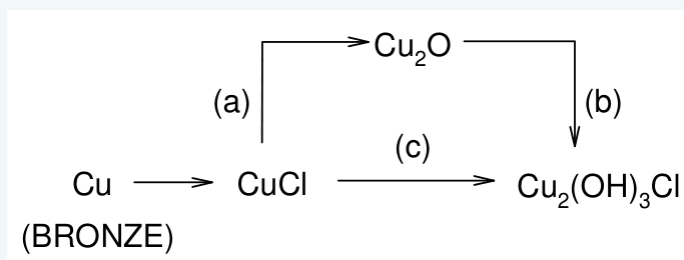


المسألة 1: تآكل البرونز القديم وسبيكة Cu-Zn

1.1 كانت آلة موسيقية صينية قديمة من البرونز، وهي مجموعة أجراس موسيقية (كاريلون) عُثر عليها في التنقيبات، مغطاة بالكامل بالصدأ. أظهر التحليل الكيميائي أن الصدأ يحتوي على CuCl و Cu_2O و $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. وأظهرت تجارب المحاكاة أن CuCl تكون أولاً بفعل كل من الهواء ومحلول مائي يحتوي على Cl ، ثم تكون $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ عبر المسارين المختلفين التاليين:



باستخدام طاقات غيبس الحرة المولية القياسية لتكوين الأنواع الكيميائية المعنية، أجب عن الأسئلة التالية:

$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{OH}(\text{aq})$	$\text{Cl}(\text{aq})$	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{s})$	$\text{CuCl}(\text{s})$	$\text{CuO}(\text{s})$	$\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$	النوع الكيميائي
237-	157-	131-	1338-	120-	130-	146-	$\Delta_f G^0(298 \text{ K}) (\text{kJ mol}^{-1})$

(i) اكتب معادلات موازنة للتفاعلات (a) و (b) و (c).

(ii) احسب طاقة غيبس الحرة المولية القياسية $\Delta_f G^0(298 \text{ K})$ للتفاعلات (a) و (b) و (c).

(iii) حدّد بالحساب الاتجاه التلقائي للتفاعل (a) في الهواء، عندما يكون $T = 298 \text{ K}$ ، و $c(\text{HCl}) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

1.2 قيسّت ثوابت السرعة k_c للتفاعل (c) عند درجات حرارة مختلفة في تجربة محاكاة لتحديد معلماته الحركية. أجب عن الأسئلة التالية استناداً إلى البيانات الواردة أدناه:

40	25	$t \text{ } ^\circ\text{C}$
2.50×10^{-4}	1.29×10^{-4}	$k_c / \text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$

(i) اكتب معادلة حساب طاقة التنشيط للتفاعل (c)، وأوجد قيمتها.

(ii) حدّد الرتبة الكلية للتفاعل (c).

(iii) مع العلم بأن الخطوة المحددة لسرعة التفاعل (c) هي امتزاز $\text{O}_2(\text{g})$ في طبقة أحادية على CuCl الصلب، اكتب معادلة السرعة الكلية لهذا التفاعل غير المتجانس (c). تحت أي شرط يمكن أن تكون رتبة التفاعل مماثلة لما أعطيته في (ii)؟ افترض أن O_2 وحده يمكن أن يمتز.

1.3 قُسمت صفيحة نحاسية إلى جزأين، $\text{Cu}(1)$ و $\text{Cu}(2)$. ثم طُرق $\text{Cu}(1)$ بحيث أصبح $\text{Cu}(1)$ و $\text{Cu}(2)$ مختلفين في بعض الخواص الديناميكية الحرارية.

(i) صُممت خلية جلفانية باستخدام $\text{Cu}(1)$ و $\text{Cu}(2)$ على الصورة $\text{Cu}(1)|\text{CuSO}_4(\text{aq})|\text{Cu}(2)$ ، وعُبر عن القوة الدافعة الكهربائية E للخلية المذكورة بالعلاقة $E = \Phi_R - \Phi_L$ ، حيث يمثل Φ_R و Φ_L جهدي القطبين الأيمن والأيسر (أي جهدي نصفي الخلية)، على الترتيب. اختر القيمة الصحيحة لـ E مما يلي، واذكر السبب الديناميكي الحراري لاختيارك.

$$(A) E < 0 \quad (B) E = 0 \quad (C) E > 0 \quad (D) \text{ لا يمكن تحديدها}$$

(ii) اكتب التفاعل الصافي للخلية.

1.4 في سبيكة Cu–Zn، يساوي الكسران الموليّان لـ Cu و Zn القيمتين 0.750 و 0.250، على الترتيب. نوع بنية السبيكة مماثل لنوع بنية النحاس النقي، باستثناء أن ذرات Zn تحل محل بعض ذرات Cu عشوائياً وإحصائياً؛ أي إن احتمال إشغال كل موضع ذري بذرة Cu أو Zn يتناسب مع تركيب السبيكة. وبهذا المعنى، يمكن اعتبار السبيكة مؤلفة من ذرات إحصائية $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$. ويظهر تحليل الأشعة السينية أن ترتيب الذرات في السبيكة من نوع التراص المحكم المكعب متمركز الوجوه. كثافة السبيكة $d = 8.51 \text{ g cm}^{-3}$. احسب نصف قطر الذرات الإحصائية في السبيكة.

$$\text{المعطيات: } A_r(\text{Cu}) = 63.5, \quad A_r(\text{Zn}) = 65.4$$

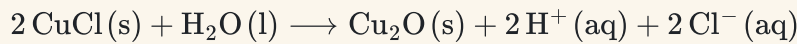
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

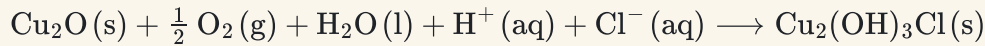
تشير طاقات غيبس للتفاعل الواردة أدناه إلى المعادلات كما كُتبت، وتتضمن كل منها ذرتي نحاس.

• **1.1(i)**

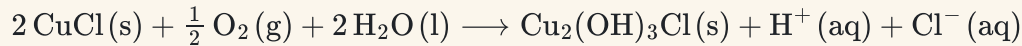
(a)



(b)



(c)



• **1.1(ii)**

$$\Delta_r G_a^\circ = +69, \quad \Delta_r G_b^\circ = -824, \quad \Delta_r G_c^\circ = -755 \text{ kJ mol}^{-1}$$

• **1.1(iii)** $\Delta_r G_a = -22.3 \text{ kJ mol}^{-1}$. يسير التفاعل (a) تلقائياً نحو Cu_2O .

• **1.2(i)**

$$E_a = \frac{R \ln(k_{c,2}/k_{c,1})}{1/T_1 - 1/T_2} = \boxed{34.2 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

• **1.2(ii)** الرتبة الكلية المقاسة للتفاعل هي $\boxed{0}$.

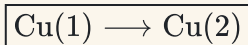
• **1.2(iii)** قانون سرعة التشبع وفق نموذج لانغموير المقصود هو

$$v = k_{\text{sat}} \frac{K_{\text{ads}} p_{\text{O}_2}}{1 + K_{\text{ads}} p_{\text{O}_2}}.$$

تصبح الرتبة صفراً عندما يكون $\boxed{K_{\text{ads}} p_{\text{O}_2} \gg 1}$ ، مع $k_c = k_{\text{sat}}$.

• **1.3(i)** $E > 0$ (C)، لأن النحاس المطروق له كمون كيميائي أعلى.

• **1.3(ii)**



ينحلّ النحاس من القطب المطروق ويترسّب على القطب غير المطروق.

$$r = 1.30 \times 10^{-8} \text{ cm} = 130 \text{ pm}.$$

الحل

الأسماء الكيميائية وتمثيلات SMILES

تُستخدم هذه الأسماء والتمثيلات في جميع أجزاء الحل.

الاسم	النوع الكيميائي	SMILES
الماء	H ₂ O	O
ثنائي الأكسجين	O ₂	O=O
أيون الهيدروجين، وفق الاصطلاح الديناميكي الحراري للبروتون	H ⁺	[+H]
أيون الكلوريد	Cl ⁻	[-Cl]
أيون الهيدروكسيد	OH ⁻	[-OH]
أيون النحاس(II)	Cu ²⁺	[Cu+2]
أيون الكبريتات	SO ₄ ²⁻	S(=O)(=O)[O-][O-]
حمض الهيدروكلوريك، ممثلًا بأيوناته المتفككة	HCl(aq)	[-Cl].[+H]
كلوريد النحاس(I)	CuCl	[-Cl].[+Cu]
أكسيد النحاس(I)	Cu ₂ O	[O-2].[+Cu].[+Cu]
أكسيد النحاس(II)	CuO	[O-2].[Cu+2]
هيدروكسي كلوريد النحاس(II)، أو كلوريد النحاس(II) القاعدي	Cu ₂ (OH) ₃ Cl	.[-OH].[-OH].[-OH].[Cu+2].[Cu+2].[-Cl]
كبريتات النحاس(II)	CuSO ₄	S(=O)(=O)[O-][O-].[Cu+2]

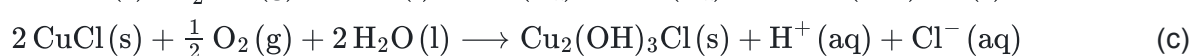
تحدد تمثيلات SMILES ذات الأجزاء المنفصلة للمواد الصلبة الأيونية التركيب والشحنات الشكلية؛ ولا تصف الترابط البلوري أو هندسة التناسق. وللنحاس والزنك تمثيلان ذريّان هما [Cu] و [Zn]، لكنهما لا يرمزان إلى الشبكات الفلزية أو التشوّه. أما الذرة الإحصائية في السبيكة فهي وصف متوسط لموقع في الشبكة، وليس لها تمثيل جزيئي بصيغة SMILES.

1.1(i) التفاعلات الموزونة

في التفاعل (a)، يبقى النحاس في حالة الأكسدة +1: يتحلل كلوريد النحاس(I) مائياً إلى أكسيد النحاس(I).



في Cu₂(OH)₃Cl، تبلغ الشحنة الكلية لأيونات الهيدروكسيد الثلاثة وأيون الكلوريد الواحد -4، ولذلك تكون ذرتا النحاس كلتاهما في حالة الأكسدة +2. لذا، يتطلب التفاعل (b) و (c) أكسدة النحاس(I). ويؤدي ثنائي الأكسجين دور العامل المؤكسد.



كل معادلة موزونة من حيث الذرات والشحنة معاً. وبجمع (a) و (b)، ثم اختزال الأنواع الكيميائية المشتركة، نحصل على (c).

1.1(ii) طاقات غيبس القياسية للتفاعل

لتفاعل موزون،

$$\Delta_r G^\circ = \sum_{\text{النواتج}} \nu_i \Delta_f G_i^\circ - \sum_{\text{المتفاعلات}} \nu_i \Delta_f G_i^\circ.$$

نستخدم القيم الاصطلاحية

$$\Delta_f G^\circ[\text{H}^+(\text{aq})] = 0, \quad \Delta_f G^\circ[\text{O}_2(\text{g})] = 0,$$

والقيمة المعطاة $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{s}) \downarrow -1338 \text{ kJ mol}^{-1}$

للتفاعل (a)،

$$\begin{aligned} \Delta_r G_a^\circ &= [-146 + 2(-131)] - [2(-120) + (-237)] \\ &= \boxed{+69 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

للتفاعل (b)،

$$\begin{aligned} \Delta_r G_b^\circ &= -1338 - [(-146) + (-237) + (-131)] \\ &= \boxed{-824 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

للتفاعل (c)،

$$\begin{aligned} \Delta_r G_c^\circ &= [-1338 + (-131)] - [2(-120) + 2(-237)] \\ &= \boxed{-755 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

تحقق الحسابات المستقلة قانون هس:

$$69 - 824 = -755 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

إذا ضُوعفت المعادلتان (b) و (c) للحصول على معاملات صحيحة، فإن طاقتي غيبس للتفاعلين تتضاعفان أيضاً، لتصبحا -1648 و $-1510 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، على الترتيب.

1.1 (iii) الاتجاه التلقائي عند تركيز الحمض المحدد

في التفاعل (a)، تُعدُّ أنشطة المواد الصلبة النقية والماء السائل مساوية للواحد. ومن ثم،

$$Q_a = a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cl}^-}^2.$$

باعتبار حمض الهيدروكلوريك المخفف متفككاً بالكامل، وتقريب الأنشطة بالتراكيز مقسومة على $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$

$$a_{\text{H}^+} \simeq a_{\text{Cl}^-} \simeq 1.0 \times 10^{-4},$$

إذن

$$Q_a = (10^{-4})^2 (10^{-4})^2 = 10^{-16}.$$

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

$$\begin{aligned} \Delta_r G_a &= \Delta_r G_a^\circ + RT \ln Q_a \\ &= 69.0 + \frac{(8.314)(298) \ln(10^{-16})}{1000} \\ &= 69.0 - 91.3 \\ &= \boxed{-22.3 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

وهكذا، في الظروف المحددة، يسير التفاعل (a) تلقائياً نحو اليمين، منتجاً أكسيد النحاس (I). ولا يدخل ضغط الأكسجين في هذا الحساب لأن التفاعل (a) نفسه لا يستهلك الأكسجين.

1.2 (i) طاقة التنشيط

معادلة أرهينيوس هي

$$k_c = Ae^{-E_a/(RT)}.$$

بأخذ النسبة عند درجتَي حرارة، يُحذف A :

$$\ln \left(\frac{k_{c,2}}{k_{c,1}} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

عند $T_2 = 313.15 \text{ K}$ و $T_1 = 298.15 \text{ K}$.

$$\begin{aligned} E_a &= \frac{(8.314) \ln [(2.50 \times 10^{-4}) / (1.29 \times 10^{-4})]}{1/298.15 - 1/313.15} \\ &= 3.424 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1} \\ &= \boxed{34.2 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

هذه هي طاقة التنشيط الظاهرية المرتبطة بثابت السرعة المقيس.

1.2(ii) الرتبة الكلية للتفاعل

عندما تكون الرتبة الكلية n ، تكون أبعاد ثابت السرعة المستند إلى التركيز

$$[k] = (\text{mol dm}^{-3})^{1-n} \text{s}^{-1}.$$

الوحدات المعطاة هي

$$[k_c] = \text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}.$$

إذن $1 - n = 1$ ، وهو ما يعطي

$$\boxed{n = 0}.$$

وعليه، في ظروف القياس، $v = k_c$.

1.2(iii) معادلة سرعة التفاعل السطحي وحد الرتبة الصفرية

النموذج المقصود هو امتزاز لانغموير أحادي المكون على عدد ثابت من المواقع السطحية. لنضع $p = p_{\text{O}_2}$ ، وليكن K_{ads} معلمة امتزاز وحداتها مقلوب وحدات الضغط.

في الامتزاز الجزيئي، يكون الكسر المشغول من السطح

$$\theta = \frac{K_{\text{ads}} p}{1 + K_{\text{ads}} p}.$$

معادلة سرعة التشبع الظاهرية المقابلة هي

$$\boxed{v = k_{\text{sat}} \frac{K_{\text{ads}} p}{1 + K_{\text{ads}} p}}.$$

ويمكن كتابتها على نحو مكافئ بالصورة $v = k' p / (1 + K_{\text{ads}} p)$ ، حيث $k' = k_{\text{sat}} K_{\text{ads}}$. ويتضمن المعامل k_{sat} مساحة السطح المتاح للتفاعل لكل وحدة من حجم التفاعل.

عند ضغط أكسجين مرتفع بما يكفي أو امتزاز قوي بما يكفي،

$$K_{\text{ads}} p \gg 1, \quad \theta \simeq 1,$$

ومن ثم

$$v \simeq k_{\text{sat}} = k_c.$$

يكون السطح مشبعًا عمليًا، ويكون التفاعل من الرتبة الصفرية بالنسبة إلى الأكسجين، بما يتفق مع الجزء (ii). ويفترض هذا الاستنتاج أن مساحة السطح المكشوف تبقى ثابتة عمليًا.

عند انخفاض التغطية السطحية،

$$K_{\text{ads}} p \ll 1, \quad v \simeq k_{\text{sat}} K_{\text{ads}} p,$$

لذلك يتنبأ النموذج نفسه باعتماد من الرتبة الأولى على ضغط الأكسجين.

1.3(i) إشارة القوة الدافعة الكهربائية للخلية

يُخزّن الطرق طاقة التشوّه في النحاس من خلال انفعال الشبكة وعيوبها. وبناءً على ذلك، يكون للنحاس المطروق كمون كيميائي أكبر:

$$\mu_1 > \mu_2.$$

لانتقال النحاس من الحالة المطروقة إلى الحالة غير المطروقة، يكون

$$\Delta_r G = \mu_2 - \mu_1 < 0.$$

تتضمن العملية القطبية انتقال إلكترونين لكل ذرة نحاس، ولذلك

$$\Delta_r G = -2FE.$$

إذن،

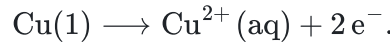
$$E = \frac{\mu_1 - \mu_2}{2F} > 0.$$

القطب الأيمن، وهو النحاس غير المطروق، له جهد اختزال أعلى:

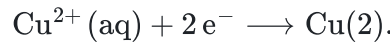
$$\boxed{\Phi_R > \Phi_L, \quad E > 0, \quad \text{(C) الاختيار}}.$$

1.3(ii) التفاعل الصافي للخلية

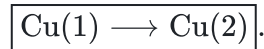
عند القطب الأيسر، ينحلّ النحاس المطروق:



عند القطب الأيمن، يترسّب النحاس:



بجمع هذين التفاعلين النصفيين نحصل على



أيون الكبريتات أيون متفرّج.

1.4 نصف قطر الذرات الإحصائية

متوسط الكتلة المولية لكل مول من المواقع الذرية المشغولة هو

$$\begin{aligned} \overline{M} &= x_{\text{Cu}} M_{\text{Cu}} + x_{\text{Zn}} M_{\text{Zn}} \\ &= (0.750)(63.5) + (0.250)(65.4) \\ &= 63.975 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

تحتوي خلية الوحدة المكعبة متمركزة الوجوه على

$$8 \left(\frac{1}{8} \right) + 6 \left(\frac{1}{2} \right) = 4$$

ذرات إحصائية. ولذلك فإن متوسط كتلتها هو

$$m_{\text{cell}} = \frac{4\overline{M}}{N_A}.$$

إذا رمزنا إلى طول حرفها بـ a ،

$$d = \frac{m_{\text{cell}}}{a^3} = \frac{4\overline{M}}{N_A a^3}.$$

باستخدام $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$$a = \left[\frac{4(63.975)}{(8.51)(6.022 \times 10^{23})} \right]^{1/3} \text{ cm}$$

$$= 3.682 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

في نموذج التراص المحكم المكعب متمركز الوجوه، تتلامس الذرات على امتداد قطر أحد الوجوه. ويبلغ طول ذلك القطر أربعة أنصاف أقطار:

$$\sqrt{2} a = 4r.$$

ومن ثم،

$$r = \frac{a}{2\sqrt{2}}$$

$$= 1.302 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$= \boxed{130 \text{ pm}}.$$

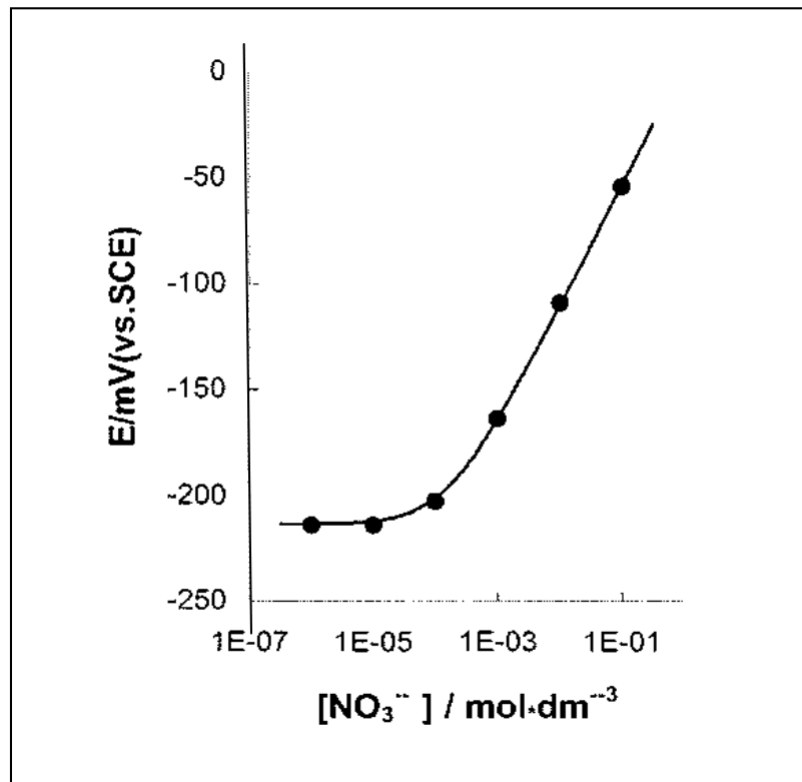
هذا هو نصف القطر الفعّال للذرة الإحصائية المتوسطة، وليس نصف قطر محددًا على حدة لكل عنصر.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 2: النترات في مصل الحليب: قطب انتقائي للأيونات

لمراقبة جودة مصل الحليب، وهو منتج ثانوي لصناعة الألبان، يُراقَب تركيز أيون NO_3^- في المصل باستخدام قطب انتقائي للأيونات. يحتوي المصل عادةً على نحو 15 mg من أيون NO_3^- لكل لتر، مقيسةً على أساس كتلة النيتروجين.

2.1 حُصل لقطب انتقائي لأيون النترات على منحنى المعايرة المبين أدناه باستخدام سلسلة من محاليل النترات القياسية المحتوية على 0.5 mol dm^{-3} من K_2SO_4 ، و $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ من H_2SO_4 ، و $2.6 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ من أيون Cl^- بوصفها وسطاً خلفياً. قرر ما إذا كان من الممكن قياس تركيز NO_3^- في المصل في الظروف المذكورة أعلاه.



2.2 معاملات انتقائية Cl^- و SO_4^{2-} و ClO_4^- بالنسبة إلى NO_3^- معطاة كما يأتي:

$$K_{\text{NO}_3^-, \text{Cl}^-} = \frac{c_{\text{NO}_3^-}}{c_{\text{Cl}^-}} = 4.9 \times 10^{-2} \quad K_{\text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}} = \frac{c_{\text{NO}_3^-}}{c_{\text{SO}_4^{2-}}^{1/2}} = 4.1 \times 10^{-3}$$

$$K_{\text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-} = \frac{c_{\text{NO}_3^-}}{c_{\text{ClO}_4^-}} = 1.0 \times 10^{-3}$$

حيث تُعبّر التراكيز بوحدة mol dm^{-3} . أيّ مما يأتي هو الأفضل لتقليل تداخل Cl^- في تعيين NO_3^- ، بحيث يُحافظ على الخطأ في تركيز NO_3^- ضمن 1 %، عندما يحتوي المصل على $1.40 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ من NO_3^- و $1.60 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ من Cl^- :

(a) AgNO_3 (b) Ag_2SO_4 (c) AgClO_4

احسب كمية الملح التي ينبغي إضافتها إلى 1 dm^3 من محلول العينة المراد قياسه.

2.3 عُيّن تركيز أيون NO_3^- بهذه الطريقة عند 298 K. قيس الجهد الكهربائي، E ، لمحلول عينة حجمه 25.00 cm^3 ، فكان -160 mV . وبعد إضافة 1.00 cm^3 من محلول NO_3^- قياسي تركيزه $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ إلى المحلول السابق، تغير E إلى -130 mV . أوجد pNO_3 للمصل.

2.4 معامل انتقائية CH_3COO^- بالنسبة إلى NO_3^- هو $K(\text{NO}_3^-/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 2.7 \times 10^{-3}$. إذا أُضيف AgCH_3COO بدلاً من Ag_2SO_4 إلى محلول العينة في السؤال 2.2، فأوجد الحد الأعلى لقيمة pH الذي يمكن دونه استيفاء المتطلب نفسه الوارد في السؤال 2.2.

$$K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 3.2 \times 10^{-10} \quad K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 8.0 \times 10^{-5}$$

$$K_{\text{sp}}(\text{AgCH}_3\text{COO}) = 8.0 \times 10^{-5} \quad K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2.2 \times 10^{-5}$$

$$A_r(\text{N}) = 14.00$$

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- **2.1** نعم. تركيز النترات المتوقع هو $1.07 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ، وهو قريب من بداية الجزء الخطي تقريباً من منحنى المعايرة.
- **2.2** نختار كبريتات الفضة، Ag_2SO_4 ، وتمثيلها بصيغة SMILES هو $[\text{O}^-] \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Ag}^+] \cdot \text{S}(=\text{O})(=\text{O})$. الحد الأدنى للكمية المضافة إلى 1 dm^3 هو $7.86 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ، أي نحو 2.45 g .
- **2.3** $\text{pNO}_3 = 4.77$ ، وهو ما يقابل $c_{\text{NO}_3^-} = 1.71 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.
- **2.4** يعطي التقريب المعتاد للترسيب الكمي $\text{pH}_{\text{max}} \approx 4.34$. ويعطي أخذ تداخل كل من الكلوريد المتبقي والأسيتات في الحساب الحد الأكثر صرامة قليلاً $\text{pH}_{\text{max}} \approx 4.33$.

الحل

2.1 — إمكانية إجراء القياس

تمثيل النترات، NO_3^- ، بصيغة SMILES هو $[\text{O}^-] [\text{O}=\text{N}^+] [\text{O}^-]$. يحتوي كل أيون نترات على ذرة نيتروجين واحدة. ولأن التركيز المذكور معبر عنه على أساس كتلة النيتروجين، فإن

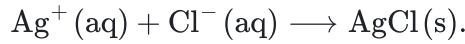
$$c_{\text{NO}_3^-} = \frac{15 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}}{14.00 \text{ g mol}^{-1}} = 1.07 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

يصبح منحنى E بدلالة $\log c_{\text{NO}_3^-}$ خطياً تقريباً عند نحو $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ، ويظل كذلك عند التراكيز الأعلى. ومن ثم يقع التركيز المتوقع في المصل ضمن المجال المفيد والحساس لتغير التركيز.

إذن، يمكن إجراء القياس باستخدام المعايرة المعطاة.

2.2 — اختيار ملح الفضة والحد الأدنى لكميته

يُرسَّب أيون الفضة (I)، $[+Ag]$ ، الكلوريد، $[-Cl]$ ، على هيئة كلوريد الفضة، $[+Ag] \cdot [-Cl]$:



الأملاح المرشحة هي:

الملح	الاسم وصيغة SMILES	التقييم
$AgNO_3$	نترات الفضة، $[+Ag] \cdot [-O] \cdot [N] (=O) [-O]$	يضيف المادة المراد تحليلها نفسها بكمية كبيرة.
Ag_2SO_4	كبريتات الفضة، $[+Ag] \cdot [+Ag] \cdot [O] (=S) [-O] \cdot [-O]$	مناسب لأن الكبريتات موجودة أصلاً بتركيز مرتفع في الوسط الخلفي الذي أُجريت فيه المعايرة.
$AgClO_4$	بيركلورات الفضة، $[+Ag] \cdot [-O] \cdot [Cl] (=O) (=O) (=O)$	يُدخل تداخلاً إضافياً مفرطاً من البيركلورات.

هنا تُمثَّل الكبريتات بالصيغة $[-O] \cdot [O] (=S) (=O) [-O]$ ، والبيركلورات بالصيغة $[-O] \cdot [O] (=O) (=O) (=O) [-O]$. وتمثل صيغ SMILES هذه للأيونات الأكسجينية صيغ رنين منفردة. أما صيغ SMILES المنفصلة للأملاح فتحدد التركيب الأيوني؛ ولا تصف الشبكات البلورية.

بالنسبة إلى بيركلورات الفضة، فإن الإزالة شبه الكاملة للكلوريد الموجود ابتداءً ستدخل نحو $0.0160 \text{ mol dm}^{-3}$ من البيركلورات. وتكون مساهمتها وحدها، معبراً عنها بتركيز مكافئ من النترات،

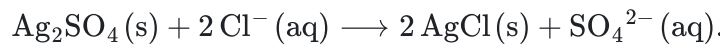
$$(1.0 \times 10^{-3})(1.60 \times 10^{-2}) = 1.60 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3},$$

وهي تتجاوز الخطأ المسموح به،

$$B = 0.01(1.40 \times 10^{-3}) = 1.40 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

لا يمكن حل هذه المشكلة بترك كمية أكبر من الكلوريد، لأن معامل انتقائية الكلوريد أكبر.

بالنسبة إلى **كبريتات الفضة**، تُعامل استجابة الكبريتات بوصفها جزءاً من الوسط الخلفي الموجود بتركيز 0.5 mol dm^{-3} ، إذ يحتوي المحلول أصلاً على كبريتات البوتاسيوم بتركيز 0.5 M . وتفاعل الترسيب هو



يحقق أقصى تركيز مسموح به للكلوريد المتبقي العلاقة

$$K_{NO_3^-, Cl^-} c_{Cl^-} \leq B.$$

وبالتالي،

$$c_{Cl^-, \max} = \frac{1.40 \times 10^{-5}}{4.9 \times 10^{-2}} = 2.857 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

عند هذا الحد، يكون تركيز الفضة الذائبة

$$c_{Ag^+} = \frac{K_{sp}(AgCl)}{c_{Cl^-}} = \frac{3.2 \times 10^{-10}}{2.857 \times 10^{-4}} = 1.12 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

يجب أن توفر الفضة المضافة كلاً من الفضة الداخلة في كلوريد الفضة المترسب وهذه الكمية الصغيرة المتبقية ذائبةً. وبإهمال تغير الحجم عند إضافة الملح الصلب،

$$2n_{Ag_2SO_4} = V(c_{Cl^-,0} - c_{Cl^-, \max} + c_{Ag^+}).$$

عند $V = 1 \text{ dm}^3$

$$n_{Ag_2SO_4, \min} = \frac{1}{2}(1.60 \times 10^{-2} - 2.857 \times 10^{-4} + 1.12 \times 10^{-6}) = 7.8577 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

ومن ثم،

$$n_{\text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{min}} = 7.86 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

وباستخدام $M(\text{Ag}_2\text{SO}_4) \approx 311.8 \text{ g mol}^{-1}$ ، تكون هذه الكمية نحو 2.45 g.

تتوافق الكمية المضافة مع الذوبان الكامل لكبريتات الفضة المضافة: فعند النقطة النهائية المحسوبة،

$$c_{\text{Ag}^+}^2 c_{\text{SO}_4^{2-}} \approx (1.12 \times 10^{-6})^2 (0.51) \approx 6.4 \times 10^{-13} \ll 8.0 \times 10^{-5}.$$

إذن، لا يحدد التشبع بكبريتات الفضة الصلبة الحد الأدنى للكمية المضافة.

2.3 — الإضافة القياسية

لأيون أحادي التكافؤ عند 298 K، يكون مقدار ميل نرنست

$$S = \frac{2.303RT}{F} = 0.05913 \text{ V}.$$

وفقاً لقطبية الجهد المقيس المبينة في المسألة، تؤدي زيادة تركيز النترات إلى زيادة E . ومن ثم

$$E_2 - E_1 = S \log_{10} \frac{c_2}{c_1}.$$

بما أن $\Delta E = 30 \text{ mV}$ ، فإن

$$r = \frac{c_2}{c_1} = 10^{30/59.13} = 3.216.$$

ليكن c تركيز النترات الأصلي. وبأخذ التخفيف الناتج عن إضافة المحلول القياسي في الحساب،

$$c_2 = \frac{cV_0 + c_s V_s}{V_0 + V_s}.$$

ومن ثم،

$$c = \frac{c_s V_s}{r(V_0 + V_s) - V_0}.$$

بالتعويض نحصل على

$$c = \frac{(1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3})(0.00100 \text{ dm}^3)}{3.216(0.02600 \text{ dm}^3) - 0.02500 \text{ dm}^3} = 1.706 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

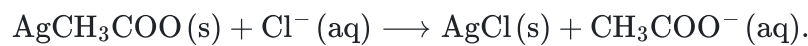
إذن،

$$\text{pNO}_3 = -\log_{10} \left(\frac{c_{\text{NO}_3^-}}{1 \text{ mol dm}^{-3}} \right) = 4.77.$$

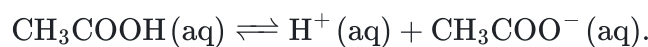
2.4 — الحد من تداخل الأسيتات بالبروتنة

الأنواع الكيميائية المعنية هي أسيتات الفضة، AgCH_3COO ، $[\text{O}^-] + [\text{Ag}]$ ، $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$ ، والأسيتات، CH_3COO^- ، $\text{CC}(=\text{O})$ ، وحمض الأسيتيك، CH_3COOH ، $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$ ، وأيون الهيدروجين، H^+ ، $[\text{H}^+]$.

تزيل أسيتات الفضة الكلوريد من خلال التفاعل



يخفض التحميص تركيز الأسيتات المتداخلة:



يمكن كتابة التفاعل الكلي كما يأتي:



التقريب المعتاد للترسيب الكمي. تؤدي إزالة نحو $0.0160 \text{ mol dm}^{-3}$ من الكلوريد إلى إدخال التركيز الكلي نفسه من أنواع الأسيتات:

$$C_{\text{Ac}} = c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + c_{\text{CH}_3\text{COOH}} \approx 1.60 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

إذا أهمل تداخل الكلوريد المتبقي، فإن أقصى تركيز للأسيتات الحرة هو

$$c_{\text{CH}_3\text{COO}^-,\text{max}} = \frac{B}{K_{\text{NO}_3^-, \text{CH}_3\text{COO}^-}} = \frac{1.40 \times 10^{-5}}{2.7 \times 10^{-3}} = 5.185 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

وباستخدام

$$K_a = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}},$$

يكون أدنى تركيز لأيون الهيدروجين

$$\begin{aligned} c_{\text{H}^+,\text{min}} &= K_a \frac{C_{\text{Ac}} - c_{\text{CH}_3\text{COO}^-,\text{max}}}{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-,\text{max}}} \\ &= (2.2 \times 10^{-5}) \frac{0.0160 - 0.005185}{0.005185} = 4.589 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

ومن ثم،

$$\boxed{\text{pH}_{\text{max}} \approx 4.34}.$$

يؤدي خفض pH إلى زيادة البروتنة وتقليل تداخل الأسيتات.

أخذ كلا التداخلين في الحسبان. يستنفد تركيز الكلوريد المسموح به عند الحد الأدنى لكمية الكبريتات المضافة في 2.2 كامل هامش الخطأ البالغ 1%. ويوجد الأسيتات، يجب ترسيب الكلوريد بدرجة أكمل.

لإيجاد القيمة القصوى الدقيقة لـ pH، ليكن $x = c_{\text{Cl}^-}$ ، ولتكن

$$\alpha = \frac{K_a}{K_a + c_{\text{H}^+}}$$

هي الكسر من إجمالي الأسيتات الموجود على هيئة أيون الأسيتات. يعطي ائزان كلوريد الفضة وموازنة الفضة

$$c_{\text{Ag}^+} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{x},$$

$$C_{\text{Ac}} = 0.0160 - x + \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{x}.$$

وبالتالي يكون التداخل الكلي، معبراً عنه بتركيز مكافئ من النترات،

$$\Delta c = k_{\text{Cl}}x + k_{\text{Ac}}\alpha \left(0.0160 - x + \frac{K_{\text{sp}}}{x} \right),$$

حيث $k_{\text{Ac}} = 0.0027$ و $k_{\text{Cl}} = 0.049$.

بوضع $b = k_{\text{Ac}}\alpha$

$$\Delta c = 0.0160b + (k_{\text{Cl}} - b)x + \frac{bK_{\text{sp}}}{x}.$$

عند قيمة ثابتة لـ pH، تكون قيمته الدنيا عند تغيير كمية أسيتات الفضة المضافة

$$\Delta c_{\text{min}} = 0.0160b + 2\sqrt{(k_{\text{Cl}} - b)bK_{\text{sp}}}.$$

بمساواة ذلك بـ $B = 1.40 \times 10^{-5}$ نحصل على

$$\alpha = 0.31874, \quad c_{\text{H}^+} = K_a \frac{1 - \alpha}{\alpha} = 4.702 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$pH_{\max} = 4.3277 \approx 4.33.$$

يمكن بلوغ هذا الحد عند القيم التقريبية

$$c_{Cl^-} = 2.39 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}, \quad C_{Ac} = 0.01613 \text{ mol dm}^{-3},$$

وهو ما يقابل 0.01613 mol من أسيتات الفضة لكل لتر. ولا يتجاوز حاصل ضرب تركيزي أيونيهما الذائبين

$$c_{Ag^+} c_{CH_3COO^-} \approx 6.9 \times 10^{-7} < K_{sp}(AgCH_3COO),$$

لذا لا تحول ذوبانية أسيتات الفضة دون تحقيق هذه النتيجة.

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

المسألة 3: الغليسرألدهيد وثنائي وحداته الحلقي

يمكن تحويل 1,3-ثنائي هيدروكسي الأسيتون إلى الغليسرألدهيد. وعند ترك هذا الغليسرألدهيد، يتحول تلقائياً إلى ثنائي وحدات حلقي ذي حلقة سداسية الأعضاء $C_6H_{12}O_6$. لا يُظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لثنائي الوحدات أي قمة امتصاص بين 1600 – 1800 cm^{-1} ، وقد وُجد أن عزم ثنائي القطب لثنائي الوحدات يساوي صفراً.

3.1 اكتب الصيغة أو الصيغ البنائية بإسقاط فيشر للغليسرألدهيد الناتج، وحدد التكوين الفراغي باستخدام D (+) و/أو L (-).

3.2 اكتب الصيغة البنائية للوسيط التفاعلي في تحويل 1,3-ثنائي هيدروكسي الأسيتون إلى الغليسرألدهيد.

3.3 اكتب الصيغة البنائية لثنائي الوحدات.

3.4 مثلاً، باستخدام صيغة إسقاط هاوورث، المتماكبات الفراغية الممكنة التي تتوافق مع بيانات عزم ثنائي القطب.

3.5 عيّن كل ذرة كربون كيرالية في الصيغ السابقة بالرمز R أو S.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **3.1:** مزيج راسيمي من **D(+)-غليسرألدهيد**، 2,3-(2R)-ثنائي هيدروكسي بروبانال، $O=C[C@H](O)CO$ ، و **L(-)-غليسرألدهيد**، 2,3-(2S)-ثنائي هيدروكسي بروبانال، $O=C[C@@H](O)CO$. في إسقاطي فيشر لهما، ضع CHO في الأعلى و CH_2OH في الأسفل؛ تكون OH على اليمين في D (+) وعلى اليسار في L (-).

• **3.2:** 1,2-إينديول، بروب-1-ين-2,3-تريول، $HO-CH=C(OH)-CH_2OH$ ، $OC=C(O)CO$.

• **3.3:** ثنائي الهيمي أسيتال الحلقي **3,6-بيس(هيدروكسي ميثيل)-1,4-ديوكسان-2,5-ديول**، $O1C(O)C(CO)OC(O)C1CO$. تسلسل ذرات حلقة هو $O1-C2-C3-O4-C5-C6$: تحمل C2 و C5 مجموعتي OH، بينما تحمل C3 و C6 مجموعتي CH_2OH .

• **3.4:** يحقق متماكيان فراغيان من نوع ميزو، لهما مركز تناظر، شرط عزم ثنائي القطب:

3,6-(2R,3R,5S,6S)-I: بيس(هيدروكسي ميثيل)-1,4-ديوكسان-2,5-ديول، $O1[C@@H](O)[C@@H](CO)O[C@H](O)[C@H]1CO$. كل زوج متجاور من مجموعتي الهيدروكسيل والهيدروكسي ميثيل يكون في وضع سيس.

3,6-(2S,3R,5R,6S)-II: بيس(هيدروكسي ميثيل)-1,4-ديوكسان-2,5-ديول، $O1[C@H](O)[C@H](CO)O[C@@H](O)[C@@H]1CO$. كل زوج متجاور من مجموعتي الهيدروكسيل والهيدروكسي ميثيل يكون في وضع ترانس.

- **3.5:** تكوين D(+)-جليسرألدهيد هو R ؛ وتكوين L(-)-جليسرألدهيد هو S . عند مواضع الحلقة **C2، C3، C5، C6**، على الترتيب، تكون تكوينات ثنائي الوحدات **I** هي S, R, S, R ، وتكوينات ثنائي الوحدات **II** هي S, R, R, S . لا يحتوي الإينديول على ذرات كربون كيرالية.

الحل

3.1 — تكوين الجليسرألدهيد وإسقاطات فيشر

المركب الابتدائي، **1,3-ثنائي هيدروكسي الأسيتون** (1,3-ثنائي هيدروكسي بروبان-2-ون)، $\text{CO} (= \text{O}) \text{OCC}$ ، غير كيرالي. يؤدي تحويل مجموعة الكيتون فيه إلى مجموعة ألدهيد طرفية إلى نشوء مركز مولد للتصاوغ الفراغي عند **C2**. وبما أنه لم يُحدد أي كاشف أو حفاز كيرالي، يتكوّن التماكب المراتبان بكميتين متساويتين.

ارسم إسقاطي فيشر بحيث تكون السلسلة الكربونية رأسية:

الموضع	D(+)-جليسرألدهيد	L(-)-جليسرألدهيد
الأعلى	CHO	CHO
يسار ذرة الكربون المركزية	H	OH
يمين ذرة الكربون المركزية	OH	H
الأسفل	CH ₂ OH	CH ₂ OH

كما هو معتاد في إسقاطات فيشر، تتجه الروابط الأفقية نحو الناظر، وتتجه الروابط الرأسية بعيداً عنه. المزيح راسيمي، ولذلك يكون صافي دورانه الضوئي صفراً.

3.2 — الوسيط التفاعلي

يجري التحول من الكيتوز إلى الألدوز عبر الإينديول:



لكل نوع كيميائي الصيغة الجزيئية $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ، لذا فإن كلتا الخطوتين تمثلان تحولاً توتومرياً موزوناً.

في الخطوة الأولى، تؤدي انتقالات البروتونات وإعادة توزيع إلكترونات π للكربونيل إلى تكوين الرابطة المزدوجة **C1-C2** ومجموعة الهيدروكسيل الثانية. وفي الخطوة الثانية، تكوّن ذرة أكسجين الهيدروكسيل الطرفية مجموعة كربونيل الألدهيد، بينما تستقبل **C2** بروتوناً. تكون **C2** مستوية في الإينديول. وتؤدي البروتنة من وجهيها إلى إنتاج تكويني الجليسرألدهيد بالتساوي. ولا يلزم تحديد الهندسة الفراغية E/Z للوسيط للوصول إلى هذا الاستنتاج.

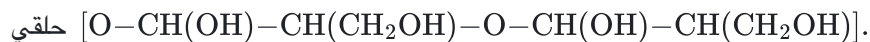
3.3 — ترابط ذرات ثنائي الوحدات الحلقي

يشير غياب امتصاص الكربونيل إلى أن مجموعات الألدهيد قد استهلكت. يقدم كل جزيء من الجليسرألدهيد:

- ذرة كربون الألدهيد فيه لتصبح ذرة كربون هيمي أسيال.
- ذرة أكسجين مجموعة الهيدروكسيل عند **C2** فيه لتصبح ذرة أكسجين إثرية في الحلقة.

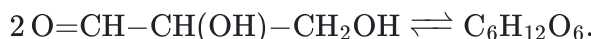
تهاجم ذرة أكسجين مجموعة الهيدروكسيل عند **C2** في أحد الجزيئين ذرة كربون الألدهيد في الجزيء الآخر؛ فتنتقل إلكترونات π للكربونيل إلى الأكسجين، ويعطي انتقال البروتون هيمي أسيال. ويؤدي التفاعل المناظر بين مجموعتي الهيدروكسيل والألدهيد المتبقيتين إلى إغلاق الحلقة.

يسهم كل جزيء بذرتي كربون وذرة أكسجين واحدة في الحلقة، فتتكون الحلقة من ست ذرات. ويكون تسلسل الترابط، مع ارتباط ذرة الكربون الأخيرة بذرة الأكسجين الأولى لإغلاق الحلقة، كما يلي



إذن، الناتج هو ثنائي الهيمي أسيتال الحلقي المحدد في الإجابة 3.3. وقد أصبحت ذرتا الأكسجين اللتان كانتا في مجموعتي الكربونيل ذرتي أكسجين في مجموعتي هيدروكسيل.

معادلة تكوّن ثنائي الوحدات الموزونة هي



لا يُحذف أي ماء. ويحافظ تكوّن رابطتي الهيمي أسيتال على جميع ذرات الوحدتين الأحاديتين.

3.4 — إسقاطات هاوورث وانعدام عزم ثنائي القطب

استخدم الاصطلاح الدقيق الآتي لإسقاط هاوورث:

- عند النظر إلى الحلقة من الأعلى، تتتابع الذرات مع عقارب الساعة وفق التسلسل O1–C2–C3–O4–C5–C6.
- ارسم O1 في أعلى اليمين، وC2 في اليمين، وC3 في أسفل اليمين، وO4 في أسفل اليسار، وC5 في اليسار، وC6 في أعلى اليسار.
- تعني «أعلى» و«أسفل» فوق مستوى الحلقة وتحتة. وعند كل ذرة كربون تحمل مستبدلاً، تتجه ذرة الهيدروجين المرتبطة بها نحو الوجه المقابل.

يُبادل مركز الانقلاب الواقع في مركز الحلقة O1 مع O4، وC2 مع C5، وC3 مع C6. ولذلك يجب أن تقع المستبدلات المتناظرة على وجهين متقابلين:



إسقاطا هاوورث المتميزان هما:

ثنائي الوحدات	OH–C2	CH ₂ OH–C3	OH–C5	CH ₂ OH–C6
I	أعلى	أعلى	أسفل	أسفل
II	أسفل	أعلى	أعلى	أسفل

في I، يقع كل زوج متجاور من مجموعتي الهيدروكسيل والهيدروكسي ميثيل على الوجه نفسه؛ وفي II، تقع مجموعتا كل زوج على وجهين متقابلين. ولا يؤدي عكس الاتجاهات الأربعة أعلى/أسفل جميعها إلى تماكبات فراغية إضافية؛ فالتكوينات الناتجة متكافئة بعد مبادلة النصفين المتماثلين.

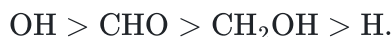
تتيح هذه التكوينات اتخاذ هيئات كرسي ذات مركز تناظر، بحيث ترتبط السلاسل الجانبية المتناظرة أيضاً بعلاقة انقلاب. وبما أن الانقلاب يعكس متجه عزم ثنائي القطب مع إبقاء مثل هذا الجزيء دون تغيير، فإن

$$\mu = -\mu \implies \mu = 0.$$

كلا التركيبين من نوع ميزو، ويحتوي على بقية واحدة من D-غليسرألدهيد وبقية واحدة من L-غليسرألدهيد. تحدد إسقاطات هاوورث وسلاسل SMILES المبيّنة للكيمياء الفراغية تكويناتهما؛ ولا تعني أن الحلقة الفعلية مسطحة.

3.5 — التكوينات المطلقة

بالنسبة إلى الغليسرألدهيد، تكون الأولويات عند C2 كما يلي



تتقدم ذرة كربون الألدهيد في الأولوية على ذرة كربون الهيدروكسي ميثيل، لأن الرابطة المزدوجة للكربونيل تُعامل بوصفها ارتباطاً بذرتي أكسجين في المقارنة وفق قواعد CIP. ويعطي تطبيق هذه الأولويات على إسقاطي فيشر **D(+):R** و**L(-):S**.

بالنسبة إلى ثنائي الوحدات:

- عند C2 وC5: أكسجين الحلقة > أكسجين الهيدروكسيل > كربون الحلقة المجاور > الهيدروجين. يتقدم أكسجين الحلقة في الأولوية على أكسجين الهيدروكسيل لأنه مرتبط بالكربون بدلاً من الهيدروجين.

- عند C3 وC6: أكسجين الحلقة > كربون الهيمي أسيتال المجاور > كربون الهيدروكسي ميثيل > الهيدروجين. لذرة كربون الهيمي أسيتال ذرتا أكسجين مجاورتان، بينما لذرة كربون الهيدروكسي ميثيل ذرة أكسجين مجاورة واحدة فقط.

وفق اصطلاح هاوورث ذي الترتيب مع عقارب الساعة المحدد أعلاه، تعطي مجموعة هيدروكسيل متجهة إلى أعلى عند C2/C5 التكوين R، وتعطي مجموعة هيدروكسي ميثيل متجهة إلى أعلى عند C3/C6 التكوين R أيضاً. أما الاتجاه إلى أسفل فيعطي S.

التركيب	C2	C3	C5	C6
ثنائي الوحدات I	R	R	S	S
ثنائي الوحدات II	S	R	R	S

تصبح المراكز الفراغية الأصلية للغليسرالدهيد C3 وC6 دون تغيير في التكوين. وينشأ المركزان الفراغيان الإضافيان، C2 وC5، أثناء تكوّن الهيمي أسيتال.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 4: عديد(أحماض 3-هيدروكسي الألكانويك) البكتيري

تُصنّع أنواع مختلفة من البكتيريا عديد(R)-أحماض 3-هيدروكسي الألكانويك، PHAs، ويؤدي دور مواد لتخزين الكربون والطاقة داخل الخلايا. وهذه البوليمرات قابلة أيضاً للتحلل الحيوي في بيئات مثل التربة ومياه الصرف الصحي اللاهوائية ومياه البحر. وتجعل قابلية التحلل البيئي المتأصلة بوساطة العمليات الحيوية، والخواص الفيزيائية المفيدة، وبطء التحلل المائي، وغيرها من الخواص الملائمة، عديدات الإستر البكتيرية مواد واحدة لكل من اللدائن القابلة للتحلل الحيوي المعدّة للاستعمال مرة واحدة (وهي مفيدة للحفاظ على بيئة نظيفة) والمنتجات الطبية الخاصة.

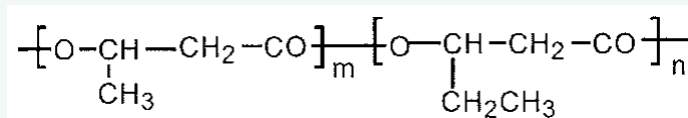
4.1 يحتوي PHB، عديد(حمض 3-هيدروكسي البوتانويك)، الذي تنتجه البكتيريا على وحدات متكررة من HB-(R) فقط، في حين قد يحتوي ما يصنّعه كيميائيو البوليمرات على HB-(R) فقط أو HB-(S) فقط، أو على كل من HB-(R) و HB-(S) بالتناوب، أو عليهما معاً بتوزيعات عشوائية. ارسّم تراكيب سلاسل PHB غير المنتظم فراغياً، و PHB المتناوب الانتظام الفراغي، وأنواع PHB المتماثلة الانتظام الفراغي، وعيّن كل ذرة كربون كيرالية بالرمز (R) أو (S). تكفي خمس وحدات مونوميرية لكل سلسلة.

{ملاحظة: في «PHB»، يعني P «عديد» أو «بوليمر من»، ويمثّل HB الوحدات المونوميرية الموجودة في جزيئات عديد(حمض 3-هيدروكسي البوتانويك).}

4.2 اقترح نوعين من المونومرات يمكن لكيميائيي البوليمرات استخدامها لتحضير PHB، بصرف النظر عن الكيمياء الفراغية للناتج.

4.3 يمكن تحضير عديد(R)-حمض 3-هيدروكسي البوتانويك [بتغذية البكتيريا (مثل *Alcaligenes Eutrophus*) بأسيتات الصوديوم في وسط خالٍ من النيتروجين. ويُعتقد أنّ الخطوات الرئيسية لتحويل الأسيتات إلى PHB هي تنشيط جزيئات الأسيتات بواسطة مرافق الإنزيم A، ثم تكوّن الأسيتوأسيتات المنشّطة بمرافق الإنزيم A، التي تُختزل بعد ذلك بواسطة إنزيم مختزل لتكوين مونومر 3-هيدروكسي البوتيرات المنشّط بمرافق الإنزيم A. وتتم بلمرة المونومر بواسطة إنزيم بلمرة يبنّي جزيئات البوليمر بنوعية فراغية فريدة. ارسّم هذه الخطوات باستخدام الصيغ البنائية. وينبغي استخدام الاختصار المتعارف عليه S-CoA- (ويصلح أيضاً CoA-) لمرافق الإنزيم A في الرسم.

4.4 إذا استُخدمت بروبانات الصوديوم (بوصفها المصدر الوحيد للكربون) في وسط التغذية بدلاً من أسيتات الصوديوم، فسيكون الناتج الرئيسي بوليمراً مشتركاً من حمض 3-هيدروكسي البوتانويك وحمض 3-هيدروكسي البناتانويك، له التركيب العام الآتي:



فسّر هذه النتيجة.

(ملاحظة: يلزم مونيومان مختلفان لتكوين البوليمر المشترك. ويمثل الحرفان m و n في الصيغة البنائية عددي الوحدات، ولا علاقة لهما بالإجابة؛ وبعبارة أخرى، يمكنك إغفالهما في إجابتك.)
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

في صيغ SMILES المختصرة لـ CoA أدناه، يمثل * بقية CoA التي تلي الكبريت وتبقى دون تغيير، بما يتوافق مع الاختصار المطلوب في المسألة.

- **4.1:** على امتداد السلسلة الرئيسية لـ PHB، تكون التشكيلات الفراغية التمثيلية لخمس وحدات كما يأتي:
- غير المنتظم فراغياً: R, R, S, S, R ، وهو يوضّح تتابعاً غير منتظم.
- المتناوب الانتظام الفراغي: R, S, R, S, R .
- المتماثل الانتظام الفراغي: R, R, R, R, R أو S, S, S, S, S .

ترد أدناه تراكيب صريحة مكوّنة من خمس وحدات.

- **4.2:** حمض 3-هيدروكسي البوتانويك، $CC(O)CC(=O)O$ ، باللمرة التكاثية؛ و-β-بيوتيرولاكتون (4-ميثيل أوكسيتان-2-ون)، $CC1CC(=O)O1$ ، بلمرة فتح الحلقة.

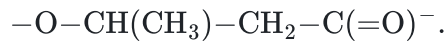
- **4.3:** يعطي التنشيط أسيتيل- $CC(=O)S$ ، CoA ، * ويعطي تكاثف جزئين أسيتوأسيتيل- CoA ، CoA ، $C[C@@H](C)CC(=O)O$ ؛ ويعطي الاختزال الانتقائي فراغياً (R)-3-هيدروكسي بوتانويل- CoA ، $CC(=O)S$ الذي يتبلر ليعطي PHB تكون جميع تشكيلاته الفراغية (R).

- **4.4:** توفر البروبانوات بروبيونيل- $CCC(=O)S$ ، CoA ، *، كما توفر أسيتيل- CoA عن طريق الأيض. ويعطي اتحاد وحدتي أسيتيل المونومر ذرات الكربون الأربع؛ ويعطي اتحاد وحدتي أسيتيل وبروبيونيل (R)-3-هيدروكسي بنتانويل- CoA ، $CC[C@@H](O)CC(=O)S$. ويؤدي إدماج كلا الحمضين الهيدروكسيليّين المنشطين إلى إنتاج البوليمر المشترك.

الحل

4.1 — الانتظام الفراغي والتراكيب المكوّنة من خمس وحدات

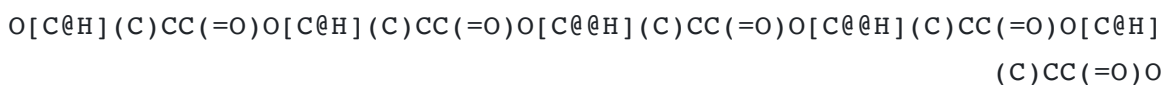
تتكوّن السلسلة الرئيسية لـ PHB من تكرارات الوحدة



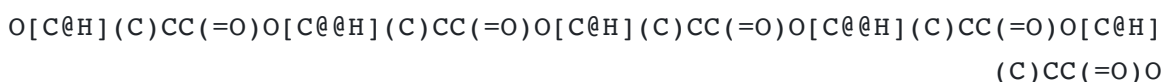
ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الميثيل هي ذرة الكربون المولدة للتصاوغ الفراغي. وترتيب أولوية مستبدلاتها هو الأكسجين > السلسلة المارة عبر $CH_2C(=O)$ > الميثيل > الهيدروجين.

لرسم تركيب صريح، ارسم خمس نسخ متتالية من هذه السلسلة الرئيسية، وعيّن ذرات الكربون المولدة للتصاوغ الفراغي فيها، من اليسار إلى اليمين، بالتشكيلات الفراغية أدناه. وتمثل صيغ SMILES الآتية سلاسل مكوّنة من خمس وحدات، ذات مجموعتي هيدروكسيل وحمض كربوكسيلي طرفيتين؛ ولا تؤدي هاتان المجموعتان الطرفيتان إلا إلى جعل كل مثال جزيئاً مكتملاً.

- **PHB غير المنتظم فراغياً، بتتابع توضيحي** R, R, S, S, R :



- **PHB المتناوب الانتظام الفراغي، بالتتابع** R, S, R, S, R :



• عديد (R)-حمض 3-هيدروكسي البوتانويك] المتماثل الانتظام الفراغي، بالتتابع R, R, R, R, R :

$$O[C@H](C)CC(=O)O[C@H](C)CC(=O)O[C@H](C)CC(=O)O[C@H](C)CC(=O)O[C@H](C)CC(=O)O$$

• عديد (S)-حمض 3-هيدروكسي البوتانويك] المتماثل الانتظام الفراغي، بالتتابع S, S, S, S, S :

$$O[C@@H](C)CC(=O)O[C@@H](C)CC(=O)O[C@@H](C)CC(=O)O[C@@H](C)CC(=O)O[C@@H](C)CC(=O)O$$

يعني عدم الانتظام الفراغي أن التشكيلات الفراغية موزعة عشوائياً على امتداد البوليمر؛ والتتابع المعروض المؤلف من خمس وحدات مثال واحد على ذلك. ويعني الانتظام الفراغي المتناوب تناوب التشكيلات الفراغية، في حين يعني الانتظام الفراغي المتماثل تطابق التشكيلات الفراغية على امتداد السلسلة كلها. وتحدد هذه الأوصاف التشكيل الفراغي بمعزل عن الهيئة الفراغية للسلسلة.

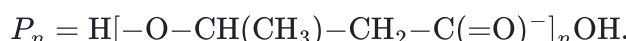
4.2 — نوعان مناسبان من المونومرات

مسار الحمض الهيدروكسيلي.

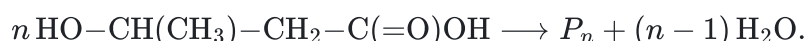
يحتوي حمض 3-هيدروكسي البوتانويك، $CC(=O)CC(=O)O$ ، على مجموعتي الكحول والحمض الكربوكسيلي اللازمتين لتكوين عديد الإستر:



لنعرف سلسلة PHB ذات نهايتي هيدروكسيل وكربوكسيل وتحتوي على n وحدة كما يأتي:



وتكون معادلة بلمرتها التكايفية الموزونة



توجد $n-1$ رابطة إستر بين n مونومراً، ولذلك تُطرح $n-1$ من جزيئات الماء، O .

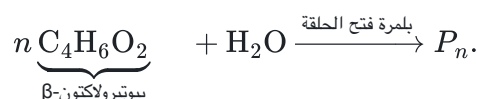
مسار اللاكتون.

β -بيوتيرولاكتون، أو 4-ميثيل أوكسيبتان-2-ون، $CC1CC(=O)O1$ ، هو الإستر الحلقي المقابل. وتتبع حلقاته الرباعية الأعضاء الترتيب



مع رابطة تُغلق الحلقة من ذرة الكربون الأخيرة عائدة إلى الأكسجين. ويؤدي فتح هذه الحلقة إلى إعطاء نمط الترابط نفسه تماماً في السلسلة الرئيسية لـ PHB.

وبالنسبة إلى مجموعتي الهيدروكسيل والكربوكسيل الطرفيتين نفسيهما، تكون المعادلة الإجمالية الموزونة، بما يشمل المعالجة النهائية للمجموعات الطرفية،



يُدرج الماء لمراعاة المجموعات الطرفية المختارة. ولا تُفرض في هذا الجزء قيود على الكيمياء الفراغية لأيٍّ من المونومرين.

4.3 — التخليق الحيوي انطلاقاً من الأسيتات

توفر أسيتات الصوديوم، $[Na+]$ ، أيون الأسيتات، $CC(=O)[O-]$ ؛ أما أيون الصوديوم، $[+Na]$ ، فهو أيون متفرج.

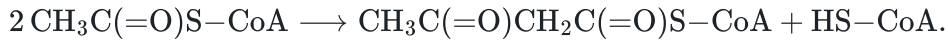
يُكتب مرافق الإنزيم A في صورته الثيولية $HS-CoA$ ، وصيغة SMILES المختصرة له هي $*S$. ويُعبر أدناه عن التنشيط بجزء التكاثف الموزون منه، الذي يدفعه الاقتران بالطاقة الأيضية. ويُعبر عن الاختزال بنصف تفاعل موزون: إذ تمثل البروتونات، $[+H]$ ، والإلكترونات المكافئات الاختزالية التي توفرها العوامل المساعدة الخلوية.

التنشيط إلى أسيتيل-CoA



الناتج هو أسيتيل-S-CoA، $CC(=O)S-CoA$ ، وهو ثيوإستر ينشط مجموعة الأسيل المشتقة من الأسيتات.

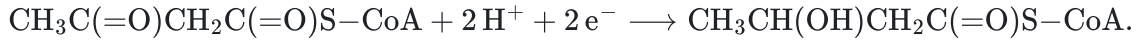
التكاثف إلى أسيتوأسيتيل-CoA



الناتج هو أسيتوأسيتيل-CoA (3-أوكسوبوتانويل-CoA)، $\text{CC}(=\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{S}$.

هذا تكاثف من نوع كلايزن. ويهاجم المركز الكربوني المحب للنواة، المتكوّن عند مجموعة الميثيل في أحد جزيئات أسيتيل-CoA، مجموعة كربونيل الثيوإستر في جزيء آخر. ويكوّن استبدال الأسيل رابطة كربون-كربون ويحرّر مرافق الإنزيم A. وهكذا تعطي سليفتان تحتوي كل منهما على ذرتي كربون الهيكل المطلوب المكوّن من أربع ذرات كربون.

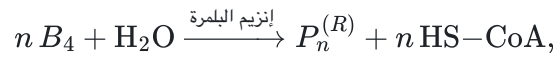
الاختزال الانتقائي فراغياً



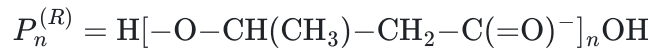
ينتج الإنزيم المختزل تحديداً (R)-3-هيدروكسي بوتانويل-CoA، $\text{CC}[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{S}$ ، الذي يُرمز إليه بـ B_4 . ويُنشئ اختزال الكيتون ذرة الكربون المولدة للتصاوغ الفراغي؛ ويبقى الثيوإستر متاحاً للبلمرة.

البلمرة

تكوّن مجموعة الهيدروكسيل ومجموعة الكربوكسيل المنشّطة في مونومرات مختلفة روابط إستر، مع تحرير مرافق الإنزيم A. وبالنسبة إلى السلسلة ذات نهايتي الهيدروكسيل والكربوكسيل المستخدمة أعلاه، تكون المعادلة الإجمالية الموزونة، بما يشمل إنهاء السلسلة بالتحلل المائي،



حيث إن

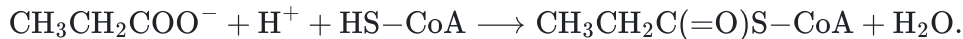


له التشكيل الفراغي (R) عند كل ذرة كربون مولدة للتصاوغ الفراغي.

يُدرج الماء لمراعاة التحلل المائي للطرف المنشّط الأخير للسلسلة. ويحدث تكوّن الإستر عند كربون الأسيل، ولذلك تُحفظ التشكيلات الفراغية (R) للمونومرات المدمجة.

4.4 — لماذا تعطي البروبانوات وحدات متكررة تحتوي على أربع وخمس ذرات كربون

توفّر بروبانوات الصوديوم، $[\text{Na}^+ \cdot \text{CCC}(=\text{O})[\text{O}^-]]$ ، أيون البروبانوات، $[\text{O}^-][\text{CCC}(=\text{O})]$. ويعطي تنشيطه بروبيونيل-CoA، $\text{CCC}(=\text{O})\text{S}$:

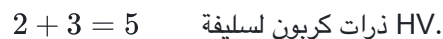


يخضع مصدر الكربون للأبيض قبل إدماجه في البوليمر. ويوفّر جزء من المادة المشتقة من البروبانوات أسيتيل-CoA عن طريق الأيض التأكسدي. وتُعبّر معادلة الأكسدة الصافية الموزونة الآتية عن هذا التقصير للسلسلة الكربونية:



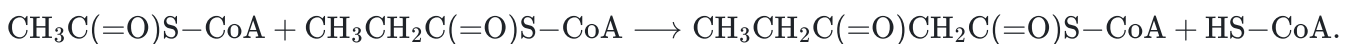
ثاني أكسيد الكربون هنا هو $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. وتعطي هذه المعادلة الموازنة الإجمالية للكربون وللأكسدة والاختزال في تحوّل متعدد الخطوات.

وبناءً على ذلك، يتوافر للخلايا كلّ من أسيتيل-CoA ذي ذرتي الكربون وبروبيونيل-CoA ذي ذرات الكربون الثلاث:

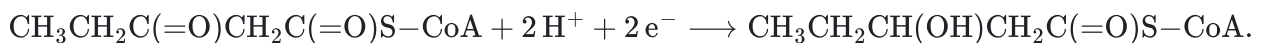


المسار المؤدي إلى أربع ذرات كربون هو التكاثف الذاتي لأسيتيل-CoA والاختزال اللذان سبق عرضهما في 4.3.

أما في المسار المؤدي إلى خمس ذرات كربون، فيوفّر أسيتيل-CoA المركز الكربوني المحب للنواة، ويوفّر بروبيونيل-CoA مجموعة الأسيل:



الناتج هو 3-أوكسوبنتانويل-CoA، $\text{CCC}(=\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{S}$ ، ثم يعطي الاختزال الانتقائي فراغياً



الناتج هو (R)-3-هيدروكسي بنتانويل-CoA، $\text{CC}[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{S}$ ، الذي يُرمز إليه بـ B_5 .

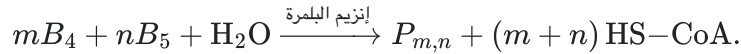
يقابل المونومران المنشطان ما يأتي:

الوحدة المتكررة في عديد الإستر الناتج	SMILES	الحمض الهيدروكسيلي
$-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})^-$	<chem>C[C@H](O)CC(=O)O</chem>	(R)-حمض 3-هيدروكسي البوتانويك
$-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})^-$	<chem>CC[C@H](O)CC(=O)O</chem>	(R)-حمض 3-هيدروكسي البنتانويك

ينتج عن إدماجهما عديد **[(R)-3-هيدروكسي بيوتيرات-co-(R)-3-هيدروكسي فاليرات]**، الذي يُسمى عادةً PHBV. ولزوج توضيحي من HB-HV، ممثّل بوصفه ثنائي وحدات ذا نهايتي هيدروكسيل وكربوكسيل، صيغة SMILES الآتية:



بالنسبة إلى سلسلة تحتوي على m وحدة HB و n وحدة HV، تكون معادلة البلمرة الإجمالية الموزونة المقابلة



وهكذا، يمكن لمصدر كربون واحد يُقدّم للخلايا أن يولّد مونومرين منشّطين مختلفين عن طريق الأيض. وتحدّد الصيغة العامة نوعي الوحدات المتكررة؛ لكنها لا تحدّد تتابعهما أو كميتيهما النسبيتين.

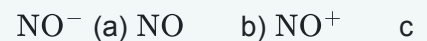
تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 5: أحادي أكسيد النيتروجين في علم الأحياء ومعقدات نتروزيل الحديد والكبريت

لأحادي أكسيد النيتروجين تأثير مزدوج في جسم الإنسان. فأحادي أكسيد النيتروجين المتولّد في الخلايا العصبية يُتلف الخلايا، في حين أن أحادي أكسيد النيتروجين المتولّد في الخلايا البطانية للأوعية الدموية يمكنه إرخاء الأوعية والتحكّم في ضغط الدم.

5.1 حدّد أعلى مدار جزيئي مشغول (HOMO) وأدنى مدار جزيئي غير مشغول (LUMO) لجزيء NO باستخدام أحد الرموز π أو σ أو π^* أو σ^* ، وبيّن الإلكترون أو الإلكترونات الموجودة في المدار المقابل باستخدام الرمز $\uparrow$ أو $\downarrow$.

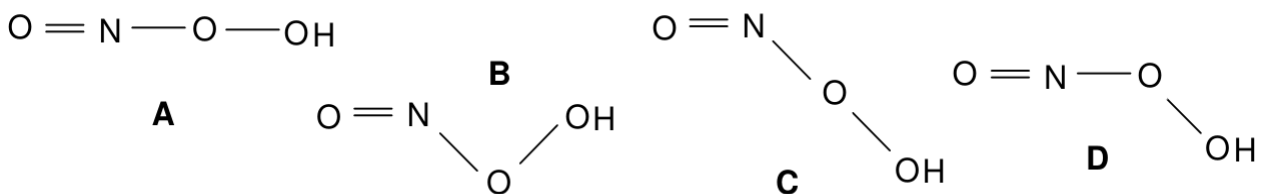
5.2 ينجم ارتخاء الأوعية الدموية عن سلسلة من التغيّرات يتوسّطها تناسق جزيء NO مع أيون الحديد، الذي يُعدّ مكوّنًا من مكوّنات إنزيم يحتوي على الهيم. ومن المعروف أن NO المتناسق يسلك سلوك جزيء CO (مماثل له إلكترونياً)؛ فأَيّ الأنواع الآتية يوجد فعلياً في معقّد الحديد؟



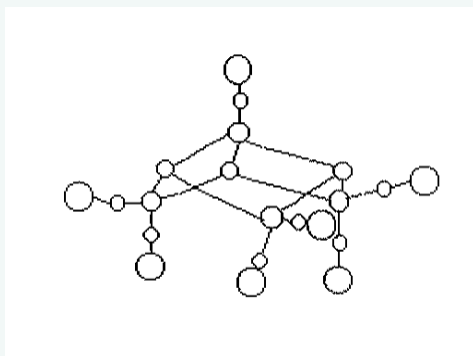
5.3 ينجم تلف الخلايا عن الجذر الحر OH، وهو أحد نواتج التفاعل بين O_2^- و NO:



ويتكوّن في هذا التفاعل وسيط تركيبه HOONO. ويُعدّ حمضاً ضعيفاً. اختر الصيغة البنائية التي تبين زوايا الروابط الصحيحة لهذا الوسيط.



5.4 تُضاف نترتيد الصوديوم عادةً لحفظ اللحوم، ونتيجة لذلك يتكوّن NO. ثم يتفاعل NO مع ذرات الكبريت والحديد الناتجة عن تحلل البروتينات، مكوّنًا $[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]^-$. وهذا الأنيون المعقّد مثبّط لنمو البكتيريا ومطهّر. ويبيّن علم البلورات بالأشعة السينية أن للأنيون المعقّد البنية الموضّحة أدناه:



(i) سوّد جميع الدوائر التي تمثل ذرات الحديد، وأضف الرموز Fe(A) و Fe(B) و Fe(C) و Fe(D) بجانب الدوائر بالترتيب من الأعلى → اليسار → اليمين.

(ii) دُرس التوزيع الإلكتروني لغلاف $3d$ في ذرات الحديد باستخدام التحليل البنيوي الحديث. علماً بأن متوسط عدد التأكسد لذرات الحديد الأربع هو -0.5 ، أعطِ توزيعاتها الإلكترونية في غلاف $3d$ ، على الترتيب. افترض أن كل ذرة حديد تتخذ تهجيناً من نوع sp .

5.5 يمكن اختزال الأنيون $[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]^-$ ، فيتكوّن معقّد جديد هو $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]^{2-}$ ، يحتوي على وحدة بنائية حلقية من Fe_2S_2 .

(i) اكتب الصيغة البنائية للأنيون $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]^{2-}$.

(ii) أعطِ حالة تأكسد كل ذرة حديد بالأرقام العربية.

(iii) يمكن تحويل $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]^{2-}$ إلى $[\text{Fe}_2(\text{SCH}_3)_2(\text{NO})_4]^n$ ، وهو مركّب مسرطن. أيّ الأنواع الثلاثة الآتية يُضاف إلى $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]^{2-}$: CH_3^+ أم $\bullet\text{CH}_3$ أم CH_3^- ؛ حدّد قيمة n .

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

تستخدم بُنى المعقّدات أدناه ترميز SMILES الموسّع للتناسق: تشير الأسهم إلى الروابط الممتدة من الذرة المانحة إلى الفلز، وتمثّل روابط Fe-Fe الأحادية نموذج الترابط الموضوعي المشروح في الحل. ولا تحدّد هذه السلاسل النصية هندسة التناسق أو اقتران اللفّ المغزلي.

• **5.1:** أحادي أكسيد النيتروجين، NO، $\text{HOMO} = \text{O} : \pi^*$ ، ويحتوي على $\uparrow$ ؛ $\text{LUMO} = \pi^*$ ، وهو فارغ، أي إنه المدار الآخر من الزوج المتساوي الطاقة.

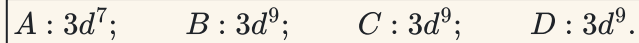
• **5.2 (b):** NO^+ ، أيون النتروزونيوم، $[\text{O}^+]\text{N}\#$.

• **5.3 (B):** حمض البيروكسينيتروز، HOONO ، $\text{O}=\text{NOO}$. كلتا الزاويتين $\text{O}=\text{N}-\text{O}$ و $\text{N}-\text{O}-\text{O}$ منثنيتان.

• **5.4 (i):** سوّد الدوائر الأربع التي تحمل ربيطات NO: سمّ ذرة الحديد العلوية **A**، ثم ذرات الحديد القاعدية الثلاث **B**، **C**، **D** من اليسار إلى اليمين. وهذا هو أنيون ملح روسان الأسود، $[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]^-$ ، وله ترميز SMILES للتناسق الآتي:

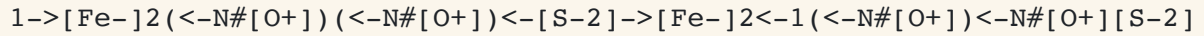
$12456 (<-\text{N}\#[\text{O}^+])<-[\text{S}-2] 3->[\text{Fe}-]-4 (<-\text{N}\#[\text{O}^+]) (<-\text{N}\#[\text{O}^+])<-[\text{S}-2]->1->[+\text{Fe}]$
 $[\text{Fe}-]-5 (<-\text{N}\#[\text{O}^+]) (<-\text{N}\#[\text{O}^+])<-[\text{S}-2]->2->[\text{Fe}-]-6<-3 (<-\text{N}\#[\text{O}^+])<-\text{N}\#[\text{O}^+]$

• 5.4(ii): في نموذج الترابط الموضعي التقليدي،



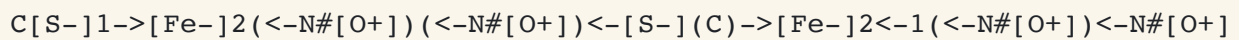
حالات التأكسد الشكلية المقابلة هي $-1, -1, -1, +1$.

• 5.5(i): أنيون ملح روسان الأحمر، $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]^{2-}$: حلقة رباعية الأعضاء تتناوب فيها الذرات على النحو $\text{Fe}-\text{S}-\text{Fe}-\text{S}$ ، مع ربيطتي NO طرفيتين مرتبطتين عبر N بكل ذرة حديد، ورابطة $\text{Fe}-\text{Fe}$ تعبر الحلقة. ترميز SMILES للتناسق:



• 5.5(ii): حالة تأكسد كل ذرة حديد هي -1 .

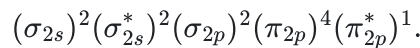
• 5.5(iii): أضف كاتيوني ميثيل، CH_3^+ ، بمقدار كاتيون واحد لكل ذرة كبريت من الناحية الشكلية. $n = 0$. والنتيجة هو إستر الميثيل للملح روسان الأحمر، $[\text{Fe}_2(\text{SCH}_3)_2(\text{NO})_4]$ ، وله ترميز SMILES للتناسق الآتي:



الحل

5.1

لأحادي أكسيد النيتروجين $5 + 6 = 11$ إلكترون تكافؤ. وإشغال مداراته الجزيئية التكافؤية هو



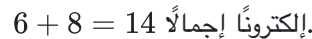
أعلى مستوى مشغول هو المستوى المضاد للترابط π^* ، الذي يضم مدارين متساويين في الطاقة، ويحتوي على إلكترون واحد فقط:



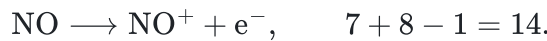
إذن يشغل إلكترون واحد المدار HOMO، في حين أن المدار المكاني الآخر من زوج π^* نفسه شاغر. واختيار أي المدارين يحتوي على الإلكترون أمر اعتباطي.

5.2

يحتوي أحادي أكسيد الكربون، CO ، $[-\text{C}] \# [\text{O}+]$ ، على



أما أحادي أكسيد النيتروجين المتعادل فيحتوي على $7 + 8 = 15$. ولذلك تؤدي إزالة إلكترون واحد إلى تكوين أيون النتروزونيوم المماثل له إلكترونياً:



وبصورة مكافئة، يحتوي كل من أحادي أكسيد الكربون والنتروزونيوم على عشرة إلكترونات تكافؤ. وعليه، فإن الخيار **b**، NO^+ ، هو الوصف الشكلي المطلوب للربطة المتناسقة.

5.3

ترتيب اتصال الذرات في حمض البيروكسينيتروز هو



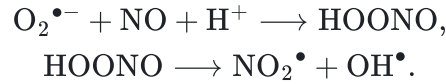
أعداد مجالات الإلكترونات ذات الصلة هي:

• عند النيتروجين: تعطي رابطة مزدوجة واحدة ورابطة أحادية واحدة وزوج إلكترونين منفرد واحد ثلاثة مجالات إلكترونية. ويكون ترتيب مجالات الإلكترونات مثلثياً مستويًا تقريباً، وتكون زاوية الرابطة $\text{O}=\text{N}-\text{O}$ منثنية.

- عند الأكسجين الواقع بين النيتروجين وأكسجين مجموعة الهيدروكسيل: تعطي رابطتان أحاديتان وزوجان إلكترونين منفردان أربعة مجالات إلكترونية. ويكون ترتيب مجالات الإلكترونات رباعي السطوح تقريباً، وتكون الزاوية N—O—O منثنية أيضاً.

الزاويتان المرجعيتان المثاليتان لهذين الترتيبين لمجالات الإلكترونات هما 120° و 109.5° ، على الترتيب؛ ولا تعطي المسألة قيمة دقيقة لزاويا الروابط في الجزيء. يُظهر **B** وحده الانتشاءين المطلوبين. ويبيّن ترميز SMILES الخاص به ترتيب اتصال الذرات، دون تحديد هيئة التوائية بعينها.

تسلسل التفاعلات الموزونة هو



الأنواع الإضافية هي أنيون فوق الأكسيد الجذري، $[\text{O}]^-$ ؛ وبروتون، $[\text{H}^+]$ ؛ وجذر ثنائي أكسيد النيتروجين، $\text{O} = [\text{N}^+]$ ؛ وجذر الهيدروكسيل، $[\text{OH}]$.

يمنح الانشطار المتجانس للرابطة البيروكسيدية O—O إلكترونًا واحدًا لكل شظية، فينتج الجذران.

(i)5.4

حدّد كل ذرة حديد من ربيطة NO أو ربيطات NO المرتبطة بها مباشرةً:

الرمز	الدائرة المطلوب تسويدها	الربيطات المرتبطة بذرة الحديد تلك
Fe(A)	الدائرة المركزية العلوية، أسفل مجموعة NO الرأسية مباشرةً	ربطة NO واحدة وثلاث ذرات كبريت
Fe(B)	الدائرة القاعدية اليسرى، التي تحمل مجموعتي NO المتجهتين إلى اليسار وإلى الأسفل	ربطتا NO وذرتا كبريت
Fe(C)	الدائرة المركزية السفلية/الأمامية، التي تحمل مجموعتي NO ذواتي الرابطتين القصيرتين المتجهتين إلى اليمين وإلى الأسفل يسارًا	ربطتا NO وذرتا كبريت
Fe(D)	الدائرة القاعدية اليمنى، التي تحمل مجموعتي NO المتجهتين إلى اليمين وإلى الأسفل	ربطتا NO وذرتا كبريت

ذرات النواة الثلاث المتبقية هي أيونات كبريتيد جسرية، وصيغتها الشكلية S^{2-} ، $[\text{S}-2]$. ويربط كلٌّ منها بين ثلاث ذرات حديد. واتصالاتها هي:

$$(A, B, C), \quad (A, B, D), \quad (A, C, D).$$

إذن ترتبط A بذرات الكبريت الثلاث جميعاً، في حين ترتبط كل ذرة حديد قاعدية بذرتي كبريت. وترتبط كل ربيطة NO عبر النيتروجين، بهندسة Fe—N—O خطية تقريباً. وتشكل اتجاهات الربيطات الأربعة عند كل ذرة حديد ترتيباً رباعي السطوح مشوّهاً.

(ii)5.4

يبدو أن افتراض sp الوارد في النص المطبوع يحتاج إلى تصحيحه إلى sp^3 لوصف اتجاهات الربيطات الأربعة هذه.

باستخدام التعيينين الشكليين للنتروزونيوم والكبريتيد، تعطي موازنة الشحنة

$$\sum_i x_i + 3(-2) + 7(+1) = -1,$$

ومن ثم

$$\sum_i x_i = -2, \quad \bar{x} = -0.5.$$

الحديد عنصر من المجموعة 8، ولذلك فإن ذرة حديد ذات حالة تأكسد شكلية x يكون عدد إلكترونات d فيها

$$d^{8-x}.$$

يتضمّن الوصف التقليدي للترابط الموضعي ثلاث روابط Fe—Fe: وهي A—B و A—C و A—D. وتتلقى كل ذرة حديد ثمانية إلكترونات من أزواج الإلكترونات الأربعة التي تمنحها ربيطاتها؛ وتسهم كل رابطة Fe—Fe بإلكترون واحد في العدد الإلكتروني عند كل من طرفيها.

يعطي تطبيق قاعدة الإلكترونات الثمانية عشر على A:

$$(8 - x_A) + 8 + 3 = 18 \implies x_A = +1, \quad d_A^7.$$

ولكل ذرة حديد قاعدية،

$$(8 - x_{\text{basal}}) + 8 + 1 = 18 \implies x_{\text{basal}} = -1, \quad d_{\text{basal}}^9.$$

وعليه، فإن متوسط عدد التأكسد هو

$$\frac{(+1) + 3(-1)}{4} = -0.5,$$

كما هو مطلوب. وتكون الإشغالات الشكلية لمدارات $3d$ قبل الاقتران عبر تآثرات الفلز-الفلز كما يأتي:

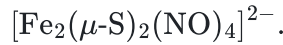
$$\begin{aligned} A : \quad 3d^7 : & \quad [\uparrow\downarrow][\uparrow\downarrow][\uparrow][\uparrow][\uparrow], \\ B, C, D : \quad 3d^9 : & \quad [\uparrow\downarrow][\uparrow\downarrow][\uparrow\downarrow][\uparrow\downarrow][\uparrow]. \end{aligned}$$

هذه أوصاف موضعية لعدّ الإلكترونات، وليست ادعاءً بأن العنقود الكامل يحتوي على ستة إلكترونات منفردة مستقلة.

(i)5.5

ارسم حلقة رباعية الأعضاء تكون ذرتا الحديد عند رأسين متقابلين فيها، وذرتا الكبريت عند الرأسين الآخرين. وتشكّل كلتا ذرتي الكبريت جسراً بين ذرتي الحديد. صل بكل ذرة حديد ربيطتي NO طرفيتين مرتبطتين عبر N، وأظهر رابطة Fe-Fe التقليدية التي تصل بين رأسي الحديد المتقابلين.

وهذا يعطي ترتيب اتصال الذرات الآتي:



يحدّد رسم الحلقة رباعية الأعضاء ترتيب اتصال الذرات؛ أما ترميز SMILES للتناسق فلا يحدّد الهندسة ثلاثية الأبعاد.

(ii)5.5

لذرتي الحديد المتكافئتين حالة التأكسد x . وبوجود أيوني كبريتيد وأربع ربيطات نتروزونيوم،

$$2x + 2(-2) + 4(+1) = -2.$$

ومن ثم

$$2x = -2 \implies \boxed{x = -1}.$$

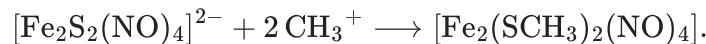
وعليه، تحتوي كل ذرة حديد على تسعة إلكترونات d . ويكون عدد إلكتروناتها، مع احتساب رابطة Fe-Fe،

$$9 + 4(2) + 1 = 18.$$

(iii)5.5

يخضع كل أيون كبريتيد جسري للمثيلة ليصبح ربيطة ميثان ثيولات جسرية، SCH_3^- ، $[\text{S}-\text{C}]$. ويستخدم تكوين رابطة S-C زوجاً إلكترونياً منفرداً على الكبريت ومجموعة ميثيل محبة للإلكترونات، يمثلها بين الخيارات CH_3^+ .

معادلة المثيلة الشكلية الموزونة هي



الشحنة الناتجة هي

$$n = -2 + 2(+1) = \boxed{0}.$$

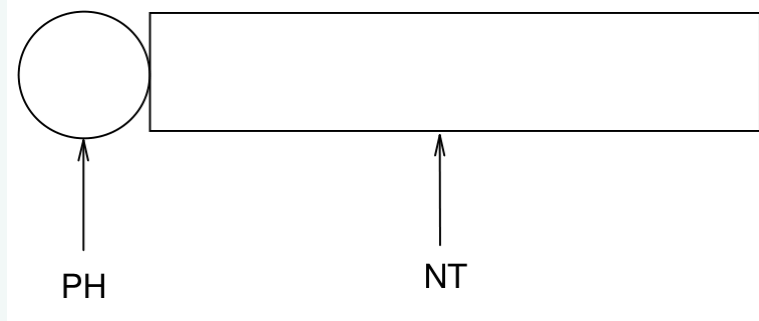
ويمكن الحصول على النتيجة نفسها من شحنات ربيطات الناتج، مع بقاء حالتي تأكسد الحديد دون تغيير:

$$n = 2(-1) + 2(-1) + 4(+1) = 0.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 6: العامل الفعّال سطحياً AOT والاستخلاص المذيلى للبروتينات

يمكن عمومًا تمثيل جزيء عامل فعّال سطحياً بنموذج كما في الشكل 1، حيث تمثل الدائرة الرأس القطبي (PH)، أي الجزء المحب للماء من الجزيء، ويمثل المستطيل الذيل غير القطبي (NT)، أي الجزء الكاره للماء من الجزيء.



الشكل 1

6.1 AOT عامل فعّال سطحياً. واسمه النظامي (اسم IUPAC) هو ملح الصوديوم لإستر 1,4-بيس-(2-إيثيل هكسيل) لحمض السلفوبوتاينديويك (صيغته $C_{20}H_{37}NaO_7S$).

(i) اكتب الصيغة البنائية لـ AOT، واملأ الدائرة والمستطيل في ورقة إجابتك بالرأس القطبي PH والذيل غير القطبي NT الخاصين به.

(ii) اختر نوع العامل الفعّال سطحياً AOT من بين الأنواع الآتية.

(a) غير أيوني؛ (b) أنيوني؛ (c) كاتيوني؛ (d) غير ذلك.

6.2 عند مزج محلول مائي يحتوي على 50 mmol من AOT مع الأيزوأوكتان (بنسبة حجمية 1 : 1)، يتكوّن نظام استخلاص مذيلى في طور الأيزوأوكتان (الطور العضوي).

(i) باستخدام النموذج الموضّح في الشكل 1، ارسم مذيلة تتكوّن من 10 جزيئات من AOT في الظروف المعطاة.

(ii) ما الأنواع الكيميائية الموجودة في التجويف الداخلي لهذه المذيلة؟ اكتب صيغها الكيميائية.

6.3 يوجد محلول مائي يحتوي على البروتينات المدرجة أدناه:

البروتين	الكتلة الجزيئية (M_r) $\times 10^4$	نقطة التعادل الإلكتروني (PI)
A	1.45	11.1
B	1.37	7.8
C	6.45	4.9
D	6.80	4.9
E	2.40	4.7
F	2.38	0.5

يمكن فصل البروتينات بمزج نظام الاستخلاص المذيلى القائم على AOT مع المحلول. وعند ضبط قيمة pH للمحلول على 4.5، يمكن استخلاص ثلاثة فقط من البروتينات الستة المدرجة أعلاه إلى داخل المذيلات. أي البروتينات ستُستخلص؟

6.4 ستُفصل البروتينات الثلاثة التي دخلت المذيلات بعضها عن بعض بالإجراء الآتي الموضّح في الشكل 2. ويمكن نقل كل بروتين مستخلص بالتتابع إلى طور مائي خاص به.

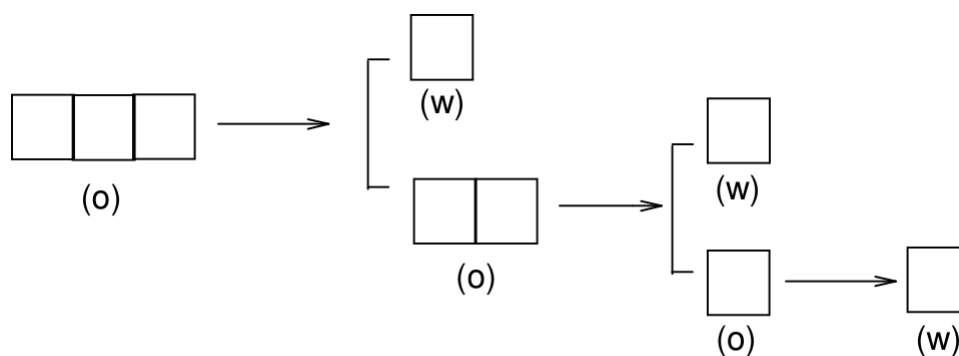


Fig. 2

الشكل 2

ملاحظة: يمثل (w) الطور المائي؛ ويمثل (o) الطور العضوي

املاً أولاً المربعات اليسرى بالبروتينات الثلاثة المستخلصة، ثم افصلها باتباع الإجراء المعطى، واذكر أيضاً شروط الفصل فوق كل سهم.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

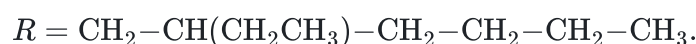
الإجابات

- **6.1 (i) AOT** هو سلفوسكسينات بيس(2-إيثيل هكسيل) الصوديوم، وتمثيله بصيغة SMILES: CCCCC(CC)COC(=O)CC(S(=O)(=O)[O-])C(=O)OCC(CC)CCCC.[Na+]. رأسه القطبي PH هو اللب القطبي المحتوي على السلفونات؛ ويتكوّن ذيله غير القطبي NT من سلسلتي 2-إيثيل هكسيل الهيدروكربونيتين.
- **6.1 (ii) b أنيوني.**
- **6.2 (i) ارسم مذيلة عكسية:** عشر دوائر تمثل الرؤوس القطبية وتحيط بتجويف مائي، مع عشرة مستطيلات تمثل الذيل وتمتد شعاعياً نحو الخارج إلى داخل الأيزوأوكتان.
- **6.2 (ii) الماء، H_2O** ، وتمثيله بصيغة SMILES هو O، وأيونات الصوديوم، Na^+ ، وتمثيلها بصيغة SMILES هو [Na+].
- **6.3 البروتينات A و B و E.**
- **6.4 حرّر E، ثم B، ثم A** إلى أطوار مائية منفصلة. والشروط المتتالية المناسبة هي $4.7 < pH < 7.8$ ، ثم $pH < 7.8$ ، ثم $pH > 11.1$ ؛ مثلاً، **pH 6.0 و 9.0 و 12.0**، على الترتيب.

الحل

6.1 (i) البنية والمناطق المحبة للماء والكارهة للماء

لتكن R رمزاً لمجموعة 2-إيثيل هكسيل:



الصيغة البنائية المكثفة لـ AOT هي



تحمل كل واحدة من مجموعتي الإستر سلسلة 2-إيثيل هكسيل، وترتبط مجموعة السلفونات مباشرة بذرة كربون مركزية. وتسهم مجموعتا R بست عشرة ذرة كربون، بينما يسهم الهيكل المركزي بأربع ذرات، مما يعطي الصيغة المذكورة $C_{20}H_{37}NaO_7S$.

بالنسبة إلى النموذج في ورقة الإجابة:

- **الدائرة، pH:** ضع هنا المنطقة القطبية المحتوية على السلفونات. المجموعة الأيونية الرئيسية المحبة للماء هي مجموعة السلفونات المرتبطة، $-\text{SO}_3^-$ ، وتمثل هذا الجزء بصيغة SMILES هو $[O-] (=O) (=O) S$. وتسهم مجموعتا الإستر أيضاً في القطبية. والصوديوم هو الأيون المقابل لها.
- **المستطيل، NT:** ضع هنا مجموعتي 2-إيثيل هكسيل، وتمثل كل منهما بصيغة SMILES للجزء $[*] \text{CCCC} (\text{CC}) \text{CC}$. وتشكل هاتان السلسلتان الهيدروكربونيتان المنطقة الكارهة للماء.

تشير $[*]$ هنا إلى موضع الارتباط ببقية الجزيء. وعلى الرغم من أن AOT يحتوي على سلسلتين هيدروكربونيتين، فإن النموذج المبسط في المسألة يمثل كامل منطقته غير القطبية بمستطيل واحد.

لم يُحدد أي تكوين كيميائي فراغي، ولذلك يترك تمثيل AOT بصيغة SMILES الكيمياء الفراغية غير محددة.

6.1(ii) تصنيف العامل الفعّال سطحياً

يحمل الأيون العضوي مزدوج الألفة مجموعة سلفونات سالبة الشحنة. وأيون الصوديوم الموجب هو الأيون المقابل. ولذلك فإن AOT عامل فعّال سطحياً أنيوني، أي الخيار b.

6.2(ii) الترتيب في الطور العضوي

الأيزوأوكتان هو 2,2,4-ثلاثي ميثيل البننتان، C_8H_{18} ، وتمثله بصيغة SMILES هو $\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{CC}(\text{C})\text{C}$. وهو مذيب غير قطبي، لذا تتجه الذيل الهيدروكربونية إلى داخل هذا الطور العضوي المستمر. وتتجمع الرؤوس القطبية حول الماء المحتجز، مشكلةً مذيلة عكسية. صِف الرسم المطلوب على النحو الآتي:

- ضع عشر دوائر بالضبط حول تجويف مائي مركزي، بفواصل زاوية تقارب 36° .
- صل مستطيلاً واحداً بالجانب المواجه للخارج من كل دائرة.
- وجّه المستطيلات العشرة جميعها شعاعياً بعيداً عن التجويف إلى داخل الأيزوأوكتان المحيط.

وهكذا تبطن الرؤوس السالبة الشحنة السطح المائي الداخلي، وتشكل الذيل غير القطبية الجزء الخارجي.

6.2(ii) محتويات التجويف

يحتوي التجويف على الماء، H_2O ، وأيونات الصوديوم المقابلة المميّهة، Na^+ . وتستوعب البيئة القطبية هذه الأيونات، بينما تبطن مجموعات السلفونات المرتبطة حدود التجويف.

لم تُحدد كمية الماء المحتجز.

6.3 اختيار البروتينات

يرمز PI في الجدول إلى نقطة التعادل الكهربائي، التي يُرمز إليها اصطلاحاً بـ pI . والعلاقات ذات الصلة بالشحنة هي

$$\begin{aligned} \text{pH} < pI &\Rightarrow \text{شحنة صافية موجبة للبروتين} \\ \text{pH} = pI &\Rightarrow \text{شحنة صافية معدومة للبروتين} \\ \text{pH} > pI &\Rightarrow \text{شحنة صافية سالبة للبروتين} \end{aligned}$$

رؤوس AOT المواجهة للداخل سالبة الشحنة، لذا تجذب البروتينات الموجبة الشحنة. ويتطلب الدخول أيضاً أن يكون حجم البروتين ملائماً للاحتواء داخل المنطقة المائية للمذيلة.

عند pH 4.5:

البروتين	M_r	الشحنة الصافية	النتيجة في النموذج المقصود
A	1.45×10^4	موجبة	ينجذب وحجمه صغير بما يكفي
B	1.37×10^4	موجبة	ينجذب وحجمه صغير بما يكفي
C	6.45×10^4	موجبة	يُستبعد بسبب حجمه الأكبر
D	6.80×10^4	موجبة	يُستبعد بسبب حجمه الأكبر

البروتين	M_r	الشحنة الصافية	النتيجة في النموذج المقصود
E	2.40×10^4	موجبة	ينجذب وحجمه صغير بما يكفي
F	2.38×10^4	سالبة	دخوله غير مفضل كهروستاتيكيًا

بالنسبة إلى البروتين F، تتحقق العلاقة $pH > pI$ ، لذا تكون شحنته من الإشارة نفسها لشحنة رؤوس AOT. وتحمل البروتينات A–E جميعها الشحنة الموجبة الملائمة، إلا أن الكتلتين الجزيئيتين للبروتينين C و D أكبر بكثير من الكتل الجزيئية للبروتينات A و B و E.

وباستخدام هذا الاختلاف في الحجم، إلى جانب الحقيقة المذكورة بأن ثلاثة بروتينات بالضبط تدخل المذيلات، نحصل على

$$A, B \text{ و } E.$$

6.4 الاستخلاص العكسي المتتابع

ارفع pH على مراحل. عندما تتجاوز pH قيمة pI لبروتين ما، تصبح شحنته الصافية سالبة، مما يعزّز تحرّره من داخل المذيلة السالبة الشحنة إلى الطور المائي الخارجي.

نقاط التعادل الكهربائي الثلاث ذات الصلة هي

$$pI_E = 4.7 < pI_B = 7.8 < pI_A = 11.1.$$

املاً مربعات الطور العضوي الابتدائية الثلاثة، من اليسار إلى اليمين، بـ **A و B و E**. وأكمل المربعات المتبقية والشروط على الأسهم كما يأتي:

السهم	شروط الطور المائي	البروتين في مربع الطور المائي الجديد، (w)	البروتينات المتبقية في مربعات الطور العضوي، (o)
الأول	$4.7 < pH < 7.8$ ، مثلاً 6.0	E	A, B
الثاني	$7.8 < pH < 11.1$ ، مثلاً 9.0	B	A
الثالث	$pH > 11.1$ ، مثلاً 12.0	A	لا يوجد

في المرحلة الأولى، يكون E سالب الشحنة بينما يبقى A و B موجبي الشحنة. وفي المرحلة الثانية، يصبح B سالب الشحنة بينما يبقى A موجب الشحنة. وفي المرحلة الأخيرة، يصبح A أيضاً سالب الشحنة.

بعد كل عملية موازنة للوصول إلى الاتزان، افصل الطور المائي واجمعه قبل ملامسة الطور العضوي المتبقي للمحلول المائي التالي.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.