

IChO 2006

المسائل النظرية والحلول · غيونغسان، كوريا · 11 مسألة نظرية مع حلول كاملة

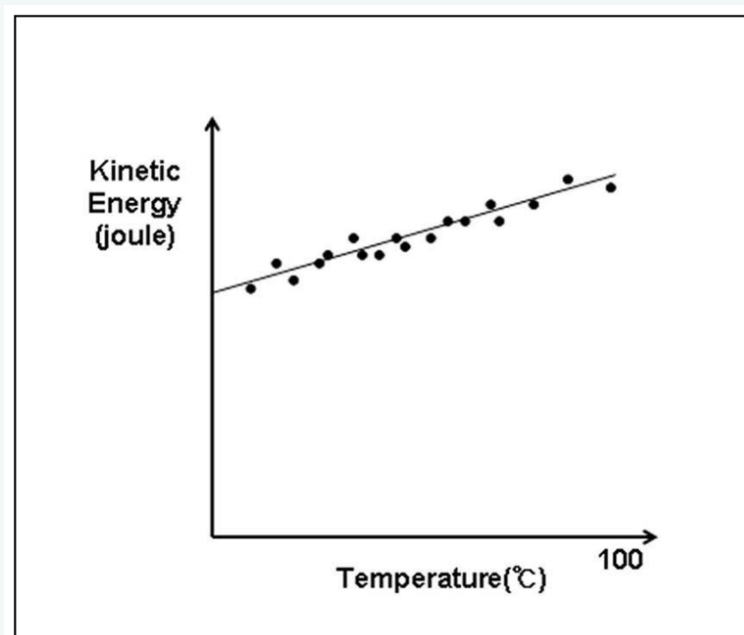
eulersolve.org/icho/2006/

المسألة 1: عدد أفوغادرو

تنتشر قطيرات ماء كروية في غاز الأرجون. عند 27°C ، يبلغ قطر كل قطيرة 1.0 ميكرومتر، وتتعرض لتصادمات مع ذرات الأرجون. افترض أن التصادمات بين القطيرات لا تحدث. وُجد أن الجذر التربيعي لمتوسط مربع سرعة هذه القطيرات يساوي 0.50 cm s^{-1} عند 27°C . وتبلغ كثافة قطيرة الماء 1.0 g cm^{-3} .

1.1 احسب متوسط الطاقة الحركية ($mv^2/2$) لهذه القطيرة عند 27°C . يُعطى حجم الكرة بالعلاقة $(4/3)\pi r^3$ ، حيث r هو نصف القطر.

إذا تغيرت درجة الحرارة، فسيغير أيضاً حجم القطيرة وسرعتها. وقد وُجد أن متوسط الطاقة الحركية للقطيرة بين 0°C و 100°C يتغير خطياً بدلالة درجة الحرارة. افترض أن هذه العلاقة تبقى خطية تحت 0°C .



عند الاتزان الحراري، يكون متوسط الطاقة الحركية متساوياً بغض النظر عن كتل الجسيمات (مبرهنة التوزيع المتساوي للطاقة).

تبلغ السعة الحرارية النوعية عند حجم ثابت لغاز الأرجون (وزنه الذري 40) $0.31\text{ J g}^{-1}\text{ K}^{-1}$.

1.2 احسب عدد أفوغادرو دون استخدام قانون الغاز المثالي أو ثابت الغازات أو ثابت بولتزمان.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 1.1: $\overline{E_k} = 6.5 \times 10^{-21}\text{ J}$ لكل قطيرة.

• 1.2: $N_A = 5.7 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$.

الحل

1.1

نصف قطر القطيرة وكثافتها بوحدة النظام الدولي هما

$$r = \frac{1.0 \times 10^{-6}}{2} = 5.0 \times 10^{-7} \text{ m}, \quad \rho = 1.0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}.$$

ومن ثم فإن كتلتها هي

$$m = \rho \frac{4\pi r^3}{3} = (1.0 \times 10^3) \frac{4\pi}{3} (5.0 \times 10^{-7})^3 = 5.236 \times 10^{-16} \text{ kg}.$$

الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة هو

$$v_{\text{rms}} = 0.50 \text{ cm s}^{-1} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}.$$

بما أن $v_{\text{rms}}^2 = \langle v^2 \rangle$ ، فإن متوسط الطاقة الحركية الانتقالية هو

$$\begin{aligned} \overline{E_k} &= \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m v_{\text{rms}}^2 \\ &= \frac{1}{2} (5.236 \times 10^{-16}) (5.0 \times 10^{-3})^2 \\ &= 6.545 \times 10^{-21} \text{ J}. \end{aligned}$$

بالتقريب إلى رقمين معنويين،

$$\boxed{\overline{E_k} = 6.5 \times 10^{-21} \text{ J}}.$$

1.2

في المعالجة الكلاسيكية المستخدمة في هذه المسألة، يصل متوسط الطاقة الحركية الانتقالية بالاستقراء إلى الصفر عند الصفر المطلق. وبناءً على ذلك، تأخذ العلاقة الخطية المذكورة مع درجة الحرارة الصورة

$$\overline{E_k} = aT,$$

حيث T هي درجة الحرارة المطلقة. عند 27°C ،

$$T_0 = 300.15 \text{ K},$$

ومن ثم فإن الزيادة في الطاقة لكل جسيم لكل كلفن هي

$$a = \frac{d\overline{E_k}}{dT} = \frac{\overline{E_k}(T_0)}{T_0} = \frac{6.545 \times 10^{-21}}{300.15} = 2.181 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}.$$

وفقاً لمبدأ التوزيع المتساوي للطاقة المذكور، يكون متوسط الطاقة الحركية الانتقالية لذرة الأرجون مساوياً لمتوسط الطاقة الحركية الانتقالية لقطيرة عند درجة الحرارة نفسها. لذا تنطبق قيمة a نفسها على كل ذرة أرجون.

الأرجون غاز أحادي الذرة، لذا فإن طاقته الحرارية في هذه المعالجة الكلاسيكية هي طاقة حركية انتقالية. وعند حجم ثابت، تكون السعة الحرارية المولية بالتالي

$$C_{V,m} = \frac{dU_m}{dT} = N_A \frac{d\overline{E_k}}{dT} = N_A a.$$

من السعة الحرارية النوعية المعطاة نحصل على

$$C_{V,m} = (0.31 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1})(40 \text{ g mol}^{-1}) = 12.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

ومن ثم

$$\begin{aligned}
N_A &= \frac{C_{V,m}}{a} = \frac{C_{V,m}T_0}{E_k(T_0)} \\
&= \frac{(12.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(300.15 \text{ K})}{6.545 \times 10^{-21} \text{ J}} \\
&= 5.687 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.
\end{aligned}$$

بالتقريب إلى رقمين معنويين،

$$N_A = 5.7 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

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

المسألة 2: الكشف عن الهيدروجين

الهيدروجين واسع الانتشار في الكون. وتقوم الحياة في الكون في نهاية المطاف على الهيدروجين.

2.1 يوجد في الكون نحو 1×10^{23} نجم. افترض أنها تشبه شمسنا (نصف القطر، km 700,000؛ الكثافة، 1.4 g cm^{-3} ؛ $3/4$ هيدروجين و $1/4$ هيليوم بالكتلة). قدّر عدد البروتونات الموجودة في نجوم الكون إلى رقم معنوي واحد.

في عشرينيات القرن العشرين، اكتشفت سيسيليا باين، من خلال التحليل الطيفي لضوء النجوم، أن الهيدروجين هو العنصر الأكثر وفرة في معظم النجوم.

2.2 يخضع الانتقال الإلكتروني في ذرة الهيدروجين للعلاقة $\Delta E(n_i \rightarrow n_f) = -C(1/n_f^2 - 1/n_i^2)$ ، حيث n هو عدد الكم الرئيسي، و C ثابت. وللكشف عن الانتقال $\Delta E(3 \rightarrow 2)$ nm 656.3 في سلسلة بالمر، يجب أولاً إثارة الإلكترون الموجود في الحالة الأرضية لذرة الهيدروجين إلى الحالة $n = 2$. احسب الطول الموجي (بوحدة nm) لخط الامتصاص في ضوء النجوم الموافق للانتقال $\Delta E(1 \rightarrow 2)$.

2.3 وفقاً لقانون فين، يُعطى الطول الموجي (λ) الموافق لشدة الضوء العظمى المنبعث من جسم أسود عند درجة حرارة T بالعلاقة $\lambda T = 2.9 \times 10^{-3} \text{ m K}$. احسب درجة حرارة سطح نجم تبلغ شدة إشعاعه بوصفه جسماً أسود ذروتها عند الطول الموجي الموافق لإثارة الهيدروجين $n = 1 \rightarrow n = 2$.

تنقسم الحالة الأرضية للهيدروجين إلى مستويين فائقي الدقة بسبب التأثير بين العزم المغناطيسي للبروتون والعزم المغناطيسي للإلكترون. في عام 1951، اكتشف بورسيل خطأ طيفياً عند 1420 MHz ناتجاً عن الانتقال فائق الدقة للهيدروجين في الفضاء بين النجوم.

2.4 لا يمكن إثارة الهيدروجين في الفضاء بين النجوم إلكترونياً بواسطة ضوء النجوم. ومع ذلك، يمكن لإشعاع الخلفية الكونية، المكافئ لدرجة حرارة 2.7 K، أن يحدث الانتقال فائق الدقة. احسب درجة حرارة جسم أسود توافق ذروة شدة إشعاعه الانتقال عند 1420 MHz.

2.5 ولّد فين أيونات الهيدروجين بإحداث تفريغ كهربائي في غاز الهيدروجين عند ضغط منخفض جداً، وحدّد قيمة e/m ، التي تبين أنها الأعلى بين الغازات المختلفة التي اختبرها. في عام 1919، قذف رذرفورد النيتروجين بجسيمات ألفا، ولاحظ انبعاث جسيم موجب الشحنة تبين أنه أيون الهيدروجين الذي رصده فين. سمّى رذرفورد هذا الجسيم «البروتون». املأ الفراغ.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **2.1:** بروتون في النجوم 1×10^{80} ، بما في ذلك البروتونات الموجودة داخل نوى الهيليوم.

• **2.2:** 121.5 nm، وهو الطول الموجي للامتصاص في خط ليمان- α .

- 2.3: $2.4 \times 10^4 \text{ K}$.
- 2.4: $1.4 \times 10^{-2} \text{ K}$ ، باستخدام الصيغة المعطاة لقانون فين بدلالة الطول الموجي.
- 2.5: ${}^{14}_7\text{N} + {}^4_2\text{He} \rightarrow {}^{17}_8\text{O} + {}^1_1\text{H}$. الجسم المنبعث هو بروتون، أي كاتيون الهيدروجين-1، $[+1\text{H}]$.

الحل

2.1

لإجراء هذا التقدير، اعتبر الهيدروجين هيدروجين-1 والهيليوم هيليوم-4، بكتلتين موليتين تقريبيتين قدرهما 1 g mol^{-1} و 4 g mol^{-1} ، على الترتيب. استخدم $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

نصف قطر كل نجم هو

$$R = 700,000 \text{ km} = 7.00 \times 10^{10} \text{ cm}.$$

ومن ثم فإن كتلته هي

$$\begin{aligned} M_{\star} &= \rho \frac{4\pi R^3}{3} \\ &= (1.4 \text{ g cm}^{-3}) \frac{4\pi}{3} (7.00 \times 10^{10} \text{ cm})^3 \\ &= 2.011 \times 10^{33} \text{ g}. \end{aligned}$$

تحتوي كل نواة هيدروجين على بروتون واحد، وتحتوي كل نواة هيليوم على بروتونين. لذا فإن عدد البروتونات في كل نجم هو

$$\begin{aligned} N_{p,\star} &= \frac{(3/4)M_{\star}}{1 \text{ g mol}^{-1}} N_A + 2 \frac{(1/4)M_{\star}}{4 \text{ g mol}^{-1}} N_A \\ &= (2.011 \times 10^{33} \text{ g}) (0.75 + 0.125) \frac{6.022 \times 10^{23}}{\text{g}} \\ &= 1.060 \times 10^{57}. \end{aligned}$$

وبالضرب في عدد النجوم نحصل على

$$N_{p,\text{universe}} = (1 \times 10^{23})(1.060 \times 10^{57}) = 1.060 \times 10^{80}.$$

وبالتقريب إلى رقم معنوي واحد،

$$N_{p,\text{universe}} = 1 \times 10^{80}.$$

2.2

التغير في طاقة الذرة في انتقال الانبعاث $3 \rightarrow 2$ هو

$$\Delta E_{3 \rightarrow 2} = -C \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) = -\frac{5C}{36}.$$

ومن ثم تكون للفوتون المنبعث طاقة موجبة مقدارها

$$\frac{hc}{\lambda_{32}} = \frac{5C}{36}.$$

أما في الامتصاص من $n = 1$ إلى $n = 2$ ،

$$\Delta E_{1 \rightarrow 2} = -C \left(\frac{1}{4} - 1 \right) = \frac{3C}{4} = \frac{hc}{\lambda_{12}}.$$

بأخذ النسبة تُختزل h و c و C :

$$\frac{\lambda_{32}}{\lambda_{12}} = \frac{3/4}{5/36} = \frac{27}{5}.$$

وعليه،

$$\lambda_{12} = \frac{5}{27}(656.3 \text{ nm}) = 121.537 \dots \text{ nm},$$

ومن ثم

$$\boxed{\lambda_{12} = 121.5 \text{ nm}}.$$

هذا هو خط لييمان- α في نطاق الأشعة فوق البنفسجية.

2.3

باستخدام الطول الموجي الذي أُوجد في 2.2 وثابت فين المعطى،

$$T = \frac{2.9 \times 10^{-3} \text{ m K}}{121.537 \times 10^{-9} \text{ m}} = 2.3861 \times 10^4 \text{ K}.$$

يحتوي ثابت فين على رقمين معنويين، فنحصل على

$$\boxed{T = 2.4 \times 10^4 \text{ K}}.$$

2.4

حوّل أولاً تردد الانتقال إلى طول موجي، باستخدام $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$:

$$\nu = 1420 \text{ MHz} = 1.420 \times 10^9 \text{ s}^{-1},$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{1.420 \times 10^9 \text{ s}^{-1}} = 0.2111 \text{ m}.$$

هذا هو خط الهيدروجين الذي يبلغ طوله الموجي نحو 21 cm. وتطبيق صيغة قانون فين بدلالة الطول الموجي المعطاة في 2.3،

$$T = \frac{2.9 \times 10^{-3} \text{ m K}}{0.2111 \text{ m}} = 1.374 \times 10^{-2} \text{ K}.$$

إذاً،

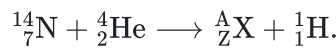
$$\boxed{T = 1.4 \times 10^{-2} \text{ K}}.$$

يظل بإمكان إشعاع الخلفية عند 2.7 K توفير فوتونات بهذا التردد، لأن الجسم الأسود يُصدر إشعاعاً على مدى متصل من الأطوال الموجية.

2.5

جسيم ألفا الساقط هو نواة هيليوم-4، $[4\text{He}+2]$. والبروتون المنبعث هو كاتيون هيدروجين-1، $[+1\text{H}]$.

باعتبار هدف النيتروجين نيتروجين-14، نكتب التفاعل مع نواة متبقية مجهولة:



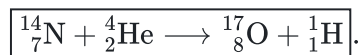
يعطي انحفاظ عدد النوكليونات

$$14 + 4 = A + 1 \quad \Rightarrow \quad A = 17.$$

ويعطي انحفاظ الشحنة النووية

$$7 + 2 = Z + 1 \quad \Rightarrow \quad Z = 8.$$

العدد الذري 8 يخص الأكسجين، لذا فإن النواة المتبقية هي الأكسجين-17. والتفاعل المكتمل هو



يحتوي كلا الطرفين على 18 نوكليوناً وشحنة نووية كلية مقدارها $+9e$. تصف المعادلة تحولاً نووياً؛ ولا تحدّد الأغلفة الإلكترونية أو الروابط الكيميائية.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 3: الكيمياء بين النجمية

يُعتقد أن الكيمياء بين النجمية في مراحلها المبكرة كانت تمهيداً للحياة على الأرض. يمكن أن تتكوّن الجزيئات في الفضاء بفعل تفاعلات غير متجانسة على سطح جسيمات الغبار، التي تُسمّى غالباً حبيبات الجليد بين النجمية (IIGs). تخيّل التفاعل بين ذرات H و C على سطح حبيبة جليد بين نجمية، الذي يُكوّن CH. ويمكن للناتج CH إما أن يُمتزّ عكسياً من السطح، أو أن يواصل التفاعل، عبر الهجرة السطحية، مع ذرات H الممتزة لتكوين CH₂ و CH₃، وهكذا.

بحسب مقدار الطاقة التي «يقفز» بها الجزيء من موقع تثبته، فإنه إما يغادر السطح نهائياً (الامتزاز العكسي)، أو يعود إلى موضع جديد على السطح (الهجرة). ويتبع معدّل الامتزاز العكسي والقفز الانتقالي صيغة أرهينيوس، $k = A \exp(-E/RT)$ ، حيث k هو ثابت سرعة الامتزاز العكسي أو القفز الانتقالي، و A تواتر القفز، و E طاقة التنشيط للعملية المعنية.

3.1 يتبع الامتزاز العكسي لـ CH من سطح حبيبات الجليد بين النجمية حركية من الرتبة الأولى. احسب متوسط زمن مكوث CH على السطح عند 20 K. افترض أن $A = 1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ و $E_{\text{des}} = 12 \text{ kJ mol}^{-1}$.

3.2 انظر في أقصر زمن تستغرقه وحدة واحدة من CH للانتقال من موضعها الابتدائي إلى الجانب المقابل من حبيبة جليد بين نجمية بقفزات انتقالية متتالية. افترض أن طاقة تنشيط الهجرة (E_{mig}) تساوي 6 kJ mol^{-1} ، وأن حبيبة الجليد بين النجمية كرة نصف قطرها $0.1 \mu\text{m}$. تُقدّم كل قفزة انتقالية الجزيء جانبياً بمقدار 0.3 nm . وضّح خطوات حسابك واختر إجابتك من (a) – (e) أدناه.

(a) $t \leq 1 \text{ يوم}$

(b) $10^2 \text{ yr} \leq t \leq 10 \text{ أيام}$

(c) $10^6 \text{ yr} \leq t \leq 10^3 \text{ yr}$

(d) $10^{10} \text{ yr} \leq t \leq 10^7 \text{ yrs}$

(e) $t \geq 10^{11} \text{ yr}$

3.3 انظر في تفاعل CO مع H₂ لتكوين H₂CO. تبلغ طاقة التنشيط على حفّاز فلزي 20 kJ mol^{-1} ، ويتكوّن الفورمالدهيد بمعدل جزيء واحد/ثانية لكل موقع عند 300 K. قدّر معدل تكوّن الفورمالدهيد لكل موقع إذا جرى التفاعل عند 20 K.

3.4 أي مجموعة تضم جميع العبارات الصحيحة؟ ضع دائرة حول اختيار واحد.

(a) تغادر معظم أنواع CH الكيميائية سطح حبيبات الجليد بين النجمية بالامتزاز العكسي قبل أن تصادف متفاعلات أخرى بالهجرة السطحية.

(b) يمكن لحبيبات الجليد بين النجمية أن تساعد في تحوّل الجزيئات البسيطة إلى جزيئات أكثر تعقيداً في الفضاء بين النجمي.

(c) لكي يجري تفاعل على حبيبة جليد بين نجمية بسرعة ملحوظة خلال عمر الكون ($1 \times 10^{10} \text{ yr}$)، يجب أن يكون حاجز طاقة التفاعل معدوماً أو ضئيلاً إلى حد يمكن إهماله.

(a) ☐ (b) ☐ (c) ☐ (a, b) ☐ (a, c) ☐ (b, c) ☐ (a, b, c) ☐

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

3.1 • $\tau \approx 2.2 \times 10^{19} \text{ s} \approx 7.0 \times 10^{11} \text{ yr}$

3.2 • يوماً $57 \approx 4.9 \times 10^6 \text{ s} \approx t$: اختر (b).

3.3 • معدل تكوّن الفورمالدهيد (C=O): $1.8 \times 10^{-49} \text{ site}^{-1} \text{ s}^{-1}$ جزيئات $r_{20} \approx$

3.4 • ضع دائرة حول (b, c)، ضمن نموذج أرهينيوس الحراري المعتمد في المسألة.

الحل

استخدم $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ و $1 \text{ yr} \approx 3.156 \times 10^7 \text{ s}$.

3.1 — متوسط زمن المكوث

النوع الكيميائي المتمزّج هو الميثيلين، CH، وتمثيله بصيغة SMILES هو [CH]. ولا يمثّل هذا الترميز بصيغة SMILES ارتباطه بالحبيبة. في الامتزاز العكسي من الرتبة الأولى، يُعطى احتمال بقاء الجزيء متمزّجاً بعد زمن t بالعلاقة

$$P(t) = e^{-k_{\text{des}} t}.$$

ومن ثم يكون متوسط زمن مكوثه

$$\tau = \int_0^\infty P(t) dt = \frac{1}{k_{\text{des}}}.$$

ثابت سرعة الامتزاز العكسي هو

$$\begin{aligned} k_{\text{des}} &= A \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{RT}\right) \\ &= (1.0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}) \exp\left[-\frac{12000 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(20 \text{ K})}\right] \\ &= 4.55 \times 10^{-20} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

إذاً

$$\tau = \frac{1}{k_{\text{des}}} \approx 2.2 \times 10^{19} \text{ s} \approx 7.0 \times 10^{11} \text{ yr}.$$

هذا هو متوسط العمر؛ أما عمر النصف فيكون $(\ln 2)/k_{\text{des}}$.

3.2 — أقصر زمن للهجرة

استخدم درجة الحرارة وتواتر القفز نفسيهما كما في 3.1. ثابت سرعة الهجرة هو

$$\begin{aligned} k_{\text{mig}} &= (1.0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}) \exp\left[-\frac{6000}{8.314 \times 20}\right] \\ &= 2.13 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

وعليه، فإن متوسط زمن الانتظار لكل قفزة هو

$$\tau_{\text{jump}} = \frac{1}{k_{\text{mig}}} = 4.69 \times 10^3 \text{ s}.$$

أقصر مسار على السطح بين نقطتين متقابلتين على كرة هو نصف دائرة عظمى:

$$L = \pi r = \pi(0.1 \times 10^{-6} \text{ m}) = 3.14 \times 10^{-7} \text{ m}.$$

إذا كانت كل قفزة تُقدّم الجزيء على طول هذا المسار، فإن عدد القفزات المطلوب هو

$$N \approx \frac{L}{\ell} = \frac{3.14 \times 10^{-7} \text{ m}}{0.3 \times 10^{-9} \text{ m}} = 1.05 \times 10^3.$$

ومن ثم فإن تقدير زمن الانتقال على أقصر مسار هو

$$\begin{aligned} t &= N\tau_{\text{jump}} = \frac{N}{k_{\text{mig}}} \\ &\approx 4.91 \times 10^6 \text{ s} \\ &\approx 56.8 \text{ يومًا} \approx 0.156 \text{ yr}. \end{aligned}$$

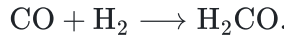
إذاً

$$10^2 \text{ yr.} \leq t \leq 10 \text{ أيام (b) اختر}$$

يفترض هذا التقدير أن جميع القفزات تُقدّم الجزيء نحو النقطة المقابلة. وتتطلب الهجرة العشوائية عمومًا عددًا أكبر من القفزات.

3.3 — تكون الفورمالدهيد عند 20 K

معادلة التفاعل الموزونة هي



الأنواع الكيميائية هي أحادي أكسيد الكربون، CO، $[-\text{C}]\#[\text{O}]$ ؛ والهيدروجين الجزيئي، H_2 ، $[\text{H}][\text{H}]$ ؛ والفورمالدهيد (الميثانال)، H_2CO ، C=O .

بافتراض ثبات طاقة التنشيط والعامل الفعّال السابق للأس في تعبير السرعة عند درجتَي الحرارة، تكون نسبة سرعتين وفق أرهينيوس

$$\frac{r_{20}}{r_{300}} = \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{20 \text{ K}} - \frac{1}{300 \text{ K}} \right) \right].$$

بالتعويض بـ $E_a = 20000 \text{ J mol}^{-1}$ ،

$$\frac{r_{20}}{r_{300}} = \exp \left[-\frac{20000}{8.314} \left(\frac{1}{20} - \frac{1}{300} \right) \right] = e^{-112.26} = 1.76 \times 10^{-49}.$$

بما أن $r_{300} = 1 \text{ s}^{-1} \text{ site}^{-1}$ جزيء،

$$r_{20} \approx 1.8 \times 10^{-49} \text{ s}^{-1} \text{ site}^{-1} \text{ جزيئات}.$$

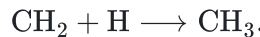
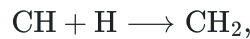
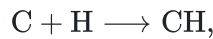
3.4 — تقييم العبارات

(a) خاطئة. الهجرة أسرع بكثير جدًا من الامتزاز العكسي:

$$\frac{k_{\text{mig}}}{k_{\text{des}}} = \exp \left(\frac{E_{\text{des}} - E_{\text{mig}}}{RT} \right) = \exp \left(\frac{6000}{8.314 \times 20} \right) \approx 4.7 \times 10^{15}.$$

لذلك، في غياب التفاعل، يمكن لنوع الميثيلدين الكيميائي أن يقوم في المتوسط بنحو 4.7×10^{15} قفزة انتقالية قبل أن يغادر بالامتزاز العكسي. وتتيح الهجرة فرصًا واسعة لمصادفة متفاعلات أخرى ممتزة.

(b) صحيحة. تحتفظ الحبيبات بالمتفاعلات وتتيح تلاقيها عبر الهجرة السطحية. ويمكن لإضافات الهيدروجين المتتالية أن تُكوّن أنواعًا كيميائية أكثر تعقيدًا:



هنا تُمثّل ذرتا الكربون والهيدروجين بصيغة SMILES بالترميزين [C] و[H]؛ ويُمثّل الميثيلين، CH_2 ، بصيغة SMILES بالترميز [CH2]؛ ويُمثّل جذر الميثيل، CH_3 ، بصيغة SMILES بالترميز [CH3]. تصف هذه المعادلات أنواعًا كيميائية على السطح. ولا تحدّد ترميزات SMILES ارتباطها بالسطح أو تعدّيات لفّها المغزلي.

(c) صحيحة ضمن نموذج التنشيط الحراري المقصود. عند 20 K، حتى الحاجز البالغ 20 kJ mol^{-1} في 3.3 يجعل التفاعل ضئيلاً إلى حد يمكن إهماله على مدى عمر الكون المذكور. ويكون العدد المتوقع لجزيئات الفورمالدهيد المتكوّنة لكل موقع خلال ذلك الزمن

$$r_{20} t_{\text{Universe}} = (1.76 \times 10^{-49} \text{ s}^{-1} \text{ site}^{-1})(10^{10} \times 3.156 \times 10^7 \text{ s}) \\ \approx 5.6 \times 10^{-32} \text{ site}^{-1}.$$

لذلك، تتطلب التفاعلات الكيميائية المنشطة حراريًا، لكي تجري بمعدل ملحوظ، حاجز تفاعل معدومًا أو صغيرًا بما يكفي.

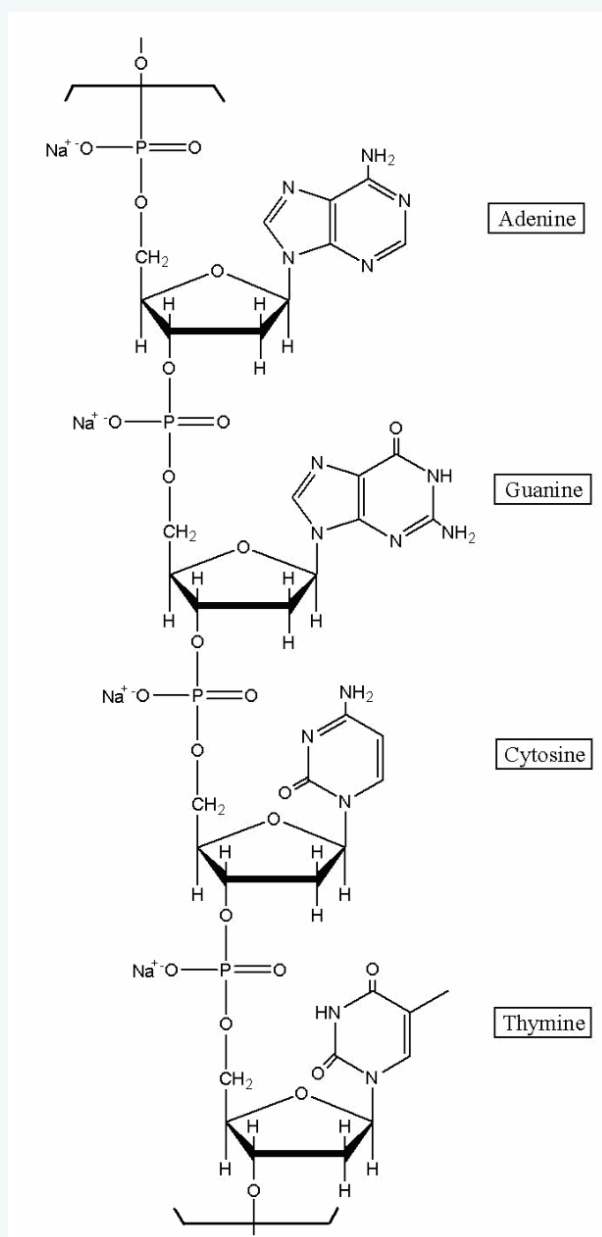
وعليه، ضع دائرة حول

$$(b, c).$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 4: كيمياء الحمض النووي DNA

4.1 في عام 1944، عزل أوزوالد أفري مادة وراثية وأظهر بالتحليل العنصري أنها ملح الصوديوم للحمض النووي الريبي منقوص الأكسجين. يظهر في الشكل مقطع من DNA كتلته الصيغية 1323.72.



بافتراض وجود كميات متساوية بالمولات من القواعد الأربع في DNA، اكتب عدد ذرات H لكل ذرة P. احسب (إلى 3 أرقام معنوية) النسبة المئوية الكتلية النظرية لـ H المتوقعة عند إجراء التحليل العنصري لـ DNA.

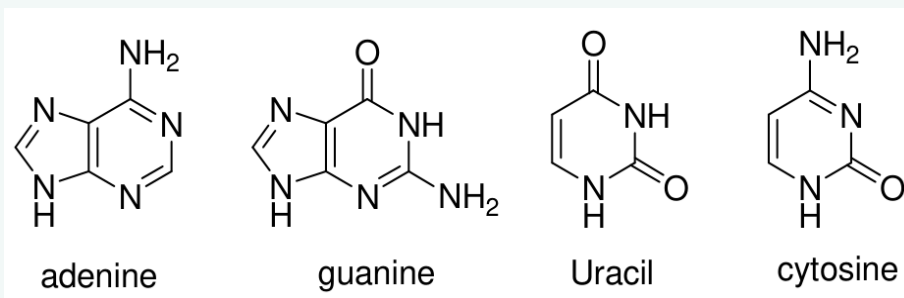
4.2 استخلص تشارغاف القواعد المفصولة وحدد تراكيزها بقياس امتصاصية الأشعة فوق البنفسجية. واستخدم قانون بير-لامبرت للحصول على التركيز المولي. اكتشف تشارغاف النسب المولية التالية للقواعد في DNA:

الأدينين إلى الغوانين = 1.43	الثايمين إلى السيتوسين = 1.43
الأدينين إلى الثايمين = 1.02	الغوانين إلى السيتوسين = 1.02

أوحى اكتشاف تشارغاف بأن القواعد قد توجد على هيئة أزواج في DNA. وذكر واتسون وكريك في بحثهما الشهير المنشور عام 1953 في مجلة *Nature*: «لم يغيب عن ملاحظتنا أن الاقتران النوعي الذي افترضناه يوحي مباشرة بألية محتملة لنسخ المادة الوراثية». ارسـم تراكيب أزواج القواعد النوعية الموجودة في DNA. بيّن الروابط الهيدروجينية. احذف العمود الفقري السكري الفوسفاتي.

4.3 يمكن أن تحدث طفرة من خلال اقتران القواعد على نحو مختلف عما سبق. ارسم تراكيب أي ثلاثة أزواج بديلة من القواعد.

4.4 أثبتت في المختبر إمكانية تكوّن قواعد البيورين والبيريميدين في الغلاف الجوي للأرض قبل نشوء الحياة، انطلاقاً من HCN و NH₃ و H₂O. اكتب الحد الأدنى لعدد جزيئات HCN و H₂O اللازمة لتكوين المركبات التالية.



نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- **4.1: 11.25** ذرة هيدروجين لكل ذرة فوسفور؛ محتوى الهيدروجين النظري **3.43%** بالكتلة.
- **4.2: الأدينين-الثايمين،** برابطتين هيدروجينيتين، والغوانين-السيتوسين، بثلاث روابط هيدروجينية. ترد أدناه التراكيب والتعيينات الدقيقة للروابط الهيدروجينية.
- **4.3:** ثلاثة أمثلة هي أزواج الغوانين-الثايمين المتمايلة، والأدينين-الإيميني-السيتوسين، والغوانين-الأدينين، ولكل منها الرابطتان الهيدروجينيتان المحددتان أدناه.
- **4.4:** الحد الأدنى لعدد الجزيئات لكل جزيء من القاعدة:

القاعدة	HCN	H ₂ O
الأدينين	5	0
الغوانين	5	1
اليوراسيل	4	2
السيتوسين	4	1

الحل

4.1 — محتوى الهيدروجين في ملح الصوديوم لـ DNA

التركيب المصوّر هو مقطع داخلي من ملح الصوديوم لـ DNA ذو التسلسل 3'-AGCT-5'. وتمثيل SMILES لهذا الجزء من السلسلة، بما يشمل الكيمياء الفراغية للسكر وأيونات الصوديوم المقابلة، هو:

```
P(=O)([O-])OC[C@H]1O[C@@H](n2cnc3c(N)ncnc32)C[C@@H]1OP(=O)([O-])OC[C@H]1O[C@@H](n2cnc3c(=O)[nH]c(N)nc32)C[C@@H]1OP(=O)([O-])OC[C@H]1O[C@@H](n2ccc(N)nc2=O)C[C@@H]1OP(=O)([O-])OC[C@H]1O[C@@H](n2cc(C)c(=O)[nH]c2=O)C[C@@H]1O*. [Na+].[Na+].[Na+].[Na+]
```

تمثل العلامة * الأولى ذرة الأكسجين عند الموضع 3' من الوحدة السابقة، وتمثل الأخيرة ذرة فوسفور الفوسفات التالية. تقع هذه الرموز النائية خارج المقطع المشمول في العدّ.

تحتوي كل وحدة سكرية على سبع ذرات هيدروجين مرتبطة بالكربون: واحدة، واثنان، وواحدة، واثنان عند C1' و C2' و C3' و C4' و C5'، على الترتيب. ولا تسهم مجموعات فوسفوديستر الصوديوم الداخلية بأي ذرات هيدروجين إضافية.

تحتوي كل قاعدة مرتبطة على ذرة هيدروجين أقل من القاعدة الحرة المناظرة لها، لأن ارتباطها الغليكوسيدي يحل محل ذرة هيدروجين في رابطة N-H.

القاعدة المرتبطة	ذرات الهيدروجين على القاعدة	ذرات الهيدروجين على السكر	المجموع
الأدينين	4	7	11
الغوانين	4	7	11
السييتوسين	4	7	11
الثايمين	5	7	12
المجموع	17	28	45

إذن يحتوي المقطع على 45 ذرة هيدروجين وأربع ذرات فوسفور:

$$\frac{N_H}{N_P} = \frac{45}{4} = 11.25.$$

تركيب المقطع المشمول في العد هو $C_{39}H_{45}N_{15}Na_4O_{24}P_4$ ، وهو متوافق مع الكتلة الصيغية المعطاة.

باستخدام $M(H) = 1.008 \text{ g mol}^{-1}$

$$= \frac{45(1.008 \text{ g mol}^{-1})}{1323.72 \text{ g mol}^{-1}} \times 100\% = 3.4267\%.$$

إلى ثلاثة أرقام معنوية،

$$3.43\% \text{ هيدروجين بالكتلة}.$$

4.2 — أزواج القواعد المتكاملة المعتادة

كل من نسبتي الأدينين/الثايمين والغوانين/السييتوسين يساوي الواحد تقريباً. وتشير هاتان النسبتان إلى النسب الستوكيومترية التكاملية A:T = 1 : 1 و G:C = 1 : 1. وتدعم المجموعات المانحة والمستقبلة للروابط الهيدروجينية في القواعد المبنية هذه الاقتارات.

التركيبات التساهمية المطلوبة هي:

القاعدة	SMILES
الأدينين (A)	<chem>Nc1ncnc2[nH]cnc12</chem>
الثايمين (T)	<chem>Cc1c[nH]c(=O)[nH]c1=O</chem>
الغوانين (G)	<chem>Nc1nc2[nH]cnc2c(=O)[nH]1</chem>
السييتوسين (C)	<chem>Nc1cc[nH]c(=O)n1</chem>

هذه تمثيلات SMILES للقواعد الحرة. في DNA، يحل الارتباط بالسكر محل الهيدروجين عند N9 في البيورين أو N1 في البيريميدين. ولا تشارك مواضع الارتباط هذه في الروابط الهيدروجينية المدرجة هنا.

لإعداد الرسوم المطلوبة، ضع القاعدتين المقترنتين في مستوى واحد تقريباً، بحيث تتقابل حافتاهما الخاصتان باقتران واتسون-كريك. ارسم خطأً متقطعاً من كل ذرة هيدروجين مانحة محددة إلى الذرة المستقبلة لها:

الزوج	مانح الرابطة الهيدروجينية	المستقبل
A-T	N6-H في الأدينين	O4 في الثايمين
A-T	N3-H في الثايمين	N1 في الأدينين
G-C	N4-H في السييتوسين	O6 في الغوانين
G-C	N1-H في الغوانين	N3 في السييتوسين
G-C	N2-H في الغوانين	O2 في السييتوسين

هنا، N6 في الأدينين وN4 في السيتوسين وN2 في الغوانين هي ذرات نيتروجين مجموعات الأمينو خارج الحلقة؛ أما ذرات الأكسجين المرقمة فهي ذرات أكسجين الكربونيل.

وعليه، يحتوي **A-T** على رابطتين هيدروجينيتين، بينما يحتوي **G-C** على ثلاث. تحدد تمثيلات SMILES كيفية اتصال الذرات بروابط تساهمية؛ ويحدد الجدول الروابط الهيدروجينية بين الجزيئات والترتيب اللازم للرسوم.

4.3 — ثلاثة أزواج بديلة من القواعد

فيما يلي ثلاثة أزواج ممكنة غير متطابقة.

1. زوج الغوانين-الثايمين المتمايل

استخدم تركيب الغوانين والثايمين المعتادين الواردين في 4.2. أضح القاعدتين جانبياً بالنسبة إلى ترتيب واتسون-كريك بحيث:

- تمنح N1-H في الغوانين رابطة هيدروجينية إلى O2 في الثايمين.
- تمنح N3-H في الثايمين رابطة هيدروجينية إلى O6 في الغوانين.

ارسم هاتين الرابطتين الهيدروجينيتين بخطين متقطعين. وتكون O6 في الغوانين وO2 في الثايمين هما المستقبيلتين.

2. زوج الأدينين-الإيميني-السيتوسين

استخدم التوتومر الإيميني للأدينين النادر والمتعادل، $N=c1[nH]cnc2[nH]cnc12$ ، مع السيتوسين المعتاد.

بالمقارنة مع الأدينين المعتاد، تنتقل في هذا التوتومر ذرة هيدروجين من مجموعة الأمينو N6 خارج الحلقة إلى N1 في الحلقة، مع ما يصاحب ذلك من إعادة ترتيب للروابط المزدوجة. وبناءً عليه، تكون N1-H مانحة، وتكون N6 الإيمينية خارج الحلقة مستقبيلة.

ضع القاعدتين بحيث تتقابل حافتا الاقتران المتناظرتان فيهما، وارسم:

- N4-H في السيتوسين مانحةً إلى N6 في الأدينين الإيميني.
- N1-H في الأدينين الإيميني مانحةً إلى N3 في السيتوسين.

ينتج عن ذلك رابطتان هيدروجينيتان.

3. زوج الغوانين-الأدينين

استخدم تركيب الغوانين والأدينين المعتادين الواردين في 4.2، بحيث تتقابل حافتاهما الخاصتان باقتران واتسون-كريك. ارسم:

- N6-H في الأدينين مانحةً إلى O6 في الغوانين.
- N1-H في الغوانين مانحةً إلى N1 في الأدينين.

ينتج عن ذلك رابطتان هيدروجينيتان. ولأن كلتا القاعدتين من البيورينات، فإن هذا الترتيب أعرض من زوج البيورين-البيريميدين المعتاد، ويتطلب تشوّهاً في البنية الهندسية الموضعية لـ DNA.

4.4 — الحد الأدنى من المواد الأولية اللازمة

المواد الابتدائية هي سيانيد الهيدروجين، $C\#N$ ؛ والأمونيا، N ؛ والماء، O .

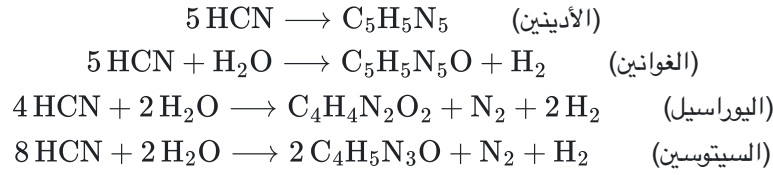
سيانيد الهيدروجين هو المصدر الوحيد للكربون، لذا يلزم جزيء واحد على الأقل من HCN لكل ذرة كربون في الناتج. والماء هو المصدر الوحيد للأكسجين، لذا يلزم جزيء واحد على الأقل من H_2O لكل ذرة أكسجين. ولا تحتوي الأمونيا على الكربون أو الأكسجين، ولا يمكنها خفض هذه الحدود الدنيا.

للأدينين والغوانين والسيتوسين التراكيب المدرجة في 4.2. أما اليوراسيل فتمثيله بصيغة SMILES هو $O=c1cc[nH]c(=O)[nH]1$.

الناتج	الصيغة الجزيئية	الحد الأدنى من HCN	الحد الأدنى من H_2O
الأدينين	$C_5H_5N_5$	5	0
الغوانين	$C_5H_5N_5O$	5	1

الناتج	الصيغة الجزيئية	الحد الأدنى من HCN	الحد الأدنى من H ₂ O
اليوراسيل	C ₄ H ₄ N ₂ O ₂	4	2
السييتوسين	C ₄ H ₅ N ₃ O	4	1

تتوافق هذه الحدود الدنيا مع الانحفاظ الكامل للذرات. فعلى سبيل المثال، تحققها المعادلات الإجمالية الشكلية الموزونة التالية:



الناتج الإضافية في هذه المعادلات الشكلية الموزونة هي ثنائي النيتروجين، N#N، وثنائي الهيدروجين، [H][H]. تنتج معادلة السييتوسين جزيئين، لذا يلزم لكل جزيء منه أربعة جزيئات من HCN وجزيء واحد من H₂O.

تثبت هذه المعادلات الاتساق الستوكيوميتري؛ وهي لا تقر مسارات تجريبية أو نواتج ثانوية بعينها، إذ لا تحددها المسألة.

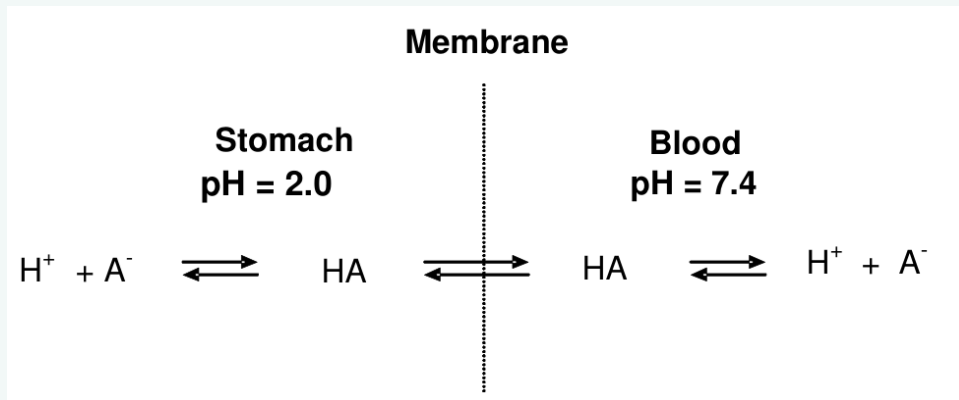
تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 5: كيمياء الأحماض والقواعد

5.1 احسب $[\text{H}^+]$ ، و $[\text{OH}^-]$ ، و $[\text{HSO}_4^-]$ ، و $[\text{SO}_4^{2-}]$ في محلول حمض الكبريتيك تركيزه $1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ ($K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ ، و $K_2 = 1.2 \times 10^{-2}$ عند 25°C). يمكنك في حساباتك استخدام معادلتين موازنة الكتلة وموازنة الشحنة. أعط الإجابة برقمين معنويين.

5.2 احسب حجم المحلول ذي التركيز 0.80 M من NaOH الذي يجب إضافته إلى محلول مائي حجمه 250 cm^3 يحتوي على 3.48 cm^3 من حمض الفوسفوريك المركز لتحضير محلول منظم ذي أس هيدروجيني pH يساوي 7.4. أعط الإجابة بثلاثة أرقام معنوية. ($\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$ ، النقاوة = 85 % كتلياً، الكثافة = 1.69 g/cm^3 ، $M_r = 98.00$) ($pK_1 = 2.15$ ، $pK_2 = 7.20$ ، $pK_3 = 12.44$).

5.3 تعتمد فعالية الدواء اعتماداً كبيراً على قابليته للامتصاص إلى مجرى الدم. وتؤدي كيمياء الأحماض والقواعد دوراً مهماً في امتصاص الأدوية.



افترض أن الشكل الأيوني (A^-) لدواء حمضي ضعيف لا ينفذ عبر الغشاء، في حين يعبر الشكل المتعادل (HA) الغشاء بحرية. وافترض أيضاً أن الاتزان قد تحقق بحيث يكون تركيز HA متساوياً على جانبي الغشاء. احسب نسبة التركيز الكلي ($[\text{HA}] + [\text{A}^-]$) للأسبرين (حمض الأسيتيل ساليسيليك، $pK = 3.52$) في الدم إلى تركيزه الكلي في المعدة.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 5.1 : $[H^+] = 2.4 \times 10^{-7} \text{ M}$; $[OH^-] = 4.1 \times 10^{-8} \text{ M}$; $[HSO_4^-] = 2.0 \times 10^{-12} \text{ M}$; $[SO_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$.
- 5.2 : $1.03 \times 10^2 \text{ cm}^3$ من محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 0.80 M .
- 5.3 : $\frac{C_{\text{blood}}}{C_{\text{stomach}}} \approx 7.4 \times 10^3$.

الحل

5.1

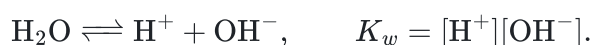
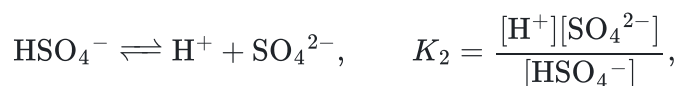
الأنواع الكيميائية وتمثيلاتها بترميز SMILES هي:

النوع الكيميائي	SMILES
حمض الكبريتيك، H_2SO_4	<chem>O=S(=O)(O)O</chem>
أيون الهيدروجين (البروتون)، H^+	<chem>[+H]</chem>
أيون الهيدروكسيد، OH^-	<chem>[-OH]</chem>
أيون الهيدروجين كبريتات، HSO_4^-	<chem>O=S(=O)(O)[O-]</chem>
أيون الكبريتات، SO_4^{2-}	<chem>O=S(=O)([O-])[O-]</chem>
الماء، H_2O	<chem>O</chem>

تُظهر تمثيلات SMILES للأيونات الأكسجينية صيغ لويس محددة؛ ولا تعبر رتب الروابط والشحنات المتوضعة تعبيراً كاملاً عن الرنين. يُعامل التفكك الأول لحمض الكبريتيك على أنه تام:



والاتزان المتبقية هي



بما أن التركيز التحليلي للحمض مقارب لـ 10^{-7} M ، فلا بد من أخذ مساهمة الماء في الحساب.

لنضع $C = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ و $h = [H^+]$. تعطي موازنة كتلة الكبريتات

$$[HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] = C,$$

وتعطي موازنة الشحنة

$$h = [OH^-] + [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}].$$

بدمج موازنة الكتلة مع تعبيرات الاتزان، نحصل على

$$[HSO_4^-] = \frac{Ch}{K_2 + h}, \quad [SO_4^{2-}] = \frac{CK_2}{K_2 + h}, \quad [OH^-] = \frac{K_w}{h}.$$

إن،

$$h = \frac{K_w}{h} + C \frac{h + 2K_2}{h + K_2}.$$

بما أن $h \ll K_2$ ، فإن تقريباً ممتازاً هو

$$h = 2C + \frac{K_w}{h},$$

وحل هذه المعادلة الموجب هو

$$h = C + \sqrt{C^2 + K_w} \approx 2.4142 \times 10^{-7} \text{ M.}$$

يعطي حل معادلة الموازنة الكاملة $h = 2.4141964 \times 10^{-7} \text{ M}$ ، مما يؤكد صحة التقريب. وبالتعويض نحصل على

$$\begin{aligned} &= 4.14217 \times 10^{-8} \text{ M,} \\ [\text{HSO}_4^-] &= 2.01179 \times 10^{-12} \text{ M,} \\ [\text{SO}_4^{2-}] &= 9.99980 \times 10^{-8} \text{ M.} \end{aligned}$$

وعليه، برقمين معنويين،

$$\begin{aligned} &= 2.4 \times 10^{-7} \text{ M,} \\ [\text{OH}^-] &= 4.1 \times 10^{-8} \text{ M,} \\ [\text{HSO}_4^-] &= 2.0 \times 10^{-12} \text{ M,} \\ [\text{SO}_4^{2-}] &= 1.0 \times 10^{-7} \text{ M.} \end{aligned}$$

5.2

الأنواع الكيميائية الإضافية هي:

SMILES	النوع الكيميائي
[-OH] . [+Na]	هيدروكسيد الصوديوم، NaOH
O=P (O) (O) O	حمض الفوسفوريك، H_3PO_4
O=P (O) (O) [O-]	أيون ثنائي الهيدروجين فوسفات، H_2PO_4^-
O=P (O) ([O-]) [O-]	أيون الهيدروجين فوسفات، HPO_4^{2-}
O=P ([O-]) ([O-]) [O-]	أيون الفوسفات، PO_4^{3-}

كمية مادة حمض الفوسفوريك هي

$$n = \frac{(3.48 \text{ cm}^3)(1.69 \text{ g cm}^{-3})(0.85)}{98.00 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0510104 \text{ mol.}$$

عند أس هيدروجيني pH يساوي 7.4، يكون نوعا الفوسفات الرئيسيان هما H_2PO_4^- و HPO_4^{2-} ، لأن هذا الأس الهيدروجيني قريب من $pK_2 = 7.20$. أما الأشكال الأخرى فيمكن إهمالها:

$$\begin{aligned} \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} &= 10^{pK_1 - \text{pH}} = 10^{-5.25}, \\ \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} &= 10^{\text{pH} - pK_3} = 10^{-5.04}. \end{aligned}$$

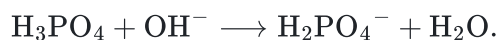
اتزان المحلول المنظم المعني هو



ومن ثم،

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 10^{\text{pH} - pK_2} = 10^{7.40 - 7.20} = 1.584893.$$

تؤدي إضافة الهيدروكسيد أولاً إلى معادلة بروتون واحد من كل جزيء من حمض الفوسفوريك:



وتحوّل إضافة المزيد من الهيدروكسيد جزءاً من ثنائي الهيدروجين فوسفات إلى هيدروجين فوسفات:



لنفترض أن x مول تخضع لهذه المعادلة الثانية. تكون الكميتان النهائيتان تقريباً x مول من HPO_4^{2-} و $n - x$ مول من H_2PO_4^- . ويُختزل الحجم النهائي المشترك لهما:

$$\frac{x}{n - x} = 1.584893.$$

لذلك،

$$x = \frac{1.584893}{1 + 1.584893} n = 0.0312764 \text{ mol}.$$

كمية مادة الهيدروكسيد الكلية المطلوبة هي

$$n_{\text{OH}^-} = n + x = 0.0822868 \text{ mol},$$

ومن ثم

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{0.0822868 \text{ mol}}{0.80 \text{ mol L}^{-1}} = 0.102858 \text{ L} = 102.858 \text{ cm}^3.$$

إذن، بثلاثة أرقام معنوية كما هو مطلوب،

$$\boxed{V_{\text{NaOH}} = 1.03 \times 10^2 \text{ cm}^3}.$$

يؤثر الحجم الابتدائي البالغ 250 cm^3 في التراكيز النهائية، لكنه يُختزل من نسبة مكوّني المحلول المنظّم. ولا يغيّر أخذ جميع أنواع الفوسفات وأيونات الهيدروجين والهيدروكسيد الحرة المتبقية في الحساب الإجابة بعد التقريب.

5.3

هنا يمثّل HA الأسبرين (حمض الأسيتيل ساليسيليك)، $\text{CC}(=\text{O})\text{Oc1ccccc1C}(=\text{O})\text{O}$ ، ويمثّل A^- أيون الأسيتيل ساليسيلات، $\text{CC}(=\text{O})\text{Oc1ccccc1C}(=\text{O})[\text{O}^-]$. يُزيل التأين بروتون مجموعة الحمض الكربوكسيلي؛ وتبقى مجموعة الإستر دون تغيير.

بالنسبة إلى الاتزان

$$\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-,$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]},$$

ومن ثم

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}.$$

لذلك يكون التركيز الكلي للدواء في أيّ من الحيزين

$$C = [\text{HA}] + [\text{A}^-] = [\text{HA}] (1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}).$$

عند تحقق الاتزان عبر الغشاء،

$$[\text{HA}]_{\text{blood}} = [\text{HA}]_{\text{stomach}}.$$

باستخدام قيمة الأس الهيدروجيني للدم البالغة 7.4 وقيمة الأس الهيدروجيني للمعدة البالغة 2.0، كما هو موضح في الشكل،

$$\begin{aligned} \frac{C_{\text{blood}}}{C_{\text{stomach}}} &= \frac{1 + 10^{7.4 - 3.52}}{1 + 10^{2.0 - 3.52}} \\ &= \frac{1 + 7585.7758}{1 + 0.0301995} \\ &= 7364.375 \dots \end{aligned}$$

وعليه،

$$\boxed{\frac{C_{\text{blood}}}{C_{\text{stomach}}} \approx 7.4 \times 10^3}.$$

يرجّح الأس الهيدروجيني الأعلى للدم تكوّن الشكل المتأين، الذي لا يستطيع عبور الغشاء. وينتج عن ذلك تركيز كلي للدواء في الدم أعلى بكثير، على الرغم من تساوي تركيزي الشكل المتعادل.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 6: الكيمياء الكهربائية

الماء جزيء مستقر جداً، وهو وفير على الأرض وضروري للحياة. ولذلك، ساد الاعتقاد طويلاً بأن الماء عنصر كيميائي. غير أنه بعد اختراع الخلية الفولتية في عام 1800 بوقت قصير، حلّل نيكلسون وكارلايل الماء إلى هيدروجين وأكسجين بالتحليل الكهربائي.

6.1 يمكن النظر إلى الماء على أنه هيدروجين أكسده الأكسجين. ومن ثم، يمكن استرجاع الهيدروجين باختزال الماء، باستخدام محلول مائي من كبريتات الصوديوم، عند قطب من البلاتين موصول بالطرف السالب لبطارية. ويصبح المحلول بالقرب من القطب قاعدياً. اكتب نصف تفاعل موزوناً لاختزال الماء.

6.2 يمكن أيضاً النظر إلى الماء على أنه أكسجين اختزله الهيدروجين. ومن ثم، يمكن استرجاع الأكسجين بأكسدة الماء عند قطب Pt الموصول بالطرف الموجب. اكتب نصف تفاعل موزوناً لأكسدة الماء.

6.3 عند استخدام النحاس في كلا القطبين، يتولد الغاز عند قطب واحد فقط خلال المرحلة الأولى من التحليل الكهربائي. اكتب نصف التفاعل عند القطب الذي لا يتولد عنده غاز.

من الأنواع الكيميائية الأخرى الموجودة في المحلول والقابلة للاختزال أيون الصوديوم. ولا يحدث اختزال أيون الصوديوم إلى صوديوم فلزي في المحلول المائي لأن الماء يُختزل أولاً. ولكن، كما اكتشف همفري ديفي عام 1807، يمكن تحضير الصوديوم بالتحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم.

6.4 استناداً إلى هذه الملاحظات، صِل أنصاف التفاعلات بجهود الاختزال القياسية المناسبة (بالفولت).

+0.340	اختزال أيون النحاس (Cu^{2+})
-2.710	اختزال الأكسجين
-0.830	اختزال الماء
0.000	اختزال أيون الصوديوم (Na^+)
+1.230	اختزال أيون الهيدروجين

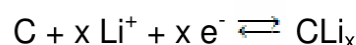
يتأثر جهد القطب بالتفاعلات الأخرى التي تحدث حوله. ويتغير جهد قطب Cu^{2+}/Cu في محلول من Cu^{2+} تركيزه M 0.100 مع ترسّب $\text{Cu}(\text{OH})_2$. أجب عن المسائل التالية بثلاثة أرقام معنوية. درجة الحرارة هي 25°C . لاحظ أن $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$ عند 25°C .

6.5 يبدأ ترسّب $\text{Cu}(\text{OH})_2$ عند $\text{pH} = 4.84$. حدّد حاصل الإذابة لـ $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

6.6 احسب جهد الاختزال القياسي للتفاعل $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + 2\text{OH}^-$.

6.7 احسب جهد القطب عند $\text{pH} = 1.00$.

أكسيد الليثيوم والكوبالت والكربون المخصص لهذا الغرض هما المادتان الفعالتان في القطبين الموجب والسالب، على الترتيب، في بطارية ليثيوم قابلة لإعادة الشحن. وخلال دورات الشحن وإعادة الشحن، تحدث أنصاف التفاعلات العكوسة التالية.



تُقدّر الكمية الإجمالية من الطاقة التي تستطيع البطارية تخزينها بوحدة mAh. ويمكن لبطارية ذات سعة مقننة قدرها 1500 mAh تشغيل جهاز يسحب تياراً مقداره 100 ملي أمبير لمدة 15 ساعة.

6.8 يحتوي الجرافيت على مواقع لإقحام الليثيوم بين طبقاته. بافتراض أن النسبة الستوكيومترية للكربون إلى الليثيوم عند أقصى إقحام هي 6 : 1، احسب السعة الشحنية النظرية لـ 1.00 غرام من الجرافيت لإقحام الليثيوم. أعط الإجابة بوحدة mAh/g بثلاثة أرقام معنوية. نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- **6.1** : $2 \text{H}_2\text{O} (l) + 2 e^- \longrightarrow \text{H}_2 (g) + 2 \text{OH}^- (aq)$
- **6.2** : $2 \text{H}_2\text{O} (l) \longrightarrow \text{O}_2 (g) + 4 \text{H}^+ (aq) + 4 e^-$
- **6.3** : $\text{Cu} (s) \longrightarrow \text{Cu}^{2+} (aq) + 2 e^-$
- **6.4** : أيون النحاس: $+0.340 \text{ V}$ ؛ الأكسجين: $+1.230 \text{ V}$ ؛ الماء: -0.830 V ؛ أيون الصوديوم: -2.710 V ؛ أيون الهيدروجين: 0.000 V
- **6.5** : $K_{sp} = 4.79 \times 10^{-20}$
- **6.6** : $E^\circ = -0.231 \text{ V}$
- **6.7** : $E = +0.310 \text{ V}$
- **6.8** : 372 mAh g^{-1}

جميع جهود الأقطاب مقاسة بالنسبة إلى قطب الهيدروجين القياسي.

الحل

للأنواع الجزيئية والأيونية المستخدمة أدناه الأسماء وتمثيلات SMILES التالية:

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
H_2O	الماء	O
H_2	الهيدروجين	[H][H]
O_2	الأكسجين	O=O
H^+	أيون الهيدروجين، أو البروتون	[+H]
OH^-	أيون الهيدروكسيد	[-OH]
Cu^{2+}	أيون النحاس الثنائي	[Cu+2]
Na^+	أيون الصوديوم	[+Na]
Li^+	أيون الليثيوم	[+Li]

يمكن تمثيل هيدروكسيد النحاس الثنائي، $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ، من حيث تركيبه الكيميائي بالصيغة $[\text{Cu}+2] \cdot [\text{OH}] \cdot [\text{OH}]$. ويحدد هذا التمثيل صيغته الأيونية، لكنه لا يصف تناسقه في الحالة الصلبة أو بنيته البلورية. والفلات والجرافيت والجرافيت المُقَحَّم فيه الليثيوم مواد صلبة ممتدة لا تملك تمثيلات SMILES جزيئية محدودة. ويحدد تمثيل SMILES للأكسجين كيفية اتصال الذرات، لكنه لا يرمز حالته الأرضية الثلاثية.

لإجراء الحسابات، استخدم التقريب المعتاد للمحلول المثالي، $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ ، حيث $a_i \simeq [i]/c^\circ$ ، واعتبر أن أنشطة المواد الصلبة النقية والماء السائل تساوي الواحد. الثوابت القياسية هي

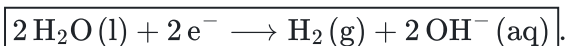
$$R = 8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad F = 96485.3 \text{ C mol}^{-1}, \quad M_C = 12.01 \text{ g mol}^{-1}.$$

عند $T = 298.15 \text{ K}$

$$\frac{RT \ln 10}{F} = 0.0591593 \text{ V}.$$

6.1 — اختزال الماء

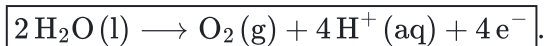
يزود القطب السالب الإلكترونات، وهو المهبط. ويُختزل الهيدروجين في الماء من حالة الأكسدة +1 إلى 0:



كل من الذرات والشحنة موزون. ويفسر تكون أيونات الهيدروكسيد سبب تحول المحلول بالقرب من هذا القطب إلى محلول قاعدي.

6.2 — أكسدة الماء

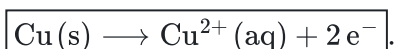
يسحب القطب الموجب الإلكترونات، وهو المصعد. ويتأكسد الأكسجين في الماء من حالة الأكسدة -2 إلى 0:



يجعل تكون أيونات الهيدروجين المحلول بالقرب من هذا القطب حمضياً.

6.3 — أقطاب النحاس

عند المصعد النحاسي، يتأكسد النحاس نفسه بدلاً من الماء:



وهكذا يذوب المصعد دون توليد غاز. وفي البداية، قبل أن تصل أيونات النحاس الثنائي إلى المهبط بكميات ملحوظة، ينتج اختزال الماء هناك الهيدروجين كما في الجزء 6.1.

6.4 — تعيين جهود الاختزال القياسية

المطابقات الصحيحة، مع أنصاف تفاعلات الاختزال الموزونة الموافقة لها، هي:

الاختزال	نصف التفاعل	E° / V
أيون النحاس	$\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu} (\text{s})$	+0.340
الأكسجين	$\text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}^+ (\text{aq}) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$	+1.230
الماء	$2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 (\text{g}) + 2 \text{OH}^- (\text{aq})$	-0.830
أيون الصوديوم	$\text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na} (\text{s})$	-2.710
أيون الهيدروجين	$2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 (\text{g})$	0.000

جهد اختزال أيون الهيدروجين يساوي صفراً وفقاً لتعريف قطب الهيدروجين القياسي.

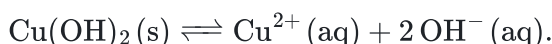
يُختزل الماء بسهولة أكبر من أيونات الصوديوم، ولذلك يكون جهد اختزاله أكثر إيجابية. ومن ثم، تعود القيمتان السالبتان إلى الماء، -0.830 V، وأيونات الصوديوم، -2.710 V، على الترتيب.

يذوب النحاس عند المصعد تفضيلاً على تصاعد الأكسجين. ويبين ذلك أن أكسدة النحاس هي الأسهل من عمليتي الأكسدة هاتين، ويُسند جهد الاختزال الأقل من بين القيمتين المتبقيتين إلى مزدوجة النحاس: +0.340 V. أما اختزال الأكسجين فمُسند إليه القيمة +1.230 V.

تشير قيمة الأكسجين إلى نصف التفاعل في الوسط الحمضي المبين في الجدول؛ وتشير قيمة اختزال الماء إلى نصف التفاعل الذي ينتج أيونات الهيدروكسيد.

6.5 — حاصل إذابة هيدروكسيد النحاس الثنائي

اتزان الذوبان هو



عند بدء الترسيب، يظل تركيز النحاس الثنائي مساوياً لـ 0.100 mol L⁻¹. وبما أن $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$,

$$\text{pOH} = 14.00 - 4.84 = 9.16,$$

فلن

$$[\text{OH}^-] = 10^{-9.16} \text{ mol L}^{-1} = 6.9183 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}.$$

ومن ثم،

$$\begin{aligned} K_{sp} &= a(\text{Cu}^{2+}) a(\text{OH}^-)^2 \\ &= (0.100)(6.9183 \times 10^{-10})^2 \\ &= 4.7863 \times 10^{-20}. \end{aligned}$$

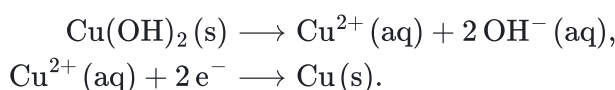
لذلك،

$$\boxed{K_{sp} = 4.79 \times 10^{-20}}.$$

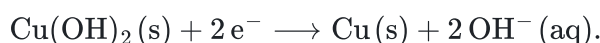
هذا هو ثابت الاتزان عديم الأبعاد باستخدام التركيز القياسي المذكور؛ أما حاصل ضرب التراكيز الموافق فله وحدات $\text{mol}^3 \text{L}^{-3}$.

6.6 — جهد الاختزال القياسي لهيدروكسيد النحاس الثنائي

أضف اتزان الذوبان إلى اختزال النحاس الثنائي:



المجموع هو نصف التفاعل المطلوب:



تُجمع طاقات غيبس القياسية:

$$\Delta G_{\text{diss}}^\circ = -RT \ln K_{sp}, \quad \Delta G_{\text{Cu}}^\circ = -2FE_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ.$$

وعليه،

$$-2FE^\circ = -RT \ln K_{sp} - 2FE_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ,$$

مما يعطي

$$E^\circ = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln K_{sp}.$$

هنا $\log_{10} K_{sp} = -19.32$ ، لذا

$$\begin{aligned} E^\circ &= 0.340 + \frac{0.0591593}{2}(-19.32) \\ &= -0.231479 \text{ V}. \end{aligned}$$

بثلاثة أرقام معنوية،

$$\boxed{E^\circ = -0.231 \text{ V}}.$$

6.7 — جهد القطب عند أس هيدروجيني مقداره 1.00

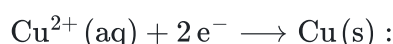
عند $\text{pH} = 1.00$ ،

$$[\text{H}^+] = 0.100 \text{ mol L}^{-1}, \quad [\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}.$$

حاصل ضرب الأنشطة الأيونية هو

$$Q_{sp} = (0.100)(1.00 \times 10^{-13})^2 = 1.00 \times 10^{-27} < K_{sp}.$$

وبالتالي، لا يتسبب هيدروكسيد النحاس الثنائي، ويظل تركيز النحاس الثنائي مساوياً لـ 0.100 mol L^{-1} . استخدم معادلة نرنست للتفاعل



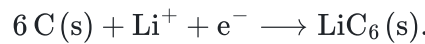
$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Cu}^{2+}) \\ &= 0.340 + \frac{0.0591593}{2} \log_{10}(0.100) \\ &= 0.310420 \text{ V}. \end{aligned}$$

لذلك،

$$E = +0.310 \text{ V}.$$

6.8 — السعة الشحنية النظرية للغرافيت

عند النسبة القصوى للكربون إلى الليثيوم البالغة 1 : 6، يمكن كتابة تفاعل الإقحام على النحو التالي



يتطلب كل أيون ليثيوم مُقَحَم إلكترونًا واحدًا. ومن ثم، تقابل ستة مولات من الكربون مولًا واحدًا من الإلكترونات المنتقلة. ويشغل الليثيوم مواقع بين طبقات الغرافيت.

بالنسبة إلى 1.00 g من الغرافيت،

$$n_e = \frac{1.00 \text{ g}}{6(12.01 \text{ g mol}^{-1})} = 0.0138773 \text{ mol}.$$

الشحنة هي

$$Q = n_e F = (0.0138773 \text{ mol})(96485.3 \text{ C mol}^{-1}) = 1338.96 \text{ C}.$$

وبما أن

$$1 \text{ mAh} = (10^{-3} \text{ A})(3600 \text{ s}) = 3.6 \text{ C},$$

فإن السعة النوعية هي

$$\frac{Q}{m} = \frac{1338.96}{3.6(1.00)} = 371.933 \text{ mAh g}^{-1}.$$

لذلك،

$$\frac{Q}{m} = 372 \text{ mAh g}^{-1}.$$

على الرغم من أن نص المسألة يصف السعة المقننة بأنها كمية من الطاقة، فإن mAh تقيس الشحنة الكهربائية. ويتطلب حساب الطاقة المخزنة معرفة جهد البطارية أيضًا.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 7: اقتصاد الهيدروجين

يملك الهيدروجين كثافة طاقة أعلى من الكربون على أساس الكتلة. ولذلك، شهد التاريخ توجُّهًا نحو أنواع وقود ذات محتوى أعلى من الهيدروجين: الفحم → النفط → الغاز الطبيعي → الهيدروجين. ويُعدّ إنتاج الهيدروجين بتكلفة مجدية وتخزينه بأمان عقبتين رئيسيتين أمام إرساء اقتصاد الهيدروجين بنجاح.

7.1 اعتبر الهيدروجين في أسطوانة عند ضغط 80 MPa ودرجة حرارة 25 °C. باستخدام قانون الغاز المثالي، قدّر كثافة الهيدروجين في الأسطوانة بوحدة kg m⁻³.

7.2 احسب النسبة بين الحرارة المتولّدة عند احتراق الهيدروجين والحرارة المتولّدة عند احتراق الوزن نفسه من الكربون. ويُعرى الفرق إلى حدّ كبير إلى أن نظير الهيدروجين الأكثر وفرة لا يحتوي على نيوترون، وأن الهيدروجين ليس له غلاف إلكتروني داخلي.

$$\Delta H_f^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = -394 \text{ kJ/mol}, \Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -286 \text{ kJ/mol}.$$

7.3 احسب أقصى شغل نظري ينتج عن احتراق 1 kg من الهيدروجين (a) من المحرّك الكهربائي الذي يستخدم خلية وقود هيدروجينية و (b) من المحرّك الحراري الذي يعمل بين درجتَي حرارة 25 °C و 300 °C. تُعطى كفاءة المحرّك الحراري المثالي (الشغل المبذول/الحرارة المتصّصة) الذي يعمل بين T_{hot} و T_{cold} بالعلاقة $[1 - T_{\text{cold}}/T_{\text{hot}}]$.

$$S_{298}^\circ[\text{H}_2(\text{g})] = 131 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$S_{298}^{\circ}[\text{O}_2(\text{g})] = 205 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$S_{298}^{\circ}[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = 70 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

إذا كانت خلية الوقود تعمل بقدرة 1 W وعند فرق الجهد القياسي، فما مدة تشغيل المحرك الكهربائي، وما شدة التيار؟
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 7.1: $\rho \approx 65.1 \text{ kg m}^{-3}$ ، باستخدام قانون الغاز المثالي.
- 7.2: $q_{\text{hydrogen}}/q_{\text{carbon}} \approx 4.32$ لكتلتين متساويتين من الوقود.
- 7.3(a): $W_{\text{max}} \approx 1.18 \times 10^8 \text{ J} = 118 \text{ MJ}$.
- 7.3(b): $W_{\text{max}} \approx 6.81 \times 10^7 \text{ J} = 68.1 \text{ MJ}$.
- 7.3، التشغيل بقدرة 1 W: سنة $t \approx 1.18 \times 10^8 \text{ s} \approx 3.73$ ، عند $I \approx 0.813 \text{ A}$ ، وبجهد خلية قياسي $E^{\circ} \approx 1.23 \text{ V}$.

تستخدم هذه القيم $M(\text{H}_2) = 2.016 \text{ g mol}^{-1}$ و $M(\text{C}) = 12.01 \text{ g mol}^{-1}$.

الحل

نستخدم

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad F = 96485 \text{ C mol}^{-1}, \quad T = 298.15 \text{ K}.$$

الأنواع الجزيئية المعنية هي الهيدروجين الجزيئي، H_2 ، والأكسجين الجزيئي، O_2 ، والماء، H_2O ، وثنائي أكسيد الكربون، CO_2 ، ويؤخذ الكربون العنصري على هيئة غرافيت، لا يمكن تمثيل شبكته الممتدة بسلسلة SMILES جزيئية واحدة.

7.1 — كثافة الهيدروجين المضغوط

من قانون الغاز المثالي،

$$PV = nRT = \frac{m}{M}RT,$$

ومن ثم

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT}.$$

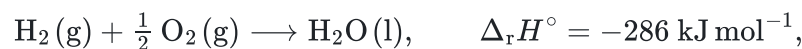
بالتعويض بوحدة النظام الدولي،

$$\rho = \frac{(80 \times 10^6 \text{ Pa})(2.016 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})}{(8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} = 65.1 \text{ kg m}^{-3}.$$

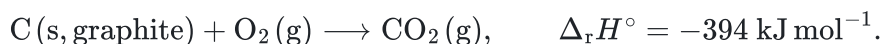
هذا هو التقدير المطلوب وفق قانون الغاز المثالي.

7.2 — الحرارة المنطلقة من كتلتين متساويتين

تفاعلا الاحتراق الموزنان هما



و



تساوي إنتالبيتا التفاعلين إنتالبيتتي تكوين الناتجين المعطتين، لأن كل متفاعل عنصر في حالته القياسية.

المقداران الموجبان للحرارة المنطلقة لكل غرام هما

$$q_{\text{hydrogen}} = \frac{286}{2.016} = 141.9 \text{ kJ g}^{-1},$$
$$q_{\text{carbon}} = \frac{394}{12.01} = 32.81 \text{ kJ g}^{-1}.$$

إذن، لكتلتين متساويتين،

$$\boxed{\frac{q_{\text{hydrogen}}}{q_{\text{carbon}}} = \frac{286/2.016}{394/12.01} = 4.32}.$$

7.3 (a) — أقصى شغل من خلية الوقود والمحرك الكهربائي

عند ثبوت درجة الحرارة والضغط، يساوي أقصى شغل كهربائي تنتجه خلية وقود عكوسة مقدار الانخفاض في طاقة غيبس:

$$W_{\text{electrical,max}} = -n\Delta_r G^\circ.$$

يحوّل المحرك الكهربائي المثالي هذا الشغل الكهربائي كلّهُ إلى شغل ميكانيكي.

لتفاعل احتراق الهيدروجين،

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= S^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) - S^\circ(\text{H}_2(g)) - \frac{1}{2}S^\circ(\text{O}_2(g)) \\ &= 70 - 131 - \frac{1}{2}(205) \\ &= -163.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.\end{aligned}$$

باستخدام قيم الإنتروبيا المعطاة عند 298 K في الحساب عند 298.15 K،

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \\ &= -286 - (298.15)(-0.1635) \\ &= -237.252 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

كمية مادة الهيدروجين في 1 kg هي

$$n = \frac{1000 \text{ g}}{2.016 \text{ g mol}^{-1}} = 496.03 \text{ mol}.$$

وعليه،

$$W_{\text{max}} = (496.03)(237.252) \text{ kJ} = \boxed{1.18 \times 10^8 \text{ J}}.$$

7.3 (b) — أقصى شغل من المحرك الحراري

يجب التعبير عن درجات الحرارة بالكلفن:

$$T_{\text{cold}} = 298.15 \text{ K}, \quad T_{\text{hot}} = 573.15 \text{ K}.$$

كفاءة كارنو هي

$$\eta_{\text{max}} = 1 - \frac{298.15}{573.15} = 0.4798.$$

باستخدام إنتالبية الاحتراق المعطاة، تكون الحرارة المتاحة من 1 kg من الهيدروجين

$$Q = n|\Delta_r H^\circ| = (496.03)(286) = 1.41865 \times 10^5 \text{ kJ}.$$

في النموذج المثالي للمحرك الحراري المحدّد في المسألة،

$$W_{\text{max}} = \eta_{\text{max}}Q = (0.4798)(1.41865 \times 10^5 \text{ kJ}) = \boxed{6.81 \times 10^4 \text{ kJ}}.$$

7.3 — مدة التشغيل وشدة التيار عند قدرة 1 W

تتغير حالة أكسدة كل ذرة هيدروجين من 0 في H_2 إلى +1 في الماء. وبناءً على ذلك، يؤدي احتراق جزيء واحد من H_2 إلى انتقال إلكترونين عبر الدائرة الخارجية.

لذلك يُستنتج جهد الخلية القياسي من

$$\Delta_r G^\circ = -2FE^\circ :$$

$$E^\circ = \frac{237252 \text{ J mol}^{-1}}{2(96485 \text{ C mol}^{-1})} = 1.2295 \text{ V}.$$

بما أن القدرة الكهربائية هي $P = E^\circ I$ ،

$$I = \frac{1 \text{ W}}{1.2295 \text{ V}} = \boxed{0.813 \text{ A}}.$$

عند قدرة ثابتة مقدارها $1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$ ، تكون أقصى مدة تشغيل

$$t = \frac{W_{\text{electrical,max}}}{P} = \frac{1.17685 \times 10^8 \text{ J}}{1 \text{ J s}^{-1}} = \boxed{1.18 \times 10^8 \text{ s}}.$$

باعتتماد 365.25 يوماً في السنة،

$$\boxed{t \approx 3.73 \text{ سنة}}.$$

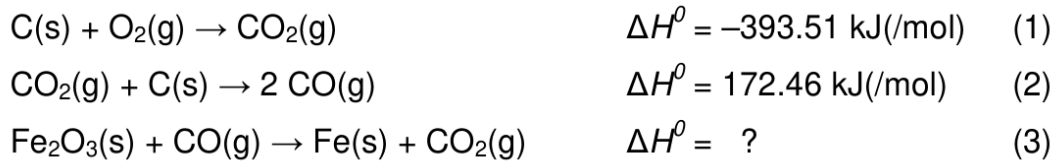
إذا استُخدمت بدلاً من ذلك الكتلتان الموليتان المقربتان $M(H_2) = 2.00$ و $M(C) = 12.0 \text{ g mol}^{-1}$ ، فإن النتائج المقابلة هي 64.5 kg m^{-3} ، و 4.36، و 119 MJ، و 68.6 MJ، و 3.76 سنة. ويبقى الجهد وشدة التيار دون تغيير.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 8: كيمياء أكاسيد الحديد

نواة الحديد هي الأكثر استقراراً بين نوى جميع العناصر، ولذلك يتراكم الحديد في لبّ النجوم العملاقة الحمراء الضخمة، حيث يحدث التخليق النووي للعديد من العناصر الضرورية للحياة (مثل C، N، O، P، S، وغيرها). ونتيجة لذلك، يُعدّ الحديد وفيراً نسبياً في الكون بين العناصر الثقيلة. والحديد وفير أيضاً على الأرض.

كان تطوير تقنية لاختزال أكسيد الحديد إلى الحديد خطوة أساسية في الحضارة الإنسانية. وتُلخّص أدناه التفاعلات الرئيسية التي تحدث في الفرن العالي.



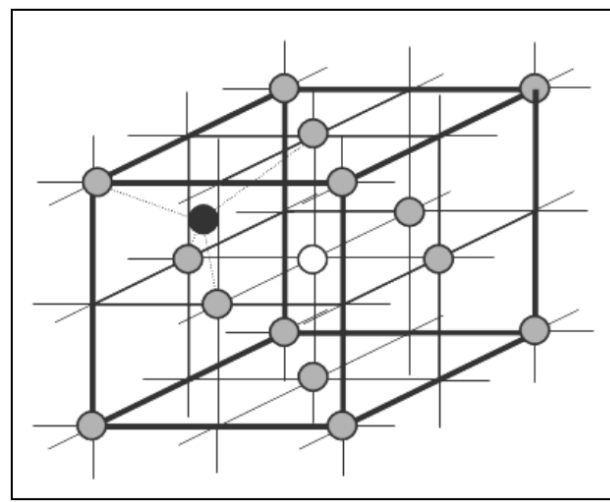
8.1 حدّد العامل المختزل في كل تفاعل.

8.2 وازن التفاعل (3) واحسب ثابت اتزان التفاعل (3) عند 1200°C . $\Delta H_f^\circ(Fe_2O_3(s)) = -824.2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

$S^\circ (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$: $Fe(s) = 27.28$ ، $Fe_2O_3(s) = 87.40$ ، $C(s) = 5.74$ ، $CO(g) = 197.674$ ، $CO_2(g) = 213.74$



في صناعة خزف السيلادون، يُختزل Fe_2O_3 جزئياً في فرن يعمل بالفحم النباتي إلى مزيج من أكسيدي FeO و Fe_3O_4 . ويبدو أن كميات الأكاسيد المختلفة ترتبط باللون «الغامض» لخزف السيلادون. ويُعدّ Fe_3O_4 (المغنيتيت) نفسه أكسيداً مختلطاً يحتوي على أيونات Fe^{2+} و Fe^{3+} ، وينتمي إلى مجموعة من المركبات صيغتها العامة AB_2O_4 . وتشكّل أيونات الأكسيد ترتيباً مكعباً متمركز الوجوه. يوضّح الشكل ترتيب ذرات الأكسجين (الدوائر الرمادية) ومواقع تمثيلية للكاثيونات A ثنائية التكافؤ والكاثيونات B ثلاثية التكافؤ. وتمثّل الدائرة الداكنة موقعاً رباعي السطوح، والدائرة البيضاء موقعاً ثماني السطوح.



8.3 كم عدد المواقع ثمانية السطوح المتاحة لأيونات الحديد في وحدة واحدة من AB_2O_4 ؟ تتشارك الوحدات المتجاورة بعض المواقع.

يمكن أن يتخذ AB_2O_4 بنية الإسبينيل العادي أو الإسبينيل المعكوس. في بنية الإسبينيل العادي، يشغل أيونان من B موقعين من المواقع ثمانية السطوح، ويشغل أيون واحد من A موقعاً واحداً من المواقع رباعية السطوح. أما في بنية الإسبينيل المعكوس، فيشغل أحد أيوني B موقعاً رباعي السطوح. ويشغل أيون B الآخر وأيون A الوحيد موقعين ثمانيي السطوح.

8.4 ما النسبة المئوية للمواقع رباعية السطوح المتاحة التي يشغلها أيون Fe^{2+} أو Fe^{3+} في Fe_3O_4 ؟

8.5 يمتلك Fe_3O_4 بنية الإسبينيل المعكوس. ارسم مخطط انشطار مستويات الطاقة بفعل المجال البلوري لأيون Fe^{2+} ، ووزّع الإلكترونات عليه. طاقة ازدواج الإلكترونات أكبر من طاقة الانشطار بفعل المجال ثماني السطوح.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- **8.1:** (1) الكربون، C(s) ؛ (2) الكربون، C(s) ؛ (3) أحادي أكسيد الكربون، CO ، $[-\text{C}] \# [+0]$.
- **8.2:** $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{CO}(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Fe}(\text{s}) + 3 \text{CO}_2(\text{g})$. عند 1200°C ، $K \approx 47.9$ ، وهو ثابت لا بُدعي، باستخدام المعطيات الديناميكية الحرارية المقدّمة من دون تصحيحات لدرجة الحرارة.
- **8.3:** 4 مواقع ثمانية السطوح متاحة لكل وحدة صيغة من AB_2O_4 .
- **8.4:** تكون 12.5% من المواقع رباعية السطوح المتاحة مشغولة.

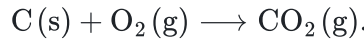
• 8.5: الحديد(II)، Fe^{2+} ، $[Fe+2]$ ، ذو تناسق ثماني السطوح ولف مغزلي عالٍ: $t_{2g}^4 e_g^2$. تحتوي المدارات الثلاثة الأدنى على زوج واحد وإلكترونين منفردين؛ ويحتوي كلٌّ من المدارين الأعلى على إلكترون واحد. توجد أربعة إلكترونات غير مزدوجة.

الحل

8.1 — العوامل المختزلة

العامل المختزل هو النوع الكيميائي الذي يتأكسد.

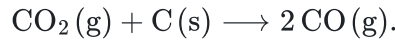
1. التفاعل (1) هو



تتغير حالة أكسدة الكربون من 0 إلى +4، بينما تتغير حالة أكسدة الأكسجين من 0 إلى -2. إذن الكربون هو العامل المختزل.

النوعان الجزيئيان هما ثنائي الأكسجين، O_2 ، وثنائي أكسيد الكربون، $O=C=O$.

2. التفاعل (2) هو



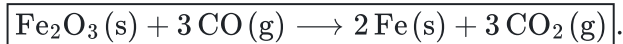
تتغير حالة أكسدة الكربون الموجود في البداية على هيئة $C(s)$ من 0 إلى +2. وتتغير حالة أكسدة الكربون الموجود في البداية في ثنائي أكسيد الكربون من +4 إلى +2. إذن الكربون الصلب هو العامل المختزل.

الناتج هو أحادي أكسيد الكربون، CO ، $[+O] \# [-C]$.

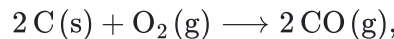
3. في التفاعل (3)، تتغير حالة أكسدة الكربون في أحادي أكسيد الكربون من +2 إلى +4، بينما تتغير حالة أكسدة الحديد في أكسيد الحديد(III) من +3 إلى 0. إذن أحادي أكسيد الكربون هو العامل المختزل.

8.2 — المعادلة الموزونة وثابت الاتزان

يجب أن تنتج ذرتا حديد لكل وحدة صيغة من أكسيد الحديد(III). وتحول ذرات الأكسجين الثلاث فيه ثلاثة جزيئات من أحادي أكسيد الكربون إلى ثنائي أكسيد الكربون:



نحسب أولاً إنتالبي التكوين القياسي لأحادي أكسيد الكربون. يعطي جمع التفاعلين (1) و(2)



بتغير في الإنتالبي مقداره

$$-393.51 + 172.46 = -221.05 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

وعليه،

$$\Delta_f H^\circ(CO(g)) = \frac{-221.05}{2} = -110.525 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

ويعطي التفاعل (1) أيضاً

$$\Delta_f H^\circ(CO_2(g)) = -393.51 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

باستخدام القيمة الصفرية لإنتالبي التكوين القياسي للحديد العنصري،

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= [2(0) + 3(-393.51)] - [-824.2 + 3(-110.525)] \\ &= -24.755 \text{ kJ mol}^{-1} \approx -24.8 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

التغير القياسي في إنتروبيا التفاعل هو

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= [2S^\circ(\text{Fe(s)}) + 3S^\circ(\text{CO}_2(\text{g}))] \\ &\quad - [S^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})) + 3S^\circ(\text{CO}(\text{g}))] \\ &= 2(27.28) + 3(213.74) - 87.40 - 3(197.674) \\ &= 15.358 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.\end{aligned}$$

لم تُقدَّم سعرات حرارية أو بيانات عن التحولات الطورية، لذا نستخدم قيمتي الإنثالبي والإنتروبي هاتين من دون تصحيحات لدرجة الحرارة. عند

$$T = 1200 + 273.15 = 1473.15 \text{ K},$$

يكون التغير القياسي في طاقة غيبس

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \\ &= -24.755 - (1473.15)(0.015358) \\ &= -47.3796 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

بما أن

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

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

$$\ln K = \frac{47379.6}{(8.314)(1473.15)} \approx 3.868,$$

ومن ثم

$$K = e^{3.868} \approx 47.9.$$

للأطوار الصلبة النقية والغازات المثالية، يكون ثابت الاتزان اللابُعدي

$$K = \frac{(p_{\text{CO}_2}/p^\circ)^3}{(p_{\text{CO}}/p^\circ)^3} = \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \right)^3.$$

8.3 — عدد المواقع ثمانية السطوح المتاحة

أيون الأكسيد هو O^{2-} ، [O-2]. يحدّد تمثيله بصيغة SMILES الأيون المنفرد؛ أما الترتيب المكعب متمركز الوجوه (fcc) فهو خاصية للبلورة الممتدة.

تحتوي الخلية التقليدية لترتيب الأكسجين المكعب متمركز الوجوه على

$$N_{\text{O}} = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 6 \left(\frac{1}{2} \right) = 4$$

أيونات أكسيد. لذا فإن محتواها من الأكسجين يقابل وحدة صيغة واحدة من AB_2O_4 .

توجد المواقع ثمانية السطوح في مركز الخلية وفي مراكز حوافها الاثنتي عشرة. ينتمي الموقع الواقع في مركز الخلية بالكامل إلى الخلية، بينما تتشارك أربع خلايا كل موقع واقع في مركز حافة:

$$N_{\text{oct}} = 1 + 12 \left(\frac{1}{4} \right) = \boxed{4}.$$

هذه هي المواقع ثمانية السطوح المتاحة؛ ويُشغل منها موقعان فقط لكل وحدة صيغة في كلٍّ من ترتيبَي الإسبينيل الموصوفين.

8.4 — نسبة المواقع رباعية السطوح المشغولة

تضم خلية الأكسجين المكعبة متمركزة الوجوه ثمانية مواقع رباعية السطوح، تقع جميعها داخل الخلية، في مواضع تكون فيها قيمة كل إحداثي كسري، على نحو مستقل، $1/4$ أو $3/4$. لذلك، توجد ثمانية مواقع رباعية السطوح متاحة لكل أربعة أيونات أكسيد، أو لكل وحدة صيغة من AB_2O_4 .

يُشغل موقع رباعي السطوح واحد بالضبط لكل وحدة صيغة:

- في الإسبينيل العادي، يشغله الحديد(II)، Fe^{2+} ، [Fe+2].
- في الإسبينيل المعكوس، يشغله الحديد(III)، Fe^{3+} ، [Fe+3].

وبالتالي، تكون النسبة المئوية نفسها في كلا الترتيبين:

$$\frac{\text{موقع رباعي السطوح مشغول}}{\text{مواقع رباعية السطوح متاحة}} \times 100\% = 12.5\%.$$

8.5 — الانشطار بفعل المجال البلوري وإشغال الإلكترونات للمدارات

في المغنيتيت ذي بنية الإسبينيل المعكوس، يشغل أيون الحديد ثنائي التكافؤ موقعاً ثماني السطوح. وللحديد (II)، Fe^{2+} ، التوزيع الإلكتروني $[\text{Ar}] 3d^6$.

يشطر المجال البلوري ثماني السطوح مستويات طاقة المدارات d الخمسة إلى:

- ثلاثة مدارات t_{2g} أقل طاقة: d_{xy} ، d_{xz} ، d_{yz} ، يقع كل منها عند $-\frac{2}{5}\Delta_o$ بالنسبة إلى مركز ثقل مستويات الطاقة.
- مدارين e_g أعلى طاقة: $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} ، يقع كل منهما عند $+\frac{3}{5}\Delta_o$.

لأن طاقة الازدواج تتجاوز Δ_o ، يكون التوزيع الإلكتروني ذا لف مغزلي عالٍ. تشغل الإلكترونات الخمسة الأولى المدارات الخمسة فرادى بلفات مغزلية متوازنة؛ ويزدوج الإلكترون السادس مع إلكترون في أحد مدارات t_{2g} الأدنى:

$$t_{2g}^4 e_g^2.$$

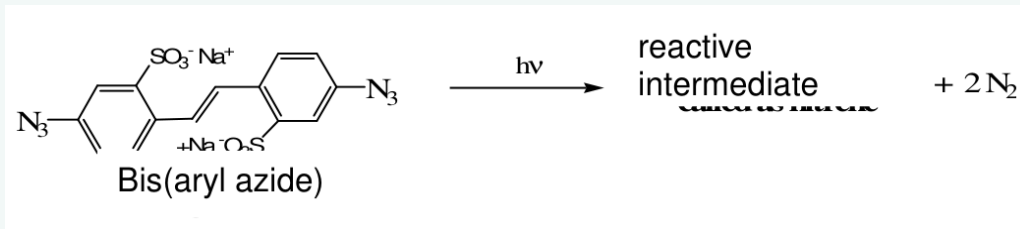
ينبغي أن يبين الرسم المطلوب ازدياد الطاقة نحو الأعلى، مع ثلاثة خطوط تمثل المدارات عند الارتفاع نفسه أسفل خطين يمثلان المدارين عند الارتفاع نفسه، ويفصل بين المجموعتين فرق طاقة مقداره Δ_o . ضع سهمًا متجهًا إلى الأعلى وسهمًا متجهًا إلى الأسفل في أحد المدارات الأدنى، وسهمًا واحدًا متجهًا إلى الأعلى في كل من المدارات الأربعة الأخرى. ويمكن أن يحتوي أي من المدارات الثلاثة الأدنى على الزوج. ينتج عن ذلك زوج إلكتروني واحد وأربعة إلكترونات غير مزدوجة. لا يرمز تمثيل الأيون بصيغة $[\text{Fe}+2]$ ، SMILES، إلى هندسة التناسق ثمانية السطوح أو إلى إشغالات المدارات هذه.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 9: عملية الطباعة الحجرية الضوئية

الطباعة الحجرية الضوئية عملية تُستخدم في تصنيع أجهزة أشباه الموصلات لنقل نمط من قناع ضوئي إلى سطح ركيعة. وفي عملية الطباعة الحجرية الضوئية المعتادة، يُسلط الضوء، عبر قناع يحدد دائرة كهربائية معينة، على رقاقة سيليكون مطلية بطبقة رقيقة من مقاوم ضوئي.

استندت أقدم المقاومات الضوئية إلى الكيمياء الضوئية التي تولد أنواعًا وسيطة نشطة من ثنائي (أزيد الأريل). ويصبح تشكيل النمط ممكنًا من خلال تفاعل التشابك للنيتريجات المتولدة من الأزيدات.

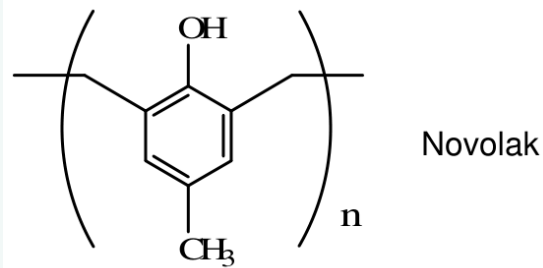


9.1 ارسم بنيته لويس محتملتين للمركب CH_3-N_3 ، وهو أبسط مركب يحمل المجموعة الوظيفية النشطة نفسها الموجودة في ثنائي (أزيد الأريل). عيّن الشحنات الشكلية.

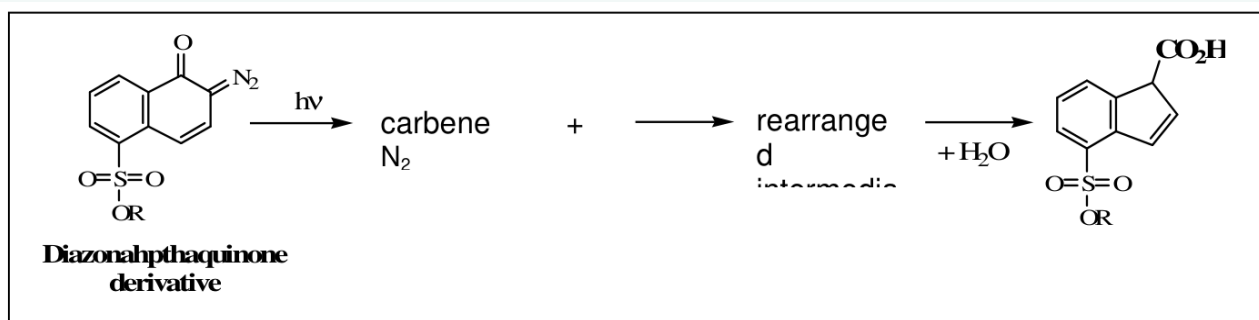
9.2 ارسم بنية لويس للنيترين المتوقع من CH_3-N .

9.3 ارسم بنيته ناتجين محتملين عندما يتفاعل هذا النيترين الناتج من CH_3-N_3 مع غاز الإيثيلين (CH_2CH_2) .

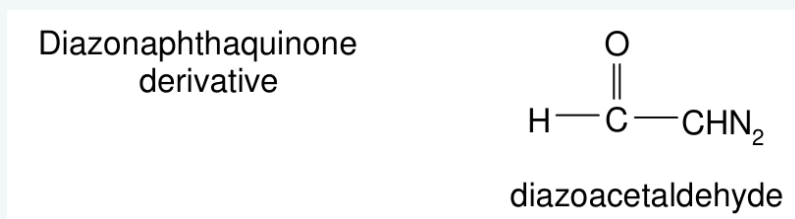
تستخدم المقاومات الضوئية المكوّنة من بوليمرات نوفولاك حمضًا لتغيير ذوبانيتها. ويمكن إنتاج المكوّن الحمضي ضوئيًا من ديازونفثوكينون. وفي الواقع، كانت «النوفولاكات» المقاومات الضوئية «الموجبة» النموذجية في ثورة الإلكترونيات الدقيقة الحديثة.



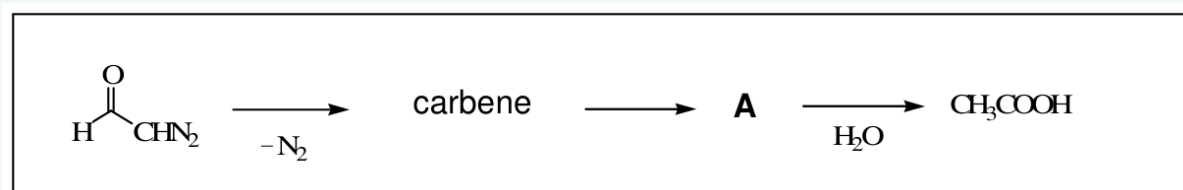
عند تعريض ديازونفتوكينون للإشعاع، يخضع لتفكك ضوئي كيميائي يتبعه إعادة ترتيب، مما ينتج في النهاية حمضاً كربوكسيليًا.



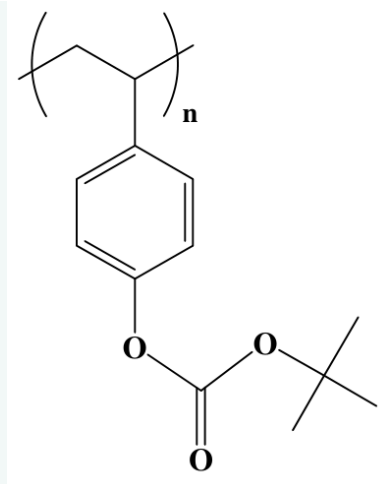
9.4 ارسم ثلاث بنيات لويس لديازوأسييتالدهيد (انظر أدناه)، وهو أبسط مركب يحمل المجموعة الوظيفية النشطة نفسها الموجودة في ديازونفتوكينون. بين الشحنات الشكلية.



9.5 ارسم بنية لويس للناتج الوسيط المعاد ترتيبه، **A** (انظر أدناه)، المتولد من ديازوأسييتالدهيد بعد فقدان N_2 . يحقق **A** قاعدة لويس الثمانية ويتفاعل مع الماء ليكون حمض الأسيتيك، CH_3COOH .

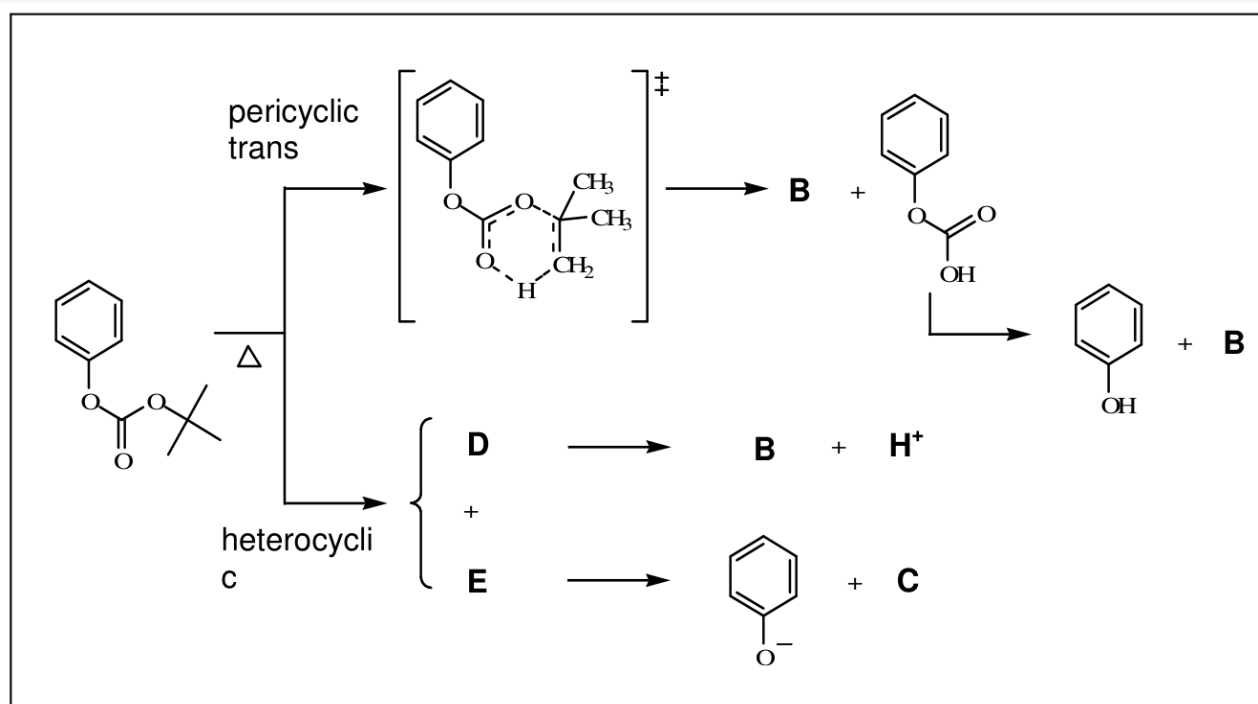


ابتُكرت مقاومات ضوئية متقدمة في عام 1982 تعتمد على التضخيم الكيميائي. ويتضمن التضخيم الكيميائي الأكثر شيوعاً للمقاومات الموجبة إزالة الحماية المحفزة بالحمض من راتنج بولي(*p*-هيدروكسي ستايرين) المحمي بمجموعات حماية متنوعة حساسة للحمض، مثل *t*-بوتيل أوكسي كربونيل (*t*-BOC).

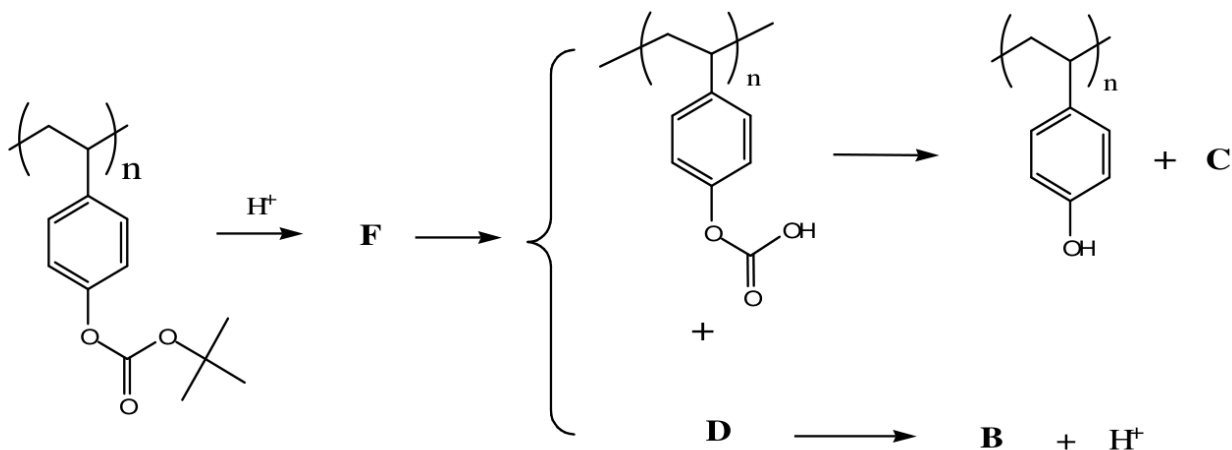


يحدث التفكك الحراري لإستر الكربونات نفسه عادةً عند درجات حرارة أعلى بكثير من 150°C .

9.6 اقترحت آليتان معقولتان لتفاعل التفكك هذا، الذي يتميز بطاقة تنشيط مرتفعة نسبياً. ارسم النواتج الوسيطة والنواتج النهائية المتوقعة من هذا التفاعل.



9.7 في وجود كمية ضئيلة من الحمض، يمكن خفض درجة حرارة التفاعل إلى أقل من 100°C . ارسم الناتج الوسيط المتوقع F في عملية التضخيم الكيميائي التالية القائمة على استخدام *t*-BOC.



نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 9.1 • البنيتان الرنينيتان المساهمتان الرئيسيتان في أزيد الميثيل هما $\text{CH}_3-\text{N}=\text{N}^+=\text{N}^-$ و $\text{CN}=[\text{N}^+]=[\text{N}^-]$ ، و $\text{CH}_3-\text{N}^--\text{N}^+\equiv\text{N}$ ، $\text{C}[\text{N}-][\text{N}^+\#\text{N}]$. الشحنة الشكلية للذرات التي لم تُعلم بشحنة تساوي صفراً.
- 9.2 • ميثيل نيترين، CH_3-N ، $\text{C}[\text{N}]$: للنيتروجين رابطة أحادية واحدة وأربعة إلكترونات غير رابطة، مما يعطي سداسية إلكترونية وشحنة شكلية تساوي صفراً. يحتوي رسم الحالة الأحادية على زوجين منفردين؛ ويحتوي رسم الحالة الثلاثية على زوج منفرد واحد وإلكترونين غير مزدوجين. لا يحدد تمثيل SMILES هذا الاختلاف في اللف المغزلي.
- 9.3 • 1-ميثيل أزيридиدين، CN1CC1 ، الناتج من الإضافة عبر الرابطة المزدوجة، و-N-ميثيل إيثين أمين (N-ميثيل فينيل أمين)، $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}-\text{CH}_3$ ، $\text{C}=\text{CNC}$ ، الناتج من الإدراج في رابطة كربون-هيدروجين.
- 9.4 • ثلاث بنيات رنينية مساهمة في ديازوأسييتالدهيد هي $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{N}^+=\text{N}^-$ و $\text{O}=\text{CC}=[\text{N}^+]=[\text{N}^-]$ و $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}^--\text{N}^+\equiv\text{N}$ و $\text{O}=\text{C}[\text{CH}-][\text{N}^+\#\text{N}]$ و $\text{O}^--\text{CH}=\text{CH}-\text{N}^+\equiv\text{N}$ و $\text{C}=\text{C}[\text{N}^+\#\text{N}][-\text{O}]$.
- 9.5 • A هو الكيتين (الإيثينون)، $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ ، $\text{C}=\text{C}=\text{O}$. للأكسجين زوجان منفردان؛ وجميع الشحنات الشكلية تساوي صفراً.
- 9.6 • 2: B-ميثيل بروبين (أيزوبيوتين)، $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ، $\text{C}:\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{C}$ ؛ ثاني أكسيد الكربون، CO_2 ، $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ؛ D: كاتيون ثلاثي البوتيل، $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ ، $\text{C}(\text{C})[\text{C}^+](\text{C})\text{C}$ ؛ E: أنيون كربونات الفينيل، $\text{PhO}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^-$ ، $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])\text{Oc1ccccc1}$. يجب أن يكون الغاز المبين بجانب الفينول في المسار العلوي هو C، على الرغم من تسميته المطبوعة B.
- 9.7 • F هو كربونات Boc مبرطنة، تُرسم عادةً مع البروتنة عند أكسجين الكربونيل: $\text{Ar}-\text{O}-\text{C}(=\text{OH}^+)-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$. تُمثل وحدة تكرار بوليمرية مبرطنة بالصيغة $\text{CC}([\text{*}])\text{c1ccc}(\text{OC}([\text{*}]))\text{cc1}$. حيث تشير $[\text{*}]$ إلى استمرار سلسلة البوليمر. ويُناقش أدناه البديل المبرطن عند أكسجين ثلاثي البوتوكسي.

الحل

هنا، ترمز Ph إلى الفينيل، وترمز Ar إلى مجموعة الفينيل المرتبطة بالبوليمر والمستبدلة في الموضع بارا في 9.7. والأنواع الكيميائية الصغيرة المستخدمة أدناه هي ثنائي النيتروجين، $\text{N}\#\text{N}$ ؛ والإيثين (الإيثيلين)، $\text{C}=\text{C}$ ؛ والماء، O؛ والبروتون، $[\text{H}^+]$.

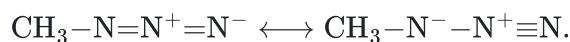
9.1

تُحسب الشحنة الشكلية من

$$q_{\text{formal}} = V - n_{\text{nonbonding}} - \frac{1}{2}n_{\text{bonding}},$$

حيث V هو عدد إلكترونات التكافؤ للذرة الحرة.

بنيتا لويس الرئيسيتان لأزيد الميثيل هما بنيتان رنينيتان مساهمتان:



رقم ذرات النيتروجين بدءاً من طرف الميثيل.

البنية المساهمة	الشحنات الشكلية على ذرات النيتروجين الثلاث	الأزواج المنفردة على ذرات النيتروجين الثلاث
$\text{CH}_3-\text{N}=\text{N}^+=\text{N}^-$	0, +1, -1	1, 0, 2
$\text{CH}_3-\text{N}^--\text{N}^+=\text{N}$	-1, +1, 0	2, 0, 1

تحتوي كلتا البنيتين على 22 إلكترون تكافؤ، وتحققان قاعدة الثمانية، وتساوي شحنتهما الصافية صفراً. وتختلفان فقط في مواضع الإلكترونات.

9.2

يطرد التحلل الضوئي ثنائي النيتروجين:



النوع الكيميائي المتبقي هو ميثيل نيترين، $[\text{C} \equiv \text{N}]$. ارسم مجموعة ميثيل متصلة بالنيتروجين برابطة أحادية.

يحتفظ النيتروجين بأربعة إلكترونات غير رابطة. وفي رسم لويس للحالة الأحادية، تشكل هذه الإلكترونات زوجين منفردين؛ أما في تمثيل الحالة الثلاثية، فتتألف من زوج منفرد واحد وإلكترونين غير مزدوجين. وفي كلتا الحالتين،

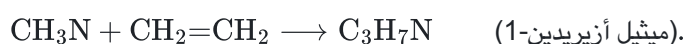
$$q_{\text{N}} = 5 - 4 - \frac{2}{2} = 0.$$

لا يوجد حول النيتروجين سوى ستة إلكترونات: أربعة إلكترونات غير رابطة وإلكترونات رابطة الكربون-النيتروجين. ويفسر هذا النقص الإلكتروني نشاطه التفاعلي المرتفع. ولا يحدد نمط اتصال الذرات في الجزيء وحده حالة اللف المغزلي.

9.3

يعطي تفاعل معتادان للنيترين الناتجين المطلوبين.

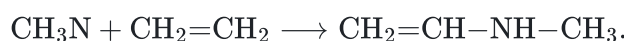
1. تعطي الإضافة عبر الرابطة المزدوجة 1-ميثيل أزيرودين، CN1CC1 :



ارسم مثلثاً ثلاثي الأعضاء، تكون ذرة النيتروجين عند أحد رؤوسه ومجموعة ميثيلين عند كل من الرأسين الآخرين. صل مجموعة ميثيل بالنيتروجين. للنيتروجين ثلاث روابط أحادية وزوج منفرد واحد، وشحنته الشكلية تساوي صفراً.

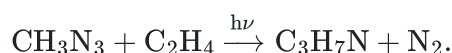
تتحول الرابطة المزدوجة في الإيثين إلى رابطة أحادية، ويكون النيتروجين رابطة مع كل ذرة كربون.

2. يعطي الإدراج في رابطة كربون-هيدروجين فينيلية N-ميثيل إيثين أمين، $\text{C}=\text{CNC}$:

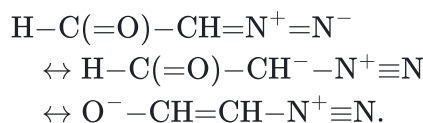


يصبح النيتروجين مرتبطاً بكلتا ذرتي رابطة الكربون-الهيدروجين الأصلية. وتبقى رابطة الكربون-الكربون المزدوجة. ارسم السلسلة المفتوحة $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}-\text{CH}_3$ ، مع زوج منفرد واحد على النيتروجين.

لكل من الناتجين، تكون المعادلة الضوئية الكيميائية الكلية



تكون مجموعة الديازو مترافقة مع مجموعة الكربونيل. ولذلك، يمكن تمثيل شحنتها السالبة على النيتروجين الطرفي، أو الكربون المجاور، أو الأكسجين:



هذه ثلاث بنيات رنينية مساهمة في ديازوأسييتالدهيد، وليست ثلاثة مركبات متميزة.

البنية المساهمة	الشحنات الشكلية غير الصفرية	الأزواج المنفردة الواجب إظهارها
$\text{O}=\text{C}=[\text{N}^+]=[\text{N}^-]$	النيتروجين المركزي +1؛ النيتروجين الطرفي -1	زوجان على الأكسجين؛ وزوجان على النيتروجين الطرفي
$\text{O}=\text{C}[\text{CH}^-][\text{N}^+]\#\text{N}$	الكربون الحامل لمجموعة الديازو -1؛ النيتروجين المركزي +1	زوجان على الأكسجين؛ وزوج واحد على الكربون السالب؛ وزوج واحد على النيتروجين الطرفي
$\text{C}=\text{C}[\text{N}^+]\#\text{N}[\text{O}^-]$	الأكسجين -1؛ النيتروجين المركزي +1	ثلاثة أزواج على الأكسجين؛ وزوج واحد على النيتروجين الطرفي

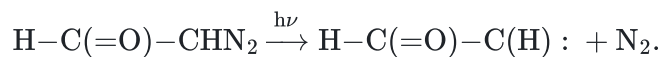
لا يحمل النيتروجين الموجب الشحنة أي زوج منفرد في أي من البنيات المساهمة. وجميع الذرات التي لم تُعلم بشحنة متعادلة.

يؤدي التحول من البنية الأولى إلى الثانية إلى تكوين رابطة نيتروجين-نيتروجين ثلاثية، مع نقل زوج إلكترونات π لرابطة الكربون-النيتروجين إلى الكربون. ويعطي منح ذلك الزوج المنفرد على الكربون باتجاه الكربونيل، المصحب بانتقال إلكترونات π للكربونيل إلى الأكسجين، البنية المساهمة الثالثة.

تحتوي كل بنية على 26 إلكترون تكافؤ، وتحقق ثمانية مكتملة، وتساوي شحنتها الصافية صفراً.

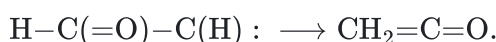
9.5

يعطي فقدان ثنائي النيتروجين في البداية فورميل كربين (2-أوكسو إيثيلدين)، $\text{O}=\text{C}[\text{CH}]$:



تشير النقطتان إلى الزوج الإلكتروني للكربين في تمثيل لويس للحالة الأحادية؛ ولا يحدد تمثيل SMILES اللف المغزلي.

ثم تنقل إعادة ترتيب وولف هيدروجين الألدهيد إلى كربون الكربين، مع تكوين رابطة كربون-كربون مزدوجة:



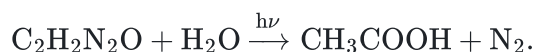
إن **A** هو الكيتين، $\text{C}=\text{C}=\text{O}$.

ارسم التسلسل كربون-كربون-أكسجين مع رابطتين مزدوجتين متتاليتين. يحمل الكربون الطرفي ذرتي هيدروجين، ويحمل الأكسجين زوجين منفردين. وتحقق ذرتا الكربون والأكسجين قاعدة الثمانية؛ وتساوي كل شحنة شكلية صفراً.

تعطي الإمالة حمض الأسيتيك (حمض الإيثانويك)، $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$:



من الناحية الشكلية، يُضاف الهيدروجين إلى الكربون الطرفي، والهيدروكسيل إلى الكربون المركزي. والتفاعل الكامل هو



9.6

الركيزة النموذجية هي كربونات ثنائي البوتيل والفينيل، $\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{OC}(=\text{O})\text{Oc1ccccc1}$.

في المسار العلوي، تنقل حالة انتقالية حلقية سداسية الأعضاء ذرة هيدروجين من إحدى مجموعات الميثيل في ثنائي البوتيل إلى أكسجين الكربونيل. ويحدث تكوين رابطة كربون-كربون مزدوجة، وانسطار رابطة ثنائي البوتيل-الأكسجين، وإعادة توزيع روابط الكربونات معاً.

يعطي ذلك **B**، الأيزوبوتين، وكربونات الفينيل الهيدروجينية، $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{Oc1ccccc1}$.

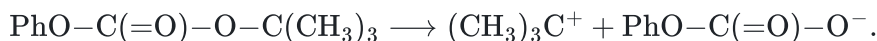


تفقد كربونات الفينيل الهيدروجينية لاحقاً **C**، ثاني أكسيد الكربون، لتعطي الفينول، Oc1ccccc1:



يحدد ذلك الخطأ الظاهر في التسمية في المخطط العلوي: النوع الكيميائي المنطلق بجانب الفينول هو ثاني أكسيد الكربون، **C**.

في المسار السفلي، يترك الانشطار غير المتجانس لرابطة ثالثي البوتيل-الأكسجين زوجها الإلكتروني على الأكسجين:



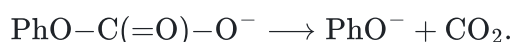
وعليه:

- **D** هو كاتيون ثالثي البوتيل، C(C)(C)[C+]. ارسم ذرة الكربون المركزية الموجبة الشحنة مرتبطة بثلاث مجموعات ميثيل.
- **E** هو أنيون كربونات الفينيل، O=C([O-])Oc1ccccc1. ارسم الشحنة السالبة على الأكسجين الطرفي ذي الرابطة الأحادية؛ وهي غير متمركزة وموزعة على ذرتي الأكسجين اللتين لا تنتميان إلى مجموعة الفينوكسي.

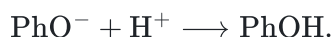
الخطوات اللاحقة المبينة في المسألة هي



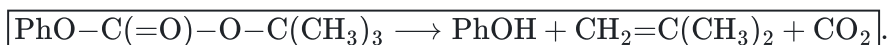
و



ثم يُبرطن أيون الفينوكسيد، c1ccccc1[O-]:



لكلا المسارين التفاعل الكلي الموزون نفسه:

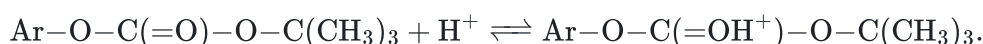


وهكذا تنتج مجموعة كربونات واحدة جزيئاً واحداً من كل من الفينول والأيزوبيوتين وثاني أكسيد الكربون.

9.7

المادة الابتدائية هي بولي(**p-هيدروكسي ستايرين**) المحمي بمجموعة **Boc**. يمكن تمثيل وحدة تكرر واحدة بالصيغة CC([*])c1ccc(OC(=O)OC(C)(C)C)cc1[*]؛ وتشير الذرات ذات الرمز البديل إلى استمرار السلسلة، ولا تحدد المسألة أي كيمياء فراغية للبوليمر.

تتمثل خطوة أولى معتادة في بروتنة أكسجين الكربونيل:



هذا هو **F**، الكربونات المبرطنة عند الكربونيل، وتمثيل SMILES لوحدة تكرارها هو CC([*])c1ccc(OC(=[OH+])OC(C)(C)C)cc1.

إنجاز الرسم المطلوب، أبق على السلسلة الرئيسية للبوليمر والحلقة العطرية المستبدلة في الموضع بارا. أضف هيدروجيناً إلى أكسجين الكربونيل في الكربونات، وضع شحنة موجبة على ذلك الأكسجين. وله زوج منفرد واحد، ومجموع رتب روابطه يساوي ثلاثة.

يحرر الانشطار كاتيون ثالثي البوتيل:

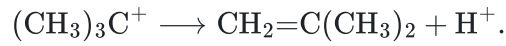


أثناء هذا الانشطار، يمكن لأكسجين ثالثي البوتوكسي أن يوفر رابطة π الجديدة للكربونيل، بينما تنتقل إلكترونات π للكربونيل الأصلي إلى الأكسجين المبرطن. ونتيجة لذلك، يصبح الأخير أكسجين الهيدروكسيل في الإستر الأحادي لحمض الكربونيك.

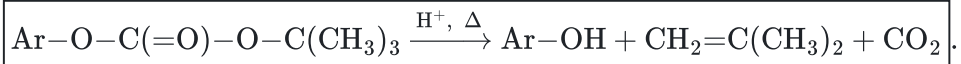
تمثيل SMILES لوحدة تكرار الكربونات الهيدروجينية المرتبطة بالبوليمر هو CC([*])c1ccc(OC(=O)O)cc1[*]. وتتفكك لتعطي وحدة تكرر بولي(**p-هيدروكسي ستايرين**) المنزوع الحماية، CC([*])c1ccc(O)cc1[*]، وثاني أكسيد الكربون:



وفي الوقت نفسه، يفقد D بروتوناً ليعطي B:

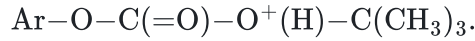


وعليه يكون التفاعل الكلي



يتجدد البروتون. ولذلك يمكن لجزيء حمض واحد متولد ضوئياً أن يعزز إزالة العديد من مجموعات الحماية: وهذا هو التضخيم الكيميائي.

في تمثيل بديل للناتج الوسيط المنشط بالحمض، تحدث البروتنة عند أكسجين ثالثي البوتوكسي:

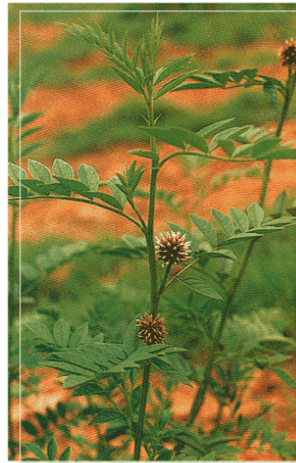


تمثيل SMILES لوحدة تكرار بروتومر الكربونات المبرطن عند أكسجين ثالثي البوتوكسي هذا هو

`CC([*])c1ccc(OC(=O)[OH+])C(C)(C)C)cc1[*]`. ويعطي انشطار رابطة ثالثي البوتيل-الأكسجين فيه مباشرةً الكربونات الهيدروجينية نفسها D. والبنيتان اللتان تختلفان في موقع البروتنة بروتومران متميزان، وليستا بنيتين رنيتين مساهمتين.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 10: المنتجات الطبيعية - التحليل البنوي



عرق السوس (Glycyrrhiza. Uralensis)

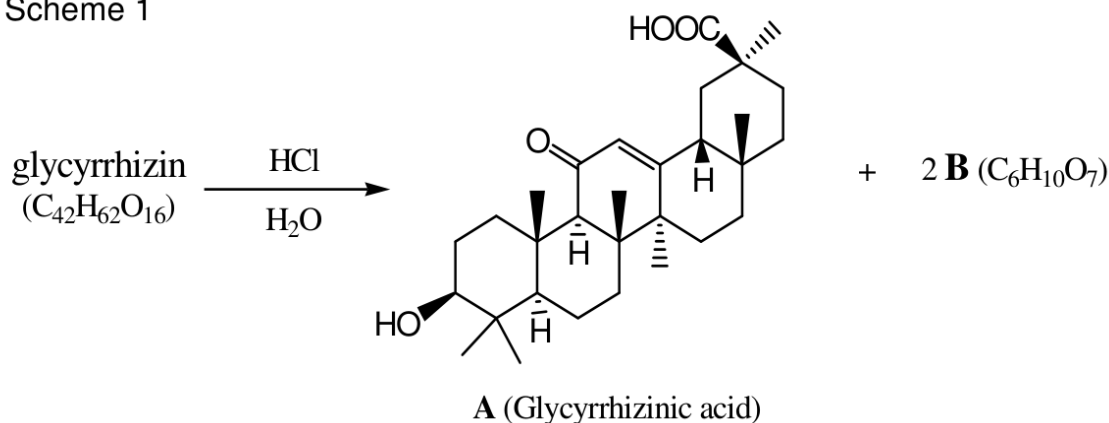


جذر عرق السوس

المادة المنكهة المستخلصة من جذر عرق السوس أحلى من سكر المائدة بمقدار 50 – 150 مرة. وأهم المركبات المسؤولة عن حلاوة عرق السوس وتأثيراته الطبية وأكثرها وفرة هو *الغليسيريدين* ($\text{C}_{42}\text{H}_{62}\text{O}_{16}$).

يتطلب /الجليسيريزين ثلاثة مكافئات من NaOH لإتمام التعادل. وعندما أُخضع /الجليسيريزين للتحلل المائي الحمضي، نتج حمض /الجليسيريزينيك (A) ($C_{30}H_{46}O_4$) و B ($C_6H_{10}O_7$) بنسبة مولية 1:2 (المخطط 1).

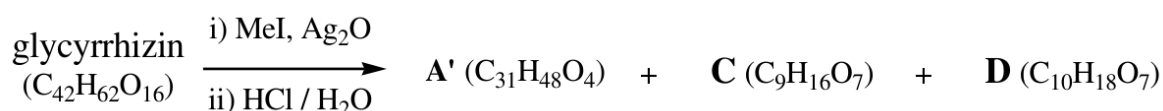
Scheme 1



المخطط 1

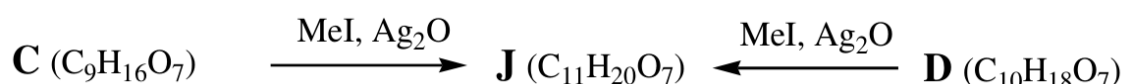
عندما مُثِّل /الجليسيريزين بيوريد الميثيل (MeI) في كل موضع ممكن قبل التحلل المائي، أعطى التحلل المائي A' (جليسيريزينات الميثيل)، و C و D (المخطط 2).

توجد B, C و D على هيئة مخاليط من الأثومرات.



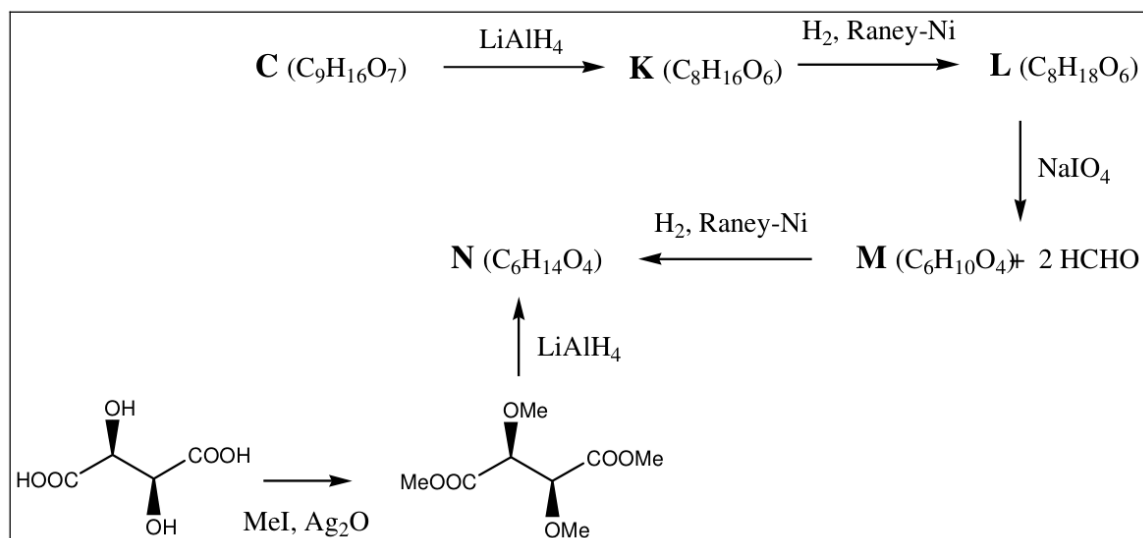
المخطط 2

أعطت مثيلة C و D باستخدام MeI المزيج المتماكب نفسه من المركبات، J (المخطط 3).



المخطط 3

اختُزل C باستخدام $LiAlH_4$ ليعطي K، ونتج L من اختزال K. وأعطى الشطر التأكسدي للديول المتجاور في L باستخدام $NaIO_4$ المركب M ومكافئين من الفورمالدهيد. وأعطى اختزال M المركب N. وأُكِّدَت بنية N وكيمياؤه الفراغية بتخليق N من حمض الطرطريك D- (-) عن طريق المثيلة ثم الاختزال (المخطط 4). وأظهر طيف الرنين المغناطيسي النووي ^1H للمركب L قمتين متميزتين لمجموعات الميثيل. (لا يوجد تناظر في L)



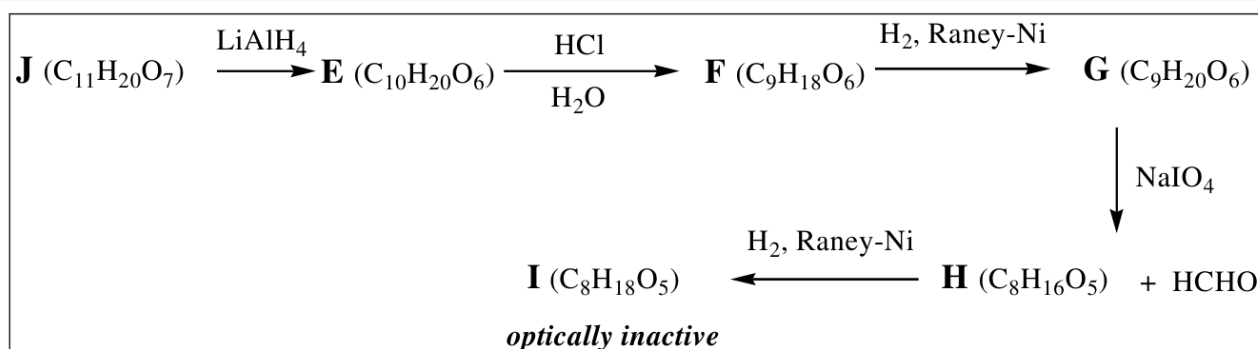
المخطط 4

10.1 أكمل بُنى M, L, و N في ورقة الإجابة.

10.2 كم عدد البنى الممكنة للمركب C؟ أكمل البنى الممكنة للمركب C.

لتحديد البنية الصحيحة للمركب C، أُجريت مجموعة التفاعلات الآتية.

اختزل J إلى E، وأعطى التحلل المائي الحمضي للمركب E المركب F. وأعطى اختزال F المركب G، وأُكسِدَ G باستخدام NaIO₄ إلى H مع تكوّن مكافئ واحد من الفورمالدهيد. وحُصل على I من H بالاختزال. ومن بين جميع المركبات من A إلى I، كان I وحده غير نشط ضوئياً (المخطط 5).



المخطط 5

10.3 أكمل بُنَيَّ G و I.

10.4 أيُّ من البنى التي رسمتها في 2-10 هي البنية الصحيحة للمركب C؟

10.5 أكمل بُنى D, B, و J.

10.6 أكمل بنية الغليسيرين.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 10.1

3,4-L-ثنائي-O-ميثيل-D-غلوكتول، $C_8H_{18}O_6$.

SMILES: OC[C@H](O)[C@@H](OC)[C@H](OC)[C@H](O)CO

(2S,3S)-2,3-M-ثنائي ميثوكسي بوتان-1,4-ديال، $C_6H_{10}O_4$.

SMILES: O=C[C@@H](OC)[C@H](OC)C=O

(2R,3R)-2,3-N-ثنائي ميثوكسي بوتان-1,4-ديول، $C_6H_{14}O_4$.

SMILES: OC[C@@H](OC)[C@H](OC)CO

• **10.2.** يوجد تشكيلا فراغيان ممكنان للسكر، يوجد كل منهما على هيئة أنومرين: أي زوجان من الأنومرات، أو أربعة متمكبات فراغية حلقية منفردة.

المرشح 1: 3,4-ثنائي-O-ميثيل-D-غلوكوبييرانورونات الميثيل.

α : COC(=O)[C@H]1O[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

β : COC(=O)[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

المرشح 2: 3,4-ثنائي-O-ميثيل-L-غولوبيرانورونات الميثيل.

α : COC(=O)[C@@H]1O[C@@H](O)[C@@H](O)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

β : COC(=O)[C@@H]1O[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

• **10.3.**

2,3,4-G-ثلاثي-O-ميثيل-D-غلوكتول، $C_9H_{20}O_6$.

SMILES: OC[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@H](OC)[C@H](O)CO

I: ميزو-2,3,4-ثلاثي-O-ميثيل زليبتول، $C_8H_{18}O_5$.

SMILES: OC[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@H](OC)CO

• **10.4.** المرشح 1 هو الصحيح: C هو 3,4-ثنائي-O-ميثيل-D-غلوكوبييرانورونات الميثيل، على هيئة الزوج α/β المحدد في 10.2.

• **10.5.**

B: حمض D-غلوكوبييرانورونيك، $C_6H_{10}O_7$.

α : O=C(O)[C@H]1O[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O

β : O=C(O)[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O

2,3,4-D-ثلاثي-O-ميثيل-D-غلوكوبييرانورونات الميثيل، $C_{10}H_{18}O_7$.

α : COC(=O)[C@H]1O[C@H](O)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

β : COC(=O)[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

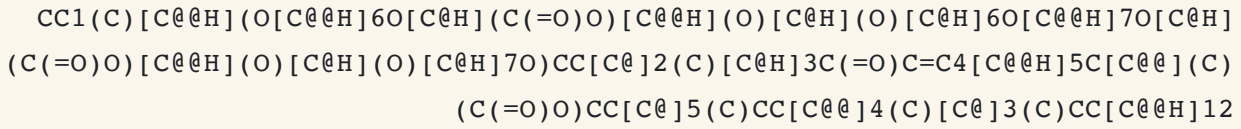
1,2,3,4-J-رباعي-O-ميثيل-D-غلوكوبييرانورونات الميثيل، $C_{11}H_{20}O_7$ ؛ وبعبارة مكافئة، إستر الميثيل الحامل لغليكوسيد ميثيلي عند C1 ومجموعات ميثوكسي عند C2 وC3 وC4.

α : COC(=O)[C@H]1O[C@H](OC)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

β : COC(=O)[C@H]1O[C@@H](OC)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

• **10.6.** ترابط الذرات المثبت هو 3-O-A-D-غلوكوبييرانورونوزيل-(1→2)-D-غلوكوبييرانورونوزيد، مع بقاء مجموعات الكربوكسيل الثلاث جميعها حرة.

بنية β, β التقليدية للجليسيرين، $C_{42}H_{62}O_{16}$ ، هي:

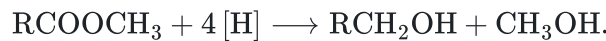


قيد توضيحي: تحدد تجارب التفكيك المعطاة ترابط الذرات والتشكيلات الفراغية للسكريات، لكنها لا تثبت على نحو مستقل التشكيلين الأثومريين β الأصليين.

الحل

في مساقط فيشر الموصوفة أدناه، تكون سلسلة الكربون رأسية، وتتجه الروابط الأفقية نحو الناظر، ويشغل الهيدروجين الموضع المقابل للمستبدل الأكسجيني المذكور. وتشير مواضع السكر إلى السلسلة الأصلية المكونة من ست ذرات كربون.

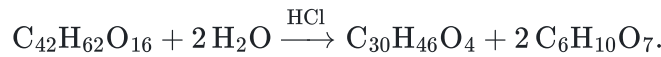
في موازنات الاختزال، يرمز $[H]$ إلى مكافئ صوري من الهيدروجين المختزل. ويكتب اختزال الإستر على النحو الآتي:



وهذا يعبر عن التحول العضوي الصافي بعد معالجة مزيج التفاعل.

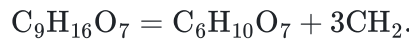
10.1. بُنى L و M و N

للتحلل المائي العلاقة الستوكيومترية الموزونة الآتية:

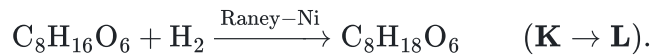
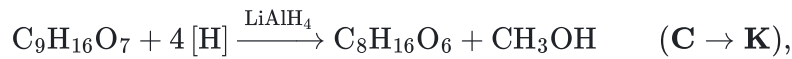


يحتوي الأغليكون على مجموعة كربوكسيل واحدة. وبما أن الجليسيرين يستهلك ثلاثة مكافئات من القاعدة ويعطي جزيئين متماثلين من **B**، فإن كل جزيء من **B** يقدم مجموعة كربوكسيل إضافية واحدة.

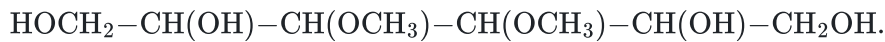
يؤدي استبدال هيدروجين O-H بمجموعة ميثيل إلى إضافة CH_2 . وبالمقارنة مع **B**، يحتوي **C** على ثلاث زيادات من هذا النوع:



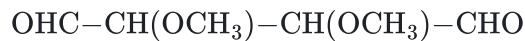
تشكل إحدى مجموعات الميثيل إستر الميثيل الكربوكسيلي؛ أما المجموعتان الأخريان فتشكلان إيثري ميثيل. ويزيل اختزال الإستر كربون ميثيل الإستر من الناتج الكربوهيدراتي المعزول على هيئة ميثانول، فيعطي **K**، ثم يتبعه الاختزال إلى الألديتول **L**:



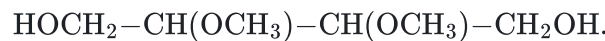
يتطلب إنتاج مكافئين من الفورمالدهيد وجود ديول متجاور طرفي عند كل طرف من **L**. ولذلك لا بد أن تكون بنيته الدستورية:



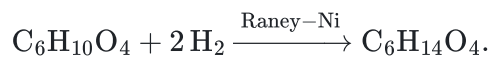
تشطر البيريودات الرابطين C1-C2 و C5-C6، تاركَةً



بوصفه **M**. ويعطي اختزال مجموعتي الألدهيد فيه **N**:

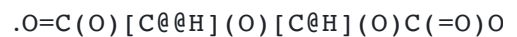


والتفاعلات الموزونة هي:



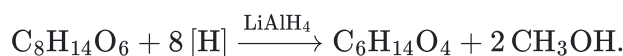
تحدد تجربة حمض الطرطريك التشكيلين الفراغيين المطلقين لذرتي الكربون المركزيتين.

حمض الطرطريك D-(-) هو حمض **2,3-(2S,3S)** ثنائي هيدروكسي بوتان ديويك، وصيغة SMILES له هي



ومشتقه الميثيل بالكامل هو **2,3-(2S,3S)-ثنائي ميثوكسي بوتان ديوات ثنائي الميثيل**، وصيغة SMILES له هي
COC(=O)[C@@H](OC)[C@H](OC)C(=O)OC.

والموازنا هي:



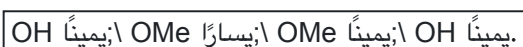
لا يغير أي من التحويلات التشكيل الفراغي عند المركزين الفراغيين الموجودين. ولذلك تكون مجموعتا الميثوكسي في مسقطي فيشر للمركبين **M** و **N**، مع وجود مجموعتين طرفيتين متماثلتين في الأعلى والأسفل، على النحو الآتي: **ميثوكسي إلى اليسار**، ثم **ميثوكسي إلى اليمين**. ومن ثم فإن **M** هو $(2S, 3S)$ ، بينما **N** هو $(2R, 3R)$. وينتج هذا التغير في الواصفات عن تغير أولويات CIP عند الاختزال؛ ولا يدل على انقلاب التشكيل الفراغي.

في **L**، تقع مجموعتا الميثوكسي المركزيتان كذلك إلى اليسار عند C3 وإلى اليمين عند C4. وتتعلق الاحتمالات المتبقية بمجموعتي الهيدروكسيل عند C2 و C5:

هيدروكسيل C2	هيدروكسيل C5	النتيجة
اليمن	اليسار	يجعل التناظر عند تبادل الطرفين مجموعتي الميثوكسي متكافئتين
اليسار	اليمن	يجعل التناظر عند تبادل الطرفين مجموعتي الميثوكسي متكافئتين
اليمن	اليمن	مجموعتا الميثوكسي غير متكافئتين
اليسار	اليسار	الأديتول نفسه الوارد في الصف السابق بعد تدوير مسقط فيشر بمقدار 180°

وعليه، فإن إشارتي رنين الميثيل المتميزتين تحددان الأديتول غير المتناظر الوحيد **L** الوارد في الإجابات.

ولرسمه، ضع CH_2OH عند كلا الطرفين ورتب المستبدلات الأكسجينية من C2 إلى C5 كما يأتي:



10.2. البنى الممكنة للمركب C

يحول الاختزال إلى **L** طرفي السكر الأصلي كليهما إلى CH_2OH . ومن ثم فإنه يزيل التمييز بين الطرف المختزل الأصلي وطرف الكربوكسيل الأصلي.

يؤدي تعيين هذين الطرفين بالطريقتين الممكنتين إلى التشكيلات الفراغية الآتية في مسقط فيشر. يمثل الأعلى موضع الألهيد C1 الأصلي، ويمثل الأسفل إستر الميثيل عند C6.

المرشح للمركب C	C2-OH	C3-OMe	C4-OMe	C5-OH
التشكيل الفراغي ل-D-غلوكورونيك	اليمن	اليسار	اليمن	اليمن
التشكيل الفراغي ل-L-غولورونيك	اليسار	اليسار	اليمن	اليسار

في البنى الحلقية، يشكّل أكسجين C5 حلقة البيرانوز، ويكون C1 هيمي أسيتالاً يحمل مجموعة هيدروكسيل حرة. ولذلك يعطي كل تشكيل فراغي أنومراً α وأنومراً β .

وبالتالي يوجد مرشحان من حيث التشكيل الفراغي، يمثلهما أربعة أنومرات منفردة.

في رسم هاويرث التقليدي الذي يقع فيه أكسجين الحلقة في أعلى اليمين:

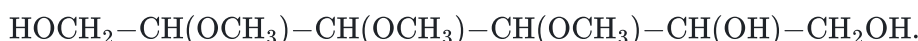
- **مرشح D-غلوكورونيك:** يكون $COOCH_3$ -C5 إلى أعلى، و $C2-OH$ إلى أسفل، و $C3-OMe$ إلى أعلى، و $C4-OMe$ إلى أسفل؛ ويكون C1-OH إلى أسفل في α وإلى أعلى في β .
- **مرشح L-غولورونيك:** يكون $COOCH_3$ -C5 إلى أسفل، و $C2-OH$ إلى أعلى، و $C3-OMe$ إلى أعلى، و $C4-OMe$ إلى أسفل؛ ويكون C1-OH إلى أعلى في α وإلى أسفل في β .

هذه هي البنى التي ترمز إليها صيغ SMILES الأربع في 10.2.

10.3. بُنيتا G وا

تغطي المثلة الشاملة J مع مجموعات ممثّل عند أكسجين الكربوكسيل وعند 01 و 02 و 03 و 04.

ينتج عن اختزال الإستر كحول أولي عند C6. ثم يزيل التحلل المائي الحمضي مجموعة الميثيل الأنوميرية، مع الإبقاء على إشارات الميثيل العادية عند C2 وC3 وC4. وبناءً على ذلك، يعطى اختزال السكر المختزل ألبتولاً ذا البنية الدستورية الآتية:



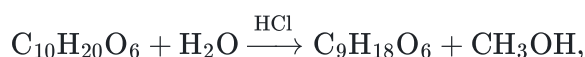
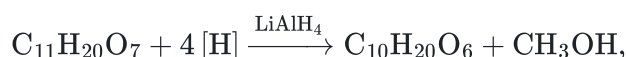
بالنسبة إلى مرشح D-غلوكورونيك، يكون هذا هو **G**، أي 2,3,4-ثلاثي-O-ميثيل-D-غلوكيتول. وتسلسل المستبدلات الأكسجينية في مسقط فيشر له هو:

بميناَ OH \ بميناَ OMe \ يسارًا OMe \ بميناَ OMe

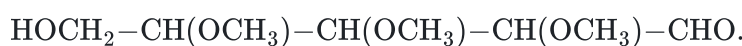
الْبُنَى الوَسْطَةُ لِهَذَا الْمَرْشَحِ هِيَ:

المركب	التعريف	صيغة SMILES ممثلة للأنومر β
E	2,3,4-ثلاثي-O-ميثيل-D-غلوكوبيرانوزيد الميثيل	<chem>OC[C@H]1O[C@@H](OC)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@H]1OC</chem>
F	2,3,4-ثلاثي-O-ميثيل-D-غلوكوبيرانوز	<chem>OC[C@H]1O[C@H](O)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@H]1OC</chem>

تختلف الأشكال α المقابلة عند C1 فقط. والتحويلات الموزونة هي:



الموضع C5-C6 وحده في **G** هو ديول متجاوز حر. وينتج عن شطره جزئي واحد من الفورمالدهيد والألاهيد **H**:



H هو 2,3,4-ثلاثي-O-ميثيل-L-زيلوز ذو السلسلة المفتوحة، وصيغته SMILES له هي .OC[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@H](OC)C=O.

يعطى الاختزال I، مع وجود CH_2OH عند كلا الطرفين وتسلسل مجموعات الميثوكسي في مسقط فيشر **يمين-يسار-يمين**:



والتفاعلات الموزونة هي:



طرفا | متمثالان. ويبادل تناظره المرآتي الداخلي C2 مع C4، مما يجعله **مركب ميزو**، ومن ثم غير نشط ضوئياً. وهذا يعطي البنية المطلوبة للمركب |.

10.4. اختيار C

أما مرشح L- غولورونيك فسيعطى بنتنتولاً إذا تسلسل المجموعات المثوكسي في مسقط فشر هو يسار-يسار-يمين.

هذا البديل هو 2,3,4-ثلاثي-O-ميثيل-D-ليكسيبتول، وصيغة SMILES له هي

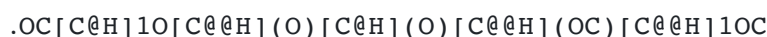


وهو كبر الى وسنظل نشطاً ضوئياً. ولذلك فإن انعدام النشاط الضوئي المذكور للمركب **I** يحدد مرشح **D-غلوكورونيك**:

C = 3,4-ثنائي-O-ميثيل-D-الميثيل غلوكوپيرانورونات.

لا يُولد اختزال الألهيد الطرفي مركزاً فراغياً جديداً، ولذلك تفسّر بنية الميزو انعدام النشاط الضوئي، دون الحاجة إلى افتراض التراسم.

وبهذا الاختبار، يكون **K** هو **3,4-ثنائي-O-ميثيل-D-غلوكوبيرانوز**؛ وصيغة SMILES ممثلة للأتوم β هي



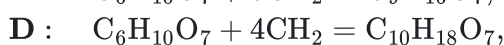
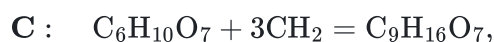
10.5. بُنى B وD وJ

تعطي إزالة مجموعات الميثيل من **C** الذي حُدَّتْ هويته المركب **B**، وهو حمض D-غلوكورونيك. أنماط الاستبدال هي:

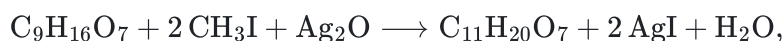
المركب	مستبدل C1	مستبدل C2	مستبدل C3	مستبدل C4	مجموعة C6
B	OH	OH	OH	OH	COOH
C	OH	OH	OCH ₃	OCH ₃	COOCH ₃
D	OH	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	COOCH ₃
J	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	COOCH ₃

وتحتفظ جميعها بالتشكيل الفراغي D-غلوكو عند C2–C5.

وتؤكد الفروق بين الصيغ هذه التعيينات:



للوصول إلى **J**، يتطلب **C** مثيلة O1 وO2، بينما يتطلب **D** مثيلة O1 فقط:

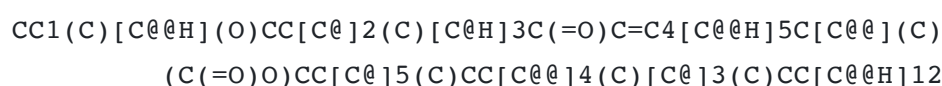


وهكذا يعطي كلاهما الزوج نفسه من أنومرات الغليكوسيد الميثيلي للمركب **J**، كما هو مطلوب.

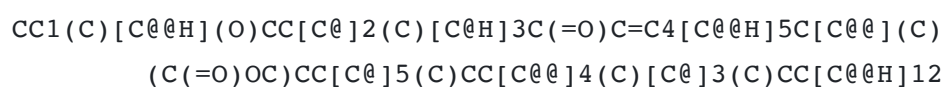
10.6. بنية الغليسيريدين

يحدد تحليل المثيلة مواضع الارتباط الغليكوسيدي الأصلية: فمجموعات الهيدروكسيل التي انكشفت بالتحلل المائي وحده لم تكن متاحة للمثيلة في الغليسيريدين السليم.

الارتباط بالأغليكون. يُسمى الأغليكون **A** المين عادةً **حمض الغليسيريدينك**، مع أن المسألة تسميه «حمض الغليسيريدينك». وصيغة SMILES التي تبين كيميائه الفراغية هي:



بعد المثيلة والتحلل المائي، يحتوي **A** على مجموعة ميثيل مضافة واحدة فقط. وهو **غليسيريدينات الميثيل**، وصيغة SMILES له هي:



مُثِّلَت مجموعة الكربوكسيل فيه، لكن مجموعة الهيدروكسيل عند C3 كانت محمية برابطة غليكوسيدية أثناء المثيلة. ويعيد التحلل المائي تلك المجموعة الهيدروكسيلية. وبناءً عليه، ترتبط السلسلة السكرية عبر **أكسجين C3 في الأغليكون**.

الارتباط بين السكرين. يعطي السكر الداخلي **C**، الذي يحتوي على مجموعة هيدروكسيل غير مثيلة عند C2 بعد التحلل المائي. ولذلك لا بد أن O2 فيه قد شارك في الرابطة الغليكوسيدية بين السكرين. ويعطي السكر الطرفي **D**، المثلل عند مواضع الهيدروكسيل الثلاثة غير الأنومرية جميعها.

وعليه يكون ترابط الذرات:

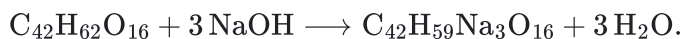


حيث يرمز GlcpA إلى بقية حمض الغلوكوبيرانورونيك.

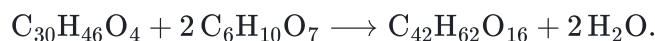
لإعداد الرسم، انسخ الأغليكون في المخطط 1 ثم:

1. استبدل هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل عند C3 فيه بذرة الكربون الأثومرية لبقية حمض D-غلوكوبيرانورونيك الداخلية.
2. اربط ذرة الكربون الأثومرية للبقية الطرفية عبر O2 في البقية الداخلية.
3. أبقِ مجموعة الكربوكسيل في الأغليكون ومجموعة الكربوكسيل عند C6 في كل سكر على هيئة أحماض حرة.
4. لبنية الغليسيريدين التقليدية β, β ، ارسم كلا المستبدلين الغليكوسيديين الأثومريين على الجانب نفسه الذي يقع فيه مستبدل الكربوكسيل المقابل عند C5.

تفسّر مجموعات الكربوكسيل الحرة الثلاث التعادل:



ويتفق التركيب أيضاً مع تكاثف **A** وجزيئين من **B**:



توجد في الغليسيريدين خمس مجموعات هيدروكسيل كحولية حرة وثلاث مجموعات كربوكسيل حرة، مما يعطي ثماني عمليّات مثيلة. والموازنة الإجمالية للمثيلة الشاملة التي يتبعها التحلل المائي هي:



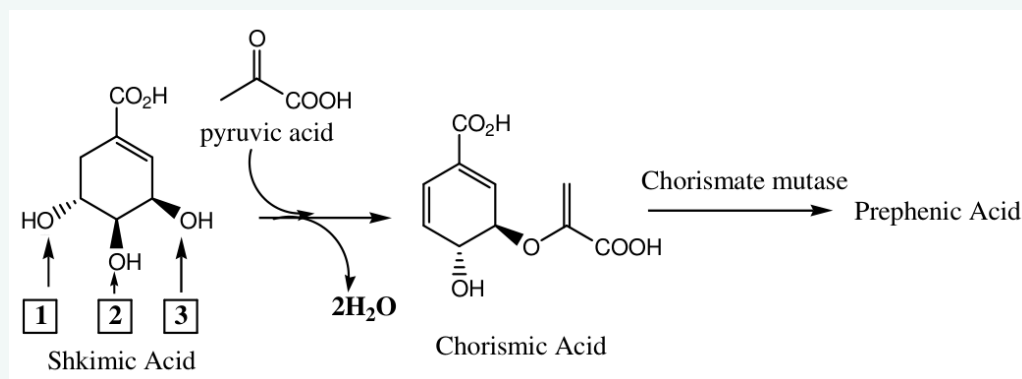
ونواتجها العضوية هي **A** و **C** و **D**، على الترتيب.

واستكمالاً للعرض، فإن الأنواع الكيميائية الصغيرة المستخدمة في هذه الموازنات لها صيغ SMILES الآتية: الفورمالدهيد C=O؛ الميتانول CO؛ الماء O؛ الهيدروجين [H] [H]؛ يوديد الميثيل CI؛ كلوريد الهيدروجين Cl؛ هيدريد ألومنيوم الليثيوم [Li] . [+AlH4]؛ أكسيد الفضة (I) [Ag] . [+Ag] . [O-2]؛ يوديد الفضة [Ag] . [+Ag]؛ بيريدونات الصوديوم [Na] . [-I]؛ بيريدونات الصوديوم [Na] . [+Na]؛ يودات الصوديوم [Na] . [+Na]؛ هيدروكسيد الصوديوم [Na] . [-OH]؛ نيكل راني حفاز صلب مسامي، يمثل فيه [Ni] العنصر، لكنه لا يمثل البنية الشكلية للحفاز.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

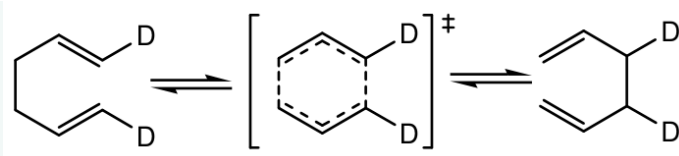
المسألة 11: تفاعل إنزيمي

يُعدّ التخليق الحيوي لحمض الشيكيميك مساراً مهماً لإنتاج الأحماض الأمينية والقلويدات والنواتج الطبيعية الحلقية غير المتجانسة. تحوّل الطبيعة حمض الشيكيميك إلى حمض الكوريسميك عبر سلسلة متتابعة من التفاعلات الإنزيمية. ثم يحفّز إنزيم ميوتاز الكوريسمات تحويل حمض الكوريسميك إلى حمض البريفينيك عند نقطة تفرّع التخليق الحيوي للأحماض الأمينية العطرية، مثل التيروسين والفينيل ألانين.



11.1 يحدث نزع للماء أثناء تحوّل حمض الشيكيميك إلى حمض الكوريسميك. اختر، من بين جميع التفاعلات الممكنة، مجموعة الهيدروكسيل في حمض الشيكيميك التي تُفقد بعملية نزع الماء المذكورة أعلاه.

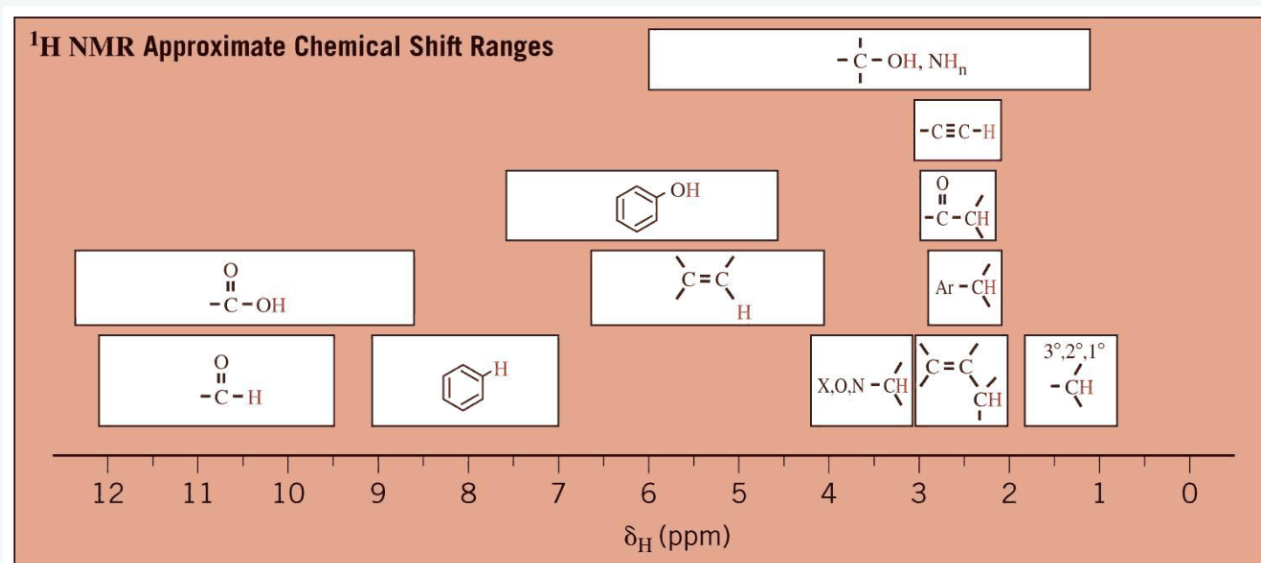
11.2 يعيد إنزيم ميوتاز الكوريسمات ترتيب حمض الكوريسميك إلى حمض البريفينيك دون تغيير الصيغة الجزيئية. يتحوّل حمض الكوريسميك إلى حمض البريفينيك من خلال إعادة ترتيب كلايزن، وهي عملية حول حلقة متزامنة شبيهة بإعادة ترتيب كوب، كما هو موضّح أدناه:



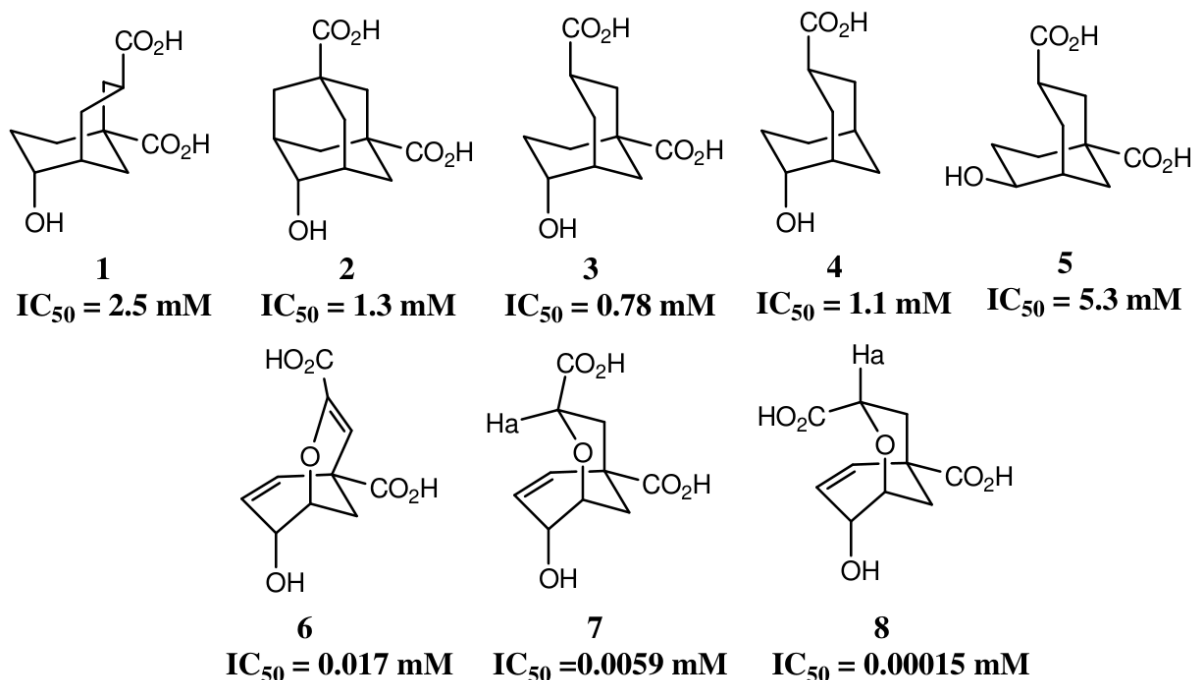
اقترح بنية حمض البريفينيك استناداً إلى البيانات الطيفية التالية.

الرنين المغناطيسي النووي لـ ^1H (D_2O , 250 MHz): δ : 6.01 (2H, d, $J = 10.4$ Hz), 5.92 (2H, dd $J = 10.4, 3.1$ Hz), 4.50 (1H, t, $J = 3.1$ Hz), 3.12 (2H, s). لاحظ أن في حمض البريفينيك ثلاثة بروتونات تتبادل مع D_2O بسرعة كبيرة، وبروتونين عند δ 3.12 يتبادلان ببطء. الرنين المغناطيسي النووي لـ ^{13}C (D_2O , 75 MHz): δ : 203، 178، 173، 132 (لذرتي كربون متماثلتين)، 127 (لذرتي كربون متماثلتين)، 65، 49، 48.

δ ، الإزاحة الكيميائية؛ H، التكاملات؛ d، إشارة مزدوجة؛ dd، إشارة مزدوجة من مزدوجتين؛ J، ثابت الاقتران؛ t، إشارة ثلاثية؛ s، إشارة مفردة



يُعتقد أن إنزيم ميوتاز الكوريسمات يثبت الحالة الانتقالية لإعادة ترتيب كلايزن. ولذلك فهو هدف مثير للاهتمام لتصميم المثبطات. تُصمَّم مثبطات تُسمَّى نظائر الحالة الانتقالية (TSA)، تشبه الحالة الانتقالية (TS)، مثلاً، النوع الكيميائي بين القوسين «[]» أعلاه) للتفاعل، بحيث تشغل الموقع النشط. صُمِّمت عدة مثبطات وحُضِّرت، وتبيَّن أن ثمانية منها مثبطات قوية للإنزيم. كلما انخفضت قيمة IC_{50} (تركيز المثبط اللازم لتثبيط 50 % من النشاط الإنزيمي)، كان المثبط أفضل.



11.3 اختر جميع العبارات الصحيحة استناداً إلى بُنى المثبطات المذكورة أعلاه وقيم IC_{50} لها. تُعدّ الزيادة بمقدار خمسة أضعاف مهمة.

(a) يؤدي التشكيل الفراغي لمجموعة الهيدروكسيل دوراً مهماً في الحالة الانتقالية وتصميم المثبطات.

(b) يُعدّ وجود مجموعتي الكربوكسيل معاً مهماً في الحالة الانتقالية وتصميم المثبطات.

(c) تحتوي الحالة الانتقالية للتفاعل على حلقتي سداسيتي الأعضاء، إحداهما ذات هيئة كرسي والأخرى ذات هيئة قارب ملتوي.

(d) يمكن التمييز بين 7 و 8 استناداً إلى طيف الرنين المغناطيسي النووي لـ ^1H الخاص بـ H_a .

11.4 ارسم الحالة الانتقالية لتحوّل حمض الكوريسميك إلى حمض البريفينيك استناداً إلى بُنى نظائر الحالة الانتقالية وقيم IC_{50} لها.

11.5 مقارنةً بالتحوّل الحراري غير المحفّز، يسرّع إنزيم ميوتاز الكوريسمات تحوّل حمض الكوريسميك إلى حمض البريفينيك بمقدار 1.0×10^6 ضعف عند $25^\circ C$ ، وذلك بخفض طاقة تنشيط التفاعل. احسب الانخفاض في طاقة التنشيط الذي يحدثه إنزيم ميوتاز الكوريسمات عند $25^\circ C$.

تبلغ $\Delta H_{uncat}^\ddagger$ للتحوّل الحراري لحمض الكوريسميك إلى حمض البريفينيك $86,900 \text{ J mol}^{-1}$. عند أي درجة حرارة تصبح سرعة التحوّل الحراري غير المحفّز مساوية لسرعة التحوّل المحفّز بالإنزيم عند $25^\circ C$ ، بافتراض أن $E_a = \Delta H^\ddagger$.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **11.1:** مجموعة الهيدروكسيل 3.

• **11.2:** حمض البريفينيك، $O=C(O)[C@]1(CC(=O)C(=O)O)C=C[C@H](O)C=C1$. تكون مجموعة الهيدروكسيل الحلقية ومجموعة الكربوكسيل المرتبطة بالحلقة في وضع مقرون (cis).

• **11.3:** (a)، و (c)، و (d).

• **11.4:** حالة انتقالية متزامنة لإعادة ترتيب كلايزن من النمط [3, 3]، تشبه المثبط 8، وفيها حلقة حول حلقية شبيهة بالكرسي وحلقة كربونية بهيئة قارب ملتوي. تنكسر الرابطة بين الحلقة والأكسجين، بينما تتكوّن رابطة بين ذرة كربون الحلقة الحاملة لمجموعة الكربوكسيل وذرة كربون الميثيلين الطرفية في السلسلة الجانبية.

• **11.5:** الانخفاض في طاقة التنشيط: 34.2 kJ mol^{-1} . درجة الحرارة المكافئة للتفاعل غير المحفز: 492 K، أي نحو 219°C .

الحل

11.1 — تحديد مجموعة الهيدروكسيل المفقودة

البُنى الداخلة في التحوّل الكلي هي:

الاسم	SMILES
حمض الشيكيميك	<chem>O=C(O)C1=C[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)C1</chem>
حمض البيروفيك	<chem>CC(=O)C(=O)O</chem>
حمض الكوريسميك	<chem>O=C(O)C1=C[C@@H](OC(=C)C(=O)O)[C@H](O)C=C1</chem>
الماء	<chem>O</chem>

المعادلة الكلية الموزونة التي يمثلها المخطط المعطى هي



المعلومة الحاسمة هي **الكيمياء الفراغية النسبية**، وليس المواضع التي تشغلها المجموعات على الصفحة:

- في حمض الشيكيميك، تكون مجموعتا الهيدروكسيل **1 و 2 في وضع مفروق (trans)**، بينما تكون المجموعتان **2 و 3 في وضع مقرون (cis)**.
- في حمض الكوريسميك، تكون مجموعة الهيدروكسيل الحلقية المتبقية وذرة الأكسجين الحاملة للسلسلة الجانبية إينول بيروفيك في وضع **مفروق (trans)**.

إذاً تبقى مجموعة الهيدروكسيل **2** هي المجموعة الكحولية، وتصبح ذرة أكسجين مجموعة الهيدروكسيل **1** أكسجين الإيثر. ونُفقد مجموعة الهيدروكسيل **3**.

لنتبّع الهيكل الكربوني بوضوح، نرَقّم حلقة الشيكيمات الأصلية في اتجاه عقارب الساعة بدءاً من ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الكربوكسيل بالرموز $S_1, \dots, S_6$. عندئذ تشغل مجموعات الهيدروكسيل 3 و 2 و 1 المواضع S_5, S_4, S_3 ، على الترتيب. الرابطتان المزدوجتان النهائيّتان هما $S_2 = S_3$ و $S_6 = S_1$ ، وترتبط السلسلة الجانبية عبر الأكسجين عند S_5 . تعطي قراءة حلقة الناتج هذه في الاتجاه المعاكس الاتجاه المستخدم في الرسم المعطى لحمض الكوريسميك. ولا يلزم انقلاب أيٍّ من المركزين الفراغيين المحتفَظ بهما والحاملين للأكسجين.

11.2 — تحديد حمض البريفينيك

لحمض الكوريسميك الصيغة $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$ ، التي تبقى محفوظة أثناء إعادة الترتيب. ودرجة عدم إشباعه هي

$$\text{DBE} = \frac{2(10) + 2 - 10}{2} = 6.$$

يفسّر طيف الكربون هذه الوحدات الست بوجود حلقة واحدة، ورابطتين مزدوجتين بين الكربون والكربون، وثلاث مجموعات كربونيل:

التعيين	$\text{ppm}, \delta_{\text{C}}$
كربونيل كيتوني	203
مجموعتا كربونيل كربوكسيل	173, 178
أربع ذرات كربون ألكينية في زوجين متكافئين	127, 132، تمثل كل منهما ذرتي كربون
ذرة كربون ميثين حاملة لمجموعة كحولية	65
ذرة كربون حلقية رباعية الاستبدال وذرة كربون ميثيلين في السلسلة الجانبية	48, 49

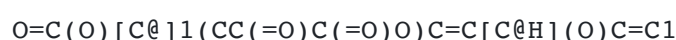
تقتضي هذه السمات وجود حلقة سيكلوهكسا-2,5-ديين متناظرة تحمل مجموعة كربوكسيل وسلسلة جانبية من الصيغة $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CO}_2\text{H}$ معاً عند $\text{C}1$ ، ومجموعة كحولية عند $\text{C}4$.

يدعم طيف البروتون نمط الترابط هذا:

الإشارة	التعيين والتفسير
$J = 10.4 \text{ Hz}$, $2H$, d , $\delta 6.01$	H2 و H6: يقترن كل منهما أساسًا بالبروتون الآخر على رابطته المزدوجة. لا تحمل C1 أي هيدروجين.
$2H$, dd , $\delta 5.92$ $J = 10.4, 3.1 \text{ Hz}$	H3 و H5: يقترن كل منهما بجاره الألكيني وب H4.
$J = 3.1 \text{ Hz}$, $1H$, t , $\delta 4.50$	H4 على ذرة الكربون الحاملة للمجموعة الكحولية، ويقترن بالتساوي ب H3 و H5.
$2H$, s , $\delta 3.12$	مجموعة الميثيلين في السلسلة الجانبية، بين ذرة كربون رباعية الاستبدال وكربونيل كيتوني؛ لا تحمل أي من ذرتي الكربون المجاورتين هيدروجينًا.

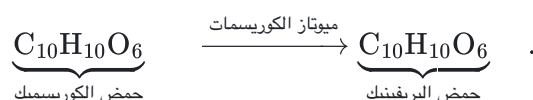
تنتهي ذرات الهيدروجين الثلاث سريعة التبادل إلى مجموعتي كربوكسيل ومجموعة كحولية واحدة. وتتبادل ذرتا هيدروجين الميثيلين ببطء أكبر مع الماء الثقيل، $[2H] [2H] O$ ، عن طريق تكوّن الإينول بجوار الكيتون.

إذًا الناتج هو حمض البريفينيك:



تكون مجموعة الهيدروكسيل الحلقية في وضع مقرون (cis) بالنسبة إلى مجموعة الكربوكسيل المرتبطة بالحلقة، وفي وضع مفروق (trans) بالنسبة إلى السلسلة الجانبية الكربونية. يثبت الرنين المغناطيسي النووي نمط الترابط والتناظر؛ أما هذا التشكيل الفراغي النسبي فيُستنتج من الكيمياء الفراغية المعطاة للمتفاعل وإعادة الترتيب المتزامنة.

معادلة التضاوغ الموزونة هي



11.3 — تقييم العبارات

لتحديد البنى بوضوح، يمكن تمثيل المثبطات المرقمة المستخدمة في المقارنات على النحو الآتي. ويجب وصف هيئات الكرسي والقارب المتلوي لها على نحو منفصل عن تمثيلاتها بصيغة SMILES.

الاسم في المسألة	SMILES
المثبط ذو الحلقة الكربونية 3	<chem>O=C(O)[C@]12C[C@H]([C@H](O)CC1)C[C@H](C(=O)O)C2</chem>
المثبط أحادي الكربوكسيل 4	<chem>12C[C@H]([C@H](O)CC1)C[C@H](C(=O)O)C2[C@H]</chem>
الإبيمر عند مجموعة الهيدروكسيل 5	<chem>O=C(O)[C@]12C[C@H]([C@@H](O)CC1)C[C@H](C(=O)O)C2</chem>
المثبط الأوكسانثائي الحلقة 7	<chem>O=C(O)[C@]12C[C@H]([C@H](O)C=C1)O[C@H](C(=O)O)C2</chem>
المثبط الأوكسانثائي الحلقة 8	<chem>O=C(O)[C@]12C[C@H]([C@H](O)C=C1)O[C@H](C(=O)O)C2</chem>

(a) صحيحة. نقارن الإبيمرين عند مجموعة الهيدروكسيل 3 و 5:

$$\frac{IC_{50}(5)}{IC_{50}(3)} = \frac{5.3}{0.78} = 6.8.$$

يؤدي تغيير التشكيل الفراغي للهيدروكسيل إلى خفض القوة التثبيطية بأكثر من عامل الخمسة المحدد.

(b) غير صحيحة. نقارن المثبط ثنائي الكربوكسيل 3 بالمثبط أحادي الكربوكسيل 4:

$$\frac{IC_{50}(4)}{IC_{50}(3)} = \frac{1.1}{0.78} = 1.4.$$

تؤدي إزالة مجموعة الكربوكسيل هذه إلى تغيير القوة التثبيطية بأقل من خمسة أضعاف. ولذلك لا تدعم البيانات الادعاء بأن وجود مجموعتي الكربوكسيل كليهما مهم وفق المعيار المحدد.

(c) **صحيحة.** تضم بنية الحالة الانتقالية حلقتي متميزتين سداسيتي الأعضاء. تكون الحلقة ذات الذرات الست المشاركة في إعادة توزيع الإلكترونات في إعادة ترتيب كلايزن **شبيهة بالكروسي**، بينما تتخذ الحلقة الكربونية الأصلية هيئة **قارب ملتوي**. وتستوعب البنية الهندسية التي يمثلها النظير ثنائي الحلقة القوي 8 كلتا الهيئتين. إن وصف الحلقة الشبيهة بالكروسي التي تخضع لإعادة الترتيب وحدها يُغفل الحلقة الثانية.

(d) **صحيحة.** المركبان 7 و8 متماكان فراغيان غير مرآتيين عند ذرة الكربون الحاملة لـ H_a . في هيكل الكروسي المرسوم، يكون H_a محورياً تقريباً في 7 واستوائياً في 8. وبناءً على ذلك، تختلف أنماط اقترانهما المتجاور: فقد يُظهر البروتون المحوري اقتراناً كبيراً بهندسة متعكسة مستوية تقريباً مع هيدروجين ميثيلين محوري مجاور، بينما تكون الاقترانات المقابلة للبروتون الاستوائي أصغر. لذلك يمكن التمييز بينهما من خلال إشارات الرنين الخاصة بـ H_a .

الاختيار الصحيح هو (a)، و(c)، و(d).

11.4 — وصف رسم الحالة الانتقالية

نرقم حلقة حمض الكوريسميك في اتجاه عقارب الساعة بدءاً من ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الكربوكسيل:

- تحمل C1 مجموعة الكربوكسيل الحلقية.
- الرابطتان المزدوجتان الابتدائيتان في الحلقة هما C1=C2 و C5=C6.
- تحمل C3 أكسجين الإيثر O_e .
- تحمل C4 المجموعة الكحولية.
- في السلسلة الجانبية، نسمي ذرة الكربون الألكينية المستبدلة C_α ، وذرة كربون الميثيلين الطرفية C_β . وبذلك تكون السلسلة الجانبية $O_e - C_\alpha (= C_\beta) - CO_2H$.

المسار حول الحلقي ذو الذرات الست هو

$$C_1 - C_2 - C_3 - O_e - C_\alpha - C_\beta - C_1.$$

ارسم هذا المسار في هيئة شبيهة بالكروسي، مع جعل الحلقة الكربونية الأصلية في هيئة **قارب ملتوي**، على غرار المثبط 8. وتبلغ قوته التثبيطية بالنسبة إلى 7

$$\frac{IC_{50}(7)}{IC_{50}(8)} = \frac{0.0059}{0.00015} \approx 39,$$

مما يدعم اتجاه المستبدلات الذي يمثله 8.

ينبغي أن يُظهر الرسم التغيرات المتزامنة التالية في الروابط:

الرابط	التغير أثناء إعادة الترتيب
O_e-C_3	تتكسر
C_1-C_β	تتكوّن
$C_1=C_2$	من مزدوجة إلى أحادية
C_2-C_3	من أحادية إلى مزدوجة
$C_\alpha-O_e$	من أحادية إلى رابطة كربونيل مزدوجة
$C_\alpha = C_\beta$	من مزدوجة إلى أحادية

الحركات الثلاث المتزامنة لأزواج الإلكترونات هي:

1. تكوّن إلكترونات π في $C_1=C_2$ رابطة π في $C_2=C_3$.
2. تكوّن إلكترونات σ في O_e-C_3 رابطة π الكربونيلية في $O_e = C_\alpha$.
3. تكوّن إلكترونات π في $C_\alpha = C_\beta$ رابطة σ الجديدة بين C_1-C_β .

أظهر الروابط التي تتكوّن والتي تتكسر على هيئة روابط جزئية متقطعة، وأشير إلى إعادة التوزيع الجزئية لروابط π على امتداد الأضلاع الأربعة الأخرى، وأحط البنية بقوسين مع وضع الرمز ‡ مرتفعاً.

تقترب السلسلة الجانبية من الحلقة على الوجه نفسه الذي توجد عليه الوصلة المغادرة بين C3 والأكسجين. وتتقع مجموعة الهيدروكسيل عند C4 على الوجه المقابل. ضع مجموعة الكربوكسيل في السلسلة الجانبية في الاتجاه الذي يمثل 8. وينتج عن ذلك علاقة مقرونة بين مجموعة الهيدروكسيل الحلقية ومجموعة الكربوكسيل المرتبطة بالحلقة في حمض البريفينيك.

لا تستطيع صيغة SMILES العادية ترميز روابط الحالة الانتقالية ذات الرتب الكسرية أو هذه الهيئات؛ وتحدد تمثيلات SMILES للحالتين الابتدائية والنهائية والتغيرات المحددة في الروابط الرسم المطلوب.

11.5 — الانخفاض في طاقة التنشيط ودرجة الحرارة المكافئة

نستخدم نموذج أرهينيوس

$$k = Ae^{-E_a/(RT)},$$

مع افتراض ثبات العامل السابق للأس، وهو افتراض ضمنى عند عزو التسارع إلى انخفاض طاقة التنشيط.

عند $T_0 = 298.15 \text{ K}$

$$\frac{k_{\text{cat}}}{k_{\text{uncat}}} = \exp\left(\frac{E_{a,\text{uncat}} - E_{a,\text{cat}}}{RT_0}\right) = 10^6.$$

إذاً،

$$\begin{aligned}\Delta E_a &= RT_0 \ln(10^6) \\ &= (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})(13.8155) \\ &= 3.4246 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.\end{aligned}$$

وعليه، فإن الانخفاض في طاقة التنشيط هو

$$\boxed{\Delta E_a = 34.2 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

باستخدام $E_{a,\text{uncat}} = 86.900 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، يكون حاجز التنشيط المقابل للتفاعل المحفّز في هذا النموذج نحو 52.7 kJ mol^{-1} . لكي يبلغ التفاعل غير المحفّز سرعة التفاعل المحفّز عند 298.15 K ، يجب أن تزداد سرعته بمقدار 10^6 :

$$\ln(10^6) = \frac{E_{a,\text{uncat}}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right).$$

ومن ثم

$$\begin{aligned}T &= \left[\frac{1}{298.15 \text{ K}} - \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{86\,900 \text{ J mol}^{-1}} \ln(10^6) \right]^{-1} \\ &= 492.07 \text{ K}.\end{aligned}$$

إذاً،

$$\boxed{T \approx 492 \text{ K} \approx 219^\circ \text{C}}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.