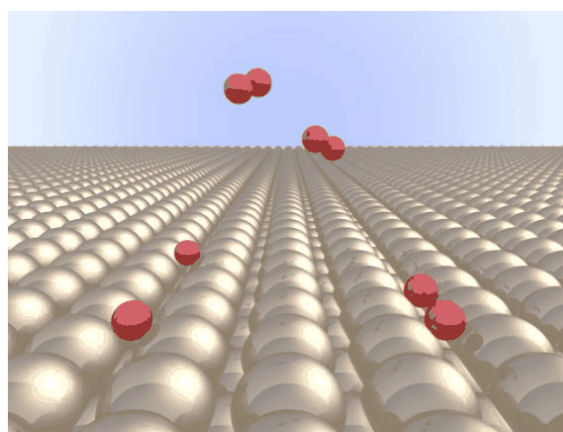


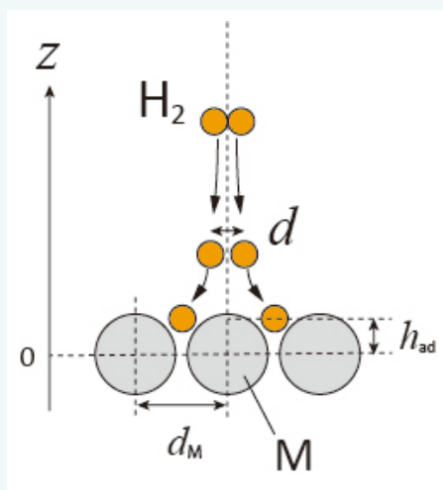
المسألة 1: الهيدروجين عند سطح فلز



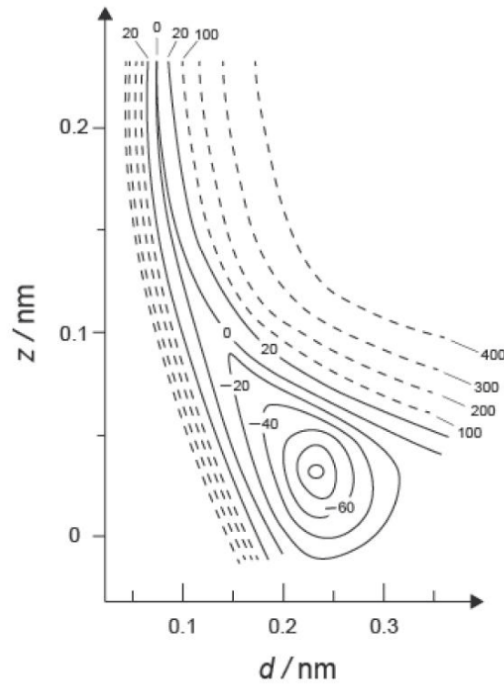
من المتوقع أن يكون الهيدروجين مصدرًا للطاقة في المستقبل لا يعتمد على الوقود الأحفوري. سنتناول هنا عملية تخزين الهيدروجين في فلز، وهي عملية مرتبطة بتقنية نقل الهيدروجين وتخزينه.

الجزء A

نظرًا إلى أن الهيدروجين يُمتص إلى داخل كتلة الفلز عبر سطحه، فلننظر أولاً في عملية امتزاز الهيدروجين عند سطح الفلز، $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$ ، حيث يُرمز إلى حالتي الهيدروجين الغازية والملتزمة بـ (g) و (ad)، على الترتيب. تتفكك جزيئات الهيدروجين (H_2) التي تصل إلى سطح الفلز (M) عند السطح، وتُمتز على هيئة ذرات H (الشكل 1). تُمثل هنا طاقة الوضع لجزيء H_2 بمتغيرين: المسافة بين الذرتين، d ، والارتفاع بالنسبة إلى ذرة الفلز السطحية، z . يُفترض أن المحور المار بذرتي H موازٍ للسطح، وأن مركز الثقل يقع دائماً على الخط الرأسى المنقّط في الشكل 1. يوضح الشكل 2 مخطط خطوط تساوي طاقة الوضع للتفكك عند السطح. تمثل القيم العددية طاقة الوضع بوحدة kJ لكل مول من H_2 . يبلغ الفارق بين الخطوط المتصلة 20 kJ mol^{-1} ، وبين الخطوط المتقطعة 100 kJ mol^{-1} ، وبين الخطوط المتصلة والمتقطعة 80 kJ mol^{-1} . تُهمّل طاقة اهتزاز نقطة الصفر.



الشكل 1 تعريف المتغيرات. الرسم ليس وفق مقياس رسم.



الشكل 2

1.1 اختر أقرب قيمة من A–G لكل بند من البنود التالية (i)–(iii).

(i) المسافة بين الذرتين في جزيء H_2 غازي

(ii) المسافة بين ذرات الفلز (d_M في الشكل 1)

(iii) بُعد ذرات H الممتزة عن السطح (h_{AD} في الشكل 1)

0.15 nm .D	0.11 nm .C	0.07 nm .B	0.03 nm .A
	0.27 nm .G	0.23 nm .F	0.19 nm .E

1.2 اختر أقرب قيمة من A–H لكل بند من البنود التالية (i)–(ii).

(i) الطاقة اللازمة لتفكك H_2 الغازي إلى H غازي $[H_2(g) \rightarrow 2H(g)]$

(ii) الطاقة المنطلقة أثناء امتزاز H_2 غازي $[H_2(g) \rightarrow 2H(ad)]$

100 kJ mol ⁻¹ .D	60 kJ mol ⁻¹ .C	40 kJ mol ⁻¹ .B	20 kJ mol ⁻¹ .A
400 kJ mol ⁻¹ .H	300 kJ mol ⁻¹ .G	200 kJ mol ⁻¹ .F	150 kJ mol ⁻¹ .E

الجزء B

بعد ذلك، إما أن تُمْتَصَّ ذرات الهيدروجين الممتزة إلى داخل كتلة الفلز، وإما أن تتحد مجدداً وتُنْتَزِعَ عَائِدَةً إلى الطور الغازي، كما هو موضح في التفاعلين (1a) و(1b). يمثل H(ab) ذرة هيدروجين ممتصة داخل كتلة الفلز.



معدلات تفاعلات الامتزاز والانتزاز والامتصاص لكل موقع سطحي هي $r_1 [s^{-1}]$ و $r_2 [s^{-1}]$ و $r_3 [s^{-1}]$ ، على الترتيب. ويُعبّر عنها كما يلي:

$$r_1 = k_1 P_{H_2} (1 - \theta)^2 \quad (2)$$

$$r_2 = k_2 \theta^2 \quad (3)$$

$$r_3 = k_3 \theta \quad (4)$$

حيث تمثل $k_1 [s^{-1} Pa^{-1}]$ و $k_2 [s^{-1}]$ و $k_3 [s^{-1}]$ ثوابت سرعة التفاعلات، ويمثل P_{H_2} ضغط H_2 . وتمثل θ ($0 \leq \theta \leq 1$) نسبة المواقع المتاحة على السطح التي تشغلها ذرات H . يُفترض أن الامتزاز والانتزاز سريعان مقارنةً بالامتصاص ($r_1, r_2 \gg r_3$)، وأن θ تظل ثابتة.

1.3 يمكن التعبير عن r_3 كما يلي:

$$r_3 = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\frac{1}{P_{H_2} C}}} \quad (5)$$

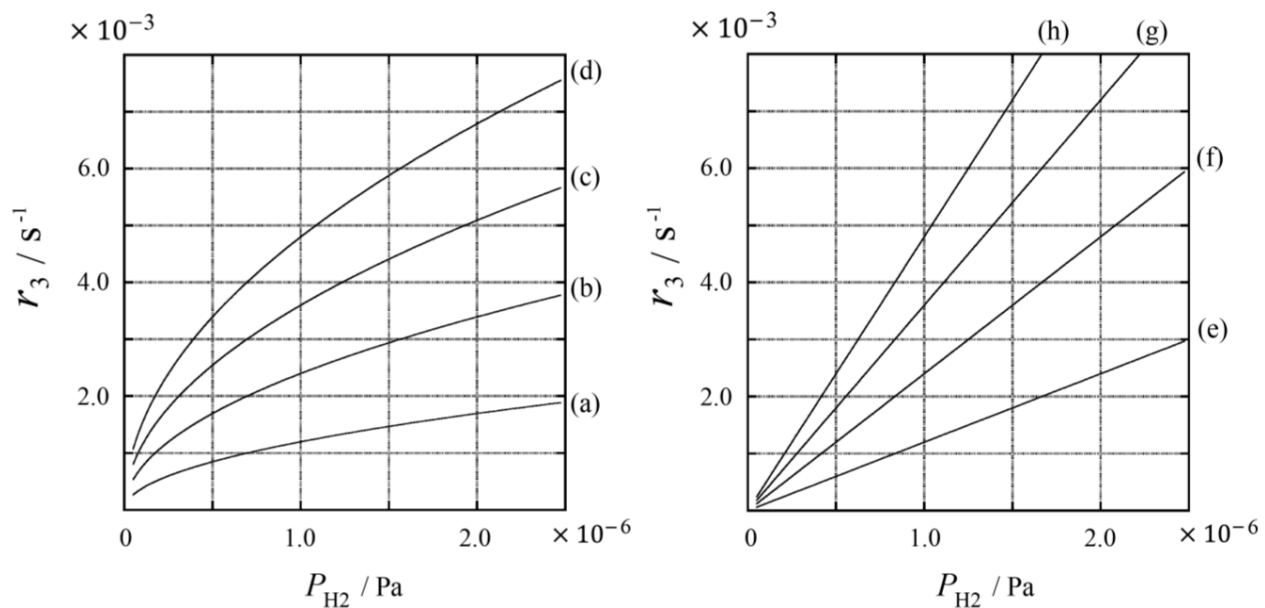
عبر عن C باستخدام k_1 و k_2 .

وُضعت عينة فلزية مساحة سطحها $S = 1.0 \times 10^{-3} m^2$ في وعاء ($1L = 1.0 \times 10^{-3} m^3$) يحتوي على H_2 ($P_{H_2} = 1.0 \times 10^2 Pa$). كانت كثافة مواقع امتزاز ذرات الهيدروجين على السطح $N = 1.3 \times 10^{18} m^{-2}$. حُفظت درجة حرارة السطح عند $T = 400 K$. ومع تقدم التفاعل (1)، انخفض P_{H_2} بمعدل ثابت قدره $v = 4.0 \times 10^{-4} Pa s^{-1}$. افترض أن H_2 غاز مثالي، وأن حجم العينة الفلزية مهمل.

1.4 احسب كمية ذرات H بالمول التي تُمتص لكل وحدة مساحة من السطح في وحدة الزمن، $A [mol s^{-1} m^{-2}]$.

1.5 عند $T = 400 K$ ، تساوي C القيمة $1.0 \times 10^2 Pa^{-1}$. احسب قيمة k_3 عند $400 K$. إذا لم تحصل على إجابة **1.4**، فاستخدم $A = 3.6 \times 10^{-7} mol s^{-1} m^{-2}$.

1.6 عند درجة حرارة T مختلفة، أُعطيت القيمتان $C = 2.5 \times 10^3 Pa^{-1}$ و $k_3 = 4.8 \times 10^{-2} s^{-1}$. اختر الرسم البياني الصحيح من (a)–(h) الذي يمثل r_3 بدلالة P_{H_2} عند درجة الحرارة هذه.



نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 1.1(i): $B = 0.07 \text{ nm}$.
- 1.1(ii): $F = 0.23 \text{ nm}$.
- 1.1(iii): $A = 0.03 \text{ nm}$.
- 1.2(i): $H = 400 \text{ kJ mol}^{-1}$ لازمة.
- 1.2(ii): $D = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$ منطلقة.
- 1.3: $C = \frac{k_1}{k_2}$.
- 1.4: $A = 2.4 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$.
- 1.5: $k_3 = 1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- 1.6: الرسم البياني (b).

الحل

غاز الهيدروجين هو ثنائي الهيدروجين، H_2 ، وتمثيله بصيغة SMILES هو $[H][H]$. أما الهيدروجين الذري، H ، فتمثيله بصيغة SMILES هو $[H]$. تحدد العلامتان (ad) و (ab) وجود الهيدروجين على السطح وداخل كتلة الفلز، على الترتيب؛ ولا ترمز صيغة SMILES هاتين البيئتين أو التناسق بين الفلز والهيدروجين.

1.1

(i) بعيداً عن السطح، عند قيم كبيرة لـ z ، يكون الترتيب الجزيئي ذو طاقة الوضع الدنيا عند مسافة تقارب

$$d = 0.07 \text{ nm}.$$

وهذا هو طول الرابطة عند الاتزان في ثنائي الهيدروجين الغازي. الإجابة هي **B**.

(ii) تقع نقطة الحد الأدنى المقابلة للحالة الممتزة تقريباً عند

$$(d, z) = (0.23, 0.03) \text{ nm}.$$

في الشكل 1، تشغل ذرتا الهيدروجين الممتزتان موضعين متكافئين على جانبي ذرة الفلز المركزية. إحداثيهما الأفقيان بالنسبة إلى تلك الذرة هما $-d_M/2$ و $+d_M/2$ ، ومن ثم فإن المسافة بينهما تساوي d_M . وبذلك،

$$d_M = d_{\text{المتز}} \approx 0.23 \text{ nm},$$

فتكون الإجابة **F**.

(iii) يعطي الإحداثي الرأسى لنقطة الحد الأدنى نفسها ارتفاع الامتزاز:

$$h_{AD} = z_{\min} \approx 0.03 \text{ nm}.$$

الإجابة هي **A**.

1.2

مرجع الطاقة هو الحد الأدنى للجزيء الغازي، وهو نحو 0 kJ mol^{-1} . جميع الطاقات في الشكل 2 محسوبة لكل مول من H_2 .

(i) في عملية التفكك،

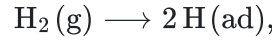


يجب أن تكون كلتا الذرتين بعيدتين عن السطح وبعيدتين إحداها عن الأخرى: أي عند قيم كبيرة لكل من z و d . تشير خطوط تساوي الطاقة العالية إلى أن طاقة التفكك هي الأقرب إلى

$$400 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

الإجابة هي **H**.

(ii) في عملية الامتزاز التفككي،



تكون الحالة النهائية هي الحد الأدنى القريب من (0.23, 0.03) nm. ويتتبع خطوط تساوي الطاقة المتصلة بفواصل قدرها 20 kJ mol^{-1} ، نجد أن هذا الحد الأدنى يقع تقريباً عند -100 kJ mol^{-1} . وبالتالي،

$$\Delta E_{\text{ads}} \approx -100 \text{ kJ mol}^{-1},$$

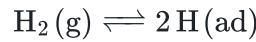
ويكون المقدار الموجب للطاقة المنطلقة

$$\boxed{100 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

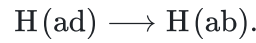
الإجابة هي **D**.

1.3

التفاعل هما



و



تُنتج كل عملية امتزاز ذرتين ممتزتين، وتزيل كل عملية انتزاز ذرتين، وتزيل كل عملية امتصاص ذرة واحدة. ولذلك فإن ثبات التغطية السطحية يتطلب

$$\frac{d\theta}{dt} = 2r_1 - 2r_2 - r_3 = 0.$$

بما أن $r_1, r_2 \gg r_3$ ، فإن الامتزاز والانتزاز في حالة اتزان تقريبي:

$$k_1 P_{\text{H}_2} (1 - \theta)^2 \simeq k_2 \theta^2.$$

بأخذ الجذر التربيعي غير السالب نحصل على

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \sqrt{\frac{k_1 P_{\text{H}_2}}{k_2}}.$$

ضمن هذا التقريب،

$$\theta = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{k_2}{k_1 P_{\text{H}_2}}}},$$

ومن ثم

$$r_3 = k_3 \theta = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\frac{k_2}{k_1 P_{\text{H}_2}}}}.$$

بالمقارنة مع المعادلة (5) نحصل على

$$\boxed{C = \frac{k_1}{k_2}}.$$

وحدتها هي Pa^{-1} ، مما يجعل $P_{\text{H}_2} C$ كمية عديمة الأبعاد.

1.4

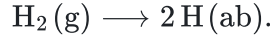
نستخدم معادلة الغاز المثالي مع $R = 8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$:

$$n_{\text{H}_2} = \frac{P_{\text{H}_2} V}{RT}.$$

عند ثبات الحجم ودرجة الحرارة، يكون معدل اختفاء ثنائي الهيدروجين الغازي

$$-\frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} = \frac{Vv}{RT} = \frac{(1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3)(4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1})}{(8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(400 \text{ K})} = 1.20 \times 10^{-10} \text{ mol s}^{-1}.$$

بما أن التغطية السطحية تظل ثابتة، فإن الهيدروجين لا يتراكم على السطح. ولذلك تكون العملية الصافية



يدخل مولان من ذرات الهيدروجين إلى داخل كتلة الفلز مقابل كل مول من الغاز يُستهلك. وبالقسمة على مساحة السطح،

$$A = \frac{2Vv}{RTS} = \frac{2(1.20 \times 10^{-10} \text{ mol s}^{-1})}{1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2}.$$

وبذلك،

$$A = 2.4 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}.$$

1.5

عند الضغط المذكور،

$$P_{\text{H}_2} C = (1.0 \times 10^2 \text{ Pa})(1.0 \times 10^2 \text{ Pa}^{-1}) = 1.0 \times 10^4.$$

ومن ثم،

$$\theta = \frac{1}{1 + (P_{\text{H}_2} C)^{-1/2}} = \frac{1}{1 + 0.010} = 0.9901.$$

نتقل كل عملية امتصاص ذرة هيدروجين واحدة. وباستخدام $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ، يحقق معدل الامتصاص المولي والمعدل لكل موقع سطحي العلاقة

$$A = \frac{Nr_3}{N_A} = \frac{Nk_3\theta}{N_A}.$$

ولذلك، باستخدام النتيجة غير المقربة من 1.4،

$$k_3 = \frac{AN_A}{N\theta} = \frac{(2.405 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2})(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{(1.3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2})(0.9901)} = 0.1125 \text{ s}^{-1}.$$

بالتقريب إلى رقمين معنويين،

$$k_3 = 1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

1.6

نعيد كتابة المعادلة (5) على الصورة

$$r_3 = k_3 \frac{\sqrt{CP_{\text{H}_2}}}{1 + \sqrt{CP_{\text{H}_2}}}.$$

على امتداد مجال الضغط المرسوم،

$$CP_{\text{H}_2} \leq (2.5 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1})(2.5 \times 10^{-6} \text{ Pa}) = 6.25 \times 10^{-3} \ll 1.$$

وعليه، تقريباً،

$$r_3 \simeq k_3 \sqrt{CP_{\text{H}_2}}.$$

يبدأ المنحنى من نقطة الأصل، ويرتفع مع ازدياد الضغط، ويكون مقعراً إلى أسفل. وهذا يحدد مجموعة المنحنيات (a)–(d).

لتحديد مقدار المعدل، نأخذ $P_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ عندئذٍ

$$\sqrt{CP_{H_2}} = \sqrt{(2.5 \times 10^3)(1.0 \times 10^{-6})} = 0.050,$$

ويعطي التعبير الكامل

$$r_3 = (4.8 \times 10^{-2}) \frac{0.050}{1.050} = 2.29 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

يعطي تقريب الضغط المنخفض $2.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ، وهو ما يتوافق مع مقياس المنحنى (b). وبذلك،

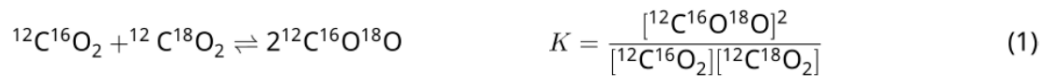
(b) الرسم البياني

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 2: كبسولة الزمن النظرية



تُسمى الكيانات الجزيئية التي تختلف فقط في تركيبها النظيري، مثل CH_3D و CH_4 ، جزيئات متناظرة نظيرياً. وتُعدّ هذه الجزيئات ذات خصائص كيميائية متماثلة. غير أنّ ثمة اختلافاً طفيفاً بينها في الطبيعة. افترض أنّ جميع المواد المذكورة في هذا السؤال في الحالة الغازية. لننظر في الاتزان الآتي:



تزداد الإنتروبيا، S ، بزيادة عدد الحالات المجهرية الممكنة للنظام، W :

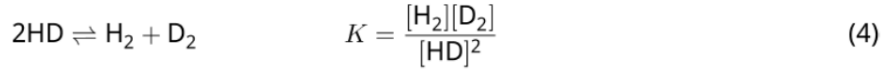
$$S = k_B \ln W \quad (2)$$

تكون $W = 1$ لكل من $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ و $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$. وفي المقابل، تكون $W = 2$ لجزيء $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ، لأنّ ذرتي الأكسجين في هذا الجزيء قابلتان للتمييز. وبما أنّ الطرف الأيمن من الاتزان الموضّح في المعادلة 1 يحتوي على جزيئين من $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ، فإن $W = 2^2 = 4$.

2.1 التغيّر في الإنتالبي، ΔH ، للمعادلة 3 موجب بصرف النظر عن درجة الحرارة.



احسب ثابتَي الاتزان، K ، للمعادلة 3 عند درجات الحرارة المنخفضة جداً (فكر في $T \rightarrow 0$) والمرتفعة جداً (فكر في $T \rightarrow +\infty$). افترض أن التفاعل يبقى دون تغيير عند درجات الحرارة هذه، وأن ΔH يؤول إلى قيمة ثابتة عند درجات الحرارة المرتفعة. يمكن تفسير ΔH للعملية الآتية بالاهتزازات الجزيئية.



عند $T = 0 \text{ K}$ ، يُعبر عن الطاقة الاهتزازية لجزيء ثنائي الذرة تردد اهتزاز ν [s⁻¹] كما يأتي:

$$E = \frac{1}{2} h\nu \quad (5)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6)$$

حيث k ثابت القوة و μ الكتلة المختلة، التي يُعبر عنها بدلالة كتلتَي الذرتين في الجزيء ثنائي الذرة، m_1 و m_2 ، وفقاً للعلاقة:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (7)$$

2.2 يقع اهتزاز H_2 عند 4161.0 cm^{-1} عند التعبير عنه بالعدد الموجي.

احسب ΔH للمعادلة الآتية عند $T = 0 \text{ K}$ بوحدة J mol^{-1} .



افترض ما يأتي:

- الطاقة الاهتزازية وحدها تسهم في ΔH .
- قيم k لكل من H_2 و HD و D_2 متطابقة.
- كتلة H تساوي 1 Da ، وكتلة D تساوي 2 Da .

تعتمد النسب المولية لكل من H_2 و HD و D_2 على درجة الحرارة في نظام متزن. ويُعرف Δ_{D_2} هنا بأنه التغير في النسبة المولية لـ D_2 .

$$\Delta_{\text{D}_2} = \frac{R_{\text{D}_2}}{R_{\text{D}_2}^*} - 1 \quad (9)$$

يشير R_{D_2} هنا إلى $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$ في العينة، ويشير $R_{\text{D}_2}^*$ إلى $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$ عند $T \rightarrow +\infty$. وتجدر الإشارة هنا إلى أن توزيع النظائر يصبح عشوائياً عند $T \rightarrow +\infty$.

2.3 احسب Δ_{D_2} عند الوفرة الطبيعية لـ D ، عندما يكون التبادل النظيري في حالة اتزان عند درجة الحرارة التي تكون فيها قيمة K في المعادلة 4 مساوية لـ 0.300 . افترض أن نسبتي الوفرة الطبيعية لـ H و D هما 1.5576×10^{-4} و $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$ ، على الترتيب.

بوجه عام، تزداد النسبة المولية للجزيء المتناظر نظيرياً ذي الاستبدال المزدوج، الذي يحتوي على ذرتين من نظائر ثقيلة في جزيء واحد، مع انخفاض درجة الحرارة. لننظر في النسبة المولية لجزيئات CO_2 ذات الوزنين الجزيئيين 44 و 47، التي يُشار إليها فيما يأتي بالرمزين $[\text{CO}_2]_{44}$ و $[\text{CO}_2]_{47}$. وتُعرف الكمية Δ_{47} كما يأتي:

$$\Delta_{47} = \frac{R_{47}}{R_{47}^*} - 1 \quad (10)$$

يشير R_{47} إلى $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ في العينة، ويشير R_{47}^* إلى $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ عند $T \rightarrow +\infty$. ترد أدناه الوفرة الطبيعية لذرات الكربون والأكسجين؛ أهمل النظائر غير المذكورة هنا.

^{13}O	^{12}C	
0.011112	0.988888	الوفرة الطبيعية

^{18}O	^{17}O	^{16}O	
0.0020000	0.0003790	0.997621	الوفرة الطبيعية

تُحدد علاقة Δ_{47} بدرجة الحرارة كما يأتي، حيث T هي درجة الحرارة المطلقة بوحدة K:

$$\Delta_{47} = \frac{36.2}{T^2} + 2.920 \times 10^{-4} \quad (11)$$

2.4 بلغت قيمة Δ_{47} لعوالق أحفورية مأخوذة من قاع البحر في المنطقة القطبية الجنوبية 4.50865×10^{-5} .

قدّر درجة الحرارة باستخدام قيمة R_{47} هذه. تُفسّر درجة الحرارة هذه على أنها درجة حرارة الهواء خلال العصر الذي عاشت فيه العوالق. اقتصر في الحساب على الجزئ المتناظر نظيرياً الأكثر شيوعاً من $\text{CO}_2[47]$.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 2.1: $\lim_{T \rightarrow 0} K = 0$, $\lim_{T \rightarrow +\infty} K = 2$.
- 2.2: $\Delta H(0) = -6.208 \times 10^2 \text{ J mol}^{-1}$ ، لكل مول من التفاعل كما هو مكتوب.
- 2.3: $\Delta_{D_2} = 0.199925 \dots \approx 0.200$ ، وهو ما يقابل زيادة قدرها 20.0% في النسبة مقارنة بقيمتها عند التوزيع العشوائي.
- 2.4: وفق القراءة المقصودة $R_{47} = 4.50865 \times 10^{-5}$ ، فإن $R_{47} = 4.50865 \times 10^{-5}$ ، $T \approx 295.3 \text{ K} \approx 22.2^\circ \text{C}$. أما إذا قُرئ العدد حرفياً على أنه Δ_{47} ، فلا توجد درجة حرارة حقيقية تحقق المعادلة 11.

الحل

2.1

تفاعل التبادل النظيري الموزون هو



الأنواع الكيميائية هي ثنائي الهيدروجين H_2 ، $[\text{H}][\text{H}]$ ؛ ويوديد الديوتيريوم DI ، $[\text{H}][\text{D}]$ ؛ وديوتريد الهيدروجين HD ، $[\text{H}][\text{D}]$ ؛ ويوديد الهيدروجين HI ، $[\text{H}][\text{I}]$.

العلاقة الديناميكية الحرارية هي

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}.$$

عند درجات الحرارة المنخفضة جداً، يجعل إنتالبي التفاعل الموجب تكوّن النواتج غير مفضّل من حيث الطاقة. ويسود حدّ الإنتالبي، ومن ثم

$$\lim_{T \rightarrow 0} K = 0.$$

عند درجات الحرارة المرتفعة جداً، تؤدي القيمة الحدية المحدودة المفترضة للإنتالبي إلى $\Delta H^\circ / (RT) \rightarrow 0$ ، ويصبح توزيع النظائر عشوائياً.

لنرمز بـ r إلى النسبة الذرية D/H. يعطي الاستبدال العشوائي

$$\frac{[\text{HD}]}{[\text{H}_2]} = 2r, \quad \frac{[\text{DI}]}{[\text{HI}]} = r.$$

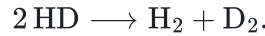
ينشأ العامل اثنان في النسبة الأولى لأن أيًا من موضعَي الهيدروجين يمكن أن يشغله الديوتيريوم. لذلك،

$$\lim_{T \rightarrow +\infty} K = \frac{2r}{r} = 2.$$

يقابل هذا العامل الإحصائي مساهمة في الإنتروبيا مقدارها $R \ln 2$.

2.2

التفاعل الموزون هو



غاز الديوتيريوم، D_2 ، تمثيل SMILES هو $[2\text{H}][2\text{H}]$.

باستخدام الكتل الذرية المحددة،

$$\mu_{\text{H}_2} = \frac{1 \times 1}{1 + 1} = \frac{1}{2} \text{ Da},$$

$$\mu_{\text{HD}} = \frac{1 \times 2}{1 + 2} = \frac{2}{3} \text{ Da}, \quad \mu_{\text{D}_2} = \frac{2 \times 2}{2 + 2} = 1 \text{ Da}.$$

بما أن ثوابت القوة متطابقة، فإن كلاً من التردد والعدد الموجي يتناسب طردياً مع $\mu^{-1/2}$. وبناءً عليه،

$$\tilde{\nu}_{\text{HD}} = 4161.0 \sqrt{\frac{1/2}{2/3}} = 4161.0 \frac{\sqrt{3}}{2} = 3603.53 \text{ cm}^{-1},$$

$$\tilde{\nu}_{\text{D}_2} = 4161.0 \sqrt{\frac{1/2}{1}} = \frac{4161.0}{\sqrt{2}} = 2942.27 \text{ cm}^{-1}.$$

عند 0 K، يسهم كل جزيء بطاقة اهتزازة عند نقطة الصفر، $E = \frac{1}{2} h c \tilde{\nu}$. ومن ثم،

$$\Delta H(0) = \frac{N_A h c}{2} (\tilde{\nu}_{\text{H}_2} + \tilde{\nu}_{\text{D}_2} - 2\tilde{\nu}_{\text{HD}})$$

$$= \frac{N_A h c}{2} (4.1610 \times 10^5 \text{ m}^{-1}) \left(1 + \frac{1}{\sqrt{2}} - \sqrt{3} \right).$$

وباستخدام الثوابت القياسية

$$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1},$$

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

نحصل على

$$\Delta H(0) = -620.8 \text{ J mol}^{-1}.$$

هذه القيمة لكل مول من التفاعل كما هو مكتوب، مع استهلاك 2 mol من HD. وللنواتج طاقة كلية عند نقطة الصفر أقل من طاقة المتفاعلات.

2.3

بالنسبة إلى



نكتب الكسور الذرية على الصورة

$$p = 1.5576 \times 10^{-4} \quad (\text{D}), \quad q = 1 - p \quad (\text{H}).$$

في التوزيع العشوائي، تكون الكسور الجزيئية لكل من H_2 و HD و D_2 هي q^2 و $2pq$ و p^2 على الترتيب. ومن ثم،

$$R_{D_2}^* = \frac{p^2}{q^2} = 2.42687372 \times 10^{-8}.$$

لمراعاة انحفاظ النظائر بدقة عند $K = 0.300$ ، ليكن x الكسر المولي لـ D_2 عند الاتزان، مع تطبيق العدد الكلي للجزيئات إلى واحد. يعطي انحفاظ الديوتيريوم والتطبيق

$$x_{HD} = 2(p - x), \quad x_{H_2} = 1 - 2p + x.$$

بالتعويض في تعبير الاتزان نحصل على

$$0.300 = \frac{x(1 - 2p + x)}{4(p - x)^2}.$$

وبصورة مكافئة،

$$(1 - 4K)x^2 + (1 - 2p + 8Kp)x - 4Kp^2 = 0.$$

يعطي الجذر المقبول فيزيائياً، $0 \leq x \leq p$ ،

$$x_{D_2} = 2.91115995 \times 10^{-8},$$

$$x_{HD} = 3.11461777 \times 10^{-4}, \quad x_{H_2} = 0.9996885091.$$

لذلك،

$$R_{D_2} = \frac{x_{D_2}}{x_{H_2}} = 2.91206703 \times 10^{-8},$$

و

$$\Delta_{D_2} = \frac{2.91206703 \times 10^{-8}}{2.42687372 \times 10^{-8}} - 1 = 0.199925 \dots \approx 0.200.$$

يعطي تقريب الديوتيريوم المخفف الإجابة نفسها بالدقة المناسبة:

$$R_{D_2} \approx K \left(\frac{2p}{q} \right)^2 = 4KR_{D_2}^*, \quad \Delta_{D_2} \approx 4K - 1 = 0.200.$$

2.4

يتطلب رمزان مطبوعان تفسيراً. يجب أن يكون عنوان العمود الثاني في جدول الكربون ^{13}C ، بدلاً من ^{13}O . كذلك يجب تفسير القيمة المقيسة على أنها $R_{47} = 4.50865 \times 10^{-5}$ ، بما يتفق مع التعليم «باستخدام قيمة R_{47} هذه». ويُفحص التفسير الحرفي البديل أدناه.

لتكن c_{12} , c_{13} رمزي وفرة نظيري الكربون، و o_{16} , o_{17} , o_{18} رموز وفرة نظائر الأكسجين.

ثاني أكسيد الكربون-44 هو $^{12}C^{16}O_2$ ، وتمثيله بصيغة SMILES هو $[16O]=[12C]=[16O]$. ووفرته في التوزيع العشوائي هي

$$P_{44} = c_{12}o_{16}^2.$$

الجزيئات المتناظرة نظيرياً الممكنة لثاني أكسيد الكربون ذي الكتلة 47 هي:

الوفرة في التوزيع العشوائي	SMILES	الجزيء المتناظر نظيرياً لثاني أكسيد الكربون
$2c_{13}o_{16}o_{18} = 4.43423 \times 10^{-5}$	$[18O]=[13C]=[16O]$	$^{13}C^{16}O^{18}O$ ، ويحتوي على الكربون-13 والأكسجين-16 والأكسجين-18
$2c_{12}o_{17}o_{18} = 1.49915 \times 10^{-6}$	$[18O]=[12C]=[17O]$	$^{12}C^{17}O^{18}O$ ، ويحتوي على الكربون-12 والأكسجين-17 والأكسجين-18
$c_{13}o_{17}^2 = 1.59614 \times 10^{-9}$	$[17O]=[13C]=[17O]$	$^{13}C^{17}O_2$ ، ويحتوي على الكربون-13 وذرتين من الأكسجين-17

هذه الجزيئات خطية. وعندما يكون نظيرا الأكسجين مختلفين، يحسب العامل اثنان التوزيعين الممكنين لهما على موضعي الأكسجين.

إذن، فإن الجزيء المتناظر نظيرياً الأكثر شيوعاً ذا الكتلة 47 هو $^{13}C^{16}O^{18}O$. وبالاقتصار على هذا النوع وفقاً للتعليم،

$$\begin{aligned}
 R_{47}^* &= \frac{2c_{13}o_{16}o_{18}}{c_{12}o_{16}^2} \\
 &= 2 \frac{0.011112}{0.988888} \frac{0.0020000}{0.997621} \\
 &= 4.505464112 \times 10^{-5}.
 \end{aligned}$$

وعليه، تكون قيمة العينة

$$\Delta_{47} = \frac{4.50865 \times 10^{-5}}{4.505464112 \times 10^{-5}} - 1 = 7.07116413 \times 10^{-4}.$$

بإعادة ترتيب المعادلة 11،

$$T = \sqrt{\frac{36.2 \text{ K}^2}{\Delta_{47} - 2.920 \times 10^{-4}}}.$$

ومن ثم،

$$T = \sqrt{\frac{36.2}{7.07116413 \times 10^{-4} - 2.920 \times 10^{-4}}} \text{ K} = 295.304 \text{ K}.$$

إذن، فإن درجة حرارة الهواء المقدرة هي

$$T \approx 295.3 \text{ K} \approx 22.2^\circ \text{C}.$$

أما إذا اعتُبر العدد المطبوع حرفياً $\Delta_{47} = 4.50865 \times 10^{-5}$ ، فإن

$$\Delta_{47} < 2.920 \times 10^{-4},$$

في حين تشترط المعادلة 11 أن يكون $\Delta_{47} > 2.920 \times 10^{-4}$ عند كل درجة حرارة موجبة ومحدودة. ولذلك لا توجد درجة حرارة حقيقية وفق هذه القراءة.

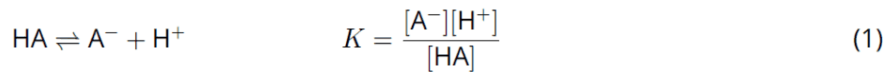
تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 3: قانون لامبرت-بير؟

في هذه المسألة، أهمل امتصاص الخلية والمذيب. تُحفظ درجات حرارة جميع المحاليل والغازات ثابتة عند 25°C .

الجزء A

حُضِرَ محلول مائي **X** باستخدام HA و NaA. تراكيز $[A^-]$ و $[HA]$ و $[H^+]$ في المحلول **X** هي $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ و $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ و $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ، على الترتيب، وترتبط هذه التراكيز باتزان الحمض-القاعدة الآتي:



طول المسار الضوئي في الجزء A هو l . أهمل تغير الكثافة عند التخفيف. افترض عدم حدوث أي تفاعلات كيميائية غير التفاعل الوارد في المعادلة 1.

3.1 كانت امتصاصية **X** تساوي A_1 عند طول موجي قدره λ_1 . ثم حُفِّفَ المحلول **X** إلى ضعف حجمه الابتدائي باستخدام حمض الهيدروكلوريك ذي $\text{pH} = 2.500$. بعد التخفيف، ظلت الامتصاصية مساوية لـ A_1 عند λ_1 . حدد النسبة $\epsilon_{HA}/\epsilon_{A^-}$ ، حيث يمثل ϵ_{HA} و ϵ_{A^-} معاملي امتصاص HA و A^- ، على الترتيب، عند λ_1 .

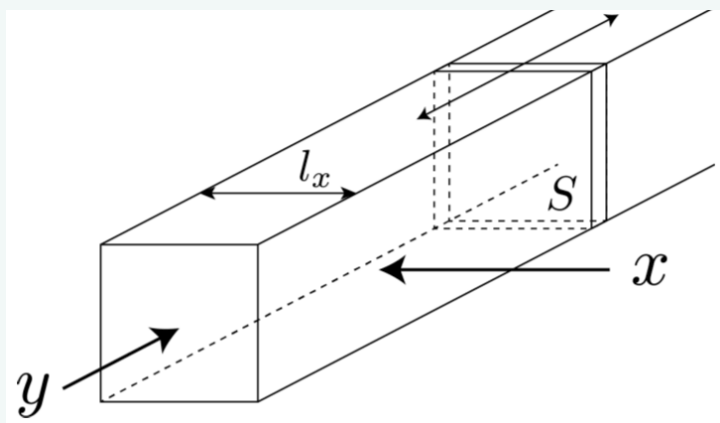
الجزء B

لننظر في الاتزان الآتي في الطور الغازي:

$$D \rightleftharpoons 2M$$

(2)

يُملأ وعاء على شكل متوازي مستطيلات بالغاز النقي D عند ضغط P . للوعاء جدار شفاف متحرك مساحة مقطعه العرضي S (انظر الشكل أدناه)، ويترك الغاز حتى يتحقق الاتزان مع إبقاء الضغط الكلي عند P . امتصاصية الغاز هي $A = \varepsilon(n/V)l$ ، حيث تمثل ε و n و V و l معامل الامتصاص وكمية الغاز بالمول وحجم الغاز وطول المسار الضوئي، على الترتيب. افترض أن جميع مكونات المزيج الغازي تسلك سلوك الغازات المثالية.



استخدم التعريفات الآتية عند الحاجة.

	بعد تحقق الاتزان		الحالة الابتدائية	
M	D	M	D	
p_M	p_D	0	P	الضغط الجزئي
n_M	n_D	0	n_0	الكمية بالمول
	V		V_0	الحجم

3.2 كانت امتصاصية الغاز عند λ_{B1} ، المقاسة من الاتجاه x ($l = l_x$)، تساوي A_{B1} في كل من الحالة الابتدائية وبعد تحقق الاتزان. حدد النسبة $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ عند λ_{B1} ، حيث يمثل ε_D و ε_M معاملي امتصاص D و M، على الترتيب.

3.3 كانت امتصاصية الغاز عند λ_{B2} ، المقاسة من الاتجاه y ، تساوي A_{B2} في كل من الحالة الابتدائية ($l = l_{y0}$) وبعد تحقق الاتزان ($l = l_y$). حدد النسبة $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ عند λ_{B2} .

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **3.1** : $\frac{\varepsilon_{HA}}{\varepsilon_{A^-}} = 8.99$ عند λ_1 .

• **3.2** : $\frac{\varepsilon_D}{\varepsilon_M} = 1$ عند λ_{B1} .

• **3.3** : $\frac{\varepsilon_D}{\varepsilon_M} = 2$ عند λ_{B2} .

الحل

الأنواع الكيميائية المرموز إليها بحروف غير محددة الهوية، ولذلك لا يمكن إسناد أسماء جزيئية وصيغ SMILES محددة لها. أيون الهيدروجين H^+ هو البروتون، $[+H]$.

في مزيج من الأنواع الممتصة، تُجمع الامتصاصيات الفردية:

$$A = l \sum_i \varepsilon_i c_i.$$

3.1

اتزان الحمض-القاعدة هو



من التراكيز الابتدائية،

$$K = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{(1.00 \times 10^{-2})(1.00 \times 10^{-4})}{1.00 \times 10^{-3}} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

تبقى درجة الحرارة ثابتة، لذا ينطبق ثابت الاتزان هذا أيضًا بعد المزج.

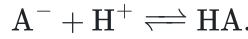
تركيز أيون الهيدروجين في حمض الهيدروكلوريك المضاف هو

$$[\text{H}^+]_{\text{acid}} = 10^{-2.500} \text{ mol L}^{-1} = 3.16228 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1},$$

مع الاحتفاظ بأرقام إضافية لتجنب أخطاء التقريب في الحساب. تتطلب مضاعفة الحجم إضافة حجم مساوٍ من هذا الحمض. ولذلك يعطي التخفيف وحده التراكيز الحسابية الآتية قبل إعادة تحقق الاتزان:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+]_{\text{mix}} &= 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}, \\ [\text{HA}]_{\text{mix}} &= 5.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}, \\ [\text{H}^+]_{\text{mix}} &= \frac{1.00 \times 10^{-4} + 3.16228 \times 10^{-3}}{2} \\ &= 1.63114 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}. \end{aligned}$$

يُعاد تحقق الاتزان عن طريق البروتنة:



ليكن u تركيز A^- الذي خضع للبروتنة. بالتعبير عن جميع التراكيز وعن u بوحدة mol L^{-1} ,

$$\begin{aligned} f &= 5.00 \times 10^{-3} - u, \\ [\text{HA}]_f &= 5.00 \times 10^{-4} + u, \\ [\text{H}^+]_f &= 1.63114 \times 10^{-3} - u. \end{aligned}$$

بالتعويض في عبارة ثابت الاتزان نحصل على

$$\frac{(5.00 \times 10^{-3} - u)(1.63114 \times 10^{-3} - u)}{5.00 \times 10^{-4} + u} = 1.00 \times 10^{-3}.$$

باستخدام قيم المدخلات غير المقربة، يكون الجذر المقبول فيزيائيًا

$$u = 1.188237 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

إذن، مع الاحتفاظ بأرقام إضافية لتجنب أخطاء التقريب،

$$\begin{aligned} f &= 3.811763 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}, \\ [\text{HA}]_f &= 1.688237 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}, \\ [\text{H}^+]_f &= 4.429019 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}. \end{aligned}$$

يتطلب تساوي الامتصاصية عند طول المسار نفسه أن يكون

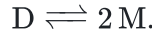
$$\varepsilon_{\text{HA}}[\text{HA}]_i + \varepsilon_{\text{A}^-}[\text{A}^-]_i = \varepsilon_{\text{HA}}[\text{HA}]_f + \varepsilon_{\text{A}^-}[\text{A}^-]_f.$$

وبناءً عليه،

$$\begin{aligned}
\frac{\varepsilon_{\text{HA}}}{\varepsilon_{\text{A}^-}} &= \frac{[\text{A}^-]_i - [\text{A}^-]_f}{[\text{HA}]_f - [\text{HA}]_i} \\
&= \frac{1.00 \times 10^{-2} - 3.811763 \times 10^{-3}}{1.688237 \times 10^{-3} - 1.00 \times 10^{-3}} \\
&= 8.99143 \dots \\
&= \boxed{8.99}.
\end{aligned}$$

3.2

الاتزان في الطور الغازي هو



في الاتجاه x ، يكون طول المسار الضوئي l_x ثابتاً. في البداية، تعطي معادلة الغاز المثالي

$$\frac{n_0}{V_0} = \frac{P}{RT},$$

ومن ثم تكون الامتصاصية الابتدائية

$$A_{\text{B1},i} = \varepsilon_{\text{D}} \frac{P}{RT} l_x.$$

عند الاتزان،

$$A_{\text{B1},f} = \left(\varepsilon_{\text{D}} \frac{p_{\text{D}}}{RT} + \varepsilon_{\text{M}} \frac{p_{\text{M}}}{RT} \right) l_x.$$

بمساواة الامتصاصيتين واختزال $l_x/(RT)$ نحصل على

$$\varepsilon_{\text{D}} P = \varepsilon_{\text{D}} p_{\text{D}} + \varepsilon_{\text{M}} p_{\text{M}}.$$

بما أن الضغط الكلي يبقى P ،

$$P = p_{\text{D}} + p_{\text{M}}.$$

إذن،

$$(\varepsilon_{\text{D}} - \varepsilon_{\text{M}}) p_{\text{M}} = 0.$$

ينتج التفكك كمية غير صفرية من M ، لذا

$$\boxed{\frac{\varepsilon_{\text{D}}}{\varepsilon_{\text{M}}} = 1}.$$

عند ثبات الضغط ودرجة الحرارة، يبقى التركيز المولي الكلي ثابتاً. ولذلك يؤدي تساوي معاملي الامتصاص إلى بقاء الامتصاصية دون تغيير على طول المسار الثابت.

3.3

في الاتجاه y ، يتغير طول المسار مع حركة الجدار المتحرك. مساحة المقطع العرضي S ثابتة، ومن ثم

$$V_0 = S l_{y0}, \quad V = S l_y.$$

لذلك تكون الامتصاصية الابتدائية

$$A_{\text{B2},i} = \varepsilon_{\text{D}} \frac{n_0}{V_0} l_{y0} = \frac{\varepsilon_{\text{D}} n_0}{S}.$$

عند الاتزان،

$$\begin{aligned}
A_{\text{B2},f} &= \left(\varepsilon_{\text{D}} \frac{n_{\text{D}}}{V} + \varepsilon_{\text{M}} \frac{n_{\text{M}}}{V} \right) l_y \\
&= \frac{\varepsilon_{\text{D}} n_{\text{D}} + \varepsilon_{\text{M}} n_{\text{M}}}{S}.
\end{aligned}$$

وعليه، يتطلب تساوي الامتصاصية أن يكون

$$\varepsilon_D n_0 = \varepsilon_D n_D + \varepsilon_M n_M.$$

من النسب الستوكيومترية للتفاعل $D \rightleftharpoons 2M$,

$$n_0 = n_D + \frac{n_M}{2}.$$

بالتعويض بهذه الموازنة نحصل على

$$\varepsilon_D \left(n_D + \frac{n_M}{2} \right) = \varepsilon_D n_D + \varepsilon_M n_M,$$

وبالتالي

$$\left(\frac{\varepsilon_D}{2} - \varepsilon_M \right) n_M = 0.$$

بما أن $n_M > 0$

$$\boxed{\frac{\varepsilon_D}{\varepsilon_M} = 2}.$$

على امتداد هذا الاتجاه، $l_y/V = 1/S$ ، لذا يجب أن يمتص كل مول من D بقدر ما يمتص المولان من M المتكونان منه.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

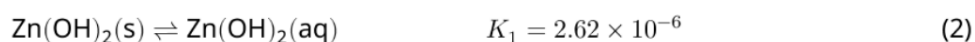
المسألة 4: كيمياء الأكسدة والاختزال للزنك



استُخدم الزنك منذ زمن طويل في السبائك، مثل النحاس الأصفر والصلب. ويُفصل الزنك الموجود في مياه الصرف الصناعي بالترسيب لإزالة سُمية المياه، ثم يُختزل الراسب الناتج لاسترجاع الزنك وإعادة استخدامه في صورته الفلزية.

الجزء A

يُرد اتزان ذوبان هيدروكسيد الزنك $Zn(OH)_2(s)$ عند $25^\circ C$ وثوابت الاتزان ذات الصلة في المعادلات 1-4.



تُعطى ذوبانية الزنك، S ، (تركيز الزنك في محلول مائي مشبع) بالمعادلة 5.

$$S = [\text{Zn}^{2+}(\text{aq})] + [\text{Zn(OH)}_2(\text{aq})] + [\text{Zn(OH)}_4^{2-}(\text{aq})] \quad (5)$$

4.1 عند تحقق الاتزان في المعادلات 1-4، احسب مجال الأس الهيدروجيني pH الذي يكون فيه $[\text{Zn(OH)}_2(\text{aq})]$ الأكبر بين $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]$ و $[\text{Zn(OH)}_4^{2-}(\text{aq})]$.

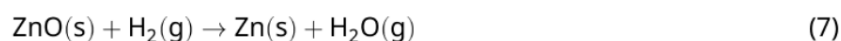
4.2 حُضِرَ محلول مائي مشبع من $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$ عند $\text{pH} = 7.00$ ثم رُشَّحَ. وأُضيف NaOH إلى الرشاحة لرفع أسها الهيدروجيني إلى 12.00. احسب النسبة المئوية المولية للزنك الذي يترسب عند رفع الأس الهيدروجيني من 7.00 إلى 12.00. أهمل التغيرات في الحجم ودرجة الحرارة.

B الجزء

بعد ذلك، يُسخَّن هيدروكسيد الزنك المسترجع للحصول على أكسيد الزنك وفقاً للتفاعل الآتي:



ثم يُختزل أكسيد الزنك إلى زنك فلزي بتفاعله مع الهيدروجين:



4.3 لكي يسير التفاعل (7) مع إبقاء ضغط الهيدروجين عند 1 bar، يلزم خفض الضغط الجزئي لبخار الماء المتولد. احسب الحد الأعلى للضغط الجزئي لبخار الماء الذي يسمح بسير التفاعل (7) عند 300°C . هنا، طاقنا غيبس لتكوين أكسيد الزنك وبخار الماء عند 300°C وضغط 1 bar لجميع الأنواع الغازية هما $\Delta G_{\text{ZnO}}(300^\circ\text{C}) = -2.90 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ و $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(300^\circ\text{C}) = -2.20 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، على الترتيب.

يُستخدم الزنك الفلزي مادةً للقطب السالب (المصعد) في بطاريات الفلز-الهواء. ويتكوّن القطب من Zn و ZnO . ويستخدم تفاعل الأكسدة والاختزال الآتي لتوليد الكهرباء بقوة دافعة كهربائية (e.m.f.) عند 25°C وضغط 1 bar مقدارها E° .



4.4 فُرِغَت بطارية زنك-هواء بتيار مقداره 20 mA لمدة 24 ساعة. احسب التغير في كتلة القطب السالب (المصعد) للبطارية.



جبل فوجي

4.5 ادرس تغير القوة الدافعة الكهربائية لبطارية زنك-هواء تبعاً للبيئة المحيطة. احسب القوة الدافعة الكهربائية عند قمة جبل فوجي، حيث تبلغ درجة الحرارة والارتفاع -38°C (فبراير) و 3776 m ، على الترتيب. ويُمثل الضغط الجوي بالعلاقة

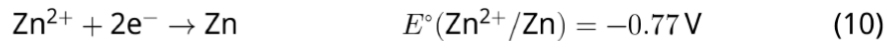
$$P[\text{bar}] = 1.013 \times \left(1 - \frac{0.0065h}{T + 0.0065h + 273.15}\right)^{5.257} \quad (9)$$

عند ارتفاع h [m] ودرجة حرارة T [$^\circ\text{C}$]. تبلغ النسبة المولية للأكسجين في الغلاف الجوي 21%. ويبلغ تغير طاقة غيبس للتفاعل (8)

$$\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^\circ\text{C}) = -3.26 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

عند -38°C وضغط 1 bar.

4.6 احسب تغير طاقة غيبس للتفاعل (6) عند 25°C . لاحظ أن جهدي الاختزال القياسيين، $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ و $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ ، عند 25°C وضغط 1 bar معطيان في (10) و(11)، على الترتيب.



نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- **4.1** : $8.41 \leq \text{pH} \leq 11.80$. يكون النوع المتعادل الذائب الأكثر وفرة على نحو صارم بين الحدين؛ ويتساوى مع نوع آخر عند كل حد.
- **4.2** : يترسب 99.48% من الزنك.
- **4.3** : يبلغ الضغط الحدي لبخار الماء $4.2 \times 10^{-7} \text{ bar}$. ويتطلب الاختزال في الاتجاه الأمامي ضغطاً أدنى من هذا الحد.
- **4.4** : $\Delta m = +0.143 \text{ g}$: تزداد كتلة المصعد.
- **4.5** : $E = 1.68 \text{ V}$.
- **4.6** : $\Delta_r G^\circ = +3.38 \text{ kJ mol}^{-1}$.

الحل

استخدم $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ و $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ و $M(\text{O}) = 16.00 \text{ g mol}^{-1}$. فعالية المواد الصلبة النقية والماء السائل تساوي الواحد؛ وفعاليات الغازات هي p/p° ، حيث $p^\circ = 1 \text{ bar}$.

أسماء الأنواع وصيغ SMILES المستخدمة أدناه هي أيون الزنك(II) $[Zn^{2+}]$ ، وأيون الهيدروكسيد $[OH^-]$ ، وأيون الهيدروجين $[H^+]$ ، والماء O ، والهيدروجين $[H]$ ، والأكسجين $O=O$ ، وهيدروكسيد الصوديوم $[Na^+]$ ، $[OH^-]$. يمكن تمثيل هيدروكسيد الزنك الذائب بصيغة SMILES ذات الروابط التناسقية $[Zn^{2+}]>[OH^-]$ ، ورباعي هيدروكسوزنكات(II) بالصيغة $[Zn^{2+}]>[OH^-]$ ، $[OH^-]>[Zn^{2+}]$ ، $[OH^-]>[OH^-]$. تُغفل هذه التمثيلات تناسق المذيب ولا تُرمز هندسة التناسق رباعية السطوح لرباعي هيدروكسوزنكات. وللأطوار الصلبة بُنى ممتدة بدلاً من صيغ SMILES جزيئية فريدة.

4.1

لتكن

$$x = \frac{[OH^-]}{c^\circ}, \quad c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}.$$

تعطي اتزانات الذوبان الثلاثة

$$\frac{[Zn^{2+}]}{c^\circ} = \frac{K_{sp}}{x^2}, \quad \frac{[Zn(OH)_2]}{c^\circ} = K_1, \quad \frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{c^\circ} = K_2 x^2,$$

حيث

$$K_{sp} = 1.74 \times 10^{-17}, \quad K_1 = 2.62 \times 10^{-6}, \quad K_2 = 6.47 \times 10^{-2}.$$

لكي يكون تركيز النوع المتعادل الذائب هو الأكبر، يجب تحقق الشرطين معاً:

$$K_1 \geq \frac{K_{sp}}{x^2}, \quad K_1 \geq K_2 x^2.$$

ومن ثم،

$$\sqrt{\frac{K_{sp}}{K_1}} \leq x \leq \sqrt{\frac{K_1}{K_2}},$$

أو

$$2.577 \times 10^{-6} \leq x \leq 6.364 \times 10^{-3}.$$

بما أن $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$ ، فإن

$$\text{pH} = 14.00 + \log_{10} x.$$

إذن،

$$\boxed{8.41 \leq \text{pH} \leq 11.80}.$$

عند الحد الأدنى، $[Zn(OH)_2] = [Zn^{2+}]$ ؛ وعند الحد الأعلى، $[Zn(OH)_2] = [Zn(OH)_4^{2-}]$. ويتحقق التفوق الصارم في التركيز داخل المجال.

4.2

التركيز الكلي للزنك الذائب عند الإشباع هو

$$S = c^\circ \left(\frac{K_{sp}}{x^2} + K_1 + K_2 x^2 \right).$$

عند أس هيدروجيني مقداره 7.00، تكون $x = 10^{-7}$ ، لذا

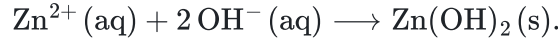
$$\begin{aligned} S_7 &= \left(\frac{1.74 \times 10^{-17}}{10^{-14}} + 2.62 \times 10^{-6} + (6.47 \times 10^{-2})(10^{-14}) \right) \text{mol L}^{-1} \\ &= 1.74262 \times 10^{-3} \text{mol L}^{-1}. \end{aligned}$$

عند أس هيدروجيني مقداره 12.00، تكون $x = 10^{-2}$ ، فنحصل على

$$S_{12} = \left(\frac{1.74 \times 10^{-17}}{10^{-4}} + 2.62 \times 10^{-6} + (6.47 \times 10^{-2})(10^{-4}) \right) \text{mol L}^{-1}$$

$$= 9.09000 \times 10^{-6} \text{mol L}^{-1}.$$

يحدث الترسيب أساساً وفق التفاعل



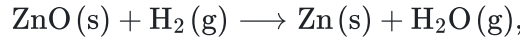
نظراً إلى ثبات الحجم، فإن الكسر المترسب يساوي الانخفاض في التركيز الذائب مقسوماً على قيمته الابتدائية:

$$\begin{aligned} \% \text{ المترسب} &= 100 \left(1 - \frac{S_{12}}{S_7} \right) \\ &= 100 \left(1 - \frac{9.09000 \times 10^{-6}}{1.74262 \times 10^{-3}} \right) \\ &= \boxed{99.48\%}. \end{aligned}$$

يأخذ هذا في الحسبان الزنك الذي يبقى ذائباً على هيئة رباعي هيدروكسوزنكات عند الأس الهيدروجيني النهائي.

4.3

بالنسبة إلى التفاعل



يكون تغير طاقة غيبس القياسي عند 300°C هو

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - \Delta_f G^\circ(\text{ZnO}(\text{s})) \\ &= (-220) - (-290) \\ &= +70.0 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

طاقات غيبس القياسية لتكوّن المواد العنصرية تساوي صفراً. وحاصل التفاعل هو

$$Q = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}/p^\circ}{p_{\text{H}_2}/p^\circ} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}.$$

عند الضغط الحدي، $\Delta_r G = 0$:

$$0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q.$$

باستخدام $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$ و $T = 573.15 \text{ K}$

$$\begin{aligned} p_{\text{H}_2\text{O}, \text{lim}} &= (1 \text{ bar}) \exp \left(-\frac{70000}{8.314(573.15)} \right) \\ &= 4.17 \times 10^{-7} \text{ bar}. \end{aligned}$$

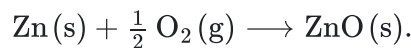
لذلك يتطلب الاختزال في الاتجاه الأمامي

$$\boxed{p_{\text{H}_2\text{O}} < 4.2 \times 10^{-7} \text{ bar}}.$$

وتقابل المساواة حالة الاتزان.

4.4

تفاعل التفريغ الكلي هو



تتغير حالة أكسدة الزنك من 0 إلى +2، ولذلك ينقل كل مول من الزنك المتحول مولين من الإلكترونات.

الشحنة المارة هي

$$Q = It = (0.020 \text{ A})(24 \times 3600 \text{ s}) = 1728 \text{ C}.$$

إذن،

$$n_{\text{Zn,converted}} = \frac{Q}{2F} = \frac{1728}{2(96485)} = 8.955 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

يحتوي القطب على الزنك وأكسيد الزنك كليهما. يبقى الزنك في القطب، بينما تُدمج ذرة أكسجين واحدة مقابل كل ذرة زنك تتأكسد. ومن ثم،

$$\begin{aligned}\Delta m &= n_{\text{Zn,converted}} [M(\text{ZnO}) - M(\text{Zn})] \\ &= n_{\text{Zn,converted}} M(\text{O}) \\ &= (8.955 \times 10^{-3})(16.00) \\ &= \boxed{+0.143 \text{ g}}.\end{aligned}$$

تزداد كتلة المصعد.

4.5

احسب أولاً الضغط الجوي:

$$\begin{aligned}P &= 1.013 \left(1 - \frac{0.0065(3776)}{-38 + 0.0065(3776) + 273.15} \right)^{5.257} \text{ bar} \\ &= 0.6011 \text{ bar}.\end{aligned}$$

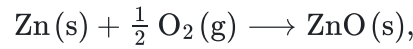
وبالتالي يكون الضغط الجزئي للأكسجين

$$p_{\text{O}_2} = 0.21P = 0.1262 \text{ bar}.$$

عند -38°C ، تكون $T = 235.15 \text{ K}$. استخراج القوة الدافعة الكهربائية القياسية عند هذه الدرجة من طاقة غيبس المعطاة:

$$E^\circ(T) = -\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{2F} = \frac{326000}{2(96485)} = 1.6894 \text{ V}.$$

بالنسبة إلى التفاعل



يكون حاصل التفاعل

$$Q = \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ} \right)^{-1/2}.$$

وبناءً عليه تعطي معادلة نرنست

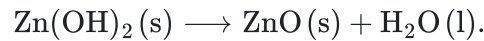
$$\begin{aligned}E &= E^\circ(T) - \frac{RT}{2F} \ln Q \\ &= E^\circ(T) + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ} \right) \\ &= 1.6894 + \frac{8.314(235.15)}{4(96485)} \ln(0.1262) \\ &= 1.6789 \text{ V}.\end{aligned}$$

إذن،

$$\boxed{E = 1.68 \text{ V}}.$$

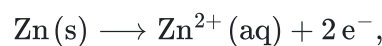
4.6

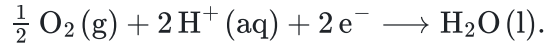
التفاعل المطلوب هو



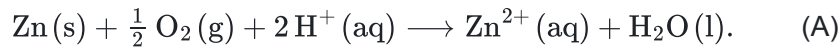
أنشئ دورة هس عند 25°C .

أولاً، اجمع أكسدة الزنك مع اختزال الأكسجين:





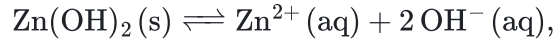
مجموعهما هو



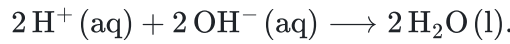
جهد الخلية وطاقة غيبس المقابلة له هما

$$\begin{aligned} E_A^\circ &= 1.23 - (-0.77) = 2.00 \text{ V}, \\ \Delta G_A^\circ &= -2FE_A^\circ = -385.94 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

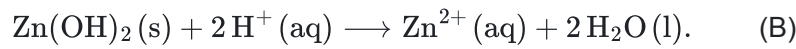
بعد ذلك، اجمع النوبان،



مع التعادل،



التفاعل الناتج هو



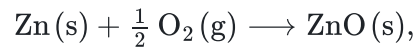
ثابت اتزانته هو

$$K_B = \frac{K_{\text{sp}}}{K_{\text{w}}^2} = \frac{1.74 \times 10^{-17}}{(1.00 \times 10^{-14})^2} = 1.74 \times 10^{11}.$$

ومن ثم،

$$\begin{aligned} \Delta G_B^\circ &= -RT \ln K_B \\ &= -8.314(298.15) \ln(1.74 \times 10^{11}) \\ &= -64.16 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

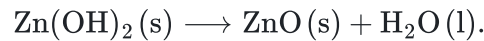
أخيرًا، التفاعل (8) هو



وتكون

$$\Delta G_8^\circ = -2F(1.65) = -318.40 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

بجمع التفاعل (B)، وعكس التفاعل (A)، والتفاعل (8)، تُلغى الأيونات والأكسجين والزنك الفلزي، ولا يتبقى إلا



وعليه،

$$\begin{aligned} \Delta G_6^\circ &= \Delta G_B^\circ - \Delta G_A^\circ + \Delta G_8^\circ \\ &= -64.16 - (-385.94) - 318.40 \\ &= \boxed{+3.38 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

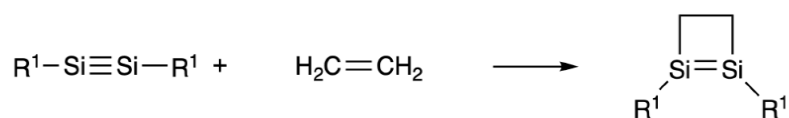
المسألة 5: السيليكون الغامض



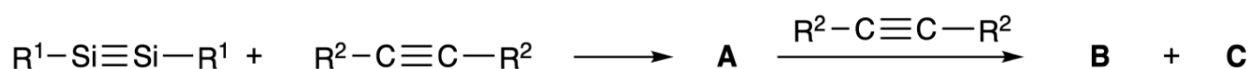
على الرغم من أن السيليكون عنصر من المجموعة 14 أيضًا، شأنه شأن الكربون، فإن خواصهما تختلف اختلافًا كبيرًا.

الجزء A

بخلاف الرابطة الثلاثية بين ذرتي كربون، فإن الرابطة الثلاثية بين ذرتي سيليكون في مركب صيغته $R^1-Si\equiv Si-R^1$ (R: مستبدل عضوي) شديدة النشاط التفاعلي. فعلى سبيل المثال، تتفاعل مع الإيثيلين لتكوين ناتج حلقي يحتوي على حلقة رباعية الأعضاء.



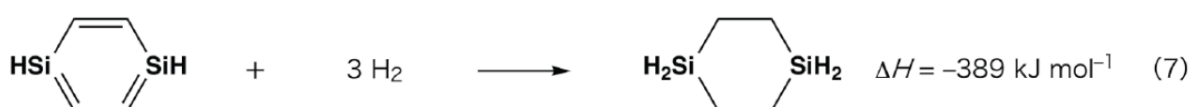
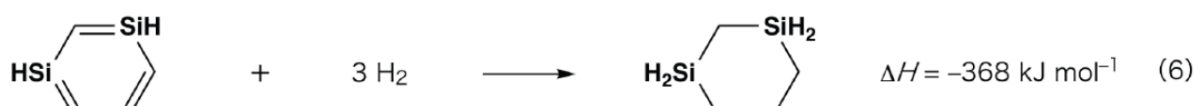
عند معالجة $R^1-Si\equiv Si-R^1$ بالكاين ($R^2-C\equiv C-R^2$)، يتكوّن المركب ذو الحلقة الرباعية **A** بوصفه وسيطًا أوليًا. ويؤدي تفاعل جزيء آخر من $R^2-C\equiv C-R^2$ مع **A** إلى المتماكين **B** و **C**، ولكليهما بنية حلقة مترافقة شبيهة بالبنزين؛ ويُطلق عليهما اسم «ثنائي سيلا بنزين»، ويحتوي كل منهما على حلقة سداسية الأعضاء ويمكن التعبير عن صيغتهما بـ $(R^1-Si)_2(R^2-C)_4$.



يُظهر تحليل الرنين المغناطيسي النووي لـ ^{13}C للهيكليين الحلقيين السداسيين الموافقين Si_2C_4 إشارتين للمركب **B** وإشارة واحدة للمركب **C**.

5.1 ارسم الصيغ البنائية للمركبات **A** و **B** و **C** باستخدام R^1 و R^2 و Si و C ، مع تمثيل أحد تراكيب الرنين الممكنة.

5.2 احسب طاقة التثبيت العطري (ASE) للبنزين والمركب **C** (في حالة $R^1 = R^2 = H$) بوصفها قيمًا موجبة، بالاستعانة بتغير الإنثالبي في بعض تفاعلات هدرجة الأنظمة غير المشبعة الموضحة أدناه (الشكل 1).



الشكل 1

عند تسخين محلول من **C** في الزييلين، يخضع لتماكب ليعطي مزيجاً اتزانياً من المركبين **D** و **E**. وتكون النسبة المولية : **D** : **E** = 1 : 20.0 عند 50.0 °C، و **D** : **E** = 1 : 120.0 عند 120.0 °C.

5.3 احسب ΔH لتحول **D إلى **E**.** افترض أن ΔH لا تعتمد على درجة الحرارة.

يجري التماكب من **C** إلى **D** وإلى **E** عبر تحوّل روابط π إلى روابط σ دون كسر أي من روابط σ . وقد أظهر تحليل الرنين المغناطيسي النووي لـ ^{13}C إشارة واحدة لهيكل Si_2C_4 في **D** وإشارتين للهيكل نفسه في **E**. لا يحتوي هيكل **D** على أي حلقات ثلاثية الأعضاء، بينما يحتوي **E** على حلقتين ثلاثيتي الأعضاء تشتركان في ضلع.

5.4 ارسم الصيغ البنائية للمركبين **D و **E**** باستخدام R^1 و R^2 و Si و C

الجزء B

يستطيع السيليكون تكوين مركبات ذات عدد تناسق مرتفع (< أربعة مستبدلات) مع العناصر الكهروسالبة مثل الفلور. وكما تُستخدم فلوريدات الفلزات غالباً كواشف للفلورة، فإن فلوريدات السيليكون ذات عدد التناسق المرتفع تعمل أيضاً كواشف للفلورة.

أجري تفاعل فلورة CCl_4 باستخدام Na_2SiF_6 على النحو الآتي.

تقييس محلول Na_2SiF_6 :

• التحضير

المحلول المائي **F**: أُذيب 0.855 g من Na_2SiF_6 ($188.053 \text{ g mol}^{-1}$) في الماء (الحجم الكلي: 200 mL).

المحلول المائي **G**: أُذيب 6.86 g من $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ ($568.424 \text{ g mol}^{-1}$) في الماء (الحجم الكلي: 200 mL).

• الإجراء

أُجريت معايرة ترسيبية للمحلول **F** (50.0 mL) بإضافة المحلول **G** قطرة قطرة في وجود برتقالي الزييلينول، الذي يتناسق مع Ce^{3+} ، بوصفه دليلاً. بعد إضافة 18.8 mL من المحلول **G**، يتغير لون المحلول من الأصفر إلى الأرجواني. والراسب المتكوّن مركب ثنائي العناصر يحتوي على Ce^{3+} ، ومركب السيليكون الوحيد الناتج هو $\text{Si}(\text{OH})_4$.

• **1,4 -ثنائي سيلابنزين مستبدل**, $1=C([*:2])C([*:2])=[Si][Si][1:*]$

$.([*:1])C([*:2])=C1[*:2]$

• **5.2 البنزين**, $c1ccccc1$: $ASE = 232 \text{ kJ mol}^{-1}$

• **C**, عندما تكون $R^1 = R^2 = H$: $ASE = 172 \text{ kJ mol}^{-1}$

• **5.3** $\Delta H_{D \rightarrow E} = -10.5 \text{ kJ mol}^{-1}$

• **5.4**

• **1,4 -D-ثنائي سيلابنزين سيكلو[2.2.0]هكسا-2,5-ديين مستبدل**, وهو بنية ثنائي سيلابنزين ديوار, $[1:*]$

$.12C([*:2])=C([*:2])[Si@@]1([*:1])C([*:2])=C2[*:2][@Si]$

• **2,5 -E-ثنائي سيلابنزالين مستبدل**, $[1:*]$: $12[C@@]3([*:2])[C@]1([*:2])[@Si]$

$.[Si@@]3([*:1])C([*:2])=C2[*:2]$

• **5.5**



• **5.6** كلوريد الصوديوم, $[+Na]$: $[-Cl]$: 65.2 g

سداسي فلوروسيليكات الصوديوم الابتدائي, $[+Na]$: $[+Na]$: $F[Si-2](F)(F)(F)(F)F$: $x = 155 \text{ g}$

• **5.7** كلورو ثلاثي فلوروميثان, $FC(F)(F)Cl$: 5.38 g

الحل

5.1 — بُنى A وB وC

يُظهر التفاعل مع الإيثيلين أن الإضافة الحلقية تستهلك إحدى رابطتي π في الرابطة الثلاثية بين ذرتي السيليكون. وعند التفاعل مع ألكاين، تُستهلك رابطة π واحدة من كل رابطة ثلاثية، فتتبقى حلقة رباعية الأعضاء ذات رابطتي $Si=Si$ و $C=C$ متقابلتين.

وعليه، لرسم **A**، ضع ذرتي سيليكون متجاورتين على أحد أضلاع مربع، وذرتي كربون على الضلع المقابل. ارسم هذين الضلعين رابطتين مزدوجتين، والضلعين الآخرين رابطتين أحاديتين. تحمل كل ذرة سيليكون R^1 ، وتحمل كل ذرة كربون R^2 .

بالنسبة إلى النواتج المترافقة سداسية الأعضاء، تعطي المواضع النسبية الممكنة لذرتي السيليكون بيئات الكربون الآتية:

مواضع السيليكون	مواضع الكربون المتكافئة	عدد إشارات ^{13}C
1,2	$3 \equiv 6$; $4 \equiv 5$	2
1,3	2 ; 5 ; $4 \equiv 6$	3
1,4	$2 \equiv 3 \equiv 5 \equiv 6$	1

وعليه، تحدد الإشارتان المرصودتان **B** بوصفه **1,2-ثنائي سيلابنزين**، بينما تحدد الإشارة الواحدة **C** بوصفه **1,4-ثنائي سيلابنزين**.

تكون الرسوم الدقيقة الموافقة لصيغ SMILES في الإجابات كما يأتي:

• **B**: حلقة سداسية الأعضاء مرقمة بالتتابع، توجد فيها ذرتا السيليكون في الموضعين 1 و2، وذرات الكربون في المواضع 3-6. ارسم روابط مزدوجة $1 = 2$ و $3 = 4$ و $5 = 6$.

• **C**: حلقة سداسية الأعضاء توجد فيها ذرتا السيليكون في الموضعين 1 و4. ارسم روابط مزدوجة $1 = 2$ و $3 = 4$ و $5 = 6$.

اربط R^1 بكل ذرة سيليكون، و R^2 بكل ذرة كربون. هذه صيغ كيكوله مساهمة منفردة؛ أما التكافؤ في الرنين المغناطيسي النووي فيتعلق بالجزيئات المترافقة.

5.2 — طاقات التثبيت العطري

المركبان المرجعيان للرابطين المزدوجتين المعزولتين هما الإيثين، $C=C$ ، للرابطة $C=C$ ، والسيلين، $C=[SiH_2]$ ، للرابطة $Si=C$.

طاقة التثبيت الموجبة هي الفرق بين إنثالبي الهدرجة الفعلي والمجموع المتوقع للروابط المزدوجة المعزولة:

$$ASE = \Delta H_{\text{hyd,actual}} - \sum \Delta H_{\text{hyd,isolated}}.$$

بالنسبة إلى البنزين، يحتوي المرجع ذو الروابط المعزولة على ثلاث روابط $C=C$:

$$\Delta H_{\text{hyd,reference}} = 3(-135) = -405 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

باستخدام التفاعل (4)،

$$ASE_{\text{benzene}} = -173 - (-405) = 232 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

بالنسبة إلى **C** ذي المستبدلات الهيدروجينية، يكون الجزيء **1,4-ثنائي سيلابنزين**، $1=CC=[SiH]C=C1[SiH]$ ، يحتوي تركيب كيكوله على رابطتي $Si=C$ ورابطة $C=C$ واحدة:

$$\Delta H_{\text{hyd,reference}} = 2(-213) + (-135) = -561 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

يحدد وجود ذرتي السيليكون في موضعين متقابلين تفاعل هدرجته بأنه التفاعل (7)، حيث $\Delta H = -389 \text{ kJ mol}^{-1}$. ومن ثم،

$$ASE_C = -389 - (-561) = 172 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

5.3 — تغير الإنثالبي لتحول D إلى E

للاتزان $D \rightleftharpoons E$

$$K = \frac{[E]}{[D]}.$$

وعليه،

$$K_1 = 40.0, \quad T_1 = 323.15 \text{ K}, \quad K_2 = 20.0, \quad T_2 = 393.15 \text{ K}.$$

الصيغة المتكاملة لمعادلة فان هوف هي

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

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

$$\Delta H = -\frac{8.314 \ln(20.0/40.0)}{1/393.15 - 1/323.15} = -1.046 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.$$

إذاً،

$$\Delta H_{D \rightarrow E} = -10.5 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

تتفق الإشارة الدالة على انطلاق الحرارة مع ارتفاع نسبة **E** عند درجة الحرارة الأقل.

5.4 — بُنية D و E

احتفظ بترقيم **C**:



يجب أن يبقى كل ضلع في هذه الحلقة السداسية الأصلية رابطة σ . وتحتفظ ذرات السيليكون بمستبدلاتها R^1 ، وذرات الكربون بمستبدلاتها R^2 .

بالنسبة إلى **D**، أضف رابطة أحادية بين ذرتي السيليكون 1 و4. والرابطان المزدوجتان المتبقيتان هما $2 = 3$ و $5 = 6$.

ينتج عن ذلك حلقتان رباعيتا الأعضاء:

$$(1, 2, 3, 4), \quad (1, 4, 5, 6),$$

تتشارك في ضلع Si-Si. ولا توجد حلقات ثلاثية الأعضاء. يجعل التناظر ذرات الكربون الأربع جميعها متكافئة، مما يعطي إشارة الكربون الواحدة المطلوبة.

إذًا، **D** هو بنية ثنائي سيلان بنزين ديوار. ارسم الحلقتين الرباعيتين مطويتين حول رابطة السيليكون-السيليكون المشتركة بينهما؛ فالهيكل الجزيئي غير مستوٍ.

بالنسبة إلى **E**، أضف رابطتين أحاديتين 3 - 1 و 4 - 2، واحتفظ بالرابطة المزدوجة 6 = 5 وحدها.

الحلقتان الثلاثيتان الناتجتان هما



وتتشارك في ضلع الكربون-الكربون 3 - 2. وبيئتا الكربون هما:

- ذرتا الكربون المشبعتان المتكافئتان، 2 و 3؛
- ذرتا الكربون الألكينيتان المتكافئتان، 5 و 6.

يعطي ذلك إشارتي الكربون المطلوبتين. ولذلك فإن **E** هو **2,5-ثنائي سيلان بنزالين**. ارسم مثلي SiC₂ مشتركين في ضلع الكربون-الكربون، مع وصل رأسي السيليكون أيضًا عبر المسار 4 - 5 = 6 - 1 المحتوي على C=C. وهذه بنية قفصية مطوية.

يحافظ كلا التركيبين على روابط σ الست جميعها في الحلقة الأصلية، ويستوفي تكافؤ كل ذرة في الهيكل.

5.5 — تفاعل الترسيب

كمية سداسي فلوروسيليكات الصوديوم في الجزء المعايير من **F** هي

$$n_F = \frac{0.855 \text{ g}}{188.053 \text{ g mol}^{-1}} \frac{50.0}{200} = 1.13665 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

كمية السيريوم(III) المضافة عند نقطة النهاية هي

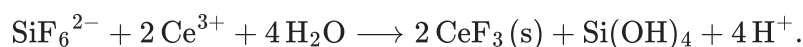
$$n_{Ce} = 2 \frac{6.86 \text{ g}}{568.424 \text{ g mol}^{-1}} \frac{18.8}{200} = 2.26887 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

وبناءً على ذلك،

$$\frac{n_{Ce}}{n_F} = 1.996 \approx 2.$$

إذًا، يتفاعل أيونان من السيريوم(III) مع كل أيون سداسي فلوروسيليكات. والراسب ثنائي العناصر هو **فلوريد السيريوم(III)**، CeF₃، الذي يحتوي على ذرات الفلور الست في وحدتين صيغيتين من الراسب.

المعادلة الأيونية الصافية هي



بإعادة إدراج أيونات الصوديوم والكبريتات نحصل على



للأنواع الكيميائية المستخدمة هنا الأسماء وصيغ SMILES الآتية:

الاسم	SMILES
كبريتات السيريوم(III)	S(=O)(=O)[O-].[O-]S(=O)(=O)[O-].[O-]S(=O)(=O)[O-].[Ce+3].[Ce+3][O-]
فلوريد السيريوم(III)	[F-].[F-].[F-].[Ce+3]
حمض الأورثوسيليسيك	O[Si](O)(O)O
كبريتات الصوديوم	S(=O)(=O)[O-].[O-].[+Na].[+Na]
حمض الكبريتيك	OS(=O)(=O)O

الاسم	SMILES
الماء	O
أيون سداسي فلوروسيليكات(-2)	F[Si-2](F)(F)(F)(F)F
أيون السيريوم(III)	[Ce+3]
أيون الهيدروجين، أو البروتون	[+H]

تعبّر صيغة SMILES للأملح، ذات المكونات غير المتصلة، عن التركيب والشحنات لا عن البنية البلورية. لأيون سداسي فلوروسيليكات تناسق ثماني السطوح، لا ترمّزه صيغة SMILES هذه صراحةً.

5.6 — كلوريد الصوديوم الناتج وسداسي فلوروسيليكات الصوديوم الابتدائي

من طريقة التحضير المذكورة، يكون تركيز الوحدات الصيفية في **G** هو

$$c_G = \frac{6.86/568.424}{0.200} = 0.0603423 \text{ mol L}^{-1}.$$

تثبت معادلة المعايرة الموزونة وجود نسبة مولية 1:1 بين Na_2SiF_6 و $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$.

النوعان الكيميائيان المشاركان في التحلل المائي هما **رباعي فلوريد السيليكون**، $\text{F}[\text{Si}](\text{F})(\text{F})\text{F}$ ، و**حمض سداسي فلوروسيلييك**، الذي يُمثّل شكلياً في صورته الأيونية بـ $[\text{F}[\text{Si}-2](\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}].[+\text{H}].[+\text{H}]$. وثنائي أكسيد السيليكون مادة صلبة ذات شبكة ممتدة، وليست له صيغة SMILES لجزيء منفصل. للمحلول **J** بأكمله،

$$n_J(\text{Na}_2\text{SiF}_6) = c_G(0.0616 \text{ L}) = 3.71708 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

من معادلة التحلل المائي المعطاة،



كانت العينة ذات الحجم 10 mL من **H** تحتوي أصلاً على

$$n_{10 \text{ mL}}(\text{SiF}_4) = \frac{3}{2}n_J = 5.57563 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

لذلك كان المحلول الكامل، البالغ حجمه 1.00 L، يحتوي على

$$n_{\text{الكي}}(\text{SiF}_4) = 5.57563 \times 10^{-3} \frac{1000}{10} = 0.557563 \text{ mol}.$$

تزود كل وحدة صيفية مستهلكة من Na_2SiF_6 المركب SiF_4 بذرة سيليكون واحدة. وعليه،

$$n_{\text{reacted}}(\text{Na}_2\text{SiF}_6) = 0.557563 \text{ mol}.$$

توجد ذرتا الصوديوم فيها ضمن كلوريد الصوديوم المُزال بالترشيح:

$$n(\text{NaCl}) = 2(0.557563) = 1.11513 \text{ mol}.$$

باستخدام $M(\text{NaCl}) = 58.44 \text{ g mol}^{-1}$ ،

$$m(\text{NaCl}) = 1.11513(58.44) = 65.2 \text{ g}.$$

تحتوي العينة ذات الحجم 100 mL من **K** على

$$n_{100 \text{ mL}}(\text{Na}_2\text{SiF}_6) = c_G(0.0444 \text{ L}) = 2.67920 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

بما أن الحجم الكلي لـ **K** هو 10.0 L،

$$n_{\text{unreacted}}(\text{Na}_2\text{SiF}_6) = 2.67920 \times 10^{-3} \frac{10.0}{0.100} = 0.267920 \text{ mol}.$$

كانت الكمية الابتدائية لمجموع كميتي المادة المتفاعلة وغير المتفاعلة:

$$n_{\text{initial}} = 0.557563 + 0.267920 = 0.825482 \text{ mol.}$$

ومن ثم،

$$x = 0.825482(188.053) = 155.234 \text{ g} \approx 155 \text{ g}.$$

5.7 — كتلة كلورو ثلاثي فلوروميثان

الكاشف الابتدائي هو رباعي كلوروميثان، $\text{ClC}(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$.

تعطي قسمة تكامل كل إشارة في الرنين المغناطيسي النووي على عدد ذرات الفلور في الجزيء النسب المولية للجزيئات:

الناتج	الاسم وصيغة SMILES	الكمية النسبية
CFCl_3	ثلاثي كلورو فلوروميثان، $\text{FC}(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$	$45.0/1 = 45.0$
CF_2Cl_2	ثنائي كلورو ثنائي فلوروميثان، $\text{FC}(\text{F})(\text{Cl})\text{Cl}$	$65.0/2 = 32.5$
CF_3Cl	كلورو ثلاثي فلوروميثان، $\text{FC}(\text{F})(\text{F})\text{Cl}$	$18.0/3 = 6.0$
CF_4	رباعي فلوروميثان، $\text{FC}(\text{F})(\text{F})\text{F}$	$2.0/4 = 0.5$

وعليه، فإن الكسر المولي لكلورو ثلاثي فلوروميثان بين النواتج الكربونية المفلورة هو

$$y(\text{CF}_3\text{Cl}) = \frac{6.0}{45.0 + 32.5 + 6.0 + 0.5} = \frac{1}{14}.$$

كانت كتلة رباعي كلوروميثان الابتدائي التي تفاعلت هي

$$m_{\text{reacted}}(\text{CCl}_4) = 500.0(1 - 0.778) = 111.0 \text{ g.}$$

باستخدام $M(\text{CCl}_4) = 153.81 \text{ g mol}^{-1}$

$$n_{\text{reacted}}(\text{CCl}_4) = \frac{111.0}{153.81} = 0.721670 \text{ mol.}$$

يحتوي كل ناتج كربوني مفلور على ذرة كربون واحدة، لذا فإن مجموع كمياتها يساوي كمية رباعي كلوروميثان المستهلكة:

$$n(\text{CF}_3\text{Cl}) = \frac{0.721670}{14} = 0.0515478 \text{ mol.}$$

عند استخدام $M(\text{CF}_3\text{Cl}) = 104.46 \text{ g mol}^{-1}$

$$m(\text{CF}_3\text{Cl}) = 0.0515478(104.46) = 5.38 \text{ g}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 6: كيمياء الحالة الصلبة للفلزات الانتقالية



بركان في جزيرة ساكورا جيمما

الجزء A

تُعدّ اليابان من البلدان التي تضم أكبر عدد من البراكين في العالم. عندما تتبلور معادن السيليكات من الصهارة، يندمج جزء من أيونات الفلزات الانتقالية (M^{n+}) الموجودة في الصهارة في معادن السيليكات. تتناسق أيونات M^{n+} المدروسة في هذه المسألة مع أيونات الأكسيد (O^{2-})، وتتخذ في الصهارة هندسة رباعية السطوح (T_d) ذات عدد تناسق أربعة، وفي معادن السيليكات هندسة ثمانية السطوح (O_h) ذات عدد تناسق ستة، ويكون التوزيع الإلكتروني في كلتا الحالتين عالي اللف المغزلي. يمكن التعبير عن معامل توزيع M^{n+} بين معادن السيليكات والصهارة، D ، بالعلاقة:

$$D = \frac{[M]_s}{[M]_l}$$

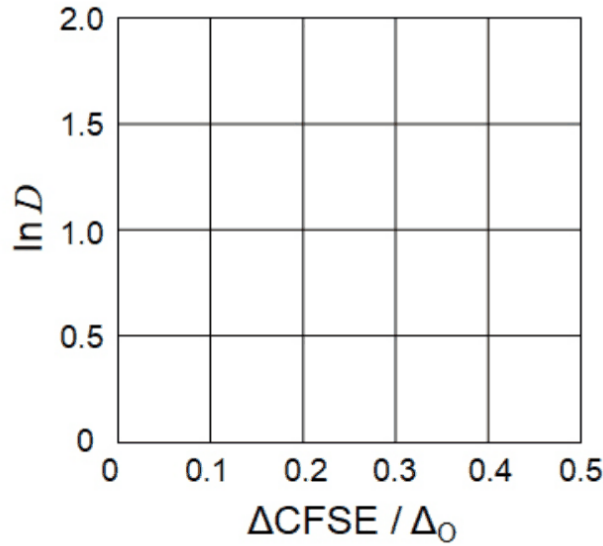
حيث يمثل $[M]_s$ و $[M]_l$ تركيزي M^{n+} في معادن السيليكات والصهارة، على الترتيب. يبيّن الجدول أدناه قيم D لكل من Cr^{2+} و Mn^{2+} على سبيل المثال.

Mn^{2+}	Cr^{2+}	
1.1	7.2	D

ليكن Δ_O و $CFSE^O$ فرق الطاقة بين مدارات d لأيون M^{n+} وطاقة الاستقرار بفعل المجال البلوري في مجال O_h ، على الترتيب. وليكن Δ_T و $CFSE^T$ الكميتين المناظرتين في مجال T_d .

6.1 احسب $|CFSE^O - CFSE^T| = \Delta CFSE$ بدلالة Δ_O لكل من Cr^{2+} و Mn^{2+} و Co^{2+} ؛ وافترض أن $\Delta_T = 4/9 \Delta_O$.

6.2 تلاحظ علاقة خطية عند رسم $\ln D$ بدلالة $\Delta CFSE / \Delta_O$ في نظام الإحداثيات الديكارتية الموضّح أدناه. قدّر D لأيون Co^{2+} .



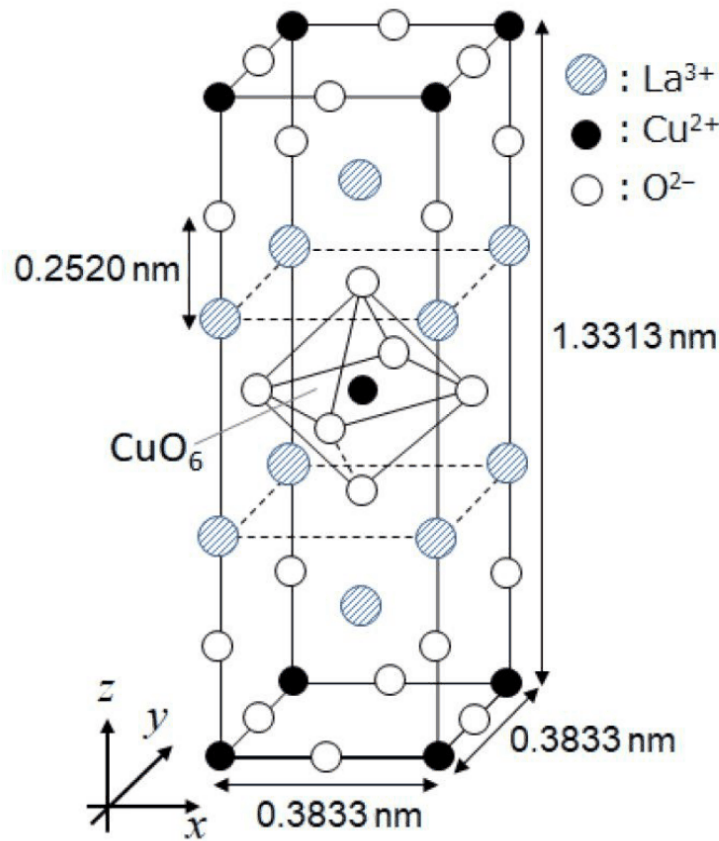
تتبلور أكاسيد الفلزات MO (M: Ca أو Ti أو V أو Mn أو Co) في بنية الملح الصخري، حيث يتخذ M^{n+} هندسة O_h ذات توزيع إلكتروني عالي اللف المغزلي. تتحكم في إنتالبيّة الشبكة البلورية لهذه الأكاسيد أساساً تأثيرات كولوم المعتمدة على أنصاف أقطار الأيونات وشحناتها، مع بعض الإسهامات من طاقة الاستقرار بفعل المجال البلوري CFSE لأيون M^{n+} في مجال O_h .

6.3 اختر المجموعة المناسبة من قيم إنتالبيّة الشبكة البلورية [kJ mol^{-1}] من أحد الخيارات (a) إلى (f).

CoO	MnO	VO	TiO	CaO	
3916	3810	3913	3878	3460	(a)
3913	3810	3878	3916	3460	(b)
3878	3810	3916	3913	3460	(c)
3916	3460	3913	3878	3810	(d)
3913	3460	3878	3916	3810	(e)
3878	3460	3916	3913	3810	(f)

الجزء B

يتبلور أكسيد مختلط **A**، يحتوي على La^{3+} و Cu^{2+} ، في خلية وحدة رباعية موضّحة في الشكل 1. في ثماني السطوح $[\text{CuO}_6]$ ، يكون طول الرابطة Cu–O على امتداد المحور z (l_z) أكبر منه على امتداد المحور x (l_x)، وتتحرف هندسة $[\text{CuO}_6]$ عن هندسة O_h المنتظمة. يزيل هذا التشوّه انحلال مداري e_g (d_{z^2} و $d_{x^2-y^2}$).



الشكل 1

يمكن تحضير **A** بالتحلل الحراري (الانحلال الحراري) للمعقد **B**، الذي يتكوّن بمزج كلوريدات الفلزات في محلول مائي مخفّف من الأمونيا يحتوي على حمض السكويريك $C_4H_2O_4$ ، وهو حمض ثنائي البروتون. يُظهر سلوك التحلل الحراري للمعقد **B** في الهواء الجاف فقداناً في الكتلة مقداره 29.1% حتى $200^\circ C$ بسبب فقدان ماء التبلور، يتبعه فقدان آخر في الكتلة حتى $700^\circ C$ بسبب انطلاق CO_2 . يبلغ الفقد الكلي في الكتلة أثناء تكوّن **A** من **B** مقدار 63.6%. ينبغي ملاحظة أن الماء و CO_2 هما فقط ما ينطلق في تفاعل التحلل الحراري.

6.4 اكتب الصيغتين الكيميائيتين لكل من **A** و **B**.

6.5 احسب l_x و l_z باستخدام الشكل 1.

6.6 بالنسبة إلى Cu^{2+} في ثماني السطوح المشوّه $[CuO_6]$ في **A** الموضّح في الشكل 1، اكتب اسمي مداري e_g المنفصلين (i) و(ii)، وارسم التوزيع الإلكتروني في المربع المنقّط في ورقة إجابتك.

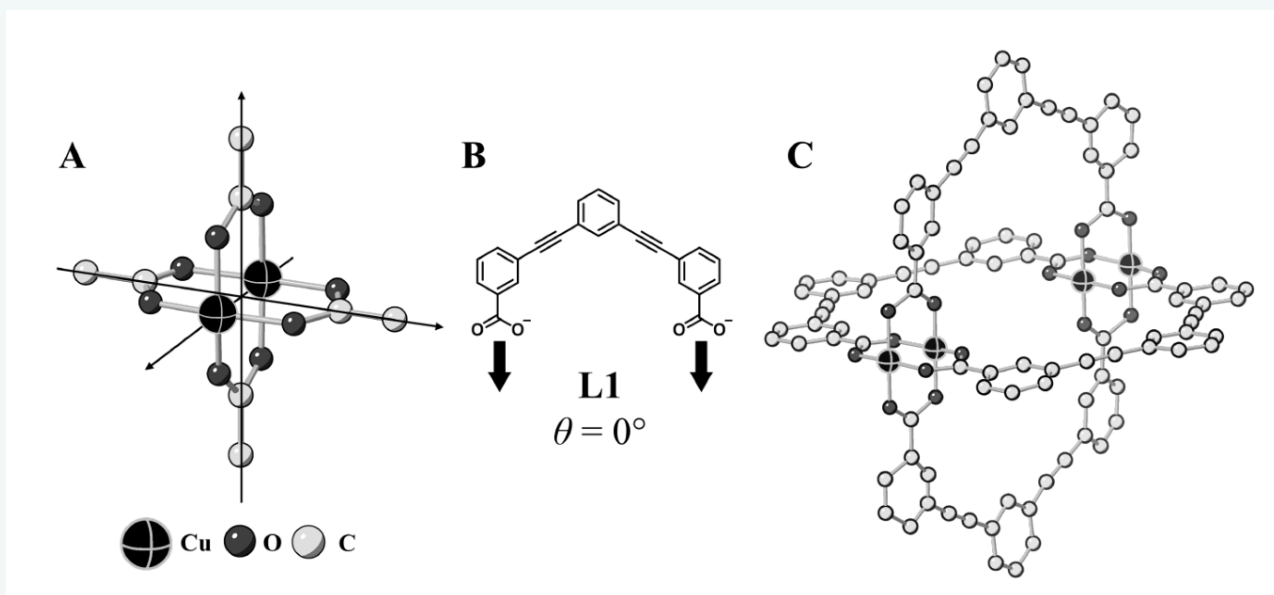
المركّب **A** عازل. عندما يحلّ أيون واحد من Sr^{2+} محلّ أيون واحد من La^{3+} ، تتولّد في الشبكة البلورية فجوة واحدة يمكنها توصيل الكهرباء. ونتيجة لذلك، يُظهر **A** المطعّم بأيونات Sr^{2+} موصلية فائقة دون K 38. عندما أُجري تفاعل إذلال للمركّب **A**، تولّدت $2.05 \times 10^{27} m^{-3}$ فجوة.

6.7 احسب النسبة المئوية لأيونات Sr^{2+} التي حلّت محلّ La^{3+} اعتماداً على النسبة المولية في تفاعل الإذلال. لاحظ أن تكافؤات الأيونات المكوّنة والبنية البلورية لا تتغير بتفاعل الإذلال.

الجزء C

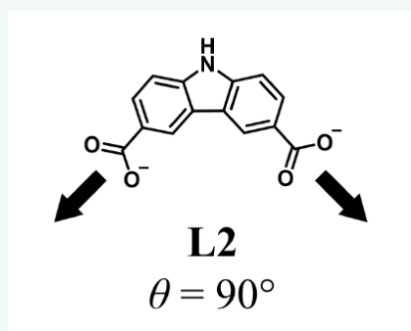
يتكوّن $Cu_2(CH_3CO_2)_4$ من أربعة أيونات $CH_3CO_2^-$ متناسقة مع أيونين من Cu^{2+} (الشكل 2A). يتمتّع $Cu_2(CH_3CO_2)_4$ بدرجة عالية من التناظر البنيوي، وله محوران يميّزان بذرات الكربون في أيونات $CH_3CO_2^-$ الأربعة، ومحور يمرّ بأيوني Cu^{2+} ، وجميع هذه المحاور متعامدة بعضها مع بعض. عند استخدام ربيطة ثنائية الكربوكسيلات بدلاً من $CH_3CO_2^-$ ،

يتكوّن «معدّ قفصي». يتكوّن المعدّ القفصي $\text{Cu}_4(\text{L}_1)_4$ من ثنائي الكربوكسيلات المستوي **L1** (الشكل 2B) و Cu^{2+} (الشكل 2C). تحدّد الزاوية θ بين اتجاهيّ تناسق مجموعتي الكربوكسيلات، المشار إليهما بالسهمين في الشكل 2B، بنية المعدّ القفصي. تبلغ θ للربطة **L1** مقدار 0° . لاحظ أن ذرات الهيدروجين غير موضّحة في الشكل 2.

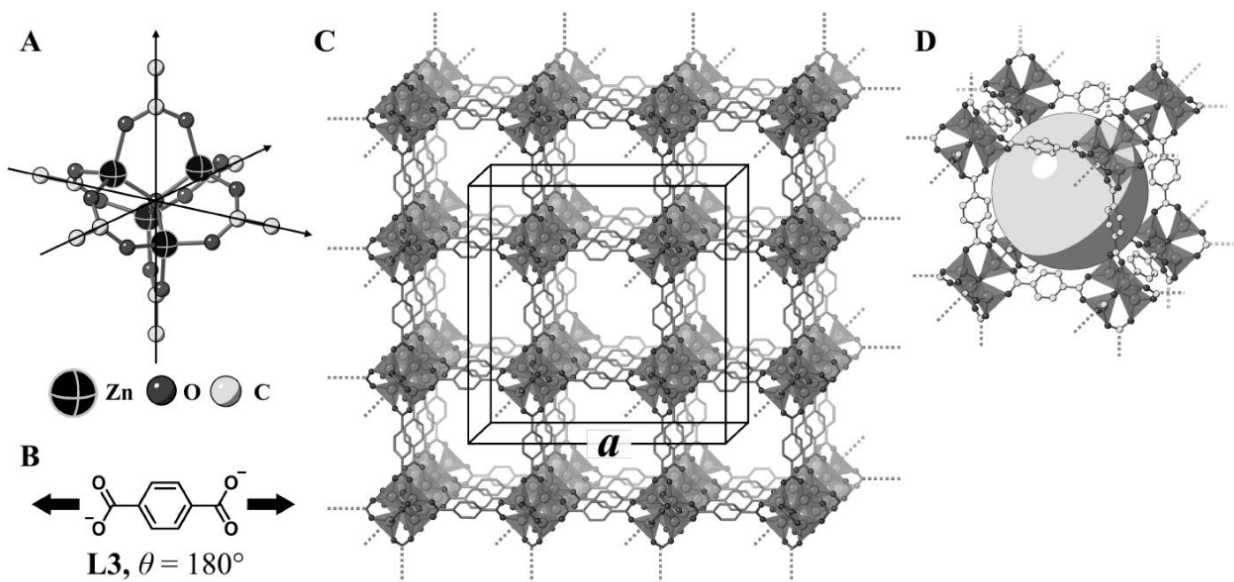


الشكل 2

6.8 تكون الزاوية θ لثنائي الكربوكسيلات المستوي **L2** أدناه ثابتة عند 90° . إذا كانت صيغة المعدّ القفصي المتكوّن من **L2** و Cu^{2+} هي $\text{Cu}_n(\text{L}_2)_m$ ، فأعط أصغر زوج من الأعداد الصحيحة لـ n و m . افترض أن مجموعات CO_2^- في **L2** وحدها هي التي تكوّن رابطة تناسقية مع أيونات Cu^{2+} .



يحتوي معدّ الزنك $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ على أربعة أيونات Zn^{2+} ذات هندسة رباعية السطوح، وستة أيونات CH_3CO_2^- ، وأيون واحد من O^{2-} (الشكل 3A). في $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ ، يقع O^{2-} عند نقطة الأصل، وتكون المحاور الثلاثة المارّة بذرات الكربون في CH_3CO_2^- متعامدة بعضها مع بعض. عند استخدام p -بنزين ثنائي الكربوكسيلات (الشكل **L3**، 3B، $\theta = 180^\circ$) بدلاً من CH_3CO_2^- ، ترتبط عناقيد Zn^{2+} بعضها ببعض لتكوّن مادة صلبة بلورية (**X**) تُسمّى «بوليمراً تناسقياً مسامياً» (الشكل 3C). صيغة **X** هي $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{L}_3)_3]_n$ ، وله بنية بلورية مكعبة ذات مسام نانوية الحجم. يُمثّل أحد المسام بكرة في الشكل 3D، ويمثّل كل عنقود رباعي السطوح من Zn^{2+} بمتعدد سطوح رمادي داكن في الشكلين 3C و 3D. لاحظ أن ذرات الهيدروجين غير موضّحة في الشكل 3.



الشكل 3

6.9 للمركب **X** خلية وحدة مكعبة طول ضلعها a (الشكل 3C)، وكثافته 0.592 g cm^{-3} . احسب a بوحدة [cm].

6.10 يحتوي **X** على عدد كبير من المسام، ويمكن أن يستوعب 1 g من **X** مقدار $3.0 \times 10^2 \text{ mL}$ من غاز CO_2 في المسام عند 1 bar و 25°C . احسب متوسط عدد جزيئات CO_2 في كل مسام.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- **6.1** $\frac{4}{15} \Delta_o : \text{Co}^{2+} : 0 : \text{Mn}^{2+} : \frac{19}{45} \Delta_o : \text{Cr}^{2+}$
- **6.2** $D(\text{Co}^{2+}) \approx [3.6]$
- **6.3** الخيار (a): $3460, 3878, 3913, 3810, 3916 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، على الترتيب.
- **6.4** $\boxed{\text{B} = \text{La}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)_4 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}}$ ؛ $\boxed{\text{A} = \text{La}_2\text{CuO}_4}$
- **6.5** $\boxed{l_x = 0.1917 \text{ nm}, \quad l_z = 0.2068 \text{ nm}}$
- **6.6** مستوى e_g الأعلى: $d_{x^2-y^2}$ ، إلكترون واحد؛ مستوى e_g الأدنى: d_{z^2} ، إلكترونان. المدارات الثلاثة المشتقة من t_{2g} جميعها مشغولة بالإلكترونين لكل منها.
- **6.7** تُستبدل $[10.0\%]$ من مواقع La الأصلية؛ وتكون الصيغة التقريبية $\text{La}_1 \cdot 80 \text{Sr}_0 \cdot 20 \text{CuO}_4$.
- **6.8** $\boxed{n = m = 12}$ ، مما يعطي $\text{Cu}_{12}(\text{L}_2)_{12}$.
- **6.9** $\boxed{a = 2.59 \times 10^{-7} \text{ cm}}$
- **6.10** لكل مسام CO_2 جزيئاً من $[9.3]$ ، في المتوسط.

الحل

بالنسبة إلى المواد الصلبة الممتدة والتجمعات التناسقية، تحدّد صيغ SMILES أذناه الأيونات والربيطات المكوّنة لها. وتُوصف ترتيباتها الفراغية وروابطها على نحو منفصل؛ إذ لا ترمّز صيغ SMILES للمكوّنات الشبكية الدورية أو هندسة القفص.

6.1 — طاقات الاستقرار بفعل المجال البلوري

أيونات الفلزات هي الكروم(II)، Cr^{2+} ، [Cr+2]؛ والمنغنيز(II)، Mn^{2+} ، [Mn+2]؛ والكوبالت(II)، Co^{2+} ، [Co+2]. وتوزيعاتها الإلكترونية هي d^4 و d^5 و d^7 ، على الترتيب.

باعتبار مركز ثقل طاقات المدارات مستوى الصفر، تكون طاقات المدارات في المجال ثماني السطوح

$$E(t_{2g}) = -\frac{2}{5}\Delta_O, \quad E(e_g) = +\frac{3}{5}\Delta_O,$$

بينما تكون طاقات المدارات في المجال رباعي السطوح

$$E(e) = -\frac{3}{5}\Delta_T, \quad E(t_2) = +\frac{2}{5}\Delta_T.$$

يؤدي ملء جميع المدارات وفق التوزيعات المحددة عالية اللف المغزلي إلى:

الأيون	التوزيع في المجال ثماني السطوح	CFSE ^O	التوزيع في المجال رباعي السطوح	CFSE ^T
d^4, Cr^{2+}	$t_{2g}^3 e_g^1$	$-\frac{3}{5}\Delta_O$	$e^2 t_2^2$	$-\frac{2}{5}\Delta_T$
d^5, Mn^{2+}	$t_{2g}^3 e_g^2$	0	$e^2 t_2^3$	0
d^7, Co^{2+}	$t_{2g}^5 e_g^2$	$-\frac{4}{5}\Delta_O$	$e^4 t_2^3$	$-\frac{6}{5}\Delta_T$

باستخدام $\Delta_T = \frac{4}{9}\Delta_O$

$$\Delta\text{CFSE}(\text{Cr}^{2+}) = \left| -\frac{3}{5} + \frac{2}{5} \frac{4}{9} \right| \Delta_O = \left[\frac{19}{45} \Delta_O \right],$$

$$\Delta\text{CFSE}(\text{Mn}^{2+}) = [0],$$

$$\Delta\text{CFSE}(\text{Co}^{2+}) = \left| -\frac{4}{5} + \frac{6}{5} \frac{4}{9} \right| \Delta_O = \left[\frac{4}{15} \Delta_O \right].$$

لا تتغير أعداد الإلكترونات المزدوجة بين الهندستين لكل أيون، ولذلك يُلغى أي حدّ لطاقة الازدواج في هذه الفروق.

6.2 — معامل توزيع الكوبالت(II)

نضع

$$x = \frac{\Delta\text{CFSE}}{\Delta_O}, \quad y = \ln D.$$

النقطتان المعلومتان هما

$$\text{Mn}^{2+} : (0, \ln 1.1) = (0, 0.09531),$$

$$\text{Cr}^{2+} : \left(\frac{19}{45}, \ln 7.2 \right) = (0.42222, 1.97408).$$

ومن ثم، فإن الخط المستقيم الذي ينبغي رسمه على المحاور المعطاة هو

$$y = 0.09531 + 4.44972x.$$

للكوبالت(II)، $x = 4/15$ ، ولذلك

$$\begin{aligned} \ln D_{\text{Co}^{2+}} &= \ln 1.1 + \frac{4/15}{19/45} (\ln 7.2 - \ln 1.1) \\ &= \ln 1.1 + \frac{12}{19} \ln \left(\frac{7.2}{1.1} \right) \\ &= 1.28190. \end{aligned}$$

وعليه،

$$D_{\text{Co}^{2+}} = e^{1.28190} = 3.6035 \approx 3.6.$$

على الرسم البياني، حدّد نقطة الكوبالت عند (0.267, 1.282) تقريبًا.

6.3 — إنتالبيات الشبكة البلورية

تحتوي الأكاسيد الخمسة جميعها على أيونات فلزية ثنائية التكافؤ وأيونات الأكسيد، O^{2-} ، [O-2]. وتوزيعاتها الإلكترونية ذات الصلة هي:

الأكسيد واسمه	SMILES للمكونات الأيونية	توزيع الفلز	CFSE في المجال ثماني السطوح
CaO، أكسيد الكالسيوم	[O-2] . [Ca+2]	d^0	0
TiO، أكسيد التيتانيوم(II)	[O-2] . [Ti+2]	d^2	$-0.8\Delta_o$
VO، أكسيد الفاناديوم(II)	[O-2] . [V+2]	d^3	$-1.2\Delta_o$
MnO، أكسيد المنغنيز(II)	[O-2] . [Mn+2]	d^5 عالي اللف المغزلي	0
CoO، أكسيد الكوبالت(II)	[O-2] . [Co+2]	d^7 عالي اللف المغزلي	$-0.8\Delta_o$

الشبكات بنيت ممتدة من نوع الملح الصخري، يُحاط فيها كل فلز بستة أيونات أكسيد مرتبة على هيئة ثماني السطوح.

لا يملك الكالسيوم(II) ولا المنغنيز(II) عالي اللف المغزلي طاقة استقرار بفعل المجال البلوري. ويؤدي الحجم الأصغر لأيون المنغنيز(II) إلى تجاذب كولومبي أقوى، ولذلك

$$U(\text{CaO}) < U(\text{MnO}).$$

وهذا يستبعد الخيارات (d)–(f).

للتيتانيوم(II) والكوبالت(II) معامل CFSE نفسه، بينما يعطي أيون الكوبالت(II)، الذي يأتي لاحقاً في السلسلة ويكون أصغر حجماً، ترابطاً كهروستاتيكياً أقوى. ومن ثم

$$U(\text{CoO}) > U(\text{TiO}),$$

وهذا يحدّد (a) من بين الخيارات المتبقية. كما أن CFSE الأكبر مقداراً للفاناديوم(II) ذي التوزيع d^3 تؤيد أن تكون قيمة VO أعلى من قيمة TiO.

إذاً، قيم إنتالبيّة الشبكة البلورية الموجبة الواردة في السؤال هي

	CaO	TiO	VO	MnO	CoO
$U/(\text{kJ mol}^{-1})$	3460	3878	3913	3810	3916

6.4 — صيغتا A وB

نعدّ أولاً الأيونات في خلية الوحدة، مع مراعاة اشتراكها مع الخلايا المجاورة.

النوع الكيميائي	العدد في الشكل 1	العدد في كل خلية وحدة
Cu^{2+}	ثمانية رؤوس وموقع داخلي واحد	$8(\frac{1}{8}) + 1 = 2$
La^{3+}	ثمانية مواقع على الحواف وموقعان داخليان	$8(\frac{1}{4}) + 2 = 4$
O^{2-}	ستة عشر موقعاً على الحواف، وأربعة مواقع على الأوجه، وموقعان داخليان	$16(\frac{1}{4}) + 4(\frac{1}{2}) + 2 = 8$

وعليه، فإن تركيب خلية الوحدة هو $\text{La}_4\text{Cu}_2\text{O}_8$ ، ممّا يعطي

$$\mathbf{A} = \text{La}_2\text{CuO}_4.$$

هذا هو أكسيد اللانثانوم(III) والنحاس(II)، ويُسمّى أيضاً كوبرات اللانثانوم. وأيوناته المكوّنة هي اللانثانوم(III)، [La+3]؛

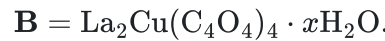
والنحاس(II)، [Cu+2]؛ والأكسيد، [O-2]. وصيغة SMILES الأيونية التي تبين التركيب فقط هي [Cu+2] . [La+3] . [La+3] . [O-2] . [O-2] . [O-2] . [O-2]

لحمض السكويريك، $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ ، صيغة SMILES هي $\text{O}=\text{C1C}(=\text{O})\text{C}(\text{O})=\text{C1O}$. وربيطته المنزوعة البروتونين هي أنيون السكويرات ثنائي الشحنة، $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ ، $\text{O}=\text{C1C}(=\text{O})\text{C}([O-])=\text{C1}[O-]$ ، وتبين صيغة SMILES هذه إحدى صيغ الرنين.

مجموع شحنات الفلزات في كل وحدة La_2Cu هو

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

مما يتطلب أربعة أنيونات سكويرات ثنائية الشحنة. لذلك نكتب



باستخدام الكتل الذرية المعتادة،

$$M_A = 2(138.91) + 63.55 + 4(16.00) = 405.37 \text{ g mol}^{-1}.$$

بما أن المتبقي النهائي يمثل $36.4\% = 100 - 63.6$ من الكتلة الابتدائية،

$$M_B = \frac{405.37}{0.364} = 1113.65 \text{ g mol}^{-1}.$$

يمثل ماء التبلور 29.1% من هذه الكتلة:

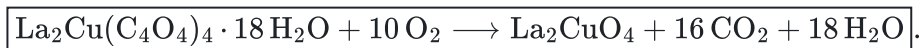
$$x = \frac{0.291(1113.65)}{18.016} = 17.99 \approx 18.$$

إذاً



وهو سكويرات اللانثانوم(III) والنحاس(II) ثماني عشر الهيدرات. مكوناته هي أيونان من $[\text{La}+3]$ ، وأيون واحد من $[\text{Cu}+2]$ ، وأربعة أنيونات سكويرات ثنائية الشحنة ذات صيغة SMILES المذكورة أعلاه، وثمانية عشر جزيئاً من الماء، O. لا تحدد الصيغة الأولية جميع الروابط بين الفلزات والربيطات في B.

معادلة التحلل الحراري الكلية الموزونة في الهواء هي



هنا يُمثل ثنائي الأكسجين بـ $\text{O}=\text{O}$ ، وثنائي أكسيد الكربون بـ $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ، والماء بـ O.

امتصاص الأكسجين ضروري: فصافي فقدان الكتلة أثناء الأكسدة يساوي كتلة ثنائي أكسيد الكربون المنطلق مطروحاً منها كتلة الأكسجين الممتص. عند $M_B = 1113.818 \text{ g mol}^{-1}$ ، تكون قيم الفقد المتوقعة

$$\frac{18(18.016)}{1113.818} \times 100 = 29.115\%,$$

و

$$\left(1 - \frac{405.37}{1113.818}\right) \times 100 = 63.605\%,$$

وتتفق كلتاهما مع القيم المعطاة.

6.5 — مسافات النحاس-الأكسجين

على امتداد x ، يقع الأكسجين في منتصف المسافة بين مواقع النحاس المتجاورة:

$$l_x = \frac{0.3833}{2} = \boxed{0.1917 \text{ nm}}.$$

على امتداد z ، تفصل بين مستويات النحاس المتجاورة مسافة $c/2$. وتقع المسافة المبيّنة 0.2520 nm بين مستويي الأكسجين القمّي المتقابلين التابعين لهما، مما يعطي

$$l_z + 0.2520 + l_z = \frac{1.3313}{2}.$$

وعليه،

$$l_z = \frac{1.3313/2 - 0.2520}{2} = 0.206825 \text{ nm} \approx \boxed{0.2068 \text{ nm}}.$$

كما ورد في المسألة، $l_z > l_x$.

6.6 — الانشطار والتوزيع الإلكتروني

للنحاس (II) توزيع d^9 . تُضعف الاستطالة على امتداد z التأثير بين ربيطات الأكسيد المحورية والمدار d_{z^2} ، فتتخفص طاقة هذا المدار بالنسبة إلى $d_{x^2-y^2}$.

إذًا، ضمن زوج مداري e_g المنفصلين،

$$E(d_{x^2-y^2}) > E(d_{z^2}).$$

يتضمّن الرسم المطلوب ما يلي:

المستوى	المدار	الإلكترونات
مستوى e_g الأعلى بعد الانشطار	$d_{x^2-y^2}$	↑
مستوى e_g الأدنى بعد الانشطار	d_{z^2}	↑↓
ثلاثة مدارات مشتقة من t_{2g}	d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}	↑↓ في كلٍّ منها

بعبارة أخرى، ارسم خطين أفقيين منفصلين لـ e_g ، وضع إلكترونًا واحدًا على خط $d_{x^2-y^2}$ الأعلى وزوجًا على خط d_{z^2} الأدنى. وتكوّن إلكترونات d الستة الأخرى ثلاثة أزواج.

إذًا كان الرمز (i) في ورقة الإجابة يشير إلى الخط الأعلى و(ii) إلى الخط الأدنى، فإن

$$(i) = d_{x^2-y^2}, \quad (ii) = d_{z^2}.$$

6.7 — النسبة المئوية للإحلال بالسترونشيوم

حجم خلية الوحدة هو

$$\begin{aligned} V_{\text{cell}} &= (0.3833 \text{ nm})^2 (1.3313 \text{ nm}) \\ &= 0.1955931 \text{ nm}^3 \\ &= 1.955931 \times 10^{-28} \text{ m}^3. \end{aligned}$$

عدد الفجوات في كل خلية هو

$$N_h = (2.05 \times 10^{27} \text{ m}^{-3})(1.955931 \times 10^{-28} \text{ m}^3) = 0.400966.$$

ينتج كل أيون سترونشيوم (II)، Sr^{2+} ، [Sr+2]، فجوة واحدة، ولذلك يساوي هذا أيضًا متوسط عدد مواقع La المستبدلة في كل خلية.

توجد أربعة مواقع La في كل خلية غير مطعّمة. وبالتالي،

$$\text{النسبة المئوية للإحلال} = \frac{0.400966}{4} \times 100 = 10.0\%.$$

توجد وحدتا صيغة في كل خلية، ولذلك يكون محتوى Sr في كل وحدة صيغة

$$x = \frac{0.400966}{2} = 0.20048.$$

إذًا، يكون التركيب التقريبي

$$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4 \approx \text{La}_1 \cdot 80 \text{ Sr}_0 \cdot 20 \text{ CuO}_4.$$

توفّر الفجوات تعويض الشحنة المحدّد دون إسناد تكافؤ شكلي متغيّر إلى الأيونات المكوّنة.

6.8 — أصغر قفص يتكوّن من L2

ربيطة الأسيتات المرجعية هي الأسيتات (الإيثانوات)، CH_3CO_2^- ، $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}-]$.

الربيطة L2 هي 9H-كربازول-3,6-ثنائي الكربوكسيلات، وصيغة SMILES لها هي

O=C([O-])c1ccc2[nH]c3ccc(C(=O)[O-])cc3c2c1. تتناسق مجموعتا الكربوكسيلات فيها؛ وتبقى مجموعة N-H غير متناسقة. ويُعدّ التشكل المستوي المفروض والزاوية 90° معلومات هندسية لا تحدّد صيغة SMILES وحدها.

تحتوي كل وحدة من كربوكسييلات النحاس ذات بنية عجلة المجداف على أيوني نحاس، ولها أربعة اتجاهات اتصال عبر الكربوكسييلات مرتبة على هيئة مربع حول محورها Cu-Cu.

عند استخدام رابط بزاوية 90° ، يضع أصغر تجمع مغلق ست وحدات ذات بنية عجلة المجداف عند رؤوس ثماني السطوح. وبصورة مكافئة، توضع مراكزها على الاتجاهات $+x, -x, +y, -y, +z, -z$. يتصل كل رأس برؤوسه الأربعة المجاورة، ولا تتصل الرؤوس المتقابلة. وعليه:

$$n = 6 \times 2 = 12$$

أيوناً من النحاس، و

$$m = \frac{6 \times 4}{2} = 12$$

ربطة ثنائية الكربوكسييلات، لأن كل ربيطة تصل بين وحدتين ذواتي بنية عجلة المجداف. ومن ثم

$$n = m = 12, \quad \text{Cu}_{12}(\text{L}_2)_{12}.$$

هذه هي الأعداد في قفص كامل. أمّا توازن الشحنة وحده فلا يثبت إلا أن $n = m$.

6.9 — طول حرف خلية الوحدة المكعبة

الربطة **L3** هي التيرفثالات (بنزين-1,4-ثنائي الكربوكسييلات)، $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$ ، وصيغة SMILES لها هي $\text{O}=\text{C}(\text{[O-]})\text{c1ccc}(\text{C(=O)[O-]})\text{cc1}$.

تحتوي وحدة البناء الفلزية على أربعة أيونات زنك(II)، $[\text{Zn}^{2+}]$ ، مرتبة على هيئة رباعي السطوح حول أيون أكسيد مركزي، $[\text{O}^{2-}]$. وتمتد اتصالاتها الستة بالروابط على امتداد ثلاثة محاور متعامدة بعضها مع بعض. والمادة الصلبة الناتجة بوليمر تناسقي من أكسيد الزنك(II) والتيرفثالات.

يُظهر الشكل 3C مسافتين بين العناقيد على امتداد كل حرف لخلية الوحدة، ولذلك تحتوي الخلية المرسومة على

$$Z = 2^3 = 8$$

وحدات صيغة من $\text{Zn}_4\text{O}(\text{L}_3)_3$.

الكتلة المولية لوحدة الصيغة هي

$$M = 4(65.38) + 16.00 + 3[8(12.01) + 4(1.008) + 4(16.00)] \\ = 769.856 \text{ g mol}^{-1}.$$

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

$$\rho = \frac{ZM}{N_A a^3},$$

وبالتالي

$$a = \left(\frac{8(769.856)}{(6.02214076 \times 10^{23})(0.592)} \right)^{1/3} \text{ cm} \\ = 2.58509 \times 10^{-7} \text{ cm}.$$

إذاً

$$a = 2.59 \times 10^{-7} \text{ cm}$$

أو نحو 2.59 nm.

6.10 — متوسط عدد جزيئات ثنائي أكسيد الكربون في كل مسام

تحدّ كل مسام مكعبة أولية ثماني عقد عنقودية، بينما تنتمي كل عقدة إلى ثمانية مسام مجاورة. ومن ثم يتساوى عدد المسام وعدد العقد العنقودية: ثمانية مسام في كل خلية وحدة مرسومة، أو مسام واحد لكل وحدة صيغة $\text{Zn}_4\text{O}(\text{L}_3)_3$. بالنسبة إلى 1.00 g من X،

$$N_{\text{pores}} = \frac{1.00 \text{ g}}{769.856 \text{ g mol}^{-1}} N_A = 7.8224 \times 10^{20}.$$

حجم الغاز المعطى هو

$$V = 3.0 \times 10^2 \text{ mL} = 0.300 \text{ L}, \quad T = 298.15 \text{ K}.$$

باستخدام معادلة الغاز المثالي مع $R = 0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{(1 \text{ bar})(0.300 \text{ L})}{(0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} = 0.0121025 \text{ mol}.$$

وبالتالي، فإن متوسط الإشغال هو

$$\begin{aligned} \frac{N_{\text{CO}_2}}{N_{\text{pores}}} &= \frac{0.0121025 N_A}{(1.00/769.856) N_A} \\ &= 9.3172. \end{aligned}$$

وفق دقة بيانات حجم الغاز،

جزيئاً من ثنائي أكسيد الكربون لكل مسام، في المتوسط 9.3

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 7: اللعب بالعطرية غير البنزينويدية

فتح الأستاذ نوزوي (1902–1996) مجال البحث في المركبات العطرية غير البنزينويدية، التي أصبحت اليوم واسعة الانتشار في الكيمياء العضوية.



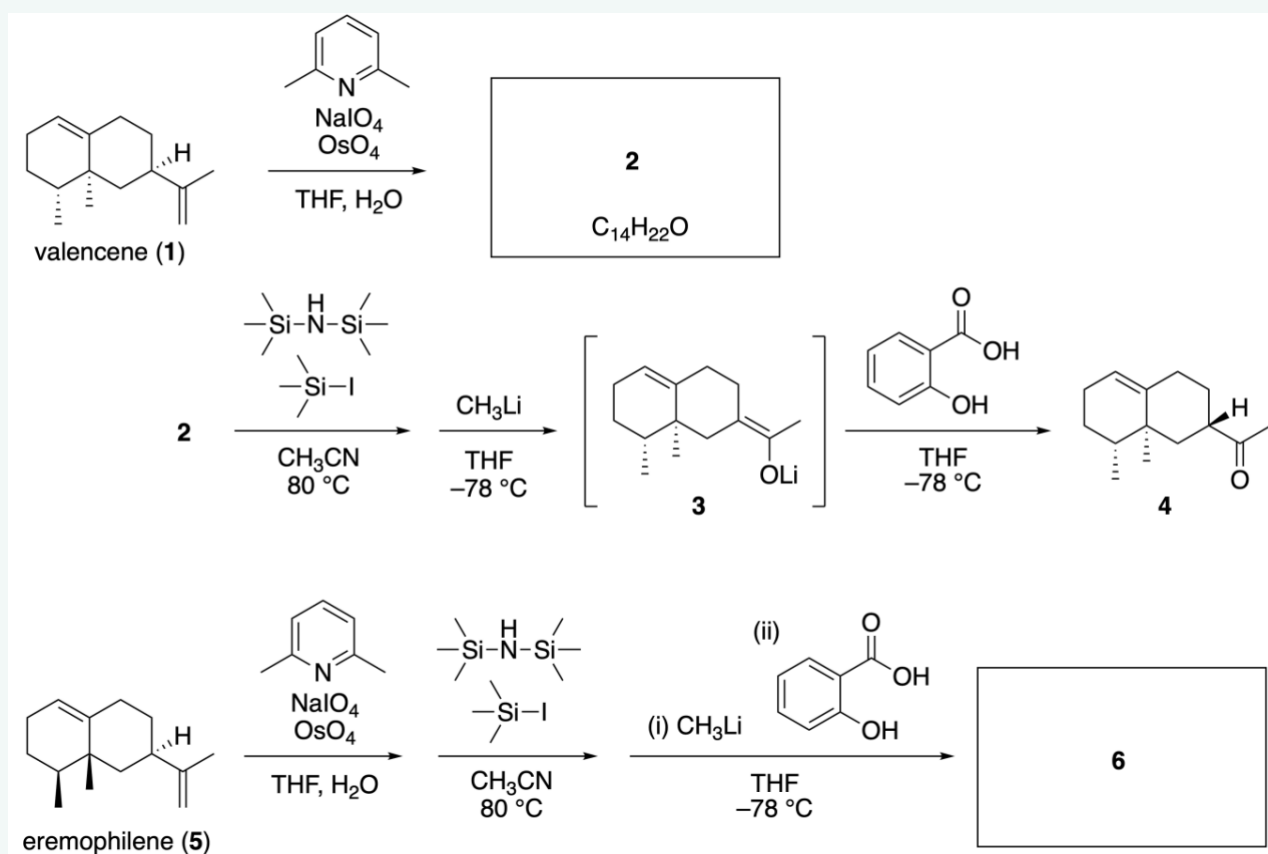
الصورة مقدمة من: جامعة توهوكو.

الجزء A

اللينارييفوليانون ناتج طبيعي ذو بنية فريدة، عُزل من نبات *Inula linariifolia*. انطلاقاً من الفالانسين (1)، يُنتج تحويل من خطوة واحدة المركب 2، ثم يُنتج تحويل من ثلاث خطوات عبر 3 الكيتون 4. ويحوّل الإريموفيلين (5) إلى 6 بإجراء التحويل نفسه المؤلف من أربع خطوات.



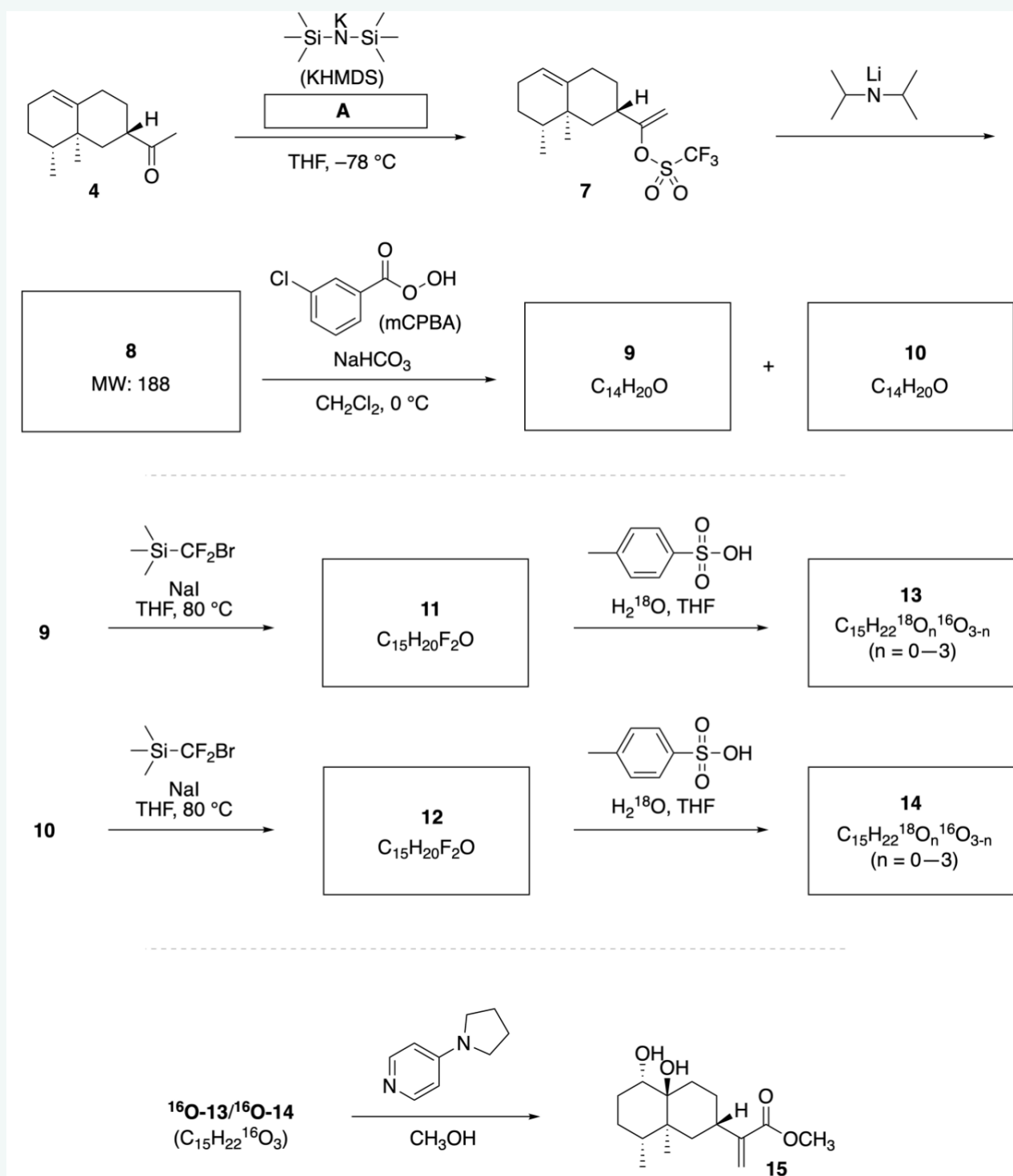
Inula linariifolia



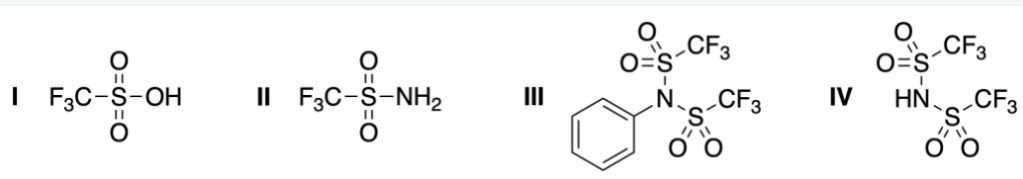
7.1 ارسم بنييتي 2 و6، وحدد بوضوح الكيمياء الفراغية حيثما يلزم.

بعد ذلك، يُحوّل الكيتون 4 إلى الإستر 15. يحتفظ المركب 8 (الوزن الجزيئي: 188) بجميع المراكز الفراغية في 7. ويحتوي كل من المركبين 9 و10 على خمسة مراكز فراغية، ولا يحتوي أي منهما على روابط مزدوجة بين ذرات الكربون. افترض استخدام H_2^{18}O بدلاً من H_2^{16}O لتخليق اللينارييفوليانونين 13 و14 الموسومين بـ ^{18}O انطلاقاً من 11 و12، على الترتيب. المركبان 13 و14 متماكبان

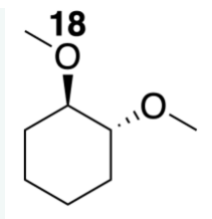
نظيران موسومان ب ^{18}O . وعند إهمال الوسم النظائري، يعطي كل من **13** و **14** الناتج نفسه **15** بكمياء فراغية متطابقة.



7.2 اختر البنية المناسبة لـ **A**.

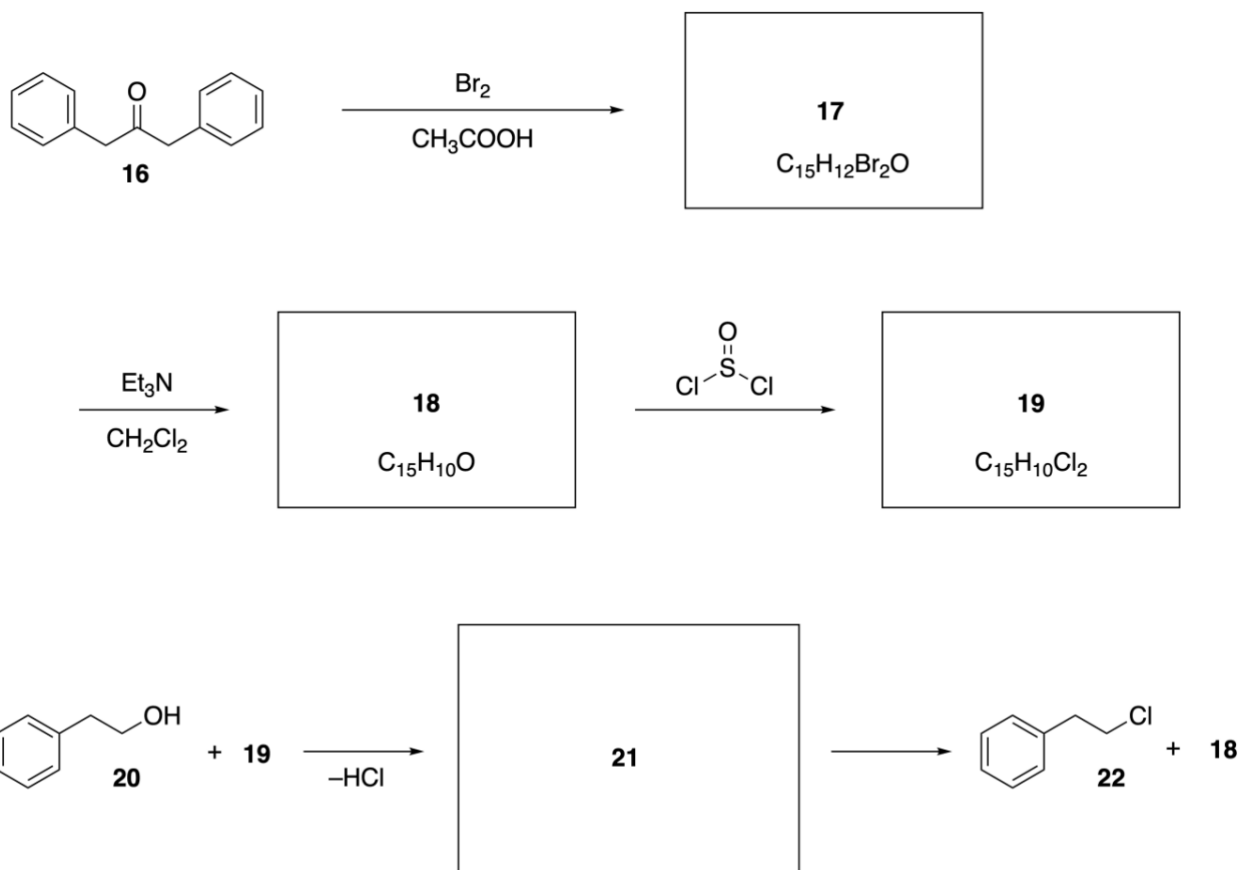


7.3 ارسم بني **14-8**، وحدد بوضوح الكيمياء الفراغية حيثما يلزم. وأشر أيضًا إلى ذرات ^{18}O المدخلة في **13** و **14** كما هو موضح في المثال أدناه.



B الجزء

يُخلَق المركب **19** كما هو موضح أدناه. وبالارتباط بالعطرية غير البنزينويدية، يمكن استخدام **19** منشطاً للكحولات، وقد حُوِّل **20** إلى **22** عبر الوسيط المكوّن من زوج أيوني **21**. وعلى الرغم من رصد تكوّن **21** بالرنين المغناطيسي النووي (NMR)، فإنه يتحلل تدريجياً ليعطي **18** و **22**.



^1H NMR (CD_3CN , ppm) **20**: δ 7.4–7.2 (5H), 3.7 (2H), 2.8 (2H), 2.2 (1H)
21: δ 8.5–7.3 (15H), 5.5 (2H), 3.4 (2H)

7.4 ارسم بنى **17–19** و **21**. ليس من الضروري تحديد الكيمياء الفراغية.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

لأغراض الأسماء والأوصاف الواردة في الجزء A، رُقِّم هيكل ثنائي السيكلو[4.4.0]ديكان على النحو الآتي: **C1** هو موضع التحام الحلقتين العلوي، ويمتد المسار C1–C2–C3–C4–C5–C6 حول الحلقة اليسرى إلى موضع الالتحام السفلي. ويكمل المسار C6–C7–C8–C9–C10–C1 الحلقة اليمنى. تقع مجموعتا الميثيل عند **C5** و **C6**، وتقع السلسلة الجانبية عند **C8**. تعني «أمام» إسفيناً ممتلئاً، وتعني «خلف» إسفيناً متقطعاً، وفق اتجاه الرسومات المعطاة.

2 — 1-[5,6-(5R,6S,8R)]-5,6-ثنائي ميثيل ثنائي السيكلو[4.4.0]ديس-1-ين-8-يل-إيثان-1-ون.

SMILES: CC(=O)[C@@H]1CCC2=CCC[C@@H](C)[C@]2(C)C1

استبدل بمجموعة الأيزوبروبينيل في 1 مجموعة أسيتيل. تبقى مجموعتا الميثيل وذرة الهيدروجين عند C8 المبيّنة صراحةً خلف مستوى الورقة.

6 — 1-[5,6-(5S,6R,8R)]-5,6-ثنائي ميثيل ثنائي السيكلو[4.4.0]ديس-1-ين-8-يل-إيثان-1-ون.

SMILES: CC(=O)[C@@H]1CCC2=CCC[C@H](C)[C@@]2(C)C1

تتجه مجموعتا الميثيل نحو الناظر، وتتجه ذرة الهيدروجين عند C8 إلى خلف مستوى الورقة. 6 هو المتماكب المرآتي لـ 4.

7.2 •

A هو III، وهو N-فينيل ثنائي(ثلاثي فلوروميثان سلفونيل)أمين، المعروف عادةً باسم **N-فينيل تريفلوريد**، PhNTf₂.

SMILES: O=S(=O)(C(F)(F)F)N(c1ccccc1)S(=O)(=O)C(F)(F)F

7.3 •

يُسند الرقم 9 فيما يأتي بصورة متسقة إلى الإيبوكسيد الموجود على الوجه الأمامي. ويكافئ ذلك تبديل 9/10 و 11/12 و 13/14 معاً.

8 — 8-(5R,6S,8S)-إيثاينيل-5,6-ثنائي ميثيل ثنائي السيكلو[4.4.0]ديس-1-ين.

SMILES: C#C[C@H]1CCC2=CCC[C@@H](C)[C@]2(C)C1

9 — 9-(1S,2R,5R,6S,8S)-1,2-إيبوكسي-8-إيثاينيل-5,6-ثنائي ميثيل ثنائي السيكلو[4.4.0]ديكان.

SMILES: C#C[C@H]1CC[C@@]23O[C@@H]2CC[C@@H](C)[C@]3(C)C1

تقع ذرة أكسجين الإيبوكسيد أمام الرابطة الأصلية C1-C2.

10 — 10-(1R,2S,5R,6S,8S)-1,2-إيبوكسي-8-إيثاينيل-5,6-ثنائي ميثيل ثنائي السيكلو[4.4.0]ديكان.

SMILES: C#C[C@H]1CC[C@]23O[C@H]2CC[C@@H](C)[C@]3(C)C1

تقع ذرة أكسجين الإيبوكسيد خلف الرابطة الأصلية C1-C2.

11 — 11-(1S,2R,5R,6S,8S)-8-(3,3)-ثنائي فلوروسيكلوبروب-1-ين-1-يل-1,2-إيبوكسي-5,6-ثنائي ميثيل ثنائي السيكلو[4.4.0]ديكان.

SMILES: FC1(F)C=C1[C@H]1CC[C@@]23O[C@@H]2CC[C@@H](C)[C@]3(C)C1

12 — 12-(1R,2S,5R,6S,8S)-8-(3,3)-ثنائي فلوروسيكلوبروب-1-ين-1-يل-1,2-إيبوكسي-5,6-ثنائي ميثيل ثنائي السيكلو[4.4.0]ديكان.

SMILES: FC1(F)C=C1[C@H]1CC[C@]23O[C@H]2CC[C@@H](C)[C@]3(C)C1

13 — لينارييفوليانون موسوم بـ ¹⁸O عند كربونيل السيكلوبروبينون وأكسجين مجموعة الهيدروكسيل عند C2.

SMILES: [18O]=C1C=C1[C@H]1CC[C@@]2([16OH])[C@@H]([18OH])CC[C@@H](C)[C@]2(C)C1

14 — لينارييفوليانون موسوم بـ ¹⁸O عند كربونيل السيكلوبروبينون وأكسجين مجموعة الهيدروكسيل عند C1.

SMILES: [18O]=C1C=C1[C@H]1CC[C@@]2([18OH])[C@@H]([16OH])CC[C@@H](C)[C@]2(C)C1

في كل من 13 و 14، تتجه C1-OH إلى الأمام، وتتجه C2-OH إلى الخلف، وتتجه مجموعتا الميثيل إلى الخلف، وتتجه C8-H إلى الأمام. وفي كليهما $n = 2$ ، وصيغتهما $C_{15}H_{22}^{18}O_2^{16}O$.

المركب	الاسم	SMILES
17	1,3-ثنائي برومو-1,3-ثنائي فينيل بروبان-2-ون	<chem>O=C(C(Br)c1ccccc1)C(Br)c1ccccc1</chem>
18	2,3-ثنائي فينيل سيكلوبروب-2-ين-1-ون، أو ثنائي فينيل سيكلوبروبينون	<chem>O=C1C(c2ccccc2)=C1c1ccccc1</chem>
19	3,3-ثنائي كلورو-1,2-ثنائي فينيل سيكلوبروب-1-ين	<chem>ClC1(Cl)C(c2ccccc2)=C1c1ccccc1</chem>
21	كلوريد 1-(2-فينيل إيثوكسي)-2,3-ثنائي فينيل سيكلوبروبينيوم	<chem>[Cl-].1(OCCc2ccccc2)C(c2ccccc2)=C1c1ccccc1[+C]</chem>

في 21، تكون الشحنة الموجبة غير متمركزة، إذ تتوزع على الحلقة المستوية الثلاثية الأعضاء وتمتد إلى مستبدل الألكوكسي. وتُظهر صيغة SMILES إحدى البنى الرنينية المساهمة.

الحل

7.1 — الشطر التأكسدي وإعادة البروتنة الانتقائية فراغياً

المركبان الابتدائيان هما الفالانسين 1، C=C(C)[C@@H]1CCC2=CCC[C@@H](C)[C@]2(C)C1، والإريموفيلين 5، C=C(C)[C@@H]1CCC2=CCC[C@@H](C)[C@]2(C)C1.

يشطر تفاعل $\text{OsO}_4/\text{NaIO}_4$ الرابطة المزدوجة الطرفية لمجموعة الأيزوبروبينيل. وتصبح ذرة الكربون المستبدلة فيها كربون مجموعة الكربونيل الكيتونية، بينما تعطي ذرة كربون الميثيلين الطرفية الفورمالدهيد، $\text{C}=\text{O}$. وتبقى الرابطة المزدوجة في الحلقة سليمة.

معادلة الأكسدة الكلية الموزونة، التي تنطبق على أيٍّ من الهيدروكربونين الابتدائيين، هي

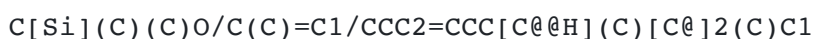


وبناءً على ذلك، يكون 2 مشتق الأسيتيل من 1، مع الاحتفاظ بجميع المراكز الفراغية الأصلية الثلاثة. وهذا يفسر أيضاً انخفاض عدد ذرات الكربون من خمس عشرة إلى أربع عشرة.

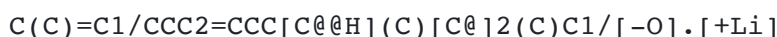
تزيل العمليات اللاحقة التشكيل الفراغي عند C8 ثم تعيد تكوينه:

1. يعطي سداسي ميثيل ثنائي السيلازان/يوديد ثلاثي ميثيل السيليل إيثر إينول ثلاثي ميثيل السيليل الأكثر استبدالاً، فتقع الرابطة المزدوجة الجديدة بين C8 وذرة كربون الكربونيل في السلسلة الجانبية.
2. يشطر ميثيل الليثيوم الرابطة بين السيليكون والأكسجين، فيعطي إينولات الليثيوم 3.
3. يُبرتّن حمض الساليسيليك تلك الإينولات بصورة انتقائية فراغياً.

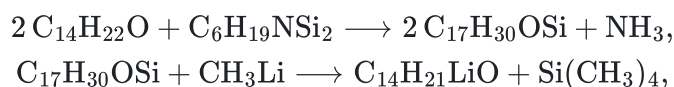
إيثر الإينول السيليلي هو إيثر إينول ثلاثي ميثيل السيليل ذي التشكيل (Z) للمركب 2:



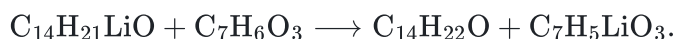
الوسيط 3، وهو إينولات الليثيوم ذات التشكيل (Z) المقابلة، هو:



المعادلات الصافية الشكلية الموزونة لهذه العمليات هي



و



تمثل المعادلة الأخيرة انتقال بروتون من حمض الساليسيليك، O=C(O)c1ccccc1، مع تكون ساليسيلات الليثيوم.

يجعل تكون الإينولات C8 مستويًا. وتحدث البروتنة من الوجه الأقل إعاقة فراغية، المقابل لمجموعتي الميثيل:

- في الإينولات المشتقة من الفالنتين، تتجه مجموعتا الميثيل إلى الخلف، ولذلك تتجه ذرة الهيدروجين الواردة إلى C8 إلى الأمام. وهذا يعطي الكيتون المعطى 4، $CC(=O)[C@H]1CCC2=CCC[C@H](C)[C@]2(C)C1$.
- في الإينولات المشتقة من الإريموغين، تتجه مجموعتا الميثيل إلى الأمام، ولذلك تتجه ذرة الهيدروجين الواردة إلى C8 إلى الخلف. وهذا يعطي 6.

إن 2 و 4 متماكان إبيميريان عند C8، بينما 6 و 4 متماكان مرآتيان.

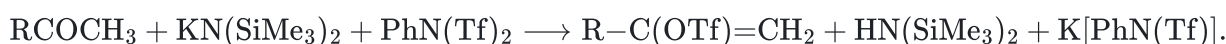
7.2 — تحديد كاشف إدخال مجموعة التريفلات

المركب 7 هو تريفلات الإينول الطرفية للكيتون 4:



ينتزع KHMDS بروتوناً من جانب الميثيل الأقل إعاقة فراغية في الكيتون عند $-78^{\circ}C$. ويجب بعد ذلك أن تستقبل الإينولات الناتجة مجموعة تريفليل عند الأكسجين.

III، وهو $PhNTf_2$ ، هو الكاشف الإلكتروني المناسب لنقل مجموعة التريفليل. ويرمز Tf هنا إلى SO_2CF_3 . ويمكن موازنة تفاعله بصيغة عامة كما يأتي

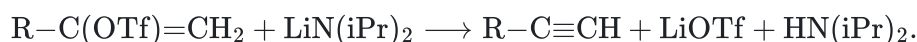


تحتفظ البقية ثنائية الحلقة التي يمثلها R بتشكيلها الفراغي.

تحتوي الخيارات الأخرى على روابط O-H أو N-H حمضية، ومن شأنها أن تستهلك القاعدة القوية أساساً؛ لذا فهي ليست الكاشف المناسب لنقل مجموعة التريفليل في هذا التحويل.

7.3 — تكوين الألكاين، والإبوكسدة، وتكوين حلقة السيكلوبروبين، وتتبع النظائر

تكوين 8. يُحدث LDA حذفاً للتريفلات وذرة هيدروجين فينيلية طرفية من 7، فيعطي الألكاين الطرفي 8. والتفاعل العام الموزون هو



صيغة الناتج هي $C_{14}H_{20}$ ، وكتلته المولية الاسمية هي

$$M \approx 14(12) + 20(1) = 188 \text{ g mol}^{-1},$$

وهي تطابق الوزن الجزيئي المعطى.

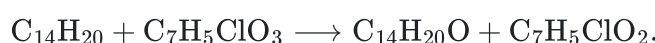
درجة عدم الإشباع فيه هي

$$DBE = \frac{2(14) + 2 - 20}{2} = 5.$$

تُعزى هذه الوحدات الخمس إلى حلقتين ورابطة ألكينية واحدة ورابطة ألكينية واحدة. وتبقى المراكز الفراغية الثلاثة الموجودة مسبقاً سليمة. أما تكون ألين بنزع ذرة الهيدروجين عند C8 فيزيل المركز الفراغي C8، ولذلك يستبعده شرط الاحتفاظ المذكور.

تكوين 9 و 10. يؤكسد mCPBA الرابطة الألكينية المتبقية في الحلقة من أي من وجهيها. ويبقى الألكاين الطرفي دون تغيير.

لكل من الإيبوكسيدين، يكون تفاعل نقل الأكسجين الموزون هو



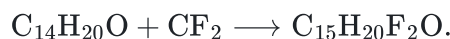
تصبح ذرتا كربون الألكاين، C1 و C2، مركزين فراغيين جديدين. ولذلك، يحتوي كل ناتج على

$$3 + 2 = 5$$

مراكز فراغية، كما هو مطلوب. ولا يحتوي أي منهما على رابطة مزدوجة بين ذرات الكربون؛ فعدم الإشباع المتبقي خارج الحلقات هو الألكاين.

نُسند الرقم 9 إلى ناتج الإبوكسدة من الأمام، والرقم 10 إلى ناتج الإبوكسدة من الخلف. وتبقى تشكيلاتهما الفراغية عند C5 و C6 و C8 كما هي في 8.

تكوين 11 و 12. يُولد نظام بروموتثنائي فلوروميثيل سيلان/اليوديد ثنائي فلوروكربين، CF_2 ، الممثل بالصيغة $F[C]F$. ويضاف هذا الكربون عبر الرابطة الألكينية لينتج **3,3-ثنائي فلوروسيكلوبروبين**:



وبإدراج كاشف السيليكون، تكون المعادلة الكلية الموزونة ذرياً هي

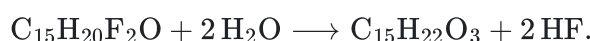


تصبح ذرتا كربون الألكاين الأصليتان ذرتي كربون الرابطة الألكينية في السيكلوبروبين؛ وتحمل ذرة كربون الكربون المضافة ذرتي الفلور كليهما. ولا يتغير أي مركز فراغي موجود، ولذلك يحتفظ **11** بالتشكيل الفراغي للإيبوكسيد في **9**، ويحتفظ **12** بالتشكيل الفراغي للإيبوكسيد في **10**.

تكوين 13 و 14 ووسمهما. يُجري الماء في الوسط الحمضي عمليتي حلمهة:

- تتحول مجموعة ثنائي الفلوريد الجَمِيّة إلى كربونيل السيكلوبروبينون. ويأتي أكسجينها من الماء.
- تنفتح حلقة الإيبوكسيد لتعطي ديولاً من النمط ترانس. إحدى ذرتي أكسجين الهيدروكسيل هي ذرة أكسجين الإيبوكسيد الأصلية، وتأتي الأخرى من الماء.

معادلة الحلمهة المجمعّة الموزونة هي



باستخدام $H_2^{18}O$ ، تكون ذرتا الأكسجين المُدمجتان حديثاً كلاهما من ^{18}O ، ولذلك $n = 2$.

تحدد الكيمياء الفراغية للمركب **15** الترتيب الهندسي للديول: تتجه $C1-OH$ إلى الأمام، وتتجه $C2-OH$ إلى الخلف. ومن ثم تتحدد مباشرةً مواضع ذرات الأكسجين ومصادرها:

الناتج	هيدروكسيل $C1$ ، إلى الأمام	هيدروكسيل $C2$ ، إلى الخلف	كربونيل السيكلوبروبينون
13 ، من الإيبوكسيد الأمامي 11	^{16}O الأصلي	^{18}O الوارد	^{18}O الوارد
14 ، من الإيبوكسيد الخلفي 12	^{18}O الوارد	^{16}O الأصلي	^{18}O الوارد

في **11**، يهاجم الماء $C2$ من الخلف، فيكسر الرابطة بين $C2$ وأكسجين الإيبوكسيد. وتبقى ذرة الأكسجين الأصلية مرتبطة بـ $C1$.

في **12**، يهاجم الماء $C1$ من الأمام، فيكسر الرابطة بين $C1$ وأكسجين الإيبوكسيد. وتبقى ذرة الأكسجين الأصلية مرتبطة بـ $C2$.

وهكذا تتطابق النواتج في البنية الاتصالية والكيمياء الفراغية بعد إزالة الوسوم النظائرية، لكن وسوم أكسجين الهيدروكسيل تشغل مواضع مختلفة.

الاتساق مع الإستر 15. الحفاز هو 4-(بيروليدين-1-يل)بيريدين، $c1cc(N2CCCC2)ccn1$. يفتح الميثانول، CO ، حلقة السيكلوبروبينون ليعطي إستر ميثيل α -ميثيلين **15**:



اسمه هو **2-[(1S,2S,5R,6S,8S)-1,2-ثنائي هيدروكسي-5,6-ثنائي ميثيل ثنائي السيكلو[4.4.0]ديكان-8-يل]بروب-2-ينوات الميثيل**.

معادلة التحلل بالميثانول الموزونة هي



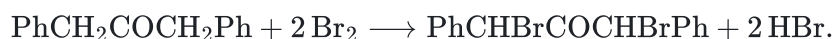
الرابطة المكسورة هي الرابطة بين ذرة كربون كربونيل السيكلوبروبينون وذرة الكربون المشتقة من كربون الألكاين الطرفي. وتصبح ذرة الكربون الأخيرة مجموعة الميثيلين الطرفية. وتصبح ذرة كربون الكربونيل كربون كربونيل الإستر، وتبقى المراكز الفراغية الخمسة جميعها في الهيكل ثنائي الحلقة دون تغيير.

7.4 — ثنائي فينيل سيكلوبروبينون وتنشيط الكحولات

تكوين 17. المركب الابتدائي **16** هو **1,3-ثنائي فينيل بروبان-2-ون**، أو ثنائي بنزيل كيتون:



تستبدل البرومة في ظروف حمضية ذرة هيدروجين α واحدة على كل جانب من مجموعة الكربونيل:



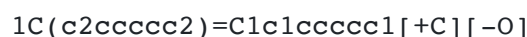
وهذا يعطي **17**، $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}$. ولا يلزم تحديد الكيمياء الفراغية.

تكوين 18. تنتزع القاعدة ذرة هيدروجين α . ثم تؤدي إزاحة البروميد داخل الجزيء إلى إنشاء رابطة بين ذرتي الكربون α ، فتتكون حلقة ثلاثية الأعضاء. ويعطي الحذف اللاحق لمكافئ ثانٍ من بروميد الهيدروجين ثنائي فينيل سيكلوبروبينون **18**.

المعادلة الموزونة هي



للسيكلوبروبينون بنية رنينية مساهمة مهمة منفصلة الشحنات، تحتوي على حلقة سيكلوبروبينوم عطرية وأكسجين سالب الشحنة. وفي حالة **18**، يمكن تمثيل هذه البنية المساهمة كما يأتي



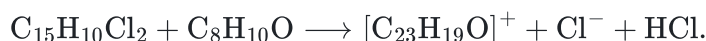
تحتوي الحلقة الثلاثية الأعضاء على إلكترونات π غير متمركزين، فتستوفي قاعدة هوكل $4n + 2$ عند $n = 0$.

تكوين 19. يستبدل كلوريد الثيونيل بأكسجين الكربونيل ذرتي كلور، فيعطي ثنائي الكلوريد الجَمِي **19**:



يؤدي فقدان الكلوريد من هذا الكاشف إلى تكوين نوع سيكلوبروبينوم عطري، وهو ما يفسر قدرته على تنشيط الكحول.

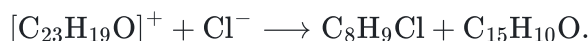
تكوين 21 وتحلله. الكحول **20** هو **2-فينيل إيثان-1-ول**، OCCc1cccc1 . ويعطي تفاعله مع **19**، المصحب بفقدان كلوريد الهيدروجين، كلوريد الألكوكسي سيكلوبروبينوم **21**:



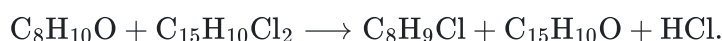
تدعم مشاهدات الرنين المغناطيسي النووي هذه البنية:

- تفسر حلقات الفينيل الثلاث فيه وجود **15 ذرة هيدروجين عطرية**.
- يغيب بروتون الهيدروكسيل الأصلي.
- تنتقل إزاحة الميثيلين المرتبط بالأكسجين من $\delta 3.7$ إلى $\delta 5.5$ ppm، بما يتسق مع ارتباطه بمجموعة التنشيط الكاتيونية الساحبة للإلكترونات بقوة.
- تنتقل إزاحة الميثيلين البنزيلي من $\delta 2.8$ إلى $\delta 3.4$ ppm.

ثم يهاجم الكلوريد ذرة الكربون الأولية المرتبطة بالأكسجين بإزاحة من نوع $\text{S}_{\text{N}}2$. ويحرر شطر تلك الرابطة بين الكربون والأكسجين **كلوريد 2-فينيل إيثيل 22**، ClCCc1cccc1 ، ويعيد توليد ثنائي فينيل سيكلوبروبينون **18**:



ومن ثم تكون معادلة التحويل الكلي من الكحول إلى الكلوريد هي

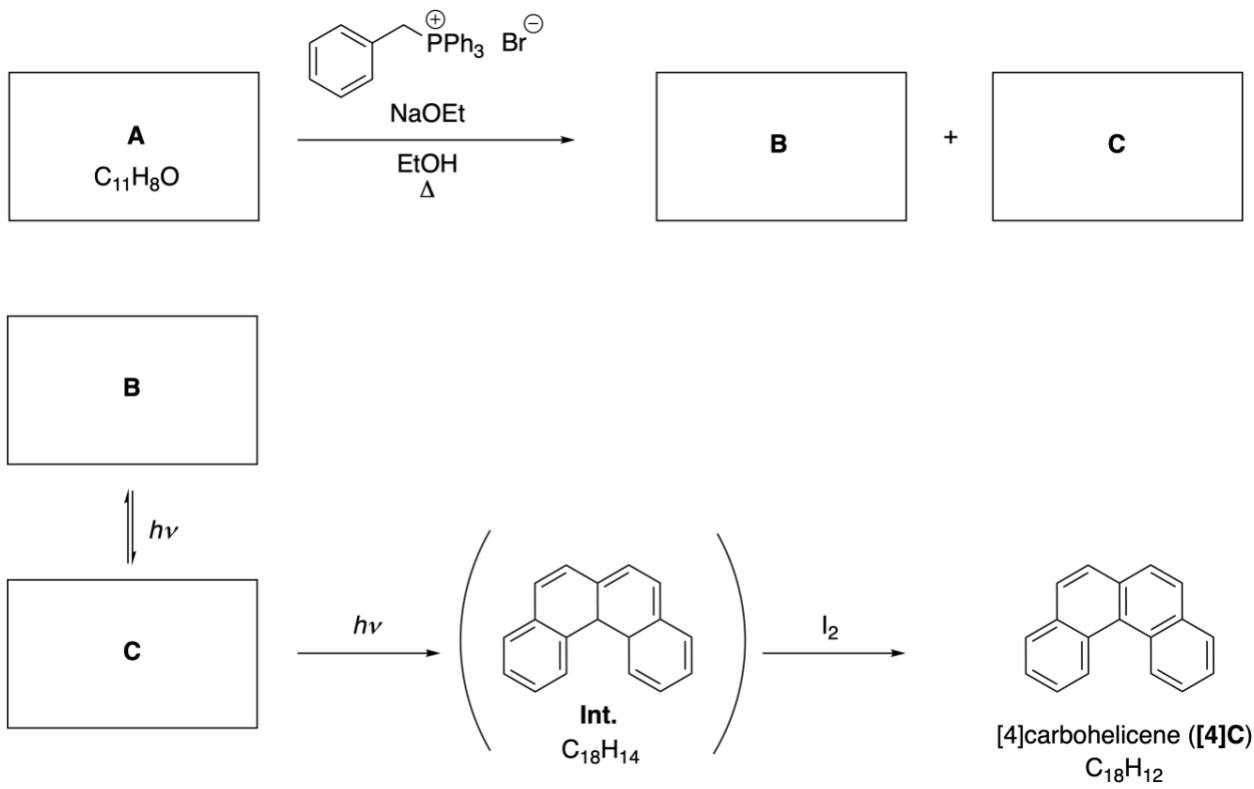


تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.

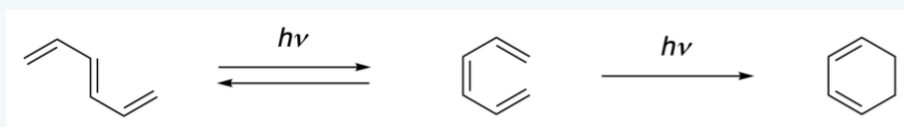
المسألة 8: الجزيئات العضوية الديناميكية وكيراليتها

الجزء A

تُسمى الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات ذات الارتباطات المتتالية في مواضع أورثو كربوهليسينات $[n]$ (حيث يمثل n عدد الحلقات السداسية) (انظر أدناه). يُحضر كربوهليسين $[4]$ (**C[4]**) بكفاءة بمسار يستخدم تفاعلاً ضوئياً كما هو موضح أدناه، مروراً بمركب وسيط (**Int**). يتأكسد بسهولة باليود.



يجري التفاعل الضوئي بطريقة مشابهة للمثال الآتي.

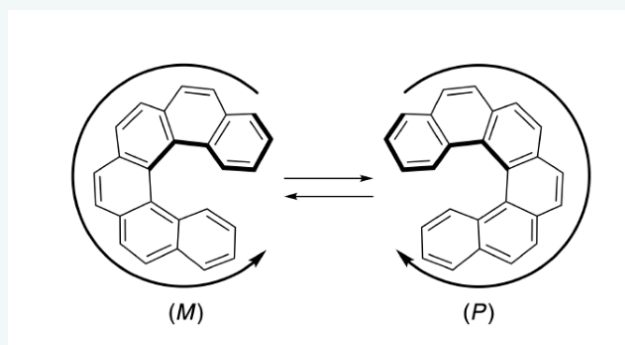


ملاحظة: في جميع أجزاء السؤال 8، يُرجى رسم الروابط الأحادية والمزدوجة بالتناوب في إجاباتكم عن المسائل، كما هو موضح في أمثلة الكربوهليسين. لا تستخدموا الدوائر لتمثيل أنظمة π المترافقة.

8.1 ارسم تراكيب A-C. يجب التمييز بين التماكبات الفراغية.

8.2 أدت محاولات اصطناع كربوهليسين [5] من ملح الفوسفونيوم نفسه ومركب ابتدائي مناسب إلى تكوين كمية ضئيلة جداً فقط من كربوهليسين [5]، وأعطت بدلاً منه الناتج D الذي كان وزنه الجزيئي أقل بمقدار 2 Da من وزن كربوهليسين [5]. ترد أدناه الإزاحات الكيميائية في طيف الرنين المغناطيسي النووي لـ ^1H للمركب D. ارسم تركيب D. δ (بوحدة ppm في CS_2 ، عند درجة حرارة الغرفة)، 8.85 (2H)، 8.91 (2H)، 7.97 (2H)، 8.01 (2H)، 8.07 (2H)، 8.23 (2H).

تتمتع كربوهليسينات [5] وكربوهليسينات [n] الأكبر بكيالية حلزونية، ويكون التحول المتبادل بين التماكبات المرآتية لهذه الهليسينات بطيئاً بدرجة ملحوظة عند درجة حرارة الغرفة. تُحدد كيالية كربوهليسينات [n] بالرمز (M) أو (P) كما هو موضح أدناه.

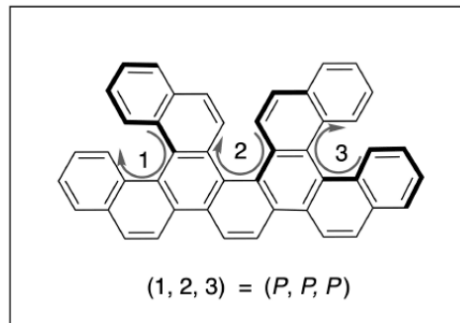
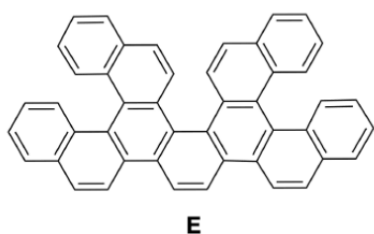


يمكن فصل المتماكبات المرآتية لكربوهليسينات [n] التي تكون فيها n أكبر من 4 باستخدام كروماتوغرافيا الأعمدة الكيرالية، التي طوّرها الأستاذ يوشيو أوكاموتو.



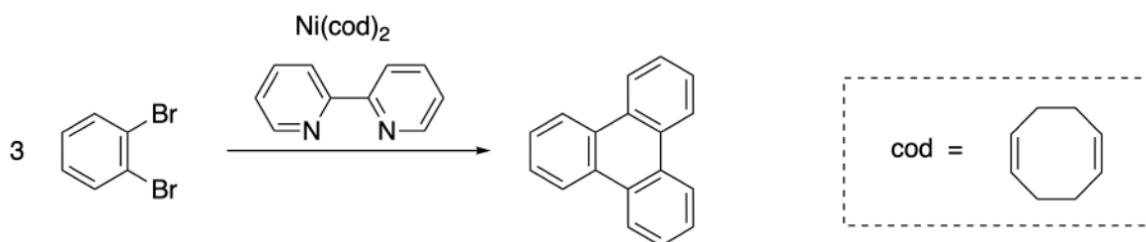
الصورة بإذن من: مؤسسة جائزة اليابان

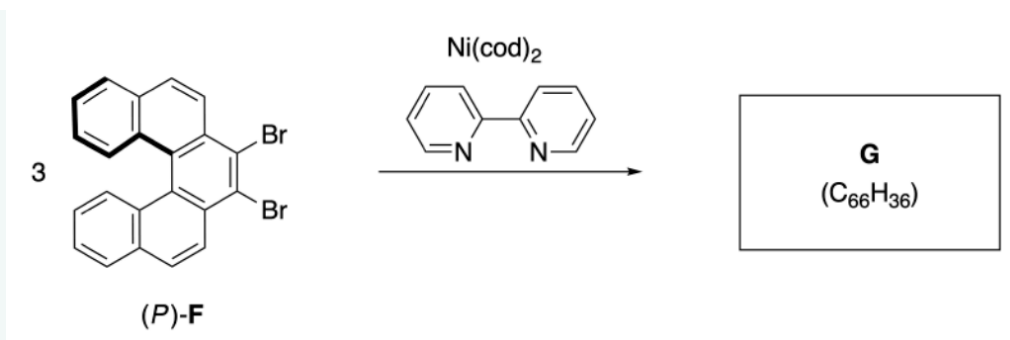
الهليسينات المتعددة هي جزيئات تحتوي على تركيبين أو أكثر شبيهين بالهليسين. وعند أخذ كيراليتها الحلزونية في الحسبان، توجد عدة متماكبات فراغية للهليسين المتعدد. على سبيل المثال، يحتوي المركّب **E** على ثلاث وحدات شبيهة بكربوهليسين [5] في جزيء واحد. يُوصف أحد المتماكبات الفراغية بالرمز (P, P, P) كما هو موضّح أدناه.



8.3 يُولد التثليث بوساطة النيكل ل-1,2-ثنائي بروموبنزين مركّب التريفينيلين. وعند تطبيق التفاعل نفسه على أحد المتماكبين المرآتين للمركّب **F**، وهو **F-(P)**، يُحصَل على الهليسين المتعدد **G** ($C_{66}H_{36}$). بافتراض عدم حدوث تحوّل متبادل بين المتماكبات الفراغية أثناء التفاعل، حدّد جميع المتماكبات الفراغية الممكنة للمركّب **G** المتكوّنة في هذه العملية، دون تكرار. يجب رسم أحد المتماكبات رسماً كاملاً بوصفه مرجعاً، مع تحديد الكيرالية كما في المثال أعلاه ووضع تسميات رقمية؛ ويجب سرد المتماكبات الفراغية الأخرى بأرقام المواضع والرمزين **M** و **P** وفق الترقيم نفسه. على سبيل المثال، ينبغي سرد المتماكبات الفراغية الأخرى للمركّب **E** كما يأتي:

(1, 2, 3) = (P, M, P)، و (P, M, M)، و (P, P, M)، و (M, M, M)، و (M, M, P)، و (M, P, P)، و (M, P, M)، و (M, P, M).



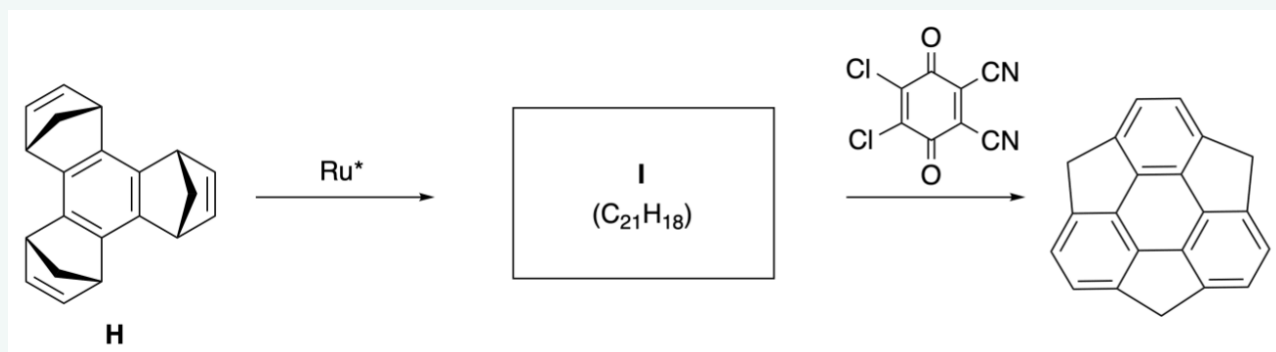
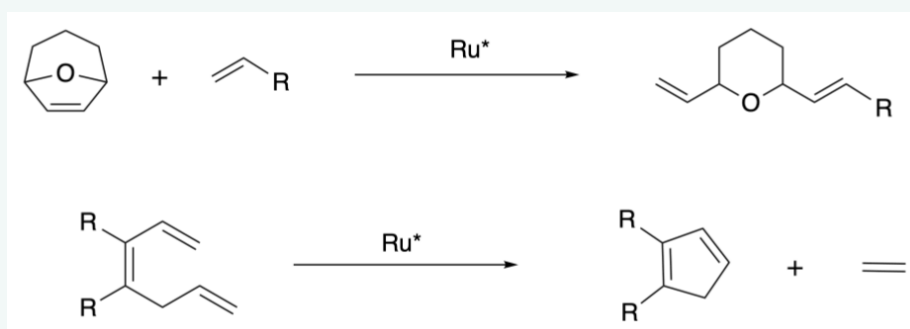


B الجزء

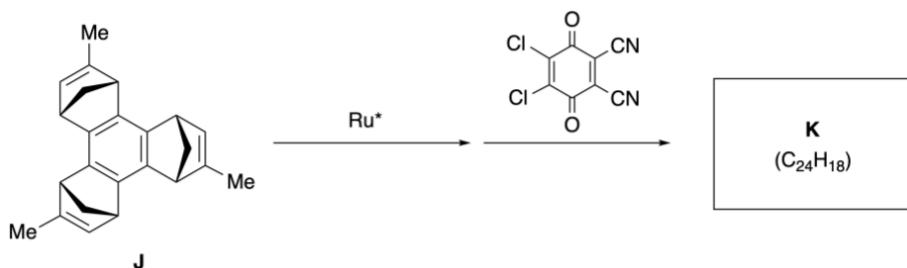
السومانين هيدروكربون ذو شكل وعائي أُعلن عنه لأول مرة في اليابان عام 2003. ويُشتق اسم «سومانين» من الكلمة السنسكريتية الهندية «سومان» التي تعني دَوَّار الشمس. أنجز اصطناع السومانين بسلسلة من التفاعلات تتكوّن من تفاعل تبادل أوليفيني لفتح الحلقات وآخر لغلّق الحلقات.



ترد أدناه أمثلة نموذجية لتفاعلات التبادل الأوليفيني المحفّزة بحفّاز من الروثينيوم (Ru^*).



8.4 ارسم تركيب المركّب الوسيط I (لا يُشترط بيان كيميائه الفراغية).



8.5 انطلاقاً من الطبيعة الفعّالة ضوئياً **J**، تعطي سلسلة التفاعلات نفسها مشتق السومانين الفعّال ضوئياً **K**. لا تتعرّض المراكز الفراغية في **J** لأي انقلاب أثناء تفاعل التبادل الأوليفيني. ارسـم تركيب **K** مع بيان الكيمياء الفراغية المناسبة.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

تستخدم جميع سلاسل SMILES أدناه روابط كيكوليه الأحادية والمزدوجة الصريحة. لا ترمّز صيغة SMILES العادية اتجاه التفاف الهليسين أو كيرالية الشكل الوعائي؛ وتحدّد الأوصاف الفراغية المصاحبة تلك التشكيلات.

8.1 •

A: نفتالين-2-كربالدهيد، O=CC1=CC2=CC=CC=C2C=C1.

B: (E)-2-ستايريل نفتالين، C1=CC=CC=C1/C=C/C1=CC2=CC=CC=C2C=C1.

C: (Z)-2-ستايريل نفتالين، C1=CC=CC=C1/C=C\C1=CC2=CC=CC=C2C=C1.

• **8.2 D:** بنزو[ghi]بيريلين، C1=CC2=CC=C3C=CC4=C5C6=C(C=CC=C6C(=C1)C2=C35)C=C4، C22H12.

• **8.3 G:** كربوهليسين [5] سداسي الأقطاب، C66H36، وله سلسلة SMILES الآتية التي تحدّد الترابط البنوي:
C5=C4C4=C5C=CC=CC5=CC=C4C3=C3C4=CC=C5C=CC=CC5=C4C4=C5C=CC=CC5=CC=C4C3=C12

رقم هليسيناته بالتتابع حول الجزيء، بحيث تكون 1, 3, 5 موروثة من الجزيئات الثلاثة لـ (P)-F، وتكون 2, 4, 6 متكوّنة حديثاً بين الوحدات المتجاورة. توجد أربعة نواتج متميزة:

$$(1, 2, 3, 4, 5, 6) = (P, P, P, P, P, P), \\ (P, P, P, P, P, M), \\ (P, P, P, M, P, M), \\ (P, M, P, M, P, M).$$

• **8.4 I:** سداسي هيدروسومانين، C21H18، C1=CC2CC3C=CC4CC5C=CC6CC1C1=C2C3=C4C5=C16.

له الهيكل الكربوني للسومانين، وحلقة بنزين مركزية، وثلاثة جسور ميثيلين، وست مجموعات CH مشبعة عند مواضع التحام الحلقات، ورابطة C=C خارجية واحدة في كل حلقة سداسية طرفية.

• **8.5 K:** المتماكب المرآتي الوعائي المحدّد لثلاثي ميثيل السومانين ذي التناظر C_3 ، C24H18، وله سلسلة SMILES الآتية التي تحدّد الترابط البنوي:



وصف دقيق للرسم: انظر إلى داخل الوجه المقعر للوعاء، مع وضع إحدى حلقات البنزين الطرفية في الأعلى. ضع مجموعة ميثيل على ذرة الكربون الخارجية العلوية اليمنى في تلك الحلقة، وحدّد موضعي مجموعتي الميثيل الآخرين بدورانيين متتاليين بمقدار 120° . تبرز رؤوس الميثيلين الثلاثة على الحافة نحو الناظر بالنسبة إلى حلقة البنزين المركزية.

8.1 — تعيين الأدهيد والهندستين الفراغيتين للألكين

يشكل ملح الفوسفونيوم وإيثوكسيد الصوديوم نظام تفاعل فيتينغ. وهما يحولان مجموعة أدهيد إلى ألكين مستبدل بمجموعة فينيل:



يشير الناتج $C_{18}H_{14}$ إلى مزيج **B** و **C**، وليس إلى مكافئين من الناتج.

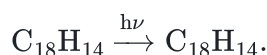
الأنواع الكيميائية في هذه المعادلة الموزونة هي بروميد البنزيل ثلاثي فينيل الفوسفونيوم، $[+P] \cdot [-Br]$ ($CC1=CC=CC=C1$)، وأكسيد ثلاثي فينيل الصوديوم، $[+Na] \cdot [O-]$ ($CC1=CC=CC=C1$)، وإيثوكسيد الصوديوم، $O=P(C1=CC=CC=C1)(C1=CC=CC=C1)C1=CC=CC=C1$ ، و CCO ، والإيثانول، $[+Na] \cdot [-Br]$ ؛ والناتج، CCO .

بالاستدلال عكسياً من الناتج المرسوم ذي الحلقات الأربع، يتبين أن الجزء العطري هو **2-نفثيل**. تصل الحلقة المتكونة حديثاً ذرة $C1$ في النفثالين بذرة كربون في موضع أورثو من حلقة الفينيل؛ ومن ثم تكون مجموعة الإيثينيل الأصلية عند ذرة $C2$ في النفثالين. لذلك فإن **A** هو **نفثالين-2-كربالدهيد**.

يختلف ناتجا تفاعل فيتينغ في الهندسة الفراغية للألكين:

- في **B**، تقع مجموعتا النفثيل والفينيل على جانبيين متقابلين من الرابطة المزدوجة: E .
- في **C**، تقعان على الجانب نفسه: Z .

يحول الضوء هاتين الهيئتين إحداهما إلى الأخرى. ويمكن للمتماكب Z أن يتخذ الهيئة اللازمة لانغلاق حلقي إلكتروني بستة إلكترونات. يحدث الانغلاق الكيميائي الضوئي بدوران الطرفين في الاتجاه نفسه، وينتج المركب الوسيط ثنائي الهيدرو المرسوم دون تغيير صيغته:



المتفاعل هنا هو **C**، والناتج هو ثنائي هيدروكربوهليسين **[4] Int**، وله سلسلة SMILES التي تحدد الترابط البنوي $C1=CC2=CC=C3C=CC4=CC=CC=C4C3C2C=C1$.

تزيل الأكسدة ذرتي الهيدروجين المرتبطتين بذرتي الكربون اللتين اتصلتا حديثاً، وتستعيد النظام العطري:



اليود هو II ؛ ويؤيد الهيدروجين هو $I[H]$. والناتج هو **كربوهليسين [4]**، ويُسمى أيضاً **بنزو[c]فينانثرين**، $C1=CC=C2C(=C1)C=CC1=C2C2=CC=CC=C2C=C1$.

8.2 — تعيين ناتج التحلل التأكسدي الإضافي

لكربوهليسين $[n]$ غير المعدل الصيغة



وبالتالي، فإن كربوهليسين **[5]** — البنتاهليسين، $C1=CC=C2C(=C1)C=CC1=C2C2=C(C=CC3=CC=CC=C32)C=C1$ ، الصيغة $C_{22}H_{14}$.

إن ناتجاً ثقل كتلته الجزيئية بنحو 2 Da، مع احتفاظه بالهيكل الكربوني نفسه، يقابل فقدان ذرتي هيدروجين:



وتؤكد تكاملات إشارات الرنين المغناطيسي النووي عدد ذرات الهيدروجين بصورة مستقلة:

$$6 \times 2H = 12H.$$

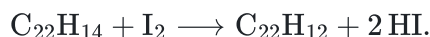
درجتا عدم الإشباع هما

$$DBE(C_{22}H_{14}) = \frac{2(22) + 2 - 14}{2} = 16,$$

$$DBE(C_{22}H_{12}) = \frac{2(22) + 2 - 12}{2} = 17.$$

إذن يمكن أن تتكوّن حلقة إضافية واحدة عبر رابطة كربون-كربون جديدة بين المنطقتين الطرفيتين المتقاربتين بشدة في الهليسين ذي الحلقات الخمس، يتبعها فقدان تأكسدي لذرتي هيدروجين. وينتج عن ذلك **بنزو[ghi]بيريلين D**، وهو هيدروكربون عطري مستو ذو ست حلقات.

المعادلة الشكلية الموزونة للاكسدة بوساطة اليود هي



وصف الرسم: ابدأ بـكربوهليسين [5]، وصل ذرتي الكربون الطرفيتين المتجهتين نحو الداخل، اللتين تغلقان الفجوة المركزية السداسية المتبقية فيه. أزل ذرتي الهيدروجين المرتبطتين بهما وارسم نمط كيكولييه صحيحاً.

يحتوي التركيب الناتج على ستة أزواج من ذرات الكربون الحاملة للبروتونات والمتكافئة بالتناظر، بما يتفق مع إشارات الرنين الست الواردة، التي يقابل تكامل كل منها ذرتي هيدروجين. ولا يلزم إسناد كل إزاحة من الإزاحات الكيميائية الست على حدة لتعيين **D**.

8.3 — بناء G واستبعاد المتماكبات الفراغية المكررة

يربط التفاعل بوساطة النيكل ذرات الكربون الست الحاملة للبروم في ثلاثة جزيئات ابتدائية لتشكيل حلقة بنزين مركزية. والمعادلة الشكلية الموزونة، مع إغفال الربيطات، هي



النيكل (0) هو [Ni]؛ وبروميد النيكل (II) هو [Ni+2] . [-Br] . [-Br] .

المركّب الابتدائي هو ثنائي بروموكربوهليسين [5] **F** المرسوم، وله سلسلة SMILES التي تحدّد الترابط البنوي

$\text{BrC1=C(Br)C2=C(C3=CC=CC3C=C2)C2=C1C=CC1=CC=CC=C12}$ ؛ واتجاه التفافه الحلزوني هو **P** صراحةً.

يمثل هذا البناء تكوّن **التريفينيلين**، $\text{C1=CC=C2C(=C1)C1=CC=CC1C1=CC=CC=C21}$ ، لكن كلاً من حلقاته الخارجية الثلاث الملتحمة يحمل الآن الحلقات الأربع المتبقية من أحد الهليسينات الابتدائية.

وصف كامل للتركيب المرجعي: ارسم حلقة بنزين مركزية. ألجم الحلقة الوسطى لكل وحدة من وحدات كربوهليسين [5] الثلاث بأضلاع متناوبة من هذه الحلقة المركزية، مستخدماً الضلع الذي كان يحمل البروم في كل وحدة. يعطي ذلك نمط الترابط الذي تحدده سلسلة SMILES للمركّب **G**. ويحتوي الناتج على ست بُنى فرعية من هليسين [5].

سمّ الوحدات الابتدائية الثلاث X_1, X_2, X_3 ، بترتيب مع عقارب الساعة، ورقّم الهليسينات كما يأتي:

التسمية	البنية الفرعية الحلزونية
1	الهليسين الأصلي داخل X_1
2	الهليسين المتكوّن حديثاً بين X_1 و X_2
3	الهليسين الأصلي داخل X_2
4	الهليسين المتكوّن حديثاً بين X_2 و X_3
5	الهليسين الأصلي داخل X_3
6	الهليسين المتكوّن حديثاً بين X_3 و X_1

في الرسم المرجعي، ضع الرمز **P** على الهليسينات الستة جميعاً: فكل منها حلزون يميني الالتفاف.

نظراً إلى عدم حدوث انقلاب، تبقى الهليسينات **1, 3, 5** من النمط **P**. وقد يكون كل هليسين من الهليسينات الثلاثة الجديدة من النمط **P** أو **M**، مما يعطي $2^3 = 8$ احتمالات مميزة بالتسميات.

غير أن الدوران الدوري للوحدات الابتدائية الثلاث المتطابقة يجعل عدة تعيينات ذات تسميات مختلفة متكافئة. وتشمل الفئات المتميزة:

1. عدم وجود أي حلزون جديد من النمط **M**.
2. وجود حلزون جديد واحد من النمط **M**.
3. وجود حلزونين جديدين من النمط **M**.
4. وجود ثلاثة حلزونات جديدة من النمط **M**.

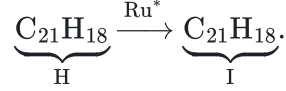
وبصورة مكافئة، فإن عدّ التشكيلات مع أخذ الدوران الثلاثي في الحسبان يعطي

$$N = \frac{8 + 2 + 2}{3} = \boxed{4}.$$

وهذه هي بالضبط التشكيلات الأربعة المدرجة في الإجابات.

8.4 — تتبّع إعادة الترتيب بالتبادل الأوليفيني

تغيّر سلسلة التفاعلات المحفّزة بالروثينيوم نمط الترابط مع الحفاظ على الصيغة الجزيئية:



تحتوي كل وحدة أصلية ثنائية الحلقة على جسر ميثيلين وألكين خارجي. يفكّ التبادل الأوليفيني لفتح الحلقات ارتباطات الألكين الخارجية الأصلية؛ ويعيد التبادل الأوليفيني لغلق الحلقات وصل الوحدات المتجاورة.

وبصورة أكثر تحديداً، سمّ الروابط المزدوجة الخارجية الأصلية الثلاث $p_i = q_i$ ، حيث $i = 1, 2, 3$ بترتيب مع عقارب الساعة. تستبدل إعادة الترتيب بها الروابط $q_i = p_{i+1}$ ، مع أخذ المؤشرات بترديد ثلاثة. وتُحتفظ بجسور الميثيلين الثلاثة، وتصبح رؤوس الميثيلين في الحلقات الخماسية الثلاث.

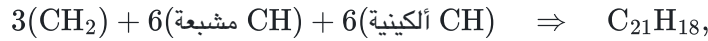
ينتج عن ذلك سداسي هيدروسومانين I.

وصف الرسم: ابدأ بهيكل السومانين الموضّح في السؤال. احتفظ بحلقة البنزين المركزية ورؤوس الميثيلين الثلاثة جميعاً. في كل حلقة سداسية طرفية:

- اجعل ذرتي الكربون عند موضعي الالتحام الجاورين للحلقتين الخماسيتين الجاورتين مجموعتي CH مشبعتين.
- احتفظ برابطة مزدوجة بين ذرتي الكربون الخارجيتين غير المشتركين في التحام الحلقات.

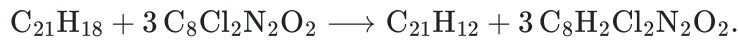
لذلك يمكن أن يُظهر رسم كيكولي كل حلقة سداسية طرفية بوصفها وحدة سيكلوهكسا-1,4-ديين مستبدلة.

يؤكد عدد ذرات الهيدروجين صحة المركّب الوسيط المقترح:



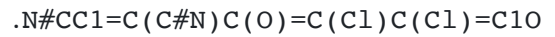
مع تضمين ذرات الكربون الست الخالية من الهيدروجين في حلقة البنزين المركزية.

العامل المؤكسد هو **DDQ**، أي 2,3-ثنائي كلورو-5,6-ثنائي سيانو-1,4-بنزوكينون، $\text{N}\#\text{CC1}=\text{C}(\text{C}\#\text{N})\text{C}(=\text{O})\text{C}(\text{Cl})=\text{C}(\text{Cl})\text{C1}=\text{O}$. يستقبل كل جزيء ذرتي هيدروجين. ولذلك تتطلّب أرمته الحلقات الطرفية الثلاث جميعاً ثلاثة مكافئات:



الناتج الهيدروكربوني هو **السومانين**، $\text{C1}=\text{CC2}=\text{C3C4}=\text{C1CC1}=\text{C4C4}=\text{C}(\text{C}=\text{C1})\text{CC1}=\text{C4C3}=\text{C}(\text{C}=\text{C1})\text{C2}$.

العامل المؤكسد المختزل هو 2,3-ثنائي كلورو-5,6-ثنائي سيانوبنزين-1,4-ديول،



8.5 — تتبّع مجموعات الميثيل واتجاه كيرالية الشكل الوعائي

في **J**، ترتبط كل مجموعة ميثيل بذرة كربون في ألكين خارجي. وبالتالي، تبقى مجموعات الميثيل مرتبطة بذرات كربون تصبح جزءاً من الحلقات العطرية الطرفية الثلاث.

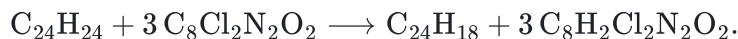
لتوفير مرجع فراغي صريح، فإن الطليعة الجسرية ثلاثية المثيلة **J** المرسومة لها سلسلة SMILES الآتية التي ترمّز التماكب:



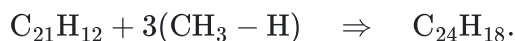
تغيّرات الصيغة هي



يتبعها



ويمكن أيضاً استنتاج الصيغة النهائية مباشرةً من استبدال مجموعات ميثيل بثلاث ذرات هيدروجين عطرية في السومانين:



لتحديد المتماكب المرآتي، احتفظ بتشكيلات رؤوس الجسور الأصلية الستة جميعاً أثناء إعادة وصل الروابط بالتبادل الأوليفيني. في الوحدة ثنائية الحلقة العلوية من الرسم المعطى، ترتبط ذرة كربون الألكين الحاملة للميثيل برأس الجسر العلوي الأيمن. ويعطي تتبع ذرة الكربون هذه خلال غلق الحلقة المجاورة الإسقاطين المتكافئين الآتين للمركب **K**:

- عند النظر من الوجه المحدب: مع وضع إحدى حلقات البنزين الطرفية في الأعلى، تكون مجموعة الميثيل فيها على ذرة الكربون الخارجية العلوية اليسرى.
- عند النظر إلى داخل الوجه المقعر: تكون مجموعة الميثيل نفسها على ذرة الكربون الخارجية العلوية اليمنى.

يتحدد موضع مجموعتي الميثيل الآخرين بدورانين بمقدار 120° . وهذا يحدد المتماكب المرآتي الوعائي الناتج من **L** المرسوم.

تحوّل الأكسدة المراكز الفراغية الستة المحتفظ بها عند رؤوس الجسور إلى ذرات كربون عطرية مثلثية الهندسة. تكمن الكيرالية النهائية في الشكل الوعائي مع نمط الاستبدال الاتجاهي الثلاثي بمجموعات الميثيل؛ ولذلك تُحدد بالوصف الفراغي بدلاً من رموز $\mathfrak{e}$ رباعية السطوح في سلسلة SMILES للمركب **K**.

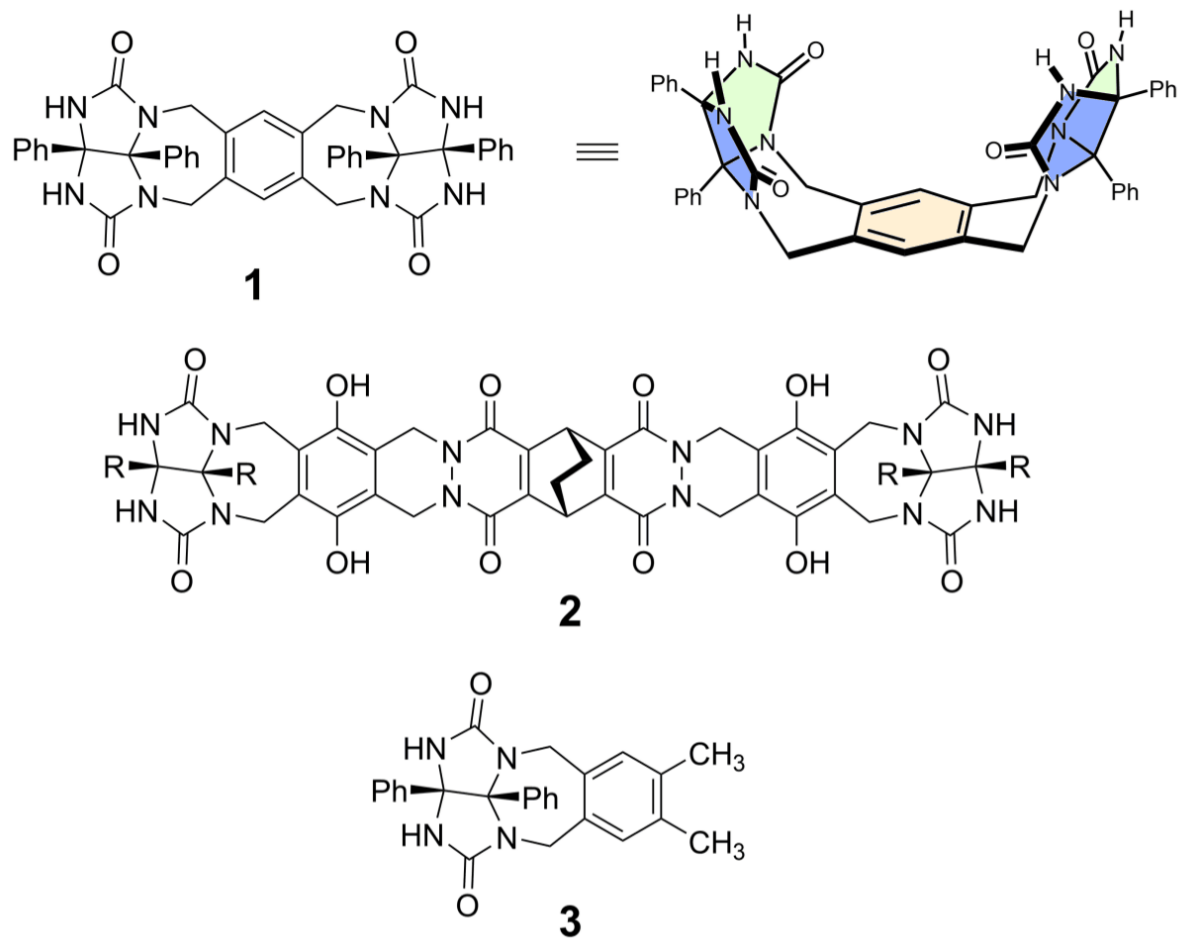
تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظّمون.

المسألة 9: ما تحبّه الكبسولة وما تكرهه

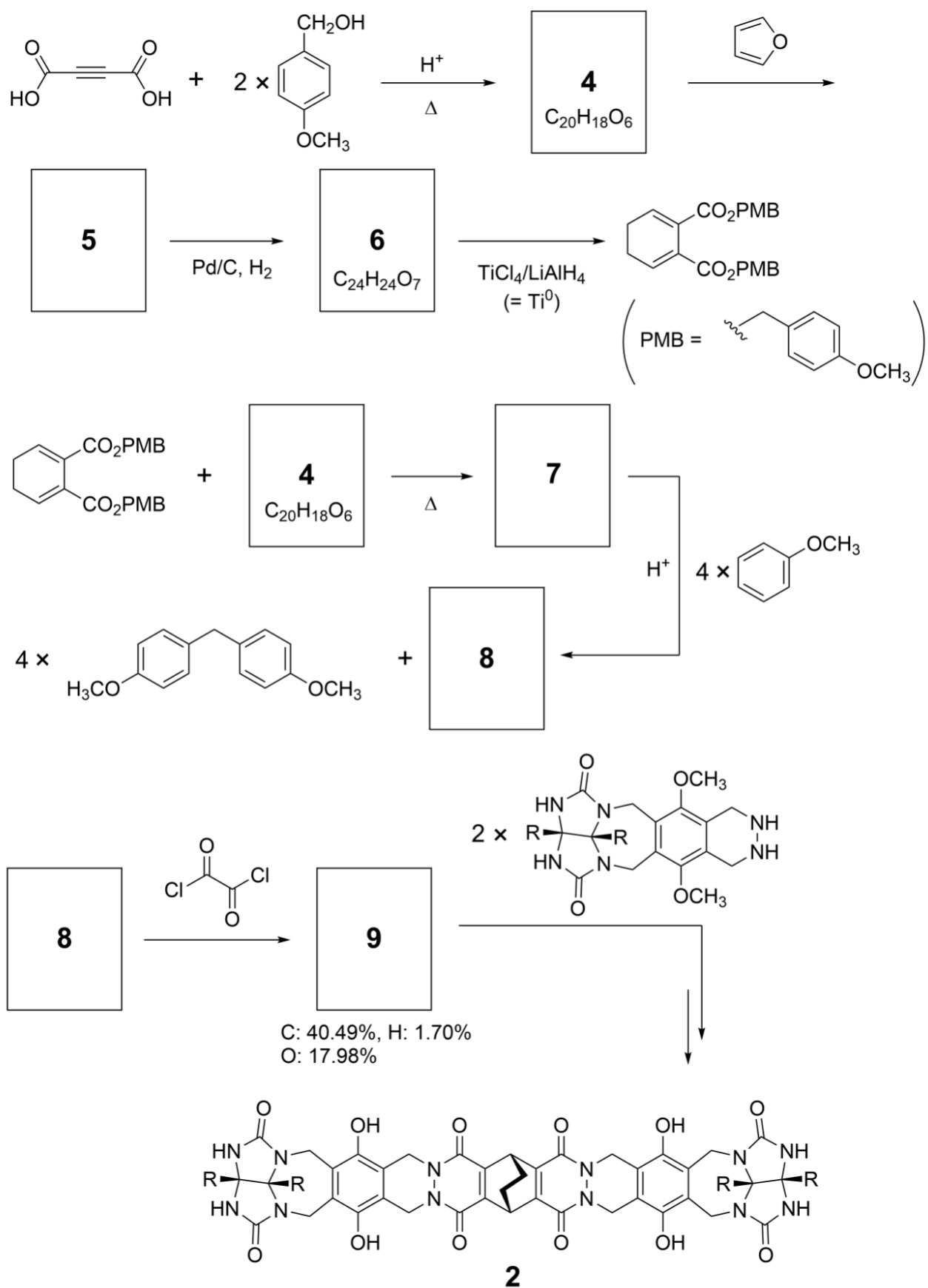
لا يفعل الأطفال المهذبون هذا، ولكن إذا فككت خياطة كرة تنس، أمكنك تفكيكها إلى قطعتين على شكل حرف U.



استناداً إلى هذه الفكرة، صُنّع المركبان **1** و**2** على هيئة جزيئات على شكل حرف U ذات حجمين مختلفين. وحُضّر المركب **3** للمقارنة مع **1**، ودُرِس سلوك الاحتواء داخل هذه المركبات.



يُبيّن أدناه مسار اصطناع **2**. التركيب العنصري للمركّب **9**: C: 40.49%, H: 1.70%, O: 17.98% كتلياً.



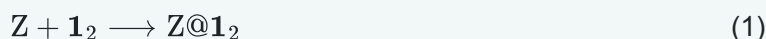
9.1 ارسم بُنى 4-9: يمكن إهمال الكيمياء الفراغية. استخدم "PMB" بوصفه مستبدلاً بدلاً من رسم البنية الكاملة لمجموعة *p*-ميثوكسي بنزيل المبيّنة في المخطط أعلاه.

في طيف الكتلة للمركب 1، لوحظت بوضوح قمة الأيون الموافق لثنائي وحدته (1₂)، بينما لم تلاحظ قمة أيون لـ 3₂ في طيف 3. وفي أطياف الرنين المغناطيسي النووي لـ ¹H لمحلل من 1₂، لوحظ أن جميع بروتونات NH الآتية من 1 متكافئة كيميائياً، وأن إزاحتها الكيميائية تختلف اختلافاً ملحوظاً عن إزاحة بروتونات NH في 3. تشير هذه البيانات إلى تكون روابط هيدروجينية بين مجموعات NH في 1 والذرات X في جزيء آخر من 1 لتشكيل الكبسولة ثنائية الوحدات.

9.2 ضع دائرة حول جميع الذرات X المناسبة في 1.

9.3 أعط عدد الروابط الهيدروجينية في الكبسولة ثنائية الوحدات (1₂).

تحتوي الكبسولة ثنائية الوحدات للمركب 1 (1₂) على حيز داخلي يمكن احتواء جزيء صغير مناسب Z فيه. ويُعبر عن هذه الظاهرة بالمعادلة الآتية:

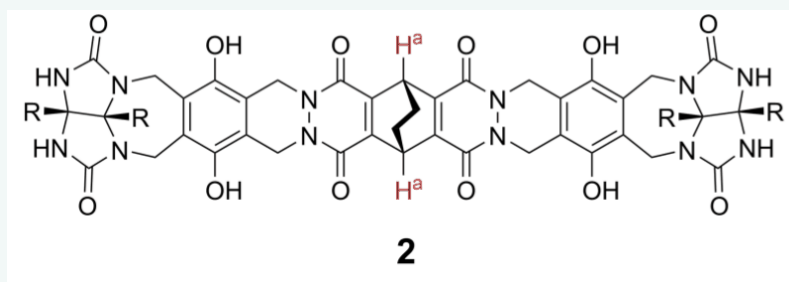


يُعطى ثابت اتزان احتواء Z داخل 1₂ كما يأتي:

$$K_a = \frac{[Z@1_2]}{[Z][1_2]} \quad (2)$$

يمكن تتبع احتواء جزيء داخل كبسولة باستخدام مطيافية الرنين المغناطيسي النووي. فعلى سبيل المثال، أعطى 1₂ في C₆D₆ إشارات مختلفة في أطياف الرنين المغناطيسي النووي لـ ¹H قبل إضافة CH₄ وبعدها.

يشكل المركب 2 أيضاً كبسولة ثنائية الوحدات صلبة وأكبر حجماً (2₂). قيس طيف الرنين المغناطيسي النووي لـ ¹H للكبسولة 2₂ في C₆D₆ وفي C₆D₅F، وفي مزيج المذيبين C₆D₆/C₆D₅F، مع إبقاء جميع الظروف الأخرى ثابتة. تلخص أدناه الإزاحات الكيميائية لبروتون H^a في 2 في المذيبات المذكورة، ولم تلاحظ أي إشارات أخرى من H^a في 2 سوى الإشارات المدرجة. افترض أن داخل الكبسولة ممتلئ دائماً بأكثر عدد ممكن من جزيئات المذيب، وأن كل إشارة تقابل نوعاً واحداً من الكبسولة الممتلئة.



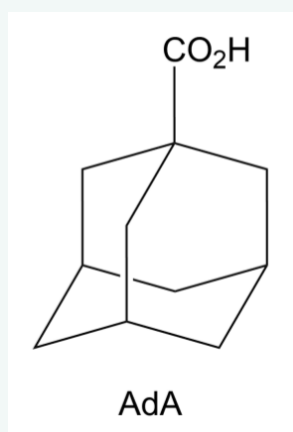
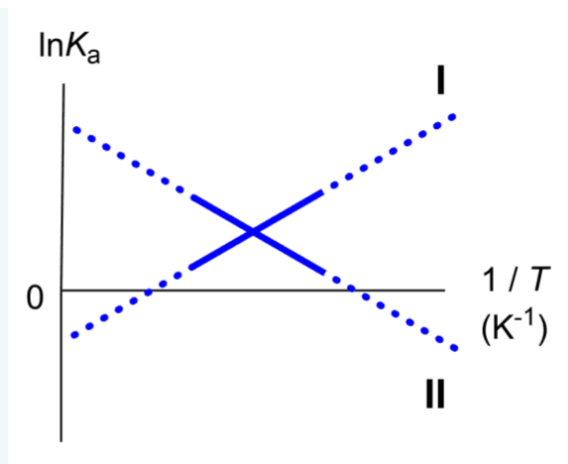
المذيب	δ (ppm) لبروتون H ^a
C ₆ D ₆	4.60
C ₆ D ₅ F	4.71
C ₆ D ₆ /C ₆ D ₅ F	4.82, 4.71, 4.60

9.4 حدّد عدد جزيئات C₆D₅F و C₆D₆ المحتواة داخل 2₂ التي تعطي كل إشارة من إشارات H^a.

كشفت قياسات الرنين المغناطيسي النووي لـ ¹H في C₆D₆ أن 2₂ يمكن أن يحتضن جزيئاً واحداً من حمض الأدامانتان-1-كربوكسيليك (AdA)، وحددت ثوابت الارتباط (K_a)، المعبر عنها أدناه، عند درجات حرارة مختلفة. يرمز [solvent@2₂] إلى نوع يحتوي على جزيء واحد أو أكثر من المذيب.

$$K_a = \frac{[Z@2_2]}{[Z][\text{solvent}@2_2]} \quad (3)$$

وبالمثل، حدّدت أيضاً قيم K_a لـ CH₄ و 1₂، المعطاة في المعادلة (2)، عند درجات حرارة مختلفة في C₆D₆ باستخدام قياسات الرنين المغناطيسي النووي لـ ¹H. ويبيّن أدناه التمثيل البياني لثابتي الارتباط (على هيئة ln K_a بدلالة 1/T).



لا يُحتوى أي جزيء من C_6D_6 داخل 1_2 . في المستقيم II، يكون تغيُّر الإنتروبيا (ΔS) (1) وتغيُّر الإنثالبي (ΔH) (2)، مما يشير إلى أن القوة الدافعة للاحتواء في المستقيم II هي (3). لذلك، يقابل المستقيم (4) I، ويقابل المستقيم (5) II.

9.5 اختر البدائل الصحيحة للفراغات (1)–(5) في الفقرة الآتية من A و B.

B	A	
سالب	موجب	(1)
سالب	موجب	(2)
ΔH	ΔS	(3)
AdA و 2_2	CH_4 و 1_2	(4)
AdA و 2_2	CH_4 و 1_2	(5)

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 9.1:** تُدرج البُنى أدناه. في الرسوم المطلوبة، أبقِ الاختصار **PMB** لمجموعة *p*-ميثوكسي بنزيل. تفصّل صيغ SMILES مجموعة PMB لإظهار الترابط الكامل؛ وقد أُغفلت الكيمياء الفراغية كما هو مسموح.

المركب	الاسم	SMILES
4	بوت-2-اين ثنائي الديوات ثنائي(4-ميثوكسي بنزيل)	<chem>COc1ccc(COC(=O)C#CC(=O)OCc2ccc(OC)cc2)cc1</chem>
5	7-أوكسابيسيكلو[2.2.1]هبتا-2,5-دين-2,3-ثنائي الكريوكسيلات ثنائي(4-ميثوكسي بنزيل)	<chem>C1(C(=O)OCc2ccc(OC)cc2)=C(C(=O)OCc2ccc(OC)cc2)C2C=CC1O2</chem>

المركب	الاسم	SMILES
6	7-أوكسابيسيكلو[2.2.1]هبت-2،3-ثنائي الكريوكسيلات ثنائي(4-ميثوكسي بنزيل)	<chem>C1(C(=O)OCc2ccc(OC)cc2)=C(C(=O)OCc2ccc(OC)cc2)C2CCC1O2</chem>
7	بيسيكلو[2.2.2]أوكتا-2،5-دين-2،3،5،6-رباعي الكريوكسيلات رباعي(4-ميثوكسي بنزيل)	<chem>C1(C(=O)OCc2ccc(OC)cc2)=C(C(=O)OCc2ccc(OC)cc2)C2CCC1C(C(=O)OCc1ccc(OC)cc1)=C2C(=O)OCc1ccc(OC)cc1</chem>
8	حمض بيسيكلو[2.2.2]أوكتا-2،5-دين-2،3،5،6-رباعي الكريوكسيليك	<chem>C1(C(=O)O)=C(C(=O)O)C2CCC1C(C(=O)O)=C2C(=O)O</chem>
9	رباعي كلوريد بيسيكلو[2.2.2]أوكتا-2،5-دين-2،3،5،6-رباعي الكريونيل	<chem>C1(C(=O)Cl)=C(C(=O)Cl)C2CCC1C(C(=O)Cl)=C2C(=O)Cl</chem>

• **9.2:** ضع دائرة حول ذرات أكسجين الكربونيل الأربع جميعها في 1: ذرتي أكسجين الكربونيل في كل وحدة غليكولوريل طرفية.

• **9.3:** تحتوي الكبسولة ثنائية الوحدات على 8 روابط هيدروجينية.

• **9.4:** تحتوي كل كبسولة على جزيئين من المذيب.

$\delta(H^a)$ / ppm	عدد جزيئات C_6D_6	عدد جزيئات C_6D_5F
4.60	2	0
4.71	0	2
4.82	1	1

الجزيئان الضيفان هما البنزين- d_6 ، $c1c([2H])c([2H])c([2H])c([2H])c1[2H][2H]$ ، والفلوروبنزين- d_5 ، $Fc1c([2H])c([2H])c([2H])c([2H])c1[2H]$.

• **9.5:** (1) B (2) A; (3) A; (4) A; (5) A.

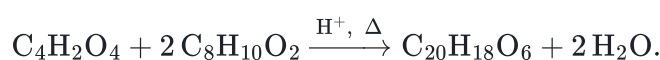
إذن، في المستقيم II يكون $\Delta S > 0$ و $\Delta H > 0$ ، وتكون الإنتروبيا هي القوة الدافعة. يمثل المستقيم I ارتباط الميثان، C، بـ 1. ويمثل المستقيم II ارتباط حمض الأدامانتان-1-كربوكسيليك، $O=C(O)C12CC3CC(CC(C3)C1)C2$ ، بـ 2.

الحل

9.1 — تعيين المركبات 4-9

مجموعة PMB هي p -ميثوكسي بنزيل، وتمثل بالجزء * $Cc1ccc(OC)cc1$ ، حيث تشير * إلى موضع اتصاله ببقية البنية.

تعطي الأسترة المركب 4. مادتا البدء هما حمض البوت-2-اين ثنائي الديوك، المسمى أيضاً حمض الأسيتيلين ثنائي الكريوكسيليك، $O=C(O)C\#CC(=O)O$ ، وكحول 4-ميثوكسي بنزيل، $COc1ccc(CO)cc1$. تخضع مجموعتا حمض الكريوكسيليك كلاتهما للأسترة المحفزة بحمض:



إذن، 4 هو إستر PMB الثنائي لحمض الأسيتيلين ثنائي الكريوكسيليك. وتتفق صيغته الجزيئية مع الصيغة المعطاة $C_{20}H_{18}O_6$.

لرسم، ضع رابطة ثلاثية بين ذرتي الكربون المركزيين، مع مجموعة $C(=O)O-PMB$ عند كل طرف.

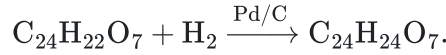
يعطي تفاعل ديلز-ألدر مع الفوران المركب 5. يوفر الفوران، $c1ccoc1$ ، الدينين المكوّن من أربع ذرات، بينما يمثل الألكاين المنشط في 4 محبّ الدينين:



تُشكّل الإضافة الحلقية رابطتي σ جديدتين بين الكربون والكربون. تبقى رابطة مزدوجة بين ذرتي الكربون الآتيتين من الألكاين، وتبقى أخرى بين ذرتي الكربون الداخليتين في دين الفوران الأصلي. ويصبح أكسجين الفوران الجسر المكوّن من ذرة واحدة.

وعليه، يمتلك 5 هيكل 7-أوكسابيسيكلو[2.2.1]هبتا-2،5-دينين، مع وجود مجموعتي الإستر على الرابطة المزدوجة نفسها.

تعطي الهدرجة المركب 6. تتغير الصيغة المعطاة من $C_{24}H_{22}O_7$ إلى $C_{24}H_{24}O_7$ ، لذا يُضاف مكافئ واحد بالضبط من الهيدروجين:

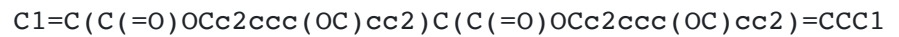


تُهدَرَج الرابطة المزدوجة الخالية من مستبدلات الإستر. وتبقى الرابطة المزدوجة الحاملة لمجموعتي الإستر، كما يلزم لتكوين الديين المترافق المرسوم في الخطوة اللاحقة.

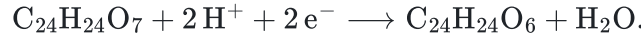
لرسم 5 و6 بدقّة، صل مجموعتي CH الواقعتين عند رأسي الجسر بثلاثة مسارات:

- جسر أكسجيني، $-\text{O}-$.
- جسر ألكيني يحمل مجموعتي إستر، $-\text{C}(\text{CO}_2\text{PMB})=\text{C}(\text{CO}_2\text{PMB})^-$.
- جسر $-\text{CH}=\text{CH}-$ في 5، يُستبدل به $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ في 6.

تعطي إزالة الجسر الأكسجيني الديين المترافق المرسوم. يزيل التيتانيوم المختزل الأكسجين الجسري، مع إعادة ترتيب الروابط المزدوجة بين الكربون والكربون. والناتج هو سيكلوهكسا-1,3-ديين-2,3-ثنائي الكربوكسيلات ثنائي(4-ميثوكسي بنزيل):



صيفته هي $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_6$. ولأن المسألة لا تحدّد النواتج المصاحبة المحتوية على التيتانيوم، يمكن موازنة الاختزال العضوي شكلياً في صورة نصف التفاعل



هذه المعادلة وسيلة لحساب توازن الذرات والشحنة؛ ولا تعني أن وسط التفاعل مائي حمضي. ففي التحوّل الفعلي، يتلقّى التيتانيوم المختزل الأكسجين.

يعطي تفاعل ديلز-ألدر ثنائي المركّب 7. يتفاعل الديين المترافق مع جزيء آخر من الألكين 4:

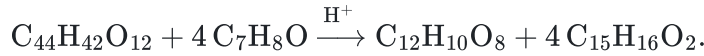


تصبح ذرتا الكربون المشبعتان في الحلقة السادسة الأصلية جسر إيثيلين واحداً في هيكل بيسيكلو[2.2.2]أوكتادين. ويحتوي كلّ من الجسرين المتبقين على رابطة مزدوجة، وتحمل كل ذرة كربون في هاتين الرابطين المزدوجتين مجموعة إستر. لذلك، 7 هو إستر PMB الرباعي لحمض بيسيكلو[2.2.2]أوكتا-2,5-ديين-2,3,5,6-رباعي الكربوكسيليك.

يعطي شطر PMB في وسط حمضي المركّب 8. تُزال مجموعات إستر PMB الأربع. ويحتجز الأنيوسول، COC1CCCCC1 ، النوع البنزيلي الإلكتروفيلي المنطلق من كل مجموعة حماية. وناتج الاحتجاز المرسوم هو ثنائي(4-ميثوكسي فينيل)ميثان:



المعادلة الإجمالية الموزونة هي



إذن، 8 هو حمض رباعي الكربوكسيليك، $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_8$. ويبقى الهيكل الكربوني ثنائي الحلقة وكلتا الرابطين المزدوجتين دون تغيير.

يعطي كلوريد الأوكسالييل المركّب 9. يحوّل كلوريد الأوكسالييل، $\text{O}=\text{C}(\text{Cl})\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$ ، كل مجموعة من مجموعات حمض الكربوكسيليك الأربع إلى كلوريد حمض:



لرسم 7-9، صل مجموعتي CH الواقعتين عند رأسي الجسر بثلاثة جسور، يتكوّن كلّ منها من ذرتي كربون. أحدها هو $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ؛ والآخران كلّ منهما $-\text{C}(\text{Q})=\text{C}(\text{Q})^-$ ، حيث:

المركّب	Q
7	$-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{PMB}$
8	$-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$
9	$-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$

يحدّد هذا البنى المطلوبة دون تعيين الكيمياء الفراغية.

يؤكد التحليل العنصري هوية 9 على نحو مستقل. النسبة المئوية الكتلية المتبقية تعود إلى الكلور:

$$w_{\text{Cl}} = 100.00 - 40.49 - 1.70 - 17.98 = 39.83\%.$$

لعينة كتلتها 100.00 g، وباستخدام الكتل المولية الذرية 12.01، و1.008، و16.00، و35.45 g mol⁻¹.

$$\begin{aligned} n_{\text{C}} &= \frac{40.49}{12.01} = 3.371 \text{ mol}, \\ n_{\text{H}} &= \frac{1.70}{1.008} = 1.687 \text{ mol}, \\ n_{\text{O}} &= \frac{17.98}{16.00} = 1.124 \text{ mol}, \\ n_{\text{Cl}} &= \frac{39.83}{35.45} = 1.124 \text{ mol}. \end{aligned}$$

ومن ثم

$$n_{\text{C}} : n_{\text{H}} : n_{\text{O}} : n_{\text{Cl}} \simeq 3 : 1.5 : 1 : 1 = 6 : 3 : 2 : 2.$$

الصيغة الأولية هي C₆H₃Cl₂O₂. ويتطلب الهيكل المعروف المكون من اثنتي عشرة ذرة كربون مضاعفة هذه الصيغة:



كتلته المولية المحسوبة هي 355.97 g mol⁻¹، مما يعطي

$$w_{\text{C}} = 40.49\%, \quad w_{\text{H}} = 1.70\%, \quad w_{\text{O}} = 17.98\%,$$

بما يتفق مع كل نسبة مئوية معطاة.

الأنواع الجزيئية الصغيرة في المعادلات هي الماء، O؛ والهيدروجين، [H] [H]؛ وأحادي أكسيد الكربون، [-C]#[+O]؛ وثنائي أكسيد الكربون، O=C=O؛ وكلوريد الهيدروجين، Cl.

9.2 — مستقبلات الروابط الهيدروجينية

المضيف 1 هو المضيف ثنائي(ثنائي فينيل غليكولوريل) المرتبط بالبنزين والمبين في نص المسألة. وترابطه التساهمي هو:



يحدد الرسم المعطى هندسته على شكل حرف U؛ أما صيغة SMILES التي تبين الترابط فلا تصف التشكيل الفراغي للكبسولة أو شبكة روابطها الهيدروجينية.

تحتوي كل وحدة غليكولوريل على مجموعتي كربونيل من نمط اليوريا. وتمتلك ذرات الأكسجين فيهما أزواجًا إلكترونية حرة يمكنها استقبال روابط هيدروجينية من مجموعات NH في الوحدة الأحادية الأخرى:



تكون الأزواج الإلكترونية الحرة على نيتروجين اليوريا غير متمركزة وممتدة إلى مجموعات الكربونيل، ولذلك لا تُعدّ ذرات النيتروجين هذه مستقبلات مناسبة للروابط الهيدروجينية.

لذلك، ضع دائرة حول ذرات أكسجين الكربونيل الأربع، أي ذرتي أكسجين الكربونيل العلوية والسفلية عند كل طرف من 1.

9.3 — عدد الروابط الهيدروجينية

يحتوي كل جزيء من 1 على:

- أربع مجموعات NH مانحة للروابط الهيدروجينية.
- أربع ذرات أكسجين كربونيلية مستقبلية للروابط الهيدروجينية.

إن، يحتوي ثنائي الوحدات على ثمانى مجموعات NH مانحة. في الكبسولة المغلفة، تمنح كل مجموعة NH رابطة هيدروجينية واحدة لذرة أكسجين كربونيلية في الوحدة الأحادية الأخرى:

$$N_{\text{الروابط الهيدروجينية}} = 2 \times 4 = \boxed{8}.$$

يحصي هذا ثمانية اتصالات متميزة بين مانح ومستقبل، بدلاً من عدّ طرفي الرابطة الهيدروجينية كلّاً على حدة. كما تفسّر البيئات المتكافئة المرتبطة بروابط هيدروجينية تكافؤ إشارات NH الموصوف في المسألة.

9.4 — إشغال الكبسولة بالمذيب

المضيف 2 هو مضيف ثنائي (غليكولوريل) الأكبر حجماً المرسوم في نص المسألة. وتُعطى أدناه صيغة SMILES العامة لترابطه، حيث تمثل كل * مستبدل R واحداً غير محدد:

C2CCC1C(C(=O)N3N(C%10=O)Cc4c(O)c5c(c(O)c4C3)CN3C(=O)NC4()NC(=O)N(C5)C34*)=C2%10

تحتوي كل كبسولة على جزيئين من هذا المضيف. ويجب تحديد ترتيبهما الفراغي وموضع الجزيئات الضيفة داخل التجويف بالكلمات؛ فصيغ SMILES العادية لا ترمز الاحتواء.

ليكن B رمزاً للبنزين- d_6 ، و F رمزاً للفلوروبنزين- d_5 ، اللذين أُعطيت صيغتا SMILES لهما في قسم الإجابات.

لكبسولة ممتلئة بـ n جزيئاً من المذيب، تكون تراكيب الجزيئات الضيفة الممكنة هي

$$B_n, B_{n-1}F, B_{n-2}F_2, \dots, F_n.$$

يوجد $n + 1$ تركيباً. وفق نموذج عدّ الإشارات المذكور في المسألة، تشير الإشارات الثلاث المرصودة إلى أن

$$n + 1 = 3 \implies \boxed{n = 2}.$$

تحدد قياسات المذيب النقي حالتي الإشغال المتجانستين:

$$4.60 \text{ ppm} : B_2@2_2,$$

$$4.71 \text{ ppm} : F_2@2_2.$$

يجب أن تقابل الإشارة المتبقية الزوج المختلط:

$$4.82 \text{ ppm} : BF@2_2.$$

إذن، أعداد الجزيئات الضيفة هي على الترتيب $(0, 2)$ ، و $(1, 1)$ ، و $(2, 0)$. ولا يلزم افتراض أن الإزاحة الكيميائية للكبسولة المختلطة هي متوسط الإزاحتين الأخريين.

9.5 — الإشارات الديناميكية الحرارية وتعيين المستقيمين

باستخدام اصطلاح الحالة القياسية الثابت الضمني في ثوابت الارتباط الممتلئة بياناً، تكون علاقة فان 'ت هوف هي

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

وعليه،

$$\frac{\Delta H}{R} = -\frac{\text{الميل}}{\text{الميل}}, \quad \frac{\Delta S}{R} = \frac{\text{المقطع الرأسى}}{\text{الميل}}.$$

في المستقيم II، يكون الميل سالباً والمقطع الرأسى موجباً. لذلك،

$$\boxed{\Delta H_{II} > 0}, \quad \boxed{\Delta S_{II} > 0}.$$

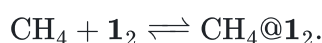
وبما أن

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

فإن تغيير الإنتالبي الموجب يعاكس الارتباط، بينما يوفر تغيير الإنتروبي الموجب المساهمة المواتية. لذلك، تكون الإنتروبيا هي القوة الدافعة في المستقيم II.

تفسّر عملينا الاحتواء تعيين المستقيمين.

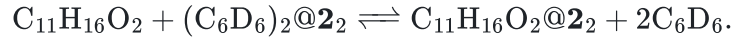
بالنسبة إلى الميثان، لا تحتوي الكبسولة الأصغر في البداية على أي بنزين- d_6 :



يقيد الارتباط حرية الحركة الانتقالية والدورانية للجزيء الضيف، دون تحرير جزيء مذيب محتوى داخل الكبسولة. وهذا يتفق مع تغيير الإنتروبيا السالب للمستقيم I، الذي يشير مقطعه السالب وميله الموجب إلى أن

$$\Delta S_I < 0, \quad \Delta H_I < 0.$$

بالنسبة إلى حمض الأدامانتان-1-كربوكسيليك، يحلّ جزيء ضيف واحد محلّ جزيئي البنزين- d_6 داخل الكبسولة الأكبر:



يوفر تحرير جزيئي مذيب محصورين إلى المذيب السائب زيادة في الإنتروبيا يمكن أن تفوق نقصان الإنتروبيا المصاحب لارتباط جزيء حمض واحد. وهذا يفسّر العملية المدفوعة بالإنتروبيا التي يمثلها المستقيم II.

وعليه، تكون الاختيارات المكتملة:

الخيار	النتيجة	الفراغ
A	ΔS موجب	(1)
A	ΔH موجب	(2)
A	الإنتروبيا، ΔS ، هي القوة الدافعة	(3)
A	1_2 والميثان	(4)
B	2_2 وحمض الأدامانتان-1-كربوكسيليك	(5)

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.