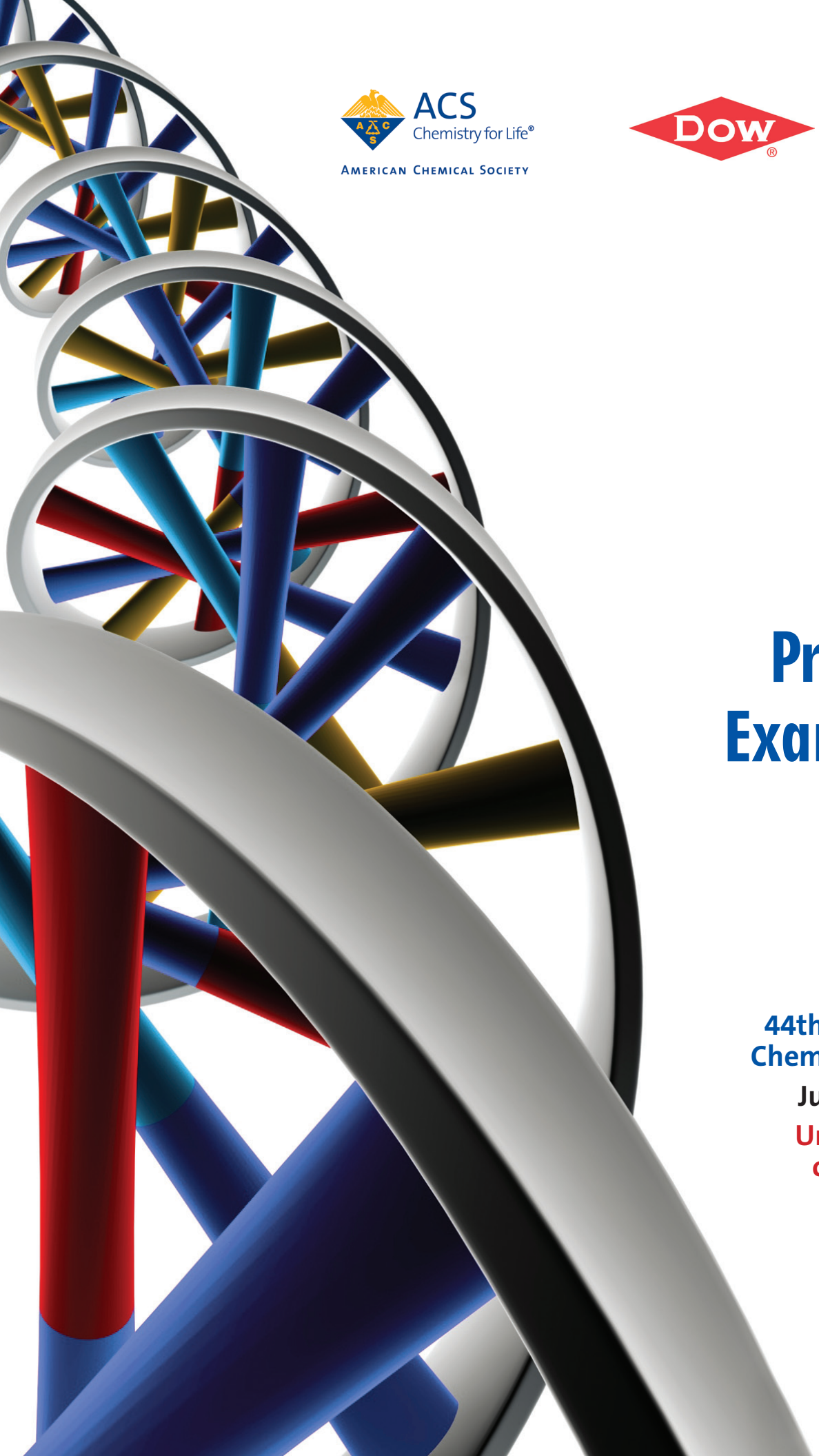


ACS Chemistry for Life®
American Chemical Society

DOW®

University of Maryland 1856

Washington, D.C. • USA
IChO 44
2012 International Chemistry Olympiad

Practical Examination

44th International Chemistry Olympiad

July 24, 2012

United States of America

التعـليمـات (الاختبار الأول)

- يشمل هذا الامتحان الخاص بالاختبار العملي الأول مع صفحات الإجابة على 10 صفحات.
- لديك 15 دقيقة لقراءة هذه الصفحات المتعلقة بهذا الإختبار قبل البدء بالتجارب.
- لديك **ساعتان وخمس عشرة دقيقة** لإنهاء **الاختبار العملي الأول**.
- لا تبدأ العمل بالتجارب حتى تُعطى الأمر بالبدء **START** ، يجب التوقف فورا عند إعطاء إشارة **STOP** . أي تأخير عن التوقف بعد خمس دقائق يؤدي إلى إلغاء الاختبار العملي. بعد سماع إشارة **STOP** انتظر في مكانك في المختبر. سيقوم المشرف بفحص مكانك في المختبر. ويجب أن **تقوم بترك الأشياء التالية على طاولتك المخبرية** وهي :
- كتيب الأسئلة والإجابات (أي هذه الأوراق).
- يُتوقع منك اتباع **قواعد الأمان** المعطاة ضمن تنظيم الأولمبياد الدولي للكيمياء ما دمت في المخبر. ويجب عليك **وضع النظارات الواقية** في المختبر أو نظاراتك الخاصة الطبية إذا كانت معتمدة وإلا تضع النظارات الواقية . ويمكنك استخدام **القفازات** عند تعاملك مع المواد الكيميائية.
- سوف تتلقى **تحذيرا واحداً** فقط من المشرف على المخبر عند اختراقك لقواعد الأمان. وفي حال تكرار ذلك سيتم طردك من المختبر وستكون درجة الاختبار العملي الكلية صفراً .
- لا تتردد في سؤال المشرف إذا احتجت أي سؤال يتعلق بمبادئ الأمان أو إذا أردت مغادرة المخبر.
- يُسمح لك بالعمل في المكان المخصص لك فقط.
- استخدم القلم الذي تم تزويدك به فقط لكتابة الإجابة ولا تستخدم قلم الرصاص .
- استخدم الآلة الحاسبة التي جرى تزويدك بها فقط.
- يجب تدوين جميع النتائج في المساحة المخصصة لذلك في صفحات الإجابة. وأي إجابة مكتوبة في غير مكانها لا يتم تصحيحها. يمكن استخدام خلف أوراق الإجابة اذا احتجت إلى مسودة.
- استعمل الحاوية المسماة " العبوات المستعملة" "**Used Vials**" للتخلص من العبوات الزجاجية المحكمة الإغلاق والحاوية على المحاليل التفاعلية.
- استخدم الوعاء المدون عليه "**المخلفات السائلة**" "**Liquid waste**" للتخلص من نفايات المحاليل.
- استخدم الوعاء المدون عليه "**مخلفات الزجاج المكسور**" "**Broken glass disposal**" للتخلص من أجزاء الأمبولات.
- سيجري إعادة تزويدك بالمواد الكيميائية والأدوات المخبرية بدون عقوبة عند حاجتك إليها عند أول طارئ فقط. وأي تكرار آخر لذلك سوف يؤدي إلى **حسم علامة واحدة** من علامات الامتحان العملي 40 .
- النسخة الانجليزية المعتمدة لهذا الامتحان متوفرة تحت الطلب إذا أردت أي توضيح أثناء الامتحان.

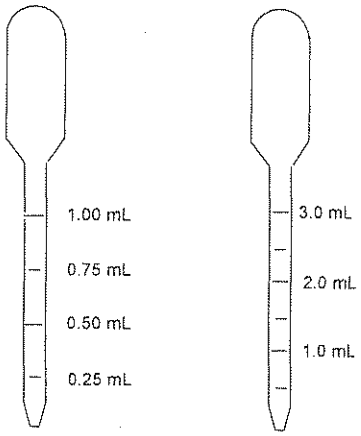
الأدوات المخبرية والمواد الكيميائية (الاختبار الأول):

الكيماويات (التسمية الفعلية لكل عبوة معطاة باللون الغامق)

	عبارة الخطورة+	عبارة الأمان+
~2 M HCl,* solution in water, 50 mL in a bottle محلول مائي من **~2 M HCl**,* ، 50 mL في عبوة زجاجية	R34, R37	S26, S45

~0.01 M KI_3,* solution in water, 10 mL in a bottle, labeled "I_2". محلول مائي KI_3,* **~0.01 M**، 10 mL في عبوة زجاجية مكتوب عليها "I_2".		
Acetone أسيتون, $(CH_3)_2CO$, M.W = 58.08 g mol^{-1}, density الكثافة= 0.791 g mL^{-1}, 10.0 mL in a vial الحجم في العبوة الزجاجية	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26
Acetone-d_6, $(CD_3)_2CO$, M = 64.12 g mol^{-1}, الأسيتون المحتوي على النظير الديتيريوم Density الكثافة = 0.872 g mL^{-1}, 3.0 mL in a pre-scored ampule 3.0 mL حجم المادة في العبوة المغلقة سابقا	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26

+انظر الصفحة 3 المتضمن تعاريف الخطورة وعبارات الأمان
*القيمة الدقيقة للمولارية موضحة على اسم العبوة، بحيث أنّ التركيز معطى قبل اسم المادة.



الأدوات المخبرية الأولى Kit #1

- زجاجة فارغة بحجم نصف ليتر مملوءة بالماء المقطر
- 15 قنينة سعة 20 mL ذات غطاء أخضر مبطّن بالتفلون.
- 10 ممصات من البولي إيثيلن بسعة 1mL مدرجة بتدريجات دقيقة من 0.25 mL
- 10 ممصات من البولي إيثيلن بسعة 3mL مدرجة بتدريجات دقيقة من 0.5 mL
- ميقاتية رقمية واحدة

عبارات الخطورة والأمان (الاختبار الأول):

R11 شديد الاشتعال
R34 يسبّب الحروق
R36 تتحسس منه العيون
R37 يسبب تحسس للجهاز التنفسي
R66 يمكن أن يحدث التعرض المتكرر لها تجفافاً للجلد أو تشققه
R67 يمكن للأبخرة أن تسبب إغماء ودوخة.

S9 احفظ الحاوية في مكان جيد التهوية
S16 احفظ بعيداً عن أي مصدر للاشتعال
S26 في حال التماس مع العيون، اغسل فوراً بكمية كبيرة من الماء واطلب استشارة طبية
S45 في حالة حصول حادث أو شعرت بأنك غير مرتاح، واطلب استشارة طبية فوراً.

Task 1 — 18% of the total

تجربة 1 — 18% من مجموع الدرجات الكلية

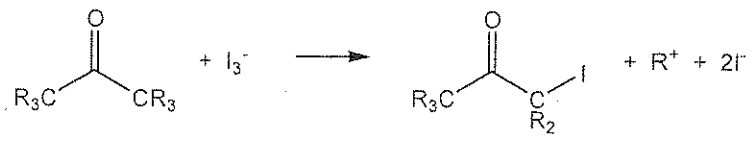
a	b	c	d	e	f	g	Task 1	18%
10	2	10	12	16	12	8	70	

Kinetics, Isotope Effect, and Mechanism of Iodination of Acetone

حركية تفاعل اليود مع الأسيتون و التأثير النظائري وآلية التفاعل

تسهم اكتشافات آليات التفاعلات الكيميائية في حصول تطورات في مجالات التحفيز والاصطناع . إن دراسة حركية التفاعل تعتبر إحدى أقوى وسائل التنبؤ بآلية التفاعل، لأن الطرق التي يتغير بها معدل التفاعل (السرعة) تختلف باختلاف شروط التفاعل، وهذا التغير مرتبط مباشرة بآلية التفاعل. الوسيلة الفعالة الثانية في دراسة آلية التفاعل هي دراسة الجزيئات المستبدلة نظائرياً. إذ بينما تتصف النظائر بفعالية كيميائية متماثلة، هنالك فرق بسيط في معدلات التفاعل بدلالة الكتلة النووية.

في هذه التجربة سوف تستعمل كلا الطريقتين : الحركية وتأثير النظير لتوفير معلومات عن تفاعل اليود مع الأسيتون في محلول حمضي:



R = H or D

ينطبق على هذا التفاعل قانون السرعة التالي :

$$\text{Rate} = k[\text{acetone}]^m[I_3^-]^n[H^+]^p$$

حيث إن المطلوب منك تعيين ثابت سرعة التفاعل k ورتب التفاعل m, n, p ذات القيم العددية الصحيحة. ستقارن أيضا فعالية الأسيتون (acetone) مع فعالية الأسيتون المستعاض فيه عن نظير الهيدروجين بالديتريوم (acetone-d_6) . حيث تم الاستعاضة عن 6 ذرات الهيدروجين (^{1}H) بالديتيريوم (^{2}H, D)، لتحديد تأثير النظير (k_H/k_D) للتفاعل. من هذه المعلومات ستتمكن من الاستدلال على آلية هذا التفاعل.

يُرجى قراءة الوصف الكامل لهذه التجربة وخطط لعملك قبل البدء به

طريقة العمل

إن معدلات التفاعل تعتمد على درجة الحرارة. لذا سجل درجة الحرارة في المخبر الذي تجري فيه التجربة (اسأل مشرف المخبر) واكتبها

°C

تعليمات استخدام الميقاتية الإلكترونية

(1) إن لم تكن ظاهرة لديك على الشاشة علامة[COUNT UP] اضغط زر [MODE] حتى تظهر.
(2) لتبدأ حساب الزمن، اضغط زر[START/STOP]
(3) لإيقاف حساب الزمن، اضغط مرة أخرى [START/STOP]
(4) لمسح بيانات شاشة العرض والبدء من جديد، اضغط زر [CLEAR]

الطريقة العامة

قس الحجوم التي ستختارها من حمض كلور الماء، والماء المقطر ومحلول ثلاثي يوديد البوتاسيوم (مكتوب على العبوة " I_2 ") ثم ضعها في وعاء التفاعل (القنينة). إنّ التراكيز الابتدائية للمواد في مزيج التفاعل يجب أن تكون ضمن المجال الموضح أدناه (قد لا تحتاج أن تعمل في كامل المجال الموضح، لكن قيمك يجب أن لا تخرج عن هذه المجالات):

$[H^+]$: بين 0.2 و 1.0 M

$[I_3^-]$: بين 0.0005 و 0.002 M

[acetone] : بين 0.5 و 1.5 M

قم بإجراء الحسابات للحجوم اللازم أخذها من كل من حمض كلور الماء، ومحلول ثلاثي يوديد البوتاسيوم والأسيتون وأتمم الحجم بالماء للحصول على مزيج تفاعلي حجمه عشرة ميلليتر مثلاً ضمن العبوة (القنينة) بحيث تكون التراكيز ضمن المجالات المعطاة أعلاه. ثمّ انتقل من تجربة إلى أخرى بتثبيت جميع التراكيز باستثناء تركيز مادة متفاعلة واحدة (ضاعف تركيزها مثلاً) وبذلك يتسنى لك حساب مراتب التفاعل بالنسبة إلى كل مادة متفاعلة.

لبدء التفاعل، لا تضف إلا أخيراً الحجم المختار من الأسيتون إلى العبوة vial الحاوية على المواد المتفاعلة الأخرى، أغلق بسرعة وعاءالتفاعل وشغّل الميقاتية، ورج الوعاء بقوة مرة واحدة، ثم ضعها جانبا على خلفية أو أرضية بيضاء لتتبع تغير اللون جيداً. سجل حجوم المواد المستخدمة في الجدول المعطى في الجزء (a)

عندما تجهز أو تبدأ التفاعل لا تمسك العبوة تحت مستوى المحلول الذي تحويه . يمكنك متابعة سرعة التفاعل بمراقبة زمن اختفاء اللون الأصفر- البني المميّز لأيون اليوديد الثلاثي. سجل الزمن اللازم لاختفاء اللون. عندما ينتهي التفاعل، ضع الوعاء جانباً واتركه مغلقاً حتى لا تعرض نفسك لأبخرة يوديد الأسيتون.

كرر التجربة عدة مرات - إذا رغبت في ذلك - باستخدام بتراكيز مختلفة من المواد المتفاعلة. سجل تراكيز المواد التي استخدمتها في الجدول الموضح في فقرة (c) أدناه.

ملاحظه هامة ومساعدة : عند تغييرك لتركيز مادة واحدة قم بتثبيت باقي تراكيز المواد المتفاعلة

عندما تنتهي من دراسة معدل تفاعل الأسيتون ، يجب عليك عندئذ دراسة معدل تفاعل (acetone-d_6) ، مع ملاحظة أن لديك حجماً قدره 3mL فقط من (acetone-d_6) نظراً لتكلفته الباهظة. ولذلك عند طلبك للمزيد منه سيتم تزويدك به مع خصم درجة واحدة. **عندما تحتاج لاستخدام هذه المادة، ارفع يدك وسيقوم مشرف المخبر بفتح العبوة المغلقة لك.** عادة ما تكون سرعة تفاعلات المواد المستعاض فيها عن الهيدروجين بنظير الديتيريوم أبطأ من سرعة التفاعلات لنفس المادة المحتوية على الهيدروجين. ولذلك ننصحك باختيار ظروف التجربة التي تسرع التفاعل عندما تعمل بمادة الأسيتون المحتوي على النظير $(CD_3)_2CO$

عندما تنتهي من العمل:

a) أفرغ قارورة الماء وضعها مع أي أدوات اخرى لم تُستخدم في الصندوق المكتوب عليه **(Kit #1)**
b) ضع الممصات المستخدمة وكذلك العبوات المستخدمة وهي مغلقة في الحاويات المخصصة لذلك في ساحبة الغازات.
c) استخدم الحاوية المكتوب عليها زجاج مكسور ونفايات (**Broken Glass Disposal**) للتخلص من أي أجزاء للأنابيب الفارغة.

يمكنك تنظيف مكانك بعد إعطاء إشارة التوقف عن العمل (STOP) .

a) سجل نتائجك في حالة الأسيتون (acetone, $(CH_3)_2CO$) في الجدول أدناه. *مع العلم بأنك غير مطالب بملء كامل الجدول.*

رقم التجربة	حجم محلول HCl، mL	حجم H_2O، mL	حجم محلول I_3^- ، mL	حجم $(CH_3)_2CO$، mL	زمن اختفاء I_3^- ، s
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					

b) سجل نتائجك في حالة الأسيتون المحتوي على النظير (acetone-d_6, $(CD_3)_2CO$) في الجدول أدناه. *مع العلم بأنك غير مطالب بملء كامل الجدول.*

رقم التجربة	حجم محلول HCl، mL	حجم H_2O، mL	حجم محلول I_3^- ، mL	حجم $(CD_3)_2CO$، mL	زمن اختفاء I_3^- ، s
1d					
2d					
3d					
4d					

c) استخدم الجداول التالية لحساب التراكيز ومتوسط معدلات التفاعلات التي قمت بدراستها. بافتراض أن حجم كل مزيج تفاعلي يساوي مجموع حجوم المواد المكونة له, تجدر الإشارة إلى إنك لا تحتاج إلى استخدام جميع نتائجك عند حسابك لقيمة k (الأسئلة من e إلى f) ولكن يجب عليك تحديد رقم التجربة (run) أو التجارب (runs) التي ستستخدمها في هذا الحساب وذلك باختيار المربع المناسب في العمود الأيمن من الجدول .

$(CH_3)_2CO$:

رقم التجربة	التركيز الابتدائي $[H^+]$, M	التركيز الابتدائي $[I_3^-]$, M	التركيز الابتدائي $[(CH_3)_2CO]$, M	متوسط معدل اختفاء I_3^-, $M\ s^{-1}$	هل التجربة مستخدمة في حساب k_H؟ Yes No
1					☐ ☐
2					☐ ☐
3					☐ ☐
4					☐ ☐
5					☐ ☐
6					☐ ☐
7					☐ ☐
8					☐ ☐

$(CD_3)_2CO$:

رقم التجربة	التركيز الابتدائي $[H^+]$, M	التركيز الابتدائي $[I_3^-]$, M	التركيز الابتدائي $[(CD_3)_2CO]$, M	متوسط معدل اختفاء I_3^-, $M\ s^{-1}$	هل التجربة المستخدمة في حساب k_D؟ Yes No
1d					☐ ☐
2d					☐ ☐
3d					☐ ☐
4d					☐ ☐

d) اكتب رتبة التفاعل كعدد صحيح بالنسبة إلى كل من الأسيتون وثلاثي اليوديد وأيون الهيدروجين.

$$\text{rate} = -\frac{d[I_3^-]}{dt} = k[(CH_3)_2CO]^m[I_3^-]^n[H^+]^p$$

m =	n =	p =

e) احسب ثابت سرعة التفاعل k_H لتفاعل الأسيتون $(CH_3)_2CO$ ، مع كتابة الواحدات

k_H =

f) احسب ثابت سرعة التفاعل k_D لتفاعل الأسيتون المحتوي على النظير $(CD_3)_2CO$, acetone-d_6, واحسب كذلك قيمة k_H/k_D , (تأثير النظير على التفاعل)

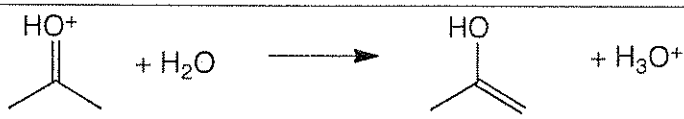
k_D =

k_H/k_D =

g) من دراسة نتائج الحركية و تأثير النظير يمكنك وضع تصور معين حول آلية التفاعل. موضح أدناه آلية مناسبة لتفاعل اليود مع الأسيتون. أحد التفاعلات هو الخطوة المحددة لسرعة التفاعل (R.D.S.)، وكل الخطوات أو التفاعلات السابقة له تصل إلى التوازن بشكل سريع في اتجاه تكوين المتفاعلات.

في الجدول التالي وفي العمود الأول على يمين كل مرحلة، ضع علامة (✔) في المربع إذا كان قانون سرعة التفاعل المقاس تجريبياً (في الجزء **d**) **متوافقاً** مع أن تكون تلك المرحلة محددة لسرعة التفاعل. وضع علامة (**X**) إذا كان قانون سرعة التفاعل المقاس تجريبياً **غير متوافق** مع أن تكون تلك المرحلة محددة لسرعة التفاعل.

وفي العمود الثاني على يمين كل مرحلة، ضع علامة (✔) اذا كان تأثير النظير المقاس عمليا (الجزء **f**) **متوافقاً** مع أن تكون هذه الخطوة محددة لسرعة التفاعل. وضع علامة (**X**) إذا كان تأثير النظير المقاس عمليا **غير متوافق** مع أن تكون هذه المرحلة محددة لسرعة التفاعل.

	هل المرحلة المحددة للسرعة في توافق مع المعدل؟	هل المرحلة المحددة للسرعة في توافق مع تأثير النظير؟
		

التعليمات (الاختبار الثاني)

- يشمل هذا الامتحان الخاص بالاختبار العملي الثاني مع صفحات الإجابة على 13 صفحة.
- لديك 15 دقيقة لقراءة هذه الصفحات قبل البدء بالتجارب المطلوبة في هذا الاختبار.
- لديك **ساعتان وخمس وأربعون دقيقة** لإنهاء الاختبار العملي الثاني. عند تخطيطك لآلية إنجاز عملك هنا، خذ بعين الاعتبار أنّ إحدى المراحل تحتاج إلى 30 دقيقة.
- لاتبدأ العمل بالتجارب حتى تُعطى الأمر بالبدأ **START** . يجب التوقف فوراً عند إعطاء أمر **STOP** . أي تأخّر عن التوقف بعد خمس دقائق يؤدي إلى إلغاء الاختبار العملي. بعد سماع أمر **STOP** انتظر في مكانك في المختبر. سيقوم المشرف بفحص مكانك في المختبر. ويجب أن **تقوم بترك الأشياء التالية على طاولتك المخبرية** وهي :

  -كتيب الأسئلة والإجابات (أي هذه الأوراق).

  -صفيحة TLC ضمن كيس قابل للإغلاق

  -العبوة vial التي تحمل اسم "product" أي "الناتج"

- يُتوقع منك اتباع **قواعد الأمان** المعطاة ضمن تعليمات الأولمبياد الدولي للكيمياء. أثناء وجودك في المخبر عليك **وضع النظارات الواقية** في المختبر أو نظاراتك الطبية الخاصة إذا جرى اعتمادها على أنها واقية. ويمكنك استخدام **القفازات** عند تعاملك مع المواد الكيميائية.
- سوف تتلقى **تحذيرا واحداً** فقط من المشرف على المخبر عند اختراقك لقواعد الأمان. وفي حال تكرار ذلك سيتم طردك من المختبر وستكون درجة الاختبار العملي الكلية صفراً .
- لا تتردد في سؤال المشرف إذا احتجت أي سؤال يتعلق بمبادئ الأمان أو إذا أردت مغادرة المخبر.
- يُسمح لك بالعمل في المكان المخصص لك فقط.
- استخدم الآلة الحاسبة التي جرى تزويدك بها فقط.
- يجب تدوين جميع النتائج في المساحة المخصصة لذلك في صفحات الإجابة. وأي إجابة مكتوبة في غير مكانها لا يجري تصحيحها. يمكن استخدام خلف أوراق الإجابة اذا احتجت إلى مسودة.
- استعمل حاوية " **مخلفات الزجاج المكسور**" "Broken Glass Disposal" للتخلص من العبوات الزجاجية المستعملة.
- استخدم الوعاء المدون عليه **"المخلفات السائلة" "Liquid waste"** للتخلص من نفايات المحاليل.
- استخدم الوعاء المدون عليه **(مخلفات الزجاج المكسور) (Broken glass disposal)** للتخلص من أجزاء الأمبولات.
- سيجري إعادة تزويدك بالمواد الكيميائية والأدوات المخبرية بدون عقوبة عند حاجتك إليها عند أول عارض فقط. وأي تكرار آخر لذلك سوف يؤدي إلى **حسم علامة** من علامات الامتحان العملي البالغة 40 .
- النسخة الانجليزية المعتمدة لهذا الامتحان متوفرة تحت الطلب إذا أردت أي توضيح أثناء الامتحان.

SYR الرمز

الاسم .

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 1.00794 **H** 0.28																	2 4.00260 **He** 1.40
2	3 6.941 **Li**	4 9.01218 **Be**											5 10.811 **B** 0.89	6 12.011 **C** 0.77	7 14.0067 **N** 0.70	8 15.9994 **O** 0.66	9 18.9984 **F** 0.64	10 20.1797 **Ne** 1.50
3	11 22.9898 **Na**	12 24.3050 **Mg**											13 26.9815 **Al**	14 28.0855 **Si** 1.17	15 30.9738 **P** 1.10	16 32.066 **S** 1.04	17 35.4527 **Cl** 0.99	18 39.948 **Ar** 1.80
4	19 39.0983 **K**	20 40.078 **Ca**	21 44.9559 **Sc**	22 47.867 **Ti** 1.46	23 50.9415 **V** 1.33	24 51.9961 **Cr** 1.25	25 54.9381 **Mn** 1.37	26 55.845 **Fe** 1.24	27 58.9332 **Co** 1.25	28 58.6934 **Ni** 1.24	29 63.546 **Cu** 1.28	30 65.39 **Zn** 1.33	31 69.723 **Ga** 1.35	32 72.61 **Ge** 1.22	33 74.9216 **As** 1.20	34 78.96 **Se** 1.18	35 79.904 **Br** 1.14	36 83.80 **Kr** 1.90
5	37 85.4678 **Rb**	38 87.62 **Sr**	39 88.9059 **Y**	40 91.224 **Zr** 1.60	41 92.9064 **Nb** 1.43	42 95.94 **Mo** 1.37	43 (97.905) **Tc** 1.36	44 101.07 **Ru** 1.34	45 102.906 **Rh** 1.34	46 106.42 **Pd** 1.37	47 107.868 **Ag** 1.44	48 112.41 **Cd** 1.49	49 114.818 **In** 1.67	50 118.710 **Sn** 1.40	51 121.760 **Sb** 1.45	52 127.60 **Te** 1.37	53 126.904 **I** 1.33	54 131.29 **Xe** 2.10
6	55 132.905 **Cs**	56 137.327 **Ba**	57-71 **La-Lu**	72 178.49 **Hf** 1.59	73 180.948 **Ta** 1.43	74 183.84 **W** 1.37	75 186.207 **Re** 1.37	76 190.23 **Os** 1.35	77 192.217 **Ir** 1.36	78 195.08 **Pt** 1.38	79 196.967 **Au** 1.44	80 200.59 **Hg** 1.50	81 204.383 **Tl** 1.70	82 207.2 **Pb** 1.76	83 208.980 **Bi** 1.55	84 (208.98) **Po** 1.67	85 (209.99) **At**	86 (222.02) **Rn** 2.20
7	87 (223.02) **Fr**	88 (226.03) **Ra** 2.25	89-103 **Ac-Lr**	104 (261.11) **Rf**	105 (262.11) **Db**	106 (263.12) **Sg**	107 (262.12) **Bh**	108 (265) **Hs**	109 (266) **Mt**	110 (271) **Ds**	111 (272) **Rg**	112 (285) **Cn**	113 (284) **Uut**	114 (289) **Fl**	115 (288) **Uup**	116 (292) **Lv**	117 (294) **Uus**	118 (294) **UUo**

Atomic number → 1 H 0.28 ← Atomic weight; ← Atomic symbol; ← Covalent radius, Å

57 138.906 **La** 1.87	58 140.115 **Ce** 1.83	59 140.908 **Pr** 1.82	60 144.24 **Nd** 1.81	61 (144.91) **Pm** 1.83	62 150.36 **Sm** 1.80	63 151.965 **Eu** 2.04	64 157.25 **Gd** 1.79	65 158.925 **Tb** 1.76	66 162.50 **Dy** 1.75	67 164.930 **Ho** 1.74	68 167.26 **Er** 1.73	69 168.934 **Tm** 1.72	70 173.04 **Yb** 1.94	71 174.04 **Lu** 1.72
89 (227.03) **Ac** 1.88	90 232.038 **Th** 1.80	91 231.036 **Pa** 1.56	92 238.029 **U** 1.38	93 (237.05) **Np** 1.55	94 (244.06) **Pu** 1.59	95 (243.06) **Am** 1.73	96 (247.07) **Cm** 1.74	97 (247.07) **Bk** 1.72	98 (251.08) **Cf** 1.99	99 (252.08) **Es** 2.03	100 (257.10) **Fm**	101 (258.10) **Md**	102 (259.1) **No**	103 (260.1) **Lr**

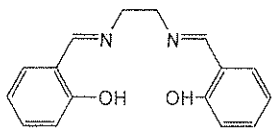
الأدوات المخبرية والمواد الكيميائية (الاختبار الثاني):

الكيماويات والمواد (التسمية الفعلية لكل عبوة معطاة باللون الغامق) وموجودة على طاولة المخبر

	عبارة الخطورة+	عبارة الأمان+
(salen)H_2,[a] ~1.0 g[b] in a vial عبوة	R36/37/38	S26 S28A S37 S37/39 S45
$Mn(OOCCH_3)_2$ $4H_2O$, ~1.9 g[b] in a vial عبوة	R36/37/38 R62 R63	S26 S37/39
Lithium chloride solution, LiCl, 1M solution in ethanol, 12 mL in a bottle محلول من كلوريد الليثيوم في الإيثانول، بتركيز 1M في زجاجة تضم 12mL	R11 R36/38	S9 S16 S26
Ethanol, 70 mL in a bottle	R11	S7 S16
Acetone, **$(CH_3)_2CO$**, 100 mL in a bottle	R11 R36 R66 R67	S9 S16 S26
(salen*)$MnCl_x$,[c] ~32 mL of a ~3.5 mg/mL[b] solution in a bottle		
KI_3, ~0.010 M solution in water,[b] 50 mL in a bottle, labeled "**I_2**".		
Ascorbic Acid, ~0.030 M solution in water,[b] 20 mL in a bottle		
1% Starch, solution in water, 2 mL in a bottle		
TLC plate – one 5 cm × 10 cm silica gel strip in a plastic zipper bag		

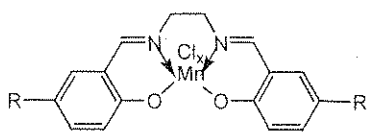
+انظر إلى الصفحة 5 لتعريف عبارات الخطورة والأمان

[a] (salen)H_2 سالين الهيدروجين له الصيغة التالية:



[b] القيمة الدقيقة للتراكيز موضحة على التسمية الملصقة على العبوة

[c] (salen*)$MnCl_x$ (كلا الزمرتين R متطابقتان ويمكن أن تكونا إما H ، أو COOH، أو SO_3H) والمركب له الصيغة التالية:



الأدوات

الاسم :1 الرمز SYR

ميزان: استعمال مشترك

- **حاملان مع ملاقط** موجودان تحت ساحبة الغاز وتحملان رمزك
- **محرك خلط وتسخين** واحد
- مسطرة **300 mm**
- **قلم رصاص** واحد

Kit#2

- إيرلينة عدد 2 سعة 250mL (واحدة للاصطناع والأخرى للتبلر)
- أسطوانة مدرجة (سيلندر)، 50mL
- **محرك مغناطسيس بيضوي بطول 20mm**
- **قمع بوخنر (هيرش)**
- **أوراق ترشيح دائرية الشكل لاستخدامها في قمع بوخنر وفي حجرة الـ TLC**
- إيرلينة تفريغ للترشيح تحت الفراغ سعة 125mL
- **وصلة مطاطية لوضعها على قمع بوخنر**
- **حمام للثلج بلاستيكي سعة 0.5L**
- **قضيب زجاجي**
- ماصتان بلاستيكيتان طويلتان سعة **1mL**(انظر الشكل المرفق)
- سباتولا بلاستيكية
- عبوة vial ذات غطاء(يُسحب بالشد) سعة 4mL **تحمل اسم "Product"**

Kit#3

- **ثلاث عبوات صغيرة فارغة (تُفتح بفتل الغطاء) وذلك لمحاليل الـ TLC**
- **عشر أنابيب شعرية قصيرة (100 mm) لتنقيط TLC**
- **زجاجة ساعة (لحجرة الـ TLC)**
- **بيكر (بيشر) سعة 250mL لحجرة الـ TLC**

Kit#4

- **سحاحة جاهزة للاستعمال تحت الساحبة سعة 25mL**
- **قمع بلاستيكي صغير**
- إيرلينة سعة 125mL عدد 4

الاسم : ..... الرمز SYR

- إجاصة مطاطية للممصات
- ماصة حجمية سعة 10mL
- ماصة حجمية سعة 5mL

عبارات الخطورة والأمان (الاختبار الثاني):

R11 شديد الاشتعال
R36/37/38 يسبّب تحسس العيون وجهاز التنفس والجلد
R62 خطورة محتملة لإعاقة الخصوبة
R63 خطورة محتملة لأذية الجنين
R66 التعرض المتكرر يمكن أن يؤدي إلى جفاف الجلد أو تشققه
R67 يمكن للأبخرة أن تسبب إغماء ودوخة.

S7 احفظ الحاوية مغلقة بإحكام
S9 احفظ الحاوية في مكان جيد التهوية
S16 احفظ بعيداً عن أي مصدر للاشتعال
S26 في حال التماس مع العيون، اغسل فوراً بكمية كبيرة من الماء واطلب استشارة طبية
S28 بعد التماس مع الجلد، اغسل مباشرة بكمية وافرة من الماء
S37 البس قفازات مناسبة
S37/39 البس قفازات مناسبة وقم بحماية العين والوجه
S45 في حالة حصول حادث أو شعرت بأنك غير مرتاح، واطلب استشارة طبية فوراً.

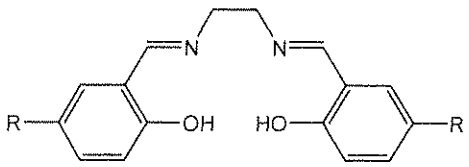
التجربة 2 22% من إجمالي الدرجة

Synthesis of a Salen Manganese Complex and Determining Formula of the Product

تحضير معقد سالين المنغنيز وتحديد صيغة الناتج

A	B-i	B-ii	C-i	C-ii	Task 2	22%
10	15	4	4	2	35	

أثبتت معقدات المعادن الانتقالية لعناصر الكتلة 3d المشتقة من ربيطة (ligand) ثنائي (سالسيليدين) اثيلين ثنائي امين bis(salicylidene)ethylenediamine التي سنسميها من الآن وصاعداً (**سالين salen**) بأنها محفزات فعالة في تفاعلات الأكسدة والإرجاع المختلفة و كذلك في الاصطناع العضوي.



(salen)H_2, R = H

(salen*)H_2, R = H, COOH, or SO_3H

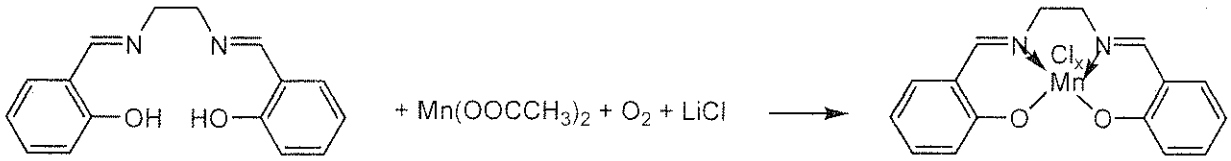
تعتبر قابلية ربيطة (ligand) السالين لتثبيت حالات الأكسدة العالية لعناصر الكتلة-3d هامة في هذا المجال من الكيمياء. وبشكل خاص مركبات المنغنيز في حالات الأكسدة من 2+ إلى 5+ والتي يمكن الحصول عليها اعتماداً على شروط التفاعل عند تحضير معقد السالين. في هذه التجربة المطلوب منك تحضير معقد سالين المنغنيز عن طريق تفاعل (salen)H_2 مع خلات المنغنيز(II) (Mn(II) acetate) في الإيثانول بوجود الهواء وكلوريد الليثيوم lithium chloride. يمكنك الحصول في هذه الشروط على معقد له الصيغة التالية (salen)$MnCl_x$، حيث $x = 0, 1, 2, or 3$.

سوف تحتاج لـ:
أ) تحديد كتلة الناتج،
ب) توصيف درجة نقاوة المادة المحضَرة باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة-الرقيقة (TLC)،
ج) تعيين حالة أكسدة المعدن في المعقد باستعمال معايرة الأكسدة والإرجاع القياسية اليودية. بغية معايرة الأكسدة والإرجاع، سيجري إعطاؤك محلولا محضّراً مسبقا يشابه المعقد الخاص بك له الصيغة التالية: (salen*)$MnCl_x$ حيث تكون حالة أكسدة المنغنيز هي نفسها حالة الأكسدة في الناتج ويمكن أن تكون المستبدلات R على حلقة البنزن إما H أو COOH أوSO_3H.

يرجى قراءة الوصف كاملاً لهذه التجربة وخطط لعملك قبل أن تبدأ. بعض العمليات يجب أن تنجز على التوازي من اجل إنهائها في الوقت المحدّد.

طريقة العمل:

أ. **تحضير $(salen)MnCl_x$** وفق التفاعل التالي:



$(salen)MnCl_x$

1) ضع جانباً من 2 إلى 3 من بلورات $(salen)H_2$ في العبوة vial الصغيرة المتوفرة لديك لاستخدامها في تجربة TLC فيما بعد.

2) انقل محتوى العينة الموزونة لك مسبقاً □ 1.0-g من $(salen)H_2$ (الوزن الدقيق لها موجود على ملصق العبوة) إلى إيرلينة سعة 250 mL بوجود محرّك مغناطيسي بيضوي. وأضف إليه 35 mL من الإيثانول المطلق.

3) ضع الإيرلينة على السخانة/الخلاط ثمّ سخن المحتويات مع تحريك ثابت حتى يذوب الراسب (يكون عادة الذوبان كاملاً عندما يكون الإيثانول قرب الغليان). بعد ذلك أخفض مؤشر الحرارة لحوالي نصف دقيقة مع الحفاظ على حرارة المزيج قريبة من درجة الغليان بحيث لايتعداها. لا تقم بغليان المزيج بحيث يبقى عنق الإيرلينة بارداً. إذا كانت الإيرلينة ساخنة جداً لا تمسكها بيدك مباشرة بل استعمل منديلاً ورقياً.

4) أبعد الإيرلينة عن السخانة وأضف إلى محتوياتها العينة الموزونة لك مسبقاً بدقة (الوزن الدقيق موجود على ملصق العبوة وهو بحدود □ 1.9-g) من $Mn(OAc)_2.4H_2O$، (تعامل بحذر مع هذا المركب). سيظهر لون بني غامق. أعد الإيرلينة إلى السخانة فوراً، تابع التسخين والتحريك لمدة 15 min دقيقة. لاتقم بغليان المزيج بحيث يبقى عنق الإيرلينة بارداً.

5) أبعد الإيرلينة عن السخانة وأضف إلى محتوياتها المحلول المتوفر لديك من كلوريد الليثيوم 1M في الايثانول (12mL بكمية فائضة). أعد الإيرلينة الى جهاز التسخين حالاً، تابع التسخين والتحريك لمدة 10 min دقيقة إضافية. لاتقم بغليان المزيج بحيث يبقى عنق الإيرلينة بارداً.

6) بعد هذا الوقت أبعد الإيرلينة عن السخانة وضعها في حمام ثلجي لمدة 30 min دقيقة للتبلور. قم بحكّ جدران الإناء من الداخل كل 5 دقائق وذلك تحت مستوى السائل بقضيب زجاجي وذلك لتسريع عملية تبلور معقد السيلين $(salen)MnCl_x$. يمكن ان تبدأ البلورات بالظهور مباشرة أو بعد فترة زمنية تتراوح مابين 10-15 min.

7) رشح بالتفريغ تحت الخلاء داخل ساحبة الغازات (خط التفريغ vacuum) البلورات المتكونة باستخدام قمع بوخنر الصغير وإيرلينة الترشيح بالتفريغ ذا الفتحة الجانبية. استخدم ماصة النقل البلاستيكية لغسل البلورات ببضع قطرات من الاسيتون دون فصل الإيرلينة عن التفريغ، واترك البلورات على قمع الترشيح لمدة 10-15 min حتى تجف بالهواء. أغلق خط التفريغ ثم افصله عن الإيرلينة.

8) قم بوزن العبوة المكتوب عليها *الناتج* Product ، ثمّ انقل إليها المادة الصلبة الناتجة وسجل الكتلة الكلية، ثم استنتج كتلة المركب المحضّر m_p كما هو مطلوب في صندوق الإجابة التالي. سجل أيضا كتلة المواد التالية المستخدمة في عملية التحضير: $(salen)H_2$ تحت الاسم m_S و $Mn(OOCCH_3)_2{\cdot}4H_2O$ تحت الاسم m_{Mn}

9) ضع العبوة الملصق عليها *الناتج* Product في الكيس المرفق وأغلقه بإحكام.

كتلة العبوة المكتوب عليها *الناتج* Product وهي فارغة : _____ g

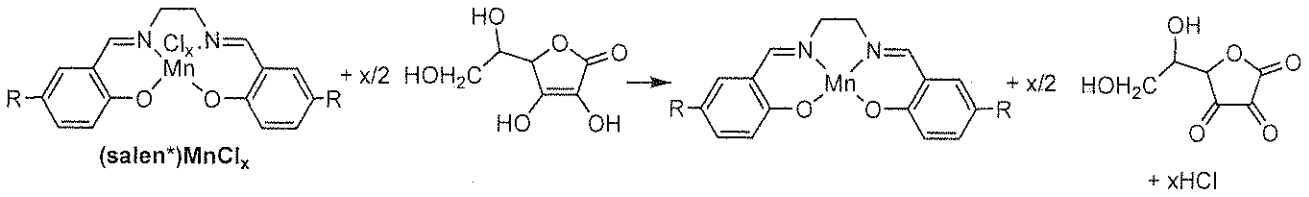
كتلة العبوة المكتوب عليها *الناتج* Product مع الناتج : _____ g

كتلة الناتج، m_p: _____ g

كتلة $(salen)H_2$ من الملصق الموجود على العبوة الخاصة به (انسخ الرقم من الملصق)، m_s: _____ g

كتلة $Mn(OOCCH_3)_2$ من الملصق الموجود على العبوة الخاصة به (انسخ الرقم من الملصق)، m_{Mn}: _____ g

ب. التحليل الحجمي للعينة $(salen^*)MnCl_x$ المعطاة



R = H, COOH, or SO_3H

كيفية استخدام الإجاصة المطاطية:

1) صل الإجاصة بالممص
2) اضغط بقوة على الإجاصة
3) اضغط على زر السهم المشير للأعلى بغية سحب جزء من المحلول الى الممص الموصولة بها.
4) اضغط على زر السهم المشير للأسفل للسماح بخروج المحلول من الممص الى الدورق المراد.

ملاحظة: الممصات والسحاحة جاهزة للاستخدام ولا تحتاج إلى غسيل وكذلك لا تحتاج السحاحة إلى إعادة ملء وضبط بعد كل معايرة.

1) انقل 10.00 mL من محلول $(salen^*)MnCl_x$ المعطى لك الى إيرلينة سعة 125 mL باستخدام ممص حجمي.
2) أضف 5.00 mL من محلول حمض الأسكوربيك الى هذا المحلول وامزجه جيدا. اترك المحلول لفترة 3-4 دقيقة.
3) لتجنب أكسدة حمض الأسكوربيك بالأكسجين O_2 لا تتأخر بمعايرة فائض حمض الأسكوربيك غير المتفاعل في المحلول فوراً مع محلول KI_3 باستخدام 5 نقاط من محلول النشاء 1% كمشعر. في نقطة نهاية المعايرة يجب أن يبقى اللون الأزرق أو الأزرق-المخضر على الأقل لفترة 30 ثانية.

4) إذا سمح لك الوقت أعد المعايرة مرة أو مرتين لتحسين الدقة في تعيين التركيز.

ضع نتائج معايرتك (أو معايراتك) في الجدول أدناه:

# رقم التجربة	قراءة الحجم الإبتدائي mL في سحاحة محلول KI_3	قراءة الحجم النهائي mL في سحاحة محلول KI_3	حجم محلول KI_3 المستهلك ، mL
1			
2			
3			

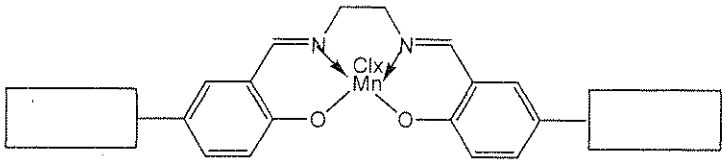
i) حدد الحجم (المختار أو المتوسط) من محلول KI_3 المستهلك مقدراً بالـ mL والذي ستستخدمه في حسابات الكتلة المولارية molar mass للمركب $MnCl_x$(salen*).

حجم محلول KI_3 المستخدم في الحسابات: _____ mL

تركيز $MnCl_x$(salen*) (المدوّن على العبوة) _____ mg/mL

تركيز حمض الأسكوروبيك (المدوّن على العبوة) _____ M

ii) ابتداء من معطيات معايرتك وبالعودة إلى الجدول أدناه استنتج قيمة x، التي هي رقم أكسدة المنغنيز ثمّ عيّن طبيعة المستبدل على ربيطة (ليكاند) السالين (R = H, COOH, SO_3H). وضّح ذلك في المخطط أدناه:



x = _____

رقم أكسدة المنغنيز : _____

R	x	x /(الكتلة المولية النظرية) g/mol
H	1	357
H	2	196
H	3	143
COOH	1	445
COOH	2	240
COOH	3	172
SO_3H	1	517
SO_3H	2	276
SO_3H	3	196

ج. توصيف **(salen)$MnCl_x$** بطريقة **TLC**.

1) قم بحلّ بضع بلورات من (salen)$MnCl_x$ الذي قمت بتحضيره في عدة قطرات من الإيثانول المطلق باستعمال عبوة vial صغيرة وممص بلاستيكي للإيثانول.

2) أذب بضع بلورات من (salen)H_2 في عدة قطرات من الإيثانول المطلق باستعمال عبوة vial صغيرة أخرى.

3) عند الحاجة يمكنك استخدام المقص (المتوفر عند المساعد لدى الطلب) لضبط الارتفاع المناسب للوح TLC في وعاء TLC

4) قم بطي طرف ورقة الترشيح الدائرية الكبيرة، وعلقها على حافة البيشر لتأخذ الارتفاع الكامل للبيشر. إنّ هذا مطلوب لإشباع الوعاء ببخار الإيثانول. أضف الايثانول الى البيشر فوق ورقة الترشيح لترطيبها، وغط قاع الإناء بطبقة سماكتها من 3-4 mm من المذيب. غط البيشر بزجاجة ساعة.

5) ضع علامة البداية على شريحة السليكا جل.

6) باستخدام الأنابيب الشعرية المزود بها ضع بقعة لكلا المحلولين على لوح TLC.

7) اترك شريحة TLC المغطاة بزجاجة الساعة لمدة 10-15 min.

8) ضع علامة حد نهاية المذيب وكذلك البقع الملونة على لوح TLC باستخدام قلم الرصاص.

9) جفف لوح TLC بالهواء وضعه بعد ذلك في الكيس البلاستيكي.

10) احسب قيمة R_f لكل من (salen)H_2 و (salen)$MnCl_x$.

i. ارسم لوح الـ TLC على ورقة إجابتك.

ii. حدد وسجل قيم R_f لكل من $(salen)H_2$ و $(salen)MnCl_x$.

R_f, $(salen)H_2$: _____

R_f, $(salen)MnCl_x$: _____

عندما تنتهي من عملك:

أ) ضع المخلفات السائلة في الوعاء المدّون عليه **Liquid Waste**.

ب) ضع العبوات vials المستعملة في الوعاء المدّون عليه **Broken Glass Disposal**.

ج) أعد وضع الأوعية الزجاجية المستخدمة الى الصناديق المدون عليها "Kit #2", "Kit #3" and "Kit #4".