

المسألة 1: موائع تبريد جديدة وأخرى قديمة طواها النسيان

استأثرت مسألة اختيار مائع تبريد لأنظمة التبريد وتكييف الهواء باهتمام العلماء والتقنيين طوال القرن الماضي. وقد اقترح أن موائع التبريد تعاقبت خلال هذه الفترة عبر أربعة أجيال.

كانت الأمونيا، التي صُنِّعت ضمن الجيل الأول، تُستخدم في معظم وحدات التبريد الأقدم. ثم استُعيض عنها لاحقاً بمركبات الكلوروفلوروكربون (CFCs)، وهي مشتقات الميثان والإيثان التي استُبدلت فيها ذرات الهيدروجين بذرات الفلور والكلور.

في باكو، بدأ مصنع «Bakkonditioner» إنتاج أولى مكيفات الهواء المنزلية السوفيتية المصنَّعة على نطاق تسلسلي، من طراز BK-1500. واستُخدم فيها مائع تبريد من الجيل الثاني هو كلوروديفلوروميثان CHF_2Cl . في هذه المسألة، نقارن موائع تبريد مختلفة من منظور الديناميكا الحرارية.



First air conditioner of Baku factory in souvenir shop in the Old City ("Icheri Sheher").

أول مكيف هواء من مصنع باكو في متجر للهدايا التذكارية في المدينة القديمة («إيتشيري شهر»).

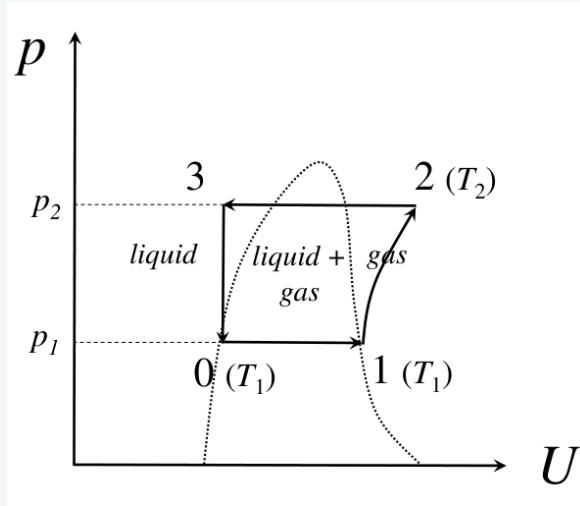
الخواص الديناميكية الحرارية لموائع تبريد مختلفة:

مائع التبريد	«الجيل»	$\Delta H_{\text{vap}}/\text{kJ mol}^{-1}$ (عند 280 K)	$C_{V(\text{gas})}/\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
NH_3	1	21.3	26.7

تابع الجدول:

48.8	20.0	2	CHF_2Cl
79	22.1	3	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$
120	19.1	4	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$

لننظر في دورة تبريد نموذجية تتكون من 4 خطوات، موضحة تخطيطياً أدناه في إحداثيات الضغط (p) – الطاقة الداخلية (U).



المخطط 1. يشير الخط المتقطع إلى حدود الأطوار

خلال الخطوة الأولى من الدورة (الخط 1-0 في المخطط 1)، يغلي مائع التبريد السائل عند ضغط ثابت p_1 ودرجة حرارة ثابتة T_1 (درجة حرارة الغليان) حتى يتبخّر تماماً. في هذه الخطوة، تمتص وحدة التبريد الحرارة من الأجسام المحيطة. وفي الخطوة الثانية، يخضع مائع التبريد لانضغاط أديباتي عكوس وترتفع درجة حرارته إلى T_2 (الخط 2-1). بعد ذلك يُبرّد مائع التبريد المضغوط في مكثف عند ضغط ثابت p_2 (الخط 3-2)، ثم يعود إلى حالته الابتدائية (الخط 0-3).

لتكن الدورة مشتملة على مول واحد من مائع التبريد، يكون في البداية (النقطة 0) سائلاً بالكامل، ولتكن $T_1 = 280 \text{ K}$ و $T_2 = 380 \text{ K}$ وافترض أن بخار أي مائع تبريد يسلك سلوك الغاز المثالي. الخواص الديناميكية الحرارية لموائع التبريد مدرجة في الجدول أعلاه.

1.1 لكل من مائعي التبريد، الأمونيا وكلوروديفلوروميثان، احسب كمية الحرارة Q التي تمتصها وحدة التبريد أثناء التبادل الحراري (الخط 1-0)، والشغل W اللازم لضغط بخاره أديباتياً (الخط 2-1).

1.2 أي كمية (أو كميات) تبقى ثابتة أثناء خطوة الانضغاط الأديباتي؟ حدّد ذلك بوضع دائرة (أو دوائر).

$U \quad H \quad S \quad G \quad V$

لمقارنة كفاءة الطاقة لدورات التبريد ذات المعلمات وموائع التبريد المختلفة، يُستخدم معامل الأداء (COP)، الذي يُعرّف بأنه نسبة الحرارة المسحوبة من نظام يجري تبريده إلى شغل الضاغط: $COP = Q/W$.

1.3 احسب قيم COP في الدورة المدروسة لكل من الأمونيا وكلوروديفلوروميثان.

1.4 لماذا استُعيض عن الأمونيا بمركبات الكلوروفلوروكربون في وحدات التبريد المنزلية؟ (اختر إجابة واحدة فقط)

(a) لزيادة كفاءة الطاقة لدورات التبريد،

(b) لأن كثافة الأمونيا أقل من كثافة الهواء في الظروف نفسها،

(c) لأسباب تتعلق بسلامة المستخدم.

بدأ البحث عن بدائل لمركبات الكلوروفلوروكربون بوصفها موائع تبريد عندما تبين أن استخدامها قد يلحق ضرراً لا يمكن إصلاحه بطبقة الأوزون الواقية في الغلاف الجوي. وظهر الجيل الثالث من موائع التبريد، الصديق لطبقة الأوزون. ومن ممثليه النموذجيين الفلوروألكانات.

1.5 ما سبب الضرر الذي تُلحقه مركبات الكلوروفلوروكربون بطبقة الأوزون؟ (اختر إجابة واحدة فقط).

(a) يُضاف جزيء الأوزون بسهولة إلى الرابطة $C-F$ ،

(b) تنكسر الرابطة $C-F$ بسهولة بفعل الإشعاع، مما يؤدي إلى تكوّن جذور حرة،

(c) يُضاف جزيء الأوزون بسهولة إلى الرابطة $C-Cl$ ،

(d) تنكسر الرابطة $C-Cl$ بسهولة بفعل الإشعاع، مما يؤدي إلى تكوّن جذور حرة.

1.6 إلا أنه بموجب بروتوكول كيوتو لعام 1997، كان لا بد من استبدال الفلوروكربونات أيضًا لأنها تتراكم في الغلاف الجوي وتمتص الأشعة تحت الحمراء بسرعة، مما يسبب ارتفاعًا في درجة حرارة الغلاف الجوي (تأثير الدفيئة). وقد اقترحت موانع تبريد من الجيل الرابع مثل 2,3,3,3-رباعي فلورو برومين $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ ، وبدأ استخدامها. لماذا يعزّز هذا المركب تأثير الدفيئة بدرجة أقل من الفلوروكربونات؟ (اختر إجابة واحدة فقط)

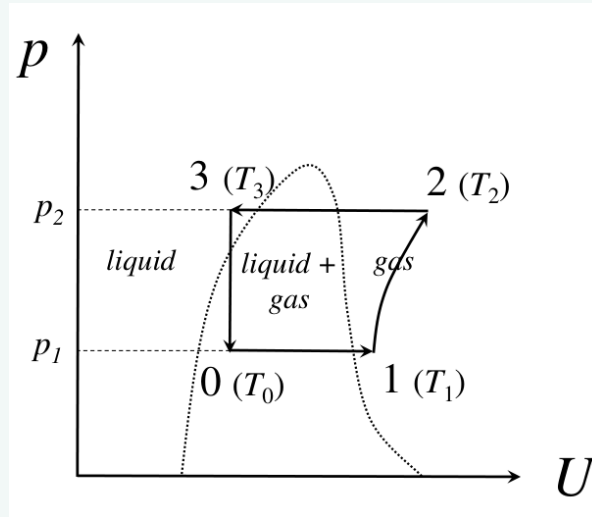
(a) لأنه أكثر نشاطًا كيميائيًا وأسهل تحللًا،

(b) لأنه يتفاعل بسهولة مع الأوزون،

(c) لأنه أكثر ذوبانًا في الماء.

1.7 احسب قيم COP في دورة التبريد المدروسة أعلاه لمائعي تبريد من الجيلين الثالث والرابع، وهما $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ و $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$. هل تحسنت كفاءة الطاقة مقارنةً بـ CHF_2Cl ؟ اختر «نعم» أو «لا».

على خلاف الأجهزة المنزلية، لا تزال أنظمة التبريد الصناعية تستخدم الأمونيا في كثير من الأحيان. فهي لا تسهم في تأثير الدفيئة ولا تُدمر طبقة الأوزون. وقد تكون الوحدات الصناعية ضخمة الحجم وباهظة التكلفة. وقبل إنشائها، ينبغي نمذجتها بعناية مع مراعاة عوامل مختلفة كثيرة. في الأنظمة الحقيقية، يكون جزء من مائع التبريد في الطور البخاري عند بداية التبادل الحراري مع الوسط المحيط (النقطة 0 في المخطط أدناه)، وفي نهايته (النقطة 1) يكون دائمًا مُحَمَّصًا إلى درجة حرارة أعلى من درجة الغليان.



المخطط 2. يشير الخط المنقطع إلى حدود الأطوار

لننظر في دورة تحتوي على مول واحد من الأمونيا. خواصها الديناميكية الحرارية كما يأتي: إنثالبي التبخر $\Delta H_{\text{vap}} = 23.35 \text{ kJ mol}^{-1}$ عند $T_{\text{vap}} = 239.8 \text{ K}$ (درجة حرارة الغليان عند ضغط 1 bar). السعة الحرارية للطور السائل $C_{V(\text{liq})} = 77 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ، وللطور الغازي $C_{V(\text{gas})} = 26.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. افترض أن السعات الحرارية لا تعتمد على درجة الحرارة وأن البخار يسلك سلوك الغاز المثالي. يمكن وصف اعتماد ضغط البخار المشبع للأمونيا على درجة الحرارة بالمعادلة التجريبية

$$\log(p/\text{bar}) = 4.87 - 1114/(T/\text{K} - 10.4).$$

خلال الخطوة الأولى من الدورة (الخط 0-1 في المخطط 2)، يتلقى المزيج المتزن من مائع التبريد السائل وبخاره حرارةً من الوسط المحيط عند ضغط ثابت $p_1 = 3.0 \text{ bar}$. يتبخر مائع التبريد تمامًا ويُحَمَّص حتى درجة الحرارة $T_1 = 275 \text{ K}$. في بداية العملية (النقطة 0)، يكون الكسر المولي للأمونيا الغازية $x = 0.13$.

1.8 احسب درجة الحرارة الابتدائية لمائع التبريد T_0 ، والتغير في حجمه ΔV ، وكمية الحرارة Q التي تمتصها وحدة التبريد خلال هذه الخطوة. خذ في الحسبان أنه لا يمكن إهمال اعتماد ΔH_{vap} على درجة الحرارة. ثم يُضغَط مائع التبريد ضغطًا عكوسًا وأديباتيًا. وترتفع درجة حرارته إلى $T_2 = 393 \text{ K}$ (الخط 2-1).

1.9 أوجد الشغل W اللازم للضغط ومعامل الأداء COP للنظام. إذا لم تتمكن من إيجاد Q في 4.1، فاستخدم $Q = 20.15 \text{ kJ}$. في الخطوة التالية الموافقة للخط 2-3 في المخطط، يُبرَّد مائع التبريد المضغوط في مكثف عند ضغط ثابت. ثم يعود إلى حالته الابتدائية عبر تمدد أديباتي بشغل يساوي صفرًا (الخط 3-0).

1.10 حدّد درجة الحرارة T_3 عند النقطة 3 التي يُبرّد إليها مائع التبريد في المكثف.

عند إنتاج وحدات التبريد، من الضروري مراعاة العوامل المناخية. إذا كان المكثف يُبرّد بالهواء الجوي، فإن درجة الحرارة T_3 ترتفع مع ارتفاع درجة حرارة الهواء.

1.11 كيف سيتغير COP إذا ارتفعت T_3 مع بقاء T_0, T_1, T_2 كما هي؟

(a) يزداد،

(b) يبقى كما هو،

(c) ينخفض.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **1.1** الأمونيا، NH_3 ، SMILES N، $Q = 21.3 \text{ kJ}$ ، $W = 2.67 \text{ kJ}$. كلوروديفلوروميثان، CHF_2Cl ، SMILES

$FC(F)Cl$ ، $Q = 20.0 \text{ kJ}$ ، $W = 4.88 \text{ kJ}$.

• **1.2** ضع دائرة حول S فقط.

• **1.3** $COP_{NH_3} = 7.98$ ؛ $COP_{CHF_2Cl} = 4.10$.

• **1.4 (c)** لأسباب تتعلق بسلامة المستخدم.

• **1.5 (d)** يكسر الإشعاع روابط $C-Cl$ ، مُكوّنًا جذورًا حرة.

• **1.6 (a)** لأنه أكثر نشاطًا كيميائيًا وأسهل تحللاً.

• **1.7** 1,1,1,2-رباعي فلورو إيثان، CF_3CH_2F ، SMILES $FCC(F)(F)F$ ، $COP \approx 2.80$. لا 2,3,3,3-رباعي فلورو

بروب-1-ين، $CF_3CF=CH_2$ ، SMILES $C=C(F)C(F)(F)F$ ، $COP \approx 1.59$. لا.

• **1.8** $T_0 \approx 264 \text{ K}$ ، $\Delta V \approx +6.67 \text{ L}$ ، $Q \approx 19.82 \text{ kJ}$.

• **1.9** $W \approx 3.15 \text{ kJ}$ ، $COP \approx 6.29$.

• **1.10** $T_3 \approx 298 \text{ K}$.

• **1.11 (c)** ينخفض.

الحل

اعتبر أن $W > 0$ يعني شغلًا مبدولاً على مائع التبريد، واستخدم

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

تشير جميع القيم العددية للحرارة والشغل إلى الكمية المحددة $n = 1 \text{ mol}$. وبالنسبة إلى السائل، استخدم التقريب الضمني القائم على إهمال حجمه وعدم قابليته للانضغاط، بحيث تكون طاقته الداخلية مستقلة عن الضغط، ويكون $C_{p,liq} \simeq C_{V,liq}$.

1.1

أثناء التبخر عند ضغط ثابت، تساوي الحرارة الممتصة التغير في الإنثالبي:

$$Q = n\Delta H_{\text{vap}}.$$

أثناء الانضغاط الأديباتي، $q = 0$. ومن ثم يعطي القانون الأول

$$W = \Delta U = nC_{V,\text{gas}}(T_2 - T_1).$$

هنا،

$$T_2 - T_1 = 380 - 280 = 100 \text{ K}.$$

إنّ:

مائع التبريد	الحرارة الممتصة Q	شغل الانضغاط W
الأمونيا، NH_3	21.3 kJ	$(1 \text{ mol})(26.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(100 \text{ K}) = 2.67 \text{ kJ}$
كلوروديفلوروميثان، CHF_2Cl	20.0 kJ	$(1 \text{ mol})(48.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(100 \text{ K}) = 4.88 \text{ kJ}$

1.2

الانضغاط عكوس وأديباتي معاً. وبناءً على ذلك،

$$dS = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = 0.$$

لذلك، ضع دائرة حول S فقط.

يؤدي ارتفاع درجة الحرارة إلى زيادة U و H ، ويؤدي الانضغاط إلى انخفاض V ، ولا تبقى G ثابتة.

1.3

حسب التعريف،

$$\text{COP} = \frac{Q}{W}.$$

بالنسبة إلى الأمونيا،

$$\text{COP}_{\text{NH}_3} = \frac{21.3}{2.67} = 7.98.$$

بالنسبة إلى كلوروديفلوروميثان،

$$\text{COP}_{\text{CHF}_2\text{Cl}} = \frac{20.0}{4.88} = 4.10.$$

معاملات الأداء كميات عديمة الأبعاد.

1.4

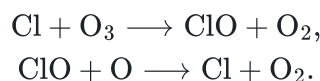
الاختيار الصحيح هو (c)، لأسباب تتعلق بسلامة المستخدم.

الأمونيا سامة وشديدة التهيج، ولذلك فإن تسربها إلى الغرف المأهولة يشكل خطراً. وقد وفرت موائع التبريد البديلة أماناً أفضل للاستخدام المنزلي. ولا تؤيد معاملات الأداء المحسوبة أن زيادة كفاءة الطاقة كانت سبب الاستبدال.

1.5

الاختيار الصحيح هو (d).

يمكن للأشعة فوق البنفسجية أن تشطر روابط $\text{C}-\text{Cl}$ شطراً متماثلاً: ينتقل إلكترون واحد من إلكتروني الرابطة إلى كل شظية، مما يُنتج جذر كلور. وتشارك جذور الكلور في دورات حفزية لتدمير الأوزون، مثلاً



بجمع هاتين المعادلتين نحصل على



يتجدد الكلور، مما يمكنه من تدمير جزيئات إضافية من الأوزون.

الأنواع الكيميائية في هذه الدورة هي ذرة/جذر الكلور، $\text{SMILES } [\text{Cl}]$ ؛ والأوزون، $\text{SMILES } [\text{O}-][\text{O}+]=\text{O}$ (أحد تمثيلات الرنين)؛ وجذر أحادي أكسيد الكلور، $\text{SMILES } [\text{O}]\text{Cl}$ ؛ وثنائي الأكسجين، $\text{SMILES } \text{O}=\text{O}$ ؛ والأكسجين الذري، $\text{SMILES } [\text{O}]$. تعبر المعادلات عن التسلسل الحفزي؛ وقد وُصفت أعلاه حركة الإلكترونات في الشطر المتماثل.

1.6

الاختيار الصحيح هو (a).

يحتوي 2,3,3,3-رباعي فلورو بروب-1-ين، $C=C(F)C(F)(F)F$ ، على رابطة مزدوجة بين ذرتي كربون توفر موقعًا نشطًا كيميائيًا للتحلل في الغلاف الجوي. ويحد قصر مدة بقائه في الغلاف الجوي من تراكمه، ومن ثم يقلل إسهامه في تأثير الدفيئة. لا يمكن تعيين وصف E/Z لهذا الألكين لأن إحدى ذرتي كربون الرابطة المزدوجة تحمل ذرتي هيدروجين.

1.7

لكل مائع تبريد في الدورة النمذجية الأولى،

$$\text{COP} = \frac{n\Delta H_{\text{vap}}}{nC_{V,\text{gas}}(T_2 - T_1)}.$$

بالنسبة إلى 1,1,1,2-رباعي فلورو إيثنان،

$$W = (1 \text{ mol})(79 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(100 \text{ K}) = 7.9 \text{ kJ},$$

$$\text{COP}_{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}} = \frac{22.1}{7.9} \approx 2.80.$$

بالنسبة إلى 2,3,3,3-رباعي فلورو بروب-1-ين،

$$W = (1 \text{ mol})(120 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(100 \text{ K}) = 12.0 \text{ kJ},$$

$$\text{COP}_{\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2} = \frac{19.1}{12.0} \approx 1.59.$$

كلتا القيمتين أقل من القيمة 4.10 لكوروديفلوروميثان. لذا اختر «لا» لكلا مائعي التبريد.

1.8

في البداية، يكون السائل والبخار في حالة اتزان، لذا فإن T_0 هي درجة حرارة التشبع عند 3.0 bar. وباعتبار اللوغاريتم في المعادلة التجريبية ذا أساس 10،

$$\log_{10}(3.0) = 4.87 - \frac{1114}{T_0/\text{K} - 10.4}.$$

ومن ثم،

$$T_0 = \left(10.4 + \frac{1114}{4.87 - \log_{10}(3.0)}\right) \text{K} = 263.992 \text{ K}.$$

لذلك،

$$T_0 \approx 264 \text{ K}.$$

في البداية، تكون الكمية $xn = 0.13 \text{ mol}$ في الحالة الغازية. وبإهمال حجم السائل،

$$V_0 = \frac{xnRT_0}{p_1}.$$

عند النقطة 1، يكون مائع التبريد كله في الحالة الغازية:

$$V_1 = \frac{nRT_1}{p_1}.$$

باستخدام $p_1 = 3.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ ،

$$V_0 = 0.951 \text{ L}, \quad V_1 = 7.621 \text{ L}.$$

إذن،

$$\Delta V = \frac{nR(T_1 - xT_0)}{p_1} = 6.670 \times 10^{-3} \text{ m}^3,$$

$$\Delta V \approx +6.67 \text{ L}.$$

لحساب الحرارة، صَحَّح أولاً إنتالبي التبخر إلى T_0 . بالنسبة إلى الغاز المثالي،

$$C_{p,\text{gas}} = C_{V,\text{gas}} + R = 35.014 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

باستخدام $C_{p,\text{liq}} \simeq 77 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ، تعطي علاقة كيرشوف

$$\Delta H_{\text{vap}}(T_0) = \Delta H_{\text{vap}}(T_{\text{vap}}) + (C_{p,\text{gas}} - C_{p,\text{liq}})(T_0 - T_{\text{vap}}).$$

عددياً،

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{vap}}(T_0) &= 23.35 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &+ (-0.041986 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(263.992 - 239.8) \text{ K} \\ &= 22.334 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

يجب أن يتبخر الجزء الذي كان سائلاً في البداية فقط، وهو $x = 0.87$. وبعد ذلك، يُسخَّن مول البخار بأكمله من T_0 إلى T_1 . وعند ضغط ثابت،

$$Q = n(1 - x)\Delta H_{\text{vap}}(T_0) + nC_{p,\text{gas}}(T_1 - T_0).$$

لذلك،

$$\begin{aligned} Q &= (0.87 \text{ mol})(22.334 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &+ (1 \text{ mol})(0.035014 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(275 - 263.992) \text{ K} \\ &= 19.816 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

إذن،

$$\boxed{Q \approx 19.82 \text{ kJ}.}$$

للتحقق بصورة مستقلة من موازنة الطاقة،

$$\Delta U_{0 \rightarrow 1} = 17.815 \text{ kJ}, \quad p_1 \Delta V = 2.001 \text{ kJ},$$

$$Q = \Delta U_{0 \rightarrow 1} + p_1 \Delta V = 19.816 \text{ kJ} \text{ ثم}$$

1.9

بالنسبة إلى الاتضغاط الأديباتي،

$$W = \Delta U = nC_{V,\text{gas}}(T_2 - T_1).$$

إذن،

$$W = (1 \text{ mol})(26.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(393 - 275) \text{ K} = 3150.6 \text{ J}.$$

لذلك،

$$\boxed{W \approx 3.15 \text{ kJ},}$$

$$\boxed{\text{COP} = \frac{19.816}{3.1506} \approx 6.29.}$$

أما استخدام القيمة البديلة المعطاة $Q = 20.15 \text{ kJ}$ فيعطي $\text{COP} \approx 6.40$.

1.10

في خطوة العودة المحددة $0 \rightarrow 3$ ، تساوي كلٌّ من الحرارة والشغل صفرًا. لذلك،

$$U_0 - U_3 = q_{3 \rightarrow 0} + w_{3 \rightarrow 0} = 0,$$

ومن ثم

$$U_3 = U_0.$$

عند النقطة 3، يكون مائع التبريد سائلاً. وعند النقطة 0، يحتوي على كسر بخاري x ، لذا فإن طاقته الداخلية هي

$$U_0 = nU_{m,\text{liq}}(T_0) + nx\Delta U_{\text{vap}}(T_0).$$

وبناءً على ذلك،

$$nC_{V,\text{liq}}(T_3 - T_0) = nx\Delta U_{\text{vap}}(T_0).$$

بإهمال حجم السائل واعتبار البخار مثاليًا،

$$\Delta U_{\text{vap}}(T_0) = \Delta H_{\text{vap}}(T_0) - RT_0.$$

إذن،

$$\Delta U_{\text{vap}}(T_0) = 22.334 - \frac{8.314(263.992)}{1000} = 20.139 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

ويترتب على ذلك أن

$$T_3 = T_0 + \frac{x\Delta U_{\text{vap}}(T_0)}{C_{V,\text{liq}}},$$

$$T_3 = 263.992 \text{ K} + \frac{0.13(20139 \text{ J mol}^{-1})}{77 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 297.994 \text{ K}.$$

لذلك،

$$T_3 \approx 298 \text{ K}.$$

1.11

الاختيار الصحيح هو (c)، ينخفض.

عند ثبات T_0 ، تعطي موازنة الطاقة لخطوة العودة

$$x = \frac{C_{V,\text{liq}}(T_3 - T_0)}{\Delta U_{\text{vap}}(T_0)}.$$

لذلك تؤدي زيادة T_3 إلى زيادة الكسر البخاري الابتدائي x . ولا يعود هذا الكسر ثابتاً عند 0.13.

الحرارة الممتصة هي

$$Q = n(1 - x)\Delta H_{\text{vap}}(T_0) + nC_{p,\text{gas}}(T_1 - T_0).$$

مع ثبات T_0 و T_1 ، تؤدي زيادة x إلى تقليل Q ، لأن كمية أقل من السائل تبقى متاحة للتبخر. وفي الوقت نفسه، فإن

$$W = nC_{V,\text{gas}}(T_2 - T_1)$$

يبقى ثابتاً لأن T_1 و T_2 لا تتغيران. ومن ثم،

$$\text{COP} = Q/W \text{ ينخفض.}$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 2: اقتران التفاعلات الكيميائية





ن. شيلوف



ف. أوستفالد

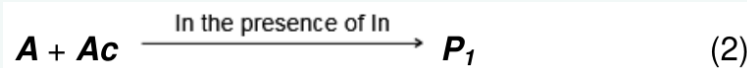
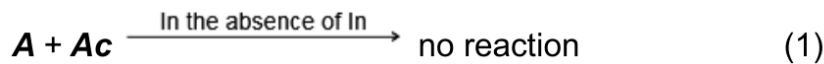
عندما يتيح تفاعلٌ في نظامٍ ما حدوثَ تفاعلٍ آخر، يُقال إن هذين التفاعلين مقترنان. وقد استخدم إيليا بريغوجين، الحائز على جائزة نوبل في الكيمياء (1977)، مفهوم «التفاعلات المقترنة» على نطاق واسع في كتبه. ويُعد اقتران التفاعلات سمة أساسية للأنظمة الحية، بما فيها جسم الإنسان.

كيف يجعل تفاعلٌ تفاعلاً آخر يحدث؟ سنناقش في هذه المسألة عدة آليات محتملة للاقتران.

(I) «الاقتران الكيميائي»

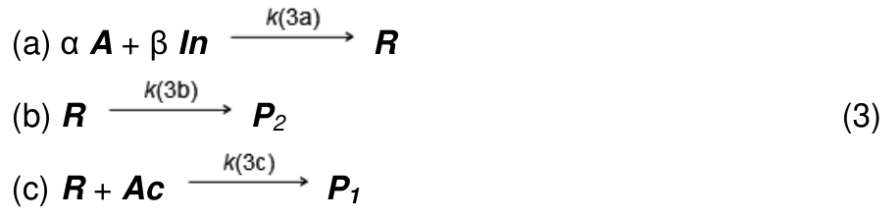
«حول الاقتران الكيميائي» هو عنوان الأطروحة التي دافع عنها الكيميائي الروسي ن. شيلوف عام 1905. كان ن. شيلوف طالب دراسات عليا لدى الأستاذ الشهير ف. أوستفالد. وقد وصف الدكتور شيلوف مجموعة التفاعلات الآتية.

لا تتفاعل المادة A مع Ac . ولكن بوجود كاشف ثالث (يُسمى المُحَثِّ)، هو In ، يحدث تفاعل A مع Ac :



ليس In حفّازاً! إذ ينخفض تركيزه أثناء سير التفاعلات.

وفقاً للمخطط الذي اقترحه شيلوف، لا يتفاعل Ac مع A نفسه، بل مع الناتج الوسيط R لتفاعل A مع In . وهناك تفاعل آخر منافس يخضع له R ويُنتج P_2 .



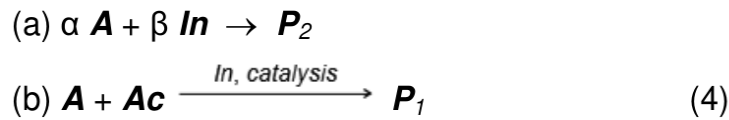
يمثل α و β معاملين ستوكيومترين. أما المعاملات الستوكيومترية الأخرى ورتبة التفاعل بالنسبة إلى كل متفاعل في التفاعلات الثلاثة جميعها فتساوي الواحد.

في تجارب شيلوف، كانت نسبة الكميّتين المستهلكتين من Ac و In ، أي $I = \Delta n_{Ac} / \Delta n_{In}$ ، تزداد حتى تبلغ قيمة ثابتة مع ازدياد التركيز الابتدائي $[Ac]_0$ عند $[In]_0 = \text{const}$.

2.1 ما هذه القيمة الحدية الثابتة لـ I عند $[In]_0 = \text{const}$ ، $[Ac]_0 \rightarrow \infty$ ؟

2.2 اشتق تعبيراً لـ I ، مستخدماً تقريب الحالة المستقرة إذا لزم الأمر. ارسم منحنى I بدلالة $[In]_0$ عند $[Ac]_0 = \text{const}$. افترض أن In قد استهلك بالكامل وأن Ac موجود بوفرة.

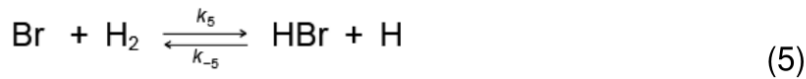
إذا كانت آلية شيلوف غير صحيحة وكان In حفّازاً تقليدياً للتفاعل (2)، فإن In يتفاعل في الوقت نفسه مع A وينخفض تركيزه. ويكون مخطط التفاعل في هذه الحالة كما يأتي:



2.3 ما القيمة الحدية لـ I لمخطط التفاعل (4) عند $[In]_0 = \text{const}$ ، $[Ac]_0 \rightarrow \infty$ ؟

(II) «الاقتران الحركي»

طاقة غيبس القياسية للتفاعل في الطور الغازي

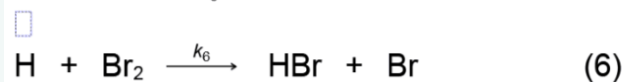
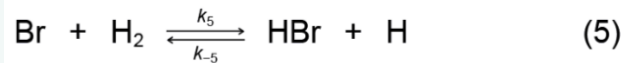


موجبة، إذ إن $\Delta G^\circ(5) = 66 \text{ kJ mol}^{-1}$ عند $T = 600 \text{ K}$.

2.4 ما نسبة سرعتي التفاعلين الأمامي والعكسي، r_5/r_{-5} ، عند درجة الحرارة هذه، وعند الضغوط القياسية لكل من H_2 و HBr ، وتساوي ضغطي H و Br ؟

(إذا لم تتمكن من الإجابة عن هذا السؤال، فاستخدم القيمة المرجعية $r_5/r_{-5} = 3.14 \times 10^{-7}$ في الحسابات اللاحقة.)

يسير التفاعل (5) في الاتجاه الأمامي بسبب التفاعل (6) الذي يحدث في النظام في الوقت نفسه:



تمثل k_5 ، k_{-5} ، k_6 ثوابت سرعة التفاعل (5) في الاتجاهين الأمامي والعكسي، والتفاعل (6) في الاتجاه الأمامي، على الترتيب. هذا هو الاقتران الحركي لتفاعلين.

لتبقيّ ضغوط الجزيئات المتعادلة عند القيم القياسية $p(H_2) = p(Br_2) = p(HBr) = 1 \text{ bar}$ ، ولتبلغ ضغوط الجذور الحرة $p(H)$ ، $p(Br)$ قيم الحالة المستقرة. ثابت السرعة k_6 يساوي عشرة أمثال k_{-5} .

2.5 احسب $\Delta G(5)$ و r_5/r_{-5} في هذه الظروف.

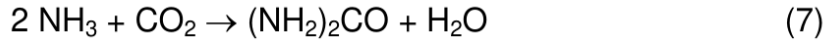
(III) «القانون الثاني للديناميكا الحرارية يقيّد الاقتران»

وفقاً للقانون الثاني للديناميكا الحرارية، ينبغي لتفاعلين كيميائيين يحدثان في الوقت نفسه أن يخفّضا طاقة غيبس للنظام G_{Syst} .

$$\frac{\Delta G_{\text{syst}}}{\Delta t} < 0$$

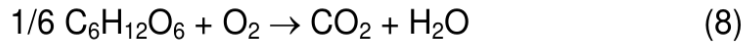
قد تكون طاقة غيبس لأحد هذين التفاعلين موجبة، ومع ذلك يسير في الاتجاه الأمامي بسبب اقتترانه بالتفاعل الثاني. ويجب أن تكون طاقة غيبس لهذا التفاعل الثاني سالبة، وأن تتحقق متطلبات القانون الثاني! تأمل المثال الآتي.

يُفترض أن تخليق اليوريا في ظروف محددة



$$(\Delta G(7) = 46.0 \text{ kJ mol}^{-1})$$

مقترن بالأكسدة الكاملة للغلوكوز (في الظروف نفسها)



$$\Delta G(8) = -481.2 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$r(8) = 6.0 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

عُرض كلا التفاعلين بصورة تخطيطية. ولا تؤخذ أي تفاعلات أخرى في الحسبان.

2.6 ما أقصى سرعة للتفاعل (7) يسمح بها القانون الثاني إذا كان هذا التفاعل مقترناً بالتفاعل (8)؟

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **2.1:** $I_{\text{lim}} = \frac{1}{\beta}$.

• **2.2:** بوجود فائض من Ac ، بحيث يكون $[Ac] \approx [Ac]_0$.

$$I \approx \frac{k(3c)[Ac]_0}{\beta(k(3b) + k(3c)[Ac]_0)}.$$

يكون المنحنى بدلالة $[In]_0$ أفقياً ضمن هذا التقريب.

• **2.3:** $I \rightarrow \infty$ في النموذج الحفزي المقصود ذي الرتبة الأولى.

• **2.4:** $\frac{r_5}{r_{-5}} = 1.8 \times 10^{-6}$.

• **2.5:** $\Delta G(5) = -12.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\frac{r_5}{r_{-5}} = 11$,

• **2.6:** السرعة الحدية العليا هي

$$r_{7,\text{lim}} = 6.3 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

يتطلب الانخفاض الصارم في طاقة غيبس سرعة أقل من الحد غير المقرب.

الحل

تمثل الرموز A, Ac, In, R, P_1, P_2 مواد غير محددة. وعلى وجه الخصوص، فإن Ac و In تسميتان هنا، وليس عنصرَي الأكتينيوم والإنديوم. ولا يمكن تعيين بُنى هذه المواد أو تمثيلاتها بترميز SMILES من المعلومات المعطاة.

2.1

في كل مرة يحدث فيها التفاعل (3a)، تُستهلك β وحدات من In وتنتج وحدة واحدة من الوسيط R . وهذا الوسيط إما أن يُكوّن P_2 دون استهلاك أي Ac ، أو أن يُكوّن P_1 مع استهلاك وحدة واحدة من Ac .

وبناءً عليه، بعد أن يتفاعل الوسيط كله،

$$\Delta n_{In} = \beta(n_{P_1} + n_{P_2}), \quad \Delta n_{Ac} = n_{P_1}.$$

ومن ثم

$$I = \frac{1}{\beta} \frac{n_{P_1}}{n_{P_1} + n_{P_2}} \leq \frac{1}{\beta}.$$

عندما $[Ac]_0 \rightarrow \infty$ ، يتفوق التقاط R بواسطة Ac تفوقاً كاسحاً على تكوين P_2 . لذلك،

$$I_{\lim} = \frac{1}{\beta}.$$

2.2

نكتب

$$k_a = k(3a), \quad k_b = k(3b), \quad k_c = k(3c).$$

بما أن رتب التفاعل المذكورة تساوي الواحد، فإن سرعات الخطوات الثلاث هي

$$v_a = k_a[A][In], \quad v_b = k_b[R], \quad v_c = k_c[R][Ac].$$

لا يتحول المعاملان الستوكيومترين α و β إلى أسس في قوانين السرعة هذه.

يعطي تقريب الحالة المستقرة للوسيط

$$\frac{d[R]}{dt} = k_a[A][In] - k_b[R] - k_c[R][Ac] \approx 0,$$

ومن ثم

$$[R] \approx \frac{k_a[A][In]}{k_b + k_c[Ac]}.$$

سرعتا الاستهلاك هما

$$-\frac{d[In]}{dt} = \beta k_a[A][In]$$

و

$$-\frac{d[Ac]}{dt} = k_c[Ac][R] \approx \frac{k_c[Ac] k_a[A][In]}{k_b + k_c[Ac]}.$$

ولذلك تكون نسبتهما

$$\frac{-d[Ac]/dt}{-d[In]/dt} \approx \frac{k_c[Ac]}{\beta(k_b + k_c[Ac])}.$$

عندما يكون Ac موجوداً بفائض كافٍ لاعتماد $[Ac] \approx [Ac]_0$ ، تبقى هذه النسبة ثابتة طوال التفاعل. وبالتكامل، مع الاستفادة من استهلاك In بالكامل، نحصل على

$$\Delta[Ac] \approx \frac{k_c[Ac]_0}{\beta(k_b + k_c[Ac]_0)} [In]_0.$$

عند ثبات الحجم، تساوي نسبة الانخفاضين في التركيز نسبة الكميتين المستهلكتين، ولذلك

$$I \approx \frac{k_c[Ac]_0}{\beta(k_b + k_c[Ac]_0)} = \frac{1}{\beta} \frac{[Ac]_0}{k_b/k_c + [Ac]_0}.$$

يقترّب هذا التعبير من $1/\beta$ عندما $[Ac]_0 \rightarrow \infty$ ، بما يتفق مع 2.1.

لرسم المطلوب، ضع $[In]_0$ على المحور الأفقي و I على المحور الرأسي. ارسم خطاً أفقياً عند

$$I = \frac{k_c[Ac]_0}{\beta(k_b + k_c[Ac]_0)}.$$

ينطبق ذلك على القيم الموجبة لـ $[In]_0$ ضمن المجال الذي يبقى فيه Ac ثابتاً عملياً. وعند $[In]_0 = 0$ تماماً، تكون نسبة الاستهلاك غير معروفة؛ أما نهايتها من اليمين فتقع على الارتفاع نفسه.

2.3

في المخطط (4)، يعيد التفاعل الحفزي المنتج توليد In . ولذلك يمكن لكمية معينة من In أن تتوسط استهلاك Ac مراراً قبل أن تُفقد عبر التفاعل (4a).

وفقاً للتفسير الحفزي المعتاد ذي الرتبة الأولى، نكتب

$$v_{\text{loss}} = k_{\text{loss}}[A][In], \quad v_{\text{cat}} = k_{\text{cat}}[A][Ac][In].$$

تفاعل الفقد وحده هو الذي يستهلك In ، ولذلك

$$\frac{-d[Ac]/dt}{-d[In]/dt} = \frac{v_{\text{cat}}}{\beta v_{\text{loss}}} = \frac{k_{\text{cat}}[Ac]}{\beta k_{\text{loss}}}.$$

مع ازدياد تركيز المستقبل دون حد، يتفوق التفاعل المنتج على فقد الحث بصورة متزايدة:

$$\lim_{[Ac]_0 \rightarrow \infty} I = \infty.$$

لا يوجد سقف ستوكيومترى مقداره $1/\beta$ لهذا المخطط الحفزي.

2.4

التفاعل الموزون هو



الأنواع الكيميائية الداخلة في هذا الجزء والجزء التالي هي:

النوع الكيميائي	SMILES
جزء الهيدروجين، H_2	[H][H]
بروميد الهيدروجين، HBr	Br[H]
جزء البروم، Br_2	BrBr
ذرة الهيدروجين، H	[H]
ذرة البروم، Br	[Br]

ذرات الهيدروجين والبروم المنفردة جذور حرة.

للتفاعلين الأوليين الأمامي والعكسي،

$$r_5 = k_5[\text{Br}][\text{H}_2], \quad r_{-5} = k_{-5}[\text{HBr}][\text{H}].$$

نعرف حاصل التفاعل اللابُعدي

$$Q_5 = \frac{(p(\text{HBr})/p^\circ)(p(\text{H})/p^\circ)}{(p(\text{Br})/p^\circ)(p(\text{H}_2)/p^\circ)}.$$

بما أن كلاً من الخطوتين الأمامية والعكسية تتضمن جسيمين غازيين،

$$\frac{r_5}{r_{-5}} = \frac{K_5}{Q_5}, \quad K_5 = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ(5)}{RT}\right).$$

تعطي الضغوط المحددة $Q_5 = 1$ وباستخدام $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$\frac{r_5}{r_{-5}} = \exp\left[-\frac{66\,000 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(600 \text{ K})}\right] = 1.7947 \times 10^{-6}.$$

ومن ثم

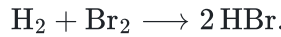
$$\boxed{\frac{r_5}{r_{-5}} \approx 1.8 \times 10^{-6}.$$

2.5

الخطوة الإضافية الموزونة هي



بجمع التفاعل (5)، في اتجاهه الأمامي، والتفاعل (6)، تُحذف الجذور الحرة:



في الحالة المستقرة، يتوازن إنتاج ذرات الهيدروجين واستهلاكها:

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = r_5 - r_{-5} - r_6 = 0.$$

لذلك،

$$r_5 = r_{-5} + r_6.$$

بما أن $p(\text{Br}_2) = p(\text{HBr})$ ، فإن تركيزيهما متساويان عند درجة الحرارة نفسها. وبناءً عليه،

$$\frac{r_6}{r_{-5}} = \frac{k_6[\text{H}][\text{Br}_2]}{k_{-5}[\text{H}][\text{HBr}]} = \frac{k_6}{k_{-5}} = 10.$$

ويترتب على ذلك أن

$$\boxed{\frac{r_5}{r_{-5}} = 1 + 10 = 11.}$$

باستخدام $r_5/r_{-5} = K_5/Q_5$ ، يكون حاصل التفاعل في الحالة المستقرة

$$Q_5 = \frac{K_5}{11}.$$

وعليه، فإن طاقة غيبس الفعلية للتفاعل هي

$$\begin{aligned} \Delta G(5) &= \Delta G^\circ(5) + RT \ln Q_5 \\ &= \Delta G^\circ(5) + RT \ln K_5 - RT \ln 11 \\ &= -RT \ln 11. \end{aligned}$$

عددياً،

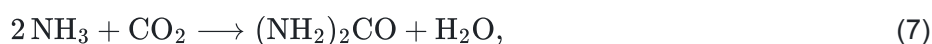
$$\Delta G(5) = -(8.314)(600) \ln 11 \text{ J mol}^{-1} = -11.9617 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

ومن ثم

$$\boxed{\Delta G(5) = -12.0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

يستهلك التفاعل (6) ذرات الهيدروجين وينتج ذرات البروم، مما يخفض Q_5 . وهكذا تكون طاقة غيبس الفعلية للتفاعل (5) سالبة في ظروف الاقتران، رغم أن طاقة غيبس القياسية له موجبة.

التفاعلات الموزونان، وفق أسس التطبيع المستخدمة في السؤال، هما



الأنواع الجزيئية فيهما هي:

النوع الكيميائي	SMILES
الأمونيا، NH_3	N
ثاني أكسيد الكربون، CO_2	O=C=O
اليوريا، $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	NC(=O)N
الماء، H_2O	O
ثنائي الأكسجين، O_2	O=O
الغلوكوز، $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ، ممثلاً بصيغة D-غلوكوز ذي السلسلة المفتوحة	O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO

يحدد ترميز SMILES للغلوكوز التكوين الفراغي للصيغة D ذات السلسلة المفتوحة، ولا يحدد هيئة فراغية بعينها أو أنوميراً حلقياً محدداً. ولا تدخل هذه الفروق في الحساب باستخدام طاقة غيبس المعطاة.

للتفاعلات المتزامنة عند ثبات درجة الحرارة والضغط،

$$\frac{1}{V} \frac{dG_{\text{syst}}}{dt} = r_7 \Delta G(7) + r_8 \Delta G(8).$$

الشرط المذكور هو

$$r_7 \Delta G(7) + r_8 \Delta G(8) < 0.$$

يعطي التعويض

$$r_7(46.0 \text{ kJ mol}^{-1}) < (6.0 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1})(481.2 \text{ kJ mol}^{-1}).$$

ومن ثم

$$r_7 < \frac{481.2}{46.0} (6.0 \times 10^{-8}) = 6.2765 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

السرعة الحدية العليا، بالدقة نفسها للسرعة المعطاة، هي

$$r_{7,\text{lim}} = 6.3 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

عند القيمة الحدية غير المقربة، تلغي مساهمتا طاقة غيبس إحداهما الأخرى تماماً. ويتطلب الانخفاض الصارم في طاقة غيبس سرعة أصغر. ولا حاجة إلى عامل إضافي مقداره ستة: إذ يشير كل من $r(8)$ و $\Delta G(8)$ إلى التفاعل (8) كما كُتب.

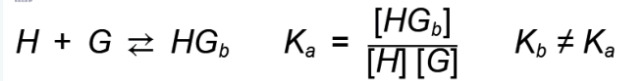
تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي. حيثما يختلف هذا الحل عن الحل الرسمي، يحتوي الحل الرسمي على خطأ أو خطأ مطبعي.

المسألة 3: مركزا ارتباط - تنافس أم تعاون؟

تتضمن تفاعلات كيميائية كثيرة في الكائنات الحية تكون معقدات «مضيف-ضيف»، يرتبط فيها الجزيء المضيف عكوساً بجزيء ضيف واحد أو بعدة جزيئات ضيفة. لنتأمل جزيئاً مضيفاً H له مركزا ارتباط، ولنسمهما a و b ، تختلف ألفتاهما للجزيئات الضيفة G:

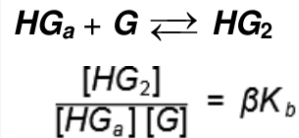


□



حيث يرمز HG_a و HG_b إلى معقد يرتبط فيه الضيف بالمركز a والمركز b ، على الترتيب. و K_a و K_b هما ثابتا الارتباط للمركزين a و b ، وتشير الأقواس المربعة إلى التراكيز المولارية.

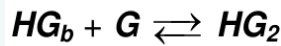
يمكن أن يؤدي ارتباط جزيء واحد من G بالجزيء H إلى تغيير قدرة المركز الثاني على الارتباط. ويوصف هذا التغير بـ«عامل التأثير» β ، الذي يعكس تأثير أحد مركزي الارتباط في الآخر، ويُعرف كما يأتي:



حيث يمثل HG_2 المعقد كامل الارتباط.

3.1 حدّد مجال قيم β (أو قيمة واحدة، إن لزم الأمر) الذي يقابل كلاً من أنماط التأثير الثلاثة الممكنة بين مركزي الارتباط: (a) التعاون (الارتباط بأحد المركزين يسهّل الارتباط اللاحق)؛ (b) التنافس (الارتباط الأول يصعب الارتباط الثاني)؛ (c) الاستقلال (غياب التأثير).

3.2 أوجد ثابت الاتزان للعملية:

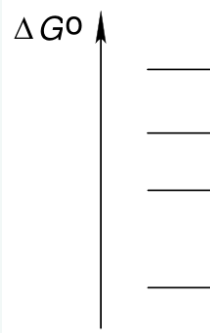


بدلالة ثابت الارتباط (أو ثوابته) وعامل التأثير.

3.3 حُضِرَ المحلول بتركيزين ابتدائيين $[H]_0 = 1$ و $[G]_0 = 2$. وبعد اكتمال التفاعلات، انخفض تركيز H إلى عُشر قيمته، وتركيز G إلى رُبع قيمته. ولهذا المضيف وهذا الضيف، $K_b = 2K_a$. حدّد تراكيز جميع الأنواع الأخرى في المحلول، وأوجد ثابت الارتباط K_a والعامل β .

ملاحظة: إذا لم تتمكن من الإجابة عن هذا السؤال، فاستخدم القيمتين المرجعيتين $K_a = 3.14$ و $\beta = 2.72$ في الحسابات اللاحقة.

3.4 أوجد الترتيب الصحيح لطاقت غيبس المولية القياسية لتكوين المضيف H وجميع معقدات المضيف-الضيف من H و G . اكتب الصيغة الكيميائية المناسبة بجوار كل خط في المخطط أدناه.



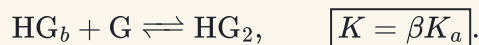
3.5 أُضيفت كمية من G إلى 1 مول من H ، وأُذيب المزيج في الماء للحصول على 1 لتر من المحلول. يساوي عدد الجزيئات كاملة الارتباط HG_2 في المحلول العدد الكلي للجزيئات أحادية الارتباط HG . أوجد الكمية الابتدائية من G (بالمول). الثابتان K_a و K_b والعامل β هي نفسها في السؤال 3.3.

3.6 ما تركيب المحلول عند الاتزان إذا كان: (a) $\beta = 0$ ؛ (b) β كبيراً جداً ($\beta \rightarrow \infty$). الثابتان K_a و K_b ، وكذلك التركيزان الابتدائيان لكل من H و G ، هي نفسها في السؤال 2.1.

الإجابات

- 3.1 (a) التعاون: $\beta > 1$. (b) التنافس: $0 \leq \beta < 1$, حيث تمثل $\beta = 0$ المنع التام لارتباط الضيف الثاني. (c) الاستقلال: $\beta = 1$.

• 3.2



• 3.3

$$[\text{HG}_a] = 0.10, \quad [\text{HG}_b] = 0.20, \quad [\text{HG}_2] = 0.60 \quad (\text{mol L}^{-1})$$

$$K_a = 2 \text{ L mol}^{-1}, \quad K_b = 4 \text{ L mol}^{-1}, \quad \beta = 3.$$

- 3.4 ضع على الخطوط الأربعة التسميات الآتية من الأعلى إلى الأسفل:



• 3.5

$$n_0(\text{G}) = \frac{11}{8} \text{ mol} = 1.375 \text{ mol} \approx 1.38 \text{ mol}.$$

- 3.6 بتفسير «السؤال 2.1» على أنه السؤال 3.3، تكون تراكيز الاتزان:

النوع الكيميائي	$\text{mol L}^{-1}, \beta = 0$ (a)	$\text{mol L}^{-1}, \beta \rightarrow \infty$ (b)
H	0.1287	0
G	1.1287	0
HG_a	0.2904	0
HG_b	0.5809	0
HG_2	0	1

الحل

الأنواع الكيميائية هي المضيف الحر H، والضيف الحر G، ومعقدًا المضيف-الضيف أحاديًا الارتباط HG_a و HG_b عند الموقعين a و b، ومعقدًا المضيف-الضيف ثنائيًا الارتباط HG_2 . وهذه رموز مجردة للجزيئات؛ إذ لا تقدّم المسألة أي معلومات عن ترابط الذرات في الجزيئات، لذا لا يمكن تعيين سلاسل SMILES تحدّد هويتها.

لنكتب

$$h = [\text{H}], \quad g = [\text{G}], \quad x = [\text{HG}_a], \quad y = [\text{HG}_b], \quad z = [\text{HG}_2].$$

تعطي اتزانات الارتباط

$$x = K_a h g, \quad y = K_b h g,$$

و

$$z = \beta K_b x g = \beta K_a K_b h g^2.$$

ويعطي انحفاظ كميتي المضيف والضيف

$$H_T = h + x + y + z, \quad G_T = g + x + y + 2z,$$

حيث $H_T = [H]_0$ و $G_T = [G]_0$. ويأخذ العامل 2 في الحسابان جزيئي الضيف في كل HG_2 .

3.1

بالنسبة إلى الارتباط عند الموقع b ، فإن التفاعلين المعنيين هما



و



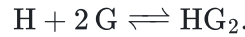
إذن يقارن β ألفة الموقع b عندما يكون الموقع a مشغولاً بألفته عندما يكون الموقع a خالياً:

- **التعاون:** $\beta K_b > K_b$ ، ومن ثم $\beta > 1$.
- **التنافس:** $\beta K_b < K_b$ ، ومن ثم $0 \leq \beta < 1$.
- **الاستقلال:** $\beta K_b = K_b$ ، ومن ثم $\beta = 1$.

ثوابت الاتزان المعتادة ذات القيم المنتهية موجبة. أما القيمة $\beta = 0$ ، التي يجري تناولها صراحةً في 3.6، فهي الحالة الحدية التي يُمنع فيها الارتباط الثنائي تماماً.

3.2

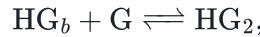
يؤدي تسلسل الارتباط كلاهما إلى التفاعل الكلي نفسه:



وثابت اتزانه الكلي المعبر عنه بدلالة التراكيز هو

$$\frac{z}{hg^2} = K_a(\beta K_b) = \beta K_a K_b.$$

وللتفاعل المطلوب،



يكون ثابت الاتزان إذن

$$K = \frac{z}{yg} = \frac{\beta K_a K_b hg^2}{K_b hg^2} = \boxed{\beta K_a}.$$

ويبين هذا أيضاً أن عامل التأثير نفسه ينطبق أيّاً كان الموقع الذي يحدث عنده الارتباط أولاً.

3.3

تركيزا النوعين الحرّين عند الاتزان هما

$$h = \frac{1}{10} = 0.10 \text{ mol L}^{-1}, \quad g = \frac{2}{4} = 0.50 \text{ mol L}^{-1}.$$

تعطي موازنة المضيف

$$x + y + z = 1 - 0.10 = 0.90 \text{ mol L}^{-1},$$

وتعطي موازنة الضيف

$$x + y + 2z = 2 - 0.50 = 1.50 \text{ mol L}^{-1}.$$

وبالطرح،

$$z = 0.60 \text{ mol L}^{-1}, \quad x + y = 0.30 \text{ mol L}^{-1}.$$

بما أن

$$\frac{y}{x} = \frac{K_b}{K_a} = 2,$$

نحصل على

$$\boxed{x = 0.10 \text{ mol L}^{-1}}, \quad \boxed{y = 0.20 \text{ mol L}^{-1}}.$$

وبناءً على ذلك،

$$K_a = \frac{x}{hg} = \frac{0.10}{(0.10)(0.50)} = \boxed{2 \text{ L mol}^{-1}},$$

و

$$K_b = 2K_a = \boxed{4 \text{ L mol}^{-1}}.$$

وأخيراً،

$$\beta = \frac{z}{K_b xg} = \frac{0.60}{4(0.10)(0.50)} = \boxed{3}.$$

إذن فالتأثر تعاوني.

3.4

الطاقات المطلوبة هي طاقات التكوين انطلاقاً من المضيف والضيف غير المرتبطين. لنتخذ المضيف غير المرتبط مرجعاً صفرياً. لأي تفاعل،

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

يجب أن يكون K° هنا عديم الأبعاد. وعند التركيز القياسي

$$c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1},$$

تكون ثوابت الارتباط عديمة الأبعاد هي $2 = K_a c^\circ$ ، و $4 = K_b c^\circ$ ، و

$$\beta K_a K_b (c^\circ)^2 = 24.$$

النوع الكيميائي للمضيف	تفاعل التكوين من المضيف والضيف الحرّين	طاقة التكوين القياسية النسبية
H	الحالة المرجعية	0
HG _a	$\text{H} + \text{G} \rightleftharpoons \text{HG}_a$	$-RT \ln 2$
HG _b	$\text{H} + \text{G} \rightleftharpoons \text{HG}_b$	$-RT \ln 4$
HG ₂	$\text{H} + 2 \text{G} \rightleftharpoons \text{HG}_2$	$-RT \ln 24$

بما أن

$$0 > -\ln 2 > -\ln 4 > -\ln 24,$$

فإن الترتيب من أعلى طاقة إلى أدناها هو

$$\boxed{\text{H} > \text{HG}_a > \text{HG}_b > \text{HG}_2}.$$

وعليه، اكتب H بجوار الخط العلوي، و HG_a بجوار الثاني، و HG_b بجوار الثالث، و HG₂ بجوار الخط السفلي. وبصورة مكافئة، عند اعتماد تركيب كلي مشترك، تكون الحالات التي تجري مقارنتها هي H + 2 G، و HG_a + G، و HG_b + G، و HG₂.

3.5

التركيز الكلي للمضيف هو

$$H_T = \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 1 \text{ mol L}^{-1}.$$

والشرط المذكور هو

$$z = x + y.$$

وباستخدام تعبيرات الاتزان،

$$\beta K_a K_b h g^2 = (K_a + K_b) h g.$$

إذا كانت كمية الضيف المضافة موجبة، فإن $g > 0$ ، ومن ثم

$$g = \frac{K_a + K_b}{\beta K_a K_b} = \frac{6 \text{ L mol}^{-1}}{24 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}} = \boxed{0.25 \text{ mol L}^{-1}}.$$

تصبح موازنة المضيف

$$H_T = h [1 + (K_a + K_b)g + \beta K_a K_b g^2],$$

ومن ثم

$$h = \frac{1}{1 + 6(0.25) + 24(0.25)^2} = 0.25 \text{ mol L}^{-1}.$$

تراكيز المعقدات هي

$$x = 2(0.25)(0.25) = 0.125 \text{ mol L}^{-1},$$

$$y = 4(0.25)(0.25) = 0.250 \text{ mol L}^{-1},$$

$$z = x + y = 0.375 \text{ mol L}^{-1}.$$

يجب أن تشمل الكمية الابتدائية من الضيف كلاً من الضيف الحر والمرتبطة:

$$\begin{aligned} n_0(\text{G}) &= V(g + x + y + 2z) \\ &= (1 \text{ L})(0.25 + 0.125 + 0.250 + 2 \times 0.375) \text{ mol L}^{-1} \\ &= \boxed{1.375 \text{ mol} \approx 1.38 \text{ mol}}. \end{aligned}$$

3.6

تُفسَّر الإشارة إلى «السؤال 2.1» هنا على أنها إشارة إلى 3.3:

$$\begin{aligned} H_T &= 1 \text{ mol L}^{-1}, & G_T &= 2 \text{ mol L}^{-1}, \\ K_a &= 2 \text{ L mol}^{-1}, & K_b &= 4 \text{ L mol}^{-1}. \end{aligned}$$

$$\beta = 0 \text{ (a)}$$

الارتباط الثنائي ممنوع:

$$z = 0.$$

بطرح موازنة المضيف من موازنة الضيف نحصل على

$$g - h = 1 \text{ mol L}^{-1}.$$

وكذلك،

$$x + y = (K_a + K_b)hg.$$

إذن

$$h + (6 \text{ L mol}^{-1})h (h + 1 \text{ mol L}^{-1}) = 1 \text{ mol L}^{-1}.$$

بوضع $u = h/c^\circ$ ، تصبح هذه المعادلة

$$6u^2 + 7u - 1 = 0.$$

الجذر الموجب وحده مقبول فيزيائياً:

$$h = \frac{\sqrt{73} - 7}{12} \text{ mol L}^{-1} \approx \boxed{0.1287 \text{ mol L}^{-1}}.$$

ولذلك،

$$g = h + 1 \text{ mol L}^{-1} \approx \boxed{1.1287 \text{ mol L}^{-1}}.$$

بما أن $x + y = H_T - h$ و $y = 2x$

$$x = \frac{H_T - h}{3} \approx \boxed{0.2904 \text{ mol L}^{-1}},$$

$$y = \frac{2(H_T - h)}{3} \approx \boxed{0.5809 \text{ mol L}^{-1}}, \quad \boxed{z = 0}.$$

$\beta \rightarrow \infty$ (b)

بما أن $G_T = 2H_T$ ، فإن طرح ضعف موازنة المضيف من موازنة الضيف يعطي

$$g = 2h + x + y.$$

وباستخدام $x + y = (K_a + K_b)hg$ ،

$$h = \frac{g}{2 + (K_a + K_b)g}.$$

وبناءً على ذلك،

$$z = \beta K_a K_b h g^2 = \frac{\beta K_a K_b g^3}{2 + (K_a + K_b)g}.$$

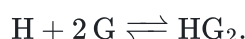
لا يمكن أن يتجاوز التركيز z القيمة H_T . لذلك، عندما $\beta \rightarrow \infty$ ، يقتضي التعبير الأخير أن $g \rightarrow 0$. ويترتب على ذلك أن

$$h \rightarrow 0, \quad x = K_a h g \rightarrow 0, \quad y = K_b h g \rightarrow 0.$$

وتعطي موازنة المضيف عندئذٍ

$$\boxed{z \rightarrow H_T = 1 \text{ mol L}^{-1}}.$$

وهكذا يؤول المضيف كله إلى الصورة ثنائية الارتباط، مستهلكاً كامل الكمية المتاحة من الضيف في التفاعل الكلي



تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 4: من مسحوق أصفر إلى آخر: لغز بسيط في الكيمياء غير العضوية

أُذيب المركب الثنائي الأصفر X_1 تماماً في حمض النتريك المركز بالتسخين، وكانت كثافة الغاز المتصاعد تساوي 1.586 مرة كثافة الهواء. وعند إضافة فائض من كلوريد الباريوم إلى المحلول الناتج، ترسبت مادة صلبة بيضاء X_2 . وفُصلت بالترشيح. يتفاعل الراشح مع فائض من محلول كبريتات الفضة، فيتكوّن راسب من مادتين صلبتين X_2 و X_3 ، فُصلتا أيضاً عن المحلول بالترشيح. وأُضيف محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى الراشح الجديد قطرةً قطرةً حتى أصبح المحلول شبه متعادل (عند pH يقارب 7). عندئذٍ تبلور من المحلول مسحوق أصفر X_4 (يحتوي على 77.31% كتلياً من Ag). وتساوي كتلة X_4 نحو 2.4 مرة كتلة الدفعة الأولى من X_2 .

4.1 حدّد الصيغ الكيميائية للمركبات $X_1 - X_4$.

4.2 حدّد الصيغة الكيميائية للغاز، واكتب معادلات جميع التفاعلات بالصورة الأيونية أو غير الأيونية.

4.3 في الوحدة البنائية للمركب X_1 ، تقع جميع ذرات عنصر واحد فقط في مواضع متكافئة. ارسم بنية X_1 .

4.4 توقّع نواتج تفاعل X_1 مع:

(a) فائض من الأكسجين؛

(b) فائض من حمض الكبريتيك المركز الساخن؛

(c) KClO_3 الصلب مع الطحن.

اكتب معادلات التفاعلات.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

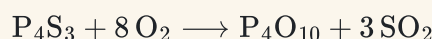
4.1 •

المركب	الصيغة	الاسم	SMILES
X_1	P_4S_3	ثلاثي كبريتيد رباعي الفوسفور، ويسمى أيضًا سيسكوي كبريتيد الفوسفور	<chem>P12P3P1SP(S2)S3</chem>
X_2	$BaSO_4$	كبريتات الباريوم	<chem>S(=O)(=O)[O-][O-].[Ba+2]</chem>
X_3	$AgCl$	كلوريد الفضة (I)	<chem>[-Cl].[+Ag]</chem>
X_4	Ag_3PO_4	فوسفات الفضة (I)	<chem>P(=O)[O-].[+Ag].[+Ag].[+Ag]([O-])[O-]</chem>

• **4.2** الغاز هو ثاني أكسيد النيتروجين، NO_2 ، وتمثله بصيغة SMILES هو $O=[+N][O-]$. ترد معادلات التفاعلات الموزونة أدناه.

• **4.3** لجزيء P_4S_3 قاعدة مثلثة مؤلفة من ثلاث ذرات فوسفور مرتبطة مباشرة بعضها ببعض. وتتصل كل ذرة فوسفور في القاعدة، عبر ذرة كبريت واحدة، بذرة فوسفور رابعة قمية. ذرات الكبريت الثلاث كلها متكافئة؛ أما ذرات الفوسفور فتشغل بيئتين مختلفتين.

• **4.4(a)**



• **4.4(b)**



• **4.4(c)**



تحدد تمثيلات SMILES المنفصلة للأملاح الأيونات المكونة لها، وليس بنائها البلورية.

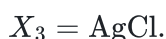
الحل

4.1 — تعيين هوية X_4-X_1

تتوافق صفات الراسب الأبيض الأول مع كبريتات الباريوم، المتكونة من الكبريتات الناتجة أثناء أكسدة الكبريت في X_1 . ويدعم ترسبها من المحلول الشديد الحموضة هذا التعيين:



يُدخل كلوريد الباريوم المضاف أيضًا أيونات الكلوريد إلى المحلول. وتؤدي الإضافة اللاحقة لكبريتات الفضة إلى ترسيب الباريوم المتبقي على هيئة مزيد من كبريتات الباريوم، بينما ترسب أيونات الفضة الكلوريد على هيئة كلوريد الفضة (I):



الراسب الأصفر النهائي هو فوسفات الفضة (I). باستخدام الكتل المولية الذرية القياسية،

$$M(Ag_3PO_4) = 3(107.868) + 30.974 + 4(15.999) = 418.57 \text{ g mol}^{-1}.$$

تبلغ نسبة الفضة المحسوبة فيه

$$w(Ag) = \frac{3(107.868)}{418.57} \times 100\% = 77.31\%,$$

وهي تطابق القيمة المذكورة. ومن ثم،



وبالتالي، تحتوي المادة الابتدائية الثنائية على الفوسفور والكبريت. يعطي كل مول من ذرات الفوسفور مولاً واحداً من فوسفات الفضة، بينما يعطي كل مول من ذرات الكبريت مولاً واحداً من كبريتات الباريوم في عملية الترسيب الأولى.

بما أن

$$M(\text{BaSO}_4) = 233.38 \text{ g mol}^{-1},$$

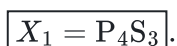
فإن نسبة الكتلتين تعطي

$$\frac{m(X_4)}{m(X_2, \text{الدفع الأولي})} = \frac{n(\text{P}) M(\text{Ag}_3\text{PO}_4)}{n(\text{S}) M(\text{BaSO}_4)} \approx 2.4.$$

إذن،

$$\frac{n(\text{P})}{n(\text{S})} \approx 2.4 \frac{233.38}{418.57} = 1.338 \approx \frac{4}{3}.$$

وعليه، فإن المركب الابتدائي هو



وللتحقق، فإن نسبة كتلتي الراسبين المتوقعة له هي

$$\frac{4M(\text{Ag}_3\text{PO}_4)}{3M(\text{BaSO}_4)} = \frac{4(418.57)}{3(233.38)} = 2.391,$$

وهي متوافقة مع «نحو 2.4».

تُستخدم هنا الدفعة الأولى فقط من كبريتات الباريوم: فالكبريتات في الدفعة الثانية مصدرها كبريتات الفضة المضافة.

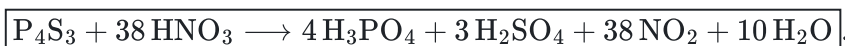
4.2 — تعيين هوية الغاز ومعادلات التفاعلات

عند ثبوت درجة الحرارة والضغط، تتناسب كثافة الغاز طردياً مع كتلته المولية. وباعتبار متوسط الكتلة المولية للهواء مساوياً تقريباً لـ 29.0 g mol^{-1}

$$M_{\text{الغاز}} = 1.586(29.0) = 46.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

تحدّد هذه القيمة الغاز بأنه ثاني أكسيد النيتروجين، NO_2 ، الذي تبلغ كتلته المولية نحو 46.0 g mol^{-1} . وتمثيله بصيغة SMILES هو $\text{O}=[\text{N}+][\text{O}-]$ ؛ وهو جزيء منحني ذو عدد فردي من الإلكترونات.

الإذابة التأكسدية. يؤكسد حمض النتريك المركز الساخن الفوسفور إلى حمض الفوسفوريك والكبريت إلى حمض الكبريتيك:

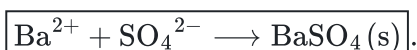


الأنواع الجزيئية المستخدمة هنا هي:

الاسم	الصيغة	SMILES
حمض النتريك	HNO_3	$\text{O}=[\text{N}+][\text{O}-]\text{O}$
حمض الفوسفوريك	H_3PO_4	$\text{OP}(=\text{O})(\text{O})\text{O}$
حمض الكبريتيك	H_2SO_4	$\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$
الماء	H_2O	O

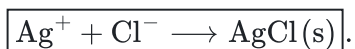
لموازنة الإلكترونات، تكون حالة أكسدة ذرات الكبريت الثلاث في البداية -2، لذا يكون المجموع الكلي لحالات أكسدة الفوسفور +6. وتحرّر أكسدة ذرات الفوسفور الأبعد إلى +5 عدداً من الإلكترونات يساوي $14 = 20 - 6$. وتحرّر أكسدة ذرات الكبريت الثلاث من -2 إلى +6 عدداً من الإلكترونات يساوي 24. فيكون المجموع 38، وهو ما يطابق اختزال 38 ذرة نيتروجين من +5 إلى +4.

الترسيب الأول. يزود كلوريد الباريوم، الذي يُمثّل بصيغة $[\text{Cl}-] \cdot [\text{Cl}-] \cdot [\text{Ba}+2]$ SMILES، المحلول بأيونات الباريوم، $[\text{Ba}+2]$ ، التي ترسّب أيونات الكبريتات، $[\text{O}-][\text{O}-](=\text{O})\text{S}(=\text{O})$:



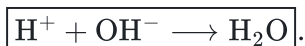
يبقى حمض الفوسفوريك مذاباً في هذه الظروف الحمضية.

الترسيب الثاني. تزود كبريتات الفضة (I)، التي تُمثَل بصيغة $[O-]S(=O)(=O)[O-] \cdot [Ag+] \cdot [Ag+]$ SMILES، المحلول بأيونات الكبريتات التي تزيل فائض الباريوم بتفاعل ترسيب كبريتات الباريوم نفسه. كما تزيل أيونات الفضة (I) فيها، $[+Ag]$ ، أيونات الكلوريد، $[-Cl]$:



وهكذا، يحتوي الراسب الثاني على كل من $AgCl$ و $BaSO_4$. وتبقى أيونات الفضة الفائضة في الراشح.

التعادل والترسيب الأصفر. يزود هيدروكسيد الصوديوم، الذي يُمثَل بصيغة $[OH-] \cdot [Na+]$ SMILES، المحلول بأيونات الهيدروكسيد، $[-OH]$ ، التي تعادل أيونات الهيدروجين، $[+H]$:



مع انخفاض الحموضة، تترسب فوسفات الفضة. والمعادلة الأيونية الصافية التي تتضمن نزع البروتونات من الفوسفات هي



لا تشترط هذه المعادلة أن تكون الفوسفات المنزوعة البروتونات بالكامل هي النوع السائد من أنواع الفوسفات المذابة عند pH 7: فالترسيب يزيح اتزان الحمض-القاعدة نحو مزيد من نزع البروتونات.

4.3 — بنية X_1

لثلاثي كبريتيد رباعي الفوسفور، P_4S_3 ، الذي يُمثَل بصيغة $P12P3P1SP(S2)S3$ SMILES، بنية قفصية. لرسمها بدقة:

1. ارسم ثلاث ذرات فوسفور عند رؤوس قاعدة مثلثة، مع رابطة أحادية بين الفوسفور والفوسفور على كل ضلع.
2. ضع ذرة فوسفور رابعة فوق مركز هذا المثلث.
3. صل ذرة الفوسفور القمّية بكل ذرة فوسفور في القاعدة عبر ذرة كبريت مستقلة، لتتكوّن ثلاثة جسور منحنية من نوع $P-S-P$.
4. ارسم جميع الروابط على أنها روابط أحادية. لكل ذرة فوسفور زوج إلكتروني حر واحد، ولكل ذرة كبريت زوجان إلكترونيان حران.

توجد ثلاث روابط مباشرة بين الفوسفور والفوسفور وست روابط بين الفوسفور والكبريت، ولا توجد روابط بين الكبريت والكبريت.

تناظر الجزيء هو C_{3v} . ذرات الكبريت الثلاث متكافئة، وكذلك ذرات الفوسفور الثلاث في القاعدة. أما ذرة الفوسفور القمّية فمختلفة: إذ ترتبط بثلاث ذرات كبريت، في حين ترتبط كل ذرة فوسفور في القاعدة بذرتي فوسفور وذرة كبريت واحدة. وهذا يحقق شرط التكافؤ المذكور.

4.4 — تفاعلات X_1

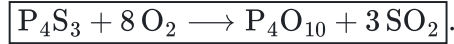
الأنواع الإضافية التي تظهر في هذه التفاعلات هي:

الاسم	الصيغة	SMILES
ثنائي الأكسجين	O_2	$O=O$
عشاري أكسيد رباعي الفوسفور، أكسيد الفوسفور(V)	P_4O_{10}	$O=P12OP3(=O)OP(=O)(O1)OP(=O)(O2)O3$
ثاني أكسيد الكبريت	SO_2	$O=S=O$
كلورات البوتاسيوم	$KClO_3$	$Cl(=O)=O[-O] \cdot [+K]$
كلوريد البوتاسيوم	KCl	$[-Cl] \cdot [+K]$

يحتوي القفص الجزيئي لـ P_4O_{10} على أربع ذرات فوسفور مرتبة على هيئة رباعي السطوح، وست ذرات أكسجين جسرية — واحدة على كل حافة من حواف رباعي السطوح — وذرة أكسجين طرفية واحدة عند كل ذرة فوسفور. يسجّل تمثيل SMILES التقليدي لثنائي الأكسجين كيفية اتصال الذرات: ويكون ثنائي الأكسجين في حالته الأساسية في حالة ثلاثية.

(a) فائض الأكسجين

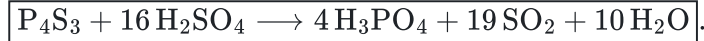
ينتج عن الاحتراق أكسيد الفوسفور(V) وثنائي أكسيد الكبريت:



يصل الفوسفور إلى حالة الأكسدة +5، بينما يصل الكبريت إلى +4.

(b) فائض حمض الكبريتيك المركز الساخن

يعمل حمض الكبريتيك عاملاً مؤكسداً ويُختزل إلى ثاني أكسيد الكبريت. ويتحول الفوسفور إلى حمض الفوسفوريك، كما يتحول الكبريت الموجود أصلاً في P_4S_3 إلى ثاني أكسيد الكبريت:



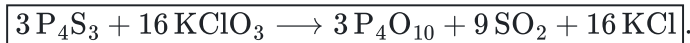
تحرّر ذرات الفوسفور ما مجموعه 14 إلكترونًا، وتحرّر ذرات الكبريت الثلاث

$$3[4 - (-2)] = 18$$

إلكترونًا. وهكذا، يتحرّر 32 إلكترونًا. وتكتسب كل ذرة كبريت في حمض الكبريتيك إلكترونين عند انتقالها من +6 إلى +4، مما يتطلب 16 إلكترونًا من حمض الكبريتيك. وتحتوي جزيئات ثاني أكسيد الكبريت البالغ عددها 19 على 16 ذرة كبريت من الحمض وثلاث ذرات من المركب الابتدائي.

(c) كلورات البوتاسيوم الصلبة مع الطحن

تؤكسد الكلورات الفوسفور والكبريت إلى أكسيد الفوسفور(V) وثاني أكسيد الكبريت، بينما يُختزل الكلور من +5 إلى -1:



يحرّر كل جزيء P_4S_3 عددًا من الإلكترونات يساوي 32، ويكتسب كل أيون كلورات ستة إلكترونات. وأصغر مجموعين متساويين هما

$$3(32) = 16(6) = 96,$$

مما يعطي المعاملات المبينة.

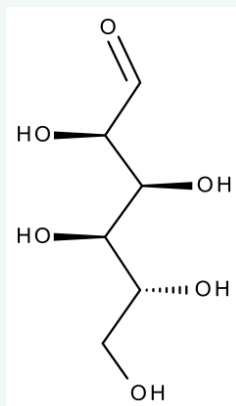
تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 5: الغلوكوز الذي لا غنى عنه

الكربوهيدرات هي أهم مصادر الطاقة للخلايا الحية. ويُعدّ الغلوكوز، وهو سكر أحادي، مصدرًا للطاقة في الخلية الحية، لكنه قد يشكّل خطرًا على الأشخاص المصابين بداء السكري. فقد يؤدي ارتفاع مستوى الغلوكوز إلى أمراض القلب والأوعية الدموية، بل وحتى الوفاة. ولهذا يتجنب الناس الإفراط في تناول الكربوهيدرات، والغلوكوز على وجه الخصوص.

A. تقدير السكريات المختزلة في عصير الفاكهة

تتضمن إحدى طرائق تقدير السكريات المختزلة في العينات المختلفة استخدام كاشف فهلنغ. نُقلت حصة حجمية مقدارها 10.00 cm^3 من عصير الفاكهة (بافتراض أن العينة الأصلية لا تحتوي إلا على الغلوكوز والفركتوز) إلى دورق معايرة، وأُضيف إليها كاشف فهلنغ. حُضّر هذا الكاشف بمزج 50.00 cm^3 من محلول كبريتات النحاس، $c = 0.04000 \text{ mol dm}^{-3}$ (المحلول A)، مع طرطرات البوتاسيوم والصوديوم وهيدروكسيد الصوديوم (المحلول B). ثم سُخّن المحلول C الناتج، فتكوّن راسب أحمر.



5.1 اكتب المعادلة الأيونية الموزونة للتفاعل الكيميائي الذي يحدث عند تسخين المحلول C. استخدم Cu^{2+} للتعبير عن النحاس في المحلول الابتدائي.

بعد ذلك أُضيف إلى الدورق 10 cm^3 من محلول يوديد البوتاسيوم بتركيز 10% ومحلول حمض الكبريتيك ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$). غُطِّي المزيج بزجاجة ساعة، ثم وُضع في مكان مظلم. ثم عُوِر اليود الفائض بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم ($c = 0.05078 \text{ mol dm}^{-3}$). وللوصول إلى نقطة النهاية، لزم حجم مقداره 11.87 cm^3 من المحلول المعايير.

5.2 اكتب المعادلة (أو المعادلات) الموزونة، بالصيغة الجزيئية أو الأيونية، لجميع التفاعلات التي تحدث في الدورق.

5.3 افترض أن الفركتوز كله قد تحوّل إلى غلوكوز في الظروف التجريبية. احسب التركيز الكتلي الكلي للسكريات (بوحدة g dm^{-3}) في عصير الفاكهة.

$$M = 180.16 \text{ g mol}^{-1}$$

عولجت حصة حجمية جديدة مقدارها 10.00 cm^3 من العصير نفسه بكمية مقدارها 10.00 cm^3 من محلول يودات (V) البوتاسيوم المُحْمَض ($0.01502 \text{ mol dm}^{-3}$) وبـ 10 cm^3 من محلول يوديد البوتاسيوم بتركيز 10%. وبعد أن أصبح لون المزيج بنيًا، أُضيف فائض من محلول هيدروكسيد الصوديوم. ثم غُطِّي الدورق بزجاجة ساعة وُضع في مكان مظلم. حُمَص المحلول الناتج وعُوِر بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم ($c = 0.01089 \text{ mol dm}^{-3}$). وكان متوسط حجم المحلول المعايير المستهلك في المعايرة 23.43 cm^3 . لاحظ أن الفركتوز لا يتحوّل إلى غلوكوز في هذه الظروف.

5.4 اكتب جميع المعادلات الموزونة للتفاعلات الموصوفة، بالصيغة الجزيئية أو الأيونية.

5.5 احسب التركيز الكتلي لكل سكر (بوحدة g dm^{-3}) في العصير.

5.6 تقابل وحدة بدائل خبز واحدة (1 BEU) محتوى مقداره 12 g من الكربوهيدرات القابلة للهضم في منتج ما. كم وحدة BEU يحتوي عليها كوب واحد (200 cm^3) من العصير؟

B. تشخيص الأمراض

مشتق الغلوكوز، 2-ديوكسي-2-(^{18}F)-فلورو-D-غلوكوز (FDG)، هو المستحضر الصيدلاني المشع الأكثر شيوعًا لتشخيص السرطان باستخدام التصوير المقطعي بالإصدار البوزيتروني. تتمثل الخطوة الأولى لتحضير FDG في إنتاج النويدات المشعة فلور-18 بتفاعل نووي في سيكلوترون. أما الخطوة التالية فهي الاصطناع الكيميائي الإشعاعي. يُدخَل الفلور-18 في جزيء D-غلوكوز عن طريق إحلال نوكلوفيلي. وما إن يُحقن 2-ديوكسي-2-(^{18}F)-فلورو-D-غلوكوز في المريض حتى يتراكم بفاعلية في خلايا الأورام الخبيثة؛ وتترافق هذه العملية مع اضمحلال الفلور-18. وهذه النويدات المشعة باعثة لـ β^+ ، إذ تُصدر النواة بوزيترونًا (إلكترونًا مضادًا). يتفاعل البوزيترون مع إلكترون، ويحدث بعد ذلك فناء يمكن كشفه. ويتيح ذلك تحديد أحجام الأورام وأنواعها بدقة.

5.7 أكمل التفاعلات النووية التي تؤدي إلى نظائر الفلور المختلفة.

- $^{18}\text{O} + \frac{1}{1}\text{H} \rightarrow \dots + ^{18}\text{F}$
- $\dots + \frac{2}{1}\text{D} \rightarrow ^{18}\text{F} + \alpha$
- $^{19}\text{F} + \frac{2}{1}\text{D} \rightarrow ^{20}\text{F} + \dots$
- $^{16}\text{O} + \dots \rightarrow ^{18}\text{F} + \frac{1}{1}\text{H} + n$

5.8 يعتمد نمط اضمحلال النوى الخفيفة غير المستقرة على النسبة بين عدد النيوترونات وعدد البروتونات فيها. فإذا كانت هذه النسبة أكبر من نظيرتها في نظير مستقر، اضمحلت النواة وفق نمط β^- ، وإذا كانت أصغر، اضمحلت وفق نمط β^+ .

حدّد نمط اضمحلال النوى في الجدول:

النواة	^{11}C	^{20}F	^{17}F	^{14}C
نمط الاضمحلال				

عند استخدام التفاعل النووي (a) لتحضير الفلور-18، تكون مادة الهدف على هيئة ماء مثرى بـ H_2^{18}O . ويؤدي وجود الماء العادي H_2^{16}O إلى تفاعل نووي جانبي مع ^{16}O ، ينتج عنه تكوّن النظير ^{17}F .

5.9 من المعلوم أنه بعد خمس دقائق من انتهاء تشعيع الهدف تكون نسبة النشاطين الإشعاعيين لـ ^{18}F و ^{17}F مساوية لـ $1 \cdot 10^5$. بافتراض أن زمن التشعيع قصير، وأن النشاط الإشعاعي لكل نظير يتناسب طردياً مع مردود التفاعل النووي والكسر المولي لأحد المكونات في الهدف المُشعّع، احسب الكسر الكتلي لـ H_2^{18}O في الهدف. $t_{1/2}(^{18}\text{F}) = 109.7$ دقيقة، و $t_{1/2}(^{17}\text{F}) = 65$ ثانية. والنسبة بين مردودي التفاعلين النوويين هي

$$\eta_{^{18}\text{O}-^{18}\text{F}}/\eta_{^{16}\text{O}-^{17}\text{F}} = 144.7.$$

5.10 احسب مردود وسم D-غلوكوز بالفلور-18، إذا كان النشاط الإشعاعي الابتدائي لعينة الفلور-18 يساوي 600.0 MBq، وكان النشاط الإشعاعي لـ 2-ديوكسي-2- ^{18}F -فلورو-D-غلوكوز الناتج يساوي 528.2 MBq. زمن الاصطناع هو 3.5 دقيقة.

5.11 عمر النصف البيولوجي (عبر أعضاء الإطراح) لـ 2-ديوكسي-2- ^{18}F -فلورو-D-غلوكوز هو 120.0 دقيقة. ما مقدار النشاط الإشعاعي (بوحدة MBq) الذي سيبقى في المريض بعد عشر ساعات من حقن FDG ذي النشاط الإشعاعي الابتدائي البالغ 450.0 MBq؟

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

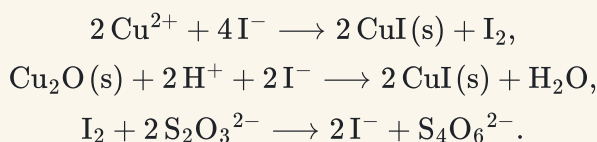
جُمعت أسماء الأنواع الكيميائية الواردة أدناه وصيغ SMILES الخاصة بها في بداية الحل.

• 5.1



يتأكسد الغلوكوز إلى D-غلوكونات؛ والراسب الأحمر هو أكسيد النحاس(I).

• 5.2 التفاعلات الرئيسية هي

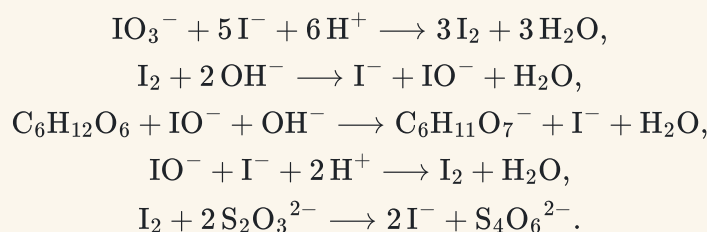


أُدرجت تفاعلات الحمض-القاعدة وتوزّع اليود بين أنواعه الكيميائية في الحل المفصّل.

• 5.3

$$\rho_{\text{total}} = 12.59 \text{ g dm}^{-3}$$

• 5.4 تسلسل التفاعلات التحليلية هو



يرد أدناه تفاعل عدم التناسب المحتمل للهيبيوديت وتفاعلات الحمض-القاعدة.

• 5.5

$$\rho_{\text{glucose}} = 5.820 \text{ g dm}^{-3}$$

$$\rho_{\text{fructose}} = 6.767 \text{ g dm}^{-3}$$

5.6 •

$$(كوب) 200 \text{ cm}^3 \text{ لكل } 0.210 \text{ BEU}$$

5.7 • الجسيمات أو النوى الناقصة:

- (a) نيوترون، ${}^1_0\text{n}$ ؛
 (b) نيون-20، ${}^{20}_{10}\text{Ne}$ ؛
 (c) بروتون، ${}^1_1\text{H}$ ؛
 (d) جسيم ألفا، ${}^4_2\text{He}$.

5.8 •

النواة	${}^{14}\text{C}$	${}^{17}\text{F}$	${}^{20}\text{F}$	${}^{11}\text{C}$
نمط الاضمحلال	β^-	β^+	β^-	β^+

5.9 • مع إدراج نسبة ثابتي الاضمحلال عند تحويل مردودي الإنتاج النووي إلى نشاطين إشعاعيين،

$$w(\text{H}_2^{18}\text{O}) \approx 0.999695 \approx 99.97\%.$$

5.10 •

$$90.0\% = \text{مردود الوسم المصحح للاضمحلال}$$

5.11 •

$$A(10 \text{ h}) \approx 0.317 \text{ MBq}$$

الحل

تنطبق الهويات الكيميائية وصيغ SMILES التالية على الحل بأكمله. تصف صيغ SMILES للكربوهيدرات الأشكال ذات السلسلة المفتوحة، مع الاحتفاظ بالكيمياء الفراغية لـ D-غلوكوز. وهي لا تحدّد نسب وجود الأشكال الحلقية في المحلول أو تشكيلاتها الفراغية.

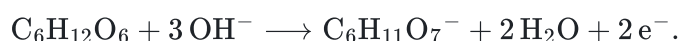
الاسم	الصيغة	SMILES
D-غلوكوز	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
D-فركتوز	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	<chem>OCC(=O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
D-غلوكونات	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7^-$	<chem>O=C([O-])[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
حمض D-غلوكونيك	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$	<chem>O=C(O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
2-ديوكسي-2-(فلور-18)-فلورو-D-غلوكوز، FDG	$\text{C}_6\text{H}_{11}^{18}\text{FO}_5$	<chem>O=C[C@H]([18F])[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
الماء	H_2O	<chem>O</chem>
ماء الأكسجين-18	H_2^{18}O	<chem>[18OH2]</chem>
ماء الأكسجين-16	H_2^{16}O	<chem>[16OH2]</chem>
أيون النحاس(II)	Cu^{2+}	<chem>[Cu+2]</chem>
أكسيد النحاس(I)	Cu_2O	<chem>[O-2].[+Cu].[+Cu]</chem>
يوديد النحاس(I)	CuI	<chem>[-I].[+Cu]</chem>
أيون الهيدروجين، البروتون المائي	H^+	<chem>[+H]</chem>
أيون الهيدروكسيد	OH^-	<chem>[-OH]</chem>
أيون اليوديد	I^-	<chem>[-I]</chem>

الاسم	الصيغة	SMILES
اليود	I_2	$I I$
أيون ثلاثي اليوديد	I_3^-	$I [I -] I$
أيون اليودات(V)	IO_3^-	$I (=O)=O [-O]$
أيون الهيبيودييت	IO^-	$I [-O]$
أيون الثيوكبريتات	$S_2O_3^{2-}$	$S (=O) (=O) [S -] [-O]$
أيون رباعي الثيونات	$S_4O_6^{2-}$	$S (=O) (=O) SSS (=O) (=O) [O -] [-O]$

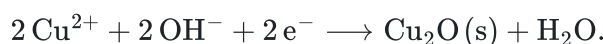
مركبات النحاس (I) مواد صلبة ذات بنى ممتدة: وتُعبّر صيغ SMILES الخاصة بها، التي تفصل النقاط بين مكوناتها، عن وحدات الصيغة الأيونية، لا عن البنى البلورية. وأيون ثلاثي اليوديد خطي تقريباً؛ ولا ترمز صيغة SMILES الخاصة به لهذا الشكل الهندسي أو لترابطه غير المتمركز. ويصف الترميز النووي أدناه النوى والجسيمات الأولية، التي لا تنطبق عليها صيغ SMILES الجزيئية.

5.1 — التفاعل مع كاشف فهلنغ

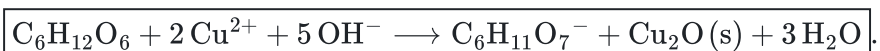
تتأكسد مجموعة الألدهيد في الجلوكوز ذي السلسلة المفتوحة إلى مجموعة كربوكسيلات، مطلقاً إلكترونين:



يكتسب كل من أيوني النحاس (II) إلكترونًا واحدًا، فيتكوّن أكسيد النحاس (I):



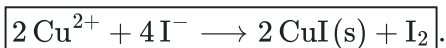
بجمع نصفي التفاعل نحصل على



إذن، يستهلك مول واحد من الجلوكوز مولين من النحاس (II). ووفق الافتراض التجريبي المذكور، يتحوّل الفركتوز إلى جلوكوز ويسهم بالقدرة الاختزالية نفسها.

5.2 — إضافة الحمض واليوديد، ثم المعايرة

يؤكسد النحاس (II) المتبقي اليوديد إلى يود. ويترسّب النحاس (I) الناتج على هيئة يوديد النحاس (I):

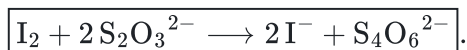


ويتحوّل أكسيد النحاس (I) المتكوّن سابقاً أيضاً إلى يوديد النحاس (I):

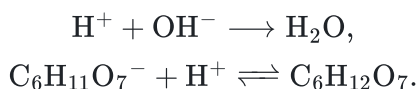


هذا التفاعل الثاني لا ينتج أي يود، لأن النحاس يبقى في حالة الأكسدة +1.

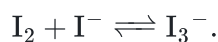
يُعاير اليود بالثيوكبريتات، فينتج رباعي الثيونات:



تؤدي إضافة الحمض أيضاً إلى معادلة الهيدروكسيد وبروتنة الجلوكونات:



في وجود فائض من اليوديد، يشارك اليود في الاتزان



وتكون معادلة المعايرة المكافئة عندئذٍ



يعطي كلا تمثيلي اليود العلاقة التحليلية نفسها:

$$n(\text{Cu}^{2+} \text{ المتبقي من}) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}).$$

5.3 — التركيز الكتلي الكلي للسكريات

كمية النحاس (II) الابتدائية هي

$$n_{\text{Cu},0} = (0.04000 \text{ mol dm}^{-3})(0.05000 \text{ dm}^3) = 2.000 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

وكمية الثيوكبريتات المستهلكة هي

$$n_{\text{thio}} = (0.05078)(0.01187) = 6.027586 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

وهي تساوي كمية النحاس (II) المتبقية. ولذلك، باستخدام النسبة الستوكيومترية للنحاس إلى السكر، وهي اثنان إلى واحد،

$$\begin{aligned} n_{\text{glucose}} + n_{\text{fructose}} &= \frac{n_{\text{Cu},0} - n_{\text{thio}}}{2} \\ &= \frac{2.000 \times 10^{-3} - 6.027586 \times 10^{-4}}{2} \\ &= 6.986207 \times 10^{-4} \text{ mol}. \end{aligned}$$

لكلا السكرين الكتلة المولية المعطاة. ويكون التركيز الكتلي الكلي

$$\begin{aligned} \rho_{\text{total}} &= \frac{(6.986207 \times 10^{-4} \text{ mol})(180.16 \text{ g mol}^{-1})}{0.01000 \text{ dm}^3} \\ &= 12.58635 \text{ g dm}^{-3}. \end{aligned}$$

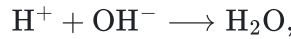
$$\rho_{\text{total}} = 12.59 \text{ g dm}^{-3}$$

5.4 — التقدير الانتقائي للغلوكوز

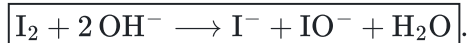
تؤكسد اليودات في الوسط المُحمّض اليودي، مولدةً اليود:



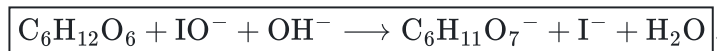
تؤدي إضافة فائض من الهيدروكسيد إلى معادلة الحمض،



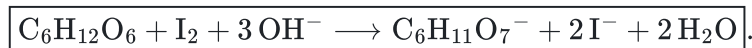
وتحوّل اليود إلى يوديد وهيبيويديت:



يؤكسد الهيبيويديت الغلوكوز إلى غلوكونات:



بجمع المعادلتين الأخيرتين المتعلقتين بالأكسدة نحصل على



وبالتالي، يستهلك مول واحد من الغلوكوز مولاً واحداً من اليود. يحتوي الفركتوز على مجموعة كيتون، ولا يتماكب إلى غلوكوز في الظروف المنصوص عليها صراحةً؛ ولذلك لا يسهم في هذا التقدير.

بعد التفاعل، يعيد التحميض توليد اليود من الهيبيويديت غير المستهلك:



يمكن أن يخضع الهيبيويديت أيضاً لتفاعل عدم تناسب:

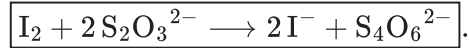


تُعِيد أي يودات تتكوّن بهذه العملية توليد اليود عند التحميض وفق المعادلة الأولى من هذا الجزء. وهكذا، فإن إعادة التوزيع هذه لا تغيّر عدد المكافئات المؤكسدة المتبقية.

ويؤدي التحيض أيضًا إلى معادلة الهيدروكسيد المتبقي وبروتنة الجلوكونات:



وأخيرًا، يُعَايَر اليود المتولّد من جديد:



وينطبق أيضًا اِتْزَان ثلاثي اليوديد الموصوف في 5.2.

5.5 — تركيزا الجلوكوز والفركتوز

في البداية،

$$n(\text{IO}_3^-) = (0.01502 \text{ mol dm}^{-3})(0.01000 \text{ dm}^3) = 1.502 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

يولّد كل مول من اليودات ثلاثة مولات من اليود:

$$n_{\text{I}_2,0} = 3(1.502 \times 10^{-4}) = 4.506 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

تستهلك المعايرة الثانية

$$n_{\text{thio},2} = (0.01089)(0.02343) = 2.551527 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

ومن ثم فإن الكمية المكافئة لليود المتبقي هي

$$n_{\text{I}_2,\text{remaining}} = \frac{n_{\text{thio},2}}{2} = 1.2757635 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

يعطي الفرق كمية الجلوكوز في الحصة الحجمية:

$$\begin{aligned} n_{\text{glucose}} &= 4.506 \times 10^{-4} - 1.2757635 \times 10^{-4} \\ &= 3.2302365 \times 10^{-4} \text{ mol}. \end{aligned}$$

وعليه،

$$\rho_{\text{glucose}} = \frac{(3.2302365 \times 10^{-4})(180.16)}{0.01000} = 5.819594 \text{ g dm}^{-3},$$

إذن

$$\boxed{\rho_{\text{glucose}} = 5.820 \text{ g dm}^{-3}}.$$

وباستخدام القيمة الكلية غير المدوّرة من 5.3،

$$\rho_{\text{fructose}} = 12.5863505 - 5.8195941 = 6.7667564 \text{ g dm}^{-3},$$

ومن ثم

$$\boxed{\rho_{\text{fructose}} = 6.767 \text{ g dm}^{-3}}.$$

5.6 — وحدات بدائل الخبز

كتلة السكر في كوب واحد هي

$$m = (12.58635 \text{ g dm}^{-3})(0.200 \text{ dm}^3) = 2.51727 \text{ g}.$$

إذن،

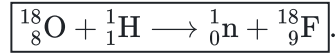
$$N_{\text{BEU}} = \frac{2.51727 \text{ g}}{12 \text{ g BEU}^{-1}} = 0.209773 \text{ BEU}.$$

$$\boxed{N_{\text{BEU}} \approx 0.210 \text{ BEU}}$$

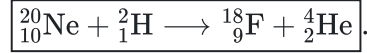
5.7 — التفاعلات النووية

يجب أن يُحَفَظَ كُلُّ من العدد الكتلي A والعدد الذري Z . ويُكْتَب الديوترون، الممثّل في الشكل بالرمز ${}^2_1\text{D}$ ، أدناه بالرمز ${}^2_1\text{H}$.

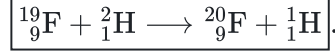
(a) للجسيم الناقص $A = 18 + 1 - 18 = 1$ و $Z = 8 + 1 - 9 = 0$ ، مما يحدده بوصفه نيوترونًا:



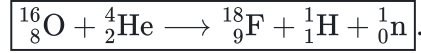
(b) لنواة الهدف الناقصة $A = 18 + 4 - 2 = 20$ و $Z = 9 + 2 - 1 = 10$ ، مما يحددها بوصفها نيون-20:



(c) للجسيم الناقص $A = 19 + 2 - 20 = 1$ و $Z = 9 + 1 - 9 = 1$ ، مما يحدده بوصفه بروتونًا:



(d) للجسيم القاذف الناقص $A = 18 + 1 + 1 - 16 = 4$ و $Z = 9 + 1 - 8 = 2$ ، مما يحدده بوصفه جسيم ألفا:



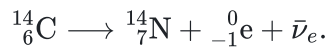
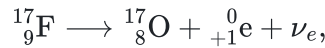
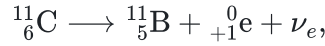
5.8 — أنماط الاضمحلال

يمكن للنواة الغنية بالنيوترونات أن تخفض نسبة النيوترونات إلى البروتونات فيها باضمحلال β^- ، الذي يحول نيوترونًا إلى بروتون. ويمكن للنواة الغنية بالبروتونات أن تزيد هذه النسبة باضمحلال β^+ ، الذي يحول بروتونًا إلى نيوترون.

تشمل نظائر الكربون المستقرة ^{12}C و ^{13}C ، وتبلغ نسبتا النيوترونات إلى البروتونات فيهما 1 و 7/6. أما الفلور المستقر فهو ^{19}F ، ونسبته 10/9.

النواة	Z	N	N/Z	المقارنة بالنظير المستقر أو النظائر المستقرة	الاضمحلال
^{11}C	6	5	5/6	غنية بالبروتونات	β^+
^{20}F	9	11	11/9	غنية بالنيوترونات	β^-
^{17}F	9	8	8/9	غنية بالبروتونات	β^+
^{14}C	6	8	8/6	غنية بالنيوترونات	β^-

المعادلات النووية المقابلة، التي تتضمن نيوتريونات إلكترونية أو نيوتريونات إلكترونية مضادة، هي



5.9 — الكسر الكتلي لماء الأكسجين-18

لنضع

$$r = \frac{n(\text{H}_2^{18}\text{O})}{n(\text{H}_2^{16}\text{O})}.$$

عند التشعيع لفترة قصيرة، وباعتبار مردودي التفاعلين المذكورين يصفان أعداد النوى الناتجة،

$$\frac{N_{18}(0)}{N_{17}(0)} = 144.7 r.$$

النشاط الإشعاعي هو $A = \lambda N$. ولذلك، مباشرة بعد التشعيع،

$$\frac{A_{18}(0)}{A_{17}(0)} = \frac{\lambda_{18}}{\lambda_{17}} 144.7 r.$$

بعد زمن t ،

$$\frac{A_{18}(t)}{A_{17}(t)} = \frac{\lambda_{18}}{\lambda_{17}} 144.7 r e^{(\lambda_{17} - \lambda_{18})t}.$$

وباستخدام الدقائق في جميع الحسابات،

$$\lambda_{18} = \frac{\ln 2}{109.7} = 0.00631857 \text{ min}^{-1},$$

$$\lambda_{17} = \frac{\ln 2}{65/60} = 0.639828 \text{ min}^{-1}.$$

عند $t = 5.00 \text{ min}$

$$e^{(\lambda_{17}-\lambda_{18})t} = 23.7492.$$

إذن كانت نسبة النشاطين الإشعاعيين عند نهاية التشعيع

$$\frac{A_{18}(0)}{A_{17}(0)} = \frac{10^5}{23.7492} = 4210.67.$$

يتطلب تحويل نسبة النشاطين الإشعاعيين هذه إلى النسبة المولية في الهدف استخدام نسبة ثابتي الاضمحلال:

$$\begin{aligned} r &= \frac{4210.67}{144.7} \frac{\lambda_{17}}{\lambda_{18}} \\ &= \frac{4210.67}{144.7} \frac{109.7}{65/60} \\ &= 2946.64. \end{aligned}$$

الكسر المولي المقابل هو

$$x(\text{H}_2^{18}\text{O}) = \frac{r}{r+1} = 0.9996607.$$

وباستخدام الكتلتين الموليتين التقريبيتين للماء المحتوي على كل من النظيرين، وهما 20 و 18 g mol^{-1} ،

$$\begin{aligned} w(\text{H}_2^{18}\text{O}) &= \frac{20r}{20r+18} \\ &= \frac{20(2946.64)}{20(2946.64)+18} \\ &= 0.9996947. \end{aligned}$$

$$\boxed{w(\text{H}_2^{18}\text{O}) \approx 99.97\%}$$

العامل $\lambda_{18}/\lambda_{17}$ ضروري هنا: فالأعداد المتساوية من النويدتين المشعّتين لن تكون لها أنشطة إشعاعية متساوية.

5.10 — مردود الوسم المصحّح للاضمحلال

يجب مقارنة النشاط الإشعاعي الابتدائي ونشاط الناتج عند الزمن نفسه. وفي غياب أي فقد كيميائي، سيكون النشاط الإشعاعي للعينة الابتدائية

$$\begin{aligned} A_{\text{available}}(3.5) &= 600.0 \cdot 2^{-3.5/109.7} \\ &= 586.8766 \text{ MBq} \end{aligned}$$

عند نهاية الاصطناع.

ولذلك، فإن الكسر المُدمَج في FDG هو

$$Y = \frac{528.2}{586.8766} = 0.9000188.$$

$$\boxed{Y = 90.0\%}$$

5.11 — النشاط الإشعاعي المتبقي في المريض

يزيل الاضمحلال الفيزيائي والتخلص البيولوجي النوى المشعة من المريض، كلٌّ منهما على نحو مستقل. ولذلك تُجمع ثوابت سرعتيهما من الرتبة الأولى:

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_{\text{physical}} + \lambda_{\text{biological}}.$$

وبصورة مكافئة،

$$\frac{1}{t_{1/2, \text{eff}}} = \frac{1}{109.7} + \frac{1}{120.0},$$

إن

$$t_{1/2, \text{eff}} = 57.3095 \text{ min.}$$

بعد عشر ساعات، أي $t = 600 \text{ min}$ يكون النشاط الإشعاعي المتبقي

$$\begin{aligned} A(t) &= 450.0 \cdot 2^{-600/109.7} \cdot 2^{-600/120.0} \\ &= 450.0 \cdot 2^{-600/57.3095} \\ &= 0.3173879 \text{ MBq.} \end{aligned}$$

$$A(10 \text{ h}) \approx 0.317 \text{ MBq}$$

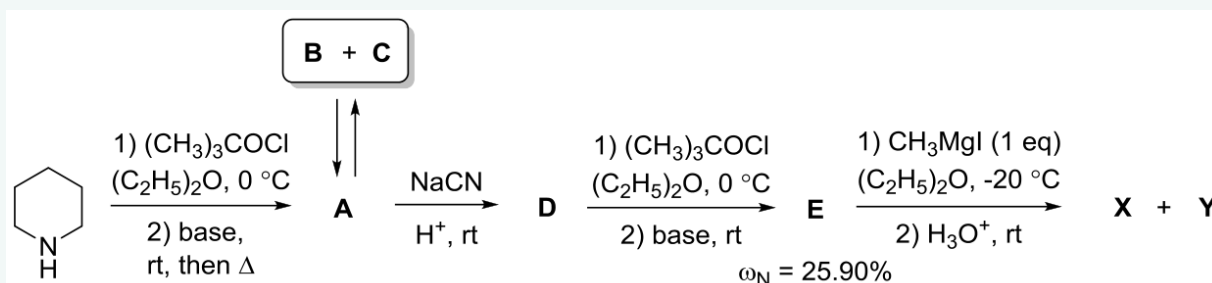
تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 6: الخبز قوام الحياة

عندما تمر بجوار المخبز، تستوقفك رائحة الخبز الطازج الخارج من الفرن. قال بطل إحدى الروايات في مناسبة مماثلة: «إذا قلت لي إن هذا ليس مثاليًا، فأنت عدوي إلى الأبد». جرى التعرف في عام 1969 على المكوّن الرئيسي لنكهة الخبز بوصفه المركب **X**، الذي يوجد في حالة اتزان مع متماكنه التوتومري **Y** بنسبة 2 : 1. وللأسف، فإن كلا الشكلين غير مستقر، وبعد بضع ساعات لا تعود للخبز الرائحة الطيبة نفسها.



حُضِرَ هذا المزيج التوتومري من **X** و **Y** في عام 1993 انطلاقًا من البيبيردين وفق تسلسل التفاعلات الوارد في المخطط 1. ومن الجدير بالذكر أن النسبة الأولية بين **X** و **Y** كانت 1:4؛ وعند ترك المزيج، تغيرت هذه النسبة تدريجيًا حتى بلغت نسبة الاتزان.



المخطط 1.

يوجد المركب **B**، الذي يتميز بمحور تناظر ثلاثي (أي إن الدوران بزاوية 120° ينتج جزيئًا لا يمكن تمييزه عن الجزيء الأصلي)، في حالة اتزان مع متماكنه الفراغي غير المرآتي **C**. ويجري التحول المتبادل بين هذين الشكلين عبر الوسيط **A**، الذي يُعد أيضًا وسيطًا في تكوّن **B** و **C** وكذلك في تحولهما إلى **D**. وللمركبات **A** و **B** و **C** التركيب العنصري نفسه: $w_{\text{H}} = 10.91\%$ ، $w_{\text{C}} = 72.24\%$.

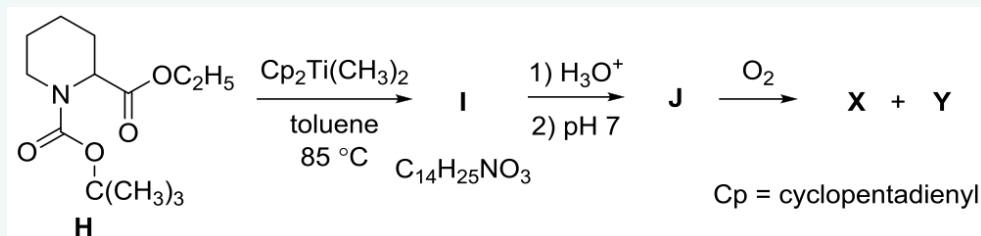
$$w_N = 16.85\%$$

6.1 اكتب الصيغ البنائية للمركبات A - E, X, Y.

لم تؤد معالجة المركب E بمعدن $\text{CH}_3\text{Li} \cdot \text{LiBr}$ في $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ عند 0°C إلى الحصول على الناتجين المستهدفين X و Y. وبدلاً من ذلك، تكون أولاً راسب أصفر F. وأدت المعالجة المائية لهذا الراسب إلى مزيج من المركب E ومتماكبه التوتومري G.

6.2 اكتب الصيغ البنائية للمركبين F و G.

تعتمد طريقة أخرى للحصول على المركب X على استخدام مشتق حمض البيبيكولينيك H. وقد تبين أنه يمكن تحضير X وفق تسلسل التفاعلات المعروض في المخطط 2.



المخطط 2

6.3 اكتب الصيغ البنائية للمركبين I و J.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

6.1 •

المركب	الاسم والبنية
A	1-بيبيريدئين، أو 3,4,5,6-رباعي هيدروبيبيريدئين: <chem>N1=CCCCC1</chem>
B	ثلاثي البيبيريدئين ذو التشكيل المقرون كلياً، وهو الثلاثي الحلقي للمركب A ذو التناظر الثلاثي: <chem>N12[C@H]3CCCCN3[C@H]4CCCCN4[C@H]1CCCC2</chem>
C	ثلاثي البيبيريدئين مع عكس اتجاه ذرة هيدروجين واحدة عند ملتقى الحلقات، وهو المتماكب الفراغي غير المرآتي للمركب B: <chem>N12[C@H]3CCCCN3[C@H]4CCCCN4[C@@H]1CCCC2</chem>
D	بيبيريدين-2-كربونيتريل: <chem>N#CC1CCCCN1</chem>
E	3,4,5,6-رباعي هيدروبيبيريدين-2-كربونيتريل: <chem>N#CC1=NCCCC1</chem>
X	2-أسيتيل-1,4,5,6-رباعي هيدروبيبيريدين، المتماكب التوتومري الإينامي: <chem>CC(=O)C1=CCCCN1</chem>
Y	2-أسيتيل-3,4,5,6-رباعي هيدروبيبيريدين، المتماكب التوتومري الإيميني: <chem>CC(=O)C1=NCCCC1</chem>

6.2 •

المركب	الاسم والبنية
F	ملح الليثيوم ل-2-سيانو-1,4,5,6-رباعي هيدروبيبيريدين، ممثلاً بصيغته الرنينية التي تحمل فيها ذرة N الشحنة السالبة: <chem>1C(C#N)=CCCC1[-N] . [+Li]</chem>
G	1,4,5,6-رباعي هيدروبيبيريدين-2-كربونيتريل: <chem>N#CC1=CCCCN1</chem>

6.3 •

المركب	الاسم والبنية
ا	2-(1-إيثوكسي إيثينيل)ببيريدين-1-كربوكسيلاات ثالتي البوتيل: <chem>C=C(OCC)C1CCCCN1C(=O)OC(C)(C)C</chem>
ج	2-أسيتيل ببيريدين، أو 1-(ببيريدين-2-يل)إيثان-1-ون: <chem>CC(=O)C1CCCCN1</chem>

في **B**، تقع ذرات الهيدروجين الثلاث المرتبطة بذرات الكربون عند ملتقيات الحلقات على الوجه نفسه من الحلقة المركزية. أما في **C**، فتقع اثنتان منها على أحد الوجهين، والثالثة على الوجه المقابل. وتحدد صيغ SMILES تشكيلات نسبية تمثيلية. يُحصل على **D** في صورة مزيج راسيمي. ولم يُحدد أي تشكيل مطلق للمادة الابتدائية **H**، ولذلك لا يُعين أي تشكيل مطلق لـ **I** أو **J**.

الحل

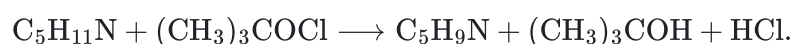
6.1 — تعيين A-E و X و Y

نحدد أولاً الصيغة الأولية المشتركة بين **A** و **B** و **C**. باستخدام عينة كتلتها 100 g والكتل المولية الذرية المتعارف عليها،

$$n_C : n_H : n_N = \frac{72.24}{12.011} : \frac{10.91}{1.008} : \frac{16.85}{14.007} \approx 6.015 : 10.82 : 1.203 \approx 5 : 9 : 1.$$

إذن صيغتها الأولية المشتركة هي C_5H_9N .

للببيريدين، $N1CCCCC1$ ، الصيغة $C_5H_{11}N$. وتعطي معالجته بهيبوكلوريت ثالتي البوتيل، CC(C)(C)OC1، أولاً **N-كلوروببيريدين**، $C1N1CCCCC1$. ثم يؤدي الحذف المحفّز بقاعدة إلى الإيمين الحلقي **A**، مع فقد ذرتي هيدروجين إجمالاً. وتُمثّل المحصلة صورياً بالمعادلة



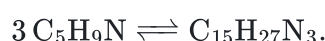
تعادل القاعدة كلوريد الهيدروجين الممثل في هذه المعادلة. ومن ثم فإن **A** هو **1-ببيريدين**.

درجة عدم إشباعه هي

$$DBE = \frac{2(5) + 2 + 1 - 9}{2} = 2,$$

وتُعزى إلى حلقة واحدة ورابطة إيمينية مزدوجة واحدة.

تكوّن **B** و **C** و **كيميائهما الفراغية**. تخضع ثلاثة جزيئات من **A** لتفاعل تثليث حلقي عكوس:



تتحول الروابط الإيمينية المزدوجة الثلاث إلى روابط أحادية، وتُغلق ثلاث روابط جديدة بين الكربون والنيتروجين، تتكون بين الجزيئات، حلقة مركزية سداسية الأعضاء. وتتناوب ذرات النيتروجين والكربون في هذه الحلقة. وكل ضلع من أضلاع $N-CH$ المتناوبة هو أيضاً جزء من حلقة ببيريدين يُكملها جسر من أربع مجموعات ميثيلين.

تغير عملية الإضافة هذه الصيغة الجزيئية، لكنها تُبقي النسب المئوية للعناصر ثابتة.

لرسم الناتجين بدقة:

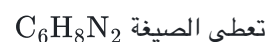
- ارسم الحلقة المركزية بحيث تتناوب فيها ذرات **N** ومجموعات **CH**، وأضف الجسور الثلاثة، التي يتألف كل منها من أربع مجموعات ميثيلين، عبر أضلاع $N-CH$ المتناوبة.
- في **B**، ارسم روابط $C-H$ المركزية الثلاث جميعها على هيئة أسافين. وترتبط الوحدات الثلاث المتماثلة بعضها ببعض بدوران بزاوية 120° .
- في **C**، اعكس اتجاه إحدى روابط $C-H$ هذه بتمثيلها برابطة متقطعة. وينتج عن ذلك المتماكب الفراغي غير المرآتي المطلوب ويزول التناظر الثلاثي.

ترمز صيغ SMILES الفراغية الواردة في الإجابات هذه التشكيلات النسبية؛ وهي لا تفرض هيئة كرسي معينة.

تكوّن **D**. يضاف السيانيد إلى ذرة الكربون الإلكتروليفية في الإيمين المبرتن **A**. وتعطي الإضافة الصافية لسيانيد الهيدروجين عبر رابطة الإيمينية ببيريدين-2-كربونيتريل، **D**:



تكوّن E. تؤدي إعادة تسلسل الكلورة عند N ثم الحذف على D إلى نزع هيدروجين N-H والهيدروجين المرتبط بذرة الكربون الحاملة لمجموعة السيانو. والنتاج هو E، الذي يحتوي على رابطة إيمينية بين N1 وC2:



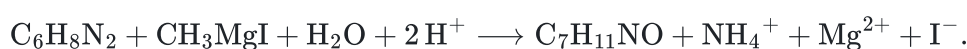
$$M_{\text{E}} = 6(12.011) + 8(1.008) + 2(14.007) = 108.144 \text{ g mol}^{-1},$$

ومن ثم

$$w_{\text{N}} = \frac{28.014 \text{ g mol}^{-1}}{108.144 \text{ g mol}^{-1}} \times 100\% = 25.90\%,$$

وهو ما يتفق مع المخطط 1.

تكوّن X وY وتعيينهما. يضيف مكافئ واحد من يوديد ميثيل المغنيسيوم مجموعة ميثيل إلى كربون النتريل. ويحوّل التحلل المائي الحمضي المجموعة الناتجة المحتوية على النيتروجين إلى مجموعة أستيّل. والمعادلة الصافية الموزونة لهذه الاضافة والمعالجة الحمضية هي



يحتفظ الناتج العضوي المباشر بالرابطة الایمننة فی الحلقة، ولذلك فهو Y، أي 2-أستیل-3,4,5,6-رباعي هیدروپیریدین.

ينتج عن انتقال بروتون من C3 إلى النيتروجين، مصحوباً بانتقال الرابطة المزدوجة من N1-C2 إلى C2-C3، المركب **X**، أي **2-أسيتيل-1,4,5,6-رباعي هيدروبيريدين**. ولكليهما الصيغة $C_7H_{11}NO$.

تتفق الوفرة الأكبر لـ Y في البداية مع تكوّنه مباشرة من E :

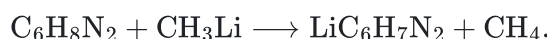
$$(X : Y)_{\text{آب}} = 1 : 4.$$

يزيد اتران الايمن-الايمنم اللاحق كمية X حتى تصح

$$(X : Y)_{\text{cyl}} = 2 : 1.$$

6.2 — تعيين F و G

يعمل ميثيل الليثيوم بوصفه قاعدة تجاه E، فينزع بروتوناً من C3، المجاور لكريون اليمين:



تكون الشحنة في الأنيون الناتج غير متمركزة. ويمكن كتابة الصيغة الرنينية المساهمة التي تحمل فيها C3 شحنة الكريانون على النحو الآتي



إن نقل الزوج الإلكتروني المنفرد على C3 إلى الرابطة C2–C3، ونقل زوج إلكترونات π في الإيمين إلى النيتروجين، يعطي تمثيل **F** الذي تحمل فيه ذرة N الشحنة السالبة:



إذن **F** هو ملح الليثيوم للمتماكب التوتومري الأيناميني **G**. ولا يغير LiBr المضاف نمط الترابط العضوي هذا.

أثناء المعالجة المائية، يمكن أن تحدث البرتنة عند أي من طرفي الأنثون ذي الشحنة غير المتمركزة:

- تعيد البرتنة عند **C3** تكوين الإيمين **E**.
- تعطى البرتنة عند **N1** الانيامن **G**، أي **1,4,5,6**-رباعي هيدروبيريدين-**2**-كربونيتريل.

لكل من المتماكين التوتوم بين العضوين، تكون معادلة المعالجة الموزونة على مستوى الصنف



تحدد صيغة SMILES الأيونية تركيب ملح الليثيوم والترابط العضوي فيه. وهي لا تحدد تناسق الليثيوم أو تجمعها في الراسب.

6.3 — تعيين اول

المادة الابتدائية **H** هي **N-Boc-بيبيكولينات الإيثيل**:



يُجري كاشف التيتانوسين في المخطط 2 تفاعل المثيلة لبيتاسيس على كربونيل الإستر في السلسلة الجانبية. وهو يستبدل أكسجين ذلك الكربونيل بمجموعة ميثيلين طرفية، مع الإبقاء على مجموعة الإيثوكسي على ذرة الكربون نفسها.

وبناءً على ذلك، يحتوي **I** على المستبدل



عند **C2** من حلقة البيبيردين المحمية بمجموعة **N-Boc**. وهو **2-(1-إيثوكسي إيثينيل)بيبيردين-1-كربوكسيلات ثالثي البوتيل**.

تتيح الصيغة تحققاً مستقلاً: فاستبدال ذرة أكسجين واحدة في **H**، $C_{13}H_{23}NO_4$ ، بمجموعة CH_2 يعطي بالضبط الصيغة المذكورة



للمعالجة بالحمض نتيجتان:

1. ينتج التحلل المائي لإيثر الإينول كيتون الميثيل.
2. تؤدي إزالة مجموعة الحماية **Boc** إلى تحرير الأمين الثانوي.

بعد ضبط pH كما هو مذكور، تكون البنية الناتجة هي **J**، أي **2-أسيثيل بيبيريدن**.

المعادلة الصافية الموزونة للتحلل المائي وإزالة **Boc**، مع تمثيل الناتج العضوي النهائي في صورة قاعدته الحرة، هي



النواتج الثانوية المحتوية على الكربون هي الإيثانول، CCO ؛ وثاني أكسيد الكربون، $O=C=O$ ؛ و-2-ميثيل بروبين، $C=C(C)C$.

أخيراً، يؤكسد الأكسجين الكيتون الأميني الثانوي **J** إلى الإيمين الحلقي **Y** بنزع هيدروجين **N-H** وهيدروجين **C2**. ونصف تفاعل أكسدة الركيكة الموزون هو



يخضع **Y** الناتج للتحول التوتومري بين الإيمين والإينامين المثبت في الجزء 6.1، فيعطي مزيج **X** و **Y**.

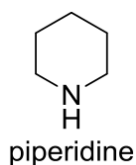
تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.

المسألة 7: ليس بالخبز وحده

يُسمّى الرمان في أذربيجان، المشهورة بخضرواتها، «ملك الفواكه جميعها». ويُكرّم الرمان في أديان مختلفة بوصفه «ثمرة من الجنة»، ورمزاً للصالح والثروة والأمل في الحياة الأبدية.

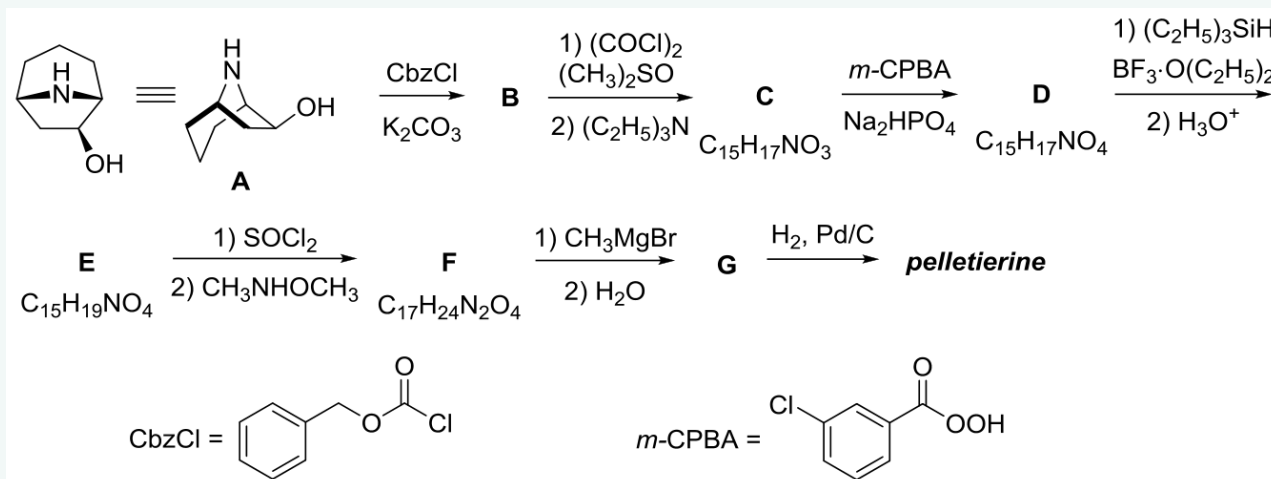


في عام 1878، عُزل القلويد **بيليتيرين** من لحاء شجرة الرمان (*Punica granatum* L., *Lythraceae*). ويستخدم هذا القلويد تقليدياً دواءً طارداً للديدان. وقد اقترحت في البداية البنية X_W (3-بيبيردين-2-يل)بروبانال) للبيليتيرين على نحو خاطئ، ولكن من المقبول الآن أن البيليتيرين الطبيعي هو (S)-1-(بيبيردين-2-يل)بروبان-2-ون (X_S).



7.1 اكتب الصيغ البنائية لكل من X_S و X_W (مع بيان المعلومات الكيميائية الفراغية للأخير).

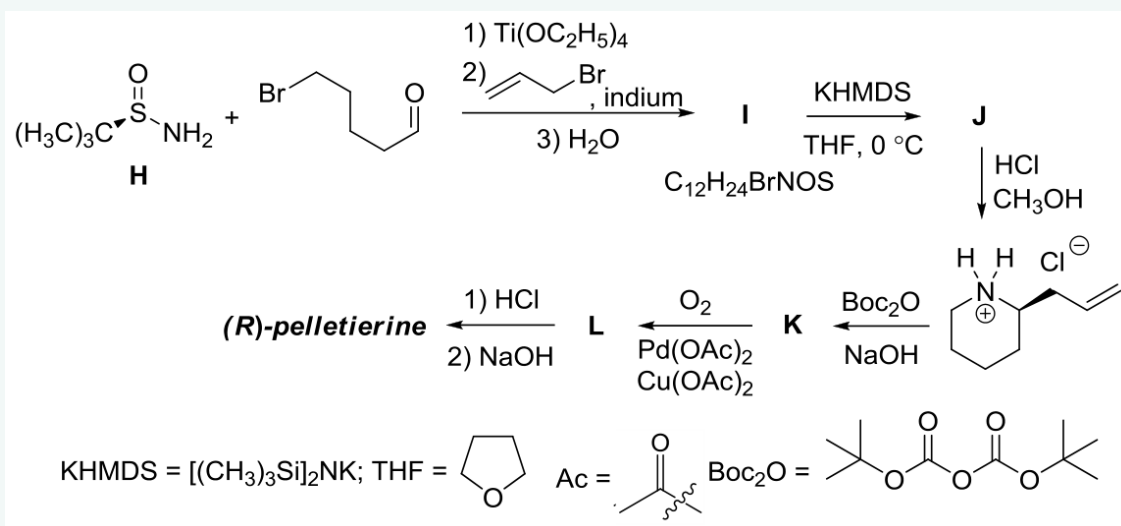
وُصف مؤخراً اصطناع البيليتيرين الطبيعي (X_S) اعتماداً على تحويل النورتروبانول **A**.



7.2 اكتب الصيغ البنائية للمركبات **B - G** مع بيان المعلومات الكيميائية الفراغية.

7.3 استُخدم النورتروبانول **A** في هذا التفاعل على هيئة متماكب فراغي واحد. كم متماكباً فراغياً يمكن أن يوجد للمركب **A** (بما في ذلك **A**)؟ أهمل كيرالية النيتروجين.

اصطنع المتماكب المرآتي لـ X_S باستخدام ثلاثي-بيوتان سلفيناميد الكيرالي (**H**):



7.4 اكتب الصيغ البنائية للمركبات **I - L** مع بيان المعلومات الكيميائية الفراغية.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

يعني Cbz بنزيل أوكسي كربونيل، ويعني Boc ثلاثي-بيوتوكسي كربونيل. ويشير الواصف R_S إلى تشكيل R عند الكبريت.

7.1 •

المركب	الاسم	SMILES
X_W	3-(بيبيردين-2-يل)بروبانال؛ الكيمياء الفراغية غير محددة	<chem>O=CCCC1CCCCN1</chem>
X_S	1-(S)-(بيبيردين-2-يل)بروبان-2-ون، البيليتيرين الطبيعي	<chem>CC(=O)C[C@H]1CCCCN1</chem>

7.2 •

المركب	الاسم	SMILES المتماكية
B	(1S,5R,6S)-6-هيدروكسي-8-أزاثائي سيكلو[3.2.1]أوكتان-8-كربوكسيلات البنزيل	<chem>O=C(OCc1ccccc1)N1[C@H]2CCC[C@@H]1[C@H](O)C2</chem>
C	(1S,5R)-6-أوكسو-8-أزاثائي سيكلو[3.2.1]أوكتان-8-كربوكسيلات البنزيل	<chem>O=C(OCc1ccccc1)N1[C@H]2CCC[C@H]1C(=O)C2</chem>
D	(1S,5S)-3-أوكسو-2-أوكسا-9-أزاثائي سيكلو[3.3.1]نونان-9-كربوكسيلات البنزيل	<chem>O=C(OCc1ccccc1)N1[C@H]2CCC[C@H]1OC(=O)C2</chem>
E	حمض 2-[(2S)-1-بنزيل أوكسي كربونيل]بيبيردين-2-يل[الأسيتيك]	<chem>O=C(O)C[C@H]1CCCCN1C(=O)OCc1ccccc1</chem>
F	N-ميثوكسي-N-ميثيل-2-[(2S)-1-بنزيل أوكسي كربونيل]بيبيردين-2-يل[أسيتاميد، أميد واينرب للمركب E]	<chem>CN(OC)C(=O)C[C@H]1CCCCN1C(=O)OCc1ccccc1</chem>
G	(2S)-2-(2-أوكسوبرويل)بيبيردين-1-كربوكسيلات البنزيل، N-Cbz-(S)-بيليتيرين	<chem>CC(=O)C[C@H]1CCCCN1C(=O)OCc1ccccc1</chem>

7.3 • توجد أربعة تماكبات فراغية، تشكل زوجين من التماكبات المرآتية.

7.4 •

المركب	الاسم	SMILES المتماكية
I	(R _S)-N-(4R)-8-بروموأوكت-1-ين-4-يل-2-ميثيل بروبان-2-سلفيناميد	<chem>C=CC[C@H](CCCCBr)N[S@](=O)C(C)(C)C</chem>
J	(2R, R _S)-2-أل-1-(ثالثي-بيوتيل سلفينيل)بيبيردين	<chem>C=CC[C@H]1CCCCN1[S@](=O)C(C)(C)C</chem>
K	(2R)-2-(بروب-2-ين-1-يل)بيبيردين-1-كربوكسيلات ثالثي-البيوتيل	<chem>C=CC[C@H]1CCCCN1C(=O)OC(C)(C)C</chem>
L	(2R)-2-(2-أوكسوبرويل)بيبيردين-1-كربوكسيلات ثالثي-البيوتيل، N-Boc-(R)-بيليتيرين	<chem>CC(=O)C[C@H]1CCCCN1C(=O)OC(C)(C)C</chem>

الحل

7.1 — البنيتان المقترحة والفعلية

في X_W ، ترتبط ذرة الكربون 3 في البروبانال بذرة الكربون 2 في الببييردين. ومن ثم فإن المستبدل على حلقة الببييردين هو $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$. ولم يُحدد تشكيل ذرة الكربون المولدة للتصاوغ الفراغي في الحلقة.

في X_S ، ترتبط ذرة الكربون 1 في البروبان-2-ون بذرة الكربون 2 في الببييردين. ولذلك تكون سلسلته الجانبية $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$.

عند ذرة الكربون المولدة للتصاوغ الفراغي في X_S ، تكون الأولويات وفق قواعد CIP كما يلي:
الهيدروجين > كربون الميثيلين في الحلقة > كربون السلسلة الجانبية > النيتروجين.

يتعادل المستبدلان الكربونيان في البداية، لكن مسار السلسلة الجانبية يصل إلى ذرات أكسجين الكربونيل قبل أن يصل مسار الحلقة إلى أي ذرة متغايرة. وللبيليتيرين الطبيعي التشكيل المحدد *S*، المرّمز في CC(=O)C[C@H]1CCCCN1.

7.2 — تحديد هوية B-G

للمركبات **A-C**، استخدم ترقيم النورتروبان: رأسا الجسر هما *C1* و *C5*، ويشغل النيتروجين الموضع 8، ويمتد الجسر الكربوني الأقصر على المسار *C1-C7-C6-C5*. والكحول الابتدائي **A** هو (1*S*,5*R*,6*S*)-8-أزائثاني سيكلو[3.2.1]أوكتان-6-ول، C2(O)[C@H]1[C@@H]2CCC[C@H]1.

B → A: حماية النيتروجين.

يحوّل كلوروفورمات البنزيل، O=C(C1)OCC1CCCCC1، الأمين الثانوي إلى كربامات *Cbz* المقابلة له. وتعادل كربونات البوتاسيوم الحمض المتكوّن. وتبقى مجموعة الكحول سليمة، وتُحفظ التشكيلات عند ذرات الكربون الثلاث جميعها.

إذن **B** هو مشتق *N-Cbz* للمركب **A**.

C → B: أكسدة سويرن.

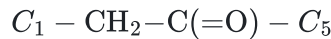
يؤكسد مزيج كلوريد الأوكساليك وثنائي ميثيل السلفوكسيد وثلاثي إيثيل الأمين الكحول الثانوي إلى كيتون.

تصبح هندسة *C6* مثلثية مستوية، ولذلك يزول مركزها الفراغي. وتبقى التشكيلات عند *C1* و *C5* دون تغيير. ويؤدي فقدان ذرتي هيدروجين إلى الصيغة المذكورة C15H17NO3.

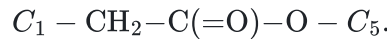
D → C: أكسدة باير-فيلغر.

يُدرج الحمض فوق الأكسجيني ذرة أكسجين في رابطة مجاورة للكيتون. وتهاجر ذرة رأس الجسر *C5* المرتبطة بالنيتروجين تفضيلًا مقارنةً بذرة كربون الميثيلين المنافسة *C7*.

وبناءً على ذلك، يتغير الجسر القصير من



إلى



وينتج عن ذلك اللاكتون ثنائي الحلقة **D** ذو الحلقة الموسّعة، وصيغته C15H17NO4.

تحدث الهجرة مع الاحتفاظ بالتشكيل الفراغي عند ذرة الكربون المهاجرة. ويتغير واصفها وفق قواعد CIP لأن إدراج الأكسجين يغيّر ترتيب الأولويات؛ وهذا لا يمثل انقلابًا في التشكيل. ووفق ترقيم النظام ثنائي الحلقة الموسّع، يكون تشكيل **D** هو (1*S*, 5*S*).

E → D: الفتح الاختزالي لجسر اللاكتون.

يحتوي اللاكتون على ذرة كربون مرتبطة بكل من النيتروجين والأكسجين، وهي *C5* السابقة. ويؤدي التنشيط بحمض لويس، المتبوع بنقل الهيدريد، إلى استبدال رابطة كربون-هيدروجين برابطة الكربون-الأكسجين عند هذه الذرة.

ينفتح الجسر، وتنتج المعالجة المائية اللاحقة الحمض الكربوكسيلي. وتصبح *C5* السابقة مجموعة ميثيلين، بينما تبقى *C1* السابقة مولدة للتصاوغ الفراغي. ويكون تشكيلها *S*.

ولذلك يكون الناتج هو **E**، مشتق حمض (S)-بيبيردين-2-أسيتيك المحمي بمجموعة *N-Cbz*. ويعبرّ التغير



عن تغير صيغة الركيزة: تُضاف ذرتا هيدروجين في المحصلة.

F → E: تكوين أميد واينرب.

ينشّط كلوريد الثيونيل الحمض الكربوكسيلي بتحويله إلى كلوريد الحمض المقابل. ثم ينتج التفاعل مع *N,O*-ثنائي ميثيل هيدروكسيل أمين، *CNOC*، الأميد *N*-ميثوكسي-*N*-ميثيلي **F**.

تصبح السلسلة الجانبية -CH2-C(=O)-N(CH3)-OCH3. وصيغته هي C17H24N2O4، بما يتطابق مع المسألة. ويظل تشكيل المركز الفراغي في الحلقة *S*.

F → G: التكوين الانتقائي لـ كيتون الميثيل.

يضيف بروميد ميثيل المغنيسيوم مجموعة ميثيل إلى كربونيل أميد واينرب. ويثبت تناسق المغنيسيوم مع ذرتي الأكسجين وسيطاً مخلياً خماسي الحلقة. ويمنع ذلك تحرر الكيتون، ومن ثم حدوث إضافة أخرى إليه، قبل المعالجة المائية اللاحقة.

ينتج التحلل المائي السلسلة الجانبية $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$. ومن ثم فإن **G** هو N-Cbz-(S)-بيليتينين.

G → X_S: إزالة Cbz.

يزيل التحلل الهيدروجيني كربامات البنزيل دون تغيير المركز الفراغي الكربوني. والمعادلة الإجمالية الموزونة هي



النواتج هي البيليتينين الطبيعي X_S ، والتولوين (C₆H₅CH₃)، وثاني أكسيد الكربون (O=C=O).

تتفق صيغ **C** و **D** و **E** و **F**، المستنتجة بصورة مستقلة من البنى، مع الصيغ الأربع جميعها المطبوعة في المخطط.

7.3 — عدد المتماكبات الفراغية للمركب A

بإهمال كيرالية النيتروجين، يحتوي **A** على ثلاث ذرات كربون مؤلدة للتصاوغ الفراغي: C1 و C5 و C6. لكن تشكيلي رأسى الجسر لا يمكن أن يتغيرا بصورة مستقلة: إذ تقيّد الجسور القصيرة تشكيلهما النسبي.

يوجد تشكيلان مسموحان لرأسى الجسر، ولكلٍّ منهما تشكيلان عند ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الكحول:

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

بالنسبة إلى هيكل 8-أزائثائي سيكلو[3.2.1]أوكتان-6-ول، تكون هذه المتماكبات كما يلي:

المتماكبات الفراغية	التشكيل
N1[C@H]2CCC[C@@H]1[C@H](O)C2	A ، (1 <i>S</i> , 5 <i>R</i> , 6 <i>S</i>)
N1[C@@H]2CCC[C@H]1[C@H](O)C2	(1 <i>R</i> , 5 <i>S</i> , 6 <i>R</i>)، المتماكب المرآتي للمركب A
N1[C@H]2CCC[C@@H]1[C@H](O)C2	(1 <i>S</i> , 5 <i>R</i> , 6 <i>R</i>)، الإيمير عند C6 للمركب A
N1[C@@H]2CCC[C@H]1[C@H](O)C2	(1 <i>R</i> , 5 <i>S</i> , 6 <i>S</i>)، المتماكب المرآتي لذلك الإيمير

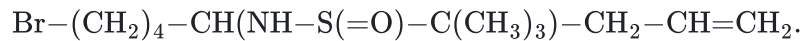
وهكذا تشكل البنى الأربع زوجين من المتماكبات المرآتية. ولا تُعدّ الهيئات التوافقية البديلة متماكبات فراغية إضافية.

7.4 — تحديد هوية I-L

تكوين ا: تكاثف يتبعه إدخال غير متناظر لمجموعة الأليل.

العامل المساعد المرسوم **H** هو (R)-ثالثي-بيوتان سلفيناميد، $\text{CC}(\text{C})(\text{C})[\text{S}](\text{N})=\text{O}$.

يعزّز إيثوكسيد التيتانيوم تكاثفه مع 5-بروموبنتانال، $\text{O}=\text{CCCCCBr}$ ، لتكوين سلفينيمين. وتُدخل إضافة بروميد الأليل، $\text{C}=\text{CCBr}$ ، بوساطة الإنديوم مجموعة الأليل عند ذرة كربون الألاهيد السابقة. وبعد المعالجة اللاحقة، يكون تسلسل اتصال الذرات في **I** كما يلي



تشكيل المركز الفراغي الكربوني هو **R**، ويحتفظ الكبريت بتشكيله **R**. ويمكن أيضاً تحديد تشكيل الكربون مباشرةً من ملح الهيدروكلوريد المرسوم في مرحلة لاحقة في المسألة: فلا التحلّق الذي يتوسط المرحلتين ولا إزالة العامل المساعد يغيّران تشكيل ذرة الكربون تلك.

يعطي عدّ الذرات الصيغة $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{BrNOS}$ ، كما هو مطلوب.

J → I: استبدال داخل الجزيء.

ينزع KHMDs بروتون السلفيناميد. ويهاجم النيتروجين النيوكليوفيلي الناتج ذرة الكربون الطرفية الحاملة للبروم بتفاعل $\text{S}_{\text{N}}2$ داخل الجزيء.

تحتوي الحلقة على النيتروجين، وذرة الكربون المؤلدة للتصاوغ الفراغي، وأربع مجموعات ميثيلين: أي إنها حلقة بيبيريدين سداسية الأعضاء. ويحدث الاستبدال عند ذرة كربون ميثيلين طرفية غير كيرالية، ولذلك يُحفظ تشكيل المركز الكربوني الموجود **R**. ويحتفظ الكبريت أيضاً بتشكيله.

ومن ثم فإن **J** هو (R)-2-أليل بيبيريدين المحمي بمجموعة N-ثالثي-بيوتيل سلفينيل.

K → J: تبديل مجموعات حماية النيتروجين.

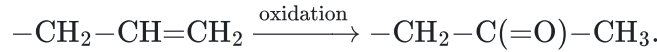
يشطر حمض الهيدروكلوريك في الميثانول رابطة النيتروجين-الكبريت. وينتج عنه كلوريد (2R)-2-أليل بيبيريدينوم المرسوم،

$$.C=CC[C@H]1CCCC[NH2+]1.[C1-]$$

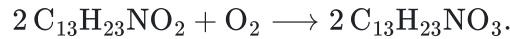
تحرّر القاعدة الأمين، ويدخل ثنائي كربونات ثنائي-الثي-البيوتيل الحماية بمجموعة Boc، لينتج **K**. ويظل تشكيل المركز الفراغي الكربوني *R*.

L → K: أكسدة فاكر.

يؤكسد نظام البلاديوم/النحاس الألكين الطرفي إلى كيتون ميثيلي:



ومن ثم فإن **L** هو N-Boc-(R)-بيليتيرين. ومعادلة الأكسدة الصافية الموزونة، باستخدام الأكسجين مؤكسداً نهائياً، هي



لا تكسر أي رابطة عند ذرة الكربون المولدة للتصاوغ الفراغي في الحلقة، ولذلك يبقى تشكيلها *R*.

أخيراً، يزيل حمض الهيدروكلوريك الحماية بمجموعة Boc، ويحرّر هيدروكسيد الصوديوم (**R**)-بيليتيرين، (R)-1-(ببييريدين-2-يل)بروبان-2-ون، $CC(=O)C[C@H]1CCCCN1$. وهذا هو المتماكب المرآتي لـ *X_S* الطبيعي.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظّمون.

المسألة 8: النفط من أجل الحياة والحياة بعد النفط

تشتهر أذربيجان بحقولها الشاسعة من النفط والغاز. أُجريت أول عملية حفر لاستخراج النفط في بيبّي هيبّيت عام 1846، أي قبل 13 عاماً من إنشاء أول بئر نفط تجارية في بنسلفانيا (الولايات المتحدة الأمريكية). ويُعدّ هذا التاريخ البارز في تاريخ أذربيجان نقطة انطلاق صناعة النفط الحديثة، القطاع الرائد في الاقتصاد العالمي اليوم.



يجري حالياً تطوير إنتاج النفط في أذربيجان على اليابسة وفي مناطق الجرف القاري البحرية. وعلى الرغم من اتخاذ احتياطات صارمة، يظل خطر تلوث البيئة بالهيدروكربونات قائماً أثناء إنتاج النفط ونقله ومعالجته. سنتناول في هذه المسألة تقنيات متنوعة لتنظيف الانسكابات النفطية والسماط الخاصة للمسارات الأيضية ذات الصلة.

يُعدّ استخدام المذيبات المركّبة (المشتتات)، التي تؤدي إلى احتواء الانسكابات النفطية البحرية، من أكثر أساليب التنظيف الواعدة. والمادة العضوية **X** (تبلغ النسبة الكتلية لـ H فيها 11.94 %) مكوّن نموذجي لهذه المشتتات. وتُثار نقاشات حادة حول مأمونية **X** للإنسان. أما **X1** (تبلغ النسبة الكتلية للكربون فيها 54.53 %)، فتتألف من ثلاثة عناصر وتُطرح مع البول، وهي المستقلب الرئيسي للمادة **X** لدى الإنسان. وتشكل أعداد ذرات العناصر المختلفة في **X1** ثلاثة حدود متتالية في متتالية هندسية (n, nq, nq^2) ، ولا يتجاوز مجموع هذه الأعداد 25.

8.1 حدّد العلاقة بين عدديّ ذرات الكربون والأكسجين في **X1** (ضع علامة في خانة الخيار الصحيح).

المعطيات غير كافية	$n(C) = n(O)$	$n(C) < n(O)$	$n(C) > n(O)$
☐	☐	☐	☐

8.2 استنتج الصيغة الأولية للمادة **X1** (فيما يلي، بيّن دائماً خطوات عملك حيثما طُلب ذلك). واحرص على إثبات الإجابة بالحسابات.

يحدث التحول الحيوي للمادة **X** إلى **X1** في خطوتين محفّزتين إنزيمياً، وفق معادلتَي التفاعل الموزونتين الآتيتين (NADH و NAD^+) هما صورتان المؤكسدة والمختزلة لثنائي نوكليويتيد النيكوتيناميد والأدينين، على الترتيب):



8.3 استنتج الصيغة الجزيئية للمادة **X**.

يُحفّز أحد التحولات الأيضية الثانوية للمادة **X** بواسطة إنزيم أحادي الأكسجيناز المعتمد على السيتوكروم P450. ويؤدي هذا التفاعل إلى مركبين هما **X2** (تبلغ النسبتان الكتلتان للأكسجين والهيدروجين فيه 51.56 % و 9.74 %، على الترتيب) و **X3**.

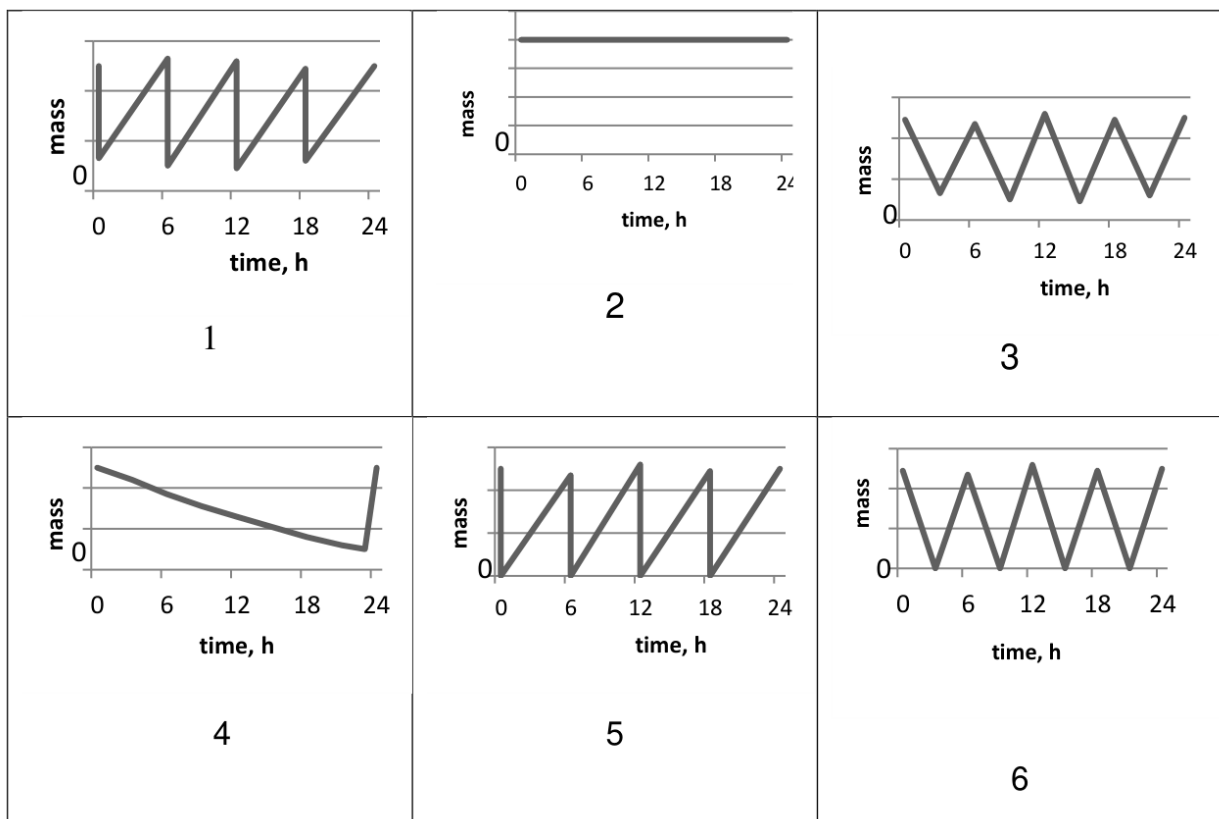
8.4 استنتج الصيغة الجزيئية للمادة **X2** وارسم بنيتها.

تحتوي **X** على ذرات كربون أولية وثنائية فقط. وتحتوي **X0** و **X3** على مجموعة وظيفية مشتركة.

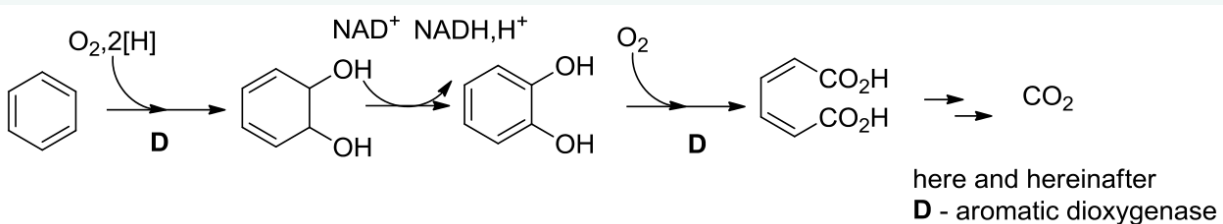
8.5 ارسم الصيغ البنائية للمواد **X** و **X1** و **X3**.

في دراسة طبية، تبين أن العاملين الذين يتعرضون باستمرار لمذيبات قائمة على **X** دون حماية مناسبة لديهم تركيز ثابت من **X** في الدم.

8.6 تُطرح **X1** مع البول. اختر الرسم البياني الذي يمثل كتلة **X1** الموجودة في جسم أحد المتطوعين المشاركين في هذه التجربة على مدار اليوم. اكتب رقم الرسم البياني الصحيح.



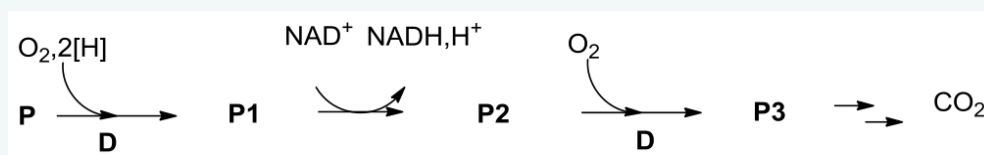
يُعدّ استخدام أنواع مختلفة من البكتيريا أيضاً وسيلة واعدة لإزالة الملوثات الهيدروكربونية (حتى العطرية منها) من مياه البحر والتربة. وفي الظروف الهوائية، يخضع البنزين للتحلل الحيوي على النحو الآتي (الخطوات الثلاث الأولى موزونة):



هنا وفيما يلي

D - إنزيم ثنائي الأكسجيناز للمركبات العطرية

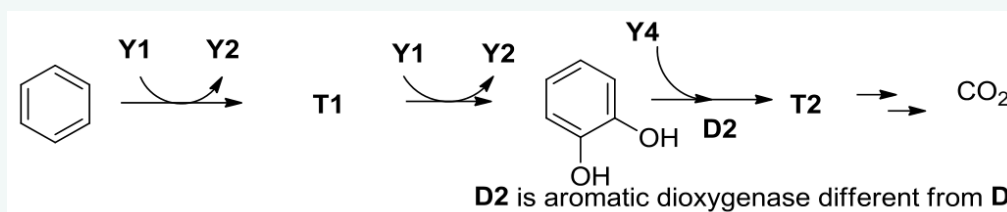
في الظروف نفسها، يخضع هيدروكربون عطري أحادي الحلقة **P** (تبلغ النسبة الكتلية للكربون فيه 91.25 %) للتحويل الآتي (الخطوات الثلاث الأولى موزونة):



يعطي **P3** نتيجة إيجابية في اختبار اليودوفورم. وتتطلب عينة من **P3** كتلتها 100 mg حجمًا قدره 6.41 cm³ من محلول KOH ذي التركيز (c = 0.100 mol dm⁻³) للتعاقل التام.

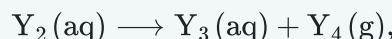
8.7 استنتج بُنى **P-P3**. أعط الصيغة التوتومرية الأكثر استقرارًا للمادة **P3**.

تستطيع الكائنات الحية الدقيقة من جنس *Alicyclophilus* إحداث التحلل الحيوي للهيدروكربونات العطرية حتى في التربة. وتتطلب العملية مستقبلاً مناسباً للإلكترونات، مثل الأنيون غير العضوي **Y1** (الخطوات الثلاث الأولى موزونة).



D2 إنزيم ثنائي الأكسجيناز للمركبات العطرية يختلف عن D

يتفكك الأنيون الوسيط **Y2** إنزيمياً وفق معادلة التفاعل الموزونة:



حيث يتألف كل من **Y3** و **Y4** من ذرات عنصر واحد فقط. ولا يحتوي **T2** على مجموعتين وظيفيتين متماثلتين تحتويان على الأكسجين. ويعطي **T2** راسباً عند معالجته بالمحلول الأمونياكي لـ Ag₂O، في حين لا يعطي **Y3** راسباً.

8.8 استنتج صيغ **Y1-Y4** واكتبها. ارسم بُنى **T1-T2**. أعط الصيغة التوتومرية الأكثر استقرارًا للمادة **T2**.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

8.1: ضع علامة في خانة $n(C) > n(O)$.

8.2: الصيغة الأولية للمادة **X1** هي C_2H_4O .

8.3: الصيغة الجزيئية للمادة **X** هي $C_6H_{14}O_2$.

8.4: **X2** هو إيثان-1,2-ديول (إيثيلين غليكول)، $C_2H_6O_2$ ، $OCCO$.

8.5: **X**: بوتوكسي إيثان-1-ول، $CCCCOCCO$ ؛ **X1**: حمض 2-بوتوكسي الأسيتيك، $CCCCOCC(=O)O$ ؛ **X3**: بوتانال، $CCCC=O$.

8.6: الرسم البياني 1.

8.7: **P**: تولوين، $Cc1ccccc1$ ؛ **P1**: سيس-3-ميثيل سيكلوهكسا-3,5-ديين-1,2-ديول، $O[C@H]1[C@@H]1$ ؛ **P2**: 3-ميثيل بنزين-1,2-ديول (3-ميثيل كاتيكول)، $O=C(C)=CC=C1$ (يُعرض أحد المتماكين المرآتين من النمط سيس)؛ **P3**: حمض 2-هيدروكسي-6-أوكسوهيبتا-2,4-ديينيك، $O=C(=O)C(=O)C(=O)C(=O)C(=O)C(=O)O$.
أختار هذا التوتومر الإينولي المترافق.

• 8.8 :Y1: كلورات، ClO_3^- ، ClO_2^- ، كلوريت، Y2 : $\text{Cl}(\text{=O})=\text{O}[-\text{O}]$ ، Y3 : كلوريد، Cl^- ، $[\text{-Cl}]$ ؛
Y4: ثنائي الأكسجين، O_2 ، **T1**: $\text{O}=\text{O}$ ، فينول، Oc1ccccc1 ، **T2**: حمض 2-هيدروكسي-6-أوكسو-2،4-دينيوك
 (نصف ألهيد حمض 2-هيدروكسي موكونيك)، $\text{O}=\text{CC}=\text{CC}=\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{=O})\text{O}$. وأختار كذلك توتومره الإينولي المترافق.

الحل

تستخدم الحسابات الآتية الكتل المولية الذرية 12.01 و 1.008 و 16.00 g mol^{-1} للكربون والهيدروجين والأكسجين، على الترتيب.

8.1

نرمز إلى عددي ذرات الكربون والأكسجين في **X1** بالرمزين c و o . إذا كان $c \leq o$ ، فحتى مع إهمال كتلة العنصر الثالث نحصل على

$$w(\text{C}) < \frac{12.01c}{12.01c + 16.00o} \leq \frac{12.01}{12.01 + 16.00} = 0.4288.$$

وهذا يناقض الكسر الكتلي المقاس للكربون 0.5453. لذلك،

$$\boxed{c > o}.$$

يجب وضع علامة في الخانة الأولى.

8.2

نكتب التركيب من C/H/O على الصورة $\text{C}_c\text{H}_h\text{O}_o$. ويحقق الكسر الكتلي للكربون فيه العلاقة

$$\frac{12.01c}{12.01c + 1.008h + 16.00o} = 0.5453.$$

يمكن التحقق من شرط المتتالية الهندسية تحققاً شاملاً دون إجراء بحث غير محدود. فعند ترتيب ثلاثة حدود صحيحة لمتتالية هندسية ترتيباً تصاعدياً، تكون على الصورة

$$kr^2, \quad krs, \quad ks^2,$$

حيث s, r عدنان صحيحان موجبان أوليان فيما بينهما، و $s \geq r$. ويقتضي الحد الأعلى لعدد الذرات أن يكون

$$k(r^2 + rs + s^2) \leq 25.$$

تُستبعد الحدود المتساوية لأن $c > o$. والثلاثيات الأولية المتبقية هي فقط

$$(1, 2, 4), \quad (1, 3, 9), \quad (1, 4, 16), \quad (4, 6, 9).$$

لكل ثلاثية، يؤدي إسناد عناصرها إلى o, h, c ، بشرط $c > o$ ، إلى ما يأتي:

النسب المئوية الممكنة للكربون مع تحقق $c > o$	الثلاثية الأولية لأعداد الذرات
72.73, 59.27, 54.53	(1, 2, 4)
85.03, 68.80, 58.97	(1, 3, 9)
90.56, 74.72, 59.92	(1, 4, 16)
60.68, 51.94, 49.65	(4, 6, 9)

الإسناد الوحيد المطابق هو

$$c : h : o = 2 : 4 : 1.$$

وبالفعل،

$$100 w(\text{C}) = 100 \frac{2(12.01)}{2(12.01) + 4(1.008) + 16.00} = 54.526\% \approx 54.53\%.$$

إذن

$$\boxed{\text{X1} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \text{ الصيغة الأولية للمادة}}.$$

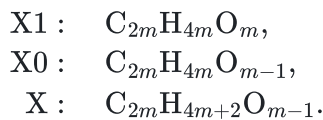
وصيغتها الجزيئية هي $C_{2m}H_{4m}O_m$. ولأن الجزيء يحتوي على $7m \leq 25$ ذرة، فلا يمكن أن تكون m إلا 1 أو 2 أو 3. ولا تحدد الصيغة الأولية وحدها بنية جزيئية أو تمثيل SMILES وحيداً.

8.3

في التفاعل (1)، تفقد X ذرتي هيدروجين:



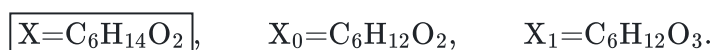
يضيف التفاعل (2) ذرة أكسجين واحدة إلى X_0 ، دون تغيير العدد الكلي لذرات الهيدروجين فيها. وبناءً على ذلك،



وباستخدام النسبة المئوية للهيدروجين في X ،

$$\frac{1.008(4m+2)}{12.01(2m) + 1.008(4m+2) + 16.00(m-1)} = 0.1194.$$

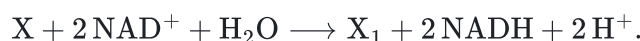
نحصل على $m = 3.00$ ضمن حدود تقريب بيانات التحليل. لذلك،



وللتحقق، نحسب

$$100 w(H) = 100 \frac{14(1.008)}{118.172} = 11.9419\% \approx 11.94\%.$$

ومعادلة الأكسدة الكلية الموزونة هي



8.4

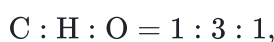
النسبة المئوية للكربون في X_2 هي

$$100 - 51.56 - 9.74 = 38.70\%.$$

لعينة كتلتها 100 g:

العنصر	كمية مادة الذرات
الكربون	$38.70/12.01 = 3.222 \text{ mol}$
الهيدروجين	$9.74/1.008 = 9.663 \text{ mol}$
الأكسجين	$51.56/16.00 = 3.223 \text{ mol}$

إذن النسبة الأولية هي



وتكون الصيغة الجزيئية مبدئياً $C_mH_{3m}O_m$.

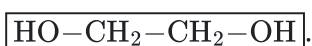
في مركب اعتيادي متعادل مغلق الغلاف الإلكتروني، مؤلف من $C/H/O$ ، يجب أن تكون درجة عدم الإشباع

$$DBE = \frac{2m + 2 - 3m}{2} = 1 - \frac{m}{2}$$

عدداً صحيحاً غير سالب. ومن ثم $m = 2$ ، فنحصل على



يكشف تسلسل الأكسدة الرئيسي عن وجود مجموعة كحول أولي في X . ويحرر الشطر التأكسدي للإيثر المحفّر بواسطة P450 جزءاً كحولياً مع الحفاظ على مجموعة الكحول الأصلية. ولذلك فإن الديول الناتج ذا ذرتي الكربون هو إيثان-2،1-ديول، OCCO:



الرسم المطلوب هو سلسلة من ذرتي كربون ترتبطان برابطة أحادية، وتحمل كل منهما مجموعة هيدروكسيل واحدة.

وتركيبه المحسوب هو

$$w(\text{O}) = 51.556\%, \quad w(\text{H}) = 9.744\%,$$

وهو متفق مع المعطيات.

8.5

تُبين الأكسدة ذات الخطوتين

حمض كربوكسيلي $\rightarrow$ ألدهيد $\rightarrow$ كحول أولي

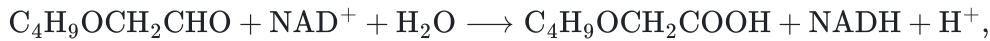
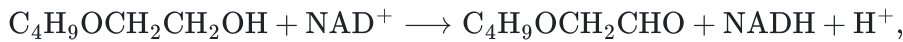
أن **X0** ألدهيد. ولذلك يجب أن تكون **X3**، التي تشترك معه في المجموعة الوظيفية، ألدهيداً أيضاً.

يحتوي جزء الإيثيلين غليكول على ذرتين من ذرات الكربون الست في **X**. ولذلك يحتوي الجزء الآخر على أربع ذرات كربون. ويعطي إيثر البوتيل المستقيم بوتانال عند شطره تأكسدياً. أما إيثر البوتيل الثانوي فيعطي كيتوناً، في حين أن بنيتي الأيزوبوتيل أو البوتيل الثالثي المتفرعتين تُدخلان ذرة كربون ثالثة في **X**.

وعليه تكون البنى كما يأتي:

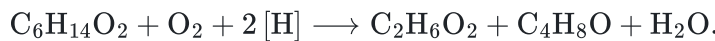
الرمز	الاسم وتمثيل SMILES	الصيغة البنائية المكثفة
X	2-بوتوكسي إيثان-1-ول، <chem>CCCCOCCO</chem>	<chem>CH3CH2CH2CH2-O-CH2CH2OH</chem>
X0	2-بوتوكسي إيثانال، <chem>CCCCOCC=O</chem>	<chem>CH3CH2CH2CH2-O-CH2CHO</chem>
X1	حمض 2-بوتوكسي الأسيتيك، <chem>CCCCOCC(=O)O</chem>	<chem>CH3CH2CH2CH2-O-CH2COOH</chem>
X3	بوتانال، <chem>CCCC=O</chem>	<chem>CH3CH2CH2CHO</chem>

ومعادلتا الأكسدة بالصيغ البنائية هما



حيث تمثل كل مجموعة C_4H_9 مجموعة البوتيل مستقيمة السلسلة.

باستخدام ترميز المسألة $2[\text{H}]$ لمكافئات الهيدروجين المختزلة، تكون معادلة تفاعل أحادي الأكسجين الموزونة



وبالصيغ البنائية،



8.6

يدعم ثبات تركيز **X** في الدم افتراض إنتاج **X1** بمعدل ثابت تقريباً. وبين مرات التبول، تزداد الكمية الكلية للمادة **X1** داخل الجسم، بما فيها الموجودة في البول المحتجز في المثانة. ويزيل التبول المستقبل المتراكم بسرعة.

لا تنخفض الكمية إلى الصفر، لأن المستقبل يبقى موجوداً في الدم والأنسجة والبول المتبقي. ولذلك يُظهر الرسم البياني المطلوب زيادات تدريجية وانخفاضات مفاجئة إلى قيم دنيا غير صفرية:

الرسم البياني 1

8.7

نحدد أولاً تركيب الهيدروكربون:

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) = \frac{91.25}{12.01} : \frac{8.75}{1.008} \approx 7 : 8.$$

إذن الصيغة الجزيئية للمادة **P** هي $\text{C}_{7k}\text{H}_{8k}$.

تضيف الخطوات الثلاث الأولى الموزونة ذرتي أكسجين، ثم تزيل ذرتي الهيدروجين المضافتين حديثاً، ثم تضيف ذرتي أكسجين آخرين. لذلك،



يستهلك التعادل

$$n(\text{KOH}) = (0.100 \text{ mol dm}^{-3})(6.41 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 6.41 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

والكتلة المولية المكافئة هي

$$\frac{0.100 \text{ g}}{6.41 \times 10^{-4} \text{ mol}} = 156.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

إذا احتوت **P3** على a من مجموعات الكربوكسيل، فإن

$$M(P_3) = 156.0a \text{ g mol}^{-1}.$$

تسمح ذرات الأكسجين الأربع بوجود مجموعتي كربوكسيل على الأكثر، ولذلك فلاحتمالان هما $a = 1$ أو $a = 2$. وفي الوقت نفسه،

$$M(P_3) = 92.134k + 64.00.$$

عند $a = 1$ ، تكون $k \approx 1$ ؛ وعند $a = 2$ ، تكون $k \approx 2.69$ ، وهي ليست عدداً صحيحاً. وبناءً على ذلك،



وتحتوي **P3** على مجموعة كربوكسيل واحدة. والهيدروكربون العطري أحادي الحلقة **P** هو **التولوين**، Cc1ccccc1.

في ناتج الشطر التأكسدي للحلقة هذا، تكشف النتيجة الإيجابية لاختبار اليودوفورم عن وجود مجموعة ميثيل كيتون، CH3CO-. والمعادلة العامة الموزونة للاختبار هي



الراسب الأصفر هو **اليودوفورم**، IC(I)I.

للحصول على ميثيل كيتون عند الطرف الناتج من فتح الحلقة العطرية، يجب أن تكون ذرة كربون الحلقة الحاملة للميثيل مجاورة لذرة كربون حاملة للهيدروكسيل. وهذا يحدد **P2** بأنه **3-ميثيل كاتيكول**، Oc1c(O)c(C)ccc1.

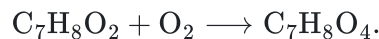
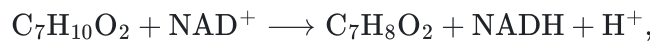
نرقم ذرتي كربون الحلقة الحاملتين للهيدروكسيل بالرقمين 1 و2، وذرة الكربون الحاملة للميثيل بالرقم 3. ويعطي شطر الرابطة بين ذرتي الكربون 3 و2



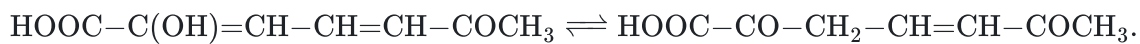
وهذا هو **حمض 2-هيدروكسي-6-أوكسوهبتا-2,4-ديينويك**، CC(=O)C=CC(=O)C(=O)O. وهو يحتوي بالضبط على مجموعة الكربوكسيل وميثيل الكيتون المطلوبين.

بالاستدلال العكسي، نجد أن **P1** هو **سيس-3-ميثيل سيكلوهكسا-3,5-ديين-1,2-ديول**، O[C@H]1[C@@H](O)C(C)=CC=C1. ارسم حلقة سداسية الأعضاء تحمل مجموعتي هيدروكسيل في الموضعين 1 و2 على الوجه نفسه، ومجموعة ميثيل في الموضع 3، ورباطتين مزدوجتين عند 3-4 و5-6. يمثل ترميز SMILES المعروض أحد المتماكين المرآتيتين من النمط سيس؛ ولا تحدد المسألة التهيئة المطلقة التي ينتقياها الإنزيم.

التحولات الثلاثة الموزونة هي



بالنسبة إلى التوتومر المطلوب، أختار الإينول المترافق الموضح أعلاه: إذ تشكل رابطته المزدوجتان بين ذرات الكربون نظاماً مترافقاً متصلاً مع مجموعات الكربونيل الطرفية. وتوتومره الكيتوني المباشر هو **حمض 2,6-ثنائي أوكسوهبت-4-ينويك**،



8.8

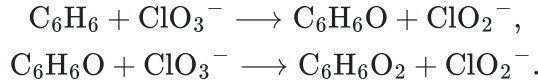
يوفر **Y4** الأكسجين الذي يستخدمه إنزيم ثنائي الأكسجيناز للمركبات العطرية، ولذلك فهو **ثنائي الأكسجين**، O=O، O2.

تفاعل التفكك المعني، الذي يُولد الأكسجين من أنيون غير عضوي في محلول مائي، هو



إذن **Y2** هو الكلوريت و**Y3** هو الكلوريد. والمعادلة موزونة من حيث الذرات والشحنة معًا. وهو تفاعل أكسدة واختزال داخلي. ينتقل الكلور من حالة الأكسدة +3 إلى -1، بينما تنتقل ذرتا الأكسجين من -2 إلى 0.

مستقبل الإلكترونات السابق له هو الكلورات، ClO_3^- . وينقل اختزاله إلى كلوريت ذرة أكسجين واحدة إلى الركيزة العضوية في كل خطوة:



لذلك فإن **T1** هو الفينول، Oc1ccccc1، والوسيط التالي هو بنزين-1,2-ديول (كاتيكول)، Oc1ccccc1O.

تحديد الأيونات، بما في ذلك تمثيلات SMILES، هو كما يأتي:

الرمز	الهوية	الصيغة	SMILES
Y1	كلورات	ClO_3^-	<chem>Cl(=O)=O[O-]</chem>
Y2	كلوريت	ClO_2^-	<chem>Cl=O[O-]</chem>
Y3	كلوريد	Cl^-	<chem>[Cl-]</chem>
Y4	ثنائي الأكسجين	O_2	<chem>O=O</chem>

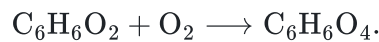
رتب روابط الكلور-الأكسجين الموضعية في تمثيلات SMILES هذه هي تمثيلات رنينية. ولا يشفر تمثيل SMILES التقليدي لثنائي الأكسجين حالة اللف المغزلي الثلاثية لحالته القاعية.

بالنسبة إلى **T2**، فإن الشطر الاعتيادي بين ذرتي الكربون الحاملتين للهيدروكسيل سينتج مجموعتي كربوكسيل، مما يناقض المعطى القائل بعدم وجود مجموعتين وظيفيتين متماثلتين تحتويان على الأكسجين. وبدلاً من ذلك، يُجري **D2** الشطر بمحاذاة وحدة الديول في الكاتيكول. وتحتوي السلسلة الناتجة على مجموعة كربوكسيل واحدة وطرف ألدهيدي:

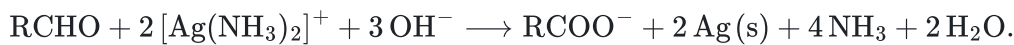


وهذا هو حمض 2-هيدروكسي-6-أوكسو-4,4-ديينويك، ويُسمى أيضاً نصف ألدهيد حمض 2-هيدروكسي موكونيك، O=CC=CC(=O)C(=O)O.

ومعادلة شطر الحلقة الموزونة هي



تفسر مجموعته الألدهيدية النتيجة الإيجابية لاختبار تولنز:



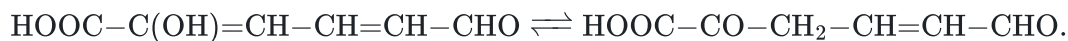
المادة المترسبة هي الفضة الفلزية، $[\text{Ag}]$. والعامل المؤكسد هو ثنائي أمين الفضة (I)، $[\text{NH}_3]^- < [\text{Ag}^+] > [\text{NH}_3]$ ، ذو هندسة تناسقية خطية نيتروجين-فضة-نيتروجين.

لا يختزل الكلوريد كاشف الفضة. وفي المحلول الأمونياكي، يمكن أن يذوب كلوريد الفضة عن طريق تكوين معقد:



وهذا يفسر الملاحظة المقصودة لعدم تشكّل راسب مع **Y3**.

كما في حالة **P3**، أختار تمثيل الإينول المترافق للمادة **T2**. وتوتومره الكيتوني المباشر هو حمض 2,6-ثنائي أوكسو-4-ينويك، O=CC=CCC(=O)C(=O)O.



تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.