

المسألة 1: إنتاج البروبين باستخدام حفازات غير متجانسة

يُعد البروبين، أو البروبيلين، من أكثر المواد الكيميائية قيمةً لصناعة البتروكيماويات في تايلاند وفي أنحاء العالم. ومن الأمثلة الجيدة على الاستخدام التجاري للبروبين إنتاج البولي بروبيلين (PP).

الجزء A.

يمكن تحضير البروبين بنزع الهيدروجين المباشر من البروبان بوجود حفاز غير متجانس. إلا أن هذا التفاعل غير مجدٍ اقتصادياً بسبب طبيعة التفاعل نفسه. قدّم تفسيراً موجزاً لكل سؤال من الأسئلة أدناه. معلومات إضافية:

$$H_{\text{bond}}(\text{C}=\text{C}) = 1.77H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C}), \text{ و } H_{\text{bond}}(\text{H}-\text{H}) = 1.05H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H}),$$

$$H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H}) = 1.19H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C}), \text{ حيث يشير } H_{\text{bond}} \text{ إلى متوسط إنتالبي الرابطة الكيميائية المحددة.}$$

1.1 ما التغير في الإنتالبي لنزع الهيدروجين المباشر من البروبان؟ بين حساباتك وعبر عن إجابتك بدلالة $H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$.

1.2 يصعب زيادة كمية البروبين بزيادة الضغط عند ثبوت درجة الحرارة. أي قانون أو مبدأ يفسر هذه الظاهرة على أفضل وجه؟ اختر إجابتك بوضع علامة «✓» في واحدة من الدوائر الفارغة.

- ☐ قانون بويل
- ☐ قانون شارل
- ☐ قانون دالتون
- ☐ قانون راؤولت
- ☐ مبدأ لوشاتيليه

1.3 يكون النظام في حالة اتزان في البداية. بما يتفق مع السؤال 1.1، ما مجموعة أو مجموعات الإشارات الصحيحة للمتغيرات الديناميكية الحرارية التالية للنظام في تفاعل نزع الهيدروجين المباشر من البروبان؟ اختر إجابتك أو إجابتك بوضع علامة «✓» في أي من المربعات الفارغة.

T^*	ΔG	ΔS	ΔH	
أقل	+	+	-	☐
أعلى	-	+	-	☐
أقل	+	-	-	☐
أعلى	-	-	-	☐
أقل	+	+	+	☐
أعلى	-	+	+	☐
أقل	+	-	+	☐
أعلى	-	-	+	☐

☐ لا شيء مما سبق صحيح

* بالنسبة إلى درجة الحرارة الابتدائية عند الضغط الجزئي نفسه.

الجزء B.

يُعد نزع الهيدروجين التأكسدي (ODH) باستخدام حفازات صلبة، مثل أكاسيد الفاناديوم، في جو من غاز الأكسجين الجزيئي تفاعلاً أفضل لإنتاج كمية كبيرة من البروبين. وعلى الرغم من أن هذا النوع من التفاعلات لا يزال يخضع لبحوث وتطوير مكثفين، فإن آفاته الواعدة لإنتاج البروبين على نطاق صناعي تفوق آفاق نزع الهيدروجين المباشر.

1.4 المعدل الكلي لاستهلاك البروبان في التفاعل هو

$$r_{C_3H_6} = \frac{1}{\frac{p^0}{k_{red}p_{C_3H_6}} + \frac{p^0}{k_{ox}p_{O_2}}}$$

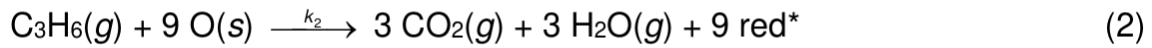
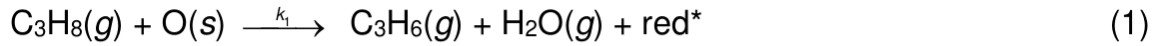
حيث k_{red} و k_{ox} هما ثابتا سرعة اختزال حفاز أكسيد الفلز بواسطة البروبان وأكسدة الحفاز بواسطة الأكسجين الجزيئي، على الترتيب، و p^0 هو الضغط القياسي البالغ 1 بار. وجدت بعض التجارب أن معدل أكسدة الحفاز أسرع بمقدار 100,000 مرة من معدل أكسدة البروبان. والمعدل التجريبي هو

$$r_{C_3H_6} = k_{obs} \frac{p_{C_3H_6}}{p^0}$$

حيث k_{obs} هو ثابت السرعة المرصود (0.062 mol s^{-1}). إذا مرَّ البروبان والأكسجين باستمرار عبر المفاعل المحتوي على الحفاز عند ضغط كلي مقداره 1 بار، فحدد قيمتي k_{red} و k_{ox} عندما يكون الضغط الجزئي للبروبان 0.10 بار. افترض أن الضغط الجزئي للبروبين مهمل.

الجزء C.

يحتوي حفاز أكسيد الفلز على ذرات أكسجين على سطحه تعمل مواقع نشطة لنزع الهيدروجين التأكسدي. وبالرمز red^* إلى موقع مختزل، وبالرمز $\text{O}(s)$ إلى ذرة أكسجين على سطح الحفاز، يمكن كتابة إحدى الآليات المقترحة لنزع الهيدروجين التأكسدي بوجود الحفاز كما يلي:



علمًا بأن

$$\beta = \frac{\text{عدد المواقع المختزلة}}{\text{العدد الكلي للمواقع النشطة}}$$

قوانين السرعة للخطوات الثلاث أعلاه هي:

$$r_1 = k_1 p_{C_2H_8} (1 - \beta)$$

$$r_2 = k_2 p_{C_3H_6} (1 - \beta)$$

و

$$r_3 = k_3 p_{O_2} \beta$$

1.5 بافتراض أن كمية ذرات الأكسجين على السطح تظل ثابتة في أي وقت من أوقات التفاعل، احسب β بوصفها دالة في

$$k_1, k_2, k_3, p_{C_2H_8}, p_{C_3H_6}, \text{ و } p_{O_2}.$$

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 1.1: $\Delta H \approx +0.36H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$. التفاعل ماص للحرارة.
- 1.2: ضع علامة عند مبدأ لوشاتيليه.
- 1.3: ضع علامة في الصفين الخامس والسادس: (أقل, +, +, +) و(أعلى, -, +, +), بالترتيب $(\Delta H, \Delta S, \Delta G, T^*)$.
- 1.4: $k_{\text{ox}} \approx 6.9 \times 10^2 \text{ mol s}^{-1}$ و $k_{\text{red}} \approx 0.062 \text{ mol s}^{-1}$.
- 1.5: باستخدام الرمز السفلي المصحح للبروبان،

$$\beta = \frac{k_1 p_{\text{C}_3\text{H}_8} + 9k_2 p_{\text{C}_3\text{H}_6}}{k_1 p_{\text{C}_3\text{H}_8} + 9k_2 p_{\text{C}_3\text{H}_6} + 2k_3 p_{\text{O}_2}}.$$

الحل

الأشكال الجزيئية المستخدمة فيما يلي هي البروبان CCC، والبروبين C=CC، والهيدروجين [H] [H]، والأكسجين الجزيئي O=O، والماء O، وثاني أكسيد الكربون O=C=O. تنتمي ذرات الأكسجين المتمزة ومواقع الحفاز المختزلة إلى سطح صلب غير محدد، ولذلك لا يوجد تمثيل جزيئي محدد على نحو فريد بصيغة SMILES لتربطها السطحي.

1.1 — إنتالبي نزع الهيدروجين المباشر

التفاعل الموزون هو



يحتوي البروبان على رابطتين أحاديتين بين الكربون والكربون وثمانية روابط بين الكربون والهيدروجين. وتحتوي النواتج على رابطة أحادية واحدة بين الكربون والكربون، ورابطة مزدوجة واحدة بين الكربون والكربون، وست روابط بين الكربون والهيدروجين، ورابطة واحدة بين الهيدروجين والهيدروجين.

باستخدام متوسطات إنتالبيات الروابط،

$$\begin{aligned} \Delta H &\approx [2H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C}) + 8H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H})] \\ &\quad - [H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C}) + H_{\text{bond}}(\text{C}=\text{C}) + 6H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H}) + H_{\text{bond}}(\text{H}-\text{H})] \\ &= H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C}) + 2H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H}) - H_{\text{bond}}(\text{C}=\text{C}) - H_{\text{bond}}(\text{H}-\text{H}). \end{aligned}$$

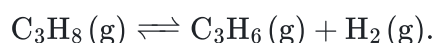
لتكن $D = H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$. تعطي النسب المعطاة

$$\begin{aligned} \Delta H &\approx [1 + 2(1.19) - 1.77 - 1.05(1.19)]D \\ &= 0.3605D \\ &\approx \boxed{+0.36H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})}. \end{aligned}$$

للنتيجة وحدات الطاقة المولية نفسها التي لإنتالبي الرابطة. وتشير إشارتها الموجبة إلى تفاعل ماص للحرارة.

1.2 — تأثير الضغط

يزيد التفاعل الأمامي عدد جزيئات الغاز من واحد إلى اثنين:



وفقاً لمبدأ لوشاتيليه، ترجّح زيادة الضغط عن طريق الانضغاط عند ثبوت درجة الحرارة الطرف الذي يحتوي على عدد أقل من جزيئات الغاز. ولذلك ينزاح الاتزان نحو البروبان، مما يقلل كمية البروبين عند الاتزان.

ضع علامة عند مبدأ لوشاتيليه.

1.3 — الإشارات الديناميكية الحرارية بعد تغيير درجة الحرارة

من 1.1،

$$\Delta H > 0.$$

عند درجة حرارة الاتزان الابتدائية T_0 ،

$$\Delta G(T_0) = \Delta H - T_0 \Delta S = 0.$$

ومن ثم،

$$\Delta S(T_0) = \frac{\Delta H}{T_0} > 0,$$

وهذا يتفق مع زيادة عدد الجزيئات الغازية.

عند ثبوت الضغوط الجزئية،

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{\{p_i\}} = -\Delta S < 0.$$

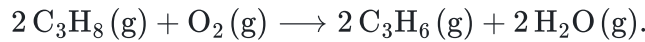
وبالتالي، فإن تغيير درجة الحرارة عن درجة حرارة الاتزان الابتدائية يعطي:

ΔG	ΔS	ΔH	تغير درجة الحرارة
+	+	+	درجة حرارة أقل
-	+	+	درجة حرارة أعلى

ضع علامة في الصفين الخامس والسادس. تصف هذه الإشارات الاضطراب الناتج عن تغيير درجة الحرارة عند الضغوط الجزئية المحددة. وبمجرد أن يصل التركيب إلى حالة اتزانه الجديدة، تعود طاقة غيبس للتفاعل إلى الصفر.

1.4 — ثابتا سرعة الاختزال والأكسدة

التفاعل الكلي الموزون لنزع الهيدروجين التأكسدي هو



يجب أن تستخدم التعابير الحركية الضغط الجزئي للبروبان، $p_{\text{C}_3\text{H}_8}$ ، حيثما تصف استهلاك البروبان.

بالنسبة إلى مزيج البروبان والأكسجين المذكور، مع إهمال النواتج،

$$p_{\text{O}_2} = 1.00 - 0.10 = 0.90 \text{ bar}.$$

معدل الاستهلاك التجريبي هو

$$r = k_{\text{obs}} \frac{p_{\text{C}_3\text{H}_8}}{p^0} = (0.062 \text{ mol s}^{-1}) \frac{0.10 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} = 6.2 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}.$$

نعرف الحدين الحركيين المرجحين بالضغط

$$a = k_{\text{red}} \frac{p_{\text{C}_3\text{H}_8}}{p^0}, \quad b = k_{\text{ox}} \frac{p_{\text{O}_2}}{p^0}.$$

عندئذ يصبح تعبير السرعة المعطى

$$r = \frac{1}{1/a + 1/b} = \frac{ab}{a + b}.$$

بتفسير المقارنة المذكورة بين سرعتين على أنها $b = 10^5 a$.

$$r = \frac{a}{1 + 10^{-5}} = \frac{k_{\text{red}}}{1 + 10^{-5}} \frac{p_{\text{C}_3\text{H}_8}}{p^0}.$$

تعطي المقارنة مع التعبير التجريبي

$$k_{\text{red}} = k_{\text{obs}}(1 + 10^{-5}) \approx \boxed{0.062 \text{ mol s}^{-1}}.$$

يُستنتج ثابت الأكسدة من مقارنة السرعتين نفسها:

$$\frac{k_{\text{ox}} p_{\text{O}_2}}{k_{\text{red}} p_{\text{C}_3\text{H}_8}} = 10^5,$$

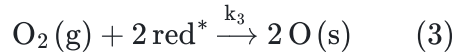
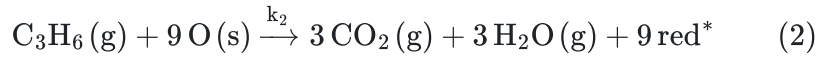
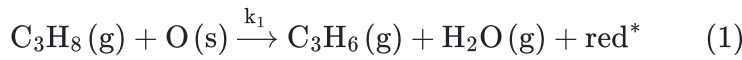
ومن ثم

$$\begin{aligned} k_{\text{ox}} &= 10^5 k_{\text{red}} \frac{p_{\text{C}_3\text{H}_8}}{p_{\text{O}_2}} \\ &= 10^5 (0.06200062) \frac{0.10}{0.90} \text{ mol s}^{-1} \\ &\approx \boxed{6.9 \times 10^2 \text{ mol s}^{-1}}. \end{aligned}$$

لكلا الثابتين وحدة mol s^{-1} ، لأن عوامل الضغط في هذه التعابير عديمة الأبعاد.

1.5 — كسر المواقع المختزلة في الحالة المستقرة

التفاعلات الثلاثة المعطاة هي



هنا يشير $\text{O} (\text{s})$ إلى ذرة أكسجين على سطح الحفاز، كما عُرِّفت في السؤال.

في كل مرة تحدث فيها الخطوة 1 تُستهلك ذرة أكسجين سطحية واحدة؛ وتستهلك الخطوة 2 تسع ذرات؛ وتتوفر الخطوة 3 ذرتين. ولذلك يتطلب ثبات عدد ذرات الأكسجين السطحية

$$2r_3 - r_1 - 9r_2 = 0.$$

باستخدام قوانين السرعة المعطاة، مع تصحيح الرمز السفلي للبرويان،

$$2k_3 p_{\text{O}_2} \beta = k_1 p_{\text{C}_3\text{H}_8} (1 - \beta) + 9k_2 p_{\text{C}_3\text{H}_6} (1 - \beta).$$

نستخرج العامل المشترك من الطرف الأيمن:

$$2k_3 p_{\text{O}_2} \beta = (k_1 p_{\text{C}_3\text{H}_8} + 9k_2 p_{\text{C}_3\text{H}_6}) (1 - \beta).$$

بحل المعادلة لإيجاد β ،

$$\beta = \frac{k_1 p_{\text{C}_3\text{H}_8} + 9k_2 p_{\text{C}_3\text{H}_6}}{k_1 p_{\text{C}_3\text{H}_8} + 9k_2 p_{\text{C}_3\text{H}_6} + 2k_3 p_{\text{O}_2}}.$$

ينشأ العاملان 9 و2 من موازنة ذرات الأكسجين. وتبقى أسس الضغط والتغطية السطحية كما أُعطيت صراحةً في السؤال.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 2: التأثير النظائري الحركي (KIE) وطاقة الاهتزاز عند نقطة الصفر (ZPE)

حساب ZPE و KIE

التأثير النظائري الحركي (KIE) ظاهرة ترتبط بتغير ثابت سرعة التفاعل عند استبدال إحدى الذرات بنظيرها. ويمكن استخدام KIE للتحقق مما إذا كانت رابطة معينة مع الهيدروجين تنكسر أثناء التفاعل. ويُستخدم نموذج المهتز التوافقي لتقدير الفرق في السرعة بين تنشيط رابطة C-H وتنشيط رابطة C-D (D - الديوتيريوم).

يُعطى التردد الاهتزازي (ν) وفق نموذج المهتز التوافقي بالعلاقة

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

حيث k ثابت القوة و μ الكتلة المختزلة.

تُعطى طاقات اهتزاز الجزيء بالعلاقة

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu$$

حيث n عدد الكم الاهتزازي، وقيمته الممكنة هي 0، 1، 2، ... وتُسمى طاقة أدنى مستوى للطاقة الاهتزازية (E_n عند $n = 0$) طاقة الاهتزاز عند نقطة الصفر (ZPE).

2.1 احسب الكتلة المختزلة لكل من C–H (μ_{CH}) و C–D (μ_{CD}) بوحدة الكتلة الذرية.

افترض أن كتلة الديوتيريوم تساوي ضعف كتلة الهيدروجين.

ملاحظة: إذا تعذر على الطالب حساب قيمتي μ_{CH} و μ_{CD} ، فيمكنه استخدام $\mu_{CH} = 1.008$ و $\mu_{CD} = 2.016$ في الأجزاء اللاحقة من السؤال. وليس من الضروري أن تكون القيم المعطاة قريبة من القيم الصحيحة.

2.2 إذا كان ثابت القوة (k) لاستطالة C–H يساوي ثابت القوة لاستطالة C–D، وكان تردد استطالة C–H يساوي 2900 cm^{-1} ، فأوجد تردد استطالة C–D المقابل (بوحدة cm^{-1}).

2.3 بالاستناد إلى ترددي استطالة C–H و C–D في السؤال **2.2**، احسب طاقتي الاهتزاز عند نقطة الصفر (ZPE) لاستطالتي C–H و C–D بوحدة kJ mol^{-1} .

ملاحظة: إذا تعذر على الطالب حساب قيم ZPE في **2.3**، فيمكنه استخدام $ZPE_{CH} = 7.23 \text{ kJ mol}^{-1}$ و $ZPE_{CD} = 2.15 \text{ kJ mol}^{-1}$ في الأجزاء اللاحقة من السؤال. وليس من الضروري أن تكون القيم المعطاة قريبة من القيم الصحيحة.

التأثير النظائري الحركي (KIE)

نظراً لاختلاف طاقات الاهتزاز عند نقطة الصفر، يُتوقع أن يتفاعل المركب المحتوي على الهيدروجين ونظائره المستبدلة بالديوتيريوم بسرعات مختلفة.

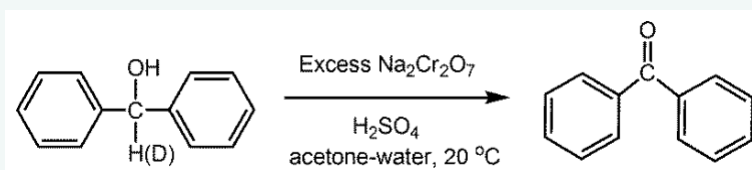
في تفاعلي تفكك رابطتي C–H و C–D، تتساوى طاقتا الحالتين الانتقاليتين، كما تتساوى طاقتا النواتج. وعندئذٍ يتحكم الفرق بين طاقتي ZPE لرابطتي C–H و C–D في التأثير النظائري.

2.4 احسب الفرق في طاقة تفكك الرابطة (BDE) بين رابطة C–D ورابطة C–H ($BDE_{CD} - BDE_{CH}$) بوحدة kJ mol^{-1} .

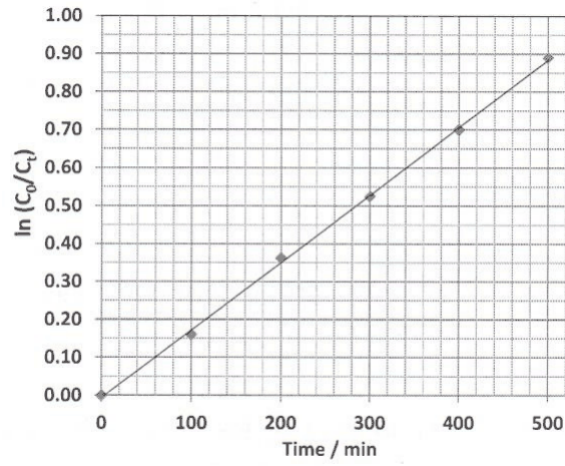
2.5 افترض أن طاقة التنشيط (E_a) لكسر رابطة C–H/C–D تساوي تقريباً طاقة تفكك الرابطة، وأن معامل أرهينيوس متماثل لكسر رابطتي C–H و C–D. أوجد نسبة ثابتي السرعة لكسر رابطتي C–H/C–D (k_{CH}/k_{CD}) عند 25°C .

استخدام KIE لدراسة آلية التفاعل

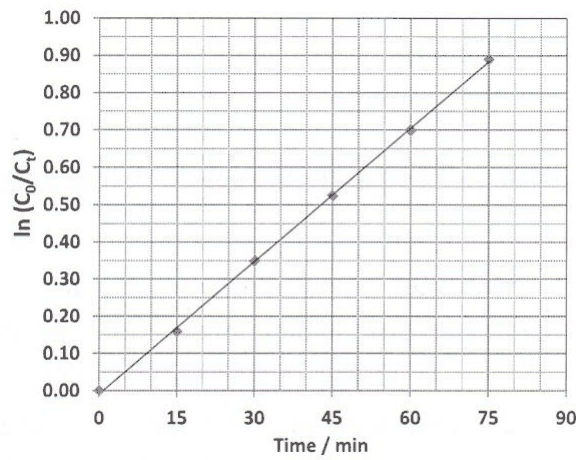
دُرست أكسدة ثنائي فينيل الميثانول غير المستبدل بالديوتيريوم والمستبدل بالديوتيريوم باستخدام فائض من حمض الكروميك.



2.6 ليكن C_0 التركيز الابتدائي لثنائي فينيل الميثانول، سواء غير المستبدل بالديوتيريوم أو المستبدل بالديوتيريوم، و C_t تركيزه عند الزمن t . أسفرت التجربة عن رسمين بيانيين (الشكل 2a والشكل 2b)، يمكن منهما تحديد ثابت سرعة التفاعل من الرتبة الأولى.



الشكل 2a



الشكل 2b

أي الرسمين ينبغي أن يمثل أكسدة ثنائي فينيل الميثانول غير المستبدل بالديوتيريوم، وأيها يمثل أكسدة ثنائي فينيل الميثانول المستبدل بالديوتيريوم؟

لكل عبارة، اختر إجابتك بوضع علامة «✓» في أحد المربعين.

أكسدة ثنائي فينيل الميثانول غير المستبدل بالديوتيريوم:

☐ الشكل 2a

☐ الشكل 2b

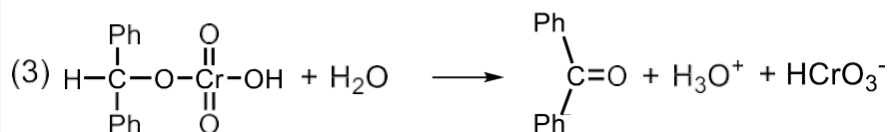
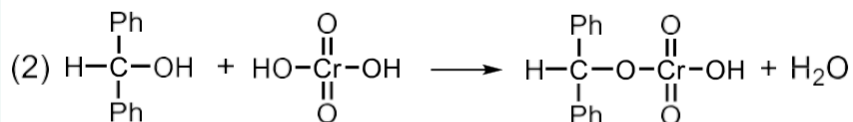
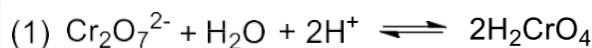
أكسدة المستبدل بالديوتيريوم

☐ الشكل 2a

☐ الشكل 2b

2.7 حدد k_{CH} و k_{CD} (بوحدة min^{-1})، والنسبة k_{CH}/k_{CD} لهذا التفاعل من الرسمين البيانيين في السؤال 2.6.

2.8 اقترحت الآلية الآتية:



استنادًا إلى المعلومات الواردة في 2.6 و 2.7، أي خطوة ينبغي أن تكون الخطوة المحددة للسرعة؟

اختر إجابتك بوضع علامة «✓» في أحد المربعات المقابلة:

☐ الخطوة (1)

☐ الخطوة (2)

☐ الخطوة (3)

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 2.1: $\mu_{CH} = 0.9299 \text{ u}, \quad \mu_{CD} = 1.726 \text{ u}$

• 2.2: $\tilde{\nu}_{CD} = 2.13 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$

• 2.3: $ZPE_{CH} = 17.35 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad ZPE_{CD} = 12.73 \text{ kJ mol}^{-1}$

• 2.4: $BDE_{CD} - BDE_{CH} = +4.61 \text{ kJ mol}^{-1}$

• 2.5: $k_{CH}/k_{CD} = 6.43$ عند 25°C

• 2.6: ثنائي فينيل الميثانول غير المستبدل بالديوتيريوم: الشكل 2b. ثنائي فينيل الميثانول المستبدل بالديوتيريوم: الشكل 2a.

• 2.7: $k_{CH} \approx 1.2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}, \quad k_{CD} \approx 1.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}, \quad k_{CH}/k_{CD} \approx 6.7$

• 2.8: الخطوة (3) هي الخطوة المحددة للسرعة.

الحل

تُستخدم في الحسابات الكتل الذرية القياسية

$$m_C = 12.01 \text{ u}, \quad m_H = 1.008 \text{ u}, \quad m_D = 2m_H = 2.016 \text{ u},$$

والثوابت

$$\begin{aligned} h &= 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}, \\ c &= 2.99792458 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}, \\ N_A &= 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \\ R &= 8.314462618 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

يرمز $\tilde{\nu} = \nu/c$ هنا إلى العدد الموجي الطيفي بوحدة cm^{-1} .

2.1 — الكتل المختزلة

لذرتين مرتبطتين،

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

وعليه،

$$\mu_{CH} = \frac{(12.01)(1.008)}{12.01 + 1.008} \text{ u} = \boxed{0.9299 \text{ u}},$$

$$\mu_{CD} = \frac{(12.01)(2.016)}{12.01 + 2.016} \text{ u} = \boxed{1.726 \text{ u}}.$$

2.2 — العدد الموجي لاستطالة C–D

عند تساوي ثابتي القوة، يتناسب كل من التردد والعدد الموجي طردياً مع $\mu^{-1/2}$. ومن ثم،

$$\frac{\tilde{\nu}_{CD}}{\tilde{\nu}_{CH}} = \sqrt{\frac{\mu_{CH}}{\mu_{CD}}}.$$

باستخدام الكتل المختزلة دون تقريب،

$$\tilde{\nu}_{CD} = (2900 \text{ cm}^{-1}) \sqrt{\frac{0.9299493}{1.7262341}} = 2128.52 \text{ cm}^{-1}.$$

إذن،

$$\boxed{\tilde{\nu}_{CD} \approx 2.13 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}}.$$

تؤدي زيادة الكتلة المختزلة إلى انخفاض تردد الاستطالة.

2.3 — طاقات الاهتزاز عند نقطة الصفر

عند $n = 0$ ، تكون طاقة كل مهتز $\frac{1}{2} h\nu$. ولذلك تكون طاقة نقطة الصفر المولية

$$ZPE = \frac{1}{2} N_A h\nu = \frac{1}{2} N_A h c \tilde{\nu}.$$

عند التعبير عن c بوحدة cm s^{-1} ،

$$\frac{1}{2} N_A h c = 5.9813283 \times 10^{-3} \text{ kJ cm mol}^{-1}.$$

وبالتالي،

$$ZPE_{CH} = (5.9813283 \times 10^{-3})(2900) = \boxed{17.35 \text{ kJ mol}^{-1}},$$

$$ZPE_{CD} = (5.9813283 \times 10^{-3})(2128.52) = \boxed{12.73 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

يُحتفظ بالقيمتين غير المقربتين، 17.34585 و $12.73138 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، لاستخدامهما في الحسابات التالية.

2.4 — الفرق بين طاقتي تفكك الرابطين

ليكن D_e فرق الطاقة بين الحد الأدنى لطاقة الوضع للرابطة ونواتج التفكك. وفق الافتراضات المذكورة، تكون قيمة D_e واحدة لكلا النظيرين. ويبدأ التفكك من الحالة الاهتزازية القاعية، لذا

$$BDE_{CH} = D_e - ZPE_{CH}, \quad BDE_{CD} = D_e - ZPE_{CD}.$$

بالطرح نحصل على

$$\begin{aligned} BDE_{CD} - BDE_{CH} &= ZPE_{CH} - ZPE_{CD} \\ &= 17.34585 - 12.73138 \\ &= \boxed{+4.61 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

تتطلب رابطة C–D طاقة أكبر للتفكك لأن حالتها الاهتزازية القاعية تقع عند طاقة أقل.

2.5 — نسبة ثابتتي السرعة عند 25 °C

معادلة أرهينيوس هي

$$k = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right).$$

عند تساوي المعاملين السابقين للأس،

$$\frac{k_{CH}}{k_{CD}} = \exp \left(\frac{E_{a,CD} - E_{a,CH}}{RT} \right).$$

باستخدام $E_a \approx BDE$ ، يكون الفرق بين طاقتي التنشيط $4.61447 \text{ kJ mol}^{-1}$. وعند $T = 298.15 \text{ K}$

$$\frac{k_{CH}}{k_{CD}} = \exp \left[\frac{4.61447 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314462618 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} \right] = \boxed{6.43}.$$

إذن يتنبأ هذا النموذج بأن سرعة كسر رابطة C—H تبلغ نحو 6.4 أمثال سرعة كسر رابطة الديوتيريوم.

2.6 — تعيين الرسمين البيانيين

المركبات العضوية هي:

المركب	SMILES
ثنائي فينيل الميثانول غير المستبدل بالديوتيريوم، ويُسمى أيضًا بنزهيدول	<chem>OC(c1ccccc1)c1ccccc1</chem>
ثنائي فينيل الميثانول المستبدل بالديوتيريوم عند كربون الميثين	<chem>OC([2H])(c1ccccc1)c1ccccc1</chem>
البنزوفينون، ناتج الأكسدة	<chem>O=C(c1ccccc1)c1ccccc1</chem>

يرتبط الديوتيريوم بالكربون، كما هو موضح في مخطط التفاعل. ولا تحتوي أي من الركيزتين على مركز مولد للتصاوغ الفراغي لأن مجموعتي الفينيل متماثلتان.

في تناقص التركيز وفق حركية من الرتبة الأولى،

$$-\frac{dC}{dt} = kC, \quad \ln \left(\frac{C_0}{C_t} \right) = kt.$$

لذلك يساوي ميل كل رسم بياني ثابت سرعته. وبوجود العامل المؤكسد بكمية فائضة، تكون هذه ثوابت سرعة مرصودة من الرتبة الأولى الظاهرية.

يصل الشكل 2b إلى القيمة نفسها من $\ln(C_0/C_t)$ في زمن أقصر بكثير من الشكل 2a. ولذلك فهو يمثل الركيزة غير المستبدلة بالديوتيريوم، وهي الأسرع تفاعلًا.

الاختيارات في ورقة الإجابة هي:

- ثنائي فينيل الميثانول غير المستبدل بالديوتيريوم: ضع علامة عند الشكل 2b.
- ثنائي فينيل الميثانول المستبدل بالديوتيريوم: ضع علامة عند الشكل 2a.

2.7 — ثوابت السرعة من الرسمين البيانيين

باستخدام نقطة الأصل والنقاط التي يمكن قراءتها بوضوح قرب $\ln(C_0/C_t) = 0.70$:

بالنسبة إلى الشكل 2b،

$$k_{CH} \approx \frac{0.70}{60 \text{ min}} = 1.17 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \approx \boxed{1.2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}}.$$

بالنسبة إلى الشكل 2a،

$$k_{CD} \approx \frac{0.70}{400 \text{ min}} = 1.75 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \approx \boxed{1.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}}.$$

بأخذ النسبة قبل التقريب،

$$\frac{k_{CH}}{k_{CD}} \approx \frac{0.70/60}{0.70/400} = \frac{400}{60} = \boxed{6.7}.$$

هذه تقديرات بيانية لتجربة الأكسدة عند 20 °C.

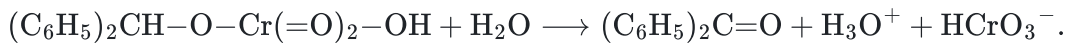
2.8 — الخطوة المحددة للسرعة

يشير التأثير النظائري العادي الكبير، $k_{CH}/k_{CD} \approx 6.7$ ، إلى أن كسر رابطة الكربون-الهيدروجين أو الكربون-الديوتيريوم يساهم مباشرة في الحالة الانتقالية المتحكم في السرعة.

في الآلية المقترحة:

- **الخطوة (1)** اتران حمض-قاعدة غير عضوي، ولا تتضمن أي رابطة C—H في الركيزة.
- **الخطوة (2)** تكون إستر الكرومات مع الإبقاء على رابطة C—H في مجموعة الميثين.
- **الخطوة (3)** تكسر رابطة C—H تلك بالتزامن مع تكون مجموعة الكربونيل.

إستر الكرومات هو هيدروجين كرومات (VI) ثنائي فينيل الميثيل، $\text{O}=[\text{Cr}](=\text{O})(\text{O})\text{OC}(\text{c1ccccc1})\text{c1ccccc1}$ ، ويُمثَّل تفاعل الحذف الذي يخضع له بالمعادلة الموزونة



الأنواع الكيميائية الإضافية هي الماء، O؛ والهيدرونيوم، $[\text{+OH}_3]$ ؛ وهيدروجين ثلاثي أوكسيدوكرومات (IV)، HCrO_3^- ، $[\text{Cr}][-\text{O}]$ ، $\text{O}(\text{O}=\text{O})$.

في تفاعل الحذف المقترح، يستقبل الماء هيدروجين الميثين، وتكون إلكترونات رابطة C—H رابطة π لمجموعة الكربونيل، وتتكسر رابطة O—Cr مع انتقال زوجها الإلكتروني نحو الكروم. وتحدد صيغ SMILES الخاصة بالكروم الترابط الشكلي بين الذرات؛ وهي لا ترمز إلى تدفق الإلكترونات هذا، ولا إلى هندسة التناسق أو حالة اللف المغزلي.

وعليه، ضمن الآلية المقترحة، ضع علامة عند

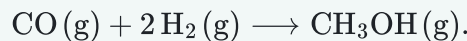
الخطوة (3).

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 3: الديناميكا الحرارية للتفاعلات الكيميائية

الجزء A.

يُنْتَج الميثانول تجارياً باستخدام مزيج من أحادي أكسيد الكربون والهيدروجين على حفاز من أكسيد الزنك/أكسيد النحاس:



تُعطى فيما يلي إنتالبيّة التكوين القياسية (ΔH_f°) والإنتروبيا المطلقة (S°) لكل من الغازات الثلاثة عند درجة حرارة الغرفة (298 K) وضغط قياسي مقداره 1 bar.

الغاز	ΔH_f° ($^{-1}\text{kJ mol}^{-1}$)	S° ($^{-1}\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
CO (g)	111-	198
H ₂ (g)	0	131
CH ₃ OH (g)	201-	240

3.1 احسب ΔH° و ΔS° و ΔG° و K_p للتفاعل عند 298 K.

(إذا لم تتمكن من حساب K_p عند 298 K في المسألة 3.1، فاستخدم $K_p = 9 \times 10^5$ فيما يلي.)

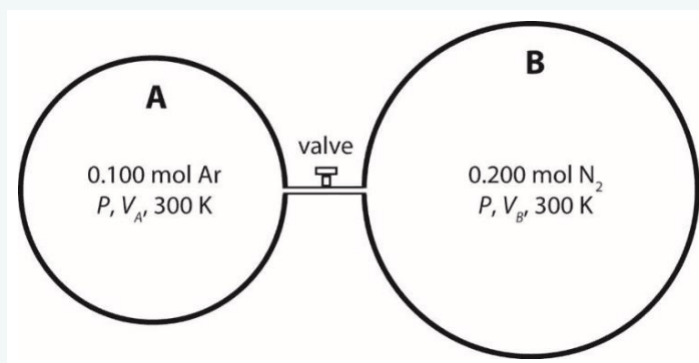
3.2 يُشغّل مفاعل تجاري عند درجة حرارة 600 K. احسب قيمة K_p عند هذه الدرجة، بافتراض أن ΔH° و ΔS° لا يعتمدان على درجة الحرارة.

(إذا لم تتمكن من حساب K_p عند 600 K في المسألة 3.2، فاستخدم $K_p = 1.0 \times 10^{-2}$ فيما يلي.)

3.3 يعتمد إنتاج الميثانول صناعيًا على تمرير غاز يحتوي على 2.00 مول من H_2 لكل مول من CO إلى المفاعل. وُجد أن الكسر المولي للميثانول في الغاز الخارج من المفاعل يساوي 0.18. بافتراض تحقق الاتزان، ما الضغط الكلي في المفاعل عند درجة الحرارة المرتفعة البالغة 600 K؟

الجزء B.

3.4 تأمل النظام المغلق التالي عند 300 K. يتكوّن النظام من حجرتين يفصل بينهما صمام مغلق حجمه مهمل (انظر الشكل التالي). عند الضغط نفسه P ، تحتوي الحجرة A والحجرة B على 0.100 mol من غاز الأرجون و 0.200 mol من غاز النيتروجين، على الترتيب. اختير حجمي الحجرتين، V_A و V_B ، بحيث تسلك الغازات سلوك الغازات المثالية.



بعد فتح الصمام ببطء، يُترك النظام ليصل إلى الاتزان. يُفترض أن الغازين يشكّلان مزيجًا من الغازات المثالية. احسب التغيّر في طاقة غيبس الحرة عند 300 K، ΔG .

إذا لم تتمكن من حساب K_p عند 298 K في المسألة 3.1، فاستخدم $K_p = 9 \times 10^5$ فيما يلي.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

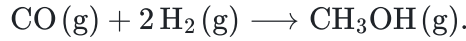
- 3.1 • $\Delta G^\circ = -24.4 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S^\circ = -220 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ = -90 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $K_p(298 \text{ K}) = 1.9 \times 10^4$
- 3.2 • $K_p(600 \text{ K}) = 2.2 \times 10^{-4}$
- 3.3 • $P = 1.0 \times 10^2 \text{ bar}$
- 3.4 • $\Delta G = -476 \text{ J} = -0.476 \text{ kJ}$ للنظام بأكمله.

الحل

نستخدم $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ والضغط القياسي $p^\circ = 1 \text{ bar}$. ثوابت الاتزان المعرّفة باستخدام p_i/p° عديمة الأبعاد.

3.1 — الكميات الديناميكية الحرارية وثابت الاتزان عند 298 K

يتفاعل أحادي أكسيد الكربون ($[C]$ #[O]) مع الهيدروجين ($[H]$)[H] لينتج الميثانول (CO):



إنثالبية التفاعل القياسية هي مجموع إنثالبيات تكوين النواتج مطروحاً منه مجموع إنثالبيات تكوين المتفاعلات، مع مراعاة المعاملات الستوكيومترية:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH (g)}) - \Delta H_f^\circ(\text{CO (g)}) - 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{(g)}) \\ &= -201 - (-111) - 2(0) \\ &= \boxed{-90 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

وبالمثل،

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= S^\circ(\text{CH}_3\text{OH (g)}) - S^\circ(\text{CO (g)}) - 2S^\circ(\text{H}_2\text{(g)}) \\ &= 240 - 198 - 2(131) \\ &= \boxed{-220 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

إذن، عند 298 K،

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \\ &= -90 - (298)(-0.220) \\ &= -24.44 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\approx \boxed{-24.4 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

باستخدام $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$ ،

$$K_p = \exp\left(\frac{24440}{8.314 \times 298}\right) = 1.9235 \times 10^4 \approx \boxed{1.9 \times 10^4}.$$

3.2 — ثابت الاتزان عند 600 K

وفق الافتراض المعطى بأن ΔH° و ΔS° لا يعتمدان على درجة الحرارة،

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ(600 \text{ K}) &= -90 - (600)(-0.220) \\ &= +42.0 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

وعليه،

$$K_p(600 \text{ K}) = \exp\left(-\frac{42000}{8.314 \times 600}\right) = 2.2052 \times 10^{-4} \approx \boxed{2.2 \times 10^{-4}}.$$

يتوافق انخفاض K_p مع ارتفاع درجة الحرارة مع كون التفاعل طارداً للحرارة.

تختلف قيم الثوابت البدلية الاختيارية الواردة في السؤال عن القيم المحسوبة من الجدول. ويستخدم الحساب التالي القيمة المحسوبة $K_p(600 \text{ K}) = 2.2052 \times 10^{-4}$.

3.3 — الضغط الكلي في المفاعل

تحتوي التغذية على الهيدروجين وأحادي أكسيد الكربون بالنسبة نفسها 1 : 2 التي يُستهلكان بها. وبالتالي، تحتفظ الغازات غير المتفاعلة بهذه النسبة عند الاتزان:

$$y_{\text{H}_2} = 2y_{\text{CO}}.$$

بما أن $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.18$

$$y_{\text{CO}} + y_{\text{H}_2} = 1 - 0.18 = 0.82.$$

ومن ثم،

$$y_{\text{CO}} = \frac{0.82}{3} = 0.273333, \quad y_{\text{H}_2} = \frac{2(0.82)}{3} = 0.546667.$$

للغازات المثالية، $p_i = y_i P$ ، لذا

$$K_p = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}/p^\circ}{(p_{\text{CO}}/p^\circ)(p_{\text{H}_2}/p^\circ)^2}$$

$$= \frac{y_{\text{CH}_3\text{OH}}}{y_{\text{CO}}y_{\text{H}_2}^2} \left(\frac{p^\circ}{P} \right)^2.$$

بحل المعادلة لإيجاد P ،

$$P = p^\circ \sqrt{\frac{y_{\text{CH}_3\text{OH}}}{K_p y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2}^2}}$$

$$= (1 \text{ bar}) \sqrt{\frac{0.18}{(2.2052 \times 10^{-4})(0.273333)(0.546667)^2}}$$

$$= 99.96 \text{ bar}.$$

إذن،

$$\boxed{P = 1.0 \times 10^2 \text{ bar}}.$$

3.4 — التغير في طاقة غيبس الحرة عند المزج

الغازان هما الأرجون، Ar ([Ar])، والنيتروجين، N₂ (N#N).

في البداية، تكون درجة الحرارة والضغط متماثلين في كلتا الحجرتين. لذلك يعطي قانون الغاز المثالي

$$V_A = \frac{n_{\text{Ar}}RT}{P}, \quad V_B = \frac{n_{\text{N}_2}RT}{P}.$$

بعد فتح الصمام، لا تتغير كمية المادة الكلية ولا الحجم الكلي. وعند درجة الحرارة نفسها، يكون الضغط الكلي النهائي

$$P_f = \frac{(n_{\text{Ar}} + n_{\text{N}_2})RT}{V_A + V_B} = P.$$

الكسور المولية النهائية هي

$$y_{\text{Ar}} = \frac{0.100}{0.300} = \frac{1}{3}, \quad y_{\text{N}_2} = \frac{0.200}{0.300} = \frac{2}{3}.$$

للغاز المثالي،

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right).$$

يكون ضغط كل غاز في البداية P ، ويكون ضغطه الجزئي النهائي $y_i P$ ، وعليه،

$$\Delta G = \sum_i n_i (\mu_{i,f} - \mu_{i,i})$$

$$= RT \sum_i n_i \ln \left(\frac{y_i P}{P} \right)$$

$$= RT (n_{\text{Ar}} \ln y_{\text{Ar}} + n_{\text{N}_2} \ln y_{\text{N}_2}).$$

بالتعويض نحصل على

$$\Delta G = (8.314)(300) \left[0.100 \ln \left(\frac{1}{3} \right) + 0.200 \ln \left(\frac{2}{3} \right) \right] \text{ J}$$

$$= -476.28 \text{ J}.$$

إذن، للنظام بأكمله،

$$\boxed{\Delta G = -476 \text{ J} = -0.476 \text{ kJ}}.$$

تعكس القيمة السالبة حدوث المزج تلقائياً. لهذا المزيج من الغازات المثالية، $\Delta H_{\text{mix}} = 0$ ، وتزداد الإنتروبيا بمقدار

$$\Delta S_{\text{mix}} = -\frac{\Delta G}{T} = 1.59 \text{ J K}^{-1}.$$

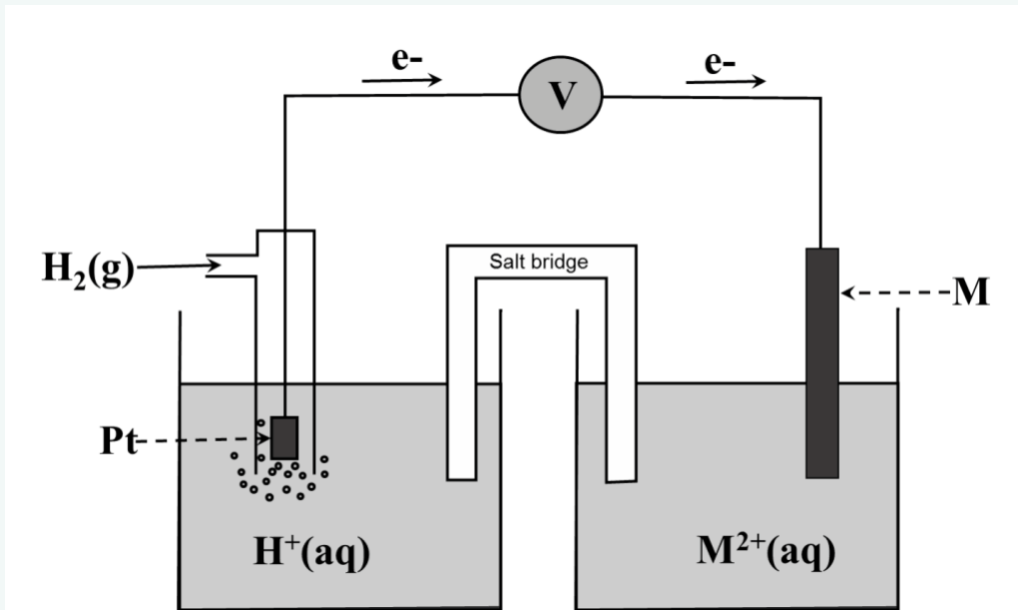
تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي. حيثما يختلف هذا الحل عن الحل الرسمي، يحتوي الحل الرسمي على خطأ أو خطأ مطبعي.

المسألة 4: الكيمياء الكهربائية

الجزء A. الخلية الجلفانية

تُجرى التجربة عند 30.00°C . تتكون الخلية الكهروكيميائية من نصف خلية هيدروجينية $[\text{Pt(s)} | \text{H}_2(\text{g}) | \text{H}^+(\text{aq})]$ تحتوي على قطب من فلز البلاتين مغمور في محلول منظم تحت ضغط من غاز الهيدروجين. يتصل نصف الخلية الهيدروجينية هذا بنصف خلية يتكون من شريط من فلز (M) مغمور في محلول $\text{M}^{2+}(\text{aq})$ مجهول التركيز. ويتصل نصفا الخلية بواسطة قنطرة ملحية كما هو موضح في الشكل 1.

ملاحظة: جهود الاختزال القياسية معطاة في الجدول 1.



الشكل 1 الخلية الجلفانية

الجدول 1. جهد الاختزال القياسي (في المدى 308-298 K)

E° (V)-	نصف التفاعل
2.912-	$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ba(s)}$
2.899	$\text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sr(s)}$
2.868-	$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca(s)}$
2.000-	$\text{Er}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Er(s)}$
1.630-	$\text{Ti}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ti(s)}$
1.185-	$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn(s)}$
1.175-	$\text{V}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{V(s)}$
0.913-	$\text{Cr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cr(s)}$
0.447-	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe(s)}$
0.403-	$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd(s)}$

نصف التفاعل	E° (V)
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}(\text{s})$	0.280-
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	0.257-
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}(\text{s})$	0.138-
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$	0.126-
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.000
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	0.151+
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+(\text{aq})$	0.153+
$\text{Ge}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ge}(\text{s})$	0.240+
$\text{VO}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{V}^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	0.337+
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	0.340+
$\text{Tc}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Tc}(\text{s})$	0.400+
$\text{Ru}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ru}(\text{s})$	0.455+
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$	0.535+
$\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{U}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	0.612+
$\text{PtCl}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}(\text{s}) + 4\text{Cl}^-(\text{aq})$	0.755+
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	0.770+
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	0.797+
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}(\text{l})$	0.851+
$2\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$	0.920+
$\text{Pt}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}(\text{s})$	1.180+
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.224+
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.360+
$\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}(\text{aq})$	1.920+
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	2.010+

4.1 إذا كان حاصل التفاعل (Q) للخلية الجلفانية بأكملها يساوي 2.18×10^{-4} عند 30.00°C ، فإن القوة الدافعة الكهربائية تساوي 0.450 V . احسب قيمة جهد الاختزال القياسي (E°) وحدد الفلز «M».

ملاحظة: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

4.2 اكتب المعادلة الموزونة لتفاعل الأكسدة والاختزال التلقائي في الخلية الجلفانية.

4.3 يمكن تحديد التركيز المجهول لمحلول $\text{M}^{2+}(\text{aq})$ في الخلية (الشكل 1) بواسطة معايرة يودومترية. تُضاف عينة حجمها 25.00 cm^3 من محلول $\text{M}^{2+}(\text{aq})$ إلى ورق مخروطي، وتُضاف كمية فائضة من KI. ويلزم حجم قدره 25.05 cm^3 من محلول ثيوكبريتات الصوديوم بتركيز 0.800 mol dm^{-3} للوصول إلى نقطة التكافؤ. اكتب جميع تفاعلات الأكسدة والاختزال المرتبطة بهذه المعايرة، واحسب تركيز محلول $\text{M}^{2+}(\text{aq})$.

ملاحظة: إذا لم يتمكن الطالب من إيجاد الإجابة، فيمكنه استخدام 0.950 mol dm^{-3} بوصفه تركيز M^{2+} في الحسابات اللاحقة.

4.4 في الشكل 1، إذا كان نصف الخلية الهيدروجينية تحت ضغط غاز الهيدروجين البالغ 0.360 bar ، وكان قطب البلاتين مغموراً في 500 cm^3 من محلول منظم يحتوي على 0.050 mol من حمض اللاكتيك ($\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$) و 0.025 mol من لaktات الصوديوم ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$)، فإن القوة الدافعة الكهربائية المقاسة للخلية الجلفانية تساوي 0.534 V . احسب الأس الهيدروجيني للمحلول المنظم وثابت تفكك (K_a) حمض اللاكتيك عند 30.00°C .

ملاحظة: إذا لم يتمكن الطالب من إيجاد الإجابة، فيمكنه استخدام 3.46 بوصفه الأس الهيدروجيني للمحلول المنظم في الحسابات اللاحقة.

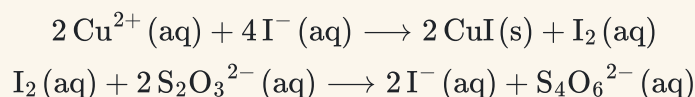
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 4.1: $E^\circ = +0.340 \text{ V}$ ؛ الفلز **M** هو النحاس، Cu.

• 4.2: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$.

• 4.3: $[\text{Cu}^{2+}] = 0.802 \text{ mol dm}^{-3}$. التفاعلات هي:



• 4.4: $\text{pH} = 3.50$ و $K_a = 1.6 \times 10^{-4}$.

الحل

نستخدم $T = 303.15 \text{ K}$ ، و $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ، و $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ ، ومن ثم،

$$\frac{RT}{2F} = 0.0130610 \text{ V}, \quad \frac{RT \ln 10}{F} = 0.0601483 \text{ V}.$$

في حسابات التركيز، تُقَرَّب الفعاليات بالتراكيز مقسومةً على $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ؛ ويُقسم ضغط الغاز على $p^\circ = 1 \text{ bar}$.

4.1

تُظهر أسهم تدفق الإلكترونات أن قطب الهيدروجين هو المصعد، وأن قطب الفلز هو المهبط. يتطلب اختزال أيون فلزي واحد إلكترونين:



إذن $n = 2$ ، وبدمج

$$\Delta G = -nFE, \quad \Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

مع العلاقة المعطاة نحصل على معادلة نرنست:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q.$$

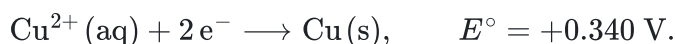
وعليه،

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}}^\circ &= E + \frac{RT}{2F} \ln Q \\ &= 0.450 \text{ V} + (0.0130610 \text{ V}) \ln(2.18 \times 10^{-4}) \\ &= 0.339882 \text{ V} \\ &\approx \boxed{+0.340 \text{ V}}. \end{aligned}$$

بما أن جهد الاختزال القياسي للهيدروجين يساوي صفرًا،

$$E_{\text{cell}}^\circ = E_{\text{metal}}^\circ - E_{\text{hydrogen}}^\circ = E_{\text{metal}}^\circ.$$

القيمة المطابقة في الجدول تخص اختزال أيونات النحاس(II)، Cu^{2+} ، ذات تمثيل [Cu+2] SMILES، إلى النحاس:



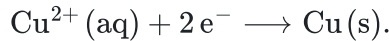
إذن $\boxed{\text{M} = \text{Cu}}$.

4.2

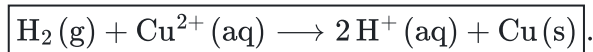
يتأكسد الهيدروجين، H_2 ، ذو تمثيل $[H][H]$ SMILES، إلى أيونات الهيدروجين (البروتونات)، H^+ ، ذات تمثيل $[H+]$ SMILES. المصعد:



المهبط:



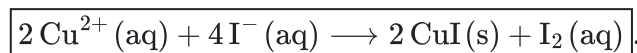
بجمع نصفي التفاعل نحصل على



الذرات والشحنة موزونة، ويؤكد جهد الخلية الموجب أن هذا الاتجاه تلقائي في الظروف المذكورة. يوصل البلاتين والإلكترونات ويحفز تفاعل قطب الهيدروجين.

4.3

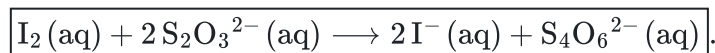
تختزل أيونات اليوديد، I^- ، ذات تمثيل $[I-]$ SMILES، النحاس (II) إلى النحاس (I)، Cu^+ ، ذي تمثيل $[Cu+]$ SMILES. يترسب النحاس (I) على هيئة يوديد النحاس (I) شحيح الذوبان، مما يدفع التفاعل:



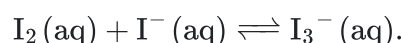
يمكن تمثيل يوديد النحاس (I) من حيث تركيبه بالصيغة $[Cu+].[I-]$ ؛ وهذا يمثل وحدة صيغة أيونية، وليس الشبكة البلورية للمادة الصلبة.

يكتسب كل أيون نحاس (II) إلكترونًا واحدًا. ويفقد أيونا يوديد إلكترونين لتكوين جزيء يود واحد، بينما يدخل أيونا يوديد إضافيان في الراسب.

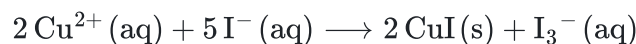
يُعاير اليود المتحرر، I_2 ، ذو تمثيل II SMILES، بالثيوكبريتات، $S_2O_3^{2-}$ ، ذات تمثيل $[O-]S(=O)(=O)[S-]$ SMILES. وتتأكسد الثيوكبريتات إلى رباعي الثيونات، $S_4O_6^{2-}$ ، ذي تمثيل $[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]$ SMILES:



في وجود فائض من اليوديد، يُكوّن اليود ثلاثي اليوديد، I_3^- ، ذا تمثيل $I[I-]I$ SMILES:



هذا اتران تكوين معقد، وليس تفاعل أكسدة واختزال إضافيًا. ثلاثي اليوديد خطي؛ ولا يحدد تمثيل SMILES هذا الشكل الهندسي. وبصورة مكافئة، يمكن كتابة خطوتي الأكسدة والاختزال كما يلي:



و



يعطي التمثيلان النسب الستوكيومترية نفسها:

$$n(Cu^{2+}) = 2n(\text{اليود المتحرر}) = n(S_2O_3^{2-}).$$

كمية مادة الثيوكبريتات المستخدمة هي

$$n(S_2O_3^{2-}) = (0.800 \text{ mol dm}^{-3})(25.05 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 0.02004 \text{ mol}.$$

لذلك،

$$[Cu^{2+}] = \frac{0.02004 \text{ mol}}{25.00 \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 0.8016 \text{ mol dm}^{-3},$$

أو، إلى ثلاثة أرقام معنوية،

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0.802 \text{ mol dm}^{-3}.$$

4.4

في التفاعل الكلي الوارد في 4.2، تساوي فعالية النحاس الصلب الواحد، ولذلك

$$Q = \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Cu}^{2+}}(p_{\text{H}_2}/p^\circ)}.$$

باستخدام جهد النحاس الوارد في الجدول، $E^\circ = 0.340 \text{ V}$ ، والاحتفاظ بالتركيز غير المقرب من 4.3،

$$0.534 = 0.340 - 0.0130610 \ln \left(\frac{a_{\text{H}^+}^2}{0.8016(0.360)} \right).$$

بما أن $\ln a_{\text{H}^+} = -(\ln 10)\text{pH}$ ،

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln[a_{\text{Cu}^{2+}}(p_{\text{H}_2}/p^\circ)] + \frac{RT \ln 10}{F} \text{pH}.$$

ومن ثم،

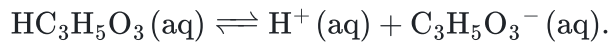
$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{0.534 - 0.340 - 0.0130610 \ln(0.8016 \times 0.360)}{0.0601483} \\ &= 3.49523. \end{aligned}$$

لذلك،

$$\boxed{\text{pH} = 3.50}, \quad [\text{H}^+] \approx 3.1972 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

حمض اللاكتيك، $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ ، هو حمض 2-هيدروكسي بروبانونيك، وتمثيله بصيغة SMILES هو CC(O)C(=O)O وقاعدته المرافقة هي اللاكتات، $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$ ، ذات تمثيل CC(O)C(=O)[O-] SMILES. وتمثيل مكونات لاكتات الصوديوم بصيغة SMILES هو [Na+].[O-]C(=O)C(O). لا تحدد المسألة متماكباً فراغياً، لذلك لا تُدرج أي علامات للكيمياء الفراغية.

تفكك الحمض هو



التركيزات الشكلية في 0.500 dm^3 هي

$$\begin{aligned} C_{\text{acid}} &= \frac{0.050}{0.500} = 0.100 \text{ mol dm}^{-3}, \\ C_{\text{lactate}} &= \frac{0.025}{0.500} = 0.050 \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

باستخدام التقريب المعتاد للمحلول المنظم،

$$\begin{aligned} K_a &\approx \frac{[\text{H}^+]}{c^\circ} \frac{[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-]}{[\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3]} \\ &= (3.1972 \times 10^{-4}) \frac{0.050}{0.100} \\ &= 1.5986 \times 10^{-4}. \end{aligned}$$

بأخذ التفكك الإضافي الطفيف لحمض اللاكتيك في الحسبان، مع $h = [\text{H}^+]$ وإهمال التآين الذاتي للماء، نحصل على

$$K_a \approx \frac{h}{c^\circ} \frac{0.050 \text{ mol dm}^{-3} + h}{0.100 \text{ mol dm}^{-3} - h} = 1.6140 \times 10^{-4}.$$

تعطي كلتا المعالجتين، وفق دقة كميات مكونات المحلول المنظم،

$$K_a = 1.6 \times 10^{-4}$$

هنا يكون K_a عديم الأبعاد، باستخدام التراكيز المقسومة على c° .

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 5: الفوسفات والسيليكات في التربة

تُدرس عادةً توزيعات الفوسفور وحركيته في التربة بالاستخلاص المتتابع. ويُجرى الاستخلاص المتتابع باستخدام كواشف حمضية أو قلوية لفصل الفوسفور غير العضوي في التربة إلى أجزاء. استُخلصت عينة تربة وحُلَّت على النحو الآتي:

الجزء A. تعيين الفوسفات الكلية (PO_4^{3-}) والسيليكات الكلية (SiO_4^{4-})

تُهضم عينة تربة كتلتها 5.00 غرام للحصول على حجم نهائي قدره 50.0 cm^3 من محلول الهضم الذي يذيب كامل الفوسفور والسيليكون. ويحلل المستخلص لتعيين التركيزين الكليين للفوسفور والسيليكون. وُجد أن تركيزي الفوسفور والسيليكون هما 5.16 mg dm^{-3} و 5.35 mg dm^{-3} ، على الترتيب.

5.1.1 عيّن كتلة PO_4^{3-} بوحدة mg لكل 1.00 g من التربة.

5.1.2 عيّن كتلة PO_4^{3-} بوحدة mg لكل 1.00 g من التربة.

الجزء B. تعيين PO_4^{3-} المتاحة في المستخلص الحمضي

يمكن تحليل الفوسفات باستخدام طريقة أزرق الموليبدنوم. ويتحول مول واحد من الفوسفات إلى مول واحد من مركب أزرق الموليبدنوم. وتُستخدم هذه الطريقة لتعيين الفوسفات في المستخلص الحمضي. تُسجل الامتصاصية (A) والنفاذية (T) عند 800 nm. ويبلغ معامل الامتصاص المولي لمركب أزرق الموليبدنوم $6720 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ، وتُجرى جميع القياسات في خلية قياس طول مسارها 1.00 cm.

تُعطى النفاذية والامتصاصية بالمعادلتين الآتيتين:

$$T = I/I_0$$

$$A = \log(I_0/I)$$

حيث I شدة الضوء النافذ، و I_0 شدة الضوء الساقط.

5.2.1 عند تحليل عينة تحتوي على تركيز مرتفع من الفوسفات، يُستخدم محلول مرجعي من مركب أزرق الموليبدنوم بتركيز $7.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ لضبط الامتصاصية على الصفر. ثم تُقاس نفاذية محلول العينة فتكون 0.55. احسب تركيز الفوسفات (mol dm^{-3}) في محلول العينة.

الجزء C. تعيين PO_4^{3-} و SiO_4^{4-} في المستخلص القلوي

يمكن لكل من أيونات الفوسفات والسيليكات أن تتفاعل مع الموليبدات في محلول قلوي، فتنتج موليبدوفوسفات وموليبدوسيليكات صفراء اللون. ويؤدي الاختزال اللاحق بحمض الأسكوربيك إلى تكوّن مركبات أزرق الموليبدنوم شديدة اللون. ويظهر كلا المعقّدين امتصاصاً أعظمياً عند 800 nm. وتساعد إضافة حمض الطرطريك على منع تداخل السيليكات عند تعيين الفوسفات.

تُعَالَج سلسلتان من محاليل الفوسفات القياسية، إحداها بإضافة حمض الطرطريك والأخرى من دونه، بينما لا تُعَالَج سلسلة من محاليل السيليكات القياسية بحمض الطرطريك. والمعادلات الخطية المستخلصة من منحنيات المعايرة هذه هي كما يأتي:

المعادلات الخطية	الظروف
$y = 6720x_1$	الفوسفات بوجود حمض الطرطريك ومن دونه
$y = 868x_2$	السيليكات من دون حمض الطرطريك

y هي الامتصاصية عند 800 nm،

x_1 هو تركيز الفوسفات بوحدة mol dm^{-3} ،

x_2 هو تركيز السيليكا بوحدة mol dm^{-3}

تبلغ الامتصاصية عند 800 nm للجزء القلوي من مستخلص التربة بعد المعالجة بوجود حمض الطرطريك ومن دونه 0.267 و 0.510، على الترتيب.

5.3.1 احسب تركيز الفوسفات في مستخلص التربة القلوي بوحدة mol dm^{-3} ، واحسب تركيز الفوسفور المقابل بوحدة mg dm^{-3} .

5.3.2 احسب تركيز السيليكا المستخلصة من عينة التربة في الجزء القلوي بوحدة mol dm^{-3} ، واحسب تركيز السيليكون المقابل بوحدة mg dm^{-3} .

الجزء D. التركيز المسبق لفوسفوموليبيدات الأمونيوم

تُستخلص عينة مائية حجمها 100 cm^3 من مركب فوسفوموليبيدات الأمونيوم $((\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$ باستخدام 5.0 cm^3 من مذيب عضوي. ويُعرف معامل التوزع بين الطور العضوي والماء (K_{ow}) بأنه نسبة تركيز المركب في الطور العضوي (c_o) إلى تركيزه في الطور المائي (c_w). وتبلغ قيمة K_{ow} لفوسفوموليبيدات الأمونيوم 5.0.

يبلغ معامل الامتصاص المولي لفوسفوموليبيدات الأمونيوم في الطور العضوي $5000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

5.4 إذا كانت الامتصاصية في الطور العضوي 0.200، فاحسب الكتلة الكلية للفوسفور (بوحدة mg) في محلول العينة المائي الأصلي. يبلغ طول المسار الضوئي لخلية القياس 1.00 cm.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- **5.1.1** 0.158 mg من الفوسفات، PO_4^{3-} ، لكل 1.00 g من التربة.
- **5.1.2** وفقاً للنص المطبوع، 0.158 mg من الفوسفات لكل 1.00 g من التربة. وإذا كان النوع الكيميائي المقصود هو السيليكا، SiO_4^{4-} ، فالإجابة هي 0.175 mg لكل 1.00 g من التربة.
- **5.2.1** $c(\text{PO}_4^{3-}) = 1.14 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.
- **5.3.1** $c(\text{PO}_4^{3-}) = 3.97 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ، وهو ما يقابل 1.23 mg dm^{-3} من الفوسفور.
- **5.3.2** $c(\text{SiO}_4^{4-}) = 2.80 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ، وهو ما يقابل 7.86 mg dm^{-3} من السيليكون.
- **5.4** $m(\text{P}) = 0.031 \text{ mg}$ في العينة المائية الأصلية.

الحل

الأيونات التي يُجرى تعيينها كميًا هي الفوسفات (الأورثوفوسفات)، PO_4^{3-} ، وتمثيلها بصيغة SMILES هو $\text{O=P}([O-])([O-])[O-]$ وفي كلٍّ منهما، تتنظم ذرات الأكسجين حول الذرة المركزية في ترتيب رباعي السطوح. ويمثل ترميز SMILES للفوسفات بنية لويس واحدة ذات إلكترونات متموضعة؛ ولا يعبر عن عدم تموضع الإلكترونات الناتج عن الرنين.

لإجراء التحويلات بين الكتل، نستخدم الكتل المولية الذرية القياسية

$$M(\text{P}) = 30.97, \quad M(\text{Si}) = 28.09, \quad M(\text{O}) = 16.00 \text{ g mol}^{-1}.$$

ومن ثم،

$$M(\text{PO}_4^{3-}) = 94.97 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{SiO}_4^{4-}) = 92.09 \text{ g mol}^{-1}.$$

5.1.1

حجم محلول الهضم هو

$$50.0 \text{ cm}^3 = 0.0500 \text{ dm}^3.$$

كتلة الفوسفور في كامل عينة التربة البالغة كتلتها 5.00 g هي

$$m(\text{P}) = (5.16 \text{ mg dm}^{-3})(0.0500 \text{ dm}^3) = 0.258 \text{ mg}.$$

يحتوي كل أيون فوسفات على ذرة فوسفور واحدة. لذلك، تكون كتلة الفوسفات لكل غرام من التربة

$$\frac{m(\text{PO}_4^{3-})}{m_{\text{soil}}} = \frac{0.258 \text{ mg}}{5.00 \text{ g}} \frac{94.97}{30.97} = \boxed{0.158 \text{ mg g}^{-1}}.$$

5.1.2

إذا أخذ النص حرفياً، فإنه يكرّر 5.1.1، ولذلك تكون الإجابة مرة أخرى

$$\boxed{0.158 \text{ mg of PO}_4^{3-} \text{ per 1.00 g of soil}}.$$

إذا كان السؤال المقصود يتعلق بالسيليكات، فإن كتلة السيليكون في محلول الهضم هي

$$m(\text{Si}) = (5.35 \text{ mg dm}^{-3})(0.0500 \text{ dm}^3) = 0.2675 \text{ mg}.$$

يحتوي كل أيون أورثوسيليكات على ذرة سيليكون واحدة، فنحصل على

$$\frac{m(\text{SiO}_4^{4-})}{m_{\text{soil}}} = \frac{0.2675 \text{ mg}}{5.00 \text{ g}} \frac{92.09}{28.09} = \boxed{0.175 \text{ mg g}^{-1}}.$$

5.2.1

قانون بير-لامبرت هو

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

نظراً إلى أن الجهاز ضبط على الصفر باستخدام محلول يحتوي على أزرق الموليبدنوم، فإن النفاذية المقيسة تساوي شدة الضوء النافذ عبر العينة مقسومة على شدة الضوء النافذ عبر المحلول المرجعي:

$$T_{\text{meas}} = \frac{I_{\text{sample}}}{I_{\text{reference}}} = 10^{-\varepsilon \ell (c_{\text{sample}} - c_{\text{reference}})}.$$

وبناءً على ذلك،

$$-\log_{10} T_{\text{meas}} = \varepsilon \ell (c_{\text{sample}} - c_{\text{reference}}).$$

فرق الامتصاصية المقيس هو

$$\Delta A = -\log_{10}(0.55) = 0.259637.$$

وعليه،

$$\begin{aligned} c_{\text{sample}} &= c_{\text{reference}} + \frac{\Delta A}{\varepsilon \ell} \\ &= 7.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} + \frac{0.259637}{(6720 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1.00 \text{ cm})} \\ &= 1.13637 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

النسبة المولية المذكورة لتحوّل الفوسفات إلى أزرق الموليبدنوم هي 1:1، لذا

$$\boxed{c(\text{PO}_4^{3-}) = 1.14 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

5.3.1

يُثَبِّط حمض الطرطريك مساهمة السيليكات مع إبقاء معايرة الفوسفات دون تغيير. ومن ثم، فإن الامتصاصية بوجود حمض الطرطريك تقيس الفوسفات وحدها:

$$0.267 = 6720c(\text{PO}_4^{3-}),$$

حيث يُعبر عن التركيز بوحدة mol dm^{-3} .

لذلك،

$$c(\text{PO}_4^{3-}) = \frac{0.267}{6720} = \boxed{3.97 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

توجد ذرة فوسفور واحدة في كل أيون فوسفات، لذا يكون التركيز الكتلي المقابل للفوسفور

$$\begin{aligned} \rho(\text{P}) &= (3.97321 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})(30.97 \text{ g mol}^{-1})(1000 \text{ mg g}^{-1}) \\ &= \boxed{1.23 \text{ mg dm}^{-3}}. \end{aligned}$$

5.3.2

في غياب حمض الطرطريك، تُجمع المساهمتان في الامتصاصية:

$$A_{\text{without}} = 6720c(\text{PO}_4^{3-}) + 868c(\text{SiO}_4^{4-}).$$

ب طرح مساهمة الفوسفات نحصل على

$$A_{\text{silicate}} = 0.510 - 0.267 = 0.243.$$

ومن ثم،

$$c(\text{SiO}_4^{4-}) = \frac{0.243}{868} = \boxed{2.80 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

يحتوي كل أيون سيليكات على ذرة سيلكون واحدة:

$$\begin{aligned} \rho(\text{Si}) &= (2.79954 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3})(28.09 \text{ g mol}^{-1})(1000 \text{ mg g}^{-1}) \\ &= \boxed{7.86 \text{ mg dm}^{-3}}. \end{aligned}$$

5.4

نعين أولاً تركيز فوسفوموليبيدات الأمونيوم عند الاتزان في الطور العضوي:

$$c_o = \frac{A}{\varepsilon \ell} = \frac{0.200}{(5000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1.00 \text{ cm})} = 4.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

باستخدام معامل التوزع،

$$K_{ow} = \frac{c_o}{c_w} = 5.0,$$

يكون التركيز المتبقي في الماء

$$c_w = \frac{4.00 \times 10^{-5}}{5.0} = 8.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

يقتضي حفظ كمية المذاب احتساب كلا الطورين:

$$\begin{aligned} n_{\text{initial}} &= c_o V_o + c_w V_w \\ &= (4.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})(0.0050 \text{ dm}^3) \\ &\quad + (8.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3})(0.100 \text{ dm}^3) \\ &= 2.0 \times 10^{-7} + 8.0 \times 10^{-7} \\ &= 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol}. \end{aligned}$$

إذن لا يُستخلص إلى الطور العضوي سوى 20% من المركب. وتحتوي كل وحدة صيغة من $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ على ذرة فوسفور واحدة، لذا

$$\begin{aligned} m(\text{P}) &= (1.0 \times 10^{-6} \text{ mol})(30.97 \text{ g mol}^{-1})(1000 \text{ mg g}^{-1}) \\ &= 0.03097 \text{ mg} \\ &\approx \boxed{0.031 \text{ mg}}. \end{aligned}$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 6: الحديد

الحديد (Fe) هو رابع أكثر العناصر وفرةً في القشرة الأرضية، وقد استُخدم منذ أكثر من 5,000 سنة.

الجزء A.

يتأكسد الحديد النقي بسهولة، مما يحدّ من استخدامه. والعنصر X أحد عناصر السبك التي تُضاف لتحسين مقاومة الحديد للأكسدة.

6.1 فيما يلي بعض المعلومات عن العنصر X:

(1) في التآين الأول، يُنزع إلكترون أعدداه الكمية تحقق $n_1 = 4 - l_1$.

(2) في التآين الثاني، يُنزع إلكترون أعدداه الكمية تحقق $n_2 = 5 - l_2$.

(3) الكتلة الذرية للعنصر X أقل من الكتلة الذرية للحديد Fe.

ما العنصر X؟

(أجب بكتابة الرمز الصحيح وفقاً للجدول الدوري.)

6.2 يتبلور كل من Fe و X في البنية المكعبة مركزية الجسم. وباعتبار ذرات Fe كرات صلبة تقريباً، فإن الحجم الذي تشغله ذرات Fe داخل خلية الوحدة هو $1.59 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$. وحجم خلية الوحدة للعنصر X هو 0.0252 nm^3 . يتكوّن عادةً محلول صلب إحلالي كامل عندما تكون

$$\Delta R = \left(\frac{|R_X - R_{\text{Fe}}|}{R_{\text{Fe}}} \right) \times 100$$

أقل من أو تساوي 15، حيث إن R_X و R_{Fe} هما نصف القطر الذريان للعنصرين X و Fe، على الترتيب. هل يمكن أن يشكّل X و Fe محلولاً صلباً إحلاليّاً كاملاً؟

ضع علامة في المربع المناسب ☐ نعم ☐ لا.

بيّن حساباتك. حجم الكرة هو $4/3\pi r^3$.

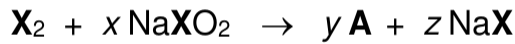
الجزء B.

يوجد الحديد في المياه الطبيعية على صورة $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ ، الذي يتأين إلى Fe^{2+} و HCO_3^- . ولإزالة الحديد من الماء، يُؤكسد $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ إلى معقد غير ذائب هو $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ، يمكن فصله من الماء بالترشيح.

6.3 يمكن أكسدة Fe^{2+} بواسطة KMnO_4 في محلول قاعدي لإنتاج راسب $\text{Fe}(\text{OH})_3$ و MnO_2 . اكتب المعادلة الأيونية الموزونة لهذا التفاعل في محلول قاعدي.

6.4 في هذه الظروف، تتحول أيونات HCO_3^- إلى CO_3^{2-} . اكتب المعادلة الأيونية الموزونة لهذا التفاعل في محلول قاعدي.

6.5 يمكن تحضير مركّب تساهمي A يحتوي على أكثر من نرتين، ويمكن أن يعمل عاملاً مؤكسداً، بالتفاعل بين جزئي هالوجين ثنائي الذرة (X_2) و NaQO_2



$$\text{where } x + y + z \leq 7$$

حيث إن x و y و z هي معاملات المعادلة الموزونة. ومن بين المركبات الثنائية للهيدروجين مع الهالوجينات، يمتلك HX أدنى درجة غليان. حدّد X ، وإذا كان A يحتوي على إلكترون منفرد، فارسم بنية لويس للمركّب A بحيث تكون الشحنة الشكلية على جميع الذرات صفراً.

6.6 المركّب D عامل مؤكسد غير مستقر يمكن استخدامه لإزالة $Fe(HCO_3)_2$ من المياه الطبيعية. وهو يتكوّن من العنصرين G و Z والهيدروجين، وعدد تأكسد Z هو +1. في هذا المركّب، يرتبط الهيدروجين بالعنصر الأعلى كهرسليّةً من بينهما. فيما يلي بعض المعلومات عن العنصرين G و Z :

(1) يوجد G في حالته العادية على هيئة جزيء ثنائي الذرة، G_2 .

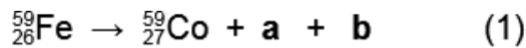
(2) يحتوي Z على بروتون واحد أقل مما يحتوي عليه العنصر E . يوجد E على هيئة غاز في الظروف القياسية. أما Z_2 فهو مادة صلبة متطايرة.

(3) للمركّب EG_3 شكل هرمي.

حدّد العنصرين G و Z وارسم البنية الجزيئية للمركّب D .

الجزء C.

^{59}Fe نظير يُستخدم في المستحضرات الصيدلانية الإشعاعية لدراسة استقلاب الحديد في الطحال. يضمحل هذا النظير إلى ^{59}Co كما يلي:



6.7 ما a و b في المعادلة (1)؟ (ضع علامة ✓ في المربعات المناسبة).

بروتون	نيوترون	بيتا	بوزيترون	ألفا	غاما

6.8 بالنظر إلى المعادلة (1)، إذا تُركّ النظير ^{59}Fe مدة 178 يوماً، وهي تساوي n أمثال عمر النصف له ($t_{1/2}$)، فإن النسبة المولية لـ ^{59}Co إلى ^{59}Fe تكون 15 : 1. إذا كان n عدداً صحيحاً، فما عمر النصف لـ ^{59}Fe بالأيام؟ بيّن حساباتك.

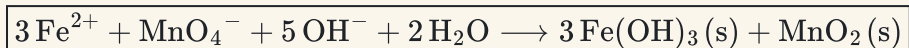
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

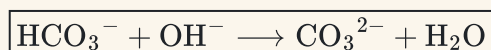
• **6.1:** $X = Cr$ ، الكروم.

• **6.2:** نعم، وفقاً للمعيار المذكور. $R_{Fe} = 0.124 \text{ nm}$ ، $R_X = 0.127 \text{ nm}$ ؛ يبلغ الاختلاف النسبي بين نصفَي القطر نحو 2.5%.

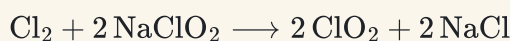
• **6.3:**



• **6.4:**



• **6.5:** $X = Cl$ ؛ A هو ثنائي أكسيد الكلور، ClO_2 ، وتمثيله بصيغة SMILES هو $O=[Cl]=O$.



تحتوي بنية لويس المطلوبة على رابطتين مزدوجتين بين الكلور والأكسجين، وزوجين إلكترونين حرّين على كل ذرة أكسجين، وزوج إلكترونين حر واحد وإلكترون منفرد واحد على الكلور. جميع الشحنات الشكلية تساوي صفراً.

- **6.6:** $D, Z = I, G = O$ هو حمض الهيبيبودوز، HOI، وتمثيله بصيغة SMILES هو $OI[H]$. بنيته هي $H-O-I$ ، وهي منحنية عند الأكسجين.
- **6.7:** ضع علامة عند بيتا وغاما: $a = \beta^-$ ، $b = \gamma$ ، ويمكن تبديل ترتيبهما.
- **6.8:** $n = 4$ ، و $t_{1/2} = 44.5$ يوماً.

الحل

6.1

شرطا الأعداد الكمية هما

$$n_1 + l_1 = 4, \quad n_2 + l_2 = 5.$$

المستويان الفرعيان المسموحان اللذان يحققان الشرط الأول هما $4s$ و $3p$: أما المستويات التي تحقق الشرط الثاني فهي $5s$ و $4p$ و $3d$. وبالنسبة إلى عنصر أخف من الحديد، فإن عمليتي نزع الإلكترون المتتاليتين المعنيتين تحدثان من $4s$ ثم من $3d$. للكروم التوزيع الإلكتروني الآتي في الحالة القاعية:



يؤدي نزع إلكترونه الوحيد في $4s$ إلى تكوين الكروم (I)، Cr^+ ، وتمثيله بصيغة SMILES هو $[\text{Cr}^+]$ ، وله التوزيع الإلكتروني $[\text{Ar}] 3d^5$. ويُنزع الإلكترون التالي من $3d$ ، فينتج الكروم (II)، Cr^{2+} ، وتمثيله بصيغة SMILES هو $[\text{Cr}^{+2}]$ ، وله التوزيع الإلكتروني $[\text{Ar}] 3d^4$. إذن،

$$(n_1, l_1) = (4, 0), \quad (n_2, l_2) = (3, 2),$$

وهما يحققان كلا الشرطين. كما أن الكتلة الذرية للكروم أقل من الكتلة الذرية للحديد. ومن ثم،

$$X = \text{Cr}.$$

6.2

تحتوي خلية الوحدة المكعبة مركزية الجسم على عدد من الذرات يساوي

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

ذرتين. والحجم المعطى للحديد هو الحجم الذي تشغله هاتان الكرتان الذريتان، ولذلك

$$2 \left(\frac{4}{3} \pi R_{\text{Fe}}^3 \right) = 1.59 \times 10^{-23} \text{ cm}^3.$$

وبناءً على ذلك،

$$R_{\text{Fe}} = \left(\frac{3(1.59 \times 10^{-23} \text{ cm}^3)}{8\pi} \right)^{1/3} = 1.23811 \times 10^{-8} \text{ cm} = 0.123811 \text{ nm}.$$

أما بالنسبة إلى X ، فالقيمة المعطاة هي حجم خلية الوحدة بأكملها. وطول حرفها هو

$$a_X = (0.0252 \text{ nm}^3)^{1/3} = 0.293179 \text{ nm}.$$

في البنية المكعبة مركزية الجسم، تتلامس الذرات على امتداد القطر الفراغي:

$$4R_X = \sqrt{3} a_X.$$

ومن ثم،

$$R_X = \frac{\sqrt{3}}{4} (0.293179 \text{ nm}) = 0.126950 \text{ nm}.$$

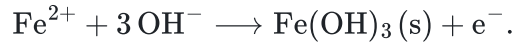
وباستخدام نصف القطر دون تقريب،

$$\Delta R = \frac{|0.126950 - 0.123811|}{0.123811} \times 100 = 2.5356.$$

يبلغ الاختلاف النسبي بين نصف القطر نحو 2.5%، وهو أقل من الحد المذكور البالغ 15%. ولذلك، ضع علامة عند نعم.

6.3

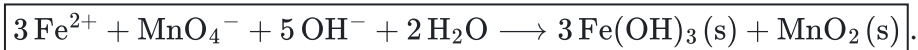
يتأكسد الحديد من حالة التأكسد +2 إلى +3:



يُختزل المنغنيز من +7 في البرمنغنات إلى +4 في ثنائي أكسيد المنغنيز:



بضرب نصف تفاعل الحديد في ثلاثة، ثم جمع نصفي التفاعل وحذف الإلكترونات وأيونات الهيدروكسيد المشتركة بين الطرفين، نحصل على



الشحنة الكلية في الطرف الأيسر هي $3(2) - 1 - 5 = 0$ ، وتساوي الشحنة الكلية في الطرف الأيمن.

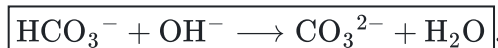
أسماء الأنواع الكيميائية وتمثيلاتها بصيغة SMILES هي:

الصيغة	الاسم	SMILES
Fe^{2+}	أيون الحديد(II)	[Fe+2]
MnO_4^-	أيون البرمنغنات	O=(O=)(O=)[Mn] [-O]
OH^-	أيون الهيدروكسيد	[-OH]
H_2O	الماء	O
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	هيدروكسيد الحديد(III)	[-OH] . [-OH] . [-OH] . [Fe+3]
MnO_2	أكسيد المنغنيز(IV)، أو ثنائي أكسيد المنغنيز	[O-2] . [O-2] . [Mn+4]

بالنسبة إلى الراسبين، تمثل صيغ SMILES ذات الأجزاء غير المتصلة وحدات صيغة أيونية شكلية. وهي لا تصف البنى الصلبة الممتدة أو الأشكال الهندسية للتناسق حول الفلز.

6.4

ينزع الهيدروكسيد بروتوناً من كربونات الهيدروجين:



هذا تفاعل حمض-قاعدة؛ ويبقى الكربون في حالة التأكسد +4.

كربونات الهيدروجين، التي تُسمى أيضاً البيكربونات، HCO_3^- ، تمثيلها بصيغة SMILES هو $\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{O}-]$ ، والكربونات، CO_3^{2-} ، تمثيلها بصيغة SMILES هو $\text{O}=\text{C}([\text{O}-])([\text{O}-])$. تُظهر هذه الصيغ تمثيلات رنين منفردة؛ وأيون الكربونات مستوٍ، وتكون مواضع الأكسجين متكافئة في الأيون الحر.

6.5

يمثل **X** هنا هالوجيناً، وهو مستقل عن الرمز **X** في الجزء A.

من بين هاليدات الهيدروجين:

- فلوريد الهيدروجين، HF، وتمثيله بصيغة SMILES هو $\text{F}[\text{H}]$ ، له درجة غليان مرتفعة على نحو غير معتاد بسبب الروابط الهيدروجينية.
- كلوريد الهيدروجين، HCl، وتمثيله بصيغة SMILES هو $\text{Cl}[\text{H}]$ ، له أدنى درجة غليان.
- بروميد الهيدروجين، HBr، وتمثيله بصيغة SMILES هو $\text{Br}[\text{H}]$ ، ويوجد الهيدروجين، HI، وتمثيله بصيغة SMILES هو $\text{I}[\text{H}]$ ، لهما تأثيرات تشتت أقوى من تلك الموجودة في كلوريد الهيدروجين.

إذن،

$$X = Cl.$$

لتحديد المركب **A** ذي العدد الفردي من الإلكترونات، لنفترض أنه يحتوي على p ذرة كلور و q ذرة أكسجين. وباستخدام مخطط التفاعل المعروض، يعطي انحفاظ الصوديوم $z = x$. ثم يعطي انحفاظ الكلور والأكسجين

$$2 + x = py + z \Rightarrow py = 2, \quad 2x = qy.$$

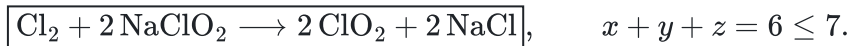
لكي يكون العدد الكلي للإلكترونات التكافؤ فردياً، يجب أن يكون $7p + 6q$ فردياً، ومن ثم يكون p فردياً. وبما أن $py = 2$ ، فإن ذلك يعطي

$$p = 1, \quad y = 2, \quad q = x = z.$$

ويعطي شرط وجود أكثر من ذرتين $q \geq 2$. كما يعطي القيد المفروض على المعاملات

$$x + y + z = 2q + 2 \leq 7,$$

ومن ثم $q = 2$. وعليه، فإن **A** هو ثنائي أكسيد الكلور:



المفاعلات والنواتج هي الكلور، Cl_2 ، وتمثيله بصيغة SMILES هو ClCl؛ وكلوريت الصوديوم، $NaClO_2$ ، وتمثيله بصيغة SMILES هو [Na].[O-]Cl=O. وثنائي أكسيد الكلور، ClO_2 ، وتمثيله بصيغة SMILES هو O=[Cl]=O؛ وكلوريد الصوديوم، $NaCl$ ، وتمثيله بصيغة SMILES هو [Na].[Cl-].

يحتوي ثنائي أكسيد الكلور على عدد من إلكترونات التكافؤ يساوي

$$7 + 2(6) = 19$$

إلكتروناً. ولرسم بنية لويس المطلوبة ذات الشحنات الشكلية الصفرية، ضع الكلور في المركز، مع رابطة مزدوجة بينه وبين كل ذرة أكسجين. ضع على كل ذرة أكسجين زوجين إلكترونين حرّين، وعلى الكلور زوجاً إلكترونياً حرّاً واحداً وإلكتروناً منفرداً واحداً.

الشحنات الشكلية هي

$$FC(Cl) = 7 - 3 - \frac{8}{2} = 0, \quad FC(O) = 6 - 4 - \frac{4}{2} = 0.$$

الجزء منحنى الشكل. لا يُظهر تمثيل SMILES الأزواج الإلكترونية الحرة أو زاوية الرابطة؛ ويحدّد توزيع الإلكترونات الموضّح أعلاه تمثيل لويس المطلوب.

6.6

المادة الصلبة المتطايرة المكوّنة من جزيئات ثنائية الذرة هي اليود، I_2 ، وتمثيله بصيغة SMILES هو I.I. ومن ثم،

$$Z = I.$$

العدد الذري لليود هو 53، ولذلك فإن العنصر الذي يزيد عنه بروتون واحد هو الزينون، Xe ، وعدده الذري 54، وهو غاز في الظروف القياسية.

المركب الهرمي هو ثلاثي أكسيد الزينون، XeO_3 ، وتمثيله بصيغة SMILES هو O=[Xe](=O)=O. تحيط بذرة الزينون المركزية ثلاث مناطق ترابط وزوج إلكترون حُر واحد، مما يعطي شكلاً جزيئياً هرمياً ثلاثياً. ومن ثم،

$$G = O.$$

وهذا يحقق أيضاً المعلومة الدالة على أن العنصر ثنائي الذرة: إذ يوجد الأكسجين على هيئة ثنائي الأكسجين، O_2 ، وتمثيله بصيغة SMILES هو O=O. لا يرمز هذا التمثيل البسيط بصيغة SMILES للحالة الإلكترونية الثلاثية لثنائي الأكسجين.

المركب الذي يحتوي على الهيدروجين والأكسجين واليود، ويكون فيه اليود في حالة التأكسد +1، هو حمض الهيبيبودون، HOI ، وتمثيله بصيغة SMILES هو OI[H]:

$$(+1)_H + (-2)_O + (+1)_I = 0.$$

الأكسجين أعلى كهرسلبية من اليود، ولذلك يرتبط الهيدروجين بالأكسجين. وعليه، فإن الرسم المطلوب هو $H-O-I$ ، وهو منحنى عند الأكسجين. للأكسجين زوجان إلكترونان حرّان، لليود ثلاثة أزواج إلكترونية حرة.

$$G = O, \quad Z = I, \quad D = \text{HOI}.$$

6.7

يبقى العدد الكتلي 59، بينما يزداد العدد الذري من 26 إلى 27. وهذا يدل على اضمحلال بيتا السالب:

$$59 = 59 + 0, \quad 26 = 27 - 1.$$

جسيم بيتا المنبعث هو إلكترون. ومن بين الخيارات المدرجة، تمثل أشعة غاما الانبعاث الثاني، بشحنة صفرية وعدد كتلي صفري، وهو يقابل زوال إثارة النواة الوليدة.

إذن، وفقاً للترميز التخطيطي الوارد في السؤال،



ضع علامة عند بيتا وغاما. ومن الناحية الفيزيائية، يصاحب اضمحلال بيتا السالب أيضاً انبعاث ضديد نيوتريينو إلكترون، وهو ما يغفله المخطط الوارد في المسألة.

6.8

لعينة نقية في البداية تحتوي على N_0 نواة من الحديد-59، بعد مرور n من أعمار النصف،

$$N_{\text{Fe}} = \frac{N_0}{2^n}.$$

يكون عدد نوى الكوبالت-59 المتكوّنة

$$N_{\text{Co}} = N_0 - \frac{N_0}{2^n}.$$

تساوي النسبة المولية نسبة أعداد النوى، ولذلك

$$\frac{N_{\text{Co}}}{N_{\text{Fe}}} = \frac{N_0 - N_0/2^n}{N_0/2^n} = 2^n - 1 = 15.$$

ومن ثم،

$$2^n = 16, \quad n = 4,$$

و

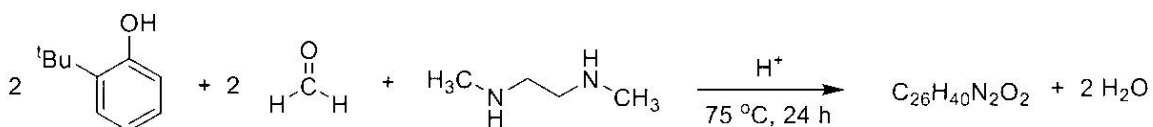
$$t_{1/2} = \frac{178 \text{ days}}{4} = 44.5 \text{ days}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 7: الغاز البنية الكيميائية

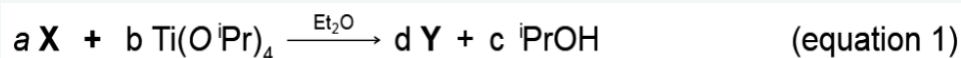
دُرست معقدات التيتانيوم من حيث نشاطها المضاد للأورام. وقد تبيّن أن عوامل عديدة، منها التصاوغ والأحجام، تؤثر في فعالية هذه المعقدات. تتناول هذه المسألة تحضير بعض معقدات التيتانيوم وتوصيفها.

7.1 يؤدي تفاعل مكافئين من 2-ثلاثي-بيوتيل فينول، ومكافئين من الفورمالدهيد، و N ، N' ، ثنائي ميثيل إيثيلين-1,2-ثنائي الأمين في وسط حمضي عند 75°C إلى ثلاثة نواتج رئيسية لها الصيغة الكيميائية نفسها، وهي $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2$ ، كما هو موضح في المعادلة أدناه. ارسم بنية كل ناتج.



7.2 إذا استُخدم 2,4-ثنائي-ثالثي-بيوتيل فينول ركيزة بدلاً من 2-ثالثي-بيوتيل فينول، وبالنسب الستوكيومترية نفسها المستخدمة في **7.1**، فلا يُحصل إلا على ناتج واحد **X**. ارسم بنية **X**.

أدى تفاعل بين **X** من **7.2** $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ [أيزوبروبيل = ^iPr] في ثنائي إيثيل الإيثر تحت جو خامل إلى تكوّن معقد Ti سداسي التناسق **Y** على هيئة صلب بلوري أصفر، وأيزوبروبانول، عند درجة حرارة الغرفة.



تُكشف أطيايف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لكل من **X** و $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ و **Y** أن الناتج **Y** وحده يُظهر امتصاصاً عند $\lambda = 370 \text{ nm}$. ويتغير حجمي **X** و $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ، وتركيز كل منهما 0.50 mol dm^{-3} ، واستخدام البنزين مذيباً، تكون بيانات الامتصاصية عند $\lambda = 370 \text{ nm}$ كما يلي:

حجم X (cm^3)	حجم $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (cm^3)	حجم البنزين (cm^3)	الامتصاصية
0	1.20	1.80	0.05
0.20	1.00	1.80	0.25
0.30	0.90	1.80	0.38
0.50	0.70	1.80	0.59
0.78	0.42	1.80	0.48
0.90	0.30	1.80	0.38
1.10	0.10	1.80	0.17
1.20	0	1.80	0.02

7.3 املأ الجدول أدناه بالقيم المناسبة.

الامتصاصية	X مولات
	$\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ مولات + X مولات
0.05	
0.25	
0.38	
0.59	
0.48	
0.38	
0.17	
0.02	

الشكل التالي: ارسم منحنى بيانياً يوضح العلاقة بين

$$\frac{\text{X مولات}}{\text{X مولات} + \text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4 \text{ مولات}}$$

والامتصاصية في المساحة المخصصة أدناه.

إن قيمة

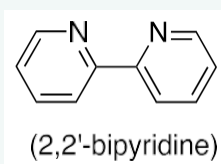
$$\frac{\text{X مولات}}{\text{X مولات} + \text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4 \text{ مولات}}$$

التي تجعل كمية الناتج **Y** عظمى تمثل النسبة الستوكيومترية لـ **X** في الصيغة الكيميائية لـ **Y**. استناداً إلى المنحنى أعلاه، بين النسبة المولية لـ $\text{Ti} : \text{X}$ في المعقد **Y**.

7.4 معقد التيتانيوم **Y** سداسي التناسق. لا يحتوي طيف الأشعة تحت الحمراء لـ **Y** على حزمة امتصاص عريضة في المجال $3200-3600\text{ cm}^{-1}$. يوجد **Y** على هيئة ثلاثة متصاوغات فراغية غير مرآتية. مع إهمال الكيمياء الفراغية عند ذرات N، ارسم بوضوح بنى المتصاوغات الفراغية غير المرآتية الثلاثة جميعها.

لاحظ أنك لست بحاجة إلى رسم البنية الكاملة للربيط. حدّد فقط الذرات المانحة المشاركة في التناسق مع التيتانيوم، ويمكن رسم هيكل الربيط بين الذرات المانحة على النحو الآتي:

على سبيل المثال:



(2,2'-ثنائي البيريدين)

يمكن رسمه على النحو الآتي:



****إذا لم تتوصل إلى بنية X في 7.2، فاستخدم رمز الربيط التالي لتمثيل X (A و Z ذرتان مانحتان):**



7.5 في ظروف معينة، يعطي التفاعل الموضح في المعادلة 1 متصاوغاً فراغياً غير مرآتي واحداً فقط من **Y**. علماً بأن بنى **Y** «ثابتة» (لا توجد حركة داخل الجزيء)، يُظهر طيف الرنين المغناطيسي النووي لـ ^1H للمعقد **Y** في CDCl_3 أربع إشارات رنين مفردة عند δ 1.25 و 1.30 و 1.66 و 1.72، تقابل مجموعات ثلاثي-بيوتيل. ارسم بنية المتصاوغ الفراغي غير المرآتي الوحيد الممكن لـ **Y**.

(لست بحاجة إلى رسم البنية الكاملة للربيط. حدّد فقط الذرات المانحة المشاركة في التناسق، ويمكن رسم هيكل الربيط بين الذرات المانحة كما هو موضح في 7.4).

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 7.1:** النواتج الثلاثة هي نواتج مانّيش المزدوجة أورثو/أورثو وأورثو/بارا وبارا/بارا. ترد أسمائها وسلاسل SMILES الكاملة الخاصة بها في الحل 7.1.
- 7.2:** **X** هو N, N' -بيس(3,5-ثنائي-ثلاثي-بيوتيل-2-هيدروكسي بنزيل)- N, N' -ثنائي ميثيل إيثان-1,2-ثنائي الأمين، $\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_2$
CN(Cc1c(O)c(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1)CCN(C)Cc1c(O)c(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1
- 7.3:** الكسور المولية، بالترتيب، هي 0.0, 0.167, 0.250, 0.417, 0.650, 0.750, 0.917, 1.000. يبلغ المنحنى ذروته قرب 0.50، مما يعطي **Ti : X = 1 : 1**.

- **7.4:** بكتابة $X = H_2L$ ، يكون **Y** معقد بيس (أيزوبروبوكسيد) التيتانيوم (IV)، $[Ti(L)(O^iPr)_2]$ ، وصيغته $C_{40}H_{68}N_2O_4Ti$. تتصف متصاوغاته الهندسية الثلاثة غير المرآتية بما يلي: **I**، ذرتا أيزوبروبوكسيد مانحتان في وضع ترانس وذرتا فينولات مانحتان في وضع سيس؛ **II**، ذرتا أيزوبروبوكسيد مانحتان في وضع سيس وذرتا فينولات مانحتان في وضع ترانس؛ **III**، كلا الزوجين في وضع سيس. ترد البنى الدقيقة وسلاسل SMILES التي تصف الكيمياء الفراغية في **الحل 7.4**. في المعادلة 1، $c = 2$ ، $a = b = d = 1$.
- **7.5:** يُختار **المتصاوغ III**، الذي يكون فيه كل من زوج الأيزوبروبوكسيد وزوج الفينولات في وضع سيس. حلقتاه العطريتان غير متكافئتين، مما يتيح ظهور أربع إشارات رنين متميزة لمجموعات ثنائي-بيوتيل.

الحل

7.1 — نواتج مائش الثلاثة

بنى المواد الابتدائية هي:

- 2-ثنائي-بيوتيل فينول: Oc1c(C(C)(C)C)cccc1
- الفورمالدهيد: C=O
- N, N' -ثنائي ميثيل إيثان-1,2-ثنائي الأمين: CNCCNC

التفاعل هو إدخال مجموعة أمينوميثيل بتفاعل مائش. تتفاعل كل مجموعة أمين ثانوي مع جزيء واحد من الفورمالدهيد وحلقة فينول واحدة، فتُنشئ رابطة CH_2-N متصلة بالحلقة العطرية، مع حذف الماء، O.

رقم كل حلقة فينول ابتدائية بحيث تكون مجموعة الهيدروكسيل عند **C1** ومجموعة ثنائي-بيوتيل عند **C2**. تنشط مجموعة الهيدروكسيل موضعي أورثو وبارا. الموضع **C2** مشغول، لذا فإن الموضعين المتاحين هما **C6**، **أورثو**، و**C4**، **بارا**.

الهيكل المشترك للنواتج هو



يؤدي اختيار الارتباط عند أورثو أو بارا بصورة مستقلة على الحلقتين إلى ثلاث توليفات متميزة؛ إذ يجعل تبادل الطرفين أورثو/بارا وبارا/أورثو متطابقين.

نواتج أورثو/أورثو، P_{oo} :

N, N' -بيس(3-ثنائي-بيوتيل-2-هيدروكسي بنزيل)- N, N' -ثنائي ميثيل إيثان-1,2-ثنائي الأمين.



لرسم البنية، صل كلتا مجموعتي الأمينوميثيل عند **C6** في حلقة الفينول الابتدائية الخاصة بكل منهما.

نواتج أورثو/بارا، P_{op} :

N -(3-ثنائي-بيوتيل-2-هيدروكسي بنزيل)- N' -(3-ثنائي-بيوتيل-4-هيدروكسي بنزيل)- N, N' -ثنائي ميثيل إيثان-1,2-ثنائي الأمين.



صل إحدى مجموعتي الأمينوميثيل عند **C6** والأخرى عند **C4**.

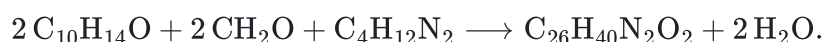
نواتج بارا/بارا، P_{pp} :

N, N' -بيس(3-ثنائي-بيوتيل-4-هيدروكسي بنزيل)- N, N' -ثنائي ميثيل إيثان-1,2-ثنائي الأمين.



صل كلتا مجموعتي الأمينوميثيل عند **C4**.

لكل ناتج، تكون المعادلة الإجمالية الموزونة في الظروف الحمضية المذكورة هي



إذن، تمتلك البنى الثلاث جميعها الصيغة الجزيئية المطلوبة.

7.2 — تحديد هوية X

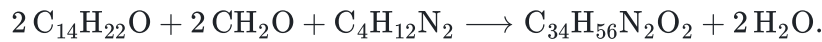
الفينول الابتدائي الجديد هو 2,4-ثنائي-ثالثي-بيوتيل فينول:



كل من موضع أورثو C2 وموضع بارا C4 فيه مشغول. لذلك يحدث إدخال مجموعة الأمينوميثيل عند موضع أورثو المتبقي، C6، على كل حلقة.

وعليه، فإن X هو ناتج أورثو/أورثو الذي ورد اسمه ووصفه في قسم الإجابات. ولرسمه، استخدم جسر ثنائي الأمين نفسه الموجود في P_{oo} ، مع الإبقاء على مستبدلات ثالثي-بيوتيل عند C2 و C4 في كل حلقة فينول.

معادلة التحضير الموزونة هي



يحتوي X على مجموعتي هيدروكسيل فينوليتين وذرتي نيتروجين من أمينين ثالثيين. وتوفر هذه الذرات في النهاية تسلسل الذرات المانحة الأربع



حيث تمثل كل وصلة منحنية هيكل الربطة بين ذرتين مانحتين متتاليتين.

7.3 — منحنى التغير المستمر والنسب الستوكيومترية

ليكن x_X رمزاً للكسر المولي المطلوب في الجدول. بما أن المحلولين الأصليين لهما التركيز نفسه، فإن

$$x_X = \frac{cV_X}{cV_X + cV_{\text{Ti}}} = \frac{V_X}{V_X + V_{\text{Ti}}} = \frac{V_X}{1.20 \text{ cm}^3}.$$

مجموع كميتي الكاشفين ثابت:

$$n_X + n_{\text{Ti}} = (0.50 \text{ mol dm}^{-3})(1.20 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

كذلك يكون الحجم الكلي لكل مزيج متساوياً، وهو 3.00 cm^3 . لذا يمكن مقارنة قيم الامتصاصية مباشرة في مخطط جوب.

الجدول المكتمل هو:

الامتصاصية عند 370 nm	x_X
0.05	0.000
0.25	0.167
0.38	0.250
0.59	0.417
0.48	0.650
0.38	0.750
0.17	0.917
0.02	1.000

لرسم المنحنى المطلوب، ضع x_X على المحور الأفقي من 0 إلى 1، والامتصاصية على المحور الرأسى. مثل هذه النقاط الثماني. الفرعان الصاعد والهابط مستقيمان تقريباً، ويقع تقاطعهما قرب $x_X = 0.50$.

للتحقق العددي، يكون خطا المربعات الصغرى للملائمان للنقاط الأربع الأولى والنقاط الأربع الأخيرة هما

$$A_{\text{left}} \approx 0.0454 + 1.3062x_X, \quad A_{\text{right}} \approx 1.3406 - 1.3003x_X.$$

تقاطع هذين الخطين هو

$$x_{X,\max} = \frac{1.3406 - 0.0454}{1.3062 + 1.3003} \approx 0.497, \quad A_{\max} \approx 0.69.$$

تقع الذروة بين التراكيب التي أُخذت لها قياسات. ولعقد يحتوي على a من ربيطات X لكل b من ذرات التيتانيوم، فإن

$$x_{X,\max} = \frac{a}{a+b}.$$

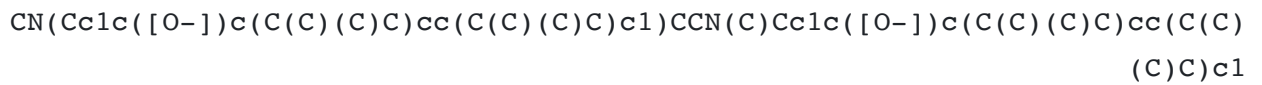
ومن ثم

$$\text{Ti} : X = (1 - x_{X,\max}) : x_{X,\max} \approx 0.503 : 0.497 \approx [1 : 1].$$

7.4 — التركيب والمتصاوغات الفراغية غير المرآتية الثلاثة ثمانية السطوح

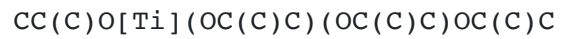
اكتب الربيطة المتعادلة على الصورة H_2L . يشير غياب حزمة امتصاص الهيدروكسيل العريضة إلى أن كلتا المجموعتين الفينوليتين فقدتا بروتونيهما.

الربيطة الناتجة هي أنيون بيس(الفينولات) ثنائي الشحنة السالبة المشتق من X ، L^{2-} ، وصيغته $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$:



ترتبط ذرتا أكسجين الفينولات وذرتا نيتروجين الأمين الثالثي فيها بالتيتانيوم. وتُكمل ذرتا أكسجين مانحتان من الأيزوبروبوكسيد المعقد سداسي التناسق ذي الهندسة ثمانية السطوح.

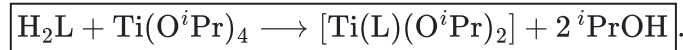
الكاشف هو أيزوبروبوكسيد التيتانيوم(IV):



الكحول المنفصل هو بروبان-2-ول (أيزوبروبانول):



معادلة تفاعل تكوين المعقد الموزونة هي



لذلك،

$$a = b = d = 1, \quad c = 2.$$

يتفق توازن الشحنات مع كون المعقد متعادلاً:

$$(+4)_{\text{Ti}} + (-2)_{\text{L}} + 2(-1)_{\text{isopropoxide}} = 0.$$

وعليه، فإن الصيغة الجزيئية هي $\text{C}_{40}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ti}$.

لوصف الهندسة، سمّ ذرتي الفينولات المانحتين O_1 , O_2 ، وذرتي الأمين المانحتين المقابلتين لهما N_1 , N_2 ، وذرتي أكسجين الأيزوبروبوكسيد المانحتين O_{a1} , O_{a2} . تكون وصلات الربيطة دائماً

$$\text{O}_1 \sim \text{N}_1 \sim \text{N}_2 \sim \text{O}_2.$$

يجب أن يشغل كل زوج من الذرات المانحة المتتالية موضعين في وضع سيس، لأنه يشكل حلقة مغلّبة. وتنشأ عن ذلك ثلاث فئات هندسية:

المتصاوغ	زوج أكسجين الأيزوبروبوكسيد	زوج أكسجين الفينولات
I	ترانس	سيس
II	سيس	ترانس
III	سيس	سيس

يحدّد الجدول التالي رسماً دقيقاً لمثل واحد من كل فئة. ضع Ti عند نقطة الأصل، بحيث يكون $+x$ إلى اليمين، و $-x$ إلى اليسار، و $+y$ إلى الأعلى، و $-y$ إلى الأسفل، و $+z$ نحو القارئ، و $-z$ بعيداً عنه. ارسم رابطة $+z$ على هيئة إسفين مصمت ورابطة $-z$ على هيئة إسفين منقطع، ثم أضف الوصلات الثلاث لهيكل الربطة.

المصاوغ	$+x$	$-x$	$+y$	$-y$	$+z$	$-z$
I	N ₁	O ₂	N ₂	O ₁	O _{a1}	O _{a2}
II	N ₁	O _{a1}	N ₂	O _{a2}	O ₁	O ₂
III	N ₁	O _{a1}	N ₂	O ₁	O ₂	O _{a2}

فيما يلي سلاسل SMILES الكاملة التي تصف الكيمياء الفراغية لهذه البنى الممثلة. وهي تستخدم الترميز الموسّع OH@ للكيمياء الفراغية ثمانية السطوح، و $->$ للروابط التناسقية من النيتروجين إلى التيتانيوم. تُركت التشكيلات الفراغية للنيتروجين دون تحديد عمداً، وفقاً للمطلوب.

I — متصاوغ معقدّ التيتانيوم (IV) ذو الأيزوبروبوكسيد في وضع ترانس:

123(OC(C)C)(OC(C)C)Oc4c(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)cc4CN->1(C)CCN-[Ti@OH23]>2(C)Cc1cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1O3

II — متصاوغ معقدّ التيتانيوم (IV) ذو الأيزوبروبوكسيد في وضع سيس/الفيّنولات في وضع ترانس:

123(OC(C)C)(OC(C)C)Oc4c(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)cc4CN->1(C)CCN-[Ti@OH16]>2(C)Cc1cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1O3

III — متصاوغ معقدّ التيتانيوم (IV) ذو الأيزوبروبوكسيد في وضع سيس/الفيّنولات في وضع سيس:

123(OC(C)C)(OC(C)C)Oc4c(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)cc4CN->1(C)CCN-[Ti@OH21]>2(C)Cc1cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1O3

على مستوى هيكل الذرات المانحة، لكل من II و III صورتان تربطهما علاقة مرآتية. ويمثل رسم أيّ من المتقابلين المرآتيين فئة المتصاوغات الفراغية غير المرآتية المقابلة.

7.5 — الاختيار استناداً إلى إشارات الرنين المغناطيسي النووي لثالثي-بيوتيل

توجد أربع مجموعات ثالثي-بيوتيل: واحدة في موضع أورثو وأخرى في موضع بارا بالنسبة إلى أكسجين الفيّنولات على كل حلقة عطرية.

في I و II، يُبادل التناظر بين ذراعي الربطة. وبناءً عليه، تكون مجموعتا ثالثي-بيوتيل في موضعي أورثو متكافئتين، وتكون مجموعتا ثالثي-بيوتيل في موضعي بارا متكافئتين. وتتنبأ هذه الترتيبات بظهور إشارتي رنين لثالثي-بيوتيل، تقابل كل منهما H 18.

في III، تختلف الذرة المقابلة في وضع ترانس لكل من ذرتي الفيّنولات المانحتين:

- تقع O₁ في وضع ترانس بالنسبة إلى ذرة الأمين المانحة في الذراع المقابل، N₂.
- تقع O₂ في وضع ترانس بالنسبة إلى ذرة أكسجين أيزوبروبوكسيد، O_{a2}.

لا توجد عملية تناظر تُبادل بين الحلقتين العطريتين. لذلك يمكن أن تكون مجموعات ثالثي-بيوتيل الأربع جميعها غير متكافئة كيميائياً، فتُعطى أربع إشارات مفردة، تقابل كل منها H 9.

إذن، الرسم المطلوب هو بالضبط المتصاوغ III في جدول الإحداثيات:

ذرتا أيزوبروبوكسيد مانحتان في وضع سيس؛ ذرتا فيّنولات مانحتان في وضع سيس؛ ذراعا الربطة غير متكافئتين.

يرد اسمه وسلسلة SMILES التي تصف كيميائه الفراغية تحت III أعلاه. يعطي أيّ من المتقابلين المرآتيين، أو مزيج راسيمي منهما، الطيف نفسه في CDCl₃ غير الكيرالي؛ ولا تحدّد هذه البيانات التشكيل الفراغي المطلق.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظّمون.

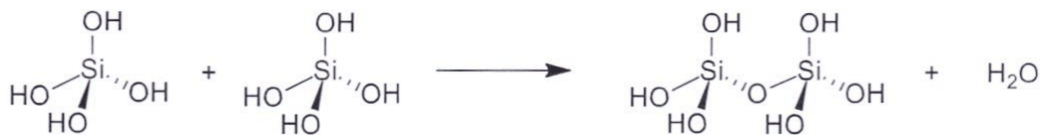
المسألة 8: سطح السيليكا

توجد السيليكا في أشكال مختلفة، منها غير المتبلور والمتبلور. ويمكن تحضير السيليكا عن طريق عملية السول-جل باستخدام ألكوكسيدات السيليكون، مثل رباعي ميثوكسي السيلان (TMOS) ورباعي إيثوكسي السيلان (TEOS)، وفق التفاصيل الآتية:

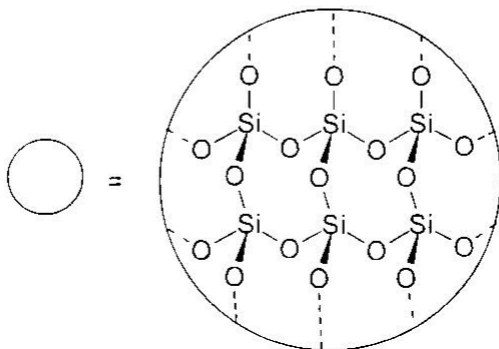
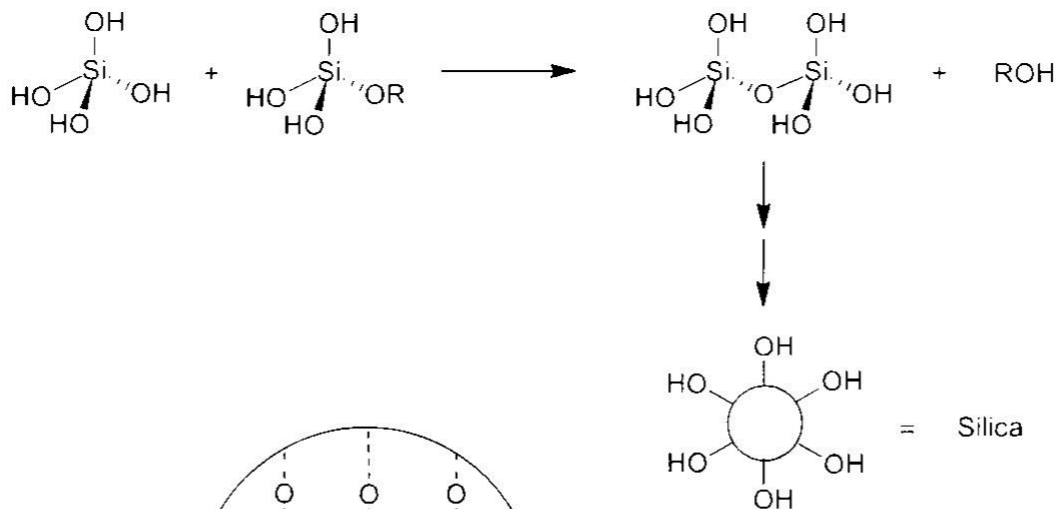
a. التحلل المائي



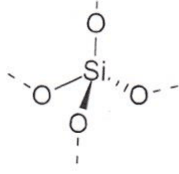
b. التكاثف مع خروج الماء



c. التكاثف مع خروج الكحول



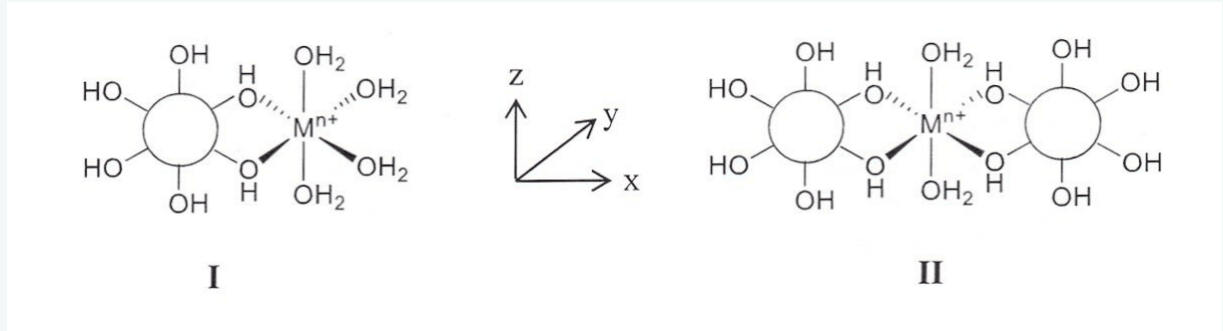
في كتلة السيليكا، ترتبط كل ذرة سيليكون بأربع ذرات أكسجين بترتيب رباعي السطوح، مما يعطي شبكة صلبة ثلاثية الأبعاد. وتُعرض أدناه البيئات المحيطة بالسيليكون داخل السيليكا:



8.1 تلاحظ عادةً ثلاث بيئات لذرات السيليكون (مشابهة للمثال أعلاه) على سطح السيليكا. يجب رسم البنى الثلاث للبيئات المحيطة بالسيليكون في المربعات المخصصة.



يمكن استخدام السيليكا مادةً فعالةً لامتزاز الأيونات الفلزية في الماء. والبنية المقترحة لمعقد الفلز-السيليكا هي كما يأتي:



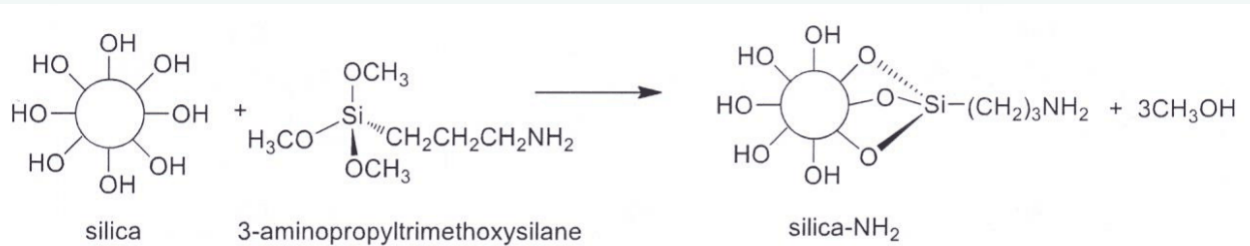
8.2 بعد امتزاز Cu^{2+} ، يتغير لون السيليكا من الأبيض إلى الأزرق الباهت. ويظهر الطيف المرئي حزمة امتصاص عريضة (ذات كنف) عند $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$.

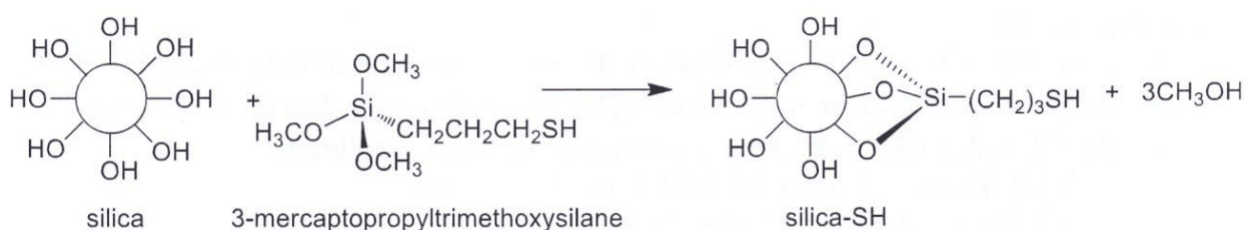
إذا كان بإمكان Cu^{2+} الارتباط بالسيليكا واتخاذ بنية مشابهة للبنية II، فارسم مخطط انشطار مدارات d لأيون Cu^{2+} ، مع بيان تسميات مدارات d في المعقد، وحدد الانتقال أو الانتقالات الإلكترونية المقابلة للامتصاص المرئي.

8.3 إذا كوّنت أيونات الفلزات الانتقالية في السلسلة الأولى معقدات مع السيليكا مماثلة لمعقد Cu^{2+} ، فأَي الأيونات الفلزية له انتقال أو انتقالات إلكترونية مماثلة لتلك التي لأيون Cu^{2+} ؟

يجب أن تكون الأيونات الفلزية في حالة الأكسدة +2 أو +3. لاحظ أن مجموعات السيلانول ($\text{Si}-\text{OH}$) والماء ليغاندات ضعيفة المجال.

غير أن السيليكا ترتبط عشوائياً بأنواع مختلفة من الأيونات الفلزية. ولزيادة الانتقائية، جرى تعديل سطح السيليكا بتطعيمه بجزيئات عضوية مختلفة، مثل 3-أمينوبروبيل ثلاثي ميثوكسي السيلان و3-ميركابتوبروبيل ثلاثي ميثوكسي السيلان.





8.4 إذا كان Hg^{2+} يرتبط فقط بمواقع الارتباط الكبريتية في السيليكا-SH، فإن المعقد المتناظر $[\text{Hg}(\text{silica-SH})_2]^{2+}$ يتكوّن. ارسم بنية $[\text{Hg}(\text{silica-SH})_2]^{2+}$ ، وحدّد اتجاه محاور الروابط، وارسم مخطط انشطار مدارات d المقابل. (يمكنك استخدام R-SH بدلاً من رسم البنية الكاملة للسيليكا-SH).

البنية: مخطط انشطار مدارات d :

8.5 حدّد ما إذا كانت العبارات الآتية صحيحة أم خاطئة:

(a) يوجد انتقال $d-d$ في $[(\text{Hg}(\text{silica-SH})_x)]^{2+}$

☐ صحيحة ☐ خاطئة

(b) يُتوقع أن يكون للمعقد $[\text{Cu}(\text{silica-NH}_2)_x]^{2+}$ ، عند اتخاذه هندسة مشابهة، لون مشابه لألوان معقدات أمينات النحاس (II) الأخرى.

☐ صحيحة ☐ خاطئة

(c) في أطيايف الامتصاص المرئي، تكون λ_{max} للمعقد $[\text{Cu}(\text{silica-NH}_2)_x]^{2+}$ أكبر منها للمعقد $[\text{Cu}(\text{silica-OH})_x]^{2+}$.

☐ صحيحة ☐ خاطئة

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

في تمثيلات SMILES للشظايا السطحية أدناه، يمثّل $[*]$ موضع اتصال ببقية البنية. وتصف هذه الشظايا الترابط الموضعي، لا شبكة السيليكا الكاملة.

- 8.1:** البيئات الثلاث رباعية السطوح لذرات السيليكون الحاملة لمجموعات الهيدروكسيل هي:
 - موقع أحادي الهيدروكسيل، Q^3 : ثلاث ذرات أكسجين جسرية ومجموعة هيدروكسيل واحدة؛ وتمثيل SMILES للشظية هو $[*]O[Si](O[*])(O[*])O$.
 - موقع ثنائي الهيدروكسيل على الذرة نفسها، Q^2 : ذرتا أكسجين جسريتان ومجموعتا هيدروكسيل؛ وتمثيل SMILES للشظية هو $[*]O[Si](O)(O[*])O$.
 - موقع ثلاثي الهيدروكسيل، Q^1 : ذرة أكسجين جسرية واحدة وثلاث مجموعات هيدروكسيل؛ وتمثيل SMILES للشظية هو $[*]O[Si](O)(O)O$.
- 8.2:** النحاس (II)، Cu^{2+} ، $[\text{Cu}+2]$ ، له التوزيع $3d^9$. ولثمانية السطوح المعتاد ذي الاستطالة رباعية التناظر، يكون أحد الترتيبات المتعارف عليها هو

$$d_{xz} = d_{yz} < d_{xy} < d_{z^2} < d_{x^2-y^2}.$$

يشغل المدار الأعلى إلكترون واحد؛ أما المدارات الأخرى فكل منها مشغول بإلكترونين. ويشمل الامتصاص

$$d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}, \quad d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}, \quad (d_{xz}, d_{yz}) \rightarrow d_{x^2-y^2}.$$

يعتمد الترتيب النسبي للمستويين الوسيطين على شدة التشوه.

- 8.3:** الكروم (II)، Cr^{2+} ، $[\text{Cr}+2]$ ، والمنغنيز (III)، Mn^{3+} ، $[\text{Mn}+3]$. كلاهما ذو توزيع $3d^4$ عالي اللف المغزلي.

- تنخفض طاقة d_{z^2} بالنسبة إلى $d_{x^2-y^2}$.
- تنخفض طاقتا d_{xz} و d_{yz} بالنسبة إلى d_{xy} ، مع بقائهما متساويين في الطاقة.

في حالة الاستطالة المعتدلة المتعارف عليها، ارسم المستويات الآتية، بحيث تزداد الطاقة نحو الأعلى:

الموضع	المدار أو المدارات	الإشغال
الأعلى	$d_{x^2-y^2}$	↑
التالي	d_{z^2}	↑↓
التالي	d_{xy}	↑↓
الأدنى	d_{xz}, d_{yz}	↑↓ ↑↓

ارسم أسهم امتصاص صاعدة من كل مستوى طاقة أدنى إلى $d_{x^2-y^2}$:

$$\begin{aligned}d_{z^2} &\longrightarrow d_{x^2-y^2}, \\d_{xy} &\longrightarrow d_{x^2-y^2}, \\d_{xz}, d_{yz} &\longrightarrow d_{x^2-y^2}.\end{aligned}$$

تملأ كل إثارة الشاغر في $d_{x^2-y^2}$ وتترك شاغراً في مدار أدنى طاقةً. وتوجد ثلاث طاقات انتقال متميزة لأن d_{yz} و d_{xz} متساويان في الطاقة.

يمكن أن تتراكب هذه الانتقالات لتشكّل الحزمة العريضة ذات الكثف المرصودة. ولا تحدّد قيمة طول الموجة عند أقصى امتصاص المعطاة، 550 nm، طولاً موجياً منفصلاً لكل انتقال.

8.3 — أيونات أخرى ذات انتقالات مماثلة

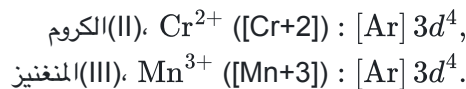
وجه التشابه المعني هو إمكان حدوث الإثارات المدارية نفسها إلى المدار الأعلى طاقةً $d_{x^2-y^2}$.

يضع الأيون ذو التوزيع d^4 عالي اللف المغزلي إلكترونًا واحدًا في كل مدار من المدارات الأربعة الأدنى، ويترك $d_{x^2-y^2}$ فارغاً:

المدار أو المدارات	النحاس(II)، d^9	d^4 عالي اللف المغزلي
$d_{x^2-y^2}$	↑	فارغ
d_{z^2}	↑↓	↑
d_{xy}	↑↓	↑
d_{xz}, d_{yz}	↑↓ ↑↓	↑ ↑

ومن ثم، فإن أنواع الإثارة الثلاثة نفسها المبينة في 8.2 ممكنة دون تغيير اللف المغزلي الكلي. كذلك فإن التوزيع d^4 عالي اللف المغزلي، ذي التوزيع ثماني السطوح $e_g^1 t_{2g}^3$ ، له إشغال غير متساوٍ لمدارات e_g ، ويخضع بقوة لتأثير يان-تيلر.

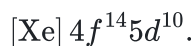
أيونات السلسلة الأولى التي لها هذا التوزيع ضمن حالات الأكسدة المسموح بها هي:



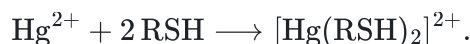
يضمن اشتراط المجال الضعيف أن تكون هذه الأيونات ذات التوزيع d^4 عالية اللف المغزلي. ولا يلزم أن تساوي أطوال موجات انتقالاتها أطوال موجات انتقالات النحاس(II).

8.4 — معقد الزئبق وانشطار المدارات

للزئبق(II)، Hg^{2+} ، [Hg+2]، التوزيع الإلكتروني



الليغاند ثيول متعادل مثبت على السطح، RSH، يمثّله تمثيل SMILES للشظية [* S]. تمنح ذرة الكبريت زوجًا إلكترونيًا حرًا دون فقدان ذرة الهيدروجين المرتبطة بها:



الناتج هو ثنائي(ثيول) الزئبق(II)، وله تمثيل SMILES للشظية التناسقية $[\text{SH}]^+[\text{Hg}+2]^-[\text{SH}]^+$. لإنجاز الرسم المطلوب:

1. ضع الزئبق عند نقطة الأصل.
2. ضع إحدى ذرتي الكبريت المانحتين على z والأخرى على $-z$.
3. ارسم رابطة تناسقية من الكبريت إلى الزئبق لكل ليغاند. وتحفظ كل ذرة كبريت أيضاً برابطتها مع الهيدروجين و R .
4. اجعل الوحدة التناسقية خطية، بحيث تكون $\angle \text{S}-\text{Hg}-\text{S} = 180^\circ$. واختر x و y عموديين على هذا المحور.

للمجال البلوري الخطي المتعارف عليه، ارسم:

الموضع	المدار أو المدارات	الإشغال
الأعلى	d_{z^2}	$\uparrow\downarrow$
الوسيط	d_{xz}, d_{yz}	$\uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow$
الأدنى	$d_{xy}, d_{x^2-y^2}$	$\uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow$

يتجه المدار d_{z^2} مباشرةً نحو الذرتين المانحتين، ويتعرض لأكبر زعزعة للاستقرار. أما المداران المحصوران في المستوى العمودي فهما الأدنى طاقةً. ويؤدي التناظر الأسطواني حول محور الروابط إلى حالات التساوي في الطاقة المبيّنة.

8.5 — صحيحة أم خاطئة

(a) **خاطئة.** للزئبق(II) التوزيع d^{10} . كل مدار d ممتلئ، ولذلك لا توجد حالة شاغرة في مدارات d يمكن إثارة إلكترون d إليها.

(b) **صحيحة.** لمجموعة الأمين الأولى السطحية، RNH_2 ، تمثيل SMILES للشظية $[\text{N}]^+$ ؛ ويمكن تمثيل تناسقها مع النحاس موضعياً بالشكل $[\text{Cu}+2]^-[\text{N}]^+$. يعطي التناسق عبر النيتروجين مجال ليغاندات مشابهاً لمجال معقدات أمينات النحاس(II) الأخرى عندما تكون هندسات التناسق متقاربة، ولذلك يتوقع لون مشابه.

(c) **خاطئة.** تعطي ذرات النيتروجين المانحة في الأمينات عموماً مجال ليغاندات أقوى مما تعطيه ذرات الأكسجين المانحة في السيلانول. ولذلك، عند تقارب الهندسات، تزداد طاقات الانتقالات المعنية:

$$\Delta_{\text{amine}} > \Delta_{\text{silanol}}.$$

وبما أن

$$E = \frac{hc}{\lambda},$$

فإن العلاقة المتوقعة بين الطولين الموجيين هي

$$\lambda_{\text{max,amine}} < \lambda_{\text{max,silanol}}.$$

وتعطي العبارة المتباينة المعاكسة.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.

المسألة 9: إلى المجهول

المركب العضوي **A** كيرالي ويحتوي على ثلاثة عناصر فقط، ووزنه الجزيئي (MW) يساوي 149 (مقرباً إلى عدد صحيح). يُظهر طيف الرنين المغناطيسي النووي لـ ^1H للمركب **A**، من بين إشارات أخرى، ثلاثة أنواع من البروتونات العطرية، ويُظهر طيف الرنين المغناطيسي النووي لـ ^{13}C ثمانين إشارة، تقع أربع منها في المجال 120-140 جزءاً في المليون. يمكن تحضير المركب **A** بمعالجة مركب كربونيل بميثيل أمين، ثم بـ NaBH_3CN .

9.1 اكتب جميع الصيغ البنائية الممكنة للمركب **A**. لا يُطلب إظهار الكيمياء الفراغية، ولا تُدرج المتماكبات الفراغية.

9.2 يمكن اصطناع أحد المتماكبات الموضعية للمركب **A** (البنية **A1** أو **A2** أو **A3**) انطلاقاً من المركب **B** أو **C** ومن **D** كما هو موضح في المخطط أدناه. اكتب الصيغ البنائية للمركبات **B-F** وللمتماكب الموضعي للمركب **A**.

9.3 المركب **A** هو الصورة (*R*) لإحدى البنى **A1-A3**. ويمكن تحضيره من الديولين المتجاورين **X** و **Y** كما هو موضح في المخطط أدناه. الديولان متماكبان بنائيان، وتحتوي كل بنية منهما على ذرة كربون أقل مما في المركب **A**.

اكتب الصيغ البنائية للمركبات **G-N** و **X** و **Y** وللصورة (*R*) من المركب **A**. يجب أن تُظهر الكيمياء الفراغية لجميع المركبات.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

عُيِّنَت الرموز **A1-A3** أدناه لأغراض هذا الحل. يرمز Ph إلى مجموعة الفينيل، وتمثيل SMILES الذي يحدد نقطة ارتباطها هو c1ccccc1[*].

• **9.1**. المتماكبات البنائية الثلاثة المقصودة هي:

الرمز	الاسم	الصيغة البنائية المكثفة	SMILES
A1	N-ميثيل-1-فينيل بروبان-1-أمين	PhCH(NHCH ₃)CH ₂ CH ₃	CCC(NC)c1ccccc1
A2	N-ميثيل-1-فينيل بروبان-2-أمين	PhCH ₂ CH(NHCH ₃)CH ₃	CC(NC)Cc1ccccc1
A3	N-ميثيل-2-فينيل بروبان-1-أمين	PhCH(CH ₃)CH ₂ NHCH ₃	CC(CNC)c1ccccc1

• **9.2**. لا يمكن تحديد **B-F** والمتماكب الموضعي المختار تحديداً وحيداً: فمخطط التفاعلات الذي يبين العلاقات بينها والكواشف المستخدمة غير مطبوع في المسألة.

• **9.3**. يحتوي كل من **X** و **Y** على تسع ذرات كربون. ولا يمكن تحديد بنيتيهما وكيميائهما الفراغية، ولا تعيين المركبات **G-N** وهوية المركب **A** المختار، دون المخطط المفقود. البنى النهائية الثلاث الممكنة ذات التهيئة (*R*) هي:

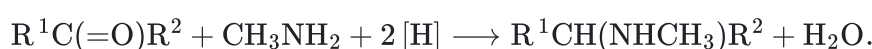
المركب المرشح	الاسم	تمثيل SMILES للكيمياء الفراغية
A1-(R)	N-(1R)-ميثيل-1-فينيل بروبان-1-أمين	CC[C@H](NC)c1ccccc1
A2-(R)	N-(2R)-ميثيل-1-فينيل بروبان-2-أمين	C[C@H](NC)Cc1ccccc1
A3-(R)	N-(2R)-ميثيل-2-فينيل بروبان-1-أمين	C[C@H](CNC)c1ccccc1

الحل

9.1

يُجري ميثيل أمين، CN، وسيانوبوروهيدريد الصوديوم، [Na⁺] · [C#N-BH₃]⁻، أُمَيْنَة اختزالية. وتتحول مجموعة الكربونيل إلى ذرة كربون تحمل مجموعة N-ميثيل أمينو، -NHCH₃.

التحول الصافي الموزون، حيث تمثل [H] 2 المكافئات الاختزالية المقدمة أثناء الاختزال، هو



الناتج المصاحب هو الماء، O. وفي حالة الألدهيد، تكون إحدى المجموعتين R¹ أو R² هيدروجيناً.

من حيث الآلية، يهاجم ميثيل أمين ذرة كربون الكربونيل. وتؤدي انتقالات البروتون وحذف الماء إلى تكوين وسيط إيمين/إيمينيوم؛ ثم تؤدي إضافة الهيدريد إلى ذرة الكربون فيه إلى إنتاج الأمين.

بما أن الناتج يحتوي على الكربون والهيدروجين والنيتروجين، فإنها تمثل عناصره الثلاثة.

التفسير المعتاد لنمط الرنين المغناطيسي النووي هو وجود **حلقة بنزين أحادية الاستبدال**:

- تشغل البروتونات العطرية ثلاث بيئات: أورثو وميتا وبارا، تقابل عادةً بروتونات بنسبة 1 : 2 : 2.
- تشغل ذرات الكربون العطرية أربع بيئات: إيبسو وأورثو وميتا وبارا.

وهكذا، تعطي ذرات الكربون العطرية الست أربع إشارات كربون. وتقابل الإشارات الأربع الأخرى أربع ذرات كربون غير عطرية مختلفة، مما يعطي عشر ذرات كربون إجمالاً. ومع وجود ذرة نيتروجين واحدة، تقتضي الكتلة الجزيئية وجود خمس عشرة ذرة هيدروجين:

$$10(12) + 15(1) + 14 = 149.$$

ومن ثم تكون الصيغة الجزيئية

$$\boxed{\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}}, \quad M \approx 149 \text{ g mol}^{-1}.$$

ودرجة عدم الإشباع هي

$$\text{DBE} = \frac{2(10) + 2 + 1 - 15}{2} = 4.$$

تمثل حلقة البنزين درجات عدم الإشباع الأربعة كلها. ولذلك يجب أن يكون الجزء المتبقي مشبعًا وغير حلقي.

تنتمي إحدى ذرات الكربون الأربع غير العطرية إلى مجموعة N-ميثيل. ويعطي توزيع ذرات الكربون الثلاث الأخرى بين مجموعتي الفينيل وN-ميثيل أمينو البنى الكيرالية الثلاث المذكورة في الإجابات:

- **A1**: تحمل ذرة الكربون المولدة للتصاوغ الفراغي NHCH_3 وفينيل وإيثيل وهيدروجين.
- **A2**: تحمل ذرة الكربون المولدة للتصاوغ الفراغي NHCH_3 وبنزيل وميثيل وهيدروجين.
- **A3**: تحمل ذرة الكربون المولدة للتصاوغ الفراغي CH_2NHCH_3 وفينيل وميثيل وهيدروجين.

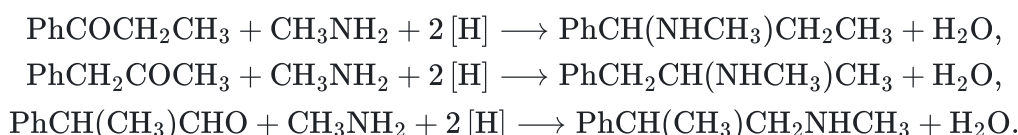
لكل منها أربع بيئات كربون غير عطرية متميزة، بما يتفق مع وجود ثمانية إشارات كربون إجمالاً.

لا تستوفي الترتيبات المشبعة الأخرى شرط الكيرالية. فالمركب N-ميثيل-3-فينيل بروبان-1-أمين، CNCCCC1CCCCC1 ، لا يحتوي على مركز كربوني مولد للتصاوغ الفراغي. أما N-ميثيل-2-فينيل بروبان-2-أمين، CNC(C)(C)CCCCC1 ، فيحتوي على مجموعتي ميثيل متماثلتين على ذرة الكربون المستبدلة؛ كما أنه يفتقر إلى الهيدروجين المرتبط بالكربون الذي تدخله الأئمة الاختزالية المعتادة. ولا يوفر انقلاب النيتروجين مركزاً مولداً للتصاوغ الفراغي ثابت التهئية في هذه الأمينات الاعتيادية غير الحلقية.

تؤكد طلائع الكربونيل المقابلة طريقة التحضير المذكورة:

الناتج	طليعة الكربونيل	تمثيل SMILES للطليعة
A1	1-فينيل بروبان-1-ون، أو بروبيوفينون	<chem>CCC(=O)c1ccccc1</chem>
A2	1-فينيل بروبان-2-ون، أو فينيل أسيتون	<chem>CC(=O)Cc1ccccc1</chem>
A3	2-فينيل بروبانال	<chem>CC(C=O)c1ccccc1</chem>

تفاعلاتها الصافية الموزونة هي



في حالة **A3**، تكون ذرة الكربون المولدة للتصاوغ الفراغي موجودة أصلاً في الطليعة الألدهيدية.

9.2

لا يقدم النص المعطى أي بنى أو كواشف أو شروط تفاعل أو ترابط بين الرموز **B-F**. فهذه التفاصيل واردة في المخطط المفقود.

تثبت طلائع الكربونيل المذكورة أعلاه إمكان تحضير المرشحات الثلاثة جميعها، لكن لا يمكن إسنادها إلى **B-F** دون المخطط. كما أن بقية النص لا تحدد متماكباً موضعياً واحداً. ولذلك فإن تقديم تعيينات محددة يستلزم اختلاق معلومات.

9.3

من الجزء 9.1، يحتوي **A** على عشر ذرات كربون. ولذلك،

$$n_C(X) = n_C(Y) = 10 - 1 = \boxed{9}.$$

يحمل الديول المتجاور مجموعتي هيدروكسيل على ذرتي كربون متجاورتين. ولا يحدد هذا الشرط، مع التماكب البنائي وعدد ذرات الكربون، الهيكلين الكربونيين أو التهيئتين المطلقتين للمركبين **X** و **Y**. كما أن التفاعلات المحذوفة ضرورية لتحديد المواضع التي يُحتفظ فيها بالكيمياء الفراغية أو تُعكس أو تُنشأ من جديد في **G-N**.

ومع ذلك، يمكن تحديد شرط التهيئة (*R*) بدقة لكل بنية نهائية ممكنة. وأولوياتها وفق قواعد كان-إنغولد-بريلوغ هي:

المركب المرشح	الأولوية 1	الأولوية 2	الأولوية 3	الأولوية 4
A1	-NHCH ₃	فينيل	-CH ₂ CH ₃	-H
A2	-NHCH ₃	-CH ₂ Ph	-CH ₃	-H
A3	-CH ₂ NHCH ₃	فينيل	-CH ₃	-H

في **A1**، تتقدم مجموعة الفينيل على الإيثيل في الأولوية لأن المقارنة التالية تكون بين (C, C, C) و (C, H, H)، بتطبيق اصطلاح تكرار الذرات للروابط المتعددة. وفي **A2**، تتقدم مجموعة البنزيل على الميثيل في الأولوية على نحو مماثل. وفي **A3**، تكون قائمة المقارنة لذرة كربون مجموعة أمينوميثيل هي (N, H, H)، ولذلك تتقدم على ذرة كربون الفينيل في الأولوية.

لرسم أي من البنى المطلوبة ذات التهيئة (*R*)، وجّه الهيدروجين بعيداً عن الناظر، ورتّب الأولويات 3 → 2 → 1 في اتجاه عقارب الساعة. وتُرمز تمثيلات SMILES للكيمياء الفراغية الواردة في الإجابات هذه التهيئات. ويلزم المخطط المفقود لاختيار أي منها هو **A**.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.

المسألة 10: التخليق الكلي للقلويدات

القلويدات فئة من المنتجات الطبيعية المحتوية على النيتروجين. وقد أثار تعقيد بنيتها وأنشطتها البيولوجية القوية الاهتمام بها. وتتناول الأسئلة الآتية مثالين ممثليين للقلويدات، هما الساوريستولاكتام والبانكراتيساتين.

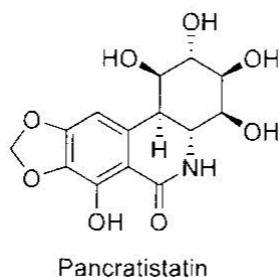
الجزء A

يتمتع الساوريستولاكتام بسمية خلوية ممتازة تجاه خطوط خلوية سرطانية مختلفة. ويمكن تحضيره باتباع تسلسل التخليق الوارد في الصفحة. (سُجلت أطيف الرنين المغناطيسي النووي ل-¹H في CDCl₃ عند 300 ميغاهرتز.)

10.1 ارسم تراكيب **A-G** في التسلسل.

الجزء B

يُظهر البانكراتيساتين، المعزول من نبات زنبق العنكبوت المحلي في هاواي، نشاطاً قوياً مثبطاً لنمو الخلايا السرطانية في المختبر وفي الجسم الحي، إضافةً إلى نشاطه الممتاز المضاد للفيروسات.



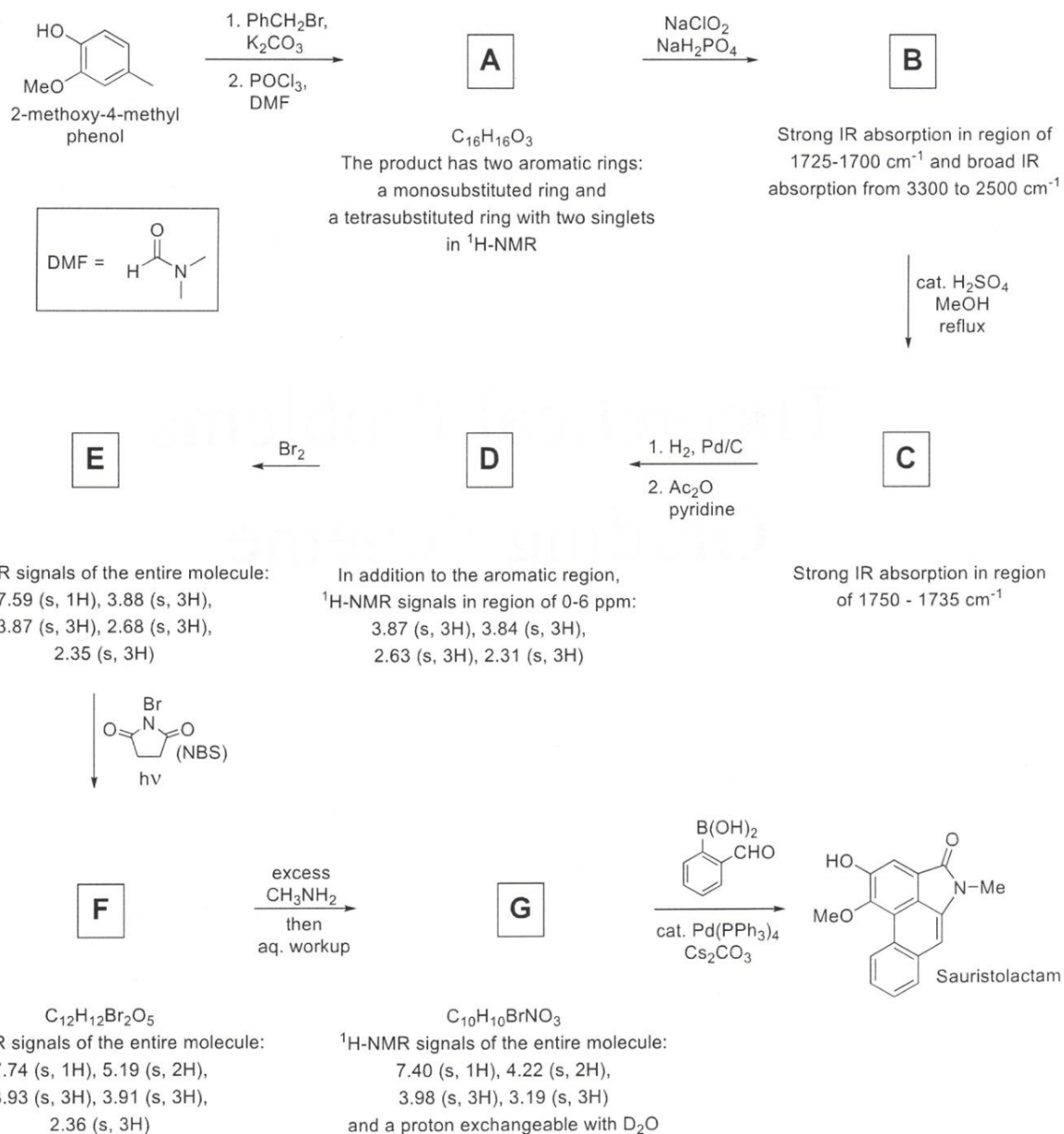
البانكراتيستاتين

أمكن تخليق البانكراتيستاتين بنجاح عبر المركبين الوسيطين **X1** و **X2**. ويُبين المخطط المرفق تخليق هذين المركبين الوسيطين.

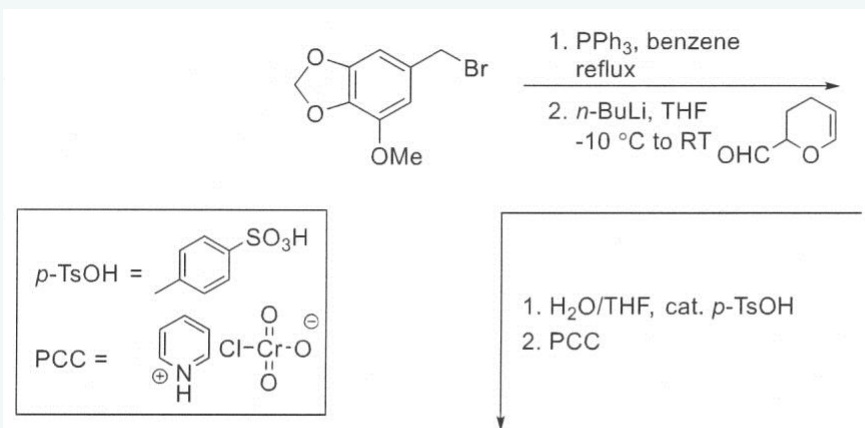
10.2 ارسم تركيب **A** و **B**.

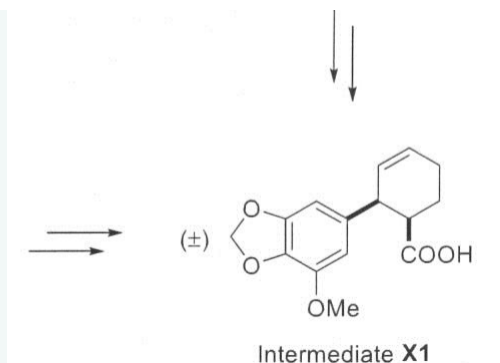
10.3 وُسم المركب الوسيط **X1** (متماكب مرآتي واحد ذو الكيمياء الفراغية الموضحة) بالديوتيريوم وفق التهيئة المبينة أدناه؛ اقترح البنية الكرسية ثلاثية الأبعاد للمركب **E** وبنية المركب **F**، مع إظهار الكيمياء الفراغية. هل **Y** بروتون (^1H) أم ديوتيريوم (^2H)؟

تسلسل التخليق:



مخطط تخليق البانكراتيساتين وتركيبا المركبين A وB:





المركب الوسيط X1

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 10.1. التراكييب هي:

المركب	الاسم	SMILES
A	5-(بنزيل أوكسي)-4-ميثوكسي-2-ميثيل بنزالدهيد	<chem>COc1cc(C)c(C=O)cc1OCc1ccccc1</chem>
B	حمض 5-(بنزيل أوكسي)-4-ميثوكسي-2-ميثيل بنزويك	<chem>COc1cc(C)c(C(=O)O)cc1OCc1ccccc1</chem>
C	5-(بنزيل أوكسي)-4-ميثوكسي-2-ميثيل بنزوات الميثيل	<chem>COc1cc(C)c(C(=O)OC)cc1OCc1ccccc1</chem>
D	5-أسيتوكسي-4-ميثوكسي-2-ميثيل بنزوات الميثيل	<chem>COc1cc(C)c(C(=O)OC)cc1OC(C)=O</chem>
E	5-أسيتوكسي-3-برومو-4-ميثوكسي-2-ميثيل بنزوات الميثيل	<chem>COc1c(Br)c(C)c(C(=O)OC)cc1OC(C)=O</chem>
F	5-أسيتوكسي-3-برومو-2-(بروموميثيل)-4-ميثوكسي بنزوات الميثيل	<chem>COc1c(Br)c(CBr)c(C(=O)OC)cc1OC(C)=O</chem>
G	4-برومو-6-هيدروكسي-5-ميثوكسي-2-ميثيل إيزو إندولين-1-ون	<chem>CN1Cc2c(Br)c(OC)c(O)cc2C1=O</chem>

• 10.2. تعطي العمليتان الظاهرتان النواتج الآتية. إسناد هذين الناتجين إلى A و B، على الترتيب، مستنتج؛ إذ تقع مربعات النواتج الموسومة خارج الجزء المقتطع المرفق.

الرمز المستنتج	الاسم	SMILES
A ، ناتج تفاعل فيتينغ	2-[2-(7-ميثوكسي-1,3-بنزوديوكسول-5-يل)إيثينيل]-3,4-ثنائي هيدرو-2H-بيران	<chem>COc1cc(C=CC2CCC=CO2)cc2OCOc12</chem>
B ، الناتج بعد المعالجة بحمض مائي PCC و	6-[2-(7-ميثوكسي-1,3-بنزوديوكسول-5-يل)إيثينيل]أوكسان-2- ون، وهو لاكتون سداسي الحلقة	<chem>COc1cc(C=CC2CCCC(=O)O2)cc2OCOc12</chem>

تحدد سلاسل SMILES هذه كيفية اتصال الذرات. ولا يثبت المخطط المقتطع تعييناً من نوع E/Z أو تهينة مطلقة لهذه النواتج.

• 10.3. لا يمكن تحديد E و F وهوية Y تحديداً وحيداً انطلاقاً من المسألة كما طُبعت. فالبنية الموسومة بالديوتيريوم وتسلسل التفاعلات الذي يحدد هذه المركبات غير موجودين. ويحمل X1 الظاهر مستبدلي أريل وكربوكسيل في وضعية مقرونة (cis)، ويُعرض صراحةً على هيئة مزيج راسيمي.

الحل

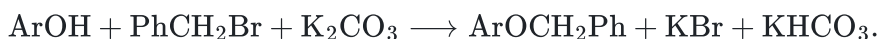
10.1. تحديد A-G

بالنسبة إلى **A-F**، رُقم الحلقة العطرية بحيث تكون ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الألدهيد أو المجموعة المشتقة من الكربوكسيل هي C1. عندئذ تقع مجموعة الميثيل الأصلية في الحلقة عند C2، ومجموعة الميثوكسي عند C4، وذرة الأكسجين الفينولية المحمية عند C5.

تكوين A: الحماية والفورملة الانتقائية موضعياً

المادة الابتدائية هي 2-ميثوكسي-4-ميثيل فينول، COc1cc(C)ccc1O .

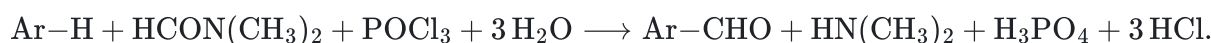
يحمي بروميد البنزيل وكربونات البوتاسيوم مجموعة الهيدروكسيل الفينولية فيه على هيئة إثير بنزيلي، فينتج 1-(بنزيل أوكسي)-2-ميثوكسي-4-ميثيل بنزين، $\text{COc1cc(C)ccc1OCc1ccccc1}$. ويمكن تمثيل ذلك بمعادلة موزونة:



المعالجة بـ DMF/POCl_3 هي فورملة فيلسمير-هاك. وتحدث الفورملة في الموضع بارا بالنسبة إلى الميثوكسي وأورثو بالنسبة إلى الميثيل.

يحدد وصف طيف الرنين المغناطيسي النووي هذا الموضع. فبحسب ترقيم الفينول الابتدائي، يترك إدخال مجموعة الفورميل عند C5 ذرتي هيدروجين عند C3 وC6. وتقعان في موضعي بارا إحداهما بالنسبة إلى الأخرى، وتظهران على هيئة إشارتين عطريتين منفردتين. وتوفر مجموعة الحماية البنزيلية حلقة الفينيل أحادية الاستبدال.

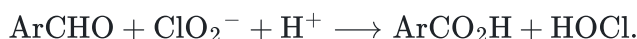
والمعادلة الشكلية الموزونة، التي تشمل المعالجة النهائية المائية، هي:



إذاً **A** هو 5-(بنزيل أوكسي)-4-ميثوكسي-2-ميثيل بنزالدهيد، وصيغته $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3$ ، كما هو مطلوب.

A → B: أكسدة الألدهيد

يؤكسد كلوريت الصوديوم في وسط منظم للأس الهيدروجيني الألدهيد إلى حمض كربوكسيلي:

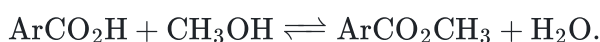


يدل امتصاص الكربونيل القوي عند $1725\text{--}1700 \text{ cm}^{-1}$ ، إلى جانب الامتصاص العريض عند $3300\text{--}2500 \text{ cm}^{-1}$ ، على وجود حمض كربوكسيلي.

وعليه فإن **B** هو حمض 5-(بنزيل أوكسي)-4-ميثوكسي-2-ميثيل بنزويك.

B → C: الأسترة

يعطي الميثانول وحمض الكبريتيك بكمية حفزية إستر الميثيل بأسترة فيشر:



يدعم امتصاص الكربونيل المذكور عند $1750\text{--}1735 \text{ cm}^{-1}$ تعيين المركب بوصفه إسترًا.

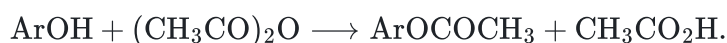
إذاً **C** هو 5-(بنزيل أوكسي)-4-ميثوكسي-2-ميثيل بنزوات الميثيل.

C → D: التحلل الهيدروجيني والأستلة

يزيل الهيدروجين بوجود البلاديوم مجموعة الحماية البنزيلية:



تجري أستلة الفينول الناتج:



ومن ثم فإن **D** هو 5-أسيتوكسي-4-ميثوكسي-2-ميثيل بنزوات الميثيل.

تتوافق إشاراته المنفردة الأربع، التي تقابل كل منها ثلاثة بروتونات، مع ما يأتي:

الإشارات، δ /ppm	التعيين
3.87 و 3.84	الميثوكسي العطري وإستر الميثيل
2.63	ميثيل الحلقة
2.31	ميثيل الأسيتات

لا يلزم تمييز رنيني مجموعتي الميثوكسي كل على حدة لتحديد البنية.

E → D: البرومة العطرية

تحل البرومة محل الهيدروجين عند C3:



تنشط مجموعة الميثوكسي المجاورة الموضع C3. والهيدروجين العطري المتبقي هو H6، المجاور للإستر، بما يتوافق مع إشارته المنفردة عند $\delta 7.59$ ppm، المنزاحة نسبياً نحو المجال المنخفض.

إذاً **E** هو 5-أسيتوكسي-3-برومو-4-ميثوكسي-2-ميثيل بنزوات الميثيل.

يفسر طيفه وجود هيدروجين عطري واحد وأربع مجموعات ميثيل، بما يطابق $C_{12}H_{13}BrO_5$.

E → F: البرومة البنزيلية

يبروم N-بروموسكسينيميد، تحت التشعيع، مجموعة الميثيل البنزيلية:



هنا NBS هو N-بروموسكسينيميد، $O=C1CCC(=O)N1Br$ والسكسينيميد هو $O=C1CCC(=O)N1$.

يبقى البروم الأريل في موضعه. ويُفسر تحول CH_3 إلى CH_2Br ما يأتي:

- اختفاء الإشارة البنزيلية المقابلة لثلاثة بروتونات؛
- ظهور إشارة منفردة مقابلة لبروتونين عند $\delta 5.19$ ppm؛
- الصيغة $C_{12}H_{12}Br_2O_5$.

وعليه فإن **F** هو 5-أسيتوكسي-3-برومو-2-(بروموميثيل)-4-ميثوكسي بنزوات الميثيل.

F → G: الاستبدال وتكوين اللاكتام وإزالة الحماية

يُزج الميثيل أمين أولاً البروميد البنزيلي، منتجاً أميناً ثانوياً مرتبطاً بالهيكل الجزيئي. ويهاجم هذا الأمين إستر الميثيل المجاور داخل الجزيء، مع خروج الميثانول وتكوين لاكتام خماسي الحلقة.

كما يزيل فائض الميثيل أمين الأسيتات الفينولية بالتحلل الأميني؛ وتعطي المعالجة النهائية المائية الفينول.

المعادلة الصافية الموزونة لهذا المسار هي:



النواتج العضوية الثانوية هي الميثانول، CO، وN-ميثيل أسيتاميد، $CNC(C)=O$ ؛ أما الملح فهو بروميد الميثيل أمونيوم، $[NH_3^+ C]$. $[Br^-]$.

الناتج هو 4-برومو-6-هيدروكسي-5-ميثوكسي-2-ميثيل إيزوإندولين-1-ون، **G**.

لرسمه، ادمج لاكتاماً خماسي الحلقة مع حلقة البنزين. وتسلسله غير العطري هو:



تحمل ذرة الكربون الأريلية المجاورة لذرة الكربون المشتركة في اندماج الحلقتين والمتصلة بالميثيلين ذرة بروم؛ وتحمل ذرتا الكربون العطريتان التاليتان مجموعتي ميثوكسي وهيدروكسيل، على الترتيب.

يمكن تفسير كل سمة مذكورة في طيف الرنين المغناطيسي النووي:

الملاحظة	التعيين في G
7.40 δ ، إشارة منفردة، H 1	الهيدروجين العطري الوحيد
4.22 δ ، إشارة منفردة، H 2	ميثيلين حلقة اللاكتام
3.98 δ ، إشارة منفردة، H 3	الميثوكسي
3.19 δ ، إشارة منفردة، H 3	N-ميثيل
بروتون واحد قابل للتبادل	OH الفينولية

المجموع عشر ذرات هيدروجين، بما يتوافق مع $C_{10}H_{10}BrNO_3$.

يوفر التفاعل النهائي تحققاً إضافياً من كيفية اتصال الذرات: يستبدل اقتران سوزوكي البروم الأريل بمجموعة أورثو-فورميل فينيل. ويؤدي التكاثر اللاحق داخل الجزيء، الذي يشارك فيه ميثيلين اللاكتام، إلى إغلاق الحلقة الإضافية، معطياً **الساوريستولاكتام**، $COc1c(O)cc2c3c(cc4ccccc4c13)N(C)C2=O$.

10.2. نواتج التفاعلات الظاهرة في الجزء B

المادة الابتدائية العطرية هي **6-(بروموميثيل)-4-ميثوكسي-1,3-بنزوديوكسول**، $COc1cc(CBr)cc2OCoc12$.

في المناقشة الآتية، يرمز Ar إلى **7-ميثوكسي-1,3-بنزوديوكسول-5-يل**، الممثل على هيئة جزء بنيوي ذي نقطة اتصال بالصيغة $c1cc(OC)c2OCoc2c1^*$.

العملية الظاهرة الأولى: تكوين الأوليفين بتفاعل فيتيج

يحول ثلاثي فينيل الفوسفين بروميد البنزيل إلى ملح فوسفونيوم. ويعطي نزع البروتون باستخدام *n*-بوتيل الليثيوم إيليد فيتيج البنزيلي المقابل.

تمثيله بصيغة الرنين المشحونة هو $COc1cc([CH-][P+](c2ccccc2)(c2ccccc2)c2ccccc2)cc2OCoc12$.

الألدهيد المتفاعل معه هو **3,4-ثنائي هيدرو-2H-بيران-2-كربالدهيد**، $O=CC1CCC=CO1$.

المعادلة الموزونة لتكوين الأوليفين هي:



حيث *R* هي مجموعة **3,4-ثنائي هيدرو-2H-بيران-2-يل**. والنتاج الثانوي هو أكسيد ثلاثي فينيل الفوسفين، $O=P(c1ccccc1)c1ccccc1$.

تصبح ذرة كربون الألدهيد إحدى ذرتي كربون الألكين الجديد؛ وتصبح ذرة الكربون البنزيلية الأصلية الذرة الأخرى. وتبقى الرابطة المزدوجة الموجودة في إيثر الإينول دون تغيير.

وعليه فإن البنية الناتجة، المسندة مؤقتاً إلى **A**، هي:



العملية الظاهرة الثانية: الإمالة يليها تكوين اللاكتون

يؤدي الحمض المائي إلى إمالة إيثر الإينول الحلقي، معطياً نصف أسيتال حلقياً، أو لاكتولاً:



التغير في الصيغة هو:



يؤكسد PCC كربون نصف الأسيتال إلى كربونيل إستر، منتجاً اللاكتون سداسي الحلقة. ونصف معادلة الأكسدة هو:

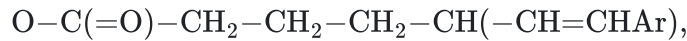


إذاً الناتج، المسند مؤقتاً إلى **B**، هو:

6-2-7-ميثوكسي-1,3-بنزوديوكسول-5-يل)إيثينيل]أوكسان-2-ون،

.COc1cc(C=CC2CCCC(=O)O2)cc2OCOc12

لرسم، استخدم حلقة سداسية ذات التسلسل:



مع إغلاقها بالعودة إلى أكسجين الحلقة. وتبقى وحدة الأريل-الألكين سليمة.

10.3. ما تثبته بنية X1 الظاهرة

بنية X1 الموضحة في نص المسألة هي حمض (±)-2-cis-7-ميثوكسي-1,3-بنزوديوكسول-5-يل)سيكلوهكس-3-ين-1-كربوكسيليك.

يمكن تمثيل متماكبيه المرآتين كما يأتي:



رُسمت رابطتا الأريل والكربوكسيل كلتاهما على هيئة إسفينين ممثلين، مما يثبت علاقتهما **المقرونة (cis)**. وتشير العلامة (±) إلى المزيج الراسيمي.

لكن السؤال 10.3 يشير إلى رسم منفصل يحتوي على:

1. متماكب مرآتي واحد محدد من **X1**؛

2. ذرة ديوتيريوم في موضع وتهيئة محددتين؛

3. التحولات التي تحدد **E** و **F** و **Y**.

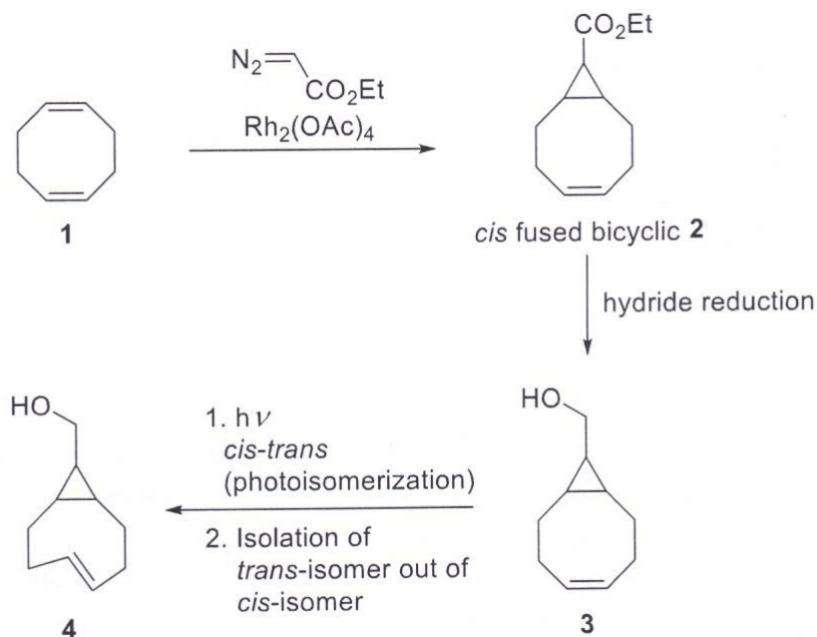
لا يظهر أي من هذه التفاصيل في الأجزاء المرفقة. وبناءً عليه، لا تتيح المعلومات المتاحة استنتاج تشكل كرسي وحيد لـ **E**، أو بنية فراغية لـ **F**، أو تعيين **Y** بوصفه ^1H أو ^2H .

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون. حيثما يختلف هذا الحل عن الحل الرسمي، يحتوي الحل الرسمي على خطأ أو خطأ مطبعي.

المسألة 11: الالتواء والكيرالية

يمتلك سيكلوأوكتين-ترانس مستوى كيراليًا وحاجز طاقة مرتفعًا للتحويل إلى مزيج راسيمي. وتكون الرابطة المزدوجة في سيكلوأوكتين-ترانس ملتوية، ولذلك يُظهر الجزيء تفاعلية غير معتادة في تفاعلات الإضافة الحلقية.

في عام 2011، طوّر Fox وزملاؤه طريقة تخليق كيميائي ضوئي لتحضير مجموعة متنوعة من مشتقات سيكلوأوكتين-ترانس. ولا تخضع العملية لتحكم فراغي، ومخطط التخليق كما يلي.



11.1 ارسم جميع المتماكبات الفراغية الممكنة للمركب 3 التي يمكن الحصول عليها من اختزال المركب 2. لا يلزم تعيين التشكيل R, S .

11.2 (i) إذا حوّل أحد المتماكبات الفراغية للمركب 3 إلى المركب 4، فكم صيغة متماكبة فراغياً من المركب 4 سيُحصل عليها؟

(ii) عدد الصيغ المتماكبة فراغياً الممكنة للمركب 4 =

(iii) إذا وُجد أكثر من متماكب فراغي واحد، فهل يمكن فصل المتماكبات الفراغية الناتجة للمركب 4 بالاستشراب غير الكيرالي؟ ضع علامة في الدائرة المناسبة.

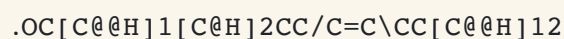
○ نعم ○ لا

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

11.1: متماكبان فراغيان اثنان ذوا التحام سيس للمركب [(4Z)-ثنائي سيكلو[6.1.0]نون-4-ين-9-يل]ميثانول:

سِين، حيث تقع CH_2OH على الوجه نفسه الذي تقع عليه ذرتا الهيدروجين عند رأسي الجسر:



أَنْتِي، حيث تقع CH_2OH على الوجه المقابل: OC[C@H]1[C@H]2CC/C=C\CC[C@@H]12

11.2 (i): اثنان، يشكّلان زوجاً من المتماكبات المرآتية.

11.2 (ii): 2 وفق شرط البدء بمتماكب فراغي واحد في (i). أما عدّ النواتج من كلا المتماكبين الفراغيين للمركب 3 فيعطي أربع صيغ إجمالاً.

11.2 (iii): لا. ضع علامة في دائرة لا.

الحل

11.1

رَقْم الهيكل ثنائي الحلقة بحيث يكون رأسا الجسر في حلقة السيكلوبروبان هما C1 وC8، وتكون ذرة الكربون الحاملة للمستبدل هي C9. يتطلب الالتحام سبب أن تقع ذرتا الهيدروجين عند رأسي الجسر على الوجه نفسه من حلقة السيكلوبروبان.

المركب 2 هو (4Z)-ثنائي سيكلو[6.1.0]ن-4-ين-9-كربوكسيلاات الإيثيل. فعلى سبيل المثال، يكون متماكبه الفراغي سين ذو الالتحام سبب هو $12 [C@H] 2CC/C=C \backslash CC [C@H] 1 [C@@H] (O) C(=O) C$. يحول الاختزال بالهيدريد المستبدل الإستري إلى CH_2OH ، مع الحفاظ على التشكيلات النسبية للسيكلوبروبان. وتحمل ذرة كربون الميثيلين المتكونة حديثاً ذرتي هيدروجين، ولذلك لا يُنشئ هذا الاختزال أي مركز جديد مولد للتصاوغ الفراغي.

يوجد احتمالان لموضع مستبدل الهيدروكسيميثيل بالنسبة إلى ذرتي الهيدروجين عند رأسي الجسر:

التماكب الفراغي للمركب 3	تعليمات الرسم الدقيقة
syn-3	ارسم رابطتي H عند رأسي الجسر على هيئة إسفينين ممثلين. ارسم الرابطة CH_2OH-C9 على هيئة إسفين ممثلٍ والرابطة $C9-H$ على هيئة إسفين مخطط.
anti-3	أبق رابطتي H عند رأسي الجسر على هيئة إسفينين ممثلين. ارسم الرابطة CH_2OH-C9 على هيئة إسفين مخطط والرابطة $C9-H$ على هيئة إسفين ممثلٍ.

في كلا الرسمين، أبق الرابطة المزدوجة بتشكيل سبب، أو Z.

التشكيلان متماكبان فراغيان غير مرآتيين، لكن كلاهما غير كيرالي: فالتناظر الذي يربط نصفي الحلقة يجعل صورته المرآتية مكافئة له. ولذلك فإن عكس كل إسفين وكل خط متقطع لا ينتج متماكبات فراغية إضافية. ولا تُعدّ الهيئات التوافقية المعتادة للحلقة، التي تتحول بعضها إلى بعض، صيغاً مستقلة.

إذن،

$$N(3) = 2.$$

11.2(i)

تغيّر المصاوغ الضوئية الرابطة المزدوجة من Z إلى E، مع الإبقاء على التشكيل النسبي للسيكلوبروبان. وتفرض الرابطة المزدوجة ترانس على الحلقة الثمانية الأعضاء ترتيباً ملتوياً ذا كيرالية مستوية.

لكل متماكب فراغي منفرد من المركب 3، يمكن حدوث التواءين متعاكسين تربطهما علاقة الصورة المرآتية. ولأن المتماكب الفراغي الابتدائي غير كيرالي، فإن هذين الناتجين يشكّلان زوجاً من المتماكبات المرآتية، وينتجان على هيئة مزيج راسيمي في ظروف غير كيرالية.

المركب 4 هو (4E)-ثنائي سيكلو[6.1.0]ن-4-ين-9-يل[ميثانول الموافق ذو الالتحام سبب]:

التماكب الفراغي الابتدائي	عائلة النواتج وصيغة SMILES	التشكيلات المستوية
syn-3	Syn-4. <chem>OC[C@H]1[C@H]2CC/C=C/CC[C@H]12</chem>	تشكيلان مستويان متعاكسان، S_p و R_p
anti-3	Anti-4. <chem>OC[C@H]1[C@H]2CC/C=C/CC[C@H]12</chem>	تشكيلان مستويان متعاكسان، S_p و R_p

تحدّد صيغ SMILES هذه الكيمياء الفراغية للسيكلوبروبان والرابطة المزدوجة ذات التشكيل E. لا يميّز ترميز SMILES المتماكبي المعتاد بين المتماكبين المرآتيين ذوي الكيرالية المستوية: إذ يتطلب كل صف، بالإضافة إلى ذلك، رسمين بالتواءين متعاكسين للحلقة.

وبالتالي، انطلاقاً من متماكب فراغي واحد للمركب 3،

$$N(4 \text{ الناتج}) = 2.$$

11.2(ii)

باعتبار المربع خانة الإجابة عن التجربة المحددة في (i)، اكتب

[2].

أما إذا عُدَّت جميع الصيغ التي يمكن الحصول عليها من كلا المتماكين الفراغيين للمركب 3، فيوجد زوجان من المتماكبات المرآتية:

$$N(4) = 2 \times \text{تشكيلات مستوية} = 4.$$

11.2(iii)

النواتجان اللذان يُحصل عليهما من متماكب فراغي واحد للمركب 3 متماكبان مرآتيان. ولهما تآثرات متطابقة مع طور ثابت غير كيرالي وطور متحرك غير كيرالي، ولذلك لا يمكن فصلهما بالاستشراب غير الكيرالي.

لذلك، ضع علامة عند لا.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.