

المسألة 1: مدفع الكلاثرات

المدفع الوحيد القادر على قتل جميع البشر الأحياء بطلقة واحدة

توجد في قيعان المحيطات والبحار احتياطيات هائلة من الميثان على هيئة مركبات كلاثرات تُسمى هيدرات الميثان. ويمكن استخراج هذه الاحتياطيات واستخدامها مصدرًا للطاقة أو موادَّ أولية للتخليق العضوي. غير أن العلماء يشعرون بقلق بالغ إزاء احتمال التحلل التلقائي للهيدرات بسبب ارتفاع درجة حرارة المحيطات. ويُعتقد أنه إذا انطلقت كمية كافية من الميثان إلى الغلاف الجوي، فسترتفع درجة حرارة المحيطات بوتيرة أسرع بفعل الاحتباس الحراري، مما يزيد من تسارع تحلل الكلاثرات. وقد تنقرض جميع الكائنات الحية نتيجة انفجار مزيج الميثان والهواء الناتج و/أو التغيرات في تركيب الغلاف الجوي. ويُسمى هذا السيناريو الكارثي مدفع الكلاثرات.



عند تحلل 1.00 g من هيدرات الميثان ذات تركيب ثابت عند درجة حرارة 25°C والضغط الجوي (101.3 kPa)، ينطلق 205 cm^3 من الميثان.

1.1 حدّد n (وهو ليس بالضرورة عددًا صحيحًا) في صيغة هيدرات الميثان، $\text{CH}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

لهيدرات الميثان الحقيقية تركيب غير ستوكيومترى قريب من $\text{CH}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. وعند الضغط الجوي، تتحلل هيدرات الميثان عند -81°C . لكنها تكون مستقرة عند درجات حرارة أعلى بكثير تحت ضغوط مرتفعة (كما في قاع المحيط مثلاً).

ينتج عن تحلل هيدرات الميثان ميثان غازي وماء صلب أو سائل، تبعًا لدرجة الحرارة.

1.2 اكتب معادلة تحلل 1 mol من $\text{CH}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ مع تكون الماء الصلب (الجليد) $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$.

يساوي تغير الإنثالبي لهذه العملية 17.47 kJ mol^{-1} . افترض أن تغيرات الإنثالبي لا تعتمد على درجة الحرارة والضغط، وأن تغير الحجم عند تحلل الهيدرات يساوي حجم الميثان المنطلق، وأن الميثان غاز مثالي.

1.3 عند أي ضغط خارجي يحدث تحلل هيدرات الميثان إلى ميثان وجليد عند -5°C ؟

1.4 ما أقل عمق ممكن في الماء السائل النقي يمكن أن تكون عنده هيدرات الميثان مستقرة؟

للإجابة عن هذا السؤال، ينبغي أولاً استنتاج أدنى درجة حرارة يمكن عندها لهيدرات الميثان أن تتعايش مع الماء السائل. اختر الإجابة الصحيحة.

- ☐ 272.9 K ☐ 273.15 K ☐ 273.4 K

اكتشف طاقم مركبة الغوص العميق «Mir-2» في يوليو 2009 مخزونات كبيرة من هيدرات الميثان في قاع بحيرة بايكال، أكبر بحيرة للمياه العذبة في روسيا والعالم. وأثناء الصعود من عمق 1400 m، بدأت عينات هيدرات الميثان بالتحلل عند عمق 372 m.

1.5 حدّد درجة الحرارة في بحيرة بايكال عند عمق 372 m. إنثالبي انصهار الجليد يساوي 6.01 kJ mol^{-1} .

لا تقل الكمية الإجمالية للميثان الموجود في الهيدرات على الأرض عن $5 \cdot 10^{11}$ طن.

1.6 بمقدار كم درجة سترتفع درجة حرارة الغلاف الجوي للأرض إذا احترقت هذه الكمية من الميثان بتفاعلها مع أكسجين الغلاف الجوي؟

إنثالبي احتراق الميثان هو -889 kJ mol^{-1} ، وتبلغ السعة الحرارية الكلية للغلاف الجوي للأرض نحو $4 \cdot 10^{21} \text{ J K}^{-1}$.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 1.1: $n \approx 5.74$



• 1.3: $P \approx 2.25 \text{ MPa}$ ، وهو ضغط مطلق.

• 1.4: ضع علامة عند 272.9 K. أقل عمق هو $h_{\min} \approx 252 \text{ m}$ ، أو نحو 250 m.

• 1.5: $T \approx 277.3 \text{ K} \approx 4.2^\circ \text{C}$

• 1.6: $\Delta T \approx 7 \text{ K}$ ، وهو ما يعادل ارتفاعاً في درجة الحرارة بنحو 7°C .

الحل

الأنواع الجزيئية المستخدمة أدناه هي الميثان C، والماء O، وثنائي الأوكسجين O=O، وثنائي أكسيد الكربون O=C=O. وهيدرات الميثان شبكة كلاترات ممتدة وليست جزيئاً منفرداً. ويعبّر ترميز SMILES غير المتصل C.O.O.O.O.O.O عن تركيبها التقريبي $\text{CH}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ، لكنه لا يصف الأقفاص المائية أو الروابط الهيدروجينية. كذلك لا يميّز ترميز SMILES بين الماء السائل والجليد.

نستخدم الثوابت والتقريبات القياسية

$$R = 8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad \rho_{\text{water}} = 1.00 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}, \quad g = 9.81 \text{ m s}^{-2},$$

مع الكتلتين الموليتين $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.015 \text{ g mol}^{-1}$ و $M(\text{CH}_4) = 16.04 \text{ g mol}^{-1}$. جميع الضغوط الواردة أدناه مطلقة.

1.1

نحسب كمية مادة الميثان المنطلقة من معادلة الغاز المثالي:

$$\nu_{\text{CH}_4} = \frac{PV}{RT} = \frac{(101.3 \times 10^3 \text{ Pa})(205 \times 10^{-6} \text{ m}^3)}{(8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} = 8.3771 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

تحتوي كل وحدة صيغة من الهيدرات على جزيء ميثان واحد. ومن ثم فإن كتلتها تحقق العلاقة

$$1.00 \text{ g} = \nu_{\text{CH}_4} [M(\text{CH}_4) + nM(\text{H}_2\text{O})].$$

لذلك،

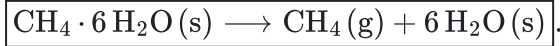
$$n = \frac{\frac{1.00}{8.3771 \times 10^{-3}} - 16.04}{18.015} = 5.7359,$$

وعليه،

$$n = 5.74.$$

1.2

ينطلق من مول واحد من الهيدرات مول واحد من الميثان وستة مولات من الماء:



لهذا التحلل إلى ميثان وجليد،

$$\Delta_r H_{\text{ice}} = +17.47 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

1.3

على طول منحنى اتزان التحلل، تعطي معادلة كلايرون

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_r H}{T \Delta_r V}.$$

ينطلق مول واحد من الميثان لكل مول من الهيدرات. وباستخدام التقريب المذكور للحجم،

$$\Delta_r V = \frac{RT}{P}.$$

إذن،

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta_r H}{R} \frac{dT}{T^2}.$$

بالتكامل مع ثبات تغير الإنثالبي،

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{\Delta_r H}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right).$$

نقطة الاتزان المعروفة هي

$$T_0 = 273.15 - 81 = 192.15 \text{ K}, \quad P_0 = 101.3 \text{ kPa}.$$

عند -5°C ، تكون $T = 268.15 \text{ K}$ ، ومن ثم

$$P = (101.3 \text{ kPa}) \exp \left[\frac{17470}{8.31446} \left(\frac{1}{192.15} - \frac{1}{268.15} \right) \right].$$

لذلك،

$$P = 2.247 \times 10^3 \text{ kPa} \approx 2.25 \text{ MPa}.$$

يرجع الضغط الأعلى من قيمة الاتزان هذه تكون الهيدرات، التي تشغل حجماً أقل بكثير من ناتج تحللها الغازي.

1.4

يتحقق أقل عمق عند التقاء حد تحلل الهيدرات بحد الانصهار الفاصل بين الجليد والماء السائل. وعند ضغوط أقل، تكون درجات الحرارة اللازمة لاستقرار الهيدرات منخفضة بحيث يبقى الماء متجمداً.

يشغل الجليد حجماً أكبر من حجم الكمية نفسها من الماء السائل. وبناءً على ذلك،

$$\Delta V_{\text{fus}} = V_{\text{liquid}} - V_{\text{ice}} < 0,$$

ويكون ميل منحنى الانصهار

$$\frac{dT_m}{dP} = \frac{T_m \Delta V_{\text{fus}}}{\Delta H_{\text{fus}}} < 0.$$

إذن يخفض الضغط درجة حرارة الانصهار إلى ما دون 273.15 K . والاختيار المناسب هو

$$T_m = 272.9 \text{ K}.$$

عند هذا الحد، يمكن حساب ضغط الاتزان باستخدام التحلل الذي ينتج عنه الجليد:

$$P_m = (101.3 \text{ kPa}) \exp \left[\frac{17470}{8.31446} \left(\frac{1}{192.15} - \frac{1}{272.9} \right) \right] = 2.5753 \times 10^6 \text{ Pa}.$$

يشمل الضغط الهيدروستاتيكي الضغط الجوي عند السطح:

$$P_m = P_{\text{atm}} + \rho g h_{\text{min}}.$$

ومن ثم،

$$h_{\text{min}} = \frac{2.5753 \times 10^6 - 1.013 \times 10^5}{(1.00 \times 10^3)(9.81)} \text{ m} = 252.2 \text{ m}.$$

إذن،

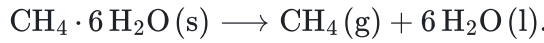
$$\boxed{h_{\text{min}} \approx 252 \text{ m} \approx 250 \text{ m}}.$$

1.5

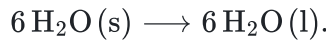
عند عمق 372 m، يكون الضغط الخارجي

$$P_{372} = P_{\text{atm}} + \rho g h = 101300 + (1000)(9.81)(372) = 3.75062 \times 10^6 \text{ Pa}.$$

تحتوي نواتج التحلل هنا على الماء السائل:



لحساب تغير الإنثالبي لهذا التحلل، نضيف انصهار ستة مولات من الجليد إلى التفاعل في 1.2:



وفقاً لقانون هس، لكل مول من الهيدرات،

$$\Delta_r H_{\text{liquid}} = 17.47 + 6(6.01) = \boxed{53.53 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

يلتقي فرع التحلل المؤديان إلى الجليد والماء السائل عند الحد المستخدم في 1.4:

$$T_m = 272.9 \text{ K}, \quad P_m = 2.5753 \times 10^6 \text{ Pa}.$$

بالتكامل على طول فرع الماء السائل،

$$\ln \frac{P_{372}}{P_m} = \frac{\Delta_r H_{\text{liquid}}}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right).$$

بحل المعادلة لإيجاد T ،

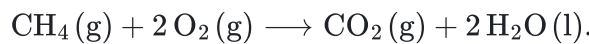
$$T = \left[\frac{1}{272.9} - \frac{8.31446}{53530} \ln \left(\frac{3.75062 \times 10^6}{2.5753 \times 10^6} \right) \right]^{-1} \approx 277.32 \text{ K}.$$

لذلك،

$$\boxed{t = T - 273.15 \approx 4.17^\circ \text{C} \approx 4.2^\circ \text{C}}.$$

1.6

معادلة الاحتراق الموزونة، مع تكوّن الماء السائل، هي



كتلة الميثان المذكورة هي

$$m = 5 \times 10^{11} \text{ tons} = 5 \times 10^{17} \text{ g}.$$

وكمية مادته هي

$$\nu_{\text{CH}_4} = \frac{5 \times 10^{17} \text{ g}}{16.04 \text{ g mol}^{-1}} = 3.1172 \times 10^{16} \text{ mol}.$$

$$Q = \nu_{\text{CH}_4} |\Delta_c H| = (3.1172 \times 10^{16})(889 \times 10^3) = 2.7712 \times 10^{22} \text{ J.}$$

بافتراض انتقال هذه الحرارة إلى الغلاف الجوي، نحصل على

$$\Delta T = \frac{Q}{C_{\text{atm}}} = \frac{2.7712 \times 10^{22} \text{ J}}{4 \times 10^{21} \text{ J K}^{-1}} = 6.93 \text{ K.}$$

نظرًا إلى أن المخزون والسعة الحرارية قيمتان تقريبيتان،

$$\Delta T \approx 7 \text{ K},$$

وهو ما يعادل ارتفاعًا بنحو 7°C لكمية الميثان المذكورة.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 2: تفكيك عملية البناء الضوئي - تفاعل هيل

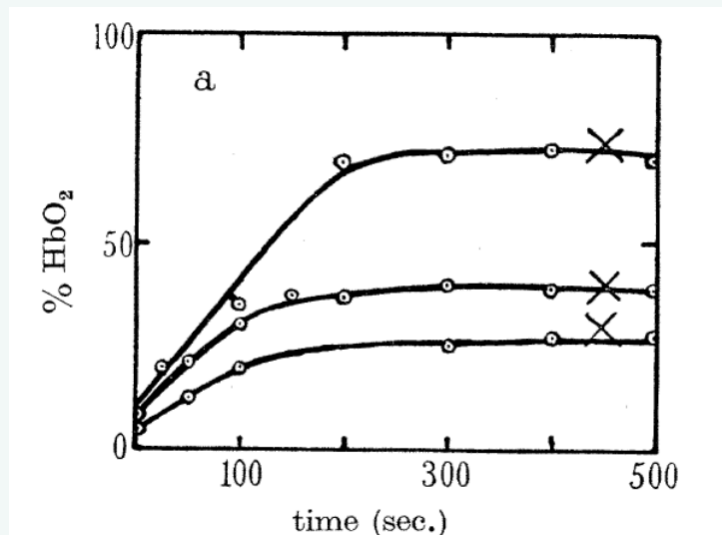
شهد تاريخ أبحاث البناء الضوئي بعض التجارب الرائدة التي أضافت الكثير إلى معرفتنا بهذه العملية البالغة التعقيد. وقد أجرى عالم الكيمياء الحيوية الإنجليزي روبرت هيل إحدى هذه التجارب في ثلاثينيات القرن العشرين. في هذه المسألة، نتناول بعض بياناته إلى جانب بيانات تجارب أحدث.

2.1 في النباتات، يُخترزل ثنائي أكسيد الكربون تحت الإضاءة إلى كربوهيدرات (يُرمز إليها بـ $\{\text{CH}_2\text{O}\}$)، وينتج الأكسجين. اكتب المعادلة الإجمالية للبناء الضوئي في النباتات.

يحدث جزء كبير من البناء الضوئي في البلاستيدات الخضراء، وهي عضيات موجودة في الخلايا النباتية وتحتوي على الكلوروفيل، المادة الماصة للضوء. عزل هيل البلاستيدات الخضراء من الخلايا بطحن الأوراق في محاليل السكروز. ولم تُنتج البلاستيدات الخضراء المعزولة عن الخلايا أكسجينًا تحت الإضاءة، حتى في وجود CO_2 . ولكن عند إضافة ثلاثي (أوكسالاتو)فيرات(III) البوتاسيوم $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (مع فائض من أوكسالات البوتاسيوم) إلى معلق البلاستيدات الخضراء، لاحظ هيل انطلاق الأكسجين تحت الإضاءة حتى في غياب CO_2 .

2.2 أتاحت تجربة هيل تحديد مصدر الأكسجين أثناء البناء الضوئي. اكتب صيغ العامل المؤكسد والعامل المختزل في البناء الضوئي داخل الخلايا النباتية وفي البلاستيدات الخضراء المعزولة عن الخلايا (تفاعل هيل).

قاس هيل كمية الأكسجين المنطلق باستخدام الهيموغلوبين العضلي (الذي رمز إليه هيل بـ Hb)، الذي يرتبط بكل الأكسجين الجزيئي بنسبة 1 : 1 ليكوّن HbO_2 . كان التركيز الابتدائي لـ Hb يساوي $0.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. ويظهر الشكل منحنيات حركية تقابل تراكيز مختلفة من الفيريوكسالات (يقابل المنحنى العلوي التركيز $2.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$).



نسبة الهيموغلوبين المرتبط HbO_2 (إلى الكمية الابتدائية من Hb) بدلالة الزمن. تشير علامات التقاطع إلى نهاية التفاعل (الشكل 2a من بحث هيل الأصلي: R. Hill. الأكسجين الذي تنتجه البلاستيدات الخضراء المعزولة. – Proc. R. Soc. B, 1939، المجلد 127، ص. 192-210).

2.3 a. قدر من الشكل النسبة المولية O_2 / Fe عند نهاية التفاعل. لا تأخذ الحديد الموجود في Hb في الحسبان.

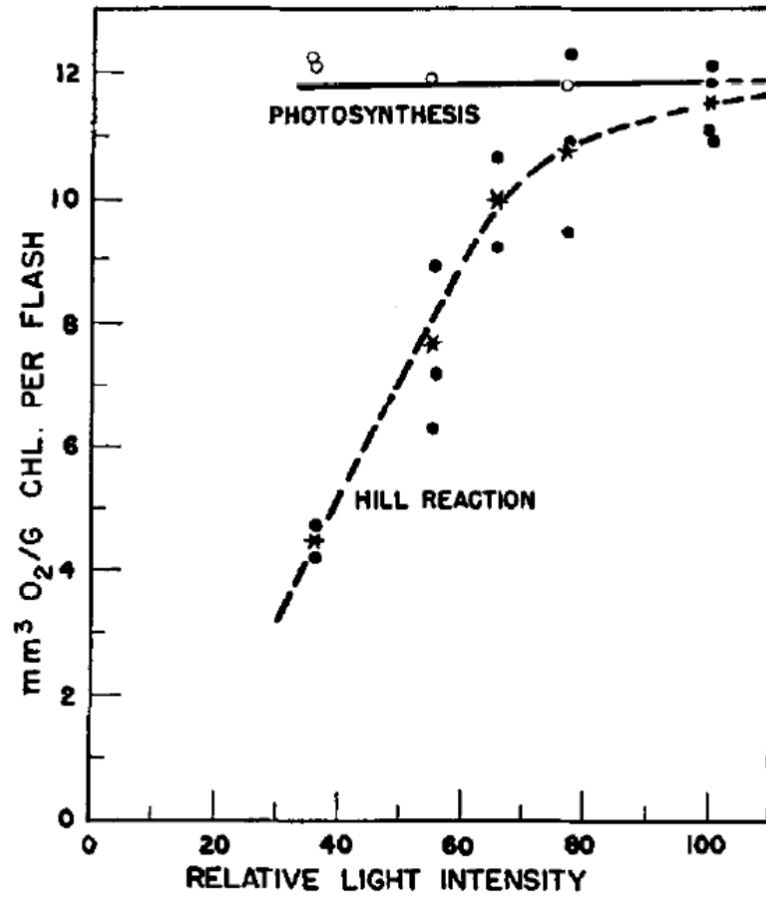
b. اكتب معادلة تفاعل هيل بافتراض أنه يجري بمردود مرتفع.

c. باستخدام جدول جهود الأقطاب القياسية، حدّد طاقة غيبس لتفاعل هيل عند $T = 298 \text{ K}$ ، وضغط أكسجين 1 mm Hg، و $\text{pH} = 8$ ، وتراكيز قياسية للأنواع الكيميائية الأخرى. هل هذا التفاعل تلقائي في هذه الظروف؟

نصف التفاعل	$E^\circ, \text{ V}$
$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{CO}_2 + 4 \text{H}^+ + 8 \text{e} \rightarrow \{\text{CH}_2\text{O}\} + \text{H}_2\text{O}$	-0.01
$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.77
$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{e} \rightarrow \text{Fe}^0$	-0.04
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} + \text{e} \rightarrow [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$	+0.05
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-} + 2 \text{e} \rightarrow \text{Fe} + 3 \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	-0.59

يُطلق اسم «تفاعل هيل» الآن على الأكسدة الكيميائية الضوئية للماء بأي عامل مؤكسد غير ثنائي أكسيد الكربون، والتي تُحسّس ضوئياً بواسطة الخلايا النباتية أو البلاستيدات الخضراء المعزولة.

في تجربة أخرى (1952)، استُخدم الكينون في محلول حمضي عاملاً مؤكسداً في تفاعل هيل الذي بُدئ بومضات ضوئية في طحالب الكلوريل. وتُعرض البيانات التجريبية في الشكل. حدّد حجم الأكسجين (بوحدة mm^3) عند درجة حرارة 10°C وضغط 740 mm Hg لكل غرام من الكلوروفيل ولكل ومضة، بدلالة شدة الضوء، لكل من البناء الضوئي الطبيعي والبلاستيدات الخضراء المعزولة. ووجد أن المردود الأقصى للأكسجين متساوٍ في البناء الضوئي الطبيعي وتفاعل هيل.



(الشكل 1 من: H. Ehrmantraut, E. Rabinovitch. حركية تفاعل هيل. Archives of Biochemistry and Biophysics, 1952, المجلد 38, ص. 67-84)

2.4 a. حدّد رتبة تفاعل هيل الكيميائي الضوئي بالنسبة إلى شدة الضوء عند الشدة المنخفضة والشدة المرتفعة. اختر لكل حالة إحدى القيم الثلاث الآتية: 0 أو 1 أو 2.

b. كم جزيئاً من الكلوروفيل يشارك في تكوّن جزيء أكسجين واحد عند حد الإشباع لتفاعل هيل؟ (الكتلة الجزيئية للكلوروفيل نحو 900 Da).

يُعرّف المتطلب الكمّي لتفاعلات الأكسدة والاختزال الضوئية بأنه متوسط عدد الفوتونات الضوئية (وليس بالضرورة عدداً صحيحاً) اللازمة لنقل إلكترون واحد من عامل مختزل إلى عامل مؤكسد. عُرّضت البلاستيدات الخضراء المعزولة للإشعاع مدة ساعتين بضوء أحادي اللون (طوله الموجي 672 nm) بمعدل إمداد بالطاقة قدره 0.503 mJ s^{-1} , وكان الحجم الكلي للأكسجين المتكوّن 47.6 mm^3 (في الظروف نفسها الواردة في السؤال 4).

2.5 احسب المتطلب الكمّي لتفاعل هيل.

2.6 حاول استخلاص استنتاجات من التجارب السابقة (الأسئلة 2.2 – 2.5). ضع علامة في الخانات المناسبة.

نعم	لا
	في البناء الضوئي الطبيعي، تكون أكسدة الماء واختزال CO_2 منفصلتين مكانياً.
	في البلاستيدات الخضراء، يُنتج O_2 من CO_2 .
	تتطلب أكسدة الماء في البلاستيدات الخضراء التعرض للضوء.
	تشارك معظم جزيئات الكلوروفيل في البلاستيدات الخضراء مباشرةً في الإنتاج الكيميائي الضوئي لـ O_2 .
	في البلاستيدات الخضراء المعزولة، يتسبب كل فوتون ممتص في نقل إلكترون واحد.

الإجابات

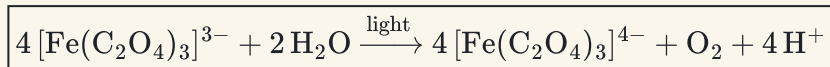
2.1 •



• 2.2 في الخلايا النباتية: العامل المؤكسد CO_2 ، والعامل المختزل H_2O . في تجربة هيل: العامل المؤكسد $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ، والعامل المختزل H_2O .

• 2.3 (a) يعطي الرسم البياني تقريباً $n(\text{Fe})/n(\text{O}_2) = 4.4$. والنسبة الستوكيومترية المثالية هي 1 : 4.

• 2.3 (b)



• 2.3 (c) $\Delta_r G \approx +256 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، لكل مول من التفاعل كما هو مكتوب، مع إنتاج مول واحد من O_2 . التفاعل غير تلقائي ترموديناميكياً في الظروف المذكورة.

• 2.4 (a) عند شدة الضوء المنخفضة: [1]. وعند شدة الضوء المرتفعة: [0].

• 2.4 (b) نحو 2.2×10^3 جزيء كلوروفيل لكل جزيء أكسجين يُنتج في كل ومضة تحقق الإشباع.

• 2.5 فوتون لكل إلكترون منقول 2.55، بتفسير الطاقة الواردة المذكورة على أنها طاقة ضوئية ممتصة.

• 2.6 بالترتيب الوارد: نعم؛ لا؛ نعم؛ لا؛ لا، مع مراعاة التحفظات التفسيرية المذكورة أدناه.

ترد أسماء الأنواع الجزيئية الواردة في هذه الإجابات وتمثيلاتها بصيغة SMILES في بداية الحل.

الحل

الأنواع الكيميائية ذات الصلة هي:

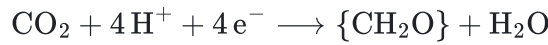
الصيغة	الاسم	SMILES
CO_2	ثنائي أكسيد الكربون	<chem>O=C=O</chem>
H_2O	الماء	<chem>O</chem>
O_2	ثنائي الأكسجين	<chem>O=O</chem>
H^+	أيون الهيدروجين، أو البروتون	<chem>[+H]</chem>
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	أيون الأوكسالات	<chem>C(=O)C(=O)[O-][O-]</chem>
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	ثلاثي (أوكسالاتو)فيرات (III)، أو الفيريوكسالات	<chem>123(<-[O-]C(=O)C(=O)[O-]->1(<-[Fe+3][O-]C(=O)C(=O)[O-]->2<-[O-]C(=O)C(=O)[O-]->3</chem>
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$	ثلاثي (أوكسالاتو)فيرات (II)	<chem>123(<-[O-]C(=O)C(=O)[O-]->1(<-[Fe+2][O-]C(=O)C(=O)[O-]->2<-[O-]C(=O)C(=O)[O-]->3</chem>

تستخدم تمثيلات SMILES الموسَّعة لمعقدات الحديد أسهماً للدلالة على الروابط التناسقية من الأكسجين إلى الحديد. كل ربيطة أوكسالات ثنائية السن، مما يعطي ست ذرات أكسجين مانحة في ترتيب ثماني السطوح تقريباً. ولا تحدّد المسألة تشكلاً معيناً من نوع Δ أو Λ ، كما لا يُرمز أيّ منهما هنا. ولا تمثل أسهم الروابط هذه تدفق الإلكترونات في تفاعل الأكسدة والاختزال.

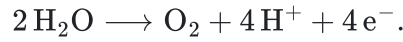
يمثل الرمز $\{CH_2O\}$ وحدة تركيب للكربوهيدرات، وليس جزيئاً محدداً على نحو فريد، لذلك ليس له تمثيل SMILES وحيد. وبالمثل، فإن الكلوروفيل غير المحدد، الذي تبلغ كتلته الجزيئية التقريبية 900 Da، لا يحدد بنية جزيئية وحيدة.

2.1 — المعادلة الإجمالية للبناء الضوئي

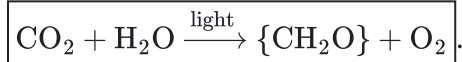
يُختزل ثنائي أكسيد الكربون إلى كربوهيدرات، بينما يتأكسد الماء إلى أكسجين. ونصفا التفاعل الموزونان هما



و



بجمعهما وحذف الإلكترونات والبروتونات وجزيء ماء واحد من الطرفين نحصل على



تكتب هذه المعادلة لكل ذرة كربون تُدمج في الكربوهيدرات.

2.2 — العوامل المؤكسدة والعوامل المختزلة

يستقبل العامل المؤكسد الإلكترونات ويُختزل؛ ويمنح العامل المختزل الإلكترونات ويتأكسد.

النظام	العامل المؤكسد	العامل المختزل
البناء الضوئي الإجمالي في الخلايا النباتية	CO_2	H_2O
تفاعل هيل باستخدام الفيريوكسالات	$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$	H_2O

في البناء الضوئي، ينخفض متوسط عدد تأكسد الكربون من +4 في ثنائي أكسيد الكربون إلى 0 في وحدة تركيب الكربوهيدرات. ويرتفع عدد تأكسد الأكسجين في الماء من -2 إلى 0.

في تجربة هيل، يستقبل مركز الحديد في الفيريوكسالات إلكترونات، فيتغير عدد تأكسده من +3 إلى +2. ويظل الماء مصدر الإلكترونات والأكسجين المنطلق. ويبين انطلاق الأكسجين في غياب ثنائي أكسيد الكربون أن ثنائي أكسيد الكربون ليس ضرورياً بوصفه مصدراً للأكسجين.

2.3(a) — النسبة التجريبية للحديد إلى الأكسجين

عند نقطة النهاية، يبين المنحنى العلوي أن نحو 75% من الهيموغلوبين الابتدائي قد ارتبط بالأكسجين. وبما أن الارتباط يتم بنسبة 1 : 1، فإن

$$c(O_2) \approx 0.75 c_0(Hb) = 0.75(0.6 \times 10^{-4}) = 4.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

يحتوي كل أيون فيريوكسالات على ذرة حديد واحدة، لذا فإن التركيز الابتدائي للحديد الذي توفره الفيريوكسالات هو

$$c(Fe) = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

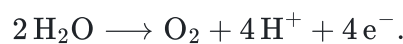
ومن ثم

$$\frac{n(Fe)}{n(O_2)} \approx \frac{2.0 \times 10^{-4}}{4.5 \times 10^{-5}} = 4.4.$$

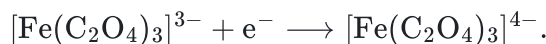
إذن يدعم الرسم البياني نسبة مثالية تقارب أربعة مراكز حديد لكل جزيء أكسجين. وعند نسبة ستوكيومترية 4 : 1، يكون التركيز النظري للأكسجين $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ؛ ويقابل الرسم البياني نحو 90% من تلك الكمية.

2.3(b) — تفاعل هيل الموزون

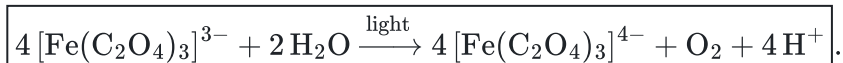
يحرر تكوّن جزيء أكسجين واحد من الماء أربعة إلكترونات:



وعليه، فإن كلاً من مراكز الحديد الأربعة المستنتجة لكل جزيء أكسجين يستقبل إلكترونات واحداً:



بضرب نصف تفاعل الاختزال هذا في أربعة ثم الجمع نحصل على



تبلغ الشحنة الكلية في كل طرف 12-، وجميع الذرات موزونة.

2.3(c) — طاقة غيبس في الظروف المحددة

جهود الاختزال القياسية ذات الصلة هي

$$E_{\text{الفيريوكسالات}}^\circ = +0.05 \text{ V}, \quad E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ = +1.23 \text{ V}.$$

لاختزال الفيريوكسالات المقترن بأكسدة الماء،

$$E_{\text{cell}}^\circ = 0.05 - 1.23 = -1.18 \text{ V}.$$

تُنقل أربعة إلكترونات لكل تفاعل كما هو مكتوب. وباستخدام $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$

$$\Delta_r G^\circ = -4FE_{\text{cell}}^\circ = +455.4 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

حاصل التفاعل هو

$$Q = \frac{a([\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-})^4 a(\text{H}^+)^4 (p_{\text{O}_2}/p^\circ)}{a([\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-})^4 a(\text{H}_2\text{O})^2}.$$

في الظروف المذكورة، تساوي فعاليات المعقدات وفعالية الماء الواحد، بينما

$$a(\text{H}^+) = 10^{-8}, \quad \frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ} = \frac{1}{760}$$

باستخدام $p^\circ = 1 \text{ atm}$ ، ولذلك،

$$Q = \frac{10^{-32}}{760}.$$

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

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \\ &= 455.4 + \frac{8.314(298)}{1000} \ln \left(\frac{10^{-32}}{760} \right) \\ &= \boxed{+256.4 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

تعني طاقة غيبس الموجبة أن التفاعل الكيميائي غير تلقائي في هذه الظروف. ويزوّد الضوء بالطاقة اللازمة لدفعه.

2.4(a) — الاعتماد على شدة الضوء

بالنسبة إلى ومضات ثابتة المدة، يبيّن مردود الأكسجين كيفية استجابة التفاعل الكيميائي الضوئي للشدة I .

عند الشدة المنخفضة، يكون الجزء الصاعد من منحنى تفاعل هيل خطياً تقريباً:

$$Y_{\text{O}_2} \propto I,$$

لذا تكون الرتبة الظاهرية 1.

عند الشدة المرتفعة، يقترب المنحنى من منطقة ثبات. ولا تؤدي زيادة الشدة عملياً إلى أي زيادة إضافية في مردود الأكسجين:

$$Y_{\text{O}_2} \propto I^0,$$

لذا تكون الرتبة الظاهرية 0.

2.4(b) — جزيئات الكلوروفيل لكل جزيء أكسجين

يبلغ مردود الإشباع تقريباً

$$V_{O_2} = 12 \text{ mm}^3$$

لكل غرام من الكلوروفيل ولكل ومضة.

نحوّل وحدات الظروف التجريبية:

$$T = 283.15 \text{ K}, \quad p = \frac{740}{760}(101325) = 9.866 \times 10^4 \text{ Pa},$$

$$V_{O_2} = 12 \times 10^{-9} \text{ m}^3.$$

تعطي معادلة الغاز المثالي

$$n(O_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{(9.866 \times 10^4)(12 \times 10^{-9})}{8.314(283.15)} = 5.03 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

يحتوي غرام واحد من الكلوروفيل على نحو

$$n(\text{الكلوروفيل}) = \frac{1 \text{ g}}{900 \text{ g mol}^{-1}} = 1.11 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

تساوي النسبة الجزيئية النسبة المولية:

$$\frac{N(\text{الكلوروفيل})}{N(O_2)} = \frac{1.11 \times 10^{-3}}{5.03 \times 10^{-7}} \approx \boxed{2.2 \times 10^3}.$$

إذن يرتبط نحو 2200 جزيء كلوروفيل بإنتاج جزيء أكسجين واحد في كل ومضة تحقق الإشباع. وهذه نسبة فعالة للصيغة إلى الناتج؛ ولا تعني أن جميع هذه الأصباغ تنفذ مباشرة كيميائياً الأكسدة والاختزال المكونة للأكسجين.

2.5 — المتطلب الكمي

الطاقة الضوئية الكلية المقدمة هي

$$E_{\text{light}} = (0.503 \times 10^{-3} \text{ J s}^{-1})(2 \times 3600 \text{ s}) = 3.6216 \text{ J}.$$

باستخدام

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}, \quad N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1},$$

تكون طاقة فوتون واحد طوله الموجي 672 nm هي

$$\varepsilon_\gamma = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})(2.998 \times 10^8)}{672 \times 10^{-9}} = 2.956 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

وعليه، فإن كمية الفوتونات هي

$$n_\gamma = \frac{E_{\text{light}}}{N_A \varepsilon_\gamma} = 2.034 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

عند الضغط ودرجة الحرارة نفسيهما الواردين في 2.4،

$$n(O_2) = \frac{(9.866 \times 10^4)(47.6 \times 10^{-9})}{8.314(283.15)} = 1.995 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

يقابل كل جزيء أكسجين أربعة إلكترونات منقولة من الماء:

$$n_e = 4n(O_2) = 7.979 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

ومن ثم فإن المتطلب الكمي هو

$$q = \frac{n_\gamma}{n_e} = \frac{2.034 \times 10^{-5}}{7.979 \times 10^{-6}} = \boxed{2.55 \text{ فوتون لكل إلكترون}}.$$

وبصورة مكافئة، يلزم نحو 10.2 فوتون لكل جزيء أكسجين يتكون. ويبلغ مردود الإلكترونات، وهو مقلوب هذه النسبة، نحو 0.392 إلكترون منقول صافياً لكل فوتون.

العبارة	الخانة التي توضع فيها العلامة	السبب
في البناء الضوئي الطبيعي، تكون أكسدة الماء واختزال CO_2 منفصلتين مكانياً.	نعم	هذا هو التفسير البيولوجي المقصود: تحدث أكسدة الماء عند غشاء الثايلاكويد، بينما يحدث تثبيت الكربون في الحشوة. وتُظهر تجربة هيل أن انطلاق الأكسجين يمكن أن يحدث باستخدام مستقبِل بديل للإلكترونات.
في البلاستيدات الخضراء، يُنتج O_2 من CO_2 .	لا	يحدث انطلاق الأكسجين في غياب ثنائي أكسيد الكربون. والماء هو مصدر الأكسجين ومناح الإلكترونات.
تتطلب أكسدة الماء في البلاستيدات الخضراء التعرض للضوء.	نعم	العملية المرصودة كيميائية ضوئية؛ وتتفق طاقة غيبس الموجبة المحسوبة في (c)2.3 مع حاجتها إلى إمداد بالطاقة.
تشارك معظم جزيئات الكلوروفيل في البلاستيدات الخضراء مباشرة في الإنتاج الكيميائي الضوئي لـ O_2 .	لا	تتفق النسبة الكبيرة للصبغة إلى الأكسجين مع قيام جزيئات كثيرة من الكلوروفيل بجمع طاقة الإثارة ونقلها إلى عدد أقل بكثير من مراكز التفاعل.
في البلاستيدات الخضراء المعزولة، يتسبب كل فوتون ممتص في نقل إلكترون واحد.	لا	وفق تفسير الطاقة في 2.5 على أنها طاقة ممتصة، يلزم نحو 2.55 فوتون لكل إلكترون منقول صافياً، مما يعطي نحو 0.392 إلكترون فقط لكل فوتون.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

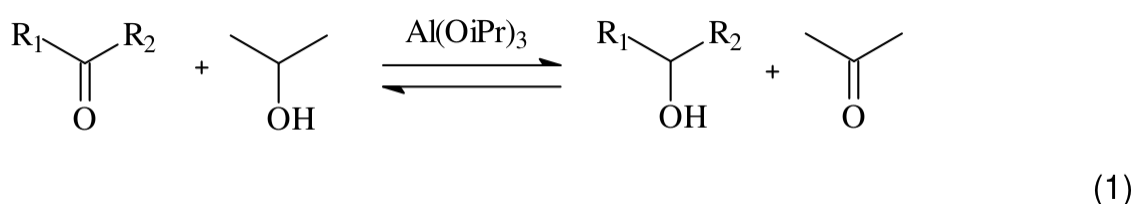
المسألة 3: تفاعل Meerwein-Schmidt-Ponndorf-Verley

في جدول 3.3، تمثل A-F تسميات تحريرية تحدد البنى الست بحسب ترتيب قراءتها.

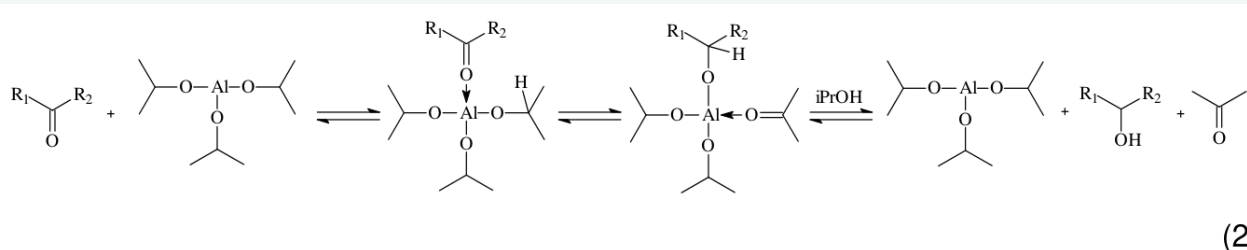
المسألة 3

تفاعل Meerwein-Schmidt-Ponndorf-Verley

يُعد تفاعل Meerwein-Schmidt-Ponndorf-Verley (MSPV) وسيلة مفيدة لاختزال المركبات الكربونيلية إلى كحولات. ويتمثل هذا التفاعل في اختزال المركبات الكربونيلية بكحولات منخفضة الكتلة الجزيئية بوجود ألكوكسيدات الألومنيوم أو فلزات أخرى:



تتضمن آلية التفاعل تناسق المركب الكربونيلي مع ألكوكسيد الألومنيوم، وانتقال الهيدريد داخل كرة التناسق الداخلية للمعقد، ثم تبادل مجموعات الألكوكسيد. ويمكن تمثيلها تخطيطياً كما يلي (يُعرض تبادل مجموعات الألكوكسيد كعملية من خطوة واحدة للاختصار):



التفاعل عكوس، وتتطلب إزاحة الاتزان نحو الناتج المطلوب وجود فائض من العامل المختزل. وفي بعض الحالات (مثل اختزال الألدهيدات والكيونات العطرية)، يكون ثابت الاتزان كبيراً إلى حد يمكن معه إهمال التفاعل العكسي.

يتضمن الجدول أدناه قيم الإنتروبيا القياسية وإنتالبي التكوين القياسي للمواد السائلة عند 298 K. كما يورد درجات غليان هذه المواد عند 1 bar.

المادة	$^{-1}\text{kJ mol}^{-1}, \Delta_f H_{298}^\circ$	$^{-1}\text{J mol}^{-1} \text{K}, S_{298}^\circ$	$^\circ\text{C}, t_{\text{vap}}$
الأسيتون	248.4-	200.4	56
الأيروبونول	318.1-	180.6	82
الهكسانون الحلقي	271.2-	229.0	156
الهكسانول الحلقي	348.2-	203.4	161

3.1 a احسب الحد الأدنى لنسبة كتلة الأيزوبروبانول إلى كتلة الهكسانون الحلقي اللازمة للوصول إلى مردود تفاعل قدره 99 % عند 298 K. افترض أن:

(i) مزيج التفاعل يصل في النهاية إلى الاتزان،

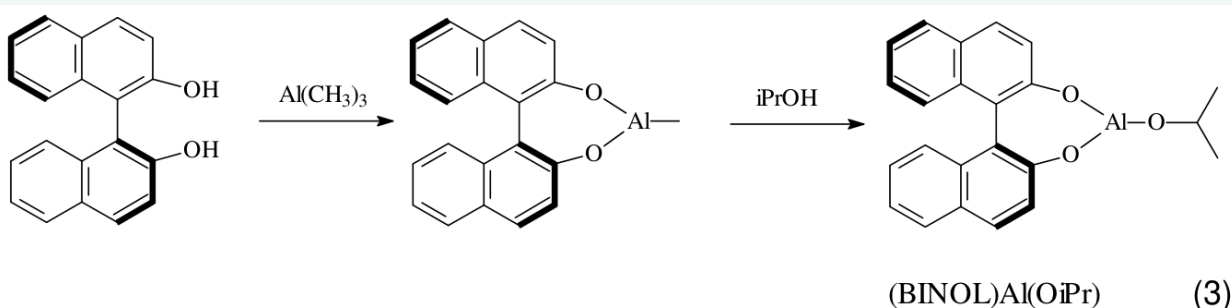
(ii) لا توجد أي نواتج في البداية.

3.1 b اختر الطريقة أو الطرق المناسبة لزيادة مردود الهكسانول الحلقي. ضع علامة في المربعات المناسبة.

☐	رفع درجة الحرارة إلى 50 °C مع التكتيف الراجع
☐	رفع درجة الحرارة إلى 60 °C مع تبخير الأسيتون (تقطيره)
☐	إضافة بعض الإيثانول إلى مزيج التفاعل
☐	إضافة بعض الإيثانال إلى مزيج التفاعل

3.2 غالباً ما تكون الخطوة المحددة لسرعة تفاعل MSPV هي انتقال الهيدريد أو التحلل الكحولي للألكوكسيد بعد انتقال الهيدريد. باستخدام الآلية (2) أعلاه، اشتق لكل من هاتين الحالتين تعبيراً لسرعة التفاعل بدلالة التراكيز الآتية للمركب الكربونيلي والأيزوبروبانول والحفاز. وحدد في كلتا الحالتين رتب التفاعل بالنسبة إلى المتفاعلات والحفاز. افترض أن جميع خطوات التفاعل السابقة للخطوة المحددة للسرعة سريعة وعكوسة. استخدم تقريب الاتزان عند الحاجة. وللاختصار، استخدم الترميز التالي: **A** للمركب الكربونيلي، و **B** للأيزوبروبانول، و **C** للحفاز. ورمز للوسائط كما تشاء.

يمكن استخدام تفاعل MSPV للحصول على كحولات كيرالية إذا استُخدم حفاز كيرالي. فعلى سبيل المثال، استخدم Campbell وزملاؤه حفازاً قائماً على 2,2-ثنائي هيدروكسي-1,1-ثنائي النفتيل الكيرالي (BINOL)، ويُحضّر هذا الحفاز في موضع التفاعل من ثنائي النفتول وثلاثي ميثيل الألومنيوم:

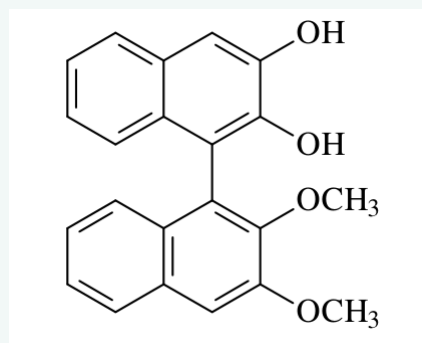


تعود كيرالية BINOL إلى إعاقه الدوران فراغياً حول الرابطة C—C. وعلى الرغم من ثباته التام عند درجة حرارة الغرفة، فقد يتحول BINOL إلى مزيج راسيمي عند تسخينه.

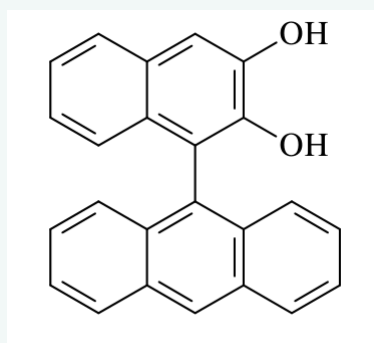
3.3 أي من الفينولات أدناه يمكنه تكوين متماكبات مرآتية ثابتة (عند درجة حرارة الغرفة)، بحيث يمكن استخدامه بالطريقة نفسها لإنتاج حفاز كيرالي؟ ضع علامة في المربعات المناسبة.

المادة	يمكن استخدامها	المادة	يمكن استخدامها
A		B	
C		D	
E		F	

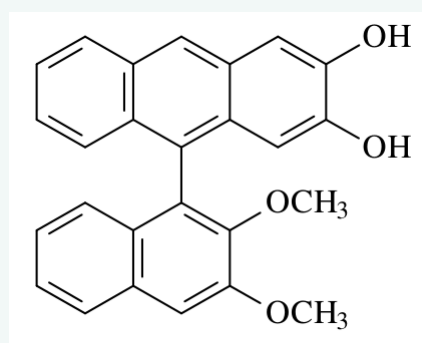
:A



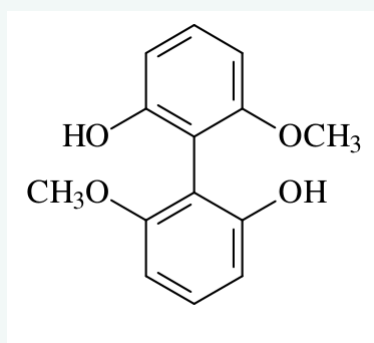
:B



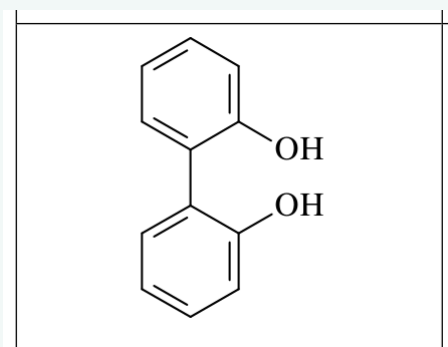
:C



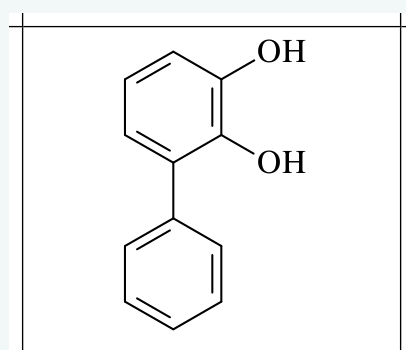
:D



:E



:F



يُستخدم الفائض الإنانيميري، ee ، لوصف النقاوة الإنانيميرية للمادة. وتساوي هذه الكمية نسبة الفرق بين تركيزي المتماكين المرآتين R و S إلى مجموعهما:

$$ee = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]}$$

الفائض الإنانيميري للمتماكب R النقي يساوي الواحد، أما ee للمزيج الراسيمي فيساوي صفراً.

3.4 عند استخدام $(\text{BINOL})\text{Al}(\text{OiPr})$ النقي إنانيميرياً حفازاً لاختزال α -بروموأسيتوفينون، فإن ee للنتائج يساوي 81 %. فما قيمة ee للنتائج إذا كان ee للحفاز يساوي 50 %؟ قدّم حساباتك مع توضيح الصيغة النهائية أو اشتقاقها.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **3.1 a:** الحد الأدنى لنسبة الكتلتين الابتدائيتين هو

$$\frac{m(\text{الأيزوبروبانول})}{m(\text{الهكسانون الحلقي})} \approx 6.94 : 1.$$

• **3.1 b:** ضع علامة أمام فصل الأسيتون بالتقطير عند 60°C وإضافة الإيثانول. واترك المربعين الآخرين دون علامة.

• **3.2:** عندما يرمز $[C]$ إلى الحفاز الحر:

• إذا كان انتقال الهيدريد هو المحدد للسرعة:

$$v = k_H K_1 [A][C], \quad (n_A, n_B, n_C) = (1, 0, 1).$$

• إذا كان التحلل الكحولي هو المحدد للسرعة:

$$v = k_{\text{alc}} K_1 K_2 [A][B][C], \quad (n_A, n_B, n_C) = (1, 1, 1).$$

• 3.3: ضع علامة أمام A و C و D: أي البنى العلوية اليسرى والوسطى اليسرى والوسطى اليمنى.

• 3.4:

$$e_{\text{product}} = 0.81(0.50) = 0.405 = 40.5\%.$$

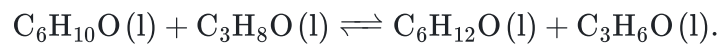
الحل

a 3.1

المواد المتفاعلة هي:

- الهكسانون الحلقي: O=C1CCCCC1
- الأيزوبروبانول، أو بروبان-2-ول: CC(O)C
- الهكسانول الحلقي: OC1CCCCC1
- الأسيتون، أو بروبان-2-ون: CC(=O)C

معادلة التفاعل الموزونة هي



من قيم إنتالبي التكوين المعطاة،

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= (-348.2 - 248.4) - (-271.2 - 318.1) \\ &= -7.3 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

وبالمثل،

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= (203.4 + 200.4) - (229.0 + 180.6) \\ &= -5.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

وعليه، عند 298 K،

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \\ &= -7.300 - 298(-0.0058) \\ &= -5.5716 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

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

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{5571.6}{8.314(298)}\right) = 9.4765.$$

نفترض أن المزيج السائل يسلك سلوكاً مثاليًا، بحيث يمكن تمثيل الفعاليات بالكسور المولية. ولأن مجموع المعاملات الستوكيومترية متساوٍ على جانبي معادلة التفاعل، فإن العوامل المتعلقة بالعدد الكلي للمولات تُختزل.

لنأخذ في البداية 1.000 mol من الهكسانون الحلقي و b mol من الأيزوبروبانول. عند نسبة تحول تبلغ 99 %:

المادة	الكمية الابتدائية / mol	الكمية عند الاتزان / mol
الهكسانون الحلقي	1.000	0.010
الأيزوبروبانول	b	$b - 0.990$
الهكسانول الحلقي	0	0.990
الأسيتون	0	0.990

إذن،

$$K = \frac{(0.990)^2}{0.010(b - 0.990)}.$$

وبالحل،

$$b = 0.990 + \frac{0.990^2}{0.010(9.4765)} = 11.3324.$$

باستخدام الكتلتين الموليتين 60.10 g mol^{-1} للأيزوبروبانول و 98.15 g mol^{-1} للهكسانون الحلقي،

$$\frac{m(\text{الأيزوبروبانول})}{m(\text{الهكسانون الحلقي})} = \frac{11.3324(60.10)}{1.000(98.15)} = 6.939.$$

وعليه،

$$m(\text{الهكسانون الحلقي}) : m(\text{الأيزوبروبانول}) \approx 6.94 : 1.$$

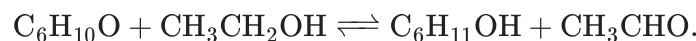
وهذا هو الحد الأدنى، لأن أي كمية ابتدائية أصغر من الأيزوبروبانول تعطي نسبة تحول عند الاتزان أقل من 99 %.

b 3.1

التغيير المقترح	هل توضع علامة؟	السبب
التسخين إلى 50°C مع التكثيف الراجع	لا	التفاعل الأمامي طارد للحرارة، لذا يقل ثابت اتزانه بالتسخين. ويعيد التكثيف الراجع المواد المتطايرة إلى المزيج.
التسخين إلى 60°C مع تقطير الأسيتون	نعم	تؤدي إزالة الأسيتون، وهو أحد نواتج التفاعل، إلى إزاحة التفاعل نحو الهكسانول الحلقي. وللأسيتون أدنى درجة غليان مدرجة، وهي 56°C .
إضافة الإيثانول	نعم	يوفر الإيثانول كحولاً مختزلاً إضافياً ويتأكسد إلى الإيثانال.
إضافة الإيثانال	لا	الإيثانال مستقبل للهيدروجين ويعزز أكسدة الكحولات، مما يعاكس الاختزال المطلوب.

المادتان الإضافيتان هما الإيثانول CCO والإيثانال، أو الأسيتالدهيد، CC=O .

وتفاعل الهدرجة بنقل الهيدروجين المقترن الخاص بهما هو



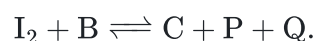
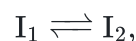
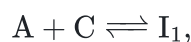
تُرجح إضافة الإيثانول الاتجاه الأمامي. وتُرجح إضافة الإيثانال الاتجاه العكسي، مما يستهلك الهكسانول الحلقي.

أما عند التسخين وحده، فيمكن أيضاً استنتاج الإشارة من معادلة فان 'ت هوف:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0.$$

3.2

لنرمز بـ P إلى الكحول الناتج وبـ Q إلى الأسيتون. يمكن كتابة الآلية تخطيطياً كما يلي



حيث:

• A هو الركيزة الكربونيلية، وصيغة SMILES العامة له هي $[\text{C}(=\text{O})][* : 2][1 : *]$.

• B هو الأيزوبروبانول، $\text{CC}(\text{O})\text{C}$.

• C هو ثلاثي أيزوبروبوكسيد الألومنيوم، $\text{CC}(\text{C})\text{O}[\text{Al}](\text{OC}(\text{C})\text{C})\text{OC}(\text{C})\text{C}$.

- P هو الكحول الموافق، وصيغة SMILES العامة له هي $C(O)[*:2][1:*)$.
- Q هو الأسيتون، $CC(=O)C$.
- I_1 هو معقد تناسق الكربونيل-الألومنيوم، ويُمثَّل تخطيطياً بالصيغة $CC(C)O[Al](OC(C)C)(OC(C)C)<-$ بالصيغة $O=C([*:1])[*:2]$.
- I_2 هو ألكوكسيد الألومنيوم المختلط مع الأسيتون المتناسق بعد انتقال الهيدريد، ويُمثَّل بالصيغة $CC(C)O[Al](OC(C)C)(OC(C)C)<-O=C(C)C$.

تشير المجموعات ذات الرموز البديلة العامة إلى مستبدلات الركيزة. وتصف صيغ SMILES هذه ترابط الذرات في الوحدة الأحادية المستخدم في المسألة؛ ويشير $\rightarrow$ إلى التناسق من الأكسجين إلى الألومنيوم. وهي لا تُظهر الترتيب الحلقي أثناء انتقال الهيدريد.

في هذا الانتقال، يمنح الأيزوبروبوكسيد المتناسق هيدروجينه المرتبط بالكربون إلى كربون مجموعة الكربونيل في الركيزة، ويتحول في الوقت نفسه إلى أسيتون. ويصبح أكسجين كربونيل الركيزة أكسجين ألكوكسيد. ولا يلزم تحرر هيدريد حر.

نعرف ثابتي الاتزان السابق للخطوة المحددة للسرعة كما يلي

$$K_1 = \frac{[I_1]}{[A][C]}, \quad K_2 = \frac{[I_2]}{[I_1]}.$$

انتقال الهيدريد هو الخطوة المحددة للسرعة.

تكون خطوة التناسق الأولى في حالة اتزان:

$$[I_1] = K_1[A][C].$$

يحدث انتقال الهيدريد داخل I_1 ، لذا فإن سرعته في الاتجاه الأمامي هي

$$v = k_H[I_1] = k_H K_1[A][C].$$

ومن ثم تكون الرتب

$$\boxed{n_A = 1, \quad n_B = 0, \quad n_C = 1}.$$

لا يشارك الأيزوبروبانول الحر في هذه الخطوة المحددة للسرعة: فمناح الهيدروجين موجود بالفعل على هيئة ربيطة أيزوبروبوكسيد على الحفاز.

التحلل الكحولي هو الخطوة المحددة للسرعة.

تكون كلتا الخطوتين السابقتين في حالة اتزان:

$$[I_2] = K_2[I_1] = K_1 K_2[A][C].$$

تتضمن الخطوة المحددة للسرعة I_2 وجزئياً واحداً من الأيزوبروبانول:

$$v = k_{alc}[I_2][B] = k_{alc} K_1 K_2[A][B][C].$$

وعليه،

$$\boxed{n_A = 1, \quad n_B = 1, \quad n_C = 1}.$$

تشير هذه التعابير إلى تركيز الحفاز الحر وإلى السرعات في الاتجاه الأمامي، أو السرعات الصافية عندما يكون التفاعل العكسي مهملاً.

أما إذا كان المقصود بتركيز الحفاز هو التركيز الكلي للحفاز المضاف C_T ، فقد يؤدي الارتباط إلى التشبع. وعندما يكون انتقال الهيدريد هو المحدد للسرعة، وبإهمال الوسيط اللاحق الذي يُستهلك سريعاً،

$$C_T \simeq [C] + [I_1], \quad v = \frac{k_H K_1 [A] C_T}{1 + K_1 [A]}.$$

وعندما يكون التحلل الكحولي هو المحدد للسرعة،

$$C_T = [C] + [I_1] + [I_2], \quad v = \frac{k_{alc} K_1 K_2 [A][B] C_T}{1 + K_1 [A](1 + K_2)}.$$

وهكذا يبقى التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة إلى الحفاز الكلي، بينما قد تنخفض رتبته الظاهرية بالنسبة إلى الركيزة من الواحد نحو الصفر مع بلوغ الارتباط حالة التشبع.

3.3

يتطلب وجود متماكبات مرآتية ثابتة لثنائيات الأريل تحقق الشرطين التاليين معاً:

1. محور مولد للتماكب الفراغي: يجب أن يكون المساران حول الهيكل العطري عند كل طرف من طرفي المحور قابليين للتمييز.
2. إعاقاة كافية للدوران تحول دون التحول المتبادل السريع عند درجة حرارة الغرفة.

تحدد صيغ SMILES التالية ترابط الذرات. ولا تميز صيغ SMILES العادية بصورة موثوقة بين هذه التشكيلات المحورية لثنائيات الأريل؛ لذلك يجب تعيين المتماكين الدورانيين المقيدين الثابتين، إضافة إلى ذلك، بالرمزين (R_a) و (S_a) . ولا تحدد الرسوم المستوية أيًا منهما.

• A — أعلى اليسار: ضع علامة.

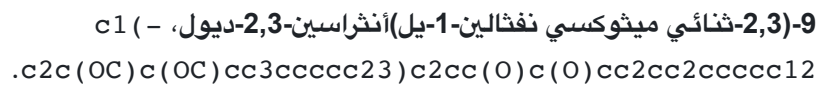


يوجد عند طرفي محور ثنائي النفثيل مساران حلقيان قابلان للتمييز. وتعيق البيئات المزدحمة في مواضع أورثو وبيري الدوران بشدة، مما يسمح بوجود متماكبات دورانية مقيدة ثابتة.

• B — أعلى اليمين: اتركه دون علامة.

1-(أنثراسين-9-يل)نفثالين-2,3-ديول، $c1(-c2c3cccc3cc3cccc23)c(O)c(O)cc2cccc12$ ، المساران عبر مجموعة أنثراسين-9-يل غير المستبدلة متكافئان بالتناظر. لذا لا تشكل الرابطة الواصلة محورًا مولدًا للتماكب الفراغي، على الرغم من الازدحام الفراغي حولها.

• C — وسط اليسار: ضع علامة.



بخلاف B، تحمل وحدة الأنثراسين مستبدلات هيدروكسيل على حلقة طرفية واحدة فقط، مما يجعل مساريها مختلفين. كما أن لطرف النفثالين مسارين متميزين، والدوران معاق بشدة.

• D — وسط اليمين: ضع علامة.

'6,6'-ثنائي ميثوكسي-1,1'-ثنائي الفينيل-2,2-ديول، $COc1cccc(O)c1-c1c(O)cccc1OC$ ، تحمل كل حلقة مستبدلين مختلفين في موضعي أورثو، هما الهيدروكسيل والميثوكسي، لذا يكون المحور مولدًا للتماكب الفراغي. ويؤمن إشغال مواضع أورثو الأربعة جميعها إعاقاة الدوران اللازمة لوجود متماكبات مرآتية ثابتة.

• E — أسفل اليسار: اتركه دون علامة.



يمكن أن تكون الهيئات الملتوية كيرالية، لكن مجموعتي الهيدروكسيل وحدهما لا تعيقان الدوران بالقدر الكافي. وتتحول الهيئات المتناظرة مرآتياً بعضها إلى بعض بسهولة كبيرة عند درجة حرارة الغرفة.

• F — أسفل اليمين: اتركه دون علامة.



لطرف الفينيل غير المستبدل مساران حلقيان متكافئان، لذا لا تمثل الرابطة الواصلة محورًا مولدًا للتماكب الفراغي.

وعليه يكون نمط العلامات في ورقة الإجابة المكتملة كما يلي

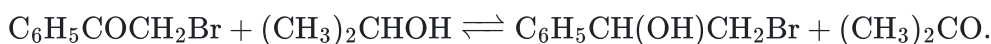
الصف	المربع الأيسر	المربع الأيمن
العلوي	✓	
الأوسط	✓	✓
السفلي		

3.4

الركيزة هي **2-برومو-1-فينيل إيثان-1-ون**، المعروف شائعًا باسم α -بروموأستوفينون أو بروميد الفيناسيل: O=C(CBr)C1=CC=CC=C1.
 يعطى الاختزال **2-برومو-1-فينيل إيثان-1-ول**:

- المتماكب المرآتي (*R*) O[C@H](CBr)C1CCCCC1
- المتماكب المرآتي (*S*) O[C@@H](CBr)C1CCCCC1

معادلة التفاعل الموزونة هي



BINOL هو '1,1'-ثنائي النفتالين-2,2'-ديول، Oc1ccc2ccccc2c1-c1c(O)ccc2ccccc12

وحفازه هو أيزوبروبوكسيد الألومنيوم المخلّب بشائبي النفثالين-2,2-ديولات، ويمثّل بالصيغة

ويجب كذلك تحديد تشكيلة المحوري كما نوقش في 3.3. CC(C)O[Al]10c2ccc3ccccc3c2-c2c(01)ccc3ccccc23.

ونفترض أن المتماكين المرتئين للحفاز يعملان بصورة مستقلة ولهما نشاط كلي متساوٍ. وعندئذ يعطيان انتقائيتين للنتاج متساويتين في المقدار ومتعاكستين في الاتجاه.

لنسمِّ المتماكب المراتي للحفاز الذي يُرجع R بالرمز C_+ ، وصورته المراتية بالرمز C_- . عند استخدام C_+ النقي، تحقق كسور الناتج

$$f_B + f_S = 1, \quad f_B - f_S = 0.81.$$

وعليه،

$$f_R = \frac{1 + 0.81}{2} = 0.905, \quad f_S = \frac{1 - 0.81}{2} = 0.095.$$

يعطى C_- النقي النسب المعكوسة.

تعني قيمة ee للحفاز البالغة 50 % أن

$$f_{C_+} = \frac{1 + 0.50}{2} = 0.75, \quad f_{C_-} = \frac{1 - 0.50}{2} = 0.25.$$

وعليه تكون كسور الناتج

$$f_B = 0.75(0.905) + 0.25(0.095) = 0.7025,$$

$$f_S = 0.75(0.095) + 0.25(0.905) = 0.2975.$$

إذن،

$$ee_{\text{product}} = \frac{0.7025 - 0.2975}{0.7025 + 0.2975} = 0.405.$$

وبصورة أعم، إذا كان e_0 هو ee للناتج المحصل باستخدام حفاز نقي، وكان e_C هو ee للحفاز،

$$f_R = \frac{1+e_C}{2} \frac{1+e_0}{2} + \frac{1-e_C}{2} \frac{1-e_0}{2} = \frac{1+e_C e_0}{2},$$

$$f_S = \frac{1-e_C e_0}{2}.$$

ومن ثم

$$ee_{\text{product}} = e_C e_0 = 40.5\%.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 4: تجربة بسيطة في الكيمياء غير العضوية

المركب **A**، الذي يحتوي على الفلز **X**، مادة صلبة بلورية عديمة اللون وشديدة الذوبان في الماء. يُستخدم كاشفاً في التحليل، ويعطي في الأوساط القلوية مركباً ثنائي العناصر **B** يحتوي على 6.9 % من الأكسجين كتلياً. يتحلل **A** بالتسخين مع فقدان 36.5 % من كتلته.

4.1 حدد الفلز **X** والمركبين **A** و **B**.

عند إضافة كمية من ثيوكبريتات الصوديوم إلى محلول **A**، يصبح اللون أحمر فوراً، ثم يتحول إلى بني محمر، وبعد بضع دقائق يتكوّن راسب بني داكن **C** (التفاعل 1). ويكون المحلول الذي يعلوه عديم اللون. عند تسخين **C** في الهواء عند 600°C ، فإنه يعطي مسحوقاً رمادياً **X** (التفاعل 2)، بحيث يمكن الحصول على 0.90 g من المتبقي من 1.10 g من **C**. ويمكن امتصاص الغاز المنطلق عند تسخين **C** في الفراغ (التفاعل 3) بواسطة معلق هيدروكسيد الكالسيوم (التفاعل 4). عند حفظ الراسب مدة طويلة تحت محلول مشبع من بيركلورات الباريوم في HClO_4 ($c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$)، يصبح لون الراسب أفتح، بينما لا يؤدي استخدام بيركلورات المغنيسيوم إلى هذا التأثير.

4.2 ما هو **C**؟ اكتب معادلات التفاعلات 1 - 4.

عند حفظ المركب **C** تحت المحلول الأم (الذي يحتوي على فائض من **A**)، يتغير لونه إلى الأصفر نتيجة تحوله إلى **D**. وإذا أُضيفت أيونات الباريوم إلى معلق **C** في المحلول الأم، يتكوّن مزيج من **D** وراسب أبيض.

4.3 اقترح صيغة **D**، مع مراعاة أنه يحتوي على 77.5 % كتلياً من **X**. اكتب معادلة تكوّن **D**.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

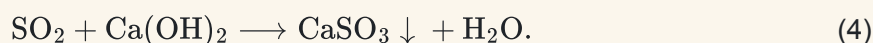
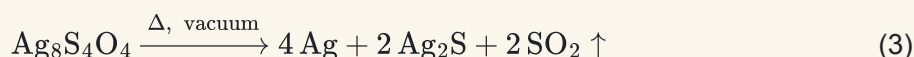
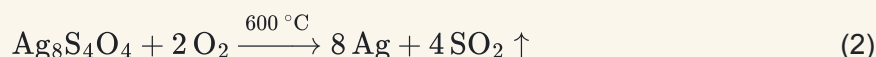
الإجابات

• 4.1: **X** هو الفضة، **Ag**؛ **A** هو نترات الفضة (I)، AgNO_3 ؛ **B** هو أكسيد الفضة (I)، Ag_2O .

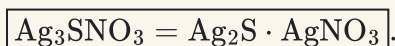
• 4.2: **C** هو كبريتيد كبريتات الفضة (I)،



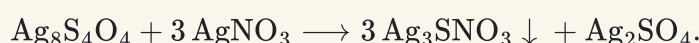
والتفاعلات هي:



• 4.3: **D** هو كبريتيد نترات الفضة (I)،



ويمكن كتابة تفاعل تكوّن كما يلي:



الحل

4.1 — تحديد هوية X وA وB

يتوافق تكوّن أكسيد عند إضافة قلوي إلى ملح فلزي قابل للذوبان مع وصف **B**. وبالنسبة إلى أكسيد فلز أحادي التكافؤ، X_2O ، يعطي الكسر الكتلي للأكسجين

$$\frac{16.0}{2M(X) + 16.0} = 0.069,$$

ومن ثم

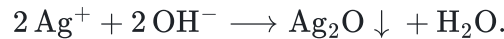
$$M(X) = \frac{16.0}{2} \left(\frac{1}{0.069} - 1 \right) \approx 108 \text{ g mol}^{-1}.$$

وهذا يحدّد الفلز بأنه الفضة. ويحتوي أكسيدها، Ag_2O ، على

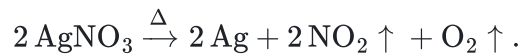
$$w(O) = \frac{16.0}{2(108) + 16.0} \times 100\% = 6.90\%,$$

وهو ما يتفق مع النسبة المعطاة، 6.9%.

نترات الفضة كاشف تحليلي عديم اللون وقابل للذوبان في الماء. ويحدث ترسيبها بإضافة قلوي وفق المعادلة



تتحلل نترات الفضة بالتسخين:



باستخدام الكتل المولية الذرية المقرّبة $108, 14.0, 16.0 \text{ g mol}^{-1}$ للفضة والنيتروجين والأكسجين، على الترتيب،

$$M(AgNO_3) = 170 \text{ g mol}^{-1}.$$

وعليه، فإنّ الفقد المتوقع في الكتلة هو

$$\frac{170 - 108}{170} \times 100\% = 36.5\%,$$

مما يؤكّد أنّ **A** هو $AgNO_3$.

4.2 — تحديد هوية C والتفاعلات 4-1

الكسر الكتلي للفضة في **C** هو

$$w(Ag) = \frac{0.90 \text{ g}}{1.10 \text{ g}} \approx 0.818.$$

يحتوي كبريتيد الفضة النقي على نسبة من الفضة مقدارها

$$\frac{216}{216 + 32.0} \times 100\% = 87.1\%$$

ولذلك فإنّ **C** ليس مجرد Ag_2S .

تشير تجربة الباريوم إلى وجود مكوّن من الكبريتات: إذ يمكن للباريوم إزالة الكبريتات على هيئة $BaSO_4$ الأبيض الشحيح الذوبان، بينما تظل كبريتات المغنيسيوم ذائبة. وتشير هذه الملاحظة، إلى جانب الراسب الداكن المحتوي على الكبريتيد، إلى مركب يحتوي على كل من Ag_2SO_4 و Ag_2S .

لنفرض وجود r من وحدات صيغة الكبريتيد لكل وحدة صيغة من الكبريتات. باستخدام $M(S) = 32.0 \text{ g mol}^{-1}$ ،

$$M(Ag_2S) = 248 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(Ag_2SO_4) = 312 \text{ g mol}^{-1}.$$

وبالتالي،

$$\frac{216(r+1)}{248r+312} = \frac{0.90}{1.10},$$

وهو ما يعطي $r = 3$. إذن

$$C = Ag_8S_4O_4 = 3Ag_2S \cdot Ag_2SO_4.$$

كتلة الفضة المتبقية المتوقعة هي

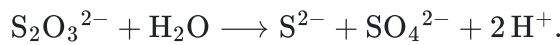
$$1.10 \text{ g} \times \frac{8(108)}{8(108) + 4(32.0) + 4(16.0)} = 0.90 \text{ g}.$$

يُفسَّر تحوُّل اللون إلى درجة أفتح في تجربة الباريوم بالمعادلة

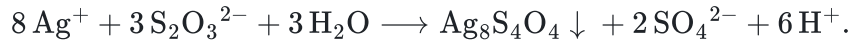


تتكوَّن كبريتات الباريوم البيضاء إلى جانب كبريتيد الفضة الداكن المتبقي.

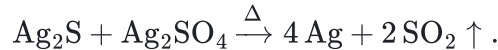
في **التفاعل 1**، تخضع الثيوكبريتات لتفاعل عدم تناسب. والتحول الأساسي الموزون هو



تنتج ثلاثة تحولات من هذا النوع ثلاثة أيونات كبريتيد وثلاثة أيونات كبريتات. ويؤدي ترسيب ثمانية أيونات فضة إلى إدماج أيونات الكبريتيد الثلاثة جميعها وأيون كبريتات واحد في **C**، مع بقاء أيوني كبريتات في المحلول:



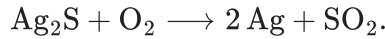
في **التفاعل 3**، يتيح التسخين في الفراغ حدوث أكسدة واختزال داخليين بين مكوَّن الكبريتات وأحد مكوَّنات الكبريتيد:



ويبقى مكوَّن الكبريتيد الآخران، مما يعطي



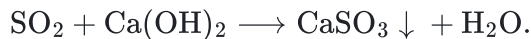
في **التفاعل 2**، يتيح الأكسجين الموجود في الهواء أيضاً لكبريتيد الفضة المتبقي أن يعطي الفضة:



بإضافة هذا التفاعل مرتين إلى تفاعل التحلل في الفراغ نحصل على



إذن، الغاز المنطلق هو ثاني أكسيد الكبريت. ويعطي امتصاصه بواسطة هيدروكسيد الكالسيوم كبريتيت الكالسيوم، **التفاعل 4**:



4.3 — تحديد هوية D وتكوُّنه

يحتوي المحلول الأم على فائض من نترات الفضة. ويمكن للكبريتات المتحررة أثناء تكوُّن **D** أن تفسَّر الراسب الإضافي من كبريتات الباريوم البيضاء. ولذلك فإن الاحتمال المنطقي هو مركب من كبريتيد الفضة ونترات الفضة.

لنفرض أن تركيبه هو $Ag_2S \cdot x AgNO_3$. يجب أن يحقق الكسر الكتلي للفضة فيه العلاقة

$$\frac{216 + 108x}{248 + 170x} = 0.775.$$

بحل المعادلة،

$$x = \frac{216 - 0.775(248)}{0.775(170) - 108} \approx 1.00.$$

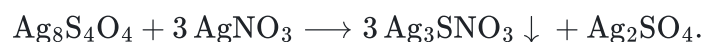
إذن

$$D = Ag_3SNO_3 = Ag_2S \cdot AgNO_3.$$

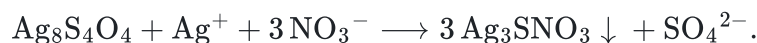
محتواه المحسوب من الفضة هو

$$\frac{3(108)}{3(108) + 32.0 + 14.0 + 3(16.0)} \times 100\% = \frac{324}{418} \times 100\% = 77.5\%.$$

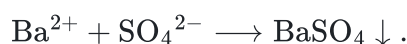
يُمثَّل تَكُون **D** بالمعادلة



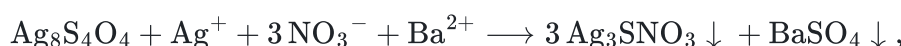
بكتابة كبريتات الفضة الذائبة على هيئة أيونات وحذف أيونات الفضة المشتركة بين طرفي المعادلة، نحصل على الصيغة الأيونية الصافية



إذا وُجدت أيونات الباريوم، تترسب الكبريتات المتحررة:



والتفاعل الإجمالي هو



مما يفسر مزيج **D** الأصفر وكبريتات الباريوم البيضاء.

الأسماء وتمثيلات SMILES

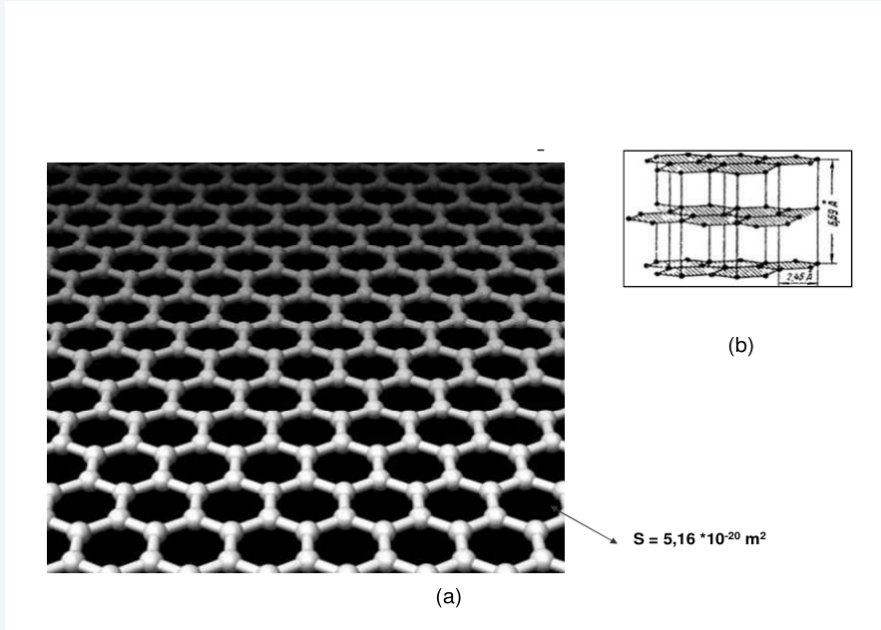
المركبات التي جرى تحديدها مواد صلبة أيونية ذات بنى ممتدة. وتحدّد صيغها نسب الأيونات المكوّنة لها الواردة أدناه؛ ولا تصف تمثيلات SMILES هذه شبكاتها البلورية أو هندساتها التناسقية.

الجزء أو الأيون	SMILES
أيون الفضة(I)، Ag^+	[+Ag]
أيون الأكسيد، O^{2-}	[O-2]
أيون الكبريتيد، S^{2-}	[S-2]
أيون النترات، NO_3^-	[O-] (=O) [+N] [O-]
أيون الكبريتات، SO_4^{2-}	S (=O) (=O) [O-] [O-]
أيون الثيوكبريتات، $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	S (=O) (=O) [S-] [O-]
أيون الكبريتيت، SO_3^{2-}	S (=O) [O-] [O-]
أيون الهيدروكسيد، OH^-	[OH-]
أيون الهيدروجين (بروتون)، H^+	[+H]
أيون الكالسيوم، Ca^{2+}	[Ca+2]
أيون الباريوم، Ba^{2+}	[Ba+2]
أيون المغنيسيوم، Mg^{2+}	[Mg+2]
الماء، H_2O	O
ثاني أكسيد الكبريت، SO_2	O=S=O
ثاني أكسيد النيتروجين، NO_2 ، جذر حر	O=[+N] [O-]
ثنائي الأكسجين، O_2	O=O

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 5: تقديرات بسيطة لخصائص الجرافين

الجرافين مادة كربونية ثنائية الأبعاد بسماكة ذرة واحدة (الشكل 1 a). وتتراص طبقات عديدة من الجرافين معًا لتكوّن الجرافيت (الشكل 1 b).



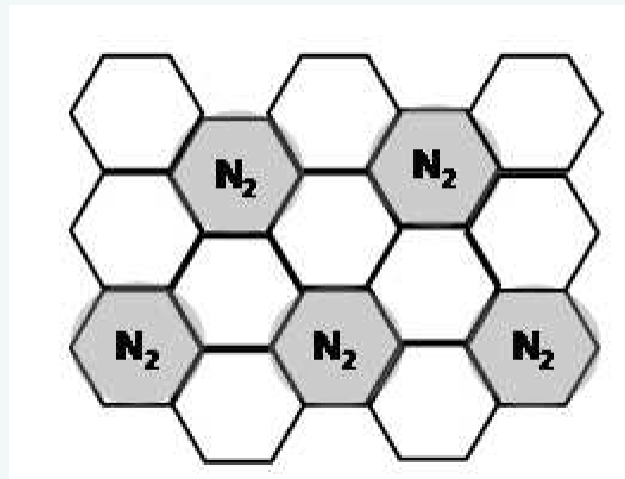
الشكل 1. (a) بنية الجرافين. تمثل الكرات ذرات الكربون، وهي مرتبة في سداسيات. تبلغ مساحة سداسي كربوني واحد $5.16 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$. (b) الشبكة البلورية للجرافيت. تظهر ثلاث طبقات من الجرافين.

لطالما عُدَّت هذه البنية الذرية غير مستقرة. غير أن Andrey Geim وKonstantin Novoselov أعلنوا في عام 2004 عن إنتاج أولى عينات هذه المادة غير المألوفة. وقد مُنح هذا الابتكار الرائد جائزة نوبل في عام 2010.

لا تزال الدراسات التجريبية للجرافين محدودة. ولا يزال إنتاج كميات كبيرة من هذه المادة الجديدة يمثل تحديًا في التحضير. وقد قُدِّرت خصائص عديدة للجرافين. وعادةً لا تتوافر معلومات كافية لإجراء حسابات دقيقة، لذا يتعين علينا وضع افتراضات وإهمال العوامل غير المهمة. في هذه المسألة، ستقدّر خصائص امتزاز الجرافين.

5.1 قدر المساحة السطحية النوعية للجرافين المتاحة للامتزاز بوحدة $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$. اعتبر أن مستوى الجرافين منفصل عن أي مادة صلبة أو سائلة أخرى.

يوضح الشكل 2 الطبقة الأحادية من جزيئات النيتروجين الممتزة على السطح الخارجي للجرافيت. افترض أن جزيئات النيتروجين تتخذ الترتيب نفسه على سطح الجرافين.



الشكل 2. جزيئات النيتروجين N_2 (الدوائر الرمادية) على السطح الخارجي للغرافيت

5.2 كم غراماً من النيتروجين يمكن امتزازه على 1 غرام من الغرافين، بافتراض أن طبقة الغرافين موضوعة على سطح دعامة صلبة؟
قدّر الحجم الذي تشغله جزيئات النيتروجين هذه بعد انتزاعها الكامل من 1 g من الغرافين (الضغط 1 bar، ودرجة الحرارة 298 K).
لنعتبر الامتزاز اتزاناً كيميائياً اعتيادياً



(A_{gas} هي جزيئات A في الحالة الغازية، و A_{ads} هي الجزيئات نفسها على السطح)

بثابت اتزان K :

$$K = \frac{n_{A_{\text{ads}}} (\text{mol m}^{-2})}{p_{A_{\text{gas}}} (\text{bar})}$$

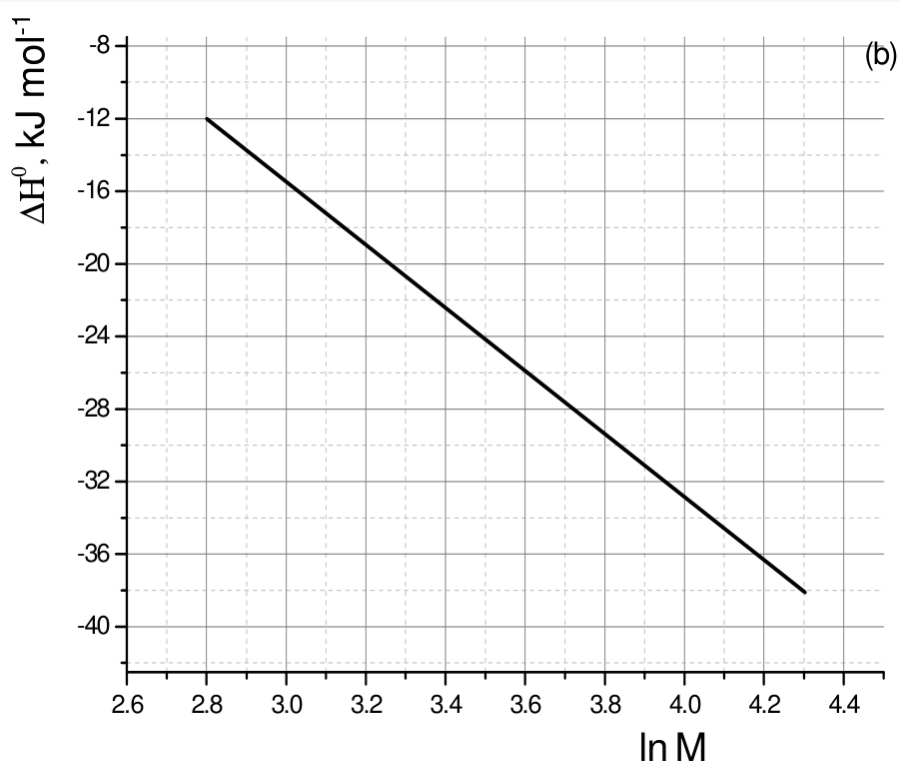
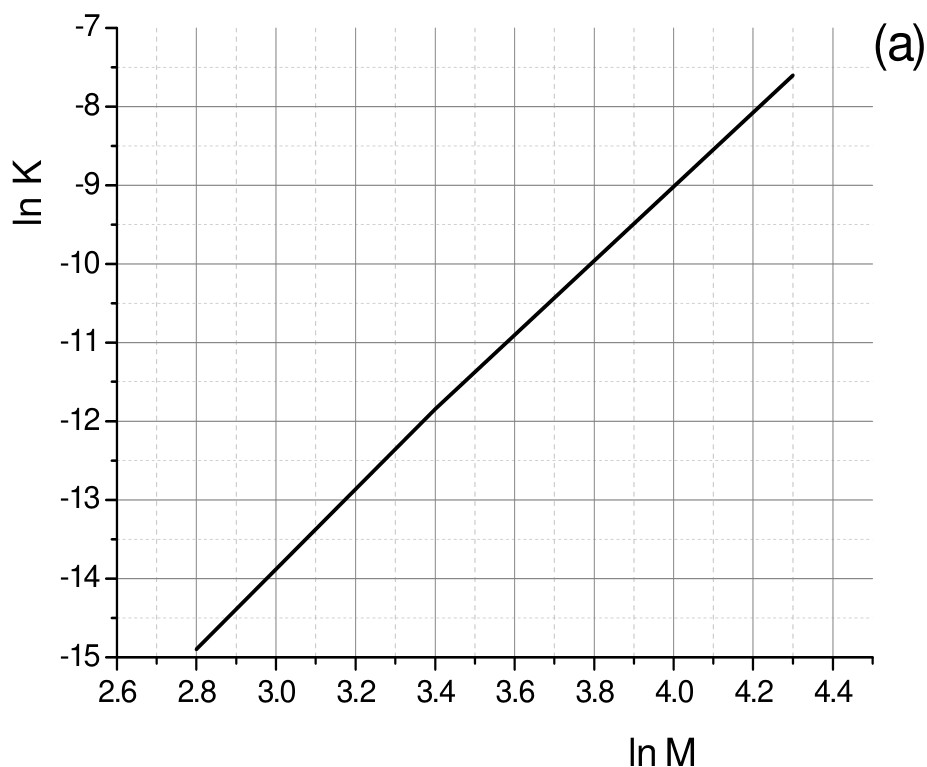
(يصح هذا الافتراض إذا امتزَّ عدد قليل من الجزيئات على السطح.)

يمكن تقدير خصائص امتزاز الغرافين من بيانات الامتزاز على الغرافيت العادي ثلاثي الأبعاد. تكون إنتالبيّة امتزاز أي جزيء A على الغرافين (ΔH° للتفاعل (1)) أقل سلبيةً في المتوسط بنسبة 10 % مقارنةً بامتزازه على الغرافيت. فعلى الغرافيت، يرتبط الجزيء الممتز بقوة أكبر بسبب التأثير مع طبقات الغرافين السفلى في الشبكة (الشكل 1 b)، ومن ثم تكون إنتالبيّة الامتزاز أكثر سلبيةً. ويُفترض أن إنتروبيّتي الامتزاز القياسيتين على الغرافين والغرافيت متساويتان.

5.3 ما عدد مولات CCl_4 ، n ، الممتزة على 1 g من الغرافين عند $p(CCl_4) = 10^{-4}$ bar، إذا كان $2.0 \cdot 10^{-7}$ mol من CCl_4 يُمتزَّ على 1 m^2 من الغرافيت عند $p(CCl_4) = 6.6 \cdot 10^{-5}$ bar؟ افترض أن الغرافين موضوع على سطح دعامة صلبة، وأن تأثر CCl_4 مع الدعامة لا يغيّر إنتالبيّة امتزاز CCl_4 على الغرافين. تبلغ درجة الحرارة في الحالتين 293 K. وتبلغ ΔH° لامتزاز CCl_4 على الغرافيت -35.1 kJ/mol .

من المتوقع أن تكون أغشية الغرافين كواشف حساسة للغازات. فإذا امتزَّ 10^9 جسيماً من غاز على 1 cm^2 من سطح الغرافين، كان ذلك كافياً لقياس تغير في المقاومة الكهربائية لطبقة الغرافين والكشف عن وجود غاز في الوسط المحيط.

5.4 حدّد أدنى محتوى من الإيثان، C_2H_6 ، في الهواء (بالنسبة المئوية المولية) عند الضغط الجوي ($T = 293 \text{ K}$) يمكن عنده لمستشعر من الغرافين أن يكشف هذا الغاز. يوضح الشكل 3 البيانات المعروفة لامتزاز الألكانات على الغرافيت. افترض أن الهواء لا يؤثر في خصائص امتزاز الإيثان.



الشكل 3

الخصائص الديناميكية الحرارية لامتزاز الألكانات على سطح الغرافيت.

(a) $\ln K$ [mol m⁻² bar⁻¹] بدلالة $\ln M$ (الكتلة المولية للألكان بوحدة g mol⁻¹);

(b) ΔH° للامتزاز بدلالة $\ln M$.

يُفترض أن العلاقتين خطيتان في كلتا الحالتين

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- **5.1:** $2.59 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ، باحتساب كلا الوجهين المكشوفين.
- **5.2:** النيتروجين، N_2 ، وتمثيله بصيغة SMILES هو $\text{N}\#\text{N}$: يُمتز 0.389 g لكل غرام من الغرافين الموضوع على دعامة؛ وبعد الانتزاع، يكون الحجم 0.344 L عند 1 bar و 298 K .
- **5.3:** رباعي كلوريد الكربون، CCl_4 ، وتمثيله بصيغة SMILES هو $\text{ClC}(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$: يُمتز $9.3 \times 10^{-5} \text{ mol}$.
- **5.4:** الإيثان، C_2H_6 ، وتمثيله بصيغة SMILES هو CC : نحو $6.6 \times 10^{-4} \text{ mol. \%}$ ، أو نحو 7 أجزاء في المليون على أساس مولي، مع مراعاة دقة القراءة البينائية.

الحل

نستخدم $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ، و $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ، والكتل المولية التقريبية $M(\text{C}_2\text{H}_6) = 30.0 \text{ g mol}^{-1}$ ، و $M(\text{N}_2) = 28.0$ ، و $M(\text{C}) = 12.0$.

5.1

لكل سداسي كربوني ستة رؤوس، وتنتمي كل ذرة كربون إلى ثلاثة سداسيات متجاورة. ومن ثم، بإهمال حواف الصفيحة، يقابل السداسي الواحد

$$\frac{6}{3} = 2 \text{ من ذرات الكربون.}$$

وتكون الكتلة المقابلة له

$$m_{\text{hex}} = \frac{2M(\text{C})}{N_A}.$$

كلا وجهي صفيحة الغرافين المعزولة متاح للامتزاز، لذا فإن مساحة الامتزاز المقابلة لسداسي واحد تساوي $2S$. وعليه،

$$a_{\text{both}} = \frac{2S}{2M(\text{C})/N_A} = \frac{SN_A}{M(\text{C})}.$$

بالتعويض نحصل على

$$a_{\text{both}} = \frac{(5.16 \times 10^{-20} \text{ m}^2)(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{12.0 \text{ g mol}^{-1}} = \boxed{2.59 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}}.$$

في الأجزاء اللاحقة التي تتضمن دعامة صلبة، يتاح وجه واحد فقط للامتزاز:

$$a_{\text{one}} = \frac{a_{\text{both}}}{2} = 1.295 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}.$$

5.2

في الترتيب المتكرر في الشكل 2، يقع جزيء نيتروجين واحد فوق كل ثلاثة سداسيات كربونية. وبما أن كل سداسي يقابل ذرتي كربون، فهذا يعني

ذرات كربون 6 لكل N_2 جزيء ممتز من 1.

الوجه العلوي فقط من الغرافين الموضوع على دعامة متاح للامتزاز. وبناءً عليه، لكل 1 g من الغرافين،

$$n(\text{N}_2) = \frac{1}{6} \frac{1.00 \text{ g}}{12.0 \text{ g mol}^{-1}} = 1.389 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

كتلة النيتروجين الممتز هي

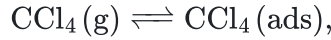
$$m(\text{N}_2) = n(\text{N}_2)M(\text{N}_2) = (1.389 \times 10^{-2})(28.0) = \boxed{0.389 \text{ g}}.$$

بعد الانتزاع الكامل، وبمعادلة النيتروجين بوصفه غازاً مثاليًا،

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{(1.389 \times 10^{-2} \text{ mol})(0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})}{1 \text{ bar}} = \boxed{0.344 \text{ L}}.$$

5.3

لاتزان الامتزاز



لنرمز بـ Γ إلى الكمية الممتزة لكل وحدة مساحة. علاقة الاتزان المعطاة هي

$$\Gamma = Kp.$$

تعطي بيانات الغرافيت

$$K_{\text{graphite}} = \frac{2.0 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2}}{6.6 \times 10^{-5} \text{ bar}} = 3.03 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ bar}^{-1}.$$

إنثالبيّة الامتزاز على الغرافين أقل سلبيةً بنسبة 10%:

$$\Delta H_{\text{graphene}}^{\circ} = 0.90(-35.1) = -31.59 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

بما أن إنثروبيتّي الامتزاز متساويتان،

$$\Delta G_{\text{graphene}}^{\circ} - \Delta G_{\text{graphite}}^{\circ} = \Delta H_{\text{graphene}}^{\circ} - \Delta H_{\text{graphite}}^{\circ} = +3.51 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

باستخدام حالات قياسية متسقة لكلا السطحين،

$$\ln \frac{K_{\text{graphene}}}{K_{\text{graphite}}} = -\frac{3510}{8.314 \times 293} = -1.441.$$

إذن،

$$K_{\text{graphene}} = (3.03 \times 10^{-3})e^{-1.441} = 7.17 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ bar}^{-1}.$$

يؤدي الامتزاز الأضعف على الغرافين إلى ثابت اتزان أصغر، كما هو متوقع. وعند الضغط المحدد،

$$\Gamma_{\text{graphene}} = (7.17 \times 10^{-4})(10^{-4}) = 7.17 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2}.$$

يوفر غرام واحد من الغرافين الموضوع على دعامة مساحة مكشوفة قدرها $1.295 \times 10^3 \text{ m}^2$ ، لذا

$$n = \Gamma_{\text{graphene}}A = (7.17 \times 10^{-8})(1.295 \times 10^3) = \boxed{9.3 \times 10^{-5} \text{ mol}}.$$

5.4

للإيثان،

$$\ln M = \ln(30.0) = 3.40.$$

تعطي قراءة الشكل 3 عند هذا الإحداثي الأفقي تقريبًا

$$\ln K_{\text{graphite}} \approx -12.0, \quad \Delta H_{\text{graphite}}^{\circ} \approx -22 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

يُعبّر هنا عن K بالوحدات المحددة في الرسم البياني. وبتطبيق تصحيح الإنثالبيّة نفسه المستخدم في 5.3،

$$\Delta H_{\text{graphene}}^{\circ} \approx 0.90(-22) = -19.8 \text{ kJ mol}^{-1},$$

ومن ثم

$$\ln \frac{K_{\text{graphene}}}{K_{\text{graphite}}} = -\frac{2200}{8.314 \times 293} = -0.903.$$

وعليه،

$$\ln K_{\text{graphene}} \approx -12.903,$$

$$K_{\text{graphene}} \approx 2.49 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ bar}^{-1}.$$

عتبة الكشف هي 10^9 جزيئاً لكل سنتيمتر مربع. وبما أن $1 \text{ cm}^2 = 10^{-4} \text{ m}^2$

$$\Gamma_{\min} = \frac{10^9}{(10^{-4} \text{ m}^2) N_A} = 1.66 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-2}.$$

باستخدام $\Gamma = Kp$ ، يكون أدنى ضغط جزئي للإيثان

$$p_{\min} = \frac{1.66 \times 10^{-11}}{2.49 \times 10^{-6}} \approx 6.67 \times 10^{-6} \text{ bar}.$$

في مزيج غازات مثالي، يساوي الكسر المولي الضغط الجزئي مقسوماً على الضغط الكلي. وباعتبار الضغط الجوي مساوياً لـ 1.01325 bar

$$x_{\min} = \frac{p_{\min}}{P} \approx 6.58 \times 10^{-6}.$$

إذن، أدنى نسبة مئوية مولية هي

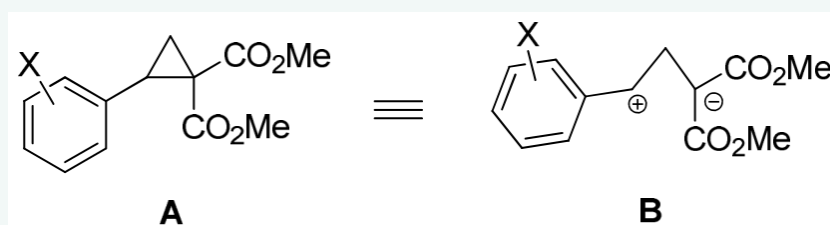
$$100x_{\min} \approx 6.6 \times 10^{-4} \text{ mol. \%},$$

وهي تكافئ نحو 7 أجزاء في المليون على أساس مولي.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 6: السيكلوبروبانات. ما أبسطها. وما أروعها...

تُظهر السيكلوبروبانات الحاملة لمستبدلات مانحة ومستقبلة على ذرات الكربون المتجاورة، مثل **A**، تفاعلية عالية، إذ تسلك سلوكاً مشابهاً لسلوك الأيون المزدوج **B**.



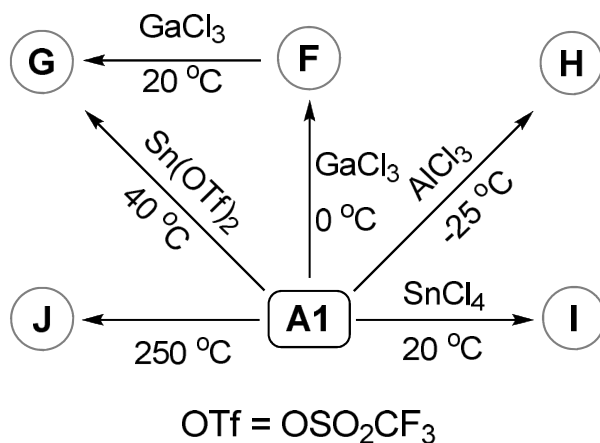
وهكذا، يخضع **A1** ($X = 4\text{-OMe}$) لانفتاح الحلقة الثلاثية في تفاعله المحفّز بحمض لويس مع 1,3-ثنائي ميثوكسي بنزين بوصفه كاشفاً محباً للنواة، معطياً الناتج **C**.

6.1 اكتب الصيغة البنائية للمركب **C**.

يشترك **A1** في تفاعلات الإضافة الحلقية، وبناء الحلقات، وتكوين قليلات القسيمات، وغيرها من العمليات. وهكذا، تؤدي الإضافة الحلقية [2+3] بين **A1** و4-ميثوكسي بنزالدهيد إلى تكوّن حلقة خماسية في **D**. وينتج عن نزع الكربوكسيل الكامل من **D** المركب **E** ($\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3$)، الذي يمتلك جزيئاً مستوى تناظر.

6.2 اكتب الصيغتين البنائيتين للمركبين **D** و**E**، مع توضيح كيميائهما الفراغية.

يمكن أيضاً أن يخضع **A** لتحولات مختلفة في غياب أي مواد متفاعلة أخرى باستثناء الحفازات. ويبين المخطط أدناه بعض التحولات النموذجية للمركب **A1**.



لتحديد بنى المركبات **F – J**، جُمعت مجموعة من البيانات الفيزيائية والكيميائية (انظر الجدول للاطلاع على بعض النتائج). وقد تبين ما يأتي:

F و **a** **G** متماكبان بنائيان للمركب **A1**؛

b يتكوّن **G** في صورة المتماكب الفراغي الأكثر استقراراً؛

H و **c** **I** متماكبان بنائيان؛

d يتكوّن **H** في صورة متماكب غير مرآتي واحد ذي محور تناظر C_2 (يبدو الجزيء كما هو بعد تدويره بزاوية 180°)؛

e يتكوّن **I** في صورة مزيج من متماكين غير مرآتين؛

J مشتق من النفثالين.

في العملية المؤدية إلى **I**، يُظهر أحد جزيئي **A1** التفاعلية المعتادة الموصوفة أعلاه (المشابهة لتفاعلية **B**). أما جزيء **A1** الآخر فيسلك سلوكاً مختلفاً. ويُظهر السيكلوبروبان **A2** (2-3,4,5-ثلاثي ميثوكسي فينيل) سيكلوبروبان-1,1-ثنائي كربوكسيلات ثنائي الميثيل هذا السلوك الأخير أيضاً عند معالجته بـ SnCl_4 في CH_3NO_2 ، فيعطي **K** في صورة مزيج من متماكين غير مرآتين. ويملك المتماكب الرئيسي مركز تناظر. ويُظهر **A2** تفاعلية مشابهة في التفاعل مع **G** المحفّز بـ $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ ، فيعطي **L**.

6.3 اكتب الصيغ البنائية للمركبات **F – J**، وللمركب **L** وللمتماكب الرئيسي من **K**.

نسبة أعداد المجموعات المحتوية على الهيدروجين

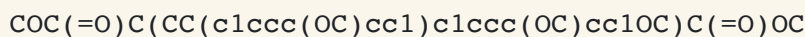
التركيب	عطرية	OH غير عطرية	CH ₃ غير عطرية	CH ₂ غير عطرية	CH غير عطرية	
C 63.62%, H 6.11%	4 إجمالاً	0	1+1+1	1	1	F
C 63.62%, H 6.11%	4 إجمالاً	0	2+1	0	1+1+1	G
C 63.62%, H 6.11%	4 إجمالاً	0	1+1+1	1	1	H
C 63.62%, H 6.11%	7 إجمالاً	0	2+1+1+1+1	1+1	1+1+1	I
C 67.22%, H 5.22%	5 إجمالاً	1	1+1	0	0	J
C 59.24%, H 6.23%	1	0	2+1+1+1	1	1+1	K
C 61.21%, H 6.18%	5 إجمالاً	0	2+2+1+1+1+1	1	1+1+1+1+1	L

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

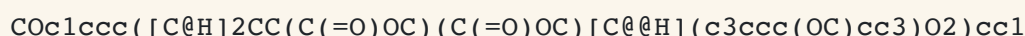
الإجابات

بالنسبة إلى **D** و **H**، يُمثل أحد المتماكين المرآتين صراحةً؛ وصورته المرآتية متوافقة بالقدر نفسه مع نص المسألة. أما **E** والمتماكب الرئيسي من **K** فهما مركبان من نوع ميزو.

• **6.1 — 2-C**: 2-(4-ثنائي ميثوكسي فينيل)-2-(4-ميثوكسي فينيل)إيثيل]بروبان ديوات ثنائي الميثيل.



• **6.2 — D**: سيس-2,5-ثنائي(4-ميثوكسي فينيل)أوكسولان-3,3-ثنائي كربوكسيلات ثنائي الميثيل. تقع مجموعة الأريل على الوجه نفسه من الحلقة الخماسية.



E: سيس-2,5-ثنائي(4-ميثوكسي فينيل)أوكسولان، وهو المتماكب الفراغي ميزو ذو التشكيل (2*R*, 5*S*).



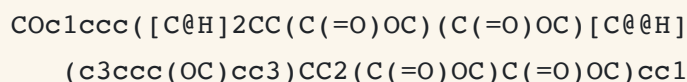
• **6.3 — 2-F**: 2-(4-ميثوكسي فينيل)إيثيلدين]بروبان ديوات ثنائي الميثيل.



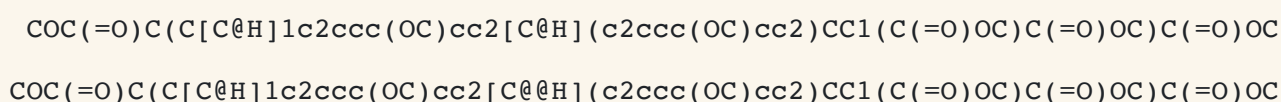
2-G: 2-(*E*)-2-(4-ميثوكسي فينيل)إيثينيل]بروبان ديوات ثنائي الميثيل.



H: سيس-2,5-ثنائي(4-ميثوكسي فينيل)سيكلوهكسان-1,4,4-رباعي كربوكسيلات رباعي الميثيل. تقع مجموعة الأريل على الوجه نفسه؛ ويكون التشكيل (2*R*, 5*R*) أو (2*S*, 5*S*).



1-I: 2,2-ثنائي(ميثوكسي كربونيل)إيثيل]-6-ميثوكسي-4-(4-ميثوكسي فينيل)-1,2,3,4-رباعي هيدرو النفتالين-2,2-ثنائي كربوكسيلات ثنائي الميثيل، في صورة متماكين غير مرآتين. وفيما يأتي ممثل واحد لكل منهما:



يمثل هذان التمثيلان التشكيلين (1*S*, 4*S*) و (1*S*, 4*R*)؛ كما أن الصورة المرآتية لكل منهما ممكنة أيضاً.

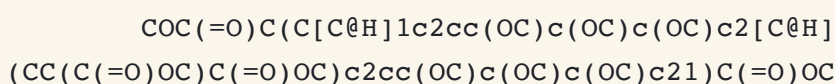
1-J: هيدروكسي-7-ميثوكسي نفتالين-2-كربوكسيلات الميثيل.



2-L: 2-(1-2-ثنائي(ميثوكسي كربونيل)إيثيل]-4,5,6-ثلاثي ميثوكسي-3-(4-ميثوكسي فينيل)إندان-2-يل]بروبان ديوات ثنائي الميثيل. لا تحدّد البيانات المعطاة كيمياء الفراغ النسبية.



المتماكب الرئيسي من K: ترانس-9,10-ثنائي(2,2-ثنائي(ميثوكسي كربونيل)إيثيل]-1,2,3,5,6,7-سداسي ميثوكسي-9,10-ثنائي هيدرو الأنتراسين، وهو المتماكب ميزو ذو التناظر المركزي. تقع السلسلتان الجانبيتان على وجهين متقابلين من الحلقة المركزية.



الحل

المركبان الابتدائيان هما:

المركب	الاسم	SMILES
A1	2-(4-ميثوكسي فينيل)سيكلوبروبان-1,1-ثنائي كربوكسيلات ثنائي الميثيل	<chem>COC(=O)C1(C(=O)OC)CC1c1ccc(OC)cc1</chem>
A2	2-(3,4,5-ثلاثي ميثوكسي فينيل)سيكلوبروبان-1,1-ثنائي كربوكسيلات ثنائي الميثيل	<chem>COC(=O)C1(C(=O)OC)CC1c1cc(OC)c(OC)c(OC)c1</chem>

صيفتهما، على الترتيب، هما $C_{16}H_{20}O_7$ و $C_{14}H_{16}O_5$.

لنتبّع اتصال الذرات، نرمز إلى ذرات كربون السيكلوبروبان كما يأتي:

- a : ذرة الكربون الحاملة لمجموعتي الإستر؛
- b : ذرة كربون الميثيلين؛
- c : ذرة كربون الميثين الحاملة لمجموعة الأريل.

يؤدي شطر الرابطة $a - c$ إلى التفاعلية الصورية التي يمثّلها **B**: طابع محب للنواة عند a ، تتبّع مجموعة الإستر، وطابع محب للإلكترونات عند ذرة الكربون البنزيلية c .

بالنسبة إلى **A1**، يمكن كتابة هذا المكافئ الصوري لكاتيون بنزيلي وأنيون مالونات الناتج عن انفتاح الحلقة كما يأتي:



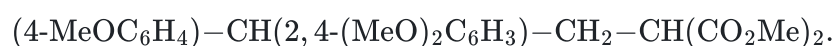
هذا وصف للتفاعلية؛ ولا يستلزم وجود أيون مزدوج مستقل ومذاب بحرية.

6.1 — تكون C

المتفاعل العطري هو 1,3-ثنائي ميثوكسي بنزين، COC1cc(OC)ccc1.

الموضعان 4 و 6 فيه متكافئان ومنشّطان بكتا مجموعتي الميثوكسي: يقع كل منهما في وضع أورثو بالنسبة إلى إحدى مجموعتي الميثوكسي وفي وضع بارا بالنسبة إلى الأخرى. كما أن الهجوم في هذين الموضعين يتجنب الموضع الأكثر ازدحاماً بين مجموعتي الميثوكسي.

تهاجم الحلقة العطرية ذرة الكربون المحبة للإلكترونات c . وتؤدي استعادة العطرية وبروتنة ذرة الكربون a إلى إعطاء **C**، الذي تكون سلسلته الكربونية كما يأتي:



وعليه، فإن الجزء العطري الداخل هو **2,4-ثنائي ميثوكسي فينيل عند ترقيمه انطلاقاً من نقطة اتصاله الجديدة**.

التفاعل الموزون هو



توفّر ذرة الهيدروجين العطرية المزاحة عند تكوين الرابطة الجديدة بين الكربون والكربون، في نهاية المطاف، الهيدروجين الذي تكتسبه ذرة كربون المالونات. ولا يلزم تكوّن ناتج مرافق صغير الجزيء.

6.2 — تكون D و E وكيمائهما الفراغية

الألدهيد هو 4-ميثوكسي بنزالدهيد، COc1ccc(C=O)cc1.

في الإضافة الحلقية الصورية $[2+3]$:

1. ترتبط ذرة الكربون a بذرة كربون الكربونيل في الألدهيد.

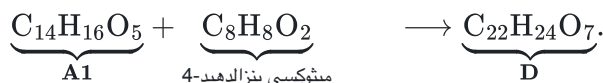
2. ترتبط ذرة أكسجين الألدهيد بذرة الكربون البنزيلية c .

تتبع الحلقة الخماسية الناتجة التسلسل

ذرة كربون الألهيد السابقة $a - b - c$ - الأكسجين

يضع ترقيم حلقة الأوكسولان بدءاً من الأكسجين مستبدلي الأريل في الموضعين 2 و5 ومجموعتي الإستر في الموضع 3. لذلك فإن **D** هو أوكسولان-3,3-ثنائي الكربوكسيلات المحدد في الإجابات.

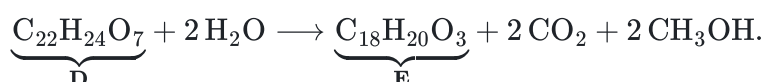
معادلة الإضافة الموزونة هي



تؤدي الإزالة الكاملة لمجموعتي الكربوكسيل المشتقتين من الإستر إلى إعطاء 2,5-ثنائي أريل أوكسولان. ويحدد مستوى التناظر المذكور له التماكب الفراغي **سيس**، **ميزو E**. ففي هيئة توافقية متناظرة، يمر المستوى عبر أكسجين الحلقة ومنتصف الرابطة المقابلة بين الكربون والكربون، ويبادل الموضعين 2 و5.

وبالتالي، يجب أن يكون مستبدلا الأريل في **D** أيضاً في وضع **سيس**. وعند رسم الحلقة، تُرسم رابطتا الأريل كلتاهما على هيئة إسفينين، أو كلتاهما على هيئة رابطتين متقطعتين.

تعطي كتابة التحول بوصفه حلمة للإستر يتبعها نزع كامل للكربوكسيل المعادلة الصافية الموزونة



هنا يُمثّل الماء بـ $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ، وثنائي أكسيد الكربون بـ $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ، والميثانول بـ CO .

صيغة **E** هي بالضبط الصيغة المعطاة $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3$. كما أن مجموعتي الميثيلين في حلقة، الخاليتين من الإستر، تميّزانه عن **D**.

على الرغم من أن تمثيل SMILES المختار للمركب **D** له التشكيلان R, R ، وأن **E** له التشكيلان R, S ، فإن ذلك لا يعني حدوث انقلاب أثناء نزع الكربوكسيل: فإزالة مستبدلات الإستر تغيّر ترتيب الأولوية وفق قواعد CIP.

6.3 — التحقق من التركيب وعدّ مجموعات الهيدروجين

يحدّد التحليل العنصري التركيب التجريبي، لكنه لا يستطيع بمفرده التمييز بين مركب وثنائي وحدات يحتفظ بجميع الذرات. وتوفّر أعداد المجموعات والتناظر هذه المعلومات.

يُعيد استخدام الكتل المولية الذرية المقرّبة 12.01، و1.01، و16.00 g mol^{-1} للكربون والهيدروجين والأكسجين، على الترتيب، إنتاج النسب المئوية المذكورة. فعلى سبيل المثال،

$$M(\text{A1}) = 14(12.01) + 16(1.01) + 5(16.00) = 264.30 \text{ g mol}^{-1},$$

$$w_{\text{C}} = \frac{14(12.01)}{264.30} \times 100\% = 63.62\%, \quad w_{\text{H}} = \frac{16(1.01)}{264.30} \times 100\% = 6.11\%.$$

نتائج التحقق الكاملة هي:

الناتج	الصيغة الجزيئية	M , g mol^{-1}	C المحسوبة	H المحسوبة
F, G	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_5$	264.30	63.62%	6.11%
H, I	$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_{10}$	528.60	63.62%	6.11%
J	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$	232.25	67.22%	5.22%
K	$\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{O}_{14}$	648.72	59.24%	6.23%
L	$\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{O}_{12}$	588.66	61.21%	6.18%

الأعداد الإجمالية الفعلية للمجموعات في الجزيئات المقترحة هي:

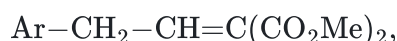
الناتج	CH غير عطرية	CH_2	CH_3	H عطرية	OH
F	1	1	3	4	0

الناتج	CH غير عطرية	CH ₂	CH ₃	H عطرية	OH
G	3	0	3	4	0
H	2	2	6	8	0
I	3	2	6	7	0
J	0	0	2	5	1
K	4	2	10	2	0
L	5	1	8	5	0

بالنسبة إلى ثنائيي الوحدات المتناظرين **H** و **K**، تقابل النسب المدرجة في جدول المسألة نصف هذه الأعداد الإجمالية الجزيئية.

F و G: انفتاح الحلقة وتماكب الألكين

تتوافق مجموعة الميثين الواحدة ومجموعة الميثيلين الواحدة في **F** مع



حيث يرمز Ar إلى 4-ميثوكسي فينيل.

بالنسبة إلى التسلسل الكربوني الأصلي $c - b - a$ ، ينقل التغير الصافي ذرة هيدروجين من b إلى c ويكون الرابطة المزدوجة $b = a$.

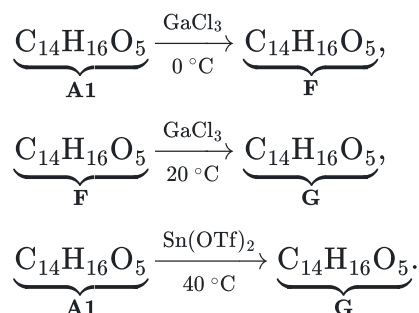
تشغل مجموعتا الإستر موضعين مختلفين بالنسبة إلى هيدروجين الألكين ومستبدل البنزيل، مما يفسر وجود بندين متميزين لميثيل الإستر، إضافةً إلى مجموعة الميثوكسي العطرية.

تعطي هجرة الرابطة المزدوجة المركب **G**:



تحتوي هذه البنية على ثلاث مجموعات ميثين ولا تحتوي على مجموعة ميثيلين. والألكين فيها مترافق مع الحلقة العطرية. والمتماكب الهندسي الأكثر استقرارًا هو E ، حيث يقع مستبدل الأريل والمالونات على جانبيين متقابلين من الرابطة المزدوجة.

التحولات الثلاثة جميعها تفاعلات تماكب تحتفظ بجميع الذرات:



H: اقتران وحدتين اعتياديتين من ثلاث ذرات كربون

يمكن أن يتحد جزيئان من **A1** عبر تفاعليتهما المعتادة بوصفهما مركبين مانحين-مستقبلين. وتصل الروابط الجديدة a من كل جزيء b من الجزيء الآخر:

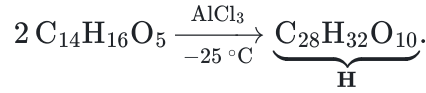
$$a_1 - c_2, \quad a_2 - c_1.$$

تتبع الحلقة السداسية الناتجة التسلسل

$$a_1 - b_1 - c_1 - a_2 - b_2 - c_2.$$

لذلك فهي تحتوي على ذرتي كربون تحمل كل منهما مجموعتي إستر توأمتين، وذرتي كربون ميثيلين، وذرتي كربون ميثين حاملتين للأريل. وهي بالضبط بنية السيكلوهكسان **H**.

تحدّد قرينة التناظر C_2 العلاقة سيمس بين مجموعتي الأريل، الموافقة لزوج المتماكين المرآتيين $R, R/S, S$. وينبغي أن يُظهر الرسم المسطح للحلقة رابطتي الأريل كليهما إسفينيتين أو كليهما متقطعيتين. وهذا يحدّد التشكيل النسبي، ولا يحدّد هيئة توافقية وحيدة للسيكلوهكسان.



إ: مشاركة الحلقة العطرية لأحد جزيئي السيكلوبروبان

تتضمن التفاعلية البديلة ذرة الكربون العطرية الواقعة في وضع أورثو بالنسبة إلى مستبدل السيكلوبروبيل. فبدلاً من استخدام ذرة كربون المالونات بوصفها الطرف الثاني المكوّن للرابطة، يستخدم الجزيء ذرة الكربون العطرية هذه.

أصبح التسلسل المشارك المكوّن من ثلاث ذرات كربون الآن

ذرة الكربون العطرية أورثو – ذرة الكربون العطرية إيبسو – c

يوفر الاستبدال العطري بروتوناً يحوّل في نهاية المطاف الطرف الحامل للإستر إلى $\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$. وبذلك تحتفظ ذرة الكربون البنزيلية بسلسلة جانبية من نوع $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$.

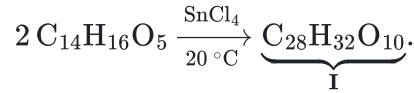
بالنسبة إلى **إ**، يستخدم أحد الجزيئين وحدته المعتادة $a - b - c$ ، ويستخدم الآخر هذه الوحدة العطرية المكوّنة من ثلاث ذرات كربون. وينتج عن اتحادهما حلقة سداسية مندمجة مع حلقة البنزين في الجزيء الأخير: أي هيكل تترالين.

يعطي ترقيم حلقة التترالين هذه:

- الموضع 1: $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ ؛
- الموضع 2: مجموعتا ميثوكسي كربونيل؛
- الموضع 4: 4-ميثوكسي فينيل؛
- الموضع 6: ميثوكسي.

تُستبدل ذرة هيدروجين عطرية واحدة، فينخفض مجموع ذرات الهيدروجين العطرية من ثمانٍ إلى سبع. ويحتوي الناتج على ثلاث مجموعات ميثين غير عطرية ومجموعتي ميثيلين، بما يطابق الجدول.

الموضعان 1 و4 مركزان مولّدان للتصاوغ الفراغي، مما يتيح التشكيلين النسيبين المذكورين.



ل: التحلّق لتكوين نفثول

يقنضي التركيب وأعداد مجموعات الهيدروجين وجود:

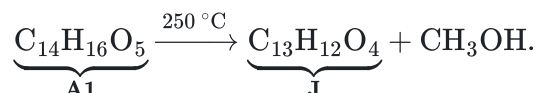
- نواة نفثالين؛
- مجموعة ميثوكسي عطرية واحدة؛
- مجموعة إستر ميثيلي واحدة؛
- مجموعة هيدروكسيل فينولية واحدة.

الصيغة الموافقة هي $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$. وبالمقارنة مع **A1**، فإن الفرق هو الميثانول بالضبط:



يمكن تتبّع اتصال الذرات انطلاقاً من الهيكل مفتوح السلسلة للمركب **G**. تكوّن ذرة كربون عطرية في وضع أورثو رابطةً مع ذرة كربون الكربونيل في إحدى مجموعتي الإستر، فتغلق حلقة سداسية. ويعطي حذف الميثانول وانتقال البروتون المؤدي إلى اكتساب العطرية مركب النفثول.

يضع تتبّع الذرات مجموعة الهيدروكسيل في الموضع 1، ومجموعة الإستر المتبقية في الموضع 2، ومستبدل الميثوكسي الأصلي الذي كان في وضع بارا في الموضع 7.



تحتوي البنية الناتجة على خمس ذرات هيدروجين عطرية، ومجموعتي ميثيل، ومجموعة هيدروكسيل واحدة، ولا تحتوي على مجموعات ميثين أو ميثيلين غير عطرية.

L: بناء حلقة من A2 و G

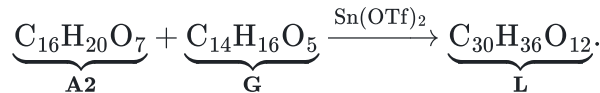
هنا يوفر A2 الوحدة العطرية المكوّنة من ثلاث ذرات كربون الموصوفة للمركب I، بينما يوفر G ذرتي كربون الألكين فيه. ولذلك يؤدي اتحادهما إلى تكوين حلقة خماسية مندمجة مع حلقة البنزين المستبدلة بثلاث مجموعات ميثوكسي: أي إندان.

تتبع الانتقائية الموضعية التثبيت البنزيلي. فتكوين الرابطة بين ذرة الكربون البنزيلية المحبة للإلكترونات في A2 مفتوح الحلقة وذرة كربون الألكين في G المجاورة لمجموعة المألونات فيه يُبقي الطابع الموجب على ذرة كربون الألكين الحاملة للأريل. ثم يؤدي هجوم عطري داخل الجزيء إلى إغلاق الحلقة.

وعليه، تكون مستبدلات الإندان كما يأتي:

- الموضع 1: $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ ، من A2؛
- الموضع 2: $-\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ ، من G؛
- الموضع 3: 4-ميثوكسي فينيل، من G؛
- المواضع 4 و 5 و 6: مجموعات ميثوكسي، من A2.

التفاعل الموزون هو



تمثل ذرات كربون الإندان المشبعة الثلاث ومجموعتا ميثين المألونات مجموعات CH غير العطرية الخمس جميعها. ولا تحتوي على مجموعة ميثيلين سوى السلسلة الجانبية عند الموضع 1. ويبقى الاستبدال العطري خمس ذرات هيدروجين عطرية.

المتماكب الرئيسي من K: المشاركة العطرية لكلا الجزئين

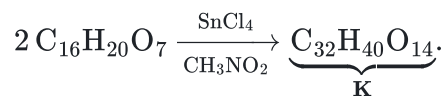
عندما يستخدم جزيئان من A2 كلٌّ منهما وحدته العطرية المكوّنة من ثلاث ذرات كربون، تكوّن كل ذرة كربون بنزيلية رابطةً مع ذرة كربون في وضع أورثو من الحلقة العطرية الأخرى.

يؤدي ذلك إلى إغلاق الحلقة المركزية السداسية لمركب 9,10-ثنائي هيدرو الأنثراسين. ويبقى كلا الجزأين الأصليين الحاملين للمألونات في صورة سلسلتين جانبيتين من نوع $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ عند الموضعين 9 و 10.

تفقد كل حلقة عطرية ذرة هيدروجين واحدة بالاستبدال. ولذلك يحتوي الناتج على:

- ذرتي هيدروجين عطريتين إجمالاً؛
- مجموعتي ميثين في الحلقة المركزية؛
- مجموعتي ميثين مألونات؛
- مجموعتي ميثيلين في السلسلتين الجانبيتين؛
- عشر مجموعات ميثيل.

يحدّد مركز التناظر المذكور ترتيب ترانس للسلسلتين الجانبيتين. وفي الرسم المعتاد، تكون رابطة إحدى السلسلتين الجانبيتين إسفينية والأخرى متقطعة. ويبادل الانقلاب عبر المركز الموضعين 9 و 10 والحلقتين العطريتين المستبدلتين. وهذا هو المتماكب الفراغي ميزو المرّمز في الإجابة.



استكمالاً للعرض، فإن المواد المساعدة في التفاعلات هي كلوريد الغاليوم(III)، $\text{Cl}[\text{Ga}](\text{Cl})\text{Cl}$ ؛ وكلوريد الألومنيوم(III)، $\text{Cl}[\text{Al}]$ ؛ وكلوريد القصدير(IV)، $\text{Cl}[\text{Sn}](\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$ ؛ وتريفلات القصدير(II)، $\text{Cl}[\text{Sn}](\text{Cl})\text{Cl}$ ؛ و $\text{O}=\text{S}(=\text{O})([\text{O}^-])\text{C}(\text{F})\text{F}$ ؛ و $\text{C}[\text{N}^+](=\text{O})([\text{O}^-])\text{C}(\text{F})\text{F}$ ؛ والنيتروميثان، $(\text{F})\text{F}.\text{O}=\text{S}(=\text{O})([\text{O}^-])\text{C}(\text{F})\text{F}$ ؛ ولا تحدّد تمثيلات SMILES هذه بنائها التناسقية في المحلول.

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

المسألة 7: معايير متنوعة بالبرمنغنات

يمكن تحديد كمية العديد من العوامل المختزلة بالمعايرة بالبرمنغنات في وسط قلوي يسمح باختزال أيون البرمنغنات إلى منغنات.

7.1 اكتب المعادلة الأيونية لتفاعل معايرة الفورمات بالبرمنغنات في محلول مائي من NaOH بتركيز يقارب 0.5 mol dm^{-3} .

غالبًا ما تُستكمل المعايرة بالبرمنغنات في وسط قلوي بإضافة ملح باريوم، مما يؤدي إلى ترسيب المنغنات على هيئة BaMnO_4 .

7.2 ما عمليات الأكسدة والاختزال الجانبية التي تشارك فيها المنغنات ويشبطها ملح الباريوم؟ اكتب مثالاً لمعادلة التفاعل الموافق.

وُضع حجم مقداره 10.00 cm^3 (V_{Mn}) من محلول KMnO_4 بتركيز $0.0400 \text{ mol dm}^{-3}$ (c_{Mn}) في كل من الدورق **A** و **B**، وأُجريت تفاعلات مختلفة في كل دورق.

أُضيف إلى الدورق **A** محلول عينة يحتوي على حمض الكروتونيك ($\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ (**CA**))، وقلوي ونترات الباريوم (كلاهما بكمية فائضة)، وترك مزيج التفاعل لمدة 45 min. ومن المعلوم أن حمض الكروتونيك يفقد 10 إلكترونات في ظروف التجربة.

7.3 a اكتب المعادلة الأيونية الكلية للتفاعل.

ثم أُضيف حجم مقداره 8.00 cm^3 (V_{CN}) من محلول سيانيد البوتاسيوم ($c_{\text{CN}} = 0.0100 \text{ mol dm}^{-3}$) إلى المزيج بعد انقضاء هذه المدة. وقد أدى ذلك إلى اكتمال التفاعل الآتي:



ثم فُصل راسب BaMnO_4 بالترشيح، وعُوير فائض السيانيد في الرشاحة بمحلول AgNO_3 ($c_{\text{Ag}} = 0.0050 \text{ mol dm}^{-3}$) حتى لوحظ تشكّل راسب يمكن كشفه. لاحظ أن كلاً من CN^- و CNO^- نظير لأيونات الهاليدات، لكن CNO^- يُكوّن ملح فضة ذائبًا.

7.3 b أعط صيغة المعقد المتكوّن عند إضافة أيونات Ag^+ في البداية إلى محلول السيانيد (حتى تشكّل الراسب).

7.3 c أعط صيغة الراسب المتكوّن.

7.3 d اشتق الصيغة اللازمة لحساب كمية مادة حمض الكروتونيك في محلول العينة. احسب كتلة حمض الكروتونيك (بوحدة mg) إذا استُهلك 5.40 cm^3 (V_{Ag}) من محلول ملح الفضة في المعايرة حتى نقطة النهاية.

أُضيفت عينة أخرى من حمض الكروتونيك وكمية فائضة من القلوي إلى الدورق **B**، ولم يحتو هذا المزيج على ملح الباريوم. وأُضيف فائض من KI (بدلاً من السيانيد) بوصفه عاملاً مختزلاً. ثم حُمّض المزيج، وعُوير اليود المتحرر بمحلول ثيوكبريتات ($c_{\text{S}} = 0.1000 \text{ mol dm}^{-3}$). واستُخدم 4.90 cm^3 (V_{S1}) من محلول المعاير للوصول إلى نقطة النهاية.

7.4 اشتق الصيغة اللازمة لحساب كمية مادة حمض الكروتونيك في هذه التجربة. احسب كتلة حمض الكروتونيك (بوحدة mg).

أُضيفت عينة تحتوي على القصدير(II) إلى الدورق **C**، وضُبط الوسط ليصبح ضعيف القلوية. تأكسد القصدير(II) كمياً إلى $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ ، في حين تشكّل راسب نتيجة اختزال البرمنغنات. غُزل الراسب وغُسل وجُفّف عند 250°C ووُزن (كانت كتلة الراسب الخالي من الماء (m_{prec})، وهو مركّب ثنائي العناصر، 28.6 mg)، ثم أُذيب في H_2SO_4 بوجود فائض من يوديد البوتاسيوم. وعُوير اليود المتحرر بمحلول ثيوكبريتات تركيزه 0.1000 M . واستُهلك 2.5 cm^3 (V_{S2}) من هذا المحلول للوصول إلى نقطة النهاية.

7.5 a اكتب تفاعل الترسيب. وأكّده بالحسابات.

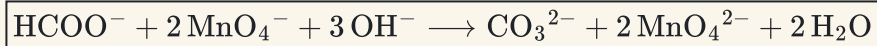
7.5 b احسب كتلة القصدير في العينة (بوحدة mg) محسوبةً على أساس الفلز.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

جُمعت أسماء الأنواع الكيميائية وتمثيلاتها بصيغة SMILES في الحل. في صيغ الحساب أدناه، تُعبّر الحجم بوحدة dm^3 .

7.1 •



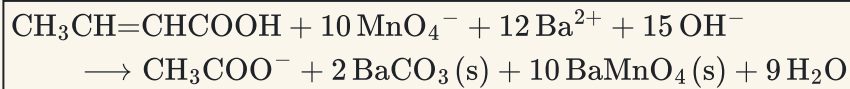
7.2 • يثبط الترسيب التفاعلات الثانوية للمغنات الذائبة: الاختزال الإضافي وعدم التناسب. ومن أمثلتها



و



a 7.3 •



7.3 b ثنائي سيانيدوأرجنتات(I)، $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ، وهو معقد خطي.

7.3 c سيانيد الفضة، $\text{AgCN}(\text{s})$. ويمكن كتابة راسب نقطة النهاية بصورة مكافئة على هيئة $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ بتركيب يعادل وحدتي صيغة من AgCN .

d 7.3 •

$$n_{\text{CA,A}} = \frac{c_{\text{Mn}}V_{\text{Mn}} - 2c_{\text{CN}}V_{\text{CN}} + 4c_{\text{Ag}}V_{\text{Ag}}}{10}$$

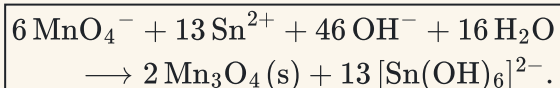
$$n_{\text{CA,A}} = 3.48 \times 10^{-5} \text{ mol}, \quad m_{\text{CA,A}} = 3.00 \text{ mg}$$

7.4 •

$$n_{\text{CA,B}} = \frac{5c_{\text{Mn}}V_{\text{Mn}} - c_{\text{S}}V_{\text{S1}}}{10}$$

$$n_{\text{CA,B}} = 1.51 \times 10^{-4} \text{ mol}, \quad m_{\text{CA,B}} = 13.0 \text{ mg}$$

7.5 a الراسب هو أكسيد المنغنيز(II,III)، $[\text{Mn}_3\text{O}_4]$:



b 7.5 •

$$m_{\text{Sn}} = 96.4 \text{ mg}$$

باستخدام كتلة الراسب بعد تحديد تركيبه.

الحل

تُستخدم الكتل المولية المتعارف عليها للتحويلات إلى الكتلة:

$$M_{CA} = 86.09 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_{Mn} = 54.94 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_O = 16.00 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_{Sn} = 118.71 \text{ g mol}^{-1}.$$

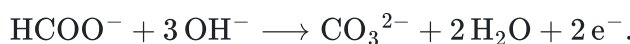
للأنواع الكيميائية المستخدمة أدناه الأسماء وتمثيلات SMILES الآتية. بالنسبة إلى المواد الصلبة ذات البنية الممتدة، تعبر تمثيلات SMILES المنفصلة عن تركيب وحدة الصيغة، لا عن الشبكة البلورية. وتستخدم تمثيلات SMILES التناسقية أسهًا للروابط بين الذرة المانحة والفلز؛ ولا تحدد هذه الأسهم الهندسة الفراغية.

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$	حمض الكروتونيك، وهو وفق الاصطلاح حمض (E)-بوت-2-ينويك	<chem>C/C=C/C(=O)O</chem>
HCOO^-	فورمات	<chem>C(=O)[O-][H]</chem>
CH_3COO^-	أستات	<chem>CC(=O)[O-]</chem>
CO_3^{2-}	كربونات	<chem>C(=O)[O-][O-]</chem>
MnO_4^-	برمنغنات	<chem>O=(O)=(O)[Mn][O-]</chem>
MnO_4^{2-}	منغنات(VI)	<chem>[O-](O)=(O)[Mn][O-]</chem>
OH^-	هيدروكسيد	<chem>[OH-]</chem>
H_2O	ماء	<chem>O</chem>
Ba^{2+}	أيون الباريوم	<chem>[Ba+2]</chem>
BaMnO_4	منغنات(VI) الباريوم	<chem>[O-](O)=(O)[Mn][O-].[Ba+2]</chem>
BaCO_3	كربونات الباريوم	<chem>C(=O)[O-][O-].[Ba+2]</chem>
MnO_2	أكسيد المنغنيز(IV)	<chem>[O-2].[O-2].[Mn+4]</chem>
CN^-	سيانيد	<chem>N#[C-]</chem>
CNO^-	سيانات	<chem>N#[C][O-]</chem>
Ag^+	أيون الفضة(I)	<chem>[+Ag]</chem>
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	ثنائي سيانيدوأرجنتات(I)	<chem>N#[C-]->[Ag+]<-[C-]#N</chem>
AgCN	سيانيد الفضة	<chem>N#[C-].[+Ag]</chem>
H^+	أيون الهيدروجين	<chem>[+H]</chem>
I^-	يوديد	<chem>[-I]</chem>
I_2	يود	<chem>I I</chem>
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	ثيوكبريتات	<chem>S(=O)(=O)[S-][O-]</chem>
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	رباعي الثيونات	<chem>S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-][O-]</chem>
Mn^{2+}	أيون المنغنيز(II)	<chem>[Mn+2]</chem>
Sn^{2+}	أيون القصدير(II)	<chem>[Sn+2]</chem>
$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$	سداسي هيدروكسيدوستانات(IV)	<chem>->([OH-]>)([OH-]>)([OH-]>)[Sn+4][OH-]>([OH-]>)([OH-]>)</chem>
Mn_3O_4	أكسيد المنغنيز(II,III)	<chem>O-.[O-2].[O-2].[Mn+3].[Mn+3].[Mn+2][O-2].[2]</chem>

يتميز معقد الفضة بتناسق خطي من الكربون-الفضة-الكربون. ويتميز معقد القصدير (IV) بتناسق ثماني السطوح بواسطة ست ربيطات هيدروكسيد. ولا تحدد الصيغة المكثفة المطبوعة لحمض الكروتونيك الهندسة الفراغية للألكين؛ ولا تؤثر هذه الهندسة في أي حساب هنا.

7.1

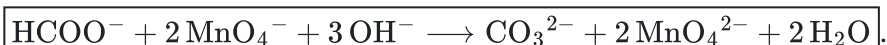
يتأكسد الكربون من +2 في الفورمات إلى +4 في الكربونات، مطلقاً إلكترونين:



يستقبل كل أيون برمنغنات إلكترونًا واحدًا:

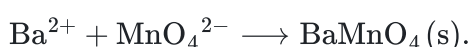


بضرب نصف التفاعل الثاني في اثنين ثم الجمع نحصل على



7.2

يزيل الباريوم المنغنت الذائبة بالترسيب:



وهذا يثبط الاختزال الإضافي للمنغنيز(VI)، مثل اختزاله بالفورمات:



كما يثبط عدم تناسب المنغنت إلى المنغنيز(VII) والمنغنيز(IV):

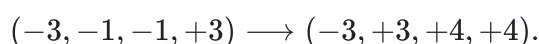


ولولا ذلك لأخلت هذه التفاعلات الثانوية باختزال البرمنغنات المقصود إلى منغنت باكتساب إلكترون واحد.

a 7.3

يُبقى الانشطار التأكسدي لحمض الكروتونيك الجزء المكوّن من ذرتي كربون والمحتوي على مجموعة الميثيل على هيئة أسيتات. أما ذرتا الكربون الأخريان فتتأكسدان إلى كربونات.

عند القراءة بدءًا من طرف الميثيل، تتغير أعداد أكسدة الكربون كما يأتي:



وتكون الزيادة الكلية

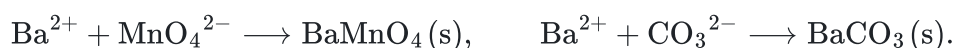
$$0 + 4 + 5 + 1 = 10,$$

وهو ما يتفق مع الأكسدة المذكورة التي تتضمن فقدان عشرة إلكترونات.

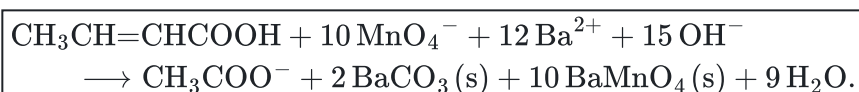
نصف تفاعل الأكسدة هو



تستقبل عشرة أيونات برمنغنات هذه الإلكترونات العشرة. ويرسب فائض الباريوم كلاً من المنغنت والكربونات:



وعليه، تكون المعادلة الأيونية الكلية



b 7.3

في البداية، يُبقى فائض السيانيد الفضة المضافة في المعقد الذائب:



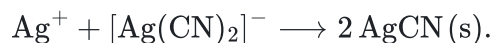
إذن، المعقد هو



وله ربيطتا سيانيد ترتبطان عبر ذرتي الكربون، وتناسق خطي.

c 7.3

بمجرد استهلاك السيانيد الحر في تكوين المعقد، تؤدي إضافة المزيد من الفضة إلى تكوّن سيانيد الفضة:



ومن ثم



تعطي كتابة راسب نقطة النهاية على هيئة $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ التركيب الكلي نفسه. ولا تنتج السيانات راسب نقطة النهاية لأن ملح الفضة الخاص بها ذائب، كما ورد في المعطيات.

d 7.3

نعرف الكميات المضافة في البداية:

$$n_{\text{Mn},0} = c_{\text{Mn}} V_{\text{Mn}}, \quad n_{\text{CN},0} = c_{\text{CN}} V_{\text{CN}}.$$

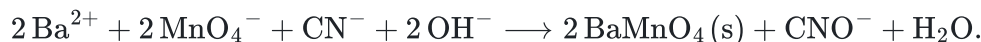
تقيس المعايرة بالفضة السيانيد المتبقي. ومن نسبة الفضة إلى السيانيد البالغة 2 : 1 في تكوين المعقد،

$$n_{\text{CN},\text{remaining}} = 2c_{\text{Ag}} V_{\text{Ag}}.$$

إذن، كمية السيانيد التي تستهلكها البرمنغنات المتبقية هي

$$n_{\text{CN},\text{reacted}} = c_{\text{CN}} V_{\text{CN}} - 2c_{\text{Ag}} V_{\text{Ag}}.$$

التفاعل المعطى هو



إذن، يستهلك مولان من البرمنغنات المتبقية مولاً واحداً من السيانيد:

$$n_{\text{Mn},\text{residual}} = 2(c_{\text{CN}} V_{\text{CN}} - 2c_{\text{Ag}} V_{\text{Ag}}).$$

يستهلك حمض الكروتونيك عشرة مولات من البرمنغنات لكل مول منه، فنحصل على

$$n_{\text{CA},\text{A}} = \frac{c_{\text{Mn}} V_{\text{Mn}} - 2c_{\text{CN}} V_{\text{CN}} + 4c_{\text{Ag}} V_{\text{Ag}}}{10}.$$

عددياً،

$$n_{\text{Mn},0} = 0.0400(0.01000) = 4.00 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

$$n_{\text{CN},0} = 0.0100(0.00800) = 8.00 \times 10^{-5} \text{ mol},$$

$$n_{\text{Ag}} = 0.0050(0.00540) = 2.70 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

وبالتالي،

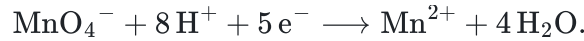
$$n_{\text{CA},\text{A}} = \frac{4.00 \times 10^{-4} - 2(8.00 \times 10^{-5}) + 4(2.70 \times 10^{-5})}{10} = 3.48 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

الكتلة هي

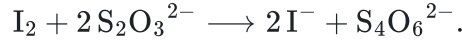
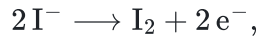
$$m_{\text{CA},\text{A}} = (3.48 \times 10^{-5})(86.09) \text{ g} = \boxed{3.00 \text{ mg}}.$$

7.4

بعد التحميص في وجود فائض من اليوديد، يُختزل المنغنيز إلى المنغنيز(II). وبالنسبة إلى هذه الحالة النهائية، يمتلك كل أيون برمنغنات موجود في البداية قدرة مؤكسدة تعادل خمسة إلكترونات:



يكون حمض الكروتونيك قد منح بالفعل عشرة إلكترونات لكل جزيء. وتُقاس القدرة المؤكسدة المتبقية بالمعايرة اليودومترية:



إن، يقابل مول واحد من الثيوكبريتات مولاً واحداً من الإلكترونات المنتقلة من اليوديد إلى مؤكسدات المنغنيز المتبقية.

يعطي انحفاظ المكافئات الإلكترونية

$$5c_{\text{Mn}}V_{\text{Mn}} = 10n_{\text{CA,B}} + c_{\text{S}}V_{\text{S1}}.$$

ومن ثم

$$n_{\text{CA,B}} = \frac{5c_{\text{Mn}}V_{\text{Mn}} - c_{\text{S}}V_{\text{S1}}}{10}.$$

تبقى هذه الموازنة صحيحة عندما يخضع المنغنيز لعمليات اختزال وسيطة أو لعدم التناسب، لأن هذه العمليات تعيد توزيع حالات أكسده دون تغيير الموازنة الإلكترونية الكلية.

بالتعويض نحصل على

$$n_{\text{CA,B}} = \frac{5(0.0400)(0.01000) - (0.1000)(0.00490)}{10} = 1.51 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

لذلك

$$m_{\text{CA,B}} = (1.51 \times 10^{-4})(86.09) \text{ g} = \boxed{13.0 \text{ mg}}.$$

a 7.5

الراسب المجفف الثنائي العناصر هو أحد أكاسيد المنغنيز. ويجب تحديد تركيبه بالاستناد إلى كل من كتلته وقدرته المؤكسدة.

لتكن n_{O} و n_{Mn} كميتي ذرات المنغنيز والأكسجين في الراسب. عدد أكسدة الأكسجين هو -2 ، لذا يتطلب اختزال المنغنيز كله إلى $+2$

$$2n_{\text{O}} - 2n_{\text{Mn}}$$

مولاً من الإلكترونات.

كمية الثيوكبريتات هي

$$n_{\text{S2O3}} = (0.1000)(0.0025) = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

بما أن كل مول من الثيوكبريتات يقابل مكافئاً إلكترونياً واحداً،

$$2(n_{\text{O}} - n_{\text{Mn}}) = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

أو

$$n_{\text{O}} = n_{\text{Mn}} + 1.25 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

تعطي كتلة الراسب

$$54.94n_{\text{Mn}} + 16.00n_{\text{O}} = 0.0286,$$

حيث الكميات بوحدة mol والكتلة بوحدة g. وبالتعويض نحصل على

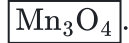
$$n_{\text{Mn}} = \frac{0.0286 - 16.00(1.25 \times 10^{-4})}{54.94 + 16.00} = 3.7496 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

$$n_{\text{O}} = 4.9996 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

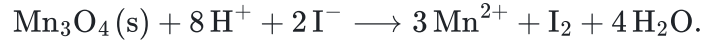
إن

$$\frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{Mn}}} \approx \frac{4}{3},$$

مما يحدد هوية الراسب بأنه



وهو يحتوي على أيون منغنيز(II) واحد وأيون منغنيز(III) لكل وحدة صيغة. وتكون إذابته اليودومترية وفق التفاعل



لذلك ينتج كل مول من الأكسيد مؤلاً واحداً من اليود ويستهلك مولين من الثيوكبريتات. وبما أن

$$M(\text{Mn}_3\text{O}_4) = 3(54.94) + 4(16.00) = 228.82 \text{ g mol}^{-1},$$

فإن الكتلة المقيسة تقابل

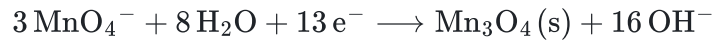
$$n(\text{Mn}_3\text{O}_4) = \frac{0.0286}{228.82} = 1.24989 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

الحجم المتوقع للثيوكبريتات هو

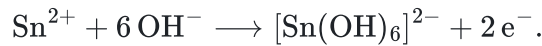
$$V_{\text{S}_2} = \frac{2(1.24989 \times 10^{-4})}{0.1000} = 2.4998 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \approx 2.5 \text{ cm}^3,$$

وهو ما يتفق مع الملاحظة التجريبية.

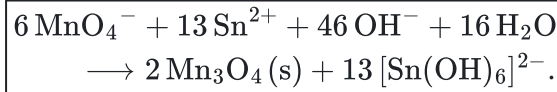
بالنسبة إلى الترسيب، نصف التفاعل هما



و



بضربهما في اثنين وثلاثة عشر، على الترتيب، نحصل على



يمثل Sn^{2+} هنا القصدير(II) المدخل للتحليل في الموازنة الأيونية الصافية؛ ولا يغير تحله المائي في المحلول القلوي الستوكيومترية الإلكترونية.

b 7.5

تعطي معادلة الترسيب

$$n(\text{Sn}) = \frac{13}{2} n(\text{Mn}_3\text{O}_4).$$

باستخدام كتلة الراسب المقيسة،

$$n(\text{Sn}) = \frac{13}{2} \frac{0.0286}{228.82} = 8.12429 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

لذلك

$$m(\text{Sn}) = (8.12429 \times 10^{-4})(118.71) \text{ g} = \boxed{96.4 \text{ mg}}.$$

للتحقق من الاتساق، يحتوي الراسب على

$$3n(\text{Mn}_3\text{O}_4) \approx 0.375 \text{ mmol}$$

من المنغنيز، في حين أُضيف في البداية 0.400 mmol من البرمنغنات. ولذلك يبقى فائض من البرمنغنات مقداره نحو 0.0250 mmol.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 8: الحياة الفريدة للعتائق

العتائق (أو البكتيريا القديمة) كائنات حية دقيقة وحيدة الخلية. وهي تختلف اختلافاً كبيراً عن البكتيريا وحقيقيات النوى على المستوى الجزيئي.

يُعد التفاعل الإنزيمي لميثيل أمين مع الماء مصدر الطاقة الرئيسي لبعض العتائق. في تجربة معينة، نُميت سلالة من العتائق عند pH 7 في ظروف لاهوائية (خالية من الأكسجين)، في وسط غذائي يحتوي على $^{13}\text{CH}_3\text{NH}_2$ بوصفه المصدر الوحيد للطاقة. وبعد فترة حضانة معينة، أُخذت عينة من الغاز الموجود فوق مزرعة العتائق وحُلّت. وتبيّن أن الغاز يحتوي على مادتين، **A** و **B**، بنسبة مولية 1 : 3 على الترتيب (كثافة العينة بالنسبة إلى H_2 تساوي 12.0).

8.1 احسب الكسرين الحجميين (بالنسبة المئوية) للمادتين **A** و **B** في المزيج.

8.2 حدّد **A** و **B** إذا كان الغاز المجمّع لا يحتوي على ذرات نيتروجين.

8.3 اكتب معادلة التفاعل الإنزيمي لميثيل أمين مع الماء الموصوف في التجربة أعلاه، مستخدماً الصورة السائدة لكل نوع كيميائي.

توجد إنزيمات تحتوي على بقية الحمض الأميني α المرموز إليه بـ **X** في كثير من العتائق القادرة على الاستفادة من ميثيل أمين. ومن المعروف أن **X**:

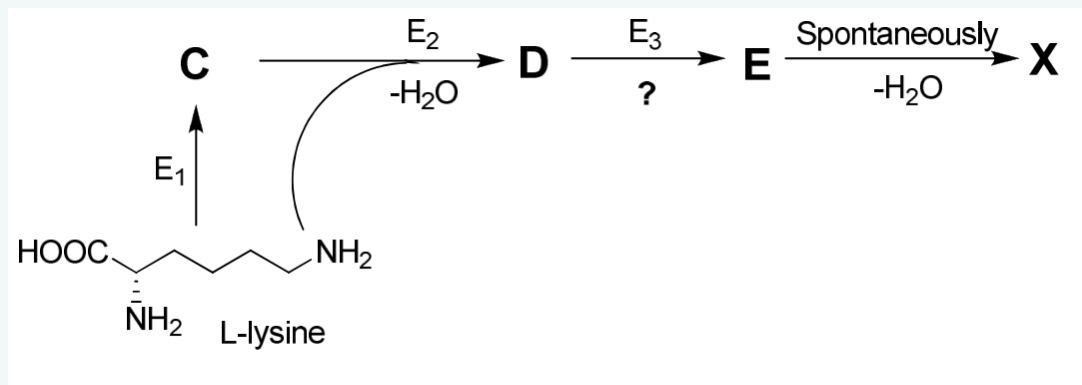
- يتكوّن من ذرات 4 عناصر؛
- يحتوي على 18.8% كتلياً من الأكسجين؛
- له جزيء tRNA نوعي واحد خاص به، ويُدْمَج في بروتينات العتائق أثناء الترجمة.

حدّد الحمض الأميني **L**-ليسين (انظر البنية في المخطط أدناه) بوصفه سلف **X** في العتائق. وتنشأ جميع ذرات الكربون والنيتروجين الموجودة في **X** من جزيئي ليسين ابتدائيين. وأدخلت أشكال مختلفة من **L**-ليسين الموسوم بالنظائر إلى نظام نمذجي لتوضيح مسارات التخليق الحيوي لـ **X**. وتلخّص النتائج في الجدول.

التركيب النظائري لـ L -ليسين	الكتلة المولية (مقرّبة إلى عدد صحيح) لبقية X ، $[\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{CO}]$ ، المرتبطة بـ tRNA (g mol ⁻¹)
طبيعي	238
جميع ذرات الكربون ^{13}C ، وجميع ذرات النيتروجين ^{15}N	253
مجموعة الأمينو ϵ موسومة بـ ^{15}N	239

8.4 حدّد الصيغة الجزيئية لـ **X**.

يُخلّق **X** حيويّاً في العتائق وفق المخطط الآتي (E_1 و E_2 و E_3 إنزيمات):



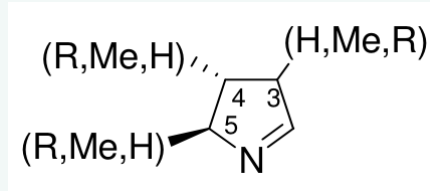
في الخطوة الأولى، يتحوّل الليسين إلى متماكنه البنيوي (حمض أميني α ، **C**)، بينما يحتوي **D** على رابطة ببتيدية، ويحتوي **E** على مجموعة فورميل $-\text{CHO}$. وجميع معاملات التفاعل في المخطط أعلاه تساوي 1.

8.5 (i) أعطِ الصيغ الكيميائية لكل من C و D و E.

(ii) من أنواع التفاعلات الواردة أدناه، اختر (بوضع علامة) نوعاً واحداً فقط يوافق التفاعل الذي يحفزّه الإنزيم E_3 .

- ☐ نزع الأمين التأكسدي
- ☐ نزع الكربوكسيل
- ☐ نزع الأمين بين الجزيئات
- ☐ الهيدروكسلة
- ☐ التحلل المائي للرابطة الببتيدية

يحتوي X على الجزء الآتي:

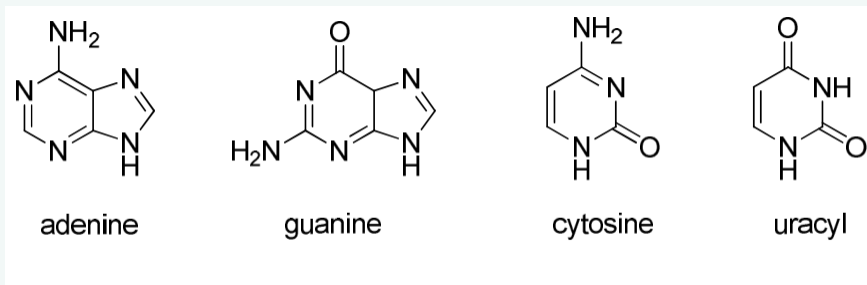


R مستبدل ذو كتلة كبيرة ($M > 100 \text{ g mol}^{-1}$). ذرة الكربون الثالثة ليست غير متناظرة. وذرتا الكربون الرابعة والخامسة مركزان مولدان للتصاوغ الفراغي. وترتبط جميع ذرات الكربون في الحلقة بذرة هيدروجين واحدة على الأقل. ويوجد كل مستبدل (R و Me و H) مرة واحدة فقط.

8.6 حدّد مواضع المستبدلات H و Me و R.

8.7 ارسم الصيغ البنوية لـ C و X مع تفاصيل الكيمياء الفراغية. وعيّن كل مركز فراغي في X بالرمز R أو S.

كودون واحد فقط مسؤول عن إدماج بقايا X في البروتينات لدى العتائق. وتحتوي القواعد النيتروجينية التي تكوّن هذا الكودون، في مجموعها، على مجموعتي أمين خارج الحلقة وثلاث ذرات أكسجين خارج الحلقة.



8.8 حدّد التركيب النيوكليوتيدي للكودون بملاء الجدول أدناه. اكتب عدد كل قاعدة نيتروجينية في الكودون المشفّر لـ X. ضع علامة في خانة واحدة فقط في كل سطر.

عدد القواعد في الكودون

القاعدة النيتروجينية	1	2	3	0 أو 1	1 أو 2
A					
C					
G					
U					

يحتوي مقطع التسلسل المشفّر من mRNA الوارد أدناه على الكودونات التي تشفّر إدماج بقية X في أحد إنزيمات العتائق:

5' ... AAUAGAAUUAGCGGAACAGAGGGUGAC ... 3'

8.9 باستخدام جدول الشفرة الوراثية، حدّد عدد بقايا الأحماض الأمينية التي تُدمج في سلسلة الإنزيم نتيجة ترجمة هذا المقطع.

8.9 b اكتب تسلسل الأحماض الأمينية الناتج عن ترجمة هذا المقطع. لاحظ أن المقطع يحتوي على أكثر من بقية واحدة من X.

املاً الخانات أدناه باختصارات الأحماض الأمينية (من النهاية N إلى النهاية C).

لاحظ أن عدد الخانات أكبر من المطلوب. إذا وُجد أكثر من احتمال، فاكتبها جميعاً مفصولة بالرمز «/». وإذا توقفت الترجمة عند موضع معين، فاكتب «STOP» واترك جميع الخانات الواقعة إلى يمينه فارغة.

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

(a) كودونات RNA للأحماض الأمينية العشرين

القاعدة الثانية

القاعدة الأولى	U	C	A	G	القاعدة الثالثة
U	Phe	Ser	Tyr	Cys	U
U	Phe	Ser	Tyr	Cys	C
U	Leu	Ser	STOP	STOP	A
U	Leu	Ser	STOP	Trp	G
C	Leu	Pro	His	Arg	U
C	Leu	Pro	His	Arg	C
C	Leu	Pro	Gln	Arg	A
C	Leu	Pro	Gln	Arg	G
A	Ile	Thr	Asn	Ser	U
A	Ile	Thr	Asn	Ser	C
A	Ile	Thr	Lys	Arg	A
A	Met (بدء)	Thr	Lys	Arg	G
G	Val	Ala	Asp	Gly	U
G	Val	Ala	Asp	Gly	C
G	Val	Ala	Glu	Gly	A
G	Val	Ala	Glu	Gly	G

اختصارات الأحماض الأمينية:

Ala = ألانين

Arg = أرجينين

Asp = حمض الأسبارتيك

Asn = أسباراجين

Cys = سيستئين

Glu = حمض الغلوتاميك

Gln = غلوتامين

Gly = غليسين

His = هيسيتيدين

Ile = أيزوليوسين

Leu = ليوسين

$$\phi_A = \frac{1}{1+3} \times 100\% = 25\%, \quad \phi_B = \frac{3}{1+3} \times 100\% = 75\%.$$

8.2

الغاز المرجعي هو ثنائي الهيدروجين، H_2 ، $[H][H]$. وباستخدام الكتل الذرية الصحيحة الملائمة للمعطيات المقدّمة،

$$\overline{M} = D_{H_2} M_{H_2} = 12.0 \times 2.00 = 24.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

بما أن $n_A : n_B = 1 : 3$

$$\frac{M_A + 3M_B}{4} = 24.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

الركيزة هي ميثيل أمين- ^{13}C ، $N[13CH_3]$. وحالة أكسدة الكربون فيه هي -2. ويمكن لتفاعل عدم التناسب أن يؤكسد ذرة كربون واحدة إلى +4 في ثاني أكسيد الكربون، ويختزل ثلاث ذرات كربون إلى -4 في الميثان: تطلق الأولى ستة إلكترونات، بينما تستهلك كل واحدة من الذرات الثلاث الأخرى إلكترونين.

بالنسبة إلى النواتج الموسومة،

$$M(^{13}CO_2) = 13 + 2(16) = 45 \text{ g mol}^{-1},$$

$$M(^{13}CH_4) = 13 + 4(1) = 17 \text{ g mol}^{-1}.$$

ومتوسط كتليتهما الموليتين هو

$$\frac{45 + 3(17)}{4} = 24.0 \text{ g mol}^{-1},$$

وهو ما يتوافق مع الكثافة المقاسة. لذلك فإن **A** هو ثاني أكسيد الكربون الموسوم، و**B** هو الميثان الموسوم، وقد ورد تحديدهما وتمثيلهما بصيغة SMILES أعلاه.

8.3

عند pH 7، تكون الصور السائدة في المحلول المائي هي ميثيل أمونيوم بدلاً من ميثيل أمين، والأمونيوم بدلاً من الأمونيا، وهيدروجين كربونات بدلاً من ثاني أكسيد الكربون المذاب.

الأنواع الكيميائية الإضافية في المعادلة هي:

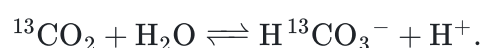
النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
$^{13}CH_3NH_3^+$	ميثيل أمونيوم- ^{13}C	<chem>[+NH3][13CH3]</chem>
H_2O	ماء	<chem>O</chem>
$H^{13}CO_3^-$	هيدروجين كربونات- ^{13}C	<chem>O[13C](=O)[O-]</chem>
NH_4^+	أمونيوم	<chem>[+NH4]</chem>
H^+	أيون الهيدروجين، الذي يمثّل اصطلاحاً بروتوناً مذاباً	<chem>[+H]</chem>

المعادلة الموزونة هي



يحتوي كلا الطرفين على أربع ذرات كربون وثلاثين ذرة هيدروجين وأربع ذرات نيتروجين وثلاث ذرات أكسجين؛ وتبلغ الشحنة الكلية لكل طرف +4.

يبقى الناتج الغازي المؤكسد هو ثاني أكسيد الكربون. وعلاقته بالصورة المذابة السائدة هي



8.4

البقية المحددة المرتبطة بـ tRNA هي مجموعة الأسيل $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{CO}$. وتستلزم استعادة الحمض الأميني الحر إضافة مجموعة OH، التي تبلغ كتلتها المولية 17 g mol^{-1} . ومن ثم

$$M_X = 238 + 17 = 255 \text{ g mol}^{-1}.$$

يحتوي الحمض الأميني α أصلاً على C و H و N و O، لذا فهذه هي عناصره الأربعة. وعدد ذرات الأكسجين فيه هو

$$n_O = \frac{0.188(255)}{16} = 2.996 \approx 3.$$

كل استبدال لـ ^{12}C بـ ^{13}C ، أو لـ ^{14}N بـ ^{15}N ، يزيد الكتلة المولية المقربة بمقدار 1 g mol^{-1} . ومن ثم

$$n_C + n_N = 253 - 238 = 15.$$

يوفر جزيئاً الليسين اثنتي عشرة ذرة كربون وأربع ذرات نيتروجين على الأكثر. ويزيد الوسم الانتقائي لكلتا مجموعتي الأمينو ε الابتدائيتين كتلة الناتج بمقدار وحدة واحدة فقط، لذا تُحتفظ بذرة واحدة فقط من ذرتي النيتروجين هاتين. وبإضافة ذرتي نيتروجين مجموعتي الأمينو α اللتين يمكن الاحتفاظ بهما، نحصل على

$$n_N \leq 3, \quad n_C \leq 12.$$

مجموعهما خمسة عشر، لذا لا بد من بلوغ الحدين الأعلى كليهما:

$$n_C = 12, \quad n_N = 3.$$

الكتلة المتبقية تعود إلى الهيدروجين:

$$n_H = \frac{255 - 12(12) - 3(14) - 3(16)}{1} = 21.$$

وعليه

$$X = \text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3.$$

وتتوافق النسبة المئوية للأكسجين مع المعطى:

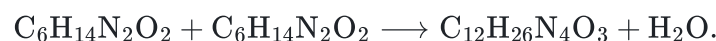
$$\frac{48}{255} \times 100\% = 18.82\% \approx 18.8\%.$$

i 8.5

L-ليسين هو حمض 2,6-(2S)-ثنائي أمينو الهكسانويك، $\text{N}[\text{C}(\text{H})_2](\text{CCCCN})\text{C}(=\text{O})\text{O}$ ، وصيغته الجزيئية $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$. بما أن C متماكب بنيوي لليسين،

$$C = \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2.$$

يؤدي تكاثف جزيء واحد من C مع جزيء ليسين واحد إلى فقدان جزيء ماء واحد:



وعليه

$$D = \text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_3.$$

بما أن E يفقد جزيء ماء واحداً لإنتاج X،



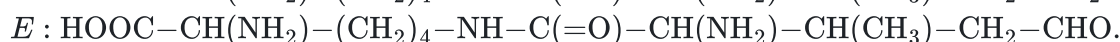
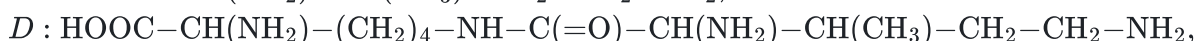
فإن

$$E = \text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4.$$

ترد البنى فيما يلي، مع الكيمياء الفراغية التي تُحدد في 8.6–8.7. وتمثل صيغ SMILES هذه صور الأحماض الحرة المتعادلة.

المركب	الاسم	SMILES
C	حمض (2R, 3R)-2,5-ثنائي أمينو-3-ميثيل البنتانويك؛ 3-ميثيل-D-أورنيثين	<chem>N[C@H]([C@H](C)CCN)C(=O)O</chem>
D	N^{ε} -(2R,3R)-2,5-ثنائي أمينو-3-ميثيل بنتانويل-L-ليسين	<chem>N[C@@H](CCCCNC(=O)[C@H](N)[C@H](C)CCN)C(=O)O</chem>
E	N^{ε} -(2R,3R)-2-أمينو-3-ميثيل-5-أوكسوبنتانويل-L-ليسين	<chem>N[C@@H](CCCCNC(=O)[C@H](N)[C@H](C)CC=O)C(=O)O</chem>

وصيغها البنائية المكثفة هي

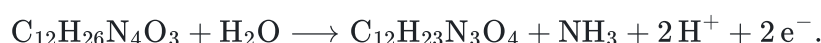


تصل الرابطة الأميدية في **D** مجموعة الكربوكسيل في **C** بمجموعة الأمينو ε في جزيء الليسين الثاني.

ii 8.5

تتحول مجموعة الأمينوميثيل الطرفية في **D** إلى مجموعة الألدهيد في **E**. وهذا هو نزع الأمين التأكسدي.

بكتابة الصور الجزيئية المتعادلة، يكون نصف تفاعل الأكسدة كما يلي



هنا NH_3 هي الأمونيا، N . ولم يُحدد متقبل الإلكترونات في المسألة.

تهاجم مجموعة الأمينو المحتفظ بها في **E** بعد ذلك ذرة كربون الألدهيد داخل الجزيء نفسه. ويؤدي التكاثر إلى فقدان الماء وتكوين حلقة الإيمين الخماسية في **X**.

8.6

الموضع 3 هو ذرة كربون حلقة مشبعة يتفرع منها مساران مختلفان عبر الحلقة. ومن شأن وجود مستبدل ميثيل أو R فيها أن يجعلها ذرة كربون ميثينية مولدة للتصاوغ الفراغي. وبما أن النص ينفي صراحةً عدم التناظر عن الموضع 3، فلا بد أن يكون المستبدل المشار إليه فيه هو **H**، مما يجعله مجموعة ميثيلين.

يشغل المستبدلان المتبقيان، Me و R ، الموضعين 4 و 5.

لنعكس ذهنياً تفاعل التكاثر النهائي المكون للإيمين: تتحول ذرة كربون الإيمين في الموضع 2 إلى مجموعة ألدهيد، بينما يتحول نيتروجين الحلقة إلى مجموعة أمينو مرتبطة بالموضع 5. وبما أن السلف **C** هو حمض أميني α ، فلا بد أن ترتبط مجموعة الكربونيل المشتقة من مجموعة الكربوكسيل فيه مباشرةً بذرة الكربون الحاملة لمجموعة الأمينو. ومن ثم يكون مستبدل الكربوكساميد الكبير في الموضع 5:



هذا هو مستبدل الكربوكساميد المشتق من الليسين، ويُمثل، مع الإشارة إلى موضع ارتباطه بالحلقة بالرمز $[*]$ ، بالصيغة $[\text{C}(=\text{O})\text{NCCCC}[\text{C@H}](\text{N})\text{C}(=\text{O})\text{O}]$. وتركيبه هو $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3$ ، وهو ما يقابل كتلة مولية تقارب 173 g mol^{-1} ، بما يتوافق مع شرط الكتلة المذكور.

وبناءً على ذلك،



8.7

بالنسبة إلى **C**، البنية المطلوبة هي



بالتشكيلين $[2R, 3R]$.

الوصف الدقيق لإسقاط فيشر هو: ضع مجموعة الكربوكسيل في الأعلى والسلسلة $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ في الأسفل؛ وضع مجموعة الأمينو على اليمين عند C2 ومجموعة الميثيل على اليمين عند C3، مع وضع الهيدروجين على اليسار عند كلا المركزين. وتمثيله بصيغة SMILES التي تبين الكيمياء الفراغية هو $\text{N}[\text{C@H}](\text{C})\text{CCN}(\text{C})(=\text{O})\text{O}$. بالنسبة إلى **X**، احتفظ باتجاه الحلقة الخماسية الموضح في السؤال:

- تصل الرابطة المزدوجة بين N1 وC2.
- مجموعة ميثيلين.
- تحمل C4 مجموعة ميثيل على الرابطة المتقطعة، متجهًا بعيدًا عن الناظر.
- تحمل C5 المستبدل R على الإسفين الممتلئ، متجهًا نحو الناظر.
- تحتفظ ذرة الكربون α في اليسين بتشكيلها *S*.

تحدد أولويات CIP التشكيلات في الحلقة:

المركز	الأولويات، من الأعلى إلى الأدنى	التشكيل
C4 في الحلقة	مسار الحلقة عبر C5؛ مسار الحلقة عبر C3؛ ميثيل: H	<i>R</i>
C5 في الحلقة	N في الحلقة؛ كربون الكربونيل في R؛ C4 في الحلقة؛ H	<i>R</i>
كربون α في اليسين	N في الأمينو؛ كربون الكربوكسيل؛ كربون السلسلة الجانبية؛ H	<i>S</i>

فعلى سبيل المثال، عند C5 في الحلقة، تكون قائمة المقارنة لكربون الكربونيل هي (O, O, N)، وهي أعلى أولويةً من قائمة C4 في الحلقة، (C, C, H).

إذن **X** هو بيروليسين، وله

$$[R: 5 \text{ الحلقة}; R: 4 \text{ الحلقة}; S: \alpha \text{ ليسين}]$$

وتمثيله الكامل بصيغة SMILES التي تبين الكيمياء الفراغية هو



تحدد الروابط الإسفينية التشكيل؛ ولا تشترط هيئة توافقية ثابتة بعينها للحلقة.

8.8

أعداد المجموعات الوظيفية في القواعد الأربع هي:

القاعدة	الاسم وصيغة SMILES	مجموعات الأمينو خارج الحلقة	ذرات الأكسجين خارج الحلقة
A	أدينين، Nc1ncnc2[nH]cnc12	1	0
C	سيتوسين، Nc1cc[nH]c(=O)n1	1	1
G	غوانين، $\text{Nc1nc2[nH]cnc2c(=O)[nH]1}$	1	1
U	يوراسيل، $\text{O=c1cc[nH]c(=O)[nH]1}$	0	2

لتكن أعدادها في الكودون a, c, g, u . يحتوي الكودون على ثلاث قواعد:

$$a + c + g + u = 3.$$

تعطي مجموعتا الأمينو

$$a + c + g = 2,$$

ومن ثم $u = 1$. وتعطي ذرات الأكسجين الثلاث

$$c + g + 2u = 3,$$

وعليه $c + g = 1$ وبالتالي $a = 1$.

الجدول المكتمل هو

القاعدة النيتروجينية	1	2	3	0 أو 1	1 أو 2
A	✓				
C				✓	
G				✓	
U	✓				

إذن يحتوي الكودون على قاعدة A واحدة وقاعدة U واحدة، وإما قاعدة C واحدة أو قاعدة G واحدة. وهذا يحدّد التركيب، لكنه لا يحدّد الترتيب بعد.

a 8.9

يجب أن يحتوي أي كودون مرشّح لتشفير X على القواعد AUC أو AUG تحديداً، بترتيب ما. وعند فحص أطر القراءة الثلاثة، نجد أن الإطارين الأولين لا يحتويان على أي كودون كامل له أي من هذين التركيبين. ويعطي الإطار الثالث

5' ... AA | UAG | AAU | UAG | CGG | AAC | AGA | GGG | UGA | C ... 3'.

يتكرر UAG مرتين، بينما يرد UGA مرة واحدة. وبما أن كودوناً واحداً فقط يشفّر X، وأن المقطع يحتوي على أكثر من بقية واحدة من X،

$X = \text{UAG}$ كودون

توجد ثمانية كودونات كاملة. أما AA في البداية وC في النهاية فهما جزءان من كودونين غير مكتملين، ولا يسهمان بأي بقايا في العدد المطلوب.

بما أن المقطع ينتمي إلى التسلسل المشفّر للإنزيم، فإن الكودون الكامل الأخير، UGA، يُقرأ بوصفه سيلينوسيسنتين في هذا المقطع المشفّر للإنزيم. وعليه

بقايا أحماض أمينية تُدمج 8.

b 8.9

الترجمة هي

الكودون الكامل	البقية
UAG	X، بيروليسين
AAU	Asn
UAG	X، بيروليسين
CGG	Arg
AAC	Asn
AGA	Arg
GGG	Gly
UGA	Sec

ومن ثم، من النهاية N إلى النهاية C،

$X - \text{Asn} - X - \text{Arg} - \text{Asn} - \text{Arg} - \text{Gly} - \text{Sec}$.

تُحدّد الأحماض الأمينية الإضافية أدناه. تصف صيغ SMILES أحماضها الأمينية الحرة المتعادلة؛ ويؤدي إدماجها في البروتين إلى تكوين البقايا الببتيدية المقابلة.

الاختصار	الاسم	SMILES
Asn	L-أسباراجين	<chem>N[C@@H](CC(=O)N)C(=O)O</chem>
Arg	L-أرجينين	<chem>N[C@@H](CCCNC(=N)N)C(=O)O</chem>

الاختصار	الاسم	SMILES
Gly	غليسين	<chem>NCC(=O)O</chem>
Sec	L-سيلينوسيسيتين، ذو التشكيل R عند ذرة الكربون α فيه	<chem>N[C@@H](C[SeH])C(=O)O</chem>

املاً خانات الإجابة الثماني الأولى بهذا التسلسل وارك الخانتين الأخيرتين فارغتين.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.