

IChO 2002

المسائل النظرية والحلول · خرونينغن، هولندا · 10 مسائل نظرية مع حلول كاملة

eulersolve.org/icho/2002/

المسألة 1: الأكسجين في حياتك

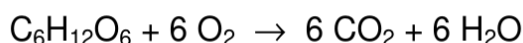
المحور 1 - كيمياء الحياة

تقوم الحياة على الكيمياء. ويحظى فهم العمليات الحيوية ومراقبتها باهتمام كبير في الكيمياء.

المسألة 1

الأكسجين في حياتك

للاكسجين أهمية حيوية لنا جميعاً. يدخل الأكسجين الجسم عبر الرئتين، وينقله الدم إلى أنسجة أجسامنا. وهناك يمكنه توفير الطاقة من خلال أكسدة السكريات:

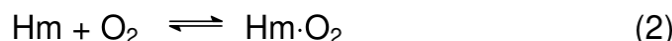


يحرّر هذا التفاعل 400 kJ من الطاقة لكل mol من الأكسجين. ويحدث امتصاص الدم لـ O_2 عند أربع مجموعات هيم (Hm) في بروتين الهيموغلوبين (Hb).

يتكوّن Hm الحر من أيون Fe^{2+} مرتبط بأربع ذرات N تابعة لربيطة porphyrin^{2-} . ويمكن للأكسجين الارتباط بموقع التناسق في Fe^{2+} ، مكوناً معقد $\text{Hm} \cdot \text{O}_2$. ويمكن لأول أكسيد الكربون تكوين معقد بطريقة مماثلة، فينتج معقد $\text{Hm} \cdot \text{CO}$. ويُعدّ CO سماً لأنه يرتبط بـ Hm بقوة أكبر من O_2 . وثابت الاتزان K_1 للتفاعل:

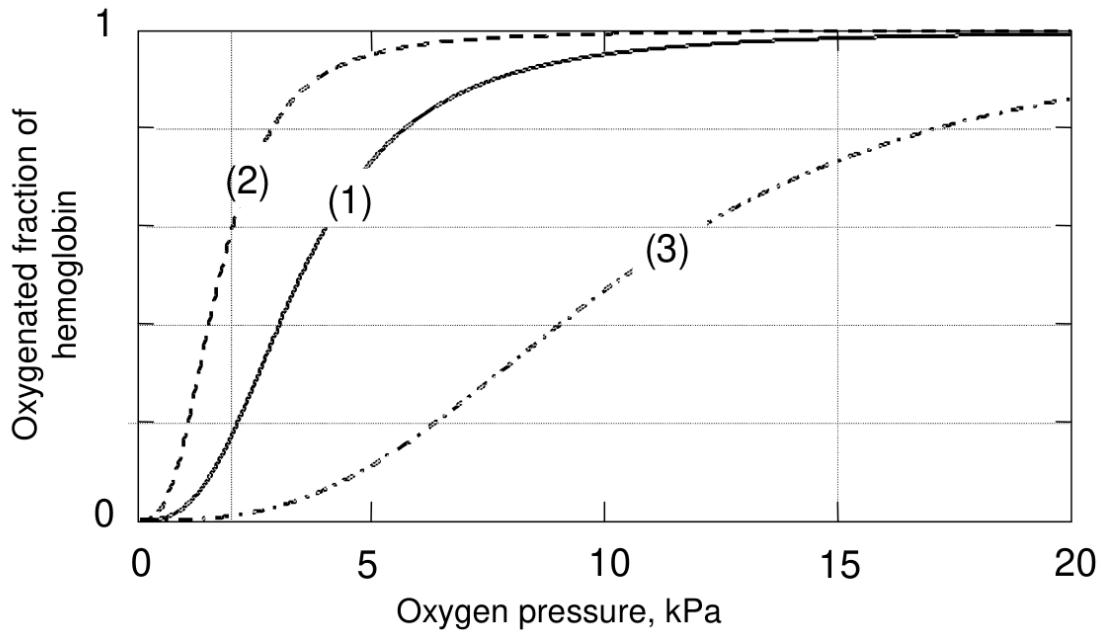


أكبر بمقدار 10 000 مرة من ثابت الاتزان K_2 للتفاعل:



يمكن لكل جزيء Hb أن يستوعب أربعة جزيئات من O_2 . ويمتص الدم الملامس لـ O_2 جزءاً من هذه الكمية يعتمد على ضغط الأكسجين، كما هو موضح في الشكل 1 (المنحنى 1). ويُظهر الشكل أيضاً المنحنيين (2) و(3) لدم يحتوي على نوعين من Hb المختلّ وظيفياً. ويوجد هذان النوعان لدى مرضى مصابين بأمراض وراثية معينة.

المعطيات ذات الصلة: ضغط O_2 في الرئتين هو 15 kPa؛ وفي العضلات هو 2 kPa. وأقصى معدل لتدفق الدم عبر القلب والرئتين هو $4 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. تشغل كريات الدم الحمراء 40 % من حجم الدم؛ ويبلغ تركيز Hb داخل هذه الخلايا 340 kg m^{-3} ؛ وتبلغ الكتلة المولية لـ Hb مقدار 64 kg mol^{-1} . $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. $T = 298 \text{ K}$.



الشكل 1

1.1 باستخدام العلاقة بين K وطاقة غيبس القياسية ΔG^0 لتفاعل، احسب الفرق بين قيمتي ΔG^0 لتفاعلي الهيم (1) و(2).

1.2 قَدِّر من الشكل 1 (برقمين معنويين) عدد مولات O_2 التي تُسَلَّم إلى النسيج العضلي عندما ينتقل مول واحد من Hb من الرئتين إلى العضلات ثم يعود، وذلك للأنواع الثلاثة المختلفة من Hb.

1.3 ينتج منحنى الامتصاص 1 المميز، الذي يتخذ شكل حرف S، عن سمات بنيوية دقيقة في Hb. ولا يكون Hb المختل وظيفيًا الممثل بالمنحنى 2 أمثل لأن:

- ☐ الارتباط بـ O_2 أضعف مما ينبغي.
- ☐ الارتباط بـ O_2 أقوى مما ينبغي.
- ☐ السعة القصوى للأكسجين أقل مما ينبغي.
- ☐ الخلل ناجم عن التسمم بأول أكسيد الكربون.

1.4 احسب كمية الأكسجين (بوحدة mol s^{-1}) التي يمكن أن يسلمها الدم المحتوي على Hb الطبيعي (1) إلى الأنسجة.

1.5 احسب القدرة القصوى التي يمكن للجسم إنتاجها (بافتراض أن انتقال الأكسجين هو العامل المحدد لها).

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

1.1 • $\Delta G_1^0 - \Delta G_2^0 = -22.8 \text{ kJ mol}^{-1}$. طاقة غيبس القياسية لارتباط أول أكسيد الكربون أقل بمقدار 22.8 kJ mol^{-1} .

1.2 • نحو $[3.2, 1.6, 2.9 \text{ mol}]$ من O_2 لكل مول من Hb للمنحنيات (1)، (2)، و(3)، على الترتيب.

1.3 • اختر المربع الثاني: «الارتباط بـ O_2 أقوى مما ينبغي».

1.4 • $2.7 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$ من O_2 .

1.5 • $1.1 \times 10^3 \text{ W} = 1.1 \text{ kW}$.

الحل

الجزئان الصغيران المعنيان بمقارنة الارتباط هما الأكسجين الجزيئي (ثنائي الأكسجين)، O_2 ، بترميز SMILES $O=O$ ، وأول أكسيد الكربون، CO ، بترميز SMILES $[C-]\#[O+]$. ويرمز Hm إلى موقع ارتباط الهيم المعرف في المسألة؛ ولا تلزم معرفة بنيته التفصيلية لإجراء هذه الحسابات.

1.1

لاتزانى الارتباط



و



ترتبط طاقة غيبس القياسية بثابت الاتزان بالعلاقة

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K.$$

ب طرح القيمتين للتفاعلين (1) و(2)،

$$\begin{aligned} \Delta G_1^\circ - \Delta G_2^\circ &= -RT \ln \left(\frac{K_1}{K_2} \right) \\ &= -(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K}) \ln(10\,000) \\ &= -2.2819 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1} \\ &= \boxed{-22.8 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

تعني الإشارة السالبة أن ارتباط أول أكسيد الكربون له طاقة غيبس قياسية أكثر ملاءمة.

1.2

لتكن $f(p)$ نسبة الإشباع بالأكسجين الموضحة في الشكل 1. وبما أن كل جزيء Hb يمكن أن يرتبط بأربعة جزيئات أكسجين، فإن مولاً واحداً من Hb يحمل $4f(p)$ مولاً من O_2 .

وعليه، فإن الكمية المحررة في العضلات خلال دورة دموية كاملة واحدة هي

$$n_{\text{released}} = 4 [f(15 \text{ kPa}) - f(2 \text{ kPa})] \text{ mol من } O_2 \text{ لكل mol من } Hb.$$

تعطي القراءات التقريبية من الرسم البياني ما يأتي:

منحنى Hb	نسبة الإشباع في الرئتين، $f(15)$	نسبة الإشباع في العضلات، $f(2)$	الأكسجين المسلّم لكل مول من Hb
(1)، طبيعي	0.98	0.18	$4(0.98 - 0.18) = \boxed{3.2 \text{ mol}}$
(2)، مختلّ وظيفياً	1.00	0.60	$4(1.00 - 0.60) = \boxed{1.6 \text{ mol}}$
(3)، مختلّ وظيفياً	0.74	0.01	$4(0.74 - 0.01) = 2.92 \approx \boxed{2.9 \text{ mol}}$

تُعيد العودة إلى الرئتين تحميل الأكسجين استعداداً للدورة الدموية التالية.

1.3

يصل المنحنى (2) إلى درجة عالية من الإشباع بالأكسجين عند ضغط أكسجين أقل من اللازم لـ Hb الطبيعي، مما يشير إلى ارتباط أقوى بالأكسجين. وعند ضغط الأكسجين في العضلات، البالغ 2 kPa، تبقى نسبة إشباعه بالأكسجين نحو 60%، ولذلك يظل جزء كبير من الأكسجين مرتبطاً به بدلاً من أن يُسلّم إلى النسيج.

لذلك، اختر:

☐ الارتباط بـ O_2 أقوى مما ينبغي.

يكون إشباعه بالأكسجين في الرئتين كاملاً تقريباً؛ ويتعلق الخلل بتحرير الأكسجين.

1.4

ينطبق تركيز Hb المعطى في المسألة على كريات الدم الحمراء، التي تشغل 40% من حجم الدم. ومن ثم فإن تركيز Hb في الدم الكامل هو

$$c_{Hb} = \frac{0.40(340 \text{ kg m}^{-3})}{64 \text{ kg mol}^{-1}} = 2.125 \text{ mol m}^{-3}.$$

عند أقصى معدل لتدفق الدم، يكون معدل التدفق المولي لـ Hb

$$\begin{aligned}\dot{n}_{Hb} &= (4 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1})(2.125 \text{ mol m}^{-3}) \\ &= 8.50 \times 10^{-4} \text{ mol s}^{-1}.\end{aligned}$$

يسلم Hb الطبيعي نحو 3.2 مولاً من الأكسجين لكل مول من Hb، لذا

$$\begin{aligned}\dot{n}_{O_2} &= (8.50 \times 10^{-4} \text{ mol Hb s}^{-1}) \left(3.2 \frac{\text{mol } O_2}{\text{mol Hb}} \right) \\ &= 2.72 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1} \\ &\approx \boxed{2.7 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}}.\end{aligned}$$

1.5

تبلغ الطاقة المحررة 400 kJ لكل مول من الأكسجين المستهلك. وباستخدام القيمة الوسيطة غير المفترضة لمعدل إيصال الأكسجين،

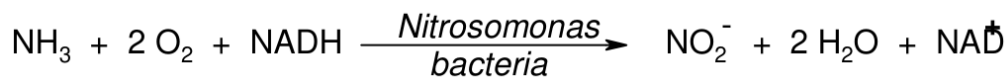
$$\begin{aligned}P_{\max} &= \dot{n}_{O_2} (400 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= (2.72 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1})(400 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= 1.088 \text{ kJ s}^{-1} \\ &\approx \boxed{1.1 \text{ kW}}.\end{aligned}$$

هذا هو أقصى معدل لتحرير الطاقة الكيميائية في ظل القيد المذكور المتعلق بانتقال الأكسجين.

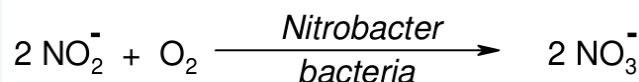
تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 2: دورة النيتروجين في الطبيعة

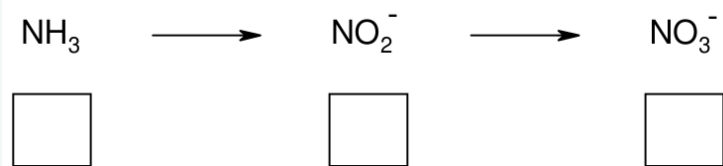
الأمونيا مادة سامة للحيوانات البحرية عند تراكيز تتجاوز 1 ppm. وتؤدي بكتيريا النتجة دوراً مهماً في تحويل NH_3 أولاً إلى نترات ثم إلى نترات، وهي الصورة التي يُخزن بها النيتروجين في التربة.



NADH هو العامل المختزل الكيميائي الحيوي للمرافق الإنزيمي نيكوتيناميد ثنائي النوكليوتيد (NAD)، و NAD^+ هو الصورة المؤكسدة للمرافق الإنزيمي NAD.



2.1 أعطِ أعداد تأكسد N في السلسلة الآتية: (استخدم المربعات أسفل المركبات)



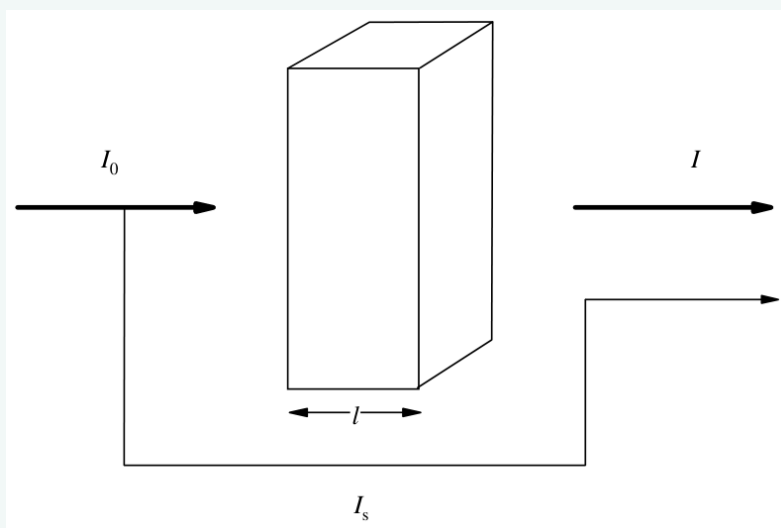
يعتمد التحليل الطيفي الضوئي للنتريت على تفاعله مع كاشف لوني. ويكون للنتج الملون المتكوّن أقصى امتصاصية عند $\lambda = 543 \text{ nm}$. ولإجراء التحاليل الكمية، يجب إنشاء منحنى معايرة تُمثّل فيه الامتصاصية عند الطول الموجي لأقصى امتصاصية $\lambda = 543 \text{ nm}$ بدلالة تركيز النتريت في سلسلة من المحاليل القياسية.

2.2 تُجرى القياسات عند الطول الموجي لأقصى امتصاصية لأن:

- ☐ لا يوجد تداخل من الشوائب.
- ☐ لا توجد مساهمة للضوء الشارد.
- ☐ تكون دقة القياس مثلى.
- ☐ لا تنطبق أيّ من هذه العبارات.

ضع علامة على الإجابة الصحيحة.

يُقاس الامتصاص باستخدام مقياس طيف ضوئي أحادي الحزمة. إلا أن 5 % من الضوء، وهو ما يُسمّى الضوء الشارد I_s ، يسقط على الكاشف مباشرةً (انظر الشكل 2).



الشكل 2

2.3 احسب قيمة الامتصاصية A التي يُظهرها مقياس الطيف الضوئي إذا كانت $\varepsilon = 6000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ و $l = 1 \text{ cm}$ و $c = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$

قيست البيانات الآتية لتعيين النتريت في الماء.

الجدول 1

تركيز نيتروجين النتريت (ppm)	الامتصاصية عند 543 nm (خلية بطول 1.000 cm)
العينة الشاهدة	0.003 (بسبب الشوائب الموجودة في المذيب)
0.915	0.167
1.830	0.328

2.4 حدّد (مع إظهار الحسابات)، من البيانات الواردة أعلاه وباستخدام القيم المصححة لأثر شوائب المذيب، الميل m والمقطع b لمنحنى المعايرة $A = mc + b$.

فيما يلي نتائج تحليلين مكررين لعينة ماء. أُجريت القياسات عند طول موجي قدره 543 nm وفي خلية بطول 2.000 cm.

الجدول 2

عينة الماء	الامتصاصية
التحليل 1	0.562
التحليل 2	0.554

لحساب تركيز نيتروجين النتريت (c بوحدة ppm)، يمكن تطبيق المعادلة المستنتجة بطريقة المربعات الصغرى

$$(a) \quad 0.1769c + 0.0015 = \text{الامتصاصية المصححة}$$

باستخدام القياسات في خلية بطول 1.000 cm.

2.5 احسب متوسط تركيز نيتروجين النتريت بوحدة ppm و $\mu\text{g cm}^{-3}$.

تلميح: خذ قيمة العينة الشاهدة من المسألة 2.4.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **2.1:** الأمونيا، NH_3 ، وصيغة SMILES هي N ؛ أيون النتريت، NO_2^- ، وصيغة SMILES هي $[\text{O}=\text{N}[\text{O}-]]$ ؛ **+3**

أيون النترات، NO_3^- ، وصيغة SMILES هي $[\text{O}=\text{N}[\text{O}-]]$ ؛ **+5**

• **2.2:** اختر العبارة الثالثة: «تكون دقة القياس مثلى».

• **2.3:** $A = 0.540$

• **2.4:** $m = 0.176 \text{ ppm}^{-1}$, $b = 0.003$

• **2.5:** $\bar{c} = 1.55 \text{ ppm} = 1.55 \mu\text{g cm}^{-3}$ ، مع التعبير عن التركيز على أساس النيتروجين وتعديل قيمة شاهد المذيب بما يتناسب مع طول المسار. ويعطي التفسير البديل لقيمة العينة الشاهدة، بطرح 0.003 دون تغيير من كل قراءة عند طول مسار 2.000 cm، بـ **1.56** بكتا الوحدتين.

الحل

2.1

يساوي مجموع أعداد التأكسد الشحنة الكلية. وللهيدروجين عدد تأكسد +1، وللأكسجين عدد تأكسد -2 في هذه الأنواع الكيميائية. وبالرمز x لعدد تأكسد النيتروجين:

$$\text{NH}_3 : x + 3(+1) = 0 \quad \Rightarrow x = -3,$$

$$\text{NO}_2^- : x + 2(-2) = -1 \quad \Rightarrow x = +3,$$

$$\text{NO}_3^- : x + 3(-2) = -1 \quad \Rightarrow x = +5.$$

املاً المربعات الأيسر والأوسط والأيمن بالقيم **-3 و 3 و +5**، على الترتيب.

تمثل صيغ SMILES الأيونية الواردة أعلاه صيغاً رنينية مساهمة منفردة؛ أما الترابط الفعلي بين النيتروجين والأكسجين فغير متمركز.

2.2

ينص قانون بير-لامبرت على أن

$$A = \epsilon lc.$$

عند ذروة الامتصاص، تبلغ ϵ أكبر قيمة لها، ومن ثم تكون حساسية القياس للتركيز،

$$\frac{\partial A}{\partial c} = \varepsilon l,$$

أكبر ما يمكن. وعند مقدار صغير ومحدد من عدم اليقين في الامتصاصية، يقلل ذلك عدم اليقين في التركيز المستنتج. كذلك، عند ذروة امتصاص ملساء،

$$\frac{d\varepsilon}{d\lambda} = 0,$$

لذا يكون لأخطاء ضبط الطول الموجي الصغيرة أثر أقل في الامتصاصية. وتؤكد هذه الاعتبارات العبارة الثالثة. ولا يؤدي القياس عند الذروة إلى إزالة امتصاص الشوائب أو الضوء الشارد.

2.3

الامتصاصية الخاصة بالضوء المار عبر المحلول هي

$$A_{\text{true}} = \varepsilon l c = (6000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1 \text{ cm})(1 \times 10^{-4} \text{ M}) = 0.600.$$

ومن ثم تكون نفاذيته

$$T_{\text{true}} = 10^{-0.600} = 0.2511886.$$

كما يوضح مخطط التفرع، تتجاوز نسبة 5% من الضوء الساقط الخلية دون المرور بها، بينما تمر نسبة 95% عبرها. والكسر الكلي الذي يصل إلى الكاشف هو

$$T_{\text{measured}} = 0.05 + 0.95T_{\text{true}} = 0.05 + 0.95(0.2511886) = 0.2886292.$$

وعليه،

$$A_{\text{measured}} = -\log_{10}(0.2886292) = 0.5396597 \approx 0.540.$$

يزيد الضوء الشارد الشدة التي يرصدها الكاشف، ومن ثم يخفض الامتصاصية المعروضة.

2.4

اطرح امتصاصية شاهد المذيب من امتصاصية كل محلول قياسي:

$$A_1 = 0.167 - 0.003 = 0.164, \quad A_2 = 0.328 - 0.003 = 0.325.$$

ميل المستقيم المار بنقطتي المحلولين القياسيين بعد التصحيح هو

$$m = \frac{A_2 - A_1}{c_2 - c_1} = \frac{0.325 - 0.164}{(1.830 - 0.915) \text{ ppm}} = 0.175956 \text{ ppm}^{-1}.$$

ومقطعه هو

$$b = A_1 - mc_1 = 0.164 - (0.175956 \text{ ppm}^{-1})(0.915 \text{ ppm}) = 0.003.$$

إن،

$$m = 0.176 \text{ ppm}^{-1}, \quad b = 0.003$$

ومستقيم المعايرة هو

$$A = (0.175956 \text{ ppm}^{-1}) c + 0.003.$$

الامتصاصية و b كميتان بلا أبعاد. ولا يفرض طرح امتصاصية شاهد المذيب أن يكون مقطع المستقيم المار بنقطتي المحلولين القياسيين المقاسين مساوياً للصفر.

2.5

استخدم معادلة المعايرة المعطاة بطريقة المربعات الصغرى،

$$A_{\text{corrected, 1 cm}} = (0.1769 \text{ ppm}^{-1}) c + 0.0015.$$

أُخذت قراءات العينة في خلية بطول 2.000 cm، بينما تشير كل من هذه المعايرة وقيمة شاهد المذيب المدرجة في الجدول إلى طول 1.000 cm.

وفقاً لقانون بير-لامبرت، تتناسب امتصاصية شوائب المذيب مع طول المسار. لذا فإن امتصاصية العينة الشاهدة في الخلية التي طولها 2.000 cm هي

$$A_{\text{blank}, 2 \text{ cm}} = 0.003 \frac{2.000}{1.000} = 0.006.$$

يكافئ طرح هذه القيمة ثم القسمة على اثنين قسمة القراءات على اثنين أولاً ثم طرح 0.003:

$$A_{1,\text{corrected}, 1 \text{ cm}} = \frac{0.562}{2} - 0.003 = 0.278,$$

$$A_{2,\text{corrected}, 1 \text{ cm}} = \frac{0.554}{2} - 0.003 = 0.274.$$

وعليه،

$$c_1 = \frac{0.278 - 0.0015}{0.1769 \text{ ppm}^{-1}} = 1.56303 \text{ ppm},$$

$$c_2 = \frac{0.274 - 0.0015}{0.1769 \text{ ppm}^{-1}} = 1.54042 \text{ ppm}.$$

المتوسط هو

$$\bar{c} = \frac{1.56303 + 1.54042}{2} = 1.55172 \text{ ppm} \approx 1.55 \text{ ppm}.$$

للمحاليل المائية المخففة، باعتماد $\rho \approx 1.00 \text{ g cm}^{-3}$

$$1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg kg}^{-1} \approx 1 \text{ mg L}^{-1} = 1 \mu\text{g cm}^{-3}.$$

وبالتالي،

$$\bar{c} = 1.55 \mu\text{g cm}^{-3}.$$

كلتا النتيجتين تمثلان تراكيز نيتروجين النتريت، لذا لا يلزم التحويل إلى الكتلة الكلية لأيون النتريت.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 3: الإينولين، مادة خام متجددة جديدة

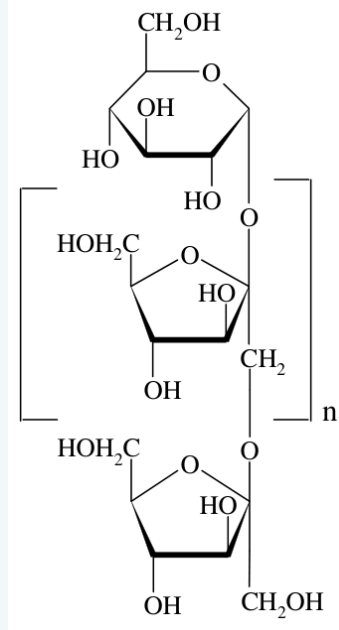
المحور II - الكيمياء ذات الأهمية الصناعية

نستخدم في حياتنا اليومية منتجات عديدة تُنتج على نطاق صناعي. ويُعدّ إيتقان الكيمياء التي تقوم عليها هذه المنتجات جوهر هذا النشاط.

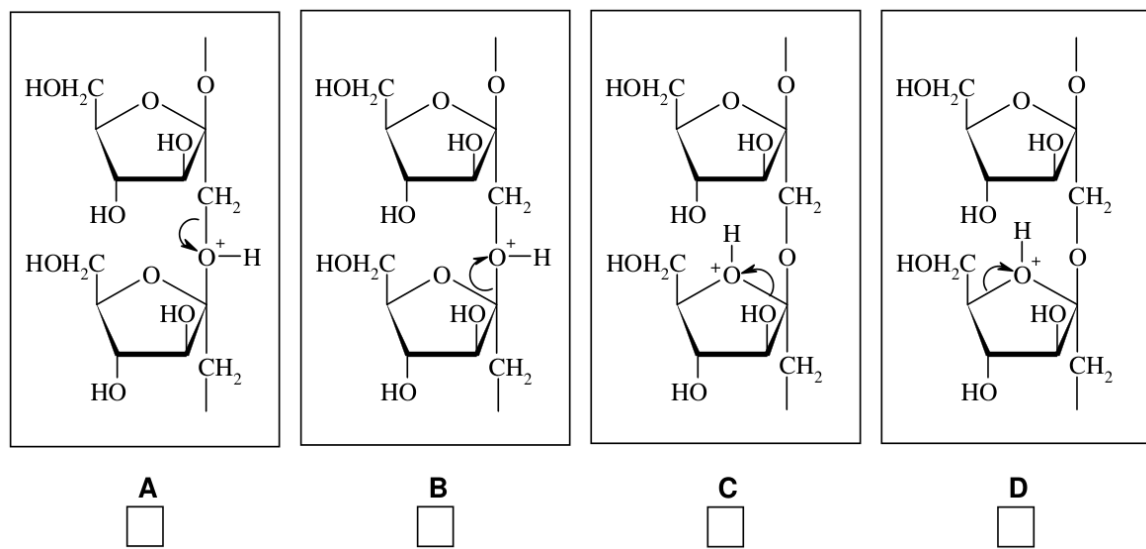
المسألة 3

الإينولين، مادة خام متجددة جديدة

يُستخدم الإينولين، الذي يُنتج من جذور الهندباء في بلجيكا وهولندا، مضافاً غذائياً لما له من تأثير مفيد في النبات المعوي. ويُستخدم أيضاً مصدراً للفركتوز، الذي تبلغ حلاوته 1.9 ضعف حلاوة السكروز، وإنتاج المانيتول الذي يُستخدم في العلكة. والإينولين بوليمر خطي من وحدات الفركتوز، توجد في أحد طرفيه وحدة غلوكوز؛ وتُعرض صيغته بإسقاط هاويرث على اليسار. في هذه المسألة، يحتوي الإينولين على 10 وحدات فركتوز ($n = 9$).



3.1 يمكن إجراء التحلل المائي للإينولين في ظروف التحفيز بـ H^+ . حدّد، من بين الخيارات الأربعة أدناه (A و B و C و D)، أيّ انشطار لرابطة C-O هو الأرجح حدوثاً.



ضع علامة على آلية الانشطار الصحيحة التي تحقق التحلل المائي الأكثر كفاءة.

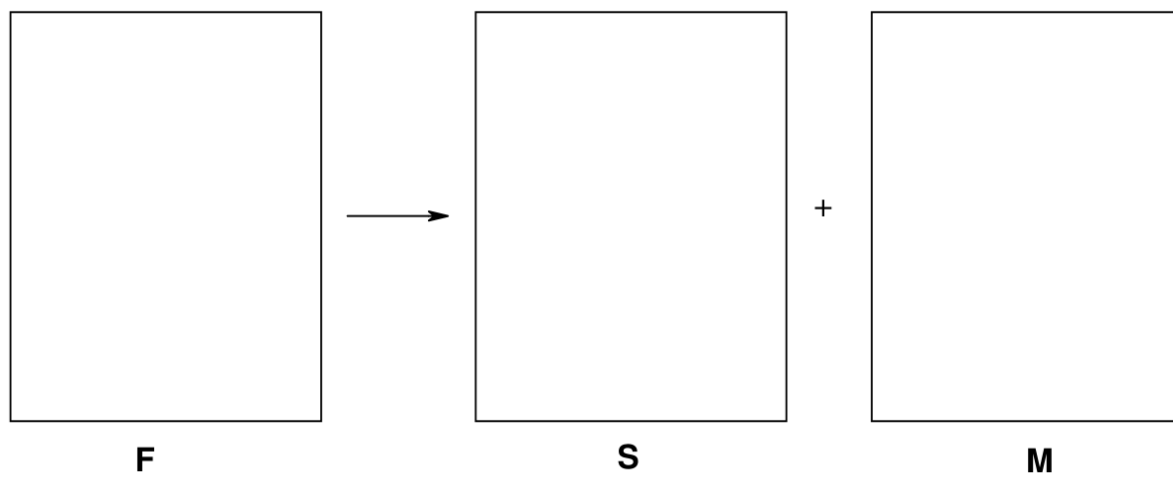
يمكن للتحلل المائي باستخدام ماء موسوم نظائرياً أن يوفر معلومات عن آلية التحلل المائي باستخدام تقنيات الرنين المغناطيسي النووي الحديثة، التي تستطيع «رؤية» الديوتيريوم (^2H) ونظير الأكسجين ^{17}O .

3.2 حدّد أيّ أنواع الماء الموسوم هو الأنسب لهذا الغرض. ضع علامة على الإجابة الصحيحة.

- ^2H_2O ☐ •
- $H_2^{17}O$ ☐ •
- $^2H_2^{17}O$ ☐ •
- ☐ لا شيء منها.

عند الهدرجة الحفزية، يعطي الغلوكوز السوربيتول (S)، بينما يعطي الفركتوز (F) المانيتول (M) والسوربيتول (S).

3.3 ارسم إسقاطات فيشر للفركتوز (F) والسوربيتول (S) والمانيتول (M).



تُخضع كمية قدرها 1.00 mol من الإينولين في 2.00 kg من الماء، مع إضافة حفّازات، للتحلل المائي والهدرجة عند 95°C في عملية من خطوة واحدة. وتبلغ انتقائية هدرجة الفركتوز إلى المانيتول / السوربيتول 3 / 7.

3.4 كم مولاً من المانيتول والسوربيتول يُحصّل عليه؟

M:

S:

بعد اكتمال التفاعلات، تُزال الحفّازات ويُبرّد مزيج التفاعل إلى 25°C . تبلغ ذوبانية **M** في الماء عند 25°C مقدار 0.40 mol kg^{-1} ، أما ذوبانية **S** فمرتفعة إلى حدّ أنه لن يترسّب.

3.5 احسب عدد مولات **M** التي ستترسّب.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 3.1 **B** — انشطار الرابطة الغليكوسيدية المُبرّتنة عند ذرة الكربون الأثوميرية C2 في الفركتوز.

• 3.2 H_2^{17}O ، الماء الموسوم بالأكسجين-17، $[\text{17OH2}]$.

• 3.3: البنى المطلوبة هي:

• **D: F**—فركتوز، OCC(=O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO.

• **S:** السوربيتول (D-غلوكيتول)، OC[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO.

• **D: M**—مانيتول، OC[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO.

تُحدّد إسقاطات فيشر لهذه المركبات في الجزء 3.3 أدناه. 3.4 - $n(\text{S}) = 4.00 \text{ mol}$, $n(\text{M}) = 7.00 \text{ mol}$. 3.5 - تترسّب كمية قدرها 6.27 mol من المانيتول.

الحل

3.1 — انشطار الرابطة المحفّز بالحمض

ترتبط بقايا الفركتوز بروابط غليكوسيدية بين ذرة الكربون الأثوميرية C2 في إحدى البقايا وذرة الأكسجين المرتبطة بذرة الكربون C1 في بقية أخرى.

في **B**، تُبرتن ذرة الأكسجين الجسرية، وتتكسر الرابطة بين هذه الذرة وذرة الكربون الأنوميرية C2. يشير السهم المنحني إلى انتقال زوج إلكترونات الرابطة إلى ذرة الأكسجين المُبرتنة. وينتج عن ذلك كحول على الشقّ المغادر ومركز أوكسوكربينيوم على بقية الفركتوز. وتستقر الشحنة الموجبة بفعل منح الإلكترونات من ذرة الأكسجين المجاورة في الحلقة.

يهاجم الماء، O، بعد ذلك ذرة الكربون الأنوميرية. ثم يؤدي نزع البروتون إلى تكوين مجموعة الهيدروكسيل الأنوميرية وتجديد الحفّاز الحمضي، الممثل بـ H^+ ، $[+H]$.

توضّح البدائل سبب تفضيل هذه الآلية:

- تؤدي **A** إلى توليد كربوكاتيون أولي غير مستقر عند C1.
- تفتح **C** حلقة الفركتوفورانوز من دون أن تقطع مباشرةً الاتصال بين البقيتين.
- تكسر **D** الحلقة عند ذرة كربون غير أنوميرية، من دون الاستقرار الملائم الناتج عن تكوّن الأوكسوكربينيوم في B.

وهكذا، تشطر **B** سلسلة البوليمر مباشرةً عبر المسار الأنوميري الملائم.

3.2 — اختيار الماء الموسوم بالأكسجين نظائرياً

نختار الماء الموسوم بالأكسجين-17، $H_2^{17}O$ ، $[17OH_2]$.

في الآلية B، تصبح ذرة الأكسجين في الماء المهاجم ذرة الأكسجين في مجموعة الهيدروكسيل المتكوّنة حديثاً عند C2 في الفركتوز. وتبقى ذرة الأكسجين الجسرية الأصلية مرتبطة بذرة الكربون C1 في الشقّ الآخر. ومن ثمّ، يحدّد موضع نظير الأكسجين موضع دخول الماء أثناء التحلل المائي.

يوفّر الماء المُديوتر، ^2H_2O ، $[2H][2H]O$ ، معلومات أقلّ، لأن ذرات هيدروجين مجموعات الهيدروكسيل تتبادل بسهولة مع المذيب. لذلك سيظهر الديوتيريوم في مجموعات هيدروكسيل عديدة، بصورة مستقلة عن انشطار الرابطة الغليكوسيدية.

يوفّر الماء الموسوم وسماً مزدوجاً، $^2H_2^{17}O$ ، $[2H][17O][2H]$ ، وسم الأكسجين المفيد، لكن وسوم الديوتيريوم فيه لا تضيف أيّ معلومات موضوعية ضرورية. ولذلك فإنّ الوسم بالأكسجين وحده هو الخيار الأفضل.

3.3 — إسقاطات فيشر والهدرجة

نستخدم سلسلة رأسية من ست ذرات كربون، مرقّمة من **C1** في الأعلى إلى **C6** في الأسفل، مع وجود CH_2OH عند كلا الطرفين. والترتيبات المطلوبة هي:

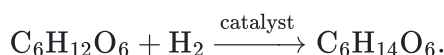
الكربون	D-فركتوز، F	السوربيتول، S	المانيتول، M
C2	كربونيل، C=O	OH على اليمين	OH على اليسار
C3	OH على اليسار	OH على اليسار	OH على اليسار
C4	OH على اليمين	OH على اليمين	OH على اليمين
C5	OH على اليمين	OH على اليمين	OH على اليمين

عند كل ذرة كربون مولّدة للتصاوغ الفراغي، يشغل الهيدروجين الموضع الأفقي المقابل لمجموعة OH. في إسقاط الفركتوز، تُرسم ذرة أكسجين الكربونيل إلى يمين C2 برابطة مزدوجة. وكالمعتاد في إسقاطات فيشر، تتجه الروابط الأفقية نحو المشاهد وتتجه الروابط الرأسية بعيداً عنه. وتُورّد تمثيلات SMILES للكيمياء الفراغية في قسم الإجابات.

تختزل درجة الفركتوز مجموعة الكيتون عند C2 وتُنشئ مركزاً جديداً مولّداً للتصاوغ الفراغي. ويعطي التشكيلان الفراغيان الممكنان عند C2 السوربيتول والمانيتول، بينما تبقى التشكيلات الفراغية عند C3 وC4 وC5 دون تغيير.

للمقارنة، فإن تمثيل SMILES للشكل مفتوح السلسلة من D-غلوكوز هو $O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)CO$. ويعطي اختزال مجموعة الألدهيد عند C1 إلى CH_2OH السوربيتول من دون إنشاء مركز جديد مولّد للتصاوغ الفراغي.

الهيدروجين الجزيئي هو H_2 ، $[H][H]$. ولكل عملية هدرجة منفردة — من الغلوكوز إلى السوربيتول، أو من الفركتوز إلى السوربيتول، أو من الفركتوز إلى المانيتول — المعادلة الستوكيومترية الموزونة الآتية

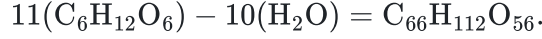


لذلك، يعطي مول واحد من الفركتوز مولاً واحداً من مجموع نواتج الهكسيتول.

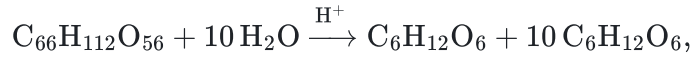
3.4 — كمية المانيتول والسوربيتول

يحتوي كل جزيء إينولين على بقية غلوكوز واحدة وعشر بقايا فركتوز: 11 بقية من السكريات الأحادية تربط بينها 10 روابط غليكوسيدية.

تنتج الصيغة الجزيئية من تكاثف جزيئات السكريات الأحادية الأحد عشر:



معادلة التحلل المائي الموزونة هي



حيث يمثل الحد الأول في النواتج الغلوكوز ويمثل الثاني الفركتوز. وهكذا، تنتج كمية قدرها 1.00 mol من الإينولين

$$n(\text{الغلوكوز}) = 1.00 \text{ mol}, \quad n(\text{الفركتوز}) = 10.0 \text{ mol}.$$

انتقائية هدرجة الفركتوز هي

$$M : S = 7 : 3.$$

ومن ثم

$$n(\text{M}) = 10.0 \text{ mol} \times \frac{7}{10} = \boxed{7.00 \text{ mol}},$$

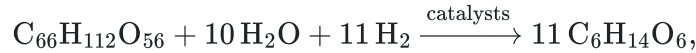
وكمية السوربيتول الناتجة من الفركتوز هي

$$n(\text{S; من الفركتوز}) = 10.0 \text{ mol} \times \frac{3}{10} = 3.00 \text{ mol}.$$

يعطي الغلوكوز كمية إضافية قدرها 1.00 mol من السوربيتول:

$$n(\text{S}) = 3.00 + 1.00 = \boxed{4.00 \text{ mol}}.$$

المعادلة الموزونة الجامعة للتحلل المائي والهدرجة هي



وتتوزع مولات الناتج الأحد عشر إلى سبعة مولات من المانيتول وأربعة مولات من السوربيتول.

3.5 — ترسب المانيتول

يستهلك التحلل المائي عشرة مولات من الماء لكل مول من الإينولين:

$$n(\text{الماء المستهلك}) = 10(1.00 \text{ mol}) = 10.0 \text{ mol}.$$

باستخدام $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.0 \text{ g mol}^{-1}$ ، تكون كتلة الماء المتبقية

$$\begin{aligned} m(\text{الماء}) &= 2.00 \text{ kg} - (10.0 \text{ mol})(18.0 \text{ g mol}^{-1}) (10^{-3} \text{ kg g}^{-1}) \\ &= 1.82 \text{ kg}. \end{aligned}$$

لا تغيّر الهدرجة هذه الموازنة المائية.

عند 25°C ، تكون كمية المانيتول التي تبقى ذائبة

$$n(\text{M; الذائب}) = (0.40 \text{ mol kg}^{-1})(1.82 \text{ kg}) = 0.728 \text{ mol}.$$

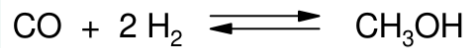
مع الاحتفاظ بهذه الأرقام حتى عملية الطرح النهائية،

$$\begin{aligned}
 n(M; \text{الترسب}) &= 7.00 - 0.728 \\
 &= 6.272 \text{ mol} \\
 &\approx \boxed{6.27 \text{ mol}}.
 \end{aligned}$$

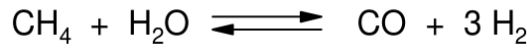
تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 4: إنتاج الميثانول

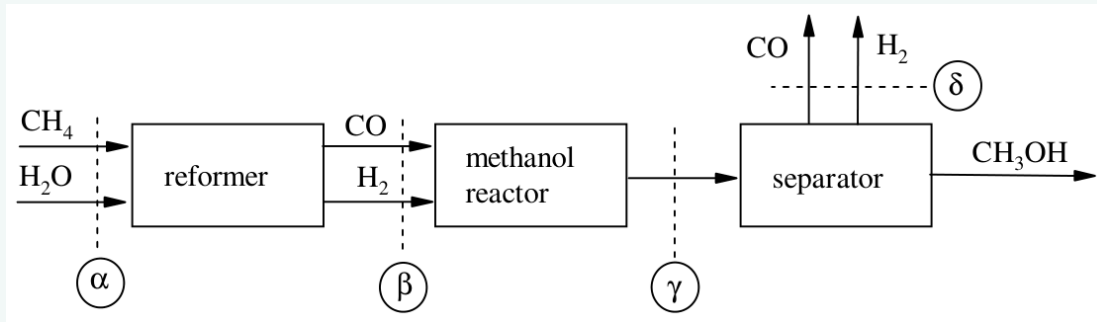
الميثانول (CH_3OH) مادة كيميائية تُستخدم في إنتاج إضافات البنزين والعديد من المواد البلاستيكية الشائعة. يعتمد مصنع لإنتاج الميثانول على التفاعل:



يُحصل على الهيدروجين و CO من خلال التفاعل:



يوضح الشكل 1 رسمًا تخطيطيًا لوحدات المصنع الثلاث، وهي «وحدة الإصلاح» لإنتاج الهيدروجين / أحادي أكسيد الكربون، و«مفاعل الميثانول»، و«فاصل» لفصل الميثانول عن CO و H_2 . ويُشار إلى أربعة مواضع بالرموز α و β و γ و δ .



الشكل 1

معدل تدفق الميثانول عند الموضع γ هو $n[\text{CH}_3\text{OH}, \gamma] = 1000 \text{ mol s}^{-1}$. صُمِّم المصنع بحيث يتحول 2/3 من CO إلى ميثانول. ويُستخدم فائض CO و H_2 عند الموضع δ لتسخين المفاعل الأول. افترض أن تفاعل الإصلاح يجري حتى الاكتمال.

4.1 احسب معدل تدفق كلٍّ من CO و H_2 عند الموضع β .

4.2 احسب معدل تدفق كلٍّ من CO و H_2 عند الموضع γ .

4.3 احسب معدلي تدفق CH_4 و H_2O اللازمين عند الموضع α .

4.4 عند النقطة γ ، تكون جميع الأنواع الكيميائية غازية. احسب الضغوط الجزئية بوحدة MPa لكلٍّ من CO و H_2 و CH_3OH عند الموضع γ باستخدام المعادلة:

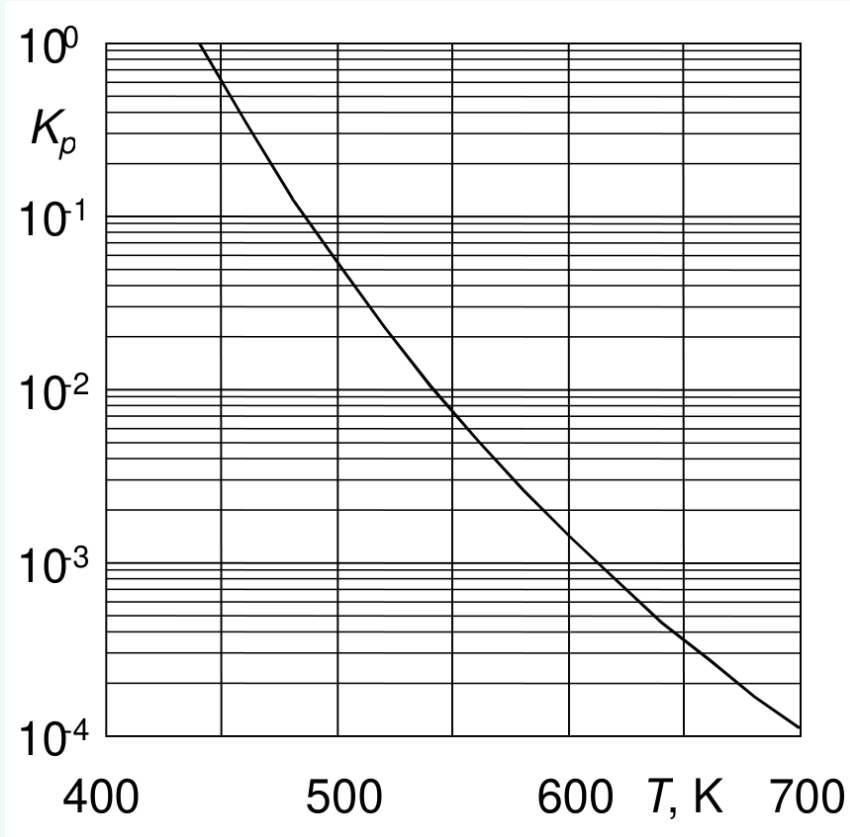
$$p_i = p \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$$

حيث n_i هو معدل التدفق و p_i هو الضغط الجزئي للمركب i ، و n_{tot} هو معدل التدفق الكلي عند الموضع المدروس، و p هو الضغط الكلي في النظام. ($p = 10 \text{ MPa}$)

عندما يكون مفاعل الميثانول كبيرًا بما يكفي، يصل التفاعل إلى الاتزان. وتخضع الضغوط الجزئية عند النقطة γ للمعادلة:

$$K_p = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_0^2}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2}$$

حيث p_0 ثابت (0.1 MPa)، و K_p دالة في درجة الحرارة كما هو موضح في الشكل 2 (تدريج المحور الرأسي لوغاريتمي).



الشكل 2

4.5 احسب K_p ، وحدد درجة الحرارة T التي يجب إجراء التفاعل عندها لتحقيق هذا الاتزان.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

أسماء الجزيئات وتمثيلاتها بصيغة SMILES المستخدمة أدناه: أحادي أكسيد الكربون، CO، $[-C]#[+O]$ ؛ الهيدروجين، H₂، $[H][H]$ ؛ الميثان، CH₄، C؛ الماء، H₂O، O؛ الميثانول، CH₃OH، CO.

• **4.1:** $n[\text{H}_2, \beta] = 4.50 \times 10^3 \text{ mol s}^{-1}$ ؛ $n[\text{CO}, \beta] = 1.50 \times 10^3 \text{ mol s}^{-1}$

• **4.2:** $n[\text{H}_2, \gamma] = 2.50 \times 10^3 \text{ mol s}^{-1}$ ؛ $n[\text{CO}, \gamma] = 5.00 \times 10^2 \text{ mol s}^{-1}$

• **4.3:** $n[\text{CH}_4, \alpha] = n[\text{H}_2\text{O}, \alpha] = 1.50 \times 10^3 \text{ mol s}^{-1}$

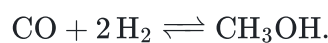
• **4.4:** عند γ ، $p_{\text{CO}} = 1.25 \text{ MPa}$ ، $p_{\text{H}_2} = 6.25 \text{ MPa}$ ، و $p_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2.50 \text{ MPa}$

• **4.5:** $K_p = 5.12 \times 10^{-4}$ ، بلا أبعاد؛ $T \approx 640 \text{ K}$ ، بالقراءة من الشكل 2.

الحل

4.1 — معدلات التدفق الداخلة إلى مفاعل الميثانول

المعادلة الموزونة لتفاعل اصطناع الميثانول هي



يستهلك كل مول متكوّن من الميثانول مولاً واحداً من أحادي أكسيد الكربون. ومن ثم، فإن إنتاج 1000 mol s^{-1} من الميثانول يستهلك 1000 mol s^{-1} من أحادي أكسيد الكربون. وبما أن هذا يمثل $2/3$ من أحادي أكسيد الكربون الداخل، فإن

$$\frac{2}{3} n[\text{CO}, \beta] = 1000 \text{ mol s}^{-1},$$

ومن ذلك نحصل على

$$n[\text{CO}, \beta] = 1500 \text{ mol s}^{-1}.$$

المعادلة الموزونة لتفاعل الإصلاح، الذي يُفترض اكتماله وفقاً للتعليمات، هي



ينتج هذا التفاعل ثلاثة مولات من الهيدروجين مقابل كل مول من أحادي أكسيد الكربون. لذلك،

$$n[\text{H}_2, \beta] = 3 n[\text{CO}, \beta] = 3(1500),$$

$$n[\text{H}_2, \beta] = 4500 \text{ mol s}^{-1}.$$

4.2 — معدلات التدفق الخارجة من مفاعل الميثانول

نطرح الكميات المستهلكة في تكوين الميثانول:

$$n[\text{CO}, \gamma] = (1500 - 1000) \text{ mol s}^{-1} = 500 \text{ mol s}^{-1},$$

$$n[\text{H}_2, \gamma] = (4500 - 2 \times 1000) \text{ mol s}^{-1} = 2500 \text{ mol s}^{-1}.$$

معدل تدفق الميثانول هو القيمة المعطاة 1000 mol s^{-1} .

4.3 — معدلا التغذية المطلوبان للميثان والماء

يستهلك تفاعل الإصلاح مولاً واحداً من كل من الميثان والماء مقابل كل مول يُنتج من أحادي أكسيد الكربون. ويجب أن يوفر الإصلاح الكامل 1500 mol s^{-1} من أحادي أكسيد الكربون، لذا فإن معدلي التغذية المطلوبين وفق النسب الستوكيومترية هما

$$n[\text{CH}_4, \alpha] = 1500 \text{ mol s}^{-1},$$

$$n[\text{H}_2\text{O}, \alpha] = 1500 \text{ mol s}^{-1}.$$

4.4 — الضغوط الجزئية عند γ

معدل التدفق الكلي للغاز هو

$$n_{\text{tot}, \gamma} = (500 + 2500 + 1000) \text{ mol s}^{-1} = 4000 \text{ mol s}^{-1}.$$

باستخدام $p_i = p n_i / n_{\text{tot}}$ عند $p = 10 \text{ MPa}$

$$p_{\text{CO}} = (10 \text{ MPa}) \frac{500}{4000} = 1.25 \text{ MPa},$$

$$p_{\text{H}_2} = (10 \text{ MPa}) \frac{2500}{4000} = 6.25 \text{ MPa},$$

$$p_{\text{CH}_3\text{OH}} = (10 \text{ MPa}) \frac{1000}{4000} = 2.50 \text{ MPa}.$$

مجموع هذه الضغوط الجزئية يساوي 10.00 MPa ، كما هو مطلوب.

4.5 — ثابت الاتزان ودرجة الحرارة

نعوّض بالضغط الجزئية وبالقيمة $p_0 = 0.1 \text{ MPa}$ في التعبير المعطى:

$$K_p = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_0^2}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2}$$

$$= \frac{(2.50 \text{ MPa})(0.1 \text{ MPa})^2}{(1.25 \text{ MPa})(6.25 \text{ MPa})^2}$$

$$= \boxed{5.12 \times 10^{-4}}.$$

تُختزل وحدات الضغط، لذا فإن K_p بلا أبعاد.

على المحور الرأسي اللوغاريتمي في الشكل 2، تقع هذه القيمة بين 10^{-3} و 10^{-4} ، عند

$$\log_{10} K_p = -3.291.$$

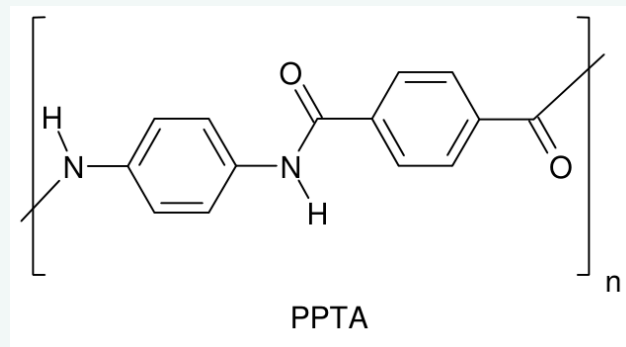
بتتبع هذا المستوى أفقيًا حتى المنحنى، ثم رأسيًا إلى أسفل حتى محور درجة الحرارة، نحصل على

$$\boxed{T \approx 640 \text{ K}}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 5: الأراميدات، مواد بوليمرية عالية الأداء

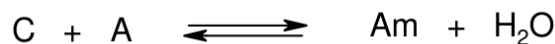
البولي أميدات العطرية (الأراميدات) ألياف بوليمرية عالية المتانة وعالية الأداء تُستخدم في المواد المركبة، والسترات الواقية من الرصاص، والزلاجات عالية الجودة، وخوذات السلامة، وغيرها. ويُسوّق الأراميد PPTA تحت الاسمين Kevlar® (DuPont) و Twaron® (Teijin)، ويُصنّع، من بين مواقع أخرى، في شمال هولندا. وتتراص سلاسل PPTA بانتظام في ألياف ذات بنية صفائحية.



PPTA

5.1 ارسم بنية هذه الصفائح (تكفي ثلاث سلاسل).

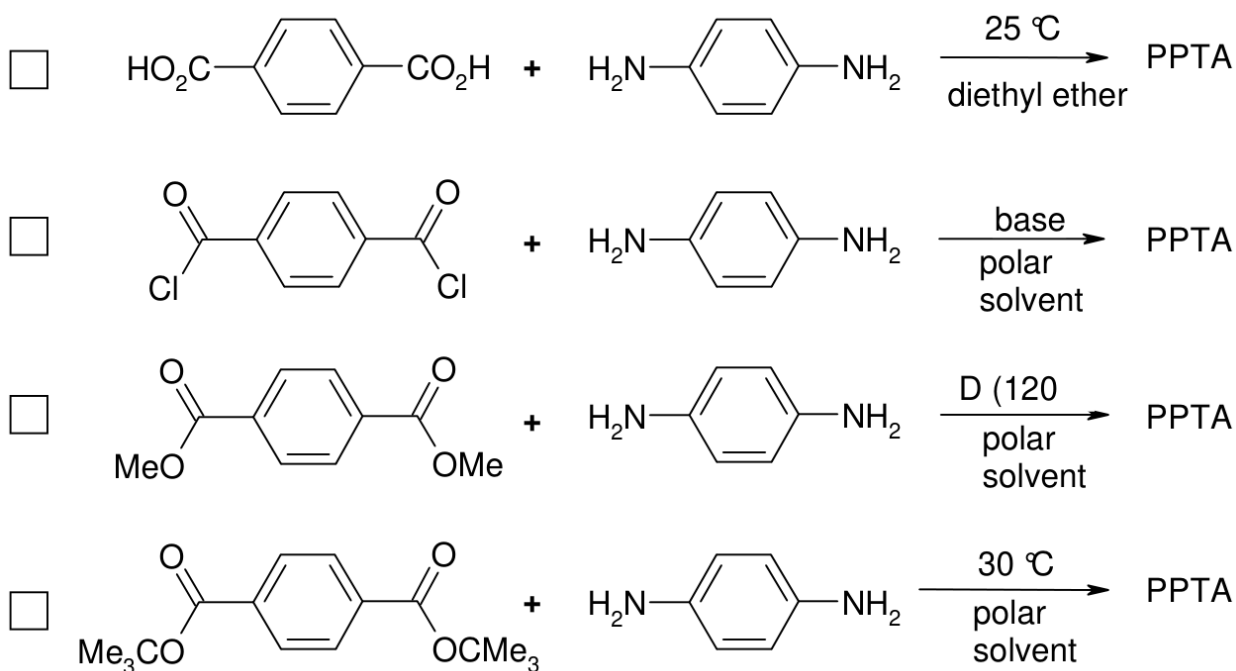
في بلمرة كميتين متساويتين مولياً من مونومرين، يُرمز إلى متوسط طول السلسلة بـ $\bar{P}_n$ ، وإلى درجة التحول بـ p ، وهي تساوي الكسر من المجموعات الوظيفية التي تفاعلت، وإلى العدد الكلي للسلاسل بـ N_t ، وإلى العدد الابتدائي الكلي للمونومرات بـ U_0 . بافتراض أن اتزان البلمرة يمكن وصفه بالكامل كما يأتي:



حيث يرمز C إلى أي مجموعة $-\text{CO}_2$ ، ويرمز A إلى أي مجموعة $-\text{NH}_2$ ، ويرمز Am إلى أي مجموعة أميد.

5.2 احسب درجة التحول اللازمة للحصول على متوسط طول سلسلة يساوي 500.

5.3 تُدرس الاحتمالات الآتية لتحضير PPTA. أي التفاعلات الآتية سينجح؟ ضع علامة على الإجابة (الإجابات) الصحيحة.



5.4 يمكن إنتاج نوع آخر من الأراميد من حمض 4-أمينوبنزويك (حمض 4-أمينوبنزين-كربوكسيليك) بالتسخين.

(a) أعط بنية هذا الأراميد ($n = 4$)

(b) احسب متوسط طول السلسلة عند الاتزان (يُجرى التفاعل في وعاء مغلق). ثابت الاتزان $K = 576$.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

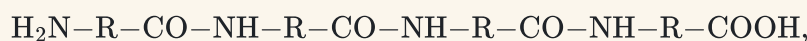
• 5.1: ثلاث سلاسل PPTA ممتدة ومتوازية، ترتبط معاً في صفيحة بروابط هيدروجينية متكررة بين السلاسل من النمط

$\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$. يرد أدناه تمثيل SMILES للجزء المتكرر ووصف الرسم.

• 5.2: $p = 0.998 = 99.8\%$

• 5.3: ضع علامة على التفاعلين الثاني والثالث: كلوريد التيرفثالويل مع ثنائي الأمين، وتيرفثاللات ثنائي الميثيل المسخنة مع ثنائي الأمين.

• 5.4(a): رباعي الوحدات الخطي من بولي(بارا-بنزاميد):



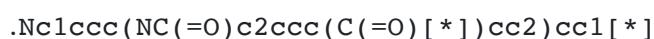
حيث R هو بارافينيلين. يرد أدناه تمثيل SMILES الصريح له.

• 5.4(b): $\overline{P}_n = 25$ بقية مونومر لكل سلسلة، مع درجة تحول عند الاتزان $p = 0.960$.

الحل

5.1 — صفائح مترابطة بروابط هيدروجينية

PPTA هو بولي(بارا-فينيلين تيرفثالاميد). ولجزئه المتكرر تمثيل SMILES الآتي:



تشير الذرتان [*] إلى الامتداد نحو الوحدات المتكررة المجاورة؛ ويصف هذا الترميز كيفية الترابط التساهمي.

لرسم الصفيحة المطلوبة:

1. ارسم ثلاث سلاسل PPTA ممتدة، بحيث تكون محاور السلاسل متوازية ومجموعات الأמיד في الوضعية ترانس في معظمها.
2. حاز السلاسل المتجاورة بحيث تقابل مجموعة N-H أميدية متجهة نحو الفجوة ذرة أكسجين كربونيلية في السلسلة المجاورة.
3. ارسم رابطة هيدروجينية منقطة من ذرة الهيدروجين تلك إلى ذرة الأكسجين:



4. كرر هذه التأثيرات على امتداد الفجوتين، بحيث ترتبط السلسلة الوسطى بروابط هيدروجينية بكلتا السلسلتين الخارجيتين.

تُبقى تأثيرات المانح-الهيدروجين-المستقبل شبه الخطية السلاسل مترابطة داخل الصفحة. ولا يحدد تمثيل SMILES ترتيبها الفراغي ولا التشكلات الفراغية لمجموعات الأמיד.

5.2 — درجة التحول اللازمة لطول سلسلة يساوي 500

كل مونومر ثنائي الوظيفة، ولذلك فإن العدد الابتدائي للمجموعات الوظيفية هو $2U_0$. وعند درجة تحول p ، يكون عدد المجموعات الوظيفية التي تفاعلت $2U_0p$.

تستهلك كل رابطة أميدية جديدة مجموعتين وظيفيتين. ومن ثم، فإن عدد الروابط المتكونة هو U_0p . وفي البلمرة الخطية من دون تكون حلقات، تُنقص كل رابطة عدد الجزيئات المنفصلة بمقدار واحد:

$$N_t = U_0 - U_0p = U_0(1 - p).$$

ولذلك يخضع المتوسط العددي لطول السلسلة لمعادلة كاروثرز:

$$\bar{P}_n = \frac{U_0}{N_t} = \frac{1}{1 - p}.$$

وعليه،

$$500 = \frac{1}{1 - p} \implies p = 1 - \frac{1}{500} = \boxed{0.998 = 99.8\%}.$$

يُقاس طول السلسلة هنا بعدد بقايا المونومرات الأصلية المفردة.

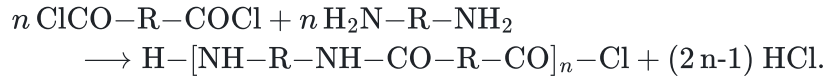
5.3 — مسارات التحضير المناسبة

ثنائي الأمين المشترك هو بارا-فينيلين ثنائي الأمين، ويُسمى أيضاً بنزين-1,4-ثنائي الأمين، وتمثيله بصيغة SMILES هو Nc1ccc(N)cc1.

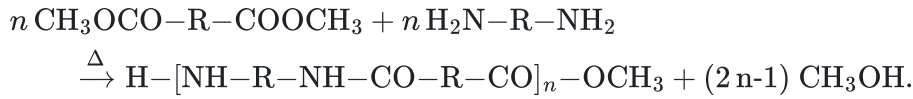
المخطط، من الأعلى إلى الأسفل	المونومر المحتوي على الكربونيل وتمثيله بصيغة SMILES	هل ينجح في الظروف المبينة؟	السبب
1	حمض التيرفثاليك، <chem>O=C(O)c1ccc(C(=O)O)cc1</chem>	لا	عند 25°C ، يخضع الحمض الكربوكسيلي غير المنشط والأمين أساساً لتأثر حمض-قاعدة. ولا تتيح هذه الظروف تكوين الأמיד بنزع الماء بفعالية.
2	كلوريد التيرفثالويل، <chem>O=C(Cl)c1ccc(C(=O)Cl)cc1</chem>	نعم	تؤسّل كلوريدات الأحماض الأمينية بسهولة. وتلتقط القاعدة الحمض الناتج وتحافظ على نوكلوفيلية الأمين.
3	تيرفثالات ثنائي الميثيل، <chem>COC(=O)c1ccc(C(=O)OC)cc1</chem>	نعم	يتيح التسخين التحلل الأميني للإستر: تتكون روابط أميدية مع انفصال الميثانول.
4	تيرفثالات ثنائي ثالثي البوتيل، <chem>CC(C)OC(=O)c1ccc(C(=O)OC(C)(C)C)cc1</chem>	لا	لا يخضع إستر ثالثي البوتيل المعاق فراغياً وغير المنشط لتحلل أميني فعال مع ثنائي الأمين العطري هذا عند 30°C .

لكتابة معادلات البلمرة الموزونة، لنجعل R يرمز إلى بارا-فينيلين، أو بنزين-1,4-دييل، وتمثيل هذا الجزء بصيغة SMILES هو c1ccc([*])cc1[*]. وفي البنى المكثفة أدناه، يرمز CO إلى مجموعة كربونيل، C(=O).

تحتوي سلسلة نموذجية محدودة الطول تضم n جزيئاً من كل مونومر على $2n - 1$ رابطة أميدية حديثة التكوّن. ولذلك فإن مسار كلوريد الحمض هو



ومسار إستر الميثيل المقابل هو



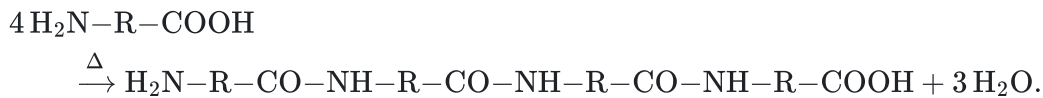
تُبقى هذه المعادلات المجموعات الطرفية ظاهرة صراحةً: فذرة الهيدروجين في البداية تُكمل مجموعة أمينية طرفية، بينما يحتفظ الطرف الآخر بمجموعة كلوريد حمض أو إستر ميثيل.

الناتجان الثانويان هما **كلوريد الهيدروجين**، وتمثيله بصيغة SMILES هو Cl، و**الميثانول**، وتمثيله بصيغة SMILES هو CO، على الترتيب. وفي المخطط الثاني، تلتقط القاعدة المضافة لكلوريد الهيدروجين.

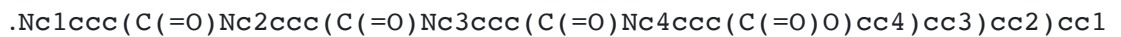
5.4(a) — أراميد من حمض 4-أمينوبنزويك

المونومر هو **حمض 4-أمينوبنزويك**، وتمثيله بصيغة SMILES هو Nc1ccc(C(=O)O)cc1. وتتفاعل مجموعته الأمينية مع مجموعة الكربوكسيل في جزيء آخر، لينتج **بولي(بارا-بنزاميد)**.

تكوّن أربعة مونومرات ثلاث روابط أميدية وتُطلق ثلاثة جزيئات من الماء، وتمثيله بصيغة SMILES هو O:



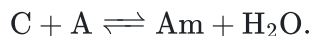
لرباعي الوحدات الخطي لحمض 4-أمينوبنزويك تمثيل SMILES الآتي:



ينبغي أن يُظهر الرسم المطلوب أربع حلقات بنزين، تحمل كل منها مستبدلات في موضعي بارا، ومتصلة على التوالي بثلاث روابط $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$. أحد الطرفين مجموعة أمينية والآخر مجموعة حمض كربوكسيلي. وصيغته الجزيئية هي $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_5$.

5.4(b) — طول السلسلة عند الاتزان في وعاء مغلق

نستخدم اتزان المجموعات الوظيفية المذكور:



ليكن c_0 التركيز الابتدائي للمونومر، بوحدة mol L^{-1} . وبافتراض خلو المونومر الابتدائي من الماء، تنتج كل رابطة أميدية جزيء ماء واحداً يبقى في الوعاء المغلق.

عند درجة تحول p ,

$$[\text{C}] = [\text{A}] = c_0(1 - p), \quad [\text{Am}] = [\text{H}_2\text{O}] = c_0p.$$

وفق نموذج الاتزان الوارد في المسألة،

$$K = \frac{[\text{Am}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{C}][\text{A}]} = \frac{(c_0p)^2}{[c_0(1 - p)]^2} = \left(\frac{p}{1 - p} \right)^2.$$

ومن ثم،

$$\frac{p}{1 - p} = \sqrt{576} = 24, \quad p = \frac{24}{25} = 0.960.$$

بتطبيق علاقة عدّ السلاسل من 5.2،

$$\overline{P}_n = \frac{1}{1 - p} = 25.$$

المسألة 6: الفوسفوليبيدات في الأغشية

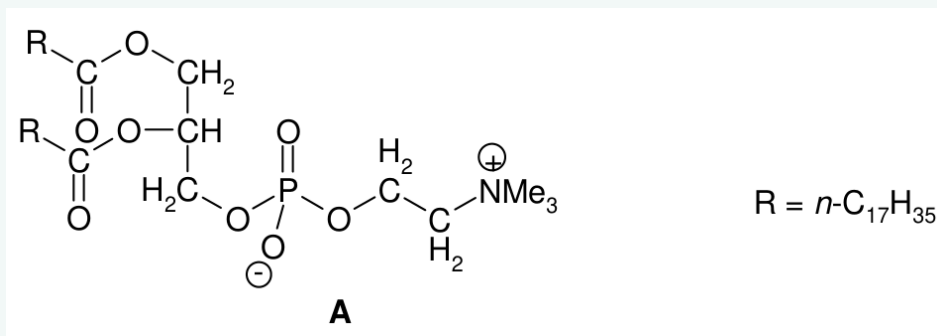
المحور III - كيمياء الجزيئات الوظيفية في الطبيعة

من التحديات في الكيمياء اكتشاف ما تفعله الطبيعة وكيف ترتبط تراكيب الجزيئات النشطة حيويًا بوظائفها.

المسألة 6

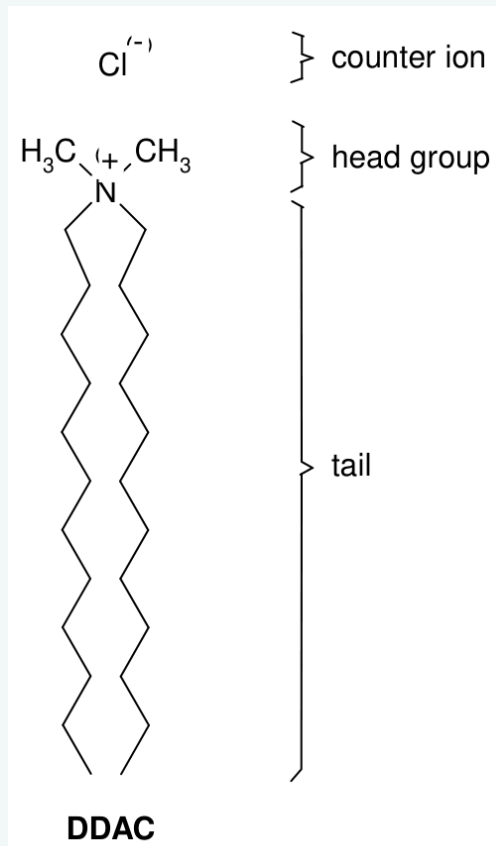
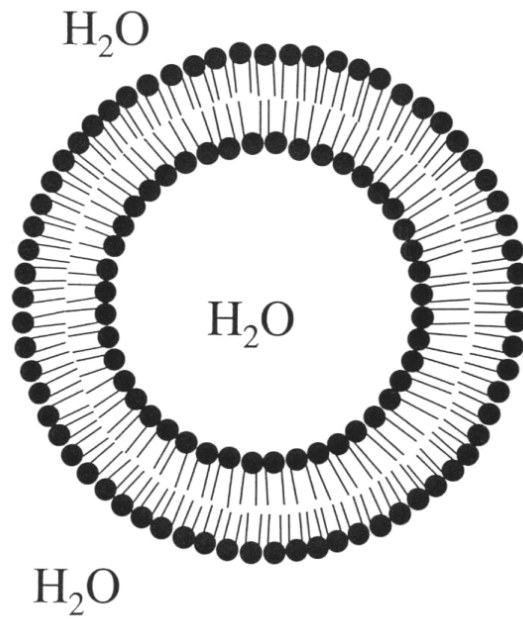
الفوسفوليبيدات في الأغشية

أغشية الخلايا الحيوية تجمعات جزيئية معقدة ووظيفية وغير تساهمية، تتكون إلى حد كبير من الليبيدات والبروتينات. ولوظيفتها أهمية حيوية في العمليات الحياتية. فهي تفصل الخلية عن بيئتها، وتحدد أيضًا التدفق النوعي للمعلومات بين محتويات الخلية والبيئة. وتُعد الفوسفوليبيدات من أهم مكونات أغشية الخلايا. ومن أمثلتها المركب **A**.



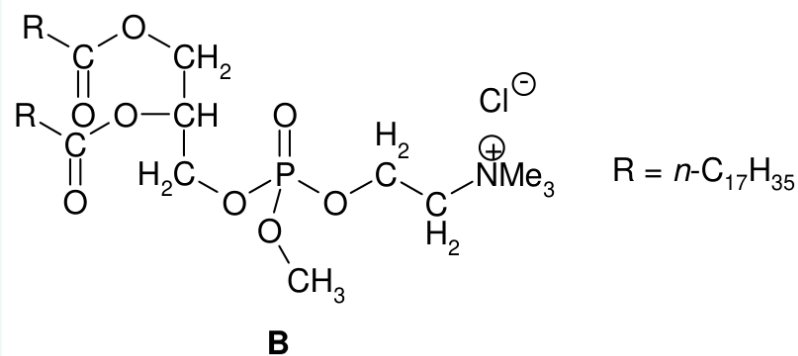
عند تشتيت المركب **A** في الماء (فوق تركيز حرج منخفض)، فإنه يشكل بنى مغلقة ثنائية الطبقة تُسمى الجسيمات الشحمية، وتُستخدم مركبات نموذجية لدراسة جوانب من كيمياء أغشية الخلايا الأكثر تعقيدًا بكثير من حيث البنية. والجسيمات الشحمية تجمعات كروية تكون فيها مجموعات الرؤوس القطبية أو الأيونية على تماس مع الماء، بينما تنعزل الذيل الألكيلية في لب كاره للماء. وتحيط البنية ثنائية الطبقة بحيز داخلي مائي.

تُشكل المواد الخافضة للتوتر السطحي/الاصطناعية ذات الذيلين أيضًا تجمعات مغلقة ثنائية الطبقة تشبه الجسيمات الشحمية، لكنها تُسمى في هذه الحالة حويصلات. ومن أمثلتها كلوريد ثنائي-*n*-دوديسيل ثنائي ميثيل الأمونيوم (DDAC).



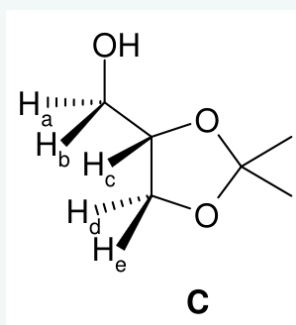
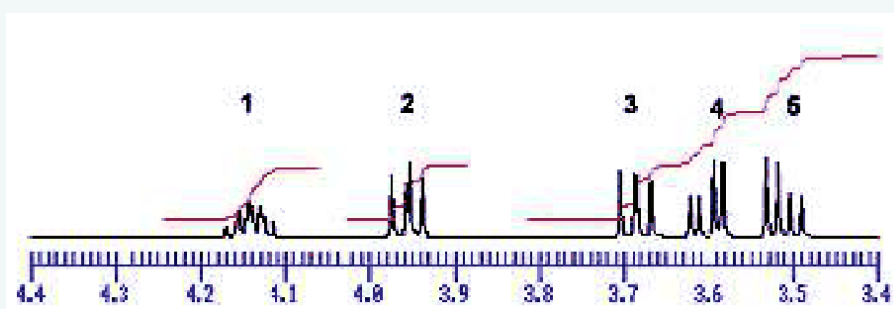
6.1 (a) كم عدد المتماكبات الفراغية الممكنة للمركب A؟

(b) كم عدد المتماكبات الفراغية الممكنة لفوسفات ثلاثي الألكيل B؟



من طلائع تخليق المركب **A** الأسيتونيد **C** المشتق من الغليسرول. ويُعرض أدناه جزء من طيف الرنين المغناطيسي النووي لـ ^1H للمركب **C**.

6.2 ما رقم الإشارة في طيف الرنين المغناطيسي النووي لـ ^1H التي تقابل البروتون ^cH ؟



يمكن توصيف الطبقة الثنائية للجسيم الشحمي باستخدام V (حجم السلاسل الهيدروكربونية)، و a_0 (المساحة المثلى للمقطع العرضي لمجموعات رؤوس الفوسفوليبيد في التجمع)، و l_c (أقصى طول للسلسلة يمكن أن تتخذها مجموعة الألكيل). ويعطي تقريب جيد للذيول الألكيلية غير المتفرعة التي تحتوي على n ذرة كربون ما يأتي:

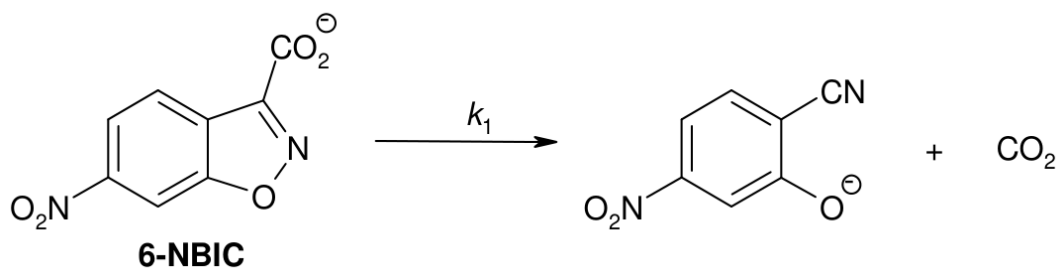
$$V = (27.4 + 26.99n) \times 10^{-3} \text{ nm}^3$$

$$l_c = (0.154 + 0.1265n) \text{ nm}$$

عند قيم n الكبيرة جداً، تغطي التأثيرات بين الذيول على التناثرات بين مجموعات الرؤوس.

6.3 احسب المساحة الدنيا للمقطع العرضي لمجموعات الرؤوس عند هذه القيم الكبيرة جداً لـ n .

تُحفز الحويصلات المتشكلة من **DDAC** (فوق تركيزه الحرج لتكوّن الحويصلات، CVC) نزع الكربوكسيل أحادي الجزيء من 6-نيثرو-بنزايزوكسانول-3-كربوكسيلات (**NBIC-6**).



في الماء عند 25°C ، يكون $k_1 = 3.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. وعند التركيز c_1 من **DDAC**، الذي تصبح عنده **NBIC-6** مرتبطة بالكامل بالحوصلات، يكون $k_1 = 2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

6.4 ارسم رسماً تخطيطياً لـ k_1 بدلالة **[DDAC]** في المجال $0 \rightarrow 3c_1$.

6.5 السبب الرئيس للتحفيز الفعال لنزع الكربوكسيل من **NBIC-6** بواسطة حوصلات **DDAC** هو:

- ☐ تُحفز أيونات Cl^- المرتبطة بسطح الحوصلات نزع الكربوكسيل.
- ☐ الفقد الفعال لإماهة مجموعة الكربوكسيلات في **NBIC-6** المرتبطة بالحوصلات.
- ☐ الارتباط القوي لـ CO_2 داخل الحويصلة.
- ☐ الارتباط القوي لنواتج التفاعل العضوي بالحوصلات مقارنةً بارتباط **NBIC-6** بها.

ضع علامة على الإجابة الصحيحة.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- **6.1(a):** متماكبان فراغيان، يشكلان زوجاً من المتماكبات المرآتية.
- **6.1(b):** 4 متماكبات فراغية، تضم زوجين من المتماكبات المرآتية.
- **6.2:** الإشارة 1، عند نحو $\delta = 4.14 \text{ ppm}$.
- **6.3:** $a_{0,\min} = 0.2134 \text{ nm}^2$ لكل مجموعة رأس.
- **6.4:** ابدأً عند $3.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ؛ وفوق CVC، ارتفع نحو $2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ، بحيث تبلغ الهضبة بحلول c_1 . وابقَ عند هذه الهضبة حتى $3c_1$.
- **6.5:** الخيار الثاني: الفقد الفعال لإماهة مجموعة الكربوكسيلات في **NBIC-6** المرتبطة بالحوصلات.

الحل

6.1(a) — المتماكبات الفراغية للمركب A

المركب **A** هو ثنائي ستيرايول فوسفاتيديل كولين. ترتبط ذرة الكربون المركزية في الغليسول بأربع مجموعات مختلفة: هيدروجين، وأكسجين إستر، ومجموعة ميثيلين طرفية مؤسترة، ومجموعة ميثيلين طرفية مفسفرة. ولذلك فهي مركز مولد للتصاوغ الفراغي. ذرة الفوسفور ليست مركزاً إضافياً مولداً للتصاوغ الفراغي. فذرتا الأكسجين غير المؤسترتين فيها متكافئتان من حيث الترابط البنوي: إذ يمثل الرسم الذي يتضمن رابطة مزدوجة واحدة وذرة أكسجين واحدة سالبة الشحنة إحدى صيغ الرنين المساهمة. كما أن ذرة نيتروجين ثلاثي ميثيل الأمونيوم ليست مركزاً مولداً للتصاوغ الفراغي، لأن ثلاثة من مستبدلاتها مجموعات ميثيل متماثلة. وعليه، يوجد مركز واحد مولد للتصاوغ الفراغي:

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

المتماكبان المرآتيان هما:

تمثيل SMILES المتماكبي	التكوين الفراغي عند ذرة كربون الغليسول
<chem>C[N+](C)(C)CCOP(=O)([O-])OC[C@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC</chem>	<i>R</i> -ثنائي ستياويل فوسفاتيديل كولين
<chem>C[N+](C)(C)CCOP(=O)([O-])OC[C@@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC</chem>	<i>S</i> -ثنائي ستياويل فوسفاتيديل كولين

6.1 (b) — المتماكبات الفراغية للمركب B

المركب **B** هو إستر O-ميثيل الفوسفات لثنائي ستياويل فوسفاتيديل كولين، على هيئة ملح الكلوريد.

يبقى مركز الغليسول المولد للتصاوغ الفراغي قائماً. وأصبح للفوسفور الآن أربع ربيطات مختلفة محتوية على الأكسجين: ذرة أكسجين أو كسو، ومجموعة ميثوكسي، والمجموعة المشتقة من الكولين، والمجموعة المشتقة من الغليسول. ومن ثم فإن ترتيبها شبه رباعي السطوح يُنشئ مركزاً ثانياً مولداً للتصاوغ الفراغي.

لا يوجد تناظر داخلي ينتج عنه شكل ميزو، ولذلك

$$N_{\text{المتماكبات الفراغية}} = 2^2 = \boxed{4}.$$

عند كتابة التكوينات الفراغية بالترتيب (كربون الغليسول، الفوسفور):

تمثيل SMILES المتماكبي	التكوين الفراغي
<chem>CO[P@](=O)(OCC[N+](C)(C)C)OC[C@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC.[Cl-]</chem>	(<i>R</i> , <i>R</i>)
<chem>CO[P@](=O)(OCC[N+](C)(C)C)OC[C@@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC.[Cl-]</chem>	(<i>S</i> , <i>R</i>)
<chem>CO[P@@](=O)(OCC[N+](C)(C)C)OC[C@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC.[Cl-]</chem>	(<i>R</i> , <i>S</i>)
<chem>CO[P@@](=O)(OCC[N+](C)(C)C)OC[C@@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC.[Cl-]</chem>	(<i>S</i> , <i>S</i>)

زوجا المتماكبات المرآتية هما (*R*, *R*)/(*S*, *S*) و (*R*, *S*)/(*S*, *R*).

6.2 — تعيين إشارة H_c

المركب **C** هو أسيتونيد الغليسول، ويُسمى أيضاً **سولكيتال** أو (**2,2-ثنائي ميثيل-1,3-ديوكسولان-4-يل**)ميثانول. والمتماكب المرآتي المرسوم هو *S*، وتمثيله بصيغة SMILES هو CC1(C)OC[C@H](CO)O1.

لبروتون الميثين H_c أربعة بروتونات مجاورة مرتبطة بذرات كربون مجاورة:

$$H_a, H_b, H_d, H_e.$$

البروتونان في كل مجموعة ميثيلين متغيرا الموضع الفراغي، ولا يلزم أن يكون لهما ثابتا اقتران متساويان مع H_c . لذلك يمكن أن يعطي H_c مزدوجة من مزدوجات من مزدوجات، تؤدي خطوطها المتراكبة أو غير المفصولة إلى إشارة متعددة معقدة.

أما كل بروتون من البروتونات الأخرى الموسومة، فله بروتون شريك واحد مرتبط بذرة الكربون نفسها، وبروتون ميثين مجاور واحد، مما يعطي نمط انقسام رئيسياً أبسط.

وعليه، فإن الإشارة المتعددة المعقدة عند نحو 4.14 ppm، والموسومة بالرقم 1، تقابل H_c :

$$\boxed{\text{الإشارة 1}}.$$

6.3 — المساحة الدنيا لمجموعة الرأس

في الترتيب الحدي المتراص بكثافة، يشغل حجم الهيدروكربون المرتبط بمجموعة رأس واحدة عموداً مساحة مقطعه العرضي a_0 وطول إسقاط السلسلة فيه l :

$$V = a_0 l.$$

ولأن طول إسقاط السلسلة لا يمكن أن يتجاوز l_c ، فإن

$$a_0 \geq \frac{V}{l_c}.$$

تقابل المساحة الصغرى أقصى امتداد للسلسلة. وباستخدام V وفق تعريفه في المسألة:

$$\begin{aligned} a_{0,\min} &= \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{(27.4 + 26.99n) \times 10^{-3} \text{ nm}^3}{(0.154 + 0.1265n) \text{ nm}} \\ &= \frac{26.99 \times 10^{-3}}{0.1265} \text{ nm}^2 \\ &= 0.213359 \dots \text{ nm}^2. \end{aligned}$$

ومن ثم

$$a_{0,\min} = 0.2134 \text{ nm}^2 \text{ لكل مجموعة رأس}$$

6.4 — ثابت السرعة بدلالة تركيز DDAC

DDAC هو كلوريد ثنائي- n -دوديسيل ثنائي ميثيل الأمونيوم، وتمثيله بصيغة SMILES هو CCCCCCCCCCCC[N+](C)(C)CCCCCCCCCCCC. [C1-].

ليكن f_b الكسر من الركيزة المرتبط بالحوصلات. وفق الوصف المعتاد للتبادل السريع، يكون ثابت السرعة المرصود من الرتبة الأولى

$$k_1 = (1 - f_b)k_w + f_b k_v,$$

حيث

$$k_w = 3.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}, \quad k_v = 2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

ارسم المحور الأفقي ممثلاً لـ [DDAC]، ممتداً من 0 إلى $3c_1$ ، والمحور الرأسي ممثلاً لـ k_1 ، بوحدة s^{-1} . وينبغي أن يتصف المنحنى بالسلمات الآتية:

1. من الصفر إلى **cvc**: خط أساس أفقي تقريباً عند $3.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.
2. فوق **cvc**: ارتفاع رتيب مع ارتباط كسر متزايد من NBIC-6 بالحوصلات.
3. عند c_1 : يصل المنحنى إلى قيمة الارتباط الكامل $2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.
4. من c_1 إلى $3c_1$: هضبة أفقية عند $2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

لأن التفاعل أحادي الجزيء، فإن الحوصلات الإضافية لا تزيد ثابت السرعة الذاتي بعد ارتباط الركيزة كلها. وتبلغ قيمة الهضبة نحو

$$\frac{k_v}{k_w} = \frac{2.1 \times 10^{-3}}{3.1 \times 10^{-6}} \approx 6.8 \times 10^2$$

ضعف القيمة في الوسط المائي. ولذلك يقع خط الأساس الابتدائي قريباً جداً من الصفر على مقياس رأسي خطي.

6.5 — منشأ التأثير التحفيزي

المتفاعل والنواتج المعنية هي:

النوع الكيميائي	SMILES
6-نيثرو-1,2-بنزإيزوكسازول-3-كربوكسيلات، NBIC-6	<chem>O=C([O-])c1noc2cc([N+](=O)[O-])ccc12</chem>
2-سيانو-5-نيثروفينولات	<chem>N#Cc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[O-]</chem>

النوع الكيميائي	SMILES
ثاني أكسيد الكربون	O=C=O

معادلتها الموزونة بالصيغ الجزيئية هي



يتضمن التحول نزع الكربوكسيل وفتح الحلقة غير المتجانسة: إذ يترافق تشكّل مجموعة النتريل مع انشطار رابطة النيتروجين-الأكسجين، وينتقل زوج إلكتروناتها إلى ذرة الأكسجين التي تصبح أكسجين الفينولات.

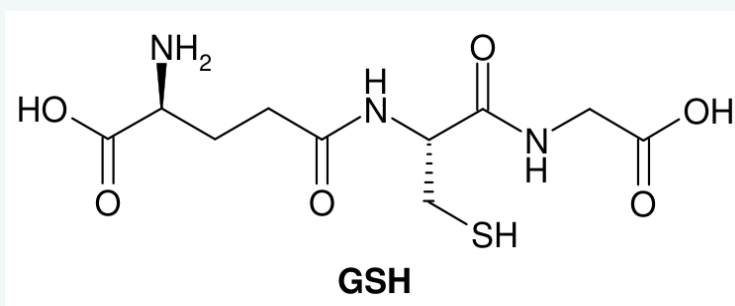
في الماء، الذي تمثله بصيغة SMILES هو O، تثبت الروابط الهيدروجينية بقوة شحنة الكربوكسيلات الموضعية في المتفاعل. ويقلل الارتباط عند السطح البيني للحوصل هذه الإماهة. ونتيجة لذلك، يفقد المتفاعل من التثبيت الناتج عن الإذابة مقداراً أكبر مما تفقده الحالة الانتقالية، التي يُعاد فيها توزيع الشحنة أثناء نزع الكربوكسيل وفتح الحلقة. وهذا يخفض طاقة التنشيط الحرة ويُسرّع التفاعل. لذلك، ضع علامة على:

المرتبطة بالحوصلات NBIC-الفقد الفعال لإماهة مجموعة الكربوكسيلات في 6

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 7: الغلوتاثيون، ببتييد صغير أساسي

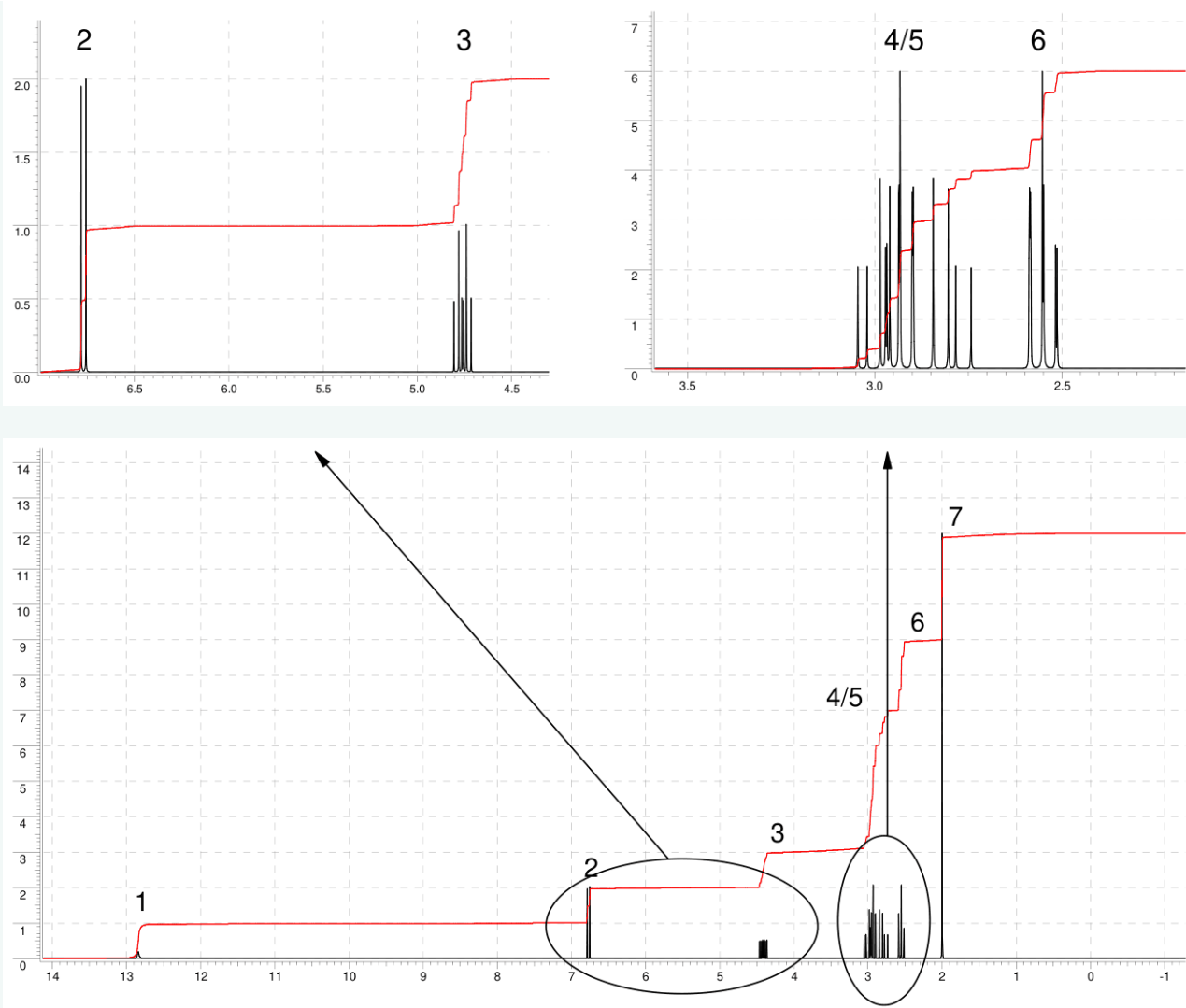
الغلوتاثيون، الذي يُختصر اسمه إلى GSH، ببتييد صغير يوجد في جميع أنسجة الحيوانات تقريباً. يؤدي GSH وظائف حيوية مهمة، مثل إزالة سمية المواد الكيميائية الإلكتروليفية واختزال البيروكسيدات (العضوية) في الدم. يتفاعل المركب الإلكتروليفي تفاعلاً غير عكوس مع GSH، وخصوصاً في الكبد، ليعطي ناتجاً أولياً يتحول عبر سلسلة من التحولات الحيوية إلى ما يُسمى حمض المركابتوريك، الذي يُطرح عن طريق البول. تتفاعل المؤكسيدات مع GSH لتعطي ثنائي الكبريتيد GSSG، الذي يمكن تحويله إنزيمياً مرة أخرى إلى GSH بواسطة إنزيمات الاختزال. تبلغ النسبة GSH/GSSG في معظم الخلايا ≤ 500 .



7.1 (a) كم عدد بقايا الأحماض الأمينية الموجودة في GSH؟

(b) ارسم تراكيب الأحماض الأمينية المقابلة، وعلم المراكز الكيرالية بنجمة.

عُزل حمض مركابتوريك **A** من بول شخص تعرض للاكريلونيترييل ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$)، وصيغته الجزيئية هي $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. يظهر طيف الرنين المغناطيسي النووي لـ ^1H للمركب **A** في $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ في الشكل 1. عند معالجة الناتج مسبقاً بـ D_2O ، تختفي الإشارتان عند δ 12.8 و δ 6.8، وتصبح الإشارة 3 أبسط.



الشكل 1

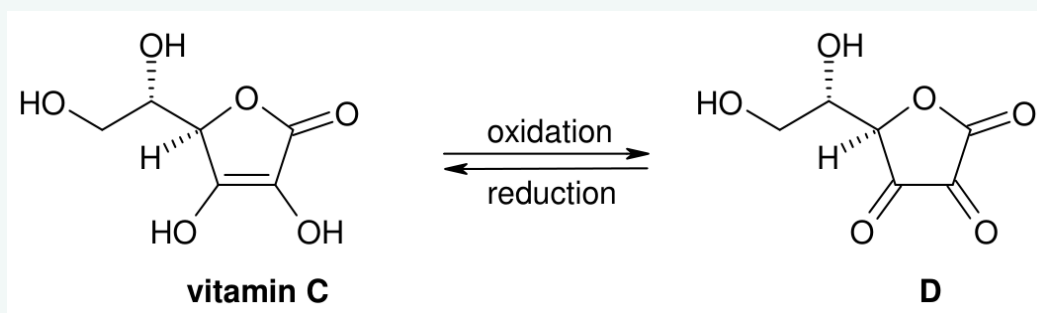
7.2 (a) تقابل إشارات الرنين المغناطيسي النووي بروتونات المجموعات الآتية: CH و CH_2 و CH_3 و OH و NH_2 . حدّد مجموعة البروتونات المناسبة في الخانات الخاصة بالإشارات 1 – 7.

الإشارات	1	2	3	4/5	6	7
البروتونات						

(b) كم عدد ذرات الكربون الموجودة في المركب **A** التي لا تحمل أي بروتونات؟

(c) ارسم تركيب المركب **A**.

يتفاعل فيتامين C (حمض الأسكوربيك) مع المؤكسدات ليعطي حمض الديهيدروأسكوربيك **D**



7.3 تناول الفواكه والخضراوات الطازجة مفيد للصحة

الإشارة	δ التقريبية / ppm	عدد البروتونات	التعيين
1	12.8	1	OH في الحمض الكربوكسيلي
2	6.8	1	NH في الأميد
3	4.8	1	CH
4/5	3.1–2.7	4 إجمالاً	مجموعتان من CH_2
6	2.55	2	CH_2
7	2.0	3	CH_3

تختفي الإشارةتان 1 و 2 بعد المعالجة بـ D_2O ، مما يدل على هيدروجينات قابلة للتبادل. والإشارة الواقعة عند مجال منخفض جداً، عند $\delta 12.8$ ، مميزة لبروتون حمض كربوكسيلي. وعليه، فإن الإشارة 2 تعود إلى بروتون NH.

يقابل تكامل الإشارة 3 بروتوناً واحداً، وتُعين هذه الإشارة لمجموعة $\text{CH}-\alpha$ في الحمض الأميني. ويدل تبسطها بعد التبادل بالديوتيريوم على أن جزءاً من انقسامها الأصلي نشأ عن الاقتران ببروتون NH المجاور.

تُحدّد التكاملات المتبقية ثلاث مجموعات ميثيلين ومجموعة ميثيل واحدة. ويكون المجموع

$$1 + 1 + 1 + 4 + 2 + 3 = 12$$

ذرة هيدروجين، وهو ما يتفق مع $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$.

(b)7.2

تنتمي الهيدروجينات المرتبطة بالكربون إلى مجموعة CH واحدة، وثلاث مجموعات CH_2 ، ومجموعة CH_3 واحدة. وتمثل هذه المجموعات

$$1 + 3 + 1 = 5$$

ذرات كربون. وبما أن A يحتوي على ثماني ذرات كربون، فإن عدد الذرات التي لا ترتبط بها هيدروجينات هو

$$[8 - 5 = 3].$$

في التركيب الذي جرى تحديده، هذه الذرات هي ذرتا كربون الكربونيل وذرة كربون النتريل.

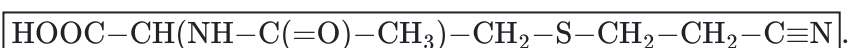
(c)7.2

الأكريلونيتريل، $\text{C}=\text{CC}\equiv\text{N}$ ، ألكين منشط. تؤدي الإضافة المترافقة لذرة كبريت السيستئين في GSH إلى ذرة كربون الألكين الطرفية فيه إلى تكوين الجزء



يوفر جزء السيستئين مجموعة الحمض الكربوكسيلي، ومجموعة $\text{CH}-\alpha$ ، ومجموعة ميثيلين أخرى مرتبطة بالكبريت. وتؤدي إزالة جزأي الغلوتاميل والغليسيل وأستلة مجموعة الأمين المتبقية إلى تكوين حمض المركابتوريك.

تدعم إشارة الميثيل قرب $\delta 2.0$ ، مع مجموعة NH الأميدية، وجود مجموعة N-أسيتيل، $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$. ويعطي جمع هذه الأجزاء



إن، A هو N-أسيتيل-S-(2-سيانوإيثيل)-L-سيستئين، $\text{CC}(=\text{O})\text{N}[\text{C}@@\text{H}](\text{CSCCC}\equiv\text{N})\text{C}(=\text{O})\text{O}$. ارسم ذرة الكربون α بالتشكيل الفراغي R الذي احتفظت به من بقية السيستئين في GSH.

يفسّر التركيب جميع الإشارات:

- تعطي هيدروجينات الحمض الكربوكسيلي والأميد الإشارةتين 1 و 2.
- تعطي مجموعة $\text{CH}-\alpha$ الإشارة 3.
- تعطي مجموعتا الميثيلين المجاورتان للكبريت الإشارةتين المتداخلتين 4/5.
- تعطي مجموعة الميثيلين المجاورة للنتريل الإشارة 6.
- تعطي مجموعة الميثيل في الأسيتيل الإشارة 7.

عدد ذرات الهيدروجين فيه هو $1\text{OH} + 1\text{NH} + 1\text{CH} + 6\text{CH}_2 + 3\text{CH}_3 = 12$. وتنتمي ذرات الأكسجين الثلاث فيه إلى الحمض الكربوكسيلي والأميد، وتنتمي ذرتا النيتروجين فيه إلى الأميد والنتريل.

ولإجراء تحقق إضافي، فإن درجة عدم الإشباع هي

$$\text{DBE} = \frac{2(8) + 2 + 2 - 12}{2} = 4.$$

تسهم مجموعتا الكربونيل بوحدين، وتسهم الرابطة الثلاثية في النتريل بوحدين إضافيتين.

7.3

اختر العبارة الثالثة.

يختزل فيتامين C، حمض L-الأسكوربيك، $\text{OC}[\text{C}(\text{H})](\text{O})[\text{C}(\text{H})]\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{O})=\text{C}1\text{O}$ ، المؤكسدات بينما يتأكسد إلى حمض الديهيدروأسكوربيك $\text{OC}[\text{C}(\text{H})](\text{O})[\text{C}(\text{H})]\text{OC}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{C}1=\text{O}$ ، D، كما هو موضح في المسألة. ونصف تفاعل الأكسدة الموزون المقابل هو



بمنحه الإلكترونات للمؤكسدات، يقلل فيتامين C كمية GSH التي يجب استهلاكها في إزالتها، مما يساعد على الحفاظ على الغلوتاثيون المختزل.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 8: مصابيح الإضاءة

المحور IV - الكيمياء المتعلقة بالضوء والطاقة

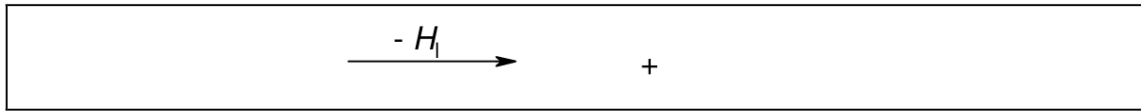
تؤدي الكيمياء دوراً رئيسياً في تلبية احتياجاتنا من الضوء والطاقة. ولا يمكن تصور حياتنا من دون إضاءة اصطناعية و طاقة للتنقل.

المسألة 8

مصابيح الإضاءة

تُصنع مصابيح الإضاءة في هولندا منذ عام 1891. والتحسين الذي تحقق اليوم مقارنةً بالمصباح الأول هائل، ولا سيما مع ظهور مصابيح التفريغ الغازي. فقد ازداد العمر التشغيلي بعدة رتب عشرية. ويُعد اللون أيضاً جانباً مهماً. وتُضاف الآن مركبات فلزات الأتربة النادرة، مثل CeBr_3 ، للوصول إلى درجة حرارة لونية قدرها 6000 K في المصباح. وهذه المركبات مواد صلبة أيونية عند درجة حرارة الغرفة، وتتسامى جزئياً عند تسخينها لتعطي بخاراً من جزيئات هاليدات الفلزات المتعادلة. ولتحقيق ضغط بخار مرتفع، ينبغي أن تكون إنتالبيّة التسامي منخفضة قدر الإمكان.

8.1 أعطِ دورة كيميائية حرارية (قانون هس) لتسامي CeBr_3 ، مروراً ببخار من أيونات أحادية النواة. ($H_1 = H_{\text{lattice}}$)
 $H_e = H_{\text{electrostatic}}$ ؛ $H_s = H_{\text{sublimation}}$ ؛ H ليست قيمة مطلقة، بل تعني ΔH



+



يمكن حساب طاقة الشبكة البلورية للمادة الصلبة باستخدام معادلة بورن-لاندييه:

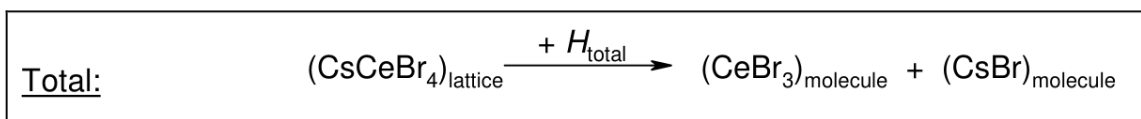
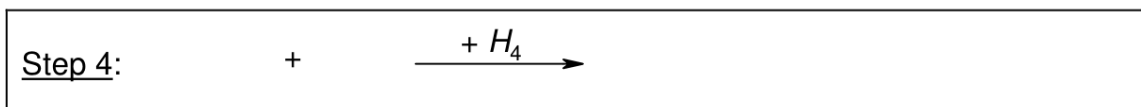
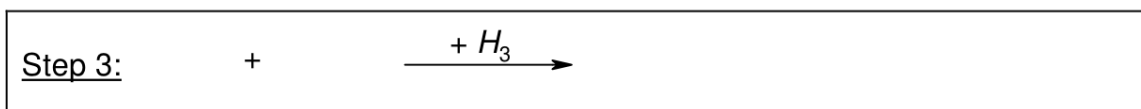
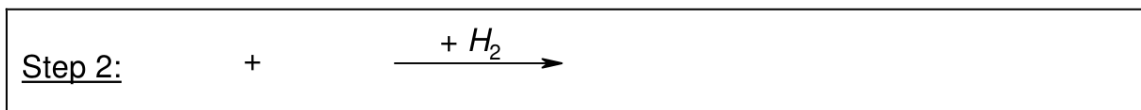
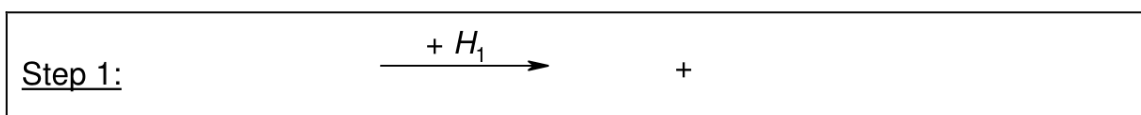
$$H_1 = f \frac{Z_+ Z_- A e^2}{r_+ + r_-} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

تبلغ قيمة العامل $f e^2$ (اللازم لحساب طاقة الشبكة البلورية بوحدة kJ mol^{-1}) مقدار 139 عند التعويض عن أنصاف الأقطار الأيونية بوحدة nm. وثابت مادلونغ A للشبكة هو 2.985. وأُس بورن n هو 11. وشحنتا الأيونات Z_+ و Z_- عدنان صحيحان (Z_- سالبة). ولحساب طاقة CeBr_3 الغازي (عند تكوّنه من الأيونات)، يمكن استخدام معادلة بورن-لاندييه نفسها من دون A . وبنية CeBr_3 في الطور الغازي مثلثية مستوية. ونصف قطر Ce^{3+} هو 0.115 nm، ونصف قطر Br^- هو 0.182 nm.

8.2 احسب إنتالبيّة تسامي CeBr_3 (بأعداد صحيحة؛ انتبه إلى الإشارات!)

أُجريت محاولات لصنع مصباح أفضل بإضافة كمية ستوكيومترية من CsBr إلى CeBr_3 في المصباح، مما يؤدي عند درجة حرارة الغرفة إلى تكوّن CsCeBr_4 الصلب. وعندما تنخفض درجة حرارة التسامي، يزداد العمر التشغيلي للمصباح تبعاً لذلك. ولشبكة CsCeBr_4 بنية NaCl ، حيث تكون Cs^+ كاتيونات، و CeBr_4^- رباعية السطوح أنيونات معقدة. ويؤدي تسامي CsCeBr_4 إلى بخار من جزيئات CsBr و CeBr_3 .

8.3 أعط معادلات التفاعلات في الدورة الكيميائية الحرارية (قانون هس) لهذه العملية، التي تتضمن بعض خطواتها أيونات CeBr_4^- ، وأيونات أحادية النواة و/أو جزيئات متعادلة في الطور الغازي.



8.4 احسب إنثالبيّة تسامي CsCeBr_4 (بأعداد صحيحة).

استخدم معادلة بورن-لاندييه لجميع خطوات العملية، واذكر أيضًا طاقة كل خطوة على حدة (انتبه إلى الإشارات!). وثابت مادلونغ لـ NaCl هو 1.75. والمسافة $\text{Cs}-\text{Ce}$ في الشبكة هي 0.617 nm. والأنيون CeBr_4^- رباعي سطوح، تبلغ فيه نسبة طول الحافة إلى المسافة بين أحد رؤوس رباعي السطوح ومركز ثقله (نصف قطر الجسم) $1.633 = (2\sqrt{6})/3$. وأُس بورن لـ CsBr هو 11. ونصف قطر Cs^+ هو 0.181 nm.

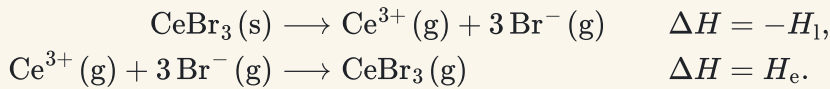
8.5 الاستنتاج في ضوء الإجابات السابقة: هل كانت إضافة CsBr فكرة جيدة؟ ضع علامة على الإجابة الصحيحة.

- [] إضافة CsBr تأتي بنتائج عكسية.
- [] إضافة CsBr ليس لها تأثير.
- [] إضافة CsBr مفيدة.
- [] لا يمكن إعطاء إجابة واضحة استنادًا إلى هذه المعطيات.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

8.1 •



إذن $\text{CeBr}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CeBr}_3(\text{g})$ ، حيث

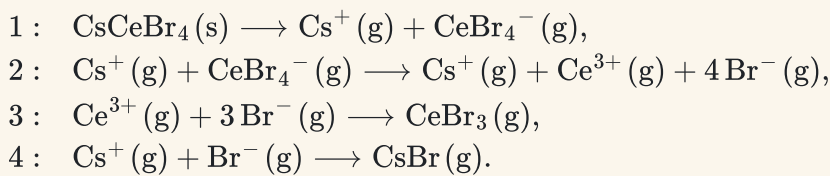
$$\boxed{H_s = -H_1 + H_e}.$$

8.2 •

$$H_1 = -3810, \quad H_e = -3092, \quad \boxed{H_s = +718 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

جميع الطاقات المذكورة بوحدة kJ mol^{-1} .

8.3 • ترتيب متسق للخطوات الأربع هو



ومجموعها هو



8.4 • وفقًا للترتيب أعلاه:

$$\boxed{H_1 = +358, \quad H_2 = +3542, \quad H_3 = -3092, \quad H_4 = -348 \quad (\text{kJ mol}^{-1})}$$

$$\boxed{H_{\text{total}} = +460 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

8.5 • ضع علامة على «إضافة CsBr مفيدة».

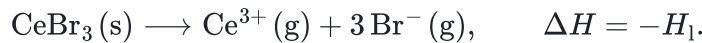
الحل

8.1 — الدورة الكيميائية الحرارية لبروميد السيريوم(III)

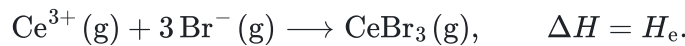
الأنواع الكيميائية هي أيونات السيريوم(III)، Ce^{3+} ، وتمثيلها بصيغة SMILES هو $[Ce+3]$ ؛ وأيونات البروميد، Br^- ، وتمثيلها بصيغة SMILES هو $[Br^-]$ ؛ وبروميد السيريوم(III) الغازي المتعادل، $CeBr_3$ ، وتمثيله المتصل بصيغة SMILES هو $Br(Br)(Br)[Ce]$. والجزء الغازي مثلثي مستوي، تقع فيه Ce في المركز وثلاث ذرات Br عند رؤوس مثلث متساوي الأضلاع. ولا تحدد صيغة SMILES هذه البنية الهندسية.

بروميد السيريوم(III) الصلب شبكة أيونية ممتدة؛ ويمكن تمثيل تركيب وحدة صيغته بالصيغة $[Ce+3].[Br^-].[Br^-].[Br^-]$. يستخدم تعبير بورن-لاندييه المعطى الشحنات الأيونية بإشاراتها. ومن ثم، فإن $H_1 < 0$ يصف تكون الشبكة من أيونات غازية منفصلة. ولذلك يتطلب تفكيك الشبكة $-H_1 > 0$.

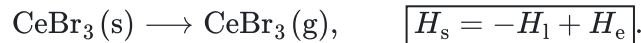
املاً مربع التفاعل الأول بالآتي



املاً المربع الثاني باتحاد الأيونات الغازية لتكوين جزيء متعادل:



عند جمع هاتين المعادلتين تُختزل جميع الأيونات الغازية. ولذلك يكون المربع السفلي



8.2 — إنتالبيّة تسامي بروميد السيريوم(III)

نعرف العامل المشترك

$$C = fe^2 \left(1 - \frac{1}{n}\right) = 139 \left(1 - \frac{1}{11}\right) = 126.3636 \text{ kJ nm mol}^{-1}.$$

المسافة $Ce-Br$ هي

$$r = 0.115 + 0.182 = 0.297 \text{ nm}.$$

باستخدام تعبير طاقة الشبكة المعطى مرة واحدة لكل مول من $CeBr_3$ ،

$$H_1 = C \frac{(3)(-1)(2.985)}{0.297} = -3810.06 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

بالنسبة إلى الجزيء الغازي، نجمع طاقات جميع أزواج الأيونات المتميزة، باستخدام التعبير المحدد من دون ثابت مادلونغ.

توجد ثلاثة أزواج $Ce-Br$ تتجاذب. وتوجد أيضاً ثلاثة أزواج $Br-Br$ تتنافر، وتُستنتج المسافة بينها من زاوية $Br-Ce-Br$ البالغة 120° :

$$d_{Br-Br} = \sqrt{r^2 + r^2 - 2r^2 \cos 120^\circ} = \sqrt{3} r = 0.514419 \text{ nm}.$$

إذن

$$\begin{aligned} H_e &= C \left[3 \frac{(3)(-1)}{r} + 3 \frac{(-1)(-1)}{\sqrt{3} r} \right] \\ &= \frac{126.3636}{0.297} \left(-9 + \frac{3}{\sqrt{3}} \right) \\ &= -3092.27 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

مساهمة التجاذب هي $-3829.20 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، بينما يسهم التنافر بين أيونات البروميد بمقدار $+736.93 \text{ kJ mol}^{-1}$.

يعطي قانون هس

$$\begin{aligned} H_s &= -(-3810.06) + (-3092.27) \\ &= 717.78 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

وعليه، بالتقريب إلى عدد صحيح كما هو مطلوب،

$$H_s(\text{CeBr}_3) = +718 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

8.3 — الدورة الكيميائية الحرارية لرباعي بروميدو سيرات(III) السيزيوم

الأنواع الكيميائية الإضافية هي:

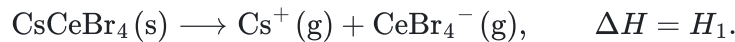
النوع الكيميائي	الاسم	SMILES	البنية الهندسية
Cs^+	أيون السيزيوم	[+Cs]	أحادي الذرة
CeBr_4^-	أيون رباعي بروميدو سيرات(III)	Br (Br) (Br) (Br) [-Ce]	تقع Ce في مركز رباعي سطوح منتظم من ذرات Br
CsBr (g)	جزيء بروميد السيزيوم	Br [Cs]	ثنائي الذرة

ترمز تمثيلات SMILES المتصلة كيفية اتصال الذرات والشحنة الكلية. وعلى وجه الخصوص، لا تدل الشحنة الشكلية على [-Ce] على حالة الأكسدة: فحالة أكسدة Ce هي +3 في CeBr_4^- . ويجب ذكر البنية الهندسية رباعية السطوح بصورة منفصلة.

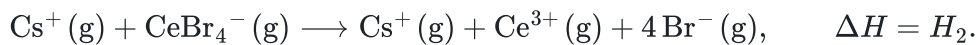
يُمثل تركيب وحدة الصيغة لرباعي بروميدو سيرات(III) السيزيوم الصلب، CsCeBr_4 ، بالصيغة [+Cs] . Br (Br) (Br) (Br) [-Ce]. وتتكون شبكته الممتدة، التي تتخذ بنية الملح الصخري، من كاتيونات السيزيوم وأنيونات معقدة رباعية السطوح.

املاً مربعات التفاعلات الأربعة كما يلي.

1. فكك الشبكة إلى الأيونات الغازية المكونة لها:

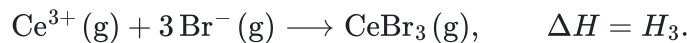


2. فكك الأنيون المعقد إلى أيونات أحادية النواة:



أيون السيزيوم أيون متفرد، ومساهمته الصافية في إنتالبيّة هذه الخطوة تساوي صفراً.

3. كوّن جزيئاً غازياً واحداً من بروميد السيزيوم(III):



4. كوّن جزيئاً غازياً واحداً من بروميد السيزيوم:



نُختزل جميع الأيونات الوسيطة عند الجمع:



$$H_{\text{total}} = H_1 + H_2 + H_3 + H_4.$$

8.4 — إنتالبيّة تسامي رباعي بروميدو سيرات(III) السيزيوم

استخدم $C = 126.3636 \text{ kJ nm mol}^{-1}$ في جميع الخطوات.

في الخطوة 1، تحتوي الشبكة على أيونات بشحنتين +1 و-1. والمسافة بينها هي المسافة Cs-Ce المعطاة، 0.617 nm. ويعطي عكس عملية تكوّن الشبكة

$$H_1 = -C \frac{(+1)(-1)(1.75)}{0.617} = +358.41 \text{ kJ mol}^{-1},$$

ومن ثم

$$H_1 = +358 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

في الخطوة 2، احسب طاقة تكوّن الأنيون المعقد رباعي السطوح من أيوناته أحادية النواة، ثم اعكس الإشارة.

المسافات الأربع Ce-Br هي $r = 0.297 \text{ nm}$. ويقع كل زوج من أزواج Br-Br الستة على امتداد حافة من حواف رباعي السطوح، ولذلك

$$d_{\text{Br-Br}} = 1.633r = 1.633(0.297) = 0.485001 \text{ nm}.$$

طاقة تكوّن الأيون المعقد هي

$$\begin{aligned} E_4 &= C \left[4 \frac{(3)(-1)}{r} + 6 \frac{(-1)(-1)}{1.633r} \right] \\ &= \frac{126.3636}{0.297} \left(-12 + \frac{6}{1.633} \right) \\ &= -3542.34 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

التفكك هو العملية العكسية:

$$H_2 = -E_4 = +3542.34 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\boxed{H_2 = +3542 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

في الخطوة 3، حُسبت طاقة تكوّن CeBr_3 الغازي في 8.2:

$$H_3 = -3092.27 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\boxed{H_3 = -3092 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

في الخطوة 4، المسافة بين أيوني السيزيوم والبروميد هي

$$r_{\text{Cs-Br}} = 0.181 + 0.182 = 0.363 \text{ nm}.$$

يوجد زوج أيوني واحد يتجاذب، ولا يوجد عامل مادلونغ:

$$H_4 = C \frac{(+1)(-1)}{0.363} = -348.11 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\boxed{H_4 = -348 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

بجمع القيم غير المقرّبة،

$$\begin{aligned} H_{\text{total}} &= 358.41 + 3542.34 - 3092.27 - 348.11 \\ &= 460.37 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

وعليه،

$$\boxed{H_s(\text{CsCeBr}_4) = +460 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

هذه القيمة لكل مول من CsCeBr_4 الصلب، الذي ينتج مولاً واحداً من كل من CeBr_3 و CsBr الغازيين.

8.5 — تأثير إضافة بروميد السيزيوم

تنتج كلتا عمليتي التسامي مولاً واحداً من CeBr_3 الغازي لكل مول من المادة الصلبة الابتدائية المحتوية على السيريوم، ولكن

$$460 \text{ kJ mol}^{-1} < 718 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

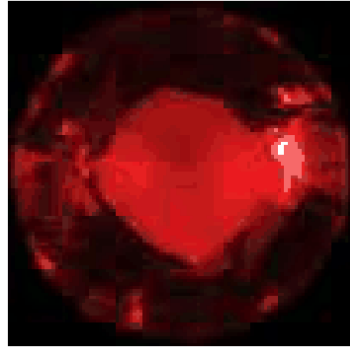
وفقاً لمعيار الإنثالبي المحدد في المسألة، تجعل إضافة CsBr التحول إلى بخار أكثر ملاءمة، وتتيح التشغيل عند درجة حرارة أقل، مما يزيد العمر التشغيلي للمصباح.

ضع علامة على الخيار الثالث: «إضافة CsBr مفيدة.»

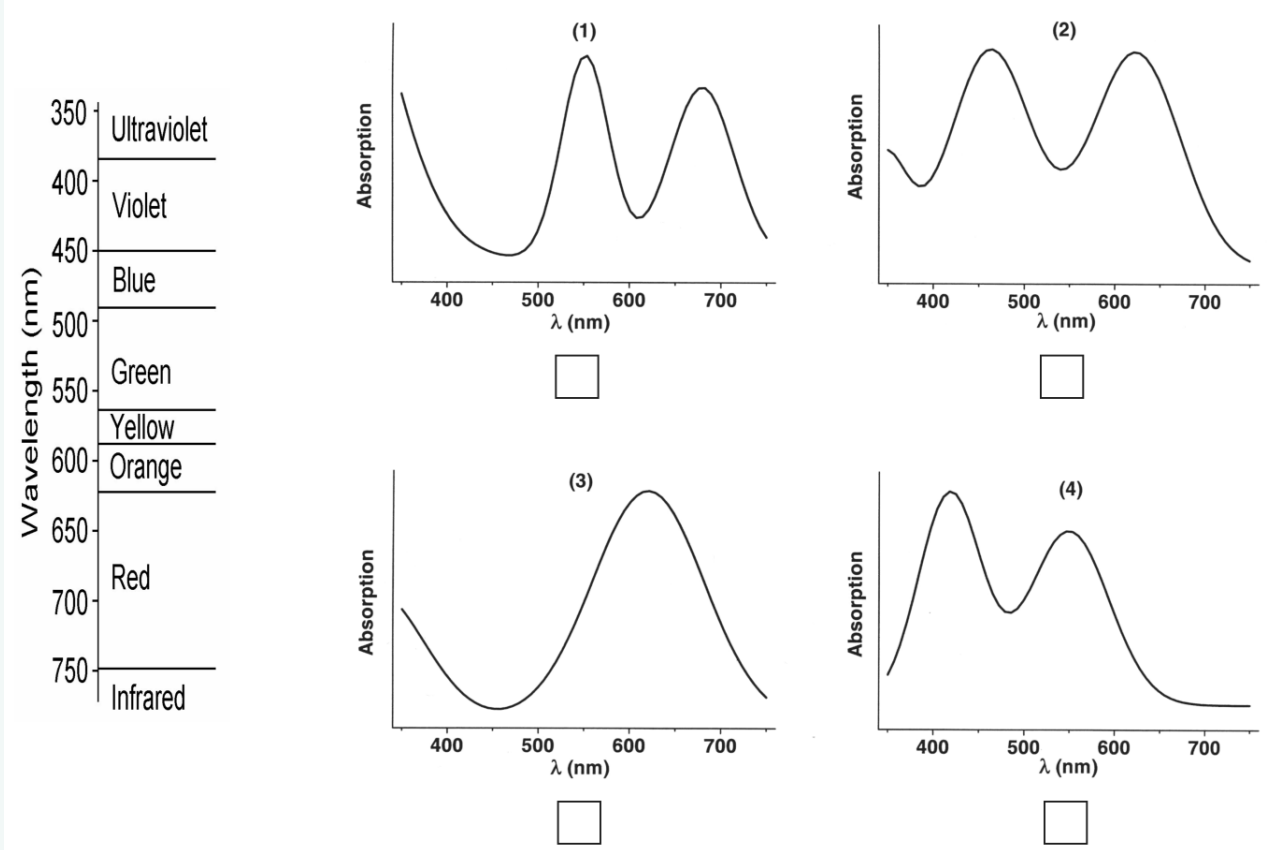
تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي. حيثما يختلف هذا الحل عن الحل الرسمي، يحتوي الحل الرسمي على خطأ أو خطأ مطبعي.

المسألة 9: الياقوت الأحمر

تتميز بلورات الياقوت بلون أحمر داكن، وهي معروفة جيداً باستخدامها في المجوهرات. ولا يعرف كثير من الناس أن قلب أول جهاز ليزر، الذي صنعه مايمان عام 1960، كان بلورة ياقوت كبيرة. ينشأ اللون الأحمر للياقوت من امتصاص الضوء بواسطة أيونات Cr^{3+} المدمجة في بلورات أكسيد الألومنيوم عديمة اللون (Al_2O_3). يحتوي أيون Cr^{3+} على 3 إلكترونات في الغلاف $3d$ ، ويعود امتصاص الضوء إلى انتقالات إلكترونية بين مدارات $3d$ ذات الطاقة المنخفضة وتلك ذات الطاقة المرتفعة.



9.1 حدّد أيًّا من أطيف الامتصاص الأربعة يعود إلى اللياقوت.



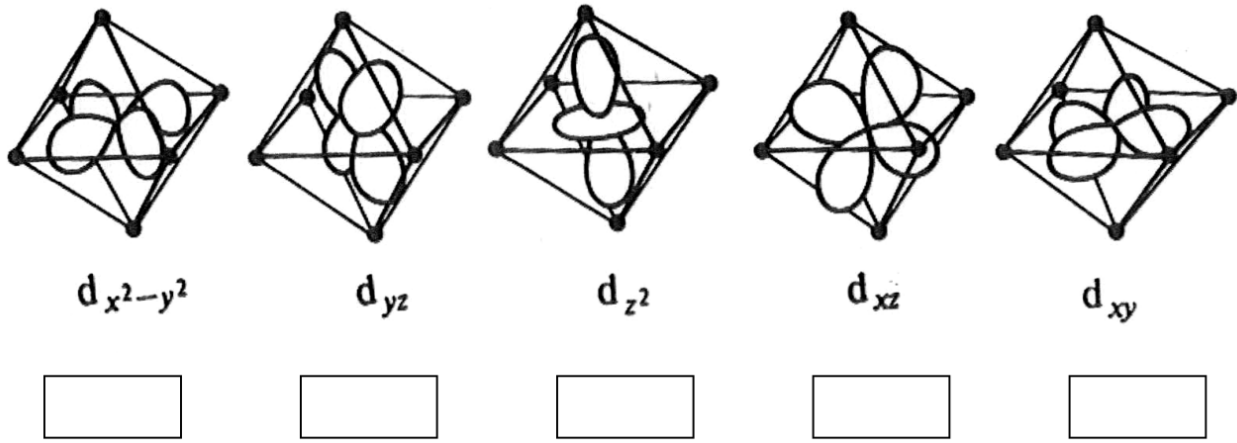
الشكل 1

القضيب المستخدم في ليزرات اللياقوت أسطوانة طولها 15.2 cm وقطرها 1.15 cm. تبلغ النسبة المئوية الكتلية لأيونات Cr^{3+} مقدار 0.050%. تبلغ كثافة Al_2O_3 مقدار 4.05 g cm^{-3} . الكتلة الذرية لـ Cr 52 u ($1 \text{ u} = 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$).

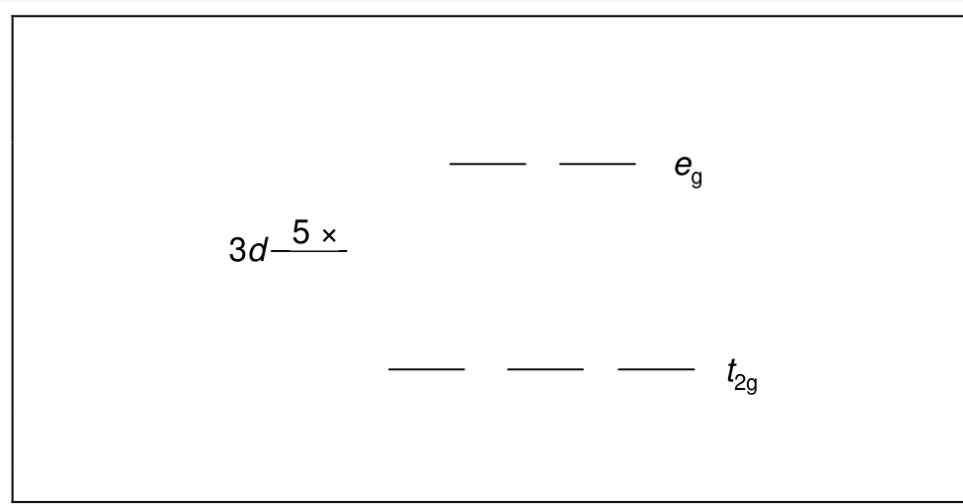
9.2 احسب عدد أيونات Cr^{3+} الموجودة في قضيب الليزر هذا.

في اللياقوت، تتناسق أيونات Cr^{3+} مع 6 أيونات أكسجين تشكّل ثنائي أوجه. تظهر أدناه أشكال مدارات $3d$ الخمسة. ويوضح المربع أدناه انقسام مدارات $3d$ الخمسة إلى مجموعة من ثلاثة مدارات ذات طاقة أقل (t_{2g}) ومجموعة من مدارين ذوي طاقة أعلى (e_g).

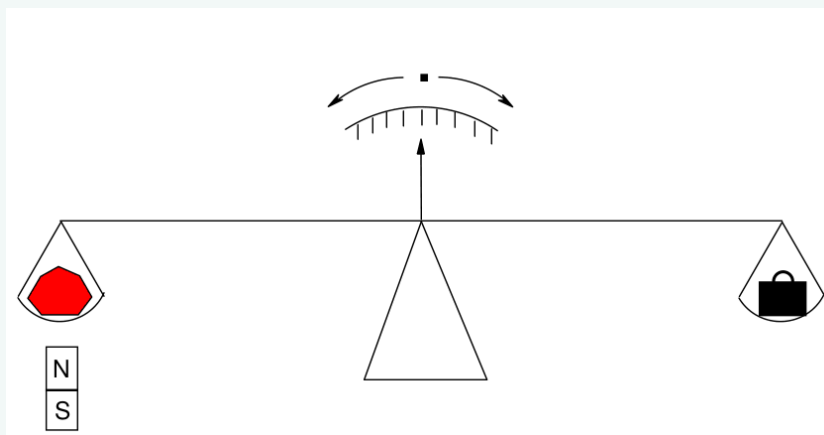
9.3 حدّد في المربعات أدناه أيّ مدارات $3d$ (d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{yz} , d_{xy} , d_{z^2}) ينتمي إلى مجموعة t_{2g} ، وأيها ينتمي إلى مجموعة e_g .



9.4 يبين باستخدام الأسهم توزيع إلكترونات $3d$ الثلاثة لأيون Cr^{3+} على مدارات d الخمسة واتجاه العزم المغناطيسي المغزلي لكل منها، في الحالة الأقل طاقة لأيون Cr^{3+} .



توضع قطعة الياقوت على ميزان (غير مغناطيسي). وعندما يكون الميزان في حالة اتزان (الشكل 2)، يوضع مغناطيس مباشرة أسفل الكفة التي تحمل الياقوت.



الشكل 2

9.5 حدّد ما سيحدث للياقوت (ضع علامة أمام الإجابة الصحيحة)

- ☐ يجذب المغناطيس الياقوت (يتحرك الياقوت إلى أسفل)
- ☐ لا يؤثر المغناطيس في الياقوت (لا يتحرك الياقوت)

- ينفر المغناطيس الياقوت (يتحرك الياقوت إلى أعلى)
- يحدث المغناطيس تأثيراً تذبذبياً في الياقوت (يتحرك الياقوت إلى أعلى وإلى أسفل)

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 9.1: الطيف (4).
- 9.2: 3.7×10^{20} أيون كروم(III)، Cr^{3+} ، وتمثيل SMILES هو $[\text{Cr}+3]$.
- 9.3: $e_g : d_{z^2}, d_{x^2-y^2}; t_{2g} : d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$. املأ المربعات من اليسار إلى اليمين بـ $e_g, t_{2g}, e_g, t_{2g}, t_{2g}$.
- 9.4: $t_{2g}^3 e_g^0$: إلكترون واحد في كل مدار من مدارات t_{2g} ، ولفاتها المغزلية الثلاثة متوازية؛ وكلا مداري e_g فارغ.
- 9.5: يجذب المغناطيس الياقوت (يتحرك الياقوت إلى أسفل).

الحل

9.1

يبدو الياقوت أحمر لأنه يمتص الأطوال الموجية المرئية الأخرى بدرجة أكبر من امتصاصه الأطوال الموجية الحمراء. يُظهر الطيف (4) امتصاصاً قوياً في منطقتي البنفسجي-الأزرق والأخضر، مع امتصاص ضئيل جداً في المنطقة الحمراء، ولا سيما عند نحو 650–750 nm. ولذلك ينفذ الضوء الأحمر بدرجة أكبر، مما يمنح البلورة لونها الأحمر. ضع علامة في المربع أسفل الطيف (4).

9.2

حجم القضيب الأسطواني هو

$$V = \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 L = \pi \left(\frac{1.15 \text{ cm}}{2} \right)^2 (15.2 \text{ cm}) = 15.79 \text{ cm}^3.$$

وباستخدام الكثافة المعطاة، تكون كتلته

$$m_{\text{rod}} = \rho V = (4.05 \text{ g cm}^{-3})(15.79 \text{ cm}^3) = 63.94 \text{ g}.$$

الكسر الكتلي للكروم هو

$$w = \frac{0.050}{100} = 5.0 \times 10^{-4}.$$

ولذلك، مع الاحتفاظ بأرقام إضافية لتجنب أخطاء التقريب،

$$m_{\text{Cr}} = w m_{\text{rod}} = (5.0 \times 10^{-4})(63.94 \text{ g}) = 0.03197 \text{ g} = 3.197 \times 10^{-5} \text{ kg}.$$

وباستخدام الكتلة الذرية المعطاة لكل أيون كروم(III)،

$$m_{\text{ion}} = (52)(1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}) = 8.684 \times 10^{-26} \text{ kg}.$$

ومن ثم

$$N = \frac{m_{\text{Cr}}}{m_{\text{ion}}} = \frac{3.197 \times 10^{-5} \text{ kg}}{8.684 \times 10^{-26} \text{ kg}} = 3.682 \times 10^{20}.$$

النسبة المئوية الكتلية للكروم معطاة برقمين معنويين، لذا

$$N = 3.7 \times 10^{20} \text{ أيون كروم(III).}$$

9.3

يُحاط كل أيون كروم(III)، Cr^{3+} ($[Cr+3]$)، بستة أيونات أكسيد، O^{2-} ($[O-2]$)، في ترتيب ثماني الأوجه. ولا ترمز تمثيلات SMILES هذه للأيونات المنفردة الهندسة التناسقية للبلورة.

باعتبار اتجاهات الفلز-الأكسجين محاور ديكارتية:

- يتجه المداران $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} مباشرة نحو الأيونات المحيطة. وتتعرض إلكتروناتهما لتنافر كهروستاتيكي أكبر، لذلك يشكّل هذان المداران مجموعة e_g ذات الطاقة الأعلى.
- تتجه مدارات d_{xy} و d_{yz} و d_{zx} بين تلك الاتجاهات. وهي تتعرض لتنافر أقل وتشكّل مجموعة t_{2g} ذات الطاقة الأقل.

إذًا،

$$t_{2g} = \{d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}\}, \quad e_g = \{d_{z^2}, d_{x^2-y^2}\}.$$

الرسم مرتبة وفق التسلسل $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ ، لذا اكتب في المربعات، من اليسار إلى اليمين:

$$e_g, \quad t_{2g}, \quad e_g, \quad t_{2g}, \quad t_{2g}.$$

9.4

تشغل إلكترونات $3d$ الثلاثة مدارات t_{2g} الثلاثة ذات الطاقة الأقل. وتقتضي قاعدة هوند أن تشغل المدارات المتساوية الطاقة بإلكترون واحد في كل منها، بلفات مغزلية متوازية، قبل حدوث الازدواج.

ولذلك يكون إشغال المدارات في الحالة الأرضية

$$t_{2g}^3 e_g^0.$$

في الرسم الموجود في ورقة الإجابة، ضع سهمًا واحدًا متجهًا إلى أعلى على كل خط من خطوط t_{2g} الثلاثة السفلية، واركب كلا خطي e_g العلويين فارغين. وتمثل ثلاثة أسهم متجهة إلى أسفل الاتجاه المعاكس المكافئ.

توجد ثلاثة إلكترونات غير مزدوجة، ويبلغ اللف المغزلي الكلي

$$S = 3 \left(\frac{1}{2} \right) = \frac{3}{2}.$$

9.5

تمنح الإلكترونات الثلاثة غير المزدوجة مراكز الكروم(III) استجابة بارامغناطيسية. ووفق المعالجة المقصودة في المسألة، يجذب الياقوت نتيجة ذلك نحو المجال المغناطيسي الأقوى قرب المغناطيس.

وبما أن المغناطيس يقع أسفل الياقوت، فإن القوة المغناطيسية تتجه إلى أسفل. اختر الخيار الأول:

يجذب المغناطيس الياقوت (يتحرك الياقوت إلى أسفل).

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

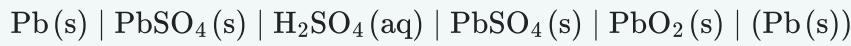
المسألة 10: بطاريات جرّ المركبات

من المرجح أن يزداد انتشار المركبات الكهربائية (EV's) التي تعمل بالبطاريات خلال السنوات الخمسين المقبلة، بسبب تزايد القلق بشأن التلوث الناجم عن المركبات التي تستخدم محركات الاحتراق. ويعود النجاح التجاري المحدود حاليًا للمركبات الكهربائية إلى ضرورة أن تحقق مواصفات البطاريات مستوى من الأداء والتكلفة قابلاً للمقارنة مع المركبات التي تعمل بمصادر الطاقة التقليدية.

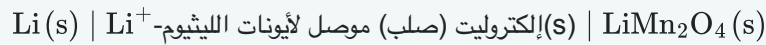
تُستخدم بطاريات الرصاص الحمضية على نطاق واسع بوصفها مصادر طاقة محمولة للمركبات وللجرّ. وتبلغ كثافة الطاقة لبطارية رصاص حمضية قابلة لإعادة الشحن بكفاءة 45 Wh/kg.

في إطار التطور الحالي لبطاريات المركبات الكهربائية، تُعدّ بطارية أيون الليثيوم الخفيفة الوزن والقابلة لإعادة الشحن الحل الأكثر وعداً على المدى الطويل. وتخضع هذه البطاريات لأبحاث مكثفة في جميع أنحاء العالم، كما تبيّن بإمكان استخدامها لتخزين الكهرباء المولدة من الخلايا الشمسية. ويبلغ وزنها 1/3 وزن بطارية الرصاص الحمضية. ويُستخدم الليثيوم قطباً سالباً، إذ يتمتع بسعة نوعية وجهد قطب مرتفعين. ومن المواد الشائعة للقطب الموجب المركب غير الضار بالبيئة من نمط الإسيينيل LiMn_2O_4 . تتكون بنية الإسيينيل من شبكة من أيونات الأكسيد ذات تراص مكعب متراص، تثبتّها أيونات الليثيوم في مواقع رباعية السطوح وأيونات المنغنيز في مواقع ثمانية السطوح. وفي LiMn_2O_4 ، تكون حالة أكسدة نصف أيونات المنغنيز $3+$ وحالة أكسدة النصف الآخر $4+$.

تُمثّل بطارية الرصاص الحمضية كما يأتي:



تُمثّل بطارية الليثيوم كما يأتي:



عند التفريغ، يتكوّن ناتج الإقحام $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$. ويؤدي شحن البطارية إلى تكوّن الناتجين Li(s) و LiMn_2O_4 .

10.1 اكتب التفاعلات الكهروكيميائية عند قطبي بطارية الرصاص الحمضية أثناء التفريغ.

10.2 اكتب التفاعلات الكهروكيميائية عند قطبي بطارية أيون الليثيوم عند التفريغ.

10.3 أعطِ أعداد التناسق لأيونات الليثيوم ولأيونات المنغنيز في بنية الإسيينيل للمركب LiMn_2O_4 .

تحتاج سيارة عائلية نموذجية كتلتها 1000 kg إلى طاقة لا تقل عن 5 kWh لقطع مسافة 50 km، وهو ما يقابل استهلاك نحو 5.0 لترات أو 3.78 kg من البنزين. ويبلغ حجم خزان البنزين في هذه السيارة التقليدية 50 L. ويبلغ وزن الخزان 10 kg. ويبلغ معدل استهلاك الوقود 10 km L^{-1} .

10.4 احسب الوزن الإضافي للسيارة إذا استُبدل خزان البنزين ببطارية مكافئة في مركبة كهربائية تعتمد على (a) بطارية رصاص حمضية و (b) بطارية ليثيوم. افترض أن كفاءة المحرك متساوية في جميع الحالات. احسب:

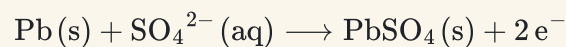
(a) الوزن الإضافي لسيارة تعمل ببطارية رصاص حمضية.

(b) الوزن الإضافي لسيارة تعمل ببطارية ليثيوم.

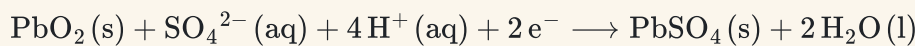
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

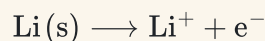
• **10.1** القطب السالب (المصعد):



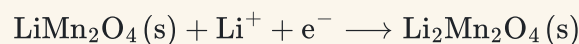
القطب الموجب (المهبط):



• **10.2** القطب السالب (المصعد):



القطب الموجب (المهبط):



• **10.3** أيونات الليثيوم: 4، تناسق رباعي السطوح. أيونات المنغنيز: 6، تناسق ثماني السطوح.

• **10.4 (a)** الحد الأدنى الاسمي للكتلة الإضافية: نحو $1.1 \times 10^3 \text{ kg}$ ؛ وتعطي العملية الحسابية $1063.3 \dots \text{ kg}$.

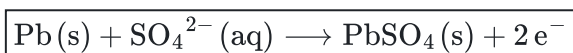
• **10.4 (b)** الحد الأدنى الاسمي للكتلة الإضافية: نحو $3.2 \times 10^2 \text{ kg}$ ؛ وتعطي العملية الحسابية $322.6 \dots \text{ kg}$.

الحل

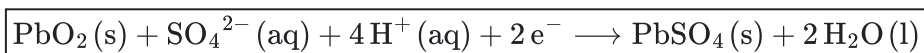
10.1 — بطارية الرصاص الحمضية

أثناء التفريغ، تحدث الأكسدة عند القطب السالب ويحدث الاختزال عند القطب الموجب.

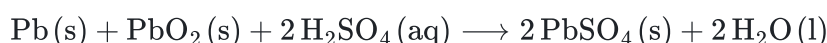
عند القطب السالب، يتأكسد فلز الرصاص من حالة الأكسدة 0 إلى +2. ويتحد مع الكبريتات ليكوّن كبريتات الرصاص (II) الصلبة:



عند القطب الموجب، يُختزل الرصاص في أكسيد الرصاص (IV) من +4 إلى +2، مكوّنًا أيضًا كبريتات الرصاص (II). ويوازن الأكسجين باستخدام الماء، والهيدروجين باستخدام أيونات الهيدروجين:



ينقل كل نصف تفاعل إلكترونين. وجميع نصفي التفاعل نحصل على تفاعل التفريغ الكلي، مكتوبًا باستخدام حمض الكبريتيك:



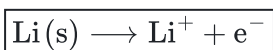
للأنواع الجزيئية والأيونية المستخدمة هنا الأسماء وتمثيلات SMILES الآتية:

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
SO_4^{2-}	أيون الكبريتات	<chem>S(=O)(=O)[O-][O-]</chem>
H^+	أيون الهيدروجين (بروتون)	<chem>[+H]</chem>
H_2O	الماء	<chem>O</chem>
H_2SO_4	حمض الكبريتيك	<chem>OS(=O)(=O)O</chem>

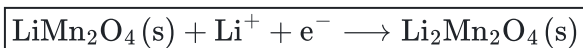
يمثل ترميز أيون الهيدروجين في المحلول المائي بروتونًا مذبذبًا تحيط به جزيئات المذيب. ولواد الأقطاب الفلزية والبلورية بُنى ممتدة، لا تحدد تمثيلات SMILES الجزيئية شبكتها البلورية.

10.2 — بطارية الليثيوم

عند القطب السالب، يتأكسد فلز الليثيوم إلى أيون ليثيوم، مطلقًا إلكترونًا واحدًا:



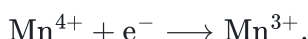
يمر أيون الليثيوم عبر الإلكتروليت الصلب. وعند القطب الموجب، يؤدي إقحام أيون الليثيوم واكتساب الإلكترون إلى تحويل أكسيد الليثيوم والمنغنيز إلى ناتج الإقحام المذكور:



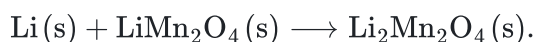
لتحديد الاختزال، نستخدم التعادل الكهربائي. باعتبار حالة أكسدة الليثيوم +1 وحالة أكسدة الأكسجين -2، يكون مجموع حالات أكسدة المنغنيز:

$$\begin{aligned}\text{LiMn}_2\text{O}_4 : \quad & 8 - 1 = 7, \\ \text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4 : \quad & 8 - 2 = 6.\end{aligned}$$

وهكذا يتحول الزوج الابتدائي من المنغنيز(III)/المنغنيز(IV) إلى مركبين من المنغنيز(III). ويكتسب إلكترون واحد لكل وحدة صيغة، ويمثل ذلك صوريًا كما يأتي:



وعليه، يكون تفاعل التفريغ الكلي:



الأيونات هي أيون الليثيوم، Li^+ ، $[\text{Li}]$ ؛ وأيون المنغنيز(III)، Mn^{3+} ، $[\text{Mn}+3]$ ؛ وأيون المنغنيز(IV)، Mn^{4+} ، $[\text{Mn}+4]$. وتشغل أيونات المنغنيز مواقع داخل شبكة الأكسيد؛ وتحدد تمثيلات SMILES هذه شحناتها الصورية، لكنها لا تصف تلك الشبكة.

10.3 — أعداد التناسق

عدد التناسق هو عدد أيونات الأكسيد الأقرب مجاوراً حول كاتيون. ويُمثَّل أيون الأكسيد، O^{2-} ، بتمثيل SMILES الآتي: [O-2].

- تشغل أيونات الليثيوم مواقع رباعية السطوح: لكل منها أربعة أيونات أكسيد أقرب مجاوراً، تقع عند رؤوس رباعي السطوح. ومن ثم،

$$\boxed{CN(Li^+) = 4}.$$

- تشغل أيونات المنغنيز مواقع ثمانية السطوح: لكل منها ستة أيونات أكسيد أقرب مجاوراً، تقع عند رؤوس ثماني السطوح. ومن ثم،

$$\boxed{CN(Mn^{3+}) = CN(Mn^{4+}) = 6}.$$

هذه الأشكال الهندسية للتناسق من خصائص البنية البلورية، ولا تعبر عنها تمثيلات SMILES للأيونات المفردة.

10.4 — الكتلة الإضافية للمركبة

يجب أن توفر البطارية المكافئة الطاقة اللازمة لقطع المسافة التي يتيحها خزان بنزين ممتلئ:

$$R = (50 \text{ L})(10 \text{ km L}^{-1}) = 500 \text{ km}.$$

باستخدام الحد الأدنى المذكور للطاقة المطلوبة،

$$E_{\min} = \frac{5 \text{ kWh}}{50 \text{ km}} (500 \text{ km}) = 50 \text{ kWh} = 5.0 \times 10^4 \text{ Wh}.$$

كتلة البنزين في الخزان الممتلئ هي

$$m_{\text{petrol}} = (50 \text{ L}) \left(\frac{3.78 \text{ kg}}{5.0 \text{ L}} \right) = 37.8 \text{ kg}.$$

يؤدي استبدال الخزان ووقوده إلى إزالة كتلة مقدارها

$$m_{\text{removed}} = 10 + 37.8 = 47.8 \text{ kg}.$$

وبالتالي،

$$\Delta m = m_{\text{battery}} - 47.8 \text{ kg}.$$

لا يستلزم افتراض تساوي الكفاءة أي تصحيح إضافي للكفاءة النسبية. وتستخدم العملية الحسابية استهلاك الطاقة المذكور؛ ولا تعطي المسألة أي علاقة لتصحيحه مع ازدياد كتلة المركبة.

10.4(a) — بطارية الرصاص الحمضية

عند كثافة طاقة مقدارها 45 Wh kg^{-1} ،

$$m_{\text{lead-acid}} = \frac{5.0 \times 10^4 \text{ Wh}}{45 \text{ Wh kg}^{-1}} = 1111.1 \dots \text{ kg}.$$

إذن،

$$\boxed{\Delta m_{\text{lead-acid}} = 1111.1 \dots - 47.8 = 1063.3 \dots \text{ kg} \approx 1.1 \times 10^3 \text{ kg}}.$$

10.4(b) — بطارية الليثيوم

عند تخزين المقدار نفسه من الطاقة، تكون كتلة بطارية الليثيوم ثلث كتلة بطارية الرصاص الحمضية:

$$m_{\text{lithium}} = \frac{1111.1 \dots}{3} = 370.37 \dots \text{ kg}.$$

إذن،

$$\boxed{\Delta m_{\text{lithium}} = 370.37 \dots - 47.8 = 322.57 \dots \text{ kg} \approx 3.2 \times 10^2 \text{ kg}}.$$

هذه تقديرات اسمية دنيا، لأن متطلب الطاقة المذكور هو 5 kWh لكل 50 km «على الأقل».

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.