40 Hu 08

40th International Chemistry Olympiad

الاولمبياد الدولي الأربعون في مجال الكيمياء
الاختبار النظري
17 يوليو 2008م
هنجاريا – بودابست

دولة الكويت

KUW

التعليمات :

- اكتب اسمك ورمزك على كل ورقة .
- لديك خمس ساعات لحل المسائل .إبدء عند سماع أمر البدء (start)
- استخدم فقط القلم والآلة الحاسبة التي أعطيت لك .
- جميع النتائج والاجابات يجب أن تكتب في الصندوق المخصص لها وأي إجابة تكتب في أي مكان آخر لن تصحح . استخدم ظهرالورقة كمسودة إذا احتجت لذلك .
- اكتب الحسابات وثيقة الصلة بالموضوع بالصندوق المخصص في حال الضرورة . إذا كتبت الاجابة النهائية الصحيحة فقط للمسائل المعقدة والتي تحتاج إلى حل في الصندوق دون أن تكتب الحسابات المتعلقة بها فلن تحسب لك أي درجة .
- عندما تنتهي من الاجابة على المسائل يجب عليك وضع ورقة الاختبار في الظرف دون أن تغلقه .
- يجب أن تتوقف عندما تسمع الأمر قف (stop) وأي تأخيرخلال ثلاث دقائق قد يؤدي إلى إلغاء ورقة اختبارك .
- لا تترك مقعدك حتى يسمح لك المراقب .
- الامتحان في (27)صفحة .
- النسخة الانجليزية للاختبار متوفرة في حال طلبك لها للتوضيح .

Constants and Formulae الثوابت والقوانين المهمة

Avogadroconstant: ثابت أفوجادرو	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}	Ideal gas equation: معادلة الغاز المثالي	$pV = nRT$
Gas constant: الثابت العام للغازات	$R = 8.314$ J K^{-1} mol^{-1}	Gibbs energy: طاقة جبس	$G = H - TS$
Faraday constant: قيمة فارادي بالكولوم	$F = 96485$ C mol^{-1}	$\Delta_r G^o = -RT \ln K = -nFE^o_{cell}$	
Planck constant: ثابت بلانك	$h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ J s	Nernst equation: معادلة نيرست	$E = E^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}}$
Speed of light: سرعة الضوء	$c = 3.000 \cdot 10^8$ m s^{-1}	Energy of a photon: طاقة الفوتون	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Zero of the Celsius scale: الصفر المطلق	273.15 K	Lambert-Beer law: قانون لامبرت- بير	$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon cl$

في حسابات ثابت الاتزان جميع التراكيز قياسية تساوي 1 مول/دسم3 . اعتبر جميع الغازات المثالية خارج الامتحان .

In equilibrium constant calculations all concentrations are referenced to a standard concentration of 1 mol/dm^3. Consider all gases ideal throughout the exam.

Periodic table with relative atomic masses

1																	18
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

مسألة 1

6% من المجموع الكلي

مسألة1	1د	1ج	1ب	1أ
22	8	8	2	4

أتلف الطابع الموجود على قنينة تحتوي على محلول حمضي مخفف . ولم يتضح منه إلا تركيز الحمض . قمت بقياس الأس الهيدروجيني وتبين أن تركيز أيون الهيدروجين يساوي القيمة الموجودة على الطابع

أ) اكتب الصيغة الكيميائية لأربع أحماض محتمل وجودها في القنينة إذا علمت أن قيمة pH تتغير وحدة واحدة فقط أثناء التخفيف إلى عشرة أضعاف .

ب) هل من المحتمل أن يحتوي المحلول المخفف على حمض الكبريتيك ؟

Sulfuric acid: pK_{a2} = 1.99 حمض الكبريتيك

☐ Yes نعم ☐ No لا

If yes, calculate the pH (or at least try to estimate it) and show your work.

إذا كانت اجابتك نعم احسب الاس الهيدروجيني أو قدره على الأقل وبين عملك .

pH:

ج) هل من الممكن أن يحتوي المحلول على حمض الأسيتيك ؟

Acetic acid: حمض السيتيك $pK_a = 4.76$

☐ Yes نعم ☐ No لا

إذا كانت اجابتك نعم **احسب** الاس الهيدروجيني أو **قدره** على الأقل وبين عملك .

pH:

د) هل من المحتمل أن يكون المحلول هو EDTA (ethylene diamino tetraacetic acid)؟
يمكنك استخدام التقريب المعقول .

EDTA: pK_{a1} = 1.70, pK_{a2} = 2.60, pK_{a3} = 6.30, pK_{a4} = 10.60

☐ Yes نعم ☐ No لا

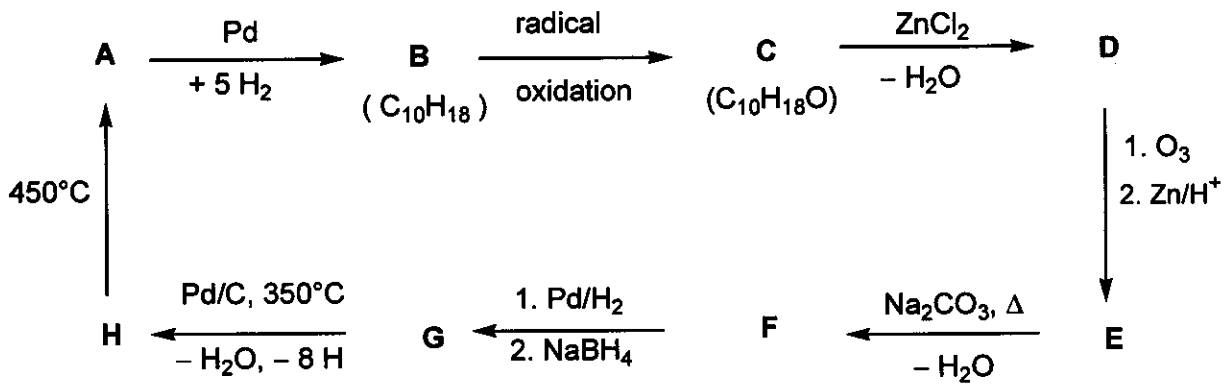
إذا كانت الاجابة بنعم احسب التركيز .

c_{EDTA}: التركيز

مسألة 2 — 7% من المجموع الكلي

مسألة2
18

وضح (حدد) التركيب البنائي للمركبات من A إلى H (الكيمياء الفراغية غير مقبولة)، وذلك بناءً على المعلومات المعطاة في مخطط التفاعلات التالية:



Radical تعني شق و oxidation تعني اكسدة

ملاحظات :

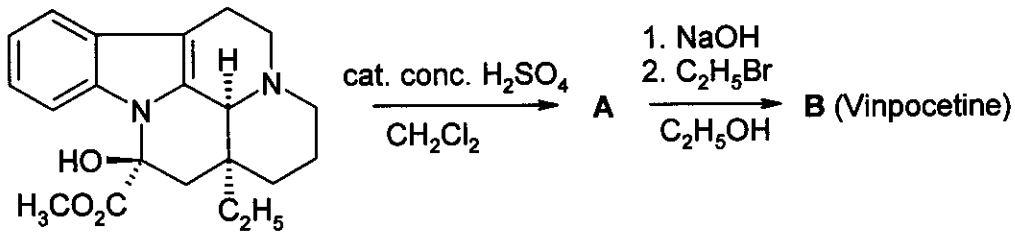
- مركب **A** مركب هيدروكربوني شائع.
- المحلول الهكساني للمركب **C** (مركب **C** موجودفي محلول الهكسان) يتفاعل مع الصوديوم (يلاحظ تصاعد غاز)،ولكن المركب **C** لا يتفاعل مع حمض الكروميك (chromic acid).
- التحليل السبكتروسكوبي (^{13}C NMR spectroscopy) يظهر أن المركبان **D** و **E** يحتويان على نوعين من مجموعات CH_2 فقط.
- عند تسخين محلول المركب **E** مع كربونات الصوديوم يتكون وسط غير مستقر في البداية والذي ينتج منه المركب **F** عند التجفيف.

A	**B**	**C**	**D**
H	**G**	**F**	**E**

مسألة 3 — 6% من المجموع الكلي

مسألة3	3ج	3ب	3ا
14	2	8	4

مادة الفينبوسيتين(Vinpocetine) (Cavinton®, Calan®) واحدة من أفضل المواد المخدرة الأصلية التي صنعت في هنغاريا.يعتمد تحضيرها على المشتقات الطبيعية ، (+)- فينسامين((+)-vincamine $(C_{21}H_{26}N_2O_3)$)والمستخرج من شجرة العنب(*vinca minor*). يتم تحويل المشتق الأساسي(-)-(+) vincamine) إلى مادة الفينبوسيتين في مرحلتين موصوفتين كالتالي:



Vincamine

جميع المركبات من **A** إلى **F** نقية وأساسية.

- التركيب الأولي للمركب **A** : %7.97 C ، %7.19 H ، %8.33 N ، %9.55 O.
- المركب **B** لديه 3 متناظرات فراغية (stereoisomers).

أ) اقترح التركيب البنائي للمركب الوسطي A ومادة الفينبوسيتين(Vinpocetine المخدرة (B).

A	B

إن دراسة الميكانيكية والتأثير الأيضي لأي مخدر ينتج جزء من توثيقه الفعلي.هناك أربع مركبات أيض مشتقة رئيسة كل منها ينشأ من مادة الفينبوسيتين(Vinpocetine) المخدرة (B): **المركبات C و D** تنشأ من تفاعلات التميؤ ، بينما **E و F** نواتج تفاعلات الأكسدة.

ملاحظات :

- إن حمضية مركبات الأيض المشتقة تقل بالترتيب التالي **C>> E >>D**.

المركب **F** لايحتوي على هيدروجين حمضي.

- كل من المركبات **C**و**E** لديه 3 متناظرات فراغية (stereoisomers)، بينما المركبات **D**و**F** لديه 7 متناظرات فراغية .
- المركب**F** خماسي حلقي لديه شحنات في طرفيه وله نفس التركيب الأولي للمركب **E** :
  %72.11 C ، %7.15 H ، % 7.64 N ، %13.10 O
- تكوين المركب **E**من المركب **B** يتبع النوع الالكتروفيلي .
- تكوين المركب **D** من المركب **B** يتبع كل من الاختيار الفراغيstereoselective و الاختيار الجانبي region .

ب) اقترح تركيب بنائي واحد محتمل لكل من مركبات الأيض المشتقة C وD وE وF !

C

D

E

F

ج) ارسم المركب المماثل للمركب B والذي يشرح تكوين شكل (الاختيارالجانبي)(regioselective) للمركب Dوخاصة عند غياب التماثل الجانبي له .

مسألة 4

6% من المجموع الكلي

مسألة 4	4هـ	4د	4ج	4ب	4أ
28	6	8	6	2	6

طريقة التكوين الأساسية للأنزيمات (epoxides) يكون في حلقات مفتوحة.وهذا يتم بعدة طرق.

في الأوساط الحمضية تسير التفاعلات خلال النوع الأيوني (carbenium ion-like) .

في الأنزيمات المطلوبة يعتمد اتجاه فتح الحلقة (رابطةC–O تنكسر)على استقرارأوساط أيون الكربينيوم .كلما زاد استقرار أوساط أيون الكربينيوم كلما زاد احتمال إنتاجاتها. للعلم ، يتكون أيون الكربونيوم في المركب الحلقي ذوالسلسلة المفتوحة المستقيمة إذا كان ثلاثي أو بنزيلي أو يحتوي مجموعة أليل.

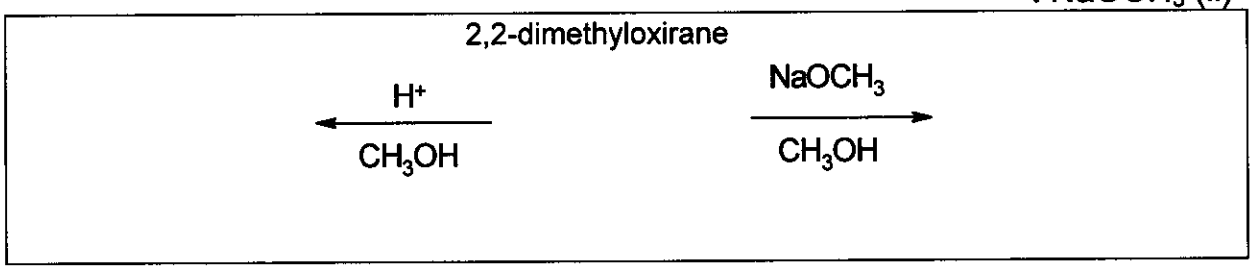
في الاوساط القاعدية فإن الرابطةC–O المعيقة غالباً ما تنشق (predominantly).

ضع في اعتبارك الكيمياء الفراغية في كل المسألة . لكتابة ووصف الكيمياء الفراغية استخدم رموز الروابط التاليـــــــــة : ——— ····· ولن يكون هناك شيء ضروري آخر.

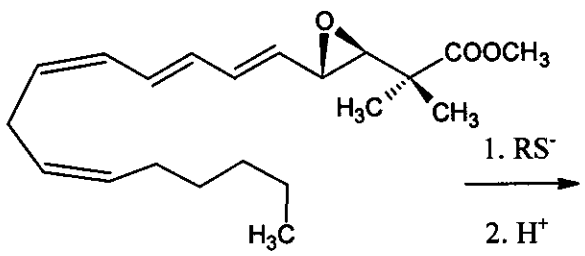
أ) إرسم التركيب البنائي للمادة المتفاعلة والمادة الناتجة المرجحة عندما يتفاعل 2،2ثنائي ميثيل أوكسيرين oxirane (1,2-epoxy-2-methylpropane) 2,2-dimethyl- مع الميثانول عند درجة حرارة منخفضة باستخدام الأوساط الماعة التالية:

(i) حمض الكبريتيك (sulfuric acid)

(ii) $NaOCH_3$.



ب) إرسم التركيب البنائي للناتج المرجح عندما تفتح حلقة مشتق الليوكوترايين(leukotriene) بالثيولات (RS^-).



يمكن استخدام سيليكات الألومنيوم **المحمضة** المسامية المختلفة كأوساط مساعدة لتكوين وتحويل الأنزيمات الألكيلية.

بالإضافة إلى الحلقة المفتوحة، يظهر تجمع ثنائي حلقي ويكون هو الأساس خلال التفاعل الذي يكون مشتقات الأنزيم

(1,4-dioxane)(6 حلقات مشاركة مشبعة مع ذرتي أكسجين مرتبطتين بالمواضع 1،4)

ج) ارسم التركيب البنائي لمشتق الأنزيم (1,4-dioxane) الأكثر احتمالاً عندما يكون المركب الابتدائي هو (S)-2- ميثايلوكسيران((S)-2-methyloxirane أو (S)-1,2-epoxypropane)).وضح التركيب البنائي للمادة المتفاعلة كذلك.

(S)-2-methyloxirane product : الناتج

د) ارسم التراكيب البنائية لمشتقات الأنزيم 1,4-dioxane عندما يكون الانزيم المتفاعل هو(R)-1,2-إيبوكسي-2ميثيل بيوتان

((R)-2-ethyl-2-methyloxirane) (R)-1,2-epoxy-2-methylbutane).وضح تركيب المادة المتفاعلة.

(R)-1,2-epoxy-2-methylbutane:

هـ) وضح التركيب البنائي لمشتق الانزيم1,4-dioxane عندما يجري هذا التفاعل مع 2,1-إيبوكسي -2- ميثيل بيوتان (2-ethyl-2-methyloxirane) الراسيمي (racemic).

مسألة 5 7%من المجموع الكلي

مسألة5	5ب	5أ
100	33	67

المادتان **A** و**B** من المواد البيضاء المتبلرة.وهما يذوبان بسرعة في الماء ولا تتفككان عند تسخينهما حتى درجة 200°س ولكن يمكن أن ينحلا عند درجات الحرارة العالية.

إذا أضيف 20 جم من محلول المادة **A** (لها صفة قاعدية قليلا pH ≈ 8.5-9) إلى 11.5 جم من محلول المادة **B**(لها صفة حمضية قليلاً pH ≈ 4.5-5) يتكون راسب أبيض **C** وزنها 20.35 جم بعد الترشيح والغسيل والتجفيف.الرشيح السائل الناتج متعادل يعطي لون بني عند تفاعله مع محلول يوديد البوتاسيوم المحمض .وعند غليان الرشيح يتبخر دون ظهور أي راسب.

المادة الصلبة البيضاء**D** يمكن تحضيرها عند تسخين المادة **A** في غياب الهواء.تفاعل المادة **D** مع الماء والطارد للحرارة ينتج محلول بدون لون.هذا المحلول ، إذا ترك في وعاء مفتوح ، يتحول ببطء إلى راسب أبيض **E**ويتبقى ماء.عند تعرض المادة الصلبة **D** إلى الهواء الجوي في درجة حرارة الغرفة فإنها تتحول إلى المادة **E**.

من ناحية أخرى فإن تسخين المادة **D** في الهواء الجوي عند 500°س تنتج مادة بيضاء **F** والتي قلما تذوب في الماء ولها كتلة بمقدار 85.8% من المادة **E**التي نتجت من نفس كمية المادة **D**. المادة **F** تعطي لون بني عندما تتفاعل مع محلول يوديد البوتاسيوم المحمض.

يمكن تكوين المادة **D** من المادة **E**ولكن يلزم الاشتعال فوق درجة 1400°س لهذا الغرض.

تفاعل المادتان **B**و**D** في الماء ينتج راسب **C** مصحوباً برائحة مميزة.

أ) أكتب الصيغ الكيميائية للمواد من A إلى F.

A	**B**	**C**
D	**E**	**F**

ب)اكتب المعادلات الكيميائية الموزونة لجميع التفاعلات سابقة الذكر .(معادلة التفكك الحراري للمادة B غير مطلوبة)

المعادلات
Equations:

الاسم: الرمز: Kuw-.....

مسألة 6 — 7% من المجموع الكلي

مسألة 6	6ز	6و	6هـ	6د	6ج	6ب	6أ
45	10	12	6	6	3	5	3

راسب أخضر خفيف يمكن ملاحظته إذا تدفق غاز الكلور في الماء وهو قريب من درجة التجمد .نفس الراسب يتشكل مع غازات أخرى مثل الميثان والغازات النبيلة . هذه المواد مدهشه لأن كمية كبيرة من الميثان المائي يفترض أن يخرج إلى الطبيعة

(مقارنة بنفس الكمية لبعض الغازات الموجودة في الطبيعة) .

جميع هذه الرواسب متقاربه في التركيب . جزيئات الماء الموجودة في درجة التجمد تشكل روابط هيدروجينية .جزيئات الغاز تستقر وتثبت بهذا الشكل عن طريق ملء التجاويف الواسعة التي تنشأ في تركيب جزيئات الماء أثناء تجمعها بواسطة الروابط الهيدروجينية .

بلورات الكلور والميثان المتشابكة لها نفس التركيب وأهم ما يميزه أنه إثنا عشري السطوح مشكلة في 20 جزئ من الماء . وحدة الخلية الواحدة من البلورة تكون مرتبة كأنها جسيم مركزي في مكعب مبنية من إثنا عشر سطح والتي تظهركأنها كروية الشكل . المسطح الإثنا عشري متصل بجزيئات ماء إضافية موجودة على السطح . يمكن أن يوجد جزيئين من الماء على كل سطح من وحدة خلية . ابعاد حافة وحدة الخلية تساوي 1.182 نانوميتر 1.182 nm

هناك نوعين من التجويف في التركيب . أحدهما تجويف داخلي في السطح الإثنا عشري ورمزه (A) وهي تعتبر أصغر من النوع الثاني المفرغ أو المجوف ورمزه (B) وهو بمقدار 6 في كل وحدة خلية .

أ) كم عدد التجويف نوع (A) يمكن وجوده في وحدة الخلية ؟

ب) كم عدد جزيئات الماء الموجودة في وحدة الخلية ؟

ج) إذا كان جميع التجاويف تحتوي على جزئ غاز ، ما هي النسبة بين جزيئات الماء إلى جزيئات الغاز المستقرة ؟

د) الميثان المائي يتشكل في المركب C عند درجة حرارة بين صفر إلى 10 درجة سيليزي . ما هي كثافة المتشابكة المتكونة ؟

Density: الكثافة

هـ) كثافة الكلور المائي هي 1.26 جرام / سم3 ($1.26\ g/cm^3$) . ما هي النسبة بين جزيئات الماء وجزيئات الغاز المستقر في البلورة ؟

Ratio: النسبة

ما هي التجاويف التي سيملؤها الكلور المائي في البلورة ؟ اختر واحدة أو أكثر من الاختيارات التالية :

☐ Some **A** بعض ☐ Some **B** بعض ☐ All **A** كل ☐ All **B** كل

نصف القطر للرابطة التساهمية يعكس المسافة بين الذرات عندما ترتبط برابطة تساهمية . نصف القطر لرابطة فان درفال يعطي قياس حجم الذرة عندما لا تكون مرتبطة برابطة تساهمية (تكون نموذج كروي)

Atom الذرة	Covalent radius (pm) نصف القطرللذرة المرتبطة تساهميا	Nonbonded radius (pm) نصف القطر للذرة غير مرتبطة
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

و) اعتمادا على نصف القطر للذرة المرتبطة تساهميا والذره غير المرتبطة ، قدر أقل وأعلى ربط لمعدل نصف القطر في التجاويف المحتملة . وضح استنتاجك وأسبابك ...

< r (A) < < r(B)

تأمل المعادلات التالية :

$H_2O(l) \rightarrow H_2O(s)$ (1)

$x\,CH_4(g) + H_2O\,(l) \rightarrow xCH_4.1H_2O$(المتشابكة) (2)

ز) ماهي إشارات الكميات التالية نسبة إلى المعادلات المعطاة سابقا على اعتبار حدوثها في درجة 4 درجة سيليزي ؟

ضع علامة (+ أو صفر أو -) في الجدول التالي أمام كل مطلوب :

الكميات المطلوبة	Sign الاشارة
ΔG_m (1) للمعادلة	
ΔG_m (2) للمعادلة	
ΔH_m (1) للمعادلة	
ΔH_m (2) للمعادلة	
ΔS_m (1) للمعادلة	
ΔS_m (2) للمعادلة	
$\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$	
$\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$	

الاسم: الرمز: Kuw-.....

مسالة 7 8 % من المجموع الكلي

مسالة 7	7ح	7ز	7و	7هـ	7د	7ج	7ب	7أ
42	12	8	5	8	2	4	1	2

أيون ثنائي الثايونات dithionate ($S_2O_6^{2-}$) وهو أيون غير عضوي خامل أو كسول على الأصح . يمكن تحضيره من تدفق فقاعات ثاني أكسيد الكبريت باستمرار على ماء مجمد بإضافة كميات قليلة من ثاني أكسسيد المنجنيز . يحضر أيون ثنائي الثايونات وأيون الكبريتات في نفس هذه الظروف .

أ) اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة لهذين التفاعلين التحضيريين .

بعد اكتمال التفاعل يضاف $Ba(OH)_2$ للمخلوط حتى يتم ترسيب أيون الكبريتات بأجمعه . ويتبع ذلك إضافة Na_2CO_3

ب) اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعل الحادث عند إضافة Na_2CO_3 .

ثنائي ثايونات الصوديوم يتم بعد ذلك بلورته بتبخير جزء من المذيب . البلورات المحضرة تذوب بسهولة في الماء ولا تعطي راسب مع محلول $BaCl_2$. عندا تسخن هذه المادة الصلبة تحت درجة 130 درجة سيليزي ، يلاحظ فقدها لـ 14.88% كتليا من وزنها و المسحوق الأبيض المتبقي يذوب في الماء ولا يعطي راسب مع محلول $BaCl_2$. ولكن عند تسخين نفس العينة الأصلية (المادة الصلبة) تحت درجة 300 درجة سيليزي لمدة بضع ساعات تفقد 41.34% من وزنها والمسحوق الأبيض الناتج يذوب في الماء ويعطي راسب أبيض مع محلول $BaCl_2$.

ج)وضح تركيب البلورات المحضرة و اكتب المعادلات الكيميائية الموزونة الحادث في كلا حالتي التسخين .

Formula: التركيب

Equation (130 °C): المعادلة الكيميائية عند 130 درجة سيليزي

Equation (300 °C): المعادلة الكيميائية عند 300 درجة سيليزي

على الرغم من أن أيون ثنائي الثايونات يعتبر عامل مختزل جيد في الديناميكا الحرارية ،إلا أنه لا يتفاعل مع العوامل المؤكسدة في المحاليل عند درجة حرارة الغرفة . ولكن عند 75 درجة سيليزي يمكن أكسدته في محلول حمضي . سلسلة من التفاعلات يمكن حدوثها مع البروم كعامل مؤكسد .

د) اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعل بين البروم وأيون ثنائي الثايونات .

الجدول التالي يوضح معدل سرعة التفاعل الابتدائية (v_0) للتفاعلات المقاسة في عدة تجارب عند 75 درجة سيليزي

$[Br_2]_0$ (mmol/dm^3)	$[Na_2S_2O_6]_0$ (mol/dm^3)	$[H^+]_0$ (mol/dm^3)	v_0 (nmol dm^{-3}s^{-1})
0.500	0.0500	0.500	640
0.500	0.0400	0.500	511
0.500	0.0300	0.500	387
0.500	0.0200	0.500	252
0.500	0.0100	0.500	129
0.400	0.0500	0.500	642
0.300	0.0500	0.500	635
0.200	0.0500	0.500	639
0.100	0.0500	0.500	641
0.500	0.0500	0.400	511
0.500	0.0500	0.300	383
0.500	0.0500	0.200	257
0.500	0.0500	0.100	128

هـ) حدد رتبة التفاعل لكل من Br_2 ، H^+ و $S_2O_6^{2-}$. و معدل سرعة التفاعل وقيمة ووحدة ثابت معدل التفاعل .

رتبة التفاعل لكل من

Reaction order for Br_2: for H^+: for $S_2O_6^{2-}$:

Experimental rate equation: معدل سرعة التفاعل

k: ثابت معدل التفاعل

في نفس التجربة ، أيون الكلور ، البرومات ، فوق أكسيد الهيدروجين وأيون الكرومات كلهم يستخدمون كعامل مؤكسد عند 75 درجة سيليزية . معدل التفاعل لهذه التفاعلات مماثلة لما حدث مع البروم ، وحدة ثابت معدل التفاعل للكل متشابهة ، وقيمها هي (Cl_2) $2.53\cdot10^{-5}$ و , (BrO_3^-) $2.60\cdot10^{-5}$ و $2.56\cdot10^{-5}$, (H_2O_2) و . ($Cr_2O_7^{2-}$) $2.54\cdot10^{-5}$

التفاعل أيضا تم في محلول ثنائي ثايونات الصوديوم المحمض بدون عامل مؤكسد . عند اجراء التجربة في جهاز الأشعة فوق البنفسجية يظهر ببطء شريط امتصاص حول القيمة 275 نانوميتر 275 nm على الرغم من أنه تبين أن أيون الكبريتات الهيدروجينية أحد المواد الناتجة من التفاعل لم يتم امتصاص أي ضوء أعلى من 200 نانوميتر .200 nm

و) وضح الصيغة الكيميائية لأكبر نوع سبّب ظهور شريط الامتصاص واكتب المعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعل الحادث بدون وجود العامل المؤكسد

Species: الصيغة الكيميائية للنوع
Reaction: معادلة التفاعل

تم اجراء التجربة لمتابعة الامتصاص عند 275 نانوميتر بتركيز ابتدائي لـ $[Na_2S_2O_6]$ = 0.0022 mol/dm^3 و $[HClO_4]$ = 0.70 mol/dm^3 ودرجة حرارة 75 درجة سيليزي ظهر منحنى رتبة التفاعل الأول بنصف عمر مقداره 10 ساعات و45 دقيقة .

ز) احسب ثابت معدل سرعة التفاعل .

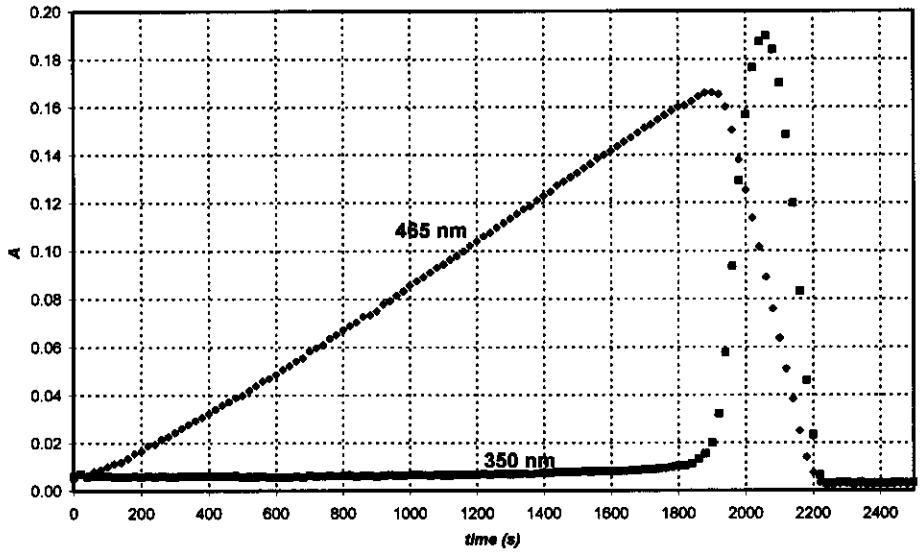
k: الثابت

اقترح معادلة كيميائية موزونة لمعدل التفاعل المقاس للخطوة التي تم استخدام عامل مؤكسد فيها .

Rate determining step: الخطوة التي تم قياس معدل سرعة التفاعل فيها

عندما استخدم أيون البيرويوديد (الذي يظهر $H_4IO_6^-$ في المحلول المائي) كعامل مؤكسد لأيون ثنائي الثيونات ، المنحنيان المرسومان اللذان ظهرا عند 75 درجة سيليزية ظهرا في نفس التجربة عند طول موجي مختلف . التركيز الابتدائي لـ $[H_4IO_6^-]$ = $5.3\cdot10^{-4}$ mol/dm^3 ، $[Na_2S_2O_6]$ = 0.0519 mol/dm^3 ، $[HClO_4]$= 0.728 mol/dm^3 ظهر عند الطول الموجي 465 نانوميتر (465 nm) امتص I_2 فقط ومعامل الامتصاص المولي له هو 715 dm^{3}mol^{-1}cm^{-1} وعند الطول الموجي 350 نانوميتر(350 nm) امتص I_3^- فقط ومعامل الامتصاص المولي له هو 11000 dm^{3}mol^{-1}cm^{-1} .

الطول الموجي المرئي كان بطول 0.874 سم (0.874 cm)



ح) اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعل الحادث في نطاق زيادة الامتصاص عند 465 نانوميتر وفي نطاق نقصان الامتصاص عن 465 نانوميتر

Increase: نطاق الزيادة

Decrease: نطاق النقصان

احسب الوقت المتوقع لأعلى امتصاص على منحنى التفاعل النشط المقاس عند 465 نانوميتر .

t_{max}:

قدر نسبة الانحدار المتوقعه بين الزيادة والنقصان في منحنى التفاعل النشط المقاس عند الطول الموجي 465 نانوميتر

Slope ratio: نسبة الانحدار

مسألة 8 7% من المجموع الكلي

مسألة 8	8ط	8ح	8ز	8و	8هـ	8د	8ج	8ب	8أ
32	5	3	7	2	3	3	4	3	3

الآنسة س طالبة ذكية ، حيث كان موضوع بحثها في قياس متراكبات جميع أيونات اللانثانيد (III) مع مترابطات مصممة حديثا . في أحد الأيام كانت تراقب امتصاص الأشعة فوق البنفسجية لأيون Ce (III) مع مترابطات فقيره أو هزيلة في المطياف الضوئي . لاحظت بعض الفقاعات تشكلت قريبا من الخلية بعد نهاية 12 ساعة من التجربة . حالا اكتشفت أن ظهور المترابط ليس ضروري لمشاهدة تشكل الفقاعات ، واكملت تجربتها بمحلول حمضي من $CeCl_3$. لم يتشكل أي فقاعات عندما ادخلت المحلول في المطياف الضوئي دون تشغيل الآلة بعد ذلك الآنسة س استخدمت دورق صغير من الكوارتز حيث اسقطت أيون الكلوريد كإلكترود ثم قامت بإرجاع العينة الى جهاز المطياف الضوئي لقياسها . قامت بعد ذلك بمعايرة أيون الكلور المختار كإلكترود مع محلولين مختلفين في التركيز من NaCl وحصلت على النتائج التالية

c_{NaCl} (mol/dm^3) تركيز NaCl	E (mV)
0.1000	26.9
1.000	–32.2

أ) وضح الصيغه لحساب تركيز أيون الكلوريد في العينة المجهولة معتمدا على جهد الالكترود المعطى لك في الجدول E

$[Cl^-]$ =

الآنسة س قامت أيضا بقياس معامل الامتصاص المولي لـ Ce^{3+} (ε = 35.2 dm^{3}mol^{-1}cm^{-1}) عند 295 نانوميتر و وكتدبير وقائي قاست أيضا معامل الامتصاص المولي لـ Ce^{4+} (ε = 3967 dm^{3}mol^{-1}cm^{-1})

ب) وضح الصيغة لحساب تركيز Ce^{3+} من قراءة الامتصاص (A) عند 295 نانوميتر والتي تم قياسها في محلول يتكون من $CeCl_3$ في طريق كوفيت وطوله 1 سم .

$[Ce^{3+}]$ =

الآنسة س حضرت محلول يحتوي على $CeCl_3$ بتركيز 0.0100 mol/dm^3 و HCl تركيزه 0.1050 mol/dm^3 وبدأت تجربتها بتشغيل مصباح الكوارتز . HCl لم يتم امتصاصه عند الطول الموجي 295 نانوميتر .

ج) ماهو الامتصاص الابتدائي (A) المتوقع وقراءات جهد الالكترود ؟

الامتصاص الابتدائي

A_{295nm}=

E =

قبل تجربة قياس الكميات قامت الآنسة س بتجميع الغاز المتكون بحذر من المحلول المتعادل للميثيل البرتقالي (دليل حمضي –قاعدي) ولاحظت خروج فقاعات من المحلول ، اللون لم يتغير ولم يبهت حتى بعد يوم كامل

د) وضح الصيغه للغازين المضغوطين اللذان ظهرا في العينة والتي لم تظهر في نتائج التجربة

أثناء تأديتها للتجربة الكمية كانت تسجل الامتصاص وقيم جهود الالكترود بانتظام . مقدار الخطأ في قياسات المطياف الضوئي هو ±0.002 وقيمة الجهد الصحيحة المقاسة هي ±0.3 mV

time (min) الزمن	0	120	240	360	480
$A_{295\ nm}$ الامتصاص	0.3496	0.3488	0.3504	0.3489	0.3499
E (mV) الجهد	19.0	18.8	18.8	19.1	19.2

هـ) قدر معدل سرعة التفاعل للتغير في تراكيز كل من H^+، Cl^-، Ce^{3+} .

$d[Ce^{3+}]/dt$ =

$d[Cl^-]/dt$ =

$d[H^+]/dt$ =

في اليوم التالي ، الآنسة س استخدمت ضوء كثيف من احادي كرومات عند طول موجي 254 نانوميتر وبكثافة مقدارها 0.0500 W . قامت بتمرير هذا الضوء خلال 5- سم من متفاعل ضوئي مملوء بمحلول حمضي من $CeCl_3$ الذي استخدمته من قبل . وقامت بقياس معامل الامتصاص المولي لـ Ce^{3+} (ε = 2400 $dm^3mol^{-1}cm^{-1}$) عند طول موجي 254 نانوميتر .

و) ماهي نسبة الضوء الممتص في هذه التجربة ؟

المعدات سمحت لها بالحصول على الغاز أولا من خلال أنبوبة جافة بعد ابعاد بخار الماء ثم تجميعها في خزانه مغلقة حيث كان حجمه 68سم3 . الخزانة كانت مزودة بأداة محكمة لقياس الضغط وأنبوب . قامت أولا بملأ الخزانة بغاز الأرجون الجاف حتى ضغط 102165 Pa (باسكال) ثم قامت بتشغيل الأنوار في 18 ساعة وصل الضغط إلى 114075 Pa . حرارة المعدات كانت 22 درجة سيليزية .

ز) قدر كمية الغاز التي تم تجميعها في الخزانة .

n_{gas}: عدد مولات الغاز

عند هذه النقطة ، الآنسة س قامت بإغلاق الأنوار والضغط على زر الاشتعال . عندما تم تبريد الخزانة بدرجة الحرارة الابتدائية كان الضغط النهائي 104740 Pa .

اقترح صيغ الغازات المتجمعه واكتب المعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعل الذي حدث في حالة تشغيل الأنوار.

الغازات
Gas(es):

Reaction: المعادلة الكيميائية

ح) ما هو الضغط النهائي بعد الاشتعال إذا امتلأت الخزانة خلال 24 ساعة قبل الاشتعال ؟

p = الضغط

ط) قدر الكمية الناتجة والمتشكلة من محلول Ce(III) .

Quantum yield:

مسألة 9 — 6% من المجموع الكلي

مسألة 9	9د	9ج	9ب	9أ
57	9	15	21	12

يتواجد الثاليوم في حالتي تأكسد مختلفتين : Tl^{+} و Tl^{3+}. أيونات اليوديد يمكن أن تتحد مه اليود لتنتج أيونات اليوديد الثلاثي(I_3^-) وذلك في المحاليل المائية.
جهود الاختزال القياسية لبعض التفاعلات الخاصة كالتالي:

$Tl^{+}(aq) + e^- \rightarrow Tl(s)$ $\quad E^\circ_1 = -0.336$ V
$Tl^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Tl(s)$ $\quad E^\circ_2 = +0.728$ V
$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-(aq)$ $\quad E^\circ_3 = +0.540$ V

ثابت الاتزان للتفاعل $I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$: $K_1 = 0.459$
استخدم $T = 25°C$ في هذه المسألة.

أ) احسب جهود الاختزال للتفاعلات التالية :

$Tl^{3+}(aq) + 2\,e^- \rightarrow Tl^{+}(aq)$ $\quad E^\circ_4$

$E^\circ_4 =$ جهد الاختزال =

$I_3^-(aq) + 2\,e^- \rightarrow 3\,I^-(aq)$ $\quad E^\circ_5$

$E^\circ_5 =$ جهد الاختزال=

ب) اكتب الصيغة الأولية لجميع المركبات النظرية المحتملة والتي تحتوي على أيون ثاليوم واحد وأي عدد لأيون اليوديد أواليوديد الثلاثي كأنيونات.

ما هي الصيغة الأولية التي تنتمي إلى مركبين مختلفين ؟

بناءً على جهود الاختزال القياسية السابقة، أي المركبين المتناظرين (الذي سبق الإشارة إليهما فوق) مستقراً في الظروف القياسية؟اكتب تفاعل التناظرالكيميائي للمتناظر الثاني للمركب يوديد الثاليوم.

الأكثر استقراراً :
تفاعل التناظر :

الانتاج الصعب يمكن أن يزيح موضع الاتزان .ثابت ناتج التفاعل $Tl^{3+} + 4I^- \rightarrow TlI_4^-$ هو $\beta_4 = 10^{35.7}$:

ج) اكتب التفاعل الذي يحدث عندما يتفاعل محلول المركب المتناظرليوديد الثاليوم (thallium iodide) الأكثر استقرارأمع زيادة من يوديد البوتاسيوم. احسب ثابت الاتزان للتفاعل .

التفاعل : Reaction:
K_2:

إذا عولج محلول المتناظرالأكثر استقراراً بوسط قاعدي قوي ،يلاحظ تكون راسب من مادة سوداء. بعد إزالة الماء من الراسب فإن المادة المتبقية تحتوي على 89.5% كتليا من الثاليوم.

د)ما هي الصيغة الأولية لهذا المركب ؟بين حساباتك؟ اكتب معادلة المركب الناتج الموزونة .

الصيغة :
المعادلة