

المسألة 1: أكسدة الكربوهيدرات وتخمرها في محطة لمعالجة مياه الصرف الصحي

عند معالجة مياه الصرف في محطة لمعالجة مياه الصرف الصحي، يتأكسد 45 % من محتواها من الكربوهيدرات $(\text{CH}_2\text{O})_n$ أكسدةً تامة، ويخضع 10 % منه للتحلل اللاهوائي بالتخمر (مكوّنات)، ويبقى الباقي في الحمأة. يبلغ إجمالي حجم الغاز المتكوّن 16 m^3 يوميًا (100 kPa ، 25°C).

1.1 ما كمية الكربوهيدرات المتبقية في الحمأة مقيسةً بالكيلوغرام في اليوم؟

1.2 باستخدام حرارة احتراق الميثان (-882 kJ mol^{-1})، احسب كمية الطاقة التي يمكن إنتاجها باحتراق الميثان المتكوّن يوميًا.

1.3 علمًا بأن تركيز الكربوهيدرات في مياه الصرف يساوي 250 mg dm^{-3} ، احسب الكمية اليومية من مياه الصرف التي تُعالج في المحطة بوحدة m^3 من الماء في اليوم.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

برقمين معنويين:

- 1.1: يتبقى في الحمأة 16 kg day^{-1} من الكربوهيدرات.
- 1.2: يحرّر احتراق الميثان 52 MJ day^{-1} .
- 1.3: تعالج المحطة $1.4 \times 10^2 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}$ من مياه الصرف.

الحل

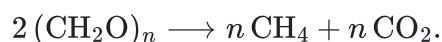
الأنواع الجزيئية المعنية هي الأكسجين $\text{O}=\text{O}$ ، وثاني أكسيد الكربون $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ، والماء O ، والميثان C . تحدّد صيغة الكربوهيدرات $(\text{CH}_2\text{O})_n$ تركيباً تجريبياً، ولذلك لا يمكن إسناد بنية جزيئية وحيدة أو تمثيل SMILES وحيد إليها. والمقصود هنا بـ«وحدة CH_2O » وحدة عدّ ستوكيومترية، وليس جزيئاً مستقلاً.

1.1 — الكربوهيدرات المتبقية في الحمأة

تنتج الأكسدة التامة ثاني أكسيد الكربون والماء:



يحدّد الجزء 1.2 الميثان بوصفه أحد نواتج التخمر؛ أما الناتج الغازي الآخر فهو ثاني أكسيد الكربون. متوسط عدد تأكسد الكربون في الكربوهيدرات يساوي صفراً. ويتوازن تكوّن الميثان، الذي يكون فيه عدد تأكسد الكربون -4 ، مع تكوّن كمية مساوية من ثاني أكسيد الكربون، الذي يكون فيه عدد تأكسد الكربون $+4$:



وعليه، ينتج كل مول من وحدات تركيب الكربوهيدرات ما يأتي:

- بالأكسدة التامة: 1 mol من CO_2 .
- بالتخمّر: 0.5 mol من CH_4 و 0.5 mol من CO_2 .

لتكن F كمية وحدات CH_2O الداخلة بوحدة mol day^{-1} . وباعتبار كمية الغاز المتكوّن المذكورة مجموع ثاني أكسيد الكربون والميثان،

$$\dot{n}(\text{CO}_2) = (0.45 + 0.10/2)F = 0.50F,$$

$$\dot{n}(\text{CH}_4) = (0.10/2)F = 0.05F,$$

ومن ثم

$$\dot{n}_{\text{gas}} = 0.55F.$$

باستخدام قانون الغاز المثالي عند $T = 298.15 \text{ K}$

$$\dot{n}_{\text{gas}} = \frac{p\dot{V}}{RT} = \frac{(1.00 \times 10^5 \text{ Pa})(16 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1})}{(8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} = 645.5 \text{ mol day}^{-1}.$$

إذن،

$$F = \frac{645.5}{0.55} = 1.174 \times 10^3 \text{ mol day}^{-1}.$$

الكسر المتبقي في الحمأة هو

$$1 - 0.45 - 0.10 = 0.45.$$

باستخدام $M(\text{CH}_2\text{O}) = 30.0 \text{ g mol}^{-1}$

$$\dot{m}_{\text{sludge}} = 0.45F(30.0 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}) = 15.84 \text{ kg day}^{-1}.$$

وعليه،

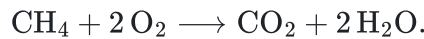
$$\boxed{\dot{m}_{\text{sludge}} \approx 16 \text{ kg day}^{-1}}.$$

1.2 — الطاقة الناتجة من احتراق الميثان

معدل إنتاج الميثان هو

$$\dot{n}(\text{CH}_4) = 0.05F = 58.68 \text{ mol day}^{-1}.$$

وتفاعل احتراقه هو



باستخدام إنتالبي الاحتراق المعطى، تكون كمية الحرارة المنطلقة يوميًا، معبرًا عنها بقيمة موجبة،

$$\dot{E} = -\dot{n}(\text{CH}_4)\Delta_c H = (58.68 \text{ mol day}^{-1})(882 \text{ kJ mol}^{-1}) = 5.175 \times 10^4 \text{ kJ day}^{-1}.$$

إذن،

$$\boxed{\dot{E} \approx 52 \text{ MJ day}^{-1}}.$$

1.3 — الحجم اليومي لمياه الصرف المعالجة

الكتلة الكلية للكربوهيدرات الداخلة هي

$$\dot{m}_0 = F(30.0 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}) = 35.21 \text{ kg day}^{-1}.$$

نحوّل التركيز المعطى:

$$250 \text{ mg dm}^{-3} = 250 \text{ g m}^{-3} = 0.250 \text{ kg m}^{-3}.$$

وعليه، فإن معدل التدفق الحجمي المطلوب لمياه الصرف هو

$$\dot{V}_{\text{water}} = \frac{\dot{m}_0}{c} = \frac{35.21 \text{ kg day}^{-1}}{0.250 \text{ kg m}^{-3}} = 140.8 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}.$$

$$\dot{V}_{\text{water}} \approx 1.4 \times 10^2 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 2: تعيين هوية فوسفات صوديوم مميّهة بمعايرة حمضية قاعدية

تُذاب 500 mg من أحد أملاح الصوديوم المميّهة لحمض الفوسفوريك في 50.0 cm³ من حمض الكبريتيك بتركيز 0.1 مولاري. يُخفّف هذا المحلول بالماء المقطر إلى 100.0 cm³، وتُعاير 20.0 cm³ منه بمحلول NaOH بتركيز 0.100 مولاري باستخدام الثيمولفثالين دليلاً. يبلغ متوسط قراءة السحاحة 26.53 cm³. وتبلغ قيمة pH عند نقطة النهاية 10.00.

المطلوب:

2.1 احسب التوزيع بالنسبة المئوية المولية لجميع الأنواع المبرتنة $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$ عند نقطة النهاية.

2.2 ما الصيغة الستوكيومترية للملح؟

تُعطى ثوابت البروتنة التراكمية بالعلاقة

$$\beta_n = \frac{[\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}]}{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]^n}$$

حيث $\log \beta_1 = 11.70$; $\log \beta_2 = 18.6$; $\log \beta_3 = 20.6$.

الكتل الذرية النسبية هي: Na = 23.0; P = 31.0; H = 1.0; O = 16.0.

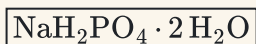
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 2.1: يكون التوزيع عند نقطة النهاية، بما في ذلك الفوسفات غير المبرتنة، تقريباً كما يلي:

النوع	الاسم	SMILES	النسبة المئوية المولية
PO_4^{3-}	فوسفات	<chem>O=P([O-])([O-])[O-]</chem>	1.95%
HPO_4^{2-}	هيدروجين فوسفات	<chem>O=P(O)([O-])[O-]</chem>	97.97%
H_2PO_4^-	ثنائي هيدروجين فوسفات	<chem>O=P(O)(O)[O-]</chem>	0.078%
H_3PO_4	حمض الفوسفوريك	<chem>O=P(O)(O)O</chem>	$7.8 \times 10^{-10}\%$

• 2.2: ثنائي هيدروجين فوسفات الصوديوم ثنائي الهيدرات،

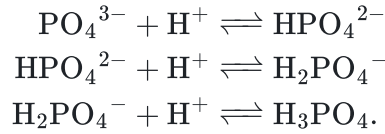


SMILES: [Na+].[O-]P(=O)(O)O.O.O. يمثل هذا التركيب الأيوني وجزيئي ماء التبلور؛ أما التراص البلوري فغير محدد.

الحل

2.1 — توزيع الفوسفات

اتزانات البروتنة المتتالية هي



هنا يُمثَّل أيون الهيدروجين، أو البروتون، بترميز $[\text{H}^+]$ SMILES.

عند قيمة pH تساوي 10.00،

$$h = [\text{H}^+] = 10^{-10.00} \text{ mol L}^{-1}.$$

بأخذ $\beta_0 = 1$ ، يكون الكسر المولي للنوع الذي يحتوي على n من البروتونات المرتبطة هو

$$\alpha_n = \frac{\beta_n h^n}{D}, \quad D = 1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2 + \beta_3 h^3.$$

وعليه، تكون الكميات النسبية

$$\begin{aligned}\text{PO}_4^{3-} : & 1, \\ \text{HPO}_4^{2-} : & 10^{11.70-10.00} = 50.1187, \\ \text{H}_2\text{PO}_4^- : & 10^{18.6-20.00} = 0.0398107, \\ \text{H}_3\text{PO}_4 : & 10^{20.6-30.00} = 3.98107 \times 10^{-10}.\end{aligned}$$

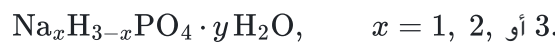
إذن $D = 51.1585$. وبقسمة كل كمية نسبية على D وضربها في 100، نحصل على النسب المئوية المدرجة أعلاه.

لحساب المعايرة، يكون متوسط عدد البروتونات المرتبطة بكل مجموعة فوسفات هو

$$\begin{aligned}\bar{n} &= \alpha_1 + 2\alpha_2 + 3\alpha_3 \\ &= 0.979674736 + 2(0.000778183) + 3(7.78183 \times 10^{-12}) \\ &= 0.981231.\end{aligned}$$

2.2 — تعيين هوية الملح المميّه

نكتب صيغة الملح على النحو الآتي



تحتوي الحصة المأخوذة البالغ حجمها 20.0 cm³ على

$$m = 0.500 \text{ g} \times \frac{20.0}{100.0} = 0.100 \text{ g}$$

من الملح الأصلي، إلى جانب

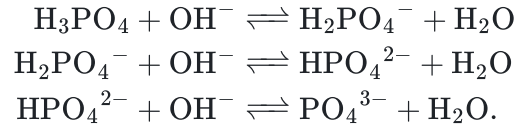
$$n_S = (0.1 \text{ mol L}^{-1})(0.0500 \text{ L}) \frac{20.0}{100.0} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

من حمض الكبريتيك.

عند قيمة pH تساوي 10، يكون حمض الكبريتيك (O=S(=O) (O) O) قد فقد كلا بروتونيه الحمضيين، مكوّنًا الكبريتات (O=S(=O) (O) O) :
[O-] ([O-]) :



يوفّر هيدروكسيد الصوديوم ([Na+] [OH-]) أيونات الهيدروكسيد ([OH-])، التي تكوّن الماء (O) عند التعادل. واتزانات تعادل الفوسفات هي



كمية هيدروكسيد الصوديوم المضافة هي

$$n_B = (0.100 \text{ mol L}^{-1})(0.02653 \text{ L}) = 2.653 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

بعد احتساب البروتونين الحمضيين لحمض الكبريتيك، يكون استهلاك القاعدة المتبقي هو

$$n_B - 2n_S = 2.653 \times 10^{-3} - 2.000 \times 10^{-3} = 6.530 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

تحمل كل مجموعة فوسفات في البداية $x - 3$ من البروتونات الحمضية، وتحفظ عند نقطة النهاية بمتوسط قدره $\bar{n} = 0.981231$. وبإهمال أيونات الهيدروجين والهيدروكسيد الحرة في موازنة نقطة النهاية، يكون صافي استهلاك القاعدة لكل مول من الفوسفات، تبعاً لذلك، هو

$$(3 - x) - \bar{n} = 2.018769 - x.$$

إذا كانت n_P كمية الفوسفات في الحصة المأخوذة، فإن

$$6.530 \times 10^{-4} = (2.018769 - x)n_P.$$

وعليه، يجب أن تكون الكتلة المولية للملح المميّه

$$M = \frac{0.100 \text{ g}}{n_P} = \frac{(0.100 \text{ g})(2.018769 - x)}{6.530 \times 10^{-4} \text{ mol}}.$$

تعطي القيم الثلاث الممكنة لمحتوى الصوديوم ما يلي:

x	الكتلة المولية المستنتجة	التقييم
1	156.0 g mol^{-1}	ممکن
2	2.874 g mol^{-1}	مستحيل: الكتلة المولية للملح اللامائي وحده هي 142.0 g mol^{-1}
3	يستلزم كمية سالبة من الفوسفات	مستحيل

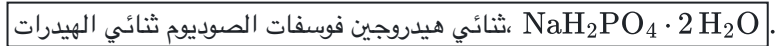
إن $x = 1$. وتكون الكتلة المولية للجزء اللامائي

$$M_{\text{anhydrous}} = 23.0 + 2(1.0) + 31.0 + 4(16.0) = 120.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

عدد جزيئات ماء التبلور هو

$$y = \frac{156.0 - 120.0}{18.0} = 2.00.$$

لذلك،



للتحقق، تتنبأ هذه الصيغة بأن

$$n_P = \frac{0.100}{156.0} = 6.41026 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

ومن ثم

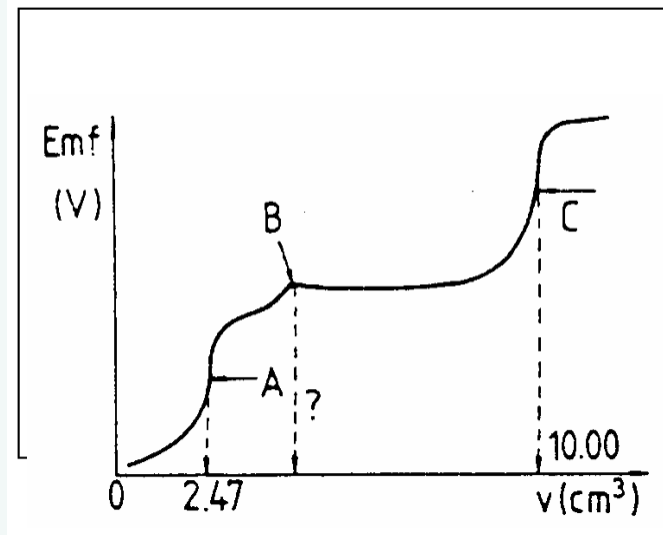
$$V_B = \frac{2.000 \times 10^{-3} + (1.018769)(6.41026 \times 10^{-4})}{0.100} = 0.0265306 \text{ L} = 26.53 \text{ cm}^3,$$

وهو ما يتفق مع حجم محلول المعاير المذكور.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 3: المعايرة الجهدية لمزيج من الكلوريد والسيانيد بنترات الفضة

تُعَايَر جَهدِيًّا كمية حجمها 25.00 cm^3 من محلول متعادل يحتوي على كلوريد البوتاسيوم وسيانيد البوتاسيوم بمحلول قياسي من نترات الفضة تركيزه 0.1000 M مولاري عند 25°C ، باستخدام قطب فضة ونصف خلية كالوميل عيارية ذات جسر ملحي من KNO_3 . تُهْمَل بروتنة أيونات السيانيد. يوضَّح الشكل 1 منحنى المعايرة الجهدية الناتج، أي القوة الدافعة الكهربائية (V) بدلالة قراءات السحاحة (بوحدة cm^3).



الشكل 1

3.1 تُشار إلى نقاط نهاية التفاعلات التي تحدث أثناء المعايرة بالرموز A و B و C. اكتب المعادلة الأيونية الموزونة لكل تفاعل.

3.2 ما حجم المحلول المُعاير اللازم للوصول إلى النقطة B؟

3.3 احسب تركيزي KCl و KCN (بوحدة mol dm^{-3}) في محلول العينة.

3.4 احسب قراءتي القوة الدافعة الكهربائية عند النقطتين A و C بالفولت.

3.5 ما النسبة المولية Cl^-/CN^- في المحلول وفي الراسب عند النقطة C؟

المعطيات:

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.800 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{الكالوميل}) = 0.285 \text{ V}$$

$$K_{\text{sp}}(\text{AgCN}) = 10^{-15.8}$$

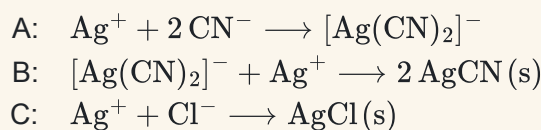
$$K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 10^{-9.75}$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} = 10^{21.1}$$

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

3.1 •



3.2 • $V_B = 4.94 \text{ cm}^3$

3.3 • التركيزان المحسوبان هما

$c(\text{KCl}) = 0.02024 \text{ mol dm}^{-3} \approx 0.0202 \text{ mol dm}^{-3}$

$c(\text{KCN}) = 0.01976 \text{ mol dm}^{-3} \approx 0.0198 \text{ mol dm}^{-3}$

3.4 •

$E_A = 0.0467 \text{ V} \approx 0.047 \text{ V}$, $E_C = 0.2287 \text{ V} \approx 0.229 \text{ V}$.

3.5 • عند C:

- نسبة الأيونات الحرة في المحلول: $[\text{Cl}^-]/[\text{CN}^-] = 1.12 \times 10^6$.
- نسبة الكلوريد إلى السيانيد الكليين الذائبين، بما في ذلك السيانيد المرتبط في المعقد: 2.81 .
- نسبة الكلوريد إلى السيانيد في الراسب: $1.024 \approx 1.02$.

الحل

للأنواع الكيميائية المستخدمة أدناه الأسماء وتمثيلات SMILES الآتية:

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
Ag^+	أيون الفضة(I)	[+Ag]
Cl^-	أيون الكلوريد	[-Cl]
CN^-	أيون السيانيد	N#[-C]
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	أيون ثنائي سيانوأرجنتات(I)	N#[C-]>[Ag+]<[-C]>#N
AgCN	سيانيد الفضة	N#[C] . [+Ag]
AgCl	كلوريد الفضة	[-Cl] . [+Ag]
KCN	سيانيد البوتاسيوم	N#[C] . [+K]
KCl	كلوريد البوتاسيوم	[-Cl] . [+K]
AgNO_3	نترات الفضة	[-O](O=)[+N] [-O] . [+Ag]
KNO_3	نترات البوتاسيوم	[-O](O=)[+N] [-O] . [+K]

يستخدم تمثيل SMILES للمعقد أسهلاً للدلالة على الروابط التناسقية؛ وترتبط ربيطتا السيانيد فيه عبر الكربون، مما يعطي تناسقاً خطياً حول الفضة. وتحدد تمثيلات SMILES للأملاح ذات المكونات المنفصلة وحدات الصيغة الأيونية، لا الشبكات البلورية. ومادتا القطبين هما الفضة، [Ag]، والكالوميل (كلوريد الزئبق(I))، [-Cl] . [+Hg] [+Hg] . [-Cl]؛ وهذه التمثيلات كذلك لا تصف بُناها الصلبة الممتدة.

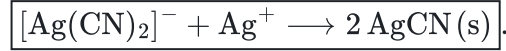
3.1 — تحديد التفاعلات

يعني كبر ثابت تكوين ثنائي سيانوأرجنتات(I) أن الفضة المضافة، ما دام السيانيد متاحاً، ترتبط بقوة في المعقد الذائب:



في التفسير الستوكيومتري المقصود، تشير **A** إلى تحوّل السيانييد الأصلي إلى هذا المعقد. ويكون قد أُضيف عندئذ مول واحد من الفضة لكل مولين من السيانييد الأصلي.

تحوّل إضافة المزيد من الفضة المعقد إلى سيانييد الفضة غير الذائب:

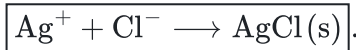


ثابت الاتزان لهذا التفاعل هو

$$K = \frac{1}{\beta_2 K_{\text{sp}}(\text{AgCN})^2} = \frac{1}{10^{21.1}(10^{-15.8})^2} = 10^{10.5},$$

ولذلك يكون الترسيب مرجحاً بشدة. وتمثل **B** نقطة نهايته الستوكيومترية: إذ يُحسب كل السيانييد الأصلي على هيئة سيانييد الفضة.

ترسّب الفضة المتبقية الكلوريد:



تشير **C** إلى اكتمال هذا الترسيب الأخير.

3.2 — الحجم عند B

لتكن كمية مادة السيانييد الأصلية $n_{\text{CN},0}$ ، وليكن تركيز المحلول المُعاير c_t . عند **A**،

$$c_t V_A = \frac{n_{\text{CN},0}}{2}.$$

يتطلب التفاعل الثاني كمية إضافية مساوية من الفضة. ومن ثم،

$$\boxed{V_B = 2V_A = 2(2.47) = 4.94 \text{ cm}^3}.$$

3.3 — التركيزان الابتدائيان

من **A**،

$$n_{\text{CN},0} = 2c_t V_A = 2(0.1000)(2.47 \times 10^{-3}) = 4.94 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

عند **C**، يكون قد استُهلك مول واحد من الفضة لكل مول من السيانييد أو الكلوريد الأصليين:

$$n_{\text{CN},0} + n_{\text{Cl},0} = c_t V_C = (0.1000)(10.00 \times 10^{-3}) = 1.000 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

وعليه،

$$n_{\text{Cl},0} = 1.000 \times 10^{-3} - 4.94 \times 10^{-4} = 5.06 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

تعطي القسمة على حجم العينة الأصلي

$$\boxed{c(\text{KCl}) = \frac{5.06 \times 10^{-4}}{25.00 \times 10^{-3}} = 0.02024 \text{ mol dm}^{-3} \approx 0.0202 \text{ mol dm}^{-3}}$$

و

$$\boxed{c(\text{KCN}) = \frac{4.94 \times 10^{-4}}{25.00 \times 10^{-3}} = 0.01976 \text{ mol dm}^{-3} \approx 0.0198 \text{ mol dm}^{-3}}.$$

3.4 — القوتان الدافعتان الكهربيائتان

عند 25°C ، باستخدام التراكيز بوصفها فعاليات مثالية،

$$E_{\text{cell}} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E_{\text{calomel}} + (0.05916 \text{ V}) \log_{10} \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{1 \text{ mol dm}^{-3}} \right).$$

إذن،

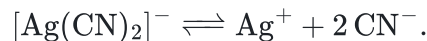
$$E_{\text{cell}} = 0.515 \text{ V} + (0.05916 \text{ V}) \log_{10} \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{1 \text{ mol dm}^{-3}} \right).$$

عند A.

في المعالجة المثالية لمنحنى المعايرة، يُفترض عدم وجود راسب عند A. ويُؤخذ تركيز المعقد مساوياً لكمية مادة الفضة المضافة مقسومة على الحجم الكلي:

$$D_A = [[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]_A \approx \frac{(0.1000)(2.47 \times 10^{-3})}{(25.00 + 2.47) \times 10^{-3}} = 8.9916 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

يحدث التفكك وفقاً للمعادلة



بوضع $s_A = [\text{Ag}^+]_A$ ، يعطي الميزان الستوكيومتري

$$[\text{CN}^-]_A = 2s_A.$$

ومن ثم،

$$\beta_2 = \frac{D_A}{s_A(2s_A)^2} = \frac{D_A}{4s_A^3},$$

وبالتالي

$$s_A = \left(\frac{8.9916 \times 10^{-3}}{4 \times 10^{21.1}} \right)^{1/3} = 1.2132 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}.$$

يعطي التعويض في معادلة نرنست

$$E_A = 0.515 + 0.05916 \log_{10}(1.2132 \times 10^{-8}) = 0.0467 \text{ V}.$$

عند C.

يوجد كلا الراسبين، لذا تنطبق علاقتا حاصل ضرب الذوبانية. نعرّف

$$s = [\text{Ag}^+], \quad \ell = [\text{Cl}^-], \quad c = [\text{CN}^-], \quad d = [[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-].$$

عندئذ

$$\ell = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{s}, \quad c = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCN})}{s},$$

و

$$d = \beta_2 s c^2 = \frac{\beta_2 K_{\text{sp}}(\text{AgCN})^2}{s}.$$

عند نقطة النهاية الستوكيومترية الكلية، تتعادل شحنات الأيونات المتفرجة. ولذلك يقتضي التعادل الكهربائي أن

$$s = \ell + c + d.$$

لاحظ أن المعقد يسهم بشحنة سالبة واحدة، على الرغم من احتوائه على ربيطتي سيانيد. يعطي التعويض

$$s^2 = K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) + K_{\text{sp}}(\text{AgCN}) + \beta_2 K_{\text{sp}}(\text{AgCN})^2.$$

عددياً،

$$s = \sqrt{10^{-9.75} + 10^{-15.8} + 10^{21.1-31.6}} = 1.4472 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

إذن،

$$E_C = 0.515 + 0.05916 \log_{10}(1.4472 \times 10^{-5}) = 0.2287 \text{ V}.$$

3.5 — نسب الكلوريد إلى السيانييد عند C

بالنسبة إلى الأيونات الحرة، تؤدي قسمة معادلتها حاصل ضرب الذوبانية إحداهما على الأخرى إلى حذف تركيز الفضة:

$$\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{K_{\text{sp}}(\text{AgCN})} = 10^{-9.75+15.8} = 10^{6.05} = 1.12 \times 10^6.$$

إلا أن معظم السيانييد الذائب مرتبط في المعقد. وتعطي التراكيز المحسوبة أعلاه

$$= 1.2287 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[\text{CN}^-] = 1.0951 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 2.1850 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

إذا كانت النسبة المطلوبة في المحلول تشمل كل السيانييد الذائب، فيجب احتساب وحدتي سيانييد لكل معقد:

$$\begin{aligned} R_{\text{dissolved}} &= \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{CN}^-] + 2[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} \\ &= \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{K_{\text{sp}}(\text{AgCN}) + 2\beta_2 K_{\text{sp}}(\text{AgCN})^2} \\ &= \boxed{2.81}. \end{aligned}$$

في الراسب، تحتوي كل وحدة صيغة من كلوريد الفضة على أيون كلوريد واحد، وتحتوي كل وحدة صيغة من سيانييد الفضة على أيون سيانييد واحد. وبإهمال الأجزاء الصغيرة الذائبة، كما في المعالجة الستوكيومترية المقصودة،

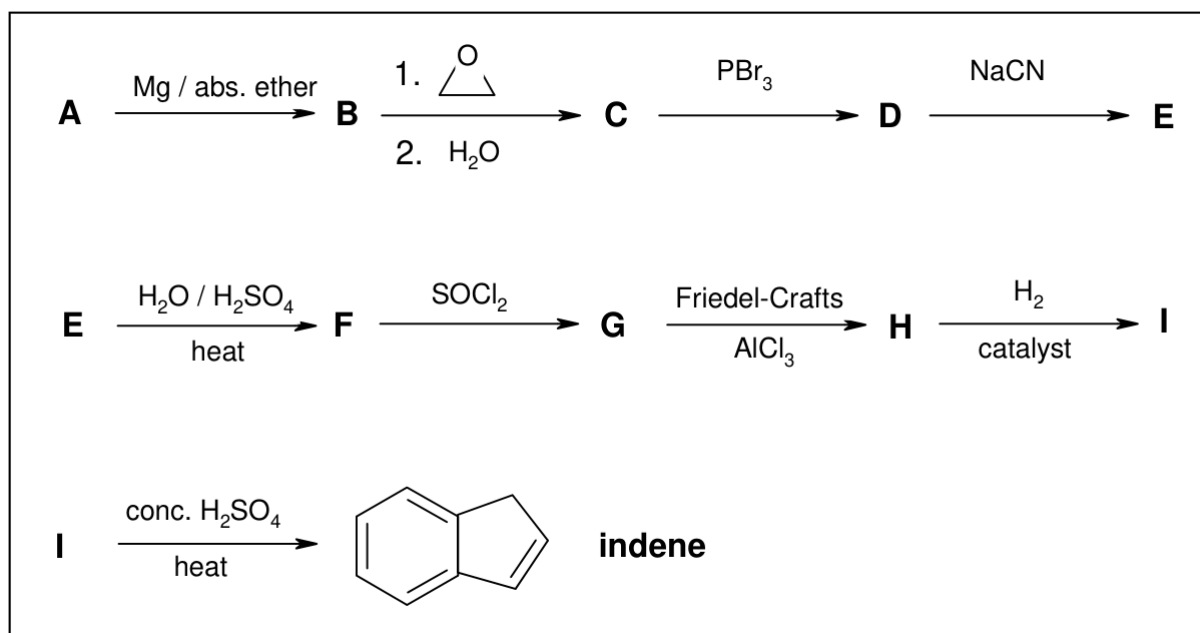
$$R_{\text{precipitate}} \approx \frac{n_{\text{Cl},0}}{n_{\text{CN},0}} = \frac{5.06 \times 10^{-4}}{4.94 \times 10^{-4}} = 1.0243 \approx 1.02.$$

يعطي طرح كميات المادة الذائبة المحسوبة 1.02374، وهو ما يُقرب إلى النتيجة نفسها.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 4: سلسلة تفاعلات تؤدي إلى الإندين (المركبات A-I)

اكتب الصيغ البنائية للمركبات من A إلى I في سلسلة التفاعلات الآتية.



نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

المسألة 4 — المركبات A-I. باعتماد البروموبنزين هاليداً ابتدائياً:

- A:** بروموبنزين، BrCc1ccccc1. SMILES: BrCc1ccccc1.
- B:** بروميد فينيل المغنيسيوم، Br[Mg]c1ccccc1. SMILES: Br[Mg]c1ccccc1.
- C:** 2: فينيل إيثان-1-ول، OCc1ccccc1. SMILES: OCc1ccccc1.
- D:** (2-بروموإيثيل)بنزين، BrCCc1ccccc1. SMILES: BrCCc1ccccc1.
- E:** 3: فينيل بروبان نتريل، N#CCCc1ccccc1. SMILES: N#CCCc1ccccc1.
- F:** حمض 3-فينيل بروبانويك، OC(=O)CCc1ccccc1. SMILES: OC(=O)CCc1ccccc1.
- G:** كلوريد 3-فينيل بروبانويل، ClC(=O)CCc1ccccc1. SMILES: ClC(=O)CCc1ccccc1.
- H:** إندان-1-ون، O=C1CCc2ccccc21. SMILES: O=C1CCc2ccccc21.
- I:** إندان-1-ول، O=C1CCc2ccccc21. SMILES: O=C1CCc2ccccc21. عند استخدام حفاز هدرجة غير كيرالي، يكون مزيجاً راسيمياً من O[C@H]1CCc2ccccc21 و O[C@@H]1CCc2ccccc21.

لم يُحدّد الهالوجين الابتدائي تحديداً فريداً؛ ويعطي اختيار البروميد سلسلة كاملة متسقة.

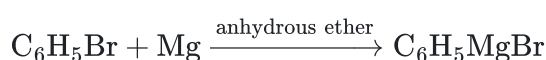
الحل

المسألة 4

النتيجة النهائية هو الإندين، وصيغة SMILES له هي C1C=CC2CCCCC21. تحتوي حلقة الخماسية على ثلاث ذرات كربون بالإضافة إلى ذرتي الكربون المشتركتين مع الحلقة العطرية. ولذلك يتطلب تفاعل فريدل-كرافتس المؤدي إلى تكوين الحلقة والمبني في المخطط حلقة عطرية تحمل السلسلة -CH2CH2COCl. ويوفر تفاعل أكسيد الإيثيلين ذرتي كربون للسلسلة الجانبية، بينما يوفر السيانيد الذرة الثالثة.

A → B: تكوين كاشف غرينيار

يندرج المغنيسيوم في الرابطة بين الكربون والبروم في البروموبنزين في إيثر لامائي:

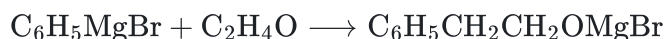


إذن **A** هو البروموبنزين و **B** هو بروميد فينيل المغنيسيوم.

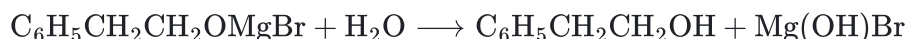
تمثل صيغة SMILES للمركب **B** الترابط الشكلي بين الذرات. وفي الإيثر، تتناسق جزيئات المذيب مع مركز المغنيسيوم، ويمكن أن يوجد الكاشف على هيئة أنواع كيميائية متجمعة.

C → B: إضافة ذرتي كربون باستخدام أكسيد الإيثيلين

الحلقة الثلاثية المحتوية على الأكسجين هي أكسيد الإيثيلين (الأوكسيران)، وصيغة SMILES لها هي C1COC1. تهاجم مجموعة الفينيل إحدى ذرات كربون الحلقة، فتفتح الحلقة وتكوّن ألكوكسيد المغنيسيوم:



المركب الوسيط هو بروميد (2-فينيل إيثانولات) المغنيسيوم، ويمثل شكلياً بصيغة SMILES Br[Mg]OCCc1ccccc1. يمنح الماء بروتوناً لذرة الأكسجين فيه:



وعليه، فإن **C** هو 2-فينيل إيثان-1-ول. وتصبح ذرتا الكربون المتكافئتان في أكسيد الإيثيلين مجموعتي الميثيلين الواقعتين بين مجموعة الفينيل ومجموعة الهيدروكسيل.

D → C: إحلال البروم محل الهيدروكسيل

يحوّل ثلاثي بروميد الفوسفور الكحول الأولي إلى البروميد الموافق:



إذن **D** هو (2-بروموإيثيل)بنزين.

E → D: الإحلال بالسيانيد

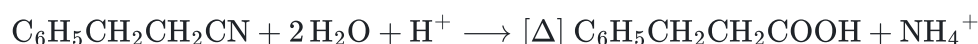
يهاجم السيانيد عبر ذرة الكربون ويزيح البروميد بتفاعل $\text{S}_{\text{N}}2$:



يضيف هذا ذرة كربون واحدة إلى السلسلة الجانبية. لذلك فإن **E** هو 3-فينيل بروبان نتريل.

F → E: التحلل المائي الحمضي للنتريل

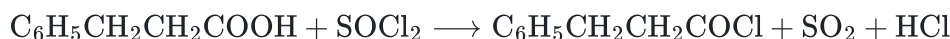
يؤدي التسخين مع محلول مائي لحمض الكبريتيك إلى التحلل المائي للنتريل وتحويله إلى حمض كربوكسيلي. والمعادلة الأيونية الصافية الموزونة هي:



تصبح ذرة كربون النتريل ذرة كربون الكربوكسيل، بينما يتحول النيتروجين إلى أمونيوم، وصيغة SMILES له هي [NH4+], في المحلول الحمضي. ومن ثم فإن **F** هو حمض 3-فينيل بروبانويك.

G → F: تكوين كلوريد الأسيل

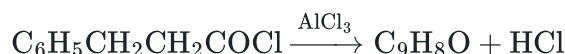
يحوّل كلوريد الثيونيل الحمض الكربوكسيلي إلى كلوريد الأسيل الموافق له:



إذن **G** هو كلوريد 3-فينيل بروبانويل.

H → G: أسيلة فريدل-كرافتس داخل الجزيء

ينشط كلوريد الألومنيوم كلوريد الأسيل. وتكوّن الحلقة العطرية رابطة مع ذرة كربون الأسيل في موضع أورثو بالنسبة إلى السلسلة الجانبية الموجودة، فتغلق حلقة خماسية:

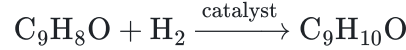


تتألف الحلقة الجديدة من ذرة كربون الكربونيل، وذرتي كربون الميثيلين، وذرتي كربون عطريتين متجاورتين. وتقع ذرة كربون الكربونيل فيها بجوار إحدى ذرتي الكربون العطريتين عند موضع اندماج الحلقتين مباشرة، مما يحدّد **H** بوصفه إندان-1-ون.

موضعا أورثو المتاحان متكافئان ويعطيان الناتج نفسه.

I → H: اختزال الكيتون

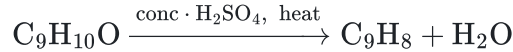
تختزل الهدرجة الحفزية مجموعة الكربونيل إلى كحول ثانوي:



لذلك فإن **I** هو إندان-1-ول. وذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل مركز مولد للتصاوغ الفراغي. وباستخدام حفاز غير كيرالي، تعطي هدرجة وجهي مجموعة الكربونيل المتماكين المرأتين بكميتين متساويتين.

I → الإندين: نزع الماء

يؤدي تسخين إندان-1-ول مع حمض الكبريتيك المركز إلى حذف الماء:



تُزال مجموعة الهيدروكسيل من ذرة الكربون 1 وذرة هيدروجين من ذرة كربون الميثيلين المجاورة، فتتكوّن الرابطة المزدوجة بين ذرتي الكربون 1 و2. وينتج عن ذلك تركيب الإندين المبيّن في المسألة.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظّمون.

المسألة 5: أسئلة في الكيمياء العضوية: الكلورة، والكحولات، والألدهكسوزات، ومتماكبات C_4H_8 ، والليسيثين، ودورة حمض الستريك، وNAD+

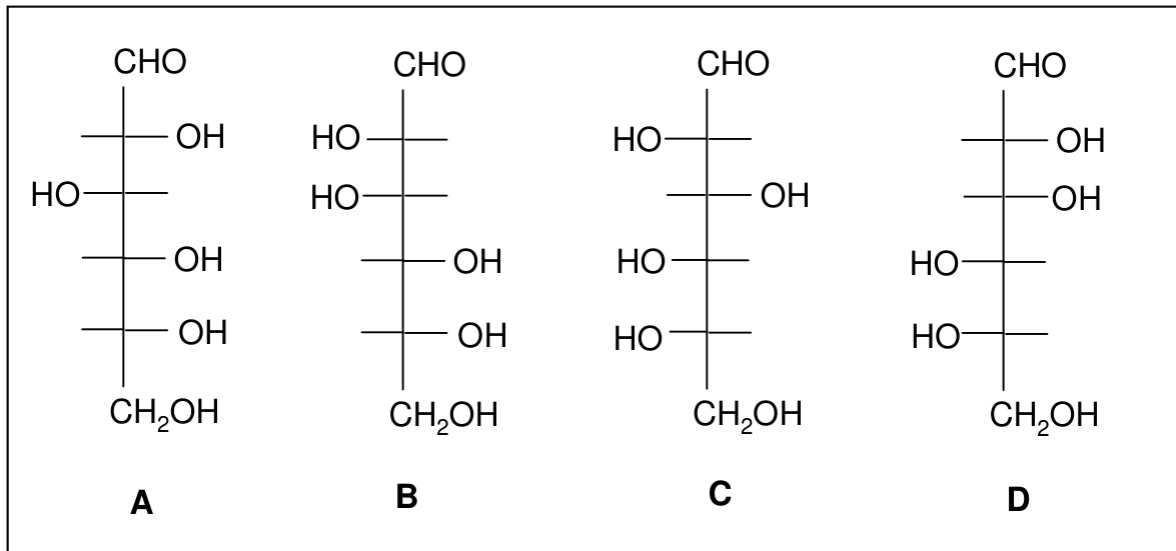
5.1 ما النسبة التي يمكن توقعها إحصائيًا بين النواتج الأولية / الثانوية / الثالثية عند كلورة ميثيل بيوتان في درجة حرارة مرتفعة؟ افترض أن سرعة تفاعل الاستبدال متساوية لجميع روابط C-H.

5.2 أي من الكحولات الآتية: بنتان-1-ول، وبنتان-2-ول، و2-ميثيل بيوتان-2-ول، يتفاعل مع الكواشف المذكورة أدناه؟

(1) حمض الكبريتيك المركز البارد؛ (2) H_2SO_4 / CrO_3 ؛ (3) HCl / ZnCl_2 ؛ (4) NaOH / I_2

5.3 أي من بُنى الألدهكسوزات الآتية تشكّل:

(1) أزواجًا من المتماكبات المرآتية، (2) أزواجًا من المتماكبات الفراغية غير المرآتية؟



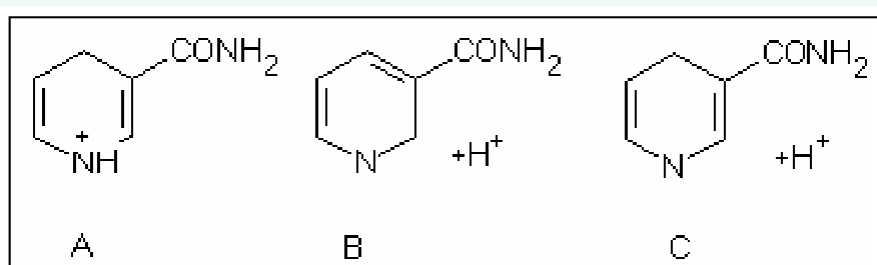
5.4 يتفاعل مركبان هيدروكربونيان لهما الصيغة الجزيئية نفسها، C_4H_8 ، بسهولة مع الهيدروجين بوجود حفاز من البلاتين. وعند التحلل بالأوزون، لا يتكوّن في كلتا الحالتين إلا الإيثانال (الأسيتالدهيد). وتُظهر أطياف الرنين المغناطيسي النووي $NMR-^1H$ للمركبين نوعين من البروتونات بنسبة 3 إلى 1. ارسم بُنيّتي المركبين الموصوفين.

5.5 اختر من المجموعة المذكورة أدناه المكوّنات التي يمكن الحصول عليها عند التحلل المائي الكامل لليسيثين (وهو دهن فوسفوري): السيرين، وحمض الفوسفوريك، والسفينغوزين، والكولين، والغليسرول، وميو-إينوزيتول، وحمض الفوسفاتيديك، والأحماض الدهنية.

5.6 أي من الأحماض الكربوكسيلية الآتية يمكن أن يتكوّن في دورة الأحماض ثلاثية الكربوكسيل (دورة كريبس لحمض الستريك):

حمض الماليك (حمض سيس-بيوتينديويك)، وحمض الماندليك (حمض α -هيدروكسي-فينيل إيثانويك)، وحمض الماليك (حمض 2-هيدروكسي-بيوتانديويك)، وحمض التريكارباليك (حمض بروبان-1,2,3-ثلاثي الكربوكسيل)، وحمض الأوكسالو أسيتيك (حمض 2-أوكسو-بيوتانديويك)، وحمض الكيتوجلوتاريك (حمض 2-أوكسو-بنتانديويك)، وحمض الفوماريك (حمض ترانس-بيوتينديويك)، وحمض الأسيتو أسيتيك (حمض 3-أوكسو-بيوتانويك).

5.7 إلى أي من البنى (A أو B أو C) يتحول جزء النيكوتيناميد من NAD^+ أثناء اكتساب الهيدروجين لتكوين $NADH$ ؟



نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **5.1** نواتج أحادية الكلورة الأولية : الثانوية : الثالثية = 9 : 2 : 1 ، وهو ما يقابل 75.0%، و16.7%، و8.33%.

• **5.2** النتائج هي:

الكحول	(1) H_2SO_4 المركز البارد	(2) CrO_3/H_2SO_4	(3) $ZnCl_2/HCl$ ، اختبار لوكاس المعتاد في درجة حرارة الغرفة	(4) $I_2/NaOH$
بنتان-1-ول $CCCCCO$	يتفاعل	يتفاعل	لا يُلاحظ تفاعل خلال الزمن المعتاد للاختبار؛ يتفاعل عند التسخين	سلبي
بنتان-2-ول $CC(O)CCC$	يتفاعل	يتفاعل	يتفاعل ببطء أكبر	إيجابي
2-ميثيل بيوتان-2-ول $CC(O)(C)CC$	يتفاعل	لا تحدث أكسدة اعتيادية	يتفاعل بسرعة	سلبي

• **5.3** أزواج التماكبات المرآتية: **A-C** و**B-D**. أزواج التماكبات الفراغية غير المرآتية: **A-B**، و**D-A**، و**C-B**، و**D-C**.

• **5.4** سيس-(Z)-بيوت-2-ين $C/C=C/C$ وترانس-(E)-بيوت-2-ين $C/C=C/C$.

• **5.5** حمض الفوسفوريك $O(=O)OP$ ، والكولين $CCO(C)(N^+)$ ، والغليسرول $OCC(O)CO$ ، والأحماض الدهنية $C(=O)O[*]$. يرمز $[*]$ هنا إلى بقية هيدروكربونية غير محددة لحمض دهني.

• **5.6** حمض (S)-L-الماليك $O(=O)CC(=O)O[C@H](O)C(=O)O$ ، وحمض الأوكسالو أسيتيك $O(=O)CC(=O)C(=O)C(=O)O$ ، وحمض 2-أوكسوغلوتاريك $O(=O)CCC(=O)C(=O)O$ ، وحمض الفوماريك $O(=O)/C=C/C(=O)O$.

• 5.7: C، وهو جزء 1,4-ثنائي هيدرو النيكوتيناميد في NADH، $[*] \text{C}1\text{C}=\text{C}(\text{C}(=\text{O})\text{N})\text{CC}=\text{C}1[*]$. يمثل [*] هنا المستبدل الذي يربط نيتروجين الحلقة ببقية العامل المساعد، والذي يبقى دون تغيير.

الحل

5.1 — الكلورة الإحصائية

ميثيل بيوتان هو 2-ميثيل بيوتان، $\text{CC}(\text{C})\text{CC}$ ، وبنيته المكثفة هي $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$. عندما تتساوى سرعات الاستبدال لجميع روابط C-H، يكون احتمال الاستبدال عند نوع معين من ذرات الكربون متناسباً مع عدد ذرات الهيدروجين المرتبطة بذلك النوع من ذرات الكربون.

بيئة ذرة الكربون	عدد ذرات الهيدروجين المرتبطة	فئة الناتج
ثلاث مجموعات ميثيل	$3 \times 3 = 9$	أولي
مجموعة ميثيلين واحدة	2	ثانوي
مجموعة ميثين واحدة	1	ثالثي
المجموع	12	

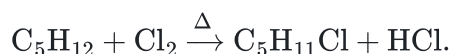
وعليه،

$$n(1^\circ) : n(2^\circ) : n(3^\circ) = 9 : 2 : 1.$$

والكسور المقابلة هي

$$\frac{9}{12} = 75.0\%, \quad \frac{2}{12} = 16.7\%, \quad \frac{1}{12} = 8.33\%.$$

المعادلة الموزونة لأحادية الكلورة هي



تمثيل الكلور بصيغة SMILES هو C1Cl1 ؛ وتمثيل كلوريد الهيدروجين بصيغة SMILES هو Cl .

توجد أربعة نواتج متماكبة بنيوياً لأحادية الكلورة:

الوزن الإحصائي	SMILES	الناتج
6	$\text{ClC}[\text{C}@\text{H}](\text{C})\text{CC}$ و $\text{ClC}[\text{C}@\text{H}](\text{C})\text{CC}$	1-كلورو-2-ميثيل بيوتان الراسيمي
3	$\text{ClCCC}(\text{C})\text{C}$	1-كلورو-3-ميثيل بيوتان
2	$\text{C}[\text{C}@\text{H}](\text{Cl})\text{C}(\text{C})\text{C}$ و $\text{C}[\text{C}@\text{H}](\text{Cl})\text{C}(\text{C})\text{C}$	2-كلورو-3-ميثيل بيوتان الراسيمي
1	$\text{CC}(\text{Cl})(\text{C})\text{CC}$	2-كلورو-2-ميثيل بيوتان

يقابل الناتجان الأوليان معاً $9 = 3 + 6$ ذرات هيدروجين. وللمتماكبات المرآتية في كل ناتج راسيمي مردودات إحصائية متساوية.

5.2 — تفاعلات الكحولات

الكحولات الثلاثة أولي وثنائي وثالثي، على الترتيب. وينشأ اختلاف سلوكها في الأكسدة والاستبدال من درجة استبدال ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل.

(1) حمض الكبريتيك المركز البارد

تتفاعل الكحولات الثلاثة جميعها مع حمض الكبريتيك، $\text{O}(\text{=O})(\text{=O})\text{OS}$. ويمكن أن تحدث البروتنة وتتكون كبريتات الألكيل الهيدروجينية:

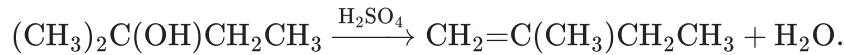
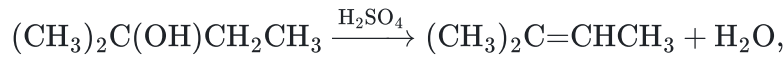


تمثيل الماء بصيغة SMILES هو O .

بُنِي إسترات الكبريتات المقابلة للكحولات الثلاثة هي:

إستر الكبريتات المشتق من الكحول	SMILES
كبريتات البنثيل الهيدروجينية	CCCCCOS(=O)(=O)O
كبريتات البنتان-2-يل الهيدروجينية	CC(OS(=O)(=O)O)CCC
كبريتات 2-ميثيل بيوتان-2-يل الهيدروجينية	CC(C)(OS(=O)(=O)O)CC

لا تعني هذه البُنى أن إستر كبريتات واحدًا هو الناتج الحصري عند كل تركيز للحمض وكل درجة حرارة. وعلى وجه الخصوص، يخضع الكحول الثالثي أيضًا بسهولة لنزع الماء المحفَّز بالحمض:

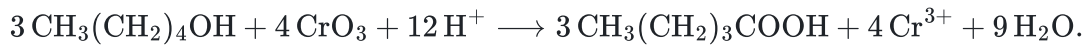


الألكينان هما **2-ميثيل بيوت-2-ين**، $\text{CC}(\text{C})=\text{CC}$ ، و**2-ميثيل بيوت-1-ين**، $\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{CC}$. ولذلك تكون الإجابة النوعية إيجابية للكحولات الثلاثة جميعها.

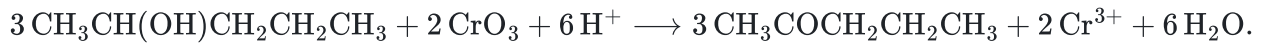
(2) ثالث أكسيد الكروم في حمض الكبريتيك

يؤكسد ثالث أكسيد الكروم، $\text{O}=[\text{Cr}](=\text{O})=\text{O}$ ، الكحولين الأولي والثانوي في الظروف المائية الحمضية المعتادة.

يتأكسد بنتان-1-ول عبر البنتنال، $\text{CCCCC}=\text{O}$ ، إلى حمض البنتنونيك، $\text{CCCCC}(=\text{O})\text{O}$. والمعادلة الأيونية الكلية الموزونة هي



يتأكسد بنتان-2-ول إلى بنتان-2-ون، $\text{CC}(=\text{O})\text{CCC}$:

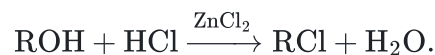


أيون الهيدروجين هنا هو $[\text{H}^+]$ وأيون الكروم(III) هو $[\text{Cr}^{3+}]$: وقد حُذفت أيونات الكبريتات المتفرجة.

لا توجد ذرة هيدروجين على ذرة الكربون الحاملة للهيدروكسيل في الكحول الثالثي. ولذلك لا يخضع للأكسدة الاعتيادية من كحول إلى مركب كربونيل دون كسر روابط كربون-كربون.

(3) كلوريد الزنك وحمض الهيدروكلوريك: كاشف لوكاس

يسهل كلوريد الزنك، $[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$ ، إحلل الكلوريد محل مجموعة الهيدروكسيل:



الكلوريدات المقابلة هي:

الكحول الابتدائي	ناتج الكلوريد	SMILES
بنتان-1-ول	1-كلوروبنتان	CCCCC1
بنتان-2-ول	2-كلوروبنتان	CC(C1)CCC
2-ميثيل بيوتان-2-ول	2-كلورو-2-ميثيل بيوتان	CC(C1)(C)CC

يتفاعل الكحول الثالثي بسرعة لأن تكوّن كربوكاتيون ثالثي ملائم نسبياً. ويتفاعل الكحول الثانوي ببطء أكبر. أما الكحول الأولي فلا يعطي النتيجة الإيجابية المعتادة لاختبار لوكاس في درجة حرارة الغرفة؛ إذ يكون استبداله أبطأ بكثير ويمكن تحقيقه بالتسخين.

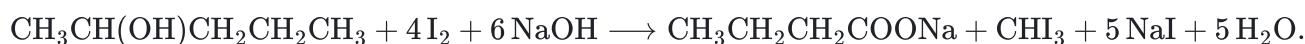
لا تحدد المسألة أي تهبة فراغية لبنتان-2-ول، ولذلك تترك صيغة SMILES لمشتقاته تلك الكيمياء الفراغية دون تحديد.

(4) اليود وهيدروكسيد الصوديوم: تفاعل اليودوفورم

يعطي اليود، I_2 ، وهيدروكسيد الصوديوم، $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ ، تفاعل يودوفورم إيجابياً مع كيتون ميثيلي أو كحول يمكن أن يتأكسد إلى كيتون ميثيلي.

يملك بنتان-2-ول وحده المجموعة المطلوبة $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})^-$. وهو يكون أولاً بنتان-2-ون؛ ثم تُنتج اليودنة والشرط اليودوفورم، $\text{IC}(\text{I})\text{I}$ ، وبيوتانات الصوديوم، $[\text{Na}^+].[\text{O}^-] \text{CCCC}(\text{=O})$.

المعادلة الكلية الموزونة هي



تمثيل يوديد الصوديوم بصيغة SMILES هو $[\text{Na}^+].[\text{O}^-]$.

الملاحظة الدالة على النتيجة الإيجابية هي راسب أصفر من اليودوفورم. ولا يملك بنتان-1-ول الهيكل الكربوني المطلوب، ولا يستطيع الكحول الثالثي الخضوع للأكسدة اللازمة إلى كيتون ميثيلي.

5.3 — المتماكبات المرآتية والمتماكبات الفراغية غير المرآتية

اقرأ كل إسقاط من إسقاطات فيشر بدءاً من طرف الألاهيد، مسجلاً مواضع الهيدروكسيل عند C2 وC3 وC4 وC5. تتجه الروابط الأفقية في إسقاط فيشر نحو الناظر؛ وتتجه الروابط الرأسية بعيداً عنه.

البنية	مواضع الهيدروكسيل، من C2 إلى C5	الهوية	صيغة SMILES الفراغية للسلسلة المفتوحة
A	يمين، يسار، يمين، يمين	D-غلوكوز	$\text{O}=\text{C}[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CO}$
B	يسار، يسار، يمين، يمين	D-مانوز	$\text{O}=\text{C}[\text{C}@@\text{H}](\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CO}$
C	يسار، يمين، يسار، يسار	L-غلوكوز	$\text{O}=\text{C}[\text{C}@@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{O})\text{CO}$
D	يمين، يمين، يسار، يسار	L-مانوز	$\text{O}=\text{C}[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{O})\text{CO}$

للمتماكبات المرآتية تهيئات متعاكسة عند كل مركز مولد للتصاوغ الفراغي. وبناءً على ذلك،

$\boxed{\text{A-C و B-D: المتماكبات المرآتية}}$.

تختلف المتماكبات الفراغية غير المرآتية عند بعض المراكز المولدة للتصاوغ الفراغي، ولكن ليس عند جميعها:

$\boxed{\text{A-B, \ A-D, \ B-C, \ C-D: المتماكبات الفراغية غير المرآتية}}$.

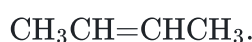
وبصورة أدق، يختلف الزوجان A-B وC-D عند C2 فقط، وهما إبيمران عند C2. ويختلف الزوجان A-D وB-C عند C3 وC4 وC5.

5.4 — تعيين الهيدروكربونين

تعطي الصيغة الجزيئية درجة عدم تشبع واحدة:

$$\text{DBE} = \frac{2(4) + 2 - 8}{2} = 1.$$

تحدد الهدرجة والتحلل بالأوزون عدم التشبع هذا بوصفه رابطة كربون-كربون مزدوجة. ولأن التحلل بالأوزون لا يعطي إلا الإيثانال، $\text{CC}=\text{O}$ ، فلا بد أن تحمل كل ذرة كربون في الرابطة المزدوجة مجموعة ميثيل واحدة وذرة هيدروجين واحدة. ولذلك يكون ترتيب اتصال الذرات

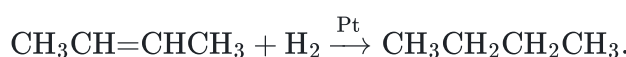


لهذا الترتيب من اتصال الذرات متماكان هندسيان:

- سيس-(Z)-بيوت-2-ين، $\text{C}/\text{C}=\text{C}\backslash\text{C}$: ارسم مجموعتي الميثيل على الجانب نفسه من الرابطة المزدوجة.
- ترانس-(E)-بيوت-2-ين، $\text{C}/\text{C}=\text{C}/\text{C}$: ارسم مجموعتي الميثيل على جانبيين متقابلين من الرابطة المزدوجة.

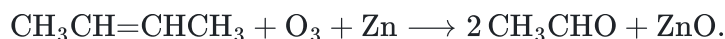
في كل رسم، تحمل كل ذرة كربون ألكينية أيضاً ذرة هيدروجين واحدة.

تؤدي هدرجة كلا المركبين إلى البيوتان، CCCC :



تمثيل الهيدروجين بصيغة SMILES هو $[\text{H}][\text{H}]$ ؛ ويمثل البلاطين بالصيغة $[\text{Pt}]$.

على سبيل المثال، عند إجراء معالجة اختزالية لاحقة بالزنك، يمكن كتابة تحللها بالأوزون كما يأتي:



الأنواع الكيميائية الإضافية هي الأوزون، $[\text{O} =] [+ \text{O}] [- \text{O}]$ ؛ والزنك، $[\text{Zn}]$ ؛ وأكسيد الزنك، $[\text{Zn} + 2]$ ، $[\text{O} - 2]$.

في كل من المتماكين، يجعل التناظر مجموعتي الميثيل متكافئتين وذرتي الهيدروجين الألكينيتين متكافئتين. ولذلك تكون أعداد البروتونات المستنتجة من تكامل الإشارات

$$6 : 2 = \boxed{3 : 1},$$

كما هو مطلوب.

5.5 — التحلل المائي الكامل لليسيثين

يُقصد بالليسيثين هنا الفوسفاتيديل كولين. وهو يحتوي على هيكل أساسي من الغليسرول، ومجموعتي إستر لحمضين دهنيين، وثنائي إستر فوسفات يصل الغليسرول بالكولين.

صيغة SMILES عامة لترتيب اتصال الذرات هي $\text{C}[\text{N}+](\text{C})(\text{C})\text{CCOP}(=\text{O})([\text{O}-])\text{OCC}(\text{OC}(=\text{O})[*:2])\text{COC}(=\text{O})[*:1]$.

تمثل الرموز البديلة ذات أرقام تعيين الذرات البقيتين الهيدروكربونيتين غير المحدتين. ولا تؤثر الكيمياء الفراغية للغليسرول في تعيين نواتج التحلل المائي الكامل.

يكسر التحلل المائي الكامل رابطتي الإستر الكربوكسيلي وكلتا رابطتي إستر الفوسفات. وبناءً عليه، يعطي مول واحد من الليسيثين:

المكوّن	الكمية لكل مول من الليسيثين
الغليسرول	1 mol
الأحماض الدهنية	2 mol
حمض الفوسفوريك	1 mol
الكولين	1 mol

إذا رمزنا إلى الفوسفاتيديل كولين المتعادل ذي البنية الأيونية المزدوجة بالرمز PC، فإن معادلة موزونة للتحلل المائي الحمضي هي



يوازن البروتون في الطرف الأيسر شحنة كاتيون الكولين عندما يُكتب الناتج المحتوي على الفوسفور في صورة حمض الفوسفوريك المتعادل.

يمكن أن ينشأ حمض الفوسفاتيديد، الذي تكون صيغة SMILES العامة لصورته الحمضية المتعادلة $\text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})\text{OCC}(\text{OC}(=\text{O})[*:2])\text{COC}(=\text{O})[*:1]$ ، أثناء التحلل المائي الجزئي. وهو لا يزال يحتوي على روابط إستر، ولذلك ليس ناتجاً نهائياً للتحلل المائي الكامل.

5.6 — الأحماض المنتمية إلى دورة حمض الستريك

تقابل أربعة من الأحماض المذكورة مركبات وسيطة في الدورة:

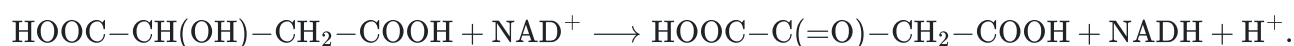
الحمض المختار	السبب
حمض L-الماليك (S)-L-الماليك	تتكوّن قاعدته المرافقة، L-مالات، بإمالة نوعية فراغياً للفومارات.
حمض الأوكسالو أسيتيك	تتكوّن الأوكسالو أسيتات بأكسدة المالات وتتجدد في نهاية الدورة.
حمض 2-أوكسوجلوتاريك	يُسمّى أيضاً حمض α -كيتوجلوتاريك؛ وهو المركب الوسيط في الدورة الذي يتألف من حمض ثنائي الكربوكسيل ذي خمس ذرات كربون ومجموعة 2-أوكسو.
حمض الفوماريك	قاعدته المرافقة، الفومارات، هي ثنائي الكربوكسيلات غير المشبع ذو التهيئة ترانس في الدورة.

على سبيل المثال، باستخدام الصور الحمضية لإظهار هياكلها الكربونية، تكون الإمالة



حيث تكون الركيزة ذات تهئية ترانس ويكون الناتج ذا تهئية L-(S).

الأكسدة اللاحقة هي



تُستبعد الخيارات الأخرى على النحو الآتي:

الحمض المستبعد	SMILES	السبب
حمض الماليك	<chem>O=C(O)/C=C\C(=O)O</chem>	له تهئية هندسية سيس؛ وتحتوي الدورة على ترانس-فومارات.
حمض الماندليك	<chem>O=C(O)C(O)c1ccccc1</chem>	هذا الحمض الهيدروكسي العطري ليس مركباً بسيطاً في الدورة.
حمض التريكارباليك	<chem>O=C(O)CC(CC(=O)O)C(=O)O</chem>	ليس مركباً بسيطاً في الدورة؛ وهو يفتقر إلى مجموعة الهيدروكسيل، بخلاف حمض الستريك.
حمض الأسيتو أسيتيك	<chem>CC(=O)CC(=O)O</chem>	ينتمي إلى أيض الأجسام الكيتونية، وليس مركباً بسيطاً في الدورة نفسها.

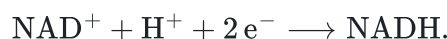
للمقارنة، تمثيل حمض الستريك بصيغة SMILES هو O=C(O)CC(O)(CC(=O)O)C(=O)O.

5.7 — اختزال حلقة النيكوتيناميد

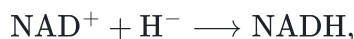
البنية الصحيحة هي **C**.

رقم نيتروجين حلقة النيكوتيناميد بالموضع 1. أثناء الاختزال، ينتقل مكافئ هيدريد—نواة هيدروجين واحدة مع إلكترونين—إلى **C4**، وهي ذرة الكربون المقابلة للنيتروجين.

نصف معادلة الاختزال الموزونة هو



وبصورة مكافئة، يكون التمثيل الحسابي لانتقال الهيدريد



حيث تكون صيغة SMILES للهيدريد هي $[\text{H}^-]$ ؛ ولا يعني هذا الترميز وجود أيون هيدريد حر في المحلول المائي.

بُنِي الحلقة ذات الصلة هي:

الحالة	صيغة SMILES لجزء النيكوتيناميد
جزء البيريدينوم المؤكسد في NAD^+	<chem>1cc(C(=O)N)ccc1[+n][*]</chem>
جزء 1,4-ثنائي هيدرو النيكوتيناميد المختزل في NADH	<chem>N1C=C(C(=O)N)CC=C1[*]</chem>

يمثل $[*]$ هنا الرابطة الريبوزيلية ببقية العامل المساعد، التي تبقى دون تغيير.

تؤدي إضافة الهيدريد وإعادة ترتيب إلكترونات π في الحلقة إلى تعادل شحنة النيتروجين. وتصبح **C4** ذرة كربون ميثيلية، وتكون الرابطة المزدوجة المتبقية **C2=C3** و **C5=C6**. وهذه هي بالضبط السمات الموضحة في **C**.

في تفاعل نزع الهيدروجين من ركيزة، مثل أكسدة المالات أعلاه، ينطلق الهيدروجين الثاني إلى الوسط على هيئة H^+ ، مما يفسر البروتون المرسوم إلى جانب **C**. أما البنية **A** فتظهر نيتروجيناً مُبروتناً موجب الشحنة؛ والبنية **B** ترتيب غير صحيح للروابط المزدوجة.

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