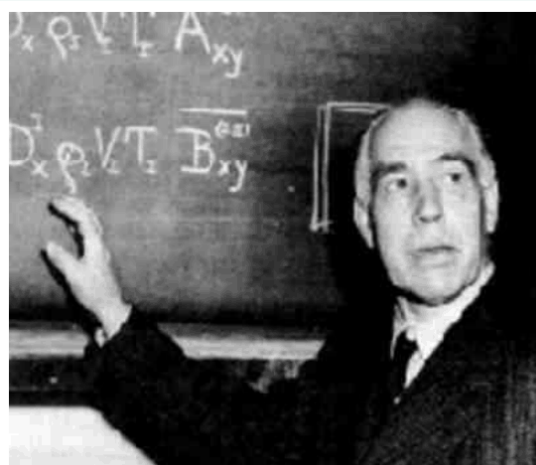


IChO 2001

المسائل النظرية والحلول · مومباي، الهند · 7 مسائل نظرية مع حلول كاملة

eulersolve.org/icho/2001/

المسألة 1: ذرة الهيدروجين وجزيء الهيدروجين



نيلز بور (1885-1962)

كان يوهان ياكوب بالمر، وهو معلّم سويسري، أول من عبّر عن الأطوال الموجية المرصودة في الطيف الخطي لذرة الهيدروجين على هيئة سلسلة. وصيغة بالمر التجريبية هي

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right); \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

هنا،

$$R_H = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} = 109\,678 \text{ cm}^{-1}$$

هو ثابت ريدبرغ، و m_e هي كتلة الإلكترون. اشتق نيلز بور هذا التعبير نظرياً عام 1913. ويمكن تعميم الصيغة بسهولة على أي ذرة أو أيون ذي إلكترون واحد.

1.1 احسب أطول طول موجي بوحدة Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$) في «سلسلة بالمر» للهيليوم المتأين تأيناً أحادياً (He^+). أهمل حركة النواة في حسابك.

1.2 تنطبق صيغة مماثلة لصيغة بالمر على سلسلة الخطوط الطيفية الناشئة عن الانتقالات من مستويات الطاقة الأعلى إلى أدنى مستوى طاقة في ذرة الهيدروجين. اكتب هذه الصيغة واستخدمها لتحديد طاقة الحالة الأرضية لذرة الهيدروجين بوحدة eV.

«ذرة الهيدروجين الميونية» تشبه ذرة الهيدروجين التي استُبدل فيها الإلكترون بجسيم أثقل، هو الميون. تبلغ كتلة الميون نحو 207 أمثال كتلة الإلكترون، بينما تساوي شحنته شحنة الإلكترون. وللميون عمر قصير جداً، لكننا نهمل هنا طبيعته غير المستقرة.

1.3 حدّد أدنى طاقة ونصف قطر مدار بور الأول لذرة الهيدروجين الميونية. أهمل حركة النواة في حسابك. نصف قطر مدار بور الأول

$$\text{لذرة الهيدروجين (المسمّى نصف قطر بور، } a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{m_e e^2 \pi} \text{ هو } 0.53 \text{ Å.}$$

حلّ مفهوم «الفلك» في ميكانيكا الكم الآن محلّ التصور الكلاسيكي لـ «المدار» في نظرية بور. ويُعطى الفلك $\psi_{1\sigma_{1s}}(r)$ للحالة الأرضية لذرة الهيدروجين بالعلاقة

$$\Psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

حيث r هي المسافة بين الإلكترون والنواة، و a_0 هو نصف قطر بور.

1.4 اعتبر قشرة كروية نصف قطرها a_0 وسُمكها $0.001a_0$. قدّر احتمال العثور على الإلكترون في هذه القشرة. حجم قشرة كروية نصف قطرها الداخلي r وسُمكها الصغير Δr يساوي $4\pi r^2 \Delta r$.

يمكن لجزيء H_2 أن يتفكك عبر مسارين مختلفين:

- (i) $H_2 \rightarrow H + H$ (two separate hydrogen atoms)
- (ii) $H_2 \rightarrow H^+ + H^-$ (a proton and a hydride ion)

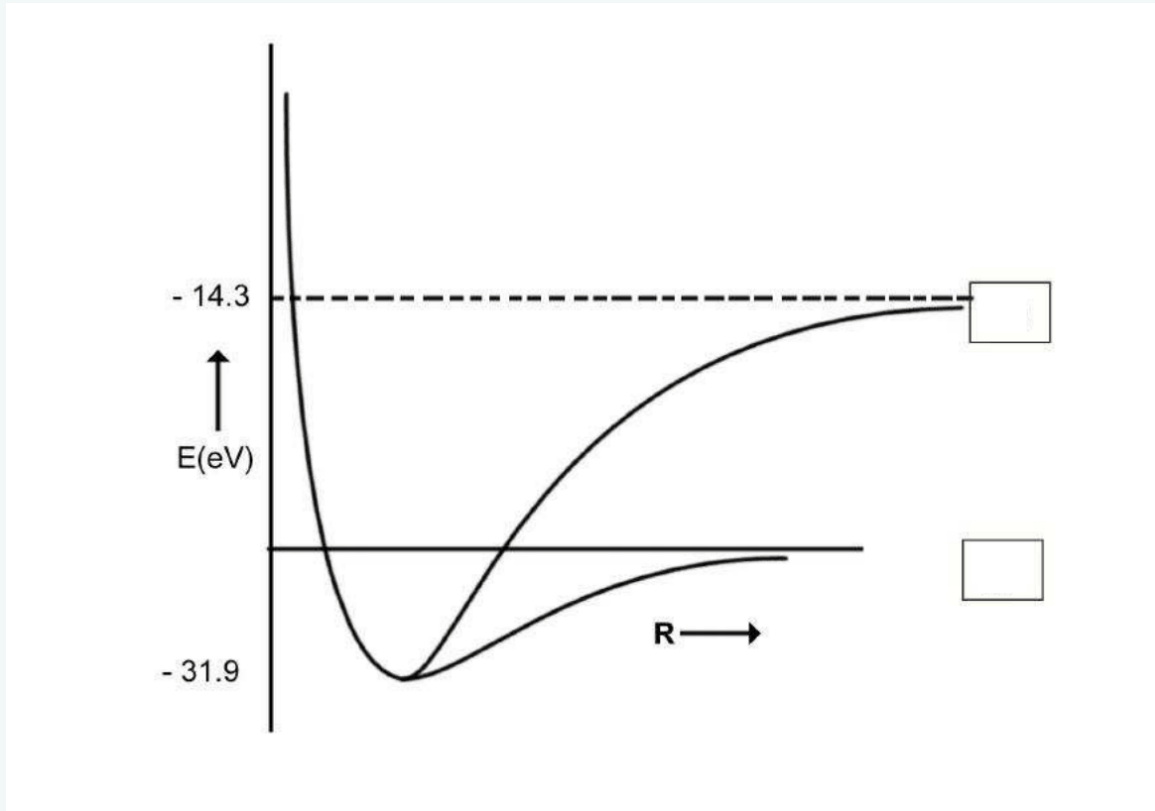
يُظهر الشكل رسماً تخطيطياً للطاقة (E) بدلالة المسافة بين النواتين (R) لجزيء H_2 . وقد أُعطيت الطاقات الذرية والجزيئية على المقياس نفسه.

1.5 ضع تسميتي المسارين (i) أو (ii) في المربعين المناسبين أدناه.

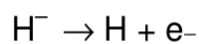
1.6 حدّد قيم طاقتي التفكك (D_e بوحدة eV) لجزيء H_2 المقابلتين لكلٍّ من

المسار (i)

المسار (ii)



1.7 احسب، من المعطيات، التغير في الطاقة للعملية



1.8 يُعدّ H^- نظاماً ذرياً ذا إلكترونين. بافتراض أن صيغة بور للطاقة صالحة لكل إلكترون عند استبدال الشحنة النووية Z بـ Z_{eff} ، احسب Z_{eff} لأيون H^- .

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 1.1 $\lambda_{\text{max}} = 1.641 \times 10^3 \text{ \AA}$ ، للانتقال $n = 3 \rightarrow 2$.
- 1.2 $E_1 = -13.6 \text{ eV}$ ؛ $\lambda^{-1} = R_H(1 - n^{-2})$ ، $n = 2, 3, \dots$.
- 1.3 $r_1^{(\mu)} \approx 2.6 \times 10^{-3} \text{ \AA} = 2.6 \times 10^{-13} \text{ m}$ ؛ $E_1^{(\mu)} \approx -2.81 \times 10^3 \text{ eV}$.
- 1.4 $P \approx 5.41 \times 10^{-4} = 0.0541\%$.
- 1.5 المربع العلوي: (ii). المربع السفلي: (i).
- 1.6 المسار (i): $D_e = 4.7 \text{ eV}$. المسار (ii): $D_e = 17.6 \text{ eV}$.
- 1.7 $\Delta E = +0.7 \text{ eV}$ ؛ يجب تزويد النظام بالطاقة.
- 1.8 $Z_{\text{eff}} = 0.725$.

الحل

الأنواع الكيميائية المستخدمة أدناه هي ذرة الهيدروجين H ، $[H]$ ؛ وجزيء الهيدروجين H_2 ، $[H][H]$ ؛ والهيليوم المتأين تأيناً أحادياً He^+ ، $[+He]$ ؛ والبروتون H^+ ، $[+H]$ ؛ وأيون الهيدريد H^- ، $[-H]$. لا يمكن لترميز SMILES المعتاد تمثيل إلكترون حر، أو استبدال إلكترون بيمين، أو دالة موجية لفلك.

تُقاس الطاقات بالنسبة إلى أنوية منفصلة وإلكترونات حرة ساكنة. وللتحويل العددي، $hc = 1.23984198 \times 10^{-4} \text{ eV cm}$.

1.1 — أطول طول موجي في سلسلة بالمر لأيون الهيليوم

لأيون ذي إلكترون واحد وشحنة نووية Z ، مع إهمال حركة النواة،

$$\frac{1}{\lambda} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right).$$

في سلسلة بالمر، $n_f = 2$. ويقابل أطول طول موجي فيها أصغر طاقة انتقال، ومن ثم $n_i = 3$. وللهيليوم المتأين تأيناً أحادياً، $Z = 2$:

$$\frac{1}{\lambda_{\text{max}}} = 4R_H \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) = \frac{5}{9} R_H.$$

لذلك،

$$\lambda_{\text{max}} = \frac{9}{5(109678)} \text{ cm} = 1.64117 \times 10^{-5} \text{ cm}.$$

باستخدام $1 \text{ cm} = 10^8 \text{ \AA}$ ،

$$\lambda_{\text{max}} \approx 1641 \text{ \AA}.$$

1.2 — الانتقالات إلى الحالة الأرضية وطاقاتها

تشكّل الانتقالات التي تنتهي عند $n_f = 1$ سلسلة ليمان:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(1 - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 2, 3, 4, \dots$$

عند حدّ السلسلة، $n \rightarrow \infty$ ، يكون الإلكترون في حالته الابتدائية عند عتبة التأين ذات الطاقة الصفرية. وعليه،

$$0 - E_1 = \frac{hc}{\lambda_{\text{limit}}} = hcR_H.$$

وبالتالي،

$$E_1 = -hcR_H = -(1.23984198 \times 10^{-4})(109\,678) \text{ eV} = -13.5983 \text{ eV}.$$

إذن،

$$E_1 \approx -13.6 \text{ eV}.$$

تشير الإشارة السالبة إلى أن الإلكترون مرتبط.

1.3 — الهيدروجين الميوني

عند ثبات النواة ووجود جسيم يدور حولها كتلته m وشحنته $-e$ ، تعطي صيغ بور

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}, \quad r_n = \frac{\varepsilon_0 h^2 n^2}{\pi m e^2}.$$

وعليه، تتناسب القيمة المطلقة لطاقة الارتباط طردياً مع m ، بينما يتناسب نصف القطر عكسياً مع m . بالتعويض بـ $m_\mu = 207m_e$ ،

$$E_1^{(\mu)} = 207E_1^{(H)} = 207(-13.5983) \text{ eV} \approx -2814.9 \text{ eV}.$$

لذلك،

$$E_1^{(\mu)} \approx -2.81 \times 10^3 \text{ eV}.$$

نصف قطر المدار الأول هو

$$r_1^{(\mu)} = \frac{a_0}{207} = \frac{0.53}{207} \text{ Å} = 2.5604 \times 10^{-3} \text{ Å}.$$

وفقاً لدقة قيمة نصف قطر بور المعطاة،

$$r_1^{(\mu)} \approx 2.6 \times 10^{-3} \text{ Å} = 2.6 \times 10^{-13} \text{ m}.$$

1.4 — الاحتمال داخل القشرة الكروية

كثافة الاحتمال هي مربع القيمة المطلقة للدالة الموجية:

$$|\Psi_{1s}(r)|^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0}.$$

لقشرة رقيقة بما يكفي،

$$P \approx |\Psi_{1s}(r)|^2 4\pi r^2 \Delta r.$$

عند $r = a_0$ ، مع $\Delta r = 0.001a_0$ ،

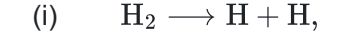
$$\begin{aligned} P &\approx \frac{e^{-2}}{\pi a_0^3} 4\pi a_0^2 (0.001a_0) \\ &= 0.004e^{-2} \\ &= 5.4134 \times 10^{-4}. \end{aligned}$$

وعليه،

$$P \approx 5.41 \times 10^{-4} = 0.0541\%.$$

1.5 — تحديد مساري التفكك

معادلتا التفكك الموزونتان هما



للمسار (i)، تكون طاقة ذرتي الهيدروجين في الحالة الأرضية، والمنفصلتين بمسافة لا نهائية،

$$E_{\infty}^{(i)} = 2E_1^{(\text{H})} \approx 2(-13.6) = -27.2 \text{ eV}.$$

لا بد أن يمثل هذا المقارب السفلي. ولذلك يقابل المقارب العلوي، عند -14.3 eV ، المسار (ii).

املاً المربع العلوي بـ(ii) والمربع السفلي بـ(i).

في المسار الأيوني، تكون الطاقة الإلكترونية للبروتون المجرد صفرًا، ولذلك يحدّد المقارب العلوي أيضًا

$$E(\text{H}^-) = -14.3 \text{ eV}.$$

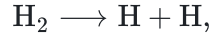
1.6 — طاقتا التفكك

القيمة الدنيا لطاقة الوضع الجزيئية هي

$$E_{\min}(\text{H}_2) = -31.9 \text{ eV}.$$

تساوي كل طاقة تفكك طاقة مقارب النواتج مطروحًا منها هذه القيمة الدنيا.

للمسار (i)،



$$D_e^{(i)} = -27.2 - (-31.9) = \boxed{4.7 \text{ eV}}.$$

للمسار (ii)،

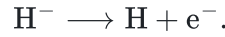


$$D_e^{(ii)} = -14.3 - (-31.9) = \boxed{17.6 \text{ eV}}.$$

أدخل هاتين القيمتين في مربعي الإجابة المقابلين للمسار (i) والمسار (ii).

1.7 — نزع إلكترون من الهيدريد

المعادلة الموزونة للعملية هي



باعتبار طاقة الإلكترون الحر المنزوع مساوية للصفر،

$$\begin{aligned} \Delta E &= E(\text{H}) + E(\text{e}^-) - E(\text{H}^-) \\ &= -13.6 + 0 - (-14.3) \\ &= \boxed{+0.7 \text{ eV}}. \end{aligned}$$

تتطلب العملية 0.7 eV لكل أيون هيدريد.

1.8 — الشحنة النووية الفعالة للهيدريد

في النموذج المفترض، يشغل كلا الإلكترونين المستوى $n = 1$ ، وتكون طاقة كل منهما

$$E_{\text{إلكترون}} = -13.6 Z_{\text{eff}}^2 \text{ eV}.$$

لذلك تكون الطاقة الكلية

$$E(\text{H}^-) = 2(-13.6 Z_{\text{eff}}^2) = -27.2 Z_{\text{eff}}^2 \text{ eV}.$$

بمساواة هذه الطاقة بالطاقة المستخرجة من الرسم البياني،

$$-27.2 Z_{\text{eff}}^2 = -14.3,$$

فنحصل على

$$Z_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{14.3}{27.2}} = 0.725.$$

تمثل قيمتها الأقل من 1 حجب الإلكترون الآخر لتجاذب البروتون والإلكترون ضمن هذا النموذج.

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

المسألة 2: حمض الفوسفوريك

لحمض الفوسفوريك أهمية كبيرة في صناعة الأسمدة. وإلى جانب ذلك، لحمض الفوسفوريك وأملاحه المختلفة تطبيقات عديدة في معالجة المعادن وصناعات الأغذية والمنظفات ومعالجة الأسنان.

2.1 قيم pK لعمليات التفكك الثلاث المتتالية لحمض الفوسفوريك عند 25°C هي:

$$pK_{1a} = 2.12$$

$$pK_{2a} = 7.21$$

$$pK_{3a} = 12.32$$

اكتب القاعدة المرافقة لأيون ثنائي هيدروجين الفوسفات، وحدد قيمة pK_b لها.

تُستخدم كميات صغيرة من حمض الفوسفوريك على نطاق واسع لإضفاء المذاق الحامض أو اللادع على كثير من المشروبات الغازية، مثل الكولا وبيرة الجذور. يحتوي مشروب كولا كثافته 1.00 g cm^{-3} على حمض الفوسفوريك بنسبة 0.05 % كتلياً.

2.2 حدد قيمة pH لمشروب الكولا (مع إهمال خطوتي التفكك الثانية والثالثة لحمض الفوسفوريك). افترض أن حموضة الكولا ناتجة عن حمض الفوسفوريك وحده.

2.3 يُستخدم حمض الفوسفوريك سماداً في الزراعة. يُضاف حمض الفوسفوريك بتركيز $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ إلى معلق مائي للتربة، ويوجد أن قيمة pH تساوي 7.00.

حدد الكسور التركيزية لجميع الأنواع الكيميائية المختلفة للفوسفات الموجودة في المحلول. افترض أن أيًا من مكونات التربة لا يتفاعل مع أي نوع من أنواع الفوسفات.

2.4 الزنك عنصر غذائي دقيق أساسي لنمو النبات. ولا يستطيع النبات امتصاص الزنك إلا في صورة قابلة للذوبان في الماء. في ماء تربة معين ذي $pH = 7.0$ ، وجد أن فوسفات الزنك هي المصدر الوحيد للزنك والفوسفات. احسب تركيزي أيونات $[\text{Zn}^{2+}]$ و $[\text{PO}_4^{3-}]$ في المحلول. قيمة K_{sp} لفوسفات الزنك هي 9.1×10^{-33} .

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 2.1: القاعدة المرافقة هي أيون هيدروجين الفوسفات، HPO_4^{2-} ، وتمثله بصيغة SMILES هو $\text{O=P}([O-])O$.

$$pK_b = 6.79$$

• 2.2:

$$pH \approx 2.46$$

• 2.3: إذا كان C_T هو التركيز الكلي للفوسفات الذائبة، فإن الكسور اللابعدية هي:

النوع الكيميائي	SMILES	الكسر، C_T / [النوع الكيميائي]
حمض الفوسفوريك، H_3PO_4	$\text{O=P}(\text{O})(\text{O})\text{O}$	8.15×10^{-6}

النوع الكيميائي	SMILES	الكسر، C_T / [النوع الكيميائي]
أيون ثنائي هيدروجين الفوسفات، H_2PO_4^-	<chem>O=P([O-])([O-])O</chem>	$0.618578 \approx 0.619$
أيون هيدروجين الفوسفات، HPO_4^{2-}	<chem>O=P([O-])([O-])O</chem>	$0.381412 \approx 0.381$
أيون الفوسفات، PO_4^{3-}	<chem>O=P([O-])([O-])[O-]</chem>	1.83×10^{-6}

• 2.4: لأيون الزنك (II)، Zn^{2+} ، الذي تمثيله بصيغة SMILES هو $[\text{Zn}^{2+}]$ ، ولأيون الفوسفات:

$$[\text{Zn}^{2+}] = 9.1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 1.1 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

الحل

نستخدم التراكيز بدلاً من الفعاليات، و $pK_w = 14.00$ عند 25°C . الأنواع الكيميائية الإضافية التي تظهر في الاتزان هي الماء، H_2O ، وتمثيله بصيغة SMILES هو O؛ وأيون الهيدرونيوم، H_3O^+ ، وتمثيله بصيغة SMILES هو [OH3+]؛ وأيون الهيدروكسيد، OH^- ، وتمثيله بصيغة SMILES هو [OH-].

تمثل صيغ SMILES للفوسفات الواردة أعلاه بُنى لويس محددة؛ وهي لا تُظهر عدم تمركز الإلكترونات الناتج عن الرنين.

2.1

تتكون القاعدة المرافقة بنزع بروتون واحد. ومن ثم، يعطي ثنائي هيدروجين الفوسفات هيدروجين الفوسفات:



هذا هو التفكك الثاني لحمض الفوسفوريك، لذا فإن ثابت تفككه الحمضي هو K_{2a} . أما تفاعل القاعدة المقابل فهو



لهذا الزوج من الحمض والقاعدة المرافقة،

$$K_{2a}K_b = K_w,$$

وبالتالي

$$pK_b = pK_w - pK_{2a} = 14.00 - 7.21 = 6.79.$$

2.2

كتلة لتر واحد من الكولا هي

$$m = (1000 \text{ cm}^3)(1.00 \text{ g cm}^{-3}) = 1000 \text{ g}.$$

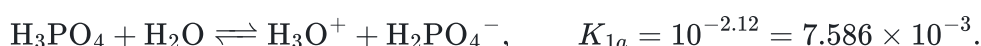
ومحتواه من حمض الفوسفوريك هو

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{0.05}{100} (1000 \text{ g}) = 0.50 \text{ g}.$$

باستخدام $M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98.0 \text{ g mol}^{-1}$ ، يكون التركيز التحليلي للحمض

$$C = \frac{0.50 \text{ g}}{(98.0 \text{ g mol}^{-1})(1.00 \text{ L})} = 5.102 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

مع أخذ التفكك الأول فقط في الحسبان،



لنضع $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$. بإهمال مساهمة الماء في هذا المحلول الحمضي،

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = x, \quad [\text{H}_3\text{PO}_4] = C - x.$$

ومن ثم

$$K_{1a} = \frac{x^2}{C - x},$$

وبذلك

$$x^2 + K_{1a}x - K_{1a}C = 0.$$

يعطي الجذر الموجب

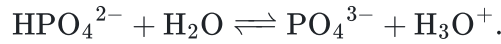
$$x = \frac{-K_{1a} + \sqrt{K_{1a}^2 + 4K_{1a}C}}{2} = 3.493 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

هنا $x/C \approx 0.685$ ، لذا فإن التقريب $C - x \approx C$ غير مناسب. وبالتالي

$$\boxed{\text{pH} = -\log_{10}(3.493 \times 10^{-3}) = 2.46}.$$

2.3

التفكك الثالث، الذي يستكمل الاتزانات المكتوبة أعلاه، هو



للاختصار، نكتب $K_1 = K_{1a}$ ، $K_2 = K_{2a}$ ، و $K_3 = K_{3a}$. وقيمها هي

$$K_1 = 7.586 \times 10^{-3}, \quad K_2 = 6.166 \times 10^{-8}, \quad K_3 = 4.786 \times 10^{-13}.$$

عند قيمة pH المحددة،

$$h = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.00 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}.$$

تعطي الاتزانات المتتالية

$$\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = \frac{K_1}{h}, \quad \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{K_2}{h}, \quad \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{K_3}{h}.$$

معادلة الموازنة المادية للفوسفات هي

$$C_T = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}].$$

بتعريف

$$D = h^3 + K_1h^2 + K_1K_2h + K_1K_2K_3,$$

نحصل مباشرةً على الكسور:

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{C_T} = \frac{h^3}{D} = 8.15445 \times 10^{-6},$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{C_T} = \frac{K_1h^2}{D} = 0.61857795,$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{C_T} = \frac{K_1K_2h}{D} = 0.38141207,$$

$$\alpha_3 = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{C_T} = \frac{K_1K_2K_3}{D} = 1.82555 \times 10^{-6}.$$

مجموع هذه الكسور يساوي واحدًا. وعند ثبات pH، يُختزل C_T من تعبيرات الكسور التركيبية. وعند القيمة المعطاة $C_T = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ، تكون التراكيز المقابلة:

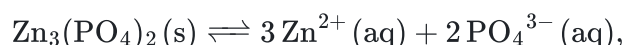
النوع الكيميائي	التركيز / mol L^{-1}
H_3PO_4	8.15×10^{-9}

النوع الكيميائي	التركيز / mol L^{-1}
H_2PO_4^-	6.19×10^{-4}
HPO_4^{2-}	3.81×10^{-4}
PO_4^{3-}	1.83×10^{-9}

2.4

يقتضي التعادل الكهربائي أن تكون صيغة فوسفات الزنك هي $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$: إذ تتعادل شحنات ثلاثة أيونات من الزنك (II) مع شحنات أيونين من الفوسفات. وتمثيل الأيونات المكونة لها بصيغة SMILES هو $\text{O=P}([O-])([O-]) \cdot [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{Zn}^{2+}]$ وهذا لا يحدد شبكتها البلورية.

اتزان الذوبان هو



حيث

$$K_{\text{sp}} = [\text{Zn}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2.$$

لتكن s الذوبانية المولارية لفوسفات الزنك. ضمن نموذج الاتزان المعطى، يُعامل الزنك الذائب على أنه Zn^{2+} . وبما أن المادة الصلبة هي المصدر الوحيد لكل من الزنك والفوسفات،

$$[\text{Zn}^{2+}] = 3s, \quad C_T = 2s.$$

تتوزع الفوسفات الذائبة بين حالات البروتنة الأربع جميعها. وعند pH يساوي 7.0، يعطي الجزء 2.3

$$\alpha_3 = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{C_T} = 1.82555 \times 10^{-6},$$

ومن ثم

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 2s\alpha_3.$$

وبناءً على ذلك،

$$K_{\text{sp}} = (3s)^3(2s\alpha_3)^2 = 108\alpha_3^2s^5.$$

وبالتالي،

$$s = \left[\frac{9.1 \times 10^{-33}}{108(1.82555 \times 10^{-6})^2} \right]^{1/5} = 3.02389 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}.$$

التركيزان المطلوبان هما

$$[\text{Zn}^{2+}] = 3s = 9.1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

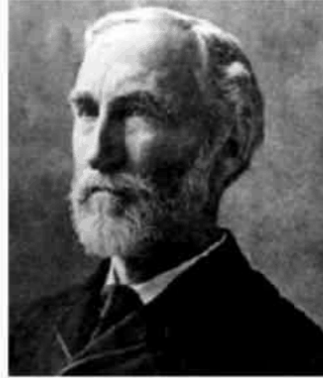
و

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 2s\alpha_3 = 1.1 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}.$$

باستخدام التراكيز غير المقربة، نحصل مجدداً على $[\text{Zn}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2 = 9.1 \times 10^{-33}$.

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

المسألة 3: القانون الثاني للديناميكا الحرارية



J.W.Gibbs (1839 –1903)

ج. و. غيبس (1839 –1903)

القانون الثاني للديناميكا الحرارية قانون أساسي من قوانين العلم. نتناول في هذه المسألة الديناميكا الحرارية لغاز مثالي، والتحولات الطورية، والاتزان الكيميائي.

تتمدد 3.00 mol من غاز CO_2 تمددًا متساوي الحرارة (مع وجود تلامس حراري مع الوسط المحيط؛ درجة الحرارة = 15°C) ضد ضغط خارجي ثابت مقداره 1.00 bar. حجما الغاز الابتدائي والنهائي هما 10.0 dm^3 و 30.0 dm^3 ، على الترتيب.

3.1 اختر الخيار الصحيح للتغير في إنتروبيا النظام (ΔS_{sys}) وإنتروبيا الوسط المحيط (ΔS_{sur}):

	ΔS_{sur}	ΔS_{sys}	
☐	= 0	> 0	(a)
☐	> 0	< 0	(b)
☐	< 0	> 0	(c)
☐	= 0	= 0	(d)

(ضع علامة X في المربع الصحيح).

3.2 احسب ΔS_{sys} بافتراض أن CO_2 غاز مثالي.

3.3 احسب ΔS_{sur} .

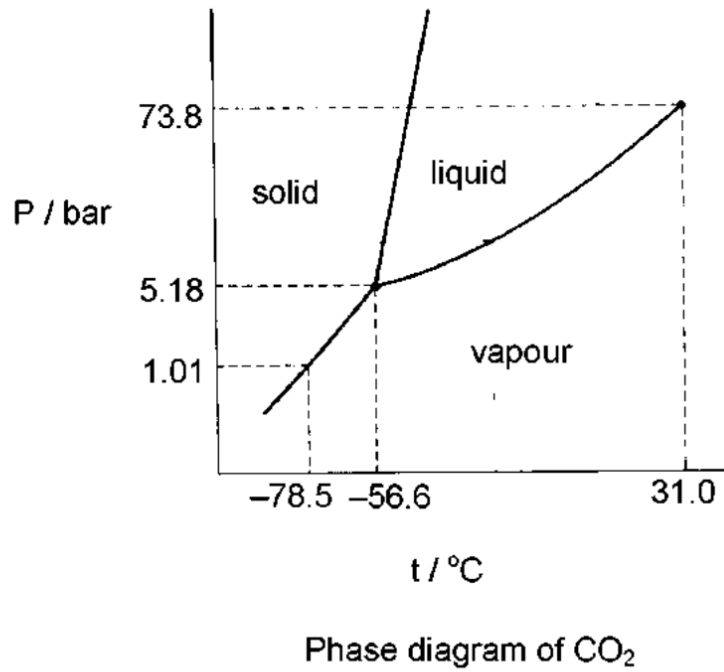
3.4 احسب التغير في إنتروبيا الكون.

هل تتفق إجابتك مع القانون الثاني للديناميكا الحرارية؟

(ضع علامة X في المربع الصحيح).

☐ نعم ☐ لا

يرد أدناه مخطط أطوار CO_2 بدلالة الضغط ودرجة الحرارة بصورة تخطيطية. لم يُرسم المخطط بمقياس رسم.



مخطط أطوار CO₂

3.5 يُبرّد غاز CO₂، الذي يكون في البداية عند ضغط 4.0 bar ودرجة حرارة 10.0 °C، عند ضغط ثابت. في هذه العملية،

- ☐ (a) ينتقل أولاً إلى الطور السائل ثم إلى الطور الصلب.
- ☐ (b) ينتقل إلى الطور الصلب دون المرور بالطور السائل.

3.6 بدءاً من الضغط ودرجة الحرارة نفسيهما المذكورين أعلاه (في 3.5)، يُضغط CO₂ ضغطاً متساوي الحرارة. في هذه العملية،

- ☐ (a) ينتقل أولاً إلى الطور السائل ثم إلى الطور الصلب.
- ☐ (b) ينتقل إلى الطور الصلب دون المرور بالطور السائل.

3.7 احسب التغير في الإنتالبي المولي لتسامي CO₂ من المعطيات الواردة في مخطط الأطوار. اكتب الصيغة المستخدمة.

3.8 يمكن الحصول على غاز CO، المستخدم على نطاق واسع في الاصطناع العضوي، بتفاعل غاز CO₂ مع الغرافيت. استخدم المعطيات الواردة أدناه لتبيّن أن ثابت الاتزان عند 298.15 K أقل من الواحد.

عند 298.15 K

$S^0 / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$\Delta H_f^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	
213.79	393.51-	CO ₂ (g)
197.66	110.53-	CO (g)
5.74		C(graphite)

3.9 قدّر درجة الحرارة التي يصبح عندها ثابت اتزان التفاعل مساوياً لـ 1. أهمل التغيرات الطفيفة في المعطيات الديناميكية الحرارية مع درجة الحرارة.

3.10 يُجرى التفاعل المذكور أعلاه (في 3.8) بين CO₂ وفائض من الغرافيت الساخن في مفاعل يُحافظ فيه على درجة حرارة تقارب 800 °C وضغط كلي قدره 5.0 bar. ثابت الاتزان K_p في هذه الظروف هو 10.0. احسب الضغط الجزئي لغاز CO عند الاتزان.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- **3.1 (c):** $\Delta S_{\text{sys}} > 0$, $\Delta S_{\text{sur}} < 0$. ضع علامة X في المربع (c).
- **3.2:** $\Delta S_{\text{sys}} = +27.4 \text{ J K}^{-1}$
- **3.3:** $\Delta S_{\text{sur}} = -6.94 \text{ J K}^{-1}$
- **3.4:** $\Delta S_{\text{univ}} = +20.5 \text{ J K}^{-1}$. ضع علامة X في نعم.
- **3.5 (b):** ينتقل ثنائي أكسيد الكربون ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$) مباشرةً من الحالة الغازية إلى الحالة الصلبة.
- **3.6 (a):** غاز $\rightarrow$ سائل $\rightarrow$ صلب، عند تطبيق ضغط كبير بما يكفي.
- **3.7:** $\Delta_{\text{sub}}H_m \approx +26.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، باستخدام $\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta_{\text{sub}}H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$.
- **3.8:** $\Delta_r G^\circ = +120.04 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، مما يعطي $K \approx 9.31 \times 10^{-22} < 1$.
- **3.9:** $T \approx 981 \text{ K} \approx 708^\circ\text{C}$.
- **3.10:** أحادي أكسيد الكربون ($[\text{+O}]\#[\text{-C}]$): $p_{\text{CO}} = 3.66 \text{ bar} \approx 3.7 \text{ bar}$.

الحل

الأنواع الجزيئية المستخدمة في جميع أجزاء المسألة هي **ثنائي أكسيد الكربون**، CO_2 ، وتمثيله بصيغة SMILES هو $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ، وأحادي أكسيد الكربون، CO ، وتمثيله بصيغة SMILES هو $[\text{+O}]\#[\text{-C}]$. الغرافيت شبكة كربونية ممتدة، وليس له تمثيل جزيئي واحد محدود بصيغة SMILES.

استخدم $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ و $1 \text{ bar dm}^3 = 100 \text{ J}$.

3.1

يزيد التمدد المتساوي الحرارة إنتروبيا الغاز المثالي لأن الحجم متاح له يزداد.

يبدل الغاز شغلاً ضد الضغط الخارجي. وتبقى طاقته الداخلية ثابتة عند ثبات درجة الحرارة، ولذلك يمتص حرارة من الوسط المحيط. ومن ثم تنخفض إنتروبيا الوسط المحيط.

إذن،

$$\Delta S_{\text{sys}} > 0, \quad \Delta S_{\text{sur}} < 0.$$

ضع علامة X في المربع (c).

3.2

الإنتروبيا دالة حالة، لذا يمكن حساب التغير في إنتروبيا النظام على طول مسار عكوس متساوي الحرارة بين الحالتين الابتدائية والنهائية المحدتين:

$$\Delta S_{\text{sys}} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nR}{V} dV = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right).$$

وعليه،

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{sys}} &= (3.00 \text{ mol})(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln\left(\frac{30.0}{10.0}\right) \\ &= +27.4 \text{ J K}^{-1}. \end{aligned}$$

التمدد الفعلي غير عكوس؛ لذا فإن الحرارة الفعلية المتبادلة فيه مقسومةً على درجة الحرارة لا تساوي التغير في إنتروبيا النظام.

3.3

باستخدام الاصطلاح الذي يُعدّ فيه w الشغل المبذول على الغاز،

$$w = -P_{\text{ext}}(V_f - V_i).$$

إذن،

$$\begin{aligned} w &= -(1.00 \text{ bar})(30.0 - 10.0) \text{ dm}^3 \\ &= -20.0 \text{ bar dm}^3 \\ &= -2.00 \times 10^3 \text{ J}. \end{aligned}$$

تعتمد الطاقة الداخلية للغاز المثالي على درجة الحرارة وحدها. وبما أن التمدد متساوي الحرارة، فإن

$$\Delta U = q_{\text{sys}} + w = 0,$$

ومن ثم

$$q_{\text{sys}} = -w = +2.00 \times 10^3 \text{ J}.$$

يزوّد الوسط المحيط النظام بهذه الحرارة عند درجة الحرارة الثابتة

$$T_{\text{sur}} = 15 + 273.15 = 288.15 \text{ K}.$$

وبالتالي،

$$\Delta S_{\text{sur}} = \frac{q_{\text{sur}}}{T_{\text{sur}}} = -\frac{q_{\text{sys}}}{T_{\text{sur}}} = \frac{-2.00 \times 10^3}{288.15} = \boxed{-6.94 \text{ J K}^{-1}}.$$

3.4

التغير في إنتروبيا الكون هو مجموع التغيرين في إنتروبيا النظام وإنتروبيا الوسط المحيط:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{univ}} &= \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}} \\ &= 27.4016 - 6.94083 \\ &= \boxed{+20.5 \text{ J K}^{-1}}. \end{aligned}$$

تتفق هذه القيمة الموجبة مع القانون الثاني، وتدل على تولّد الإنتروبيا في التمدد غير العكوس. ضع علامة X في نعم.

3.5

الضغط 4.0 bar أقل من ضغط النقطة الثلاثية، 5.18 bar. لذلك لا يوجد طور سائل مستقر على طول مسار التبريد هذا عند ضغط ثابت. عند التحرك يسارًا عند 4.0 bar على مخطط الأطوار، يُعبّر الحد الفاصل بين الغاز والصلب. ويترسّب ثنائي أكسيد الكربون مباشرةً في الحالة الصلبة:

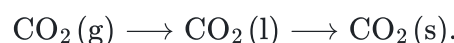


ضع علامة X في المربع (b).

3.6

تقع درجة الحرارة 10.0 °C فوق درجة حرارة النقطة الثلاثية، -56.6 °C، وتحت درجة الحرارة الحرجة، 31.0 °C.

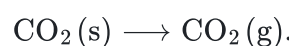
تؤدي زيادة الضغط عند درجة الحرارة الثابتة هذه إلى عبور الحد الفاصل بين البخار والسائل أولاً، فيتكثف الغاز. ومع زيادة الضغط بعد ذلك بمقدار كبير بما يكفي، يُعبّر الحد الفاصل بين الصلب والسائل، نو الميل الموجب، ويتصلب السائل:



ضع علامة X في المربع (a).

3.7

عملية التسامي هي



اعتبر البخار غازاً مثاليًا على سبيل التقريب، وأهمل الحجم المولي للصلب مقارنةً بالحجم المولي للبخار، واعتبر إنتالبي التسامي ثابتاً ضمن المجال الحراري. عندئذ تكون الصيغة المتكاملة لمعادلة كلاوزيوس-كلابيرون

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = -\frac{\Delta_{\text{sub}}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right).$$

النقطتان الواقعتان على منحنى اتزان الصلب والبخار هما

$$\begin{aligned} P_1 &= 1.01 \text{ bar}, & T_1 &= -78.5 + 273.15 = 194.65 \text{ K}, \\ P_2 &= 5.18 \text{ bar}, & T_2 &= -56.6 + 273.15 = 216.55 \text{ K}. \end{aligned}$$

وعليه،

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{sub}}H_m &= \frac{R \ln(P_2/P_1)}{1/T_1 - 1/T_2} \\ &= \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln(5.18/1.01)}{(1/194.65 - 1/216.55) \text{ K}^{-1}} \\ &= 2.6161 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}. \end{aligned}$$

إن،

$$\boxed{\Delta_{\text{sub}}H_m \approx +26.2 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

تقابل الإشارة الموجبة امتصاص الحرارة أثناء التسامي.

3.8

معادلة التفاعل الموزونة هي



الغرافيت هو الحالة القياسية لعنصر الكربون، لذا فإن إنتالبي تكوّنه القياسي يساوي صفراً. إنتالبي التفاعل القياسي هو

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{C}(\text{graphite})) \\ &= 2(-110.53) - (-393.51) - 0 \\ &= \boxed{+172.45 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

إنتروبي التفاعل القياسية هي

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= 2S^\circ(\text{CO}) - S^\circ(\text{CO}_2) - S^\circ(\text{C}(\text{graphite})) \\ &= 2(197.66) - 213.79 - 5.74 \\ &= \boxed{+175.79 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

عند 298.15 K

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \\ &= 172.45 - (298.15)(0.17579) \\ &= \boxed{+120.04 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

بما أن

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K,$$

فإن كون طاقة غيبس القياسية للتفاعل موجبة يعني أن $K < 1$. وبالتعويض العددي،

$$\ln K = -\frac{120038.2}{(8.314)(298.15)} = -48.4256,$$

ومن ثم

$$\boxed{K \approx 9.31 \times 10^{-22} < 1}.$$

3.9

عندما يكون $K = 1$ ،

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln 1 = 0.$$

بإهمال اعتماد إنتالبي التفاعل وإنتروبيته على درجة الحرارة،

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

وعليه

$$\begin{aligned} T &= \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} \\ &= \frac{172450 \text{ J mol}^{-1}}{175.79 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \\ &= \boxed{981 \text{ K}}. \end{aligned}$$

بالدرجات المئوية،

$$\boxed{t \approx 708^\circ \text{C}}.$$

3.10

بالنسبة إلى التفاعل



فإن فعالية الغرافيت النقي تساوي الواحد. باستخدام الضغوط الجزئية للغازات المثالية و $p^\circ = 1 \text{ bar}$ ،

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}}/p^\circ)^2}{p_{\text{CO}_2}/p^\circ} = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} p^\circ}.$$

لا يحتوي الغاز إلا على أحادي أكسيد الكربون وثنائي أكسيد الكربون، لذا

$$p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 5.0 \text{ bar}.$$

لتكن $x = p_{\text{CO}}/p^\circ$ عندئذ $p_{\text{CO}_2}/p^\circ = 5.0 - x$ ، ويعطي ثابت الاتزان المعطى

$$10.0 = \frac{x^2}{5.0 - x}.$$

بإعادة الترتيب نحصل على

$$x^2 + 10.0x - 50.0 = 0.$$

الجزر المقبول فيزيائياً هو

$$x = \frac{-10.0 + \sqrt{10.0^2 + 4(50.0)}}{2} = 3.66025.$$

إذن،

$$\boxed{p_{\text{CO}} = 3.66 \text{ bar} \approx 3.7 \text{ bar}}.$$

الضغط الجزئي المقابل لثنائي أكسيد الكربون هو 1.34 bar ، وتحقق هذه القيم كلاً من الضغط الكلي وتعبير ثابت الاتزان.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 4: الثوريوم واليورانيوم والرصاص في المونازيت



Beach Sand Mineral in Kerala

معدن من رمال الشواطئ في كيرالا

المونازيت، وهو معدن يوجد في رمال الشواطئ، مصدر غني بالثوريوم، ويتوافر بكميات كبيرة في ولاية كيرالا في الهند. تحتوي عينة نموذجية من المونازيت على نحو 9 % من ThO_2 و 0.35 % من U_3O_8 . ويُعدّ ^{208}Pb و ^{206}Pb الناتجين النهائيين المستقرين في سلسلتي الاضمحلال الإشعاعي لكلّ من ^{232}Th و ^{238}U ، على الترتيب. وكل الرصاص (Pb) الموجود في المونازيت ناتج عن الاضمحلال الإشعاعي.

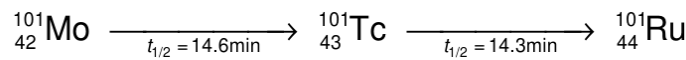
وُجد أن النسبة بين أعداد ذرات النظيرين $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ ، المقاسة بمطيافية الكتلة في عينة من المونازيت، تساوي 0.104. ويبلغ عمرا النصف لكلّ من ^{232}Th و ^{238}U 1.41×10^{10} سنة و 4.47×10^9 سنة، على الترتيب. افترض أن ^{208}Pb و ^{206}Pb و ^{238}U و ^{232}Th بقيت بالكامل في عينة المونازيت منذ تكون معدن المونازيت.

4.1 احسب عمر عينة المونازيت (الزمن المنقضي منذ تكونها).

4.2 قدر النسبة بين أعداد ذرات النظيرين $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ في عينة المونازيت.

4.3 الثوريوم-232 مادة خصبة لإنتاج الطاقة النووية. عند تشعيه بالنيوترونات الحرارية، يمتص نيوتروناً، ويتحوّل النظير الناتج إلى ^{233}U عبر اضمحلات β^- متتالية. اكتب التفاعلات النووية لتكوّن ^{233}U من ^{232}Th .

في الانشطار النووي لـ ^{233}U ، يتكوّن مزيج معقّد من نواتج الانشطار المشعّة. ويخضع ناتج الانشطار ^{101}Mo في البداية لاضمحلال إشعاعي كما هو موضّح أدناه:



4.4 تحتوي عينة حديثة التحضير من ^{101}Mo ، نقية من الناحية الكيميائية الإشعاعية، على 5000 ذرة من ^{101}Mo في البداية. كم عدد ذرات

^{101}Mo (i)

^{101}Tc (ii)

^{101}Ru (iii)

التي ستكون موجودة في العينة بعد 14.6 دقيقة؟

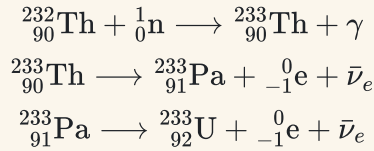
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 4.1: 2.01×10^9 سنة.

• 4.2: $N(^{206}\text{Pb})/N(^{238}\text{U}) = 0.366$.

• 4.3: ينتج عن التقاط نيوترون الثوريوم-233، الذي يخضع لاضمحلال β^- متتاليين، مروراً بالبروتكتينيوم-233 وصولاً إلى اليورانيوم-233:



• 4.4: الأعداد المتوقعة، مقربة إلى أعداد صحيحة من الذرات: (i) 2500 ذرة من ^{101}Mo ؛ (ii) 1720 ذرة من ^{101}Tc ؛ (iii) 780 ذرة من ^{101}Ru .

الحل

4.1 — عمر المونازيت

نفترض أن الرصاص الناتج عن الاضمحلال الإشعاعي قد تراكم منذ تكون المعدن، مع عدم وجود رصاص في البداية وإمكان إهمال تراكم النويدات الوسيطة في سلسلة الاضمحلال. تنتج كل نواة أم تكمل سلسلة اضمحلالها نواة رصاص واحدة.

ليكن P_0 العدد الابتدائي لذرات النظير الأم، و P عددها الحالي، و D عدد ذرات النظير الوليد الناتجة عن الاضمحلال الإشعاعي. يعطي قانون الاضمحلال الإشعاعي

$$P = P_0 e^{-\lambda t}, \quad D = P_0 - P, \quad \lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}.$$

وبناءً على ذلك،

$$\frac{D}{P} = \frac{P_0 - P}{P} = e^{\lambda t} - 1,$$

ومن ثم

$$t = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \ln \left(1 + \frac{D}{P} \right).$$

بالنسبة إلى منظومة الثوريوم-232-الرصاص-208،

$$t = \frac{1.41 \times 10^{10} \text{ years}}{\ln 2} \ln(1 + 0.104) = 2.0126364 \times 10^9 \text{ years}.$$

إذن،

$$t = 2.01 \times 10^9 \text{ years}.$$

4.2 — نسبة أعداد ذرات الرصاص-206 إلى اليورانيوم-238

انقضى على منظومة اليورانيوم الزمن نفسه. لذلك،

$$\frac{N(^{206}\text{Pb})}{N(^{238}\text{U})} = e^{\lambda_U t} - 1, \quad \lambda_U = \frac{\ln 2}{4.47 \times 10^9 \text{ years}}.$$

باستخدام قيمة العمر غير المقربة من 4.1،

$$\frac{N(^{206}\text{Pb})}{N(^{238}\text{U})} = \exp \left(\frac{\ln 2 (2.0126364 \times 10^9 \text{ years})}{4.47 \times 10^9 \text{ years}} \right) - 1 = 0.366281.$$

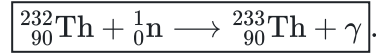
ومن ثم،

$$\frac{N(^{206}\text{Pb})}{N(^{238}\text{U})} = 0.366.$$

لا حاجة إلى النسب المئوية الكتلية للأكاسيد في هذه الحسابات، لأن الكميات المطلوبة هي نسب أعداد ذرات النظير الوليد إلى النظير الأم.

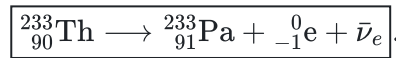
4.3 — تكون اليورانيوم-233

يزيد التقاط نيوترون العدد الكتلي بمقدار واحد من دون تغيير العدد الذري. ولذلك يتحول الثوريوم-232 إلى الثوريوم-233:



في كل اضمحلال من نوع β^- ، يتحول نيوترون إلى بروتون، مع انبعاث إلكترون وضديد نيوترينو إلكتروني. ويبقى العدد الكتلي ثابتاً، بينما يزداد العدد الذري بمقدار واحد.

وهكذا، يتحول الثوريوم-233 ($Z = 90$) أولاً إلى البروتكتينيوم-233 ($Z = 91$):



ثم يتحول البروتكتينيوم-233 إلى اليورانيوم-233 ($Z = 92$):



يرمز $\bar{\nu}_e$ هنا إلى ضدديد النيوترينو الإلكتروني. ويتحقق في كل معادلة انحفاظ العدد الكتلي والشحنة الكهربائية.

4.4 — الاضمحلال المتتالي للموليبدينوم-101 والتكنيتيوم-101

لتكن N_1, N_2, N_3 أعداد ذرات ^{101}Mo و ^{101}Tc و ^{101}Ru ، على الترتيب. في البداية،

$$N_1(0) = N_0 = 5000, \quad N_2(0) = N_3(0) = 0.$$

ثابتا الاضمحلال هما

$$\lambda_1 = \frac{\ln 2}{14.6 \text{ min}} = 0.0474758 \text{ min}^{-1},$$

$$\lambda_2 = \frac{\ln 2}{14.3 \text{ min}} = 0.0484718 \text{ min}^{-1}.$$

(i) الموليبدينوم-101

بعد انقضاء عمر نصف واحد للموليبدينوم،

$$N_1(14.6 \text{ min}) = N_0 e^{-\lambda_1 t} = 5000 \left(\frac{1}{2} \right).$$

إذن،

$$N_1 = 2500 \text{ ذرة}.$$

(ii) التكنيتيوم-101

يتكون التكنيتيوم من اضمحلال الموليبدينوم، ويستهلك في الوقت نفسه نتيجة اضمحلاله هو:

$$\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2 = \lambda_1 N_0 e^{-\lambda_1 t} - \lambda_2 N_2.$$

مع الشرط $N_2(0) = 0$ ، يعطي التكامل

$$N_2(t) = N_0 \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}).$$

عند $t = 14.6 \text{ min}$ ، تصبح هذه العلاقة

$$N_2 = 5000 \frac{14.3}{14.6 - 14.3} \left(\frac{1}{2} - 2^{-14.6/14.3} \right) = 1720.3295.$$

لذلك،

$$N_2 \approx 1720 \text{ ذرة}.$$

(iii) الروثينيوم-101

تحافظ كل خطوة اضمحلال على وجود نواة ثقيلة واحدة، والروثينيوم هو الناتج النهائي في السلسلة المعطاة. إذن،

$$N_1 + N_2 + N_3 = N_0.$$

لذلك،

$$N_3 = 5000 - 2500 - 1720.3295 = 779.6705,$$

ومن ثمَّ

$$N_3 \approx 780 \text{ ذرة}.$$

هذه أعداد متوقعة؛ فعمليات الاضمحلال الإشعاعي الفردية عشوائية.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 5: كيمياء الهالوجينات

تنتج الهالوجينات، عند تفاعلها فيما بينها ومع طائفة متنوعة من العناصر الأخرى، عدداً كبيراً من المركبات المتنوعة في بنيتها وروابطها وسلوكها الكيميائي. وتمثل هاليدات الفلزات والمشتقات الهالوجينية والمركبات بين الهالوجينية أنواعاً رئيسية من مركبات الهالوجينات.

(A) التصوير الفوتوغرافي

يحتوي فيلم التصوير الفوتوغرافي «بالأبيض والأسود» على طبقة من بروميد الفضة فوق دعامة مثل أسيتات السليلوز.

5.1 اكتب التفاعل الكيميائي الضوئي الذي يحدث عند سقوط الضوء على AgBr(s) المطلي على فيلم.

5.2 أثناء عملية التطهير، يُزال AgBr غير المعرض للضوء بالغسل عن طريق تكوين معقد لـ Ag(I) باستخدام محلول ثيوكبريتات الصوديوم. اكتب هذا التفاعل الكيميائي.

5.3 غالباً ما يجري التخلص من سوائل الغسل هذه بوصفها نفايات. غير أنه يمكن استرجاع الفضة الفلزية منها بإضافة السيانييد، ثم الزنك. اكتب التفاعلات التي تحدث.

(B) الأشكال والأطياف والتفاعلية

يتفاعل الفلور، وهو أكثر الهالوجينات تفاعلية، مع الهالوجينات الأخرى Cl_2 و Br_2 و I_2 في ظروف مضبوطة، فيعطي جزيئاً رباعي الذرات وجزيئاً سداسي الذرات وجزيئاً ثماني الذرات، على الترتيب.

5.4 اكتب صيغ هذه الجزيئات بين الهالوجينية وبنائها ثلاثية الأبعاد استناداً إلى نظرية تنافر أزواج إلكترونات غلاف التكافؤ (VSEPR). وبيّن مواضع الأزواج المنفردة على الذرة المركزية، حيثما ينطبق ذلك.

عند إدخال مزيج من بخار اليود وغاز الكلور إلى مطياف الكتلة، أعطى مجموعتين (A و B) من قمم طيف الكتلة تقابلان الأيونات الجزيئية لنوعين كيميائيين عند قيم m/z :

A: 162, 164

B: 464, 466, 468, 470, 472, 474, 476

5.5 حدّد الأنواع الجزيئية المقابلة للقيم $m/z = 162, 164, 466$ و $m/z = 476$. ارسم بنية النوع الأثقل ($m/z = 476$)، مبيناً بوضوح الأزواج المنفردة على ذرة أو ذرات (اليود). وبيّن التركيب النظائري لكل نوع.

في الوسط المائي، يأكسد غاز الكلور ثيوكبريتات الصوديوم إلى أيون يحتوي على الكبريت في أعلى حالة أكسدة له.

5.6 اكتب المعادلة الكيميائية لهذا التفاعل.

5.7 ارسم بنية لويس النقطية لأيون الثيوكبريتات. وضع دائرة حول ذرة الكبريت ذات حالة الأكسدة الأقل.

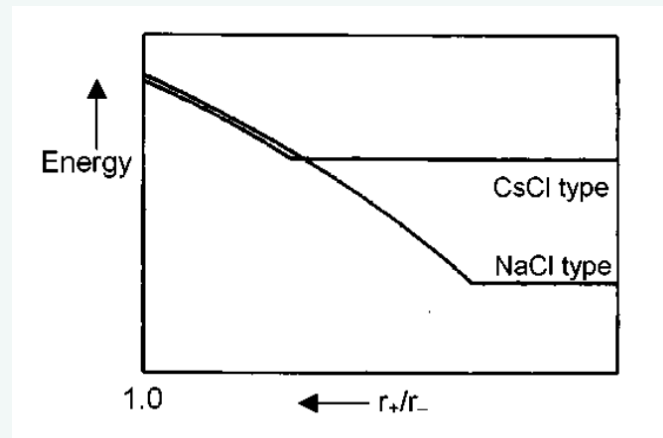
5.8 يتفاعل ثنائي أكسيد الكلور مع هيدروكسيد الصوديوم كما هو موضح أدناه. حدّد الناتجين X وY (وكلاهما يحتوي على الكلور) ووازن المعادلة.

5.9 يُستخدم تفاعل الكلور مع قلوي في تصنيع المبيّض. اكتب التفاعل الكيميائي لتكوينه.

5.10 اكتب حالة أو حالات أكسدة الكلور في المبيّض.

(C) هاليدات الفلزّات القلوية وعلم البلورات بالأشعة السينية

يكشف علم البلورات بالأشعة السينية عن جوانب عديدة من بنية هاليدات الفلزّات. وتُعدّ نسبة نصف القطر (r_+/r_-) معاملاً مفيداً لتفسير بنيتها واستقرارها. ويرد جدول لنسبة نصف القطر (r_+/r_-) لبعض هاليدات الفلزّات القلوية، مع تمثيل تخطيطي بدلالة نسبة نصف القطر (مع إبقاء r_- ثابتاً) للبنى البلورية من نوع NaCl ومن نوع CsCl.



Cs ⁺	Rb ⁺	K ⁺	Na ⁺	Li ⁺	
0.93	0.82	0.74	0.52	0.33	Cl ⁻
0.87	0.76	0.68	0.49	0.31	Br ⁻
0.78	0.69	0.62	0.44	0.28	I ⁻

5.11 بالنسبة إلى أيون معين، يصبح منحنى البنية من نوع NaCl أفقيًا عند القيم المنخفضة لـ r_+/r_- بسبب

- ☐ (a) تلامس الكاتيونات بعضها مع بعض على امتداد قطر الوجه.
- ☐ (b) تلامس الأنيونات بعضها مع بعض على امتداد قطر الوجه.
- ☐ (c) تلامس الكاتيون والأنيون على امتداد حرف الخلية.

(ضع علامة X في المربع الصحيح.)

5.12 أيّ الهاليدات LiBr وNaBr وRbBr يُرجّح أن يخضع لتحوّل طوري من بنية من نوع NaCl إلى بنية من نوع CsCl مع تغيير درجة الحرارة و/أو الضغط؟

5.13 بين بالحساب نسبة نصف القطر (r_+/r_-) التي تصبح عندها طاقة البنية من نوع CsCl ثابتة.

5.14 باستخدام أشعة CuKα السينية ($\lambda = 154 \text{ nm}$)، يُرصد حيود من بلورة KCl (ذات بنية مكعبة متمركزة الوجه، fcc) عند

زاوية (θ) مقدارها 14.2° . علماً بأن (i) الحيود يحدث من المستويات التي تحقق $h^2 + k^2 + l^2 = 4$ ، و(ii) في البلورة المكعبة $d_{hkl} = a/(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ ، حيث «d» هي المسافة بين مستويين متجاورين من مستويات hkl و«a» هو ثابت الشبكة، و(iii)

لا يمكن أن تحدث الانعكاسات في بنية fcc إلا من مستويات تكون مؤشرات hkl لها «كلها فردية» أو «كلها زوجية»، احسب ثابت الشبكة «a» لـ KCl.

5.15 دوّن في الجدول أدناه المعلومات المطلوبة عن الجيران الأقرب من الرتبتين 2nd و 3rd لأيون K⁺ في شبكة KCl.

الجيران الأقرب من الرتبة 2 nd		الجيران الأقرب من الرتبة 3 rd	
العدد	إشارة الشحنة	المسافة (pm)	العدد
إشارة الشحنة	المسافة (pm)	إشارة الشحنة	المسافة (pm)

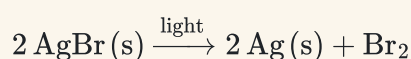
5.16 حدّد أصغر قيمة ممكنة لزاوية الحيود θ لبنية KCl.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

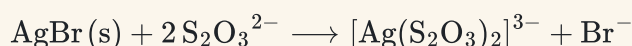
الإجابات

ترد الأسماء وصيغ SMILES وأوصاف البنى والاشتقاق في الأجزاء المقابلة من الحل أدناه.

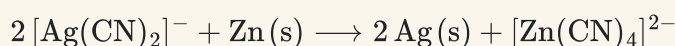
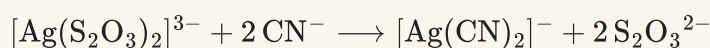
• 5.1



• 5.2



• 5.3



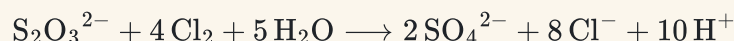
• 5.4 ClF₃: على شكل حرف T، وله زوجان منفردان استوائيان؛ BrF₅: هرمي مربع القاعدة، وله زوج منفرد واحد مقابل ذرة الفلور عند القمة؛ IF₇: ثنائي الهرم خماسي القاعدة، ولا توجد أزواج منفردة على اليود.

• 5.5 التراكيب النظائرية للأيونات الجزيئية هي

m/z	التركيب
162	[¹²⁷ I ³⁵ Cl] ⁺ •
164	[¹²⁷ I ³⁷ Cl] ⁺ •
466	[¹²⁷ I ₂ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ Cl] ⁺ •
476	[¹²⁷ I ₂ ³⁷ Cl ₆] ⁺ •

يشترك النوع الأثقل من ثنائي الوحدات المستوي لثلاثي كلوريد اليود، I₂Cl₆، الذي يحتوي على ذرتي كلور جسريتين. ولكل ذرة يود في الجزيء الأم المتعادل زوجان منفردان عموديان على المستوى الجزيئي.

• 5.6



• 5.7 إحدى صيغ لويس المساهمة هي [O-] [S=] (=O) S. ضع دائرة حول ذرة الكبريت الطرفية: حالة أكسبتها -1؛ أما ذرة الكبريت المركزية فحالة أكسبتها +5.

• 5.8 الناتجان هما كلوريت الصوديوم وكلورات الصوديوم:



• 5.9



باستخدام محلول قلوي بارد ومخفف.

• **5.10** حالة أكسدة الكلور هي +1 في الهيبوكلوريت و-1 في الكلوريد المصاحب. وفي مركب التبييض الفعّال NaClO نفسه، تكون حالة أكسدة الكلور +1.

• **5.11 (b)** تلامس الأيونات بعضها مع بعض على امتداد قطر الوجه.

• **5.12** RbBr.

• **5.13**

$$\frac{r_+}{r_-} = \sqrt{3} - 1 = 0.732$$

• **5.14** باستخدام القيمة المطبوعة $\lambda = 154 \text{ nm}$ حرفياً:

$$a = 628 \text{ nm}.$$

وباستخدام الطول الموجي الذي يبدو أنه المقصود، $\lambda = 154 \text{ pm}$:

$$a = 628 \text{ pm}.$$

• **5.15** الجيران من الرتبة الثانية: **12 أيوناً من K^+** ، على مسافة $a/\sqrt{2}$. الجيران من الرتبة الثالثة: **8 أيونات من Cl^-** ، على مسافة $\sqrt{3}a/2$. والمسافتان هما على الترتيب **pm 444** و**pm 544** إذا كان $\lambda = 154 \text{ pm}$ ، أو $4.44 \times 10^5 \text{ pm}$ و**pm 5.44×10^5** عند استخدام الطول الموجي المطبوع.

• **5.16**

$$\theta_{\min} = 12.3^\circ$$

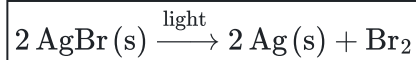
من الانعكاس (111)، باستخدام قاعدة الاختيار المعطاة لبنية fcc.

الحل

تحدّد صيغ SMILES كيفية اتصال الذرات، ولا تحدّد الترتيبات المكانية أو الأزواج المنفردة الموصوفة أدناه. وبالنسبة إلى المواد الصلبة الأيونية، تمثل صيغة SMILES ذات المكونات المفصولة بنقطة وحدة صيغة أيونية، لا الشبكة البلورية. وتستخدم المعقدات التناسقية امتداد SMILES الخاص بالرابطة التناسقية <-.

5.1

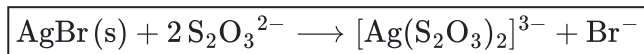
يسبب الضوء التحلل الكيميائي الضوئي لبروميد الفضة، AgBr، الذي تُكتب وحدة صيغته الأيونية بصيغة SMILES على النحو [+Ag] .
[-Br] :



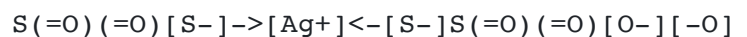
تُختزّل أيونات الفضة (I) [+Ag] إلى ذرات فضة، بينما تتأكسد أيونات البروميد ([-Br]) إلى البروم، Br_2 ، وBrBr. وتُنتج الفضة الفلزية الناتجة المناطق الداكنة في الصورة.

5.2

توفّر ثيوكبريتات الصوديوم، [+Na] . [+Na] . [-O] [S-] (=O) (=O) S، أيونات الثيوكبريتات، $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ [-O] (=O) (=O) S [-] . ويتيح تكوينها معقدًا مع الفضة (I) ذوبان بروميد الفضة غير المعرض للضوء:



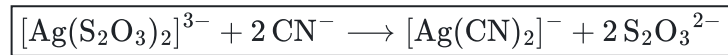
الناتج القابل للذوبان هو ثنائي(ثيوكبريتو)أرجنات(I):



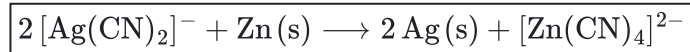
ترتبط الربيطات عبر ذرات الكبريت الطرفية فيها؛ ويكون الترتيب المثالي ثنائي التناسق حول الفضة خطياً. وتحفظ المعادلة الشحنة: فالشحنة الكلية في كلا الطرفين هي 4-.

5.3

يحلّ السيانيد، CN^- ، $[\text{C} - \text{N}]^\#$ ، محلّ الثيوكبريتات ليكون ثنائي سيانوأرجنتات (I) شديد الاستقرار:

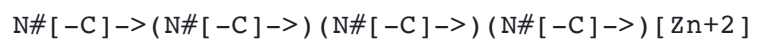


صيغة SMILES لثنائي سيانوأرجنتات (I) هي $[\text{C} - \text{N}]^\# [\text{C} - \text{N}]^\# [\text{C} - \text{N}]^\#$ ، وله تناسق كربون-فضة-كربون خطي تقريباً. ثم يختزل الزنك الفضة (I) إلى فضة فلزية:



ينتقل الزنك من حالة الأكسدة 0 إلى 2+، فيوفرّ الإلكترونين اللازمين لاختزال مركزي فضة (I).

ناتج الزنك هو رباعي سيانوزنكات (II):



تنظم ذرات الكربون المانحة الأربع فيه بتناسق رباعي السطوح تقريباً حول الزنك.

5.4

تعطي الأعداد الكلية المذكورة للذرات ثلاث ذرات فلور وخمس ذرات وسبع ذرات حول الكلور واليود، على الترتيب.

الجزء واسمه	SMILES	الوصف وفق VSEPR	البنية ثلاثية الأبعاد المطلوبة
ClF_3 ، ثلاثي فلوريد الكلور	$\text{FCl}(\text{F})\text{F}$	AX_3E_2 ؛ ترتيب المجالات الإلكترونية ثنائي الهرم ثلاثي القاعدة	على شكل حرف T. تشغل ذرتا فلور موضعين محوريين، وتشغل ذرة واحدة موضعاً استوائياً. ويشغل الزوجان المنفردان الموضعين الاستوائيين الآخرين.
BrF_5 ، خماسي فلوريد البروم	$\text{FBr}(\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}$	AX_5E ؛ ترتيب المجالات الإلكترونية ثماني السطوح	هرمي مربع القاعدة. تشكّل أربع ذرات فلور قاعدة مربعة، وتكون الخامسة عند القمة، ويشغل الزوج المنفرد الموضع المقابل للقمة.
IF_7 ، سباعي فلوريد اليود	$\text{FI}(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}$	AX_7	ثنائي الهرم خماسي القاعدة. تشكّل خمس ذرات فلور خماسياً استوائياً؛ وتقع ذرتان على المحور العمودي، في جهتين متقابلتين. ولا توجد أزواج منفردة على اليود.

في ClF_3 ، تقلّل الأزواج المنفردة الاستوائية عدد التأثيرات عند زاوية 90° . وفي البنية المثالية لـ IF_7 ، تصنع الروابط الاستوائية المتجاورة زاوية 72° ، وتكون كل رابطة محورية عمودية على المستوى الاستوائي.

5.5

النظائر المعنية هي ^{127}I و ^{35}Cl و ^{37}Cl . وبالنسبة إلى الأيونات الجزيئية أحادية الشحنة، فإن استبدال ذرة واحدة من الكلور-35 بذرة من الكلور-37 يزيد m/z بمقدار 2.

بالنسبة إلى المجموعة A:

$$127 + 35 = 162, \quad 127 + 37 = 164.$$

إذن النوع A هو أحادي كلوريد اليود، ICl ، ICl_2 .

تتكون المجموعة B من سبع قمم، وهو ما يتفق مع وجود ست ذرات كلور تضم 0, 1, ..., 6 ذرات من الكلور-37. وتحقق كتلتها الدنيا العلاقة

$$464 - 6(35) = 254 = 2(127),$$

ومن ثم فإن النوع B هو سداسي كلوريد ثنائي اليود، I_2Cl_6 ، وهو ثنائي الوحدات لثلاثي كلوريد اليود. وبوجه عام،

$$m/z = 2(127) + (6 - k)(35) + k(37) = 464 + 2k.$$

التعيينات المطلوبة هي:

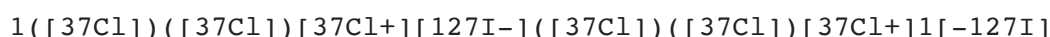
صيغة SMILES شكلية واحدة لكاتيون جذري موضَّع	التركيب النظائري للأيون الجزيئي	m/z
[35Cl][+127I]	[¹²⁷ I ³⁵ Cl] ⁺	162
[37Cl][+127I]	[¹²⁷ I ³⁷ Cl] ⁺	164
1([35Cl])([35Cl])[35Cl+][127I-]([35Cl])([37Cl])[127I] [35Cl+] ¹	[¹²⁷ I ₂ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ Cl] ⁺	466
1([37Cl])([37Cl])[37Cl+][127I-]([37Cl])([37Cl])[127I] [37Cl+] ¹	[¹²⁷ I ₂ ³⁷ Cl ₆] ⁺	476

لا تحدّد القمة 466 أيّ موضع من مواضع الكلور يحتوي على الكلور-37: وتختار صيغة SMILES موضعاً تمثيلاً واحداً.

لرسم البنية المطلوبة، صف ثنائي الوحدات الأم المتعادل كما يأتي:

- ارسم حلقة مستوية رباعية الأعضاء تتناوب فيها ذرات اليود وذرات الكلور الجسرية: يود-كلور-يود-كلور.
- اربط بكل ذرة يود ذرتي كلور طرفيتين إضافيتين خارج الحلقة.
- بذلك تكون لكل ذرة يود أربع ذرات كلور مجاورة في ترتيب مربع مستوي تقريباً.
- ضع زوجين منفردين على كل ذرة يود، أحدهما فوق المستوى الجزيئي والآخر تحته. وهذا ترتيب من نوع AX_4E_2 .
- ضع الرمز ¹²⁷I على ذرتي اليود، والرمز ³⁷Cl على ذرات الكلور الست جميعها.

صيغة لويس بصياغة SMILES، ذات الشحنات المنفصلة لهذا الجزيء الأم المتعادل الأثقل، هي:



تعبّر الشحنات الشكلية في هذا التمثيل عن الروابط الجسرية: وهي ليست حالات أكسدة. وحالة أكسدة اليود هي +3.

يقل عدد إلكترونات الأيون الجزيئي المرصود بإلكترون واحد عن الجزيء الأم المتعادل. وفي تمثيل الأيون الموضَّع أعلاه، تحتفظ إحدى ذرتي اليود بزوجين منفردين، بينما يكون للآخرى زوج منفرد واحد وإلكترون غير مزدوج. ولا تحدّد بيانات الكتلة التوزيع الفعلي لشحنة الأيون أو لفّه المغزلي.

5.6

أعلى حالة أكسدة للكبريت هي +6، لذا فإن الناتج هو الكبريتات، SO_4^{2-} ، $S(=O)(=O)[O-][O-]$.

نصف تفاعل الأكسدة هو



يُختزل الكلور وفقاً للمعادلة



وبالجمع نحصل على



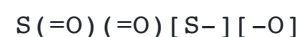
هنا يُمثّل الكلور بـ ClCl، والماء بـ O، والكلوريد بـ [Cl-]، وأيون الهيدروجين بـ [H+]. وأيونات الصوديوم أيونات متفرجة.

5.7

يحتوي أيون الثيوكبريتات على

$$2(6) + 3(6) + 2 = 32$$

إلكترون تكافؤ. وإحدى صيغ لويس المساهمة المناسبة لها صيغة SMILES الآتية:



صف الرسم بدقة كما يأتي:

- ضع ذرة كبريت في المركز، مرتبطة بثلاث ذرات أكسجين وذرة كبريت طرفية واحدة.
- ارسم رابطتين مزدوجتين بين الكبريت والأكسجين، ورابطة أحادية بين الكبريت والأكسجين، ورابطة أحادية بين الكبريت والكبريت.
- ضع زوجين منفردين على كل ذرة أكسجين مرتبطة برابطة مزدوجة.
- ضع ثلاثة أزواج منفردة وشحنة شكلية 1- على ذرة الأكسجين المرتبطة برابطة أحادية.
- ضع ثلاثة أزواج منفردة وشحنة شكلية 1- على ذرة الكبريت الطرفية.
- لا توجد أزواج منفردة على ذرة الكبريت المركزية. أخط البنية بقوسين مربعين مع شحنة كلية -2.

توجد ثلاث صيغ مساهمة متكافئة تختلف في ذرة الأكسجين التي تحمل الرابطة الأحادية والشحنة السالبة. وتنتظم اتجاهات الروابط الأربعة حول ذرة الكبريت المركزية في شكل رباعي السطوح تقريباً.

لتعيين حالات الأكسدة، انسب إلكترونات الروابط بين الكبريت والأكسجين إلى الأكسجين، واقسم الزوج الإلكتروني الرابط بين ذرتي الكبريت بالتساوي بينهما. وهذا يعطي

$$[1- \text{الطرفية: } S, \text{ المركزية: } +5]$$

وللتحقق،

$$(+5) + (-1) + 3(-2) = -2.$$

ضع دائرة حول ذرة الكبريت الطرفية، المرتبطة بذرة الكبريت المركزية وحدها.

5.8

ثنائي أكسيد الكلور، ClO_2 ، $\text{O}=\text{Cl}=\text{O}$ ، جذر حر يكون فيه الكلور في حالة الأكسدة +4. وفي الوسط القلوي يخضع لتفاعل عدم تناسب، فينتج الكلور في حالتي الأكسدة +3 و+5:

النتائج	حالة أكسدة الكلور	SMILES
كلوريت الصوديوم، NaClO_2	+3	$\text{Cl}=\text{O}[-\text{O}] \cdot [+Na]$
كلورات الصوديوم، NaClO_3	+5	$\text{Cl}(=\text{O})=\text{O}[-\text{O}] \cdot [+Na]$

تُكتب وحدة الصيغة الأيونية لهيدروكسيد الصوديوم بصيغة SMILES على النحو $[\text{OH}] \cdot [+Na]$.

تكتسب ذرة كلور إلكترونًا واحدًا بينما تفقد أخرى إلكترونًا واحدًا، فتنتج كميتان متساويتان من الناتجين:



إذن X و Y هما كلوريت الصوديوم وكلورات الصوديوم. ولا يمكن تحديد ترتيب الرزمين، لأن المخطط الذي تشير إليه المسألة غير مطبوع.

5.9

مع هيدروكسيد الصوديوم البارد والمخفف، يخضع الكلور لتفاعل عدم تناسب إلى كلوريد وهيبوكلوريت:



الناتجان هما كلوريد الصوديوم، $[\text{Cl}] \cdot [+Na]$ ، وهيبوكلوريت الصوديوم، $\text{Cl}[-\text{O}] \cdot [+Na]$ ، والهيبوكلوريت هو المسؤول عن فعل التبييض.

5.10

في الكلوريد، Cl^- ، تكون حالة أكسدة الكلور -1.

بالنسبة إلى أيون الهيبوكلوريت، ClO^- ، $\text{Cl}[-\text{O}]$ ، لتكن حالة أكسدة الكلور x:

$$x + (-2) = -1 \implies x = +1.$$

لذلك يحتوي المزيج المحضّر في 5.9 على الكلور في حالتي الأكسدة

$$[-1 \text{ و } +1].$$

أما مكوّن الهيبوكلوريت الفعّال نفسه، فيحتوي على الكلور في حالة الأكسدة +1 فقط.

5.11

في بنية كلوريد الصوديوم، تشكّل الأيونات ترتيباً مكعباً متمركز الوجوه (fcc). وتقع أقصر مسافة فاصلة بينها على امتداد قطر الوجه، وتساوي $a/\sqrt{2}$.

عندما تتلامس الأيونات المتجاورة،

$$\frac{a}{\sqrt{2}} = 2r_-, \quad a = 2\sqrt{2}r_-.$$

لا يمكن أن يؤدي المزيد من تقليل نصف قطر الكاتيون إلى تقليل ثابت الشبكة في نموذج الكرات الصلبة هذا، لأن الأيونات متلامسة أصلاً. ومع ثبات r_- ، تصبح أبعاد الشبكة، ومن ثم الطاقة في التمثيل التخطيطي، ثابتة.

إذن ضع علامة X في المربع (b): تلامس الأيونات بعضها مع بعض على امتداد قطر الوجه.

وللمرجع، يتطلب حدوث تلامس الكاتيون والأيون في الوقت نفسه

$$r_+ + r_- = \frac{a}{2} = \sqrt{2}r_-,$$

وهو ما يعطي النسبة الحدية المعروفة $\sqrt{2} - 1 \approx 0.414$.

5.12

المركبات الثلاثة المرشحة هي بروميد الليثيوم ($[\text{Li}] \cdot [\text{Br}]$)، وبروميد الصوديوم ($[\text{Na}] \cdot [\text{Br}]$)، وبروميد الروبيديوم ($[\text{Rb}] \cdot [\text{Br}]$).

نسب نصف القطر المعطاة لها هي

$$0.31, \quad 0.49, \quad 0.76,$$

على الترتيب. والنسبة الحدية الهندسية لكلوريد السيزيوم ثماني التناسق، $[\text{Cs}] \cdot [\text{Cl}]$ ، تساوي تقريباً 0.732، كما سيشتق فيما يلي. يقع بروميد الروبيديوم قرب هذه القيمة، حيث يمكن أن يتنافس الترتيبان. ولذلك فهو المرشح الأرجح في النموذج المعطى:



هذا تنبؤ مقارن؛ ولا يحدّد نموذج نسبة نصف القطر وحده كل تحولٍ طوري ممكن عند الضغط المرتفع.

5.13

في بنية كلوريد السيزيوم، اعتبر الأيونات عند رؤوس المكعب والكاتيون في مركزه.

يعطي تلامس الكاتيون والأيون على امتداد القطر الفراغي

$$\sqrt{3}a = 2(r_+ + r_-).$$

تتوقف الشبكة عن الانكماش عندما تتلامس الأيونات الموجودة عند الرؤوس المتجاورة على امتداد حرف:

$$a = 2r_-.$$

وبالجمع،

$$\sqrt{3}(2r_-) = 2(r_+ + r_-),$$

ومن ثم

$$\boxed{\frac{r_+}{r_-} = \sqrt{3} - 1 = 0.732}.$$

دون هذه النسبة، تمنع الأيونات ثابتة الحجم حدوث مزيد من الانكماش في البنية المثالية.

5.14

تُكتب وحدة الصيغة الأيونية لكلوريد البوتاسيوم بصيغة SMILES على النحو $[\text{K}] \cdot [\text{Cl}]$.

بما أن $h^2 + k^2 + l^2 = 4$ ، فإن الانعكاس ينتمي إلى العائلة {200}، و

$$d_{200} = \frac{a}{2}.$$

يحقق حيود براغ من الرتبة الأولى

$$\lambda = 2d_{200} \sin \theta = a \sin \theta.$$

ومن ثم

$$a = \frac{\lambda}{\sin 14.2^\circ}.$$

باستخدام الطول الموجي المطبوع حرفياً:

$$a = \frac{154 \text{ nm}}{\sin 14.2^\circ} = 627.784 \text{ nm} \approx \boxed{628 \text{ nm}}.$$

يبدو أن الطول الموجي المذكور يتضمن خطأ في الوحدة: فإشعاع CuK α يقابل تقريباً $154 \text{ pm} = 0.154 \text{ nm}$ ، وهو ما يعطي ثابت شبكة على المقياس الذري:

$$a = \frac{154 \text{ pm}}{\sin 14.2^\circ} = 627.784 \text{ pm} \approx \boxed{628 \text{ pm}}.$$

يُحتفظ بكلا التفسيرين فيما يلي.

5.15

ضع أيون بوتاسيوم، K^+ ، [K]، عند نقطة الأصل. في بنية الملح الصخري:

- جيرانه من الرتبة الأولى ستة أيونات كلوريد على مسافة $a/2$.
- يقع جيرانه من الرتبة الثانية عند تبديلات الإحداثيات $(\pm a/2, \pm a/2, 0)$. وعددهم $3 \times 4 = 12$ ، وجميعهم أيونات بوتاسيوم.
- يقع جيرانه من الرتبة الثالثة عند $(\pm a/2, \pm a/2, \pm a/2)$. وعددهم $2^3 = 8$ ، وجميعهم أيونات كلوريد.

إذن

$$r_2 = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{a}{\sqrt{2}},$$

و

$$r_3 = \sqrt{3\left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{\sqrt{3}a}{2}.$$

باستخدام الطول الموجي الذي يبدو أنه المقصود، تكون خانات ورقة الإجابة كما يأتي:

المسافة (pm)	إشارة الشحنة	العدد	المسافة (pm)	إشارة الشحنة	العدد
544	—	8	444	+	12

المسافتان قبل التقريب هما 443.910 pm و 543.677 pm .

إذا استُخدم الطول الموجي المطبوع 154 nm حرفياً، فإن المسافتين المقابلتين تصبحان بدلاً من ذلك

$$\boxed{r_2 = 4.44 \times 10^5 \text{ pm}, \quad r_3 = 5.44 \times 10^5 \text{ pm}}.$$

ولا تتغير أعداد الجيران وإشارات الشحنات.

5.16

تقابل أصغر زاوية حيود أكبر مسافة مسموحة بين المستويات، ومن ثم أصغر قيمة مسموحة غير صفرية لـ $h^2 + k^2 + l^2$.

تجمع المؤشرات (100) و (110) بين قيم زوجية وفردية، ولذلك تمنعها قاعدة fcc المعطاة. وأول عائلة مسموحة هي {111}، التي تحقق

$$h^2 + k^2 + l^2 = 3, \quad d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}}.$$

لذلك

$$\sin \theta_{\min} = \frac{\lambda}{2d_{111}} = \frac{\sqrt{3}\lambda}{2a}.$$

وباستخدام $\lambda/a = \sin 14.2^\circ$ من 5.14،

$$\theta_{\min} = \sin^{-1} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \sin 14.2^\circ \right) = 12.2655^\circ.$$

إذن

$$\boxed{\theta_{\min} = 12.3^\circ}.$$

لا تؤثر مسألة وحدة الطول الموجي في هذه الزاوية لأنها تعتمد على النسبة λ/a .

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 6: الكيمياء العضوية للتوابل الهندية



تُعرف جذامير الزنجبيل (*Zingiber officinale*) بخصائصها الطبية والمنكّهة. وفي الأيورفيدا (نظام الطب التقليدي في الهند)، تُستخدم مستحضرات مختلفة من الزنجبيل لعلاج مشكلات الجهاز الهضمي ونزلات البرد وغيرها من العلل. وتُعزى لذوغة الزنجبيل إلى عدة مركبات، كثير منها مركبات عطرية مستبدلة بسيطة ذات سلاسل جانبية مختلفة. وتكتسب ثلاثة منها أهمية خاصة، هي الزنجرون، و(+)[6] جينجيرول (الذي سيُشار إليه فيما يأتي باسم جينجيرول فقط)، والشوغول.

الزنجرون: $C_{11}H_{14}O_3$

الجينجيرول: $C_{17}H_{14}O_4$

الشوغول: $C_{17}H_{24}O_3$

6.1 يعطي الزنجرون نتيجة موجبة في اختباري $FeCl_3$ و DNP-2,4 (2,4-ثنائي نيتروفينيل هيدرازين). ولا يتفاعل مع كاشف تولنس. لذا يحتوي الزنجرون على المجموعات الوظيفية الآتية: (ضع علامة X في المربعات الصحيحة.)

☐	(a) هيدروكسيل كحولي	☐	(e) إستر
☐	(b) كربونيل ألدهيدي	☐	(f) ألكوكسيل
☐	(c) كربونيل كيتوني	☐	(g) عدم تشبع

ترد في الجدول 1 البيانات المستخلصة من طيف الرنين المغناطيسي النووي ^1H للزنجرون. ويعرض الجدول 2 بعض المعلومات الأخرى ذات الصلة.

الجدول 1: بيانات طيف الرنين المغناطيسي النووي ^1H للزنجرون

الإزاحات الكيميائية (δ)	تعددية الإشارة	الشدة النسبية
2.04	إشارة أحادية	3
2.69, 2.71	إشارتان ثلاثيتان (مقاربتان) متساويتان في الشدة	4
3.81	إشارة أحادية	3
5.90	إشارة أحادية عريضة (قابلة للتبادل مع D_2O)	1
6.4 – 6.8	إشارتان ثنائيتان ذواتا إزاحتين كيميائيتين متشابهتين وإشارة أحادية واحدة	3

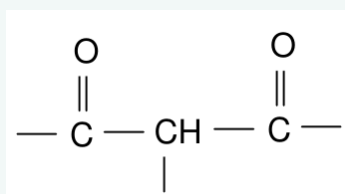
(* عُدلت بعض البيانات قليلاً توخياً للوضوح.)

الجدول 2: الإزاحات الكيميائية التقريبية لـ ^1H (δ) وثوابت اقتران اللف المغزلي-اللف المغزلي (J) لبعض البروتونات

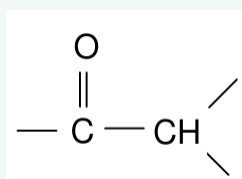
الإزاحات الكيميائية لـ ^1H

ألكيل - H	1.5 - 0.9	[S1]	3.4 - 3.6
[S2]	2.0 - 2.7	[S3]	4.0 - 7.0
[S4]	2.3 - 2.9	[S5]	6.0 - 8.0
[S6]	3.3 - 3.9	[S7]	4.0 - 11.0

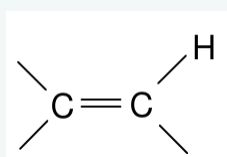
[S1]



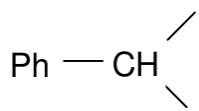
[S2]



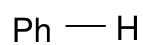
[S3]



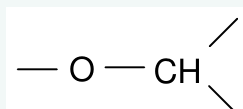
[S4]



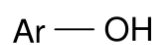
[S5]



[S6]



[S7]



ثوابت اقتران اللف المغزلي-اللف المغزلي (J)

الألكينات	مقرون	Hz 14 – 5 (عادةً نحو 8 – 6 Hz)
	مفروق	Hz 19 – 11 (عادةً نحو 16 – 14 Hz)

عند برومة الزنجرون بماء البروم، يتكوّن ناتج واحد فقط أحادي البرومة على النواة العطرية. ويشير طيف الأشعة تحت الحمراء للزنجرون إلى وجود رابطة هيدروجينية ضعيفة *د/خل/الجزء*. وتظل هذه الرابطة موجودة حتى بعد اختزال كليمنسن ($\text{Hg/HCl} - \text{Zn}$) للزنجرون.

6.2 استنتج مما سبق ما يأتي:

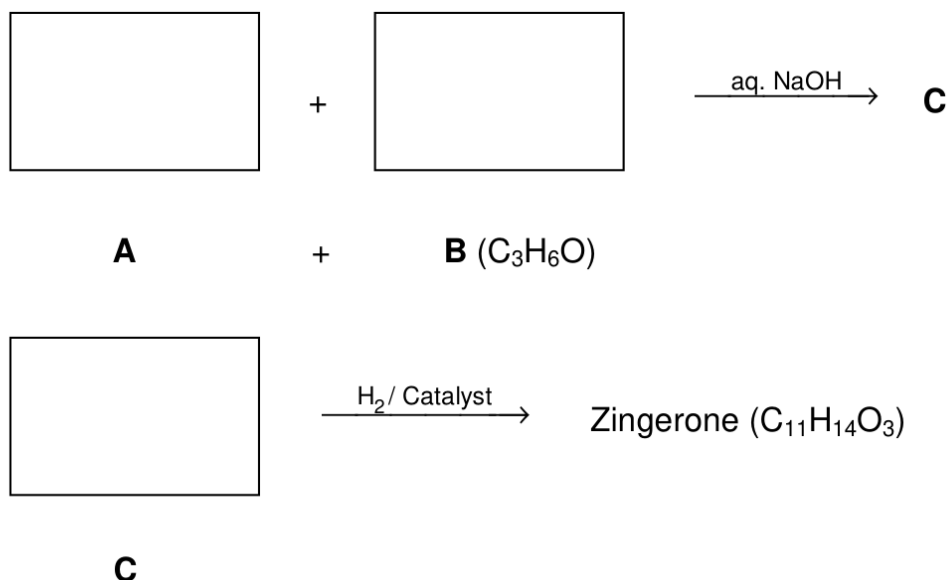
(i) السلسلة الجانبية في الزنجرون

(ii) المستبدل على الحلقة العطرية

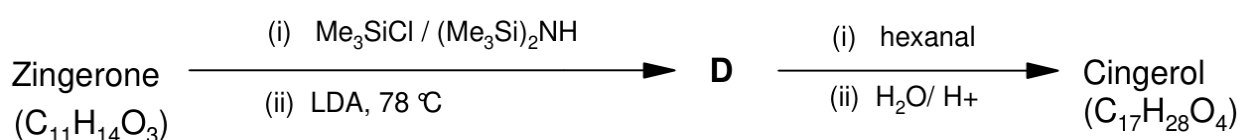
(iii) المواضع النسبية للمستبدلات على الحلقة

6.3 ارسم بنية محتملة للزنجرون بناءً على الاستنتاجات السابقة.

6.4 أكمل تسلسل التفاعلات الآتي لتحضير الزنجرون.



6.5 يمكن تحويل الزنجرون بسهولة إلى جينجيرول وفق تسلسل التفاعلات الآتي:



ملاحظات: (1) يُستخدم $\text{Me}_3\text{SiCl}/(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ لتحويل OH إلى $-\text{OSiMe}_3$ ؛ ويمكن إزالة المجموعة $-\text{SiMe}_3$ بالتحلل المائي الحمضي.

(2) LDA هو ثنائي إيزوبروبيل أمين الليثيوم، وهو قاعدة قوية ذات إعاقة فراغية كبيرة وغير نوكلوفيلية.

(i) ارسم بنية **D**.

(ii) ارسم بنية الجينجيرول.

(iii) أكمل إسقاط فيشر للمتماكب المرآتي R للجينجيرول.

(iv) في تسلسل التفاعلات السابق (6.5)، يُحصَل على نحو 2 – 3 % من متماكب بنيوي آخر (**E**) للجينجيرول. ارسم البنية المرجحة **E**.

(v) هل سيتكوّن المركب **E** على هيئة

(a) زوج من المتماكبات المرآتية؟ ☐

(b) مزيج من المتماكبات الفراغية غير المرآتية؟ ☐

(c) مزيج من زوج من المتماكبات المرآتية ومتماكب ميزو؟ ☐

(ضع علامة X في المربع الصحيح.)

(vi) عند تسخين الجينجيرول ($\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_4$) مع حمض لطيف (مثل KHSO_4)، فإنه يعطي الشوغول ($\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_3$). ارسم بنية الشوغول.

6.6 الكركم (*Curcuma longa*) من التوابل الشائعة الاستعمال في الطعام الهندي. ويُستخدم أيضاً في المستحضرات الطبية الأيورفيدية. ويرتبط الكركمين ($\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$)، وهو مكوّن فعّال في الكركم، بنيوياً بالجينجيرول. ويُظهر توتومرية كيتو-إينول. والكركمين مسؤول عن اللون الأصفر للكركم، وربما عن طعمه اللاذع أيضاً.

يُظهر طيف الرنين المغناطيسي النووي ^1H للشكل الكيتوني من الكركمين إشارة عطرية شبيهة بإشارة الجينجيرول. كما يُظهر إشارة أحادية قرب δ 3.5 (2H) وإشارتين ثنائيتين (2H لكل منهما) في المجال δ 6 – 7، مع $J = 16 \text{ Hz}$. ويمكن تحضيره بتكثيف مولين من **A** (راجع 6.4) مع مول واحد من البنتان-2،4-ديون.

(i) ارسم البنية الكيميائية الفراغية للكركمين.

(ii) ارسم بنية الشكل الإينولي للكركمين.

(iii) الكركمين أصفر اللون لأنه يحتوي على

(a) حلقة فينيل ☐

(b) مجموعة كربونيل ☐

(c) ترافق ممتد ☐

(d) مجموعة هيدروكسيل ☐

(ضع علامة X في المربع الصحيح.)

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

فيما يأتي، يرمز Ar إلى مجموعة 4-هيدروكسي-3-ميثوكسي فينيل، وتمثل الجزء بصيغة SMILES هو [*]c1cc(OC)c(O)cc1. ويشير الرمز البديل إلى الرابطة مع السلسلة الجانبية.

• 6.1: ضع علامة على (c) كربونيل كيتوني و (d) هيدروكسيل فينولي.

• 6.2 (i): سلسلة جانبية من 3-أوكسوبوتيل، —CH2CH2COCH3؛ وتمثل الجزء بصيغة SMILES هو CCC(=O)C[*].

• 6.2 (ii): مجموعة ميثوكسي، وتمثل الجزء بصيغة SMILES هو OC[*]، إضافةً إلى الهيدروكسيل الفينولي الذي ثبت وجوده، وتمثل الجزء بصيغة SMILES هو O[*].

• 6.2 (iii): باعتبار موضع ارتباط السلسلة الجانبية هو C1 في الحلقة، ضع الميثوكسي عند C3 والهيدروكسيل عند C4. ومن ثم يكون الهيدروكسيل والميثوكسي في وضع أورثو، والهيدروكسيل والسلسلة الجانبية في وضع بارا، والميثوكسي والسلسلة الجانبية في وضع ميتا.

• 6.3: الزنجرون، 4-(4-هيدروكسي-3-ميثوكسي فينيل)بوتان-2-ون:



SMILES: CC(=O)CCc1cc(OC)c(O)cc1

• 6.4 — A: الفانيلين، 4-هيدروكسي-3-ميثوكسي بنزالدهيد.

SMILES: O=Cc1cc(OC)c(O)cc1

• 6.4 — B: الأستون، بروبان-2-ون.

SMILES: CC(=O)C

• 6.4 — C: ديهيدروزنجرون، ممثلاً بناتج التكثيف المعتاد ذي التشكيل E، (3E)-4-(4-هيدروكسي-3-ميثوكسي فينيل)بوت-3-ين-2-ون.

SMILES: CC(=O)/C=C/c1cc(OC)c(O)cc1

- **6.5(i): D** هو إينولات الليثيوم المتكوّن من جهة الميثيل في **O-ثلاثي ميثيل سيليل الزنجرون**. تكون ذرة الأكسجين الفينولية محمية، وتكون مجموعة الميثيل الطرفية قد أصبحت مجموعة الميثيلين الطرفية للإينولات.
SMILES: C=C([O-])CCc1cc(OC)c(O[Si](C)(C)C)cc1.[Li+]
- **6.5(ii): [6]-جينجيرول**، 5-هيدروكسي-1-(4-هيدروكسي-3-ميثوكسي فينيل)ديكان-3-ون:
ArCH2CH2COCH2CH(OH)(CH2)4CH3.
SMILES، دون تحديد التشكيل الفراغي: CCCCC(O)CC(=O)CCc1cc(OC)c(O)cc1.
صيغته الصحيحة هي $C_{17}H_{26}O_4$. ويعطي التحضير المذكور، الخالي من العناصر الكيرالية، مزيجاً راسيمياً.
- **6.5(iii): [6]-(5R)-جينجيرول**.
SMILES: CCCCC[C@@H](O)CC(=O)CCc1cc(OC)c(O)cc1
في إسقاط فيشر الذي تكون فيه $CH_2COCH_2CH_2Ar$ أعلى المركز الفراغي و $(CH_2)_4CH_3$ أسفله، ضع **H** إلى اليسار و **OH** إلى اليمين.
- **6.5(iv): 3-E**، 4-هيدروكسي-3-ميثوكسي بنزيل-4-هيدروكسي نونان-2-ون:
ArCH2CH(COCH3)CH(OH)(CH2)4CH3.
SMILES، دون تحديد التشكيلات الفراغية: CC(=O)C(Cc1cc(OC)c(O)cc1)C(O)CCCC
- **6.5(v):** ضع علامة على **(b)**، **مزيج من المتماكبات الفراغية غير المرآتية**. يوجد زوجان من المتماكبات المرآتية، ولا يوجد شكل ميزو.
- **6.5(vi): [6]-شوغل**، 1-(4-هيدروكسي-3-ميثوكسي فينيل)ديك-4-ين-3-ون:
ArCH2CH2COCH=CH(CH2)4CH3.
الشكل الغالب المتوقع $4E$ له تمثيل SMILES الآتي: CCCCC/C=C/C(=O)CCc1cc(OC)c(O)cc1
- **6.6(i): الكركمين ثنائي الكيتون**، (1E,6E)-1,7-بيس(4-هيدروكسي-3-ميثوكسي فينيل)هبتا-1,6-ديين-3,5-ديون:
ArCH=CHCOCH2COCH=CHAr,
حيث تكون كلتا الرابطتين المزدوجتين الخارجيتين بالتشكيل E .
SMILES: COCc1cc(/C=C/C(=O)CC(=O)/C=C/c2cc(OC)c(O)cc2)ccc1O
- **6.6(ii): التوتومر الإينولي للكركمين ذو الرابطة الهيدروجينية**، (1E,4Z,6E)-5-هيدروكسي-1,7-بيس(4-هيدروكسي-3-ميثوكسي فينيل)هبتا-1,4,6-ترين-3-ون:
ArCH=CHCOCH=C(OH)CH=CHAr.
SMILES: COCc1cc(/C=C/C(=O)/C=C(O)/C=C/c2cc(OC)c(O)cc2)ccc1O
وجّه **OH** الإينولية نحو أكسجين الكربونيل المتبقي لتكوين رابطة هيدروجينية داخل الجزيء.
- **6.6(iii):** ضع علامة على **(c)**، **ترافق ممتد**.

الحل

6.1 — اختبارات المجموعات الوظيفية

يعطي كلوريد الحديد(III)، $[Fe+3]$ ، $[-Cl]$ ، $[-Cl]$ ، $[-Cl]$ ، النتيجة الموجبة المميزة لمجموعة الهيدروكسيل الفينولية.
يكشف 2,4-ثنائي نيتروفينيل هيدرازين، $[-O-](=O)[N+](=O)[O-](=O)[N+](=O)[O-]$ ، عن كربونيل الألدهيد أو الكيتون. وتستبعد النتيجة السالبة لاختبار تولنس احتمال الألدهيد وفق التفسير المقصود. لذا يكون الكربونيل كيتونياً.
أيون تولنس الفعّال هو **ثنائي أمين الفضة(I)**، $[NH_3] < [Ag+] > [NH_3]$ ؛ وهندسته التناسقية خطية.

وعليه، فالمربعان اللذان تبرر هذه الاختبارات اختيارهما هما (c) و(d). أما مجموعة الميثوكسي فيثبت وجودها الدليل اللاحق المستمد من الرنين المغناطيسي النووي.

6.2 — السلسلة الجانبية والمستبدلات ومواضعها النسبية

لزنجر، $C_{11}H_{14}O_3$ ، درجة عدم التشبع الآتية:

$$DBE = \frac{2(11) + 2 - 14}{2} = 5.$$

تمثل حلقة البنزين أربع درجات من عدم التشبع، ويمثل الكيتون الدرجة الخامسة. ومن ثم لا تتطلب السلسلة الجانبية أي رابطة مزدوجة إضافية بين ذرتي كربون أو أي حلقة إضافية.

تعيينات إشارات الرنين المغناطيسي النووي هي:

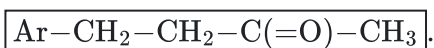
التعيين والاستنتاج	التكامل	δ , ppm
ميثيل مرتبط مباشرةً بكربونيل، $-COCH_3$. وإشارته أحادية لعدم وجود بروتون على ذرة كربون الكربونيل المجاورة.	3	2.04
مجموعتا ميثيلين متجاورتان، $-CH_2CH_2-$ ، تظهر كل منهما تقريباً كإشارة ثلاثية. إحداها بنزلية والأخرى مجاورة للكيتون.	4	2.69 2.71
مجموعة ميثوكسي، $-OCH_3$.	3	3.81
بروتون OH الفينولية القابل للتبادل.	1	5.90
ثلاثة بروتونات عطرية: بروتونان متجاوران وبروتون واحد معزول عملياً في الطيف المبسط.	3	6.8–6.4

عدد البروتونات المستخلص من التكامل هو

$$3 + 4 + 3 + 1 + 3 = 14,$$

وهو يطابق الصيغة الجزيئية.

6.2(i). يستلزم ميثيل الأسيتيل ومجموعتا الميثيلين المقترنتان البنية الآتية:

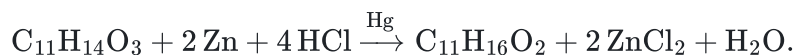


لا يمكن تعيين كل من رينني الميثيلين المتقاربين على حدة للموضع البنزيلي والموضع المجاور للكربونيل اعتماداً على الإزاحات المعطاة وحدها.

6.2(ii). تحدد الإشارة الأحادية $3H$ عند $\delta 3.81$ وجود الميثوكسي. وبالاشتراك مع OH الفينولية والسلسلة الجانبية، يصبح عدد المستبدلات على الحلقة العطرية ثلاثة.

6.2(iii). تبقى الرابطة الهيدروجينية داخل الجزيء بعد إزالة أكسجين الكيتون باختزال كليمنسن. لذا لا بد أن يكون متقبلها هو أكسجين الميثوكسي. ويجب أن تكون مجموعتا الهيدروكسيل والميثوكسي متجاورتين، مما يسمح بتوجه OH الفينولية نحو أكسجين الإيثر.

واستكمالاً للعرض، فإن المركب المختزل هو **4-بوتيل-2-ميثوكسي فينول**، $CCCCc1cc(OC)c(O)cc1$. ويمكن تمثيل اختزال كليمنسن بالمعادلة الموزونة الآتية:

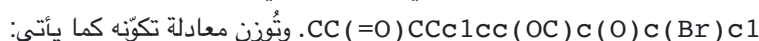


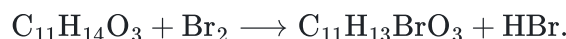
يستكمل نمط الرنين المغناطيسي النووي العطري ونتيجة البرومة تعيين البنية. وتوجه OH الفينولية البرومة بقوة إلى موضعي أورثو وموضع بارا بالنسبة إليها. ولكي يبقى موضع واحد فقط من هذه المواضع متاحاً:

- تشغل الميثوكسي أحد موضعي أورثو؛
- تشغل السلسلة الجانبية موضع بارا؛
- يبقى موضع أورثو الآخر متاحاً للبرومة.

وبترقيم موضع السلسلة الجانبية $C1$ ، تكون الميثوكسي عند $C3$ والهيدروكسيل عند $C4$ ، وتحدث البرومة عند $C5$.

الناتج، **4-(3-برومو-4-هيدروكسي-5-ميثوكسي فينيل)بوتان-2-ون**، له تمثيل SMILES الآتي:





في الترقيم الأصلي للحلقة، يعطي H5 و H6 الإشارتين الثنائيتين العطريتين الرئيسيتين، بينما يعطي H2 إشارة أحادية تقريباً. وقد أُهملت الاقترانات الصغيرة بعيدة المدى في البيانات المبسطة.

6.3 — الزنجرون

تتفق الأدلة كلها مع



حيث Ar هي 4-هيدروكسي-3-ميثوكسي فينيل.

لرسمه، صل سلسلة من أربع ذرات كربون بذرة الحلقة C1 بالترتيب ميثيلين-ميثيلين-كربون الكربونيل-ميثيل، وضع الميثوكسي عند C3 في الحلقة والهيدروكسيل عند C4 فيها. وهذا هو الزنجرون، الذي يرد اسمه وتمثيله بصيغة SMILES في الإجابات.

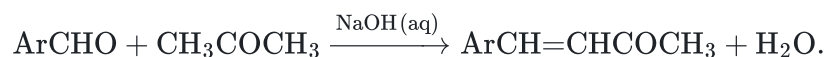
6.4 — تحضير الزنجرون

تشير الدرجة النهائية إلى أن C هو الإينون المترافق الموافق:



يؤدي الفصل الرجعي للرابطة المزدوجة بين ذرتي الكربون المتكونة حديثاً إلى الألدهيد الفانيلين، A، والكيتون الأسيتون، B.

معادلة التكتيف الألدولي الموزونة هي

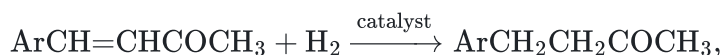


وبالصيغ الجزيئية،

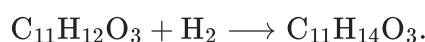


يولّد الهيدروكسيد تركيزاً اثنائياً صغيراً من إينولات الأسيتون. وتهاجم ذرة الكربون فيه ذرة كربون كربونيل الألدهيد، بينما تنتقل إلكترونات π في الألدهيد إلى الأكسجين. ويعطي انتقال البروتون كيتوناً من نوع β -هيدروكسي، ثم ينتج عن حذف الماء الإينون المترافق C، أي ديهيدروزنجرون.

ثم تعطي الدرجة الانتقائية للرابطة المزدوجة بين ذرتي الكربون الزنجرون:



أو



الإينون ذو التشكيل E هو ناتج التكتيف المفضل عادةً؛ ويعطي أيّ من التشكيلين الهندسيين للألكين الناتج المشبع نفسه عند الدرجة.

6.5 (i) — تكون D وبنيته

يجب أولاً حماية OH الفينولية حتى لا تستهلك القاعدة القوية.

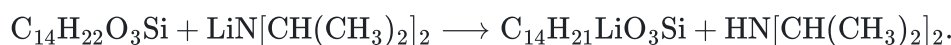
الكواشف ذات الصلة والمركب الوسيط المحمي هي:

الاسم	SMILES
كلورو ثلاثي ميثيل سيلان	<chem>C[Si](C)(C)Cl</chem>
سداسي ميثيل ثنائي سيلازان	<chem>C[Si](C)(C)N[Si](C)(C)C</chem>
O-ثلاثي ميثيل سيليل الزنجرون	<chem>CC(=O)CCc1cc(OC)c(O[Si](C)(C)C)cc1</chem>
ثنائي إيزوبروبيل أميد الليثيوم، LDA	<chem>CC(C)[N-]C(C)C.[Li+]</chem>
ثنائي إيزوبروبيل أمين	<chem>CC(C)NC(C)C</chem>

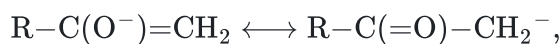
التمثيل الصافي الموزون للحماية باستخدام سداسي ميثيل ثنائي سيلازان هو



تنتزع القاعدة الضخمة فراغياً بروتوناً على نحو تفضيلي من مجموعة الميثيل الطرفية الأقل إعاقاً فراغية، في الظروف المقصودة لتكوين الإينولات الحركية. وتكون عملية نزاع البروتون كما يأتي:



ومن ثم يُمثّل **D** بصيغتي الرنين



مع أيون الليثيوم مقابل، حيث **R** هي البقية العطرية-الإيثيلية المحمية.

لرسم **D**، أبق مجموعة الميثوكسي العطرية، واستبدل **OH** الفينولية بـ **OSiMe₃**، واستبدل الوحدة الطرفية **COCH₃** بـ **C(O⁻)=CH₂**، مصحوبةً بـ **Li⁺**.

يحدد تمثيله بصيغة **SMILES** في الإجابات الزوج الأيوني السوري. ولا تحدد المسألة تناسق الليثيوم أو تجمعه.

درجة الحرارة المعتادة لهذا التحول الإينولي الخاضع للتحكم الحركي هي -78°C ؛ لكن المخطط المعطى يطبع 78°C .

6.5 (ii) — تكون الجينجيرول وبنيته

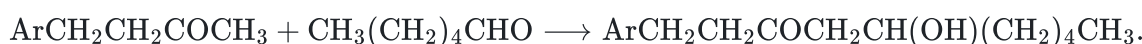
يؤفّر **الهكسانال**، **CCCCC=O**، ذرة كربون ألدهيدية تحمل مستبدل بنتيل.

تهاجم ذرة الكربون الطرفية في **D** ذرة كربون الكربونيل في الهكسانال. ويتحول كربونيل الألدهيد إلى ألكوكسيد؛ ثم تترطنه المعالجة النهائية الحمضية وتزيل مجموعة ثلاثي ميثيل السيليل الحامية للهيدروكسيل الفينولي.

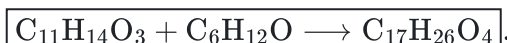
الهيكل الكربوني الناتج هو



التفاعل الصافي للهيكل الكربوني هو إضافة دولية:

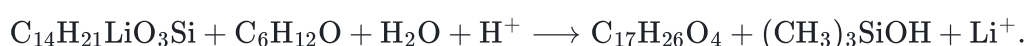


وعليه،



يثبت ذلك الصيغة الصحيحة للجينجيرول بصورة مستقلة عن الصيغ المطبوعة المتعارضة.

بإدراج أيون الليثيوم المقابل والتحلل المائي لمجموعة السيليل، تكون المعادلة الصافية الموزونة للمعالجة النهائية



الناتج المحتوي على السيليكون هو **ثلاثي ميثيل سيلانول**، **C[Si](C)(C)O**.

يتكوّن مركز فراغي واحد فقط في هذا الناتج الرئيسي. ولأن المواد الابتدائية والكواشف غير كيرالية، يعطي التحضير كميتين متساويتين من المتماكين المرآتين، ما لم تُضف خطوة فصل للمتماكبات المرآتية أو خطوة غير متناظرة. ولا تكفي الإشارة (+) في المقدمة وحدها لإثبات التشكيل **R** أو **S**.

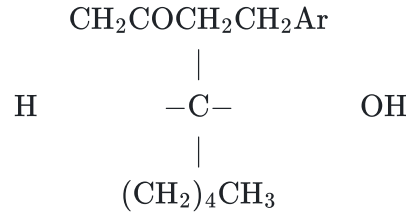
6.5 (iii) — إسقاط فيشر للمتماكبات المرآتي **R**

عند **C5** في الجينجيرول، تكون أولويات **CIP** كما يأتي:



تتعادل السلسلتان الكربونيتان في المقارنة الأولى: فكل منهما تبدأ بذرة كربون ميثيلين. وفي المقارنة التالية، تكون قائمة الذرات المرتبطة الفعلية لكربون الكربونيل هي **(O, O, C)**، وهي تتقدم في الأولوية على قائمة سلسلة الألكيل **(C, H, H)**.

إسقاط فيشر المناسب هو

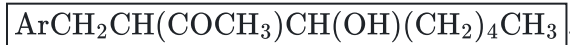


تتجه الروابط الأفقية نحو الناظر، وتتجه الروابط الرأسية بعيداً عنه. وهنا تتجه المجموعة الأقل أولوية، H، نحو الناظر، لذا يُعكس الاتجاه الظاهري للتتابع 3 → 2 → 1، فنحصل على R.

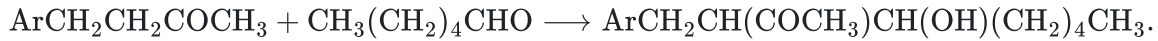
تمثيل SMILES الكيميائي الفراغي الموافق هو CCCCC[C@H](O)CC(=O)CCc1cc(OC)c(O)cc1

6.5 (iv) — البنية الاتصالية للناتج الثانوي E

يحتوي الزنجرون أيضاً على ميثيلين قابل للتحويل الإينولي على الجانب الآخر من الكربونيل. ويعطي نزع البروتون بنسبة طفيفة من ذلك الموضع، متبوعاً بالإضافة إلى الهكسانال،



معادلة الإضافة الصافية الموزونة هي



وهذا هو **3-(4-هيدروكسي-3-ميثوكسي بنزيل)-4-هيدروكسي نونان-2-ون**، E. وله الصيغة الجزيئية نفسها للجينجيرول، $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_4$ ، لكن اتصال الذرات مختلف.

6.5 (v) — المتماكبات الفراغية لـ E

يحتوي E على مركزين مؤلدين للتصاوغ الفراغي، هما C3 و C4 في سلسلته الأم نونان-2-ون. ولا يوجد تناظر داخلي يمكن أن ينتج شكل ميزو.

التشكيلات الأربعة وتمثيلاتها الصريحة بصيغة SMILES هي:

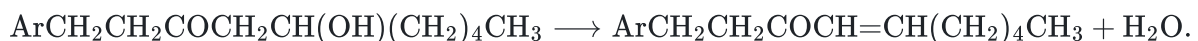
المتماكب الفراغي لـ E	SMILES
E-(3R, 4R)	<chem>CC(=O)[C@H](Cc1cc(OC)c(O)cc1)[C@H](O)CCCC</chem>
E-(3S, 4S)	<chem>CC(=O)[C@@H](Cc1cc(OC)c(O)cc1)[C@@H](O)CCCC</chem>
E-(3R, 4S)	<chem>CC(=O)[C@H](Cc1cc(OC)c(O)cc1)[C@@H](O)CCCC</chem>
E-(3S, 4R)	<chem>CC(=O)[C@@H](Cc1cc(OC)c(O)cc1)[C@H](O)CCCC</chem>

يشكل الأول والثاني زوجاً من المتماكبات المرآتية، ويشكل الثالث والرابع زوجاً آخر. أما الأعضاء المنتمون إلى زوجين مختلفين فهم متماكبات فراغية غير مرآتية. ولا يلزم أن تتساوى الكميات النسبية للزوجين.

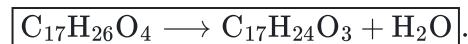
إذاً الإجابة الصحيحة هي **(b)**، مزيج من المتماكبات الفراغية غير المرآتية.

6.5 (vi) — نزع الماء لتكوين الشوغول

الجينجيرول كيتون من نوع β-هيدروكسي. ويزيل نزع الماء المحفّز بالحمض الهيدروكسيل عند C5 وذرة هيدروجين من C4، منتجاً رابطة مزدوجة بين درتي كربون مترافقة مع الكيتون:



المعادلة الجزيئية هي



الناتج هو **[6]-شوغول**. ارسم الرابطة المزدوجة بين C4 و C5 في السلسلة الجانبية، بجوار كربونيل C3 مباشرةً.

الإينون ذو التشكيل E، الأقل ازدحاماً فراغياً، هو الناتج المتوقع تفضيله. وتثبت البيانات المعطاة موضع الألكين المترافق، لكنها لا تقيس تشكيكه الهندسي بصورة مستقلة.

6.6 (i) — بنية الكركمين ثنائي الكيتون وكيميائه الفراغية

البنتان-2,4-ديون، ويُسمى أيضًا أسيتيل أسيتون، له تمثيل SMILES الآتي: CC(=O)CC(C)=O.

يعطي تكثيف مجموعتي الميثيل الطرفيتين فيه مع جزيئين من الفانيلين



المعادلة الموزونة بالصيغ الجزيئية هي



تفسر البنية بيانات الرنين المغناطيسي النووي:

- تعطي الحلقتان العطريتان المستبدلتان المتماثلتان مجموعتين متكافئتين من الإشارات العطرية تشبهان إشارات الجينجيرول.
- تعطي المجموعة المركزية $-\text{COCH}_2\text{CO}-$ إشارة أحادية 2H قرب $\delta 3.5$ ، بما يتفق مع المجال المعطى $3.4-3.6$ لكربون بين مجموعتي كربونيل.
- يجعل التناظر الجزيئي البروتونات الفينيلية الأربعة تظهر في مجموعتين، كل منهما من بروتونين، فتعطي إشارتين ثنائيتين 2H .
- تقع $J = 16 \text{ Hz}$ ضمن المجال المعطى للوضع مفروق وتتجاوز المجال المعطى للوضع مقرون. لذا تكون كلتا الرابطين المزدوجتين الخارجيتين بالتشكيل E .

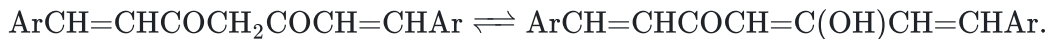
وتتفق درجة عدم التشبع أيضًا:

$$\text{DBE} = \frac{2(21) + 2 - 20}{2} = 12.$$

وتتألف هذه من ثمانية درجات لحلقتي البنزين، ودرجتين لمجموعتي الكربونيل، ودرجتين للرابطين المزدوجتين الإضافيتين بين ذرات الكربون.

6.6 (ii) — الشكل الإينولي

يعطي التحول الإينولي لإحدى مجموعتي الكربونيل باستخدام هيدروجين من الميثيلين المركزي



تبقى الصيغة الجزيئية $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$. ويحول انتقال البروتون المحفز بحمض أو قاعدة إحدى مجموعتي الكربونيل إلى OH إينولية، مع تكوين الرابطة المزدوجة المركزية بين ذرتي الكربون.

ارسم OH الإينولية وأكسجين الكربونيل المتبقي على الجانب نفسه من الهيكل المركزي. ويسمح الترتيب المركزي المفضل Z بتكوين رابطة هيدروجينية $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ تُغلق شبه حلقة سداسية الأعضاء. وتحفظ الرابطة المزدوجة الخارجيتان بتشكيلهما E .

يرمز تمثيل SMILES الوارد في الإجابات إلى $1E, 4Z, 6E$. لكنه لا يرمز بذاته إلى الرابطة الهيدروجينية أو الهيئة شبه المستوية التي تدعم الترافق.

6.6 (iii) — منشأ اللون الأصفر

الاختيار الصحيح هو (c)، ترافق ممتد.

تشكل الحلقات العطرية وروابط الألكين ومجموعات الكربونيل/الإينول أنظمة مترافقة ممتدة. وفي التوتومر الإينولي، يمتد الترافق بصورة متصلة عبر السلسلة المركزية. ويخفض ذلك طاقة الإثارة الإلكترونية بما يكفي ليمتد الامتصاص إلى المجال المرئي؛ ويؤدي الامتصاص في ناحية الجزء البنفسجي-الأزرق من الطيف إلى اللون الأصفر المشاهد.

واستكمالاً للعرض، ترد فيما يأتي أسماء الأنواع الكيميائية الصغيرة المستخدمة في المعادلات السابقة وتمثيلاتها بصيغة SMILES:

النوع الكيميائي	SMILES
الماء	O
ثنائي الهيدروجين	[H][H]
هيدروكسيد الصوديوم	[OH] . [Na]
البروم	BrBr

النوع الكيميائي	SMILES
بروميد الهيدروجين	Br
الزنك	[Zn]
الزئبق	[Hg]
كلوريد الهيدروجين	Cl
كلوريد الزنك	[-Cl] . [-Cl] . [Zn+2]
الأمونيا	N
أيون الهيدروجين	[+H]
أيون الليثيوم	[+Li]
هيدروجين كبريتات البوتاسيوم	S (=O) (=O) O [-O] . [+K]

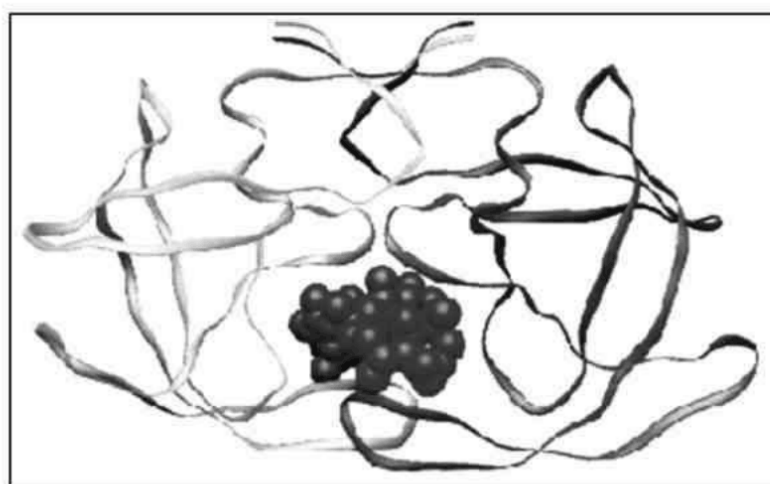
تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 7: الببتيدات والبروتينات

[في جداول الأحماض الأمينية، تشير S1-S8 إلى أشكال البنى المعروضة مباشرةً أسفل كل جدول].

المسألة 7

الببتيدات والبروتينات



طَيّ البروتين

من المعروف أن البروتينات (عديدات الببتيد) تتخذ تشكيلات فراغية متنوعة للسلسلة الرئيسية. ففي أحد هذه التشكيلات، تكون السلسلة الرئيسية ممتدة امتداداً شبه كامل (كما في صفيحة β المتوازية أو المتعكسة التوازي)، وفي تشكيل آخر تكون مطوية تماماً (كما في حلزون α).

7.1 تبلغ المسافة التقريبية بين طرفي ببتيد سداسي، عندما يكون في تشكيل ممتد تماماً:

- ☐ 10 Å (a)
- ☐ 15 Å (b)
- ☐ 20 Å (c)

(ضع علامة X في المربع الصحيح.)

7.2 بافتراض أن الببتيد السداسي الآتي يتخذ تشكيل حلزون α ، ارسم سهمًا يصل بين ذرة أكسجين ومجموعة أميد NH ترتبط بها برابطة هيدروجينية.

7.3 يُظهر الببتيدان السداسيان الآتيان (**A** و **B**) تشكيلات فراغية متباينة في الماء عند $pH 7.0$ ، ولا سيما عند فسفرة مجموعات هيدروكسيل السيرين فيهما. يتخذ **A** تشكيلًا حلزونيًا بدرجة متوسطة، ويزداد طابعه الحلزوني عند فسفرة السيرين. أما **B** فطابعه الحلزوني ضعيف، ويصبح غير منتظم تمامًا عند فسفرة السيرين. ارسم أسهمًا تصل بين البقايا لتوضيح التأثيرات المسؤولة عن هذا الاختلاف في السلوك.

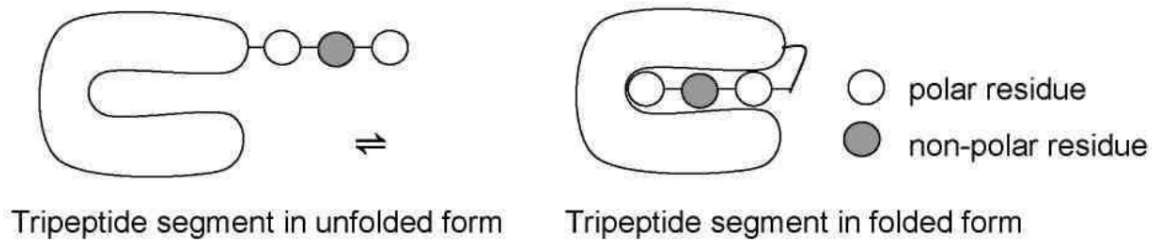
تأمل العملية الآتية لطّي/انبساط مقطع ثلاثي الببتيد في بروتين كبير. يعتمد تغير الطاقة الحرة (ΔG) على تأثير ثلاثي الببتيد غير المطوي مع المذيب (الماء)، وعلى تأثيره مع بقية البروتين في الحالة المطوية (انظر أدناه). افترض أن ثلاثي الببتيد يتكون من بقية واحدة غير قطبية (كارهة للماء؛ مظلة) وبقيتين قطبيتين (محبتين للماء؛ غير مظلتين). وافترض التغيرات التقريبية الآتية في الطاقات الحرة للتأثر:

(a) بقية غير قطبية والمذيب (الماء): $\Delta G = +8 \text{ kJ mol}^{-1}$

(b) بقية غير قطبية وبقية البروتين: $\Delta G = -4 \text{ kJ mol}^{-1}$

(c) بقية قطبية والمذيب (الماء): $\Delta G = -16 \text{ kJ mol}^{-1}$

(d) بقية قطبية وبقية البروتين: $\Delta G = -14 \text{ kJ mol}^{-1}$

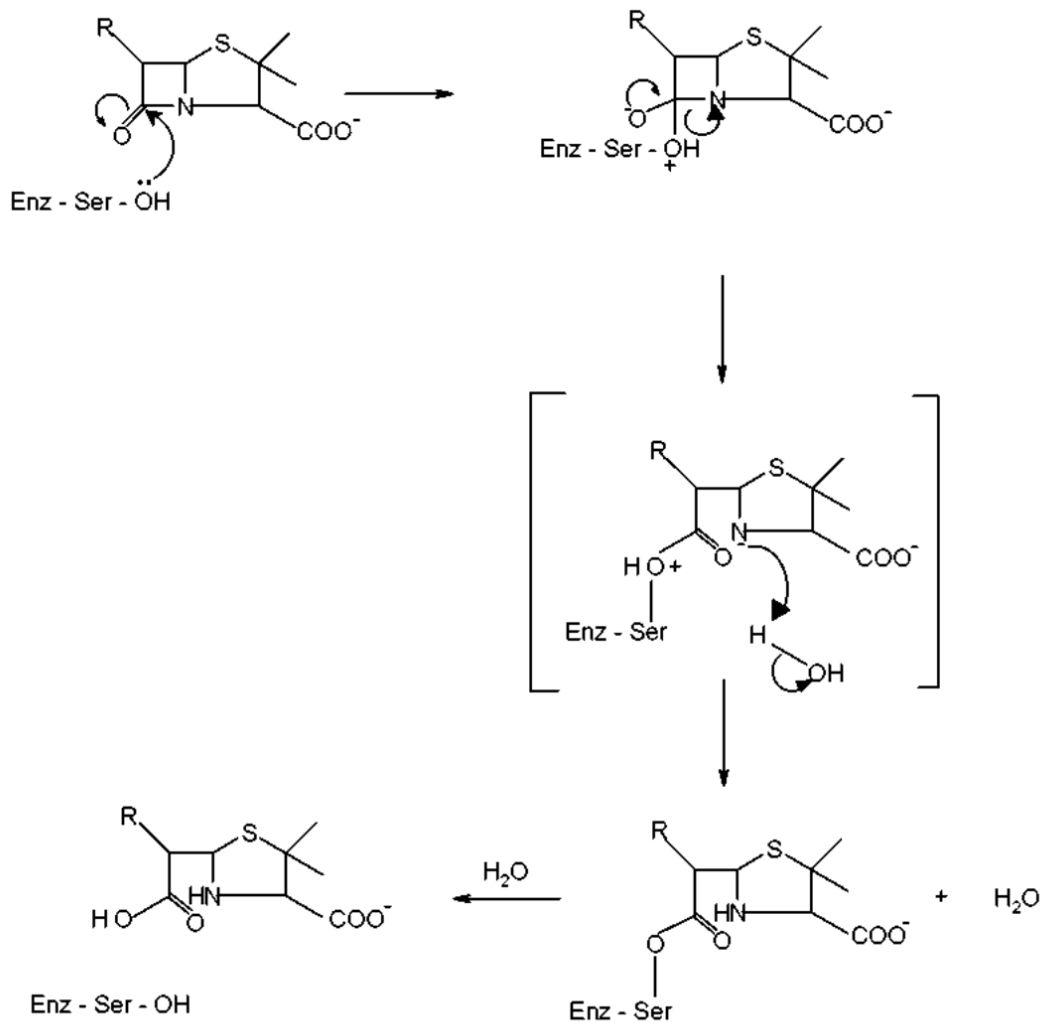


7.4 احسب ΔG لطّي المقطع الثلاثي الببتيد.

7.5 احسب ΔG لطّي المقطع الثلاثي الببتيد إذا كانت البقايا الثلاث جميعها قطبية.

β -لاكتاماز ومقاومة الأدوية

البنسلينات أدوية فعالة في مكافحة العدوى البكتيرية. غير أن ظهور بكتيريا مقاومة للأدوية على مر السنين كان تطورًا مثيرًا للقلق. تنشأ مقاومة البنسلين نتيجة إفراز إنزيم يُسمى β -لاكتاماز (ويُعرف أيضًا بالبنسليناز)، يعطل البنسلين بفتح حلقة β -لاكتام فيه. وتنطوي آلية فتح حلقة β -لاكتام هذه على هجوم محب للنواة تقوم به مجموعة OH للسيرين في الموقع الفعال للإنزيم، كما هو موضح أدناه.



جرت محاولة لتوصيف إنزيم β -لاكتاماز من المكورات العنقودية الذهبية. وعند معالجة الإنزيم النقي بعامل فسفرة موسوم إشعاعياً $[^{32}\text{P}]$ ، لم يُوسم إلا سيرين الموقع الفعال. وأظهر التحليل أن هذا السيرين {الكتلة الجزيئية = 105 وحدات كتلة (Da)} يشكّل 0.35% من كتلة β -لاكتاماز.

7.6 قدّر الحد الأدنى للكتلة الجزيئية لإنزيم β -لاكتاماز هذا.

7.7 العدد التقريبي لبقايا الأحماض الأمينية الموجودة في بروتين بهذا الحجم هو:

- ☐ 100 (a)
- ☐ 150 (b)
- ☐ 275 (c)
- ☐ 375 (d)

[ضع علامة X في المربع الصحيح].

لتحديد موضع موقعه الفعال، حُلّل β -لاكتاماز مائياً باستخدام التريسين، وهو إنزيم نوعي. وأنتج ذلك ببتيداً سداسياً P1 يحتوي على سيرين الموقع الفعال. وكشف تحليل الأحماض الأمينية عن وجود الأحماض الآتية بنسب مولية متساوية: Glu و Leu و Lys و Met و Phe و Ser. وأدت معالجة P1 بكاشف إدمان (إيزوثيوسيانات الفينيل) إلى إنتاج مشتق فينيل ثيويدانتوين (PTH) للفينيل ألانين وببتيد P2.

أعطت معالجة P1 ببروميد السيانونجين (CNBr) ببتيداً رباعياً حمضياً P3 وببتيداً ثنائياً P4.

أعطت معالجة P2 بـ 1-فلورو-2,4-ثنائي نيتروبنزين، ثم إجراء تحليل مائي كامل، N-2,4-ثنائي نيتروفينيل-Glu. وتحتوي P1 و P2 و P3 على سيرين الموقع الفعال.

7.8 استنتج من المعلومات السابقة تسلسل الأحماض الأمينية في P1 و P2 و P3 و P4.

7.9 احسب الكتلة الجزيئية لـ P3 بوحدة الكتلة (Da) من المعلومات الواردة في الجدول المرفق.

يوفر الموقع الفعال لإنزيم β -لاكتاماز بيئة مجهرية فريدة تجعل مجموعة OH للسيرين الحفاز محباً للنواة ذا تفاعلية عالية على نحو غير معتاد. ويبلغ ثابت سرعة التفاعل من الرتبة الأولى المحفز بإنزيم β -لاكتاماز 350 s^{-1} . أما التحلل المائي للبنسلين بواسطة مجموعة OH للسيرين الحر (عند 1 M) في المحلول، فيبلغ ثابت سرعته من الرتبة الأولى الظاهرية 0.5 s^{-1} .

7.10 احسب، من المعلومات السابقة، التركيز الفعال لهذا المحب للنواة في الموقع الفعال للإنزيم؟

يمكن لجزيء ينافس البنسلين على الارتباط بالموقع الفعال لإنزيم β -لاكتاماز أن يثبط الإنزيم. وترد أدناه ثوابت التفكك (K_D) لمعقد المثبط-لاكتاماز لثلاثة مثبطات مختلفة:

المثبط	ثابت التفكك (K_D)
A	2.0×10^{-3}
B	1.0×10^{-6}
C	5.0×10^{-9}

7.11 حدّد أي هذه المثبطات هو الأكثر فعالية في حماية البنسلين من β -لاكتاماز. [ضع علامة X في المربع الصحيح]

- ☐ A
☐ B
☐ C

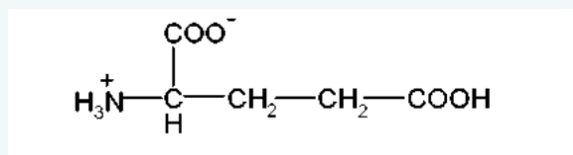
صُمم مثبط لإنزيم β -لاكتاماز تصميمًا عقلياً. وعند ارتباطه بالموقع الفعال للإنزيم، أدى هجوم محب للنواة قامت به مجموعة OH للسيرين إلى فتح جزء β -لاكتام في المثبط وحذف Br^- . وينشأ نتيجة لذلك محب للإلكترونات شديد التفاعل، يلتقط بقية X في الموقع الفعال، فيعطّل الإنزيم.

7.12 استناداً إلى المعلومات السابقة، حدّد المحب للإلكترونات (A) المتولّد والنتائج النهائي (B) المتكوّن أثناء تعطيل الإنزيم بالمثبط الموصّح.

جدول

الحمض الأميني	البنية	الكتلة الجزيئية (Da)
Glu – حمض الغلوتاميك	S1	147
Hms – هوموسيرين	S2	119
Leu – ليوسين	S3	131
Met – ميثيونين	S4	149
Lys – ليسين	S5	146
Phe – فينيل ألانين	S6	165

:S1



:S2



:S7



الإجابات

- 7.1: (c)، نحو 20 Å.
- 7.2: صِل أكسجين الكربونيل في البقية i بهيدروجين الأميد في البقية $i + 4$. وللببتيد السداسي: $5 \rightarrow 1$ و $6 \rightarrow 2$.
- 7.3: تُدخل الفسفرة شحنة سالبة. ويمكن لتأثرات الفوسفات-الكاتيون المواتية أن تعزّز حلزون A؛ أما التأثيرات الكهروستاتيكية غير المواتية فيمكن أن تزعزع استقرار حلزون B. لا يمكن تحديد البقايا المتأثرة بدقة دون التسلسلات المفقودة.
- 7.4: $\Delta G_{\text{fold}} = -8 \text{ kJ mol}^{-1}$
- 7.5: $\Delta G_{\text{fold}} = +6 \text{ kJ mol}^{-1}$
- 7.6: $M_{\text{min}} = 3.0 \times 10^4 \text{ Da} = 30 \text{ kDa}$
- 7.7: (c)، نحو 275 بقية.
- 7.8: التسلسلات، مكتوبة من النهاية N إلى النهاية C:
- P1: Phe–Glu–Ser–Met–Leu–Lys
- P2: Glu–Ser–Met–Leu–Lys
- P3: Phe–Glu–Ser–Hms، باستخدام صيغة الهوموسيرين.
- P4: Leu–Lys
- 7.9: $M(\text{P3}) = 482 \text{ Da}$ لصيغة الهوموسيرين التي يشير إليها الجدول.
- 7.10: $c_{\text{eff}} = 7 \times 10^2 \text{ mol L}^{-1}$
- 7.11: C، إذ له أصغر قيمة لـ K_D .
- 7.12: A هو الوسيط المحب للإلكترونات المشتق من المثبط والمتولد بعد فتح β -لاكتام وحذف البروميد؛ و B هو ناتج التقاطه تساهمياً بواسطة البقية X. لا يمكن تحديد بنيتيهما المحدتين دون الرسم المفقود للمثبط.

الحل

7.1 — طول الببتيد السداسي الممتد

تسهم السلسلة الرئيسية للببتيد الممتد بنحو 3.3–3.5 Å على امتداد السلسلة لكل بقية. ومن ثم يكون الطول التقريبي لست بقايا:

$$L \approx 6(3.3-3.5) \text{ Å} \approx 20-21 \text{ Å}.$$

إذن فالاختيار المناسب هو (c)، 20 Å. وهذا طول تقريبي للسلسلة، وليس مسافة بين ذرات طرفية محددة بدقة.

7.2 — الروابط الهيدروجينية في حلزون α

رقم البقايا من النهاية N إلى النهاية C. تصل الرابطة الهيدروجينية المميزة لحلزون α بين:



بالنسبة إلى ست بقايا، يكون الزوجان الداخليان الممكنان:

- أكسجين الكربونيل في البقية 1 مع هيدروجين الأميد في البقية 5.
- أكسجين الكربونيل في البقية 2 مع هيدروجين الأميد في البقية 6.

ارسم الأسهم الواصلة بين هذه الذرات على البنية الموجودة في ورقة الإجابة. أكسجين الكربونيل هو مستقبل الرابطة الهيدروجينية، ومجموعة الأميد هي المانحة. وتصف هذه الوصلات الترتيب الفراغي للحلزون؛ ولا يرمز تمثيل SMILES المعتاد هذا التشكيل الفراغي أو روابطه الهيدروجينية.

7.3 — أثر فسفرة السيرين

عند pH 7، تكون السلسلة الجانبية للسيرين غير المعدّل متعادلة. أما إستر الفوسفات الخاص به فيحمل شحنة سالبة، ويكون في الغالب على هيئة مجموعة فوسفات ثنائية الشحنة السالبة. لذلك تغيّر الفسفرة كلاً من الترابط الهيدروجيني والتأثرات الكهروستاتيكية.

ترد أدناه بنى الأحماض الأمينية ذات الصلة على هيئة أيونات أحماض أمينية حرة. أما في الببتيد الفعلي، فتشارك مجموعتا α -أمينو و α -كربوكسيل فيها في السلسلة الرئيسية بدلاً من ذلك.

الاسم	SMILES
L-سيرين، أيون مزدوج الشحنة	<chem>C(=O)[O-](CO)[C@@H](+NH3)</chem>
O-فوسفو-L-سيرين، مع مجموعة فوسفات ثنائية الشحنة السالبة	<chem>C(=O)[O-](COP(=O)([O-])[O-])[C@@H](+NH3)</chem>
L-أرجينين، بصيغة الغوانيدينيوم المبرتنة	<chem>C(=O)[O-](CCCNC(=[NH2+])N)[C@@H](+NH3)</chem>
L-ليسين، مع مجموعة أمينو مبرتنة في السلسلة الجانبية	<chem>C(=O)[O-](CCCC[NH3+])[C@@H](+NH3)</chem>
L-غلوتامات	<chem>C(=O)[O-](CCC(=O)[O-])[C@@H](+NH3)</chem>

يمكن تقديم تفسير كهروستاتيكي يتفق مع الملاحظات كما يأتي:

- **A:** تقترب مجموعة الفوسفات من سلسلة جانبية موجبة الشحنة، مثل مجموعة الغوانيدينيوم في الأرجينين أو مجموعة الأمونيوم في الليسين. ويثبت زوج أيوني متجاذب، يعزّزه الترابط الهيدروجيني، الترتيب الحلزوني.
- **B:** تقترب مجموعة الفوسفات من مجموعة أخرى سالبة الشحنة، مثل كربوكسيلات الغلوتامات. ويزعزع التنافر استقرار ذلك الترتيب.

يمكن للبقايا التي تفصل بينها ثلاثة أو أربعة مواضع أن تقترب بعضها من بعض على حلزون α ، مما يجعل مواضعها في التسلسل مهمة.

لمثل هذا الترتيب، ارسم وصلة تجاذب من أكسجين الفوسفات إلى السلسلة الجانبية الكاتيونية القريبة في A، وبين التنافر بين الفوسفات والمجموعة الأنيونية القريبة في B. وقبل الفسفرة، تكون التلامسات المناظرة التي تشمل هيدروكسيل السيرين روابط هيدروجينية بدلاً من جسور ملحية للفوسفات.

هذه تعليمات رسم مشروطة. فغياب تسلسلي A و B يمنع إسناد أرقام محددة للبقايا أو إثبات وجود هذه السلاسل الجانبية بعينها. وقد تسهم أيضاً التأثيرات مع النهايات المشحونة أو ثنائي قطب الحلزون؛ ولا تكفي التغيرات المبلغ عنها في التشكيل الفراغي وحدها لتحديد التلامسات تحديداً وحيداً.

7.4 — الطي مع بقية واحدة غير قطبية وبقيتين قطبيتين

نستخدم:

$$\Delta G_{\text{fold}} = G_{\text{folded}} - G_{\text{unfolded}}.$$

في المقطع غير المطوي، تتأثر البقايا الثلاث جميعها مع الماء:

$$G_{\text{unfolded}} = 8 + 2(-16) = -24 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

أما في المقطع المطوي، فتتأثر مع بقية البروتين:

$$G_{\text{folded}} = -4 + 2(-14) = -32 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

وعليه،

$$\Delta G_{\text{fold}} = -32 - (-24) = -8 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

وبصورة مكافئة، يسهم دفن البقية غير القطبية بمقدار -12 kJ mol^{-1} ، في حين يتطلب دفن كل بقية قطبية طاقة مقدارها $+2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

7.5 — الطي مع ثلاث بقايا قطبية

تتغير الطاقة الحرة لتأثر كل بقية قطبية بمقدار:

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

وبالتالي،

$$\Delta G_{\text{fold}} = 3(+2) = +6 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

الطي غير موافٍ وفق نموذج طاقة التأثير المبسط المعطى في السؤال.

7.6 — الحد الأدنى للكتلة الجزيئية لإنزيم β -لاكتاماز

يحتوي أصغر جزيء إنزيم ممكن على بقية سيرين موسومة واحدة في الموقع الفعال. وباستخدام كتلة السيرين المعطاة، وهي 105 Da،

$$\frac{105 \text{ Da}}{M_{\text{min}}} = \frac{0.35}{100} = 0.0035.$$

إذن،

$$M_{\text{min}} = \frac{105}{0.0035} = 3.0 \times 10^4 \text{ Da}.$$

لو وُجدت n بقايا سيرين موسومة في كل جزيء إنزيم، لكانت الكتلة المستنتجة تساوي n أمثال هذه القيمة. ولذلك تعطي بقية سيرين موسومة واحدة الحد الأدنى.

7.7 — العدد التقريبي للبقايا

المتوسط التقريبي المعتمد لكتلة بقية حمض أميني في بروتين هو 110 Da. ومن ثم،

$$N \approx \frac{30\,000 \text{ Da}}{110 \text{ Da residue}^{-1}} \approx 273 \text{ بقية}.$$

أقرب خيار هو (c)، 275.

7.8 — تسلسلات P1-P4

يُستنتج التسلسل من أربع ملاحظات تتعلق بالشطر والوسم.

1. يحدّد التربسين البقية عند النهاية C.

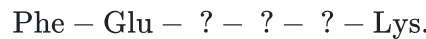
يشطر التربسين الروابط الببتيدية من جهة النهاية C لليسين أو الأرجينين. ويحتوي P1 على الليسين ولا يحتوي على الأرجينين، لذا فإن بقيته عند النهاية C هي Lys.

2. يحدّد تحلل إدمان البقية الأولى.

يثبت تحرر مشتق الفينيل ألانين أن P1 يبدأ بـ Phe. و P2 هو الببتيد الخماسي المتبقي.

3. يحدّد وسم النهاية N في P2 البقية الثانية في P1.

يثبت ناتج ثنائي نيتروفينيل-Glu أن P2 يبدأ بـ Glu. ومن ثم يكون لـ P1 التسلسل الجزئي:



4. يحدّد بروميد السيانونوجين موضع الميثيونين.

يشطر بروميد السيانونوجين، BrC#N، من جهة النهاية C للميثيونين. وإذا أعطى ببتيدي سداسي قطعتين طولهما أربع بقايا وبقيتان، فيكون Met في الموضع 4 أو الموضع 2. ولأن الموضع 2 مشغول بالفعل بـ Glu، فلا بد أن يشغل Met الموضع 4.

P3 هو القطعة المكوّنة من أربع بقايا عند النهاية N، ويحتوي على Ser الخاص بالموقع الفعال. والموضع الوحيد المتبقي له هو الموضع 3. وبناءً على ذلك، يشغل Leu الموضع 5.

ومن ثم،

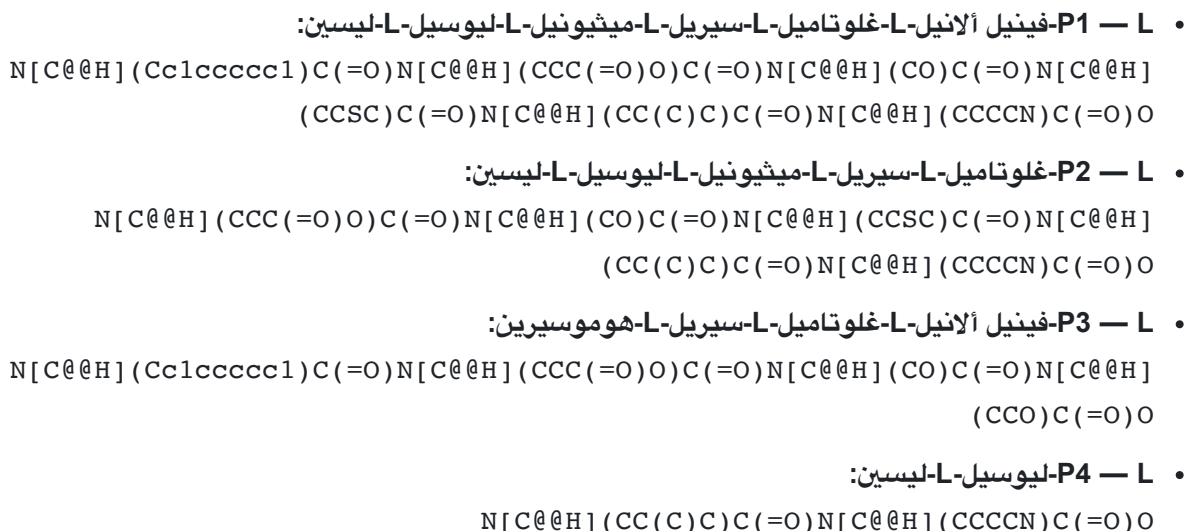


يحوّل الشطر ببروميد السيانونوجين عند نهاية القطعة ذات النهاية N إلى مشتق هوموسيرين. وباعتماد صيغة الهوموسيرين مفتوحة السلسلة التي يشير إليها الجدول، نحصل على:

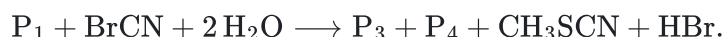
$$\begin{aligned} P2 &= \text{Glu} - \text{Ser} - \text{Met} - \text{Leu} - \text{Lys}, \\ P3 &= \text{Phe} - \text{Glu} - \text{Ser} - \text{Hms}, \\ P4 &= \text{Leu} - \text{Lys}. \end{aligned}$$

تفسّر السلسلة الجانبية للغلوتامات الطابع الحمضي لـ P3.

تُظهر تمثيلات SMILES الآتية صيغ الببتيدات المتعادلة، ذات الكيمياء الفراغية الطبيعية L والروابط الببتيدية α المعتادة:



للتحول وصولاً إلى الهوموسيرين مفتوح السلسلة، تكون معادلة الشطر الكلية الموزونة، المكتوبة باستخدام صيغ الببتيدات المتعادلة هذه:



الأنواع الإضافية هي الماء، O؛ وثيوسيانات الميثيل، CSC#N؛ وبروميد الهيدروجين، Br[H]. ويُفسّر لآكتون الهوموسيرين المتكوّن أولاً الفرق الذي ستجري مناقشته فيما يأتي.

7.9 — الكتلة الجزيئية لـ P3

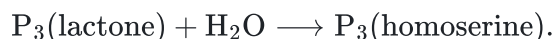
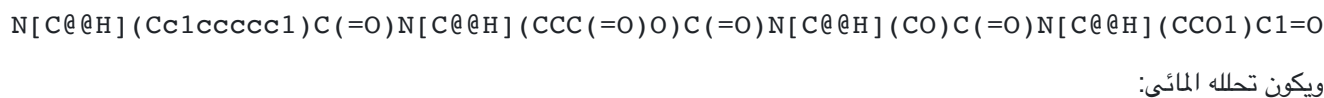
يحتوي P3 على Phe و Glu و Ser و Hms. وتمثّل L-هوموسيرين هو $\text{N}[\text{C}@@\text{H}](\text{CCO})\text{C}(=\text{O})\text{O}$.

يحتوي الببتيد الرباعي الخطي على ثلاث روابط ببتيدية، لذا تساوي كتلته مجموع كتل الأحماض الأمينية الحرة الأربعة مطروحاً منه كتلة ثلاثة جزيئات ماء:

$$\begin{aligned} M(P3) &= 165 + 147 + 105 + 119 - 3(18) \\ &= \boxed{482 \text{ Da}}. \end{aligned}$$

يجب عدم استخدام كتلة الميثيونين للبقية الطرفية بعد الشطر ببروميد السيانوجين.

كيميائياً، ينتج الشطر ببروميد السيانوجين أولاً γ -لاكتون الهوموسيرين عند النهاية، ويمكن أن يتحلل مائياً إلى هوموسيرين. ولاكتون P3 المناظر هو γ -لاكتون L-فينيل ألانيل-L-غلوتاميل-L-سيريل-L-هوموسيرين:



لذلك تكون كتلة اللاكتون $464 \text{ Da} = 482 - 18$. وتؤيد بيانات الهوموسيرين الواردة في الجدول أن **Da 482** هي الإجابة المقصودة.

7.10 — التركيز الفعال للمحب للنواة

بالنسبة إلى التفاعل مع السيرين الحر، يكون ثابت السرعة من الرتبة الأولى الظاهرية:

$$k_{\text{obs}} = k_2[\text{السيرين}].$$

عند 1 mol L^{-1} ,

$$k_2 = \frac{0.5 \text{ s}^{-1}}{1 \text{ mol L}^{-1}} = 0.5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

نعرّف التركيز الفعال بمساواة ثابت سرعة التفاعل الإنزيمي بـ $k_2 c_{\text{eff}}$:

$$c_{\text{eff}} = \frac{350 \text{ s}^{-1}}{0.5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}} = \boxed{7 \times 10^2 \text{ mol L}^{-1}}.$$

هذه مولارية فعالة حركياً: أي التركيز في المحلول الذي يعطي السرعة نفسها وفق هذه المقارنة. وهي ليست تركيزاً حقيقياً فعلياً داخل الإنزيم.

7.11 — المثبط الأكثر فعالية

للارتباط العكوس،

$$E + I \rightleftharpoons EI, \quad K_D = \frac{[E][I]}{[EI]}.$$

تعني القيمة الأصغر لـ K_D ارتباطاً أقوى. وعند تساوي تركيز المثبط الحر، تعني أيضاً أن نسبة أكبر من الإنزيم تكون مرتبطة بالمثبط:

$$f_{\text{bound}} = \frac{[I]}{K_D + [I]}.$$

وبما أن:

$$5.0 \times 10^{-9} < 1.0 \times 10^{-6} < 2.0 \times 10^{-3},$$

فإن المثبط **C** هو الأكثر فعالية في ظروف تركيز قابلة للمقارنة. ولم تُعطَ بنيته الجزيئية، لذا لا يمكن استنتاج اسم جزيئي أو تمثيل SMILES من قيمة K_D الخاصة به.

7.12 — تكون المحب للإلكترونات وتعطيل الإنزيم

الرسم المفقود للمثبط ضروري لتعيين بنيتي **A** و **B**. وتثبت المعلومات المعطاة الإطار الآلي الآتي:

1. **يهاجم السيرين كربونيل β-لاكتام**. ارسم سهماً منحنيًا من زوج الإلكترونات غير الرابط على أكسجين السيرين إلى كربون الكربونيل، وسهماً آخر من رابطة π للكربونيل إلى الأكسجين.

2. **تنفتح حلقة β-لاكتام**. يؤدي انهيار الوسيط رباعي السطوح إلى كسر رابطة كربون الأسيل-النيروجين في اللاكتام، مع انتقالات البروتون اللازمة. والنتائج الأولى هو إستر أسيل-إنزيم مرتبط بالسيرين. ويمكن تمثيل رابطته الإستيرية بصورة عامة بالصيغة $[*]C(=O)O[*]$ ، حيث تمثل الرموز البديلة الجزأين المشتقين من المثبط ومن الإنزيم.

3. **يُحذف البروميدي**. أيون البروميدي هو $[-Br]$. ويولد خروجه المحب للإلكترونات **A**. ويحدّد اتصال ذرات المثبط المحذوف أي رابطة تنكسر، وأي رابطة جديدة أو نظام π يتكوّن، وأين يقع المركز المحب للإلكترونات.

4. **تلتقط البقية X المركب A**. ارسم سهماً من زوج الإلكترونات غير الرابط المحب للنواة على X إلى الذرة المحبة للإلكترونات في **A**، مع إعادة توزيع الإلكترونات الموافقة. ونتاج الإضافة التساهمي المتكوّن هو **B**، الذي يعطّل الإنزيم.

لا يحدّد النص ذرة الكربون الحاملة للبروم، ولا مستبدلات المثبط، ولا الهوية الكيميائية لـ X. ولذلك، لا يمكن تقديم اسم كيميائي وحيد، أو تمثيل SMILES كامل، أو رسم تفصيلي للنتائج، أو معادلة كلية موزونة ذرياً لـ **A** و **B** دون اختلاق المعلومات البنيوية المفقودة.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.