3}$.

تحتوي عينة مياه على تركيز ابتدائي من الديوكسان مقداره $40.00 \mu\text{g dm}^{-3}$. افترض أن أكسدة 1 mol من الديوكسان تتطلب 1 mol من البيروكسوثنائي كبريتات. وكان تركيز AgNO_3 المستخدم في هذه الدراسة $1.00 \times 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3}$.

4.1.1. احسب الزمن بالدقائق الذي يجب أن تستمر خلاله عملية الأكسدة للوصول إلى المستوى المقبول من الديوكسان عند 303.15 K، إذا كان التركيز الابتدائي لـ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ هو $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. افترض أن قانون السرعة المستنتج من البيانات أعلاه صالح في هذه الظروف.

اقترحت آليات مختلفة لأكسدة الديوكسان بالبيروكسوثنائي كبريتات. وقد اقترح ميسرا وغوش (1963) الآلية التالية:



4.1.2 بافتراض أن Ag(III) في حالة مستقرة، استنتج معادلة سرعة أكسدة الديوكسان.

4.1.3 أيّ العبارات التالية صحيحة؟

(A) تتفق معادلة السرعة المستندة إلى الآلية الواردة في 4.1.2، عند التراكيز العالية جداً من الديوكسان، مع البيانات التجريبية في 4.1.1.

(B) تتفق معادلة السرعة المستندة إلى الآلية الواردة في 4.1.2، عند التراكيز المنخفضة جداً من الديوكسان، مع البيانات التجريبية في 4.1.1.

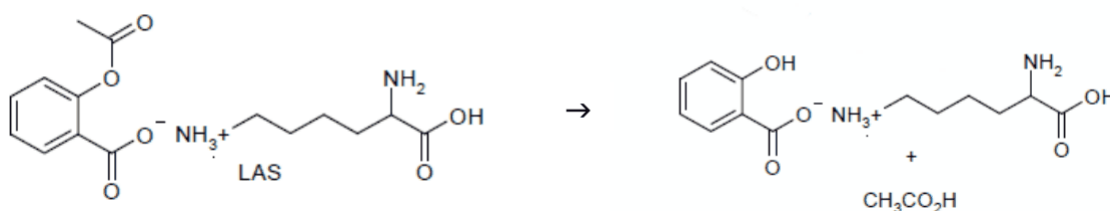
(C) وحدات ثابت السرعة المرصود هي $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ عند التراكيز العالية جداً من الديوكسان.

(D) وحدات ثابت السرعة المرصود هي $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ عند التراكيز المنخفضة جداً من الديوكسان.

تحلل المستحضرات الصيدلانية - نظرة عامة على الحركية

تكتسب الدراسات الحركية أهمية في تحديد مدة صلاحية المستحضر الصيدلاني. ويمكن لعدة تفاعلات كيميائية أن تؤثر في مدة صلاحية المستحضرات الصيدلانية، وتعتمد سرعات هذه التفاعلات على ظروف مثل الأس الهيدروجيني ودرجة الحرارة والرطوبة.

تُوصف أسيتيل ساليسيلات الليسرين (LAS) مسكنًا للألم ومضادًا للالتهاب تحت الاسم التجاري أسبيجيك. وينتج عن التحلل المائي لـ LAS ساليسيلات الليسرين وحمض الأسيتيك.



يمكن أن يجري التحلل المائي لـ LAS عبر ثلاثة مسارات مختلفة: (a) محفّز بالحمض، و(b) غير محفّز، و(c) محفّز بالقاعدة.

إذا كان [LAS] يرمز إلى تركيز LAS عند الزمن t ، فإن السرعة الكلية لتفاعل التحلل المائي يمكن كتابتها كما يلي

$$-\frac{d[\text{LAS}]}{dt} = k_{\text{H}}[\text{LAS}][\text{H}^+] + k_{\text{O}}[\text{LAS}] + k_{\text{OH}}[\text{LAS}][\text{OH}^-]$$

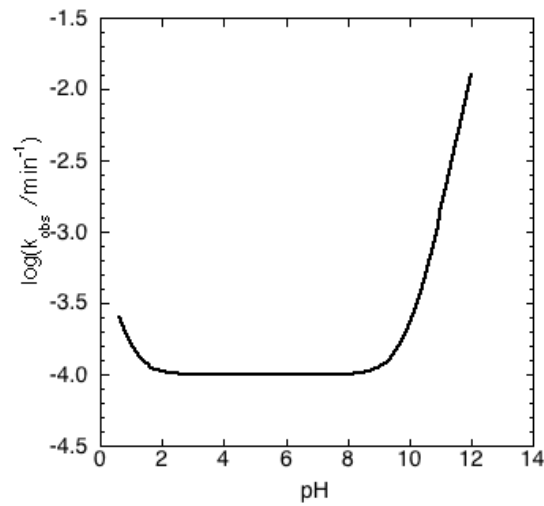
حيث إن k_{H} و k_{O} و k_{OH} هي ثوابت السرعة لمسارات التحلل المائي المحفّز بالحمض وغير المحفّز والمحفّز بالقاعدة، على الترتيب. ويُعرّف ثابت السرعة الكلي كما يلي:

$$-\frac{d[\text{LAS}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{LAS}]$$

4.2.1 اكتب تعبيراً لـ k_{obs} بدلالة k_{H} و k_{O} و k_{OH} و $[\text{H}^+]$.

أُجري التحلل المائي لـ LAS عند 298.15 K وعند قيم مختلفة للأس الهيدروجيني (من 0.50 إلى 13.0). وقد ضمن استخدام تركيز ابتدائي منخفض جداً من LAS عدم تغير الأس الهيدروجيني أثناء التفاعل.

يوضح الرسم البياني التالي اعتماد التحلل المائي لـ LAS على الأس الهيدروجيني.



4.2.2 أيّ العبارات التالية صحيحة؟

(A) $k_{\text{obs}} \approx k_0$ عند $\text{pH} = 12$

(B) $k_{\text{obs}} \approx k_0$ عند $\text{pH} = 5.0$

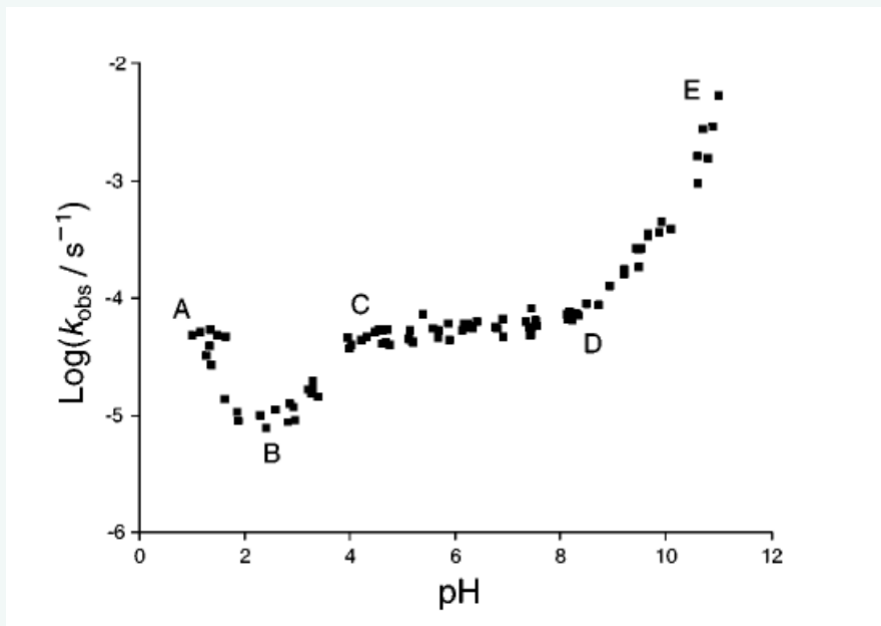
(C) تزداد سرعة التفاعل عندما يتغير الأس الهيدروجيني من 0.50 إلى 1.0.

(D) تزداد سرعة التفاعل عندما يتغير الأس الهيدروجيني من 10 إلى 12.

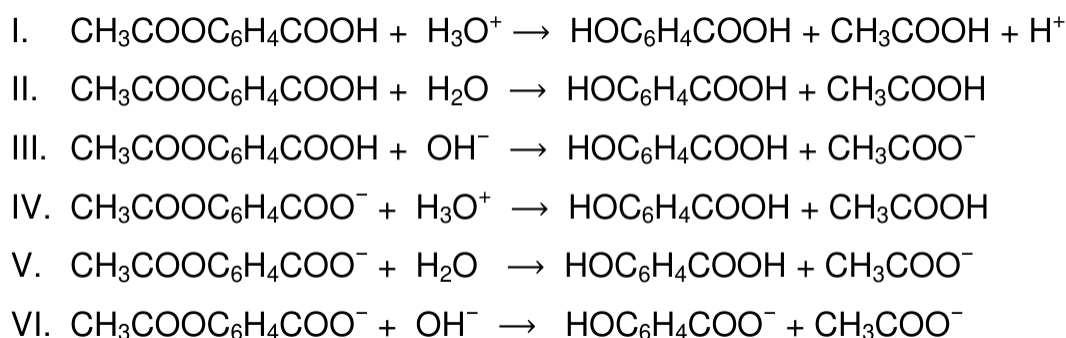
4.2.3 باستخدام الرسم البياني والبيانات الواردة أدناه، احسب k_{H} و k_0 و k_{OH} . احرص على تحديد الوحدات.

12.180	5.300	1.300	pH
1.726-	4.000-	3.886-	$\log(k_{\text{obs}} / \text{min}^{-1})$

حمض الأسيتيل ساليسيليك، المعروف أكثر باسم الأسبرين، دواء يُستخدم غالباً لخفض الحمى وتخفيف الألم والالتهاب. وكما هي الحال مع LAS، يمكن أيضاً أن يسلك التحلل المائي للأسبرين مسارات مختلفة تبعاً للأس الهيدروجيني. ويُعرض أدناه منحنى اعتماد سرعة التحلل المائي للأسبرين على الأس الهيدروجيني عند 333.15 K:



فيما يلي تفاعلات محتملة للتحلل المائي للأسبرين. وتبعاً للأس الهيدروجيني، يسود واحد أو أكثر من هذه التفاعلات.



4.3.1 باستخدام منحني اعتماد السرعة على الأس الهيدروجيني والتفاعلات الواردة أعلاه، حدّد أيّ العبارات التالية صحيحة. (pK_a للأسبرين = 3.57 عند 333.15 K)

(a) في المنطقة C-D، يسود التفاعل IV

(b) في المنطقة C-D، يسود التفاعل V

(c) في المنطقة D-E، يسود التفاعل VI

(d) في المنطقة A-B، يسود التفاعل II

تأكد أن منحني k_{obs} بدلالة الأس الهيدروجيني للتحلل المائي للأسبرين يُظهر قيمة صغرى عند قيمة معينة للأس الهيدروجيني. وعند 290.15 K، حدّدت ثوابت السرعة التالية للتفاعلات I وII وIII:

(التفاعل I) k_H	(التفاعل II) k_0	(التفاعل III) k_{OH}
$1.99 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ day}^{-1}$	$2.29 \times 10^{-4} \text{ day}^{-1}$	$3.18 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ day}^{-1}$

يمكن اعتبار الحاصل الأيوني للماء عند 290.15 K مساوياً لـ 1.0×10^{-14} .

4.3.2 بافتراض أن التفاعلات I وII وIII وحدها هي التي تحدث، احسب قيمة الأس الهيدروجيني عند القيمة الصغرى.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

يرمز D هنا إلى الديوكسان، و $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$.

• **4.1.1:** $t \approx 14.2 \text{ min}$.

• **4.1.2:**

$$-\frac{d[D]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Ag}^+][D]}{k_2 [\text{SO}_4^{2-}]^2 + k_3 [D]}.$$

• **4.1.3:** A وC.

• **4.2.1:**

$$k_{\text{obs}} = k_H [\text{H}^+] + k_0 + \frac{k_{OH} K_w}{[\text{H}^+]}.$$

• **4.2.2:** B وD.

• **4.2.3:**

$$k_H \approx 5.99 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1},$$

$$k_0 \approx 1.00 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}, \quad k_{OH} \approx 1.24 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

الحل

ترد هنا الأنواع الكيميائية المستخدمة أدناه. وتمثل المكونات المنفصلة في صيغ SMILES أيونات الملح. وتحتفظ أملاح الليسين بصورة البروتنة المرسومة في المسألة؛ ولا يحدد الرسم الكيميائي الفراغية لليسين.

النوع الكيميائي	SMILES
1,4-ديوكسان	<chem>O1CCOCC1</chem>
بيروكسوثنائي كبريتات البوتاسيوم	<chem>S(=O)(=O)OOS(=O)(=O)[O-][O-].[+K].[+K]</chem>
أيون البيروكسوثنائي كبريتات	<chem>S(=O)(=O)OOS(=O)(=O)[O-][O-]</chem>
نترات الفضة(I)	<chem>[O-](O=)[+N][O-].[+Ag]</chem>
أيون الفضة(I)	<chem>[+Ag]</chem>
أيون الفضة(III)	<chem>[Ag+3]</chem>
أيون الكبريتات	<chem>S(=O)(=O)[O-][O-]</chem>
أيون الهيدروجين (بروتون)	<chem>[+H]</chem>
الماء	<chem>O</chem>
أيون الهيدرونيوم	<chem>[+OH3]</chem>
أيون الهيدروكسيد	<chem>[OH-]</chem>
أسيتيل ساليسيلات الليسين (LAS)	<chem>CC(=O)Oc1cccc1C(=O)[O-].[NH3+]CCCC(N)C(=O)O</chem>
ساليسيلات الليسين	<chem>O=C([O-])c1cccc1O.[NH3+]CCCC(N)C(=O)O</chem>
حمض الأسيتيل ساليسيليك (الأسبرين)	<chem>CC(=O)Oc1cccc1C(=O)O</chem>
أيون الأسيتيل ساليسيلات	<chem>CC(=O)Oc1cccc1C(=O)[O-]</chem>
حمض الساليسيليك	<chem>O=C(O)c1cccc1O</chem>
أيون الساليسيلات	<chem>O=C([O-])c1cccc1O</chem>
حمض الأسيتيك	<chem>CC(=O)O</chem>
أيون الأسيتات	<chem>CC(=O)[O-]</chem>

4.1.1

نكتب قانون السرعة التجريبي عند تركيز الحفاز المحدد كما يلي

$$r = k_{\text{app}} [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^m [D]^n.$$

للتجربتين 1 و 2 التركيز نفسه من الديوكسان، ولذلك

$$m = \frac{\ln(3.380/1.661)}{\ln(5.10/2.50)} = 0.9965 \approx 1.$$

للتجربتين 3 و 4 التركيز نفسه من البيروكسوثنائي كبريتات، ولذلك

$$n = \frac{\ln(9.201/9.200)}{\ln(0.0110/0.00500)} \approx 0.$$

إذن، التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة إلى البيروكسوثنائي كبريتات ومن الرتبة الصفرية بالنسبة إلى الديوكسان:

$$r = k_{\text{app}}[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}].$$

باستخدام التجربة 1،

$$k_{\text{app}} = \frac{1.661 \times 10^{-2} \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}}{2.50 \text{ mmol dm}^{-3}} = 6.644 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

تعطي التجارب الأخرى قيمةً متقاربة جداً. ويُستخدم في كلٍّ من التجارب الحركية وعينة معالجة المياه التركيز

$$[\text{AgNO}_3] = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3} = 1.00 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3},$$

ولذلك ينطبق الثابت التجريبي مباشرةً وفقاً للافتراض المذكور.

باستخدام $M(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) \approx 88.1 \text{ g mol}^{-1}$

$$[D]_0 = \frac{40.00 \times 10^{-6} \text{ g dm}^{-3}}{88.1 \text{ g mol}^{-1}} = 4.54 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[D]_f = \frac{0.35 \times 10^{-6}}{88.1} = 3.97 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}.$$

تعطي النسبة الستوكيومترية المفترضة 1:1 التركيز النهائي للبيروكسوثنائي كبريتات:

$$\begin{aligned} f &= [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 - ([D]_0 - [D]_f) \\ &= 5.0 \times 10^{-6} - 4.50 \times 10^{-7} \\ &= 4.55 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

بتكامل معادلة اختفاء البيروكسوثنائي كبريتات من الرتبة الأولى،

$$\ln \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_f} = k_{\text{app}} t.$$

ومن ثم،

$$t = \frac{\ln(5.0 \times 10^{-6} / 4.55 \times 10^{-6})}{6.644 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}} \approx 14.2 \text{ min.}$$

4.1.2

يتكوّن الوسيط Ag^{3+} في الخطوة الأولى في الاتجاه الأمامي، ويُستهلك في اتجاهها العكسي وفي أكسدة الديوكسان. ومعادلة حالته المستقرة هي

$$\frac{d[\text{Ag}^{3+}]}{dt} = k_1[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Ag}^+] - k_2[\text{Ag}^{3+}][\text{SO}_4^{2-}]^2 - k_3[\text{Ag}^{3+}][D] \approx 0.$$

ينشأ تربيع تركيز الكبريتات من وجود أيوني كبريتات في الخطوة الأولية العكسية. وبإعادة الترتيب،

$$[\text{Ag}^{3+}] = \frac{k_1[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Ag}^+]}{k_2[\text{SO}_4^{2-}]^2 + k_3[D]}.$$

يُستهلك الديوكسان في الخطوة الثانية، فنحصل على

$$-\frac{d[D]}{dt} = k_3[\text{Ag}^{3+}][D].$$

ومن ثم

$$-\frac{d[D]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Ag}^+][D]}{k_2 [\text{SO}_4^{2-}]^2 + k_3 [D]}.$$

وفقاً لتقريب الحالة المستقرة نفسه، تساوي السرعة الصافية لاختفاء البيروكسوثنائي كبريتات هذه السرعة.

4.1.3

عند تركيز عالٍ جداً من الديوكسان،

$$k_3[D] \gg k_2[\text{SO}_4^{2-}]^2,$$

ولذلك

$$r \approx k_1[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Ag}^+].$$

هذا القانون من الرتبة الصفرية بالنسبة إلى الديوكسان ومن الرتبة الأولى بالنسبة إلى البيروكسوثنائي كبريتات، وهو ما يتفق مع البيانات التجريبية عند ثبات تركيز الحفاز. **العبارة A صحيحة.**

المعامل في هذا القانون الحدي المستند إلى الآلية هو k_1 . وتُستنتج وحداته مباشرةً من قانون السرعة:

$$[k_1] = \frac{\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}}{(\text{mol dm}^{-3})^2} = \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}.$$

إذن **العبارة C صحيحة.** أما المعامل المستخدم في 4.1.1 عند ثبات تركيز الحفاز فهو $k_{\text{app}} = k_1[\text{Ag}^+]$ ، ووحداته مقلوب الزمن.

عند تركيز منخفض جداً من الديوكسان،

$$k_3[D] \ll k_2[\text{SO}_4^{2-}]^2,$$

و

$$r \approx \frac{k_1 k_3}{k_2} \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Ag}^+][D]}{[\text{SO}_4^{2-}]^2}.$$

يتنبأ هذا باعتماد من الرتبة الأولى على الديوكسان، ولذلك **العبارة B خاطئة.**

وحدات ثوابت الخطوات الأولية هي

$$[k_1] = [k_3] = \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}, \quad [k_2] = \text{dm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}.$$

وبالتالي، فإن وحدات المعامل $k_1 k_3 / k_2$ في القانون المعروض عند انخفاض تركيز الديوكسان هي s^{-1} . وإذا تُبِت تركيز الكبريتات وأُدمج في ذلك المعامل، تصبح وحداته $\text{dm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$. إذن **العبارة D خاطئة** بالنسبة إلى القانون الحدي المستند إلى الآلية الذي يظهر فيه تركيز الفضة صراحةً.

A وC

4.2.1

نستخدم k_0 للدلالة على ثابت المسار غير المحفّز، الذي ورد أيضاً بالرمز k_0 في نص المسألة. وبإخراج [LAS] عاملاً مشتركاً نحصل على

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{H}}[\text{H}^+] + k_0 + k_{\text{OH}}[\text{OH}^-].$$

بما أن

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{w}}}{[\text{H}^+]},$$

فإن التعبير المطلوب هو

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{H}}[\text{H}^+] + k_0 + \frac{k_{\text{OH}} K_{\text{w}}}{[\text{H}^+]}. \quad \square$$

عند ثبات الأس الهيدروجيني، تكون المساهمات الثلاث كلها ثابتة، مما يؤدي إلى اختفاء LAS وفق حركية من الرتبة الأولى.

4.2.2

عند الأس الهيدروجيني 12، يشير الفرع القلوي الصاعد إلى مساهمة كبيرة للمسار المحفّز بالقاعدة، ولذلك $k_{\text{obs}} \neq k_0$: **العبارة A خاطئة.**

عند الأس الهيدروجيني 5.0، يقع المنحنى على الجزء شبه الأفقي، حيث يسود التحلل المائي غير المحفّز: العبارة **B** صحيحة. تؤدي زيادة الأس الهيدروجيني من 0.50 إلى 1.0 إلى خفض $[H^+]$ ومساهمة المسار المحفّز بالحمض. ويظهر المنحنى تناقصاً في ثابت السرعة: العبارة **C** خاطئة.

تؤدي زيادة الأس الهيدروجيني من 10 إلى 12 إلى زيادة $[OH^-]$ ومساهمة المسار المحفّز بالقاعدة: العبارة **D** صحيحة.

B وD

4.2.3

عند 298.15 K، نستخدم

$$K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}.$$

ثوابت السرعة المقاسة هي

$$\begin{aligned} k_{\text{obs}}(1.300) &= 10^{-3.886} = 1.30017 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}, \\ k_{\text{obs}}(5.300) &= 10^{-4.000} = 1.00000 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}, \\ k_{\text{obs}}(12.180) &= 10^{-1.726} = 1.87932 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}. \end{aligned}$$

عند الأس الهيدروجيني 5.300، يعطي الجزء الأفقي

$$k_0 \approx 1.00 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}.$$

عند الأس الهيدروجيني 1.300، تكون مساهمة الهيدروكسيد مهمة، ولكن يجب الإبقاء على مساهمة المسار غير المحفّز:

$$k_H \approx \frac{k_{\text{obs}} - k_0}{[H^+]}.$$

ومن ثم،

$$\begin{aligned} k_H &\approx \frac{1.30017 \times 10^{-4} - 1.00000 \times 10^{-4}}{10^{-1.300}} \\ &= 5.989 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}. \end{aligned}$$

إن

$$k_H \approx 5.99 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

عند الأس الهيدروجيني 12.180،

$$[OH^-] = 10^{12.180-14.000} = 1.51356 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

تكون مساهمة المسار المحفّز بالحمض مهمة، ولذلك

$$\begin{aligned} k_{OH} &\approx \frac{k_{\text{obs}} - k_0}{[OH^-]} \\ &= \frac{1.87932 \times 10^{-2} - 1.00000 \times 10^{-4}}{1.51356 \times 10^{-2}} \\ &= 1.23505 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}. \end{aligned}$$

ومن ثم

$$k_{OH} \approx 1.24 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

يعطي حل المعادلات الثلاث المتزامنة مع الإبقاء على جميع المساهمات النتائج المذكورة نفسها.

4.3.1

يرتبط الأسبرين وقاعدته المرافقة بالعلاقة

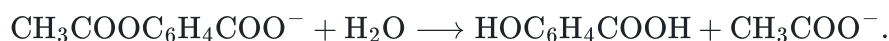


إذن

$$\frac{[\text{أسيتيل سالييلات}]}{[\text{الأسبرين}]} = 10^{\text{pH}-3.57}.$$

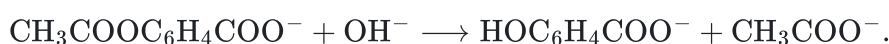
عند قيم للأس الهيدروجيني أدنى من $\text{p}K_a$ ، يسود الأسبرين المتعادل؛ وعند قيم أعلى منها، تتزايد سيادة الأسيتيل سالييلات.

في المنطقة **C-D**، تكون الركيزة أساساً أسيتيل سالييلات، وتكون السرعة مستقلة تقريباً عن الأس الهيدروجيني. وهذا يدعم التفاعل **V**، أي تحللها المائي بالماء:



يتضمن التفاعل **IV** الهيدرونيوم، ومن شأنه أن يؤدي إلى تناقص السرعة مع ارتفاع الأس الهيدروجيني بمجرد أن تسود الركيزة الأنثيونية. ولذلك العبارة **a** خاطئة والعبارة **b** صحيحة.

في المنطقة **D-E**، تزداد السرعة بشدة مع الأس الهيدروجيني. وتظل الركيزة أسيتيل سالييلات، بينما يزداد تركيز الهيدروكسيد. وهذا يدعم التفاعل **VI**:



ولذلك العبارة **c** صحيحة.

في المنطقة **A-B**، يكون الأسبرين متعادلاً في معظمه، وتنخفض السرعة كلما أصبح المحلول أقل حمضية. وهذه سمة التفاعل **I** المحفز بالحمض:



أما التفاعل **II**، وهو التحلل المائي للأسبرين المتعادل بالماء، فمن شأنه أن يعطي مساهمة مستقلة تقريباً عن الأس الهيدروجيني في هذه المنطقة. ولذلك العبارة **d** خاطئة.

تحافظ معادلات التحلل المائي الثلاث المعروضة جميعها على أعداد الذرات والشحنة.

b و c

4.3.2

وفق النموذج المفترض الذي يتضمن التفاعلات **I** و **II** و **III** فقط،

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{H}}[\text{H}^+] + k_0 + \frac{k_{\text{OH}}K_{\text{w}}}{[\text{H}^+]}$$

لنضع $h = [\text{H}^+] > 0$ عند القيمة الصغرى،

$$\frac{dk_{\text{obs}}}{dh} = k_{\text{H}} - \frac{k_{\text{OH}}K_{\text{w}}}{h^2} = 0.$$

ومن ثم،

$$h_{\text{min}} = \sqrt{\frac{k_{\text{OH}}K_{\text{w}}}{k_{\text{H}}}}.$$

تمثل النقطة الساكنة قيمة صغرى لأن

$$\frac{d^2k_{\text{obs}}}{dh^2} = \frac{2k_{\text{OH}}K_{\text{w}}}{h^3} > 0.$$

بالتعويض نحصل على

$$\begin{aligned} \min &= \sqrt{\frac{(3.18 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ day}^{-1})(1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6})}{1.99 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ day}^{-1}}} \\ &= 3.9975 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

$$\text{pH}_{\min} = -\log_{10}(3.9975 \times 10^{-3}) = 2.3982 \approx 2.40.$$

عند هذه القيمة الصغرى، تتساوى مساهمتا المسارين المحفزين بالحمض وبالقاعدة. ويغيّر الثابت k_0 القيمة الصغرى للسرعة، لكنه لا يغيّر الأس الهيدروجيني الذي تتحقق عنده.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 5: الأزرق المصري والأزرق الصيني

قبل 5500 سنة، تعلّم الناس في مصر القديمة لأول مرة كيفية اصطناع خضاب أزرق. ونعرف هذا الخضاب اليوم باسم الأزرق المصري. وبعد نحو 2000 سنة، شاع استخدام خضاب آخر في الصين القديمة، ويُشار إليه الآن باسم الأزرق الصيني. يتشابه الخضابان في البنية، لكنهما يختلفان في تركيبهما العنصري.



تماثيل أوشابتي من مقبرة فرعون مصري مغطاة بالأزرق المصري وموزّع صابون بلون الأزرق الصيني يُباع على Alibaba

يمكن بسهولة إعادة تطبيق الطريقة القديمة لتحضير هذين الخضابين في مختبر حديث. عند حساب الكميات، افترض أن جميع المركبات في هذه المسألة نقية، وأن المردود كمي.

لتحضير الأزرق المصري، ينبغي تسخين 10.0 g من المعدن **A** مع 21.7 g من SiO_2 و 9.05 g من المعدن **B** عند $900 - 800^\circ\text{C}$ مدة طويلة. وينطلق مزيج من ناتجين غازيين حجمه 16.7 dm^3 (يُقاس الحجم عند 850°C وضغط $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ (1.013 bar)). ونتيجة لذلك، يُحصل على 34.0 g من الخضاب. ولا تتكوّن أي نواتج أخرى. عند تبريد المزيج الغازي، يتكاثف أحد مكوناته. وعند مواصلة تبريد الغاز المتبقي إلى 0°C ، ينخفض حجمه إلى 3.04 dm^3 .

5.1.1 احسب كتلة المزيج الغازي المتكوّن عند تسخين **A** مع **B** و SiO_2 .

5.1.2 حدّد التركيب الكمي لهذا المزيج الغازي.

عند تسخين 10.0 g من المعدن **A** مع 21.7 g من SiO_2 في غياب **B**، تتكوّن نواتج غازية حجمها 8.34 dm^3 عند درجة حرارة 850°C وضغط $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ (= 1.013 bar). يحتوي المعدن **A** على فلز واحد فقط.

5.1.3 احسب الكتلة المولية للمعدن **B** وحدّد صيغته. تلميح: هو صلب أيوني غير قابل للذوبان في الماء ولا يحتوي على ماء تبلور.

للحصول على الأزرق الصيني، ينبغي أخذ 17.8 g من المعدن **C** بدلاً من المعدن **B** (مع إبقاء كميتي المعدن **A** و SiO_2 كما هما في تحضير الأزرق المصري)، وإجراء التفاعل عند درجات حرارة أعلى. وإلى جانب الخضاب، تتكوّن النواتج الغازية نفسها وبالكميات نفسها كما في تحضير الأزرق المصري.

5.1.4 حدّد صيغة المعدن C.

5.1.5 حدّد صيغتي الأزرق المصري والأزرق الصيني.

5.1.6 حدّد صيغة المعدن A.

يُظهر التحليل العنصري لبعض عينات الأزرق الصيني وجود آثار من الكبريت. وقد أدّى ذلك إلى الاستنتاج بأن هذه العينات حُضرت باستخدام معدن شائع آخر بدلاً من C.

5.2.1 اقترح صيغة للمعدن المستخدم بدلاً من C.

5.2.2 هل يمكن خفض درجة حرارة اصطناع الأزرق الصيني إذا استُخدم هذا المعدن بدلاً من C؟

إذا أخذنا، أثناء اصطناع الأزرق الصيني، كمية من السيليكا أقل من الكمية المستخدمة في العملية السابقة، فسنحصل على خضاب أرجواني: البنفسجي الصيني. وقد استُخدم، على وجه الخصوص، لتلوين جنود جيش التيراكوتا الشهير.



جيش التيراكوتا من شيآن، الصين، وإعادة بناء تلوينه الأصلي.

5.3 اكتب صيغة مركب ثنائي يتكوّن في الظروف اللازمة لتحضير البنفسجي الصيني ويكون مسؤولاً عن تغيّر اللون.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 5.1.1: 6.75 g = $m_{\text{الغاز}}$.

• 5.1.2: ثاني أكسيد الكربون، CO_2 ، و $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ، وبخار الماء، H_2O ، O . تبلغ كميتاهما تقريباً 0.136 mol و 0.0456 mol ، على الترتيب: أي نحو **75 mol %** من ثاني أكسيد الكربون و **25 mol %** من الماء، أو بنسبة مولية 3 : 1.

• 5.1.3: $\text{B} = \text{CaCO}_3$ ، كربونات الكالسيوم؛ $M_B \approx 1.00 \times 10^2 \text{ g mol}^{-1}$.

• 5.1.4: $\text{C} = \text{BaCO}_3$ ، كربونات الباريوم، معدن الويذيريت.

• 5.1.5: الأزرق المصري: $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$. الأزرق الصيني: $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$.

• 5.1.6: $\text{A} = \text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ، المالاكيت، هيدروكسيد كربونات النحاس(II).

• 5.2.1: BaSO_4 ، كبريتات الباريوم، معدن البارييت.

• 5.2.2: لا. البارييت أكثر مقاومة للحرارة من كربونات الباريوم؛ ويتطلب الاصطناع المباشر تسخيناً أشد.

• 5.3: Cu_2O ، أكسيد النحاس(I)، وهو طور ثنائي أحمر اللون.

الحل

المعادن والخضابات مواد صلبة ذات بنى بلورية ممتدة، وليست جزيئات منفصلة. تحدّد صيغ SMILES للأيونات الواردة أدناه المكوّنات الأيونية المفردة؛ ولا تصف الشبكات البلورية أو الأشكال الهندسية للتناسق بين الفلز والأكسجين.

نستخدم معادلة الغاز المثالي مع

$$R = 8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad T_{\text{hot}} = 1123.15 \text{ K}, \quad T_{\text{cold}} = 273.15 \text{ K}.$$

5.1.1 — كتلة المزيج الغازي

بما أن الخضاب والغازين هي النواتج الوحيدة، فإن قانون حفظ الكتلة يعطي

$$\begin{aligned} m_{\text{gas}} &= m_A + m_{\text{SiO}_2} + m_B - m_{\text{pigment}} \\ &= 10.0 + 21.7 + 9.05 - 34.0 \\ &= \boxed{6.75 \text{ g}}. \end{aligned}$$

5.1.2 — تحديد الغازين وتركيبهما الكمي

عند 850°C ، يكون كلا الناتجين في الحالة الغازية:

$$n_{\text{total}} = \frac{pV}{RT} = \frac{(1.013 \times 10^5)(16.7 \times 10^{-3})}{(8.314)(1123.15)} = 0.18117 \text{ mol}.$$

بافتراض بقاء الضغط عند 0°C دون تغيير، تكون كمية الغاز المتبقي بعد التكاثف

$$n_{\text{remaining}} = \frac{(1.013 \times 10^5)(3.04 \times 10^{-3})}{(8.314)(273.15)} = 0.13560 \text{ mol}.$$

إذا كانت كمية المكوّن القابل للتكاثف في الأصل

$$n_{\text{condensable}} = 0.18117 - 0.13560 = 0.04556 \text{ mol}.$$

الماء هو الناتج القابل للتكاثف المتوقع عند تسخين معدن يحتوي على مجموعات هيدروكسيل أو ماء تبلور. وباعتبار هذا المكوّن ماءً، H_2O ، نحصل على الكتلة المولية للغاز المتبقي:

$$M_{\text{remaining}} = \frac{6.75 - (0.04556)(18.015)}{0.13560} = 43.7 \text{ g mol}^{-1}.$$

وهذا يحدّد الغاز بأنه ثاني أكسيد الكربون، الذي تبلغ كتلته المولية تقريباً 44.01 g mol^{-1} .

المكوّن	الكمية المحسوبة من أحجام الغاز	الكسر المولي
ثاني أكسيد الكربون، CO_2 ، $\text{O}=\text{C}=\text{O}$	0.136 mol	0.749
بخار الماء، H_2O ، O	0.0456 mol	0.251

وبالتالي،

$$\boxed{n(\text{CO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) \simeq 3 : 1}.$$

الكتلتان المقابلتان المحسوبتان من أحجام الغاز تساويان تقريباً 5.97 g و 0.821 g . ويختلف مجموعهما، 6.79 g ، قليلاً عن النتيجة المستخلصة من قياسات الكتلة، 6.75 g ، بما يتفق مع تقريب القياسات المعطاة.

5.1.3 — الكتلة المولية للمعدن B وصيغته

تبلغ كمية الغاز المنطلق من A وحده

$$n_{\text{gas,A}} = \frac{(1.013 \times 10^5)(8.34 \times 10^{-3})}{(8.314)(1123.15)} = 0.090475 \text{ mol}.$$

وعليه، فإن مساهمة B هي

$$n_{\text{gas,B}} = 0.181167 - 0.090475 = 0.090692 \text{ mol}.$$

تتجاوز هذه الكمية محتوى المزيج الكلي من الماء، لذلك لا يمكن أن يكون **B** هيدروكسيداً بسيطاً يكون الماء ناتج تحلل الغازي الوحيد. ومن ثم فإن كربونات لامائية تطلق ثاني أكسيد الكربون هي المرشح الطبيعي.

إذا انطلق مول واحد من الغاز لكل مول من الكربونات، فإن

$$M_B = \frac{9.05}{0.090692} = 99.8 \text{ g mol}^{-1}.$$

تساهم مجموعة الكربونات بنحو 60.01 g mol^{-1} ، فنتبقى

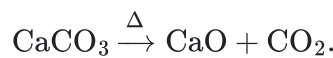
$$99.8 - 60.01 = 39.8 \text{ g mol}^{-1}$$

للفلز. وهذا يطابق الكالسيوم، 40.08 g mol^{-1} .

إذن

$$\boxed{\mathbf{B} = \text{CaCO}_3}, \quad M(\text{CaCO}_3) = 100.09 \text{ g mol}^{-1}.$$

وتفاعل التحلل المكوّن للأكسيد هو



كربونات الكالسيوم غير قابلة للذوبان في الماء ولا تتطلب ماء تبلور، بما يتفق مع التلميح. والأيونات المكوّنة لها هي أيون الكالسيوم، Ca^{2+} ، $[\text{Ca}+2]$ ، وأيون الكربونات، CO_3^{2-} ، $\text{C}(=\text{O})[\text{O}-][-\text{O}]$.

5.1.4 — صيغة المعدن C

لا يغيّر استبدال **B** بـ **C** كمية أيّ من الغازين. ولذلك توفرّ الكربونات المقابلة العدد نفسه من مولات ثاني أكسيد الكربون. باستخدام تركيب **B** الذي حدّدناه،

$$n_B = \frac{9.05}{100.09} = 0.09042 \text{ mol}.$$

ومن ثم

$$M_C = \frac{17.8}{0.09042} = 196.9 \text{ g mol}^{-1}.$$

بطرح مساهمة الكربونات نحصل على

$$196.9 - 60.01 = 136.9 \text{ g mol}^{-1},$$

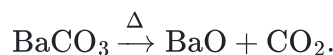
وهو ما يطابق الباريوم، $137.33 \text{ g mol}^{-1}$ ، ضمن دقة المعطيات.

وعليه

$$\boxed{\mathbf{C} = \text{BaCO}_3},$$

أي كربونات الباريوم، أو الويذيريت. وتبلغ كتلته الصيغية المدوّنة في الجداول تقريباً $197.34 \text{ g mol}^{-1}$.

والتفاعل المقابل المكوّن للأكسيد هو



صيغة SMILES لأيون الباريوم، Ba^{2+} ، هي $[\text{Ba}+2]$.

5.1.5 — صيغتا الخضابين الأزرقين

كميتا الكالسيوم والسيليكون في الأزرق المصري هما

$$n(\text{Ca}) = 0.09042 \text{ mol}, \quad n(\text{Si}) = \frac{21.7}{60.09} = 0.3611 \text{ mol}.$$

إذن

$$n(\text{Si}) : n(\text{Ca}) \simeq 4 : 1.$$

يوجي اللون الأزرق بأن الفلز المتبقي هو النحاس(II). نتحقق من هذا التحديد بالتعبير عن تركيب الخضاب بمكافئات الأكاسيد.

كتلة مكافئ أكسيد الكالسيوم هي

$$m(\text{CaO}) = (0.09042)(56.08) = 5.07 \text{ g.}$$

وعليه، تكون كتلة مكافئ الأكسيد المتبقي

$$m_{\text{remaining oxide}} = 34.0 - 21.7 - 5.07 = 7.23 \text{ g.}$$

إذا كان هذا أكسيد النحاس(II)، فإن

$$n(\text{CuO}) = \frac{7.23}{79.55} = 0.0909 \text{ mol.}$$

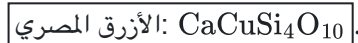
ومن ثم

$$n(\text{Ca}) : n(\text{Cu}) : n(\text{Si}) = 0.09042 : 0.0909 : 0.3611 \simeq 1 : 1 : 4.$$

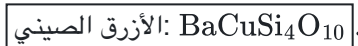
الكالسيوم والنحاس كلاهما ثنائي التكافؤ، بينما حالة أكسدة السيليكون هي +4. ولذلك يتطلب توازن الشحنات عشر ذرات أكسجين:

$$2 + 2 + 4(4) - 2N_{\text{O}} = 0 \implies N_{\text{O}} = 10.$$

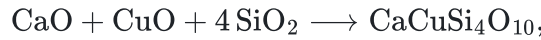
وبالتالي،



يعطي استبدال الكالسيوم بالكمية المولية نفسها من الباريوم



معادلات التكوّن من المكونات الأكسيدية هي



صيغة SMILES لأيون النحاس(II)، Cu^{2+} ، هي $[\text{Cu}+2]$ ؛ وصيغة SMILES لأيون الأكسيد، O^{2-} ، هي $[\text{O}-2]$. ولا ترمز هذه التمثيلات لأيونات المنفردة بنى السيليكات الممتدة.

5.1.6 — صيغة المعدن A

كمية ثاني أكسيد الكربون المنسوبة إلى A هي

$$n(\text{CO}_2)_A = 0.13560 - 0.09042 = 0.04518 \text{ mol.}$$

يأتي الماء كله من A:

$$n(\text{H}_2\text{O})_A = 0.04556 \text{ mol.}$$

هاتان الكميتان متساويتان تقريباً. وكمية النحاس تساوي تقريباً ضعف كل منهما:

$$n(\text{Cu}) : n(\text{CO}_2)_A : n(\text{H}_2\text{O})_A \simeq 2 : 1 : 1.$$

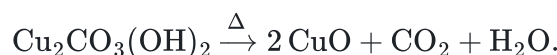
يقابل ذلك أيوني نحاس(II)، وأيون كربونات واحداً، وأيوني هيدروكسيد لكل وحدة صيغة:



وهو معدن المالاكيت.

صيغة SMILES لأيون الهيدروكسيد، OH^- ، هي $[\text{-OH}]$.

وتفاعل تحلله هو



ينتج مولان من النواتج الغازية لكل مول من المالاكيت. ولذلك تعطي التجربة المستقلة

$$n_A = \frac{0.090475}{2} = 0.045237 \text{ mol},$$

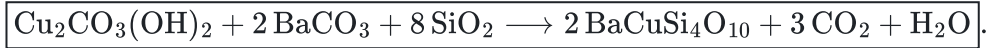
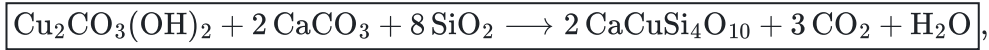
9

$$M_A = \frac{10.0}{0.045237} = 221.1 \text{ g mol}^{-1}.$$

وهذا يتفق مع

$$M(\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2) = 2(63.55) + 60.01 + 2(17.008) = 221.13 \text{ g mol}^{-1}.$$

معادلتا الاصطناع الكاملتان الموزونتان هما



تعطي كلتاهما مباشرة نسبة ثاني أكسيد الكربون إلى الماء البالغة 1 : 3.

5.2.1 — المعدن المحتوي على الكبريت

يجب أن يوفر المعدن البديل الباريوم وأن يحتوي على الكبريت. والمعدن الشائع الذي يلبي هذين الشرطين هو **الباريت**، كبريتات الباريوم:



أنيونه هو الكبريتات، SO_4^{2-} ، وصيغته وفق SMILES هي $\text{[O-] [O-] (=O) (=O) S}$. ويمكن أن تفسر بقايا المواد المحتوية على الكبريتات وجود آثار الكبريت في عينات الخضاب.

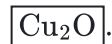
5.2.2 — التأثير في درجة حرارة الاصطناع

لا، في حالة الاصطناع الحراري المباشر الموصوف

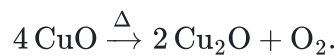
كبريتات الباريوم أكثر مقاومة للحرارة من كربونات الباريوم. ويجعل استبدال الكربونات بالكبريتات التحول إلى خضاب سيليكات الباريوم أصعب، ويستلزم تسخيناً أشد، بدلاً من خفض درجة حرارة الاصطناع.

5.3 — المركب الثنائي المرتبط باللون البنفسجي

المركب الثنائي المستنتج هو **أكسيد النحاس(I)**:



عند درجة حرارة مرتفعة بما يكفي، يمكن لأكسيد النحاس(II) أن يطلق الأكسجين:



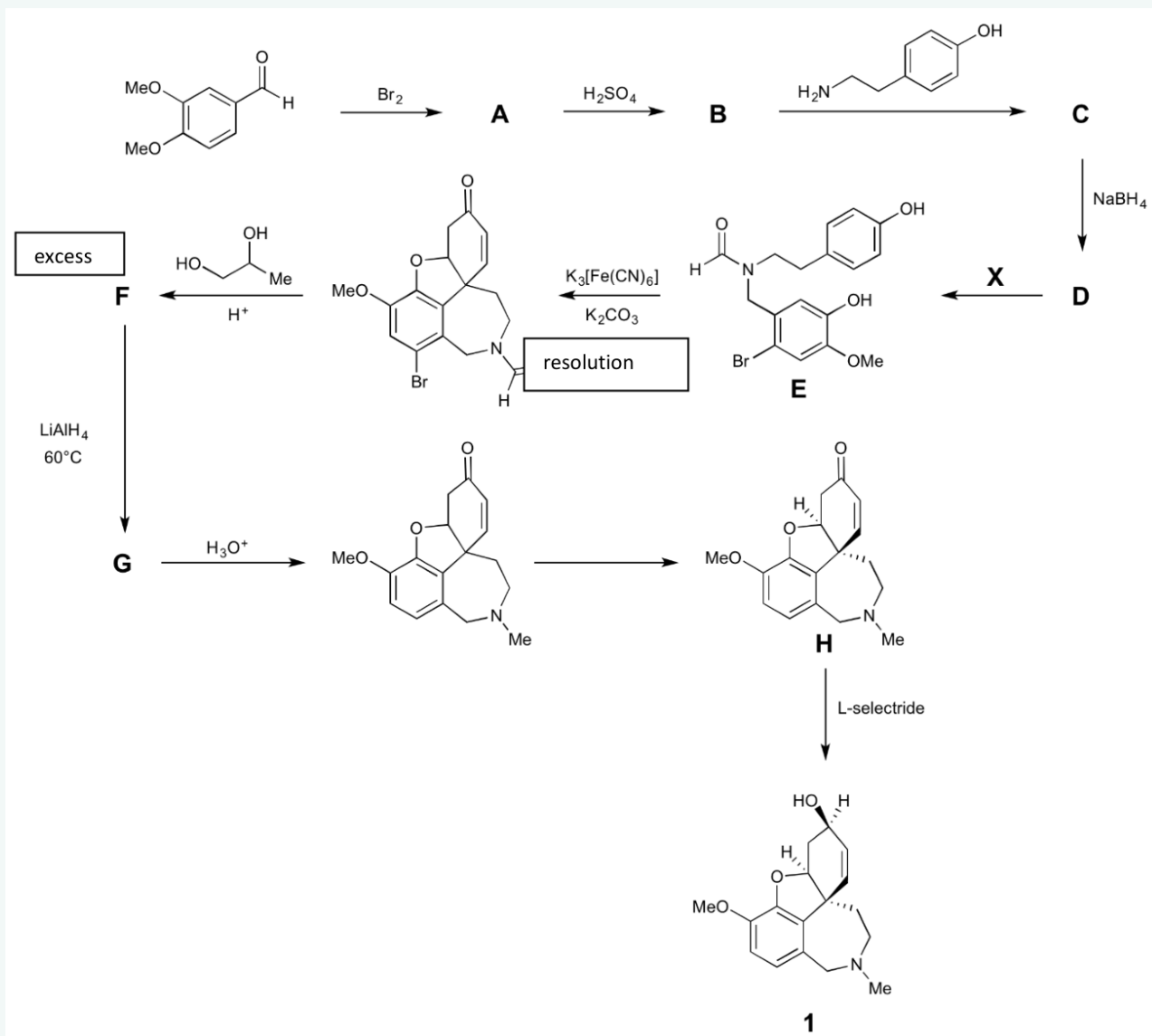
عندما تقل كمية السيليكا المتاحة لإدخال النحاس في طور السيليكا، يصبح تكوّن طور منفصل من أكسيد النحاس ممكناً. وأكسيد النحاس(I) أحمر اللون؛ ويمكن أن يسهم وجوده إلى جانب طور أزرق في إضفاء مظهر بنفسي أو أرجواني.

صيغة SMILES لأيون النحاس(I)، Cu^+ ، هي $[\text{+Cu}]$. وصيغة SMILES للأكسجين الجزيئي، O_2 ، هي O=O ؛ ولا يحدد هذا الترميز للترابط اللف المغزلي الثلاثي لحالته الأرضية.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 6: اصطناع الغالانتامين

على الرغم من عدم وجود علاج شافٍ معروف حالياً لمرض ألزهايمر، تتوافر أدوية للتعامل مع هذا الاضطراب التنكسي العصبي. ومن بينها مثبطات أستيل كولين إستيراز، التي يُعدّ الغالانتامين 1 مثلاً عليها. يمكن عزل هذا الجزيء من نبات قطرة الثلج القوقازي، وهو نبات موطنه جورجيا؛ غير أن الكميات الكبيرة اللازمة للعلاج تستدعي مساراً اصطناعياً. يُبين أدناه المسار المستخدم لتحضير



ملاحظات حول الاصطناع:

- يشير طيف الرنين المغناطيسي النووي ^1H للمركب **A** إلى وجود بروتونين عطريين في ترتيب *بارا*.
- المركب **C** غير مستقر في الأوساط المائية، ولذلك لا يُعزل، بل يُفاعل مباشرةً مع NaBH_4 لتحويله إلى **D**.

6.1.1 اقترح بُنى للمركبات **A, B, C, D, F, G**. لا يتسم أيُّ من التفاعلات بالانتقائية الفراغية، باستثناء التحويل النهائي باستخدام *L-selectride*. ولذلك لا يلزم بيان الكيمياء الفراغية في إجاباتك.

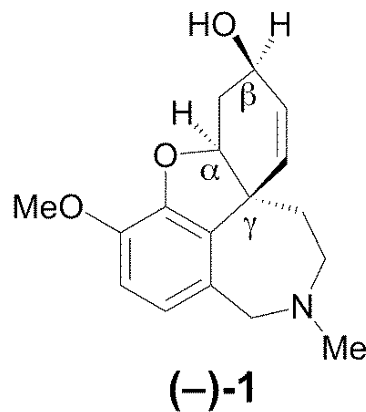
6.1.2 أعطِ صيغة كاشف محتمل، **X**، لتحويل المركب **D** إلى **E**.

كان الدوران الضوئي للمادة الناتجة عن فصل المتماكبات المرآتية $-400^\circ \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ ، بينما يبلغ دوران المركب النقي مرآتيًا $-415^\circ \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ عند القياس في الظروف نفسها. يمكنك افتراض أن الشاذبة الضوئية الوحيدة هي المتماكب المرآتي الآخر. من طرق وصف النقاوة الضوئية الفائض المرآتي (*ee*). ويُعرّف بأنه الفرق بين النسبتين المئويتين للمتماكبين المرآتيين في مزيج. فعلى سبيل المثال، في مزيج يحتوي على 70% من *R* و30% من *S*، يكون *ee* مساويًا لـ 40%.

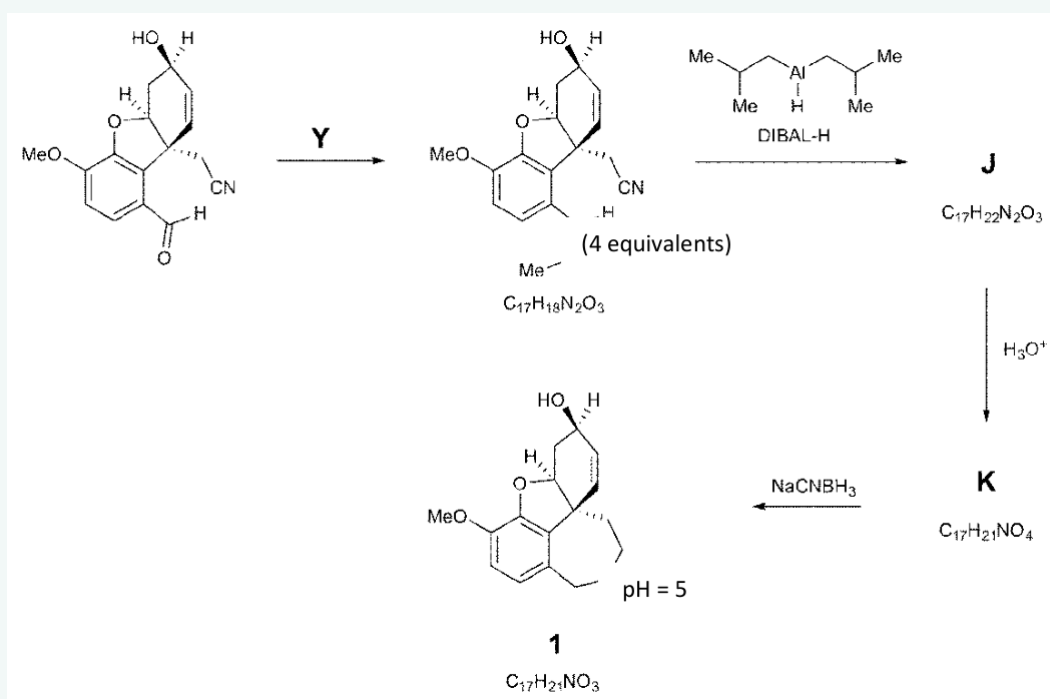
6.2.1 ما الفائض المرآتي للمركب المفصول كما يُحضّر بالمسار الصناعي؟

L-selectride كاشف تجاري يُجري التفاعل النهائي بانتقائية فراغية.

6.2.2 عيّن المراكز الفراغية الموسومة (α, β, γ) في **1(-)** بوصفها *R* أو *S*.



6.2.3 أعط صيغة كاشف يُجري التفاعل نفسه الذي يُجريه L-selectride، محوّلًا **H** إلى **1**. لا يلزم مراعاة الانتقائية الفراغية. في مسار بديل إلى الغالاتامين، تكون الحلقة السباعية آخر حلقة تتكوّن.



6.3.1 أعط صيغة المركب **Y** اللازم لإجراء الخطوة الأولى من المسار.

6.3.2 اقترح بُنيّتين للمركبين **J** و **K**.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

الأسماء الواردة أدناه للمركبات الوسيطة متعددة الحلقات غير المسماة هي أسماء وصفية: وتحدّد سلاسل SMILES الخاصة بها البُنْيُ الكاملة.

6.1.1 •

المركب	التعريف	SMILES
A	2-برومو-4,5-ثنائي ميثوكسي بنزالدهيد	<chem>COc1cc(Br)c(C=O)cc1OC</chem>

المركب	التعريف	SMILES
B	2-برومو-5-هيدروكسي-4-ميثوكسي بنزالدهيد	<chem>COc1cc(Br)c(C=O)cc1O</chem>
C	N-(2-برومو-5-هيدروكسي-4-ميثوكسي بنزليدين)-2-(4-هيدروكسي فينيل)إيثان-1-أمين؛ قاعدة شيف الناتجة من B والتيرامين	<chem>COc1cc(Br)c(C=NCCc2ccc(O)cc2)cc1O</chem>
D	N-(2-برومو-5-هيدروكسي-4-ميثوكسي بنزلي)-2-(4-هيدروكسي فينيل)إيثان-1-أمين	<chem>COc1cc(Br)c(CNCCc2ccc(O)cc2)cc1O</chem>
F	كيتال البرويان-1,2-ديول للكتون المبروم الحامل لمجموعة N-فورميل والمبيّن في الرسم	<chem>COc1cc(Br)c2CN(C=O)CCC34C=CC5(OCC(C)O5)CC3Oc1c24</chem>
G	كيتال البرويان-1,2-ديول للناويدين: نظير F المنزوع البروم والحامل لمجموعة N-ميثيل	<chem>COc1ccc2CN(C)CCC34C=CC5(OCC(C)O5)CC3Oc1c24</chem>

• 6.1.2 كاشف مناسب **X** هو فورمات الإيثيل، HCOOC_2H_5 ، CCOC=O ، مع التسخين.

• 6.2.1

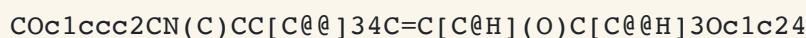
$$ee = 96.4\%$$

لصالح المتماكب المرآتي ذي الدوران السالب.

• 6.2.2

$$\alpha = S, \quad \beta = R, \quad \gamma = S.$$

(-)-غلانتامين، بهذه التشكيلات المطلقة:

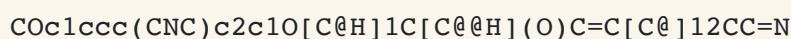


• 6.2.3 بوروهيدريد الصوديوم، NaBH_4 ، $[\text{+Na}]$ ، $[\text{-BH}_4]$.

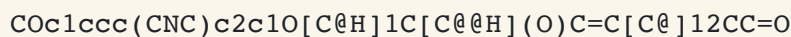
• 6.3.1 **Y** هو ميثيل أمين، CH_3NH_2 ، CN .

• 6.3.2

ل — أمينو إيمين ثلاثي الحلقات، $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$: المستبدل العطري هو ميثيل أمينو ميثيل، والمستبدل على γ هو 2-إيمينو إيثيل.



K — أمينو ألدهيد ثلاثي الحلقات، $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4$: يظل المستبدل العطري ميثيل أمينو ميثيل، والمستبدل على γ هو 2-أوكسو إيثيل.



الحل

تُكتب اختزالات الهيدريد أدناه على هيئة معادلات صافية موزونة للتحويل العضوي، بما في ذلك البروتنة أثناء المعالجة النهائية. يُمثّل مكافئ الهيدريد بـ H^- ، $[\text{-H}]$ ، والبروتون بـ H^+ ، $[\text{+H}]$.

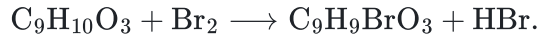
6.1.1 — تعيين **A** و **B** و **C** و **D** و **F** و **G**

A: البرومة العطرية. المركب الابتدائي هو فيراترالدهيد، أو 3,4-ثنائي ميثوكسي بنزالدهيد، COc1ccc(C=O)cc1O.

عند ترقيم الحلقة الابتدائية بحيث تكون ذرة الكربون الحاملة للألدهيد في الموضع 1 ومجموعتا الميثوكسي في الموضعين 3 و4، تشغل ذرات الهيدروجين العطرية المواضع 2 و5 و6. تكون ذرتا الهيدروجين في الموضعين 2 و5 في وضع بارا إحداهما بالنسبة إلى الأخرى. لذلك يجب أن تحل البرومة محل الهيدروجين في الموضع 6.

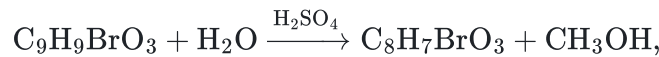
تؤدي إعادة ترقيم الناتج لإعطاء المستبدلات أصغر أرقام مواضع إلى **2-برومو-4,5-ثنائي ميثوكسي بنزالدهيد، A**. وتقع ذرتا الهيدروجين العطريتان المتبقيتان فيه في الموضعين 3 و6، وهما أيضاً زوج في وضع بارا.

يعطي البروم، BrBr، بروميد الهيدروجين، Br، بوصفه ناتجاً جانبياً للاستبدال:



B: نزع الميثيل الانتقائي من O. يشطر حمض الكبريتيك، H_2SO_4 ، $\text{O}=\text{O}(\text{O})=\text{OS}$ ، أحد إثري الأريل والميثيل. وتحدد بنية **E** أيهما: فبالنسبة إلى مستبدل البنزيل، تكون مجموعة الهيدروكسيل الفينولية في وضع ميتا ومجموعة الميثوكسي المتبقية في وضع بارا.

إذاً يحتوي **B** على هيدروكسيل في الموضع 5 وميثوكسي في الموضع 4. والمعادلة الصافية بعد المعالجة النهائية المائية هي



حيث الماء هو O والميثانول هو CO.

C: تكون الإيمين. الكاشف الأمين هو التيرامين، 2-(4-هيدروكسي فينيل)إيثان-1-أمين، NCCc1ccc(O)cc1 .

تتكاثف مجموعة الأمينو الأولية فيه مع ألدهيد **B**، مع خروج الماء وتكون قاعدة شيف **C**:



الرابعة الجديدة هي رابطة إيمين بين ذرة كربون الألدهيد السابقة وذرة نيتروجين التيرامين. وتكون الإيمين عكوس في الماء، وهو ما يفسر عدم عزل **C**.

D: اختزال الإيمين. ينقل بوروهيدريد الصوديوم الهيدريد إلى كربون الإيمين؛ وتعطي البروتنة الأمين الثانوي **D**:



لذلك تتحول ذرة الكربون المشتقة من الألدهيد إلى مجموعة ميثيلين بنزلية مرتبطة بالنيتروجين.

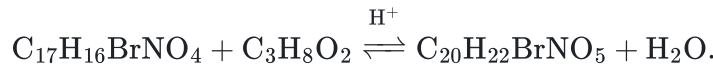
F: حماية الكيتون الحلقي. ينتج عن التحلق التأكسدي المعطى للمركب **E** الكيتون رباعي الحلقات المبروم الحامل لمجموعة **N**-فورميل:



صيغته هي $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{BrNO}_4$. ونصف معادلة الأكسدة العضوية هو



الديول المبيّن هو **بروبان-1,2-ديول**، CC(O)CO . بوجود حفاز حمضي، تتفاعل مجموعتا الهيدروكسيل فيه مع الكيتون الحلقي لتكوين **F**:



لرسم **F**، احتفظ بالهيكل المبيّن كاملاً، بما فيه البروم ومجموعة **N**-فورميل، واستبدل بالكيتون كيتالاً حلقياً. ترتبط ذرة كربون الكربونيل السابقة بكلتا ذرتي أكسجين الديول، مكونةً **حلقة 4-ميثيل-1,3-ديوكسولان** خماسية الأعضاء. ولا تشترك هذه الحلقة مع الحلقة السادسة إلا في ذرة كربون الكربونيل السابقة: فهي كيتال سبيرو.

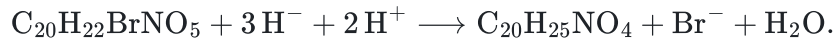
G: اختزال الأמיד ونزع البروم. يحدث فائض من هيدريد ألومنيوم الليثيوم، LiAlH_4 ، $[\text{Li}^+]$ ، $[\text{AlH}_4^-]$ ، عند درجة الحرارة المذكورة، تغييرين:

1. تتحول مجموعة **N**-فورميل إلى **N**-ميثيل؛ ويُحتفظ بكربون الفورميل.

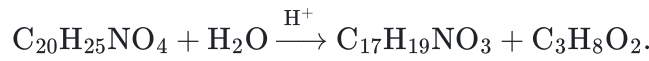
2. يُستبدل هيدروجين ببروم الأريل.

يحمي الكيتال الكيتون الحلقي أثناء هذين الاختزالين. ومن ثم يحتوي **G** على الكيتال نفسه الموجود في **F**، ولكنه يحمل مجموعة **N**-ميثيل ولا يحتوي على البروم.

التحويل الصافي الموزون، مع البروميد [-Br] بوصفه الناتج المحتوي على الهالوجين، هو



تؤدي المعالجة الحمضية اللاحقة إلى التحلل المائي للكيتال، فتُعيد توليد **النارويدين**، وهو الكيتون غير المفصول مرّتين الذي يسبق **H**:

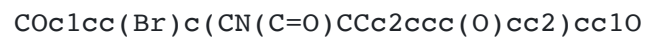


ويؤكد هذا أيضًا أن **G** يجب أن يكون قد نُزِع منه البروم ومُثِل على **N** بالفعل.

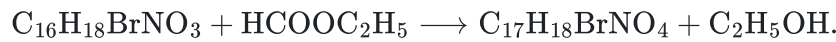
6.1.2 — الكاشف X

بمقارنة **D** و **E**، نجد أن الأمين الثانوي قد اكتسب مجموعة فورميل.

المركب **E** هو **N**-(2-برومو-5-هيدروكسي-4-ميثوكسي بنزيل)-**N**-(2-4-هيدروكسي فينيل)إيثيلفورماميد:



الكاشف المناسب هو **فورمات الإيثيل**، HCOOC_2H_5 ، CCOC=O . يعطي التسخين مع الأمين الثانوي الفورماميد عن طريق استبدال أسيل نوكلوفيلي، مع تحرير **الإيثانول**، CCO :



6.2.1 — الفأض المرآتي

للمتماكبين المرآتيين دورانان نوعيان متساويان في المقدار ومتعاكسان في الإشارة في ظروف متماثلة. إذا كان x هو الكسر المولي للمتماكب المرآتي ذي الدوران السالب، فإن

$$[\alpha]_{\text{mix}} = x[\alpha]_{(-)} + (1 - x)[\alpha]_{(+)} = (2x - 1)[\alpha]_{(-)}.$$

ومن ثم

$$ee = \left| \frac{[\alpha]_{\text{mix}}}{[\alpha]_{\text{pure}}} \right| \times 100\% = \frac{400^\circ \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}}{415^\circ \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}} \times 100\% = \boxed{96.4\%}.$$

نسبتا المتماكبين المرآتيين الموافقتان هما

$$x_{(-)} = \frac{1 + 400/415}{2} = 0.98193, \quad x_{(+)} = \frac{1 - 400/415}{2} = 0.01807.$$

إذاً تحتوي المادة على نحو **98.2%** من المتماكب المرآتي ذي الدوران السالب و **1.8%** من المتماكب المرآتي ذي الدوران الموجب.

6.2.2 — التشكيلات المطلقة

طبقّ قواعد كان-إنغولد-بريلوغ، بما في ذلك الذرات المكررة عند مقارنة الروابط المزدوجة والروابط العطرية.

المركز	الأولويات، من الأعلى إلى الأدنى	التشكيل المطلق
α	أكسجين الإيثر؛ الكربون γ ؛ الميثيلين المؤدي نحو β ؛ الهيدروجين	<i>S</i>
β	أكسجين الهيدروكسيل؛ كربون الألكينيل؛ الميثيلين المشعب المؤدي نحو α ؛ الهيدروجين	<i>R</i>
γ	الكربون α الحامل للأكسجين؛ الكربون العطري؛ كربون الألكينيل؛ الميثيلين المؤدي نحو النيتروجين	<i>S</i>

عند α ، يتقدم الكربون γ على الميثيلين في الأولوية لأنه مرتبط بثلاث ذرات كربون، بينما يرتبط الميثيلين بذرة كربون واحدة وذرتي هيدروجين. ومع توجيه الهيدروجين المرسوم برابطة متقطعة بعيداً عن الناظر، يسير ترتيب الأولويات $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ عكس اتجاه عقارب الساعة: *S*.

عند β ، يتقدم مسار الألكينيل على مسار الميثيلين المشعب في الأولوية بسبب قاعدة الذرات المكررة للرابطة المزدوجة. ومع توجيه الهيدروجين بعيداً عن الناظر، يسير $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ في اتجاه عقارب الساعة: *R*.

عند γ ، تكون الأولوية الأولى للمسار الحامل للأكسجين. ويتقدم المسار العطري على مسار الألكينيل في الأولوية، ويتقدم الأخير على السلسلة الجانبية المشبعة. السلسلة الجانبية المرسومة برابطة متقطعة هي المستبدل الأدنى أولويةً وتتجه بعيداً عن الناظر؛ ويسير $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ عكس اتجاه عقارب الساعة: S . لذلك،

$$(\alpha, \beta, \gamma) = (S, R, S).$$

6.2.3 — كاشف اختزال بديل

يختزل بوروهيدريد الصوديوم، NaBH_4 ، $[\text{+Na}]$ ، $[\text{-BH}_4]$ ، الكيتون إلى كحول أليلي.

الكيتون المفصول مرآتيًا H ، وهو $(-)$ -نارويدين، هو



الاختزال الصافي هو



يتحول أكسجين الكربونيل إلى أكسجين الكحول، بينما تبقى الرابطة المزدوجة بين الكربون والكربون. ومن دون تحكم انتقائي فراغي، ليس من الضروري أن يعطي الاختزال التشكيل المطلوب عند β وحده، كما يسمح السؤال.

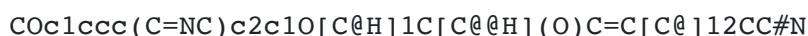
6.3.1 — تعيين Y

تحوّل الخطوة الأولى ألهيداً عطرياً إلى إيمين N -ميثيلي. لذلك فإن Y هو ميثيل أمين، CH_3NH_2 ، CN .

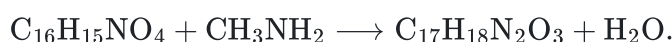
السيانو ألهيد ثلاثي الحلقات الابتدائي هو



الإيمين N -الميثيلي ثلاثي الحلقات الناتج هو



يتكوّن بتفاعل تكاثف:



تبقى مجموعة النتريل والمراكز الفراغية الثلاثة الموجودة دون تغيير. ولا تُحدّد هندسة الإيمين E/Z .

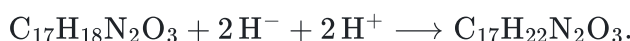
6.3.2 — تعيين J و K

تكوّن J . يمتلك هيدريد ثنائي إيزوبوتيل الألومنيوم، DIBAL-H ، ترابط الوحدة الأحادية $\text{C}(\text{C})\text{C}[\text{AlH}]\text{CC}(\text{C})\text{C}$ ، الموافق لرسم الكاشف.

تستلزم البنى والصيغ العضوية اختزالين:

- يتحول الإيمين N -الميثيلي المتكوّن مسبقاً إلى مجموعة ميثيل أمينو ميثيل ذات أمين ثانوي.
- تتحول مجموعة النتريل إلى إيمين أولي طرفي.

يضيف كل تحويل ذرتي هيدروجين إلى الناتج العضوي المتعادل. ومن ثم



وبالتالي، يحتوي J على مستبدل ميثيل أمينو ميثيل عطري ومستبدل 2-إيمينو إيثيل عند رأس الجسر:



يمثّل هذا الإيمين العضوي المتعادل الذي تحدّد الصيغة المعطاة في السؤال؛ وقد أُغفل التناسق مع الألومنيوم.

تكوّن **K**. يحوّل التحلل المائي الحمضي الإيمين الطرفي إلى ألدهيد. يحتفظ **K** بذرات الكربون السبع عشرة جميعها، لكنه يحتوي على ذرة نيتروجين واحدة فقط. ويحدّد هذا النيتروجين المفقود أثناء التحلل المائي بأنه نيتروجين الإيمين الطرفي؛ وتبقى مجموعة N-ميثيل في الجزيء. عند كتابة **K** بالصيغة المتعادلة المستخدمة في السؤال، يعطي التحلل المائي الموزون باستخدام الهيدرونيوم، $[+OH3]$ ، الأمونيوم، $[+NH4]$:

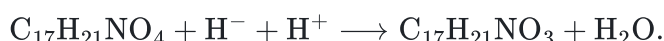


إذاً فإن **K** هو



لرسمه، احتفظ بالكيمياء الفراغية والنواة ثلاثية الحلقات المبيّنتين في المادة الابتدائية. ضع مجموعة ميثيل أمينو ميثيل في موضع الألدهيد العطري الأصلي، واستبدل بالسلسلة الجانبية الأصلية من سيانو ميثيل سلسلةً جانبية من 2-أوكسو إيثيل.

انغلاق الحلقة لتكوين الغالانتامين. يهاجم الأمين الثانوي في **K** مجموعة الألدهيد فيه داخل الجزيء. يؤدي تكوّن أيون إيمينوم حلقي سباعي الأعضاء، يليه الاختزال باستخدام سيانوبوروهيدريد الصوديوم، $NaCNBH_3$ ، $[+Na]$ ، $C\#N[-BH3]$ ، إلى الغالانتامين. الأمينة الاختزالية الصافية هي

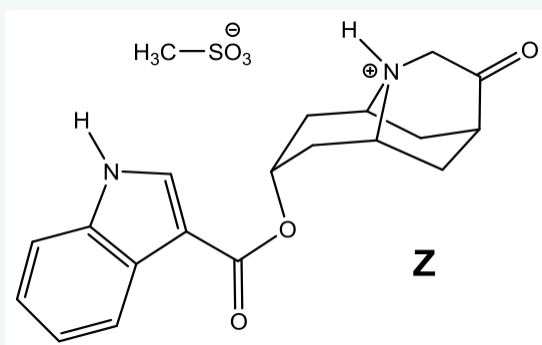


يتحول كربون الألدهيد إلى الميثيلين المرتبط بالنيتروجين في الحلقة السباعية المكتملة. ويُحتفظ بالتشكيلات عند α و β و γ .

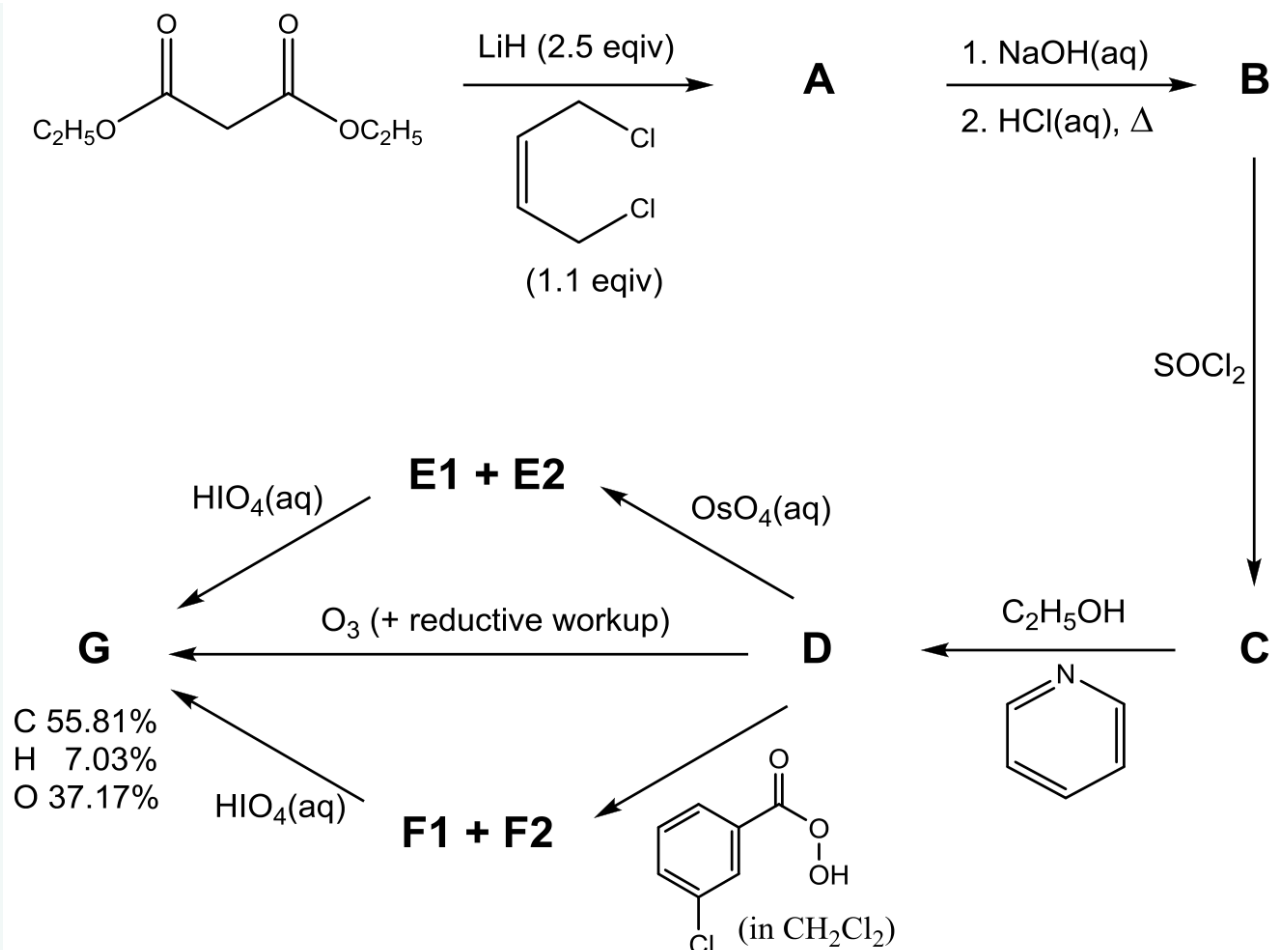
تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظومون.

المسألة 7: اصطناع ميسيلات دولاسيترون

تتناول هذه المسألة اصطناع ميسيلات دولاسيترون، **Z** (الموضح يميناً)، وهو دواء يباع تحت الاسم التجاري *Anzemet* ويستخدم لعلاج الغثيان والقيء التاليين للعمليات الجراحية.



يبدأ الاصطناع كما هو موضح أدناه.

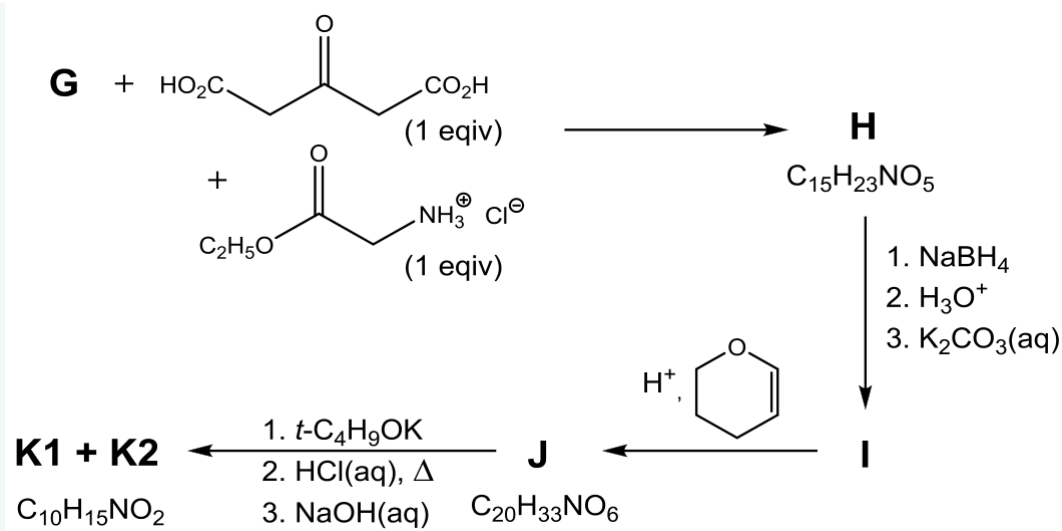


يُحضّر أولاً المركب الحلقى **A**، الذي لا يحتوي إلا على C و H و O. المركب **G** غير كيرالي، ويمكن تحضيره مباشرةً من **D** باستخدام الأوزون في ظروف اختزالية، أو عبر المتماكين الفراغين **E1** و **E2** باستخدام OsO_4 ، أو عبر المتماكين الفراغين **F1** و **F2** باستخدام الحمض البيروكسي الموضح.

7.1 حدّد الصيغة الأولية للمركب **G** من النسب المئوية الكتلية المعطاة.

7.2 أعط تراكيب **A**, **B**, **C**, **D**, **E1**, **E2**, **F1**, **F2** و **G**.

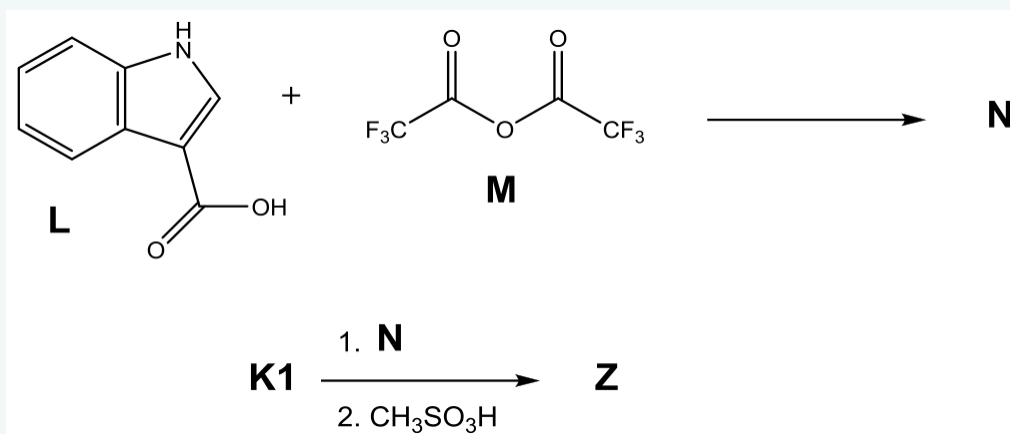
يُستخدم المركب **G** في المرحلة التالية من الاصطناع، في وسط منظّم، لتكوين **H** (على هيئة مزيج من متماكين فراغين غير مرآتين وغير كيرالين). يؤدي اختزال **H** باستخدام NaBH_4 إلى الكحول **I** (على هيئة مزيج من أربعة متماكات فراغية غير مرآتية وغير كيرالية). يتفاعل **I** مع ثنائي هيدرو البيران المحمّض لتكوين **J** (على هيئة مزيج من عدد أكبر من المتماكات الفراغية غير المرآتية). ثم يُعالج **J** أولاً بقاعدة *t*-بوتوكسيد، ثم يُسخّن تحت الارتجاع مع حمض، وأخيراً يُستخلص في ظروف قاعدية ضعيفة لتكوين **K** على هيئة مزيج من متماكين فراغين غير مرآتين، **K1** (الناتج الرئيس) و **K2** (الناتج الثانوي). أمكن فصل هذين المتماكين، واستخدم **K1** في المراحل النهائية من الاصطناع.



7.3.1 أعطِ تراكيب I, H, وJ. لا حاجة إلى إظهار المتماكبات الفراغية غير المرآتية المختلفة المتكوّنة.

7.3.2 أعطِ تركيب المتماكين الفراغيين غير المرآتين K1 وK2.

في المرحلة النهائية من الاصطناع، يتفاعل L وM لتكوين الوسيط N. ثم يتفاعل N مع K1 ليعطي، بعد الاستخلاص، الأمين المتعادل الذي يعطي المركب المستهدف عند بروتنته باستخدام $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$.



7.4 أعطِ تركيب N.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 7.1: الصيغة الأولية للمركب G هي $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$.

• 7.2: التراكيب مدرجة أدناه. يمكن تبادل التسميتين العدديتين ضمن كل زوج من E أو F.

المركب	الاسم والوصف الكيميائي الفراغي	SMILES
A	سيكلوبنت-3-ين-1،1-ثنائي كربوكسيلات ثنائي الإيثيل	<chem>CCOC(=O)C1(C(=O)OCC)CC=CC1</chem>
B	حمض سيكلوبنت-3-ين-1-كربوكسيليك	<chem>O=C(O)C1CC=CC1</chem>
C	كلوريد سيكلوبنت-3-ين-1-كربونيل	<chem>O=C(Cl)C1CC=CC1</chem>
D	سيكلوبنت-3-ين-1-كربوكسيلات الإيثيل	<chem>CCOC(=O)C1CC=CC1</chem>

المركب	الاسم والوصف الكيميائي الفراغي	SMILES
E1	3,4-ثنائي هيدروكسي سيكلوبنتان-1-كربوكسيلات الإيثيل؛ مجموعة OH ومستبدل الإستر جميعها في وضع مقرون بعضها بالنسبة إلى بعض	<chem>CCOC(=O)[C@@H]1C[C@H](O)[C@H](O)C1</chem>
E2	3,4-ثنائي هيدروكسي سيكلوبنتان-1-كربوكسيلات الإيثيل؛ مجموعة OH في وضع مقرون إحداها بالنسبة إلى الأخرى، وكلتاها في وضع مفروق بالنسبة إلى مستبدل الإستر	<chem>CCOC(=O)[C@H]1C[C@H](O)[C@H](O)C1</chem>
F1	6-أوكسابيسيكلو[3.1.0]هكسان-3-كربوكسيلات الإيثيل؛ مستبدل الإستر في وضع متوافق (syn) بالنسبة إلى جسر أكسجين الإيبوكسيد	<chem>CCOC(=O)[C@H]1C[C@H]2O[C@H]2C1</chem>
F2	6-أوكسابيسيكلو[3.1.0]هكسان-3-كربوكسيلات الإيثيل؛ مستبدل الإستر في وضع متعاكس (anti) بالنسبة إلى جسر أكسجين الإيبوكسيد	<chem>CCOC(=O)[C@@H]1C[C@H]2O[C@H]2C1</chem>
G	2-(2-أوكسو إيثيل)-4-أوكسوبوتانوات الإيثيل	<chem>CCOC(=O)C(CC=O)CC=O</chem>

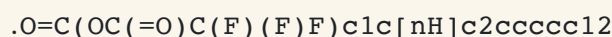
• 7.3.1: أغفلت الكيمياء الفراغية كما تسمح المسألة.

المركب	الاسم	SMILES
H	9-(2-إيثوكسي-2-أوكسو إيثيل)-7-أوكسو-9-أزابيسيكلو[3.3.1]نونان-3-كربوكسيلات الإيثيل	<chem>CCOC(=O)CN1C2CC(=O)CC1CC(C(=O)OCC)C2</chem>
I	9-(2-إيثوكسي-2-أوكسو إيثيل)-7-هيدروكسي-9-أزابيسيكلو[3.3.1]نونان-3-كربوكسيلات الإيثيل	<chem>CCOC(=O)CN1C2CC(O)CC1CC(C(=O)OCC)C2</chem>
J	9-(2-إيثوكسي-2-أوكسو إيثيل)-7-((أوكسان-2-يل)أوكسي)-9-أزابيسيكلو[3.3.1]نونان-3-كربوكسيلات الإيثيل، وهو إيثر THP للمركب I	<chem>CCOC(=O)CN1C2CC(OC3OCCCC3)CC1CC(C(=O)OCC)C2</chem>

• 7.3.2: كلا الناتجين متماكان فراغيان للمركب 5-هيدروكسي-8-أزاتريسيكلو[5.3.1.0^{3,8}]أونديكان-10-ون. يشير الوصفان «متعاكس» و«متوافق» أدناه إلى وضع مجموعة OH بالنسبة إلى جسر النيتروجين في الهيكل الأصلي ثنائي الحلقة.

المركب	التشكيل الفراغي	SMILES
K1، الرئيس	متماكب OH المتعاكسة؛ يطابق التشكيل الفراغي للكحول فيه تشكيل المركز الحامل للإستر في Z	<chem>O=C1C[N@@]2[C@@H]3C[C@@H](O)C[C@H]2C[C@H]1C3</chem>
K2، الثانوي	متماكب OH المتوافقة؛ الإيمر الكحولي للمركب K1	<chem>O=C1C[N@@]2[C@@H]3C[C@H](O)C[C@H]2C[C@H]1C3</chem>

• 7.4: N هو الأنهيدريد المختلط لحمض 1H-إندول-3-كربوكسيليك وحامض ثلاثي فلورو الأسيتيك:



الحل

بالنسبة إلى خطوات الأكسدة والاختزال التي لم تُحدد فيها المعالجة اللاحقة كاملةً، تستخدم المعادلات أدناه تفاعلات عضوية صافية موزونة. يرمز [O] هنا إلى مكافئ واحد من ذرة الأكسجين، ويرمز [H] إلى مكافئ واحد من ذرة الهيدروجين.

7.1 — الصيغة الأولية للمركب G

لعينة كتلتها 100 g، وباستخدام الكتل المولية الذرية المعتادة:

العنصر	الكتلة	الكتلة المولية الذرية	كمية المادة
الكربون	55.81 g	12.01 g mol ⁻¹	4.647 mol
الهيدروجين	7.03 g	1.008 g mol ⁻¹	6.97 mol
الأكسجين	37.17 g	16.00 g mol ⁻¹	2.323 mol

تعطي القسمة على أصغر كمية:

$$n_C : n_H : n_O = \frac{4.647}{2.323} : \frac{6.97}{2.323} : 1 \approx 2.00 : 3.00 : 1.00.$$

إذن،

$$\boxed{G = C_2H_3O \text{ الصيغة الأولية للمركب}}$$

الصيغة الجزيئية للتركيب الذي سيُحدَّد أدناه هي $C_8H_{12}O_4$ ، وهي أربعة أمثال هذه الصيغة الأولية.

7.2 — تحديد A-G

تكوين A. المادتان الابتدائيتان هما مالونات ثنائي الإيثيل، $CCOC(=O)CC(=O)OCC$ ، و(1,4-ثنائي كلوروبوت-2-ين، $C1Cl/C=C\backslash CC1$).

ينزع هيدريد الليثيوم بروتوناً من مجموعة الميثيلين الواقعة بين مجموعتي كربونيل الإستر. ويزيح النيوكليوفيل الكربوني الناتج أيون الكلوريد من إحدى مجموعتي الكلوروميثيل الطرفيتين. ويتيح نزع بروتون المالونات المتبقي حدوث استبدال ثانٍ داخل الجزيء عند مجموعة الكلوروميثيل الأخرى.

ومن ثم تكوّن ذرة كربون المالونات والسلسلة ذات ذرات الكربون الأربع **حلقة خماسية الأعضاء**، لتعطي **A**. وتبقى مجموعتا الإستر مرتبطتين بذرة الكربون نفسها في الحلقة.

المعادلة الستوكيومترية الموزونة هي:



تزيد كمية LiH المعطاة، وهي 2.5 مكافئ، على المكافئين اللازمين لهذا التحول الصافي.

من A إلى B. تخضع مجموعتا الإستر للتحلل المائي القلوي. ويعطي التحميض حمض سيكلوبنت-3-ين-1،1-ثنائي الكربوكسيل، $O=C(O)C1(C(=O)O)CC=CC1$ ، وهو حمض مالونيك مستبدل يفقد إحدى مجموعتي الكربوكسيل عند التسخين، ليعطي **B**.

بجمع التحلل المائي والتحميض ونزع الكربوكسيل:



من B إلى C. يحوّل كلوريد الثيونيل الحمض الكربوكسيلي إلى كلوريد الأسيل الموافق:

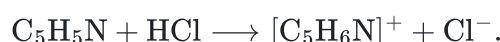


إذن **C** هو كلوريد سيكلوبنت-3-ين-1-كربونيل.

من C إلى D. يحل الإيثانول محل الكلوريد عند كربون الأسيل، منتجاً إستر الإيثيل **D**:



يلتقط البيريدين، $n1cccc1$ ، الحمض المتحرر على هيئة كلوريد البيريدينيم، $1cccc1[+nH] \cdot [Cl^-]$:



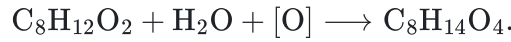
من D إلى E1 وE2. يُضاف رباعي أكسيد الأوزميوم عبر الرابطة المزدوجة للألكين مروراً بوسيط أسمات حلقي. ويعطي التحلل المائي إضافة متوافقة لمجموعتي هيدروكسيل: إذ يجب أن تقع مجموعتا OH على الوجه نفسه من الحلقة.

تعطي الإضافة على أيٍّ من الوجهين بالنسبة إلى مستبدل الإستر:

• **E1:** مستبدل الإستر ومجموعتا OH على الوجه نفسه؛

• **E2**: مجموعة OH على الوجه المقابل لمستبدل الإستر.

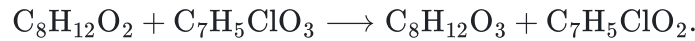
لرسمهما، ارسم حلقة سيكلوبنتان تحمل الإستر عند C1 ومجموعتي OH عند C3 وC4. مثل رابطتي OH بإسفينيين متماثلين؛ واستخدم إسفيناً مماثلاً للإستر في E1 وإسفيناً معاكساً للإستر في E2. كلا الناتجين غير كيرالي. المعادلة العضوية الصافية الموزونة هي:



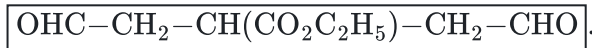
من D إلى F1 وF2. الحمض البيروكسي هو حمض 3-كلوروبيروكسي بنزويك، أو O=C(O)C1CCCC(C1)C1، وهو يحول الألكين إلى إيبوكسيد في وسط ثنائي كلوروميثان المذكور.

يؤدي انتقال الأكسجين من الوجهين إلى التشكيلين الفراغيين للإيبوكسيد الواردين في جدول الإجابات. ويكون جسر أكسجين الإيبوكسيد ومستبدل الإستر في وضع متوافق في F1 ومتعكس في F2.

الناتج الجانبي هو حمض 3-كلوروبنزويك، O=C(O)C1CCCC(C1)C1:



تكوين G. تحمل كل ذرة كربون ألكينية في D ذرة هيدروجين. لذا يحولهما التحلل الأوزوني الاختزالي إلى مجموعتي ألدهيد. ويفتح الشطر الحلقة الخماسية الأعضاء ويعطي:



هذا هو G، أي 2-(2-أوكسو إيثيل)-4-أوكسوبيوتانات الإيثيل، CCOC(=O)C(CC=O)CC=O.

تحمل ذرة الكربون المركزية مستبدلين متماثلين من CH_2CHO، ولذلك فهي ليست مركزاً مولداً للتصاوغ الفراغي؛ G غير كيرالي. وصيغته هي C_8H_{12}O_4، بما يتفق مع الجزء 7.1.

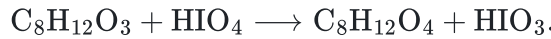
المعادلة العضوية الصافية الموزونة للتحلل الأوزوني هي:



يشطر حمض البيريديك الرابطة بين ذرتي الكربون الحاملتين لمجموعتي الهيدروكسيل في أيٍّ من متماكبي E:



تخضع الإيبوكسيدات F1/F2 أيضاً للشطر في حمض البيريديك المائي، مع فتح حلقة الإيبوكسيد. ومعادلتها الكلية الموزونة هي:



وهكذا تعطي المسارات الثلاثة جميعها ثنائي الألدهيد نفسه G.

7.3.1 — تراكيب H وA ول وتكوينها

تكوين H. التفاعلان الآخران هما:

- حمض 3-أوكسوبيوتان ديويك، المعروف باسم حمض الأسيتون ثنائي الكربوكسيل: O=C(O)CC(=O)CC(=O)O؛
- هيدروكلوريد غليسينات الإيثيل: CCOC(=O)C[NH3+] . [Cl-].

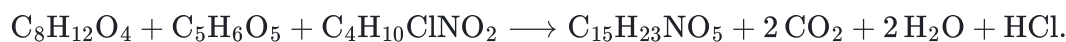
هذا اصطناع لأمينوكتون ثنائي الحلقة من نمط روبنسون-شوبف، ويتضمن تفاعلي تكاثف مانيج.

يمكن تتبُّع الترابط كما يلي:

1. ترتبط ذرة نيتروجين غليسينات الإيثيل بذرتي كربون الألدهيد الطرفيتين في G.
2. تكون ذرتا كربون الميثيلين المجاورتان لمجموعة الكيتون في حمض الأسيتون ثنائي الكربوكسيل رابطتي كربون-كربون مع ذرتي الكربون نفسيهما المشتقتين من الألدهيد.
3. تُفقد مجموعتا الحمض الكربوكسيلي في حمض الأسيتون ثنائي الكربوكسيل على هيئة CO_2.
4. تحتفظ ذرة النيتروجين بمستبدلها CH_2CO_2C_2H_5، ويبقى الإستر الموجود أصلاً في G سليماً.

يرتبط رأساً الجسر الناتجان بثلاثة مسارات تحتوي على ثلاث ذرات داخلية وثلاث ذرات داخلية وذرة داخلية واحدة، على التوالي: وهو هيكـل **9-آزابيسيكلو[3.3.1]نونان للمركب H**.

المعادلة الكلية الموزونة، مع كتابة المكافئ الحمضي منفصلاً عن التقاطه بواسطة المحلول المنظم، هي:



وهذا يطابق الصيغة المعطاة $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_5$.

يختلف المتماكان الفراغيان غير المرآتيين وغير الكيراليين في اتجاه الإستر المرتبط بالحلقة بالنسبة إلى جسر النيتروجين.

من H إلى I. يختزل بوروهيدريد الصوديوم كيتون الحلقة إلى كحول ثانوي مع الإبقاء على مجموعتي الإستر:



يفسّر التشكيلان الفراغيان الممكنان للكحول، مقترنين بالتشكيلين الموجودين أصلاً في **H**، وجود المتماكانات الفراغية الأربعة غير المرآتية وغير الكيرالية للمركب **I**.

تعطي المعالجة اللاحقة بالحمض والكربونات الكحول الأميني الحر الموضح في جدول الإجابات.

من I إلى J. يحمي التفاعل المحفّز بالحمض مع 3،4-ثنائي هيدرو-2H-بيران، $\text{C}_1=\text{COCCCC1}$ ، الكحول على هيئة إيثر رباعي هيدروبيرانيل (THP).

ترتبط ذرة أكسجين الكحول بذرة الكربون المجاورة لأكسجين الحلقة في ثنائي هيدرو البيران. وينشئ ذلك ذرة كربون أسيثالية ومتماكانات فراغية إضافية.

لا يُطرَد أي جزيء صغير:



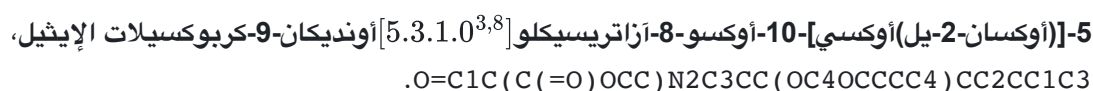
تتفق الصيغة الناتجة مع الصيغة المذكورة للمركب **J**.

7.3.2 — تكوين K1 و K2 وكيميائهما الفراغية

يعزّز ثنائي-بوتوكسيد البوتاسيوم تكاثف كلايزن داخل الجزيء، أو تكاثف ديكمان، بين مجموعتي الإستر.

يعطي نزع بروتون من مجموعة $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ المرتبطة بالنيتروجين إينولات. تهاجم ذرة الكربون فيها كربونيل الإستر المرتبط بالحلقة الثنائية، ويُطرَد الإيثوكسيد. وتُنشئ رابطة الكربون-الكربون الجديدة الحلقة الثالثة.

فيما يلي تمثيل لإستر β -كيتو الناتج دون تحديد كيميائهما الفراغية:



إذا سمّينا هذا الوسيط العابر **Q**، فإن معادلته العضوية الموزونة بصورته المتعادلة بعد البروتنة هي:



ثم يُنجز التسخين مع حمض مائي ثلاثة تحولات:

- التحلل المائي لإستر الإيثيل المتبقي؛
- نزع الكربوكسيل من حمض β -كيتو الناتج؛
- إزالة مجموعة الحماية THP، واستعادة الكحول.

يحرّر التحلل المائي لمجموعة THP، صورياً، 5-هيدروكسي بنتانال، $\text{O}=\text{CCCCCO}$ ، الذي يمكن أن يكون في توازن مع نصف الأسيثال الحلقي الموافق له. والمعادلة المجمعة الموزونة هي:



ومن ثم فإن المعادلة العضوية الكلية الموزونة انطلاقاً من **J** هي:



يعطي الاستخلاص في وسط قاعدي الأمين الثالثي المتعادل. وصيغة الناتج،



تطابق الصيغة الواردة في المسألة.

تنشأ مجموعة الكيتون في **K** من تكاثف الإستر. ويبقى الكحول المتكوّن في خطوة الاختزال السابقة بالبوروهيدريد بعد الحماية وإزالة الحماية، مما يُبقي تشكّيلين فراغيين للكحول:

- **K1**: مجموعة OH متعاكسة مع جسر النيتروجين الأصلي؛
- **K2**: مجموعة OH متوافقة مع ذلك الجسر.

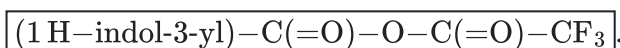
لرسم المطلوبة، استخدم القفص ثلاثي الحلقات نفسه لكليهما واقلب المركز الحامل للكحول فقط. ويحدّد رسم المركب المستهدف المتماكب **K1**: إذ يعطي استبدال هيدروجين مجموعة OH فيه بمجموعة إندول-3-كربونيل اتجاه الإستر الموضح في **Z**. وتُشفّر تشكّلاتهما الفراغية الدقيقة في سلاسل SMILES في جدول الإجابات.

7.4 — تركيب N وإتمام الاصطناع

L هو حمض 1H-إندول-3-كربوكسيليك، O=C(O)c1c[nH]c2ccccc12.

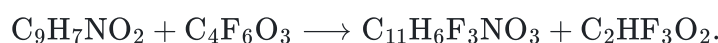
M هو أنهيدريد ثلاثي فلورو الأسيتيك، O=C(OC(=O)C(F)(F)F)C(F)(F)F.

يتفاعل الحمض الكربوكسيلي مع الأنهيدريد لتكوين الأنهيدريد المختلط المنشط **N**:

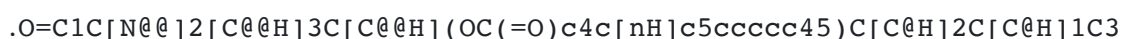


سلسلة SMILES الخاصة به هي O=C(OC(=O)C(F)(F)F)c1c[nH]c2ccccc12.

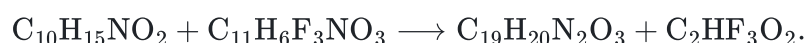
الناتج الجانبي هو حمض ثلاثي فلورو الأسيتيك، O=C(O)C(F)(F)F. والمعادلة الموزونة هي:



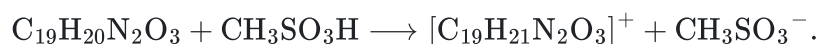
تهاجم ذرة أكسجين الكحول في **K1** مجموعة كربونيل الأسيل المشتقة من الإندول في **N**، وتغادر مجموعة ثلاثي فلورو الأسيتات. ويعطي ذلك، بعد الاستخلاص، **دولاسيترون** المتعادل:



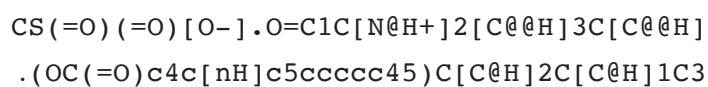
المعادلة الصافية الموزونة للأسترة هي:



أخيرًا، يبروتن حمض الميثان سلفونيك، CS(=O)(=O)O، الأمين الثالثي:



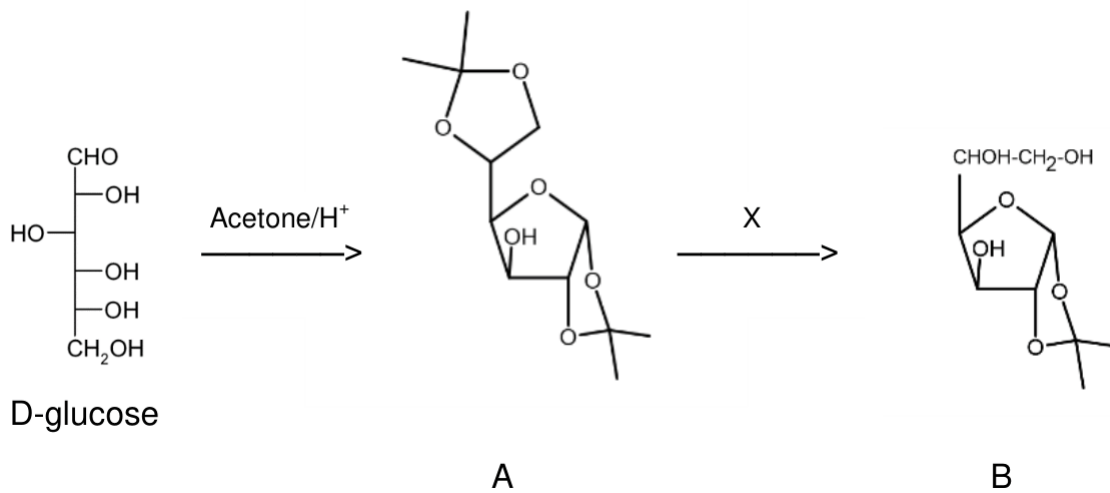
الناتج هو **ميسيلات دولاسيترون**، **Z**:



تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالناتج الرسمية التي نشرها المنظوم.

المسألة 8: مشتقات سكرية من D-غلوكوز

يمكن تحضير نظير سكري غير مألوف، لكنه ذو أهمية حيوية، من D-غلوكوز بالطريقة الآتية. يؤدي تسخين مزيج من D-غلوكوز والأسيتون مع بضع قطرات من حمض مركز إلى تكوّن ثنائي الأسيتونيد **A**. ثم يمكن حلّمة **A** انتقائيًا إلى **B**.



8.1.1 أي العبارات الآتية صحيحة؟ (ضع علامة في المربعات المناسبة).

- ☐ A متماكب α .
- ☐ A ليس α ولا β .
- ☐ A متماكب β .
- ☐ A مزيج من المتماكبين α و β .

دوّن إجاباتك المختارة عن الأسئلة في ورقة الإجابة.

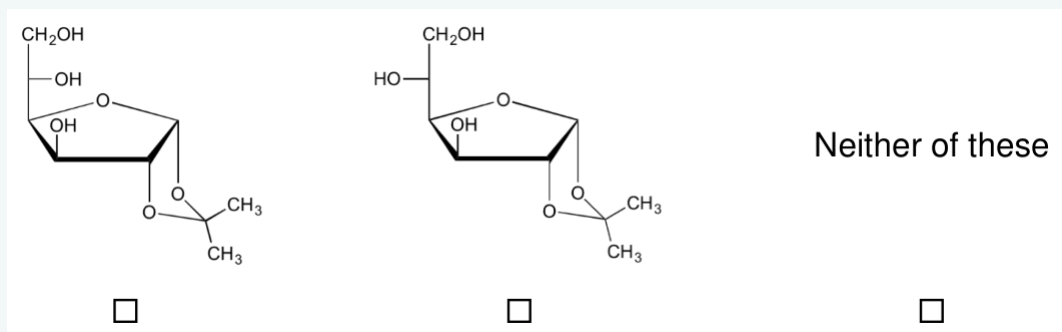
8.1.2 أي العبارات الآتية صحيحة؟

- ☐ لا يمكننا الحصول على الناتج A إلا إذا استخدمنا α -D-غلوكوز مادةً ابتدائية.
- ☐ لا يمكننا الحصول على الناتج A إلا إذا استخدمنا β -D-غلوكوز مادةً ابتدائية.
- ☐ يمكننا الحصول على الناتج A باستخدام إما α -D-غلوكوز أو β -D-غلوكوز مادةً ابتدائية.

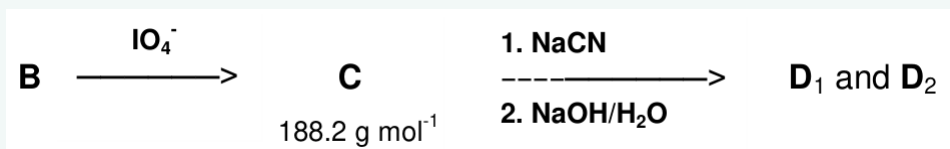
8.1.3 أي الكواشف الآتية يمكن استخدامه بوصفه X للحلمهة الانتقائية للمركب A؟

- ☐ حمض الأسيتيك بتركيز 50%
- ☐ المركز H_2SO_4
- ☐ HCl في الماء (6 mol dm^{-3})
- ☐ محلول مائي من NaOH (1 mol dm^{-3})
- ☐ HCl في حمض الأسيتيك (6 mol dm^{-3})

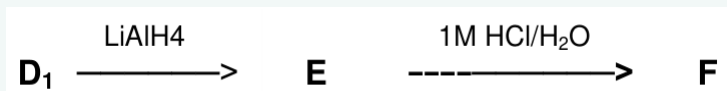
8.1.4 ما البنية الصحيحة من حيث الكيمياء الفراغية للمركب B؟



يُعالج **B** بميتايريودات الصوديوم للحصول على **C**. ثم يُفاعل **C** مع محلول مائي من NaCN، ويُسخن بعد ذلك مع محلول NaOH بتركيز 10% للحصول على مزيج من مركبين متماكبين فراغيين غير مرآتيين **D₁** و **D₂**. ويمكن فصل هذين المركبين بالاستشراب العمودي.



يؤدي تفاعل **D₁** مع LiAlH_4 ، ثم التسخين مع محلول HCl بتركيز 1M، إلى إعطاء السكر **F**، وهو ناتج حلمهة أكثر عديدات السكريد الطبيعية وفرةً.

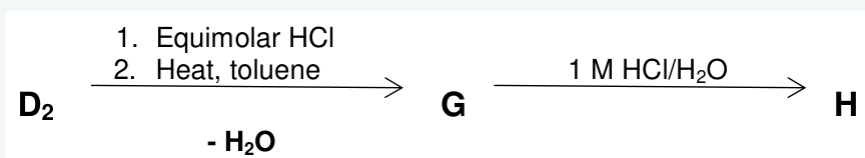


8.2.1 ارسم بُنى **C** و **D₁** و **D₂** و **E** و **F** مع تضمين المعلومات الفراغية. مثل **F** بالتماكب الأكثر استقرارًا الذي يحتوي على حلقة سداسية الأعضاء، باستخدام الهيكل الحلقي. استخدم خطأً متموجًا إذا كانت الكيرالية المطلقة حول ذرة كربون غير معروفة.

8.2.2 لا يبدو تسلسل التفاعلات من الغلوكوز إلى **F** مفيدًا. إلا أنه في بعض الحالات يكون الطريقة الأكثر اقتصادية لإنتاج **F**. في أي حالة؟

- ☐ الوسم بـ ^{13}C عند الكربون 6 في **F**
- ☐ الوسم بـ ^{13}C عند الكربون 5 في **F**
- ☐ الوسم بـ ^{13}C عند الكربون 1 في **F**
- ☐ الوسم بـ ^{15}O عند مجموعة OH الغليكوسيدية في **F**
- ☐ اصطناع متماكب غير شائع من **F**

تؤدي معادلة **D₂** باستخدام HCl، ثم التسخين في التولوين، إلى نزع الماء وتكون **G**، الذي تكون بنيته ثلاثية الحلقات في المذيبات الخالية من الماء. ويعطي غلي **G** في محلول HCl ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) المركب **H** ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$)، وهو مشتق سكري طبيعي يحتوي على حلقة سداسية الأعضاء. ويُعد **H** وحدة بنائية للهيبارين، وهو عديد سكاريد مضاد للتخثر تنتجه أجسامنا.



8.3.1 ارسم بنية **G** مع تضمين الكيمياء الفراغية.

ارسم **H** بالتماكب الأكثر استقرارًا الذي يحتوي على حلقة سداسية الأعضاء، باستخدام الهيكل الحلقي. استخدم خطأً متموجًا إذا كانت الكيرالية المطلقة حول ذرة كربون غير معروفة.

8.3.2 كيف تلتحم حلقات **G** بعضها ببعض؟

- ☐ كلا الالتحامين من نوع cis،
- ☐ أحد الالتحامين من نوع cis والآخر من نوع trans،
- ☐ كلا الالتحامين من نوع trans.

8.3.3 أي العبارات الآتية صحيحة بشأن **H**؟ (يمكنك اختيار أكثر من إجابة واحدة).

- ☐ **H** سكر مختزل (يتفاعل مع كاشف فهلنغ)
- ☐ **H** حمض ألدريك (مشتق ثنائي الكربوكسيل لألدوز)

- H حمض ألفونيك (مشتق α -كربوكسيل لالدوز)
- H حمض يورونيك (مشتق w -كربوكسيل لالدوز)
- H كيتوز
- H لاكتون
- H سكر من السلسلة D
- H غير كيرالي
- H مركب ميزو

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- **8.1.1: A** متماكب α . وهو 1,2,5,6-ثنائي-O-إيزوبروبيليدين- α -D-غلوكوفورانوز.
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H]([C@H]3COC(C)(C)O3)[C@H](O)[C@H]2O1
- **8.1.2:** يمكن استخدام إما α -D-غلوكوز أو β -D-غلوكوز. وبنيتاهما البيرانوزيتان هما:
 - α -D-غلوكوبيرانوز: OC[C@H]1O[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
 - β -D-غلوكوبيرانوز: OC[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
- **8.1.3:** حمض الأسيتيك المائي بتركيز 50%، CC(=O)O.
- **8.1.4:** البنية الثانية، الوسطى، التي رُسمت فيها مجموعة الهيدروكسيل عند C_5 إلى اليسار. والمركب **B** هو 1,2-O-إيزوبروبيليدين- α -D-غلوكوفورانوز.
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H]([C@H](O)CO)[C@H](O)[C@H]2O1
- **8.2.1:**
- **1,2-O-C:** إيزوبروبيليدين- α -D-زيلو-بنتوديال-1,4-فورانوز، وهو السكر المحمي خماسي الكربون الذي يحمل مجموعة ألدهيد عند C_5 .
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H](C=O)[C@H](O)[C@H]2O1
- **1,2-O-D₁:** إيزوبروبيليدين- α -D-غلوكوفورانيورونات الصوديوم.
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H]([C@H](O)C(=O)[O-])[C@H](O)[C@H]2O1.[Na+]
- **1,2-O-D₂:** إيزوبروبيليدين- β -L-إيدوفورانيورونات الصوديوم، وهو الإيبر عند C_5 للمركب **D₁**.
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H]([C@@H](O)C(=O)[O-])[C@H](O)[C@H]2O1.[Na+]
- **1,2-O-E:** إيزوبروبيليدين- α -D-غلوكوفورانوز، وهو مطابق للمركب **B**.
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H]([C@H](O)CO)[C@H](O)[C@H]2O1
- **D: F-** غلوكوبيرانوز، مع رابطة **C1-OH** متموجة لأن التفاعل يسمح ببلوغ الاتزان بين الأنومرات.
SMILES: OC[C@H]1OC(O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O مع عدم تحديد الأنومر: C_1 هو $^4C_1$.
أنومره السائد هو β -D-غلوكوبيرانوز، وأكثر أشكاله الكرسية استقرارًا هو C_1^4 .
- **8.2.2:** الوسم بـ ^{13}C عند الكربون 6 في **F**. الناتج هو ^{13}C -[6]-D-غلوكوز.
SMILES: O[13CH2][C@H]1OC(O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
- **8.3.1:**
- **1,2-O-G:** إيزوبروبيليدين- β -L-إيدوفورانيورونو-6,3-لاكتون.
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H]3[C@H](OC(=O)[C@@H]3O)[C@H]2O1

- **H:** حمض L-إيديورونيك، مرسومًا على هيئة حمض L-إيدوبيرانوريونيك، مع رابطة **C1-OH** متموجة. SMILES، مع عدم تحديد الأنومر: O=C(O)[C@@H]1OC(O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
- **8.3.2:** كلا الالتحامين من نوع **cis**.
- **8.3.3:** اختر:
- **H** سكر مختزل.
- **H** حمض يورونيك.

الحل

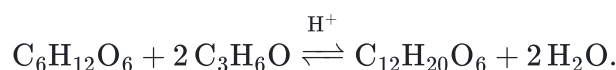
يتبع ترقيم ذرات الكربون أدناه سلسلة الجلوكوز الأصلية: C1 هو الكربون المختزل وC6 هو الكربون الطرفي. ويُزال C6 الأصلي لاحقًا ويُستبدل به الكربون الذي يوفره السيانيد. تحدد صيغة SMILES أعلاه ترابط الذرات والتشكيل الفراغي؛ أما الأشكال الكرسية وقواعد الرسم المطلوبة فتُوصف أدناه.

8.1.1 — التشكيل الفراغي للمركب A وتكوّنه

يحتوي الناتج على حلقة غلوكوفورانوز خماسية الأعضاء ومجموعتي حماية من الإيزوبروبيليدين، تربطان ذرتي الأكسجين عند C1/C2 وعند C5/C6.

في الاتجاه المرسوم للفورانوز، تتجه المستبدلات الأكسجينية عند C1 وC2 كلتاهما إلى أسفل الحلقة. ولذلك يكون التشكيل الأنومري α لهذا المشتق من D-غلوكوز. كما يتيح الترتيب **cis** تكوّن حلقة 1,2-أسيتونيد خماسية الأعضاء.

يتفاعل الأسيتون، $C(=O)CC$ ، مع زوجين من مجموعات الهيدروكسيل، مع حذف جزيئين من الماء، O. والتفاعل الكلي الموزون هو



الناتج $C_{12}H_{20}O_6$ هو **A**.

8.1.2 — لماذا يصلح أيٌّ من الأنومرين مادةً ابتدائية

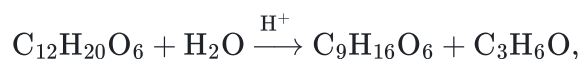
يتيح التحفيز الحمضي فتح الحلقة والتحول المتبادل بين أنومرات الجلوكوز وأشكاله الحلقية. والمركب الوسيط مفتوح السلسلة هو **D-غلوكوز**، O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)CO.

وبالتالي، يمكن لأيٍّ من الأنومرين الابتدائيين أن يعطي تشكيل α -غلوكوفورانوز الذي يُنبَت في صورة **A**. ولا يحدد الأنومر الابتدائي وحده الناتج المحمي تحديدًا فريدًا.

8.1.3 — الحلمة الانتقائية

يمكن إزالة 5,6-أسيتونيد الطرفي في وسط مائي حمضي معتدل بما يكفي، مع الإبقاء على 1,2-أسيتونيد. والكاشف المناسب هو **حمض الأسيتيك المائي بتركيز 50%**.

التحول الموزون هو



أي إن **A** يعطي **B** والأسيتون.

الخيارات الحمضية الأقوى غير مناسبة للحلمة الانتقائية المقصودة. والأسيتونيدات مستقرة تجاه القواعد المائية، لذا فإن هيدروكسيد الصوديوم، $[Na^+][OH^-]$ ، ليس الكاشف المناسب.

8.1.4 — اختيار الرسم الصحيح للمركب B

لا تؤدي حلمة الأسيتونيد إلى انقلاب التشكيل عند C5. ولذلك يجب أن يحتفظ **B** بتشكيل D-غلوكوز عند C5.

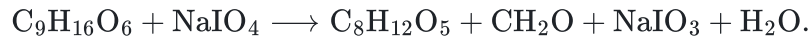
في الرسمين المقترحين، يضع إسقاط السلسلة الجانبية C6 في الأعلى وC4 في الأسفل. وهذا يعكس ترتيبهما الرأسي بالنسبة إلى إسقاط فيشر المعتاد للغلوكون. ويحافظ تدوير إسقاط فيشر بمقدار 180° على التشكيل الفراغي، لكنه يبادل اليسار واليمين.

لذلك، عندما يكون C6 فوق C5، يجب أن تكون مجموعة الهيدروكسيل عند C5 إلى اليسار. وهذا يحدد البنية الثانية.

8.2.1 — بُنى C وD₁ وD₂ وE وF

تكوّن **C**. ثنائي الكحول المتجاور الوحيد غير المحمي في **B** هو الوحدة C5–C6. تشطر ميتابيريودات الصوديوم، [+Na].
[-O] (=O) (=O) (=O)، هذه الرابطة. ويصبح C5 مجموعة ألدهيد، بينما يغادر C6 الأصلي على هيئة ميثانال، C=O.

التفاعل الموزون، بما فيه يودات الصوديوم، [+Na]. [-O] (=O) (=O)، هو



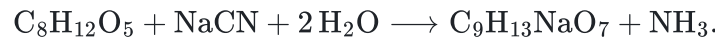
وهكذا يحتفظ **C** بهيكل الفورانوز المحمي، لكنه يحمل مجموعة ألدهيد مرتبطة مباشرةً بـ C4. وتتفق صيغته مع الكتلة المولية المعطاة:

$$M(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5) = 8(12.01) + 12(1.008) + 5(16.00) = 188.18 \text{ g mol}^{-1} \approx 188.2 \text{ g mol}^{-1}.$$

لرسم **C**، أبق تشكيل الفورانوز في **B** واستبدل بسلسلته الجانبية عند C4 مجموعة -CHO. أصبح C5 الآن مثلثي الهندسة ولا يمتلك تشكيلاً فراغياً.

تكوّن **D₁** و**D₂**. يهاجم سيانيد الصوديوم، [+Na]. [-C]، أيّاً من وجهي مجموعة الألدهيد المستوية عند C5، مولدًا تشكيلين عند C5. وتحول الحلمة القلوية مجموعة النتريل المدخلة إلى مجموعة كربوكسيلات، مع إطلاق الأمونيا، N.

لكلّ من الإيمرين، يكون التحول الكلي الموزون



تكون النواتج كربوكسيلات الصوديوم في الظروف القلوية المذكورة. وكربون السيانيد المضاف هو **C6** فيها.

أكثر عديدات السكاريد الطبيعية وفرةً هو السليوز، الذي تعطي حلمته D-غلوكوز. ومن ثم فإن **F** هو D-غلوكوز، ويجب أن يكون **D₁** الإيمير الذي يعطي تشكيل D-غلوكوز عند الاختزال. أما **D₂** فله التشكيل المعاكس عند C5.

يمكن تسجيل التشكيلات الأساسية وفق الاصطلاح الآتي لإسقاط فيشر: C1 في الأعلى وC6 في الأسفل.

المركز	مسار D₁ : تشكيل D-غلوكوز	مسار D₂ : تشكيل L-إيدوز
المستبدل الأكسجيني عند C2	اليمين	اليمين
المستبدل الأكسجيني عند C3	اليسار	اليسار
المستبدل الأكسجيني عند C4	اليمين	اليمين
المستبدل الأكسجيني عند C5	اليمين	اليسار

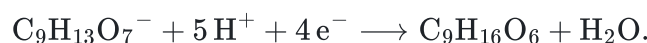
تبقى تشكيلات C1–C4 في الفورانوز المحمي دون تغيير. ولأن المركز المرجعي لتعيين D/L يتغير عند C5، يُسمّى التشكيل الأنومري المحتفظ به **α-D** في **D₁** و**β-L** في **D₂**.

لرسم الفورانوز المحمي، استخدم الاتجاه الوارد في المسألة:

- أكسجين الحلقة في الأعلى، وC1 إلى اليمين، وC2–C3 على امتداد الحافة السفلية.
- تتجه ذرتا أكسجين الأسيتونيد عند C1 وC2 إلى أسفل الحلقة.
- تتجه مجموعة الهيدروكسيل عند C3 والسلسلة الجانبية عند C4 إلى أعلى الحلقة.
- يختلف **D₁** و**D₂** فقط في التشكيل عند C5 في السلسلة الجانبية.

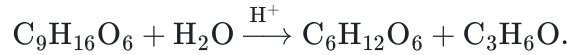
الاختزال إلى E. يختزل هيدريد ألومنيوم الليثيوم، [+Li]. [-AlH4]، مجموعة الكربوكسيلات عند C6 إلى كحول أولي دون تغيير C5. وبالتالي، فإن **E** مطابق لـ **B**.

نصف معادلة الاختزال الموزونة للأيون العضوي هو



وتعبر هذه المعادلة عن موازنة الأكسدة والاختزال الصافية، بما في ذلك المعالجة النهائية بالبروتنة.

الحملة إلى F. يزيل حمض الهيدروكلوريك المائي، $[+H] \cdot [-Cl]$ ، مجموعة الأسيتونيد المتبقية:



يخضع السكر المتحرر لآيزان بين أحجام الحلقات وبين الأنومرات.

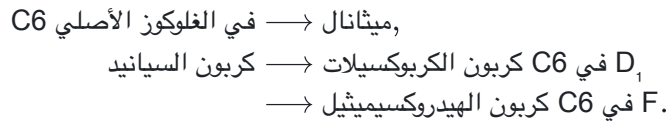
لرسم **F** على هيئة حلقة سداسية الأعضاء، استخدم اتجاه هاويرث التقليدي للغلوكوبيرانوز: أكسجين الحلقة في أعلى اليمين، و C_1 إلى اليمين، والترقيم باتجاه عقارب الساعة عبر C_2-C_5 . ارسم:

- C_2-OH إلى أسفل؛
- C_3-OH إلى أعلى؛
- C_4-OH إلى أسفل؛
- مستبدل الهيدروكسيميثيل عند C_5 إلى أعلى؛
- C_1-OH باستخدام رابطة متموجة.

لا تُثبت الحملة التشكيل الأنومري. ويتخذ الأنومر السائد، β -D-غلوكوبيرانوز، الشكل الكرسي C_1^4 ، حيث تكون جميع مجموعات الهيدروكسيل ومستبدل الهيدروكسيميثيل في مواضع استوائية. ولا تحدد صيغة SMILES هذا الشكل الكرسي.

8.2.2 — الوسم الانتقائي للكربون 6

مسار تتبع الكربون هو

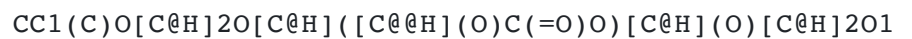


لذلك فإن استخدام سيانيد الصوديوم الموسوم بـ ^{13}C ، $[+Na] \cdot [-^{13}C]$ ، يعطي $[^{13}C-6]$ -D-غلوكوز.

يستبدل هذا المسار ذرة كربون واحدة فقط من الهيكل بالكربون الموسوم الذي يوفره السيانييد، مما يجعله مفيداً للوسم الانتقائي عند C_6 .

8.3.1 — بُنية G و H

المعادلة وتكون اللاكتون. يحول مكافئ واحد من حمض الهيدروكلوريك D_2 إلى حمض **O-1,2-إيزوبروبيليدين-β-L-إيدوفوراننيورونيك:**

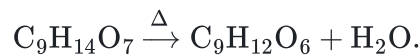


معادلة التعادل الموزونة هي



حيث إن كلوريد الصوديوم هو $[+Na] \cdot [-Cl]$.

يعزز التسخين في **التولوين**، $Cc1ccccc1$ ، الأسترة داخل الجزيء بين مجموعة الكربوكسيل عند C_6 ومجموعة الهيدروكسيل عند C_3 :

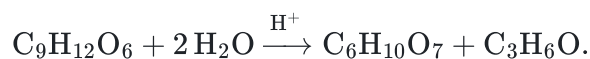


ينتج عن ذلك **6,3-لاكتون G**. وحلقاته الثلاث هي:

1. حلقة الفورانوز الأصلية خماسية الأعضاء.
2. حلقة 1,2-أسيتونيد خماسية الأعضاء.
3. حلقة لاكتون خماسية الأعضاء تحتوي على الأكسجين المرتبط أصلاً بـ C_3 ، يليه C_6 و C_5 و C_4 و C_3 .

في الرسم، صل أكسجين C_3 بكربون الكربونيل عند C_6 ، مع الإبقاء على جميع التشكيلات القائمة. وتبقى مجموعة الهيدروكسيل عند C_5 حرة. وتحدد صيغة SMILES الفراغية الواردة في الإجابات اتجاهها.

الحملة إلى H. يحل حمض المائي كلاً من الأسيتونيد واللاكتون. والتفاعل الكلي الموزون هو



يملك الحمض السكري الناتج تشكيل L-إيدوز ومجموعة كربوكسيل عند C6: وهو حمض L-إيديورونيك.

لرسمه على هيئة حمض L-إيدوبيرانايورونيك ذي الحلقة السادسة، استخدم اتجاه هاويرث نفسه المستخدم لـ F. ارسم:

- C2-OH إلى أسفل؛
- C3-OH إلى أعلى؛
- C4-OH إلى أسفل؛
- مستبدل الكربوكسيل عند C5 إلى أسفل؛
- C1-OH باستخدام رابطة متموجة.

أكسجين الحلقة هو الأكسجين الذي كان مرتبطاً أصلاً بـ C5. وتعكس الرابطة المتموجة الاتزان الأثومري بعد إزالة الحماية. ويحدد وصف هاويرث هذا التشكيل الفراغي دون إسناد شكل كرسي معين.

8.3.2 — التحامات الحلقات في G

يشترك الأسيتونيد والفورانوز في الرابطة C1-C2. وتقع رابطتا اتصال أكسجيني الأسيتونيد على الوجه نفسه من حلقة الفورانوز، لذا فإن هذا الالتحام من نوع cis.

يشترك اللاكتون والفورانوز في الرابطة C3-C4. كما يقع أكسجين C3 والسلسلة الجانبية عند C4 اللذان يشكّلان اللاكتون على الوجه نفسه، لذا فإن هذا الالتحام من نوع cis.

إذن، كلا الالتحامين من نوع cis.

8.3.3 — خواص H

الخاصية المقترحة	هل هي صحيحة؟	السبب
سكر مختزل	نعم	يمكن أن ينفث نصف الأسيتال الأثومري الحر فيه ليعطي ألدهيداً ويتفاعل مع كاشف فهلنغ.
حمض ألدريك	لا	يحتوي على مجموعة كربوكسيل واحدة فقط.
حمض ألدونيك	لا	تقع مجموعة الكربوكسيل فيه عند C6؛ ويبقى C1 الطرف المختزل.
حمض يورونيك	نعم	يشغل موضع الكحول الأولي الطرفي عند C6 مجموعة كربوكسيل.
كيتوز	لا	مجموعته المختزلة في الشكل مفتوح السلسلة هي ألدهيد.
لاكتون	لا	لقد حُلِمَ لـ لاكتون G؛ أما حلقة البيرانوز فهي نصف أسيتال.
سكر من السلسلة D	لا	يضعه تشكيله عند C5 ضمن السلسلة L.
غير كيرالي	لا	يملك مراكز فراغية ثابتة، ولا يملك تناظراً داخلياً يجعله غير كيرالي.
مركب ميزو	لا	يفتقر إلى التناظر الداخلي المطلوب.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.