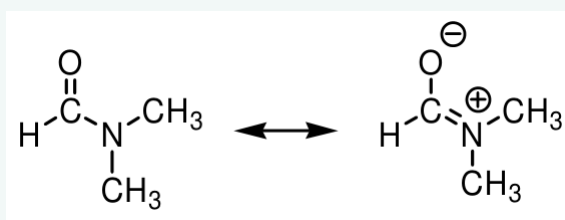


المسألة 1: كيمياء الأميدات والفينولات

يؤدي تكاثف حمض كربوكسيلي مع أمين إلى تكوين أميد. فعلى سبيل المثال، يؤدي تكاثف حمض الفورميك مع ثنائي ميثيل أمين إلى تكوين N,N-ثنائي ميثيل فورماميد (DMF)، الذي يمكن تمثيله بصيغ الرنين الآتية.



1.1 توفّر ترتيب درجات الانصهار لكل من N,N-ثنائي ميثيل فورماميد (المركب A)، و-N-ميثيل أسيتاميد ($\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$ ، المركب B)، والبروبيوناميد (المركب C، $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$). عبّر عن إجابتك بترتيب درجات الانصهار من الأعلى إلى الأدنى كما يأتي:

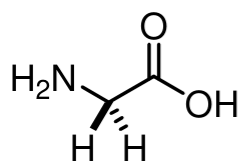
(أدرج رموز المركبات A, B, C) _____ > _____ > _____

1.2 تُعرّف مجموعات الكربونيل عادةً من امتصاصاتها القوية المميزة في أطيف الأشعة تحت الحمراء. ويعتمد موضع الامتصاص على قوة رابطة $\text{C}=\text{O}$ ، التي تنعكس بدورها في طول الرابطة. وفي الأميدات، يمكن بيان قوة مجموعات الكربونيل من خلال صيغة الرنين المشار إليها أعلاه. فعلى سبيل المثال، يُظهر الهكسانون الحلقي امتصاصاً عند 1715 cm^{-1} لمجموعة الكربونيل ($\text{C}=\text{O}$). بالمقارنة مع الهكسانون الحلقي، توفّر حزمة امتصاص مجموعة الكربونيل في البروبيوناميد. اختر إجابتك من الخيارات الآتية.

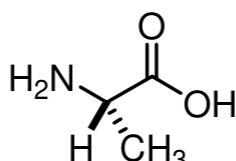
- (a) 1660 cm^{-1} بسبب قصر طول رابطة الكربونيل.
- (b) 1660 cm^{-1} بسبب زيادة طول رابطة الكربونيل.
- (c) 1740 cm^{-1} بسبب قصر طول رابطة الكربونيل.
- (d) 1740 cm^{-1} بسبب زيادة طول رابطة الكربونيل.

1.3 الغليسين ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$) حمض أميني من النوع α . ويمكن لثلاثة جزيئات من الغليسين أن تكون ثلاثي الببتيد Gly-Gly-Gly بروابط أميدية، مع خروج جزيئي ماء. ارسم الصيغة البنائية لهذا الببتيد الثلاثي.

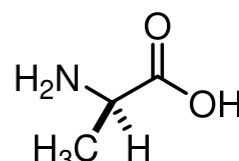
1.4 عندما يحتوي حمض أميني من النوع α على مجموعة مستبدلة، يُحتمل وجود متماكبات ضوئية. فعلى سبيل المثال، يُعدّ L-ألانين وD-ألانين متماكبين مرآتيين. ما عدد جميع الببتيدات الثلاثية الخطية الممكنة التي يمكن تكوينها من الأحماض الأمينية الثلاثة الآتية: الغليسين، وL-ألانين، وD-ألانين، بوصفها مواد البدء في تفاعل التكاثف؟



Glycine (Gly)



L-Alanine (L-Ala)



D-Alanine (D-Ala)

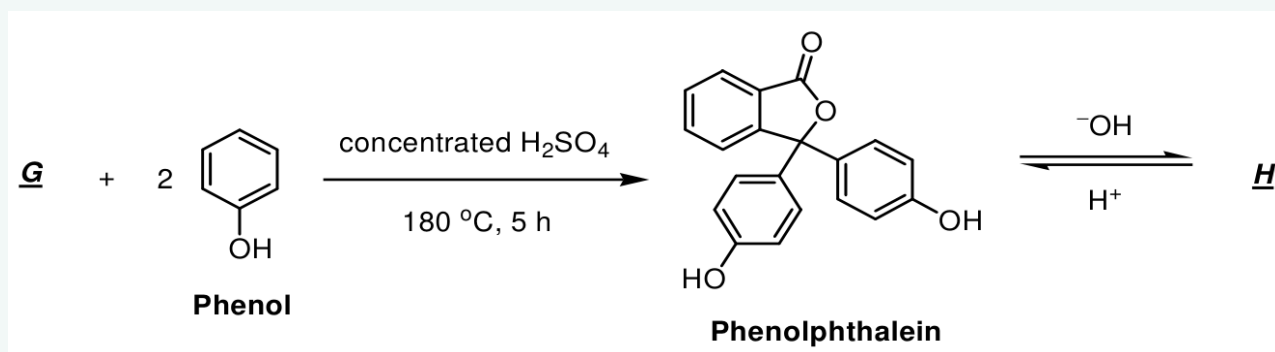
1.5 من بين الببتيدات الثلاثية المُحضّرة في 1-4، كم عدد الببتيدات النشطة ضوئياً؟

يُستخدم هلام متعدد الأكريلاميد المقترن بالرحلان الكهربائي (PAGE) على نطاق واسع في الوقت الحاضر في تحليل البروتينات والأحماض النووية. ومع ذلك، كان فصل المركبات الفينولية باستشراب الطبقة الرقيقة أحد أوائل تطبيقات هلام متعدد الأميد. وتختلف حموضة المركبات الفينولية التي تحمل مجموعات مستبدلة مختلفة. وتؤدي زيادة الحموضة إلى ارتباط أقوى بهلام PAGE.

1.6 توقع ألفة ارتباط الفينول (المركب D)، و4-ميثيل فينول (المركب E)، و4-نيترو فينول (المركب F) بهلام متعدد الأميد. عبّر عن إجابتك بترتيب ألفة الارتباط من الأعلى إلى الأدنى كما يأتي:

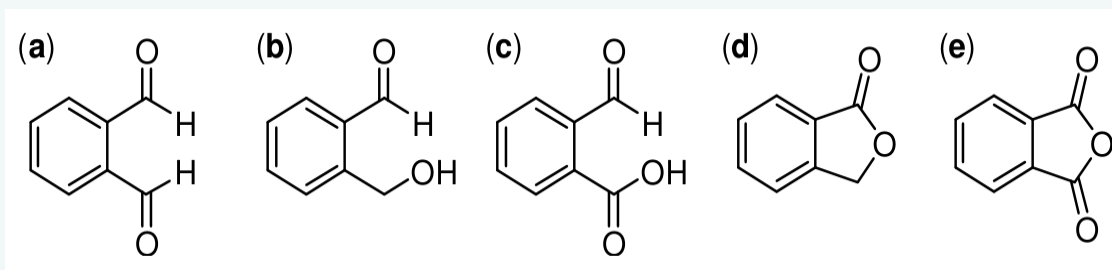
(أدرج رموز المركبات D, E, و F) _____ > _____ > _____

ترتبط قمة امتصاص الجزيء في طيفه في منطقتي الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (طيف UV-vis) بعدد الروابط المزدوجة المترافقة في سلسلة. ويميل المركب الذي يحتوي على أكثر من 5 روابط مزدوجة مترافقة إلى امتصاص الضوء المرئي، ومن ثم يُظهر اللون المكمل. فعلى سبيل المثال، الفينولفثالين دليل حمضي قاعدي شائع الاستخدام، وهو عديم اللون في المحاليل الحمضية والمتعادلة، لكنه وردي مائل إلى الحمرة في المحاليل القاعدية (pH 8.3–10.0).



1.7 ارسم الصيغة البنائية للمركب H المشتق من الفينولفثالين، المسؤول عن اللون الوردي المائل إلى الحمرة في محلول NaOH المائي.

1.8 من الطرق البسيطة لتحضير الفينولفثالين تكاثف المركب G مع مكافئين من الفينول. ما الكاشف الأكثر فاعلية الذي يمكن استخدامه بوصفه G لإنجاز هذا التحول؟ اختر إجابتك من المركبات الآتية.



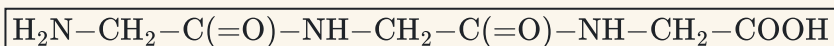
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

1.1 $C > B > A$: البروبيوناميد $CCC(=O)N > N$ ، ن-ميثيل أسيتاميد $CC(=O)N > N$ ، ثنائي ميثيل فورماميد $CC(=O)N > N$.

1.2 (b): 1660 cm^{-1} ، لأن رابطة الكربونيل أطول.

1.3 غليسيريل غليسيريل غليسين (ثلاثي الغليسين)، $NCC(=O)NCC(=O)NCC(=O)O$.



- 1.4 [27] ببتيدياً ثلاثياً خطياً.
- 1.5 [26] ببتيدياً ثلاثياً نشطاً ضوئياً، تُشكّل 13 زوجاً من المتماكبات المرآتية.
- 1.6 $F > D > E$: 4-نيتروفينول Oc1ccc([N+](=O)[O-])cc1 < الفينول Oc1ccccc1 > 4-ميثيل فينول Oc1ccc(C)cc1 (بارا-كيزول) Oc1ccc(C)cc1.
- 1.7 H هو الأنيون الثنائي للفينولفثالين ذو البنية الكينونويدية والحلقة المفتوحة، $C_{20}H_{12}O_4^{2-}$. ومن صيغ الرنين المساهمة فيه O=C([O-])c1ccccc1C(=C1C=CC(=O)C=C1)c1ccc([O-])cc1.
- 1.8 (e): G هو أنهيدريد الفثاليك، O=C1OC(=O)c2ccccc21.

الحل

1.1

هذه الأميدات الثلاثة متماكبات بنائية لها الصيغة الجزيئية نفسها، C_3H_7NO . ويُعدّ اختلاف قدرتها على تكوين روابط هيدروجينية بين الجزيئات الأساس الرئيس لهذا التوقع.

المركب	نوع الأמיד	عدد روابط N-H في كل جزيء
A، N,N-ثنائي ميثيل فورماميد	ثالثي	0
B، N-ميثيل أسيتاميد	ثانوي	1
C، البروبيوناميد	أولي	2

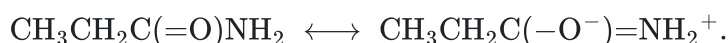
تحتوي المركبات الثلاثة جميعها على ذرة أكسجين كربونيلية قادرة على استقبال الروابط الهيدروجينية. ويحتوي البروبيوناميد على ذرتي هيدروجين مانحتين للروابط الهيدروجينية، ويمكنه تكوين شبكة ممتدة بين الجزيئات. أما N-ميثيل أسيتاميد فيحتوي على ذرة واحدة، في حين لا يحتوي N,N-ثنائي ميثيل فورماميد على أي منها.

لذلك تزداد القوة المتوقعة للشبكة البلورية المرتبطة بروابط هيدروجينية من A إلى B إلى C، مما يعطي

$$C > B > A.$$

1.2

يكون الزوج الإلكتروني الحر على النيتروجين في البروبيوناميد غير متمركز، إذ يمتد إلى مجموعة الكربونيل:



تمثيل SMILES لصيغة الرنين المساهمة ذات الشحنات المنفصلة في البروبيوناميد هو CCC([O-])=[NH2+].

تُكسب هذه المساهمة رابطة الكربونيل قدرًا من طابع الرابطة الأحادية. وبناءً على ذلك، تكون رابطة الكربونيل الأميدية أطول، ويكون ثابت قوة استطالتها أصغر، مقارنةً برابطة الكربونيل في الهكسانون الحلقي، O=C1CCCCC1.

في تقريب المهتز التوافقي،

$$\tilde{\nu} \approx \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}},$$

حيث k ثابت القوة و μ الكتلة المختزلة الفعالة. ويؤدي انخفاض ثابت القوة إلى خفض العدد الموجي للامتصاص مقارنةً بـ 1715 cm^{-1} .

إذن الخيار الصحيح هو

$$(b): 1660 \text{ cm}^{-1}, \text{ بسبب زيادة طول رابطة الكربونيل.}$$

1.3

تمثيل الغليسين هو NCC(=O)O. ويتطلب وصل ثلاثة جزيئات من الغليسين رابطتين ببتيديتين، تتكوّن كل منهما مع خروج جزيء ماء واحد،

:O



الناتج هو **جليسيل غليسيل غليسين**، ويُسمى أيضاً **ثلاثي الغليسين**، $\text{O}=\text{C}(\text{NCC})=\text{O}(\text{NCC})=\text{O}(\text{NCC})$.

الرسم المطلوب سلسلة خطية ذات مجموعة أمينو حرة عند أحد طرفيها، ومجموعة كربوكسيل حرة عند الطرف الآخر، ورابطتين ببتيديتين من النوع $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ بينهما. وتحتوي كل بقية حمض أميني على مجموعة CH_2 عند كربون α الخاص بها.

1.4

البقايا المتاحة هي:

الحمض الأميني	التشكيل الفراغي	SMILES
الغليسين	غير كيرالي	<chem>NCC(=O)O</chem>
L-ألانين	<i>S</i>	<chem>N[C@@H](C)C(=O)O</chem>
D-ألانين	<i>R</i>	<chem>N[C@H](C)C(=O)O</chem>

يمكن لكل موضع من المواضع الثلاثة أن يحتوي، بصورة مستقلة، على أيٍّ من هذه البقايا الثلاث. والتكرار مسموح، كما يوضّح Gly-Gly في 1.3.

نُقرأ تسلسلات الببتيدات من النهاية الأمينية إلى النهاية الكربوكسيلية. ولأن هاتين النهايتين مختلفتان، فإن عكس التسلسل يعطي عموماً ببتيداً مختلفاً.

وعليه،

$$N = 3 \times 3 \times 3 = \boxed{27}.$$

1.5

لا يحتوي Gly-Gly-Gly على أي مركز مولّد للتصاوغ الفراغي، وهو غير كيرالي. ويحتوي كل ببتيد آخر على بقية ألانين واحدة على الأقل. يؤدي أخذ الصورة المرآتية إلى تبادل L-ألانين وD-ألانين في كل موضع يشغله، مع بقاء الغليسين دون تغيير. ويمنع اختلاف النهايتين الأمينية والكربوكسيلية وجود عملية تناظر تعكس السلسلة وتجعل مواضع البقايا المختلفة متكافئة. ومن ثم لا تنتج التسلسلات المختلطة L/D بببتيدات ميزو.

وحده Gly-Gly-Gly يتطابق مع صورته المرآتية. لذلك،

$$N_{\text{النشطة ضوئياً}} = 27 - 1 = \boxed{26}.$$

وتتشكّل هذه الببتيدات

$$\frac{26}{2} = \boxed{13}$$

زوجاً من المتماكبات المرآتية. ويشمل هذا العدد الأنواع الببتيدية المنفردة؛ أما المزيج المتساوي المولات من زوج من المتماكبات المرآتية فيكون صافي دورانه الضوئي صفراً.

1.6

تنص المسألة على أن زيادة حموضة الفينول تؤدي إلى ارتباط أقوى بالهلام. ويُستنتج ترتيب الحموضة من استقرار القواعد المرافقة:

المركب الأصلي	القاعدة المرافقة	تمثيل SMILES للقاعدة المرافقة
D، الفينول	الفينوكسيد	<chem>c1ccccc1[O-]</chem>
4، E-ميثيل فينول	4-ميثيل فينوكسيد	<chem>Cc1ccc([O-])cc1</chem>
4، F-نيتروفيينول	4-نيتروفيينوكسيد	<chem>c1ccc([N+](=O)[O-])cc1[O-]</chem>

تسحب مجموعة النيترو في موضع بارا الكثافة الإلكترونية بالتأثير الحثي والرنين معاً، فتتّبت القاعدة المرافقة وتزيد الحموضة. وتمنح مجموعة الميثيل كثافة إلكترونية، مما يجعل الفينول الموافق أقل حموضةً من الفينول غير المستبدل.

وعليه،

$$F > D > E. \text{ الحموضة}$$

وباتباع العلاقة المذكورة بين الحموضة والارتباط بالهلام،

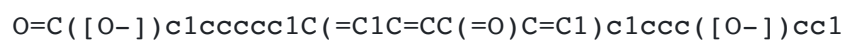
$$F > D > E. \text{ ألفة الارتباط}$$

يمكن للهيدروجين الفينولي أن يُكوّن رابطة هيدروجينية مع ذرة أكسجين كربونيلية أميدية في الهلام؛ وتكون الفينولات الأعلى حموضةً مانحات أقوى في هذا التأثير.

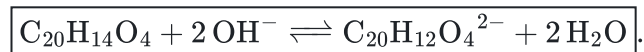
1.7

يحتوي **الفينولفثالين** المتعادل، O=C1OC(c2ccc(O)cc2)(c2ccc(O)cc2)c2ccccc21، على حلقة لآكتون مغلقة وذرة كربون مركزية ذات هندسة رباعية السطوح. وتقطع ذرة الكربون هذه الترافق بين الحلقتين المشتقتين من الفينول.

في مجال الدليل القاعدي المذكور، تؤدي إزالة بروتونين وفتح حلقة اللاكتون إلى تكوين **أنيون الفينولفثالين الثنائي ذي البنية الكينونيدية H**:



المعادلة الأيونية الصافية الموزونة هي



هنا يأتي الهيدروكسيد، $[OH^-]$ ، من هيدروكسيد الصوديوم المائي، $[Na^+][OH^-]$.

لرسم صيغة الرنين المساهمة المعروضة بدقة:

- افتح حلقة اللاكتون بكسر الرابطة بين ذرة الأكسجين الحلقية وذرة الكربون المركزية. وتكون مجموعة الكربوكسيلات الناتجة في موضع أورثو بالنسبة إلى المستبدل المتصل عبر ذرة الكربون المركزية على حلقة البنزين الأصلية المندمجة.
- صل ذرة الكربون المركزية بروابط أحادية بتلك الحلقة البنزينية وبحلقة بارا-فينوكسيد.
- اربط ذرة الكربون المركزية برابطة مزدوجة بالحلقة الثانية المشتقة من الفينول. ارسم هذه الحلقة في الصورة الكينونيدية، مع مجموعة كربونيل في موضع بارا بالنسبة إلى الرابطة المزدوجة خارج الحلقة، وربطتي $C=C$ داخل الحلقة.
- ضع شحنة سالبة واحدة على ذرة أكسجين الفينوكسيد، وأخرى على إحدى ذرتي أكسجين الكربوكسيلات، فتكون الشحنة الكلية -2 .

يؤدي منح الإلكترونات من ذرة أكسجين فينولية منزوعة البروتون، بالتزامن مع انتقال روابط π في الحلقة وانشطار رابطة اللاكتون، إلى نشوء هذا الترتيب المترافق. وتتبادل صيغة رنين مساهمة مكافئة دوري الكربونيل والفينوكسيد بين الحلقتين المشتقتين من الفينول.

يمثل ترميز SMILES صيغة مساهمة واحدة؛ أما البنية الإلكترونية الفعلية فتتميز بعدم تركز الروابط والشحنة. وتصبح ذرة الكربون المركزية الآن ذات هندسة مثلثية مستوية، مما يتيح ترافقاً ممتداً يزيح الامتصاص إلى المنطقة المرئية ويُنتج اللون الوردي المائل إلى الحمرة.

1.8

الكاشف الصحيح هو **أنهيدريد الفثاليك**، O=C1OC(=O)c2ccccc21، الموافق للخيار (e).

توفر مجموعة الأنهيدريد الحلقية فيه ذرتي الكربون المتجاورتين المشتقتين من مجموعتي الكربونيل واللازميتين لبناء هيكل اللاكتون. ويتيح التنشيط الحمضي للتكاثر مع الفينول، الذي توجه مجموعة الهيدروكسيل فيه الاستبدال إلى موضع بارا. ويؤدي إدماج جزيئين من الفينول وتكوين اللاكتون إلى الحصول على الفينولفثالين.

التفاعل الكلي الموزون هو



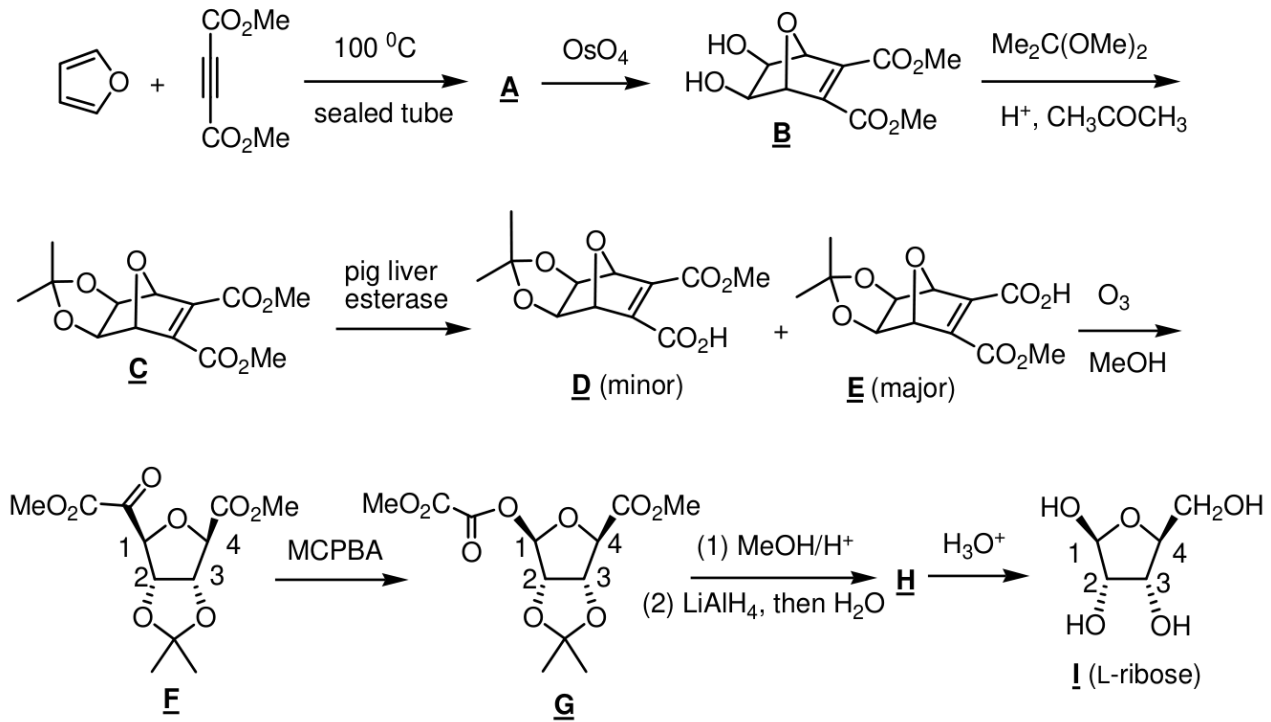
المتفاعلات والناتج هي أنهيدريد الفثاليك، والفينول O=C1OC(=O)c2ccccc21، والفينولفثالين O=C1OC(c2ccc(O)cc2)(c2ccc(O)cc2)c2ccccc21، على الترتيب.

الشروط المذكورة هي حمض الكبريتيك المركز، $O(=O)OS(=O)O$ ، عند $180^\circ C$ لمدة 5 h. ويعزّز الحمض التكاثر ولا يُستهلك في المعادلة الصافية. ويؤدي البدء بالأنهيدريد إلى تكوين جزيء ماء واحد بوصفه الناتج الثانوي الصافي.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 2: التخليق العضوي والكيمياء الفراغية

تُنتج الكربوهيدرات الطبيعية عمومًا بعملية البناء الضوئي في النباتات. غير أنه يمكن تحضير الكربوهيدرات غير الطبيعية بالتخليق العضوي. يبين المخطط الآتي مسارًا لتخليق L-ريبوز غير الطبيعي (المركب I).



2.1 الصيغة الجزيئية للمركب A هي $C_{10}H_{10}O_5$. ارسم الصيغة البنائية للمركب A.

2.2 استنادًا إلى الكيمياء الموصوفة لتتابع التفاعلات من A إلى C، حدّد ما إذا كانت العبارات الآتية صحيحة أم خاطئة (استخدم T للدلالة على «صحيحة» و F للدلالة على «خاطئة»).

(a) يُعدّ OsO_4 عاملًا مؤكسدًا في تفاعل A إلى B.

(b) يتولّد MeOH بوصفه ناتجًا جانبيًا في تفاعل B إلى C.

(c) تعمل البروتونات حفازًا في تحوّل B إلى C.

(d) سيظل C يتكوّن في غياب $Me_2C(OMe)_2$ ، وإن كان بمرود أقل.

إستيراز كبد الخنزير إنزيم يمكنه حلمهة الإسترات إلى أحماض كربوكسيلية. أدّت حلمهة C بإستيراز كبد الخنزير إلى مزيج من المتماكين المرآتين D و E، كان فيه E المكوّن الغالب. بلغ الدوران الضوئي للمزيج $[\alpha]_D^{20} = -37.1^\circ$. وأعطت تنقية إضافية بإعادة التبلور المركب E النقي، الذي بلغ دورانه الضوئي $[\alpha]_D^{20} = -49.0^\circ$.

2.3 ما النسبة المولية D/E في مزيج النواتج قبل إعادة التبلور؟ بيّن خطوات حسابك.

2.4 أعطى تفاعل F مع حمض ميتا-كلوروبيرنزويك (MCPBA) المركب G ناتجًا. حدّد ما إذا كانت العبارات الآتية صحيحة أم خاطئة (استخدم T للدلالة على «صحيحة» و F للدلالة على «خاطئة»).

(a) كان التفاعل أكسدةً للمركب F.

____ (b) كان مصدر ذرة الأكسجين المُدرّجة هو MCPBA.

____ (c) بقي توصيف R/S عند C-1 دون تغيير قبل التفاعل وبعده.

الصيغة الجزيئية للمركب **H** هي $C_9H_{16}O_5$. ترد فيما يأتي بيانات طيف الرنين المغناطيسي النووي للبروتون للمركب **H**:

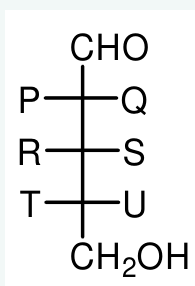
^1H الرنين المغناطيسي النووي ($CDCl_3$) δ 1.24 (s, 3H), 3.24 (m, 1 H), 3.35 (s, 3H), 3.58 (m, (s, 3H) 1.24 δ ($CDCl_3$)
2H), 4.33 (m, 1H); 4.50 (d, $J = 6$ Hz, 1H), 4.74 (d, $J = 6$ Hz, 1H), 4.89 (s, 1H)

2.5 ارسم الصيغة التكوينية الفراغية للمركب **H**.

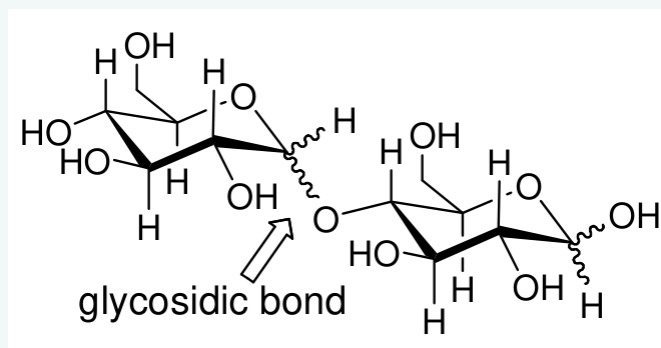
2.6 عيّن توصيفات R/S للمركب **I** عند C-1 وC-2 وC-3 وC-4. قدّم إجاباتك على النحو الآتي:

C-4 : C-3 ; **C-2** : C-1 :

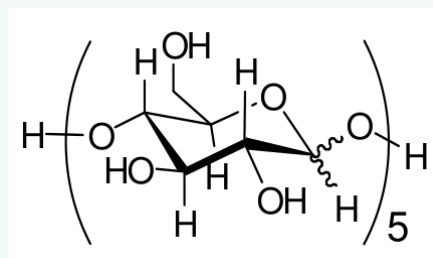
2.7 ما هويات P وQ وR وS وT وU في مسقط فيشر للمركب **I** (L-ريبوز)؟



السكريات الثنائية مركبات تتألف من وحدتين فرعيتين من السكريات الأحادية مرتبطتين برابطة غليكوسيدية. وتحتوي عديدات السكاريد على وحدات فرعية من السكريات الأحادية قد يقل عددها إلى عشر وحدات أو يرتفع إلى آلاف الوحدات. وفيما يأتي مثال على سكر ثنائي:



2.8 كم عدد المتماكبات الفراغية غير المرآتية التي يمكن الحصول عليها للسكر الخماسي **J**، إذا كان مشتقاً من خمس وحدات من D-غلوكوز؟



السكر الخماسي **J** المشتق من D-غلوكوز

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- **2.1** المركب **A** هو ثنائي ميثيل 7-أوكسابيسيكلو[2.2.1]هيتا-2,5-ديين-2,3-ثنائي الكربوكسيلات:

$$\text{COC}(=\text{O})\text{C}1=\text{C}(\text{C}(=\text{O})\text{OC})[\text{C}@\text{H}]2\text{C}=\text{C}[\text{C}@@\text{H}]1\text{O}2$$
- **2.2** $\text{T (a)} : \text{T (b)} : \text{T (c)} : \text{T (d)}$.
- **2.3** $D/E = 0.138$ ، أو $D : E = 1 : 7.24$. يحتوي المزيج على نحو 12.1 %mol من **D** و 87.9 %mol من **E**.
- **2.4** $\text{T (a)} : \text{T (b)} : \text{T (c)}$. **F** يتغير توصيف C-1 من **S** في **F** إلى **R** في **G**، على الرغم من احتفاظه بتكوينه الفراغي.
- **2.5** المركب **H** هو ميثيل 3-O-أيزوبروبيليدين-β-L-ريبوفورانوسيد:

$$\text{CO}[\text{C}@\text{H}]1\text{O}[\text{C}@@\text{H}](\text{CO})[\text{C}@@\text{H}]2\text{OC}(\text{C})(\text{C})\text{O}[\text{C}@\text{H}]12$$
 وفق الاتجاه المستخدم لرسم **G**، ارسم مجموعة الميثوكسي عند C-1 ومجموعة الهيدروكسيميثيل عند C-4 بروابط إسفينية ممتلئة؛ وأبقِ الرابطين من C-2 و C-3 إلى ذرتي أكسجين الأسيتونيد متقطعتين.
- **2.6** $\text{C-1: S; C-2: S; C-3: R; C-4: S}$.
 المركب **I** المرسوم هو β-L-ريبوفورانوز:

$$\text{O}[\text{C}@\text{H}]1\text{O}[\text{C}@@\text{H}](\text{CO})[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@@\text{H}]1\text{O}$$
- **2.7** $P = R = T = \text{OH}; Q = S = U = \text{H}$. تقع مجموعات الهيدروكسيل الثلاث جميعها على يسار مسقط فيشر.
- **2.8** $2^5 = 32$ تكويناً فراغياً متمكناً غير مرآتي.

الحل

2.1 — تحديد هوية **A**

يتفاعل الفوران، c1ccoc1 ، مع ثنائي ميثيل أسيتيلين ثنائي الكربوكسيلات، $\text{COC}(=\text{O})\text{C}\equiv\text{CC}(=\text{O})\text{OC}$ ، بتفاعل إضافة حلقيّة من نوع ديلز-ألدر. يوفر الفوران الديين ذا الإلكترونات الأربعة، ويوفر الألكاين محبّ الديين ذا الإلكترونين.

التفاعل الموزون من حيث الذرات هو



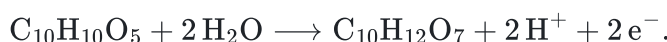
لا تُحذف أي ذرات. تبقى رابطة π واحدة بين ذرتي الكربون اللتين كانتا تكوّنان الألكاين، وتبقى أخرى بين ذرتي الكربون الداخليتين في ديّين الفوران. وتصبح ذرة الأكسجين الأصلية في الفوران جسراً في الناتج ثنائي الحلقة.

لرسم **A**، خذ بنية **B**، واحذف مجموعتي الهيدروكسيل منها، وأعد رابطة مزدوجة بين ذرتي الكربون اللتين كانتا تحملاهما. وتبقى مجموعتا إستر الميثيل مرتبطتين بالرابطة المزدوجة الأخرى. ينتج عن ذلك التركيب ثنائي الحلقة الذي ورد اسمه وترميّزه في الإجابة 2.1.

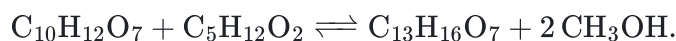
2.2 — الأكسدة وحماية الديول

(a) صحيحة. يُحدث رباعي أكسيد الأوزميوم، $\text{O}=[\text{Os}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$ ، إضافة مجموعتي هيدروكسيل من الجهة نفسها (**syn**) إلى الرابطة المزدوجة غير المستبدلة في **A**، فينتج الديول المتجاور ذو التكوين المقرون (**Cis**) **B**. وتخضع الركيزة العضوية لأكسدة بالإلكترونين.

نصف معادلة الأكسدة الموزون هو



(b) صحيحة. تتفاعل مجموعتا الهيدروكسيل في **B** مع 2,2-ثنائي ميثوكسي بروبان، $\text{COC}(\text{C})(\text{C})\text{OC}$ ، لتكوين كيتال الأيزوبروبيليدين الحلقي، أو الأسيتونيد، في **C**. ويمكن أن تغادر كلتا مجموعتي الميثوكسي في الكاشف على هيئة ميثانول، **CO**.



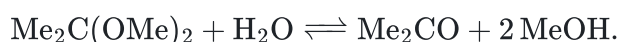
وهكذا يتكوّن جزيئان من الميثانول لكل جزيء أسيتونيد يتكوّن بهذا التفاعل الصافي.

(c) صحيحة. تسهّل البروتنة انفصال مجموعة ميثوكسي وإحلال ذرتي أكسجين الديول لاحقاً. ويُجدّد نزع البروتون الحفّاز الحمضي. لذا تؤدي البروتونات دوراً حفزياً، ولا تُستهلك بكميات ستوكيومترية.

(d) صحيحة. يوجد أيضاً الأسيتون، $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$ ، ويمكنه أن يتفاعل بنفسه مع الديول بوجود حفّاز حمضي:



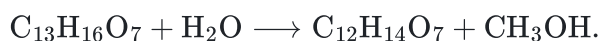
ينتج هذا الاتزان ماءً، O ، يعزّز التفاعل العكسي. ويساعد كاشف ثنائي الميثوكسي على دفع تكوّن الأسيتونيد؛ كما يمكنه استهلاك الماء وفقاً للمعادلة



وبناءً على ذلك، يظل بإمكان الأسيتون والحمض إنتاج **C** دون 2,2-ثنائي ميثوكسي بروبان، ولكن بكفاءة أقل في الظروف المذكورة.

2.3 — تركيب مزيج المتماكين المراتيين

يُحلّمه الإستيراز مجموعة إستر ميثيل واحدة:



بما أن **D** و **E** متماكين مرآتيان، فإن دورانيهما النوعيين في ظروف متماثلة متساويان مقداراً ومتعاكسان إشارةً:

$$[\alpha]_D = +49.0^\circ, \quad [\alpha]_E = -49.0^\circ.$$

لتكن كسراهما الموليّان x_D و x_E . كتلتهم المولية متطابقة، لذا يُرجّح الدوران النوعي بهذين الكسرين نفسيهما:

$$\begin{aligned} x_D + x_E &= 1, \\ -37.1^\circ &= x_D(49.0^\circ) + x_E(-49.0^\circ). \end{aligned}$$

ومن ثم،

$$x_E - x_D = \frac{37.1}{49.0} = 0.75714.$$

لذلك يبلغ الفائض المراتي لصالح **E** مقدار 75.7%، و

$$x_D = \frac{1 - 0.75714}{2} = 0.12143, \quad x_E = \frac{1 + 0.75714}{2} = 0.87857.$$

وعليه،

$$\boxed{\frac{n_D}{n_E} = \frac{49.0 - 37.1}{49.0 + 37.1} = \frac{11.9}{86.1} = 0.138}$$

أو

$$\boxed{D : E = 1 : 7.24}.$$

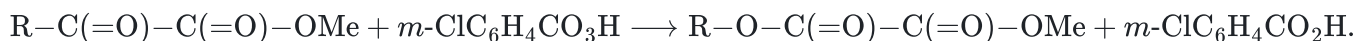
2.4 — أكسدة باير-فيليجر والتكوين الفراغي عند C-1

البنى ذات الصلة هي:

المركب	الوصف البنائي	ترميز SMILES للكيمياء الفراغية
F	إستر α -كيتوني ريبوفورانوزيلي محمي	$\text{COC}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})[\text{C}@\text{H}]1\text{O}[\text{C}@@\text{H}](\text{C}(=\text{O})\text{OC})[\text{C}@@\text{H}]2\text{OC}(\text{C})(\text{C})\text{O}[\text{C}@\text{H}]12$
G	أكسالات الميثيل والريبوفورانوزيل المحمي الموافقة	$\text{COC}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}[\text{C}@\text{H}]1\text{O}[\text{C}@@\text{H}](\text{C}(=\text{O})\text{OC})[\text{C}@@\text{H}]2\text{OC}(\text{C})(\text{C})\text{O}[\text{C}@\text{H}]12$

الكاشف هو حمض 3-كلوروبيروكسي بنزويك، $O=C(O)c1cccc(Cl)c1$ ، وناتج اختزاله هو حمض 3-كلوروبنزويك، $O=C(O)c1cccc(Cl)c1$.

إذا رمزنا بـ R إلى بقية السكر المحمية المرتبطة عبر C-1، فإن التحوّل الموزون هو



(a) صحيحة. هذا التفاعل هو أكسدة باير-فيليجر: تُدرج ذرة أكسجين بين C-1 في السكر وذرة كربون مجموعة الكربونيل الكيتونية المجاورة.

(b) صحيحة. تأتي ذرة الأكسجين المُدرجة من ذرة أكسجين البيروكسيد الطرفية في MCPBA. ومن حيث الآلية، تؤدي إضافة الحمض البيروكسي إلى تكوّن وسيط كريغي؛ وتترافق هجرة مجموعة السكر مع انشطار رابطة البيروكسيد.

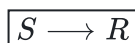
(c) خاطئة. تحدث الهجرة مع الاحتفاظ بالتكوين الفراغي عند C-1 المهاجر، لكن أولوياته وفق قواعد CIP تتغير.

المركب	الأولويات عند C-1، من الأعلى إلى الأدنى	التكوين الفراغي
F	أكسجين الحلقة > كربون الأسيل > C-2 > H	S
G	أكسجين الأكسالات خارج الحلقة > أكسجين الحلقة > C-2 > H	R

في **F**، يتقدم كربون الأسيل على C-2 في الأولوية لأن قائمة الذرات المرتبطة به في المستوى التالي هي (O, O, C)، مقارنةً بالقائمة (O, C, H) عند C-2.

في **G**، يبدأ كلا المستبدلين الأعلى أولوية بذرة أكسجين. تؤدي ذرة الأكسجين خارج الحلقة إلى ذرة كربون كربونيلية، فتتقدم في الأولوية على أكسجين الحلقة الذي يؤدي إلى C-4 المشبع.

وهكذا تتبادل الأولويتان الأعلى موضعيهما الفراغيتين:



دون انقلاب المركز الفراغي.

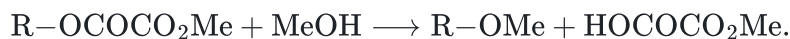
2.5 — تحديد هوية H وتكوينه الفراغي

تحوّل العمليتان مستبدلات **G** على النحو الآتي:

1. يحوّل الميثانول الحمضي إستر الأكسالات الأنوميري إلى غليكوسيد ميثيلي.

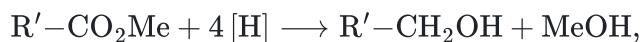
2. يختزل هيدريد الليثيوم والألومنيوم، $[Li^+].[AlH_4^-]$ ، إستر الميثيل المرتبط بـ C-4 إلى مجموعة هيدروكسيميثيل. ويبقى الأسيتونيد دون تغيير.

يمكن تمثيل التغير الأول في المجموعة الوظيفية بمعادلة صافية موزونة هي



النتائج المرافقة المشتقة من الأكسالات هنا هو هيدروجين أكسالات الميثيل، $O=C(=O)C(=O)O$.

يمكن تمثيل اختزال الإستر بالمعادلة



حيث ترمز $[H]$ إلى مكافئ صوري من الهيدروجين المختزل.

تعطي هذه التحولات ميثيل 3-O-أيزوبروبيليدين-β-L-ريبوفورانوسيد، وهو التركيب الوارد في الإجابة 2.5. وتُستنتج صيغته مباشرةً من مجموعاته:

- خمس ذرات كربون في الهيكل السكري.
- ثلاث ذرات كربون في الأسيتونيد.
- ذرة كربون واحدة في مجموعة الميثوكسي.

- خمس ذرات أكسجين: ذرة أكسجين واحدة في الحلقة، وذرتا أكسجين في الأسيتونيد، وذرة أكسجين واحدة في الميثوكسي، وذرة أكسجين كحولية واحدة.

ومن ثم تكون صيغته الجزيئية $C_9H_{16}O_5$ ، كما هو مطلوب.

تدعم بيانات الرنين المغناطيسي النووي للبروتون هذا التعيين:

ppm / δ	التكامل والتعددية	التعيين
1.40, 1.24	إشارتان أحاديتان، 3H لكل منهما	مجموعتا ميثيل الأسيتونيد غير المتكافئتين
3.24	إشارة متعددة، 1H	بروتون OH الكحولي
3.35	إشارة أحادية، 3H	مجموعة الميثوكسي الأثوميرية
3.58	إشارة متعددة، 2H	CH ₂ OH
4.33	إشارة متعددة، 1H	H-4
4.74, 4.50	إشارتان ثنائيتان، 1H لكل منهما، $J = 6 \text{ Hz}$	H-2 و H-3 المقترنان أحدهما بالآخر
4.89	إشارة أحادية، 1H	H-1 الأثوميري

يبلغ مجموع التكاملات 16 ذرة هيدروجين. وتتفق الإشارة الأثوميرية الأحادية مع الاقتران الصغير جداً بين H-1 و H-2 في الأثومير β لهذا الفورانوز المقيّد بالأسيتونيد. ويحدّد تتابع التخليق الكيميائي الفراغية المطلقة.

في الرسم المطلوب، أبقى الحلقة السكرية الخماسية 2,3-أسيتونيد في G. استبدل مستبدل الأكسالات عند C-1 بـ مجموعة ميثوكسي ذات رابطة إسفينية ممتلئة، واستبدل إستر الميثيل عند C-4 بـ مجموعة هيدروكسيميثيل ذات رابطة إسفينية ممتلئة. وتبقى الرابطتان من C-2 و C-3 إلى ذرتي أكسجين الأسيتونيد متقطعيتين.

تزيل الحلمهة الحمضية اللاحقة مجموعتي الحماية كليهما:



2.6 — التكوينات الفراغية المطلقة للمركب A

طبق قواعد CIP على البنية الحلقية المرسومة فعلاً.

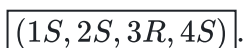
المركز	الأولويات، من الأعلى إلى الأدنى	النتيجة
C-1	أكسجين الحلقة > أكسجين الهيدروكسيل > C-2 > H	S
C-2	أكسجين الهيدروكسيل > C-1 > C-3 > H	S
C-3	أكسجين الهيدروكسيل > C-4 > C-2 > H	R
C-4	أكسجين الحلقة > C-3 > كربون الهيدروكسيميثيل > H	S

يستحق التمييز عند C-3 الانتباه. تقدّم كلتا ذرتي الكربون المجاورتين في البداية القائمة (O, C, H). ويُحسّم التعادل بتتبّع فرعي الأكسجين فيهما:

- ذرة الأكسجين التي نصل إليها عبر C-4 مرتبطة في المستوى التالي بذرة كربون.
- ذرة أكسجين الهيدروكسيل التي نصل إليها عبر C-2 مرتبطة بذرة هيدروجين.

لذلك يتقدم C-4 على C-2 في الأولوية.

الإجابة الخاصة بـ β -ريبوفورانوز المرسوم هي



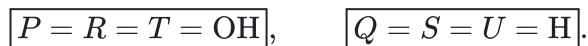
يمكن أن يوجد α -ريبوز الحر في اتزان بين أشكاله في المحلول؛ وتشير هذه التعيينات تحديداً إلى A كما هو مرسوم.

2.7 — مسقط فيشر لـ L-ريبوز

لـ L-ريبوز مفتوح السلسلة، واسمه النظامي (2S,3S,4S)-2,3,4,5-رباعي هيدروكسي بنتانال، ترميز SMILES الآتي



عند وضع مجموعة الألدهيد في الأعلى ومجموعة الهيدروكسييمثيل في الأسفل، تقع مجموعات الهيدروكسيل الثلاث جميعها على اليسار، وتقع ذرات الهيدروجين الثلاث جميعها على اليمين. وبناءً على ذلك،



يمكن هنا تمثيل مستبدل الهيدروكسيل بالترميز $[O^*]$ ، حيث تدل * على موضع ارتباطه بالهيكل الكربوني؛ ويُمثل الهيدروجين بالترميز $[H]$.

توصيف C-3 في السلسلة المفتوحة هو S، بينما يكون توصيف C-3 في المركب الحلقي I هو R. يغير انغلاق الحلقة ترتيب أولوية المسارين الكربونيين وفق قواعد CIP؛ ولا يتطلب انقلاب التكوين عند ذرة الكربون تلك.

2.8 — عدد المتماكبات الفراغية غير المرآتية للسكر الخماسي

تحدد وحدات D-غلوكوز التكوينات الفراغية لمراكزها الفراغية غير الأثوميرية. ويمكن لكل ذرة من ذرات الكربون الأثوميرية الخمس أن تتخذ أيًا من التكوينين الفراغيين بصورة مستقلة:

- تقع أربع منها عند الروابط الغليكوسيدية.
- والخامسة هي المركز الأثوميري الحر عند الطرف المختزل.

يحدد الرسم نمط الارتباط. ويختلف طرفا السلسلة، لذا فإن عكس ترتيب الوحدات لا يجعل التكوينات المتمايزة متطابقة.

ومن ثم،

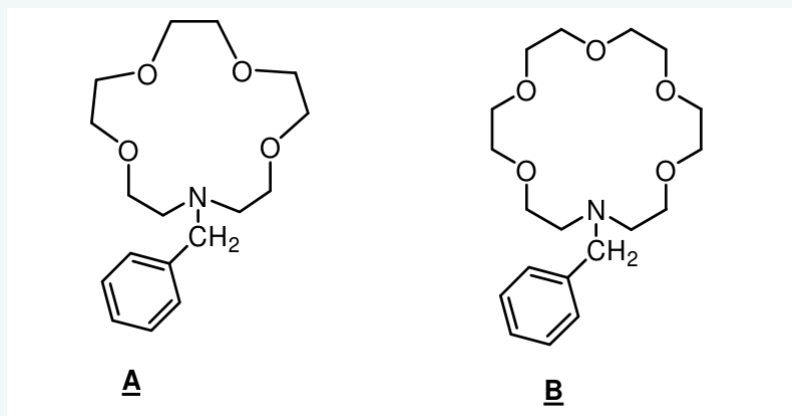
$$N = 2^4 \times 2 = 32.$$

وهي متماكبات فراغية غير مرآتية لأن تغيير هذه التكوينات الأثوميرية يُبقي المراكز الفراغية الأخرى في D-غلوكوز دون تغيير.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 3: الكيمياء الضوئية والفيزياء الضوئية العضويتان

تُظهر الإشارات التاجية قدرة على الارتباط بأيونات الفلزات القلوية تعتمد على الحجم. فعلى سبيل المثال، يُظهر التاجان الآزوتيان **A** و **B** ثوابت ارتباط مختلفة مع Na^+ و K^+ و Cs^+ .

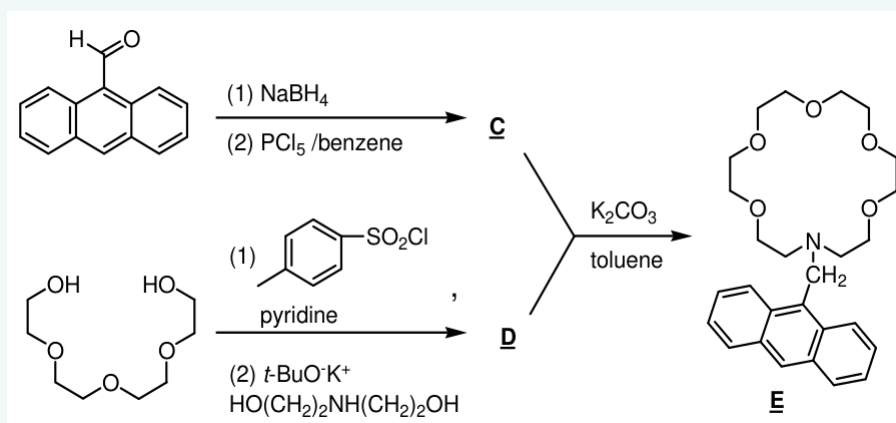


	ثابت الارتباط ($\log_{10} K$)		
المركب B	المركب A	نصف القطر (pm)	أيون الفلز

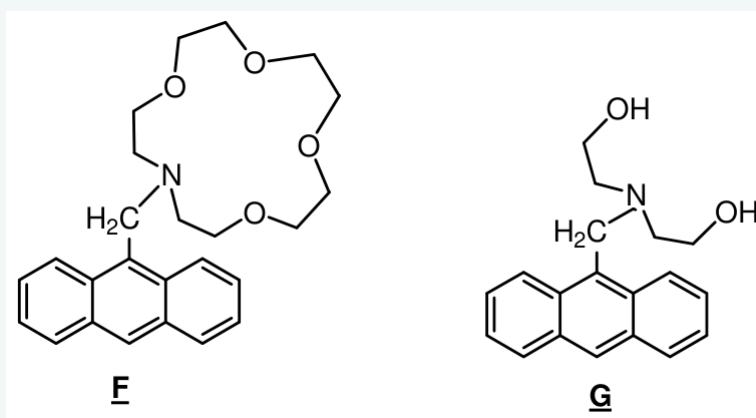
	ثابت الارتباط ($\log_{10} K$)		
3.57	2.49	98	Na^+
5.00	1.83	133	K^+
3.39	1.37	165	Cs^+

يُظهر الأنتراسين فلورة قوية يتمركز طول موجة انبعاثها عند 325 nm. وبالجمع بين انتقائية ارتباط التيجان الأزوتية بأيونات الفلزات القلوية والأنتراسين شديد الفلورة، طُوّر مستشعر فلوري **E** انتقائي لأيونات الفلزات.

3.1 أعط الصيغتين البنويتين للمركبين **C** و **D** في عملية التخليق الآتية.



لإجراء دراسات مقارنة، خُلِقَ أيضاً مشتقا الأنتراسين **F** و **G** الموضَّحان أدناه. تكاد هذه المركبات **E** و **F** و **G** لا تُظهر فلورة في الظروف المتعادلة، بسبب عملية الإخماد القوية الناتجة عن انتقال الإلكترون المحرَّض ضوئياً (PET)، والتي تنشأ من منح إلكترون من الزوج الحر على النيتروجين إلى الأنتراسين في حالته المثارة.



3.2 عند إضافة محلول مائي من HCl، أي مركب سيُظهر فلورة قوية؟ اختر إجابتك من الخيارات الآتية.

(a) لا واحد منها (b) **E** و **F** فقط (c) **G** فقط (d) جميعها

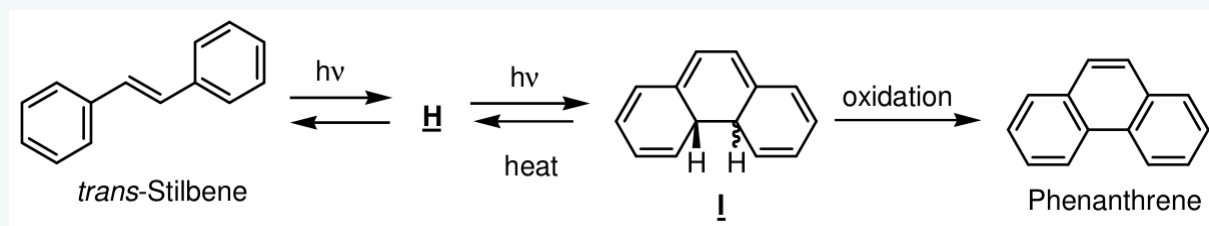
3.3 عند إضافة مكافئ واحد من أسيتات البوتاسيوم إلى محلول مخفف ($1 \times 10^{-5} \text{ M}$) لكل من **E** و **F** و **G** في الميثانول، على الترتيب، أي مركب سيُظهر أقوى فلورة؟ اختر إجابتك من الخيارات الآتية.

(a) **G** (b) **F** (c) **E**

3.4 عند إضافة مكافئ واحد من أسيتات فلز إلى محلول مخفف من **F**، أي أسيتات فلز ستؤدي إلى أقوى فلورة؟ اختر إجابتك من الخيارات الآتية.

(a) أسيتات الصوديوم (b) أسيتات البوتاسيوم (c) أسيتات السيزيوم (d) لا يوجد أي فرق

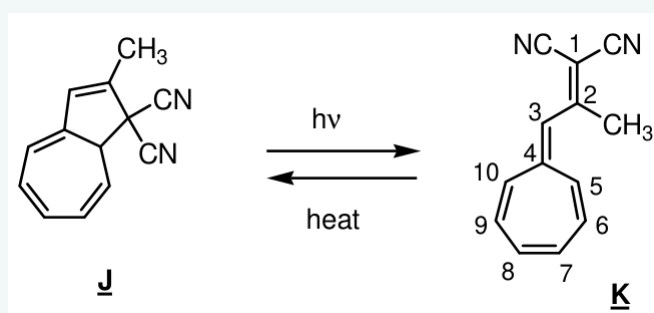
عند التشعيع بالضوء فوق البنفسجي، يتحول ترانس-ستيلين إلى مركب وسيط **H**، يخضع لتحلق ضوئي ليكون ثنائي هيدروفينانثرين **I**. وتعطي أكسدة **I** اللاحقة الفينانثرين.



3.5 ارسم الصيغة البنوية للمركب **H**؟

3.6 ما الكيمياء الفراغية النسبية لذرتي الهيدروجين الموضّحتين (سيس أم ترانس) في المركب **I**؟

يُظهر مشتق ثنائي هيدروأزولين **J** سلوكًا لونيًا ضوئيًا مثيرًا للاهتمام. فعند التشعيع، يخضع ثنائي هيدروأزولين **J** عديم اللون لإعادة ترتيب محرّضة ضوئيًا ليعطي فينيل هبتافولفين **K** الموافق. ويخضع فينيل هبتافولفين لتحول عكسي حراري إلى ثنائي هيدروأزولين.



3.7 أي مركب سيمتص ضوءًا ذا طول موجي أطول؟ اختر إجابتك من الخيارات الآتية: (a) **K** (b) **J**

3.8 يمكن أن يتفاعل المركب **K** مع مكافئ واحد من $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ليولد ملحًا عطريًا مستقرًا. أي موضع في **K** هو الأرجح أن يتعرض للبروتنة؟ اختر إجابتك من الخيارات الآتية.

(a) C-5 (b) C-3 (c) C-4 (d) C-2

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 3.1: المركب **C** هو 9-(كلوروميثيل)أنثراسين؛ والمركب **D** هو 1-أزا-18-تاج-6.
- 3.2: (d) جميعها: **E** و **F** و **G**.
- 3.3: (a) **E**.
- 3.4: (a) أسيتات الصوديوم.
- 3.5: المركب **H** هو سيس-ستيلين، أو 1,2-(Z)-ثنائي فينيل إيثين.
- 3.6: ترانس.
- 3.7: (b) **K**.
- 3.8: (b) **C-3**، مما يعطي ملح تروبيليوم مستبدلاً.

الحل

3.1 — تحديد هوية **C** و **D**

المركب **C** هو 9-(كلوروميثيل)أنثراسين، وتمثيله بصيغة SMILES هو C1Cc1c2ccccc2cc2ccccc12.

الألدهيد الابتدائي هو أنثراسين-9-كربالدهيد، $O=Cc1c2cccc2cc2cccc12$. يختزل بوروهيدريد الصوديوم مجموعة الألدهيد فيه إلى كحول أولي، فيعطي (أنثراسين-9-يل)ميثانول، $OCc1c2cccc2cc2cccc12$. ثم يستبدل خماسي كلوريد الفوسفور مجموعة الهيدروكسيل بالكلور.

لتكن R رمزاً لمجموعة أنثراسين-9-يل. مع تضمين التحلل المائي أثناء المعالجة اللاحقة للتفاعل، تكون معادلة الاختزال الصافية الموزونة كما يأتي:



أما الكلورة فهي:



إن، ينبغي أن يُظهر رسم C ثلاث حلقات عطرية مندمجة على نحو خطي، مع مستبدل $-CH_2Cl$ عند ذرة الكربون 9 في الأنثراسين.

المركب D هو 1-أزأ-18-تاج-6، وتمثيله بصيغة SMILES هو $1CCOCCOCCOCCOCCOCC1[NH]$.

متعدد الإيثر الابتدائي هو رباعي إيثيلين غليكول، $OCCOCCOCCOCCO$. وتُحوّل مجموعتا الهيدروكسيل الطرفيتان فيه إلى مجموعتي توسيلات باستعمال كلوريد بارا-تولوين سلفونيل، $Cc1ccc(S(=O)(=O)Cl)cc1$ ، في البيريدين.

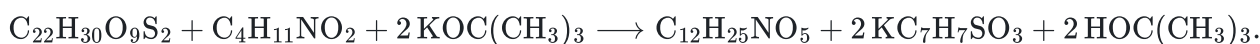
يكون تمثيل ثنائي توسيلات رباعي إيثيلين غليكول الناتج بصيغة SMILES كما يأتي:



مع التقاط البيريدين لكلوريد الهيدروجين، يكون التفاعل الموزون:



يولد ثنائي-بيوتوكسيد البوتاسيوم مجموعات الكوكسيد من مجموعتي الهيدروكسيل في ثنائي إيثانول أمين، $OCCNCCO$. وتزيح هذه المجموعات مجموعتي التوسيلات الطرفيتين، فتكوّن رابطتين جديدتين بين الكربون والأكسجين وتغلق الحلقة الكبيرة:



الناتج $C_{12}H_{25}NO_5$ هو D. ارسم حلقة من 18 عضواً تحتوي على خمس ذرات أكسجين ومجموعة NH واحدة، بحيث تفصل مجموعتا ميثيلين بين كل زوج متتالي من الذرات غير المتجانسة. يحتفظ النيتروجين بذرة الهيدروجين المرتبطة به أثناء هذا التحلّق.

أخيراً، يهاجم الأمين الثانوي D ذرة كربون مجموعة الكلوروميثيل في C. وتنزع الكربونات البروتون من النيتروجين، فينتج الأمين الثالثي E، (N-أنثراسين-9-يل ميثيل)-1-أزأ-18-تاج-6:



تكون المعادلة الإجمالية الموزونة، مع تضمين التعادل بالكربونات، كما يأتي:



التفاعلات العضويان هنا هما C وD، والناتج العضوي هو E.

3.2 — الفلورة بعد إضافة حمض الهيدروكلوريك

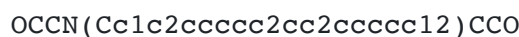
الإجابة هي (d)، المركبات الثلاثة جميعها.

إلى جانب E، فإن المركبين هما:

• F: N (أنثراسين-9-يل ميثيل)-1-أزأ-15-تاج-5.

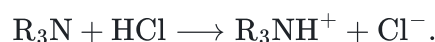


• G: N (أنثراسين-9-يل ميثيل)ثنائي إيثانول أمين،



في كل مركب متعادل، تمتلك ذرة نيتروجين الأمين الثالثي زوجاً حراً يمكنه منح إلكترون للأنثراسين المثار. تنافس عملية PET هذه الفلورة وتخمدها.

يُبرتن حمض الهيدروكلوريك النيتروجين:



النواتج المبرتنة عند النيتروجين هي:

الأيون	الاسم	SMILES
EH ⁺	E المبرتن عند N	1 (Cc2c3ccccc3cc3ccccc23)CCOCCOCCOCCOCCOCC1[+NH]
FH ⁺	F المبرتن عند N	1 (Cc2c3ccccc3cc3ccccc23)CCOCCOCCOCCOCCOCC1[+NH]
GH ⁺	G المبرتن عند N	OCC[NH+](Cc1c2ccccc2cc2ccccc12)CCO

تستخدم البروتنة الزوج الحر على النيتروجين لتكوين الرابطة الجديدة بين النيتروجين والهيدروجين. لذلك لا يعود النيتروجين قادرًا على أداء الدور نفسه كمناح للإلكترون، فتُشبَّط عملية PET وتُستعاد فلورة الأثراسين القوية في **E** و **F** و **G**.

3.3 — الفلورة بعد إضافة أسيتات البوتاسيوم

الإجابة هي **E**، **(a)**.

الجزئان المضيفان المرجعيان هما:

• **A: N-بنزيل-1-أزا-15-تاج-5**, N1(Cc2ccccc2)CCOCCOCCOCCOCCOCC1

• **B: N-بنزيل-1-أزا-18-تاج-6**, N1(Cc2ccccc2)CCOCCOCCOCCOCCOCCOCC1

يحتوي **E** على وحدة الارتباط أزا-18-تاج-6 نفسها الموجودة في **B**، في حين يحتوي **F** على وحدة أزا-15-تاج-5 الأصغر الموجودة في **A**. بالنسبة لارتباط البوتاسيوم بهذين المضيفين المرجعيين،

$$\log_{10} K_B = 5.00, \quad \log_{10} K_A = 1.83,$$

ومن ثم

$$\frac{K_B}{K_A} = 10^{5.00-1.83} \approx 1.5 \times 10^3.$$

إذن، يوفر التاج الأكبر موقع ارتباط أكثر ملاءمة بكثير لـ**البوتاسيوم (I)**، $[+K]$. ويفتقر **G** إلى التجويف الحلقي الكبير المنظم مسبقًا. يُشارك ارتباط البوتاسيوم ذرات النيتروجين والأكسجين المانحة في التاج، ويقلل قدرة الزوج الحر على النيتروجين على المشاركة في عملية PET. ونتيجة لذلك، يُظهر **E** أكبر تعزيز للفلورة. توصف هنا بالكلمات التأثيرات التناسقية والتشكيل المطوي للتاج؛ إذ لا يرمز إليها تمثيل الرابطة المتعادلة بصيغة SMILES.

تنطبق النسبة العددية أعلاه على **A** و **B** كما وردا في الجدول. وهي تدعم المقارنة بين المستقبلين دون افتراض ثوابت ارتباط دقيقة لـ **E** و **F**.

3.4 — انتقائية F لأيونات الفلزات

الإجابة هي **(a)**، **أسيتات الصوديوم**، وتمثيلها بصيغة SMILES هو $[Na+].[O-]C(=O)C$.

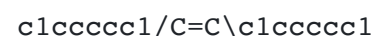
يمتلك **F** المستقبل الأصغر أزا-15-تاج-5 الموجود في **A**. وتتبع ثوابت الارتباط المعطاة لـ **A** الترتيب الآتي:

$$\log_{10} K(Na^+) = 2.49 > \log_{10} K(K^+) = 1.83 > \log_{10} K(Cs^+) = 1.37.$$

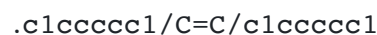
أيون الصوديوم الأصغر، الذي يبلغ نصف قطره 98 pm، هو الأكثر ملاءمة لهذا المستقبل. لذلك يؤدي ارتباط الصوديوم إلى أكبر تشبيط لعملية PET، ومن ثم إلى أقوى فلورة بين الأملاح الثلاثة.

3.5 — بنية H

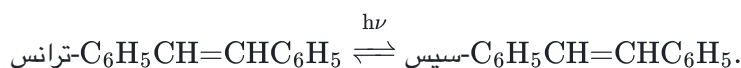
المركب **H** هو سيس-ستلبيين، ويُسمَّى أيضًا **(Z)-1,2-ثنائي فينيل إيثين**:



يكون تمثيل ترانس-ستلبيين الابتدائي، أو **(E)-1,2-ثنائي فينيل إيثين**، بصيغة SMILES كما يأتي:



يتيح الضوء التضاوغ حول رابطة الألكين المركزية:



ارسم **H** بحيث تكون مجموعتا الفينيل على الجانب نفسه من الرابطة المزدوجة بين الكربون والكربون. يسمح هذا التكوين للموضعين أورثو اللذين سيكونان الرابطة الجديدة بالاقتراب أحدهما من الآخر في التشكيل المتفاعل.

3.6 — الكيمياء الفراغية النسبية في I

ذرتا الهيدروجين المشار إليهما في وضعية ترانس.

يستخدم إغلاق الحلقة نظاماً مترافقاً من ستة إلكترونات π . يكون التحلق الكهروحلقي الضوئي 6π متوافق الدوران: إذ يدور النظامان المداريان الطرفيان في الاتجاه نفسه. وعند تطبيق ذلك على التشكيل المتفاعل لسييس-ستلين، فإنه يضع ذرتي الهيدروجين عند موضعي التحام الحلقتين على وجهين متقابلين.

الناتج هو ترانس-4a,4b-ثنائي هيدروفينانثرين. ويكون تمثيل أحد المتماكين المرأتين بصيغة SMILES المبينة للكيمياء الفراغية كما يأتي:



يعطي توافق الدوران في الاتجاه المعاكس صورته المرآتية. في الرسم المطلوب، أظهر إحدى ذرتي الهيدروجين المشار إليهما على إسفين ممتلئ والأخرى على إسفين مخطئ.

يحافظ التحلق الضوئي على الصيغة الجزيئية $C_{14}H_{12}$. وتزيل الأكسدة اللاحقة ذرتي الهيدروجين عند موضعي التحام الحلقتين، وتعطي الفينانثرين، $c1ccc2c(c1)ccc1cccc12$. ولأن العامل المؤكسد غير محدد، فإن نصف تفاعل الأكسدة الموزون هو:

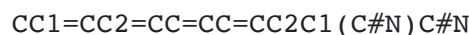


3.7 — الامتصاص عند طول موجي أطول

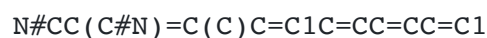
الإجابة هي (b)، K.

البنيتان هما:

• 1,1-J-ثنائي سيانو-2-ميثيل-1,8a-ثنائي هيدروأزولين،



• K: فينيل هبتافولفين، واسمه النظامي 2-[1-(سيكلوهبتا-2,4,6-ترايين-1-يليدين)بروبان-2-يليدين]بروبان ثنائي النتريل،



التكوين المطلق لـ J غير محدد في الرسم، ولذلك يُترك غير محدد في تمثيله بصيغة SMILES.

في J، تقطع ذرة الكربون رباعية السطوح المستبدلة بمجموعتي سيانو وذرة الكربون المشبعة عند موضع التحام الحلقتين الترافق. ويعطي فتح الحلقة K، الذي يمتلك نظاماً مترافقاً أكثر امتداداً يشمل طرف الجزيء المستبدل بمجموعتي سيانو.

يخفّض ذلك طاقة الإثارة الإلكترونية المعنية. وبما أن

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda},$$

فإن طاقة الإثارة الأصغر تقابل طولاً موجياً أطول للامتصاص:

$$\lambda_{\max,K} > \lambda_{\max,J}.$$

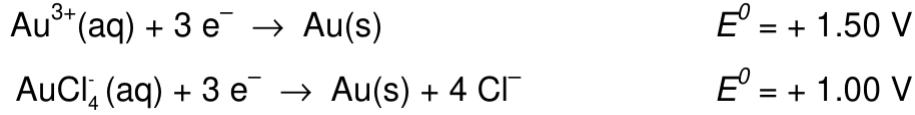
3.8 — بروتنة K

الإجابة هي (b)، C-3.

A-3.4 اكتب نصفي التفاعل، واستخدمهما للحصول على تفاعل أكسدة واختزال موزون لهذه العملية.

A-4.4 ما العامل المؤكسد والعامل المختزل في العملية A-3.4؟

الذهب فلز نبيل بدرجة تمنعه من التفاعل مع حمض النتريك. ومع ذلك، يتفاعل الذهب مع الماء الملكي بسبب تكون الأيون المعقد AuCl_4^- . تأمل نصفي التفاعل الآتيين:



يمكن تكوين خلية كهروكيميائية من هذين الزوجين من أزواج الأكسدة والاختزال.

A-5.4 احسب ثابت تكوين AuCl_4^- عند 25°C :

$$K = \frac{[\text{AuCl}_4^-]}{[\text{Au}^{3+}][\text{Cl}^-]^4}$$

A-6.4 تتمثل وظيفة HCl في توفير Cl^- . ما الغرض من Cl^- في التفاعل أعلاه؟ اختر إجابتك من الخيارات الآتية.

- (a) Cl^- عامل مؤكسد
- (b) Cl^- عامل مختزل
- (c) Cl^- عامل مُعَقِّد
- (d) Cl^- حفّاز

B

جسيمات الذهب النانوية

يُعدّ تحضير جسيمات الذهب النانوية وتوصيفها حالياً مجالاً بحثياً نشطاً. تتيح طريقة بروس-شيفرين لتحضير جسيمات الذهب النانوية (AuNP) تحضيراً سهلاً لجسيمات AuNP مستقرة حرارياً وفي الهواء، ذات تعدد تشتت منخفض وتوزيع حجمي مضبوط تتراوح أقطارها فيه بين 1.5 و 5.2 nm. وفيما يأتي وصف موجز لإجراء التحضير. يُمزج محلول مائي من HAuCl_4 مع محلول بروميد رباعي-n-أوكثيل الأمونيوم في التولوين. ويُمزج المحلول مع الدوديكانثيول ويُعالج بفائض من NaBH_4 . ويُستدلّ على تكون جسيمات AuNP من الاسوداد الفوري الواضح لطور التولوين. وبعد نحو 24 h، يُزال مذيب التولوين باستخدام مبخّر دوّار، وتُغسل المادة الصلبة الناتجة على مرشّح زجاجي ملبّد بالإيثانول والهكسان لإزالة الثيول الزائد. ويمكن عزل جسيمات AuNP هذه وإعادة إذابتها مراراً في المذيبات العضوية الشائعة دون حدوث تجمع غير عكوس أو تحلل.

B-1.4 هل تُسمّى منهجية هذا التصنيع نهجاً من أعلى إلى أسفل أم نهجاً من أسفل إلى أعلى؟ اختر إجابتك من الخيارات الآتية.

- (a) نهج من أعلى إلى أسفل، يتضمّن تقليل حجم أصغر البنى إلى المقياس النانوي
- (b) نهج من أسفل إلى أعلى، يتضمّن ترتيب الذرات والجزيئات المفردة لتكوين بنى نانوية

B-2.4 يمكن أيضاً استخدام بروميد ثلاثي ميثيل-n-أوكثيل الأمونيوم كاشفاً لنقل الطور. ويمكنه نقل AlCl_4^- من طور مائي إلى طور عضوي. ما الخاصية التي يمتلكها بروميد ثلاثي ميثيل-n-أوكثيل الأمونيوم وتجعله كاشفاً فعّالاً لنقل الطور؟ اختر إجابتك من الخيارات الآتية.

- (a) أحد طرفي الجزيء موجب كهربائياً، والطرف الآخر سالب كهربائياً.
- (b) أحد طرفي الجزيء محبّ للماء، والطرف الآخر كاره للماء.
- (c) أحد طرفي الجزيء حمضي، والطرف الآخر قاعدي.

B-3.4 ما وظيفة NaBH_4 في هذا التحضير؟ اختر إجابتك من الخيارات الآتية.

- (a) عامل مختزل
- (b) عامل مؤكسد
- (c) عامل تعادل

(d) عامل مُعقّد

B-4.4 إذا كان متوسط قطر جسيم الذهب النانوي 3 nm، فما العدد التقديري لذرات Au في كل جسيم نانوي؟ (نصف القطر الذري لـ Au هو 0.144 nm). اختر إجابتك من الخيارات الآتية وبيّن خطوات حسابك.

(a) 10^2

(b) 10^3

(c) 10^4

(d) 10^5

B-5.4 ما النسبة المئوية التقديرية لذرات Au الموجودة على سطح جسيم نانوي؟ اختر إجابتك من الخيارات الآتية وبيّن خطوات حسابك.

(a) 20 – 30 %

(b) 40 – 50 %

(c) 60 – 70 %

(d) 80 – 90 %

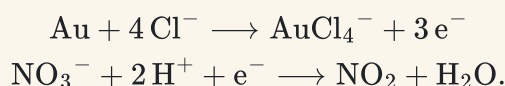
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

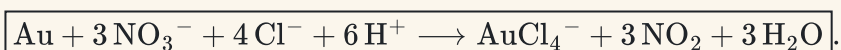
• **A-1.4:** ثنائي سيانيدو أورات(I)، $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ، وصيغة SMILES هي $\text{N}\#\text{C}[\text{Au}-]\text{C}\#\text{N}$. تقع الذرات الخمس جميعها على خط مستقيم بالترتيب نيتروجين-كربون-ذهب-كربون-نيتروجين؛ وتبلغ زاوية كربون-ذهب-كربون 180° .

• **A-2.4:** 13.2 g من سيانيد البوتاسيوم، KCN، $[\text{C}-]\text{N}\#$ ؛ أي نحو 13 g بالتقريب إلى رقمين معنويين.

• **A-3.4:** نصف التفاعل هما



ومجموعهما الموزون هو



• **A-4.4:** العامل المؤكسد: أيون النترات، NO_3^- ، $[\text{O}][\text{O}]=[\text{N}][\text{O}]$. العامل المختزل: الذهب العنصري، $\text{Au}(\text{s})$ ؛ وتمثّل $[\text{Au}]$ ذرة ذهب مفردة.

• **A-5.4:** $K \approx 2.3 \times 10^{25}$ لتكوين رباعي كلوريدو أورات(III)، AuCl_4^- ، $[\text{Au}](\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})$.

• **A-6: (c).4** — أيون الكلوريد، Cl^- ، $[\text{Cl}-]$ ، عامل مُعقّد.

• **B-1: (b).4** — نهج من أسفل إلى أعلى.

• **B-2: (b).4** — رأس مشحون محبّ للماء وذيل هيدروكربوني كاره للماء.

• **B-3: (a).4** — بوروهيدريد الصوديوم، NaBH_4 ، $[\text{Na}][\text{BH}_4]$ ، عامل مختزل.

• **B-4: (b).4** — نحو 10^3 ذرة ذهب في كل جسيم نانوي.

• **B-5: (b).4** — 40–50%؛ ويعطي تقدير الطبقة الخارجية نحو 47%.

الحل

تحدّد صيغ SMILES أدناه ترابط الذرات والشحنة الشكلية. والشحنات الشكلية المسندة إلى الفلزات في تمثيلات SMILES التساهمية هذه ليست حالات أكسدتها؛ وتذكر الأشكال الهندسية التناسقية على نحو منفصل.

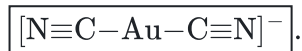
A-1.4

يحمل كل أيون سيانيد، CN^- ، $\text{N}\#[\text{C}]$ ، شحنة مقدارها -1 . ولذلك فإن حالة أكسدة الذهب x تحقق

$$x + 2(-1) = -1, \quad x = +1.$$

يمتلك مركز الذهب (I) ثنائي التناسق توزيعاً إلكترونياً من النوع d^{10} وتناسقاً خطياً. وترتبط ربيطتا السيانيد كلتاهما عبر ذرتي الكربون فيهما.

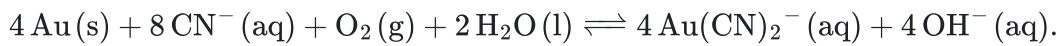
ولذلك ينبغي أن يُظهر الرسم أيون ثنائي سيانيدو أورات (I)، $\text{N}\#[\text{C}(\text{Au})\text{C}\#]\text{N}$ ، على النحو الآتي



ارسم الذرات الخمس جميعها على خط مستقيم واحد، مع رابطتين ثلاثيتين بين الكربون والنيتروجين ورابطتين بين الذهب والكربون. ضع البنية كاملةً بين قوسين مربعين مع شحنة كلية مقدارها -1 .

A-2.4

معادلة الذوبان المعطاة هي



إذاً، يتطلب كل مول من الذهب مولين من السيانيد، يوفّرهما مولان من سيانيد البوتاسيوم، $\text{N}\#[\text{C}] \cdot [\text{K}]$.

باستخدام الكتل المولية القياسية،

$$M(\text{Au}) = 196.97 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{KCN}) = 39.10 + 12.01 + 14.01 = 65.12 \text{ g mol}^{-1}.$$

ومن ثمّ

$$n(\text{Au}) = \frac{20 \text{ g}}{196.97 \text{ g mol}^{-1}} = 0.10154 \text{ mol},$$

$$n(\text{KCN}) = 2(0.10154) = 0.20308 \text{ mol},$$

و

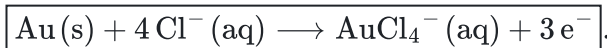
$$m(\text{KCN}) = (0.20308 \text{ mol})(65.12 \text{ g mol}^{-1}) = \boxed{13.2 \text{ g}}.$$

هذه هي الكمية النظرية اللازمة وفق النسبة الستوكيومترية، وتساوي نحو 13 g بالتقريب إلى رقمين معنويين.

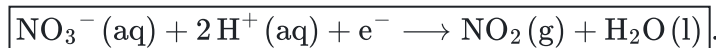
الأنواع الجزيئية أو الأيونية الأخرى في معادلة الذوبان هي ثنائي الأكسجين $\text{O}=\text{O}$ ، والماء O ، والهيدروكسيد $[\text{OH}^-]$.

A-3.4

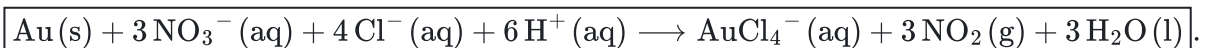
ينتقل الذهب من حالة الأكسدة 0 إلى $+3$ ، فاقداً ثلاثة إلكترونات. وبإدراج التناسق مع الكلوريد، يكون نصف تفاعل الأكسدة



ينتقل النيتروجين من $+5$ في النترات إلى $+4$ في ثنائي أكسيد النيتروجين، مكتسباً إلكترونًا واحدًا. وتؤدي موازنة الأكسجين بالماء والهيدروجين بأيونات الهيدروجين إلى



بضرب نصف تفاعل الاختزال في ثلاثة ثم جمع نصفي التفاعل، تُختزل الإلكترونات جميعها من طرفي المعادلة:



الشحنة الكلية هي 1- في كل طرف، وجميع الذرات موزونة.

الأنواع الكيميائية هي رباعي كلوريد أورات(III)، AuCl_4^- ، $[\text{Au}(\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})]$ ؛ والنترات، $[\text{O}=\text{N}(\text{O})\text{O}]^-$ ؛ والكلوريد، $[\text{Cl}-]$ ؛ وأيون الهيدروجين، $[\text{H}^+]$ ؛ وثنائي أكسيد النيتروجين، $[\text{O}=\text{N}(\text{O})\text{O}]^-$ ؛ والماء، O . معقد الذهب مربع مستوي. وثنائي أكسيد النيتروجين جزيء جذري منحني.

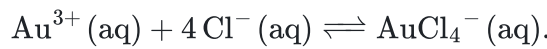
A-4.4

العامل المؤكسد هو النترات، NO_3^- ، $[\text{O}=\text{N}(\text{O})\text{O}]^-$ ، لأنه يستقبل الإلكترونات ويختزل: إذ ينتقل النيتروجين من +5 إلى +4.

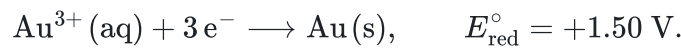
العامل المختزل هو الذهب العنصري، $\text{Au}(\text{s})$ ، لأنه يمنح الإلكترونات ويتأكسد من 0 إلى +3. وصيغة SMILES لذرته هي $[\text{Au}]$ ؛ وهي لا تمثل الشبكة الفلزية الممتدة.

A-5.4

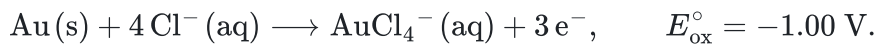
اتزان التكوين المطلوب هو



هنا، يُمثل أيون الذهب(III) بالصيغة $[\text{Au}+3]$ ، ورباعي كلوريد أورات(III) بالصيغة $[\text{Au}(\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})]$. استخدم نصف التفاعل الأول المعطى في اتجاه الاختزال:



اعكس نصف التفاعل الثاني:



مجموعهما هو تفاعل التكوين المطلوب، حيث

$$E_{\text{cell}}^\circ = 1.50 - 1.00 = 0.50 \text{ V}.$$

تنتقل ثلاثة إلكترونات في الدورة الكهروكيميائية. ولذلك،

$$\Delta_r G^\circ = -3FE_{\text{cell}}^\circ = -RT \ln K,$$

ومن ثم

$$\ln K = \frac{3FE_{\text{cell}}^\circ}{RT}.$$

باستخدام $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ ، و $R = 8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ، و $T = 298.15 \text{ K}$ ،

$$\log_{10} K = \frac{3(96485)(0.50)}{(8.31446)(298.15) \ln 10} = 25.355.$$

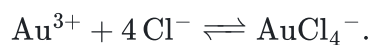
إذًا

$$K = 10^{25.355} \approx 2.3 \times 10^{25}.$$

ثابت الاتزان الديناميكي الحراري عديم الأبعاد؛ ويفترض تعبير التراكيز المطبوع ضمنياً أن التراكيز منسوبة إلى التركيز القياسي.

A-6.4

يرتبط الكلوريد، $[\text{Cl}-]$ ، بالذهب(III) ليكون معقد رباعي كلوريد أورات(III) شديد الاستقرار:



يؤدي ذلك إلى انخفاض كبير في تركيز أيونات الذهب(III) الحرة، ويُرجح ذوبان الذهب في الصورة المعقدة. ويظل الكلوريد في حالة الأكسدة -1.

ولذلك فالإجابة هي (c)، عامل مُعقد.

B-1.4

تتكوّن الجسيمات النانوية باختزال سلائف الذهب الأيونية، ثم حدوث التنوي والنمو لتكوين جسيمات تحتوي على عدد كبير من ذرات الذهب. وتُجمّع البنى النانوية من أنواع ابتدائية ذرية أو جزيئية.

ولذلك فهذا (b)، نهج من أسفل إلى أعلى.

B-2.4

صيغة SMILES لبروميد ثلاثي ميثيل-n-أوكثيل الأمونيوم هي $CCCCCCCC[N+](C)(C)C.[Br-]$.

رأس الأمونيوم الرباعي فيه مشحون ومحبّ للماء، في حين أن سلسلة الألكيل المكوّنة من ثماني ذرات كربون كارهة للماء ومتوافقة مع الطور العضوي. ويمكن لكاتيون الأمونيوم أن يقترن بأيون، ممّا يسمح للزوج الأيوني الناتج بالدخول إلى الطور العضوي.

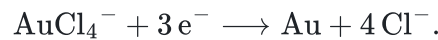
الأيون المنقول المطبوع في السؤال هو رباعي كلوريدو ألومينات(III)، $AlCl_4^-$ ، $[Al(Cl)_4]^-$ ، الذي يمتلك تناسقاً رباعي السطوح.

ولذلك فالخاصية المطلوبة هي (b): أحد الطرفين محبّ للماء والآخر كاره للماء.

B-3.4

يوفر بوروهيدريد الصوديوم، $NaBH_4$ ، $[Na]^+ [BH_4]^-$ ، مكافئات اختزالية تحوّل الذهب الأيوني إلى ذهب فلزي. ويمتلك أيون البوروهيدريد فيه، $[BH_4]^-$ ، شكلاً هندسياً رباعي السطوح.

بالنسبة إلى سليفة الذهب(III)، يمكن تمثيل الاختزال الصافي للذهب كما يأتي



ولذلك يعمل بوروهيدريد الصوديوم بوصفه (a)، عاملاً مختزلاً.

B-4.4

قرّب شكل كلّ من الجسيم النانوي وذرة الذهب المفردة إلى كرة. نصف قطرهما هما

$$R = \frac{3 \text{ nm}}{2} = 1.5 \text{ nm}, \quad r = 0.144 \text{ nm}.$$

بإهمال الفراغات بين الذرات المتراصّة في هذا التقدير لرتبة المقدار،

$$N \approx \frac{V_{\text{particle}}}{V_{\text{atom}}} = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \left(\frac{R}{r}\right)^3.$$

إذاً

$$N \approx \left(\frac{1.5}{0.144}\right)^3 = 1.13 \times 10^3.$$

يغيّر أخذ فراغات التراصّ في الحساب المعامل العددي، لكنه لا يغيّر رتبة المقدار. ومن ثمّ فالإجابة هي

$$\boxed{\text{ذرة لكل جسيم نانوي } 10^3, (b)}.$$

B-5.4

قرّب الذرات السطحية إلى غلاف خارجي سماكته قطر ذري واحد:

$$t = 2r = 2(0.144) = 0.288 \text{ nm}.$$

يكون نصف قطر الجزء الداخلي عندئذٍ

$$R_{\text{interior}} = R - t = 1.5 - 0.288 = 1.212 \text{ nm}.$$

باستخدام متوسط الكثافة العددية الذرية نفسه في الغلاف السطحي والجزء الداخلي، فإن نسبة الذرات في الغلاف تساوي نسبته من حجم الجسيم:

$$f_{\text{surface}} \approx \frac{R^3 - (R - t)^3}{R^3} = 1 - \left(\frac{R - t}{R} \right)^3.$$

ولذلك،

$$f_{\text{surface}} \approx 1 - \left(\frac{1.212}{1.5} \right)^3 = 0.4725.$$

إذاً، توجد نحو 47% من الذرات في الطبقة الذرية الخارجية، ممّا يعطي

(b), 40–50%.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 5: بنية لويس

5.1 ارسم بنية لويس واحدة لكل جزيء من الجزيئات الآتية.

N₂ (a)

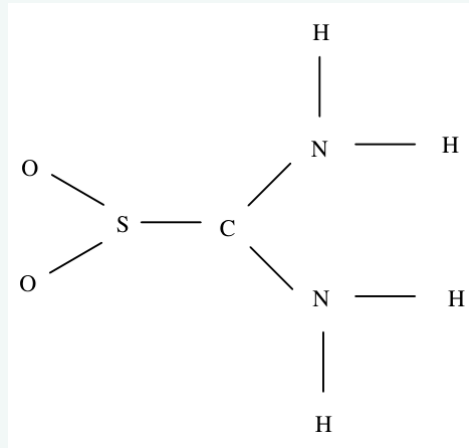
NH₃ (b)

O₃ (c)

SO₃ (d)

5.2 ارسم بنية لويس لأول أكسيد الكربون، وحدد الشحنات الشكلية وحالات التأكسد لكل من ذرتي الكربون والأكسجين في أول أكسيد الكربون.

لثنائي أكسيد الثيوريو-س، S,S-، O₂SC(NH₂)₂، البنية الهيكلية الآتية



5.3 ارسم بنية لويس لثنائي أكسيد الثيوريو-س، بحيث تكون الشحنات الشكلية على جميع الذرات صفراً.

5.4 استناداً إلى نموذج تنافر أزواج إلكترونات غلاف التكافؤ (VSEPR)، ما الشكل الهندسي حول الكبريت والكربون والنيتروجين وفقاً لبنية لويس التي توقعتها في 5.3؟

5.4a ما الشكل الهندسي حول ذرة الكبريت؟ اختر إجابتك من الخيارات الآتية.

(a) هرمي ثلاثي

(b) مثلثي مستوي

(c) على شكل حرف T

5.4b وبالمثل، ما الشكل الهندسي حول ذرة C؟ اختر إجابتك من الخيارات الآتية.

(a) هرمي ثلاثي

(b) مثلثي مستوي

(c) على شكل حرف T

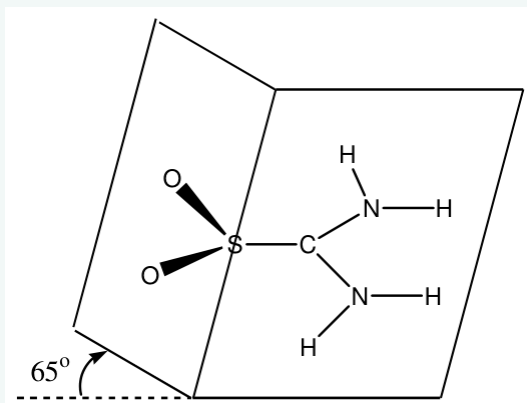
5.4c وأخيراً، ما الشكل الهندسي حول ذرة N؟ اختر إجابتك من الخيارات الآتية.

(a) هرمي ثلاثي

(b) مثلثي مستوي

(c) على شكل حرف T

تُحدّد البنية الجزيئية في الحالة الصلبة عادةً بتحليل حيود الأشعة السينية. ووفقاً لهذه الطريقة، فإن بنية ثنائي أكسيد الثيووريا-S,S، موضحة أدناه:



تقع جميع ذرات N و H في مستوى واحد مع ذرتي S و C، وتبلغ الزاوية ثنائية السطح بين مستوى OSO ومستوى SC(NH₂)₂ مقدار 65°.

5.5 ارسم بنية لويس وصيغ الرنين التي تتوافق مع الشكل الهندسي المحدد.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 5.1(a): ثنائي النيتروجين، N#N: رابطة ثلاثية N≡N وزوج إلكترونين منفرد واحد على كل ذرة N.
- 5.1(b): الأمونيا، N: ثلاث روابط أحادية N-H وزوج إلكترونين منفرد واحد على N.
- 5.1(c): الأوزون، O=[O+][O-]: تحتوي ذرة O الطرفية المرتبطة برابطة مزدوجة، وذرة O المركزية، وذرة O الطرفية المرتبطة برابطة أحادية، على زوجين إلكترونين منفردين، وزوج واحد، وثلاثة أزواج، على الترتيب.
- 5.1(d): ثالث أكسيد الكبريت، O=S(=O)=O: ثلاث روابط مزدوجة S=O؛ زوجان إلكترونين منفردان على كل ذرة O، ولا توجد أزواج منفردة على S. جميع الشحنات الشكلية تساوي صفراً.
- 5.2: أول أكسيد الكربون، [C-]#[O+]: رابطة ثلاثية وزوج إلكترونين منفرد واحد على كل ذرة. الشحنات الشكلية: O، C -1، C +2، حالات التأكسد: O، C +2، C -2.
- 5.3: ثنائي أكسيد الثيووريا-S,S، NC(N)=S(=O)=O: تحتوي كل ذرة O على زوجين إلكترونين منفردين، وكل ذرة N على زوج واحد، ولا توجد أزواج منفردة على S و C. كل شحنة شكلية تساوي صفراً.
- 5.4a: b (5.4a): مثلثي مستوي حول S.
- 5.4b: b (5.4b): مثلثي مستوي حول C.
- 5.4c: a (5.4c): هرمي ثلاثي حول كل ذرة N.

• **5.5:** تشمل صيغ الرنين المساهمة لثنائي أكسيد الثيوريو- S,S المتوافقة مع الشكل الهندسي $[S-] [NC(=NH_2+)]$ و $[O=O] [C(N)S-]$ تحتوي كل منهما على رابطة $S-C$ أحادية وزوج إلكتروني منفرد واحد على S . وتضع صيغ مساهمة ذات صلة الشحنة الشكلية السالبة على الأكسجين، مثل $[O-] [NC(=NH_2+)]$. ويفسر الوصف بالرنين، بمجموع هذه الصيغ، البيئة الهرمية حول S والبيئات المستوية حول C و N .

الحل

لحساب الإلكترونات فيما يأتي،

$$(\text{رتب الروابط}) - n_{\text{nonbonding}} - V = \text{الشحنة الشكلية}$$

حيث V هو عدد إلكترونات التكافؤ للذرة المتعادلة، و $n_{\text{nonbonding}}$ يحصي الإلكترونات غير الرابطة، لا أزواجها.

5.1

(a) ثنائي النيتروجين، $N \equiv N$.

يحتوي الجزيء على $10 = 5(2)$ إلكترونات تكافؤ. ضع ستة إلكترونات في الرابطة الثلاثية، وأبق زوجاً إلكترونياً منفرداً واحداً على كل ذرة نيتروجين. تكتمل الثمانية لكلتا الذرتين، وتكون الشحنة الشكلية لكل منهما

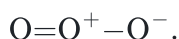
$$0 = 5 - 2 - 3$$

(b) الأمونيا، N .

يوجد $8 = 3(1) + 5$ إلكترونات تكافؤ. تستهلك الروابط الأحادية الثلاث بين النيتروجين والهيدروجين ستة إلكترونات؛ ويشكل الإلكترونان المتبقيان زوجاً منفرداً على النيتروجين. تكتمل الثمانية للنيتروجين والثمانية لكل ذرة هيدروجين. جميع الشحنات الشكلية تساوي صفراً.

(c) الأوزون، $[O-] [O+]$.

يوجد $18 = 6(3)$ إلكترون تكافؤ. ارسم سلسلة $O-O-O$ ذات رابطة مزدوجة واحدة ورابطة أحادية واحدة:



تحتوي الروابط على ستة إلكترونات. ضع زوجين إلكترونين منفردين على الأكسجين الطرفي المرتبط برابطة مزدوجة، وزوجاً واحداً على الأكسجين المركزي، وثلاثة أزواج على الأكسجين الطرفي المرتبط برابطة أحادية، وبذلك تُوزع الإلكترونات الاثنا عشر المتبقية.

الشحنات الشكلية هي

$$\begin{aligned} \text{الطرفية المرتبطة برابطة مزدوجة O ذرة: } & 0 = 6 - 4 - 2 \\ \text{المركزية O ذرة: } & +1 = 6 - 2 - 3 \\ \text{الطرفية المرتبطة برابطة أحادية O ذرة: } & -1 = 6 - 6 - 1 \end{aligned}$$

يؤدي تبادل موضعي الرابطين الأحادية والمزدوجة إلى صيغة رنين مساهمة مكافئة.

(d) ثالث أكسيد الكبريت، $O=S(=O)=O$.

يوجد $24 = 6(3) + 6$ إلكترون تكافؤ. تتضمن إحدى بنيات لويس التقليدية ذات الثمانية الموسعة ثلاث روابط مزدوجة بين الكبريت والأكسجين. تستهلك هذه الروابط اثني عشر إلكترونًا؛ وتشكل الإلكترونات الاثنا عشر المتبقية زوجين منفردين على كل ذرة أكسجين.

لا يحتوي الكبريت على أي زوج إلكتروني منفرد، ويحتوي غلافه الرابط على اثني عشر إلكترونًا. الشحنات الشكلية هي

$$FC(S) = 6 - 6 = 0, \quad FC(O) = 6 - 4 - 2 = 0.$$

5.2

يحتوي أول أكسيد الكربون، $[C-] \# [O+]$ ، على $10 = 6 + 4$ إلكترونات تكافؤ. وتكمل رابطة ثلاثية وزوج إلكتروني منفرد واحد على كل ذرة الثمانية لكلتا الذرتين.

تنتج الشحنات الشكلية من تقسيم الإلكترونات الرابطة بالتساوي:

$$FC(C) = 4 - 2 - 3 = -1, \quad FC(O) = 6 - 2 - 3 = +1.$$

لتحديد حالات التأكسد، انسب جميع الإلكترونات الرابطة إلى الأكسجين الأعلى كهرسلبية. يحتفظ الكربون بالإلكترونات غير الرابطين فقط، بينما يُنسب إلى الأكسجين ثمانية إلكترونات إجمالاً:

$$\text{OS}(\text{C}) = 4 - 2 = +2, \quad \text{OS}(\text{O}) = 6 - 8 = -2.$$

الذرة	الشحنة الشكلية	حالة التأكسد
C	-1	+2
O	+1	-2

5.3

يبلغ عدد إلكترونات التكافؤ في ثنائي أكسيد الثيوريو- S_2S

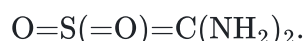
$$2(6) + 6 + 4 + 2(5) + 4(1) = 36$$

إلكترونًا.

مع البنية الهيكلية المحددة واشتراط انعدام الشحنات الشكلية:

- ترتبط كل ذرة نيتروجين بثلاث روابط أحادية — اثنتان بالهيدروجين وواحدة بالكربون — وتحتوي على زوج إلكترونات منفرد واحد.
- ترتبط كل ذرة أكسجين برابطة مزدوجة بالكبريت، وتحتوي على زوجين إلكترونين منفردين.
- يتطلب الكربون مجموع رتب روابط يساوي أربعة. ولذلك، تستلزم رابطته الأحاديتان بالنيتروجين وجود رابطة مزدوجة بالكبريت.

البنية الناتجة هي ثنائي أكسيد الثيوريو- S_2S ، $\text{NC}(\text{N})=\text{S}(=\text{O})=\text{O}$



إذن، يرتبط الكبريت بثلاث روابط مزدوجة ولا يحتوي على أي زوج إلكترونات منفرد. ويكون التحقق من الشحنات الشكلية كما يأتي:

الذرة	الإلكترونات غير الرابطة	مجموع رتب الروابط	الشحنة الشكلية
S	0	6	$6 - 0 - 6 = 0$
C	0	4	$4 - 0 - 4 = 0$
كل ذرة N	2	3	$5 - 2 - 3 = 0$
كل ذرة O	4	2	$6 - 4 - 2 = 0$
كل ذرة H	0	1	$1 - 0 - 1 = 0$

تحتوي البنية على 24 إلكترونًا رابطًا و12 إلكترونًا غير رابط، ليكون المجموع 36 إلكترونًا، وهو العدد المطلوب.

5.4

في نموذج VSEPR، تُعد الرابطة المتعددة مجالًا إلكترونيًا واحدًا. ويعطي تطبيق النموذج تحديدًا على البنية ذات الروابط المتموضعة والشحنات الشكلية الصفيرية في 5.3 ما يأتي:

الجزء	الذرة المركزية	المجالات الرابطة	الأزواج المنفردة	نوع VSEPR	الشكل الهندسي المتوقع والخيار
5.4a	S	3	0	AX_3	مثلثي مستوي (b)
5.4b	C	3	0	AX_3	مثلثي مستوي (b)
5.4c	كل ذرة N	3	1	AX_3E	هرمي ثلاثي (a)

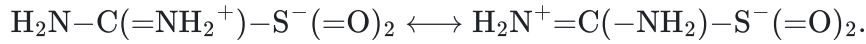
المقصود بعبارة «مثلثي مستوي» في الخيارات هو الشكل الهندسي المعتاد المثلثي المستوي.

5.5

يُظهر الرسم التجريبي بيئة هرمية حول الكبريت وجزءًا مستويًا هو $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$. ولا تفسر البنية ذات الشحنات الشكلية الصفيرية وحدها هاتين السمتين.

انطلاقاً من تلك البنية، انقل زوج إلكترونات π في رابطة الكربون-الكبريت إلى الكبريت، واجعل زوجاً إلكترونياً منفرداً على النيتروجين يشارك في تكوين رابطة π بين الكربون والنيتروجين. هذا توزيع للإلكترونات في وصف الرنين، دون أي حركة للذرات.

زوج مناسب من صيغ الرنين المساهمة لثنائي أكسيد الثيويوريا-S,S هو:



تمثيلهما بصيغة SMILES هما $\text{NC}([\text{NH}_2^+])[\text{S}^-](=\text{O})=\text{O}$ و $\text{C}(\text{N})[\text{S}^-](=\text{O})=\text{O}$.

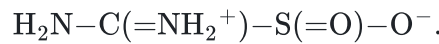
لرسم كل صيغة مساهمة كاملة:

- اربط الكبريت بالكربون بواسطة رابطة أحادية، وبكل ذرة أكسجين بواسطة رابطة مزدوجة.
- ضع على الكبريت زوجاً إلكترونياً منفرداً واحداً وشحنة شكلية -1.
- اربط الكربون بإحدى ذرتي النيتروجين برابطة مزدوجة. لهذه الذرة رابطتا N-H، ولا يوجد عليها أي زوج إلكتروني منفرد، وشحنتها الشكلية +1.
- اربط الكربون بذرة النيتروجين الأخرى برابطة أحادية. لهذه الذرة رابطتا N-H وزوج إلكتروني منفرد واحد.
- ضع على كل ذرة أكسجين زوجين إلكترونين منفردين.
- احصل على الصيغة المساهمة الثانية بتبادل دوري ذرتي النيتروجين.

يُتحقق من الشحنتات الشكلية غير الصفريّة بالعلاقين

$$\text{FC}(\text{S}) = 6 - 2 - 5 = -1, \quad \text{FC}(\text{N}^{\text{المرتبط برابطة مزدوجة}}) = 5 - 0 - 4 = +1.$$

تضع صيغ مساهمة ذات صلة الشحنة الشكلية السالبة على الأكسجين. وإحداها هي ثنائي أكسيد الثيويوريا-S,S: $\text{NC}([\text{NH}_2^+])(\text{O})[\text{O}^-]$



هنا يظل الكبريت محتوياً على زوج إلكتروني منفرد واحد، لكن شحنته الشكلية تساوي صفراً:

$$\text{FC}(\text{S}) = 6 - 2 - 4 = 0.$$

يحتوي الأكسجين المرتبط برابطة أحادية على ثلاثة أزواج إلكترونية منفردة وشحنة -1؛ ويحتوي الأكسجين المرتبط برابطة مزدوجة على زوجين إلكترونين منفردين. ويؤدي تبادل دوري ذرتي النيتروجين ودوري ذرتي الأكسجين، كل على حدة، إلى أربع صيغ مساهمة من هذا النوع.

تفسر أوصاف الرنين هذه الشكل الهندسي:

- **الكبريت:** تعطي ثلاث ذرات مجاورة مرتبطة وزوج إلكتروني منفرد واحد بيئة من النوع AX_3E ، ذات شكل هرمي ثلاثي.
- **الكربون:** تعطي ثلاثة مجالات رابطة بيئة مثلثية مستوية.
- **النيتروجين:** يمنع عدم تموضع الإلكترونات عبر مجموعة النيتروجين-الكربون-النيتروجين رابطتي الكربون-النيتروجين طابعاً جزئياً للرابطة المزدوجة. وتتيج البيئات المستوية حول النيتروجين التداخل المداري المطلوب.
- **الاتجاه النسبي:** تسمح رابطة الكربون-الكبريت الأحادية في هذه الصيغ المساهمة بالترتيب غير المستوي الذي أظهرته التجربة. ولا تحدد بنيتا لويس ونموذج VSEPR الأولي القيمة العددية للزاوية ثنائية السطح البالغة 65° .

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

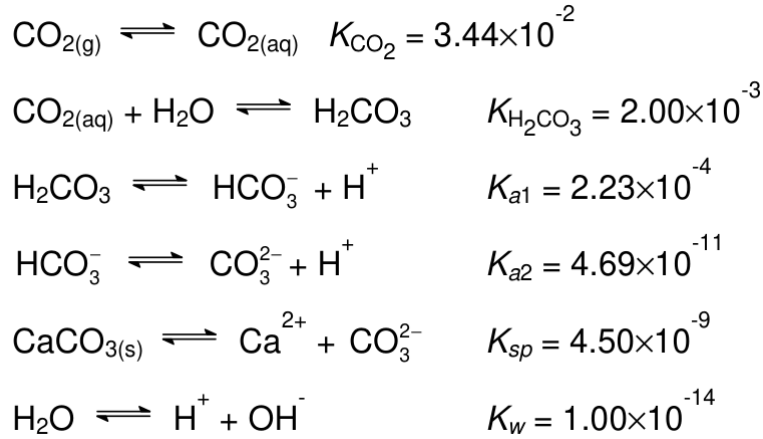
المسألة 6: قلوية الماء وذوبانية CO2

قلوية الماء وذوبانية CO2

تُسمى قدرة الماء على استقبال أيونات H^+ القلوية. وتكتسب القلوية أهمية في معالجة المياه وفي كيمياء المياه الطبيعية وبيولوجيتها. وعموماً، فإن الأنواع الكيميائية القاعدية المسؤولة عن قلوية الماء هي HCO_3^- و CO_3^{2-} و OH^- . وعند قيم pH الأقل من 7، تنقص أيونات H^+ الموجودة في الماء القلوية بدرجة ملحوظة. لذلك، يمكن التعبير عن المعادلة الكاملة للقلوية في وسط تكون فيه HCO_3^- و CO_3^{2-} و OH^- الأنواع الوحيدة التي تسهم في القلوية كما يلي:

$$\text{القلوية} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

تعتمد مساهمات الأنواع الكيميائية المختلفة في القلوية على pH. وترد فيما يلي المعادلات الكيميائية وثوابت الاتزان ذات الصلة (عند K 298):



ملاحظة: يجب إظهار الحسابات.

6.1 تحتوي المياه الطبيعية (مياه الأنهار أو البحيرات) عمومًا على CO_2 مذاب. وتكون النسبة $[\text{CO}_3^{2-}] : [\text{HCO}_3^-] : [\text{H}_2\text{CO}_3]$ في ماء عند $[\text{H}^+] = 1.00 \times 10^{-7} \text{ M}$ كما يلي:
 $(a) : 1.00 : (b).$

احسب (a) و (b).

6.2 يمكن اعتبار CO_2 الغازي الموجود في الغلاف الجوي مساهمًا في قلوية الماء المتزن مع الهواء. احسب تركيز $\text{CO}_2(aq)$ بوحدة (mol dm^{-3}) في الماء النقي المتزن مع هواء غير ملوث عند $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ و K 298، ويحتوي على 0.0360 % (نسبة مولية) من CO_2 . (بافتراض أن الضغط القياسي $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$.)

إذا لم تتمكن من حل هذا السؤال، فافتراض أن تركيز $\text{CO}_2(aq)$ يساوي $1.11 \times 10^{-5} \text{ M}$ لإجراء الحسابات اللاحقة. يمكن تعريف ذوبانية $\text{CO}_2(S)$ في الماء كما يلي:

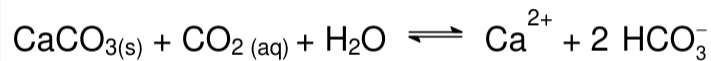
$$S = [\text{CO}_2(aq)] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}].$$

تتغير ذوبانية CO_2 الجوي في الماء المتزن مع هواء غير ملوث عند K 298 و $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ بتغير القلوية.

6-3 أوجد ذوبانية CO_2 الجوي في الماء النقي بوحدة (mol dm^{-3}) . أهمل تفكك الماء.

6.4 أوجد ذوبانية CO_2 الجوي بوحدة (mol dm^{-3}) في محلول NaOH تركيزه $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

عند K 298 و $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ ، يكون الهواء غير الملوث في حالة اتزان مع ماء طبيعي مشبع بـ CaCO_3 . وقد يسود الاتزان الرئيسي الآتي:



6.5 احسب ثابت الاتزان للمعادلة أعلاه.

إذا لم تتمكن من حل هذا السؤال، فافتراض أن ثابت الاتزان $K_{eq} = 5.00 \times 10^{-5}$ لإجراء الحسابات اللاحقة.

6.6 احسب تركيز Ca^{2+} بوحدة (mg dm^{-3}) في ماء طبيعي مشبع بـ CaCO_3 ومتزن مع CO_2 الجوي.

إذا لم تتمكن من حل هذا السؤال، فافتراض أن تركيز $\text{Ca}^{2+}(aq) = 40.1 \text{ mg dm}^{-3}$ لإجراء الحسابات اللاحقة.

6.7 أوجد قلوية المحلول أعلاه (mol/L) .

6.8 في بحيرة جوفية مشبعة بـ CaCO_3 ، يحتوي الماء على كمية كبيرة من CO_2 . وقد وُجد أن تركيز Ca^{2+} في هذه البحيرة يصل إلى 100 mg dm^{-3} . بافتراض أن البحيرة والهواء الذي يعلوها يشكلان نظامًا مغلقًا، احسب الضغط الفعال لـ CO_2 (Pa) في الهواء المتزن مع هذا المحتوى من Ca^{2+} .
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

تأخذ النتائج جميع الاتزانات المعطاة في الحساب، باستثناء تفكك الماء في **3-6**، وفقًا للتعليمات. وتستخدم القيم البديلة الواردة بين قوسين التقريب $[\text{HCO}_3^-] \approx 2[\text{Ca}^{2+}]$.

- **6.1:** $a = 4.48 \times 10^{-4}$ ، $b = 4.69 \times 10^{-4}$ ؛ ومن ثم فإن النسبة هي $4.48 \times 10^{-4} : 1.00 : 4.69 \times 10^{-4}$.
- **6.2:** $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 1.24 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.
- **6.3:** $S = 1.48 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.
- **6.4:** $S = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.
- **6.5:** $K_{\text{eq}} = 4.28 \times 10^{-5}$.
- **6.6:** $[\text{Ca}^{2+}] = 20.7 \text{ mg dm}^{-3}$ (باستخدام التقريب).
- **6.7:** القلوية $= 1.03 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (باستخدام التقريب).
- **6.8:** $p_{\text{CO}_2} = 4.25 \times 10^3 \text{ Pa}$ (باستخدام التقريب).

الحل

للأنواع الكيميائية المستخدمة أدناه الأسماء وتمثيلات SMILES الآتية:

النوع الكيميائي واسمه	SMILES
CO_2 ، ثاني أكسيد الكربون	<chem>O=C=O</chem>
H_2O ، الماء	<chem>O</chem>
H_2CO_3 ، حمض الكربونيك	<chem>O=C(O)O</chem>
HCO_3^- ، أيون الهيدروجين كربونات (البكربونات)	<chem>O=C(O)[O-]</chem>
CO_3^{2-} ، أيون الكربونات	<chem>O=C([O-])[O-]</chem>
H^+ ، أيون الهيدروجين (البروتون)	<chem>[+H]</chem>
OH^- ، أيون الهيدروكسيد	<chem>[-OH]</chem>
Ca^{2+} ، أيون الكالسيوم	<chem>[Ca+2]</chem>
Na^+ ، أيون الصوديوم	<chem>[+Na]</chem>
CaCO_3 ، كربونات الكالسيوم	<chem>C(=O)[O-][O-].[Ca+2]</chem>
NaOH ، هيدروكسيد الصوديوم	<chem>[-OH].[+Na]</chem>

لا تصف تمثيلات SMILES للأملاح، التي تُظهر الأيونات منفصلة، شبكات البلورية. كذلك لا تحدد تمثيلات SMILES الحالة الغازية أو المائية، ولا الإمالة في المحلول المائي؛ و H^+ هو الرمز المختصر المتعارف عليه للبروتون المُماء.

استخدم تعبيرات الاتزان للمحاليل المثالية، مع التعبير عن التراكيز بوحدة mol dm^{-3} واعتبار التركيز القياسي مساويًا لوحدة واحدة ضمناً. فعالية كل من الماء النقي وكربونات الكالسيوم الصلبة تساوي الواحد. وللتحويلات الكتلية، خذ $M(\text{Ca}) = 40.1 \text{ g mol}^{-1}$.

6.1

يعطي تفككا الحمض:

$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}, \quad K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}.$$

بتطبيع تركيز البيكربونات إلى 1.00،

$$a = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{1.00 \times 10^{-7}}{2.23 \times 10^{-4}} = \boxed{4.48 \times 10^{-4}},$$

$$b = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{4.69 \times 10^{-11}}{1.00 \times 10^{-7}} = \boxed{4.69 \times 10^{-4}}.$$

إذن، تسود البيكربونات بفارق كبير بين هذه الأنواع الثلاثة عند تركيز أيونات الهيدروجين المحدد.

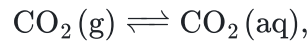
6.2

الكسر المولي لثاني أكسيد الكربون وضغطه الجزئي هما:

$$y_{\text{CO}_2} = \frac{0.0360}{100} = 3.60 \times 10^{-4},$$

$$p_{\text{CO}_2} = y_{\text{CO}_2} P = (3.60 \times 10^{-4})(1.01 \times 10^5) = 36.36 \text{ Pa}.$$

بالنسبة إلى الاتزان



يستخدم ثابت الاتزان المعطى الضغط منسوباً إلى الضغط القياسي:

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]/c^\circ}{p_{\text{CO}_2}/p^\circ}, \quad c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}.$$

لذلك،

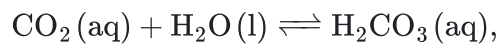
$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = (3.44 \times 10^{-2}) \frac{36.36}{1.01 \times 10^5} (1 \text{ mol dm}^{-3}) = 1.2384 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

$$\boxed{[\text{CO}_2(\text{aq})] = 1.24 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}$$

هذا هو تركيز ثاني أكسيد الكربون الجزيئي المذاب، وليس مجموع جميع أنواع الكربون المذابة.

6-3

تعطي الإمالة:



ومن ثم

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = K_{\text{H}_2\text{CO}_3} [\text{CO}_2(\text{aq})] = (2.00 \times 10^{-3})(1.2384 \times 10^{-5}) = 2.4768 \times 10^{-8} \text{ M}.$$

نعرف

$$h = [\text{H}^+], \quad A = K_{a1} [\text{H}_2\text{CO}_3] = 5.523264 \times 10^{-12} \text{ M}^2.$$

عندئذٍ

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{A}{h}, \quad [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2} A}{h^2}.$$

بإهمال تفكك الماء، يقتضي التعادل الكهربائي أن

$$h = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{A}{h} + \frac{2K_{a2} A}{h^2}.$$

التفكك الثاني ضئيل جداً، لذا نحصل مبدئياً على

$$h \simeq \sqrt{A} = 2.3502 \times 10^{-6} \text{ M.}$$

وبالفعل،

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_{a2}}{h} \simeq 2.00 \times 10^{-5},$$

مما يؤكد صحة هذا التقريب. وبالإبقاء على حد الكربونات الصغير نحصل على

$$[\text{HCO}_3^-] = 2.35012 \times 10^{-6} \text{ M}, \quad [\text{CO}_3^{2-}] = 4.68981 \times 10^{-11} \text{ M.}$$

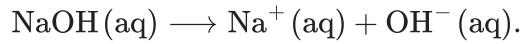
ومن ثم

$$\begin{aligned} S &= 1.2384 \times 10^{-5} + 2.4768 \times 10^{-8} + 2.35012 \times 10^{-6} + 4.68981 \times 10^{-11} \\ &= 1.47589 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

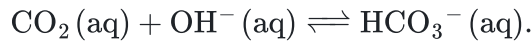
$$\boxed{S = 1.48 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}$$

6.4

يتفكك هيدروكسيد الصوديوم تفككاً تاماً:



يستهلك ثاني أكسيد الكربون الجوي الهيدروكسيد، أساساً عبر التفاعل



وبالتالي، فإن تركيز الهيدروكسيد النهائي لا يساوي التركيز التحليلي الابتدائي لهيدروكسيد الصوديوم. ويظل تركيز الصوديوم محفوظاً عند

$$[\text{Na}^+] = 1.00 \times 10^{-3} \text{ M.}$$

يثبت الاتزان مع الغلاف الجوي نفسه قيم $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ و $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ و A عند القيم التي وُجدت أعلاه. ويعطي التعادل الكهربائي

$$[\text{Na}^+] + h = \frac{A}{h} + \frac{2K_{a2}A}{h^2} + \frac{K_w}{h}.$$

إذن

$$1.00 \times 10^{-3} = \frac{A + K_w}{h} + \frac{2K_{a2}A}{h^2} - h.$$

وبصورة مكافئة،

$$h^3 + (1.00 \times 10^{-3})h^2 - (A + K_w)h - 2K_{a2}A = 0.$$

الجزر الموجب هو

$$h = 5.62533 \times 10^{-9} \text{ M,}$$

وهو يعطي

$$\begin{aligned} &= 9.81856 \times 10^{-4} \text{ M,} \\ [\text{CO}_3^{2-}] &= 8.18602 \times 10^{-6} \text{ M,} \\ [\text{OH}^-] &= 1.77767 \times 10^{-6} \text{ M.} \end{aligned}$$

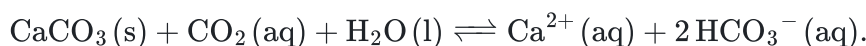
لذلك،

$$\begin{aligned} S &= 1.2384 \times 10^{-5} + 2.4768 \times 10^{-8} + 9.81856 \times 10^{-4} + 8.18602 \times 10^{-6} \\ &= 1.00245 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

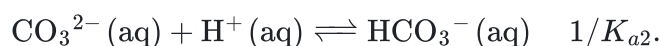
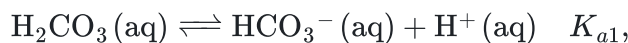
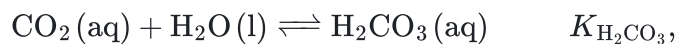
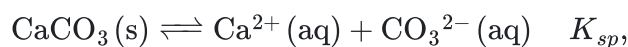
$$\boxed{S = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}$$

6.5

معادلة التفاعل الموزونة المطلوبة هي



ويُحصل عليها بجمع الاتزانات الآتية:



يقابل جمع التفاعلات ضرب ثوابت اتزانها، لذا

$$K_{\text{eq}} = \frac{K_{sp}K_{\text{H}_2\text{CO}_3}K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{(4.50 \times 10^{-9})(2.00 \times 10^{-3})(2.23 \times 10^{-4})}{4.69 \times 10^{-11}}.$$

$$\boxed{K_{\text{eq}} = 4.28 \times 10^{-5}}$$

تعبيره بدلالة الفعاليات هو

$$K_{\text{eq}} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}}a_{\text{HCO}_3^{-}}^2}{a_{\text{CO}_2(\text{aq})}}.$$

ووفق الاصطلاح المستخدم هنا للتركيز، يكون التعبير المستخدم في الحسابات

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^{-}]^2}{[\text{CO}_2(\text{aq})]}.$$

6.6

لنكتب $x = [\text{Ca}^{2+}]$. إذا كانت البيكربونات هي الأنيون السائد، فإن التعادل الكهربائي يعطي

$$[\text{HCO}_3^{-}] \simeq 2x.$$

وعندئذٍ يعطي الاتزان الرئيسي

$$K_{\text{eq}} \simeq \frac{x(2x)^2}{[\text{CO}_2(\text{aq})]},$$

ومن ثم

$$x \simeq \left(\frac{K_{\text{eq}}[\text{CO}_2(\text{aq})]}{4} \right)^{1/3} = \left(\frac{(4.27932 \times 10^{-5})(1.2384 \times 10^{-5})}{4} \right)^{1/3} = 5.09791 \times 10^{-4} \text{ M}.$$

يعطي هذا التقريب

$$[\text{Ca}^{2+}] \simeq (5.09791 \times 10^{-4})(40.1)(10^3) = \boxed{20.4 \text{ mg dm}^{-3}}.$$

لأخذ جميع الاتزانات المعطاة في الحسبان، نستخدم موازنة الشحنة الكاملة

$$2x + h = [\text{HCO}_3^{-}] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^{-}],$$

مع

$$[\text{HCO}_3^{-}] = \frac{A}{h}, \quad [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2}A}{h^2}, \quad x = \frac{K_{sp}h^2}{K_{a2}A}.$$

يعطي التعويض معادلة واحدة:

$$\frac{2K_{sp}h^2}{K_{a2}A} + h = \frac{A + K_w}{h} + \frac{2K_{a2}A}{h^2}.$$

حلها الموجب هو

$$h = 5.45130 \times 10^{-9} \text{ M}, \quad x = 5.16232 \times 10^{-4} \text{ M}.$$

وتراكيز الأنيونات المقابلة هي

$$\begin{aligned} &= 1.01320 \times 10^{-3} \text{ M}, \\ [\text{CO}_3^{2-}] &= 8.71702 \times 10^{-6} \text{ M}, \\ [\text{OH}^-] &= 1.83442 \times 10^{-6} \text{ M}. \end{aligned}$$

إن، يعطي حساب الاتزان الكامل

$$[\text{Ca}^{2+}] = (5.16232 \times 10^{-4})(40.1)(10^3) = 20.7 \text{ mg dm}^{-3}.$$

يعطي تقريب سيادة البيكربونات قيمة أقل من هذه النتيجة بنحو 1.25%.

6.7

بإعادة ترتيب موازنة الشحنة الواردة في 6.6،

$$[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] = 2[\text{Ca}^{2+}].$$

لذلك، بالنسبة إلى النظام المحدد المكوّن من كربونات الكالسيوم وثاني أكسيد الكربون والماء،

$$\text{القلوية} = 2[\text{Ca}^{2+}].$$

باستخدام نتيجة الاتزان الكامل،

$$\text{القلوية} = 2(5.16232 \times 10^{-4}) = 1.03246 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1},$$

$$\boxed{\text{القلوية} = 1.03 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}}.$$

أما استخدام تركيز الكالسيوم التقريبي فيعطي

$$\boxed{\text{القلوية} \simeq 1.02 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}}.$$

6.8

نحوّل تركيز الكالسيوم المقاس:

$$x = [\text{Ca}^{2+}] = \frac{100 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}}{40.1 \text{ g mol}^{-1}} = 2.49377 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

يُثبت التشبع بكربونات الكالسيوم تركيز الكربونات:

$$D = [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{sp}}{x} = \frac{4.50 \times 10^{-9}}{2.49377 \times 10^{-3}} = 1.80450 \times 10^{-6} \text{ M}.$$

من التفكك الحمضي الثاني،

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{Dh}{K_{a2}}.$$

وعليه، تكون موازنة الشحنة الكاملة

$$2x + h = \frac{Dh}{K_{a2}} + 2D + \frac{K_w}{h},$$

أو

$$\left(\frac{D}{K_{a2}} - 1 \right) h^2 - (2x - 2D)h + K_w = 0.$$

يعطي الجذر الموافق للماء ذي المحتوى المرتفع من CO₂، المحدد في السؤال،

$$h = 1.29536 \times 10^{-7} \text{ M}, \quad [\text{HCO}_3^-] = 4.98397 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

يحدد الاتزان الوارد في 6.5 الآن تركيز ثاني أكسيد الكربون الجزيئي المذاب:

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = \frac{x[\text{HCO}_3^-]^2}{K_{\text{eq}}} = \frac{(2.49377 \times 10^{-3})(4.98397 \times 10^{-3})^2}{4.27932 \times 10^{-5}} = 1.44755 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

بتطبيق قانون هنري،

$$p_{\text{CO}_2} = p^\circ \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]/c^\circ}{K_{\text{CO}_2}} = (1.01 \times 10^5) \frac{1.44755 \times 10^{-3}}{3.44 \times 10^{-2}} = 4.25007 \times 10^3 \text{ Pa}.$$

$$p_{\text{CO}_2} = 4.25 \times 10^3 \text{ Pa}$$

باستخدام التقريب الأبسط $[\text{HCO}_3^-] \simeq 2x$

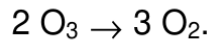
$$p_{\text{CO}_2} \simeq p^\circ \frac{4x^3}{K_{\text{eq}}K_{\text{CO}_2}} = 4.26 \times 10^3 \text{ Pa}.$$

لا حاجة إلى معرفة حجم الحيز الغازي فوق الماء: فتركيب المحلول المائي عند الاتزان يحدد الضغط الجزئي اللازم للاتزان.

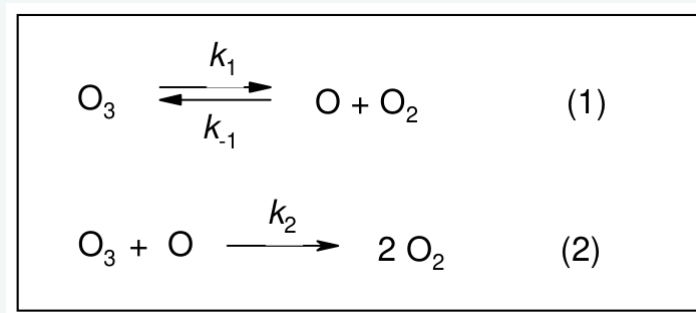
تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 7: السلوك الحركي للأوزون

الأوزون (O₃) أحد أشكال الأكسجين. وهو مكوّن طبيعي من مكوّنات الستراتوسفير، حيث يحمي الأرض من الأشعة فوق البنفسجية المدمرة للحياة. وعند امتصاص الضوء في هذه المنطقة، يتحول الأوزون إلى جزيئات ثنائي الأكسجين. للتفاعل الكلي لتفكك الأوزون،



تُعبّر عن إحدى الآليات المقترحة كما يأتي



حيث k_1 و k_{-1} و k_2 هي ثوابت السرعة.

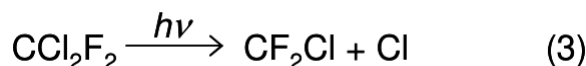
7.1 وفقاً للآلية أعلاه، ما معادلات السرعة التفاضلية لتكوّن (أو استهلاك) O₃ و O₂ و O عند الزمن t ، بافتراض أن الخطوة 2 غير عكوسة؟

7.2 يمكن تبسيط اشتقاق قانون السرعة بوضع افتراضات مناسبة. بافتراض أن تركيز ذرات O يصل إلى الاتزان سريعاً، يمكن التعبير عن تركيزها باستخدام ثابت اتزان التفاعل (1). والخطوة الثانية هي المحددة للسرعة. في ظل تقريب الاتزان هذا، استنتج معادلة السرعة التفاضلية لاستهلاك O₃ بدلالة تركيزي O₂ و O₃.

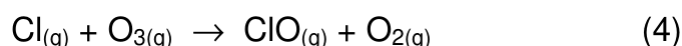
7.3 ثمة افتراض آخر شائع، وهو تساوي سرعتي إنتاج ذرات الأكسجين واستهلاكها (وهذا ما يُسمَّى الحالة المستقرة). في ظل تقريب الحالة المستقرة، أي $d[O]/dt = 0$ ، بين أن معادلة السرعة هي:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{2k_1k_2[O_3]^2}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}.$$

تحفّز الفريونات أحد مسارات تحطّم الأوزون ($2 O_3 \rightarrow 3 O_2$) في الطبقات العليا من الغلاف الجوي. فعلى سبيل المثال، عندما ينتقل CCl_2F_2 (فريون-12) إلى الطبقات العليا من الغلاف الجوي، قد ينتج عن التحلل الضوئي لـ CCl_2F_2 بفعل الأشعة فوق البنفسجية ذرات Cl وفقاً للتفاعل الآتي:



7.4 يمكن لذرة الكلور أن تعمل حفّازاً لتحطّم الأوزون. وتُقدَّر الخطوة الأولى البطيئة لآلية محفّزة بـ Cl على النحو الآتي:



بافتراض أن الآلية تتكوّن من خطوتين، اقترح الخطوة الثانية فيها.

7.5 تبلغ طاقة التنشيط لتحطّم الأوزون المحفّز بـ Cl مقدار 2.1 kJ mol^{-1} ، بينما تبلغ طاقة التنشيط للتفاعل في غياب الحفّاز 14.0 kJ mol^{-1} . قدّر نسبة ثابت سرعة التفاعل المحفّز إلى ثابت سرعة التفاعل غير المحفّز عند $25^\circ C$. افترض أن عامل التردد متماثل في كلا التفاعلين.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

7.1 •

$$\begin{aligned} \frac{d[O_3]}{dt} &= -k_1[O_3] + k_{-1}[O][O_2] - k_2[O_3][O], \\ \frac{d[O_2]}{dt} &= k_1[O_3] - k_{-1}[O][O_2] + 2k_2[O_3][O], \\ \frac{d[O]}{dt} &= k_1[O_3] - k_{-1}[O][O_2] - k_2[O_3][O]. \end{aligned}$$

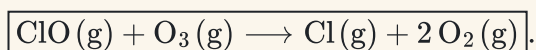
7.2 • بإلغاء سرعتي التفاعل الأمامي والعكسي عند الاتزان إلغاءاً حرفياً،

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{k_1k_2}{k_{-1}} \frac{[O_3]^2}{[O_2]}.$$

7.3 •

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{2k_1k_2[O_3]^2}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}.$$

7.4 •



$$\frac{k_{\text{cat}}}{k_{\text{uncat}}} \approx 1.2 \times 10^2$$

—وهي نسبة بلا أبعاد تساوي تقريباً 120.

الحل

تُعرَّف الأنواع الكيميائية الواردة في الآلية أدناه.

الصيغة	الاسم	SMILES
O ₃	الأوزون	O=[O+][O-]
O ₂	ثنائي الأكسجين	O=O
O	ذرة الأكسجين	[O]
Cl	ذرة الكلور	[Cl]
ClO	جذر أحادي أكسيد الكلور	Cl[O]
CCl ₂ F ₂	ثنائي كلورو ثنائي فلورو الميثان (فريون-12)	FC(F)(Cl)Cl
CF ₂ Cl	جذر كلورو ثنائي فلورو الميثيل	F[C](F)Cl

يمثل ترميز SMILES للأوزون إحدى البنى المساهمة في الرنين؛ أما الجزيء الفعلي فمُنحن، وروابط الأكسجين-الأكسجين فيه متكافئة. ولا تحدّد ترميزات SMILES هذه حالات اللف المغزلي الإلكتروني، بما فيها الحالة الأرضية الثلاثية لثنائي الأكسجين. ويتضمن التحلل الضوئي الموضّح في التفاعل (3) انشطاراً متماثلاً لرابطة الكربون-الكلور، بحيث ينتقل إلكترون واحد من إلكتروني الرابطة إلى كل شظية جذرية.

7.1

للتفاعلات الأولية



نعرف معدلات حدوث التفاعلات

$$v_1 = k_1[\text{O}_3], \quad v_{-1} = k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2], \quad v_2 = k_2[\text{O}_3][\text{O}].$$

كل حدوث للخطوة (1) في الاتجاه الأمامي يستهلك جزيئاً واحداً من الأوزون وينتج ذرة أكسجين واحدة وجزيئاً واحداً من ثنائي الأكسجين. ويكون لحدوثها في الاتجاه العكسي آثار معاكسة. وكل حدوث للخطوة (2) يستهلك جزيئاً واحداً من الأوزون وذرة أكسجين واحدة وينتج جزيئين من ثنائي الأكسجين. لذلك،

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{O}_3]}{dt} &= -v_1 + v_{-1} - v_2, \\ \frac{d[\text{O}_2]}{dt} &= v_1 - v_{-1} + 2v_2, \\ \frac{d[\text{O}]}{dt} &= v_1 - v_{-1} - v_2. \end{aligned}$$

يعطي التعويض المعادلات الثلاث بصيغتها الموسّعة الواردة في الإجابات.

وللتحقق من توازن الذرات،

$$\frac{d}{dt}(3[\text{O}_3] + 2[\text{O}_2] + [\text{O}]) = 0.$$

إذا عبّر عن التراكيز بوحدة mol L⁻¹، فإن وحدة k₁ هي s⁻¹، بينما وحدة كل من k₋₁ و k₂ هي L mol⁻¹ s⁻¹.

7.2

عند الاتزان في الخطوة (1)،

$$k_1[\text{O}_3] = k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2],$$

ومن ثم

$$K_c = \frac{[\text{O}][\text{O}_2]}{[\text{O}_3]} = \frac{k_1}{k_{-1}}, \quad [\text{O}]_{\text{eq}} = \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2]}.$$

بتطبيق الإلغاء الحرفي عند الاتزان $v_1 = v_{-1}$ على معادلة موازنة الأوزون في 7.1 نحصل على

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = v_2 = k_2[\text{O}_3][\text{O}]_{\text{eq}}.$$

وعليه،

$$\boxed{-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{O}_3]^2}{k_{-1} [\text{O}_2]}}.$$

هذا التعبير من الرتبة الثانية بالنسبة إلى الأوزون، ويتناسب عكسياً مع القوة الأولى لتركيز ثنائي الأكسجين. ويختلف الإلغاء عند الاتزان المستخدم هنا عن شرط الحالة المستقرة المفروض فيما يأتي.

7.3

شرط الحالة المستقرة لذرات الأكسجين هو

$$0 = \frac{d[\text{O}]}{dt} = k_1[\text{O}_3] - (k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3])[\text{O}].$$

وبناءً على ذلك،

$$[\text{O}]_{\text{ss}} = \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]}.$$

يمكن كتابة الشرط نفسه على الصورة

$$v_1 - v_{-1} = v_2.$$

وبالتعويض بذلك في معادلة موازنة الأوزون،

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = v_1 - v_{-1} + v_2 = 2v_2.$$

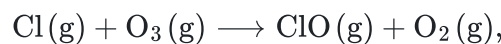
إن،

$$\boxed{-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = 2k_2[\text{O}_3][\text{O}]_{\text{ss}} = \frac{2k_1 k_2 [\text{O}_3]^2}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]}}.$$

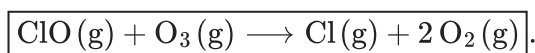
يرجع العامل اثنان إلى التكافؤ الكيميائي: فالخطوة (2) تستهلك جزيئاً واحداً من الأوزون، بينما يستهلك التفاعل الصافي في الاتجاه الأمامي عبر الخطوة (1) جزيئاً آخر من الأوزون لتعويض ذرة الأكسجين المستهلكة في الخطوة (2).

7.4

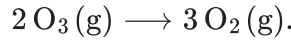
يجب أن تستهلك الخطوة الثانية وسيط أحادي أكسيد الكلور، وأن تجدد حفّاز الكلور، وأن تُكمل التفاعل الكلي $2 \text{O}_3 \longrightarrow 3 \text{O}_2$. بطرح الخطوة الأولى المعطاة،



من التفاعل الكلي المطلوب نحصل على



بجمع هاتين الخطوتين يُلغى كل من Cl و ClO، ويتبقى



تحافظ الخطوة المقترحة على ذرة كلور واحدة وأربع ذرات أكسجين. ويتجدد الكلور، ولذلك فهو الحفّاز؛ أما أحادي أكسيد الكلور فيتكوّن ثم يُستهلك لاحقاً، ولذلك فهو وسيط.

7.5

معادلة أرهينيوس هي

$$k = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right).$$

وبما أن عاملي التردد مفترضان متساويين،

$$\frac{k_{\text{cat}}}{k_{\text{uncat}}} = \exp \left(\frac{E_{a,\text{uncat}} - E_{a,\text{cat}}}{RT} \right).$$

فرق طاقتي التنشيط ودرجة الحرارة هما

$$\Delta E_a = (14.0 - 2.1) \text{ kJ mol}^{-1} = 11900 \text{ J mol}^{-1},$$

$$T = 25 + 273.15 = 298.15 \text{ K}.$$

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

$$\frac{k_{\text{cat}}}{k_{\text{uncat}}} = \exp \left[\frac{11900 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} \right] = e^{4.8007} = 121.6.$$

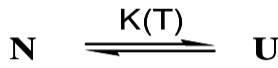
لذلك،

$$\boxed{\frac{k_{\text{cat}}}{k_{\text{uncat}}} \approx 1.2 \times 10^2}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 8: طي البروتين

توجد معظم البروتينات عادةً في شكلين فقط، هما الشكل الطبيعي (N) والشكل غير المطوي (U) عند تمسخها حرارياً أو كيميائياً، دون وجود تراكيز يُعتد بها من حالات وسيطة مستقرة أخرى في اتزان مع الشكلين الطبيعي وغير المطوي. ويمكن وصف اتزان الطي والانبساط لهذه البروتينات بالمعادلة الكيميائية البسيطة الآتية:



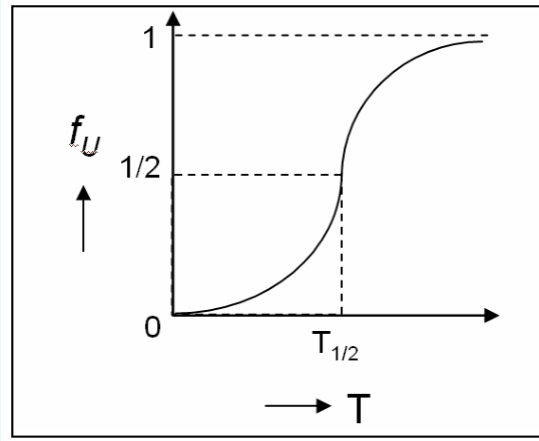
حيث يشير N و U إلى الحالة المطوية (الحالة الطبيعية) والحالة غير المطوية (الحالة المتسخة) للبروتين، على الترتيب. ويمثل $K(T)$ ثابت اتزان العملية عند درجة الحرارة المطلقة T .

8.1 ما ثابت اتزان العملية عندما توجد الحالتان الطبيعية والمتسخة بنسب متساوية عند الاتزان؟

8.2 ما التغير في الطاقة الحرة القياسية للعملية ($\Delta G^\circ(T)$) عندما توجد الحالتان الطبيعية والمتسخة بنسب متساوية عند الاتزان؟ عبّر عن إجابتك بوحدة النظام الدولي.

8.3 إذا كان $(C_N)_{\text{eq}}$ و $(C_U)_{\text{eq}}$ يمثلان تركيزي N و U في المحلول عند الاتزان، على الترتيب، وكان C هو التركيز الكلي للبروتين، فإن كسر البروتين الكلي الموجود في الحالة غير المطوية عند الاتزان يُعطى بالعلاقة $f_U = (C_U)_{\text{eq}}/C$. استنتج تعبيراً عن f_U بدلالة ثابت الاتزان K . بيّن جميع خطوات الحل في ورقة الإجابة.

عندما يتمسخ بروتين برفع درجة حرارة المحلول، يزداد كسر البروتين غير المطوي مع درجة الحرارة، كما هو موضح في الشكل الآتي.



تُحدّد نقطة منتصف منحنى التمسح بالعلاقتين $T = T_{1/2}$ و $f_U = \frac{1}{2}$. وغالباً ما تُسمّى درجة الحرارة الأخيرة درجة حرارة التمسح. وعند درجات حرارة أعلى من $T_{1/2}$ ، يزداد f_U فوق $\frac{1}{2}$ ، أما عند درجات حرارة أدنى من $T_{1/2}$ ، فينخفض f_U إلى أقل من $\frac{1}{2}$.

8.4 ما إشارة $\Delta G^\circ(T)$ عند درجات حرارة أدنى من $T_{1/2}$ وأعلى منها؟ اختر إجابتك من الخيارات الآتية.

(a) سالبة عند درجات حرارة أدنى من $T_{1/2}$ وأعلى منها.

(b) موجبة عند درجات حرارة أدنى من $T_{1/2}$ وأعلى منها.

(c) موجبة عند درجات حرارة أدنى من $T_{1/2}$ ، ولكنها سالبة عند درجات حرارة أعلى منها.

(d) سالبة عند درجات حرارة أدنى من $T_{1/2}$ ، ولكنها موجبة عند درجات حرارة أعلى منها..

8.5 كيف يتغير التغير في طاقة غيبس الحرة القياسية للعملية عندما تكون درجة الحرارة (i) أخذة في الارتفاع فوق $T_{1/2}$ و (ii) أخذة في الانخفاض دون $T_{1/2}$ ؟ اختر إجابتك من الخيارات الآتية.

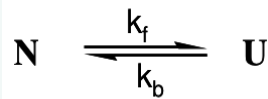
(a) ينخفض في كلتا الحالتين.

(b) يرتفع في كلتا الحالتين.

(c) يرتفع فوق $T_{1/2}$ ، ولكنه ينخفض دون $T_{1/2}$.

(d) ينخفض فوق $T_{1/2}$ ، ولكنه يرتفع دون $T_{1/2}$.

أصبحت حركية انبساط البروتين وإعادة طيه مؤخراً مجالاً للدراسة المكثفة. ويمكننا إعادة كتابة المعادلة الكيميائية للعملية على النحو الآتي:



حيث يمثل k_f و k_b ثابتي سرعة التفاعل الأمامي والعكسي، على الترتيب، بافتراض أن العمليتين الأمامية والعكسية خطوتان أوليتان تتبعان حركية من الرتبة الأولى.

8.6 بالنسبة إلى المعادلة الكيميائية البسيطة والخطوات الحركية الأولية المستخدمة لوصف عملية طي البروتين وانبساطه المبينة أعلاه، ما العلاقة بين ثابت الاتزان K وثابتي السرعة k_f و k_b ؟

8.7 اشتق قانون سرعة للعملية الكلية، أي dC_U/dt بدلالة ثوابت السرعة C_U و $(C_U)_{eq}$ فقط.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 8.1: $K = 1$ ، بلا أبعاد.

• 8.2: $\Delta G^\circ(T) = 0 \text{ J mol}^{-1}$.

• 8.3: $f_U = \frac{K}{1 + K}$.

• 8.4: (c) — موجبة دون $T_{1/2}$ ، وسالبة فوق $T_{1/2}$.

• 8.5: (d) — بالنسبة إلى قيمته عند $T_{1/2}$ ، ينخفض ΔG° بالتسخين فوق نقطة المنتصف، ويرتفع بالتبريد دونها.

• 8.6: $K = \frac{k_f}{k_b}$.

• 8.7: $\frac{dC_U}{dt} = (k_f + k_b)[(C_U)_{eq} - C_U]$.

الحل

في جميع ما يأتي، تكون العملية الأمامية هي الانبساط، $N \rightarrow U$. ويشير الرمز إلى التشكلين الطبيعي وغير المطوي للبروتين نفسه. ولم تُحدّد بنيته الجزيئية، لذلك لا يمكن إسناد تمثيل SMILES فريد إليه؛ كما أن تمثيل SMILES المعتاد لا يصف تشكل الطي.

8.1

لاتزان الحالتين $N \rightleftharpoons U$ ، يكون ثابت الاتزان في نموذج التراكيز المستخدم هنا هو

$$K(T) = \frac{(C_U)_{eq}}{(C_N)_{eq}}.$$

تعني النسب المتساوية تساوي التراكيز، مما يعطي

$$K(T) = 1.$$

هذه النسبة، ومن ثم K ، بلا أبعاد.

8.2

ترتبط طاقة غيبس القياسية للتفاعل وثابت الاتزان بالعلاقة

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

باستخدام $K = 1$ ،

$$\Delta G^\circ(T) = -RT \ln 1 = 0 \text{ J mol}^{-1}.$$

8.3

يعطي انحفاظ التركيز الكلي للبروتين

$$C = (C_N)_{eq} + (C_U)_{eq}.$$

بما أن

$$(C_U)_{eq} = K(C_N)_{eq},$$

فإن الكسر غير المطوي هو

$$\begin{aligned}
 f_U &= \frac{(C_U)_{eq}}{(C_N)_{eq} + (C_U)_{eq}} \\
 &= \frac{K(C_N)_{eq}}{(1 + K)(C_N)_{eq}} \\
 &= \boxed{\frac{K}{1 + K}}.
 \end{aligned}$$

وبصورة مكافئة،

$$K = \frac{f_U}{1 - f_U}.$$

8.4

عند درجات حرارة دون نقطة منتصف التمسح،

$$f_U < \frac{1}{2} \implies K = \frac{f_U}{1 - f_U} < 1.$$

إن $\ln K < 0$ ، وبما أن $R, T > 0$ ،

$$\Delta G^\circ(T) = -RT \ln K > 0.$$

وعند درجات حرارة فوق نقطة المنتصف،

$$f_U > \frac{1}{2} \implies K > 1 \implies \Delta G^\circ(T) < 0.$$

لذلك تكون الإجابة (c):

$$\boxed{\begin{cases} \Delta G^\circ(T) > 0, & T < T_{1/2}, \\ \Delta G^\circ(T) = 0, & T = T_{1/2}, \\ \Delta G^\circ(T) < 0, & T > T_{1/2}. \end{cases}}$$

8.5

عند $T_{1/2}$ ، يعطي تساوي أعداد الجزيئات في الحالتين $K = 1$ و $\Delta G^\circ = 0$.

(i) يزيد التسخين فوق $T_{1/2}$ الكسر غير المطوي، مما يعطي $K > 1$. وبالتالي، يصبح $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ سالباً: أي إنه ينخفض عن قيمته عند نقطة المنتصف.

(ii) يقلل التبريد دون $T_{1/2}$ الكسر غير المطوي، مما يعطي $K < 1$. وبالتالي، يصبح ΔG° موجباً: أي إنه يرتفع عن قيمته عند نقطة المنتصف.

إذن الخيار المقصود هو

$$\boxed{(d)}.$$

8.6

سرعتا التفاعلين الأمامي والعكسي من الرتبة الأولى هما

$$r_f = k_f C_N, \quad r_b = k_b C_U.$$

عند الاتزان تتساوى هاتان السرعتان:

$$k_f (C_N)_{eq} = k_b (C_U)_{eq}.$$

بإعادة الترتيب،

$$\boxed{K = \frac{(C_U)_{eq}}{(C_N)_{eq}} = \frac{k_f}{k_b}}.$$

لكلا ثابتي السرعة من الرتبة الأولى الوحدة s^{-1} في النظام الدولي، لذا فإن نسبتهما بلا أبعاد.

8.7

عند درجة حرارة ثابتة، تكون السرعة الصافية لتكوّن البروتين غير المطوي هي

$$\frac{dC_U}{dt} = k_f C_N - k_b C_U.$$

يبقى التركيز الكلي للبروتين محفوظاً:

$$C_N + C_U = C.$$

بالتعويض عن $C_N = C - C_U$ ،

$$\frac{dC_U}{dt} = k_f C - (k_f + k_b) C_U.$$

عند الاتزان تنعدم المشتقة، ومن ثم

$$k_f C = (k_f + k_b) (C_U)_{eq}.$$

يعطي حذف C قانون السرعة المطلوب:

$$\boxed{\frac{dC_U}{dt} = (k_f + k_b) [(C_U)_{eq} - C_U]}.$$

يتنبأ هذا القانون على نحو صحيح بزيادة C_U عندما يكون أدنى من قيمته عند الاتزان، وبانخفاضه عندما يكون أعلى منها. وعندما تكون التراكيز بوحدة mol m^{-3} ، تكون وحدة السرعة $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.