

IChO 1999

المسائل النظرية والحلول · بانكوك، تايلاند · 6 مسائل نظرية مع حلول كاملة

eulersolve.org/icho/1999/

المسألة 1: المسعرية الاحتراقية والحالة الجزيئية للمركب Q

يتكون مركب Q (كتلته المولية 122.0 g mol^{-1}) من الكربون والهيدروجين والأكسجين.

الجزء A

إن إنثالبيتى التكوين القياسيتين لكل من $\text{CO}_2(\text{g})$ و $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ عند 25.00°C هما -393.51 و $-285.83 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، على الترتيب. ثابت الغازات هو $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

(الكتل الذرية النسبية: $\text{H} = 1.0$; $\text{C} = 12.0$; $\text{O} = 16.0$)

تُحرق عينة من Q الصلب كتلتها 0.6000 g في فائض من الأكسجين داخل مسعر القنبلة، الذي يحتوي في البداية على 710.0 g من الماء عند 25.000°C . بعد اكتمال التفاعل، تُرصد درجة حرارة مقدارها 27.250°C ، وينتج 1.5144 g من $\text{CO}_2(\text{g})$ و 0.2656 g من $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

1.1 حدّد الصيغة الجزيئية واكتب معادلة موازنة لاحتراق Q مع بيان الحالات الفيزيائية الصحيحة للمواد.

إذا كانت السعة الحرارية النوعية للماء $4.184 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ، وكان التغير في الطاقة الداخلية للتفاعل (ΔU^0) يساوي $-3079 \text{ kJ mol}^{-1}$.

1.2 احسب السعة الحرارية للمسعر (باستثناء الماء).

1.3 احسب إنثالبيتى التكوين القياسية (ΔH_f^0) للمركب Q.

الجزء B

تتعلق البيانات الآتية بتوزع Q بين البنزين والماء عند 6°C ، حيث يمثل C_B و C_W تركيزي الاتزان للأشواغ الكيميائية للمركب Q في طبقتي البنزين والماء، على الترتيب:

افترض وجود نوع كيميائي واحد فقط من Q في البنزين، بصرف النظر عن التركيز ودرجة الحرارة.

التركيز (mol dm^{-3})

C_W	C_B
0.00281	0.0118
0.00566	0.0478
0.00812	0.0981
0.0102	0.156

1.4 بيّن بالحساب ما إذا كان Q أحادي القسيمة أم ثنائي القسيمة في البنزين. افترض أن Q أحادي القسيمة في الماء.

يُعطى انخفاض درجة التجمد، لمحلول مثالي مخفف، بالعلاقة

$$T_f^0 - T_f = \frac{R(T_f^0)^2 X_s}{\Delta H_f}$$

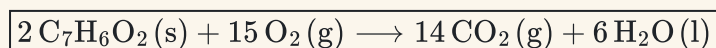
حيث T_f هي درجة تجمد المحلول، و T_f^0 درجة تجمد المذيب، و ΔH_f حرارة انصهار المذيب، و X_s الكسر المولي للمذاب. الكتلة المولية للبنزين هي 78.0 g mol^{-1} . عند ضغط 1 atm، يتجمد البنزين النقي عند 5.40°C . حرارة انصهار البنزين هي 9.89 kJ mol^{-1} .

1.5 احسب درجة التجمد (T_f) لمحلول يحتوي على 0.244 g من Q في 5.85 g من البنزين عند ضغط 1 atm.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 1.1 الصيغة الجزيئية: $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$.



• 1.2 السعة الحرارية للمسعر، باستثناء الماء: 3.759 kJ K^{-1} .

• 1.3 إنثالبية التكوين القياسية: $\Delta H_f^0(\text{Q} (\text{s})) \approx -532 \text{ kJ mol}^{-1}$.

• 1.4 يوجد Q في صورة ثنائي القسيمة، Q_2 ، في البنزين، لأن C_B/C_W^2 ثابت تقريباً.

• 1.5 درجة التجمد: $T_f = 4.54^\circ \text{C}$.

الحل

الأنواع الجزيئية المحددة هي ثاني أكسيد الكربون $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ، والماء O ، وثنائي الأكسجين $\text{O}=\text{O}$ ، والبنزين c1ccccc1 . تحدد البيانات الصيغة الجزيئية للمركب Q وحالة تجمعه الجزيئي. ولا يمكن تعيين اسم كيميائي أو تمثيل SMILES وحيد للمركب Q أو لثنائي القسيمة منه دون معلومات بنيوية إضافية.

1.1 الصيغة الجزيئية ومعادلة الاحتراق

كمية مادة Q المحترقة هي

$$n_Q = \frac{0.6000 \text{ g}}{122.0 \text{ g mol}^{-1}} = 4.91803 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

يوجد كل الكربون في ثاني أكسيد الكربون، ويوجد كل الهيدروجين في الماء:

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = \frac{1.5144 \text{ g}}{44.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0344182 \text{ mol},$$

$$n(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \frac{0.2656 \text{ g}}{18.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0295111 \text{ mol}.$$

ومن ثم فإن كتليهما في العينة هما

$$m(\text{C}) = 0.413018 \text{ g}, \quad m(\text{H}) = 0.0295111 \text{ g}.$$

بما أن Q لا يحتوي إلا على الكربون والهيدروجين والأكسجين، فإن محتواه من الأكسجين يُحسب بالفرق:

$$m(\text{O}) = 0.6000 - 0.413018 - 0.0295111 = 0.157471 \text{ g},$$

$$n(\text{O}) = \frac{0.157471 \text{ g}}{16.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.00984192 \text{ mol}.$$

تعطي قسمة كمية مادة ذرات كل عنصر على كمية مادة Q عدد الذرات في كل جزيء:

$$\frac{n(\text{C})}{n_Q} = 6.9984 \approx 7, \quad \frac{n(\text{H})}{n_Q} = 6.0006 \approx 6, \quad \frac{n(\text{O})}{n_Q} = 2.0012 \approx 2.$$

إذن،

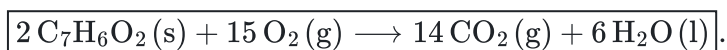
$$Q : C_7H_6O_2,$$

وتبلغ كتلته المولية

$$7(12.0) + 6(1.0) + 2(16.0) = 122.0 \text{ g mol}^{-1},$$

وهو ما يتفق مع القيمة المعطاة.

تعطي موازنة الكربون والهيدروجين ثم الأكسجين



1.2 السعة الحرارية للمسعر

يعمل مسعر القنبلة عند حجم ثابت، لذا تساوي حرارة التفاعل التغير في الطاقة الداخلية:

$$q_{\text{rxn}} = n_Q \Delta U^0 = \frac{0.6000}{122.0}(-3079) = -15.1426 \text{ kJ}.$$

لذلك يمتص الماء والمسعر 15.1426 kJ. ويبلغ ارتفاع درجة حرارتهما

$$\Delta T = 27.250 - 25.000 = 2.250 \text{ K}.$$

يمتص الماء

$$q_{\text{water}} = m_{\text{water}} c_{\text{water}} \Delta T = (710.0)(4.184)(2.250) = 6683.94 \text{ J} = 6.68394 \text{ kJ}.$$

يعطي قانون حفظ الطاقة

$$-q_{\text{rxn}} = q_{\text{water}} + C_{\text{cal}} \Delta T.$$

وبالتالي،

$$C_{\text{cal}} = \frac{15.1426 - 6.68394}{2.250} = 3.7594 \text{ kJ K}^{-1},$$

أو

$$C_{\text{cal}} = 3.759 \text{ kJ K}^{-1}.$$

1.3 إنثالبية التكوين القياسية للمركب Q

عند احتراق مول واحد من Q، يكون التغير في كمية المادة الغازية وفقاً للمعاملات الستوكيومترية

$$\Delta n_g = 7 - \frac{15}{2} = -\frac{1}{2}.$$

الماء سائل، ولذلك لا يسهم في Δn_g . باستخدام

$$\Delta H_c^0 = \Delta U^0 + \Delta n_g RT$$

عند $T = 298.15 \text{ K}$

$$\begin{aligned} \Delta H_c^0 &= -3079 - \frac{1}{2}(8.314 \times 10^{-3})(298.15) \\ &= -3080.239 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

وفقاً لقانون هس، ومع $\Delta H_f^0(O_2(g)) = 0$

$$\Delta H_c^0 = 7\Delta H_f^0(CO_2(g)) + 3\Delta H_f^0(H_2O(l)) - \Delta H_f^0(Q(s)).$$

وعليه،

$$\begin{aligned} \Delta H_f^0(Q(s)) &= 7(-393.51) + 3(-285.83) - (-3080.239) \\ &= -531.821 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

وبدقة تتناسب مع طاقة الاحتراق المعطاة،

$$\Delta H_f^0(Q(s)) \approx -532 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

1.4 الحالة الجزيئية للمركب Q في البنزين

إذا كان Q أحادي القسيمة في كلا المذيبين، فإن اتزان التوزع يقتضي أن يكون

$$\frac{C_B}{C_W} = \text{ثابت}.$$

إذا كوّن Q ثنائي القسيمة في البنزين، فإن الاتزان الكلي هو



ويقتضي تعبير التركيز المقابل أن يكون

$$\frac{C_B}{C_W^2} = \text{ثابت}.$$

يعطي الاختباران:

$C_B/C_W^2 \text{ (dm}^3 \text{ mol}^{-1})$	C_B/C_W	$C_W \text{ (mol dm}^{-3})$	$C_B \text{ (mol dm}^{-3})$
1.494×10^3	4.20	0.00281	0.0118
1.492×10^3	8.45	0.00566	0.0478
1.488×10^3	12.1	0.00812	0.0981
1.499×10^3	15.3	0.0102	0.156

تتغير النسبة الخاصة بأحادي القسيمة تغيرًا كبيرًا، في حين أن النسبة الخاصة بثنائي القسيمة ثابتة تقريبًا:

$$\frac{C_B}{C_W^2} \approx 1.49 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

ومن ثم،

في صورة ثنائي القسيمة في البنزين Q يوجد

1.5 درجة تجمد محلول البنزين

إن استقلال الحالة الجزيئية عن التركيز ودرجة الحرارة، وفقًا للافتراض المذكور، يتيح استخدام النتيجة المتعلقة بثنائي القسيمة عند درجة التجمد.

جسيمات المذاب هي ثنائيات القسيمة، وكتلتها المولية

$$M(Q_2) = 2(122.0) = 244.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

إذن،

$$n_s = \frac{0.244 \text{ g}}{244.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.00100 \text{ mol},$$

في حين أن كمية مادة البنزين هي

$$n_{\text{benzene}} = \frac{5.85 \text{ g}}{78.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0750 \text{ mol}.$$

الكسر المولي لجسيمات المذاب هو

$$X_s = \frac{n_s}{n_s + n_{\text{benzene}}} = \frac{0.00100}{0.00100 + 0.0750} = 0.0131579.$$

حوّل درجة تجمد المذيب وحرارة انصهاره إلى الوحدات المطلوبة:

$$T_f^0 = 5.40 + 273.15 = 278.55 \text{ K}, \quad \Delta H_f = 9890 \text{ J mol}^{-1}.$$

باستخدام المعادلة المعطاة،

$$\begin{aligned} \Delta T_f &= \frac{R(T_f^0)^2 X_s}{\Delta H_f} \\ &= \frac{(8.314)(278.55)^2 (0.0131579)}{9890} \\ &= 0.8582 \text{ K}. \end{aligned}$$

وعليه،

$$T_f = 5.40 - 0.8582 = 4.5418 \text{ }^\circ\text{C},$$

فنحصل على

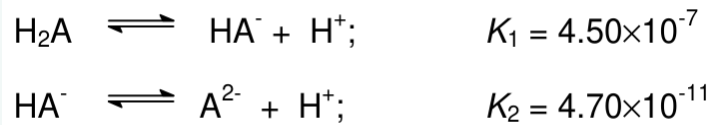
$$T_f = 4.54 \text{ }^\circ\text{C}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 2: حمض ثنائي البروتون ودليل حمضي قاعدي

الجزء A

يخضع حمض ثنائي البروتون، H_2A ، لتفاعلات التفكك الآتية:



تُعاير عينة حجمها 20.00 cm^3 من محلول يحتوي على مزيج من NaHA و Na_2A بـ 0.300 M . ويتأبّع تقدم المعايرة باستخدام جهاز قياس pH ذي قطب زجاجي. فيما يأتي نقطتان على منحنى المعايرة:

pH	cm^3 من HCl المضاف
10.33	1.00
8.34	10.00

2.1 عند إضافة 1.00 cm^3 من HCl ، أي الأنواع الكيميائية يتفاعل أولاً، وما الناتج؟

2.2 ما كمية (mmol) الناتج المتكوّن في (2.1)؟

2.3 اكتب الاتزان الرئيسي لتفاعل الناتج في (2.1) مع المذيب؟

2.4 ما كميّتا (mmol) كل من NaHA و Na_2A الموجودتين في البداية؟

2.5 احسب الحجم الكلي من HCl اللازم للوصول إلى نقطة التكافؤ الثانية.

الجزء B

تحتوي المحاليل I و II و III على دليل pH هو HIn ($K_{\text{In}} = 4.19 \times 10^{-4}$) وعلى كواشف أخرى كما هو موضح في الجدول. ويعرض الجدول أيضاً قيم الامتصاصية للمحاليل عند 400 nm ، المقيسة في الخلية نفسها. قيمة K_a لحمض CH_3COOH هي 1.75×10^{-5} .

الجدول:

المحلول I	المحلول II	المحلول III	
$1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$	$1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$	$1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$	التركيز الكلي للدليل HIn
$\text{HCl } 1.00 \text{ M}$	$\text{NaOH } 0.100 \text{ M}$	$\text{CH}_3\text{COOH } 1.00 \text{ M}$	الكواشف الأخرى
0.000	0.300	?	الامتصاصية عند 400

2.6 احسب امتصاصية المحلول III عند 400 nm.

2.7 باستثناء H_2O و H^+ و OH^- ، ما جميع الأنواع الكيميائية الموجودة في المحلول الناتج عن مزج المحلولين II و III بنسبة حجمية 1 : 1 ؟

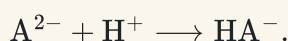
2.8 ما امتصاصية المحلول في (2.7) عند 400 nm ؟

2.9 ما نفاذية المحلول في (2.7) عند 400 nm ؟

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

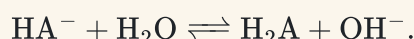
الإجابات

• 2.1: يتفاعل الأنيون ثنائي الشحنة A^{2-} أولاً، منتجاً الأنيون الهيدروجيني HA^- :



• 2.2: تتكوّن كمية قدرها 0.300 mmol من HA^- وفقاً لستويكيومتريّة التفاعل.

• 2.3:



• 2.4: توجد في البداية كمية قدرها 3.00 mmol من ملح ثنائي الصوديوم Na_2A ، وكمية قدرها 2.40 mmol من ملح الصوديوم الهيدروجيني NaHA .

• 2.5: حجم كلي قدره 28.0 cm^3 من حمض الهيدروكلوريك.

• 2.6: الامتصاصية $A_{400} \approx 0.027$.

• 2.7: أيون الصوديوم Na^+ ، $[\text{Na}^+]$ ؛ وحمض الأسيتيك CH_3COOH ، $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$ ؛ وأيون الأسيتات CH_3COO^- ، $[\text{O}^-]\text{CC}(=\text{O})$ ؛ والصيغة الحمضية للدليل HIn؛ وأنيون الدليل In^- .

• 2.8: الامتصاصية $A_{400} = 0.218$.

• 2.9: النفاذية $T = 0.605$ ، أو 60.5%.

البنيتان اللتان يرمز إليهما A و In غير محددتين. ولذلك، لا يمكن تعيين تمثيلات جزيئية فريدة بصيغة SMILES لأشكالهما الحمضية والقاعدية أو للأملاح المقابلة.

الحل

الأنواع الأخرى المحددة البنية والمستخدمّة فيما يأتي هي الماء، O؛ وأيون الهيدروجين، $[\text{H}^+]$ ؛ وأيون الهيدروكسيد، $[\text{OH}^-]$ ؛ وأيون الكلوريد، $[\text{Cl}^-]$. ويُمثّل حمض الهيدروكلوريك وهيدروكسيد الصوديوم في المحلول المائي بالصيغة الأيونية $[\text{H}^+]$ ، $[\text{Cl}^-]$ و $[\text{Na}^+]$ ، $[\text{OH}^-]$ ، على الترتيب.

2.1

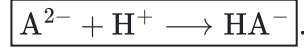
ثابتا التفكك المعطيان هما

$$K_1 = 4.50 \times 10^{-7}, \quad K_2 = 4.70 \times 10^{-11}.$$

ثابتا البروتنة لكل من A^{2-} و HA^- هما، على الترتيب،

$$\frac{1}{K_2} = 2.13 \times 10^{10}, \quad \frac{1}{K_1} = 2.22 \times 10^6.$$

إذن، A^{2-} هو القاعدة الأقوى، وتحدث بروتنته تفضيلاً:



الناتج هو الأنيون الهيدروجيني HA^- ، وهو الشكل الناتج عن نزع بروتون واحد من الحمض ثنائي البروتون.

2.2

كمية أيون الهيدروجين المضافة هي

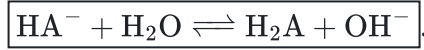
$$n(H^+) = 0.300 \text{ mol L}^{-1} \times 1.00 \times 10^{-3} \text{ L} = 3.00 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

النسبة الستويكيومترية للتفاعل هي 1:1، لذا فإن كمية HA^- المتكوّنة هي

$$n(HA^-)_{\text{formed}} = 0.300 \text{ mmol}.$$

2.3

الأيون HA^- أمفيبروتي. وتفاعله الرئيسي مع الماء هو التحلل المائي القاعدي:



باستخدام القيمة المعتادة في الوسط المائي $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$

$$K_b(HA^-) = \frac{K_w}{K_1} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{4.50 \times 10^{-7}} = 2.22 \times 10^{-8}.$$

تفوق هذه القيمة ثابت تفككه الحمضي، $K_2 = 4.70 \times 10^{-11}$ ، بنحو 473 مرة، مما يفسر غلبة التفاعل القاعدي.

2.4

لنفرض أن الكميّتين الابتدائيتين في العينة هما

$$x = n_0(\text{Na}_2A), \quad y = n_0(\text{NaHA}),$$

وكلتاها معبرٌ عنها بوحدة mmol.

عند نقطة التكافؤ الأولى، يكون الأنيون ثنائي الشحنة الموجود في البداية قد بروتن إلى HA^- . وفي محلول يسود فيه هذا الأنيون الأمفيبروتي،

$$[H^+] \simeq \sqrt{K_1 K_2},$$

ومن ثم

$$pH \simeq \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{6.3468 + 10.3279}{2} = 8.3373.$$

تتفق هذه القيمة مع القيمة المقاسة $pH = 8.34$ بعد إضافة 10.00 cm^3 من الحمض. وعليه، ضمن التقريبات المعتادة للمعايرة، تمثل هذه النقطة نقطة التكافؤ الأولى:

$$x = 0.300 \text{ mmol cm}^{-3} \times 10.00 \text{ cm}^3 = 3.00 \text{ mmol}.$$

بعد إضافة 1.00 cm^3 ، تكون الكميات المحسوبة ستويكيومترياً

$$n(A^{2-}) = x - 0.300, \quad n(HA^-) = y + 0.300.$$

لهذا المحلول المنظم،

$$pH = pK_2 + \log_{10} \frac{[A^{2-}]}{[HA^-]}.$$

بما أن $pH = 10.33 \simeq pK_2$ ، فإن التركيزين، ومن ثم الكميّتين في المحلول نفسه، متساويان تقريباً:

$$x - 0.300 = y + 0.300.$$

وبالتالي،

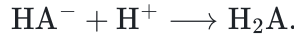
$$y = 3.00 - 0.600 = 2.40 \text{ mmol}.$$

إذن،

$$\boxed{n_0(\text{Na}_2\text{A}) = 3.00 \text{ mmol}}, \quad \boxed{n_0(\text{NaHA}) = 2.40 \text{ mmol}}.$$

2.5

عند نقطة التكافؤ الثانية، تكون البروتنة إلى H_2A قد اكتملت ستوكيومترياً:



يتطلب كل أيون A^{2-} موجود في البداية أيوني هيدروجين إجمالاً، بينما يتطلب كل أيون HA^- موجود في البداية أيون هيدروجين واحداً. ومن ثم،

$$n(\text{HCl})_{\text{total}} = 2x + y = 2(3.00) + 2.40 = 8.40 \text{ mmol}.$$

لذلك،

$$\boxed{V_{\text{HCl}} = \frac{8.40 \text{ mmol}}{0.300 \text{ mmol cm}^{-3}} = 28.0 \text{ cm}^3}.$$

2.6

اتزان الدليل هو

$$\text{HIn} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{In}^-, \quad K_{\text{In}} = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}.$$

المحلول I شديد الحموضة، لذا يوجد الدليل فيه بالكامل تقريباً على هيئة HIn . وتدل امتصاصيته البالغة 0.000 على أن امتصاص الصيغة الحمضية عند 400 nm مهملاً.

المحلول II شديد القاعدية، لذا يوجد الدليل فيه بالكامل تقريباً على هيئة In^- . ولذلك يعطي قانون بير-لامبرت

$$\varepsilon_{\ell} = \frac{0.300}{1.00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}} = 3.00 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1},$$

حيث ℓ هو طول المسار الضوئي في الخلية.

بكتابة $C_{\text{In}} = [\text{HIn}] + [\text{In}^-]$ ، يعطي اتزان الدليل

$$[\text{In}^-] = C_{\text{In}} \frac{K_{\text{In}}}{K_{\text{In}} + [\text{H}^+]}.$$

إذن، عندما يكون $C_{\text{In}} = 1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$

$$\mathcal{A}_{400} = 0.300 \frac{K_{\text{In}}}{K_{\text{In}} + [\text{H}^+]}.$$

في المحلول III، يتفكك حمض الأسيتيك وفقاً للمعادلة



تركيزه أكبر بكثير من تركيز الدليل، لذا فإن تأثير الدليل في pH مهملاً. وباستخدام تقريب الحمض الضعيف،

$$[\text{H}^+] \simeq \sqrt{K_a C} = \sqrt{(1.75 \times 10^{-5})(1.00)} = 4.18 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

لذلك،

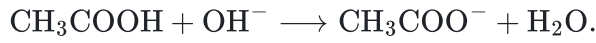
$$\mathcal{A}_{\text{III}} = 0.300 \frac{4.19 \times 10^{-4}}{4.19 \times 10^{-4} + 4.18 \times 10^{-3}} \simeq 0.0273.$$

وفق دقة قيم الامتصاصية المستخدمة في الجدول،

$$\boxed{\mathcal{A}_{\text{III}} \approx 0.027}.$$

2.7

يعادل الهيدروكسيد الموجود في المحلول II جزءًا من حمض الأسيتيك الموجود في المحلول III:

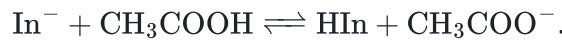


عند استخدام حجمين ابتدائيين متساويين V ، تتناسب كميتا حمض الأسيتيك والهيدروكسيد مع $1.00V$ و $0.100V$ ، على الترتيب. ويبقى حمض الأسيتيك فائضًا، ويحتوي المزيج على محلول منظم من حمض الأسيتيك والأسيتات.

يوجد كلا شكلي الدليل بفعل الاتزان



وبصورة مكافئة، يمكن كتابة تبادل البروتون بينهما وبين المحلول المنظم كما يأتي



باستثناء الأنواع الثلاثة المحددة في السؤال، تكون القائمة الكاملة كما يأتي:

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
Na^+	أيون الصوديوم	[+Na]
CH_3COOH	حمض الأسيتيك	CC(=O)O
CH_3COO^-	أيون الأسيتات	CC(=O)[O-]
HIn	الصيغة الحمضية للدليل	البنية غير محددة
In^-	أنيون القاعدة المرافقة للدليل	البنية غير محددة

2.8

بعد التعادل والتخفيف إلى ضعف الحجم الأصلي، تكون تراكيز مكوّني المحلول المنظم تقريبًا

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{1.00 - 0.100}{2} = 0.450 \text{ M},$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{0.100}{2} = 0.0500 \text{ M}.$$

التغيرات اللاحقة فيهما نتيجة الاتزان صغيرة مقارنة بهذين التركيزين. ومن ثم،

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \simeq 1.75 \times 10^{-5} \frac{0.450}{0.0500} = 1.575 \times 10^{-4} \text{ M}.$$

للمحلولين الابتدائيين التركيز الكلي نفسه من الدليل، لذا يبقى هذا التركيز دون تغيير عند مزجهما:

$$C_{\text{In,mix}} = \frac{C_{\text{In}}V + C_{\text{In}}V}{2V} = 1.00 \times 10^{-5} \text{ M}.$$

وعليه، فإن الكسر الممتص من الدليل هو

$$\frac{[\text{In}^-]}{C_{\text{In,mix}}} = \frac{4.19 \times 10^{-4}}{4.19 \times 10^{-4} + 1.575 \times 10^{-4}} = 0.7268.$$

إذن،

$$\boxed{\mathcal{A}_{\text{mix}} = 0.300(0.7268) = 0.218}.$$

2.9

ترتبط الامتصاصية والنفاذية بالعلاقة

$$\mathcal{A} = -\log_{10} T, \quad T = \frac{I}{I_0}.$$

باستخدام قيمة الامتصاصية قبل التقريب،

$$T = 10^{-0.2180399} = 0.605285.$$

لذلك،

$$T = 0.605, \quad \%T = 60.5\%.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 3: سلسلة اضمحلال الثوريوم

تبدأ إحدى سلاسل الاضمحلال الإشعاعي الموجودة في الطبيعة بـ $^{232}_{90}\text{Th}$ وتنتهي بـ $^{208}_{82}\text{Pb}$ المستقر.

3.1 كم عدد اضمحلالات بيتا (β^-) في هذه السلسلة؟ يبين ذلك بالحساب.

3.2 ما مقدار الطاقة المنطلقة بوحدة MeV في السلسلة الكاملة؟

3.3 احسب معدل إنتاج الطاقة (القدرة) بالواط ($1 \text{ W} = \text{J s}^{-1}$) الناتج عن 1.00 كيلوغرام من ^{232}Th ($t_{1/2} = 1.40 \times 10^{10}$ سنة).

3.4 يُعدّ ^{228}Th أحد أفراد سلسلة الثوريوم. ما حجم الهيليوم المتجمع بوحدة cm^3 عند 0°C وضغط 1 atm عندما يُحفظ 1.00 غرام من ^{228}Th ($t_{1/2} = 1.91$ سنة) في وعاء لمدة 20.0 سنة؟ أعمار النصف لجميع النويدات الوسيطة قصيرة مقارنةً بعمر النصف لـ ^{228}Th .

3.5 وُجد، بعد عزل أحد أفراد سلسلة الثوريوم، أنه يحتوي على 1.50×10^{10} ذرة من النوييدة، وأنه يضمحل بمعدل 3440 تفككًا في الدقيقة. ما عمر النصف بالسنوات؟
الكتل الذرية اللازمة هي:

$$^4_2\text{He} = 4.00260 \text{ u}, \quad ^{208}_{82}\text{Pb} = 207.97664 \text{ u}, \quad ^{232}_{90}\text{Th} = 232.03805 \text{ u}; \quad 1 \text{ u} = 931.5 \text{ MeV}$$

$$1 \text{ MeV} = 1.602 \times 10^{-13} \text{ J}$$

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

الحجم المولي لغاز مثالي عند 0°C وضغط 1 atm هو $22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- **3.1:** 4 اضمحلالات بيتا السالبة.
- **3.2:** 42.67 MeV لكل سلسلة اضمحلال كاملة.
- **3.3:** $2.79 \times 10^{-5} \text{ W}$ ، بافتراض الاتزان الدائم للسلسلة الكاملة.
- **3.4:** $4.91 \times 10^2 \text{ cm}^3$ من الهيليوم.
- **3.5:** 5.75 years.

الحل

3.1

يُقلَّل اضمحلال ألفا العدد الكتلي بمقدار 4 والعدد الذري بمقدار 2. أما اضمحلال بيتا السالبة فيُقيى العدد الكتلي دون تغيير ويزيد العدد الذري بمقدار 1.

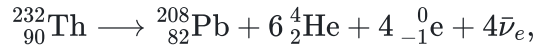
ليكن a و b عددي اضمحلال ألفا وبيتا السالبة، على الترتيب. يعطي انحفاظ العدد الكتلي

$$232 = 208 + 4a \implies a = 6.$$

ولذلك يحقق التغير في العدد الذري العلاقة

$$82 = 90 - 2(6) + b \implies \boxed{b = 4}.$$

المعادلة النووية الإجمالية هي



حيث يرمز $\bar{\nu}_e$ إلى ضديد النيوترينو الإلكتروني.

3.2

باستخدام كتل الذرات المتعادلة المعطاة، يكون نقص الكتلة

$$\begin{aligned}\Delta m &= M({}^{232}\text{Th}) - M({}^{208}\text{Pb}) - 6M({}^4\text{He}) \\ &= 232.03805 - 207.97664 - 6(4.00260) \\ &= 0.04581 \text{ u}.\end{aligned}$$

لا حاجة إلى حد منفصل لكتلة إلكترونات بيتا: إذ تُلغى كتل الإلكترونات عند التعبير عن موازنة الكتلة النووية باستخدام كتل الذرات المتعادلة. وبالتالي،

$$Q = \Delta mc^2 = (0.04581 \text{ u})(931.5 \text{ MeV u}^{-1}) = \boxed{42.67 \text{ MeV}}.$$

وبالجمول، مع الاحتفاظ بأرقام إضافية لتجنب أخطاء التقريب،

$$Q = (42.672015)(1.602 \times 10^{-13}) = 6.83606 \times 10^{-12} \text{ J}.$$

3.3

يفترض استخدام طاقة السلسلة الكاملة أن النويدات الوليدة في حالة اتزان دائم: وعندئذ يساوي عدد السلاسل المكتملة في الثانية النشاط الإشعاعي للثوريوم-232.

عدد ذرات الثوريوم-232 هو

$$N = \frac{1000 \text{ g}}{232.03805 \text{ g mol}^{-1}}(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 2.59526 \times 10^{24}.$$

باعتبار السنة 365 يوماً،

$$t_{1/2} = (1.40 \times 10^{10})(365)(24)(3600) = 4.41504 \times 10^{17} \text{ s}.$$

ثابت الاضمحلال والنشاط الإشعاعي هما

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{\ln 2}{t_{1/2}}, \\ A = \lambda N &= \frac{(\ln 2)(2.59526 \times 10^{24})}{4.41504 \times 10^{17} \text{ s}} = 4.07448 \times 10^6 \text{ s}^{-1}.\end{aligned}$$

إن المعدل الكلي لانطلاق الطاقة النووية هو

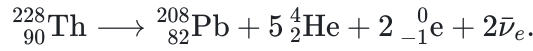
$$\begin{aligned}
 P &= AQ \\
 &= (4.07448 \times 10^6 \text{ s}^{-1})(6.83606 \times 10^{-12} \text{ J}) \\
 &= \boxed{2.79 \times 10^{-5} \text{ W}}.
 \end{aligned}$$

3.4

يتطلب انخفاض العدد الكتلي من 228 إلى 208 حدوث

$$a = \frac{228 - 208}{4} = 5$$

اضمحلال ألفا لكل سلسلة مكتملة. وتُعطى موازنة العدد الذري أيضًا اضمحلالين من نوع بيتا السالبة، لذا تكون المعادلة النووية الإجمالية



يتحول كل جسيم ألفا في النهاية إلى ذرة واحدة من الهيليوم-4، ${}^4\text{He}$ ، وتمثيلها بصيغة SMILES هو $[4\text{He}]$. ومن ثم تنتج كل سلسلة مكتملة خمس ذرات هيليوم.

الكسر من الثوريوم-228 الذي يضمحل خلال 20.0 سنة هو

$$f = 1 - \exp(-\lambda t) = 1 - 2^{-t/t_{1/2}} = 1 - 2^{-20.0/1.91} = 0.9992955.$$

نظرًا إلى قصر أعمار النصف للنويدات الوسيطة، نعتبر، على سبيل التقريب، أن كل ذرة ثوريوم-228 اضمحلت قد أكملت سلسلتها. وباستخدام $M({}^{228}\text{Th}) \approx 228 \text{ g mol}^{-1}$

$$n_{\text{He}} = 5 \left(\frac{1.00 \text{ g}}{228 \text{ g mol}^{-1}} \right) (0.9992955) = 0.0219144 \text{ mol}.$$

عند درجة الحرارة والضغط المحددين،

$$\begin{aligned}
 V_{\text{He}} &= (0.0219144 \text{ mol})(22.4 \times 10^3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}) \\
 &= 490.882 \text{ cm}^3 \\
 &= \boxed{4.91 \times 10^2 \text{ cm}^3}.
 \end{aligned}$$

3.5

بالنسبة إلى نويدة مشعة معزولة، يكون النشاط الإشعاعي $A = \lambda N$. ولذلك،

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{N \ln 2}{A}.$$

بالتعويض نحصل على

$$t_{1/2} = \frac{(1.50 \times 10^{10})(\ln 2)}{3440 \text{ min}^{-1}} = 3.02244 \times 10^6 \text{ min}.$$

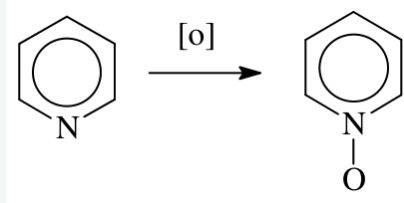
وبالتحويل إلى سنوات،

$$t_{1/2} = \frac{3.02244 \times 10^6}{60 \times 24 \times 365} \text{ years} = \boxed{5.75 \text{ years}}.$$

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

المسألة 4: معقدات الحديد والكروم مع الربيطه L

يمكن للربيطه L تكوين معقدات مع العديد من الفلزات الانتقالية. تُحضّر L بتسخين مزيج من أحد مركّبات ثنائي البيريدين وحمض الأسيتيك الجليدي وفوق أكسيد الهيدروجين إلى 70 – 80 °C لمدة 3 ساعات. يتبلور الناتج النهائي L على هيئة إبر دقيقة، وتبلغ كتلته الجزيئية 188. والتفاعل المناظر مع البيريدين هو:



لمعقدَي **L** مع Fe و Cr الصيغتان $\text{FeL}_m(\text{ClO}_4)_n \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**A**) و $\text{CrL}_x\text{Cl}_y(\text{ClO}_4)_z \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**B**)، على الترتيب. ترد نتائج تحليلهما العنصري وخواصهما الفيزيائية في الجدولين 4a و 4b. وترد العلاقة بين اللون والطول الموجي في الجدول 4c.

الجدول 4a: التحليل العنصري.

المعقد	التحليل العنصري، (%) كتلياً
A	Fe 5.740, C 37.030, H 3.090, Cl 10.940, N 8.640
B	Cr 8.440, C 38.930, H 2.920, Cl 17.250, N 9.080

استخدم البيانات الآتية:

العدد الذري: Cr = 24, Fe = 26

الكتلة الذرية النسبية: H = 1, C = 12, N = 14, O = 16, Cl = 35.45, Cr = 52, Fe = 55.8

الجدول 4b: الخواص الفيزيائية

المعقد	العزم المغناطيسي، $\mu_{\text{B.M}}$	اللون
A	6.13	أصفر
B	لم يُقَس	أرجواني

الجدول 4c: العلاقة بين اللون والطول الموجي واللون.

اللون المكمل	الطول الموجي (nm) واللون الممتص
أخضر مصفر	400 (بنفسجي)
أصفر	450 (أزرق)
برتقالي	490 (أخضر مزرق)
أحمر	500 (أخضر)
بنفسجي	570 (أخضر مصفر)
أزرق	580 (أصفر)
أخضر مزرق	600 (برتقالي)
أخضر	650 (أحمر)

4.1 اكتب الصيغة الجزيئية للربطة **L**.

4.2 إذا كانت **L** ربيطة مخلّبة ثنائية السن، فارسم بنية ثنائي البيريدين المستخدم. وارسم أيضاً بنية **L**.

4.3 هل تحمل الربيطة **L** أي شحنة، أي شحنة صافية؟

4.4 ارسم البنية عندما يرتبط جزيء واحد من **L** بأيون فلزي (M).

4.5 حدّد الصيغة الأولية للمعقد **A** من بيانات الجدول 4a. ما قيمتا m و n في $\text{FeL}_m(\text{ClO}_4)_n \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ؟ اكتب الصيغة الكاملة للمعقد **A** وفق الترميز المعتاد للاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC). ما نسبة الكاتيونات إلى الأنيونات عند ذوبان **A** في الماء؟

4.6 ما عدد تأكسد Fe في **A**؟ كم عدد إلكترونات d في أيون Fe في المعقد؟ اكتب التوزيعين الإلكترونيين عالي اللف المغزلي ومنخفض اللف المغزلي للذتين يمكن أن يوجد عليهما هذا المعقد. أي التوزيعين هو الصحيح، عالي اللف المغزلي أم منخفضه؟ ما أفضل دليل يدعم إجابتك؟

4.7 قدر $\lambda_{\max}$ (nm) للمعقد **A** بالاستعانة بالجدول 4c.

4.8 يُظهر التحليل التفصيلي للمعقد **B** أنه يحتوي على أيون Cr^{3+} . احسب العزم المغناطيسي لهذا المركب الناتج عن «اللف المغزلي فقط».

4.9 المركب **B** إلكتروني من النمط 1 : 1. حدّد الصيغة الأولية للمعقد **B** وقيم x و y و z في $\text{CrL}_x\text{Cl}_y(\text{ClO}_4)_z \cdot \text{H}_2\text{O}$.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

ترد أسماء البنى وتمثيلاتها بترميز SMILES في الأجزاء المقابلة من الحل.

• **4.1** $\boxed{L = \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2}$

• **4.2** المركب الابتدائي هو 2,2-ثنائي البيريدين؛ و **L** هي N,N-ثنائي أكسيد 2,2-ثنائي البيريدين.

• **4.3** للربطة **L** شحنة صافية تساوي صفراً.

• **4.4** تتناسق ذرتا الأكسجين في مجموعتي N-أكسيد مع الأيون الفلزي نفسه، فتتكوّن ربيطة مخلّبة من النمط O, O' وحلقة مخلّبة سباعية الأعضاء.

• **4.5** الصيغة الأولية هي $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{FeN}_6\text{O}_{21}$.

$$\boxed{m = 3, \quad n = 3, \quad A = [\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2)_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}}$$

نسبة الكاتيونات إلى الأنيونات هي $\boxed{1 : 3}$.

• **4.6** عدد تأكسد الحديد هو $\boxed{+3}$ ، وتوزيعه الإلكتروني هو d^5 . والتوزيعان الممكنان في البنية ثمانية السطوح هما عالي اللف المغزلي $t_{2g}^3 e_g^2$ ومنخفض اللف المغزلي $t_{2g}^5 e_g^0$. المعقد **A** عالي اللف المغزلي، ويدعم ذلك عزمه المغناطيسي المقاس البالغ 6.13 B.M.

• **4.7** $\boxed{\lambda_{\max} \approx 450 \text{ nm}}$

• **4.8** $\boxed{\mu_{\text{so}} = \sqrt{15} \mu_B = 3.87 \text{ B. M.}}$

• **4.9** الصيغة الأولية هي $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{CrN}_4\text{O}_9$.

$$\boxed{x = 2, \quad y = 2, \quad z = 1, \quad B = [\text{Cr}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Cl}_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}$$

الحل

في تمثيلات SMILES التناسقية أدناه، يشير <- و >- إلى روابط تناسقية تتجه من الذرة المانحة إلى الفلز. ويوصف الشكل الهندسي التناسقي على نحو منفصل.

4.1 — الصيغة الجزيئية للربطة **L**

للبيريدين، ذي تمثيل SMILES n1cccc1، الصيغة الجزيئية $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. ويؤدي وصل حلقتي بييريدين برابطة كربون-كربون إلى استبدال ذرة هيدروجين واحدة من كل حلقة، فتكون صيغة ثنائي البييريدين $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$.

كتلته الجزيئية النسبية هي

$$M_r(\text{ثنائي البييريدين}) = 10(12) + 8(1) + 2(14) = 156.$$

بحول التفاعل الموضّح البييريدين إلى N-أكسيد البييريدين، ذي تمثيل SMILES [O-][n+]1cccc1، والزيادة في كتلة ثنائي البييريدين هي

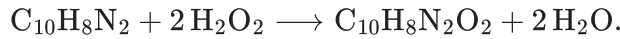
$$188 - 156 = 32 = 2(16),$$

لذا تتأكسد ذرتا النيتروجين كلتاهما، مع إضافة ذرتي أكسجين:



الربطة هي **N,N-ثنائي أكسيد 2,2-ثنائي البيريدين**، وتمثيلها بترميز SMILES هو 1cccc1-[+n] [-O] و c1cccc[+n] 1 [O-].

توازن معادلة الأكسدة الكلية على النحو الآتي:



هنا يكون فوق أكسيد الهيدروجين، ذو تمثيل SMILES OO، هو العامل المؤكسد؛ وحمض الأسيتيك، ذو تمثيل SMILES CC(=O)O، هو وسط التفاعل؛ والماء، ذو تمثيل SMILES O، هو الناتج المصاحب.

4.2 — بنيتا المركب الابتدائي والربطة L

المركب الابتدائي هو **2,2-ثنائي البيريدين**، ذو تمثيل SMILES n1cccc1-c1ccccn1. لرسمه:

- ارسم حلقتي بيريدين عطريتين سداسيتي الأعضاء.

- رَقم ذرة النيتروجين في كل حلقة بالموضع 1.

- صل ذرة الكربون 2 في إحدى الحلقتين مباشرةً بذرة الكربون 2' في الأخرى.

لرسم **L**، احتفظ بذلك الهيكل واربط ذرة أكسجين واحدة بذرة النيتروجين في كل حلقة، مع إظهار كل مجموعة **N-أكسيد** بالصورة $N^+ - O^-$. وتمثيلها بترميز SMILES هو 1cccc1-c1cccc[+n] 1 [O-] [+n] [-O].

يتيح الارتباط 2,2' الدوران حول الرابطة بين الحلقتين، بحيث تتخذ ذرتا الأكسجين المانحتان تشكلاً فراغياً مناسباً للارتباط بالأيون الفلزي نفسه.

4.3 — شحنة الربطة L

تحتوي كل مجموعة **N-أكسيد** على ذرة نيتروجين واحدة ذات شحنة شكلية موجبة وذرة أكسجين واحدة ذات شحنة شكلية سالبة. ومن ثم

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

الربطة متعادلة كهربائياً في مجملها.

4.4 — تناسق جزئي واحد من L

تمنح ذرتا الأكسجين كلتاهما أزواجاً إلكترونية حرة للأيون الفلزي نفسه. لذا فإن **L** ربطة من النمط $\kappa^2 O, O'$.

لجزء مخلبي عام من فلز-L تمثيل SMILES الآتي الذي يبين الروابط التناسقية:



يمثل الرمز البديل * الفلز **M**؛ ولا تُحدد هويته أو شحنته أو ربيطاته المتبقية في هذا الجزء العام.

عند الرسم، وجّه مجموعتي **N-أكسيد** نحو الفلز وارسم رابطة تناسقية واحدة من كل ذرة أكسجين إلى **M**. ويعطي تتبع الحلقة المخلبية المغلقة التسلسل الآتي:

$M \rightarrow \text{ذرة الأكسجين الأولى} \rightarrow \text{ذرة النيتروجين الأولى} \rightarrow \text{ذرة الكربون 2} \rightarrow \text{ذرة الكربون 2'} \rightarrow \text{ذرة النيتروجين الثانية} \rightarrow \text{ذرة الأكسجين الثانية} \rightarrow M$.

إذاً توجد سبع ذرات في الحلقة المخلبية. ويكون الارتباط بالفلز عبر الأكسجين.

4.5 — تركيب المعقد A وصيغته

نأخذ عينة كتلتها 100.000 g. كمية مادة الحديد هي

تحتوي كل ربيطة على عشر ذرات كربون، لذا

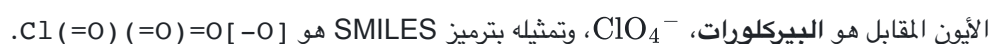
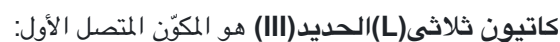
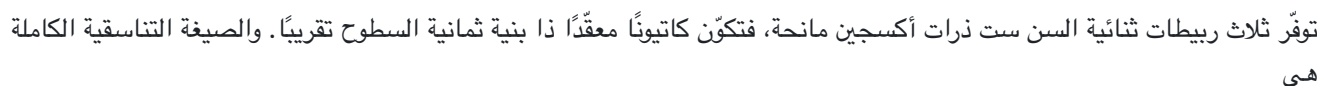
وبالتالى،

كل الكلور في الصيغة المعطاة للمعدن **A** ينتمي إلى البيركلورات:

واستكمالاً للتحليل، فإن النسبة المئوية للأكسجين المحسوبة بالفرق هي

تعطى قسمة كميات مادة العناصر على كمية مادة الحديد ما يأتي:

إذا الصيغة الأولية هي



مُثَلِّ الذَّوِيَّانِ بِالْمَعَادِلَةِ



$$[3 : 1 = \text{كاثيون : أنيون}]$$

4.6 — حالة تأكسد الحديد وتوزيعه الإلكتروني ولفّه المغزلي

لأيونات البيركلورات الثلاثة شحنة كلية مقدارها 3−. ولأن كل ربيطة L متعادلة، فلا بد أن يكون عدد تأكسد الحديد

$$[+3].$$

الفلز هو الحديد(III)، Fe^{3+} ، وتمثيله بترميز SMILES هو $[\text{Fe}+3]$. وعدد إلكتروناته من النوع d هو

$$26 - 3 - 18 = 5,$$

لذا فهو أيون ذو توزيع d^5 .

للمعقد ذي البنية ثمانية السطوح تقريباً، يكون الاحتمالان:

الحالة	التوزيع الإلكتروني	إشغال t_{2g}	إشغال e_g	الإلكترونات غير المزدوجة
عالي اللف المغزلي	$t_{2g}^3 e_g^2$	$(\uparrow)(\uparrow)(\uparrow)$	$(\uparrow)(\uparrow)$	5
منخفض اللف المغزلي	$t_{2g}^5 e_g^0$	$(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)(\uparrow)$	$()()$	1

عند وجود u إلكترونات غير مزدوجة، يكون العزم المغناطيسي الناتج عن اللف المغزلي فقط

$$\mu_{so} = \sqrt{u(u+2)} \mu_B.$$

ومن ثم

$$\mu_{HS} = \sqrt{5(7)} \mu_B = 5.92 \text{ B. M.},$$

في حين أن

$$\mu_{LS} = \sqrt{1(3)} \mu_B = 1.73 \text{ B. M.}.$$

العزم المقاس، 6.13 B. M.، قريب من القيمة المتوقعة لخمس إلكترونات غير مزدوجة. وعليه،

$$[t_{2g}^3 e_g^2, \text{عالي اللف المغزلي (III) على الحديد A يحتوي}]$$

العزم المغناطيسي المقاس هو أفضل دليل.

4.7 — الطول الموجي لأقصى امتصاص للمعقد A

اللون المشاهد هو الأصفر. ويحدّد الجدول 4c الأصفر بوصفه اللون المكمل للضوء الأزرق المتمص عند 450 nm. وعليه،

$$[\lambda_{\max} \approx 450 \text{ nm}].$$

هذا هو التقدير المستمد من جدول الألوان المعطى.

4.8 — العزم المغناطيسي للمعقد B الناتج عن اللف المغزلي فقط

يحتوي الكروم(III)، Cr^{3+} ، ذو تمثيل $[\text{Cr}+3]$ SMILES، على

$$24 - 3 - 18 = 3$$

إلكترونات من النوع d.

في مجال ثماني السطوح، يكون توزيعه الإلكتروني $t_{2g}^3 e_g^0$ ، مع وجود إلكترون واحد في كل مدار من مدارات t_{2g} . لذا توجد ثلاثة إلكترونات غير مزدوجة:

$$\mu_{so} = \sqrt{3(3+2)} \mu_B = \sqrt{15} \mu_B = [3.87 \text{ B. M.}].$$

4.9 — تركيب المعقد B وصيغته

باستخدام عينة كتلتها 100.000 g مرة أخرى،

$$n_{\text{Cr}} = \frac{8.440}{52} = 0.16231 \text{ mol.}$$

نسبة الربيطه إلى الكروم المستمدة من تحليل الكربون هي

$$x = \frac{38.930/(10 \times 12)}{8.440/52} = 1.9988 \approx \boxed{2}.$$

العدد الكلي لذرات الكلور لكل ذرة كروم هو

$$y + z = \frac{17.250/35.45}{8.440/52} = 2.9980 \approx 3.$$

النسبة المئوية للأكسجين المحسوبة بالفرق هي

$$w_{\text{O}} = 100 - (8.440 + 38.930 + 2.920 + 17.250 + 9.080) = 23.380\%.$$

النسب العنصرية الكاملة هي:

العنصر	النسبة الذرية بالنسبة إلى Cr
Cr	1.000
C	19.988
H	17.991
Cl	2.998
N	3.996
O	9.003

إذاً

$$\boxed{B = C_{20}H_{18}Cl_3CrN_4O_9 \text{ الصيغة الأولية للمعقد}}$$

تسهم الربيطتان بأربع ذرات أكسجين، ويسهم الماء بذرة واحدة. وتنتمي ذرات الأكسجين الأربع المتبقية إلى أيون بيركلورات واحد:

$$4 + 1 + 4z = 9 \implies \boxed{z = 1}.$$

بما أن $y + z = 3$ ،

$$\boxed{y = 2}.$$

يتفق هذا مع المعلومات المتعلقة بالإلكتروليت. فربيطتان متعادلتان وأيونا كلوريد متناسقان، تمثيل كل منهما بترميز SMILES هو $[-Cl]$ ، تعطي كاتيوناً معقداً شحنته

$$+3 + 2(0) + 2(-1) = +1.$$

وعندئذ يعطي أيون بيركلورات مقابل واحد إلكترولياً من النمط 1 : 1:

$$\boxed{B = [CrL_2Cl_2]ClO_4 \cdot H_2O = [Cr(C_{10}H_8N_2O_2)_2Cl_2]ClO_4 \cdot H_2O}.$$

المركب هو بيركلورات ثنائي (N,N)-ثنائي أكسيد 2,2-ثنائي البيريدين ثنائي كلوريد الكروم (III) أحادي الهيدرات، وتمثيله بترميز SMILES هو:

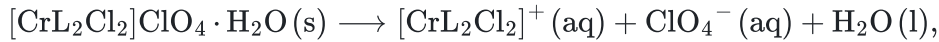
$$12(<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[O-][n+])3cccc3-c3cccc[n+])3[O-]->1<-[O-][Cr+3][n+])3cccc3-c3cccc[n+])3[O-]->2.[O-]Cl(=O)(=O)=O.O$$

تمثيل كاتيون ثنائي (L) ثنائي كلوريد الكروم (III) بترميز SMILES هو:

$$12(<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[O-][n+])3cccc3-c3cccc[n+])3[O-]->1<-[O-][Cr+3][n+])3cccc3-c3cccc[n+])3[O-]->2$$

تعطي ذرات الأكسجين المانحة الأربع وذرتا الكلور المانحتان في ربيطتي الكلوريدو تناسقاً ثماني السطوح تقريباً. ولا تحدّد المعلومات المعطاة ما إذا كان ترتيب ربيطتي الكلوريدو من نوع مقرون أم مفروق.

معادلة الذوبان هي



مما يؤكد نسبة الكاتيونات إلى الأنيونات البالغة 1 : 1.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 5: الغليكوسيد A من بذور نباتات الفصيلة الوردية

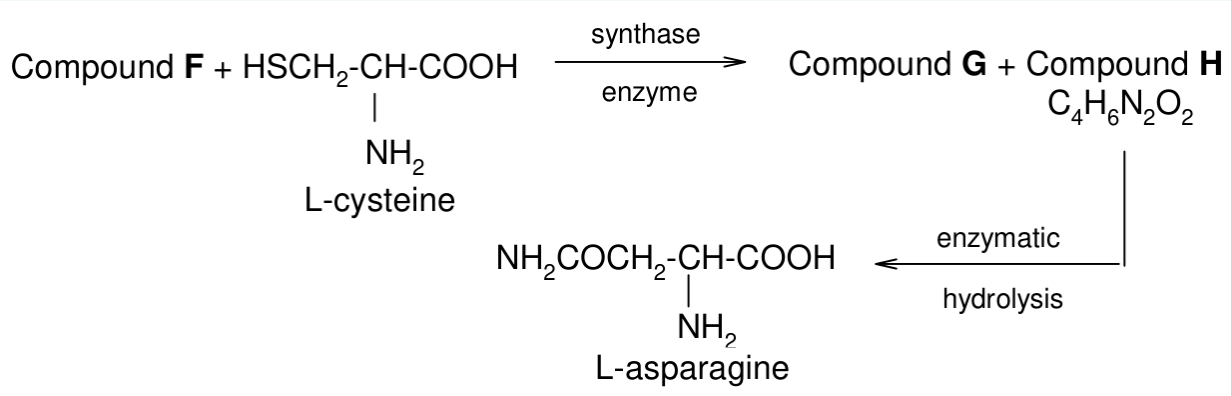
يعطي الغليكوسيد **A** ($\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NO}_{11}$)، الموجود في بذور *الفصيلة الوردية*، نتيجة سلبية عند اختبار به محلولي بندكت أو فهلنغ. ينتج عن التحلل المائي الإنزيمي للمركب **A** المركبان **B** (-)، $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$ ، و **C**، $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ، بينما يعطي التحلل المائي الحمضي الكامل، بوصفها نواتج عضوية، **D** (+)، $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ، و **E** (-)، $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$.

يحتوي **C** على رابطة غليكوسيدية من النمط β ، ويعطي نتيجة إيجابية عند اختبار به محلول بندكت أو فهلنغ. تؤدي مثيلة **C** باستخدام $\text{MeI}/\text{Ag}_2\text{O}$ إلى إعطاء $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_{11}$ ، الذي يعطي عند تحلله مائياً في وسط حمضي 2,3,4-ثلاثي-O-ميثيل-D-غلوكوبيرانوز و 2,3,4,6-رباعي-O-ميثيل-D-غلوكوبيرانوز.

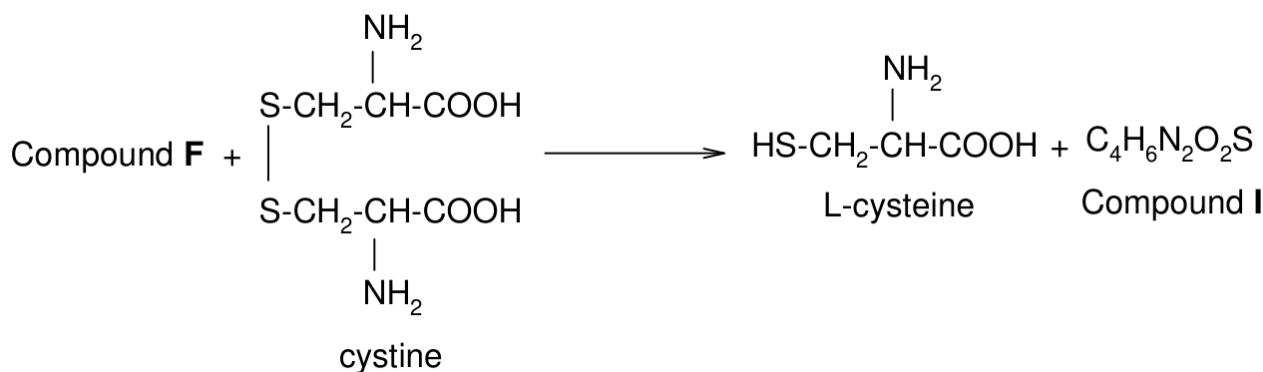
يمكن تحضير **B**(±) من البنزالدهيد و NaHSO_3 ، ثم المعالجة بـ NaCN . يعطي التحلل المائي الحمضي للمركب **B**(±) المركب **E**(±)، $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$.

5.1 اكتب تراكيب **A – D** مع الكيمياء الفراغية المناسبة بإسقاط هاوورث، باستثناء **B**.

وُجد أن الغليكوسيد **A** سام، ويُعتقد أن ذلك يرجع إلى المركب شديد السمية **F**، الذي يتحرر في ظروف التحلل المائي. قد تصاحب إزالة سمية المركب **F** في النبات التفاعلات الآتية (الكيمياء الفراغية غير موضحة).



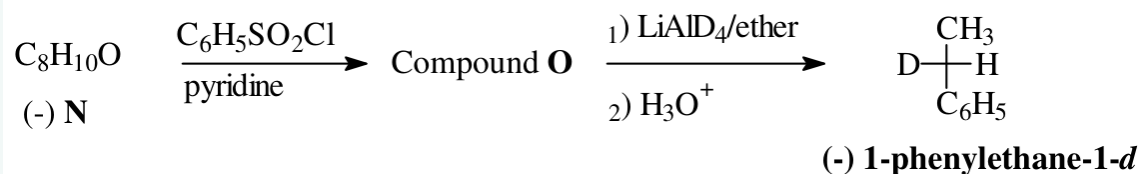
يُعتقد أن إزالة سمية كمية صغيرة من المركب **F** في الإنسان تتم بتفاعل مباشر مع السيستين الثنائي، فيعطي L-سيستئين والمركب **I**، $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ ، الذي يُطرح في البول (الكيمياء الفراغية غير موضحة).



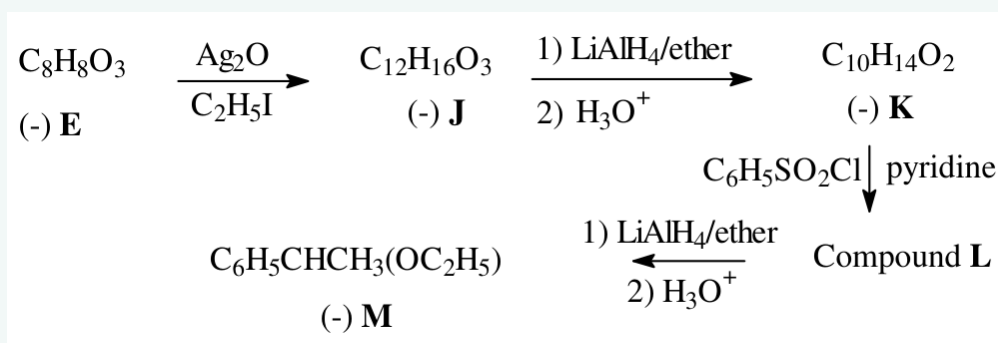
لا يُظهر المركب I امتصاصاً عند $2250\text{--}2150\text{ cm}^{-1}$ في طيف الأشعة تحت الحمراء، ولكن تُلاحظ حزمة عند 1640 cm^{-1} ، إضافة إلى حزم مجموعة الكربوكسيل.

5.2 اكتب الصيغتين الجزيئيتين للمركبين F و G، والصيغتين البنائيتين للمركبين H و I، وبين الكيمياء الفراغية للمركب H. (قد يفيد الجدول 5.1 في تعيين التراكيب).

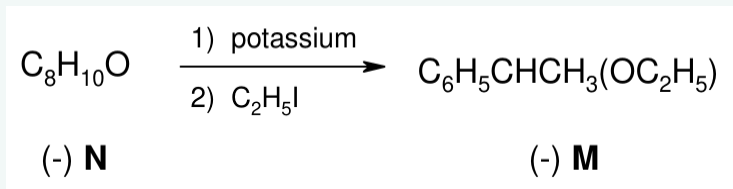
يمكن تحضير (-)-1-فينيل إيثان-1-d، $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHDCH}_3$ ، في صورة فعالة ضوئياً، ويكون مقدار دورانه ذا قيمة مرتفعة نسبياً، إذ إن $[\alpha]_D$ يساوي -0.6.



يرتبط التشكيل المطلق للمركب (-)-1-فينيل إيثان-1-d بالمركب (-) E وفق التفاعلات الآتية.



يمكن أيضاً الحصول على المركب (-) M من المركب N كما يأتي.



5.3 استنتج التشكيل المطلق للمركب (-) E، وبنية كل مركب وسيط (O - J) في التسلسل وتشكيله، مع التعيين الصحيح لـ R, S، كما هو مبين في ورقة الإجابة.

5.4 اختر الآلية المتضمنة في تحويل المركب O إلى (-)-1-فينيل إيثان-1-d.

الجدول 5.1 الامتصاصات المميزة في الأشعة تحت الحمراء

المجال (cm ⁻¹)	اهتزاز الاستطالة	المجال (cm ⁻¹)	اهتزاز الاستطالة
3400-3600	O-H (كحول حر)	2850-2960	C-H (ألكان)
3300-3500	O-H (كحول مرتبط بروابط هيدروجينية)	3020-3100	C-H (ألكين)
2500-3100	O-H (حمض)	1650-1670	C=C
1030-1150	C-O	3300	C-H (ألكاين)
3310-3550	NH ₂ , NH	2100-2260	C≡C
1230, 1030	C-N	3030	C-H (مركبات عطرية)
1600-1700	C=N	1500-1600	C=C (مركبات عطرية)
2210-2260	C≡N	2820-2900, 2700-2775	C-H (ألهيد)
		1670-1780	C=O

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 5.1: يُعرف **A** اصطلاحاً بأنه الأميغدا لين، وهو β-D-جنتيوبايوزيد (*R*)-مانديلونتريل. **B** هو (*R*)-مانديلونتريل. **C** هو الجنتيوبايوز، أي β-D-غلوكوبيرانوزيل-(6 → 1)-D-غلوكوبيرانوز. **D** هو D-غلوكوز.
- 5.2: **F** هو سيانيد الهيدروجين، HCN؛ و **G** هو كبريتيد الهيدروجين، H₂S. **H** هو β-سيانو-L-ألانين، وتشكيله *S*. **I** هو حمض 2-أمينو-4,5-ثنائي هيدرو-1,3-ثيازول-4-كربوكسيليك، أو بصورة مكافئة توتومره 2-إيمينو ثيازوليدين.
- 5.3: التشكيلات هي $E : R, J : R, K : R, L : R, M : S, N : S, O : S$. وتُحدد تراكيبها أدناه.
- 5.4: تؤدي الإزاحة بالية S_N2 بواسطة الديوتيريوم، مع انقلاب عند ذرة الكربون البنزيلية، إلى إعطاء (*R*)-1-فينيل إيثان-1-*d*.

تحدد صيغ SMILES الآتية التراكيب. بالنسبة إلى السكرين المختزلين **C** و **D**، يُعرض أنومر β عند الطرف المختزل؛ ويمكن لمركزيهما الأنومرين الحرين الخضوع للتدوير المتبادل.

المركب	الاسم وصيغة SMILES المحددة للكيمياء الفراغية
A	الأميغدا لين، β-D-جنتيوبايوزيد (<i>R</i>)-مانديلونتريل: <chem>N#C[C@H](O[C@@H]1O[C@H](CO[C@@H]2O[C@H](CO)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]1O)c1ccccc1</chem>
B	(<i>R</i>)-مانديلونتريل: <chem>N#C[C@H](O)c1ccccc1</chem>
C	الجنتيوبايوز: <chem>O[C@@H]1O[C@H](CO[C@@H]2O[C@H](CO)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]2O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]1O</chem>
D	D-غلوكوز، والمعرض هو β-D-غلوكوبيرانوز: <chem>O[C@@H]1O[C@H](CO)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]1O</chem>
E	حمض (<i>R</i>)-المانديليك: <chem>O=C(O)[C@H](O)c1ccccc1</chem>
F	سيانيد الهيدروجين: <chem>C#N</chem>
G	كبريتيد الهيدروجين: <chem>S</chem>
H	β-سيانو-L-ألانين، حمض (<i>S</i>)-2-أمينو-3-سيانوبروبانويك: <chem>N[C@@H](CC#N)C(=O)O</chem>
I	حمض (<i>R</i>)-2-أمينو-4,5-ثنائي هيدرو-1,3-ثيازول-4-كربوكسيليك: <chem>NC1=N[C@@H](CS1)C(=O)O</chem>
J	(<i>R</i>)-2-إيثوكسي-2-فينيل أسيتات الإيثيل: <chem>CCOC(=O)[C@H](OCC)c1ccccc1</chem>
K	(<i>R</i>)-2-إيثوكسي-2-فينيل إيثان-1-ول: <chem>OC[C@H](OCC)c1ccccc1</chem>
L	بنزين سلفونات (<i>R</i>)-2-إيثوكسي-2-فينيل إيثيل: <chem>CCO[C@@H](COS(=O)(=O)c1ccccc1)c1ccccc1</chem>

المركب	الاسم وصيغة SMILES المحددة للكيمياء الفراغية
M	$C[C@H](OCC)c1ccccc1$: 1-إيثوكسي-1-فينيل إيثان
N	$C[C@H](O)c1ccccc1$: 1-فينيل إيثانول
O	$C[C@H](OS(=O)(=O)c1ccccc1)c1ccccc1$: 1-فينيل إيثيل بنزين سلفونات
الناتج النظائري	$d: [2H][C@H](C)c1ccccc1$: 1-1-إيثان-1-فينيل إيثان

الحل

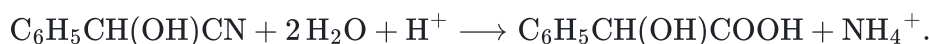
5.1 — تعيين الجزء غير السكري والسكريات

يُكوّن البنزالدهيد، $O=Cc1ccccc1$ ، مركب إضافة مع الهيدروجين كبريتيت، يتحول إلى السيانونهيدرين الموافق له:



الأنواع المستخدمة هنا هي هيدروجين كبريتيت الصوديوم $S(=O)O[-O] \cdot [Na]$ ، وسيانيد الصوديوم $N\#[-C] \cdot [Na]$ ، وهيدروكسي(فينيل)ميثان سلفونات الصوديوم $S(=O)(=O)C(O)c1ccccc1[-O] \cdot [Na]$ ، وكبريتيت الصوديوم $S(=O)[O-][-O] \cdot [Na]$.

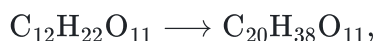
يؤدي الهجوم على أي من وجهي مجموعة الكربونيل المستوية في البداية إلى إعطاء مانديلونتريل راسيمي، $N\#CC(O)c1ccccc1$. ومن ثم فإن **B** هو المانديلونتريل. ويعطي التحلل المائي لمجموعة النتريل فيه حمض المانديليك:



يحوّل هذا التفاعل **B** الراسيمي إلى حمض المانديليك الراسيمي، $O=C(O)C(O)c1ccccc1$. ويُحدّد التشكيل المطلق للمركبين **B** و **E** المشتقين من المصدر الطبيعي في 5.3.

كلا ناتجي تحليل المثيلة مشتق من D-غلوكوبيرانوز. لذلك يحتوي **C** على وحدتين من D-غلوكوز، و **D** هو D-غلوكوز.

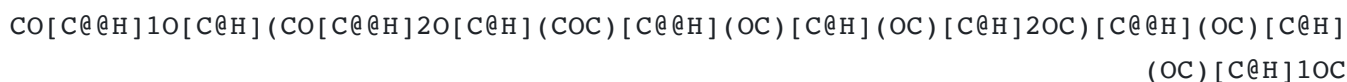
في أثناء المثيلة، تتحول كل مجموعة هيدروكسيل حرة إلى إيثر ميثيلي. ويكون التغير في الصيغة



وهو ما يقابل ثمانية استبدالات لـ OH بـ OCH_3 ، يضيف كل منها CH_2 . وتكون معادلة المثيلة الموزونة



الناتج الممثل، **ثمانى-O-ميثيل جنتيوبوز**، الممثل بطرف ميثيل غليكوسيدي من النمط β ، هو:



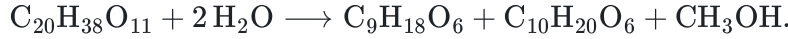
يعطي التحلل المائي الحمضي:

• **2,3,4-ثلاثى-O-ميثيل-D-غلوكوبيرانوز**، والأنومر المعروض هو $\beta: O[C@@H]1O[C@H](CO)[C@@H](OC)[C@H]1OC$.

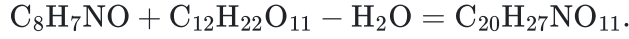
• **2,3,4,6-رباعى-O-ميثيل-D-غلوكوبيرانوز**، والأنومر المعروض هو $\beta: O[C@@H]1O[C@H](COC)[C@@H](OC)[C@H]1OC$.

يفتقر الناتج الأول إلى المثيلة عند الموضع 6 لأن ذرة الأكسجين تلك كانت تشارك أصلاً في الرابطة بين الوحدتين السكريتين. أما وحدة الغلوكوز الثانية فكانت تحتوي على مجموعات هيدروكسيل حرة عند المواضع 2 و3 و4 و6. لذلك تكون الرابطة $6 \rightarrow 1$ ؛ ويحدد تشكيلها β المذكور أن **C** هو الجنتيوبوز.

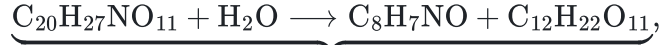
يزيل التحلل المائي أيضاً مجموعة الميثيل التي أُدخلت عند مجموعة الهيدروكسيل الأنومرية الحرة أصلاً، محرراً الميثانول:



يدل السلوك الاختزالي للمركب **C** على بقاء أحد المركزين الأثومريين في صورة نصف أسيتال. وفي **A**، يتحول هذا المركز إلى أسيتال بارتباطه بأكسجين مجموعة الهيدروكسيل في المانديلونتريل. ومن ثم يكون **A** غير مختزل. وتتفق صيغته مع تكاثف **B** و **C**:



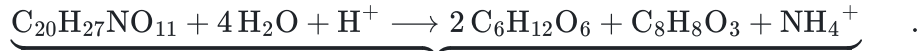
تُوزن تفاعلات التحلل المائي على النحو الآتي:



C و B يعطي A: التحلل المائي الإنزيمي



ومع تضمين التحلل المائي للنتريل،



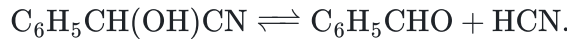
E وجزئاً واحداً من D يعطي جزيئين من A: التحلل المائي الحمضي الكامل

وصف إسقاطات هاوورث. ارسم كل حلقة غلوكوبيرانوز بحيث تكون ذرة أكسجين الحلقة في أعلى اليمين و C1 في اليمين. في كل وحدة D-غلوكوز، يتجه مستبدل الهيدروكسي ميثيل عند C5 إلى أعلى، بينما تتجه المستبدلات عند C2 و C3 و C4 إلى أسفل، وإلى أعلى، وإلى أسفل، على الترتيب.

- في **C**، تتجه رابطة C1-O لوحدة الغلوكوز غير المختزلة إلى أعلى، وتتصل بـ O6 لوحدة الغلوكوز المختزلة. ويمكن أن تتجه C1-OH لوحدة الغلوكوز المختزلة إلى أسفل، α ، أو إلى أعلى، β .
- في البنية الاصطناعية للمركب **A**، تتجه رابطة C1-O للوحدة المختزلة أيضاً إلى أعلى، وتتصل ذرة الأكسجين هذه بذرة كربون (R)-مانديلونتريل.
- في **D**، يمكن أن تتجه C1-OH إلى أسفل أو إلى أعلى. والصورة البديلة α -D-غلوكوبيرانوز هي $\text{O}[\text{C}@\text{H}]1\text{O}[\text{C}@\text{H}](\text{CO})[\text{C}@@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@@\text{H}]1\text{O}$.
- بالنسبة إلى **B**، استخدم إسقاط فيشر بحيث تكون CN في الأعلى، والفينيل في الأسفل، و H في اليسار، و OH في اليمين. وهذا هو التشكيل R.

5.2 — المركب السام ونواتج إزالة السمية

يمكن أن يتفك المانديلونتريل إلى بنزالدهيد وسيانيد الهيدروجين:



ومن ثم $\boxed{\text{F} = \text{HCN}}$. وجميع التحلل المائي للغليكوسيد مع هذا التفكك نحصل على



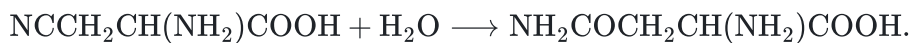
يستبدل التفاعل في النبات مجموعة السلفهيدريل في L-سيسستئين بمجموعة سيانو:



تشير NCCH₂ هنا إلى N≡C-CH₂. إذن $\boxed{\text{G} = \text{H}_2\text{S}}$ ، و H هو β -سيانو-L-ألانين.

صيغة L-سيسستئين هي $\text{N}[\text{C}@@\text{H}](\text{CS})\text{C}(=\text{O})\text{O}$. وتحفظ ذرة الكربون α فيه بترتيبها الفراغي أثناء الاستبدال في السلسلة الجانبية. ومن ثم يكون H الحمض الأميني L، أو S. وفي إسقاط فيشر له تكون COOH في الأعلى، و CH₂CN في الأسفل، و NH₂ في اليسار، و H في اليمين.

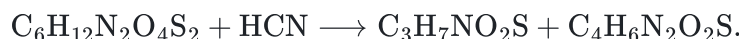
تعطي إمالة النتريل L-أسباراجين، $\text{N}[\text{C}@@\text{H}](\text{CC}(\text{N})=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$ ،



بالنسبة إلى تفاعل إزالة السمية في الإنسان، تكون صيغة L-سيسستئين الثنائي



وتكون المعادلة الكلية الموزونة



يهاجم السيانييد إحدى ذرتي الكبريت في رابطة ثنائي الكبريتيد، منتجاً السيستئين و**S-سيانو-L-سيستئين**، $\text{N}[\text{C}@\text{H}]$ (CSC#N)C(=O)O. ويمكن لمجموعة الأمينو بعد ذلك أن تهاجم ذرة كربون السيانو داخل الجزيء، فتتكون حلقة خماسية الأعضاء. بالنسبة إلى **I**،

$$\text{DBE} = \frac{2(4) + 2 + 2 - 6}{2} = 3.$$

نُعزى درجات عدم الإشباع الثلاث هذه إلى مجموعة كربونيل كربوكسيلية واحدة، وحلقة واحدة، ورابطة $\text{C}=\text{N}$ واحدة. ويدعم غياب امتصاص النتريل ووجود الحزمة عند 1640 cm^{-1} ، ضمن مجال الإيمين المعطى $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ ، بنية الأيمين الحلقي هذه.

تسلسل الحلقة هو: كبريت-كربون الأيمين-نيتروجين-كربون يحمل مجموعة الكربوكسيل-ميثيلين. ويمكن كتابة **I** بأي من الصورتين الآتيتين:

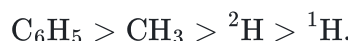
• حمض 2-أمينو-4,5-ثنائي هيدرو-1,3-ثيازول-4-كربوكسيليك: $\text{NC1}=\text{N}[\text{C}@\text{H}](\text{CS1})\text{C}(=\text{O})\text{O}$.

• توتومره، حمض 2-إيمينو ثيازوليدين-4-كربوكسيليك: $\text{N}=\text{C1N}[\text{C}@\text{H}](\text{CS1})\text{C}(=\text{O})\text{O}$.

يكون المركز الفراغي المحتفظ به من السيستئين ذا تشكيل R ، مع أن السؤال يطلب صراحةً الكيمياء الفراغية للمركب **H** فقط.

5.3 — التشكيلات المطلقة والمركبات الوسيطة

عِنَّ أولاً تشكيل الناتج الموضح المستبدل بالديوتيريوم. وأولوياته وفق قواعد CIP هي



يتقدم الفينيل على الميثيل في الأولوية لأن ذرة الكربون المتصلة بالمركز فيه تُقَارَن من حيث جيرانها من الكربون، بينما يكون جيران كربون الميثيل من الهيدروجين. ويتقدم الديوتيريوم على البروتيوم بسبب الكتلة النظائرية.

في إسقاط فيشر المعطى، تكون مجموعة الميثيل في الأعلى، والفينيل في الأسفل، و D في اليسار، و H في اليمين. ولأن H ، ذا الأولوية الأدنى، يتجه نحو الناظر، فإن عكس الاتجاه الظاهري يعطى R .

يزيح الديوتيريوم مجموعة السلفونات من **O** مع حدوث انقلاب. لذلك يكون **O** ذا تشكيل S . ويُعدَّل إدخال مجموعة السلفونيل إلى **N** ذرة الأكسجين دون كسر الرابطة بين الكربون المولّد للتصاوغ الفراغي والأكسجين، ولذلك يكون **N** أيضاً ذا تشكيل S .

المسار من **N** إلى **M** هو ألكلة على الأكسجين. وهو كذلك يحافظ على المركز الفراغي:

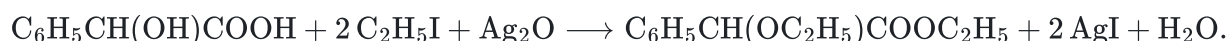


إذن يكون **M** ذا تشكيل S .

نتبع الآن المسار الآخر.

1. $\text{E} \rightarrow \text{J}$: إثيلة كلتا مجموعتي **O-H** الحمضيتين

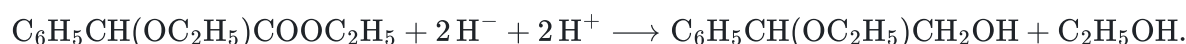
يتحول الكحول إلى إيثر إيثيلي، ويتحول الحمض الكربوكسيلي إلى إستر إيثيلي:



لا تُزَاح أي رابطة عند ذرة الكربون المولدة للتصاوغ الفراغي.

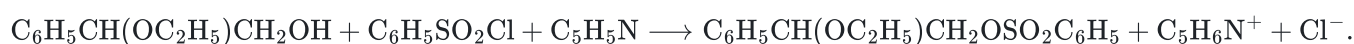
2. $\text{J} \rightarrow \text{K}$: اختزال الإستر

تتحول مجموعة الإستر إلى CH_2OH ، بينما يبقى الإيثر الإيثيلي سليماً. وتكون المعادلة الصافية الموزونة للاختزال والمعالجة اللاحقة

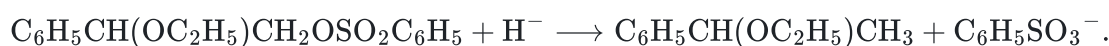


يُضاف الهيدريد والحمض في مرحلتين منفصلتين.

3. $\text{K} \rightarrow \text{L}$: إدخال مجموعة السلفونيل إلى الكحول الأولي



4. $L \rightarrow M$: استبدال السلفونات الأولية بالهيدروجين



يحدث الاستبدال عند ذرة الكربون الأولية المجاورة، ولذلك يبقى الترتيب الفراغي عند المركز الفراغي الأصلي دون تغيير.

ومع ذلك، تتغير واصفات التشكيل بين **L** و **M** بسبب تغير الأولويات:

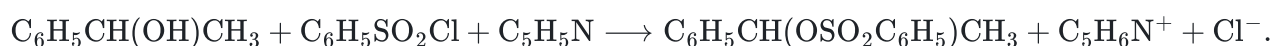
المركبات	ترتيب CIP عند ذرة الكربون المؤلفة للتصاوغ الفراغي
E	$OH > COOH > C_6H_5 > H$
J	$OC_2H_5 > COOC_2H_5 > C_6H_5 > H$
K	$OC_2H_5 > CH_2OH > C_6H_5 > H$
L	$OC_2H_5 > CH_2OSO_2C_6H_5 > C_6H_5 > H$
M	$OC_2H_5 > C_6H_5 > CH_3 > H$

تتبادل الأولويتان الثانية والثالثة عندما تتحول مجموعة الهيدروكسي ميثيل المستبدلة إلى ميثيل. ومن ثم تكون **E** و **J** و **K** و **L** ذات تشكيل R ، مع أن **M** ذو تشكيل S . وهذا التغير في الوصف لا يمثل انقلاباً للمركز الفراغي.

لرسم إسقاطات فيشر بدقة، ضع الفينيل في الأسفل و **H** في اليسار في كل بنية أدناه. ضع المجموعتين المدرجتين في الأعلى وفي اليمين؛ وتتجه الروابط الأفقية نحو الناظر.

المركب	المجموعة العلوية	المجموعة اليمنى	التشكيل
E	COOH	OH	R
J	COOC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	R
K	CH ₂ OH	OC ₂ H ₅	R
L	CH ₂ OSO ₂ C ₆ H ₅	OC ₂ H ₅	R
M	CH ₃	OC ₂ H ₅	S
N	CH ₃	OH	S
O	CH ₃	OSO ₂ C ₆ H ₅	S

تُوزن معادلة تكوين **O** كما يأتي



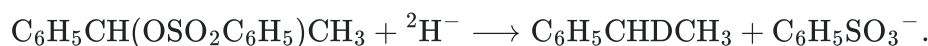
أخيراً، لا يغير التحلل المائي للنتريل في **B** ذرة الكربون المؤلفة للتصاوغ الفراغي فيه. ويكون تسلسل أولوياته

$OH > CN > C_6H_5 > H$ ، وهو يقابل الترتيب نفسه في **E**. لذلك يكون **B**، وكذلك مركز المانديلونتريل في **A**، ذا تشكيل R أيضاً.

لا تحدد إشارات الدوران الضوئي وحدها أيّاً من تعيينات R/S هذه.

5.4 — آلية 1 $\rightarrow$ O-فينيل إيثان-1-d

الآلية هي استبدال S_N2 متزامن:



يهاجم الديوتيريوم ذرة الكربون البنزيلية من الجهة المقابلة للرابطة بين الكربون والأكسجين. وفي الوقت نفسه، ينتقل زوج إلكترونات تلك الرابطة إلى الأكسجين، محرراً بنزين سلفونات. ويخضع المركز رباعي السطوح إلى انقلاب فالدن، فيعطي الناتج المعروض ذي التشكيل R من S -**O**.

يغير الاستبدال ترتيب الأولوية من أكسجين-فينيل-ميثيل إلى فينيل-ميثيل-ديوتيريوم. وهذا تبديل دوري زوجي، ولذلك يغير الانقلاب الفراغي أيضاً الوصف من S إلى R .

استكمالاً للعرض، فيما يأتي بقية الكواشف والناتج الصغيرة الواردة في المعادلات:

النوع الكيميائي	SMILES
الماء؛ الميثانول؛ الإيثانول	O; CO; CCO
البروتون؛ الأمونيوم؛ الهيدروجين	[H] [H] ; [+NH4] ; [+H]
الهيدريد؛ الديوتيريوم	[-2H] ; [-H]
يوديد الميثيل؛ يوديد الإيثيل	CI; CCI
أكسيد الفضة (I)؛ يوديد الفضة	[-I] . [+Ag] ; [O-2] . [+Ag] . [+Ag]
البوتاسيوم؛ يوديد البوتاسيوم	[-I] . [+K] ; [K]
البيريدين؛ البيريدينوم؛ الكلوريد	n1cccccl; [nH+]1cccccl; [Cl-]
كلوريد البنزين سلفونيل؛ بنزين سلفونات	O=S(=O)(Cl)c1cccccl; O=S(=O)([O-])c1cccccl
هيدريد ألومنيوم الليثيوم	[-AlH4] . [+Li]
ديوتيريوم ألومنيوم الليثيوم	[2H] ([2H]) ([2H]) [-Al] [2H] . [+Li]
ثنائي إيثيل الإيثر؛ الهيدرونيوم	CCOCC; [OH3+]

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 6: تسلسل الببتيد A

للبيبتيد **A** وزن جزيئي مقداره 1007. ويعطي التحلل المائي الحمضي الكامل الأحماض الأمينية الآتية بكميات متساوية مولياً: Asp، والسيستين، وGlu، وGly، وIle، وLeu، وPro، وTyr (انظر الجدول 1). وتعطي أكسدة **A** باستخدام HCO_2OH المركب **B** وحده، الذي يحمل وحدتين متبقيتين من حمض السيستئين (**Cya**)، وهو مشتق من السيستئين تأكسدت فيه مجموعة الثيول إلى حمض السلفونيك).

6.1 كم مجموعة من مجموعات حمض السلفونيك تتكون عند أكسدة رابطة ثنائي الكبريتيد؟

يعطي التحلل المائي الجزئي للمركب **B** عدداً من ثنائيات وثلاثيات الببتيد (B1-B6). ويُحدد تسلسل كل ناتج من نواتج التحلل المائي بالطرائق الآتية.

يُعرّف على الحمض الأميني عند الطرف N بمعالجة الببتيد بمركب 2,4-ثنائي نيترو فلوروبنزين (DNFB) للحصول على ببتيد موسوم بمجموعة DNP. وبعد التحلل المائي الحمضي الكامل للببتيد الموسوم بمجموعة DNP، يُحصل على حمض أميني موسوم بمجموعة DNP يمكن التعرف عليه بسهولة بمقارنته بأحماض أمينية قياسية موسومة بمجموعة DNP.

6.2 عند معالجة B1 بمركب DNFB ثم إجراء التحلل المائي الحمضي، يتكون الناتج DNP-Asp. ويشير ذلك إلى أن B1 يحتوي على حمض الأسبارتيك عند الطرف N. اكتب البنية الكاملة للمركب DNP-Asp عند نقطة تعادله الكهربائي (لا يلزم إظهار الكيمياء الفراغية).

بعد ذلك، يُعرّف على الحمض الأميني عند الطرف C بتسخين الببتيد عند 100°C مع الهيدرازين، الذي يشطر جميع الروابط الببتيدية ويحوّل جميع الأحماض الأمينية، باستثناء الحمض الأميني عند الطرف C، إلى هيدرازيدات الأحماض الأمينية، مع إبقاء مجموعة الكربوكسيل عند الطرف C سليمة.

بهذه الطريقة يُعرّف على الأحماض الأمينية عند الطرفين N وC، وتكون التسلسلات الكاملة للمركبات B1-B6 كما يأتي:

Ile-Glu	B4	Asp-Cya	B1
Cya-Pro-Leu	B5	Cya-Tyr	B2
Tyr-Ile-Glu	B6	Leu-Gly	B3

يعطي التحلل المائي للمركب **B** بإنزيم من *Bacillus subtilis* المركبات B7-B9 ذات التراكيب الآتية:

Gly-NH ₂ (جليسيناميد)	B7
Cya, Glu, Ile, Tyr	B8
Asp, Cya, Leu, Pro	B9

6.3 اكتب تسلسل B8، إذا كان DNP-Cya ينتج عند معالجة B8 بمركب DNFB ثم إجراء التحلل المائي الحمضي الكامل.

6.4 إذا تبين أن الحمضين الأمينيين عند الطرفين N و C في B9 هما Asp و Leu على الترتيب، فاكتب تسلسل B9.

6.5 اكتب البنية الكاملة للمركب A باستخدام الاختصارات الواردة في الجدول 1، مع تحديد موضع رابطة ثنائي الكبريتيد.

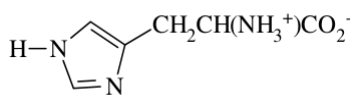
غير أن الوزن الجزيئي المحسوب للمركب A بناءً على التسلسل أعلاه يزيد بوحدة كتلة على القيمة التجريبية. وعند الفحص الدقيق للمزيج الناتج عن التحلل المائي الحمضي الكامل للمركب A، يتبين أن 3 مكافئات مولية من الأمونيا تنتج أيضاً، إضافة إلى الأحماض الأمينية التي كُشف عنها في البداية.

6.6 اقترح البنية المقحة للمركب A، وضع دوائر حول المواضع في البنية التي تمثل جميع المصادر المحتملة للأمونيا.

6.7 باستخدام المعلومات الواردة في الجدول 2، احسب نقطة التعادل الكهربائي للمركب A.

الجدول 1: صيغ الأحماض الأمينية الشائعة ورموزها عند نقطة التعادل الكهربائي

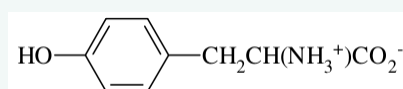
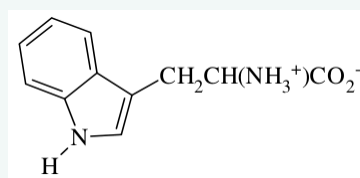
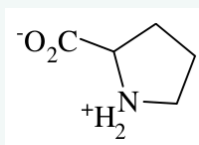
الاسم	الصيغة	الرمز المكوّن من ثلاثة أحرف
ألانين	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Ala
أرجينين	$\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Arg
أسباراجين	$\text{H}_2\text{NCOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Asn
حمض الأسبارتيك	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Asp
سيسنتين	$\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Cys
سيستين	$[\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-]_2$	-
حمض الغلوتاميك	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Glu
غلوتامين	$\text{H}_2\text{NCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Gln
جليسين	$^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CO}_2^-$	Gly
هيسثيدين	(الشكل أدناه)	His
أيزوليوسين	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Ile
ليوسين	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Leu
ليسين	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Lys



الجدول 1 (تابع)

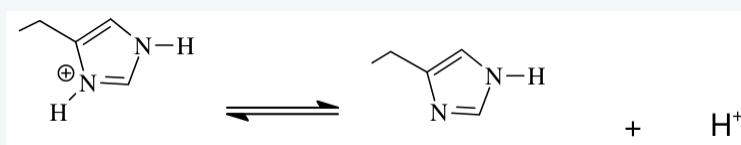
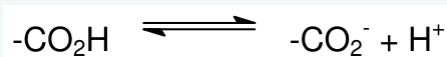
الاسم	الصيغة	الرمز المكوّن من ثلاثة أحرف
ميثيونين	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Met
فينيل ألانين	$\text{PhCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Phe
برولين	(الشكل الأول أدناه)	Pro
سيرين	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Ser
ثريونين	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Thr

الاسم	الصيغة	الرمز المكوّن من ثلاثة أحرف
تريبتوفان	(الشكل الثاني أدناه)	Trp
تيروزين	(الشكل الثالث أدناه)	Tyr
فالين	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Val



الجدول 2: قيم pK_a لبعض المجموعات المهمة في الأحماض الأمينية

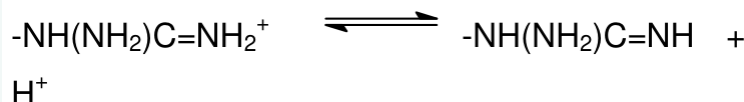
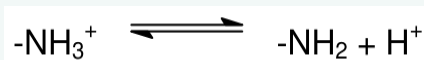
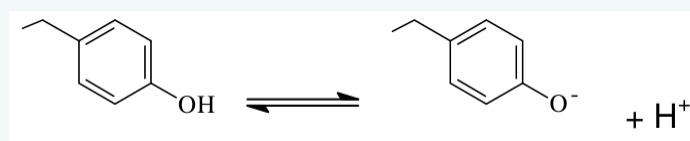
pK_a	الامتزان	المجموعات
3.1	(الشكل الأول أدناه)	مجموعة الكربوكسيل الطرفية
4.4	(الشكل الثاني أدناه)	مجموعة الكربوكسيل في السلسلة الجانبية لـ Asp أو Glu
6.5	(الشكل الثالث أدناه)	السلسلة الجانبية لـ His
8.0	(الشكل الرابع أدناه)	مجموعة الأمين الطرفية
8.5	(الشكل الخامس أدناه)	السلسلة الجانبية لـ Cys



الجدول 2 (تابع)

pK_a	الامتزان	المجموعات
10.0	(الشكل الأول أدناه)	السلسلة الجانبية لـ Tyr
10.0	(الشكل الثاني أدناه)	مجموعة الأمين في السلسلة الجانبية لـ Lys

المجموعات	الامتزان	pK _a
السلسلة الجانبية لـ Arg	(الشكل الثالث أدناه)	12.0



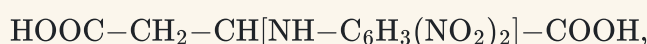
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

تستخدم تمثيلات SMILES للببتيدات أدناه الكيمياء الفراغية المعتادة للوحدات المتبقية الطبيعية من النمط L، وتمثيلات متعادلة للمجموعات الوظيفية.

• **6.1: مجموعتان** من مجموعات حمض السلفونيك، $-\text{SO}_3\text{H}$ ، لكل رابطة ثنائي كبريتيد.

• **6.2: حمض 2,4-ثنائي نيتروفينيل) الأسبارتيك**، موضحاً في صورته المتعادلة غير ثنائية القطب:



مع وجود مجموعتي النيترو في الموضعين 2 و 4 بالنسبة إلى موضع ارتباط النيتروجين.

SMILES: O=C(O)CC(Nc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-])C(=O)O

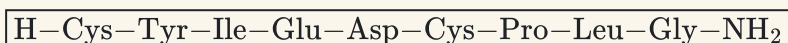
• **6.3: الببتيد B8**: Cya-Tyr-Ile-Glu، مكتوباً من الطرف N إلى الطرف C.

SMILES: N[C@@H](CS(=O)(=O)O)C(=O)N[C@@H](Cc1ccc(O)cc1)C(=O)N[C@@H]([C@@H](C)CC)C(=O)N[C@@H](CCC(=O)O)C(=O)O

• **6.4: الببتيد B9**: Asp-Cya-Pro-Leu.

SMILES: N[C@@H](CC(=O)O)C(=O)N[C@@H](CS(=O)(=O)O)C(=O)N1CCC[C@H]1C(=O)N[C@@H](CC(C)C)C(=O)O

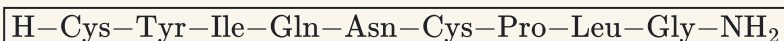
• **6.5: الببتيد A بصورته المبدئية**:



مع رابطة ثنائي كبريتيد بين **Cys¹** و **Cys⁶**، ومجموعة أمين حرة عند الطرف N، ومجموعة كربوكساميد عند الطرف C.

SMILES: N[C@@H](CS1)C(=O)N[C@@H](Cc2ccc(O)cc2)C(=O)N[C@@H]([C@@H](C)CC)C(=O)N[C@@H](CCC(=O)O)C(=O)N[C@@H](CC(=O)O)C(=O)N[C@@H](CS1)C(=O)N2CCC[C@H]2C(=O)N[C@@H](CC(C)C)C(=O)NCC(N)=O

• 6.6: الببتيد A بصورته المنقحة:



مع الاحتفاظ برابطة ثنائي الكبريتيد $\text{Cys}^1-\text{Cys}^6$. ضع دوائر حول مجموعات $\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ - الثلاث: أميد السلسلة الجانبية لـ Gln^4 ، وأميد السلسلة الجانبية لـ Asn^5 ، والأميد الطرفي لـ Gly^9 .

SMILES: N[C@@H](CS1)C(=O)N[C@@H](Cc2ccc(O)cc2)C(=O)N[C@@H]([C@@H](C)CC)C(=O)N[C@@H](CCC(N)=O)C(=O)N[C@@H](CC(N)=O)C(=O)N[C@@H](CS1)C(=O)N2CCC[C@H]2C(=O)N[C@@H](CC(C)C)C(=O)NCC(N)=O

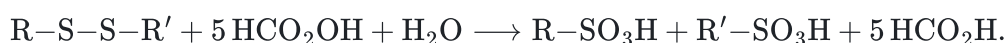
• 6.7: $\text{pI} = 9.0$

الحل

6.1

تحوّل الأكسدة كل ذرة كبريت في رابطة ثنائي الكبريتيد إلى مجموعة حمض السلفونيك. لذلك تنتج عن رابطة ثنائي كبريتيد واحدة مجموعتان من هذه المجموعات.

المعادلة الموزونة باستخدام العامل المؤكسد المحدد هي



هنا يُمثّل حمض البيروفسوريك بـ $\text{O}=\text{COO}$ ، وحمض الفورميك بـ $\text{O}=\text{CO}$ ، والماء بـ O .

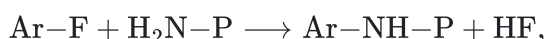
وبناءً على ذلك، تصبح كل وحدة متبقية حاملة للكبريت ومشتقة من السيستئين في الببتيد وحدة متبقية من حمض السيستئين. وحمض L-

السيستئين الحر، **Cya**، تمثيل SMILES الآتي: N[C@@H](CS(=O)(=O)O)C(=O)O.

يحتوي جزيء واحد من السيستئين على وحدتين من الأحماض الأمينية. ولـ L-سيستئين تمثيل SMILES الآتي: N[C@@H](CSSC[C@H](N)C(=O)O)C(=O)O. ومن ثم، فإن نواتج التحلل المائي المذكورة، المتساوية مولياً، تقابل تسع وحدات متبقية. وحدتين متبقيتين من السيستئين ووحدة واحدة من كل حمض من الأحماض الأمينية السبعة الأخرى.

6.2

يسمى DNFB مجموعة الأمين الحرة عند الطرف N بتفاعل إحلال عطري نوكلوفيلي. وللمجموعة طرفية N يُرمز إليها بـ $\text{H}_2\text{N}-\text{P}$ ، تكون معادلة الإحلال الشكلية الموزونة



حيث تمثل Ar مجموعة 2,4-ثنائي نيتروفينيل. و DNFB هو 1-فلورو-2,4-ثنائي نيتروبنزين، Fc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-]، وفي وسط الوسم، تتفاعل القاعدة مع الحمض المتكوّن.

يُبقى التحلل المائي اللاحق للروابط الببتيدية رابطة الأريل-النيتروجين سليمة. ولذلك فإن الحصول على DNP-Asp يحدّد Asp بوصفه الوحدة المتبقية عند الطرف N في B1.

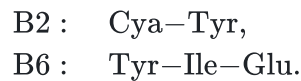
الناتج هو حمض (2,4-ثنائي نيتروفينيل)الأسبارتيك، وقد أُعطي تمثيل SMILES له في الإجابات. ولرسمه كاملاً:

- ارسم حلقة بنزين تحمل ذرة نيتروجين الحمض الأميني في الموضع 1.
- اربط مجموعة نيترو بكل من الموضعين 2 و 4.
- صل ذرة النيتروجين، الحاملة لذرة هيدروجين واحدة، بذرة الكربون α في حمض الأسبارتيك.
- اربط $-\text{COOH}$ و $-\text{CH}_2\text{COOH}$ وذرة هيدروجين بذرة الكربون α تلك.

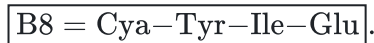
تُضعف مجموعات النيترو بشدة قاعدية ذرة النيتروجين المستبدلة بمجموعة أريل. ولذلك تحتوي الصورة الموضحة، ذات الشحنة الكلية المتعادلة، على مجموعة $-\text{NH}-$ غير مشحونة ومجموعتي كربوكسيل مبرتنين. ولم تُحدّد الكيمياء الفراغية في هذه البنية، وفقاً للمطلوب.

6.3

يتكون B8 من Cya و Tyr و Ile و Glu. ويحدد مشتقه الموسوم بمجموعة DNP Cya بوصفه الوحدة المتبقية عند طرفه N. القطع المتداخلة هي



تربطهما الوحدة المتبقية المشتركة Tyr على نحو وحيد:



ويؤكد B4، Ile-Glu، الوحدتين المتبقيتين الأخيرتين بصورة مستقلة.

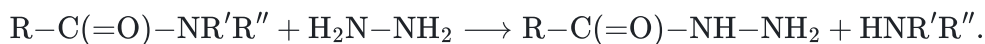
6.4

يحتوي B9 على Asp و Cya و Pro و Leu، مع وجود Asp عند طرفه N و Leu عند طرفه C. يوفر B1 التسلسل Asp-Cya، بينما يوفر B5 التسلسل Cya-Pro-Leu. ويعطي الوصل عند الوحدة المشتركة Cya



يتوافق هذا التسلسل مع تحديد كل من الطرفين.

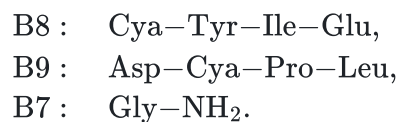
التحلل بالهيدرازين المستخدم للتعرف على الطرف C هو إحلال أسيلي. وصيغته العامة الموزونة هي



للإيدرازين تمثيل SMILES الآتي: NN. وفي إجراء التعرف الموصوف في المسألة، يحتفظ الحمض الأميني عند الطرف C بمجموعة الكربوكسيل، ويُميز عن هيدرازيديت الأحماض الأمينية.

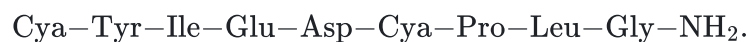
6.5

تشمل القطع الإنزيمية الثلاث جميع الوحدات المتبقية التسع:

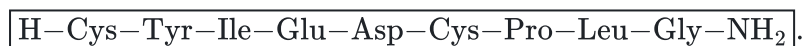


B7 هو غليسيناميد، $NCC(N)=O$ ، لذا فهو يثبت أن الطرف C في صورة أميد.

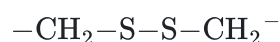
تصل القطعة B3، Leu-Gly، نهاية B9 بالقطعة B7. ومن ثم، يُشكّل B9-B7 المقطع المكوّن من خمس وحدات متبقية عند الطرف C. ويوفر B8 الوحدات المتبقية الأربع الأخرى عند الطرف N، مما يعطي التسلسل المبدئي المؤكسد



يؤدي عكس الأثر البنيوي للأكسدة إلى استبدال وحدتي Cya المتبقيتين في الموضعين 1 و 6 بوحدتين متبقيتين من السيستئين المرتبطتين برابطة ثنائي الكبريتيد. ولذلك



لتحديد رابطة ثنائي الكبريتيد بدقة، صل ذرتي الكبريت في سلسلتي السيستئين الجانبيتين، للحصول على وصلة بين السلسلتين الجانبيتين



بين الوحدتين المتبقيتين 1 و 6. وتبقى مجموعة الأمين عند الطرف N حرة. ويُشفّر تمثيل SMILES في الإجابة 6.5 هذه الرابطة داخل الجزيء صراحةً.

6.6

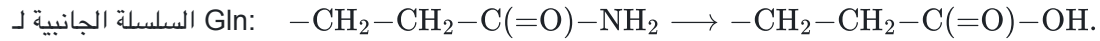
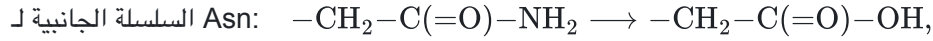
يحوّل التحلل المائي الحمضي الكربوكساميد الأولي إلى حمض كربوكسيلي وأمونيا. والمعادلة الشكلية الموزونة هي



تُمثِّل قطعة الأميد الأولي بـ $C(N)=O^*$ ، وقطعة الحمض الكربوكسيلي بـ $C(=O)O^*$ ، والأمونيا بـ N ؛ وتشير النجمة إلى بقية البنية. وفي مزيج التحلل المائي الحمضي، تُبرتن الأمونيا المنطلقة لتصبح أمونيوم، $[+NH_4]$.

تفسّر مجموعة الغليسинаميد الطرفية المعروفة تكوّن مكافئ واحد من الأمونيا. ويتطلب المكافئان المتبقيان وجود مجموعتي أميد أولي إضافيتين.

يمكن أن ينشأ Glu و Asp في مزيج التحلل المائي الحمضي من التحلل المائي لأميدي السلسلتين الجانبيتين المقابلتين:



تتبع هذه التحولات معادلة التحلل المائي الموزونة أعلاه. ومن ثم، كانت الودعتان المتبقيتان الأصليتان هما Gln^4 و Asn^5 .

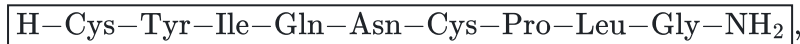
يدعم فرق الكتلة هذين الاستبدالين تحديداً. فاستبدال $-COOH$ بـ $-CONH_2$ يعني استبدال OH بـ NH_2 ، مما يخفض الكتلة المولية بمقدار يقارب

$$(14 + 2) - (16 + 1) = -1 \text{ g mol}^{-1}.$$

يخفض استبدالان الكتلة المولية بمقدار يقارب 2 g mol^{-1} ، بما يتوافق مع الفرق المذكور:

$$M_r(A \text{ المنقح}) \simeq 1009 - 2 = 1007.$$

وعليه، تكون البنية المنقحة



مع رابطة ثنائي الكبريتيد Cys^1-Cys^6 نفسها.

المواضع الثلاثة التي ينبغي وضع دوائر حولها هي:

1. Gln^4 : مجموعة $-CH_2CH_2C(=O)NH_2$ في السلسلة الجانبية.

2. Asn^5 : مجموعة $-CH_2C(=O)NH_2$ في السلسلة الجانبية.

3. Gly^9 : مجموعة $-C(=O)NH_2$ الطرفية.

ينتج عن كل منها مكافئ واحد من الأمونيا. وتظل ذرات نيتروجين الروابط الببتيدية في السلسلة الرئيسية مرتبطة بنواتج الأحماض الأمينية الخاصة بها أثناء التحلل المائي.

6.7

في البنية المنقحة، تكون المجموعات ذات الصلة القابلة للتأين، الواردة في الجدول 2، كما يأتي:

المجموعة في A	pK_a	تغيّر الشحنة عند نزع البروتون
مجموعة الأمين الحرة عند الطرف N	8.0	$+1 \rightarrow 0$
المجموعة الفينولية لـ Tyr	10.0	$0 \rightarrow -1$

الطرف C في صورة أميد، والسلسلتان الجانبيتان لـ Gln و Asn أميديتان. وتُشكّل ذرتا كبريت السيستئين رابطة ثنائي الكبريتيد، لذا لا توجد مجموعات ثيول حرة.

تقع الصورة المتعادلة كهربياً بين فقدان بروتون مجموعة الأمونيوم عند الطرف N وفقدان البروتون الفينولي لـ Tyr. ولذلك

$$pI = \frac{8.0 + 10.0}{2} = 9.0.$$

وبصورة أكثر صراحةً، فإن متوسط الشحنة وفق نموذج التأين المعطى هو

$$\bar{z} = \frac{1}{1 + 10^{pH-8.0}} - \frac{1}{1 + 10^{10.0-pH}}.$$

عند $\text{pH} = 9.0$ ، يكون مقدار كل من المساهمتين الموجبة والسالبة $1/11$ ، ومن ثم $\bar{z} = 0$.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.