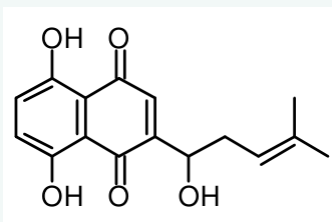


المسألة 1: اصطناع مركبات ذات خصائص تساعد على التئام الجروح



الشيكونين مركب أحمر يوجد في جذور نبات *Lithospermum erythrorhizon* الذي ينمو في آسيا. استُخدمت مستخلصات الجذر قرونًا في الطب الشعبي، وتُستخدم اليوم في مراهم لالتئام الجروح.



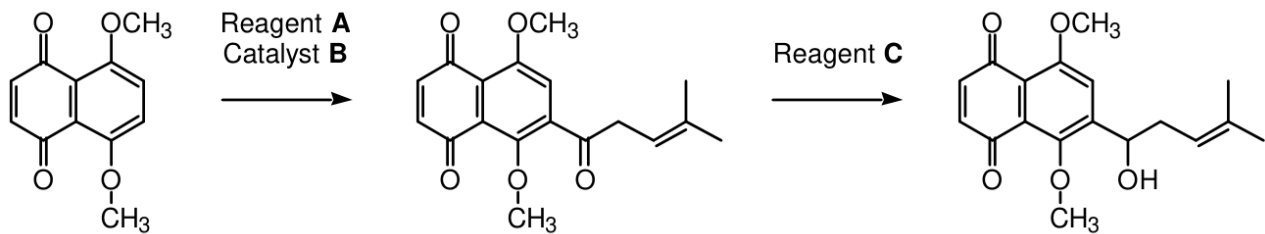
الشيكونين

1.1 كم عدد المتماكبات الفراغية الممكنة للشيكونين؟

1.2 هل لجميع المتماكبات الفراغية للشيكونين درجة الانصهار نفسها؟ ضع علامة X.

نعم	لا
-----	----

يمثل التسلسل الآتي جزءًا من مسار اصطناع الشيكونين:



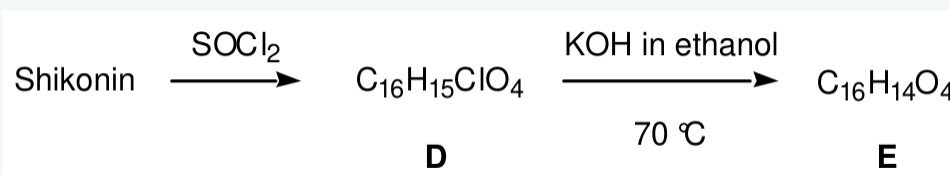
1.3 ارسم الصيغة البنائية للكاشف A.

1.4 حدّد الاسم الصحيح للكاشف A وفق تسمية IUPAC (بوضع علامة X في مربع الاختيار المناسب).

☐	كلوريد 2-ميثيل-2-بنتينويل
☐	1-كلورو-4-ميثيل-3-بنتين
☐	كلوريد 4-ميثيل-3-بنتينويل
☐	4-ميثيل-3-بنتين-1-ول
☐	كلوريد 4,4-ثنائي ميثيل-3-بيوتينويل

1.5 اكتب الصيغة الجزيئية للكاشف C.

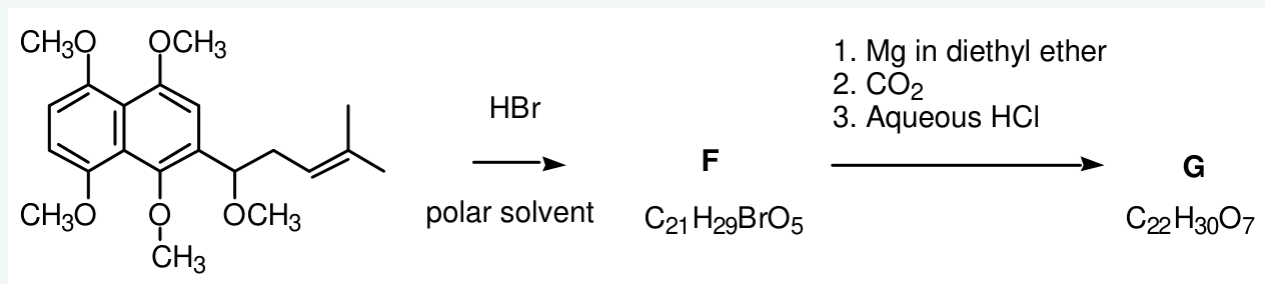
اصطنعت نظائر عديدة للشيكونين بهدف الحصول على مركبات أشد فعالية. ويُعرض أدناه أحد تسلسلات التفاعلات:



1.6 ارسم الصيغة البنائية للمركب E.

1.7 كم عدد المتماكبات الفراغية الممكنة للمركب E، إن وُجدت

فيما يأتي مسار آخر للحصول على نظائر مفيدة للشيكونين:



1.8 ارسم الصيغة البنائية للمركب F.

1.9 ارسم الصيغة البنائية للمركب G.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 1.1: متماكبان فراغيان، يشكّان زوجاً من المتماكبات المرآتية.

• 1.2: نعم. ضع علامة X تحت «نعم».

- **1.3: A** هو كلوريد 4-ميثيل بنت-3-ينويل، SMILES: ClC(=O)CH2CH=C(CH3)2.
- **1.4:** ضع علامة عند الخيار الثالث: كلوريد 4-ميثيل-3-بنتينويل. CC(C)=CCC(=O)Cl.
- **1.5: C**، NaBH4، بوروهيدريد الصوديوم. SMILES: [Na+].[BH4-].
- **1.6: E** هو 5,8-ثنائي هيدروكسي-2-(4-ميثيل بنتا-1,3-ديين-1-يل)نفثالين-1,4-ديون. سلسلته الجانبية هي -CH=CH-CH=C(CH3)2. SMILES: O=C1C(C=CC=C(C)C)=CC(=O)c2c(O)ccc(O)c21.
- **1.7:** متماكبان فراغيان، بالتشكيلين (1E) و (1Z) للرابطة المزدوجة في السلسلة الجانبية الأقرب إلى الحلقة.
- **1.8: F** هو 2-(4-برومو-1-ميثوكسي-4-ميثيل بنتيل)-1,4,5,8-رباعي ميثوكسي نفثالين. SMILES: COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CCC(Br)(C)C)cc(OC)c12.
- **1.9: G** هو حمض 5-ميثوكسي-2,2-ثنائي ميثيل-5-(1,4,5,8-رباعي ميثوكسي نفثالين-2-يل)البنتانويك. SMILES: COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CCC(C)(C)C(=O)O)cc(OC)c12.

الحل

1.1

ترتبط ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل الكحولية في السلسلة الجانبية بأربع مستبدلات مختلفة:

- مجموعة هيدروكسيل.
- ذرة هيدروجين.
- حلقة النفثوكينون المستبدلة.
- بقية السلسلة، -CH2-CH=C(CH3)2.

لذلك فهي مركز مولد للتماكب الفراغي. ولا توجد مراكز أخرى مولدة للتماكب الفراغي، كما لا يمكن لألكن السلسلة الجانبية أن يُظهر تماكبات E/Z ، لأن إحدى ذرتي الكربون فيه تحمل مجموعتي ميثيل متماثلتين.

وعليه،

$$N_{\text{التماكبات الفراغية}} = 2^1 = \boxed{2}.$$

التشكيلان هما:

المتماكب الفراغي	SMILES المحددة للتماكب
(R)-شيكونين	<chem>O=C1C([C@H](O)CC=C(C)C)=CC(=O)c2c(O)ccc(O)c21</chem>
(S)-شيكونين، ويسمى أيضاً الألكانين	<chem>O=C1C([C@@H](O)CC=C(C)C)=CC(=O)c2c(O)ccc(O)c21</chem>

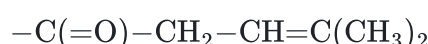
1.2

المتماكبان الفراغيان متماكبان مرآتيان. وتكون درجات انصهار المتماكبات المرآتية النقية متطابقة في ظروف متناظرة غير كيرالية، لذا فالإجابة نعم.

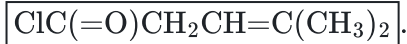
قد تكون للخليط الراسيمي درجة انصهار مختلفة، لكنه خليط من هذين المتماكبين الفراغيين وليس متماكباً فراغياً إضافياً.

1.3

يُدخل التحول الأول المجموعة



إلى الحلقة العطرية. وهذا تفاعل أسيلة فريدل-كرافتس، لذا يُحصل على كلوريد الحمض المطلوب باستبدال الكلور بالرابطة المتصلة بالحلقة العطرية:



وهذا هو كلوريد 4-ميثيل بنت-3-ينويل، A، وصيغة SMILES له CC(C)=CCC(=O)Cl.

المادة الابتدائية هي 5,8-ثنائي ميثوكسي نفتالين-1,4-ديون، وصيغة SMILES لها

O=C1C=CC(=O)c2c(OC)ccc(OC)c21. وناتج الأسيلة هو 5,8-ثنائي ميثوكسي-6-(4-ميثيل بنت-3-ينويل)

ينويل(نفتالين-1,4-ديون، وصيغة SMILES له O=C1C=CC(=O)c2c(OC)c(C(=O)CC=C(C)C)cc(OC)c21.

المعادلة الموزونة هي



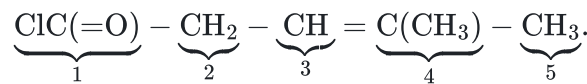
يُعزَّز الحفاز B الأسيلة الإلكترونية. ويؤدي إحلال مجموعة الأسيل محل ذرة هيدروجين عطرية إلى تحرير كلوريد الهيدروجين، وصيغة

SMILES له Cl.

في الرسم المطلوب، أظهر مجموعة كربونيل كلوريد الحمض مرتبطةً بـ CH_2-CH=C(CH_3)_2.

1.4

رقِّم السلسلة بدءاً من ذرة كربون مجموعة الكربونيل في كلوريد الحمض:

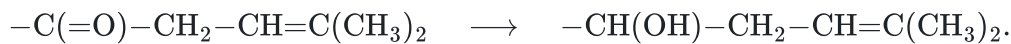


تتكون السلسلة الأم من خمس ذرات كربون، وتبدأ الرابطة المزدوجة عند ذرة الكربون 3، وتقع مجموعة الميثيل المستبدلة عند ذرة الكربون 4.

لذلك اختر كلوريد 4-ميثيل-3-بنتينويل، وهو الخيار الثالث. والصيغة النظامية الحديثة لاسمه هي كلوريد 4-ميثيل بنت-3-ينويل.

1.5

التغير الصافي الموضَّح هو اختزال كيتون السلسلة الجانبية إلى كحول ثانوي:

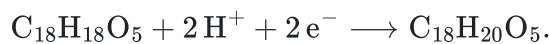


الكاشف المعهود لهذا التحول هو بوروهيدريد الصوديوم:

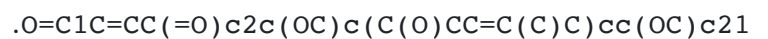


وصيغة SMILES له [Na+].[BH4-].

تؤدي إضافة الهيدريد إلى ذرة كربون الكربونيل إلى تكوين ألكوكسيد؛ ثم تؤدي البروتنة إلى تكوين الكحول. ونصف المعادلة الموزون للاختزال العضوي هو



الناتج هو 6-(1-هيدروكسي-4-ميثيل بنت-3-ين-1-يل)-5,8-ثنائي ميثوكسي نفتالين-1,4-ديون، وصيغة SMILES له



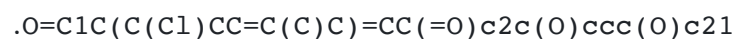
عند استخدام كواشف وظروف غير كيرالية، يُولد الاختزال زوجاً راسيمياً عند المركز الجديد المولّد للتماكب الفراغي والحامل لمجموعة الكحول.

1.6

يُجَلَّ كلوريد الثيونيل، SOCl_2، وصيغة SMILES له O=S(Cl)Cl، الكلور محل مجموعة الهيدروكسيل الكحولية في السلسلة الجانبية.

وهذا يتفق مع الصيغة المعطاة للمركب D: فاستبدال OH بـ Cl يحوّل C_{16}H_{16}O_5 إلى C_{16}H_{15}ClO_4.

وعليه فإن D هو 2-(1-كلورو-4-ميثيل بنت-3-ين-1-يل)-5,8-ثنائي هيدروكسي نفتالين-1,4-ديون، وصيغة SMILES له



معادلة الاستبدال الموزونة هي

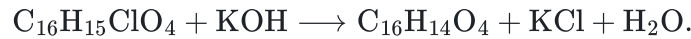


الناتجان الجانبيان الغازيان هما ثنائي أكسيد الكبريت، O=S=O، وكلوريد الهيدروجين، Cl.

يؤدي تسخين **D** مع هيدروكسيد البوتاسيوم، $[+K] \cdot [-OH]$ ، في الإيثانول، CCO ، إلى حذف كلوريد الهيدروجين من أول ذرتي كربون في السلسلة الجانبية. يغادر الكلور ذرة الكربون المجاورة للحلقة، ويُنتزع الهيدروجين من ذرة كربون مجموعة الميثيلين المجاورة:



معادلة الحذف الموزونة هي



الناتجان الجانبيان هما كلوريد البوتاسيوم، $[+K] \cdot [-Cl]$ ، والماء، O .

لذلك ارسم **E** بالإبقاء على حلقة النفثوكينون ومجموعتي الهيدروكسيل الفينوليتين، واستبدال سلسلة الشيكونين الجانبية بالمجموعة



البنية الكاملة هي **5,8-ثنائي هيدروكسي-2-(4-ميثيل بنتا-1,3-ديين-1-يل)نفثالين-1,4-ديون**، وصيغة SMILES لها



1.7

تحمل كل ذرة كربون في الرابطة المزدوجة المتشكّلة حديثاً مستبدلين مختلفين:

- على ذرة الكربون الأقرب إلى الحلقة: مجموعة النفثوكينون والهيدروجين.
- على ذرة الكربون الأخرى: بقية السلسلة غير المشبعة والهيدروجين.

لذلك فهي تُظهر التماكب الفراغي E/Z . ولا تزال الرابطة المزدوجة الأبعد تحمل مجموعتي ميثيل متماثلتين على إحدى ذرتي الكربون، لذا لا تُسهم بأي تشكيلات إضافية. وقد أصبح المركز الأصلي المولد للتماكب الفراغي مستوياً.

ومن ثم،

$$N_{\text{التماكبات الفراغية}} = 2.$$

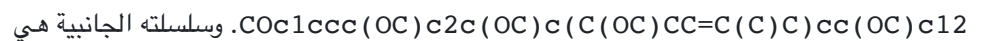
المتماكب الفراغي للمركب E	المحددة للتماكب SMILES
5,8-ثنائي هيدروكسي-2-(1E)-4-ميثيل بنتا-1,3-ديين-1-يل[نفثالين-1,4-ديون	$O=C1C(/C=C/C=C(C)C)=CC(=O)c2c(O)ccc(O)c21$
5,8-ثنائي هيدروكسي-2-(1Z)-4-ميثيل بنتا-1,3-ديين-1-يل[نفثالين-1,4-ديون	$O=C1C(/C=C\C=C(C)C)=CC(=O)c2c(O)ccc(O)c21$

في رسم E ، تقع الحلقة وبقية السلسلة على جانبيين متقابلين من الرابطة المزدوجة الجديدة: وفي رسم Z ، تقعان على الجانب نفسه. ويؤدي الدوران حول الرابطة الأحادية الفاصلة إلى تماكبات توافقية، وهي ليست تماكبات فراغية تشكيلية إضافية.

1.8

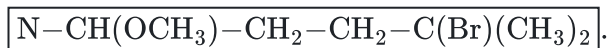
لنرمز بـ N إلى مجموعة **1,4,5,8-رباعي ميثوكسي نفثالين-2-يل**.

المركب الابتدائي هو **1,4,5,8-رباعي ميثوكسي-2-(1-ميثوكسي-4-ميثيل بنت-3-ين-1-يل)نفثالين**، وصيغة SMILES له

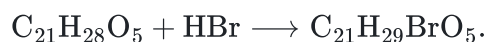


يُضاف بروميد الهيدروجين، Br ، إلى الألكين بألية أيونية في المذيب القطبي المذكور. وتؤدي البروتنة إلى وضع الشحنة الموجبة على ذرة الكربون الحاملة لمجموعتي الميثيل، فيتكون الكربوكاتيون الثلاثي الأكثر استقراراً. ثم يرتبط البروميد، $[Br^-]$ ، بتلك الذرة.

لذلك تكون السلسلة الجانبية للناتج الموافق لقاعدة ماركوفنيكوف هي



المعادلة الموزونة هي



وهذا يطابق الصيغة المعطاة للمركب **F**. وعلى وجه الخصوص، فإن عدم تغير عدد ذرات الكربون والأكسجين يدعم إضافة بروميد الهيدروجين مع الاحتفاظ بمجموعات الميثوكسي الخمس جميعها.

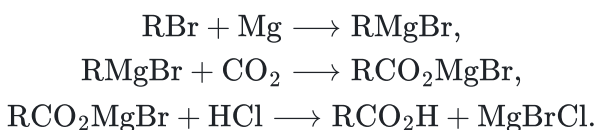
وعليه فإن **F** هو **2-(4-برومو-1-ميثوكسي-4-ميثيل بنتيل)-1,4,5,8-رباعي ميثوكسي نفتالين**، وصيغة SMILES له COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CCC(Br)(C)C)cc(OC)c12.

في الرسم، استبدل الرابطة المزدوجة الأصلية في السلسلة الجانبية برابطة أحادية، وضع البروم على ذرة الكربون الحاملة لمجموعتي الميثيل، وأضف الهيدروجين إلى ذرة كربون الألكين الأخرى.

1.9

يندرج المغنيسيوم في الرابطة بين الكربون والبروم لتكوين كاشف غرينيارد. ويُنشئ التفاعل مع ثنائي أكسيد الكربون رابطة بين الكربون والكربون مع ذرة كربون ثنائي أكسيد الكربون؛ ثم تؤدي المعالجة بحمض مائي إلى تكوين الحمض الكربوكسيلي.

إذا رمزنا بـ R إلى المجموعة العضوية المتبقية عند إزالة البروم من **F**، فإن الخطوات الموزونة هي



يمكن تمثيل المركبات الوسيطة المعنية تمثيلاً صورياً كما يأتي:

المركب الوسيط	SMILES
بروميد ألكيل المغنيسيوم المشتق من F	<chem>COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CCC(C)(C)[Mg]Br)cc(OC)c12</chem>
كربوكسيلات بروميد المغنيسيوم المقابلة له	<chem>COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CCC(C)(C)C(=O)O[Mg]Br)cc(OC)c12</chem>

تُظهر صيغ SMILES هذه الاتصال الصوري بين الذرات. وهي لا تحدّد التناسق مع الإيثر أو التجمع الموجود في محلول غرينيارد. صيغة إيثر ثنائي الإيثيل هي CCOCC؛ وصيغة ثنائي أكسيد الكربون هي O=C=O.

المعادلة الإجمالية الموزونة هي



حيث يمكن تمثيل هاليد المغنيسيوم المختلط أيونياً بالصيغة $[Mg+2] \cdot [Br-] \cdot [Cl-]$.

وبالتالي تكون السلسلة الجانبية للناتج هي



تأتي ذرة الكربون الإضافية وذرتا الأكسجين الإضافيتان من ثنائي أكسيد الكربون؛ وتوفّر البروتنة ذرة الهيدروجين الإضافية. وهذا يعطي الصيغة المذكورة تماماً، C_{22}H_{30}O_7.

وعليه فإن **G** هو **حمض 5-ميثوكسي-2,2-ثنائي ميثيل-5-(1,4,5,8-رباعي ميثوكسي نفتالين-2-يل)البنتانويك**، وصيغة SMILES له COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CCC(C)(C)C(=O)O)cc(OC)c12.

لم يُحدّد التشكيل الفراغي للمركز الابتدائي المولّد للتماكب الفراغي والحامل لمجموعة الميثوكسي في الرسم المعطى، لذا تُرك أيضاً غير محدد في صيغتي SMILES للمركبين **F** و **G**. أما ذرة الكربون الحاملة لمجموعتي الميثيل فليست مركزاً مولّداً للتماكب الفراغي.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 2: جسر بين الدنمارك والسويد



في 1 يوليو 2000، افتُتح رسمياً ممر يجمع بين نفق وجسر ويربط الدنمارك بالسويد. ويتكون من نفق يمتد من كوبنهاغن إلى جزيرة اصطناعية، وجسر يمتد من الجزيرة إلى مالمو في السويد. ومادتا البناء الرئيسيتان المستخدمتان هما الخرسانة والفولاذ. تتناول هذه المسألة التفاعلات الكيميائية المتعلقة بإنتاج هذه المواد وتدهورها.

تُنتج الخرسانة من خليط من الأسمنت والماء والرمل والحصى الصغير. ويتكون الأسمنت أساساً من سيليكات الكالسيوم وألومينات الكالسيوم التي تتشكل بتسخين الطين والحجر الجيري وطحنهما. وفي المراحل اللاحقة من إنتاج الأسمنت، تُضاف كمية صغيرة من الجبس، $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ، لتحسين تصلب الخرسانة لاحقاً. وقد يؤدي استخدام درجات حرارة مرتفعة في المرحلة النهائية من الإنتاج إلى تكوّن نصف الهيدرات غير المرغوب فيه، $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. تأمل التفاعل الآتي:



تتطبق البيانات الديناميكية الحرارية الآتية عند 25 °C، والضغط القياسي: 1.00 bar:

المركب	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	S° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-2021.0	194.0
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-1575.0	130.5
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.8	188.6

ثابت الغازات: $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

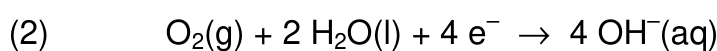
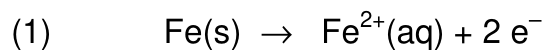
$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$.

2.1 احسب ΔH° (بوحدة kJ) لتحويل 1.00 kg من $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ إلى نصف الهيدرات $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{s})$. هل هذا التفاعل ماص للحرارة أم طارد لها؟

2.2 احسب ضغط الاتزان (بوحدة bar) لبخار الماء في وعاء مغلق يحتوي على $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ و $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ و $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ عند 25°C .

2.3 احسب درجة الحرارة التي يكون عندها ضغط بخار الماء عند الاتزان bar 1.00 في النظام الموصوف في المسألة 2-2. افترض أن ΔH° و ΔS° لا يعتمدان على درجة الحرارة.

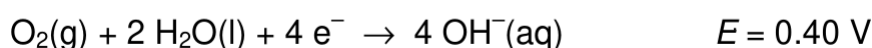
يرتبط تآكل الفلزات بتفاعلات كهروكيميائية. وينطبق ذلك أيضًا على تكوّن الصدأ على أسطح الحديد، حيث تكون تفاعلات الأقطاب الأولية عادةً كما يأتي:



أُنشئت خلية كهروكيميائية تجري فيها تفاعلات الأقطاب هذه. ودرجة الحرارة هي 25°C . تُمثّل الخلية بمخطط الخلية الآتي:



جهود الأقطاب القياسية (عند 25°C):



عامل نرنست: $RT \ln 10 / F = 0.05916$ فولت (عند 25°C)

ثابت فاراداي: $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$

2.4 احسب القوة الدافعة الكهربائية القياسية (جهود الخلية القياسي)، E° ، عند 25°C .

2.5 اكتب التفاعل الكلي الذي يحدث أثناء تفريغ الخلية في الظروف القياسية.

2.6 احسب ثابت الاتزان عند 25°C للتفاعل الكلي للخلية.

2.7 يُترك التفاعل الكلي المذكور أعلاه ليجري لمدة 24 ساعة في الظروف القياسية وعند تيار ثابت مقداره 0.12 A. احسب كتلة Fe التي تحولت إلى Fe^{2+} بعد 24 ساعة. يمكن افتراض وجود الأكسجين والماء بوفرة.

2.8 احسب E للخلية عند 25°C في الظروف الآتية:

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0.015 \text{ M}, \quad \text{pH}_{\text{الخلية الأيمن}} = 9.00, \quad p(\text{O}_2) = 0.700 \text{ bar}.$$

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

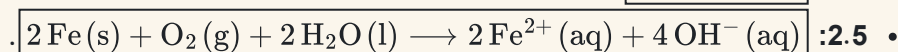
الإجابات

• **2.1** $\Delta H^\circ = +484 \text{ kJ}$ لكل 1.00 kg من الجبس؛ التفاعل ماص للحرارة.

• **2.2** $p(\text{H}_2\text{O}) = 8.15 \times 10^{-3} \text{ bar}$

• **2.3** $T = 379.7 \text{ K} = 106.5^\circ\text{C}$

• **2.4** $E^\circ = 0.84 \text{ V}$



• **2.6** $K = 6.2 \times 10^{56}$ ، بلا أبعاد، للتفاعل المكتوب في 2.5.

• **2.7** $m(\text{Fe}) = 3.0 \text{ g}$

. $E = 1.19 \text{ V}$:2.8 •

الحل

الهويات الكيميائية المستخدمة في جميع أجزاء الحل هي:

المادة أو النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	كبريتات الكالسيوم ثنائية الهيدرات (الجبس)	<chem>S(=O)(=O)[O-].[O].[O-].[Ca+2]</chem>
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	كبريتات الكالسيوم نصف المائية	<chem>S(=O)(=O)[O-].[Ca+2].[O-]S(=O)(=O)[O-].[Ca+2]</chem> <chem>(=O)[O-].[O]</chem>
H_2O	الماء	<chem>O</chem>
O_2	ثنائي الأكسجين	<chem>O=O</chem>
Fe^{2+}	أيون الحديد الثنائي	<chem>[Fe+2]</chem>
OH^-	أيون الهيدروكسيد	<chem>[OH-]</chem>
Fe	الحديد	<chem>[Fe]</chem>
Pt	البلاتين	<chem>[Pt]</chem>

تحدد تمثيلات SMILES للهيدرات المكونات، ولا تحدد التراص البلوري أو الهندسة التناظرية. ويمثل مُدخل نصف الهيدرات **وحدتي صيغة**، بما يعطي جزيء ماء واحداً. ولا تصف تمثيلات SMILES للذرات الشبكات الفلزية، كما لا تحدد تمثيلات SMILES الأطوار الفيزيائية.

2.1

تفاعل نزع ماء التبلور هو



باستخدام إنتالبيات التكوين،

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}H^{\circ} &= \sum \nu \Delta_{\text{f}}H^{\circ}_{\text{الناتج}} - \sum \nu \Delta_{\text{f}}H^{\circ}_{\text{المفاعلات}} \\ &= (-1575.0) + \frac{3}{2}(-241.8) - (-2021.0) \\ &= +83.3 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

باستخدام الكتل المولية الذرية المتعارف عليها،

$$M(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 40.08 + 32.06 + 4(16.00) + 2[2(1.008) + 16.00] = 172.172 \text{ g mol}^{-1}.$$

وعليه،

$$n = \frac{1000 \text{ g}}{172.172 \text{ g mol}^{-1}} = 5.808 \text{ mol},$$

و

$$\Delta H^\circ = (5.808 \text{ mol})(83.3 \text{ kJ mol}^{-1}) = \boxed{+484 \text{ kJ}}.$$

تعني القيمة الموجبة لتغير الانتالبي أن الحرارة تُمتص: فالتفاعل ماص للحرارة.

2.2

للتفاعل نفسه،

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= 130.5 + \frac{3}{2}(188.6) - 194.0 \\ &= 219.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

عند $T = 298.15 \text{ K}$

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \\ &= 83300 - (298.15)(219.4) \\ &= 17885.9 \text{ J mol}^{-1}.\end{aligned}$$

ومن ثم يكون ثابت الاتزان اللابُعدي

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left[-\frac{17885.9}{(8.314)(298.15)}\right] = 7.35 \times 10^{-4}.$$

فاعلية كل من المادتين الصلبتين النقيتين تساوي الواحد. وبمعاملة البخار بوصفه غازاً مثاليًا،

$$K_p = \left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p^\circ}\right)^{3/2}, \quad p^\circ = 1.00 \text{ bar}.$$

إذن،

$$p(\text{H}_2\text{O}) = p^\circ K_p^{2/3} = (1.00 \text{ bar})(7.35 \times 10^{-4})^{2/3} = \boxed{8.15 \times 10^{-3} \text{ bar}}.$$

2.3

عندما يساوي ضغط بخار الماء عند الاتزان الضغط القياسي،

$$K_p = \left(\frac{1.00 \text{ bar}}{1.00 \text{ bar}}\right)^{3/2} = 1.$$

وبالتالي، $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p = 0$. ومع عدم اعتماد الإنثالبي والإنتروبيا على درجة الحرارة،

$$0 = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ,$$

فيكون

$$T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{83300 \text{ J mol}^{-1}}{219.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 379.67 \text{ K}.$$

وعليه،

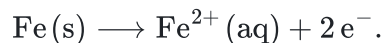
$$\boxed{T = 379.7 \text{ K} = 106.5^\circ \text{C}}.$$

2.4

للزوج الأكسجيني جهد اختزال قياسي أكثر إيجابية، لذا يُختزل الأكسجين عند المهبط:



يتأكسد الحديد عند المصعد:



جهد الاختزال المدرج في الجدول لزوج الحديد هو -0.44 V . إذن،

$$E_{\text{الخلية}}^\circ = E_{\text{المهبط}}^\circ - E_{\text{المصعد، الاختزال}}^\circ = 0.40 - (-0.44) = \boxed{0.84 \text{ V}}.$$

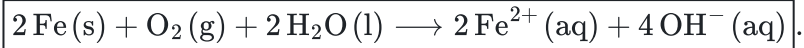
لا تُضرب جهود الأقطاب في المعاملات عند ضرب أنصاف التفاعلات لموازنة الإلكترونات.

2.5

بضرب نصف تفاعل أكسدة الحديد في اثنين نحصل على



بإضافة نصف تفاعل اختزال الأكسجين تُلغى الإلكترونات الأربعة من طرفي المعادلة:



كل من الذرات والشحنة الكلية متوازن. ويثبت جهد الخلية القياسي الموجب أن هذا هو اتجاه التفريغ التلقائي في الظروف القياسية.

2.6

للتفاعل الكلي كما كُتب في 2.5، ينتقل $n = 4$ مول من الإلكترونات لكل مول من التفاعل. وبالجمع بين

$$\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ \quad \text{و} \quad \Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

نحصل على

$$\log_{10} K = \frac{nFE^\circ}{RT \ln 10} = \frac{nE^\circ}{0.05916 \text{ V}}.$$

وعليه،

$$\log_{10} K = \frac{4(0.84)}{0.05916} = 56.795,$$

و

$$K = 10^{56.795} \approx 6.2 \times 10^{56}.$$

تقابل هذه القيمة اللابعدية تحديداً المعادلة التي تتضمن ذرتي حديد في 2.5.

2.7

الشحنة المارة هي

$$q = It = (0.12 \text{ C s}^{-1})(24 \times 3600 \text{ s}) = 10368 \text{ C}.$$

يُطلق كل مول من الحديد يتحول إلى الحديد الثنائي مولين من الإلكترونات، لذا

$$n(\text{Fe}) = \frac{q}{2F} = \frac{10368 \text{ C}}{2(96485 \text{ C mol}^{-1})} = 0.0537286 \text{ mol}.$$

باستخدام $M(\text{Fe}) = 55.85 \text{ g mol}^{-1}$

$$m(\text{Fe}) = (0.0537286)(55.85) \text{ g} = 3.0007 \text{ g}.$$

وبالتقريب وفق دقة قيمة التيار،

$$m(\text{Fe}) = 3.0 \text{ g}.$$

2.8

عند 25°C ، باستخدام $\text{p}K_w = 14.00$

$$\text{pOH} = 14.00 - \text{pH} = 14.00 - 9.00 = 5.00,$$

فيكون

$$[\text{OH}^{-}] = 10^{-5.00} \text{ mol L}^{-1}.$$

للتفاعل الكلي في 2.5، يكون حاصل التفاعل

$$Q = \frac{a(\text{Fe}^{2+})^2 a(\text{OH}^{-})^4}{p(\text{O}_2)/p^\circ}.$$

فاعلية كل من الحديد النقي والماء السائل تساوي الواحد. وبتقريب فاعليات الأيونات المذابة إلى تراكيزها مقسومة على $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$

$$Q = \frac{(0.015)^2 (10^{-5})^4}{0.700} = 3.2143 \times 10^{-24}.$$

تعطي معادلة نرنست، مع $n = 4$,

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{0.05916 \text{ V}}{4} \log_{10} Q \\ &= 0.84 \text{ V} - \frac{0.05916 \text{ V}}{4} \log_{10}(3.2143 \times 10^{-24}) \\ &= 0.84 \text{ V} + 0.34746 \text{ V} \\ &= 1.18746 \text{ V}. \end{aligned}$$

إذن،

$$E = 1.19 \text{ V}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 3: الكيمياء الحيوية غير العضوية

يُعدّ المعقدّ المربعّ المستوي سيس-ثنائي أمين ثنائي كلورو البلاتين(II) دواءً مهمًّا لعلاج بعض أنواع السرطان.

3.1 ارسم بنيتي سيس-وترانس-ثنائي أمين ثنائي كلورو البلاتين(II)، وسمّ كل بنية بأنها سيس أو ترانس.

يوجد أيضًا عدد من المركّبات الأيونية التي لها الصيغة الأولية $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$.

3.2 اكتب الصيغ الجزيئية لجميع المركّبات الأيونية الممكنة التي تستوفي الشروط الآتية: كل مركّب له

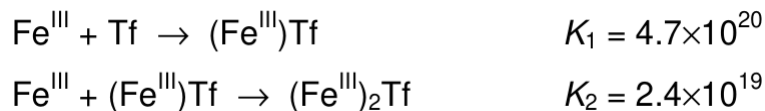
(1) الصيغة الأولية $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ، (2) أنيون وكاتيون، ويتكوّن من معقدّات بلاتين(II) منفصلة أحادية القسيمة ذات هندسة مربعة مستوية، (3) نوع واحد فقط من الكاتيونات ونوع واحد من الأنيونات. يجب أن تُبيّن الإجابة بوضوح تركيب كل كيان معقدّ منفصل من البلاتين(II) في كل مركّب

3.3 كم عدد إلكترونات $5d$ في أيون البلاتين(II)؟

يمكن اعتبار مخطّط انشطار طاقات مدارات التكافؤ d لمعدّ مربع مستوي مشتقًا من مخطّط معقدّ ثماني السطوح تزول فيه تأثيرات الفلز-الربيطه الناشئة عن الربيطتين المتناسقتين على امتداد المحور z ، بينما تصبح الروابط مع الربيطات الأربع المتبقية (المتناسقة على امتداد المحورين x و y) أقوى.

3.4 أيّ مدارات $5d$ الخمسة تكون طاقته الأعلى (أي يكون الأقل احتمالًا لأن تشغله الإلكترونات) في الحالة العامة لمعدّ $\text{Pt}(\text{II})$ مربع مستوي؟

ترانسفيرين المصل (اختصاره: Tf) بروتين أحادي القسيمة، وظيفته الرئيسية في جسم الإنسان نقل الحديد(III). يمكن لكل جزيء ترانسفيرين أن يرتبط بأيوني حديد(III) كحدّ أقصى، بثابتي ارتباط متتابعين K_1 و K_2 في الظروف الحيوية، باستثناء أن درجة الحرارة هي 25°C ، وذلك وفق التفاعلات الآتية:



في البروتين ثنائي الحديد، $(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}$ ، يرتبط أيونا الحديد(III) بموقعين متشابهين، لكن غير متطابقين، ويمكن ترميز ناتجَي البروتين أحادي الحديد الممكنين، $(\text{Fe}^{\text{III}})\text{Tf}$ ، بالرمزين $\{\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{Tf}\}$ و $\{\text{Tf} \cdot \text{Fe}^{\text{III}}\}$. ويُعطى تناسب وفرتهما عند الاتزان بالثابت

$$K = [\{\text{Tf} \cdot \text{Fe}^{\text{III}}\}] [\{\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{Tf}\}]^{-1} = 5.9.$$

3.5 احسب قيمتي الثابتين $K_1' = [\{\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{Tf}\}] [\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1} [\text{Tf}]^{-1}$ و $K_1'' = [\{\text{Tf} \cdot \text{Fe}^{\text{III}}\}] [\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1} [\text{Tf}]^{-1}$ على الترتيب، الموافقين لتكوّن كل صورة أحادية الحديد من الترانسفيرين.

3.6 احسب قيمتي الثابتين $K_2' = [(\text{Fe}^{\text{III}})_2 \text{Tf}] [\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1} [\{\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{Tf}\}]^{-1}$ و $K_2'' = [(\text{Fe}^{\text{III}})_2 \text{Tf}] [\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1} [\{\text{Tf} \cdot \text{Fe}^{\text{III}}\}]^{-1}$ على الترتيب، الموافقين لتكوّن الترانسفيرين ثنائي الحديد من كل صورة من الصورتين أحاديّتي الحديد.

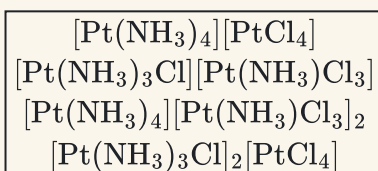
تُحيط بأيون الحديد(III) المرتبط في كل موقع ارتباط ست ذرات مانحة من ربيطات مختلفة. إذ تتناسق ذرتا أكسجين من أنيون كربونات مع الفلز، كما تتناسق السلاسل الجانبية للأحماض الأمينية الآتية من البنية الأولية للبروتين مع أيون الحديد(III)، بذرة مانحة محتملة واحدة من كل منها: بقية أسبارتات واحدة، وبقية هستيدين واحدة، وبقية تيروزين.

3.7 ما العدد الكلي لذرات الأكسجين المانحة التي تحيط بأيون حديد(III) ذي عدد تناسق 6 في الترانسفيرين؟

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 3.1:** كلا المعقّدين مربّع مستوي. في **السيسبلاتين**، تكون ربيطتا الأمين متجاورتين، بزاوية 90° : وفي **الترانسبلاتين**، تكونان متقابلتين، بزاوية 180° . وترد صيغتهما بترميز SMILES الكيميائي الفراغي في الحل.
- 3.2:** توجد أربعة مركّبات أيونية:



- 3.3:** 8 إلكترونات: البلاتين(II) هو $5d^8$.

- 3.4:** $5d_{x^2-y^2}$.

- 3.5:** $K_1' = 6.8 \times 10^{19} \text{ L mol}^{-1}$ ، $K_1'' = 4.0 \times 10^{20} \text{ L mol}^{-1}$.

- 3.6:** $K_2' = 1.7 \times 10^{20} \text{ L mol}^{-1}$ ، $K_2'' = 2.8 \times 10^{19} \text{ L mol}^{-1}$.

- 3.7:** 5 ذرات أكسجين مانحة.

الحل

3.1 — المتماكبان الهندسيان

الربيطات هي الأمونيا، NH_3 ، بترميز N SMILES، والكلوريد، Cl^- ، بترميز $[\text{Cl}-]$ SMILES. يحتوي كلا المعقّدين على بلاتين(II) رباعي التناسق ذي هندسة مربعة مستوية.

- **سيس-ثنائي أمين ثنائي كلوريد البلاتين(II)، السيسبلاتين:**

SMILES: $[\text{NH}_3] \rightarrow [\text{Pt}@\text{SP}1+2] (< - [\text{NH}_3]) (< - [\text{Cl}-]) < - [\text{Cl}-]$

ارسم البلاتين في مركز مربّع، مع ربيطتي الأمونيا في الأعلى وإلى اليمين، وربيطتي الكلوريد في الأسفل وإلى اليسار. ربيطتا الأمونيا متجاورتان؛ وربيطتا الكلوريد متجاورتان أيضًا.

- **ترانس-ثنائي أمين ثنائي كلوريد البلاتين(II)، الترانسبلاتين:**

SMILES: $[\text{NH}_3] \rightarrow [\text{Pt}@\text{SP}2+2] (< - [\text{NH}_3]) (< - [\text{Cl}-]) < - [\text{Cl}-]$

ارسم البلاتين في المركز، مع ربيطتي الأمونيا في الأعلى والأسفل، وربيطتي الكلوريد إلى اليسار واليمين. كل زوج من الربيطات المتماثلة متقابل.

تقع روابط البلاتين-الذرة المانحة الأربع جميعها في مستوى واحد. في صيغ SMILES التناسقية هذه، تشير الأسهم إلى روابط تناسقية من الرابطة إلى الفلز، وتحدد الواصفات SP@ الكيمياء الفراغية المربعة المستوية وفق ترتيب الذرات المجاورة كما كُتب.

3.2 — حصر المركبات الأيونية

يحتوي المعقد المربع المستوي أحادي القسيمة على أربع ربيطات مانحة. ومع وجود n من ربيطات الأمونيا المتعادلة و $n - 4$ من ربيطات الكلوريد، يكون تركيبه وشحنته

$$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_n\text{Cl}_{4-n}]^{n-2},$$

لأن البلاتين يسهم بشحنة +2، ويسهم كل كلوريد بشحنة -1.

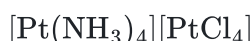
وعليه، فإن الاحتمالات المشحونة هي:

n	الأيون المعقد	الاسم	SMILES
4	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	رباعي أمين البلاتين(II)	<chem>[NH3]->([NH3]->([NH3]->[Pt+2]<-[NH3]</chem>
3	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$	ثلاثي أمين كلوريدو البلاتين(II)	<chem>[-Cl]->([NH3]->([NH3]->[Pt+2]<-[NH3]</chem>
1	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]^-$	أمين ثلاثي كلوريدو البلاتين(II)	<chem>[-Cl]->([-Cl]->([-Cl]->[Pt+2]<-[NH3]</chem>
0	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	رباعي كلوريدو البلاتين(II)	<chem>[-Cl]->([-Cl]->([-Cl]->[Pt+2]<-[-Cl]</chem>

المعقد الذي فيه $n = 2$ متعادل، ولا يمكنه بذاته توفير أي من الأيونين المطلوبين.

يوجد كاتيونان محتملان وأنيونان محتملان. وإقران كل كاتيون بكل أنيون واشتراط التعادل الكهربائي يعطي أربعة أملاح بالضبط:

1. رباعي كلوريدو البلاتينات(II) لرباعي أمين البلاتين(II)



SMILES: [NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[NH3].[Cl-]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]

2. أمين ثلاثي كلوريدو البلاتينات(II) لثلاثي أمين كلوريدو البلاتين(II)



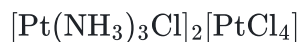
SMILES: [NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[Cl-].[NH3]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]

3. ثنائي(أمين ثلاثي كلوريدو البلاتينات(II) لرباعي أمين البلاتين(II)



SMILES: [NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[NH3].[NH3]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]

4. رباعي كلوريدو البلاتينات(II) لثنائي(ثلاثي أمين كلوريدو البلاتين(II)



SMILES: [NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[Cl-].[NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[Cl-]

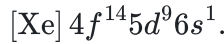
يحتوي المركبان الأولان على البلاتين والأمونيا والكلوريد بنسبة 4 : 4 : 2؛ أمّا المركبان الأخيران فنسبتهما 6 : 6 : 3. وتختزل كلتا النسبتين إلى النسبة الأولية المطلوبة 2 : 2 : 1.

هذا الحصر شامل ضمن مجموعة الربيطات المذكورة: توفر الصيغة الأولية أربع ربيطات أحادية السن بالضبط لكل ذرة بلاتين، لذا يجب أن تكون جميعها متناسقة للحفاظ على معقدات رباعية التناسق أحادية القسيمة. جميع مراكز البلاتين أعلاه مربعة مستوية؛ وتفصل النقاط في صيغ SMILES للأملاح بين الأيونات.

3.3 — عدد إلكترونات 5d

أيون البلاتين(II)، Pt^{2+} ، له ترميز [Pt+2] SMILES.

للبلاتين المتعادل التوزيع الإلكتروني الآتي في الحالة الأرضية



تؤدي إزالة إلكترون 6s وإلكترون واحد من 5d إلى



إذن يحتوي الأيون على ثمانية إلكترونات 5d.

3.4 — المدار الأعلى طاقة

تقع الربيطات الأربع على امتداد المحورين x و y . وتتجه فصوص المدار $d_{x^2-y^2}$ نحوها مباشرةً، مما يولد أقوى تآثر مضاد للترابط من نوع σ بين الربيطات والفلز.

تقلل إزالة الربيطتين المحوريتين من التأثيرات التي تتضمن الاتجاه z ، بينما ترفع تقوية الروابط الأربع الواقعة في المستوى طاقة المستوى المشتق من $d_{x^2-y^2}$ بدرجة كبيرة على نحو خاص. ولذلك،

$$\boxed{\text{المدار الأعلى طاقة} = 5d_{x^2-y^2}}.$$

في البلاتين(II) المربع المستوي ذي التوزيع $5d^8$ ، يكون هذا المدار غير مشغول عادةً.

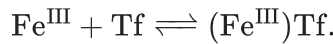
3.5 — ثابتا الارتباط للصورتين أحاديتي الحديد

أيون الحديد(III) هو Fe^{3+} ، وترميز SMILES له هو [Fe+3]. نحتفظ بالترميز Fe^{III} المستخدم في المسألة وباختصارها للبروتين. لا يمكن إعادة بناء صيغ SMILES الكاملة للترانسفيرين ومعدّاته مع الحديد انطلاقاً من النص المعطى، إذ لا يقدم تسلسل البروتين ولا بنية جزيئية كاملة.

نعرف التراكيـز

$$a = [Fe^{III} \cdot Tf], \quad b = [Tf \cdot Fe^{III}], \quad f = [Fe^{III}], \quad t = [Tf].$$

خطوة الارتباط العيانية الأولى هي



يشمل تركيز ناتجها **كلتا** صورتين أحاديتي الحديد. وبناءً على ذلك،

$$K_1 = \frac{a+b}{ft} = K'_1 + K''_1.$$

وتعطي نسبة الوفرة المعطاة أيضاً

$$K = \frac{b}{a} = \frac{K''_1}{K'_1} = 5.9.$$

بدمج هذه العلاقات،

$$K'_1 = \frac{K_1}{1+K}, \quad K''_1 = \frac{KK_1}{1+K}.$$

باستخدام $K_1 = 4.7 \times 10^{20}$ ،

$$K'_1 = \frac{4.7 \times 10^{20}}{6.9} = 6.8116 \times 10^{19} \simeq \boxed{6.8 \times 10^{19} \text{ L mol}^{-1}},$$

$$K''_1 = \frac{5.9(4.7 \times 10^{20})}{6.9} = 4.0188 \times 10^{20} \simeq \boxed{4.0 \times 10^{20} \text{ L mol}^{-1}}.$$

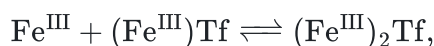
وفق التعريفات القائمة على التراكيز في السؤال، تعطي التراكيز بوحدة mol L^{-1} ثابت ارتباط بوحدة L mol^{-1} . أمّا نسبة الوفرة K فهي عديمة الأبعاد.

3.6 — ثابتا الارتباط لتكوّن الترانسفيرين ثنائي الحديد

لنضع

$$d = [(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}].$$

خطوة الارتباط العيانية الثانية هي



ومن ثمّ

$$K_2 = \frac{d}{f(a+b)}.$$

يشير الثابتان المجريان إلى كلّ من المتفاعلين أحاديي الحديد على حدة:

$$K'_2 = \frac{d}{fa}, \quad K''_2 = \frac{d}{fb}.$$

بما أن $b/a = K$

$$K'_2 = K_2 \frac{a+b}{a} = K_2(1+K),$$

و

$$K''_2 = K_2 \frac{a+b}{b} = K_2 \frac{1+K}{K}.$$

باستخدام $K_2 = 2.4 \times 10^{19}$

$$K'_2 = (2.4 \times 10^{19})(6.9) = 1.656 \times 10^{20} \simeq \boxed{1.7 \times 10^{20} \text{ L mol}^{-1}},$$

$$K''_2 = (2.4 \times 10^{19}) \frac{6.9}{5.9} = 2.8068 \times 10^{19} \simeq \boxed{2.8 \times 10^{19} \text{ L mol}^{-1}}.$$

للتحقّق من الاتساق، يجب أن يعطي كلّ من مساري الارتباط المجريين ثابت الاتزان الكلي نفسه:

$$\boxed{K'_1 K'_2 = K''_1 K''_2 = K_1 K_2}.$$

لا يتطلب هذا الاشتقاق افتراض استقلال موقعي الارتباط أحدهما عن الآخر.

3.7 — عدد ذرات الأكسجين المانحة

مساهمات الربيطات في الذرات المانحة هي:

الذرات المانحة عند مركز حديد واحد	SMILES	الربيطات أو البقية
ذرتا أكسجين	<chem>O=C([O-])[O-]</chem>	أيون الكربونات، CO_3^{2-}
ذرة أكسجين واحدة من مجموعة كربوكسيلات	<chem>CC(=O)[O-]*</chem>	السلسلة الجانبية للأسبارتات
ذرة نيتروجين واحدة من حلقة إيميدازول	<chem>Cc1cnc[nH]1*</chem>	السلسلة الجانبية للهستيدين
ذرة أكسجين واحدة من كل بقية	<chem>Cc1ccc([O-])cc1*</chem>	سلسلتان جانبيتان للثيروزين، تتناسقان على هيئة ثيروزينات

تشير * هنا إلى موضع الارتباط ببقية البروتين؛ وهذه صيغة SMILES لشظايا السلاسل الجانبية. تُظهر شظية الهستيدين متمكناً توتومرياً متعادلاً، توفّر فيه ذرة النيتروجين الحلقية غير المبرتنة الزوج الإلكتروني المنفرد المانح.

وعليه،

$$N_O = \underbrace{2}_{\text{الكربونات}} + \underbrace{1}_{\text{الأسبارتات}} + \underbrace{2}_{\text{بقايا التيروزين}} = \boxed{5}.$$

مع ذرة نيتروجين الهستيدين، تعطي هذه الذرات المانحة الست المحددة.

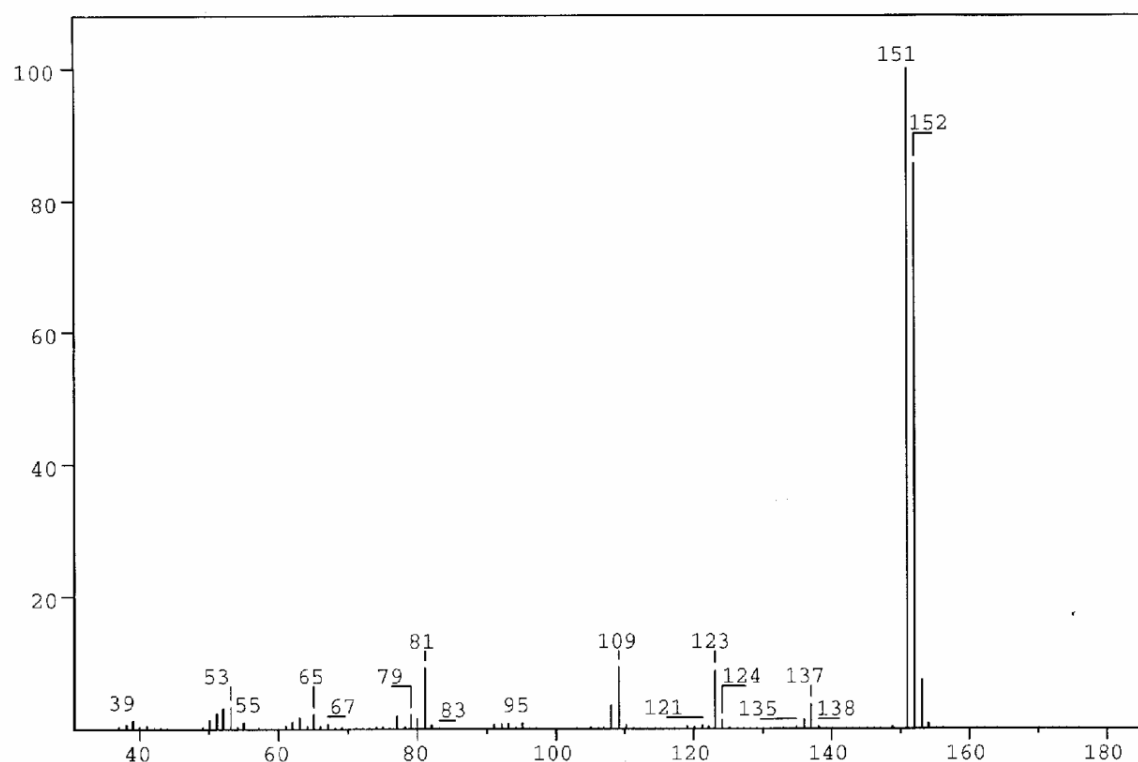
تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 4: مركب موجود في الطبيعة

لمركب **A** موجود في الطبيعة، لا يحتوي إلا على C و H و O، التركيب العنصري الآتي، معبراً عنه بالنسب المئوية الكتلية،

C : 63.2 % ، H : 5.3 % ، O : 31.5 %.

4.1 استنتج الصيغة الأولية للمركب **A**.



الشكل 1

يُعرض طيف الكتلة للمركب **A** في الشكل 1.

4.2 ما الصيغة الجزيئية للمركب **A**؟

يُرجّ محلول من **A** في الإيثر مع محلول مائي من NaOH. بعد ذلك، لا يبقى أيّ من **A** في الطور الإيثيري. ويُرجّ محلول آخر من **A** في الإيثر مع محلول مائي من NaHCO₃. يبقى **A** في الطور الإيثيري.

4.3 إلى أيّ من فئات المركبات الآتية ينتمي **A** وفقاً لهذه التجارب؟ ضع علامة X.

☐ كحول	☐ فينول	☐ ألدهيد	☐ كيتون
☐ حمض	☐ إستر	☐ إيثر	

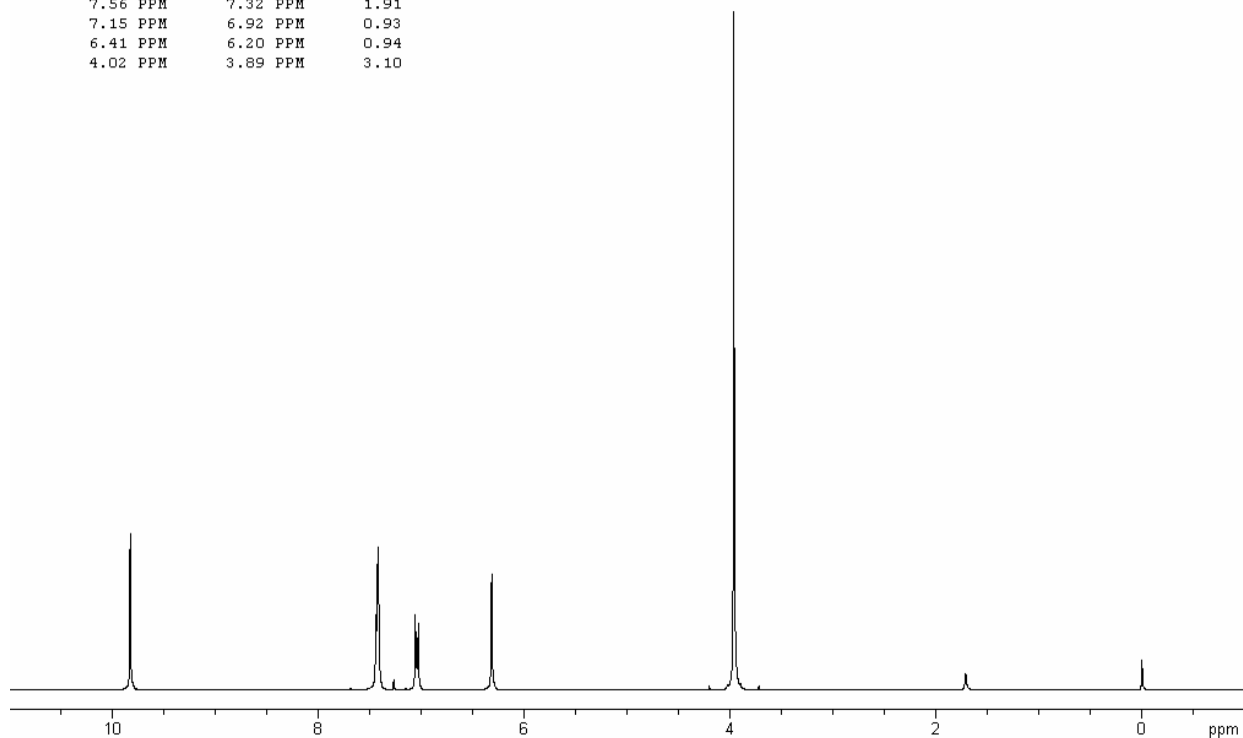
أدّى المركب **A** إلى تكوّن مرآة فضية عند تفاعله مع كاشف تولنس ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$).

4-1 على وجود أيّ من المجموعات الوظيفية الآتية في **A** يدلّ ذلك؟ ضع علامة X.

☐ مجموعة هيدروكسيل فينولية	☐ مجموعة هيدروكسيل كحولية
☐ مجموعة كربونيل كيتونية	☐ مجموعة كربونيل ألدهيدية
☐ مجموعة إستر	☐ مجموعة كربوكسيل
	☐ مجموعة ألكوكسي إيثرية

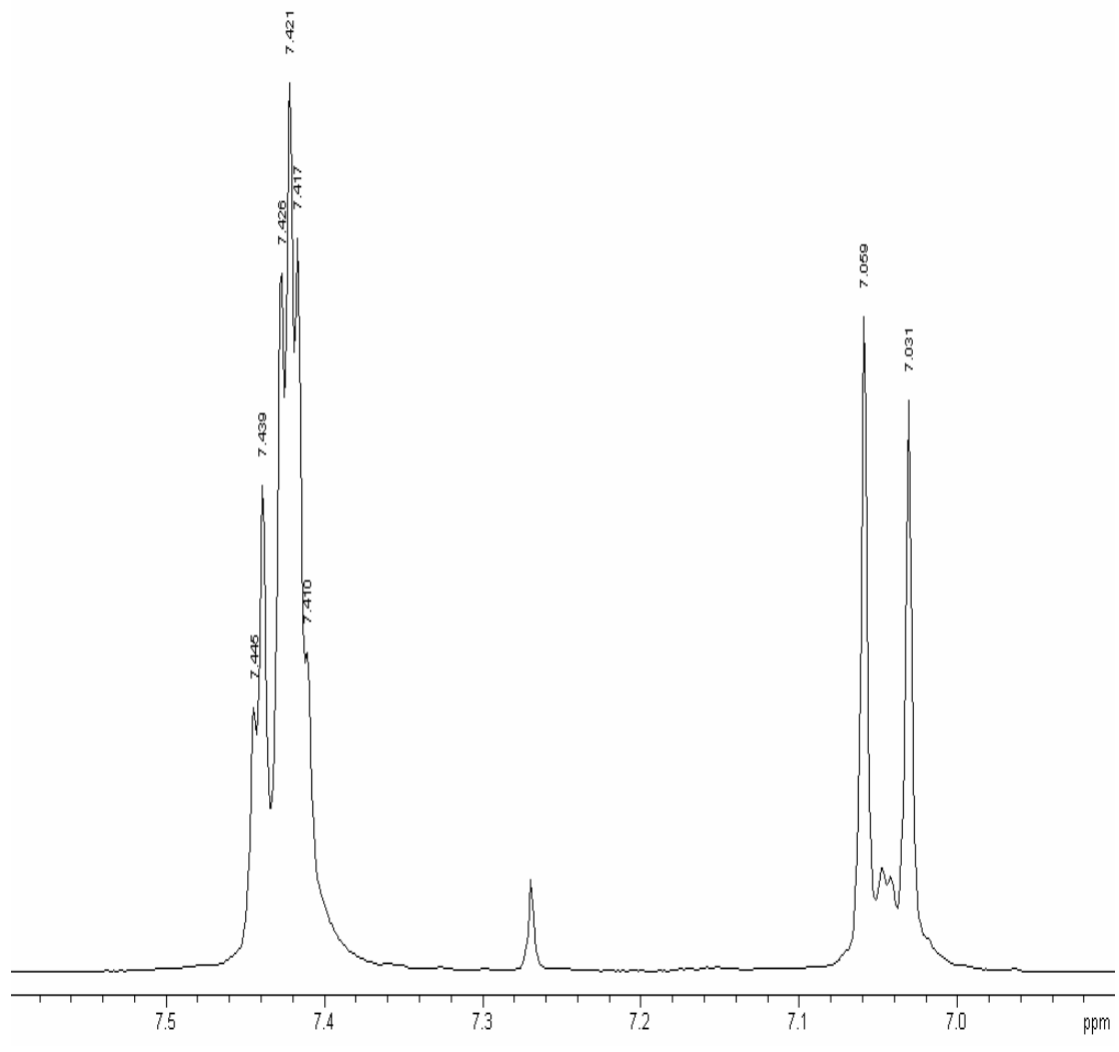
Table of Integrals

FROM	TO	VALUE
10.00 PPM	9.69 PPM	0.94
7.56 PPM	7.32 PPM	1.91
7.15 PPM	6.92 PPM	0.93
6.41 PPM	6.20 PPM	0.94
4.02 PPM	3.89 PPM	3.10



الشكل 2a

يُعرض طيف الرنين المغناطيسي النووي لـ ^1H للمركب **A**، المسجّل عند 300 MHz، في الشكل 2a (المذيب CDCl_3) 7.27 ppm. والمرجع رباعي ميثيل السيلان). الإشارات عند 3.9 و 6.3 و 9.8 ppm أحادية. الشكل 2b تكبير للمنطقة 6.9 – 7.6 ppm.



الشكل 2b

ترد قيم مختارة للإزاحة الكيميائية وثوابت الاقتران في الجدول 1.

تختفي الإشارة عند ppm 6.3 عند إضافة قطرة من D_2O .

4.5 على أي مما يأتي يدل ذلك؟ ضع علامة X.

- ☐ تبادل الهيدروجين المرتبط بالكربون
- ☐ تبادل الهيدروجين المرتبط بالأكسجين
- ☐ تأثير التخفيف
- ☐ التحلل المائي

تنتقل الإشارة نفسها إلى قيمة أقل بوحدة ppm عند التخفيف بـ $CDCl_3$.

4.6 على أي مما يأتي يدل ذلك؟

حدّد العبارات الصحيحة (أكثر من واحدة).

- ☐ ازدياد الترابط الهيدروجيني
- ☐ انخفاض الترابط الهيدروجيني
- ☐ ترابط هيدروجيني بين الجزيئات

- ترابط هيدروجيني داخل الجزيء □
- عدم وجود ترابط هيدروجيني □

4.7 ارسم الصيغ البنائية الأربع الممكنة للمركب **A** استناداً إلى المعلومات المعطاة أعلاه

4.8 أعط الصيغ البنائية للشظايا المفقودة المقابلة للقمطين عند 137 و 123 وحدة كتلة في طيف الكتلة.

4.9 لاثنين من المتماكبات قيمة pK_a أقل من قيمة المتماكبات الأخرى. اكتب صيغتيهما.

الجدول 1. الإزاحة الكيميائية δ لـ ^1H

ذرات الهيدروجين المرتبطة بالكربون

ppm 1.6 – 0.9	CH_3-C^-	ميثيل
ppm 2.4 – 2.0	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}^-$	
ppm 3.8 – 3.3	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{R}$	
ppm 4.0 – 3.7	CH_3-OCOR	
ppm 2.7 – 1.4	CH_2-C^-	ميثيلين
ppm 2.9 – 2.2	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}^-$	
ppm 4.1 – 3.4	CH_2-OR	
ppm 4.4 – 4.3	CH_2-OCOR	
ppm 5.0 – 1.5	CH^-	ميثين
بحسب المستبدلات. وهي عموماً أعلى منها للميثيل والميثيلين		
ppm 7.3 – 4.0		ألكين
بحسب المستبدل		
ppm 10.0 – 9.0	$\text{R}-\text{CHO}$	ألدهيد

الجدول 1 (تابع) الإزاحة الكيميائية δ لـ ^1H

ذرات الهيدروجين المرتبطة بالأكسجين

ppm 5.0 – 0.5	ROH	الكحولات
ppm 7.0 – 4.0	ArOH	الفينولات
ppm 13.0 – 10.0	RCOOH	الأحماض الكربوكسيلية

قيم مختارة لثوابت اقتران اللف المغزلي-اللف المغزلي

Hz 8 – 6	$\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$ متجاور	الألكانات (دوران حر)
Hz 18 – 11	ترانس	الألكينات
Hz 12 – 6	سيس	
Hz 3 – 0	توأمي	
Hz 10 – 6	أورثو	المركبات العطرية
Hz 4 – 1	ميتا	
Hz 2 – 0	بارا	

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 4.1: الصيغة الأولية: $C_8H_8O_3$.
- 4.2: الصيغة الجزيئية: $C_8H_8O_3$ ، استناداً إلى قمة الأيون الجزيئي عند $m/z = 152$.
- 4.3: ضع علامة عند فينول.
- 4-1 (السؤال الفرعي الرابع): ضع علامة عند مجموعة كربونيل ألدهيدية.
- 4.5: ضع علامة عند تبادل الهيدروجين المرتبط بالأكسجين.
- 4.6: ضع علامة عند انخفاض الترابط الهيدروجيني وترابط هيدروجيني بين الجزيئات.
- 4.7: البنى الأربع المرشحة هي: 1. 4-هيدروكسي-3-ميثوكسي بنزالدهيد (فانيلين): O=Cc1cc(OC)c(O)cc1
2. 3-هيدروكسي-4-ميثوكسي بنزالدهيد (أيزوفانيلين): 3. 4. O=Cc1cc(O)c(OC)cc1 3-هيدروكسي-2-ميثوكسي بنزالدهيد: 4. 5. O=Cc1c(OC)cc(O)cc1
O=Cc1c(OC)ccc(O)c1
- 4.8: عند $m/z = 137$ ، فقدان جذر ميثيل حر، $CH_3^\bullet$ ، $[CH_3]$ ؛ وعند $m/z = 123$ ، فقدان جذر فورميل حر، $HCO^\bullet$ ، $[CH]$.
- 4.9: المتماكب ذوا قيمة pK_a الأقل هما 4-هيدروكسي-3-ميثوكسي بنزالدهيد (فانيلين)، O=Cc1cc(OC)c(O)cc1، و4-هيدروكسي-2-ميثوكسي بنزالدهيد، O=Cc1c(OC)cc(O)cc1.

الحل

4.1 — الصيغة الأولية

نأخذ عينة كتلتها 100.0 g. باستخدام الكتل المولية الذرية 12.01 و 1.008 و 16.00 g mol^{-1} ،

$$n_C = \frac{63.2}{12.01} = 5.262 \text{ mol},$$

$$n_H = \frac{5.3}{1.008} = 5.258 \text{ mol},$$

$$n_O = \frac{31.5}{16.00} = 1.969 \text{ mol}.$$

بالقسمة على كمية الأكسجين نحصل على

$$n_C : n_H : n_O = 2.673 : 2.671 : 1.$$

الضرب في ثلاثة يعطي تقريباً 3 : 8 : 8. ومن ثم،

$$\boxed{\text{الصيغة الأولية} = C_8H_8O_3}.$$

كتلة صيغته الأولية هي

$$M_{\text{emp}} = 8(12.01) + 8(1.008) + 3(16.00) = 152.14 \text{ g mol}^{-1}.$$

4.2 — الصيغة الجزيئية

تقع قمة الأيون الجزيئي عند $m/z = 152$. بالنسبة إلى أيون جزيئي أحادي الشحنة، يقابل ذلك كتلة جزيئية تبلغ نحو 152 u، ومن ثم كتلة مولية تبلغ نحو 152 g mol^{-1} .

وعليه،

$$\frac{M}{M_{\text{emp}}} \approx \frac{152}{152.14} \approx 1,$$

فتتطابق الصيغة الجزيئية والصيغة الأولية:



لا تحدّد الصيغة وحدها كيفية اتصال الذرات؛ وتُحدّد البنى الجزيئية الممكنة في 4.7.

4.3 — تفسير تجارب الاستخلاص

ينزع الهيدروكسيد بروتون المجموعة الفينولية، فينتج أيون فينوكسيد ينتقل إلى الطور المائي:



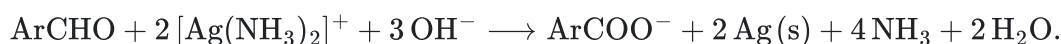
يرمز Ar هنا إلى الجزء العطري المستبدل. في تمثيل SMILES العام، حيث ترمز * إلى ذلك الجزء، يُمثّل الفينول بـ O* وأيون الفينوكسيد المشتق منه بـ [O-]. ويُمثّل الهيدروكسيد بـ [OH-]، والماء بـ O.

البكربونات، O ([O-]) O=C، قاعدة أضعف من أن تُحدث استخلاصًا ملحوظًا في الظروف المذكورة. وهذا يميّز السلوك المرصود عن السلوك المتوقع لحمض كربوكسيلي عادي، الذي يتفاعل مع محلول البكربونات المائي.

لذلك، نضع علامة عند **فينول**. تثبت تجارب الاستخلاص هذه وجود المجموعة الفينولية؛ أما المجموعات الوظيفية الأخرى فتتطلب الأدلة اللاحقة.

4-1 — تفسير اختبار تولنس

تدلّ المرآة الفضية على اختزال الفضة (I) إلى فضة فلزية، في حين يتأكسد الألدهيد إلى كربوكسيلات:



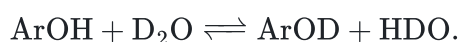
هذه المعادلة موزونة من حيث الذرات والشحنة. يتأكسد كربون الألدهيد بفقد إلكترونين، مما يؤدي إلى اختزال أيونين من الفضة (I).

البنيتان العامتان للألدهيد والكربوكسيلات هما C=O* و C(=O) [O-]، على الترتيب. ولأيون ثنائي أمين الفضة (I) تمثيل SMILES ذو روابط تناسقية هو [NH3] -> [Ag+] -> [NH3]، ويكون الترتيب التناسقي نيتروجين-فضة-نيتروجين خطيًا تقريبًا. وتُمثّل الأمونيا بـ N.

إذن، نضع علامة عند **مجموعة كربونيل ألدهيدية**. وتدعم الإشارة الأحادية المقابلة لبروتون واحد عند 9.8 ppm هذا التعيين بصورة مستقلة.

4.5 — اختفاء الإشارة عند 6.3 ppm

يتبادل الهيدروجين الفينولي مع الديوتيريوم:



يُمثّل الماء الثقيل بـ [2H] [2H] O، والفينول العام الذي استبدل هيدروجينه المرتبط بالأكسجين بالديوتيريوم بـ [2H] O، والماء أحادي الديوتيريوم بـ [2H] O.

لا يعطي الديوتيريوم الناتج المرتبط بالأكسجين الإشارة الأصلية في طيف الرنين المغناطيسي النووي ^1H . لذلك، نضع علامة عند **تبادل الهيدروجين المرتبط بالأكسجين**.

4.6 — تأثير التخفيف

يقلّ الترابط الهيدروجيني حجب البروتون الفينولي، فينقل رنينه إلى إزاحة كيميائية أعلى. ويقلّ التخفيف التجمع بين الجزيئات المنفصلة. ويزيد الانخفاض الناتج في الترابط الهيدروجيني الحجب، فتنتقل الإشارة إلى قيمة أقل بوحدة ppm.

لذلك، نضع علامة عند:

• انخفاض الترابط الهيدروجيني

• ترابط هيدروجيني بين الجزيئات

تكون الرابطة الهيدروجينية المحصورة داخل الجزيء عادةً أقل تأثرًا بكثير بالتركيز.

4.7 — أربع بنى ممكنة

درجة عدم الإشباع هي

$$\text{DBE} = \frac{2(8) + 2 - 8}{2} = 5.$$

تمثل حلقة البنزين أربع درجات من عدم الإشباع، ويمثل كربونيل الألدهيد الدرجة الخامسة.

تعطي تكاملات طيف الرنين المغناطيسي النووي للتعينيات الآتية:

الإشارة أو منطقة التكامل	التكامل	التعيين
9.8 ppm	$H \approx 1$	هيدروجين الألدهيد
7.56–7.32 ppm	$H \approx 2$	ذرتا هيدروجين عطريتان
7.15–6.92 ppm	$H \approx 1$	ذرة هيدروجين عطرية واحدة
6.3 ppm	$H \approx 1$	الهيدروجين الفينولي
3.9 ppm	$H \approx 3$	ذرات هيدروجين الميثوكسي

تحتوي مجموعتا الفينول والألدهيد على ذرتي أكسجين. أما ذرة الأكسجين المتبقية فتنتهي إلى مجموعة ميثوكسي، $-\text{OCH}_3$ ، وتمثيلها العام بصيغة SMILES هو OC^* ، وهي تفسر الإشارة الأحادية المقابلة لثلاثة بروتونات عند 3.9 ppm.

إذن، **A** هو بنزين يحمل مستبدل هيدروكسي واحدًا، ومستبدل ميثوكسي واحدًا، ومستبدل فورميل واحدًا:



يقيد انقسام الإشارات العطرية مواضع هذه المستبدلات النسبية. بالنسبة إلى الإشارة الثنائية المفصولة جيدًا قرب 7.04 ppm،

$$J = (7.059 - 7.031) \text{ ppm} \times 300 \text{ Hz ppm}^{-1} = 8.4 \text{ Hz}.$$

هذا اقتران أورثو وفقًا للجدول 1. كما تظهر إشارات الرنين المتراكبة قرب 7.42 ppm انقسامات أصغر تتوافق مع اقتران ميتا.

يقابل هذا النمط ثلاث ذرات هيدروجين عطرية بينها علاقة أورثو واحدة، وعلاقة ميتا واحدة، وعلاقة بارا واحدة: أي بنزين ثلاثي الاستبدال من النمط 1,2,4. وبالمقارنة، تكون لثلاث ذرات هيدروجين عطرية متتالية حالتا اقتران أورثو، بينما لا تكون لذرات الهيدروجين في حلقة ثلاثية الاستبدال من النمط 1,3,5 إلا علاقات ميتا.

القيد الإضافي المقصود من ملاحظات الترابط الهيدروجيني هو أن مجموعتي الهيدروكسي والفورميل ليستا في وضع أورثو. فمن شأن ترتيب أورثو أن يرجح تكوين ترتيب سداسي الأعضاء برابطة هيدروجينية داخل الجزيء بين الهيدروجين الفينولي وأكسجين الألدهيد. يؤدي تطبيق هذه القيود إلى أربعة مرشحين. لرسمها، ضع مجموعة الفورميل عند ذرة الكربون 1 في حلقة بنزين، وأضف المستبدلات الأخرى في المواضع أدناه. تحمل كل ذرة كربون متبقية في الحلقة ذرة هيدروجين.

المرشح	موضع الهيدروكسي	موضع الميثوكسي	الاسم وتمثيل SMILES
I	4	3	4-هيدروكسي-3-ميثوكسي بنزالدهيد (فانيلين) — <chem>O=Cc1cc(OC)c(O)cc1</chem>
II	3	4	3-هيدروكسي-4-ميثوكسي بنزالدهيد (أيزوفانيلين) — <chem>O=Cc1cc(O)c(OC)cc1</chem>
III	4	2	4-هيدروكسي-2-ميثوكسي بنزالدهيد — <chem>O=Cc1c(OC)cc(O)cc1</chem>
IV	5	2	5-هيدروكسي-2-ميثوكسي بنزالدهيد — <chem>O=Cc1c(OC)ccc(O)c1</chem>

لا تتطلب هذه البنى أي تحديد للكيمياء الفراغية.

4.8 — الشظايا المفقودة في طيف الكتلة

نحسب كل فقد بالنسبة إلى الأيون الجزيئي عند $m/z = 152$:

قمة الناتج	الكتلة الاسمية المفقودة	الشظية المفقودة وبنيتها
$m/z = 137$	$152 - 137 = 15 \text{ u}$	جذر ميثيل حر، $\text{CH}_3^\bullet$ ، $[\text{CH}_3]$

قيمة الناتج	الكتلة الاسمية المفقودة	الشظية المفقودة وبنيتها
$m/z = 123$	$152 - 123 = 29 \text{ u}$	جذر فورميل حر، $\text{HCO}^\bullet$ ، $\text{O}=[\text{CH}]$

يقابل فقد الميثيل انشطار رابطة الأكسجين-الميثيل في مجموعة الميثوكسي. ويقابل فقد الفورميل إزالة مستبدل الألدهيد من الحلقة العطرية؛ ويقع إلكترونه المنفرد على الكربون.

هذه هي الفوائد الصافية المعينة من الأيون الجزيئي؛ ولا تثبت فروق الكتلة وحدها تسلسلاً وحيداً للتشظي.

4.9 — المتماكبات ذات قيمة pK_a الأقل

تكون مجموعة الألدهيد في المتماكبات ذات قيمة pK_a الأقل في وضع بارا بالنسبة إلى مجموعة الهيدروكسيل الفينولية:

- 4-I-هيدروكسي-3-ميثوكسي بنزالدهيد (فانيلين) — O=Cc1cc(OC)c(O)cc1
- 4-III-هيدروكسي-2-ميثوكسي بنزالدهيد — O=Cc1c(OC)cc(O)cc1

قاعدتهما المرافقتان هما:

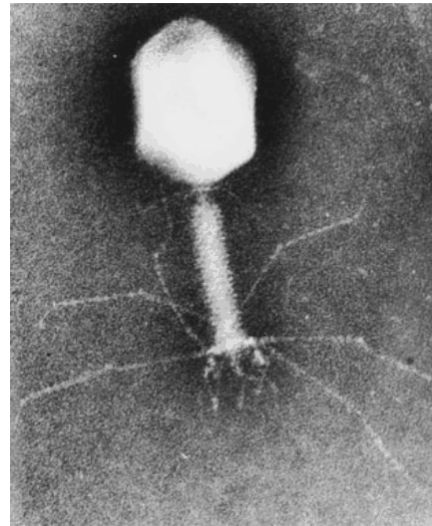
- 4-فورميل-2-ميثوكسي فينولات — O=Cc1cc(OC)c([O-])cc1
- 4-فورميل-3-ميثوكسي فينولات — O=Cc1c(OC)cc([O-])cc1

في أيونات الفينوكسيد هذه، يمكن للرنين أن يوزع الشحنة السالبة عبر الحلقة إلى موضع بارا، ثم إلى أكسجين الألدهيد. ويعزز هذا الاستقرار الإضافي نزع البروتون ويخفض pK_a .

بالنسبة إلى المرشحين II و IV، تقع مجموعة الألدهيد في وضع ميتا بالنسبة إلى المجموعة الفينولية، ولذلك لا يتاح هذا التثبيت الرنيني المباشر للقاعدة المرافقة.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 5: البروتين و DNA



يتكوّن DNA من نيوكليوتيدات منزوعة الأكسجين عند الموضع 2' تحمل القواعد الأدينين (A) والغوانين (G) والسيتوزين (C) والثايمين (T). ترد الكتل المولية لثلاثيات فوسفات النيوكليوتيدات المنزوعة الأكسجين عند الموضع 2'، المرتبطة عند الموضع 5'، في الجدول 2:

الجدول 2

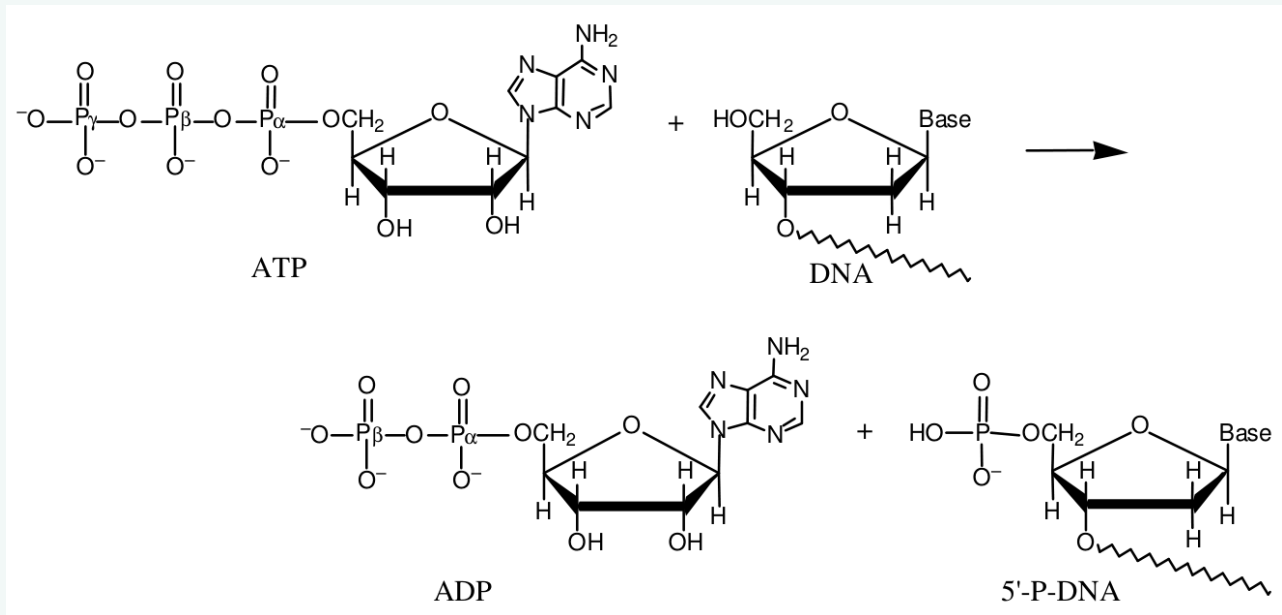
dNTP	الكتلة المولية / g mol ⁻¹
dATP	487
dGTP	503
dCTP	464
dTTP	478

5.1 احسب الكتلة المولية لقطعة DNA مزدوجة السلسلة تتكوّن من 1000 زوج من القواعد، مع توزّع متساوٍ للقواعد الأربع.

يمكن عزل قطعة DNA هذه واستنساخها باستخدام طريقة PCR (تفاعل البوليميراز المتسلسل)، التي يُضاعف فيها إنزيم بوليميراز DNA المقاوم للحرارة عدد جزيئات قطعة محددة من DNA في عملية دورية. في الظروف المثلى، يتضاعف عدد نسخ DNA المزدوجة السلسلة في كل دورة. باستخدام طريقة PCR، تُجري 30 دورة انطلاقاً من جزيء DNA واحد مزدوج السلسلة.

5.2 احسب الكتلة التقريبية لـ DNA الذي تحصل عليه من هذه التجربة.

يحفّز إنزيم كيناز عديد النيوكلوتيد (PNK) الخاص بالعائثة T4 انتقال مجموعة الفوسفات الطرفية في ATP (الأورثوفوسفات γ) إلى نهايات الهيدروكسيل عند الموضع 5' في النيوكلوتيدات الريبية والنيوكلوتيدات الريبية المنزوعة الأكسجين:



يُستخدم PNK عادةً لوسم DNA عند النهاية 5' بنظير الفوسفور المشع ^{32}P ، باستخدام ATP استبدلت فيه ذرة γ -P (أبعد ذرات الفوسفور عن الداخل) بـ ^{32}P . ويمكن قياس كمية ^{32}P ، ومن ثم كمية DNA الموسوم.

يُوسم محلول حجمه 10 μL يحتوي على DNA مزدوج السلسلة بنسبة 100 % باستخدام $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$ بوساطة PNK. قبل 37 يوماً، كان النشاط النوعي لـ $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$ يساوي 10 Ci/mmol أو $370 \cdot 10^9$ Bq/mmol. يبلغ عمر النصف لـ ^{32}P مقدار 14.2 يوماً، وينبعث جسيم β أثناء الاضمحلال. يُصدر DNA الموسوم الآن 40000 جسيم s/ β .

5-3 احسب تركيز محلول DNA.

في تجربة يُحضّن فيها PNK مع $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$ و DNA أحادي السلسلة، يمكن متابعة التفاعل بعزل DNA الموسوم وقياس انبعاث جسيمات β . باستخدام هذا النوع من القياسات في مزيج تجريبي حجمه 1 cm³، حُسب معدل وسم مقداره 9 nmol DNA/min. يبلغ ثابت السرعة التحفيزية (عدد الدوران) لـ PNK مقدار 0.05 s⁻¹، وتبلغ كتلته المولية 34620 g mol⁻¹.

5.4 احسب تركيز PNK (بوحدة $^3\text{mg/cm}$) في المزيج التجريبي.

تمتص الأحماض الأمينية العطرية، التريبتوفان والتيروسين والفينيل ألانين، الأشعة فوق البنفسجية ذات الأطوال الموجية بين 240 nm و 300 nm. في بروتين يحتوي على عدة أحماض أمينية عطرية، يكون مجموع معاملات الامتصاص المولية لكل حمض أميني، الحمض الأميني $\Sigma \epsilon$ ، مساوياً تقريباً لمعامل الامتصاص المولي للبروتين، البروتين ϵ . يبلغ معامل الامتصاص المولي،

الحمض الأميني ϵ ، عند 280 nm للثيروزين والتريبتوفان والفينيل ألانين $1400 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ و $5600 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ و $5 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ ، على الترتيب. تبلغ امتصاصية محلول PNK بتركيز $10 \mu\text{M}$ مقدار 0.644 عند 280 nm، وبطول مسار ضوئي 1.00 cm. يحتوي تسلسل الأحماض الأمينية في PNK على 14 وحدة ثيروزين و9 وحدات فينيل ألانين.

($M = \text{mol dm}^{-3}$)

5.5 احسب عدد بقايا التريبتوفان في جزيء PNK.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- **5.1:** $M_{\text{DNA}} \approx 6.18 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$.
- **5.2:** $m_{\text{DNA}} \approx 1.10 \times 10^{-9} \text{ g} = 1.10 \text{ ng}$.
- **5.3:** $c_{\text{DNA}} \approx 6.58 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} = 65.8 \mu\text{M}$ ، مع احتساب كل نهاية '5' موسومة جزيء DNA واحدًا (كمية DNA الموسوم = كمية 32P، كما ينص نص المسألة).
- **5.4:** $c_m(\text{PNK}) \approx 0.104 \text{ mg cm}^{-3}$ ، أو نحو 0.10 mg cm^{-3} .
- **5.5:** 8 بقايا تريبتوفان لكل جزيء PNK.

الحل

5.1 — الكتلة المولية لقطعة DNA

يوجد نيوكليوتيدان لكل زوج من القواعد، لذا تحتوي القطعة على

$$N_{\text{nt}} = 2(1000) = 2000$$

بقية نيوكليوتيدية. ويعني التوزع المتساوي وجود 500 بقية من كل قاعدة.

عند إدماج النيوكليوتيد ثلاثي الفوسفات في DNA، تغادر مجموعتا الفوسفات الطرفيتان على هيئة بيروفوسفات. وفق اصطلاح الكتل الأيونية المستخدم في الجدول، تكون مجموعة البيروفوسفات المُزالة هي $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ، حيث

$$M_{\text{PP}_i} = 2(31) + 7(16) = 174 \text{ g mol}^{-1}.$$

تمثيل SMILES لأيون البيروفوسفات هو $\text{P}(=\text{O})([\text{O}-])\text{OP}(=\text{O})([\text{O}-])[\text{O}-][\text{O}-]$.

إذن، متوسط الكتلة المولية للبقية النيوكليوتيدية المُدمجة هو

$$\overline{M}_{\text{residue}} = \frac{487 + 503 + 464 + 478}{4} - 174 = 309 \text{ g mol}^{-1}.$$

بإهمال المساهمة الصغيرة للمجموعات الطرفية،

$$M_{\text{DNA}} \approx 2000(309) = 6.18 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}.$$

5.2 — الكتلة بعد 30 دورة PCR

تضاعف كل دورة عدد جزيئات DNA المزدوجة السلسلة. وبالبدا من جزيء واحد،

$$N = 2^{30} = 1\,073\,741\,824.$$

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

$$n_{\text{DNA}} = \frac{2^{30}}{N_A} = 1.783 \times 10^{-15} \text{ mol}.$$

ومن ثم،

$$m_{\text{DNA}} = n_{\text{DNA}} M_{\text{DNA}} = (1.783 \times 10^{-15})(6.18 \times 10^5) \text{ g},$$

$$m_{\text{DNA}} \approx 1.10 \times 10^{-9} \text{ g} = 1.10 \text{ ng}.$$

5.3 — تركيز DNA من الوسم الإشعاعي

يتناقص النشاط النوعي وفق العلاقة

$$a(t) = a_0 2^{-t/t_{1/2}}.$$

بعد 37 يوماً،

$$a(37) = (370 \times 10^9) 2^{-37/14.2} = 6.079 \times 10^{10} \text{ Bq mmol}^{-1}.$$

يقابل كل جسيم β منبعث اضمحلالاً واحداً، لذا فإن النشاط المقاس هو

$$A = 40000 \text{ Bq}.$$

بما أن كمية DNA الموسوم تساوي كمية ^{32}P (نُحَسَّب كل نهاية '5' موسومة جزيء DNA واحداً)،

$$n_{\text{DNA}} = \frac{A}{a(37)} = \frac{40000}{6.079 \times 10^{10}} = 6.580 \times 10^{-7} \text{ mmol} = 6.580 \times 10^{-10} \text{ mol}.$$

حجم العينة هو

$$V = 10 \mu\text{L} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ dm}^3.$$

وبناءً على ذلك،

$$c_{\text{DNA}} = \frac{6.580 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-5}} = 6.58 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} = 65.8 \mu\text{M}.$$

لا يُطبَّق عامل مقداره اثنان، لأن كل نهاية '5' موسومة تُحَسَّب جزيء DNA واحداً.

5.4 — التركيز الكتلي لـ PNK

معدل الوسم المرصود هو

$$\dot{n}_{\text{DNA}} = \frac{9 \text{ nmol}}{60 \text{ s}} = 0.15 \text{ nmol s}^{-1}.$$

باستخدام عدد الدوران المعطى بوصفه معدل التفاعل لكل جزيء إنزيم،

$$\dot{n}_{\text{DNA}} = k_{\text{cat}} n_{\text{PNK}}.$$

إن،

$$n_{\text{PNK}} = \frac{0.15 \text{ nmol s}^{-1}}{0.05 \text{ s}^{-1}} = 3.0 \text{ nmol}.$$

كتلة الإنزيم المقابلة هي

$$m_{\text{PNK}} = (3.0 \times 10^{-9} \text{ mol})(34620 \text{ g mol}^{-1}) = 1.0386 \times 10^{-4} \text{ g} = 0.10386 \text{ mg}.$$

بما أن حجم المزيج التجريبي هو 1 cm^3 ،

$$c_m(\text{PNK}) = 0.10386 \text{ mg cm}^{-3} \approx 0.10 \text{ mg cm}^{-3}.$$

5.5 — عدد بقايا التريبثوفان

يعطي قانون بير-لامبرت

$$A = \varepsilon_{\text{PNK}} c l.$$

وعليه،

$$\varepsilon_{\text{PNK}} = \frac{0.644}{(10 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3})(1.00 \text{ cm})} = 64400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

ليكن x عدد بقايا التريبتوفان. بجمع مساهمات الأحماض الأمينية العطرية الثلاثة،

$$64400 = 14(1400) + x(5600) + 9(5).$$

ومن ثم،

$$x = \frac{64400 - 19600 - 45}{5600} = 7.99196.$$

يجب أن يكون عدد البقايا عدداً صحيحاً، وعلاقة معاملات الامتصاص تقريبية:

$$x = 8.$$

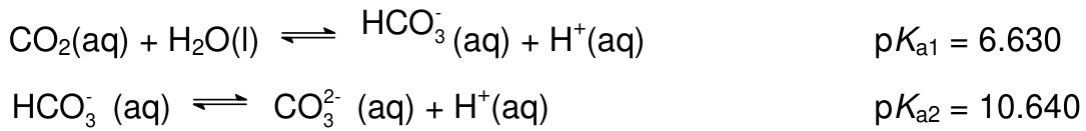
البقية هي L-تريبتوفان؛ وتمثيل SMILES للحمض الأميني الحر المتعادل هو N[C@@H](Cc1c[nH]c2ccccc12)C(=O)O وتشترك مجموعتا الأمين والكربوكسيل فيه ضمن PNK في تكوين السلسلة الرئيسية الببتيدية.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 6: الماء العسر

تتكون الطبقات التحتية للتربة في الدنمارك أساساً من الحجر الجيري. وعند ملاستها للمياه الجوفية المحتوية على ثاني أكسيد الكربون، يذوب بعض كربونات الكالسيوم على هيئة هيدروجين كربونات الكالسيوم. ونتيجةً لذلك، تكون هذه المياه الجوفية عسرة، وعند استخدامها بوصفها مياه الصنبور، يسبب محتواها المرتفع من هيدروجين كربونات الكالسيوم مشكلات بسبب ترسب كربونات الكالسيوم في أماكن مثل المطابخ والحمامات.

ثاني أكسيد الكربون، CO_2 ، حمض ثنائي البروتون في المحلول المائي. وقيم pK_a عند 0°C هي:



يمكن إهمال تغير حجم السائل المصاحب لذوبان CO_2 في جميع المسائل الآتية. وتُعد درجة الحرارة مساويةً لـ 0°C .

6.1 يبلغ التركيز الكلي لثاني أكسيد الكربون في الماء المشبع بثاني أكسيد الكربون عند ضغط جزئي لثاني أكسيد الكربون مقداره 1.00 bar قيمةً قدرها $0.0752 \text{ mol dm}^{-3}$. احسب حجم غاز ثاني أكسيد الكربون الذي يمكن إذابته في لتر واحد من الماء في هذه الظروف.

ثابت الغازات

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

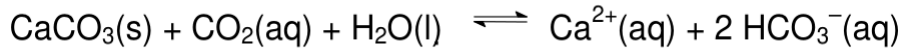
6.2 احسب تركيز أيونات الهيدروجين عند الاتزان وتركيز CO_2 عند الاتزان في الماء المشبع بثاني أكسيد الكربون عند ضغط جزئي لثاني أكسيد الكربون مقداره 1.00 bar .

6.3 احسب تركيز أيونات الهيدروجين عند الاتزان في محلول مائي من هيدروجين كربونات الصوديوم تركيزه 0.0100 M ، مشبع بثاني أكسيد الكربون عند ضغط جزئي لثاني أكسيد الكربون مقداره 1.00 bar .

6.4 احسب تركيز أيونات الهيدروجين عند الاتزان في محلول مائي من كربونات الصوديوم تركيزه 0.0100 M ، مشبع بثاني أكسيد الكربون عند ضغط جزئي لثاني أكسيد الكربون مقداره 1.00 bar . أهمل تأثيرات تفكك الماء.

6.5 تبلغ ذوبانية كربونات الكالسيوم في الماء عند 0°C مقداراً قدره 0.0012 g لكل 100 cm^3 من الماء. احسب تركيز أيونات الكالسيوم في محلول مشبع من كربونات الكالسيوم في الماء.

تتكون المياه الجوفية العسرة في الدنمارك من خلال ملامسة الماء للحجر الجيري في الطبقات التحتية للتربة، الذي يتفاعل مع ثاني أكسيد الكربون المذاب في المياه الجوفية وفق معادلة الاتزان:



ثابت الاتزان، K ، لهذا التفاعل هو $10^{-4.25}$ عند 0°C .

6.6 احسب تركيز أيونات الكالسيوم في الماء المتزن مع كربونات الكالسيوم في جو يبلغ فيه الضغط الجزئي لثاني أكسيد الكربون 1.00 bar.

6.7 يُشبع محلول من هيدروكسيد الكالسيوم تركيزه 0.0150 M بغاز ثاني أكسيد الكربون عند ضغط جزئي مقداره 1.00 bar. احسب تركيز أيونات الكالسيوم في المحلول بالنظر إلى معادلة الاتزان المعطاة أعلاه والمتعلقة بالمسألة 6.6.

6.8 يُخفف محلول هيدروكسيد الكالسيوم المشار إليه في المسألة 6.7 بالماء إلى ضعف حجمه قبل إشباعه بغاز ثاني أكسيد الكربون عند ضغط جزئي مقداره 1.00 bar. احسب تركيز أيونات الكالسيوم في المحلول الناتج المشبع بـ CO_2 .

6.9 احسب ثابت حاصل الإذابة لكربونات الكالسيوم من المعطيات الواردة أعلاه.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

هنا، $M = \text{mol dm}^{-3}$.

- **6.1:** $V = 1.71 \text{ L}$ من غاز ثاني أكسيد الكربون عند 0°C و 1.00 bar.
- **6.2:** $[\text{H}^+] = 1.33 \times 10^{-4} \text{ M}$ ؛ $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 0.0751 \text{ M}$.
- **6.3:** $[\text{H}^+] = 1.76 \times 10^{-6} \text{ M}$.
- **6.4:** $[\text{H}^+] = 8.80 \times 10^{-7} \text{ M}$.
- **6.5:** $[\text{Ca}^{2+}] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$.
- **6.6:** $[\text{Ca}^{2+}] = 1.02 \times 10^{-2} \text{ M}$.
- **6.7:** $[\text{Ca}^{2+}] = 1.02 \times 10^{-2} \text{ M}$ ؛ يترسب بعض كربونات الكالسيوم.
- **6.8:** $[\text{Ca}^{2+}] = 7.50 \times 10^{-3} \text{ M}$ ؛ يبقى الكالسيوم كله مذاباً عند الاتزان النهائي.
- **6.9:** $K_{\text{sp}} = 10^{-8.26} \approx 5.5 \times 10^{-9}$ ، باستخدام الحالة القياسية 1 M.

الحل

ترد الأنواع الكيميائية وتمثيلاتها بصيغة SMILES أدناه. تصف تمثيلات SMILES للأملاح المفصولة بنقاط التركيب الأيوني؛ وهي لا ترمز إلى الشبكات البلورية أو الاستذواب في الماء.

النوع الكيميائي	SMILES
ثاني أكسيد الكربون، CO_2	<chem>O=C=O</chem>
الماء، H_2O	<chem>O</chem>
أيون الهيدروجين، H^+	<chem>[+H]</chem>
أيون هيدروجين الكربونات، HCO_3^-	<chem>O=C([O-])O</chem>
أيون الكربونات، CO_3^{2-}	<chem>O=C([O-])[O-]</chem>
أيون الهيدروكسيد، OH^-	<chem>[OH-]</chem>

النوع الكيميائي	SMILES
أيون الصوديوم، Na^+	[+Na]
أيون الكالسيوم، Ca^{2+}	[Ca+2]
هيدروجين كربونات الصوديوم، NaHCO_3	$\text{O}=\text{C}([\text{O}-])\text{O}.[+\text{Na}]$
كربونات الصوديوم، Na_2CO_3	$\text{O}=\text{C}([\text{O}-])[\text{O}-].[+\text{Na}].[+\text{Na}]$
كربونات الكالسيوم، CaCO_3	$\text{O}=\text{C}([\text{O}-])[\text{O}-].[Ca+2]$
هيدروكسيد الكالسيوم، $\text{Ca}(\text{OH})_2$	$[\text{-OH}].[\text{-OH}].[Ca+2]$
هيدروجين كربونات الكالسيوم، $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	$\text{O}=\text{C}([\text{O}-])\text{O}.\text{O}=\text{C}([\text{O}-])\text{O}.[Ca+2]$

نستخدم تقريب التراكيز للأشكال الذائبة، ونعد الفعالية مساويةً للواحد لكل من الماء السائل النقي وكربونات الكالسيوم الصلبة. ولا تُظهر عوامل تركيز الحالة القياسية في تعبيرات الاتزان.

6.1

كمية ثاني أكسيد الكربون التي يمتصها لتر واحد من الماء هي

$$n = (0.0752 \text{ mol L}^{-1})(1.00 \text{ L}) = 0.0752 \text{ mol}.$$

باستخدام معادلة الغاز المثالي عند $T = 273.15 \text{ K}$

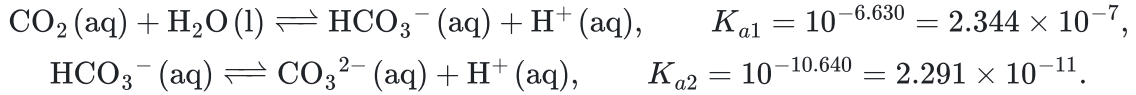
$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{(0.0752)(0.08314)(273.15)}{1.00} \text{ L} = 1.70777 \text{ L}.$$

إن،

$$\boxed{V = 1.71 \text{ L}}.$$

6.2

اتزان تفكك الحمض هما



لنعرف

$$h = [\text{H}^+], \quad c = [\text{CO}_2(\text{aq})], \quad b = [\text{HCO}_3^-], \quad d = [\text{CO}_3^{2-}].$$

عندئذٍ

$$K_{a1} = \frac{hb}{c}, \quad K_{a2} = \frac{hd}{b}.$$

التركيز الكلي للكربون المذاب هو

$$C_T = c + b + d = 0.0752 \text{ M}.$$

يمكن إهمال تأين الماء والتفكك الثاني في هذا المحلول الحمضي. وبناءً على ذلك، تعطي موازنة الشحنة $h \simeq b$ ، بينما تعطي موازنة الكربون $c \simeq C_T - h$ ، ومن ثم،

$$K_{a1} = \frac{h^2}{C_T - h},$$

و

$$h = \frac{-K_{a1} + \sqrt{K_{a1}^2 + 4K_{a1}C_T}}{2} = 1.32656 \times 10^{-4} \text{ M}.$$

وعليه

$$c = 0.0752 - 0.000132656 = 0.0750673 \text{ M}.$$

نسبة الكربونات المهمة ضئيلة بالفعل:

$$\frac{d}{b} = \frac{K_{a2}}{h} = 1.73 \times 10^{-7}.$$

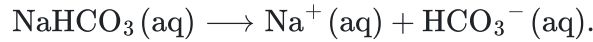
إن،

$$\boxed{[\text{H}^+] = 1.33 \times 10^{-4} \text{ M}}, \quad \boxed{[\text{CO}_2(\text{aq})] = 0.0751 \text{ M}}.$$

عند ثبات درجة الحرارة والضغط الجزئي لثاني أكسيد الكربون، يحدد قانون هنري تركيز $\text{CO}_2(\text{aq})$ الجزئي. ولذلك نستخدم $c = 0.0750673 \text{ M}$ في المحاليل اللاحقة المشبعة بثاني أكسيد الكربون عند 1.00 bar . وقد تختلف تراكيز الكربون المذاب الكلية فيها.

6.3

تتفكك هيدروجين كربونات الصوديوم:



إن $[\text{Na}^+] = 0.0100 \text{ M}$. وبإهمال تأين الماء، تكون موازنة الشحنة

$$0.0100 + h = b + 2d.$$

بما أن h و d صغيران مقارنةً بـ 0.0100 M ، فإن

$$b \simeq 0.0100 \text{ M}.$$

يعطي ائزان التفكك الحمضي الأول

$$h = \frac{K_{a1}c}{b} \simeq \frac{(2.34423 \times 10^{-7})(0.0750673)}{0.0100}.$$

ومن ثم،

$$\boxed{[\text{H}^+] = 1.76 \times 10^{-6} \text{ M}}.$$

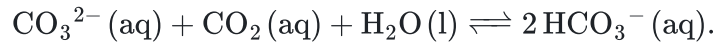
يعطي ذلك $d = K_{a2}b/h \simeq 1.30 \times 10^{-7} \text{ M}$ ، مما يؤكد أن حدي التصحيح في موازنة الشحنة صغيران.

6.4

تعطي كربونات الصوديوم أيوني صوديوم لكل وحدة صيغة:



تتفاعل الكربونات مع ثاني أكسيد الكربون المذاب:



ثابت الاتزان لهذا التحول هو

$$\frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{4.010},$$

لذلك تسود هيدروجين الكربونات في الظروف المحددة.

هنا $[\text{Na}^+] = 0.0200 \text{ M}$. وبإهمال تفكك الماء حسب التعليمات،

$$0.0200 + h = b + 2d,$$

فنحصل على $b \simeq 0.0200 \text{ M}$.

إن،

$$h \simeq \frac{K_{a1}c}{0.0200} = \frac{(2.34423 \times 10^{-7})(0.0750673)}{0.0200},$$

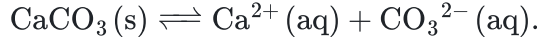
و

$$[\text{H}^+] = 8.80 \times 10^{-7} \text{ M}.$$

يبلغ تركيز الكربونات الناتج نحو $5.21 \times 10^{-7} \text{ M}$ ، وهو صغير بما يكفي لتأكيد صحة التقريب.

6.5

تذوب كربونات الكالسيوم وفقاً للمعادلة



يعطي كل مول مذاب مولاً واحداً من أيونات الكالسيوم. وباستخدام $M(\text{CaCO}_3) \simeq 100.1 \text{ g mol}^{-1}$ و $100 \text{ cm}^3 = 0.100 \text{ dm}^3$ ،

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{0.0012 \text{ g}}{(100.1 \text{ g mol}^{-1})(0.100 \text{ dm}^3)}.$$

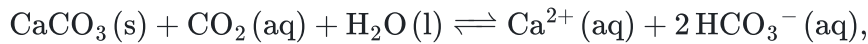
ومن ثم،

$$[\text{Ca}^{2+}] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

لا تؤدي إعادة توزيع الكربونات المذابة بفعل اتزانات الحمض والقاعدة إلى تغيير موازنة الكالسيوم هذه.

6.6

الاتزان المعطى هو



حيث

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}]b^2}{c} = 10^{-4.25}.$$

لتكن $s = [\text{Ca}^{2+}]$ تعطي موازنة الشحنة

$$2s + h = b + 2d.$$

أيون هيدروجين الكربونات هو الأنيون السائد، ولذلك $b \simeq 2s$ وبناءً على ذلك،

$$K \simeq \frac{s(2s)^2}{c} = \frac{4s^3}{c},$$

و

$$s = \left(\frac{Kc}{4} \right)^{1/3} = \left(\frac{10^{-4.25}(0.0750673)}{4} \right)^{1/3} = 0.0101812 \text{ M}.$$

إذن،

$$[\text{Ca}^{2+}] = 1.02 \times 10^{-2} \text{ M}.$$

يبلغ تركيز أيونات الهيدروجين المقابل نحو $8.64 \times 10^{-7} \text{ M}$ ، كما يمكن إهمال الكربونات مقارنةً بـ $b \simeq 0.0204 \text{ M}$.

6.7

يعادل ثاني أكسيد الكربون الممتص الهيدروكسيد، مما يعطي التحول الكلي



إذا بقي الكالسيوم الابتدائي كله مذاباً، فإننا نحصل تقريباً على

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.0150 \text{ M}, \quad b = 0.0300 \text{ M}.$$

سيكون حاصل التفاعل للاتزان في 6.6 هو

$$Q = \frac{(0.0150)(0.0300)^2}{0.0750673} = 1.80 \times 10^{-4}.$$

بما أن

$$Q > K = 5.62 \times 10^{-5},$$

فإن الاتزان ينزاح نحو كربونات الكالسيوم الصلبة. يترسب بعض الكالسيوم، ويصل المحلول المتبقي إلى تركيز الإشباع المحسوب في 6.6:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 1.02 \times 10^{-2} \text{ M}.$$

يترسب نحو $0.0150 - 0.01018 = 0.0048 \text{ mol}$ من كربونات الكالسيوم لكل لتر، مما يؤكد بقاء طور صلب.

6.8

يخفف التخفيف إلى ضعف الحجم التركيز الكلي للكالسيوم إلى

$$C_{\text{Ca,tot}} = \frac{0.0150}{2} = 0.00750 \text{ M}.$$

إذا كان هذا الكالسيوم كله مذاباً، فإن $b \simeq 0.0150 \text{ M}$ و

$$Q = \frac{(0.00750)(0.0150)^2}{0.0750673} = 2.25 \times 10^{-5} < K.$$

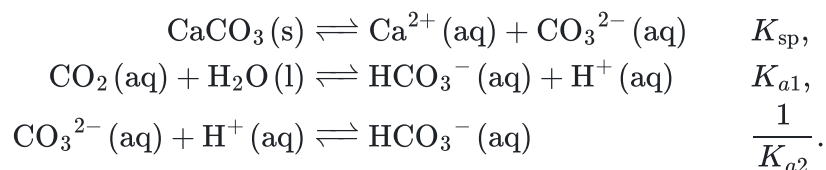
إذن يكون المحلول النهائي غير مشبع بالنسبة إلى كربونات الكالسيوم. ويمكن لأي كربونات كالسيوم تتكون أثناء إضافة الغاز أن تذوب تماماً قبل الوصول إلى الاتزان النهائي.

يبقى الكالسيوم متاح كله في المحلول:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 7.50 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

6.9

نجمع الاتزان الآتية:



مجموعها هو التفاعل المعطى قبل 6.6. ومن ثم،

$$K = K_{\text{sp}} \frac{K_{a1}}{K_{a2}},$$

وعليه

$$K_{\text{sp}} = K \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = 10^{-4.25} \frac{10^{-10.640}}{10^{-6.630}} = 10^{-8.260}.$$

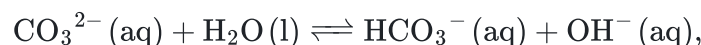
إذن،

$$K_{\text{sp}} \approx 5.5 \times 10^{-9}.$$

باستخدام تقريب التراكيز، يكون حاصل ضرب التراكيز المقابل عند الإشباع

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 5.5 \times 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}.$$

إن التحلل المائي للكربونات،



يجعل تركيز الكربونات الحرة أقل من الذوبانية المولارية الكلية في 6.5. وبناءً على ذلك، لا يمكن ببساطة تربيع تلك الذوبانية للحصول على K_{sp} .

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.