

IChO 2025

المسائل النظرية والحلول · دبي، الإمارات العربية المتحدة · 9 مسائل نظرية مع حلول كاملة

eulersolve.org/icho/2025/

المسألة 1: إيزوكاريوفايلين، وكلوفاين، وهومولين

6% من المجموع الكلي

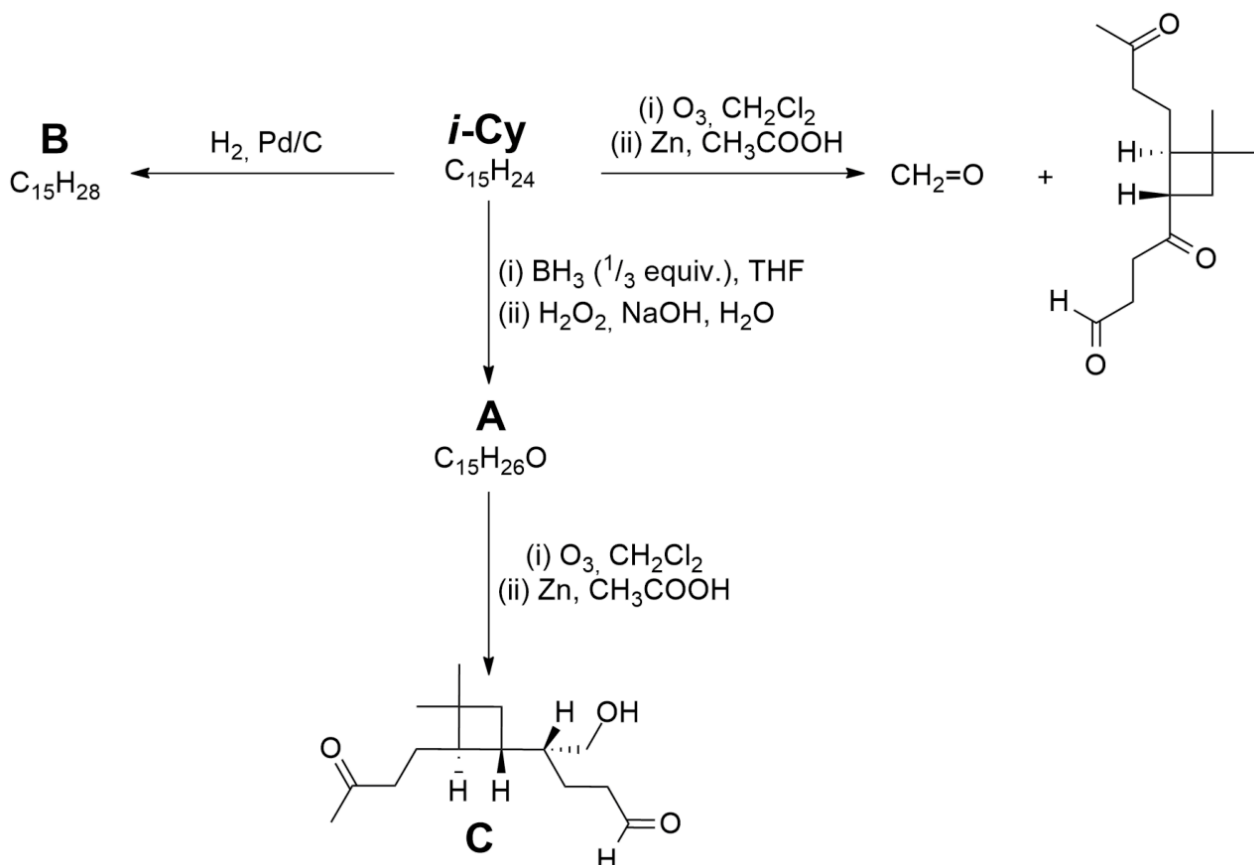
المجموع	1.9	1.8	1.7	1.6	1.5	1.4	1.3	1.2	1.1
34	2	2	2	8	2	2	6	3	7



للسيسكويتربينات الصيغة $C_{15}H_{24}$. وهي مستقلبات ثانوية في النباتات، وتعمل على ردع الحشرات التي تتغذى على النباتات وجذب الحيوانات التي تتغذى على تلك الحشرات.

الإيزوكاريوفايلين (**i-Cy**) سيسكويتربين يوجد في الأوريغانو وإكليل الجبل والفلفل والقرنفل.

يمكن تحديد الصيغة البنائية لـ **i-Cy** بإجراء تفاعلات مختلفة وتحليل النواتج كما هو موضح في الشكل.

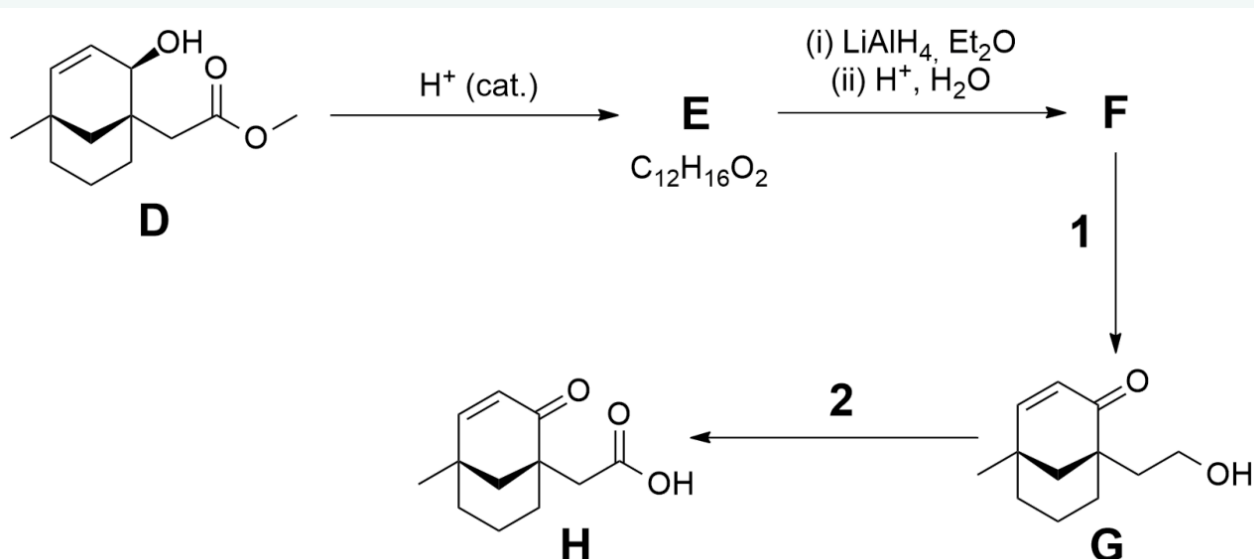


equiv. = مكافئ

1.1 ارسم بنية **i-Cy** و **A** و **B**. لا يُطلب توضيح الكيمياء الفراغية.

1.2 ضع دوائر حول المراكز الفراغية في المركب **C**، وعيّن تكوين كل منها على أنه R أو S .

يمكن اصطناع الكولفين (**Cv**) من **i-Cy** بالتحفيز الحمضي. يبدأ اصطناع **Cv** من المركب **D**.

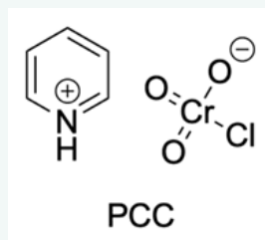


H^+ (cat.) = H^+ (حفّاز)

1.3 ارسم بنية المركبين **E** و **F**. لا يُطلب توضيح الكيمياء الفراغية.

يمكن النظر في عدة كواشف للخطوتين '1' و '2'. على سبيل المثال:

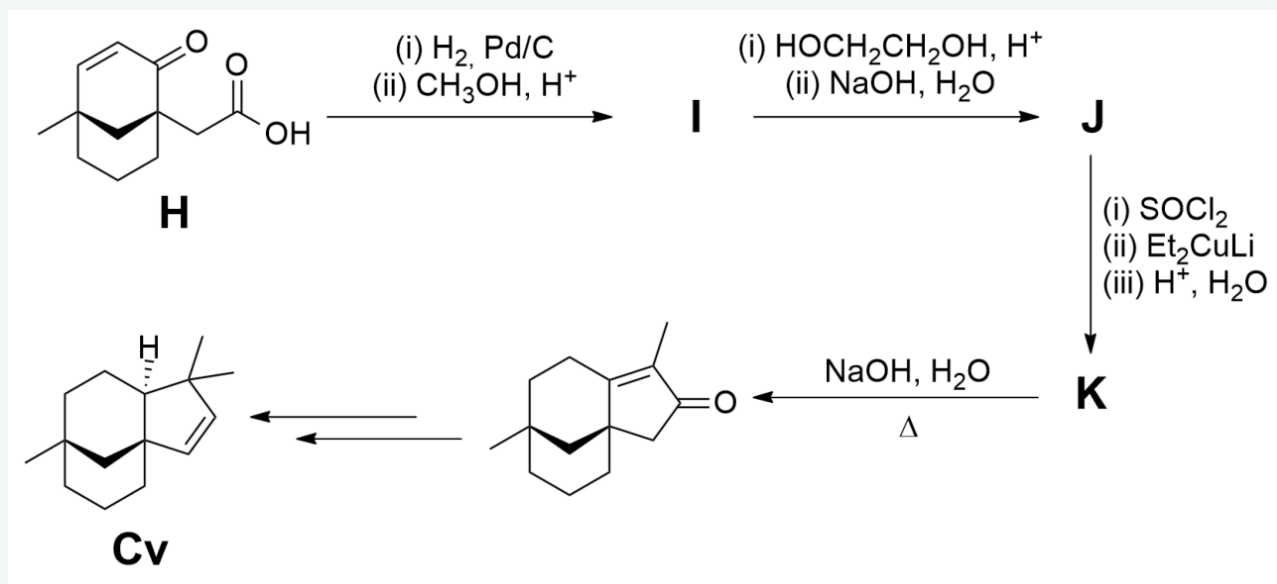
- PCC ☐ •
- $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 , H_2O ☐ •
- MnO_2 ☐ •
- $KHSO_3$ (ii), OsO_4 (i) ☐ •



1.4 من بين الكواشف أعلاه، ضع علامة صح أمام الكاشف أو الكواشف المناسبة للخطوة '1'.

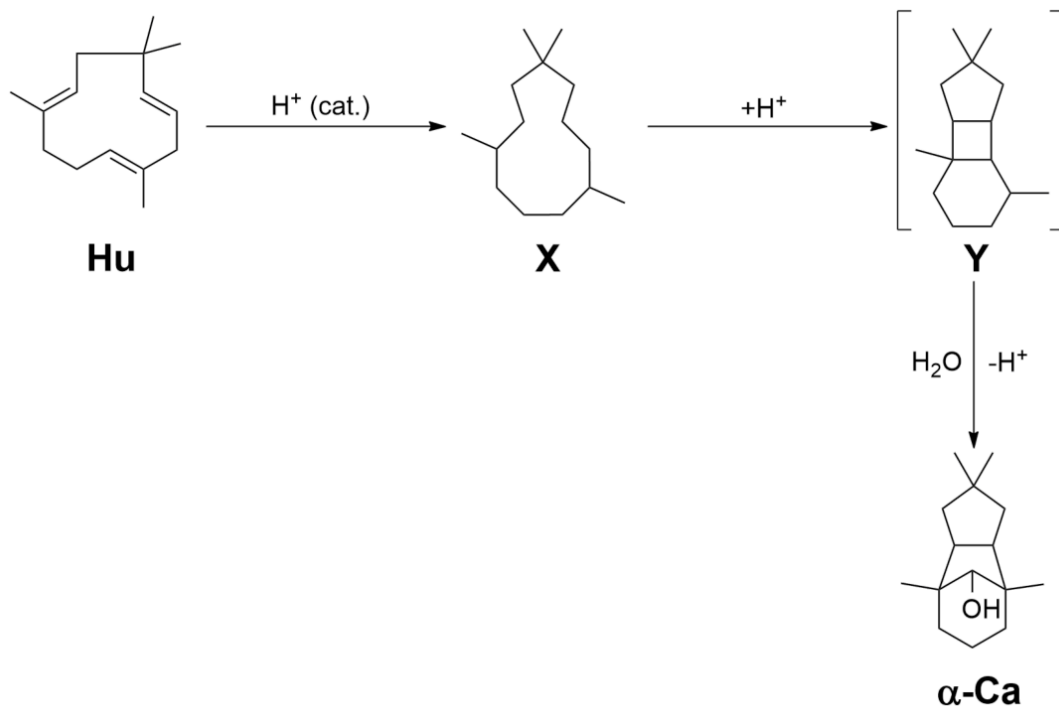
1.5 من بين الكواشف أعلاه، ضع علامة صح أمام الكاشف أو الكواشف المناسبة للخطوة '2'.

يُعرض الجزء الأخير من الاصطناع أدناه.



1.6 ارسم بُنى المركبات **I** و **J** و **K**. لا يُطلب توضيح الكيمياء الفراغية.

الهومولين (**Hu**) سيسكويترين آخر. ويمكن تحويله إلى كحول α -كاريو فيلين (**α -Ca**)، الذي يشبه **Cv** في البنية. وهذا التحول تفاعل إمالة محفّز حمضياً يحدث عبر بُنى وسيطة متعددة. وتُعرض بُنى غير مكتملة لبعض الوسائط، **X** و **Y**.



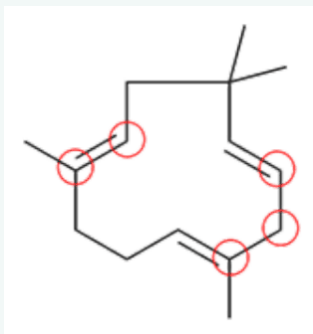
"(حفّاز) H^+ " = $(\text{cat.}) \text{H}^+$

التحول من **Hu** إلى **X** تفاعل تصاوغ محفّز حمضيًا. والوسيط **Y** مشحون.

1.7 أكمل بنية الوسيط **X** بإضافة روابط مزدوجة في المواضع الصحيحة.

1.8 أكمل بنية الوسيط **Y** بإضافة شحنة موجبة في الموضع الصحيح.

وُضعت دوائر حول خمس ذرات كربون في **Hu**. ومن خلال فهم الآلية يمكننا تحديد المواضع التي تؤول إليها هذه الذرات الخمس في **$\alpha\text{-Ca}$** .



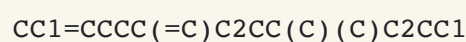
1.9 ضع دوائر حول ذرات الكربون الخمس في **$\alpha\text{-Ca}$** التي تقابل الذرات المحاطة بدوائر في **Hu**.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 1.1

i-Cy — إيزوكاريوفيلين، 4,11,11-ثلاثي ميثيل-8-ميثيلدين ثنائي سيكلو[7.2.0]أونديك-4-ين:



CC1=CCCC(CO)C2CC(C)(C)C2CC1CC1CCCC(C)C2CC(C)(C)C2CC1CC(=O)CC[C@H]1C(C)(C)C[C@@H]1[C@H](CO)CCC=OO=C1CC23C(O1)C=CC(C)(CCC2)C3OCCC12C(O)C=CC(C)(CCC1)C2

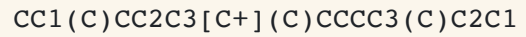
• 1.5 ضع علامة صح أمام $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 , H_2O فقط:

1.6 •

COC(=O)CC12C(=O)CCC(C)(CCC1)C2O=C(O)CC12C3(OCCO3)CCC(C)(CCC1)C2O=C([O-])CC12C3(OCCO3)CCC(C)(CCC1)C2.[+Na]CCC(=O)CC12C(=O)CCC(C)(CCC1)C2
$$CC1(C)/C=C/C=C(C)\backslash CCC/C(C)=C/C1$$

• 1.8 ضع + على ذرة الكربون السفلية اليمنى الحاملة لمجموعة الميثيل فى الحلقة السادسة.

Y — كاتيون سيكلوبوتيل كاربينيل الكربوني الثلاثي الحلقات:



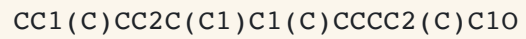
• 1.9 في كحول α -كاريوفيلين، ضع دوائر حول:

1. ذرتي الكربون اللتين تشكّلان الحافة السفلية للحلقة الخماسية العلوية.

2. رأسي الجسر الحاملين لمجموعتي الميثيل، على اليسار واليمين.

3. ذرة كربون الجسر المركزية الحاملة لـ OH.

كحول α -كاريوفيلين:



الحل

1.1 — استنتاج بُنى i-Cy و A و B

درجة عدم الإشباع للصيغة $C_{15}H_{24}$ هي

$$DBE = \frac{2(15) + 2 - 24}{2} = 4.$$

تعطي الدرجة $C_{15}H_{28}$ ، ودرجة عدم الإشباع DBE لها تساوي 2. إذن تزيل الدرجة وحدتين من عدم الإشباع. وتبيّن نواتج التحلل بالأوزون أن هاتين الوحدتين هما رابطتان مزدوجتان بين الكربون والكربون، وتبقى حلقتان.

المعادلة الموزونة للدرجة هي

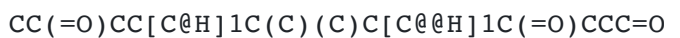


وبذلك تبلغ كمية الهيدروجين المستهلكة 2 mol لكل مول من i-Cy.

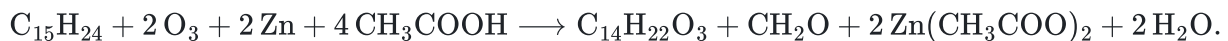
تحدد نواتج التحلل بالأوزون كيفية إعادة وصل الهيكل الكربوني:

- يدل الميثانال، $C=O$ ، على وجود مجموعة طرفية $=CH_2$.
- ذرة الكربون التي كانت مرتبطة بها برابطة مزدوجة هي ذرة كربون الكربونيل المتصلة مباشرةً بالسيكلوبوتان.
- يجب إعادة وصل الألدهيد وكيثون الميثيل المتبقين برابطة مزدوجة. ويؤدي ذلك إلى إغلاق حلقة تساعية تشترك في رابطة واحدة مع السيكلوبوتان.

نتاج التحلل بالأوزون الأكبر المعطى هو 4-(3,3-(1S,2R)-ثنائي ميثيل-2-(3-أوكسوبوتيل)سيكلوبوتيل)-4-أوكسوبوتانال:

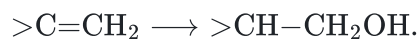


صيغته هي $C_{14}H_{22}O_3$. ويمكن تمثيل التحلل الاختزالي بالأوزون بمعادلة موزونة من حيث الذرات كما يأتي:

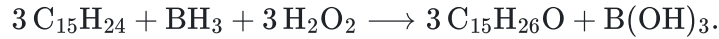


يعطي ذلك بنية i-Cy الواردة في الإجابات: نظاماً ثنائي الحلقات من حلقتين مندمجتين رباعية وتساعية، يحتوي على ألكين داخلي واحد ومجموعة ميثيلين واحدة خارج الحلقة.

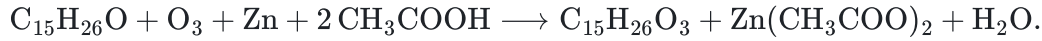
يضيف البوران، $[BH_3]$ ، الهيدروجين والبورون تفضيلاً إلى الرابطة المزدوجة الأقل إعاقةً فراغيةً خارج الحلقة. وتضع الإضافة المضادة لقاعدة ماركوفنيكوف البورون على ذرة الكربون الطرفية؛ ثم تستبدل الأكسدة ببيروكسيد الهيدروجين، OO ، رابطة الكربون-البورون برابطة كربون-أكسجين. وبناءً عليه،



يبقى الألكين الداخلي دون تغيير. ويحتوي كل جزيء بوران على ثلاث روابط B-H، لذا يوفر 1/3 مكافئ عدداً كافياً من روابط B-H لإضافة الهيدروجين والبورون إلى رابطة مزدوجة واحدة في كل جزيء من الركيزة. وباستخدام حمض البوريك، $OB(O)O$ ، لموازنة النواتج بعد المعالجة النهائية المتعادلة،



يحدّد ذلك A. وتخضع رابطته المزدوجة الداخلية المتبقية للتحلل بالأوزون لتعطي C:



أما الهدرجة الكاملة لكلا الرابطتين المزدوجتين فتعطي B: إذ تتحول مجموعة الميثيلين خارج الحلقة إلى مجموعة ميثيل، وتتحول الرابطة المزدوجة الداخلية إلى رابطة أحادية.

1.2 — التكوينات المطلقة في C

سمّ المراكز الفراغية الثلاثة من اليسار إلى اليمين في الرسم المعطى L و M و R.

المركز	أولويات CIP، من الأعلى إلى الأدنى	التكوين
L: ذرة كربون السيكلوبوتان السفلية اليسرى	ذرة كربون الحلقة الحاملة لمجموعتي ميثيل توأمتين $M > R$ > السلسلة الجانبية المحتوية على كيتون الميثيل $\text{H} >$	R
M: ذرة كربون السيكلوبوتان السفلية اليمنى	$H > R > L$ > ميثيلين الحلقة $\text{H} >$	S
R: ذرة الكربون المجاورة في السلسلة الجانبية	$\text{H} > \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO} > M > \text{CH}_2\text{OH}$	R

عند L، تعطي المجموعات الكربونية الثلاث المرتبطة بالمركز في البداية قوائم المقارنة

$$[C, C, C] > [C, C, H] > [C, H, H].$$

تتجه ذرة الهيدروجين فيه بعيداً عن المشاهد، لذا يعطي التسلسل $3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ باتجاه عقارب الساعة التكوين R.

عند M، تتساوى في البداية المجموعتان الأعلى أولويةً. وتتقدم المجموعة اليمنى في المقارنة التالية لأن فرع الهيدروكسي ميثيل فيها يصل إلى الأكسجين. وتتجه ذرة الهيدروجين نحو المشاهد، لذا يجب عكس الاتجاه الظاهري، فنحصل على S.

عند R، تكون قائمة المقارنة لذرة كربون الهيدروكسي ميثيل هي $[O, H, H]$ ، وهي تتقدم على كلا البديلين اللذين يحتويان على الكربون وحده في مواضع المقارنة. ويعطي عكس الاتجاه الظاهري، لأن الهيدروجين يتجه نحو المشاهد، التكوين R.

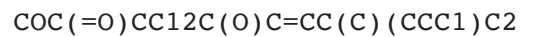
وعليه، فإن التكوينات المطلوبة هي

$$R, S, R \text{ من اليسار إلى اليمين}$$

ذرة الكربون الحاملة لمجموعتي ميثيل توأمتين ليست مركزاً مولداً للتصاوغ الفراغي، لأن مستبدلي الميثيل فيها متماثلان.

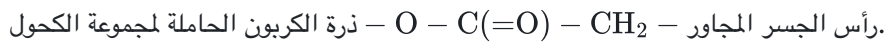
1.3 — تكوين اللاكتون والاختزال

D هو 2-(2-هيدروكسي-5-ميثيل ثنائي سيكلو[3.3.1]نون-3-ين-1-يل)أسيئات الميثيل:

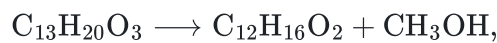


تقع مجموعة الهيدروكسيل الأليلية فيه في موضع يتيح لها مهاجمة الإستر داخل الجزيء. وينشّط التحفيز الحمضي كربونيل الإستر، ويؤدي فقدان الميثانول، CO، إلى تكوين لاكتون خماسي الحلقة.

تتبع حلقة اللاكتون الجديدة التسلسل



المعادلة الموزونة بالصيغ الجزيئية هي



وهي تتفق تماماً مع الصيغة المذكورة لـ E.

يختزل هيدريد ألومنيوم الليثيوم، $[\text{Li}^+][\text{AlH}_4^-]$ ، كربونيل اللاكتون ويفتح رابطة الأسيل-الأكسجين فيه. وبعد المعالجة النهائية:

- تعود ذرة أكسجين الكحول الأصلية لتصبح ضمن مجموعة الهيدروكسيل الأليلية الثانوية.

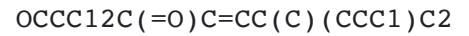
- تصبح ذرة كربون كربونيل الإستر السابقة ذرة الكربون الطرفية في مستبدل $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.
- تبقى الرابطة المزدوجة بين الكربون والكربون دون تغيير.

إن F هو الديول المحدد في الإجابات، وصيغته $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$. والمعادلة الموزونة للاختزال والمعالجة النهائية، مع حذف أيونات الليثيوم المتفرجة، هي



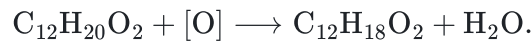
1.4 — الأكسدة الانتقائية لـ F إلى G

G هو 1-(2-هيدروكسي إيثيل)-5-ميثيل ثنائي سيكلو[3.3.1]نون-3-ين-2-ون:



يؤكسد التحول المطلوب الكحول الأليلي الثانوي مع الإبقاء على الكحول الأولي غير الأليلي.

ينفذ أكسيد المنغنيز (IV) هذه الأكسدة الانتقائية. وباستخدام ترميز المكافئ الأكسجيني، حيث يدل [O] على مكافئ مؤكسد شكلي واحد من ذرات الأكسجين،

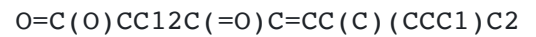


الخيارات الأخرى غير مناسبة:

- يؤكسد PCC أيضًا الكحول الأولي إلى ألدهيد.
 - تؤكسد ثنائي الكرومات الحمضة أيضًا الكحول الأولي، وصولاً في النهاية إلى حمض كربوكسيلي.
 - يؤدي استخدام رباعي أكسيد الأوزميوم متبوعاً بمعالجة نهائية بالبيسلفيت إلى إضافة مجموعتي هيدروكسيل إلى الألكين.
- لذلك، ضع علامة صح أمام MnO_2 فقط.

1.5 — أكسدة G إلى H

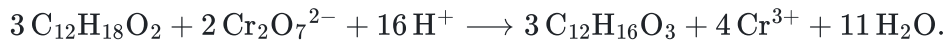
H هو حمض 2-(5-ميثيل-2-أوكسو ثنائي سيكلو[3.3.1]نون-3-ين-1-يل)الأسيتيك:



يجب أن يخضع الكحول الأولي للأكسدة ذات الإلكترونات الأربعة



يحدث محلول ثنائي الكرومات المائي المحمض هذا التحول. والمعادلة الأيونية الموزونة هي



تتوقف الأكسدة بـ PCC عادةً عند الألدهيد في ظروفه القياسية اللامائية. ولا يحقق ثنائي أكسيد المنغنيز الأكسدة المطلوبة لهذا الكحول الأولي غير الأليلي، بينما يستهدف رباعي أكسيد الأوزميوم الألكين.

لذلك، ضع علامة صح أمام $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 , H_2O فقط.

1.6 — تحديد أول K

للتوضيح، رقم هيكلي ثنائي سيكلو[3.3.1]نونان بحيث يكون رأس الجسر الحامل للسلسلة الجانبية هو C1، وذرة كربون الكيتون المجاورة هي C2، ورأس الجسر المقابل الحامل لمجموعة الميثيل هو C5.

تكوين ا. تزيل الهدرجة الألكين في H مع الإبقاء على الكيتون. ثم يؤستر الميثانول الحمض الكربوكسيلي تحت التحفيز الحمضي.

المعادلة الإجمالية الموزونة للمركبات العضوية هي



إن يحتوي ا على الكيتون ثنائي الحلقات المشبع وعلى مستبدل $-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ عند C1.

تكوين ل. يحمي الإيثيلين غليكول، إيثان-1,2-ديول OCCO، كيتون الحلقة في صورة كيتال حلقي خماسي. ثم يحلّل هيدروكسيد الصوديوم المائي إستر الميثيل مائياً دون إزالة هذا الكيتال.

المعادلة الموزونة المجمعة في الظروف القلوية المذكورة هي



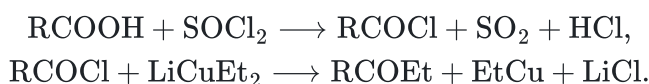
من شأن التحييض أن يعطي الحمض المتعادل الموضح في الإجابة الرئيسية:



لذلك يحتفظ ل بكيتال الإيثيلين عند C2، ويحمل مجموعة $-\text{CH}_2\text{COOH}$ ، أو الكربوكسيلات المقابلة لها، عند C1.

تكوين K. يحوّل كلوريد الثيونيل مجموعة الحمض الكربوكسيلي إلى كلوريد أسيل. ثم يستبدل ثنائي إيثيل كوبرات الليثيوم ذرة الكلور في كلوريد الأسيل ب مجموعة إيثيل واحدة، فينتج كيتون.

إذا رمزنا ب R إلى الجزء المتبقي من ل المحمي بالكيتال، وكان $\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$



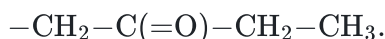
البُنى المحمية المقابلة هي:

الوسيط	SMILES
كلوريد الأسيل المشتق من ل والمحمي بالكيتال	<chem>O=C(C1)CC12C3(OCCO3)CCC(C)(CCC1)C2</chem>
K المحمي بكيتال الإيثيلين	<chem>CCC(=O)CC12C3(OCCO3)CCC(C)(CCC1)C2</chem>

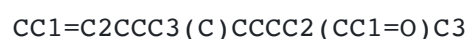
أخيراً، يحلّل الحمض المائي الكيتال مائياً ويستعيد كيتون الحلقة الأصلي:



ومن ثم يحتوي K على مجموعتي كيتون: كيتون الحلقة والسلسلة الجانبية



يؤكد تكاثف الأدول التالي هذا التحديد على نحو مستقل. إذ يهاجم الإينولات المتكوّن من جهة الإيثيل في كيتون السلسلة الجانبية كيتون الحلقة، فيغلق حلقة خماسية. ويعطي نزع الماء الإينون ثلاثي الحلقات المرسوم:



المعادلة الموزونة بالصيغ الجزيئية هي



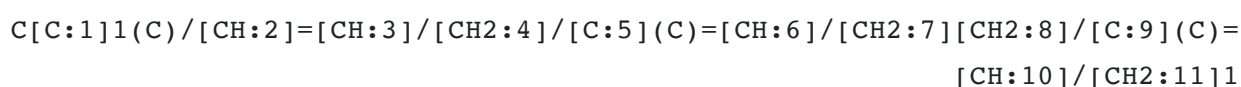
وبذلك تصبح مجموعة الميثيل الطرفية لمجموعة الإيثيل مستبدل الميثيل على الرابطة المزدوجة الجديدة للإينون.

1.7 — الروابط المزدوجة في X

استخدم تسميات تتبّع الذرات الآتية، وهي مستقلة عن التسمية النظامية:

- سمّ ذرة كربون الحلقة الحاملة لمجموعتي ميثيل توأميتين في Hu باسم C1.
- تابع باتجاه عقارب الساعة حول رسم Hu لتسمية بقية ذرات الحلقة C2–C11.
- ذرتا كربون الحلقة الأخرى الحاملتان لمجموعتي ميثيل هما C5 و C9.

الهومولين هو (1E,4E,8E)-2,6,6,9-رباعي ميثيل سيكلوأونديكا-1,4,8-تريين. وصيغة SMILES المعيّنة فيها الذرات وفق اصطلاح التتبّع هذا هي:



وعليه، فإن روابطه المزدوجة هي

$$C2 = C3, \quad C5 = C6, \quad C9 = C10.$$

ينقل التصاوغ المحفّز حمضيًا الرابطة $C5=C6$ إلى $C4=C5$:

1. تعطي البروتنة عند $C6$ كاتيونًا كربونيًا عند $C5$.
2. يعيد فقدان بروتون من $C4$ توليد الحفّاز الحمضي ويكوّن $C4=C5$.

يتيح الدايين المترافق الناتج حدوث التحلّق اللاحق. لذا توجد في X الروابط

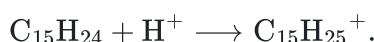
$$C2 = C3, \quad C4 = C5, \quad C9 = C10.$$

لا تُكتسب أي ذرات ولا تُفقد: فكل من Hu و X الصيغة $C_{15}H_{24}$. في الرسم المعطى لـ X ، تكون الهندسة الفراغية للرابطة $C4=C5$ من النمط Z ، بينما تكون للرابطين المزدوجتين الآخرين من النمط E ؛ وقد أُدرجت هذه الأوضاع الهندسية في صيغة SMILES الواردة في الإجابة.

1.8 — الشحنة الموجبة في Y

بدءًا من X ، يمكن تتبّع التحلّق عبر ثلاث خطوات لانتقال الإلكترونات:

1. تترك البروتنة عند $C2$ في $C2=C3$ كاتيونًا كربونيًا عند $C3$.
 2. تهاجم رابطة π في $C9=C10$ عبر $C10$ ، فتكوّن الرابطة الجديدة $C3-C10$ وتترك كاتيونًا كربونيًا عند $C9$.
 3. تهاجم رابطة π في $C4=C5$ عبر $C4$ ، فتكوّن الرابطة الجديدة $C4-C9$ وتترك كاتيونًا كربونيًا عند $C5$.
- تنتج هاتان الرابطتان الجديدتان بين الكربون والكربون الحلقات المندمجة الخماسية والرباعية والسداسية المرسومة لـ Y تمامًا. المعادلة الموزونة هي



$C5$ هي ذرة الكربون السفلية اليمنى الحاملة لمجموعة الميثيل في الحلقة السداسية. ولها ثلاث روابط σ بين الكربون والكربون، ولا ترتبط بها أي ذرة هيدروجين، وتحمل الشحنة الموجبة.

1.9 — تتبّع ذرات الكربون الخمس المحاطة بدوائر

وفق الترقيم أعلاه، فإن الذرات الخمس المحاطة بدوائر في Hu هي

$$C3, C4, C5, C9, C10.$$

يتضمن تحول Y إلى كحول α -كاريو فيلين إعادة ترتيب فاغنر-ميرفاين:

1. تهاجر رابطة σ بين $C3$ و $C4$ إلى $C5$ الكاتيونية، فتكوّن رابطة جديدة $C3-C5$.
 2. تنتقل الشحنة الموجبة من $C5$ إلى $C4$.
 3. يهاجم الماء $C4$ ، وينتج الكحول بنزع بروتون.
- توسّع هذه الهجرة الحلقة الرباعية وتُنشئ الهيكل الجسري الموضح في الناتج. لذلك فإن ذرة الكربون الحاملة للهيدروكسيل هي $C4$ الأصلية. المعادلة الموزونة للإماهة هي



ومن ثم فإن التفاعل الإجمالي المحفّز حمضيًا هو



صيغة SMILES المعيّنة فيها الذرات لـ كحول α -كاريو فيلين هي:

`C[C:1]1(C)[CH2:2][CH:3]2[CH:10]([CH2:11]1)[C:9]1(C)[CH2:8][CH2:7][CH2:6]`
`[C:5]2(C)[CH:4]10`

وعليه، تُوضع الدوائر المطلوبة كما يأتي:

الذرة الأصلية المحاطة بدائرة	موضعها في الرسم المعطى لـ α -Ca
C3	الزاوية السفلية اليمنى للحلقة الخماسية العلوية
C10	الزاوية السفلية اليسرى للحلقة الخماسية العلوية
C9	رأس الجسر الأيسر الحامل لمجموعة الميثيل
C5	رأس الجسر الأيمن الحامل لمجموعة الميثيل
C4	ذرة كربون الجسر المركزية الحاملة لـ OH

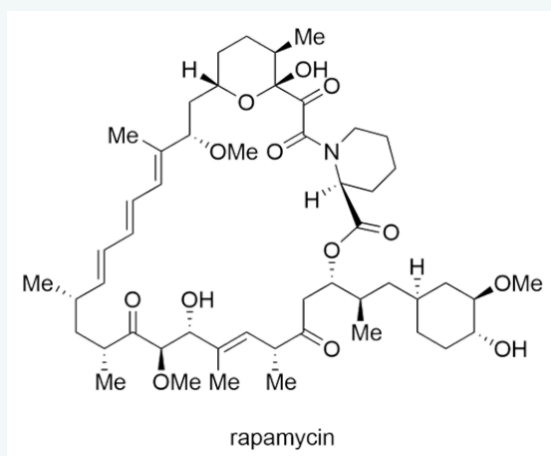
تحدّد صيغة SMILES المعيّنة فيها الذرات هوية الذرات وترابطها. ويبيّن الرسم الهيكل المعطى الترتيب الفراغي للجسور؛ ولا يُطلب في هذا الجزء أي تعيين إضافي للتكوين الفراغي المطلق.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظّمون.

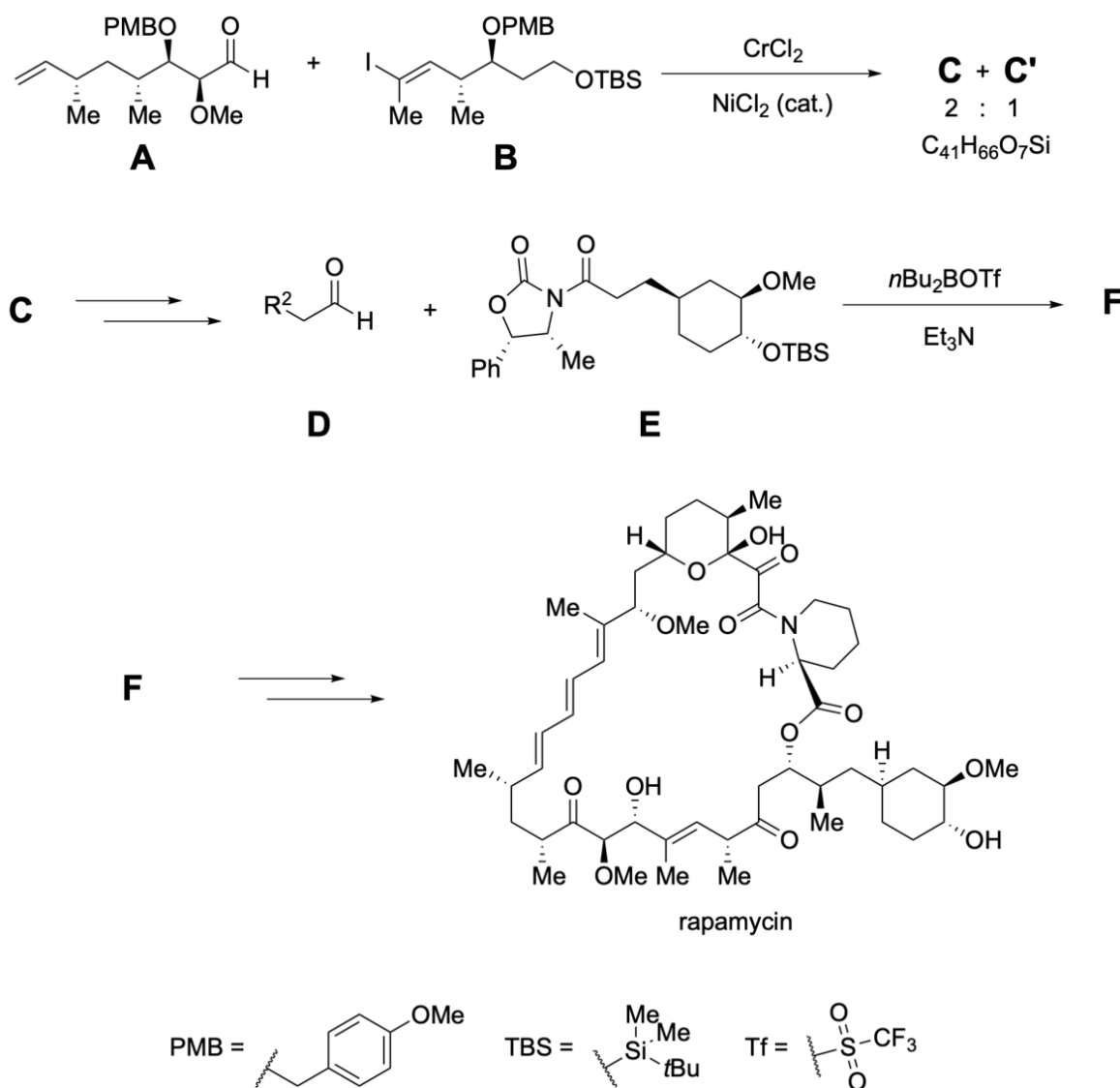
المسألة 2: الراباميسين - غراء جزئي

6.5% من المجموع الكلي

المجموع	2.4	2.3	2.2	2.1
67	18	18	19	12



عُزل الراباميسين من بكتيريا *Streptomyces hygroscopicus* عام 1972. وهو يعمل بوصفه «غراءً جزئياً» ويثبط نشاط البروتين mTOR من خلال الارتباط ببروتين آخر. وقد استُخدم لعلاج أمراض متنوعة. ويجعل التعقيد الكيميائي الفراغي للراباميسين اصطناعه الكلي أمراً صعباً. يوضح الشكل جزءاً من أول اصطناع كلي أجّرتة مجموعة نيكولاو.



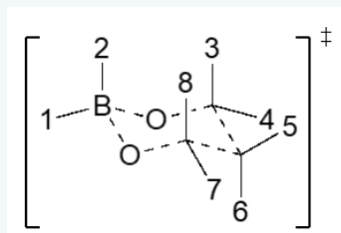
يتكون المتماكب الفراغي الرئيسي (**C**) من تفاعل الاقتران بواسطة الكروم بين الألدهيد **A** ويوريد الفينيل **B**، ويمكن التنبؤ به باستخدام نموذج فلكن-أنه دون استخلاص.

2.1a ارسم إسقاط نيومان يوضح أفضل اقتراب للكاشف المحب للنواة في هذا التفاعل. استخدم التسميات $\text{O}=\text{H}$ و $\text{H}-\text{R}^1$ و Nu و OMe .

2.1b ارسم البنية الكاملة للمتماكب الفراغي غير المرآتي الرئيسي **C**، موضحاً جميع التفاصيل الكيميائية الفراغية.

بعد بضعة تحولات، يمكن تحويل **C** إلى ألدهيد **D** يتفاعل مع **E** لتكوين **F**. ويمكن إجراء تحولات إضافية على **F** للحصول على الراباميسين.

2.2a باستخدام نموذج زيمرمان-تراكسلر، تنبأ بترتيب المتفاعلات عند اقترابها بعضها من بعض لتكوين الحالة الانتقالية ذات الحلقة السداسية في التفاعل المؤدي إلى تكوين **F**. ارسم المستبدلات في المواضع الموسومة بالأرقام. إذا لم يكن في موضع ما مستبدل، فضع «X» في المربع. ملئ المربعان 1 و 2 على سبيل المثال. يمكنك استخدام الاختصار R^2 كما هو معرف في المخطط أعلاه.



2.2b ارسم بنية F موضحاً جميع التفاصيل الكيميائية الفراغية. يمكنك استخدام الاختصار R^2 كما هو معرّف في المخطط أعلاه.

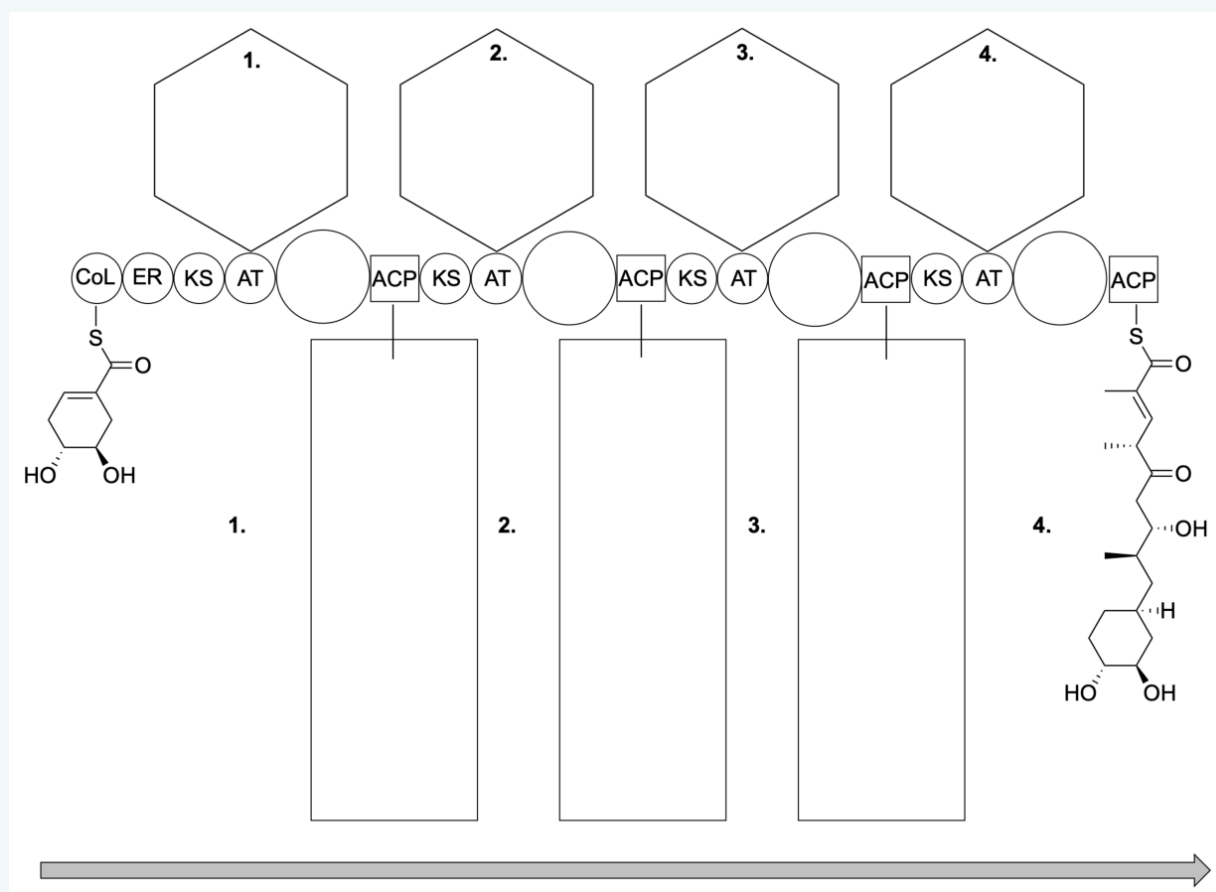
على الرغم من صعوبة التحكم في الكيمياء الفراغية أثناء الاصطناع، فإن الاصطناع الحيوي يتحكم فيها ببراعة من خلال خط تجميع يتألف من إنزيمات متنوعة.

تُبنى السلسلة الكربونية بإضافة وحدات أحادية. وترتبط هذه الوحدات بمرافق الإنزيم A (CoA) عبر رابطة ثيوإستر.

ترد وظائف الإنزيمات والبروتينات المختلفة في الجدول.

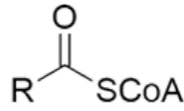
الاختصار	الاسم	الوظيفة
ACP	البروتين الحامل للأسيل	يحمل السلسلة النامية بين النطاقات
CoL	ليغاز CoA	ينشط ركيزة حمض كربوكسيلي لتحميلها على ACP
AT	ناقلة الأسيل	تنقل الوحدة الأحادية وتنقلها إلى ACP
KS	سينثاز الكيتو	يستقبل السلسلة النامية من ACP السابق وينشطها لتكاثف كلايزن مع ACP التالي المحمل بوحدة أحادية
KR	مختزل الكيتو	تختزل مجموعة الكربونيل في وحدة أحادية سابقة إلى مجموعة هيدروكسيل
DH	نازعة الماء	تكوّن ثيوإستر غير مشبع عند α, β عن طريق تفاعل حذف في الوحدة الأحادية السابقة
ER	مختزل الإينويل	تختزل الثيوإستر غير المشبع عند α, β إلى سلسلة مشبعة في الوحدة الأحادية السابقة

يُعرض الجزء الأول من خط التجميع مع فراغات. تظهر الإنزيمات داخل دوائر وتعمل بالترتيب الذي يشير إليه السهم.



2.3a ارسم داخل الأشكال السداسية بنية الوحدة الأحادية التي يحتاج إليها الإنزيم AT عند كل نقطة من النقاط المرقمة 1-4. ينطلق

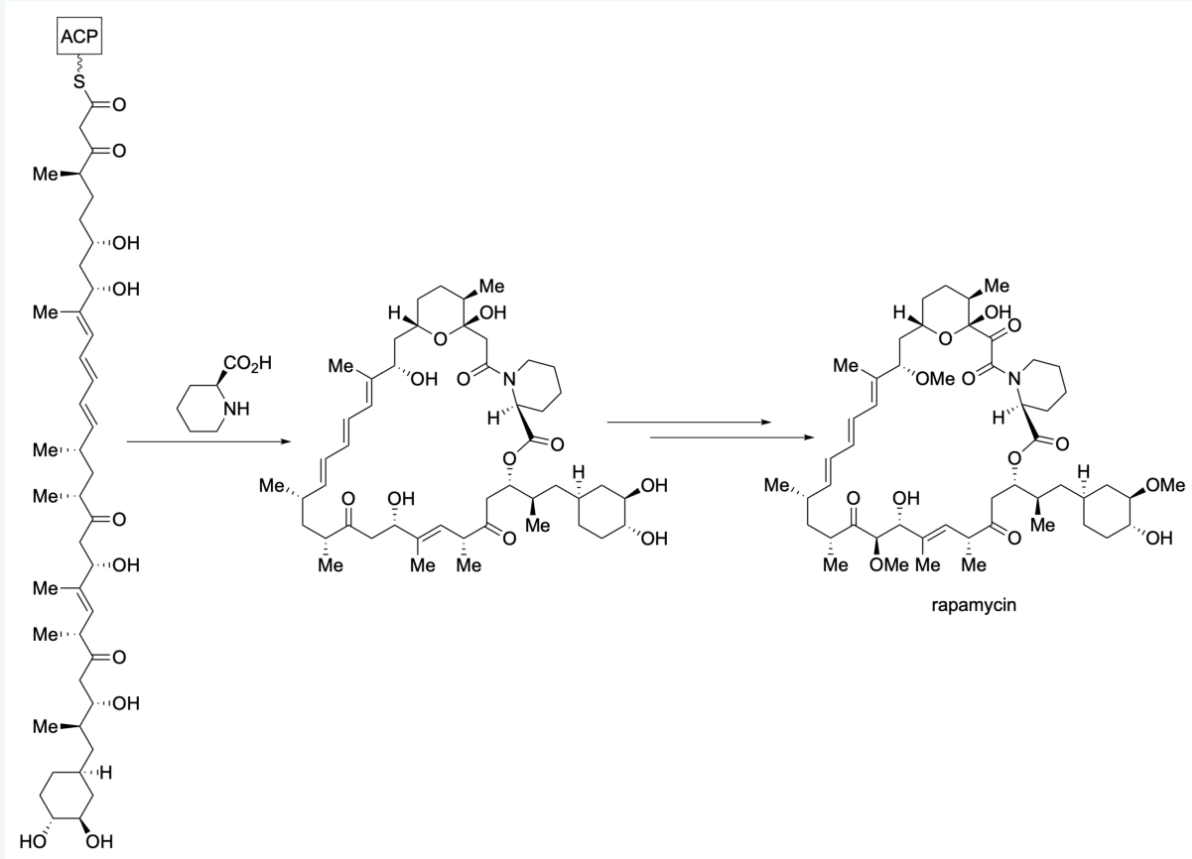
ثاني أكسيد الكربون عند إدماج الوحدات الأحادية. وللوحدات الأحادية البنية العامة الآتية، حيث تكون المجموعة R أنيونية:



2.3b املاً كل دائرة باختصارات الإنزيم أو الإنزيمات اللازمة. اكتب «X» إذا لم تكن هناك حاجة إلى إنزيم إضافي.

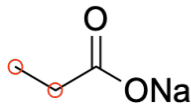
2.3c أكمل المستطيلات ببنية الجزيء النامي المرتبط بالإنزيم.

تُعرض أدناه الخطوات النهائية للاصطناع للإنزيمي.

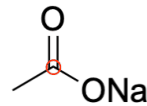


حُدثت وحدات البناء المشاركة بتغذية البكتيريا بثلاث مواد ابتدائية مختلفة موسومة بـ C^{13} ، تُدمج في الوحدات الأحادية (أُحيطت ذرات C^{13} بدوائر كما هو موضح أدناه):

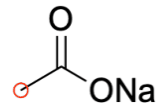
a.



b.



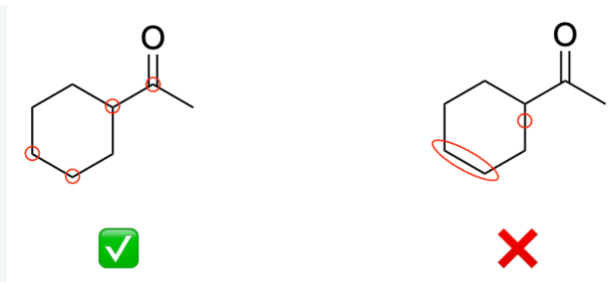
c.



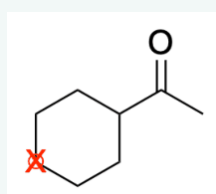
2.4 أحط بدوائر ذرات الكربون في الراباميسين التي ستُوسم بـ C^{13} عند تغذية البكتيريا بكل مادة من المواد الابتدائية الثلاث **a-c** على حدة، متبعاً الإرشادات الواردة في الصفحة التالية. تُخصم درجات مقابل الدوائر غير الصحيحة، لكن الدرجة لا تنخفض إلى قيمة سالبة.

إرشادات إحاطة ذرات الكربون بدوائر:

- ينبغي أن تحيط كل دائرة بوضوح بذرة كربون واحدة
- لا تضع أكثر من ذرة كربون داخل الدائرة نفسها
- لا تحط أي روابط بدوائر



• إذا أردت تغيير إجابتك وإلغاء دائرة، فضع علامة «X» فوقها.



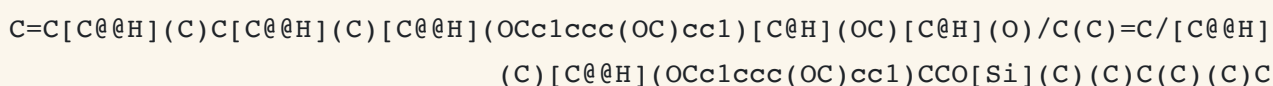
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

في صيغ SMILES أدناه، يمثل [2:*] الاختصار المسموح به R^2 . واختصارات الجزيئات الضخمة هي [90:*] S للدلالة على SCoA و [91:*] S للدلالة على SACP. وتشير النجوم الأخرى إلى نقطة ارتباط جزء من الجزيء.

• **2.1a.** انظر من ذرة كربون الألدهيد نحو ذرة الكربون المجاورة لها المولدة للتصاوغ الفراغي. ضع O = الأمامية عند موضع الساعة 9، و H الأمامية عند موضع الساعة 3. وعلى ذرة الكربون الخلفية، ضع OMe عند موضع الساعة 6، و R^1 عند موضع الساعة 10، و H عند موضع الساعة 2. ارسم Nu مقترباً من ذرة الكربون الأمامية من الأعلى، في الجهة المقابلة لرابطة C-OMe الخلفية، وفق اقتراب بورغي-دونيتز المعتاد.

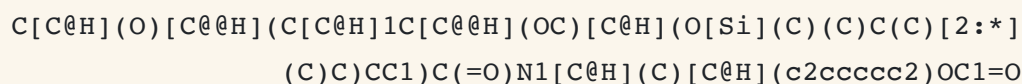
• **2.1b.** لناتج اقتران فلكين-أنه الرئيسي C التشكيل R عند المركز الكحولي المتكوّن حديثاً:



• **2.2a.** املأ الشكل الكرسي المعطى كما يأتي. يرتبط العامل المساعد عبر ذرة النيتروجين فيه؛ وتمثل R^3 مجموعة سيكلوهكسيل ميثيل المحمية المعرفة في الحل.

الموضع	ما يُكتب فيه
1	Bu-n
2	Bu-n
3	العامل المساعد (4R, 5S)-4-ميثيل-5-فينيل أوكسازوليدين-2-ون المرتبط عبر N
4	X
5	H
6	$R^3 = CH_2$ -سيكلوهكسيل محمي
7	CH_2R^2
8	H

- **2.2b.** المركب **F** هو ناتج إضافة الألدول المتوافق (**syn**) ذي التشكيل $(2R, 3S)$ ، عند ترقيم سلسلة الأسيل فيه بدءًا من مجموعة الكربونيل المرتبطة بالعامل المساعد:



- **2.3a.** الوحدات الأحادية هي:

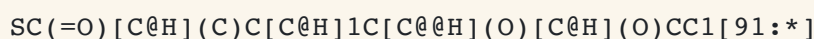
الشكل السداسي	الوحدة الأحادية	SMILES
1	كربوكسيلات ميثيل مالونيل-CoA	<chem>C[C@@H](C(=O)[O-])C(=O)S[*:90]</chem>
2	كربوكسيلات مالونيل-CoA	<chem>O=C([O-])CC(=O)S[*:90]</chem>
3	كربوكسيلات ميثيل مالونيل-CoA	<chem>C[C@@H](C(=O)[O-])C(=O)S[*:90]</chem>
4	كربوكسيلات ميثيل مالونيل-CoA	<chem>C[C@@H](C(=O)[O-])C(=O)S[*:90]</chem>

تحدد صيغة SMILES لميثيل مالونيل الركيزة المعتادة ذات التشكيل $(2S)$ ؛ أما المسألة نفسها فلا تعطي التشكيل المطلق لوحدة الاستطالة.

- **2.3b.** تحتوي الدوائر، بالترتيب، على **KR, DH, ER, X, KR, DH, ER**.

- **2.3c.** المركبات الوسيطة الثلاثة المرتبطة بـ ACP هي:

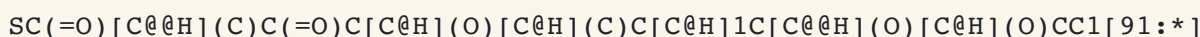
المستطيل 1 — ناتج الاستطالة الأولى:



المستطيل 2 — ناتج الاستطالة الثانية:



المستطيل 3 — ناتج الاستطالة الثالثة:



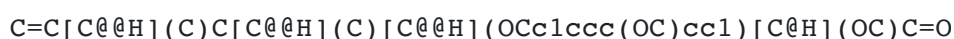
- **2.4.** عَرِّف P_1 بأنه كربون كربونيل الأמיד المشتق من عديد الكيتيد والمرتبطة بنيتروجين البيبيكولات. رَقِّم بالتتابع على طول الهيكل الكربوني حتى P_{29} ، وهو كربون الميثيل المرتبطة بحلقة السيكلوهكسيل. ترد أدناه صيغة SMILES ذات ذرات موسومة بأرقام تحدد هذا الترقيم.

عدد الدوائر	ذرات الكربون التي تُحاط كل منها بدائرة منفردة	مادة التغذية
14	$P_4, P_{10}, P_{16}, P_{18}, P_{22}, P_{24}, P_{28}$ وذرة كربون الميثيل المرتبطة بكل ذرة من هذه الذرات السبع	a
7	$P_1, P_5, P_7, P_{11}, P_{13}, P_{19}, P_{25}$	b
7	$P_2, P_6, P_8, P_{12}, P_{14}, P_{20}, P_{26}$	c

الحل

2.1a — إسقاط فلكين—أنه

الألهيد **A** المحمي الحامل لمجموعة ميثوكسي في الموضع α هو:



لذرة الكربون المجاورة لمجموعة الألهيد التشكيل S . وترمز R^1 هنا إلى بقية السلسلة الكربونية المرتبطة بذلك المركز.

في نموذج فلكن-أنه القطبي غير المستخَلَب، وجَّه رابطة C-OMe بحيث تكون عمودية تقريباً على مستوى مجموعة الكربونيل. يحدث الهجوم المحب للنواة من الجهة المقابلة لهذه الرابطة، على طول مسار بورغي-دونيتز، بحيث تبلغ زاوية الكاشف المحب للنواة-كربون الكربونيل-الأكسجين نحو 107°.

يمكن تحديد إسقاط نيومان بدقة كما يأتي:

المكوّن	الموضع عند النظر من CHO نحو ذرة الكربون المجاورة
أكسجين الكربونيل الأمامي	موضع الساعة 9
هيدروجين الألدheid الأمامي	موضع الساعة 3
OMe الخلفية	موضع الساعة 6
R^1 الخلفية	موضع الساعة 10
الهيدروجين الخلفي	موضع الساعة 2
Nu القادم	يقترّب من أعلى ذرة الكربون الأمامية، مقابل OMe الخلفية

يحدد الإسقاط كلاً من اليدوية الفراغية للركيزة ووجه الهجوم. ولا يمكن لصيغة SMILES العادية أن تحدد هندسة هذا الاقتراب؛ وإنما تحدد صيغتا SMILES للركيزة والنواتج التشكيلين الموافقين.

2.1b — بنية C

يؤيد الفينيل المحمي B هو:



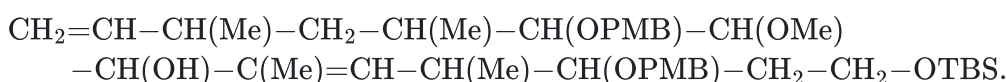
يستبدل التنشيط بواسطة الكروم رابطة C-I الفينيلية برابطة كربون-كروم محبة للنواة. وتهاجم ذرة كربون الفينيل تلك ذرة كربون الألدheid في A. وتؤدي بروتنة الألكوكسيد الناتج إلى إعطاء C.

يُكتب الاقتران الاختزالي الصوري، الموزون من حيث الذرات والشحنة، كما يأتي:



تمثل RCHO هنا المركب A، وتمثل R'I المركب B. والبروتون هو [H+], وأيون اليوديد هو [I-]. تعبّر هذه المعادلة عن المحصلة الكلية لآتزان الأكسدة والاختزال دون تعيين أنواع تناسقية محددة للكروم.

يكون تسلسل الترابط الناتج:



تحفظ جميع المراكز المولدة للتصاوغ الفراغي الموجودة مسبقاً بتشكيلاتها الفراغية، كما تُحفظ هندسة مجموعة الفينيل. ويكون تشكيل المركز الكحولي الجديد R، كما تحدده صيغة SMILES الكاملة في قسم **الإجابات**.

لرسمه مع إبقاء الجزء الأيسر من A في اتجاهه المتعرج الأصلي، مدّ السلسلة عبر ذرة كربون الألدheid السابقة وارسم رابطة OH الجديدة عليها بإسفين مخطط متجه إلى الأعلى. وتبقى رابطة OMe المجاورة بإسفين ممتلئ متجه إلى الأسفل.

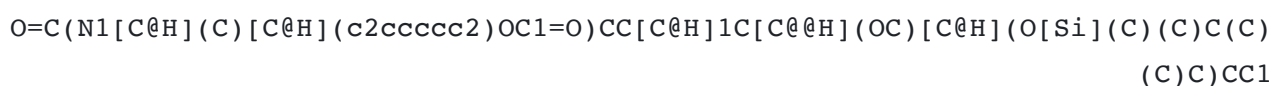
الصيغة الجزيئية للبنية المكتملة هي $C_{41}H_{66}O_7Si$ ، وهي تطابق الصيغة المعطاة في المخطط.

2.2a — الحالة الانتقالية وفق زيمرمان-تراكسلر

الألدheid D هو إيثانال مستبدل بـ R^2 :



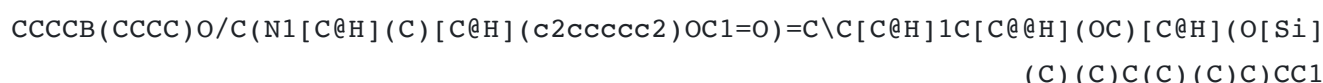
المركب E، وهو N-أسيل أوكسازوليدينون كيرالي، هو:



نعرّف المستبدلين المستخدمين في الشكل الكرسي:

الرمز أو الوصف	الاسم وصيغة SMILES التي تبين نقطة الارتباط
العامل المساعد في الموضع 3	<chem>N1[C@H](C)[C@H](*)N</chem> عبر 2-ون المرتبط عبر <chem>(c2ccccc2)OC1=O</chem>
R^3 ، في الموضع 6	مجموعة سيكلوهكسيل ميثيل المحمية: <chem>C[C@H]1C[C@@H](OC)[C@H](O[Si](C)(C)C(C)C)C1</chem>
Bu- n ، في الموضعين 1 و 2	مجموعة بوتان-1-يل: <chem>CCCC*</chem>

ينتج كاشف البورون والقاعدة إينولات البورون ذات التشكيل Z للمركب **E**. ويمكن تمثيل بنيتها وهندسة الإينولات كما يأتي:



يتناسق أكسجين الألدهيد مع البورون، وتتكون رابطة الكربون-الكربون الجديدة عبر حالة انتقالية سداسية الحلقة شبيهة بالكرسي. وفي المنظر المحدد المطبوع في السؤال، تتتابع ذرات الحلقة بالترتيب الآتي:



وبناءً على ذلك:

- ذرة الكربون في أعلى اليمين التي تحمل الموضعين 3/4 هي ذرة الكربون المشتقة من كربونيل الإينولات.
- ذرة الكربون اليمنى التي تحمل الموضعين 5/6 هي ذرة كربون α في الإينولات.
- ذرة الكربون في أسفل الوسط التي تحمل الموضعين 7/8 هي ذرة كربون الألدهيد.

وعليه، تكون الإجابات في المواضع كما يأتي:

الموضع	المستبدل	السبب
1	Bu- n	ربيطة الألكيل الأولى على البورون
2	Bu- n	ربيطة الألكيل الثانية على البورون
3	عامل مساعد كيرالي مرتبط عبر N	مستبدل على ذرة الكربون المشتقة من كربونيل الإينولات
4	X	لا يوجد مستبدل رابع على ذرة الكربون تلك
5	H	هيدروجين على ذرة كربون α في الإينولات
6	R^3	السلسلة الجانبية الأصلية للمركب E
7	CH_2R^2	مستبدل الألدهيد، في الموضع الاستوائي المفضل
8	H	هيدروجين الألدهيد

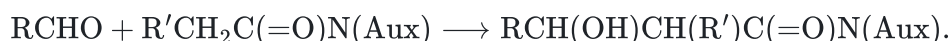
يعطي هذا التعيين الناتج ذا التشكيل $2R, 3S$. ومن الضروري تحديد الموضعين 3/4 على أنهما عند كربون الإينولات، والموضعين 7/8 على أنهما عند كربون الألدهيد للحفاظ على اليدوية الفراغية للشكل الكرسي المعطى.

2.2b — بنية F

تعطي إضافة الألدول تسلسل الترابط:

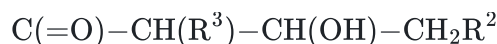


لا تُفقد أي ذرات كربون. وتكون معادلة إضافة الألدول الموزونة بصيغتها العامة:



تعطي الإينولات ذات التشكيل Z العلاقة المتوافقة (**syn**) بين مجموعة OH الجديدة و R^3 . وينتقي العامل المساعد الوجه الذي يعطي التشكيل $2R, 3S$ ، عند ذرة كربون الكربونيل المرتبطة بالعامل المساعد C1.

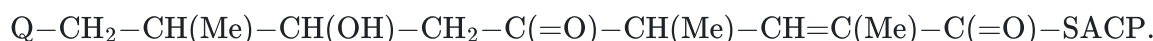
لإعداد الرسم، ضع السلسلة



في شكل متعرج تقليدي يمتد من اليسار إلى اليمين. ارسم كلاً من R^3 و OH باستخدام إسفين ممتلئ؛ وتتجه ذرتا الهيدروجين المقابلتان لهما إلى خلف المستوى. احتفظ بتشكيل العامل المساعد ($4R, 5S$) وبالمراكز الفراغية الثلاثة جميعها في مجموعة السيكلوهكسيل. يوافق هذا الرسم صيغة SMILES للمركب F في قسم الإجابات.

2.3a — تحديد الوحدات الأحادية

لتكن Q رمزاً لمجموعة السيكلوهكسيل ذات الكيمياء الفراغية للحلقة الموضحة في الناتج المعطى. وتعطي قراءة ناتج الوحدات الأربع من طرف وحدة البدء باتجاه ACP:

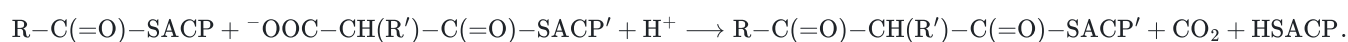


تضيف كل استطالة ذرتي كربون إلى الهيكل الأساسي. وتضيف وحدة ميثيل مالونيل أيضاً تفرعاً ميثيلاً على ذرة كربون α التي تدخلها حديثاً.

لذلك تتطلب الاستطالات المتتالية:

الوحدة	الاستبدال على ذرة كربون α المدخلة حديثاً	وحدة الاستطالة المطلوبة
1	مستبدلة بالميثيل	ميثيل مالونيل-CoA
2	غير مستبدلة	مالونيل-CoA
3	مستبدلة بالميثيل	ميثيل مالونيل-CoA
4	مستبدلة بالميثيل	ميثيل مالونيل-CoA

تُكتب المعادلة العامة لاستطالة السلسلة المصحوبة بنزع الكربوكسيل، بعد تحميل وحدة الاستطالة على ACP الخاص بها، كما يأتي:



هنا $R' = H$ في المالونيل و $R' = Me$ في ميثيل مالونيل. وثاني أكسيد الكربون هو $O=C=O$. وذرة الكربون المنطلقة هي ذرة كربون مجموعة الكربوكسيلات الحرة في وحدة الاستطالة.

للتحقق من عدد ذرات الكربون، تعطي وحدة البدء ذات ذرات الكربون السبع مع هذه الاستطالات الأربع

$$7 + 3 + 2 + 3 + 3 = 18$$

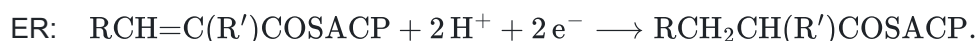
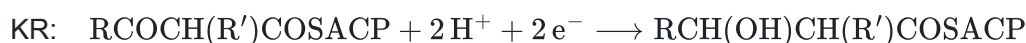
ذرة كربون في سلسلة الأسيل المعروضة الناتجة من الوحدات الأربع، بما في ذلك حلقة السيكلوهكسيل والتفرعات الميثيلية.

2.3b — تحديد الإنزيمات

تعمل نطاقات المعالجة على مجموعة الكربونيل التي تصبح مجموعة كربونيل β بعد الاستطالة الحالية.

الوحدة	المصير المطلوب لمجموعة الكربونيل تلك	الإنزيمات، بالترتيب
1	كيتون $\rightarrow$ كحول $\rightarrow$ ألكين $\rightarrow$ ميثيلين	KR, DH, ER
2	كيتون $\rightarrow$ كحول	KR
3	تبقى مجموعة الكربونيل كيتوناً	X
4	كيتون $\rightarrow$ كحول $\rightarrow$ ألكين	KR, DH

يمكن كتابة محصلة تحولاتها على هيئة أنصاف تفاعلات اختزال موزونة وتفاعل نزع ماء:



صيغة SMILES للماء هي O. توضح هذه المعادلات موازنة المكافئات الاختزالية دون إدخال عوامل مرافقة غير واردة في السؤال.

2.3c — السلاسل النامية المرتبطة ب ACP

يُشبع إنزيم ER المعطى في البداية الرابطة المزدوجة في حلقة وحدة البدء. ويجب أن تظهر المستطيلات المكتملة عندئذٍ ما يأتي:

المستطيل	السلسلة، مكتوبة من طرف السيكلوهكسيل باتجاه ACP	تشكيلات المراكز الفراغية في سلسلة الأسيل، مرقمة بدءاً من كربونيل الثيوإستر
1	$Q-CH_2-CH(Me)-C(=O)-SACP$	2R
2	$Q-CH_2-CH(Me)-CH(OH)-CH_2-C(=O)-SACP$	3S, 4R
3	$Q-CH_2-CH(Me)-CH(OH)-CH_2-C(=O)-CH(Me)-C(=O)-SACP$	2S, 5S, 6R

في الحالات الثلاث جميعها، يكون تشكيل مجموعة السيكلوهكسيل (1S, 3R, 4R) للحلقة المستبدلة وفق ترقيمها في هذه النواتج. وترد صيغ SMILES الكاملة التي تحدد الكيمياء الفراغية في قسم الإجابات.

لإعداد رسم يطابق الاتجاه الرأسي للسلسلة النهائية المعطاة:

- احتفظ برابطة H المنقطعة ورباطة OH المنقطعة ورباطة OH ذات الإسفين الممتلئ في الحلقة.
- ارسم مجموعة الميثيل التي تُدخلها الوحدة 1 على إسفين ممتلئ.
- ارسم الكحول المتولد بفعل الوحدة 2 برابطة إسفينية مخططة.
- ارسم مجموعة الميثيل التي تُدخلها الوحدة 3 برابطة إسفينية مخططة.

بعد الوحدة 4، يكون الثيوإستر الناتج المرتبط ب ACP وغير المشبع عند α, β :

SC(=O)/C(C)=C/[C@@H](C)C(=O)C[C@H](O)[C@H](C)C[C@H]1C[C@@H](O)[C@H](O)CC1[91:*]

تطابق رابطته المزدوجة ذات التشكيل E، ومجموعة الكيتون المحتفظ بها، والكحول، والتفرعات الميثيلية الناتج المطبوع إلى يمين خط التجميع.

2.4 — تتبّع الكربون

استخدم الترقيم الصريح الآتي للراباميسين:

- P_1 : كربون كربونيل الأמיד المرتبط مباشرة بنيتروجين البيبيكولات.
- P_2 : كربون كربونيل الكيتون المجاور.
- P_3 : ذرة كربون نصف الكيتال الحاملة لمجموعة OH.
- تابع على طول الهيكل الكربوني مروراً بالحلقة السداسية المحتوية على الأكسجين، والترابين، والجزء السفلي من الحلقة الكبيرة.
- P_{27} : ذرة الكربون التي تشارك ذرة الأكسجين المرتبطة بها في تكوين إستر الحلقة الكبيرة.
- P_{28} : ذرة كربون السلسلة الجانبية المجاورة الحاملة لمجموعة ميثيل.
- P_{29} : كربون الميثيلين المرتبط مباشرة بحلقة السيكلوهكسيل.

لتحديد المواضع تحديداً كاملاً، تكون صيغة SMILES ذات الذرات الموسومة بأرقام ل الراباميسين كما يأتي. تقابل أرقام الوسم 1–29

الذرات P_1-P_{29} ؛ ويدل رقم الوسم $i + 100$ على الميثيل المرتبط ب P_i :

1(=O)[C:2](=O)[C@@:3]2(O)[C@H:4]([CH3:104])[CH2:5][CH2:6][C@H:7](O2)[CH2:8][C:1][C@H:9](O[CH3:209])/[C:10]([CH3:110])=[CH:11]/[CH:12]=[CH:13]/[CH:14]=[CH:15]/[C@@H:16]([CH3:116])[CH2:17][C@@H:18]([CH3:118])[C:19](=O)[C@H:20](O[CH3:220])[C@H:21](O)/[C:22]([CH3:122])=[CH:23]/[C@@H:24]([CH3:124])[C:25](=O)[CH2:26][C@@H:27]([C@H:28]([CH3:128])[CH2:29][C@H:30]2[CH2:31][C@@H:32](O[CH3:232])[C@H:33](O)[CH2:34][CH2:35]2O[C:41](=O)[C@@H:36]2[CH2:37][CH2:38][CH2:39][CH2:40]N12

صيغة هذه البنية هي $C_{51}H_{79}NO_{13}$.

توفر وحدات الاستطالة الأربع عشرة أزواجاً متتالية من ذرات الكربون. ويكتب كل زوج أدناه على الصورة (ذرة كربون كربونيل الأسيل الأصلية، ذرة كربون α الأصلية):

الأزواج المشتقة من البروبيونات	الأزواج المشتقة من الأسيتات
(P_3, P_4)	(P_1, P_2)
(P_9, P_{10})	(P_5, P_6)
(P_{15}, P_{16})	(P_7, P_8)
(P_{17}, P_{18})	(P_{11}, P_{12})
(P_{21}, P_{22})	(P_{13}, P_{14})
(P_{23}, P_{24})	(P_{19}, P_{20})
(P_{27}, P_{28})	(P_{25}, P_{26})

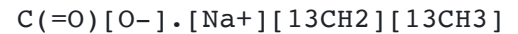
تحوّل الكربكسلة وحدات الأسيل المشتقة من الأسيتات والبروبيونات إلى وحدات استطالة من المألونيل وميثيل مالونيل. وتُفقد ذرة كربون الكربوكسيل المضافة حديثاً لاحقاً على هيئة CO_2 ؛ بينما تبقى ذرة كربون كربونيل الأسيل الأصلية في الناتج. تتغير عمليات الاختزال ونزع الماء والتحلّق والأكسدة والمثيلة اللاحقة المجموعات الوظيفية، لكنها تحافظ على هويات ذرات كربون الهيكل الأساسي.

يكتمل حساب عدد ذرات الكربون كما يأتي:

$$\underbrace{7(2)}_{\text{وحدات الأسيتات}} + \underbrace{7(3)}_{\text{وحدات البروبيونات}} + \underbrace{7}_{\text{وحدة البدء}} + \underbrace{6}_{\text{الببيكولات}} + \underbrace{3}_{\text{ميثيل-O مجموعات}} = 51.$$

مادة التغذية a: بروبيونات الصوديوم $[\text{C}^{13}_2\text{-}2,3]$

صيغة SMILES للمادة الابتدائية:

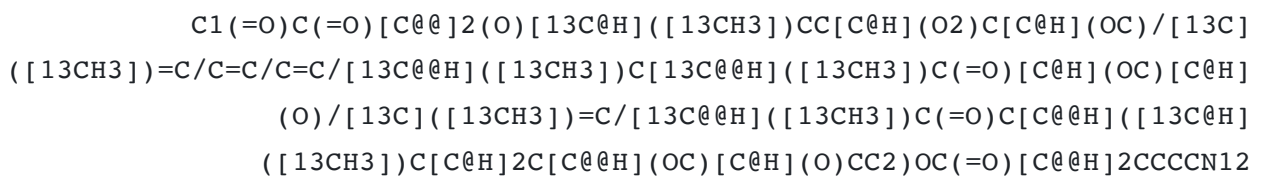


تصبح ذرة كربون الميثيلين الموسومة ذرة كربون الهيكل الأساسي الحاملة لمجموعة الميثيل، ويبقى الميثيل الطرفي الموسوم تفرعاً ميثيلياً عليها. لذلك، أحط بدوائر

$$P_4, P_{10}, P_{16}, P_{18}, P_{22}, P_{24}, P_{28},$$

والميثيل المرتبط بكل منها: **14 دائرة منفصلة.**

الراباميسين الموسوم الموافق هو:



مادة التغذية b: أسيتات الصوديوم $[\text{C}^{13}_1\text{-}1]$

صيغة SMILES للمادة الابتدائية:



تصبح ذرة كربون الكربوكسيل الموسومة العضو الأول في كل زوج مشتق من الأسيتات. لذلك، أحط بدوائر

$$P_1, P_5, P_7, P_{11}, P_{13}, P_{19}, P_{25}$$

ليكون المجموع **7 دوائر منفصلة.**

الراباميسين الموسوم الموافق هو:

1(=O)C(=O)[C@@]2(O)[C@H](C)[13CH2]C[13C@H](O2)C[C@H](OC)/C(C)=[13CH]/C=[13C][13CH]/C=C/[C@@H](C)C[C@@H](C)[13C](=O)[C@H](OC)[C@H](O)/C(C)=C/[C@@H](C)[13C](=O)C[C@@H]([C@H](C)C[C@H]2C[C@@H](OC)[C@H](O)CC2)OC(=O)[C@@H]2CCCCN12

مادة التغذية c: أسيتات الصوديوم [C¹³-2]

صيغة SMILES للمادة الابتدائية:

C(=O)[O-].[Na+].[13CH3]

تصبح ذرة كربون الميثيل الموسومة العضو الثاني في كل زوج مشتق من الأسيتات. لذلك، أحط بدوائر

$P_2, P_6, P_8, P_{12}, P_{14}, P_{20}, P_{26}$

ليكون المجموع 7 دوائر منفصلة.

الراباميسين الموسوم الموافق هو:

C1(=O)[13C](=O)[C@@]2(O)[C@H](C)C[13CH2][C@H](O2)[13CH2][C@H](OC)/C(C)=C/[13CH]=C/[13CH]=C/[C@@H](C)C[C@@H](C)C(=O)[13C@H](OC)[C@H](O)/C(C)=C/[C@@H](C)C(=O)[13CH2][C@@H]([C@H](C)C[C@H]2C[C@@H](OC)[C@H](O)CC2)OC(=O)[C@@H]2CCCCN12

وفق نموذج إدماج وحدات البناء الوارد في السؤال، لا تتلقى ذرات الكربون المشتقة من وحدة البدء، ولا ذرات كربون البيبيكولات، ولا ذرات الكربون الثلاث لمجموعات O-ميثيل أيًا من هذه الوسوم.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.

المسألة 3: الفوانيس وبرج خليفة

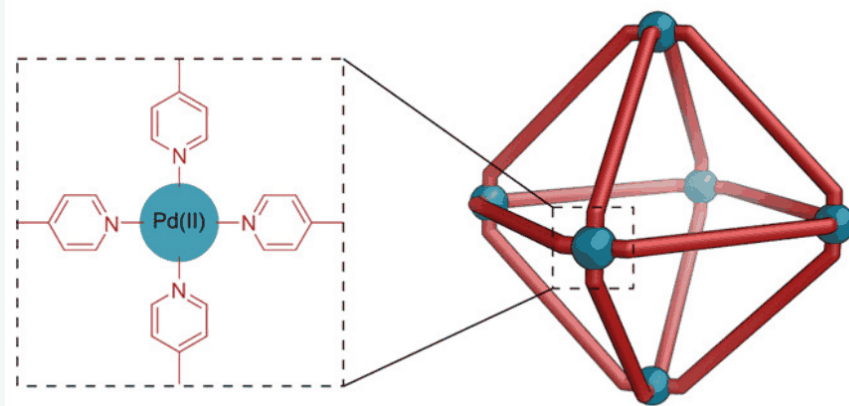
7.5% من المجموع الكلي

المجموع	3.7	3.6	3.5	3.4	3.3	3.2	3.1
111	32	20	40	5	4	4	6

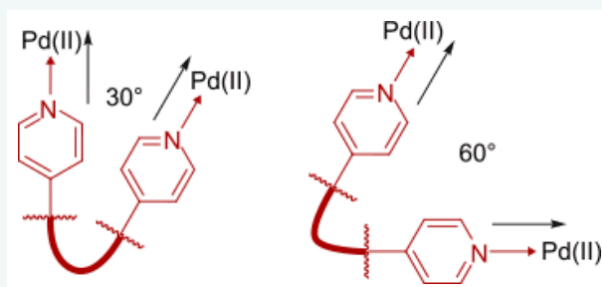


يُعدّ برج خليفة في دبي، بارتفاعه البالغ 829.8 m، أطول منشأة في العالم. ولتبسيط عملية البناء، شُيِّدت طوابق عديدة من قطع متشابهة. ويمكن صنع بعض «ناطحات السحاب الجزيئية» الاصطناعية باستخدام كيمياء التناسق من مكوّنين فقط: أيونات فلزية وربيطات عضوية.

في هذه البنى ثلاثية الأبعاد، يحتوي كل رأس على أيون Pd(II) ذي هندسة مربعة مستوية، متناسق مع أربع ربيطات بيريدين. وعلى امتداد كل حرف توجد ربيطة عضوية منحنية تتألف من وحدتي بيريدين مرتبطتين معًا.

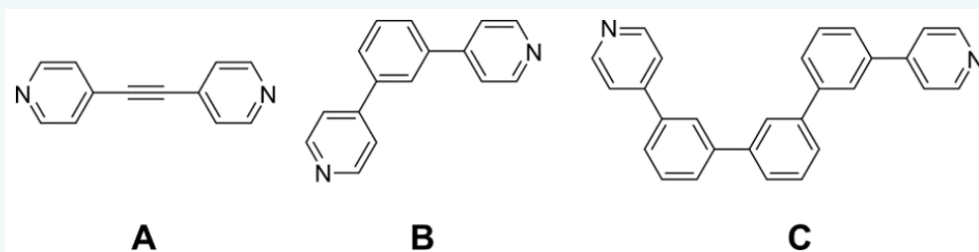


تتحكم الزاوية بين رابطتي $\text{Pd} \rightarrow \text{N}$ المنتميتين إلى الرابطة نفسها في البنية المتكوّنة. فالزوايا الأكبر تعطي بنى أكبر.

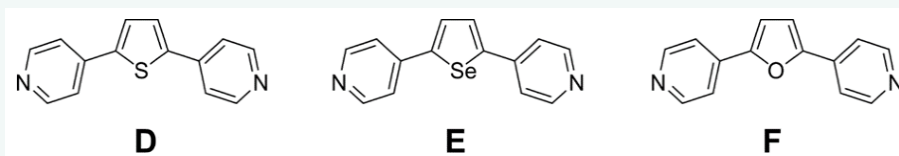


حيثما يكون الدوران الحر حول رابطة ممكناً، تتخذ الرابطة هيئة فراغية تكوّن بها بنية ذات أصغر زاوية ممكنة.

3.1 ضع علامة عند أصغر زاوية تقريبية بين رابطتي $\text{Pd} \rightarrow \text{N}$ يمكن أن تحققها الربيطات **A** و **B** و **C**.



3.2 باستخدام «>»، رتّب الربيطات **D** و **E** و **F** من أصغر زاوية إلى أكبر زاوية بين رابطتي $\text{Pd} \rightarrow \text{N}$ يمكن أن تكونها.

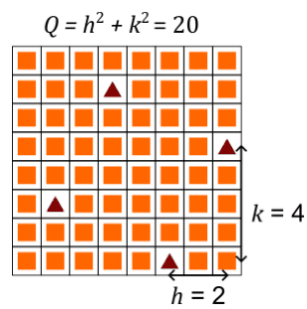


يمكن تمثيل إحدى سلاسل البنى بمتعددات أوجه تقع عند رؤوسها أيونات Pd(II) رباعية التناسق. تحتوي جميع البنى على ثمانية أوجه مثلثة (F_3)، مع أعداد مختلفة من الأوجه المربعة (F_4).

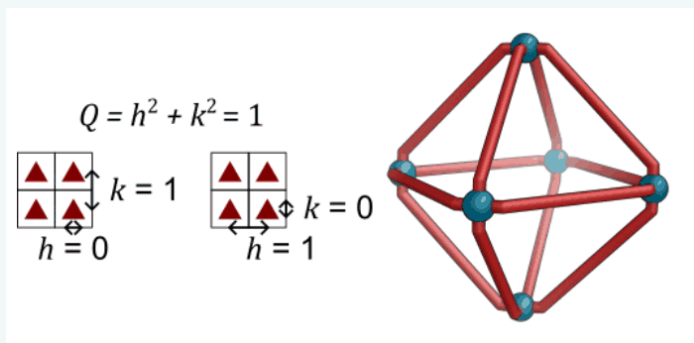
يمكن وضع الأوجه المثلثة والمربعة على شبكة مربعة، يُوصف فيها الموضع النسبي لأقرب مثلثين بإحداثيين صحيحين h و k . وتُعطى Q عندئذ بالمعادلة:

$$Q = h^2 + k^2$$

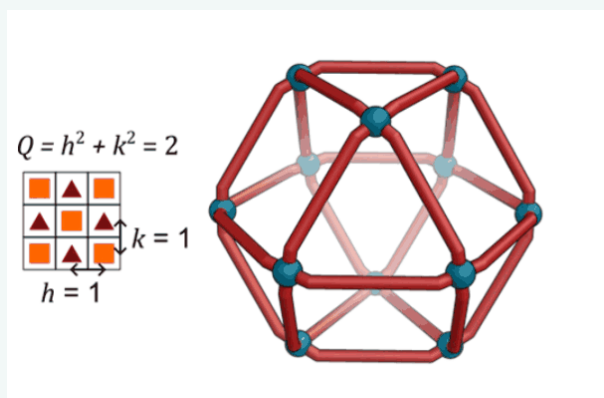
يُعرض أدناه جزء من الشبكة لبنية يكون فيها $h = 2$ و $k = 4$.



أصغر بنية ممكنة في هذه السلسلة هي ثماني الأوجه، حيث $Q = 1$ ، و $(h, k) = (0, 1)$ أو $(1, 0)$. وله ستة رؤوس، وثمانية أوجه مثلثة، و12 حرفاً. ويفصل بين أقرب مثلثين انتقال بمقدار وجه واحد في اتجاه واحد.



ثاني أصغر بنية هي المكعب الثماني الأوجه، حيث $Q = 2$. ويفصل بين أقرب مثلثين انتقال بمقدار وجه واحد في كل اتجاه.



3.3 أكمل العمود في الجدول الخاص بالحالة $Q = 2$ ، موضحاً عدد الرؤوس V ، وعدد الأحرف E ، والعدد الكلي للأوجه F ، وعدد الأوجه المربعة F_4 .

2	1	Q
$(1, 1)$	$(1, 0)$ أو $(0, 1)$	(h, k)
	6	V
	12	E
	8	F
8	8	F_3
	0	F_4

تخضع جميع البنى للقواعد التالية:

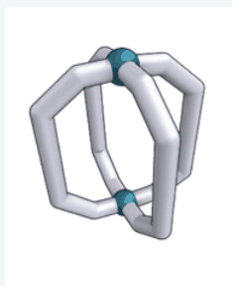
$$V - E + F = 2$$

$$V = 6Q$$

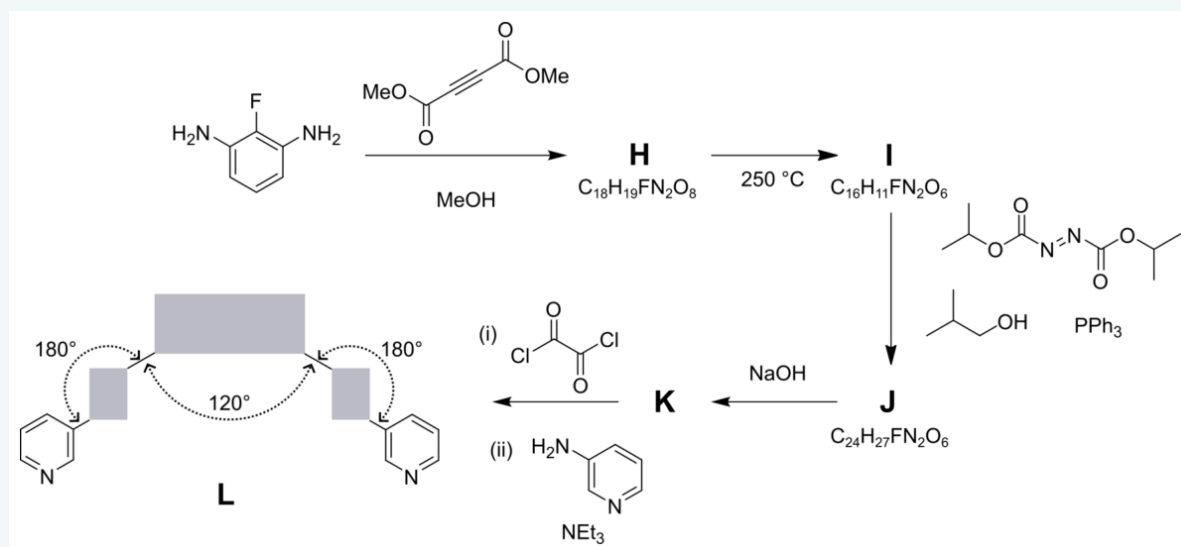
$$F - V = 2$$

3.4 أكمل الجدول الخاص بثالث أصغر بنية، حيث $Q = 4$.

4	Q
	(h, k)
	V
	E
	F
8	F_3
	F_4



على النقيض من هذه البنى الكبيرة، تحتوي أصغر البنى على مركزي فلزيين وأربع ربيطات، وتُسمّى فوانيس. وهي تشبه في شكلها الفوانيس التقليدية التي تُرى في مهرجان دبي للأضواء. تتكوّن الفوانيس من ربيطات مثل **L**، التي تكوّن رابطتي $N \rightarrow Pd$ متوازيتين. وللربطة **L** مستويان تناظر، ويمكنها اتخاذ هيئة مستوية بالزوايا الموضحة.

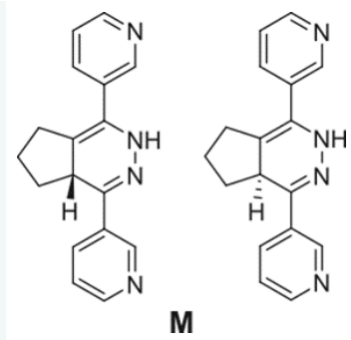


تلميح:

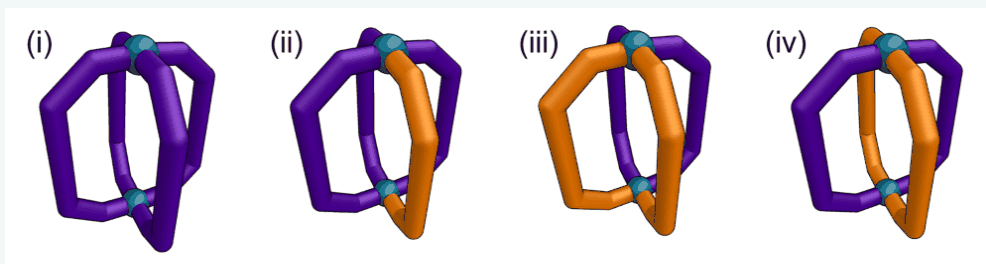
• يمكن أيضاً إجراء التحول من **H** إلى **I** بالتحفيز بحمض لويس.

3.5 ارسم بُنى المركبات **H** و **ا** و **ل** و **K** والربطة **L**.

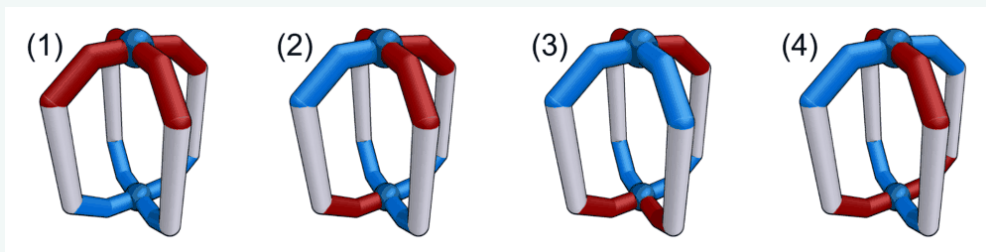
بخلاف الربطة المتناظرة **L**، تفقر الربطة الكيرالية **M** إلى التناظر، وتوجد على هيئة زوج من المتماكبات المرآتية **S** و **R**.



يمكن أن تتكوّن متماكبات متعددة للفوانيس من الربيطه **M**. ويمكن تجميع هذه المتماكبات بطريقتين. أولاً، نصنّفها بحسب عدد الربيطات من كل نوع في الفانوس: (i) جميعها متماثلة ($RRRR$ أو $SSSS$)، و(ii) واحدة مختلفة ($RRRS$ أو $SSSR$)، و(iii) سيس- $RRSS$ ، و(iv) ترانس- $RSRS$.

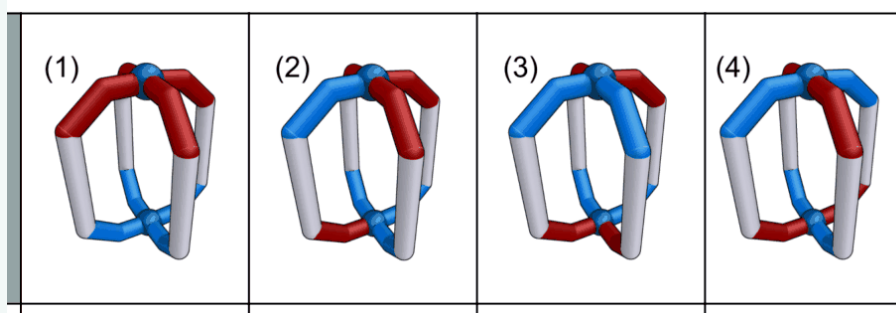


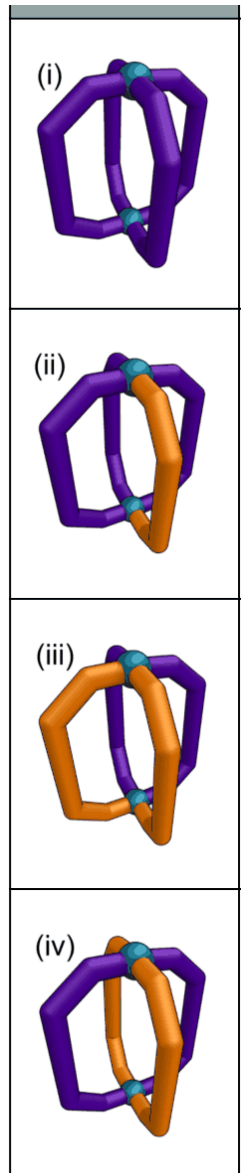
ثانياً، طرفا الربيطه **M** غير متماثلين؛ إذ للربيطه رأس (H) وذيل (T). وتوجد أربع فئات للبنى عند النظر في اتجاه الرأس والذيل: (1) جميع الرؤوس إلى أعلى (HHHH)، و(2) ثلاثة رؤوس إلى أعلى (HHHT)، و(3) سيس-HHTT، و(4) ترانس-HTHT.



تُمثّل التوليفات الممكنة الست عشرة لهذه الفئات بخلايا فارغة في الجدول. لبعض التوليفات متماكب واحد ممكن فقط، بينما لبعضها الآخر عدة متماكبات ممكنة. وفي أي توليفة بعينها، تكون جميع المتماكبات الممكنة إما كيرالية أو غير كيرالية.

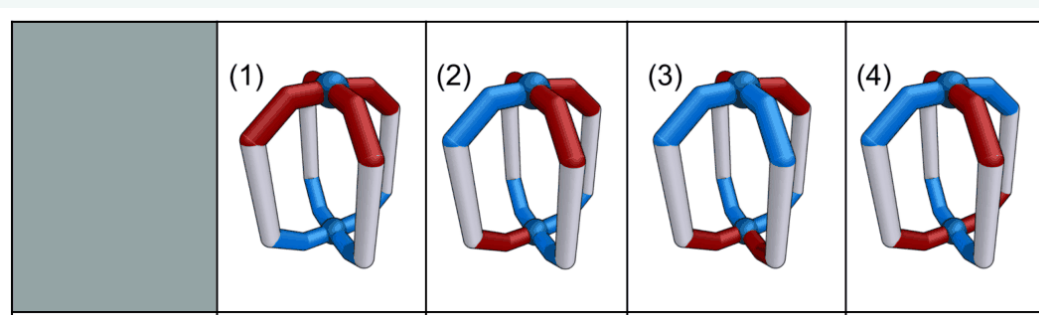
3.6 أكمل الجدول بكتابة "C" للكيرالية و"A" لغير الكيرالية. لاحظ أنك في هذا الجزء ستحصل على نقاط عن كل إجابة صحيحة، ولكن ستُخصم نقاط عن كل إجابة غير صحيحة، على ألا تقل الدرجة عن الصفر. ولا تُخصم نقاط عن الخلايا الفارغة.

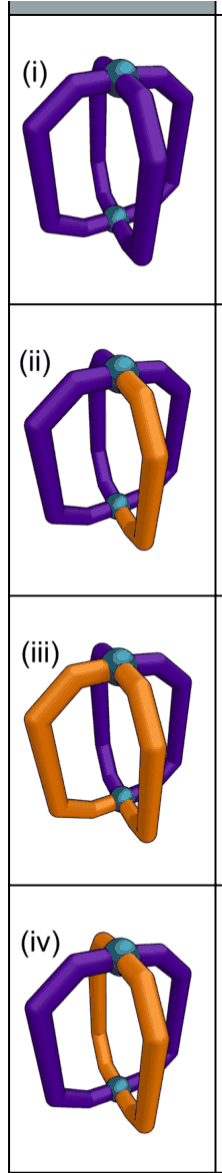




(4)	(3)	(2)	(1)	
				(i)
				(ii)
				(iii)
				(iv)

3.7 أكمل الجدول بعدد المتماكبات الممكنة لكل توليفة.





(4)	(3)	(2)	(1)	
		2		(i)
	4			(ii)
				(iii)
				(iv)

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 3.1 : $A : 180^\circ, B : 120^\circ, C : 0^\circ$

• 3.2 : $F < D < E$

• 3.3 : $V = 12, E = 24, F = 14, F_4 = 6$

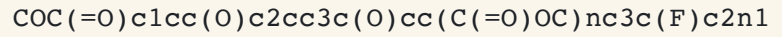
• 3.4 : $(h, k) = (0, 2) \text{ و } (2, 0), V = 24, E = 48, F = 26, F_3 = 8, F_4 = 18$

• 3.5: تحدد البنى التالية الرسوم المطلوبة.

'2,2'(2Z,2'Z) — H — [(2-فلوروبنزين-1,3-دييل)بيس(أزاندييل)]بيس(بوت-2-ينديوات) رباعي الميثيل، ناتج إضافة أزا- مايكل المزدوجة:



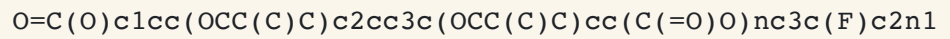
9 — ا-فلورو-4,5-ثنائي هيدروكسي-1,8-ديازا أنتراسين-2,7-ثنائي كربوكسيلات ثنائي الميثيل، ممثلاً في صيغته التوتومرية الهيدروكسيلية:



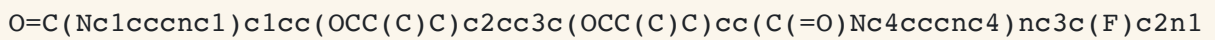
9 — J-فلورو-4,5-بيس(2-ميثيل بروبوكسي)-1,8-ديازا أنتراسين-2,7-ثنائي كربوكسيلات ثنائي الميثيل:



K — حمض 9-فلورو-4,5-بيس(2-ميثيل بروبوكسي)-1,8-ديازا أنتراسين-2,7-ثنائي الكربوكسيليك، بعد المعالجة الحمضية النهائية:



9 — L-فلورو-4,5-بيس(2-ميثيل بروبوكسي)- N^2, N^7 -بيس(بيريدين-3-يل)-1,8-ديازا أنتراسين-2,7-ثنائي كربوكساميد:



• 3.6: تتبع الأعمدة والصفوف ترقيم المسألة.

التشكيلات الفراغية للربيطات	HHHH (1)	HHHT (2)	HHHT (3) سيس	HTHT (4) ترانس
SSSS أو RRRR (i)	C	C	C	C
SSSR أو RRRS (ii)	C	C	C	C
RRSS-سيس (iii)	A	C	A	C
RSRS-ترانس (iv)	A	C	A	A

• 3.7: تُعدّ المتماكبات المرآتية كلٌّ على حدة.

التشكيلات الفراغية للربيطات	HHHH (1)	HHHT (2)	HHHT (3) سيس	HTHT (4) ترانس
SSSS أو RRRR (i)	2	2	2	2
SSSR أو RRRS (ii)	2	8	4	2
RRSS-سيس (iii)	1	4	3	2
RSRS-ترانس (iv)	1	2	1	1

يوجد 39 متماكباً فراغياً: 7 بنى غير كيرالية و16 زوجاً من المتماكبات المرآتية.

الحل

3.1 — الزوايا الدنيا

يقع اتجاه المنح لمجموعة 4-بيريديل على الخط الواصل بين ذرة النيتروجين فيها والمستبدل الواقع في موضع بارا. ولذلك فإن تدوير تلك الحلقة حول رابطة اتصالها لا يغيّر اتجاه المنح.

- **A**، وهو 1,2-بيس(بيريدين-4-يل)إيثان، n1ccc(C#Cc2ccncc2)cc1، له وصلة إيثانيل خطية. ويتجه متجه المنح فيه في اتجاهين متعاكسين:

$$\theta_A = 180^\circ.$$

- **B**، وهو 1,3-بيس(بيريدين-4-يل)بنزين، c1cc(-c2ccncc2)cc(-c2ccncc2)c1، له اتجاهان للمستبدلين نحو الخارج تفصل بينهما زاوية تقارب 120° عند حلقة البنزين المركزية المستبدلة في موضعي ميتا:

$$\theta_B = 120^\circ.$$

- **C**، وهو 1,3-بيس[3-(بيريدين-4-يل)فينيل]بنزين، c1cc(-c2cccc(-c3ccncc3)c2)cc(-c2cccc(-c3ccncc3)c2)c1، يحتوي على ثلاثة انحناءات ناتجة عن وحدات ميتا-فينيلين. ويتيح الدوران حول الروابط الأحادية بين الحلقات اتخاذ هيئة مطوية تكون فيها التغيرات المتعاقبة البالغة 60° في اتجاه السلسلة جميعها في المنحى نفسه. وعندئذ يتجه متجه المنح الطرفيان في الاتجاه نفسه:

$$\theta_C = 0^\circ.$$

لرسم الهيئة ذات الزاوية الدنيا المطلوبة للمركب C، اطوِ السلسلة العطرية على هيئة حرف U، بحيث يكون سهمها $N \rightarrow Pd$ الطرفيان متوازيين ومتجهين في الاتجاه نفسه.

3.2 — الزوايا المعتمدة على الحلقة غير المتجانسة

الربيطات هي:

الربيطة	الاسم	SMILES
D	2,5-بيس(بيريدين-4-يل)ثيوفين	<chem>s1c(-c2ccncc2)ccc1-c1ccncc1</chem>
E	2,5-بيس(بيريدين-4-يل)سيلينوفين	<chem>1c(-c2ccncc2)ccc1-c1ccncc1[se]</chem>
F	2,5-بيس(بيريدين-4-يل)فوران	<chem>o1c(-c2ccncc2)ccc1-c1ccncc1</chem>

تتناقص الزاوية الداخلية C—X—C عند الذرة غير المتجانسة بالترتيب: الأكسجين، ثم الكبريت، ثم السيلينيوم. وبناءً على ذلك، يزداد تباعد الاتجاهين الخارجيين لمستبدلي البيريدل.

في نموذج مثالي تكون فيه ذرات الكربون ذات هندسة مثلثية، تساوي الزاوية بينهما تقريباً

$$\theta_{\text{المانح}} \simeq 240^\circ - \angle C-X-C.$$

ومن ثم،

$$F < D < E.$$

3.3 — المكعب الثماني الأوجه

الفلز هو البلاديوم (Pd)، [Pd+2]؛ والذرات المانحة الأربع له هي ذرات نيتروجين البيريدين، الذي يُمثَّل بالصيغة n1cccc1. وهندسة التناسق الموضعية مربعة مستوية.

درجة كل رأس تساوي أربعة. ويعطي عدّ نهايات الأحرف

$$4V = 2E, \quad E = 2V.$$

ثم تعطي معادلة أويلر

$$F = 2 - V + E = V + 2.$$

وبما أن ثمانية أوجه مثلثة، فإن

$$F_4 = F - 8 = V - 6.$$

عندما يكون $Q = 2$ ،

$$V = 6Q = 12, \quad E = 24, \quad F = 14, \quad F_4 = 6.$$

إذن العمود المكتمل هو:

الكمية	$Q = 2$
(h, k)	$(1, 1)$
V	12
E	24
F	14
F_3	8
F_4	6

3.4 — ثالث أصغر بنية

بالنسبة إلى إحداثيات الشبكة غير السالبة، فإن المعادلة

$$h^2 + k^2 = 4$$

لها الحلان $(0, 2)$ و $(2, 0)$. ويعطي عكس اتجاهات الإحداثيات خيارات مكافئة تختلف في الإشارة.

باستخدام العلاقات نفسها،

$$\begin{aligned} V &= 6(4) = 24, & E &= 2(24) = 48, \\ F &= 24 + 2 = 26, & F_4 &= 26 - 8 = 18. \end{aligned}$$

هذه هي أعداد عناصر المكعب الثماني الأوجه المعيني.

3.5 — الاصطناع وتحديد البنية

تحدد صيغ SMILES الواردة في **الإجابات** كيفية اتصال الذرات في كل ناتج.

تكوّن H. المادتان الابتدائيتان هما 2-فلوروبنزين-1,3-ثنائي أمين، Nc1cccc(N)c1F، وأسيثيلين ثنائي كربوكسيلات ثنائي الميثيل، COC(=O)C#CC(=O)OC.

تُضاف كل مجموعة أمينية عبر الرابطة الثلاثية لألكاين واحد فقير بالإلكترونات. يهاجم النيتروجين إحدى ذرتي كربون الألكاين، ويعطي انتقال بروتون ذراع إينامين:



وهكذا يندمج مكافئان من الألكاين دون حذف:



وهذا يطابق الصيغة الجزيئية المعطاة للمركب H. ارسم ذراعي إينامين متماثلتين على ذرتي نيتروجين المجموعتين الأمينيتين الأصليتين. وفي الترتيب الملائم للتحقق، تقع كل ذرة نيتروجين ومجموعة الإستر البعيدة على الجانب نفسه من الألكين.

تكوّن A. تتحلّق كل ذراع إينامين عند موضع أورثو غير المشغول في حلقة البنزين المتصلة بها. ويشغل الفلور موضع أورثو الآخر.

تكوّن ذرة الكربون العطرية رابطة مع ذرة كربون الكربونيل في مجموعة الإستر البعيدة، فتُغلق حلقة سداسية. ويؤدي الاستبدال الأسيلي وانتقال البروتون إلى طرح الميثانول، CO، وإنتاج وحدة كينولين-4-ون. أما توتومرها الهيدروكسيلي فهو وحدة 4-هيدروكسي كينولين.

يخضع كلا الجانبين لهذا التفاعل:



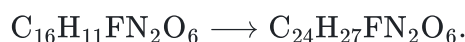
الفرق بين الصيغتين يعادل جزيئي ميثانول بالضبط. وتشارك الحلقتان الجديدتان مع حلقة البنزين الأصلية في حرفين متقابلين، مما يعطي هيكل 1,8-ديازاأنثراسين الخطي. ويوفر تنشيط كربونيل الإستر بحمض لويس مسار التحلّق البديل المذكور في التلميح.

في الرسم، أبقى الفلور على الحلقة المركزية؛ وضع مجموعتي الإستر في الموضعين 2 و 7 ومجموعتي الهيدروكسيل في الموضعين 4 و 5. ويمثّل التوتومر المقابل ذو وحدتي اللاكتام النظام التوتومري نفسه.

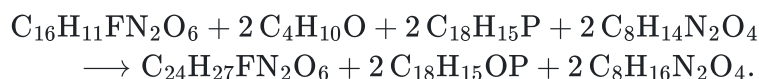
تكوّن ل. أُعِيْن هذه الخطوة على أنها تكوين إيثر بتفاعل ميتسونوبو لكثا مجموعتي الهيدروكسيل مع 2-ميثيل بروبان-1-ول، $CC(C)CO$. الكاشفان هما ثلاثي فينيل الفوسفين، $c1ccccc1(c1ccccc1)c1ccccc1$ ، وأزودي كربوكسيلات ثنائي الأيزوبروبيل، $CC(C)OC(=O)N=NC(=O)OC(C)C$.

تهاجم ذرة الأكسجين في كل مجموعة هيدروكسيل ذرة الكربون المنشطة في الكحول الأولي، فتُدْخِل المجموعة $-O-CH_2-CH(CH_3)_2$.

يؤدي استبدال ذرتي هيدروجين مجموعتي الهيدروكسيل بمجموعتي أيزوبوتيل إلى إضافة C_8H_{16} :

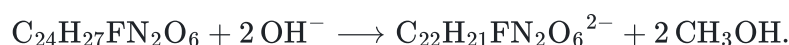


الميزان المادي الكامل لتفاعل ميتسونوبو هو

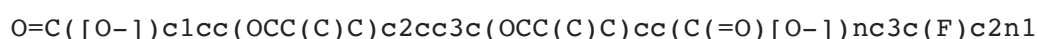


النواتج الإضافيان هما أكسيد ثلاثي فينيل الفوسفين، $O=P(c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1$ ، وهيدرازين-1,2-ثنائي كربوكسيلات ثنائي الأيزوبروبيل، $CC(C)OC(=O)NNC(=O)OC(C)C$.

تكوّن K. يُصَبَّن الهيدروكسيد، $[OH^-]$ ، مجموعتي إستر الميثيل:



ثنائي الكربوكسيلات الناتج هو



يعطي التحميض بالبروتونات، $[H^+]$ ، الحمض الثنائي K:



تبقى مستبدلات الألكوكسي دون تغيير.

تكوّن L. يحوّل كلوريد الأوكسالييل، $O=C(Cl)C(=O)Cl$ ، أولاً لكثا مجموعتي الحمض الكربوكسيلي إلى كلوريدي حمض:



المركب الوسيط هو ثنائي كلوريد ثنائي الكربونيل المشتق من K:



النواتج الثانوية هي أحادي أكسيد الكربون، $[C^-] \# [O^+]$ ، وثنائي أكسيد الكربون، $O=C=O$ ، وكلوريد الهيدروجين، Cl .

يؤدي التفاعل مع مكافئين من بيريدين-3-أمين، $Nc1ccncc1$ ، إلى تكوين مجموعتي الأميد. ويلتقط ثلاثي إيثيل الأمين، $CCN(CC)CC$ ، كلوريد الهيدروجين:



صيغة كلوريد ثلاثي إيثيل الأمونيوم هي $[Cl^-] \cdot CC[NH^+](CC)CC$.

لذلك لا بد أن تكون كل وصلة طرفية في L على الصورة



لرسم الربيطة المطلوب، ضع ذراعي الأميد-بيريديل على الهيكل الحلقي المندمج بحيث تكون إحداها صورة مرآتية للأخرى. استخدم العلاقة الزاوية الموضحة البالغة 120° بين اتجاهي الخروج من الهيكل، والترتيبات الموضحة البالغة 180° في الذراعين. وجّه حلقتي البيريدين الطرفيتين بحيث يكون متجهها $N \longrightarrow Pd$ فيهما متوازيين. ولا تُشَفِّر هذه الاختيارات الهيئية في صيغ SMILES العادية التي تصف اتصال الذرات.

3.6 — كيرالية الفوانيس

الربيطة M المعطاة هي ثنائي بيريديل ثنائي هيدروبيريدازين مندمج مع حلقة سيكلوبنتان. ويمكن تمثيل تماكبيها المرآتيتين كما يلي:

$$\mathbf{M}: C1(c2cccnc2)=C2CCC[C@H]2C(c2cccnc2)=NN1-R \bullet$$

$$\mathbf{M}: C1(c2cccnc2)=C2CCC[C@@H]2C(c2cccnc2)=NN1-S \bullet$$

رقم مواضع الربيطات الأربعة 0, 1, 2, 3 حول المحور الواصل بين الفلزين. وسجل عند كل موضع خاصيتين: R/S , وما إذا كان الرأس أو الذيل يقع عند الفلز العلوي.

توجد ثمانية دورانات صحيحة يمكن بها اعتبار ترتيبات مختلفة متكافئة:

1. أربعة دورانات حول المحور الواصل بين الفلزين، تعطي تبديلات دورية.
2. أربعة أنصاف دورات حول محاور متعامدة معه. تعكس هذه الدورانات الترتيب الدوري وتبادل بين الطرفين العلوي والسفلي، ولذلك فإنها تبادل أيضاً بين H و T.

الدورانات الصحيحة لا تبادل أبداً بين R و S .

لاختبار الكيرالية، اعكس القفص عبر مستواه الاستوائي. يبادل ذلك بين $S \leftrightarrow R$ وبين $H \leftrightarrow T$ عند كل موضع. ويكون الترتيب غير كيرالي إذا وفقط إذا أمكن لدوران صحيح أن يطابقه مع هذا الترتيب المنعكس.

بالنسبة إلى الصفين (i) و(ii)، يغير الانعكاس أعداد الربيطات R و S . ولا يمكن لدوران أن يزيل ذلك التغير. ولذلك تكون كل خانة في هذين الصفين **C**.

أما الصفان ذوا العددين المتساويين:

- **HHHH**: يتيح كل من سيس-RRSS وترانس-RSRS انعكاساً رأسياً يبادل بين مواضع R و S المناسبة. وكلاهما **A**.
- **HHHT**: تمنع الربيطات الوحيدة المعكوسة وجود عملية تناظر تبادل بين جميع مواضع R و S مع الحفاظ على نمط الرؤوس. وكلاهما **C**.
- **HHTT**: مع سيس-RRSS، يبادل الانقلاب عبر مركز التناظر بين زوجي الخصائص على النحو الصحيح. ومع ترانس-RSRS، يحقق انعكاس رأسي مناسب ذلك. وكلاهما **A**.
- **HTHT**: تفتقر توليفة سيس-RRSS إلى التناظر غير الصحيح المطلوب، فتكون **C**. أما توليفة ترانس-RSRS فلها دوران غير صحيح رباعي الرتبة، S_4 ، وتكون **A**.

توضح الحالة الأخيرة سبب عدم كفاية غياب مستوى مرآة واضح وحده لإثبات الكيرالية: فوجود عملية S_4 يجعل البنية أيضاً غير كيرالية.

3.7 — عدد المتماكبات

نعتبر الترتيبات متكافئة فقط بفعل الدورانات الصحيحة الثمانية الموصوفة أعلاه. وتظل البنى التي تربطها علاقة مرآتية منفصلة ما لم تكن قابلة للتطابق.

قبل اعتبار الترتيبات المتكافئة بالدوران ترتيباً واحداً، تكون أعداد أنماط الرؤوس في الأعمدة (1)–(4) هي

$$\mathbf{n} = (2, 8, 4, 2).$$

تعدّ هذه الأعداد النمطين HHHH/TTTT، والأنماط الثمانية ذات النسبة ثلاثة إلى واحد، والأنماط الأربعة ذات النسبة اثنين إلى اثنين المتجاورين، والنمطين المتناوبين.

الصف (i): جميع التشكيلات الفراغية متماثلة.

عند تثبيت RRRR، تكون جميع أنماط الرؤوس داخل كل عمود متكافئة بالدوران. ولذلك يوجد ترتيب واحد لكل عمود. ويعطي SSSS متماكبه المرآتي المتميز:

$$(2, 2, 2, 2).$$

الصف (ii): تشكيل فراغي واحد مختلف.

تثبت موضع الربيطات S الوحيدة في RRRS. يحافظ دورانان صحيحان على نمط R/S هذا: عملية الهوية ونصف دورة حول محور متعامد يمر بالربيطات الوحيدة والربيطات المقابلة لها.

يحوّل نصف الدورة نمط الرأس إلى متمّمه، ولا يترك أيّاً من توزيعات الرؤوس ذات المواضع المرقّمة ثابتاً. وبناءً على ذلك، يوجد $n/2$ ترتيباً لـRRRS. ويضاعف التركيب المرآتي SSSR هذا العدد:

$$(2, 8, 4, 2).$$

الصف (iii): سيس-RRSS.

ثبّت النمط الدوري RRSS. تتألف زمرة الدورانات التي تحافظ عليه من عنصرين. يبادل العنصر غير المحايد بين موضعي R ، وبين موضعي S ، ويحوّل H/T إلى متمّمه.

أعداد توزيعات الرؤوس التي يتركها ثابتة هي

$$\mathbf{f} = (0, 0, 2, 2).$$

تعطي صيغة برنسايد للعدّ

$$\frac{\mathbf{n} + \mathbf{f}}{2} = \frac{(2, 8, 4, 2) + (0, 0, 2, 2)}{2} = (1, 4, 3, 2).$$

الصف (iv): ترانس-RSRS.

لنمط المتناوب R/S أربعة دورانات صحيحة تحافظ عليه. وباستثناء عملية الهوية، يترك نصف الدورة حول المحور

$$\mathbf{g} = (2, 0, 0, 2)$$

من توزيعات الرؤوس ثابتة. ولا يترك أيّاً من نصفيّ الدورة حول المحورين المتعامدين توزيعاً للرؤوس ثابتاً، لأنّ كلاّ منهما سيتعين عليه تحويل H/T إلى متمّمه عند موضع يتركه ثابتاً.

ومن ثم،

$$\frac{\mathbf{n} + \mathbf{g}}{4} = \frac{(2, 8, 4, 2) + (2, 0, 0, 2)}{4} = (1, 2, 1, 1).$$

للتحقّق بصورة مستقلة، يوجد في البداية $2^4 \times 2^4 = 256$ توزيعاً ذا مواضع مرقّمة. وتعطي صيغة برنسايد على جميع الدورانات الصحيحة الثمانية

$$N = \frac{256 + 2(4) + 16 + 2(0) + 2(16)}{8} = 39.$$

يعطي جمع الخانات المعلّمة بالرمز A سبع بنى غير كيرالية. وتشكّل البنى المتبقية، وعددها $32 = 39 - 7$ ، ستة عشر زوجاً من المتماكبات المرآتية.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظّمون.

المسألة 4: حياة كرات التنس

6% من المجموع الكلي

المجموع	4.4	4.3	4.2	4.1
40	16	5	16	3



تُكرّم هذه المسألة رافاييل نادال المذهل، أيقونة التنس الحقيقية الذي اختتم مسيرته الاستثنائية في عام 2024.

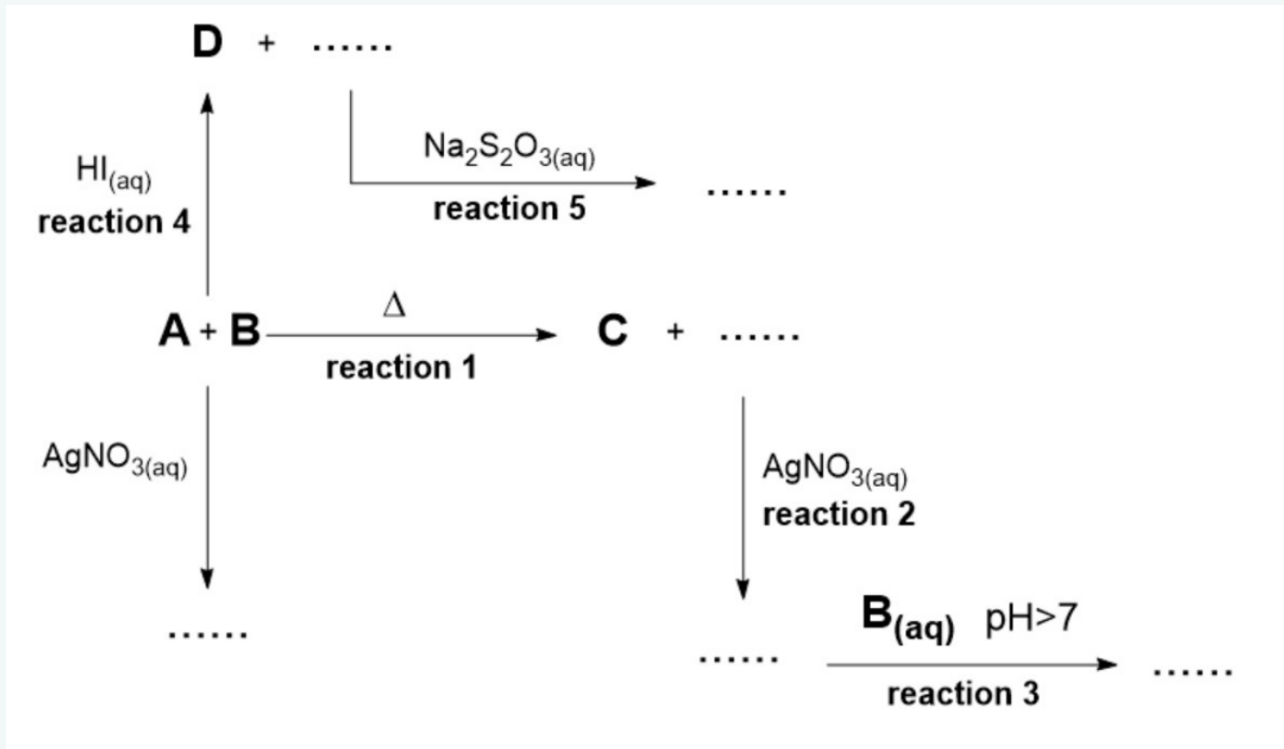
بطولة دبي للتنس بطولة مرموقة تُقام سنوياً في دولة الإمارات العربية المتحدة. وقد أحرز ألقابها كثير من أفضل لاعبي العالم، منهم رافاييل نادال وروجر فيدرر ونوفاك دجوكوفيتش وأندي موراي.

تطوّر تركيب كرات التنس على مدى مئات السنين. ولضمان ارتداد جيد، يُرفع الضغط داخل كرات التنس الحديثة إلى ما فوق الضغط الجوي. أما كرات التنس المجوّفة القديمة، فكانت تحتوي فقط على الهواء عند الضغط الجوي.

في هذه المسألة، افترض أن نصف القطر الداخلي لكرات التنس هو $R = 3.0 \text{ cm}$ ، وأنه يظل ثابتاً طوال عملية رفع الضغط. وافترض أن الهواء يتكوّن حجمياً من 20% من O_2 و 80% من N_2 . واعتبر أن الضغط الزائد لا يؤدي إلى تمدد الكرة.

4.1 احسب كتلة الهواء m (بوحدة g) داخل كرة تنس قديمة عند $T_0 = 25^\circ \text{C}$.

اكتشف الكيميائيون بعد ذلك كيفية رفع ضغط الكرة إلى ما فوق الضغط الجوي باستخدام تفاعل بين المركّبين **A** و **B**، يُنتج الغاز **C** (لتوليد ضغط داخلي إضافي) إلى جانب نواتج أخرى غير غازية.



وُضعت كبسولة تحتوي على كمية $m_{\text{mix}} = 0.3389 \text{ g}$ من مزيج متكافئ ستوكيومترياً من مركّبين غير عضويين أبيضين **A** و **B** داخل كرة مملوءة بالهواء عند الضغط الجوي. وقد تفاعلا تماماً داخل الكرة عند التسخين، مكونين الغاز **C** ونواتج أخرى (التفاعل 1)، ليصبح الضغط الكلي داخل الكرة $p = 1.600 \text{ atm}$ (عند 25°C). وبعد فتح هذه الكرة، جُمعت جميع البقايا الموجودة داخلها وأُذيبت في الماء. وأدّت إضافة نترات الفضة قطرةً قطرةً إلى ذلك المحلول إلى تكوّن راسب أبيض (التفاعل 2). وكان من الممكن إذابة هذا الراسب

المُجمّع جزئياً في محلول مائي مركّز من **B**. وعند زيادة قيمة pH لهذا المزيج، ذاب الراسب تماماً (التفاعل 3). وإذا أُدييت كبسولة الابتدائية نفسها المحتوية على **A+B** في الماء وأُضيف محلول مركّز من نترات الفضة، تكوّنت كمية $m_{\text{precipitate}} = 0.8224 \text{ g}$ من راسب أبيض، وكانت كتلتها تساوي تقريباً ضعف كتلة الراسب المتكوّن في التفاعل 2.

عندما أُدييت كبسولة **A+B** في محلول من **HI**، بدأ تكوّن الغاز **D**، وتحول لون المحلول إلى البني (التفاعل 4). وعند إضافة ثيوكبريتات الصوديوم بعد ذلك، اختفى هذا اللون (التفاعل 5).

لا يزيد الاختلاف بين كثافتي الغازين **C** و **D** على 10%.

4.2 اكتب الصيغ الكيميائية للمركّبات **A-D**.

4.3 اكتب معادلات التفاعلات 1-5.

يبلغ الضغط داخل كرات التنس الحديثة $p_0 = 1.80 \text{ atm}$. وتُباع في علبة مضغوطة يكون الضغط فيها مساوياً للضغط داخل الكرة لمنع خروج الغاز أثناء التخزين.

تحتوي الكرات العادية على الهواء، بينما تحتوي الكرات الفاخرة على N_2 النقي. وبمجرد فتح العلبة، يبدأ انخفاض الضغط، وينتشر الغاز إلى خارج الكرات حتى يصل الضغط الداخلي إلى الضغط الجوي. افترض عدم حدوث انتشار للغاز إلى داخل الكرات في أي وقت. وتبلغ طاقة التنشيط لانخفاض الضغط في كرة فاخرة $E_A = 50.0 \text{ kJ mol}^{-1}$.

يمكن وصف معدل انخفاض ضغط الكرة (الضغط/الزمن) بمعادلات مشابهة لتلك المستخدمة في الحركية الكيميائية. فعند $T_0 = 25.0^\circ \text{C}$ ، وبعد فتح العلبة، ينخفض ضغط الكرات الفاخرة إلى $p_1 = 1.40 \text{ atm}$ بعد $t_1 = 241 \text{ h}$ ، وإلى $p_2 = 1.19 \text{ atm}$ بعد نحو $t_2 = 21$ يوماً. ويكون المعدل الابتدائي لانخفاض ضغط الكرات العادية أسرع بنسبة 10% من نظيره في الكرات الفاخرة.

4.4a بيّن أن عملية انخفاض الضغط تتبع الرتبة الحركية الأولى، وذلك من خلال حساب ثابت معدل انخفاض الضغط k_{N_2} لغاز N_2 بوحدة h^{-1} .

ملاحظة: إذا لم تتمكّن من حساب الإجابة، فاستخدم $k_{\text{N}_2} = 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ في الحسابات اللاحقة.

4.4b احسب ثابت معدل (انخفاض الضغط) k_{O_2} لغاز O_2 بوحدة h^{-1} ، بافتراض أن معدلي الغازين قابلان للجمع.

إضافة إلى أن اليوم هو يوم الاختبار النظري في ChO 2025، فهو أيضاً (وربما يكون ذلك أقل أهمية) يوم الدور نصف النهائي في بطولة ويمبلدون. ستبدأ أماندا أنيسيموفا مباراة بعد $t_{\text{match}} = 12.0 \text{ h}$ من الآن. ومن المتوقع أن تظل درجة الحرارة اليوم في ويمبلدون ثابتة عند $T_W = 30.0^\circ \text{C}$. افترض أن علبة جديدة من الكرات الفاخرة، صُنعت كراتها ووُضعت في العلبة عند $T_0 = 25.0^\circ \text{C}$ ، تُفتح الآن، وأن درجة حرارة الكرات تتغيّر سريعاً إلى $T_W = 30.0^\circ \text{C}$.

4.4c احسب ضغط الكرات p_{start} (بوحدة atm) عند بداية المباراة.

الجدول الدوري وورقة البيانات

الثوابت الفيزيائية والصيغ

$6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	N_A	ثابت أفوغادرو
$8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	R	ثابت الغازات المولي
96485 C mol^{-1}	F	ثابت فاراداي
$6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$	h	ثابت بلانك
$2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$	c	سرعة الضوء في الفراغ
$9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$	m_e	كتلة الإلكترون
$1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$	e	شحنة الإلكترون
101325 Pa	p_{atm}	الضغط الجوي
10^{-14}	K_W	الحاصل الأيوني للماء عند K 298

$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$
$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
$1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$
$0 \text{ °C} = 273.15 \text{ K}$
$1 \text{ kWh} = 3600 \text{ kJ}$
$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

$A = \frac{1}{2}ab \cdot \sin C$	مساحة المثلث
$V = a^3$	حجم المكعب
$V = \frac{4}{3}\pi r^3$	حجم الكرة
$S = 4\pi r^2$	مساحة سطح الكرة
$pV = nRT$	معادلة الغاز المثالي
$\nu = \frac{c}{\lambda}$	تردد الضوء
$E = \frac{hc}{\lambda}$	طاقة الفوتون
$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon cd$	قانون بير-لامبرت
$\mu = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM}$	العزم المغناطيسي الناتج عن اللف المغزلي وحده
$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$	معادلة هندرسون-هاسلبالخ
$[A] = [A]_0 - kt$	قانون السرعة المتكامل للرتبة 0 th
$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$	قانون السرعة المتكامل للرتبة 1 st
$k = A \cdot e^{-E_a/(RT)}$	معادلة أرهينيوس
$H = U + pV$	الإنتالبي
$G = H - TS$	طاقة غيبس
$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ_{\text{cell}}$	التغير القياسي في طاقة غيبس
$\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$	معادلة كلاوزيوس-كلابيرون
$Q = mC_p\Delta T$	الحرارة النوعية
$\Delta T = iK_b m_i$	ارتفاع درجة الغليان
$\Delta T = iK_f m_i$	انخفاض درجة التجمد

اعتبر جميع الغازات مثالية ما لم يُذكر خلاف ذلك.

في حسابات ثابت الاتزان، تُنسب جميع التراكيز إلى تركيز مقداره 1 mol dm^{-3} .

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og

Lanthanides	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
Actinides	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

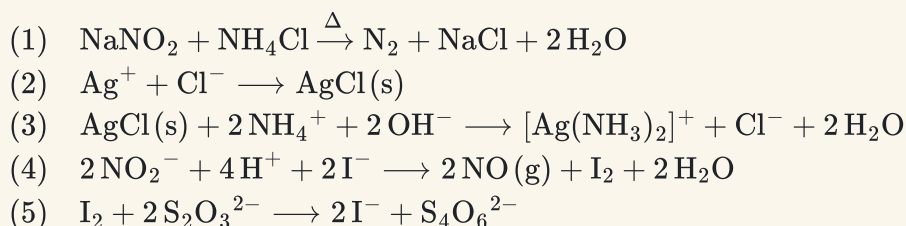
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 4.1: $m = 0.133 \text{ g}$ ، أو 0.13 g إلى رقمين معنويين.

• 4.2: **A**: NaNO_2 ، نترات الصوديوم، $[\text{Na}^+]$ ، $[\text{O}^-]$ ، B : NH_4Cl ، كلوريد الأمونيوم، $[\text{NH}_4^+]$ ، $[\text{Cl}^-]$ ، **C**: N_2 ، النيتروجين، **D**: NO ، أحادي أكسيد النيتروجين (أكسيد النيتريك)، $[\text{N}=\text{O}]$.

• 4.3: المعادلات الموزونة، باستخدام الصيغ الأيونية الصافية حيثما كان ذلك مناسباً:



ترد أسماء الأنواع الكيميائية الإضافية وتمثيلاتها بصيغة SMILES في الحل.

• 4.4a: الرتبة الأولى بالنسبة إلى الضغط الزائد $p - p_{\text{atm}}$ ، مع

$$k_{\text{N}_2} = 2.88 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

• 4.4b:

$$k_{\text{O}_2} = 4.31 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

• 4.4c:

$$p_{\text{start}} = 1.79 \text{ atm}.$$

للتمييز بين نصف قطر الكرة وثابت الغازات، نكتب نصف القطر على الصورة $r = 0.030 \text{ m}$. الحجم الداخلي هو

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi(0.030 \text{ m})^3 = 1.13097 \times 10^{-4} \text{ m}^3.$$

عند $T_0 = 298.15 \text{ K}$ ، تكون كمية مادة الهواء

$$n_{\text{air}} = \frac{p_{\text{atm}} V}{RT_0} = \frac{101325(1.13097 \times 10^{-4})}{8.314(298.15)} = 4.62300 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

في الغازات المثالية، تساوي الكسور الحجمية الكسور المولية. والمكوّنان هما الأكسجين، O_2 ، والنيتروجين، N_2 ، ومن ثمّ

$$\bar{M} = 0.20(2 \times 16.00) + 0.80(2 \times 14.01) = 28.816 \text{ g mol}^{-1}.$$

لذلك،

$$m = n_{\text{air}} \bar{M} = (4.62300 \times 10^{-3})(28.816) = 0.133216 \text{ g}.$$

$$m \approx 0.133 \text{ g} \approx 0.13 \text{ g} \text{ إلى رقمين معنويين}$$

4.2

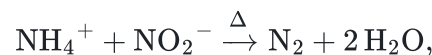
ينشأ الضغط الإضافي عن الغاز **C**. ولأن الحجم ودرجة الحرارة النهائية لم يتغيّرا، فإن

$$n_C = \frac{(p - p_{\text{atm}})V}{RT_0} = 0.600 n_{\text{air}} = 2.77380 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

تُحدّد الملاحظات النوعية هوية المتفاعلات على النحو الآتي.

يتوافق الراسب الأبيض الناتج من البقايا النهائية مع كلوريد الفضة، AgCl . ويشير ذوبانه عند زيادة قيمة pH في محلول من **B** إلى تكوّن معقّد مع الأمونيا: إذ تحوّل زيادة قيمة pH أيونات الأمونيوم إلى أمونيا، تُذيب كلوريد الفضة على هيئة أيون ثنائي أمين الفضة (I). وهذا يشير إلى أن **B** هو كلوريد الأمونيوم.

يجب أن يُنتج المتفاعل الآخر غازاً عند تسخينه مع أيونات الأمونيوم، وأن يؤكسد اليوديد إلى اليود في وسط حمضي. وتستوفي النتريت كلا الشرطين:



بينما يؤكسد النتريت المُحمّض اليوديد وتُختزل إلى أحادي أكسيد النيتروجين. وبناءً على ذلك، فإن **C** هو النيتروجين و**D** هو أحادي أكسيد النيتروجين.

كتلتاهما الموليتان هما

$$M_C = 28.02 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_D = 30.01 \text{ g mol}^{-1}.$$

عند تساوي درجة الحرارة والضغط، تتناسب كثافة الغاز طردياً مع كتلته المولية، لذا

$$\frac{\rho_D - \rho_C}{\rho_C} = \frac{30.01 - 28.02}{28.02} = 0.0710 = 7.10\%,$$

وهو ما يستوفي الحد المذكور.

تُحدّد بيانات الترسيب بالفضة هوية الكاتيون في **A**. فقبل التسخين، يترسّب كلّ من الكلوريد والنتريت:



في مزيج بنسبة 1:1 من نتريت فلز أحادي التكافؤ وكلوريد الأمونيوم، يُعطى كل مول من مزيج التفاعل مولاً واحداً من كل راسب. وكتلتاهما الموليتان هما

$$M(\text{AgCl}) = 107.87 + 35.45 = 143.32 \text{ g mol}^{-1},$$

$$M(\text{AgNO}_2) = 107.87 + 14.01 + 32.00 = 153.88 \text{ g mol}^{-1}.$$

وعليه، فإن الراسب الابتدائي يقابل

$$n = \frac{0.8224}{143.32 + 153.88} = 2.76716 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

وبما أن

$$M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 14.01 + 4(1.008) + 35.45 = 53.492 \text{ g mol}^{-1},$$

فإن الكتلة المولية المستنتجة للمركب **A** هي

$$M_A = \frac{0.3389}{2.76716 \times 10^{-3}} - 53.492 = 68.980 \text{ g mol}^{-1}.$$

بطرح مساهمة النترت نحصل على الكتلة المولية للكاتيون:

$$68.980 - (14.01 + 32.00) = 22.970 \text{ g mol}^{-1},$$

وهي تطابق الكتلة المولية للصوديوم، 22.99 g mol^{-1} . ومن ثم فإن **A** هو نترت الصوديوم.

وعليه، يكون التحديد الكامل للهويات كما يأتي:

المركب	الصيغة	الاسم	SMILES
A	NaNO_2	نترت الصوديوم	$\text{N}=\text{O}[\text{-O}]\cdot[\text{+Na}]$
B	NH_4Cl	كلوريد الأمونيوم	$[\text{-Cl}]\cdot[\text{+NH}_4]$
C	N_2	النيتروجين	$\text{N}\#\text{N}$
D	NO	أحادي أكسيد النيتروجين (أكسيد النيتريك)	$\text{O}=[\text{N}]$

يُعطى التحقق المباشر باستخدام المزيج المقترح

$$n_{\text{reaction}} = \frac{0.3389}{69.00 + 53.492} = 2.76671 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

ومن ذلك نتوقع

$$m_{\text{initial precipitate}} = n_{\text{reaction}}(143.32 + 153.88) = 0.82227 \text{ g},$$

وهو ما يتفق مع 0.8224 g . وبعد التسخين، لا يبقى إلا راسب الكلوريد:

$$m_{\text{reaction 2}} = n_{\text{reaction}}(143.32) = 0.39653 \text{ g}.$$

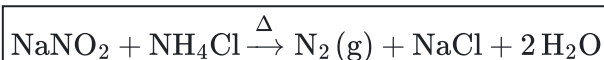
ونسبة الكتلتين هي

$$\frac{0.82227}{0.39653} = 2.0737,$$

وهي تتفق مع عبارة «الضعف تقريباً». ويبلغ الضغط النهائي المتوقع 1.5985 atm ، وهو متوافق مع القيمة المذكورة 1.600 atm ، بالنظر إلى أن نصف القطر مُعطى برقمين معنويين.

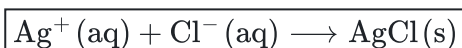
4.3

التفاعل 1: إنتاج النيتروجين حرارياً



حالة تأكسد النيتروجين في الأمونيوم هي -3 ، بينما حالة تأكسده في النترت هي $+3$. ويتحول كلاهما إلى نيتروجين حالة تأكسده صفر. وعند درجة الحرارة النهائية، يُعامل الماء بوصفه ناتجاً في طور مكثف وفق النموذج المذكور في المسألة.

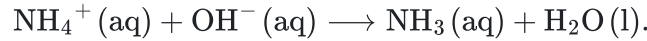
التفاعل 2: ترسيب كلوريد الفضة



توفر بقايا كلوريد الصوديوم أيونات الكلوريد.

التفاعل 3: الذوبان من خلال تكون معقد مع الأمونيا

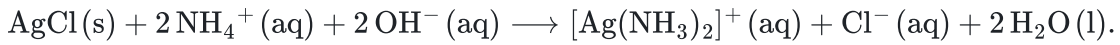
تؤدي زيادة قيمة pH إلى تحرير الأمونيا:



ترتبط الأمونيا بالفضة (I)، فتزيج اثنان الذوبان:

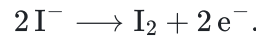
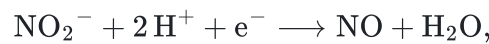


يُعطى جمع هاتين المعادلتين معادلة كلية مكافئة تتضمن صراحةً أيونات الأمونيوم في B والقاعدة المضافة:

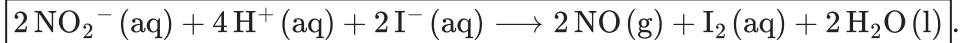


التفاعل 4: أكسدة اليوديد بواسطة النتريت المحمضة

تُختزل النتريت من حالة تآكسد النتروجين 3+ إلى 2+، بينما يتأكسد اليوديد إلى اليود:



بجمع نصفي التفاعل نحصل على



اليود المتحرر هو المسؤول عن اللون البني.

التفاعل 5: اختزال اليود بواسطة الثيوكبريتات



يُختزل اليود إلى يوديد، بينما تتأكسد الثيوكبريتات إلى رباعي الثيونات، فيزول اللون البني.

للأنواع الكيميائية الإضافية المستخدمة أعلاه الأسماء وتمثيلات SMILES الآتية:

الصيغة	الاسم	SMILES
NaCl	كلوريد الصوديوم	[-Cl] . [+Na]
H ₂ O	الماء	O
Ag ⁺	أيون الفضة (I)	[+Ag]
Cl ⁻	أيون الكلوريد	[-Cl]
AgCl	كلوريد الفضة (I)	[-Cl] . [+Ag]
AgNO ₂	نتريت الفضة (I)	N=O [-O] . [+Ag]
NH ₄ ⁺	أيون الأمونيوم	[+NH4]
OH ⁻	أيون الهيدروكسيد	[-OH]
NH ₃	الأمونيا	N
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	أيون ثنائي أمين الفضة (I)	[NH3] -> [+Ag] <- [NH3]
NO ₂ ⁻	أيون النتريت	N=O [-O]
H ⁺	أيون الهيدروجين، البروتون	[+H]
I ⁻	أيون اليوديد	[-I]
I ₂	اليود	I I
S ₂ O ₃ ²⁻	أيون الثيوكبريتات	S (=O) (=O) [S-] [-O]

الصيغة	الاسم	SMILES
$S_4O_6^{2-}$	أيون رباعي الثيونات	<chem>S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-][O-]</chem>

تُحدّد تمثيلات SMILES للأملاح التي تفصل النقاط بين أجزائها الأيونات المكوّنة للملح، لا الشبكة البلورية. ولا يُحدّد تمثيل SMILES ذي الروابط التناسقية لثنائي أمين الفضة (I) هندسة التناسق N–Ag–N الخطية تقريباً.

4.4a

يقترّب الضغط من الضغط الجوي. ومن ثمّ فإنّ الكمية التي تتناقص إلى الصفر هي الضغط الزائد

$$q = p - p_{\text{atm}}.$$

لانخفاض الضغط من الرتبة الأولى،

$$-\frac{dq}{dt} = k_{N_2}q, \quad q(t) = q_0 e^{-k_{N_2}t}.$$

ومن ثمّ

$$k_{N_2} = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{p_0 - p_{\text{atm}}}{p(t) - p_{\text{atm}}} \right).$$

باستخدام القياس الأول،

$$k_{N_2} = \frac{1}{241 \text{ h}} \ln \left(\frac{1.80 - 1.00}{1.40 - 1.00} \right) = \frac{\ln 2}{241 \text{ h}} = 2.87613 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

وباستخدام القياس الثاني، حيث $21 \text{ days} = 504 \text{ h}$

$$k_{N_2} = \frac{1}{504 \text{ h}} \ln \left(\frac{1.80 - 1.00}{1.19 - 1.00} \right) = 2.85236 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

تتفق هاتان القيمتان ضمن نحو 0.8%، وهو ما يتسق مع كون الزمن الثاني تقريباً وقيم الضغط مقربة. وعلى وجه الخصوص، تتنبأ القيمة الأولى بما يأتي:

$$p(504 \text{ h}) = 1.00 + 0.80e^{-(2.87613 \times 10^{-3})(504)} = 1.18774 \text{ atm},$$

وهي تُقرب إلى القيمة المذكورة 1.19 atm.

وعليه، تدعم البيانات تناقص الضغط الزائد وفق الرتبة الأولى، مع

$$k_{N_2} = 2.88 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

4.4b

عند الضغط الزائد الابتدائي نفسه q_0 ، يكون المعدل الابتدائي للكرة الفاخرة

$$v_{\text{premium},0} = k_{N_2}q_0.$$

وفق نموذج جمع المعدلات المذكور، يكون المعدل الابتدائي للهواء هو المجموع المرجح بحسب التركيب:

$$v_{\text{air},0} = (0.80k_{N_2} + 0.20k_{O_2})q_0.$$

ينخفض ضغط الكرة المملوءة بالهواء في البداية بمعدل أسرع بنسبة 10%، لذا

$$0.80k_{N_2} + 0.20k_{O_2} = 1.10k_{N_2}.$$

لذلك،

$$k_{O_2} = \frac{1.10 - 0.80}{0.20} k_{N_2} = 1.50k_{N_2},$$

و

$$k_{O_2} = 1.50(2.87613 \times 10^{-3}) = 4.31 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

4.4c

أولاً، نحسب ثابت المعدل عند 30.0°C :

$$T_0 = 298.15\text{ K}, \quad T_W = 303.15\text{ K}.$$

تُعطي معادلة أرهينيوس

$$\ln\left(\frac{k_W}{k_0}\right) = \frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_W}\right).$$

لذلك،

$$\frac{k_W}{k_0} = \exp\left[\frac{50000}{8.314}\left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{303.15}\right)\right] = 1.39471,$$

$$k_W = (2.87613 \times 10^{-3})(1.39471) = 4.01137 \times 10^{-3}\text{ h}^{-1}.$$

يرفع التغير السريع في درجة الحرارة الضغط فوراً أيضاً. وعند ثبات الحجم وقبل فقدان كمية ملحوظة من الغاز،

$$p(0^+) = p_0 \frac{T_W}{T_0} = 1.80 \frac{303.15}{298.15} = 1.83019\text{ atm}.$$

ثم يتناقص الضغط الزائد الناتج لمدة 12.0 h :

$$p_{\text{start}} = p_{\text{atm}} + [p(0^+) - p_{\text{atm}}]e^{-k_W t_{\text{match}}}.$$

بالتعويض نحصل على

$$p_{\text{start}} = 1.000 + (1.83019 - 1.000)e^{-(4.01137 \times 10^{-3})(12.0)} = 1.79117\text{ atm}.$$

$$\boxed{p_{\text{start}} = 1.79\text{ atm}}.$$

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

المسألة 5: تحلية المياه بالتبخير الوميضي متعدد المراحل باستخدام الطاقة الشمسية

6.5% من المجموع الكلي

المجموع	5.8	5.7	5.6	5.5	5.4	5.3	5.2	5.1
16	2	1	2	2	2	3	2	2

تندر المياه العذبة في المناخ الجاف لدولة الإمارات العربية المتحدة. وتعتمد الدولة على محطات التحلية التي تعمل بالطاقة الشمسية لإنتاج المياه العذبة. تستخدم إحدى محطات التحلية في دبي عملية التحلية بالتبخير الوميضي متعدد المراحل (MSF). في هذه العملية، تُسخن مياه البحر بتمريرها عبر سلسلة من المبادلات الحرارية لرفع درجة حرارتها، حتى تبلغ درجة حرارة التشبع عند ضغط مرتفع. وعندما يُخفّض الضغط، تُطلق مياه البحر هذه، التي أصبحت فوق مسخنة، بخار ماء نقياً لتعود إلى حالة التشبع، وتُعرف هذه العملية بالتبخير الوميضي.



افترض أن مياه البحر في دبي عند درجة حرارة $T_0 = 25.00^\circ\text{C}$ ، وأنها محلول مائي يحتوي على نسبة كتلية مقدارها 3.45 % من NaCl. وافترض التآين الكامل لـ NaCl في الماء.

درجة غليان مياه البحر أعلى من درجة غليان الماء النقي. ثابت ارتفاع درجة الغليان هو $K_b = 0.5120\text{ K kg mol}^{-1}$.

5.1 احسب درجة غليان مياه البحر في دبي، T ، (بوحدة $^\circ\text{C}$) عند الضغط الجوي.

إذا لم تتمكن من حساب الإجابة، فاستخدم درجة حرارة مقدارها 373.50 K في الحسابات اللاحقة.

5.2 احسب النسبة المئوية الكتلية لـ NaCl، w_{NaCl} ، في ماء تبلغ درجة غليانه $T_b = 378.00\text{ K}$.

5.3 تزداد درجة غليان مياه البحر أيضاً بزيادة الضغط. احسب درجة غليان مياه البحر الأصلية في دبي، T ، (بوحدة $^\circ\text{C}$) عند ضغط $p = 2.50\text{ atm}$. الحرارة الكامنة لتبخّر الماء هي $E_{\text{vap}} = 2260\text{ kJ kg}^{-1}$ (40.716 kJ/mol). افترض أن هذه القيمة هي نفسها لمياه البحر.

في المحطة، تحتوي حجرة تبخير وميض (حجمها $V = 100\text{ L}$) على كتلة مقدارها 1.00 kg من مياه البحر (l) عند $T_1 = 90.0^\circ\text{C}$.

ثم تُسخّن كتلة أخرى مقدارها 1.00 kg من مياه البحر تسخيناً فائقاً إلى $T_2 = 110.0^\circ\text{C}$ عند ضغط مرتفع قبل إضافتها إلى هذه الحجرة، حيث يؤدي انخفاض الضغط إلى تحول بعض الماء إلى بخار.

بعد بلوغ الاتزان، أصبحت درجة الحرارة في الحجرة $T_f = 97.0^\circ\text{C}$. افترض عدم حدوث أي فقد للطاقة، وأن الحرارة الكامنة للتبخّر لا تعتمد على درجة الحرارة.

السعة الحرارية النوعية لمياه البحر هي $C_p = 3.85\text{ kJ kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$ ، ويُفترض أنها لا تعتمد على درجة الحرارة. كثافة مياه البحر هي $d = 1025\text{ kg m}^{-3}$.

5.4 احسب كمية المادة، n ، (بوحدة mol) من الماء الذي تبخر، بافتراض أن الحرارة الكامنة للتبخّر لا تعتمد على الضغط، وأن السعة الحرارية لبخار الماء في الحجرة مهملة.

إذا لم تتمكن من حساب الإجابة، فاستخدم 0.56 mol في الحسابات اللاحقة.

5.5 بافتراض أن ضغط البخار الابتدائي قبل إضافة الماء فوق المسخّن إلى الحجرة كان $p_i = 0.690\text{ atm}$ ، احسب ضغط البخار النهائي، p_f ، (بوحدة atm) في الحجرة، بافتراض أن بخار الماء يسلك سلوك الغاز المثالي.

5.6 احسب الطاقة الحرارية، E ، (بوحدة kWh) اللازمة لتسخين كتلة مقدارها 1.00 kg من مياه البحر من $T_1 = 25.0^\circ\text{C}$ إلى $T_2 = 110.0^\circ\text{C}$.

إذا لم تتمكن من حساب الإجابة، فاستخدم 0.1 kWh في الحسابات اللاحقة.

5.7 تنتج محطة $50,000\text{ m}^3$ من الماء النقي يومياً. وتُمرّر المحطة مياه البحر في دبي عبر 30 دورة من التبخير الوميضي، ويمكنها إجمالاً استخلاص 85% من الماء الموجود فيها. احسب كتلة مياه البحر في دبي اللازمة يومياً، m ، (بوحدة kg).

إذا لم تتمكن من حساب الإجابة، فاستخدم $6.0 \times 10^7\text{ kg}$ في الحسابات اللاحقة.

تستخدم المحطات المبادلات الحرارية بكفاءة لتوفير الطاقة. ويمكننا افتراض أن إجمالي الطاقة التي تحتاج إليها المحطة يساوي الطاقة اللازمة لتسخين مياه البحر كلها من $T_1 = 25.0^\circ\text{C}$ إلى $T_2 = 110.0^\circ\text{C}$.

5.8 بافتراض أن لوحاً شمسياً مساحته 10 m^2 يعطي قدرة متوسطة مقدارها 2.00 kW خلال ساعات التشغيل اليومية البالغ عددها 12 ساعة، وأن كفاءة استخدام الطاقة هي 67%، احسب عدد الألواح، N ، اللازمة للمحطة.

الجدول الدوري وورقة البيانات

الثوابت الفيزيائية والصيغ

$6.022 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$	N_A	ثابت أفوغادرو
$8.314\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$	R	ثابت الغازات المولي
96485 C mol^{-1}	F	ثابت فاراداي

$6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$	h	ثابت بلانك
$2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$	c	سرعة الضوء في الفراغ
$9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$	m_e	كتلة الإلكترون
$1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$	e	شحنة الإلكترون
101325 Pa	p_{atm}	الضغط الجوي
10^{-14}	K_w	الحاصل الأيوني للماء عند K 298

$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$
$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
$1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$
$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
$1 \text{ kWh} = 3600 \text{ kJ}$
$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

$A = \frac{1}{2}ab \cdot \sin C$	مساحة المثلث
$V = a^3$	حجم المكعب
$V = \frac{4}{3}\pi r^3$	حجم الكرة
$S = 4\pi r^2$	مساحة سطح الكرة
$pV = nRT$	معادلة الغاز المثالي
$\nu = \frac{c}{\lambda}$	تردد الضوء
$E = \frac{hc}{\lambda}$	طاقة الفوتون
$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon cd$	قانون بير-لامبرت
$\mu = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM}$	العزم المغناطيسي الناتج عن اللف المغزلي وحده
$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$	معادلة هندرسون-هاسلبالغ
$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$	قانون السرعة المتكامل للرتبة 0 th
$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$	قانون السرعة المتكامل للرتبة 1 st
$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$	معادلة أرهينيوس
$H = U + pV$	الإنثالبي
$G = H - TS$	طاقة غيبس
$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$	التغير القياسي في طاقة غيبس
$\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$	معادلة كلاوزيوس-كلابيرون
$Q = mC_p \Delta T$	الحرارة النوعية
$\Delta T = iK_b m_i$	ارتفاع درجة الغليان
$\Delta T = iK_f m_i$	انخفاض درجة التجمد

اعتبر جميع الغازات مثالية ما لم يُذكر خلاف ذلك.

في حسابات ثابت الاتزان، تُنسب جميع التراكيز إلى تركيز مرجعي مقداره 1 mol dm^{-3} .

الجدول الدوري

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og

Lanthanides	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
Actinides	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

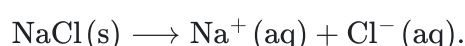
- **5.1:** $T = 100.63^\circ \text{C}$.
 - **5.2:** $w_{\text{NaCl}} = 21.7\%$ كتلياً.
 - **5.3:** $T = 128.7^\circ \text{C}$.
 - **5.4:** $n = 0.567 \text{ mol}$.
 - **5.5:** $p_f = 0.886 \text{ atm}$ ، مع أخذ الحجم الذي يشغله السائل في الحسبان.
 - **5.6:** $E = 0.0909 \text{ kWh}$.
 - **5.7:** $m \approx 6.1 \times 10^7 \text{ kg}$ من مياه البحر يوميًا.
 - **5.8:** $N \approx 3.4 \times 10^5$ لوحًا؛ ويعطي الحساب الاسم حدًا أدنى قدره **344,422** لوحًا.
- يُستخدم في الجزئين 5.7–5.8 المقدار 1000 kg m^{-3} الماء النقي ρ .

الحل

الأنواع الكيميائية المعنية هي الماء، H_2O ، وتمثله بصيغة SMILES هو O؛ وأيون الصوديوم، Na^+ ، وتمثله بصيغة SMILES هو $[\text{Na}]$ ؛ وأيون الكلوريد، Cl^- ، وتمثله بصيغة SMILES هو $[\text{Cl}]$. أما كلوريد الصوديوم، NaCl ، فتمثله الأيوني بصيغة SMILES هو $[\text{Na}][\text{Cl}]$.

5.1 — درجة الغليان عند الضغط الجوي (درجتان)

ينتج عن التآين الكامل أيونان لكل وحدة صيغة:



إذًا، عامل فانت هوف هو $i = 2$. ومن الجدول الدوري،

$$M(\text{NaCl}) = 22.99 + 35.45 = 58.44 \text{ g mol}^{-1}.$$

لنأخذ 100.00 g من مياه البحر. تحتوي هذه الكمية على 3.45 g من الملح و 96.55 g = 0.09655 kg من الماء. وتكون مولاليتها

$$b = \frac{3.45 \text{ g} / (58.44 \text{ g mol}^{-1})}{0.09655 \text{ kg}} = 0.611444 \text{ mol kg}^{-1}.$$

ارتفاع درجة الغليان هو

$$\Delta T_b = iK_b b = 2(0.5120)(0.611444) = 0.626119 \text{ K}.$$

يغلي الماء النقي عند 100.00 °C تحت الضغط الجوي، ومن ثم

$$T = 100.63 \text{ °C}.$$

درجة الحرارة المطلقة المقابلة، التي نحتفظ بها لاستخدامها في الجزء 5.3، هي 373.776119 K.

5.2 — النسبة المئوية الكتلية للملح عند درجة غليان 378.00 K (درجتان)

عند الضغط الجوي،

$$\Delta T_b = 378.00 - 373.15 = 4.85 \text{ K}.$$

وعليه،

$$b = \frac{\Delta T_b}{iK_b} = \frac{4.85}{2(0.5120)} = 4.736328 \text{ mol kg}^{-1}.$$

لكل 1.000 kg من الماء، تكون كتلة الملح المطلوبة

$$m_{\text{NaCl}} = (4.736328 \text{ mol})(58.44 \text{ g mol}^{-1}) = 276.791 \text{ g}.$$

تُحسب النسبة المئوية الكتلية باستخدام الكتلة الكلية للمحلول:

$$w_{\text{NaCl}} = \frac{276.791}{1000 + 276.791} \times 100\% = 21.6786\%.$$

$$w_{\text{NaCl}} = 21.7\%.$$

5.3 — درجة الغليان عند 2.50 atm (3 درجات)

نستخدم درجة غليان مياه البحر الأصلية المحسوبة في الجزء 5.1 مرجعاً:

$$P_{\text{ref}} = 1.00 \text{ atm}, \quad T_{\text{ref}} = 373.776119 \text{ K}.$$

باستخدام القيمة الثابتة المعطاة لإنثالبي التبخر المولي،

$$\Delta H_{\text{vap}} = 40716 \text{ J mol}^{-1},$$

تعطي معادلة كلاوزيوس-كلايرون

$$\ln \left(\frac{P}{P_{\text{ref}}} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T} \right).$$

بإعادة الترتيب،

$$T = \left[\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{R}{\Delta H_{\text{vap}}} \ln \left(\frac{P}{P_{\text{ref}}} \right) \right]^{-1}.$$

بالتعويض نحصل على

$$T = \left[\frac{1}{373.776119} - \frac{8.314}{40716} \ln(2.50) \right]^{-1} = 401.881381 \text{ K}.$$

إذاً،

$$T = 128.7 \text{ °C}.$$

5.4 — كمية الماء المتبخّر (درجتان)

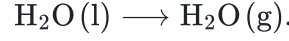
تُطلق مياه البحر الساخنة حرارةً أثناء تبريدها من $110.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ إلى $97.0\text{ }^{\circ}\text{C}$:

$$Q_{\text{hot}} = m_2 C_p (T_2 - T_f) = (1.00)(3.85)(110.0 - 97.0) = 50.05 \text{ kJ}.$$

يستهلك تسخين مياه البحر الموجودة ابتداءً من $90.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ إلى $97.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ مقدارًا من الحرارة يساوي

$$Q_{\text{cold}} = m_1 C_p (T_f - T_1) = (1.00)(3.85)(97.0 - 90.0) = 26.95 \text{ kJ}.$$

مع عدم فقد أي حرارة وإهمال السعة الحرارية للبخار، تؤدي الطاقة المتبقية إلى التبخر:



وبناءً على ذلك،

$$n\Delta H_{\text{vap}} = Q_{\text{hot}} - Q_{\text{cold}} = 23.10 \text{ kJ}.$$

$$n = \frac{23.10 \text{ kJ}}{40.716 \text{ kJ mol}^{-1}} = 0.567345 \text{ mol}.$$

$$\boxed{n = 0.567 \text{ mol}}.$$

الكتلة المتبخرة المقابلة هي

$$m_{\text{evap}} = \frac{23.10}{2260} = 0.0102212 \text{ kg}.$$

5.5 — ضغط البخار النهائي (درجتان)

يبقى البخار الموجود ابتداءً في الحجرة، ويضاف إليه الماء المتبخّر حديثاً. ويجب أخذ كل من التغير في درجة الحرارة والتغير في حجم الحيز المتاح للبخار في الحسبان.

في البداية،

$$T_i = 363.15 \text{ K}, \quad V_{g,i} = V - \frac{m_1}{d} = 0.100 - \frac{1.00}{1025} = 0.0990244 \text{ m}^3.$$

إذاً، كمية مادة البخار الابتدائية هي

$$n_i = \frac{p_i V_{g,i}}{RT_i} = \frac{(0.690 \times 101325)(0.0990244)}{(8.314)(363.15)} = 2.29304 \text{ mol}.$$

الكتلة النهائية للسائل هي

$$m_{l,f} = 1.00 + 1.00 - m_{\text{evap}} = 1.989779 \text{ kg}.$$

باستخدام كثافة السائل المعطاة،

$$V_{g,f} = 0.100 - \frac{1.989779}{1025} = 0.0980588 \text{ m}^3.$$

عند $T_f = 370.15 \text{ K}$

$$n_f = n_i + n = 2.29304 + 0.567345 = 2.86039 \text{ mol}.$$

إذاً،

$$p_f = \frac{n_f RT_f}{V_{g,f}} = \frac{(2.86039)(8.314)(370.15)}{0.0980588} = 8.9769 \times 10^4 \text{ Pa},$$

و

$$\boxed{p_f = 0.886 \text{ atm}}.$$

إذا أهمل حجم السائل وقُرّب حجم البخار إلى 100 L طوال العملية، فإن التقريب المقابل هو

$$p_f = p_i \frac{T_f}{T_i} + \frac{nRT_f}{V} = 0.876 \text{ atm.}$$

5.6 — الطاقة اللازمة لتسخين 1.00 kg من مياه البحر (درجتان)

الزيادة في درجة الحرارة هي

$$\Delta T = 110.0 - 25.0 = 85.0 \text{ K.}$$

وعليه،

$$E = mC_p\Delta T = (1.00 \text{ kg})(3.85 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1})(85.0 \text{ K}) = 327.25 \text{ kJ.}$$

باستخدام 1 kWh = 3600 kJ

$$E = \frac{327.25}{3600} = 0.0909028 \text{ kWh.}$$

$$\boxed{E = 0.0909 \text{ kWh}}.$$

5.7 — الاحتياج اليومي من مياه البحر (درجة واحدة)

باستخدام التقريب المعتاد $\rho_{\text{الماء النقي}} = 1000 \text{ kg m}^{-3}$ تكون كتلة الماء المنتج يوميًا

$$m_{\text{product}} = (50000 \text{ m}^3)(1000 \text{ kg m}^{-3}) = 5.0000 \times 10^7 \text{ kg.}$$

الكسر الكتلي للماء في مياه التغذية هو

$$w_{\text{water}} = 1 - 0.0345 = 0.9655.$$

بما أنه يُستخلص 85% من هذا الماء،

$$m_{\text{product}} = 0.85(0.9655)m.$$

ومن ثم،

$$m = \frac{5.0000 \times 10^7}{0.85(0.9655)} = 6.09255 \times 10^7 \text{ kg.}$$

$$\boxed{m \approx 6.1 \times 10^7 \text{ kg per day}}.$$

النسبة المذكورة 85% هي نسبة الاستخلاص الإجمالية عبر الدورات الثلاثين كلها، لذا تُطبَّق مرة واحدة.

5.8 — عدد الألواح الشمسية (درجتان)

وفقًا لافتراض استرداد الحرارة المذكور، يكون الاحتياج الحراري اليومي هو الطاقة اللازمة لتسخين كامل كمية مياه البحر المغذية يوميًا مرة واحدة:

$$E_{\text{day}} = m (0.0909028 \text{ kWh kg}^{-1}) = 5.53829 \times 10^6 \text{ kWh.}$$

يوفر كل لوح طاقة مفيدة يوميًا مقدارها

$$E_{\text{panel}} = (2.00 \text{ kW})(12 \text{ h})(0.67) = 16.08 \text{ kWh.}$$

القيمة المعطاة 2.00 kW هي بالفعل قدرة لوح كامل واحد مساحته 10 m^2 .

وعليه،

$$N = \frac{E_{\text{day}}}{E_{\text{panel}}} = \frac{5.53829 \times 10^6}{16.08} = 344421.23.$$

يعطي التقريب إلى العدد الصحيح الأعلى الحد الأدنى الاسمي:

$$\boxed{N_{\text{min}} = 344422 \text{ لوحًا}}.$$

وفقًا لدقة قيمة الكفاءة المعطاة،

$$N \approx 3.4 \times 10^5.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 6: تحويل الطاقة الشمسية باختزال CO₂

6. تحويل الطاقة الشمسية باختزال CO₂

6% من المجموع الكلي

المجموع	6.7	6.6	6.5	6.4	6.3	6.2	6.1
22	4	2	3	3	3	2	5

استخدم البيانات الآتية لحل هذه المسألة. افترض أن تغيرات الإنثالبي والإنتروبيا للتفاعلات لا تعتمد على درجة الحرارة.

ZnO (s)	Zn (g)	Zn (l)	Zn (s)	O ₂ (g)	CO (g)	CO ₂ (g)	
350.5-	130.4	6.5			110.5-	393.5-	$\Delta_f H_{298}^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
43.7	161.0	50.8	41.7	205.1	197.7	213.8	$S_{298}^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
2247			692.7				درجة الانصهار / K
		1180					درجة الغليان / K

يُعد الاختزال الكيميائي الضوئي لثاني أكسيد الكربون نهجاً واعداً لتحويل الطاقة الشمسية ولخفض محتوى الغلاف الجوي من CO₂. توجد عدة طرائق لتحويل CO₂ إلى CO ومواد مفيدة أخرى.

التفكك المباشر

التفكك المباشر لـ CO₂ إلى CO و O₂ عملية شديدة الامتصاص للحرارة، تتطلب كمية كبيرة من الطاقة، سواء من الحرارة أو من الضوء.

6.1 قدر درجة الحرارة (بوحدة K) التي يتفكك عندها نصف CO₂ عند الاتزان تحت ضغط كلي مقداره 1 bar.

التفكك الحفزي

يتيح استخدام أنظمة حفزية من فلز/أكسيد فلز خفض درجة حرارة تفكك CO₂ بدرجة كبيرة، ويسهل فصل النواتج الغازية باستخدام دورات كيميائية حرارية.

انظر في دورة حفزية تعتمد على نظام Zn/ZnO وتتضمن تفاعلين. التفاعل الصافي هو تفكك CO₂ إلى CO و O₂. **التفاعل 1** طارد للحرارة، في حين أن **التفاعل 2** شديد الامتصاص للحرارة، لذا ينبغي تسخين المتفاعلات إلى درجة الحرارة المطلوبة.

6.2 اكتب معادلتَي التفاعل 1 والتفاعل 2.

درجة حرارة إجراء **التفاعل 1** هي 1073 K.

6.3 احسب ثابت الاتزان، K ، لـ **التفاعل 1**، وأوجد درجة تحول CO₂، x ، عند درجة الحرارة هذه.

يُجرى **التفاعل 2** عند درجة حرارة أعلى بكثير، تبلغ 2000 K.

6.4 احسب ضغط الأكسجين عند الاتزان، $p(\text{O}_2)$ ، بوحدة bar، عند درجة الحرارة هذه.

الاختزال الحفزي الضوئي

يشبه الاختزال الحفزي الضوئي لـ CO₂ بالماء عملية البناء الضوئي الطبيعية. تحوّل النباتات CO₂ إلى كربوهيدرات بوصفها مصدراً للطاقة، لكن الحضارة البشرية تحتاج إلى الهيدروكربونات لإنتاج الطاقة. وفي مسار التحول من CO₂ إلى C_xH_y، توجد نواتج وسيطة عديدة محتملة لاختزال CO₂.

6.5 أكمل الجدول بصيغ الأنواع الكيميائية أحادية الكربون الناتجة من اختزال CO₂، والتي لا تحتوي إلا على ذرات H و/أو O بالإضافة إلى ذرة C الواحدة. يبين الجدول عدد تأكسد الكربون في كل نوع. ولحالة التأكسد 2+، أعط صيغتي أنيون «أنيون» وجزيء متعادل «جزيء متعادل». اذكر نوعاً كيميائياً واحداً فقط في كل خانة.

3+	2+ (أنيون)	2+ (جزيء متعادل)	0	2-	4-

يشكّل الضوء المرئي ($400 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$) أكثر من 40% من إجمالي الإشعاع الشمسي الذي يصل إلى الأرض. يمكن لأشباه الموصلات أو الأصباغ امتصاص الضوء، مما يؤدي إلى إثارة إلكترونية يمكن أن تعزز تفاعلات الأكسدة والاختزال. يورد الجدول فجوات الطاقة لبعض أشباه الموصلات الشائعة.

شبه الموصل	CdS	Ge	Si	SiC	WO ₃	ZrO ₂
فجوة الطاقة / eV	2.4	0.67	1.1	3.2	2.8	5.0

6.6 ضع علامة أمام شبه الموصل أو أشباه الموصلات التي يمكن إثارتها بالضوء المرئي لتكون حفازات ضوئية محتملة. ادمع إجابتك بالحسابات.

في إحدى التجارب المبكرة في الحفز الضوئي، عُلق شبه الموصل SiC في $V = 100 \text{ mL}$ من الماء، ومُرّر CO₂ خلاله على هيئة فقاعات بمعدل $v = 3.0 \text{ L min}^{-1}$ ($p = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ \text{C}$). شُعّع المعلق بمصباح قدرته $P = 500 \text{ W}$ ($\lambda = 365 \text{ nm}$) لمدة $t = 7 \text{ h}$. بعد التشعيع، احتوى المحلول على $c(\text{HCHO}) = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ و $c(\text{CH}_3\text{OH}) = 5.4 \times 10^{-3} \text{ M}$.

يُعرف المردود الكمي الظاهري ϕ كما يأتي:

$$\phi = \frac{N_e}{N_i},$$

حيث N_e عدد الإلكترونات المنقولة، و N_i عدد الفوتونات الساقطة.

6.7 احسب درجة التحول الكلية لـ CO₂، η ، والمردود الكمي الظاهري للاختزال الحفزي الضوئي، ϕ .

الجدول الدوري وورقة البيانات

الثوابت الفيزيائية والصيغ

$6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	N_A	ثابت أفوغادرو
$8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	R	ثابت الغازات المولي
96485 C mol^{-1}	F	ثابت فاراداي
$6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$	h	ثابت بلانك
$2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$	c	سرعة الضوء في الفراغ
$9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$	m_e	كتلة الإلكترون
$1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$	e	شحنة الإلكترون
101325 Pa	p_{atm}	الضغط الجوي
10^{-14}	K_W	الحاصل الأيوني للماء عند 298 K

$$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$$

$$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$$

$$1 \text{ kWh} = 3600 \text{ kJ}$$

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$$

$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$A = \frac{1}{2}ab \cdot \sin C$	مساحة المثلث
$V = a^3$	حجم المكعب
$V = \frac{4}{3}\pi r^3$	حجم الكرة
$S = 4\pi r^2$	مساحة سطح الكرة
$pV = nRT$	معادلة الغاز المثالي
$\nu = \frac{c}{\lambda}$	تردد الضوء
$E = \frac{hc}{\lambda}$	طاقة الفوتون
$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon cd$	قانون بير-لامبرت
$\mu = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM}$	العزم المغناطيسي الناتج عن اللف المغزلي فقط
$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$	معادلة هندرسون-هاسلبالغ
$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$	قانون السرعة المتكامل للرتبة 0 th
$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$	قانون السرعة المتكامل للرتبة 1 st
$k = A \cdot e^{-E_a/(RT)}$	معادلة أرهينيوس
$H = U + pV$	الإنتالبي
$G = H - TS$	طاقة غيبس
$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ_{\text{cell}}$	التغير القياسي في طاقة غيبس
$\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$	معادلة كلازيوس-كلابيرون
$Q = mC_p\Delta T$	الحرارة النوعية
$\Delta T = iK_b m_i$	ارتفاع درجة الغليان
$\Delta T = iK_f m_i$	انخفاض درجة التجمد

اعتبر جميع الغازات مثالية ما لم يُذكر خلاف ذلك.

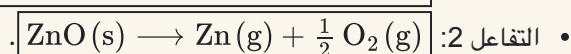
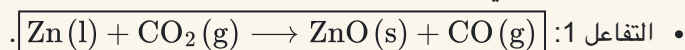
في حسابات ثابت الاتزان، تُنسب جميع التراكيز إلى تركيز مرجعي مقداره 1 mol dm^{-3} .

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 6.1: $T \approx 3.04 \times 10^3 \text{ K}$.

• 6.2: عند درجتَي حرارة التشغيل المذكورتين:



• 6.3: للتفاعل 1 كما كُتب، $K = 2.46 \times 10^2$ ، و $x = 0.99595 \approx 99.6\%$.

• 6.4: $p(\text{O}_2) = 0.121 \text{ bar}$.

- **6.5:** املاً الخانات، من اليسار إلى اليمين، بما يأتي: $\text{CO}_2^{\bullet-}$ — الأنيون الجذري لثاني أكسيد الكربون، $[\text{O}][\text{C}]$ ؛ HCOO^- — فورمات، $[\text{O}=\text{C}][\text{O}-]$ ؛ CO — أحادي أكسيد الكربون، $[\text{C}][\text{O}]$ ؛ HCHO — فورمالدهيد، $\text{C}=\text{O}$ ؛ CH_3OH — ميثانول، CO ؛ CH_4 — ميثان، C .
- **6.6:** ضع علامة أمام CdS , Ge , Si , WO_3 .
- **6.7:** $\eta \approx 1.2 \times 10^{-5} = 0.0012\%$ و $\phi \approx 9.5 \times 10^{-5} = 0.0095\%$.

الحل

استخدم الضغط القياسي $p^\circ = 1 \text{ bar}$ ، وفعاليات الغازات اللابعدية p_i/p° ، وفعاليات تساوي الواحد للأطوار الصلبة والسائلة النقية. إنثاليًا التكوين القياسي لكل من $\text{O}_2(\text{g})$ و $\text{Zn}(\text{s})$ يساويان صفرًا.

تشمل الأنواع الجزيئية الواردة في معادلات التفاعل ثاني أكسيد الكربون، CO_2 ، وأحادي أكسيد الكربون، CO ، وثنائي الأكسجين، O_2 ، والماء، H_2O ، O . لا يرمز تمثيل SMILES لثنائي الأكسجين حالته الإلكترونية القاعية الثلاثية. أما الفلزات وأكاسيد الفلزات وأشباه الموصلات الصلبة الأخرى، فهي أطوار ممتدة لا تُمثل بنائها البلورية بتمثيلات SMILES الجزيئية.

6.1

اكتب التفكك لكل مول من ثاني أكسيد الكربون:



بدءًا من 1.00 mol من ثاني أكسيد الكربون النقي، يؤدي تفكك 50% منه إلى

$$n(\text{CO}_2) = 0.50 \text{ mol}, \quad n(\text{CO}) = 0.50 \text{ mol}, \quad n(\text{O}_2) = 0.25 \text{ mol}.$$

الكمية الكلية هي 1.25 mol. وعند ضغط كلي مقداره 1 bar،

$$p(\text{CO}_2) = 0.40 \text{ bar}, \quad p(\text{CO}) = 0.40 \text{ bar}, \quad p(\text{O}_2) = 0.20 \text{ bar}.$$

لذلك، فإن ثابت الاتزان المطلوب هو

$$K = \frac{[p(\text{CO})/p^\circ][p(\text{O}_2)/p^\circ]^{1/2}}{p(\text{CO}_2)/p^\circ} = \frac{0.40\sqrt{0.20}}{0.40} = \sqrt{0.20} = 0.447214.$$

إنثالبي التفاعل القياسي وإنثروبيته القياسية هما

$$\Delta_r H^\circ = -110.5 - (-393.5) = 283.0 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta_r S^\circ = 197.7 + \frac{1}{2}(205.1) - 213.8 = 86.45 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

باستخدام

$$\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -RT \ln K,$$

نحصل على

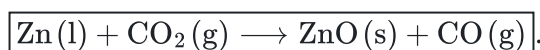
$$T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ - R \ln K} = \frac{283000}{86.45 - 8.314 \ln(0.447214)} = 3038.4 \text{ K}.$$

إنّ،

$$T \approx 3.04 \times 10^3 \text{ K}.$$

6.2

في التفاعل 1، يتأكسد الزنك من حالة التأكسد 0 إلى +2، بينما يُختزل الكربون من +4 في ثاني أكسيد الكربون إلى +2 في أحادي أكسيد الكربون:



يكون الزنك سائلاً عند 1073 K، لأن

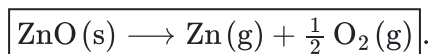
$$692.7 < 1073 < 1180.$$

يبقى أكسيد الزنك صلباً. ويكون تغير الإنثالبي

$$\begin{aligned}\Delta_r H_1^\circ &= [-350.5 + (-110.5)] - [6.5 + (-393.5)] \\ &= -74.0 \text{ kJ mol}^{-1},\end{aligned}$$

مما يؤكد أن التفاعل 1 طارد للحرارة.

يُجَدِّد التفاعل 2 الزنك بتفكيك أكسيد الزنك:



عند 2000 K، يكون الزنك غازياً لأن هذه الدرجة تتجاوز درجة غليانه، بينما يظل أكسيد الزنك صلباً لأن $2000 < 2247 \text{ K}$. إنثالبي هذا التفاعل هو

$$\Delta_r H_2^\circ = 130.4 - (-350.5) = 480.9 \text{ kJ mol}^{-1},$$

ولذلك فهو شديد الامتصاص للحرارة.

يُبرَّد بخار الزنك ويكثَّف قبل إعادة استخدامه في التفاعل 1. وبإدراج خطوة إعادة التدوير الفيزيائية هذه، $\text{Zn (g)} \longrightarrow \text{Zn (l)}$ ، يصبح التفاعل الكيميائي الصافي



6.3

للتفاعل 1،

$$\Delta_r S_1^\circ = 43.7 + 197.7 - 50.8 - 213.8 = -23.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

عند 1073 K،

$$\begin{aligned}\Delta_r G_1^\circ &= \Delta_r H_1^\circ - T \Delta_r S_1^\circ \\ &= -74000 - 1073(-23.2) \\ &= -49106.4 \text{ J mol}^{-1}.\end{aligned}$$

ومن ثم،

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_1^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{49106.4}{8.314(1073)}\right) = 245.83.$$

إن،

$$\boxed{K = 2.46 \times 10^2}.$$

بوجود الزنك السائل النقي وأكسيد الزنك الصلب،

$$K = \frac{p(\text{CO})}{p(\text{CO}_2)}.$$

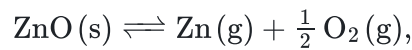
بدءاً من ثاني أكسيد الكربون دون وجود أحادي أكسيد الكربون، ليكن x هو الكسر المتحول من ثاني أكسيد الكربون. تتناسب كميتا أحادي أكسيد الكربون وثاني أكسيد الكربون المتبقي طردياً مع x و $1 - x$ ، على الترتيب. لذلك،

$$K = \frac{x}{1 - x}, \quad x = \frac{K}{1 + K}.$$

وهذا يعطي

$$\boxed{x = \frac{245.83}{246.83} = 0.99595 \approx 99.6\%}.$$

تفترض درجة التحول هذه عند الاتزان توافر كمية كافية من الزنك.



يكون تغير الإنتروبيا

$$\Delta_r S_2^\circ = 161.0 + \frac{1}{2}(205.1) - 43.7 = 219.85 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

عند 2000 K،

$$\Delta_r G_2^\circ = 480900 - 2000(219.85) = 41200 \text{ J mol}^{-1}.$$

إذن،

$$K_2 = \exp \left(-\frac{41200}{8.314(2000)} \right) = 0.083932.$$

بما أن الزنك غازي، يجب أن يظهر ضغطه الجزئي في تعبير الاتزان:

$$K_2 = \frac{p(\text{Zn})}{p^\circ} \left(\frac{p(\text{O}_2)}{p^\circ} \right)^{1/2}.$$

بالنسبة إلى الغازات المتولدة من تفكك أكسيد الزنك وحده، تعطي النسب الستوكيومترية

$$n(\text{Zn}) = 2n(\text{O}_2), \quad p(\text{Zn}) = 2p(\text{O}_2).$$

وعليه،

$$K_2 = 2 \left(\frac{p(\text{O}_2)}{p^\circ} \right)^{3/2},$$

و

$$p(\text{O}_2) = p^\circ \left(\frac{K_2}{2} \right)^{2/3} = (1 \text{ bar}) \left(\frac{0.083932}{2} \right)^{2/3}.$$

لذلك،

$$\boxed{p(\text{O}_2) = 0.121 \text{ bar}}.$$

6.5

عَيِّن للهيدروجين عدد التأكسد +1، وللأكسجين عدد التأكسد -2. يساوي مجموع أعداد التأكسد الشحنة الكلية.

عدد تأكسد الكربون	النوع الكيميائي المطلوب إدخاله	الاسم وتمثيل SMILES	التحقق من أعداد التأكسد
+3	$\text{CO}_2^{\bullet-}$	الأنيون الجذري لثاني أكسيد الكربون، $[\text{O}-]$ $\text{O}=[\text{C}]$	$+3 + 2(-2) = -1$
+2، أنيون	HCOO^-	أيون الفورمات، $\text{O}=\text{C}[\text{O}-]$	$+2 + 1 + 2(-2) = -1$
+2، جزيء متعادل	CO	أحادي أكسيد الكربون، $[\text{O}] \# [\text{C}-]$	$+2 - 2 = 0$
0	HCHO	فورمالدهيد (ميثانال)، $\text{C}=\text{O}$	$0 + 2(+1) - 2 = 0$
-2	CH_3OH	ميثانول، CO	$-2 + 4(+1) - 2 = 0$
-4	CH_4	ميثان، C	$-4 + 4(+1) = 0$

ينتج النوع ذو عدد التأكسد +3 من اختزال ثاني أكسيد الكربون بالكربون واحد. يمثل ترميز SMILES له بنية لويس موضعية واحدة؛ ولا يرمز الشكل الهندسي المنحني أو عدم تمركز الإلكترونات بفعل الرنين. وتختلف الشحنات الشكلية في تمثيل SMILES لأحادي أكسيد الكربون عن أعداد تأكسده.

6.6

طاقة الفوتون هي

$$E = \frac{hc}{\lambda}.$$

باستخدام الثوابت المعطاة،

$$E \text{ (eV)} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})(2.998 \times 10^8)}{\lambda \text{ (nm)} \times 10^{-9}(1.602 \times 10^{-19})} \approx \frac{1240}{\lambda \text{ (nm)}}.$$

عند حدّي النطاق المرئي،

$$E(400 \text{ nm}) \approx 3.10 \text{ eV}, \quad E(700 \text{ nm}) \approx 1.77 \text{ eV}.$$

يمكن للفوتون إثارة إلكترون عبر فجوة الطاقة عندما يكون $E \geq E_g$. وبصورة مكافئة، فإن أطول طول موجي قادر على إحداث الإثارة هو

$$\lambda_{\max} \text{ (nm)} \approx \frac{1240}{E_g \text{ (eV)}}.$$

شبه الموصل	E_g / eV	القيمة التقريبية لـ $\lambda_{\max}$ / nm	الإثارة بالضوء المرئي
كبريتيد الكاديوم، CdS	2.4	517	ضع علامة
الجرمانيوم، Ge	0.67	1850	ضع علامة
السيليكون، Si	1.1	1130	ضع علامة
كربيد السيليكون، SiC	3.2	388	اتركه دون علامة
أكسيد التنغستن(VI)، WO ₃	2.8	443	ضع علامة
أكسيد الزركونيوم(IV)، ZrO ₂	5.0	248	اتركه دون علامة

إذن،

$$\boxed{\text{CdS, Ge, Si, WO}_3}.$$

يستوفي الجرمانيوم والسيليكون الشرط لأن فوتونات الضوء المرئي تمتلك طاقة أكبر من فجوتي طاقتهما. يثبت هذا الحساب إمكانية الإثارة الضوئية؛ لكن فجوات الطاقة وحدها لا تثبت ملائمة جهود حواف النطاقات لتفاعل أكسدة واختزال بعينه.

6.7

مدة التشعيع وتدفق الغاز هي

$$t = 7(60) = 420 \text{ min} = 25200 \text{ s}.$$

الحجم الكلي لثاني أكسيد الكربون المزود، مقاساً عند شروط الدخول المذكورة، هو

$$V_{\text{feed}} = (3.0 \text{ L min}^{-1})(420 \text{ min}) = 1260 \text{ L} = 1.260 \text{ m}^3.$$

$$\text{عند } 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa و } 25^\circ \text{C} = 298.15 \text{ K}$$

$$n_{\text{feed}}(\text{CO}_2) = \frac{pV_{\text{feed}}}{RT} = \frac{101325(1.260)}{8.314(298.15)} = 51.50 \text{ mol}.$$

كميتا الناتجين في 0.100 L من المحلول هما

$$n(\text{HCHO}) = (1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})(0.100 \text{ L}) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

$$n(\text{CH}_3\text{OH}) = (5.4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})(0.100 \text{ L}) = 5.4 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

يحتوي كل جزيء من الناتجين على ذرة كربون واحدة، لذا

$$n_{\text{converted}}(\text{CO}_2) = 1.0 \times 10^{-4} + 5.4 \times 10^{-4} = 6.4 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

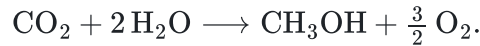
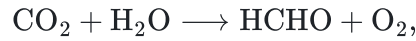
لذلك،

$$\eta = \frac{n_{\text{converted}}(\text{CO}_2)}{n_{\text{feed}}(\text{CO}_2)} = \frac{6.4 \times 10^{-4}}{51.50} = 1.2426 \times 10^{-5}.$$

بالتقريب إلى رقمين معنويين،

$$\boxed{\eta = 1.2 \times 10^{-5} = 0.0012\%}.$$

لحساب المردود الكمي، يتطلب اختزال الكربون من حالة التأكسد +4 إلى 0 في الفورمالدهيد أربعة إلكترونات لكل جزيء؛ ويتطلب اختزاله إلى -2 في الميثانول ستة إلكترونات لكل جزيء. والتفاعلان الموافقان مع الماء هما



إذن، كمية الإلكترونات المنقولة هي

$$\begin{aligned} n_e &= 4n(\text{HCHO}) + 6n(\text{CH}_3\text{OH}) \\ &= 4(1.0 \times 10^{-4}) + 6(5.4 \times 10^{-4}) \\ &= 3.64 \times 10^{-3} \text{ mol.} \end{aligned}$$

عدد الإلكترونات المنقولة هو

$$N_e = n_e N_A = (3.64 \times 10^{-3})(6.022 \times 10^{23}) = 2.1920 \times 10^{21}.$$

طاقة كل فوتون ساقط هي

$$E_\gamma = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})(2.998 \times 10^8)}{365 \times 10^{-9}} = 5.4424 \times 10^{-19} \text{ J.}$$

باستخدام قدرة المصباح المذكورة بوصفها القدرة الإشعاعية الساقطة أحادية اللون،

$$E_{\text{incident}} = Pt = (500 \text{ J s}^{-1})(25200 \text{ s}) = 1.260 \times 10^7 \text{ J.}$$

لذلك،

$$N_i = \frac{Pt}{E_\gamma} = \frac{1.260 \times 10^7}{5.4424 \times 10^{-19}} = 2.3152 \times 10^{25}.$$

وأخيراً،

$$\phi = \frac{N_e}{N_i} = \frac{2.1920 \times 10^{21}}{2.3152 \times 10^{25}} = 9.4681 \times 10^{-5}.$$

بالتقريب إلى رقمين معنويين،

$$\boxed{\phi = 9.5 \times 10^{-5} = 0.0095\%}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 7: نفط دبي الخام

7% من المجموع الكلي

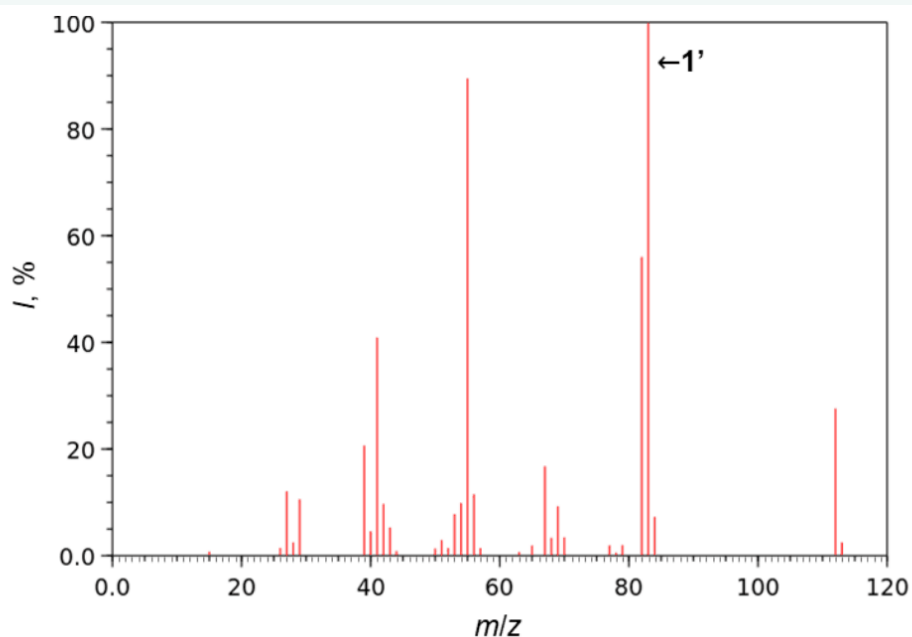
المجموع	7.5	7.4	7.3	7.2	7.1
22	8	1	3	2	8

تؤدي صناعة النفط دوراً مهماً في اقتصاد دولة الإمارات العربية المتحدة. ويُعدّ النفط المسمّى «خام دبي» معياراً مرجعياً لأسعار النفط العالمية. والنفط الخام مزيج معقد من المركّبات العضوية، معظمها هيدروكربونات، إلى جانب كميات أقل من مركّبات تحتوي على S و N و O.

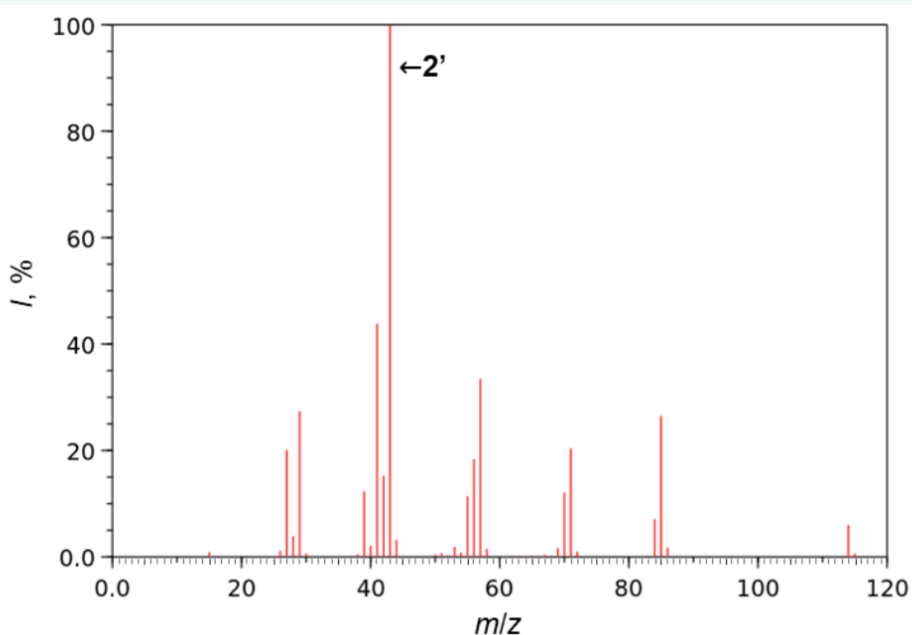
يُوصف التركيب الهيدروكربوني للنفط برقم PONA. ويشير هذا الاختصار إلى *P* – البارافينات (الألكانات)، و *O* – الأوليفينات (الألكينات)، و *N* – النفثينات (الألكانات الحلقية)، و *A* – المركّبات العطرية (الآرينات). ومن طرائق تحديد تركيب النفط الاستشراب الغازي المقترن بمطيافية الكتلة (GC–MS).

فيما يلي أطياف الكتلة (التأين بالقذف الإلكتروني، *I* – الشدة النسبية) لأربعة هيدروكربونات 1–4 من نفط دبي الخام. وتشمل ألكاناً خطياً *P*، وألكيناً خطياً *O*، وألكاناً حلقياً أحادي الاستبدال *N*، وأريناً *A*. لا توجد للألكين *O* تماكبات سيس-ترانس. وتمثّل '1–4 نواتج تشظٍّ مختارة.

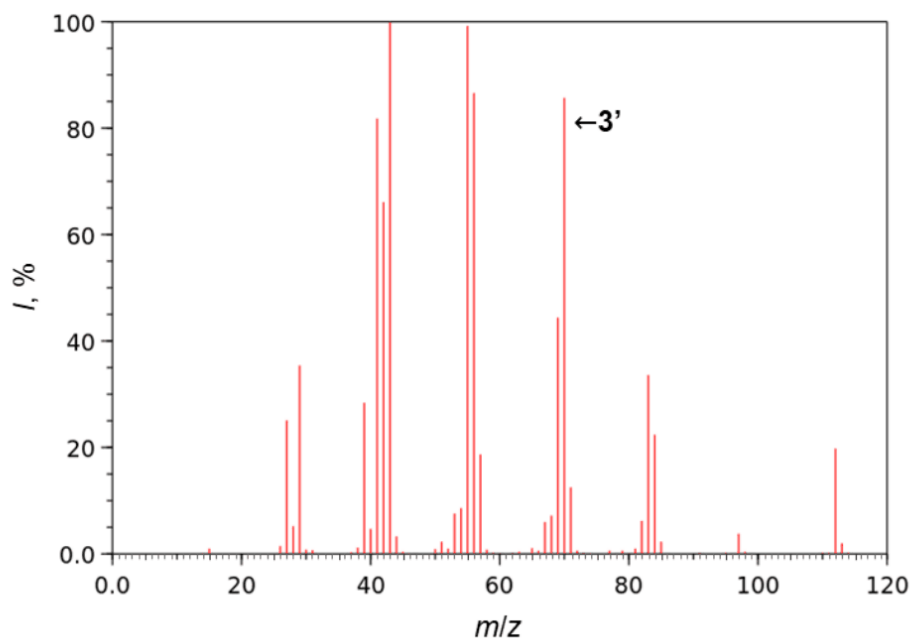
Compound 1



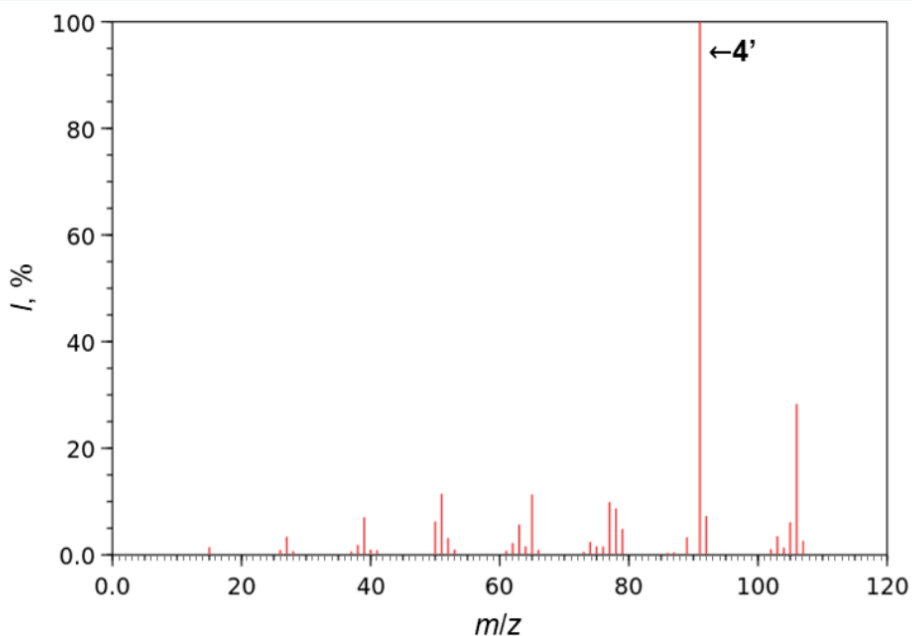
Compound 2



Compound 3



Compound 4

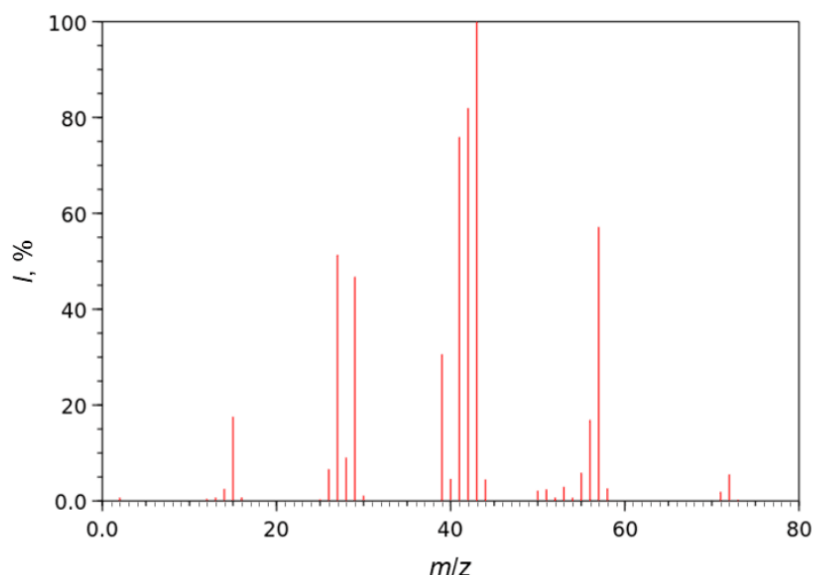


7.1 ارسم بُنى 4-1 و 4'-1. إذا لم تتمكّن من تحديد بنية واحدة أو أكثر من 4-1، فاكتب الرمز الحرفي الموافق (P/O/N/A) والصيغة الجزيئية.

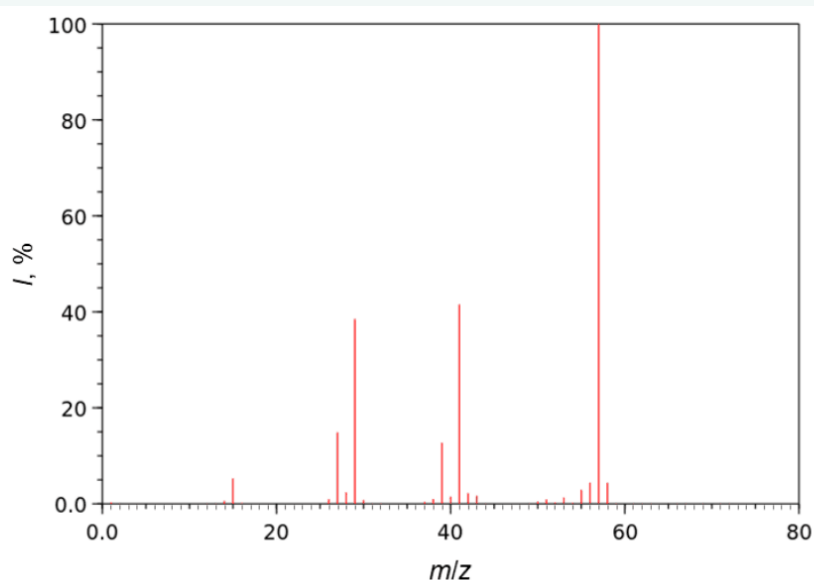
تلميح: يتكوّن النوع 3' بإعادة ترتيب الأيون الجزيئي وفق آلية ماكلافرتي.

للتمييز بين الأيزومرات (الأيزوألكانات، I) والألكانات النظامية n ، يمكن استخدام رقم PIONA لوصف تركيب النفط الخام بدقة أكبر. فيما يلي طيف الكتلة للألكانين المتفرعين 5 و 6. في طيف كتلة 6، تبلغ شدة قمة $[M_1]^+$ نحو 5.4% من شدة قمة $[M]^+$ للأيون الجزيئي.

Compound 5



Compound 6



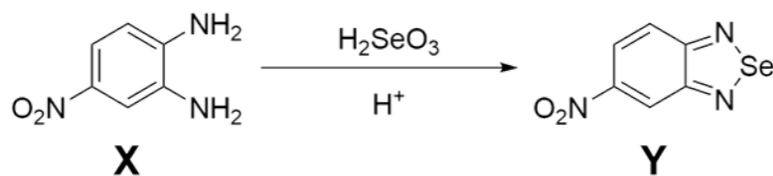
7.2 ارسم بُنيّتي المركّبين 5 و6.

يُصنّف النفط الخام بحسب محتواه من الكبريت إلى حلو ($>0.5\%$ كتلياً) أو حامض ($<0.5\%$ كتلياً). أُحرقت بالكامل عيّنة حجمها $V = 115 \mu\text{L}$ من نفط دبي الخام ($\rho = 871 \text{ g dm}^{-3}$). ومُرّر المزيج الغازي الناتج عبر محلول H_2O_2 يحتوي على فائض من $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ، مما أدّى إلى تكوّن راسب أبيض كتلته $m = 1.395 \text{ g}$. وعند التحييض باستخدام HNO_3 ، انخفضت كتلة الراسب بنسبة 98.95% .

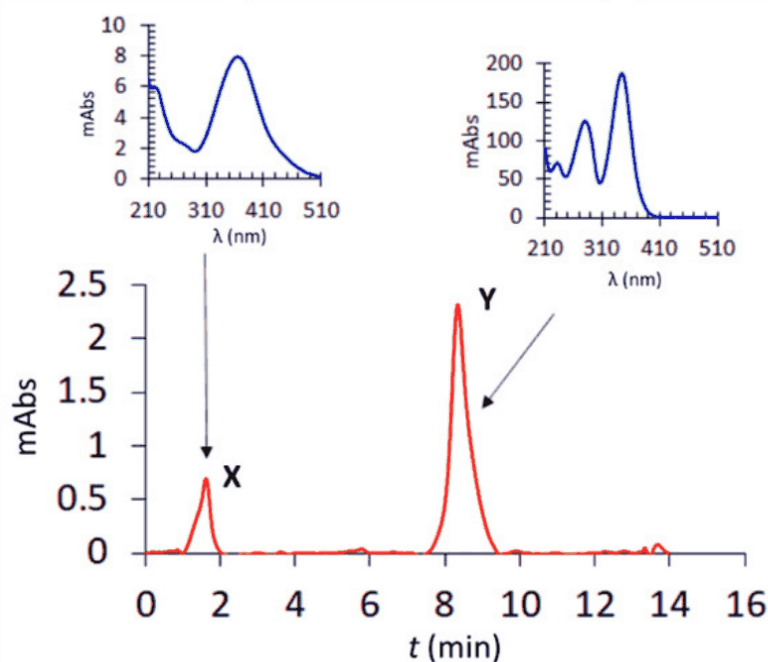
7.3 احسب محتوى نفط دبي الخام من الكبريت ($w(\text{S})$ ، بالنسبة المئوية الكتلية).

بالإضافة إلى الكبريت، يحتوي النفط الخام على كميات نزرة من السيليونيوم، تنتقل إلى الماء المستخدم أثناء التكرير. ويوجد السيليونيوم في المحاليل المائية على شكل SeO_3^{2-} و SeO_4^{2-} .

يمكن تحديد تركيز SeO_3^{2-} استشرابياً بتفاعله الانتقائي مع ثنائي الأمين **X** في وسط حمضي، لتكوين البيازوسيلينول **Y**. ولا يكتمل هذا التفاعل إلا ضمن المجال المناسب من pH.



يُستشَرَد $\mathbf{X}$ و $\mathbf{Y}$ عند زمنين مختلفين (t) في المخطط الاستشرابي المبيّن أدناه. كما ترد أطيف الامتصاص لكل من $\mathbf{X}$ و $\mathbf{Y}$ (تقابل 1 mAbs امتصاصية مقدارها $A = 0.001$).



7.4 ضع علامة عند الطول الموجي الأمثل (λ) لقياسات الامتصاصية في المخطط الاستشرابي.

□ 270 nm □ 300 nm □ 350 nm □ 510 nm

حُلِّل ماء مُحمَّض ناتج عن عملية التكرير، يحتوي على SeO_3^{2-} و SeO_4^{2-} (المحلول 1)، على النحو الآتي. مُزجت عيّنة حجمها 9.50 mL مع 0.50 mL من محلول مائي للمركَّب $\mathbf{X}$ (300 μM)، بكمية فائضة لتكوين المحلول 2.

قيست المساحة، S ، تحت كل قمة في المخطط الاستشرابي. وتتناسب هذه المساحات مع كمية النوع الموافق في القمة. في تجربة شاهد أُجريت تحت الظروف نفسها باستخدام ماء خالٍ من Se، كانت مساحة قمة $\mathbf{X}$ ، أي $S(\mathbf{X})$ الناتجة عن ثنائي الأمين الحر، تساوي 0.825 mAbs·min. وأظهرت قياسات مماثلة باستخدام كميات معلومة من SeO_3^{2-} أن مساحة قمة $\mathbf{Y}$ (بوحدة mAbs·min) تعتمد على تركيز Se وفق العلاقة: $S(\mathbf{Y}) = 1.21 \cdot c(\text{Se})$ (بوحدة μM).

أُجريت قياسات العيّنة المحتوية على Se (المحلول 2) عند قيم مختلفة من pH، ضُبِطت بإضافة أربعة أحماض قوية مختلفة. وتَرَد في الجدول أدناه نسب $S(\mathbf{X})/S(\mathbf{Y})$ لمساحة ما تحت قمة $\mathbf{X}$ إلى مساحة ما تحت قمة $\mathbf{Y}$ في هذه القياسات. افترض أن جميع التفاعلات قد بلغت حالة الاتزان.

جدول. $S(\mathbf{X})/S(\mathbf{Y})$ المقاسة عند قيم مختلفة من pH باستخدام أربعة أحماض قوية

0.50–	0	1.0	1.5	2.0	3.0	pH
13.450	10.232	7.783	5.454	3.334	1.523	HNO_3
0.782	0.581	0.523	0.523	0.538	0.634	HCl
0.546	0.399	0.368	0.368	0.377	0.523	HBr

0.50-	0	1.0	1.5	2.0	3.0	pH
15.780	11.736	8.123	5.114	2.223	1.722	HI

تلميح: تحتاج إلى قيمتين فقط من الجدول لحل هذا السؤال.

7.5 احسب تركيزي نوعي السيلينيوم ($c_0(\text{SeO}_3^{2-})$ ، $c_0(\text{SeO}_4^{2-})$ ، بوحدة μM) في المحلول 1.

الجدول الدوري

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
Lanthanides		58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97		
Actinides		90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

7.1 •

المركب	تعيين الهوية	الصيغة الجزيئية	SMILES
1	N، إيثيل سيكلوهكسان	C_8H_{16}	CCC1CCCCC1
2	P، n، أوكتان	C_8H_{18}	CCCCCCCC
3	O، أوكت-1-ين	C_8H_{16}	C=CCCCCCC
4	A، إيثيل بنزين، وهو التعيين المرجح	C_8H_{10}	Cc1ccccc1

الشظية	m/z	تعيين الهوية	SMILES
1'	83	كاتيون السيكلوهكسيل، $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$	1CCCCC1[+CH]
2'	43	كاتيون البروبيل، C_3H_7^+ : بروبان-1-يليوم الناتج عن الانشطار المباشر، والقادر على إعادة الترتيب إلى بروبان-2-يليوم	CC[CH2+] C[CH+]C
3'	70	الكاتيون الجذري للبن-1-ين، $\text{C}_5\text{H}_{10}^{+\bullet}$	CCC[+CH] [CH2] للشحنة والجذر
4'	91	كاتيون التروبيليوم، C_7H_7^+	1C=CC=CC=C1[+CH]

• 7.2: 5 هو 2-ميثيل بوتان، $CC(C)CC$ ؛ و6 هو 2,2-ثنائي ميثيل بروبان (نيوبنتان)، $CC(C)(C)C$.

• 7.3: $w(S) = 2.01 \text{ wt\%}$. لذلك يُعدّ نفط دبي الخام حامضًا.

• 7.4: ضع علامة عند 350 nm.

• 7.5: في المحلول 1:

• السيلينيت، SeO_3^{2-} ، $[-O](O=)[Se](-O):$ $c_0 = 1.26 \mu M$.

• السيلينات، SeO_4^{2-} ، $[-O](O=)(O=)[Se](-O):$ $c_0 = 0.473 \mu M$ ، أي نحو $0.47 \mu M$.

الحل

7.1 — تحديد هوية المركبات والشظايا

تظهر قمم الأيونات الجزيئية عند القيم الاسمية 112, 114, $m/z = 112$ و 106 للمركبات 1-4، على الترتيب. وليست قمم النظائر الواقعة مباشرة فوق هذه الكتل أيونات جزيئية منفصلة.

المركّب	m/z للأيون الجزيئي	الصيغة	درجة عدم الإشباع
1	112	C_8H_{16}	1
2	114	C_8H_{18}	0
3	112	C_8H_{16}	1
4	106	C_8H_{10}	4

تُعطى درجة عدم الإشباع هنا بالعلاقة

$$DBE = \frac{2n_C + 2 - n_H}{2}.$$

المركّب 1 والشظية 1'. الشظية البارزة عند $m/z = 83$ هي $C_6H_{11}^+$. ويقابل تكوّنها من الأيون الجزيئي فقدان جذر إيثيل:



جذر الإيثيل هو $C[CH_2]$. ويعطي انشطار الرابطة بين مستبدل إيثيل وحلقة سداسية الأعضاء كاتيون السيكلوهكسيل الثانوي، الذي ترد بنيته في الإجابات. وبذلك تُعَيّن هوية 1 بأنه إيثيل سيكلوهكسان، أي النفثين N.

ارسم في ورقة الإجابة حلقة سيكلوهكسان تحمل مستبدل إيثيل واحدًا لتمثيل 1. ولتمثيل 1'، ارسم الحلقة السداسية مع شحنة موجبة على ذرة الكربون الحلقية التي أُزيلت منها مجموعة الإيثيل؛ وتحفظ تلك الذرة بذرة هيدروجين واحدة.

المركّب 2 والشظية 2'. تتوافق الكتلة الجزيئية البالغة 114 مع الألكان الخطي:

$$14n + 2 = 114 \implies n = 8.$$

وعليه، فإن 2 هو n -أوكتان، P. وتنتمي القمم عند 43, 57, 71 و $m/z = 85$ إلى السلسلة المميّزة لكاتيونات الألكيل، التي تختلف فيما بينها بوحدة CH_2 متتالية.

صيغة الشظية المختارة عند $m/z = 43$ هي $C_3H_7^+$. ويمكن كتابة الانشطار المباشر للسلسلة على النحو الآتي



حيث تكون الشظية المتعادلة المصاحبة هي جذر البنتان-1-يل، $CCCC[CH_2]$.

يعطي الانشطار المباشر بروبان-1-يليوم، $CC[CH_2]^+$. ويؤدي انتقال هيدريد لاحق من النوع 1,2 إلى تكوّن بروبان-2-يليوم الثانوي الأكثر استقرارًا، $C[CH_3]^+$. ولا تتيح كتلة هذه القمة وحدها التمييز بين بنيتي الأيون هاتين.

المركّب 3 والشظية 3'. صيغة هذا المركّب هي C_8H_{16} ، وهو الألكين الخطي المحدّد في المسألة. إن وجود رابطة مزدوجة داخلية في ألكين خطي أحادي الرابطة المزدوجة ذي ثماني ذرات كربون يتيح التماكب سيس-ترانس. ولذلك يجب أن تكون الرابطة المزدوجة طرفية: 3 هو أوك-1-ين، O.

تقع الشظية المحددة عند $m/z = 70$ ، وهو ما يقابل $C_5H_{10}^{+\bullet}$. ويتضمن تكوينها فقدان البروبين المتعادل، $C=CC$:



رقم سلسلة الأوكس-1-ين بدءاً من طرف الرابطة المزدوجة، بحيث تكون الرابطة المزدوجة الأصلية بين C1 وC2. وفي إعادة ترتيب ماكلافرتي:

1. تنتقل ذرة هيدروجين مرتبطة بـ C5 إلى C1 عبر ترتيب سداسي الأعضاء يضم C1–C5 وذرة الهيدروجين المنتقلة.

2. تنكسر الرابطة C3–C4.

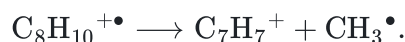
3. تتكون رابطتان مزدوجتان بين C2–C3 وبين C4–C5.

يتحول الجزء C1–C3 إلى بروبين متعادل. ويتحول الجزء C4–C8 إلى الكاتيون الجذري للبننت-1-ين، '3.

في الرسم المطلوب، أظهر بنية البننت-1-ين بين قوسين مع وضع $\bullet +$ خارج القوسين. تعطي صيغة $SMILES [CH_2][CH^+]CCC$ تمثيلاً موضعياً واحداً للشحنة والجذر؛ أما البنية الإلكترونية للأيون فهي غير متموضعة على امتداد وحدة الألكين الأصلية. ولا تظهر صيغة $SMILES$ الهيئة الهندسية المطلوبة لإعادة الترتيب ولا الحركة المترابطة للإلكترونات الموصوفتين أعلاه.

المركب 4 والشظية 4. يعطي الأيون الجزيئي عند $m/z = 106$ الصيغة C_8H_{10} ، المتوافقة مع أرين. وتتميز القمة السائدة عند $m/z = 91$ الأيون $C_7H_7^+$ المستقر بالرنين.

التعيين المرجح هو إيثيل بنزين، **A**. ويؤدي فقدان جذر ميثيل، $[CH_3]$ ، إلى تكوين كاتيون البنزيل، $c1ccccc1[CH_2]^+$ ، الذي يمكن أن يُعاد ترتيبه إلى كاتيون التروبيليوم:



لتمثيل '4، ارسم حلقة كربونية سباعية الأعضاء ذات ثلاث روابط مزدوجة متناوبة وشحنة موجبة كلية. والشحنة الموجبة غير متموضعة؛ وتحتوي الحلقة على ستة إلكترونات π . وتمثل صيغة $SMILES$ الواردة في الإجابة إحدى صيغ كيكوله.

7.2 — تحديد هوية الألكانات المتفرعة

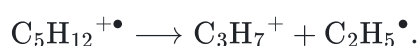
بالنسبة إلى 5، تعطي قمة الأيون الجزيئي عند $m/z = 72$

$$14n + 2 = 72 \implies n = 5,$$

ومن ثم تكون صيغته C_5H_{12} .

توجد بنيتان لألكانات متفرعة بهذه الصيغة: **2-ميثيل بوتان**، $CC(C)CC$ ، و**2,2-ثنائي ميثيل بروبان**، $CC(C)(C)C$.

تتوافق القمة الشديدة عند $m/z = 43$ للمركب 5 مع انشطار 2-ميثيل بوتان إلى أيون بروبان-2-يليوم الثانوي:



إذن 5 هو **2-ميثيل بوتان**.

بالنسبة إلى 6، تبلغ المساهمة المعتادة للوفرة الطبيعية لـ ^{13}C في قمة $M + 1$ نحو 1.1% لكل ذرة كربون. ومن ثم

$$n_C \approx \frac{5.4}{1.1} \approx 5.$$

وبما أن 6 ألكان، فإن صيغته أيضاً هي C_5H_{12} . وتقابل قمته السائدة عند $m/z = 57$ كاتيون ثالثي البوتيل، $C[CH_3](C)C$:



جميع روابط الكربون-الكربون الأربع في النيوبنتان متكافئة، ويؤدي انشطار أي منها إلى تكوين هذا الكربوكاتيون الثلاثي المستقر. وهذا يفسر الشظية السائدة وقمة الأيون الجزيئي الضعيفة جداً.

إذن 6 هو **2,2-ثنائي ميثيل بروبان**. ارسم ذرة كربون مركزية واحدة مرتبطة بأربع مجموعات ميثيل.

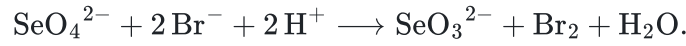
7.3 — محتوى الكبريت

ينتج عن الاحتراق ثاني أكسيد الكربون وأكاسيد الكبريت. وفي محلول البيروكسيد القلوي، يُحتجز الكربون على هيئة كربونات الباريوم،



تفاعلات الاحتجاز الموزونة ذات الصلة هي

يختزل البروميد، $[-Br]$ ، السيلينيوم(VI) إلى السيلينيوم(IV):



البروم هنا هو Br_2 ، والبروتون هو $[+H]$. لذلك يقيس القياس باستخدام HBr مجموع السيلينيوم(IV) والسيلينيوم(VI) الموجودين أصلاً. نحسب أولاً تركيز X المضاف إلى المحلول 2:

$$c_{X,0} = 300 \mu M \frac{0.50 \text{ mL}}{10.00 \text{ mL}} = 15.0 \mu M.$$

تحدد تجربة الشاهد معامل الاستجابة لـ X الحر:

$$k_X = \frac{0.825 \text{ mAbs min}}{15.0 \mu M} = 0.0550 \text{ mAbs min } \mu M^{-1}.$$

ليكن y ، معبراً عنه بوحدة μM ، تركيز Y المتكون في المحلول 2. ويكون تركيز ثنائي الأمين الحر المتبقي $y - 15.0$. وعليه،

$$S(X) = 0.0550(15.0 - y), \quad S(Y) = 1.21y,$$

حيث تُعبر مساحتا القمتين بوحدة $\text{mAbs} \cdot \text{min}$.

ومن ثم،

$$R = \frac{S(X)}{S(Y)} = \frac{0.0550(15.0 - y)}{1.21y},$$

و

$$y = \frac{0.825}{0.0550 + 1.21R} = \frac{15.0}{1 + 22.0R} \mu M.$$

بالنسبة إلى القياس باستخدام HCl،

$$y_{HCl} = \frac{15.0}{1 + 22.0(0.523)} = 1.199424 \mu M.$$

هذا هو تركيز السيلينيوم الأصلي بعد التخفيف لتكوين المحلول 2.

بالنسبة إلى القياس باستخدام HBr،

$$y_{HBr} = \frac{15.0}{1 + 22.0(0.368)} = 1.649077 \mu M.$$

هذا هو التركيز الكلي للسيلينيوم في المحلول 2. ولذلك تكون مساهمة السيلينات الأصلية في المحلول 2

$$1.649077 - 1.199424 = 0.449652 \mu M.$$

أخيراً، نصحّح أثر التخفيف من 9.50 mL من المحلول 1 إلى 10.00 mL من المحلول 2:

$$c_0(SeO_3^{2-}) = 1.199424 \frac{10.00}{9.50} = 1.262552 \mu M,$$

$$c_0(SeO_4^{2-}) = 0.449652 \frac{10.00}{9.50} = 0.473318 \mu M.$$

ومن ثم

$$\boxed{c_0(SeO_3^{2-}) = 1.26 \mu M}, \quad \boxed{c_0(SeO_4^{2-}) = 0.473 \mu M}.$$

تبلغ القيمة الأخيرة نحو $0.47 \mu M$ ، مع مراعاة تقريب النسب الواردة في الجدول.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 8: أول أكسيد الكربون: سم قاتل أم عامل علاجي واعد؟

7.5% من المجموع الكلي

المجموع	8.9	8.8	8.7	8.6	8.5	8.4	8.3	8.2	8.1
35	5	8	4	2	2	3	6	1	4

أول أكسيد الكربون غاز سام لأنه يرتبط بالهيموغلوبين ويمنع ارتباط الأكسجين به. ويُعد الاحتراق غير الكامل لوقود المحركات مصدرًا رئيسيًا لـ CO. لذلك تُزوّد كثير من أنظمة العادم بمحولات حفزية تزيل CO وغيره من المركبات الخطرة، بما فيها الهيدروكربونات غير المحترقة وأكاسيد النيتروجين (NO_x)، وتنتج أساسًا بخار الماء وثاني أكسيد الكربون والنيتروجين.

8.1 اكتب معادلات تفاعلات المواد الآتية في المحول. ضع علامة في المربع لتحديد ما إذا كانت ذرة الكربون أو النيتروجين (أو ذراتهما) قد تأكسدت بفعل الأكسجين، "Ox"، أم اختزلت، "Red"، أم بقيت في حالة الأكسدة نفسها، "Same". تجاهل أي تفاعلات بين غازات العادم.

CO (a)

(b) هيدروكربون غير محترق C_xH_y

(c) أكاسيد النيتروجين NO_x

تحتوي المحولات الحفزية على جسيمات نانوية من فلزات نبيلة تعمل بوصفها حفازات، وتكون مثبتة على مادة رخيصة ذات مساحة سطحية كبيرة مثل Al_2O_3 .

في إحدى التجارب، استخدم $m(\text{cat.}) = 0.10 \text{ g}$ من حفاز يحتوي على $w(\text{Pd}) = 10 \text{ wt}\%$ في مفاعل أنبوبي. ومُرّرت الغازات فوق الحفاز بتدفق مستمر. كان معدل التدفق الحجمي لغاز CO هو $v(\text{CO}) = 10 \text{ mL min}^{-1}$ ، ومُزج بتيار ثانٍ من الهواء (افترض أنه يتكون من 20% O_2 و 80% N_2)، عند $T = 273.15 \text{ K}$ و $p = 1.00 \text{ atm}$ ، قبل دخوله المفاعل.

8.2 احسب معدل التدفق الحجمي v (بوحدة mL min^{-1}) للهواء اللازم لتكون المتفاعلات موجودة بنسبة ستوكيومترية.

افترض أن 10% من ذرات Pd في الجسيمات النانوية مكشوفة على السطح. وافترض أن نسبة تحويل CO إلى CO_2 كانت $\eta = 70\%$.

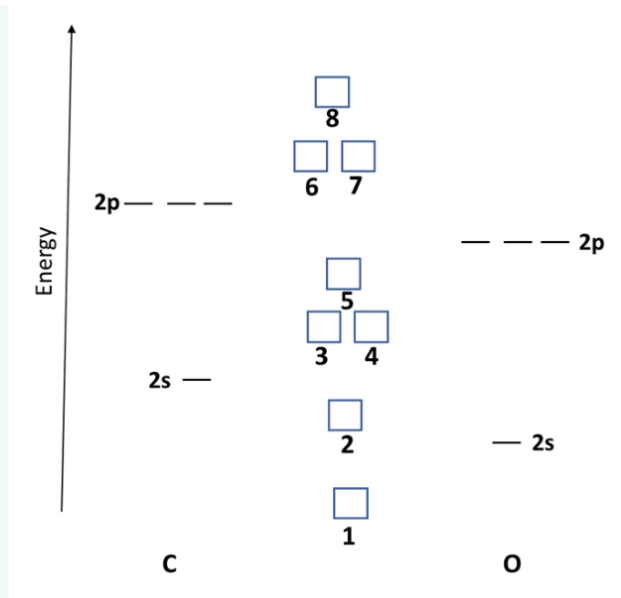
8.3 احسب عدد جزيئات CO_2 ، N ، المتكونة بعد $t = 1 \text{ h}$ لكل ذرة Pd سطحية.

جسيمات الروثينيوم النانوية حفازات فعالة لاحتراق CO. وتوجد تأثيرات الترابط بين جزيئات CO وذرات Ru السطحية بنوعين:

1. ترابط σ عبر زوج إلكترون حر على ذرة الكربون؛

2. تأثير π عبر تداخل مدارات التكافؤ d في Ru مع المدارات الجزيئية لـ CO.

8.4 أكمل مخطط المدارات الجزيئية (MO) لـ CO بالإلكترونات، والجدول الآتي بنوع التداخل (σ/π) الذي يُكوّن كل مدار جزيئي.



المدار الجزيئي	8	7	6	5	4	3	2	1
نوع التداخل								

8.5 ما تأثير تآثر π في $\text{Ru}-\text{CO}$ على قوتي الرابطين $\text{Ru}-\text{CO}$ و $\text{C}-\text{O}$ ؟ ضع علامة أمام الإجابة الصحيحة.

(i) قوة رابطة $\text{Ru}-\text{CO}$:

☐ تزداد "in"

☐ تنخفض "dec"

☐ لا تتغير "nc"

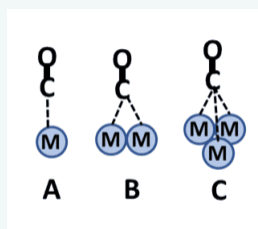
(ii) قوة رابطة $\text{C}-\text{O}$:

☐ تزداد "in"

☐ تنخفض "dec"

☐ لا تتغير "nc"

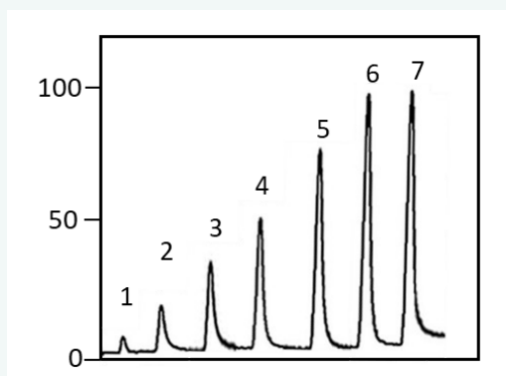
تُظهر جزيئات CO الممتازة امتصاصات قوية في الأشعة تحت الحمراء نتيجة اهتزازات استطالة رابطة $\text{C}-\text{O}$. وتُعرض ثلاثة أنماط لارتباط CO المتمز على سطح فلزي، حيث يمكن أن يتأثر CO مع ذرة فلز واحدة أو أكثر. وقد لوحظت قمم في أطيف الأشعة تحت الحمراء لـ CO الحر ولأنماط ارتباط CO المتمز الثلاثة عند القيم 1850 و 1930 و 2100 و 2143 cm^{-1} .



8.6 ضع علامة لتحديد العدد الموجي الموافق لكل نمط امتزاز (A و B و C) ولـ CO الحر.

يشير تشتت الحفاز الفلزي إلى النسبة المئوية لذراته المكشوفة على السطح. ويمكن تحديد التشتت بالامتزاز الكيميائي النبضي لـ CO ، إذ يمتاز انتقائياً على الذرات السطحية. تُحقن نبضات متساوية من كميات معلومة من CO ، ويتمز كمية معينة من كل نبضة. وتُقاس الكمية المتبقية بكاشف، ويُرسم قمة ترتبط المساحة الواقعة تحتها بكمية CO غير المتمز من كل نبضة، كما هو موضح أدناه. ويستمر الحقن إلى أن يتوقف امتزاز المزيد من CO .

استُخدمت في إحدى التجارب نبضات حجمها $50 \mu\text{L}$ ، تتكون من 10% حجمياً من CO في He، عند 25°C و 100 kPa . واستُخدم 15 mg من حفاز يتكون من 10% كتلياً من Ni على دعامة من Al_2O_3 . افترض أن جزيئاً واحداً من CO يمتز على كل ذرة Ni سطحية.



رقم النبضة (المحور x)	7	6	5	4	3	2	1
النسبة المئوية غير الممتزة من النبضة (المحور y)	100	100	80	50	20	10	4

8.7 احسب النسبة المئوية لذرات Ni المكشوفة على السطح، $\% \text{Ni}$.

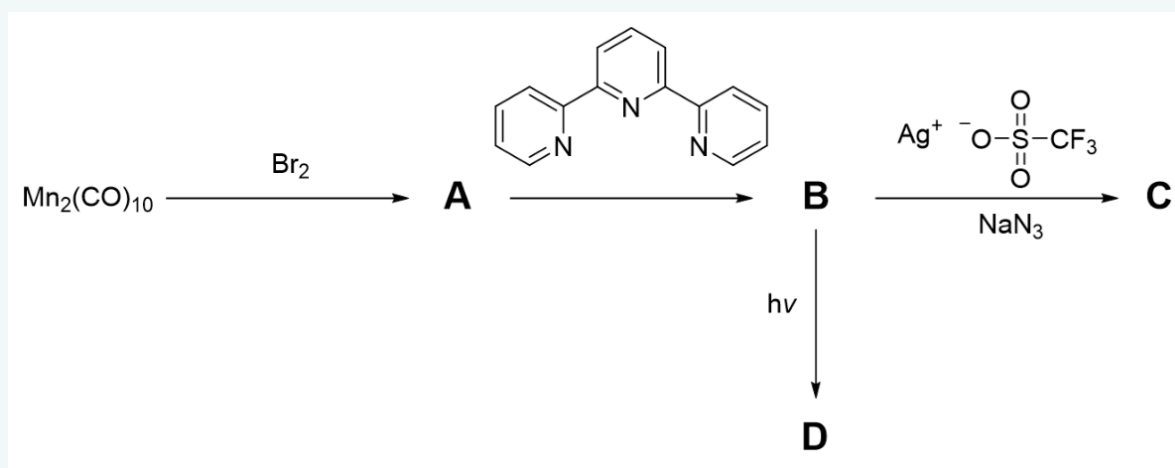
على الرغم من سمية CO عند التراكيز المرتفعة، فإنه يُظهر خواص مضادة للالتهاب عند تركيز 10-250 جزءاً في المليون. وتستهدف طلائع أدوية تُعرف بالجزيئات المُطلقة لـ CO (CORMs) إيصال جرعات فعالة من CO إلى الأنسجة استجابةً لمحفز. وقد أظهرت معقدات كربونيل Mn(I) إمكانات واعدة بوصفها جزيئات مُطلقة لـ CO بالضوء (PhotoCORMs)، إذ يمكنها إطلاق CO عند تعرضها للضوء.

المركبات **A-D** كلها معقدات كربونيل متعادلة لـ Mn(I).

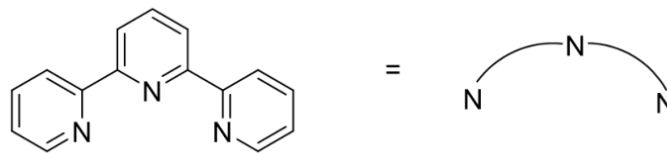
لا يحتوي أي من **B** و **C** و **D** على ربيطتي CO بترتيب متقابل.

يحتوي طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب **C** على حزمة عند 2042 cm^{-1} ، إضافة إلى حزم استتالة CO. ويرد الجدول الذي يبين عدد حزم استتالة CO في أطيايف الأشعة تحت الحمراء لمعقدات كربونيل الفلزات في قسم ورقة البيانات في بداية الامتحان.

المركب	النسبة المئوية الكتلية لـ Mn	عدد حزم استتالة CO
A	19.98	3
B	12.15	3
C	13.26	3
D	12.95	2



للتبسيط، يمكن رسم الرابطة كما يأتي:



8.8 ارسم بُنى المركبات A-D، مع التأكد من وضوح الشكل ثلاثي الأبعاد. إذا كان المركب كيراليًا، فيكفي رسم متماكب مرآتي واحد فقط.

يتفاعل المركب **C** مع الألكاينات، ويمكن استخدام ذلك لوسم البروتينات. ويُعرف هذا بتفاعل النقر غير العضوي (iClick).



أثناء تحول **C** إلى **E**، تختفي الحزمة عند 2042 cm^{-1} في طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب **C**. ويحتوي طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب **E** على حزمتين جديدتين لـ $\text{C}=\text{O}$ في المجال $1725\text{--}1735\text{ cm}^{-1}$. وبعد 6 ساعات إضافية، يتحول المركب **E** إلى المركب **F** الذي لا يحتوي إلا على حزمة واحدة لـ $\text{C}=\text{O}$ في المجال $1725\text{--}1735\text{ cm}^{-1}$. ولا يحتوي المركب **G** على المنغنيز، وله مستويًا تناظر.

8.9 ارسم بُنى المركبات E وF وG، مع التأكد من وضوح الشكل ثلاثي الأبعاد. إذا كان المركب كيراليًا، فيكفي رسم متماكب مرآتي واحد فقط.

الجدول الدوري وورقة البيانات

الثوابت الفيزيائية والصيغ

$6.022 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$	N_A	ثابت أفوغادرو
$8.314\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$	R	ثابت الغازات المولي
96485 C mol^{-1}	F	ثابت فاراداي
$6.626 \times 10^{-34}\text{ J s}$	h	ثابت بلانك
$2.998 \times 10^8\text{ m s}^{-1}$	c	سرعة الضوء في الفراغ
$9.109 \times 10^{-31}\text{ kg}$	m_e	كتلة الإلكترون
$1.602 \times 10^{-19}\text{ C}$	e	شحنة الإلكترون
101325 Pa	p_{atm}	الضغط الجوي
10^{-14}	K_w	الحاصل الأيوني للماء عند 298 K

$$1\text{ nm} = 1 \times 10^{-9}\text{ m}$$

$$1\text{ Å} = 1 \times 10^{-10}\text{ m}$$

$$1\text{ pm} = 1 \times 10^{-12}\text{ m}$$

$$0\text{ °C} = 273.15\text{ K}$$

$$1\text{ kWh} = 3600\text{ kJ}$$

$$1\text{ W} = 1\text{ J s}^{-1}$$

$$1\text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19}\text{ J}$$

$$1\text{ bar} = 10^5\text{ Pa}$$

$A = \frac{1}{2}ab \cdot \sin C$	مساحة المثلث
$V = a^3$	حجم المكعب
$V = \frac{4}{3}\pi r^3$	حجم الكرة
$S = 4\pi r^2$	مساحة سطح الكرة
$pV = nRT$	معادلة الغاز المثالي
$\nu = \frac{c}{\lambda}$	تردد الضوء
$E = \frac{hc}{\lambda}$	طاقة الفوتون
$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon cd$	قانون بير-لامبرت
$\mu = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM}$	العزم المغناطيسي الناتج عن اللف المغزلي وحده
$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$	معادلة هندرسون-هاسلبالغ
$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$	قانون السرعة المتكامل للرتبة 0 th
$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$	قانون السرعة المتكامل للرتبة 1 st
$k = A \cdot e^{-E_a/(RT)}$	معادلة أرهينيوس
$H = U + pV$	الإنتالبي
$G = H - TS$	طاقة غيبس
$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ_{\text{cell}}$	التغير القياسي في طاقة غيبس
$\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$	معادلة كلاوزيوس-كلابيرون
$Q = mC_p\Delta T$	الحرارة النوعية
$\Delta T = iK_b m_i$	ارتفاع درجة الغليان
$\Delta T = iK_f m_i$	انخفاض درجة التجمد

اعتبر جميع الغازات مثالية ما لم يُذكر خلاف ذلك.

في حسابات ثابت الاتزان، تُنسب جميع التراكيز إلى تركيز مرجعي قدره 1 mol dm^{-3} .

بيانات امتصاص الأشعة تحت الحمراء

ترددات استتالة الروابط

نوع الرابطة	العدد الموجي (cm^{-1})
C-H	ألكان 3000-2850
	ألكين 3100-3000
	مركب عطري 3150-3050
	ألكاين ~ 3300
	ألدهيد 2900-2700
C=C	ألكين 1680-1600
	مركب عطري 1600-1400
C≡C	ألكاين 2250-2100
C=O	ألدهيد 1740-1720
	كيتون 1725-1705
	حمض كربوكسيلي 1725-1700

نوع الرابطة	العدد الموجي (cm^{-1})
إستر	1750-1720
أميد	1670-1640
أنهيدريد	1760, 1810
C—O	1300-800
O—H	3600-3200
مرتبطة برابطة هيدروجينية	3500-3200
حمض كربوكسيلي	3400-2500
N—H	3500-3100
C—N	1350-1000
C=N	1690-1640
C≡N	2260-2240
N=O	1400-1300, 1600-1500
S=O	1050
كبريتات، سلفوناميد	1200-1140

ترددات استقطالية الروابط المميزة للأنواع الأنيونية

الأنيون	العدد الموجي (cm^{-1})
SO_4^{2-}	1100-1200 (ν_{as})
ClO_4^-	1050-1170 (ν_{as})
NO_3^-	1370 (ν_{as})
CN^-	2089
SCN^-	2053 ($\nu_{\text{C-N}}$), 748 ($\nu_{\text{C-S}}$)
N_3^-	2042 (ν_{as}), 1343 (ν_{s})
CNO^-	2052 ($\nu_{\text{C-N}}$), 1057 ($\nu_{\text{N-O}}$)

عدد حزم استقطالية CO في أطيف الأشعة تحت الحمراء لمعقدات كربونيل الفلزات

المعقد	عدد الحزم
$\text{M}(\text{CO})_6$	1
$\text{M}(\text{CO})_5\text{X}$	3
$\text{cis-M}(\text{CO})_4\text{X}_2$	4
$\text{trans-M}(\text{CO})_4\text{X}_2$	1
$\text{fac-M}(\text{CO})_3\text{X}_3$	2
$\text{mer-M}(\text{CO})_3\text{X}_3$	3
$\text{fac-M}(\text{CO})_3\text{X}_2\text{Y}$	3
$\text{cis-M}(\text{CO})_2\text{X}_4$	2
$\text{trans-M}(\text{CO})_2\text{X}_4$	1

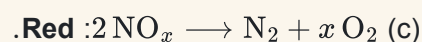
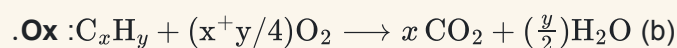
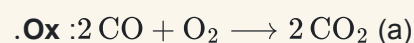
الجدول الدوري

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
		Lanthanides		58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
		Actinides		90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 8.1 – 4 نقاط



الأنواع الجزيئية هي أول أكسيد الكربون $[-C] \# [O+]$ ، والأكسجين $O=O$ ، وثاني أكسيد الكربون $O=C=O$ ، والماء O ، والنيتروجين $N\#N$. وتحدد الصيغتان المتغيرتان C_xH_y و NO_x عائلات من المركبات، لذا لا توجد لأي منهما صيغة SMILES وحيدة.

• 8.2 — نقطة واحدة

$$v(\text{air}) = 25 \text{ mL min}^{-1}$$

• 8.3 — 6 نقاط

$N = 1.994 \times 10^3 \approx 2.0 \times 10^3$ سطحية Pd لكل ذرة CO_2 جزئي من

• 8.4 — 3 نقاط

8	7	6	5	4	3	2	1	المدار الجزيئي
فارغ	فارغ	فارغ	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	الإلكترونات
σ	π	π	σ	π	π	σ	σ	نوع التداخل

• 8.5 — نقطتان

(i) قوة رابطة Ru—CO: "in".

(ii) قوة رابطة C—O: "dec".

• 8.6 — نقطتان

النوع أو نمط الامتزاز	العدد الموجي (cm ⁻¹)	صيغة SMILES أو صيغة SMILES تخطيطية للتناسق
A: أول أكسيد الكربون الطرفي	2100	[+O]#(*<-)[-C]
B: أول أكسيد الكربون الجسري ثنائي الارتباط	1930	[+O]#(*<-)(*<-)[-C]
C: أول أكسيد الكربون الجسري ثلاثي الارتباط	1850	[+O]#(*<-)(*<-)(*<-)[-C]
أول أكسيد الكربون الحر	2143	[+O]#[-C]

يرمز * هنا إلى ذرة فلز سطحية غير محددة. تصف هذه الأجزاء كيفية اتصال الذرات؛ ولا تمثل السطح الفلزي أو تراكبه الراجع من نوع π من الناحية الإلكترونية.

• 8.7 — 4 نقاط

$$\%Ni = 2.65\% \quad (2.7\% \text{ تقريباً})$$

• 8.8 — 8 نقاط

استخدم **tpy** اختصارًا لـ "2,6'-2,2-تيربيريدين"، n1c(-c2cccn2)cccc1-c3cccn3.

المعقدات الأربعة جميعها ثمانية السطوح. تستخدم صيغ SMILES التناسقية أسهمًا من الذرة المانحة إلى الفلز؛ وتحدد الواصفات OH@ الترتيب ثماني السطوح. وترد أوصاف فراغية صريحة في الحل.

A: بروميدو خماسي كربونيل المنغنيز(I), [MnBr(CO)5].

SMILES: [Br-]->[Mn+](<-[-C-]#[O+]) (<-[-C-]#[O+]) (<-[-C-]#[O+]) (<-[-C-]#[O+]) <-[-C-]#[O+])

fac: B-بروميدو ثلاثي كربونيل (K²-تيربيريدين) المنغنيز(I), fac-[MnBr(CO)3(tpy)]. ترتبط ذرة نيتروجين البيريديل المركزية وإحدى ذرتي نيتروجين البيريديل الطرفيتين؛ وتبقى ذرة النيتروجين الطرفية الأخرى غير مرتبطة.

SMILES: [O+]#[C-]->[Mn@OH3+]1 (<-[-C-]#[O+]) (<-[-C-]#[O+]) (<-[-Br-]) <-[n]2c(-c3cccn[n]->13)cccc2-c1cccn1

fac: C-أزيدو ثلاثي كربونيل (K²-تيربيريدين) المنغنيز(I), fac-[Mn(N3)(CO)3(tpy)]. يرتبط الأزيد عبر ذرة نيتروجين طرفية.

SMILES: [O+]#[C-]->[Mn@OH3+]1 (<-[-C-]#[O+]) (<-[-C-]#[O+]) (<-[-N-]=[N+]=[N-]) <-[n]2c(-c3cccn[n]->13)cccc2-c1cccn1

cis: D-بروميدو ثنائي كربونيل (K³-تيربيريدين) المنغنيز(I), cis-[MnBr(CO)2(tpy)]. ترتبط ذرات النيتروجين الثلاث في التيربيريدين جميعها بترتيب زوالي.

SMILES: [O+]#[C-]->[Mn@OH9+]12 (<-[-C-]#[O+]) (<-[-Br-]) <-[n]3c(-c4cccn[n]->14)cccc3-c1cccn[n]->21

• 8.9 — 5 نقاط

E: fac-ثلاثي كربونيل (κ^2 -تيربيريدين)(4,5-ثنائي(ميثوكسي كربونيل)-1,2,3-تريازولاتو- κN^1) المنغنيز(I). يرتبط التريازولات عبر ذرة نيتروجين طرفية من تتابع ذرات النيتروجين الثلاث فيه.

SMILES: [O+]#[C-]>[Mn@OH3+](1([C-]#[O+])([C-]#[O+])([C-]2nnc(C(=O)OC)c2C(=O)OC)<[n]2c(-c3cccc[n]>13)cccc2-c1ccccn1

F: fac-ثلاثي كربونيل (κ^2 -تيربيريدين)(4,5-ثنائي(ميثوكسي كربونيل)-1,2,3-تريازولاتو- κN^2) المنغنيز(I). يرتبط التريازولات الآن عبر ذرة النيتروجين الوسطى من تتابع ذرات النيتروجين الثلاث فيه.

SMILES: [O+]#[C-]>[Mn@OH3+](1([C-]#[O+])([C-]#[O+])([C-]2nc(C(=O)OC)c(C(=O)OC)n2)<[n]2c(-c3cccc[n]>13)cccc2-c1ccccn1

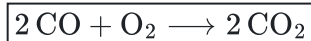
G: 2H-1,2,3-تريازول-4,5-ثنائي كربوكسيلات ثنائي الميثيل. تقع ذرة الهيدروجين على ذرة النيتروجين الوسطى، N_2 .

SMILES: COC(=O)c1n[nH]nc1C(=O)OC

الحل

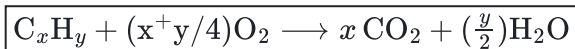
8.1

يتأكسد أول أكسيد الكربون إلى ثاني أكسيد الكربون:



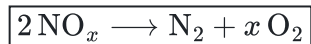
ترتفع حالة أكسدة الكربون من +2 إلى +4، لذا فالمرجع الصحيح هو **Ox**.

ينتج عن الاحتراق الكامل لهيدروكربون غير محترق ثاني أكسيد الكربون والماء:

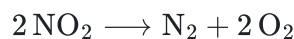
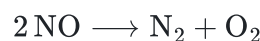


تحتوي النواتج على x ذرة كربون و y ذرة هيدروجين و $2x + y/2$ ذرة أكسجين. ولذلك فإن معامل الأكسجين هو $x + y/4$. وترتفع حالة الأكسدة المتوسطة للكربون من $-y/x$ إلى +4، لذا فالمرجع الصحيح هو **Ox**.

مع استبعاد التفاعلات بين غازات العادم، يكون التحول الصوري المطلوب لأكاسيد النيتروجين كما يأتي:



يتغير النيتروجين من حالة أكسدة متوسطة مقدارها $2x$ إلى الصفر، لذا فالمرجع الصحيح هو **Red**. على سبيل المثال:



هنا، صيغة أول أكسيد النيتروجين هي $\text{O}=[\text{N}]$ ، وصيغة ثاني أكسيد النيتروجين هي $\text{O}=[\text{N}][\text{O}-]$. تتبع هذه المعادلات تعليمات المسألة باستبعاد الاختزال بمكونات العادم الأخرى.

8.2

تتطلب معادلة الاحتراق مؤلاً واحداً من الأكسجين لكل مولين من أول أكسيد الكربون. وعند درجة الحرارة والضغط نفسيهما، تكون النسبة بين معدلات التدفق الحجمي للغازات هي النسبة نفسها:

$$v(\text{O}_2) = \frac{1}{2} v(\text{CO}) = \frac{1}{2} (10) = 5.0 \text{ mL min}^{-1}.$$

يحتوي الهواء على 20% أكسجين حجمياً، لذا

$$0.20 v(\text{air}) = 5.0 \text{ mL min}^{-1},$$

ومن ثم

$$v(\text{air}) = 25 \text{ mL min}^{-1}.$$

8.3

في ساعة واحدة، يكون حجم أول أكسيد الكربون الداخل

$$V(\text{CO}) = (10 \text{ mL min}^{-1})(60 \text{ min}) = 600 \text{ mL} = 6.00 \times 10^{-4} \text{ m}^3.$$

ينتج كل جزيء متحول من أول أكسيد الكربون جزيئاً واحداً من ثاني أكسيد الكربون. ولذلك،

$$n(\text{CO}_2) = \eta \frac{pV(\text{CO})}{RT} = \frac{0.70(101325)(6.00 \times 10^{-4})}{(8.314)(273.15)} = 1.87394 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

كتلة البلاديوم الكلية هي

$$m(\text{Pd}) = (0.10 \text{ g})(0.10) = 0.010 \text{ g}.$$

بما أن 10% من ذرات البلاديوم ذرات سطحية، فإن

$$n(\text{Pd})_{\text{surface}} = 0.10 \frac{0.010 \text{ g}}{106.42 \text{ g mol}^{-1}} = 9.39673 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

يُختزل ثابت أفوغادرو من النسبة:

$$N = \frac{n(\text{CO}_2)N_A}{n(\text{Pd})_{\text{surface}}N_A} = \frac{1.87394 \times 10^{-2}}{9.39673 \times 10^{-6}} = 1994.24.$$

إذن،

$$N \approx 2.0 \times 10^3 \text{ ذرة لكل ثاني أكسيد الكربون لكل ذرة Pd سطحية جزيء من ثاني أكسيد الكربون لكل ذرة } N \approx 2.0 \times 10^3.$$

8.4

يسهم الكربون بأربعة إلكترونات تكافؤ، ويسهم الأكسجين بستة، ليكون المجموع عشرة إلكترونات تكافؤ.

املاً المستويات المعطاة بدءاً من الأقل طاقة إلى الأعلى. يستوعب كل من المدارين 1 و 2 إلكترونين، ويستوعب الزوج المتساوي الطاقة 3 و 4 أربعة إلكترونات إجمالاً، ويستوعب المدار 5 الإلكترونين المتبقين. وتظل المدارات 6 و 7 و 8 فارغة.

يكون التوزيع الإلكتروني للتكافؤ، باستخدام الرموز المعتادة للمدارات، كما يأتي:

$$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\sigma_{2p_z})^2.$$

باتخاذ المحور الجزيئي محوراً z ، ينتج التداخل الرأسي مدارات σ ، وينتج التداخل الجانبي مدارات π . ولذلك:

المدار الجزيئي	عدد الإلكترونات	نوع التداخل
1	2	σ
2	2	σ
3	2	π
4	2	π
5	2	σ
6	0	π
7	0	π
8	0	σ

في الرسم المطلوب، ضع زوجاً إلكترونياً متعاكس اللف المغزلي في كل مربع من المربعات 1-5، واطرك المربعات 6-8 فارغة.

8.5

تأثر π هو منح إلكتروني راجع من الفلز إلى الكربونيل: تمنح مدارات d المشغولة في الروثينيوم كثافة إلكترونية إلى مدارات π^* الفارغة في أول أكسيد الكربون، التي يمثلها المستويان 6 و 7.

هذا التأثير رابط بين الروثينيوم وربيطه الكربونيل، لكنه مضاد للترباط داخل أول أكسيد الكربون. وبناءً على ذلك:



8.6

لاَهْتِزَازُ الاستطالة،

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

حيث k ثابت قوة الرابطة و μ الكتلة المختزلة. وبما أن الذرتين تظلان كربوناً وأكسجيناً، فإن ترتيب الترددات يعكس أساساً ثابت قوة رابطة C—O.

يمتلك أول أكسيد الكربون الحر أقوى رابطة داخلية، وبالتالي أعلى عدد موجي، وهو 2143 cm^{-1} . ويضعف المنح الإلكتروني الراجع من الفلز تلك الرابطة. وفي أنماط الامتزاز المعروضة، تؤدي زيادة عدد ذرات الفلز المتأثرة إلى انخفاض تدريجي في الأعداد الموجية للاستطالة:

أول أكسيد الكربون الحر	2143 cm^{-1} ,
طرفي A،	2100 cm^{-1} ,
جسر بين ذرتي فلز B،	1930 cm^{-1} ,
جسر بين ثلاث ذرات فلز C،	1850 cm^{-1} .

يكون الارتباط في أنماط الامتزاز الثلاثة جميعها عبر طرف الكربون.

8.7

تحتوي كل نبضة على

$$V_{\text{CO,pulse}} = (50 \mu\text{L})(0.10) = 5.0 \mu\text{L} = 5.0 \times 10^{-9} \text{ m}^3.$$

$$\text{عند } p = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa و } T = 298.15 \text{ K}$$

$$n_{\text{CO,pulse}} = \frac{pV}{RT} = \frac{(1.00 \times 10^5)(5.0 \times 10^{-9})}{(8.314)(298.15)} = 2.01709 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

تُستخرج الكسور الممتزة بطرح كل كسر غير ممتز من الواحد:

النبضة	الكسر الممتز
1	0.96
2	0.90
3	0.80
4	0.50
5	0.20
6	0
7	0

ومجموعها هو

$$0.96 + 0.90 + 0.80 + 0.50 + 0.20 = 3.36.$$

إذن، تكون الكمية الكلية الممتزة

$$n_{\text{CO,ads}} = 3.36(2.01709 \times 10^{-7}) = 6.77742 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

يقابل كل جزيء ممتز ذرة نيكل سطحية واحدة، لذا فهذه أيضاً كمية ذرات النيكل السطحية.

كمية النيكل الكلية هي

$$n_{\text{Ni,total}} = \frac{(15 \times 10^{-3} \text{ g})(0.10)}{58.69 \text{ g mol}^{-1}} = 2.55580 \times 10^{-5} \text{ mol.}$$

وبالتالي،

$$\%_{\text{Ni}} = 100 \frac{6.77742 \times 10^{-7}}{2.55580 \times 10^{-5}} = 2.65178\% \approx 2.65\%.$$

8.8

صيغة ربيطة التيربيديين هي $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3$ ، وكتلتها المولية

$$M(\text{tpy}) = 15(12.01) + 11(1.008) + 3(14.01) = 233.268 \text{ g mol}^{-1}.$$

وكذلك،

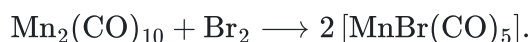
$$M(\text{CO}) = 28.01 \text{ g mol}^{-1}.$$

تعطي التراكيب المقترحة ما يأتي:

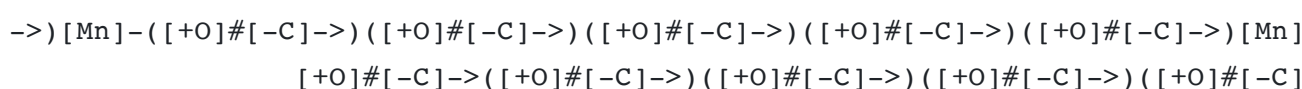
المركب	التركيب	الكتلة المولية المحسوبة (g mol^{-1})	النسبة المئوية الكتلية المحسوبة لـ Mn
A	$[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$	274.890	19.986%
B	$[\text{MnBr}(\text{CO})_3(\text{tpy})]$	452.138	12.151%
C	$[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{CO})_3(\text{tpy})]$	414.268	13.262%
D	$[\text{MnBr}(\text{CO})_2(\text{tpy})]$	424.128	12.954%

تتفق هذه القيم مع التراكيب المعطاة، باستثناء فرق غير ذي أهمية في المنزلة العشرية الأخيرة للمركب A.

تحديد هوية A. يشطر البروم رابطة المنغنيز-المنغنيز، مؤكسداً كلتا ذرتي المنغنيز من Mn(0) إلى Mn(I):

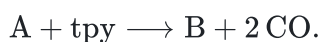


صيغة SMILES للبروم هي BrBr. وتحتوي المادة الابتدائية، عشاري كربونيل ثنائي المنغنيز(0)، على رابطة منغنيز-منغنيز وخمس ربيطات كربونيل طرفية على كل فلز؛ وصيغة SMILES التناسقية لها هي:



المركب A معقد ثماني السطوح من النمط $\text{M}(\text{CO})_5\text{X}$ ، بما يتفق مع حزم استطالة الكربونيل الثلاث فيه.

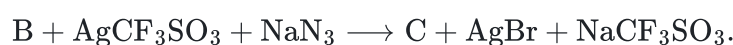
تحديد هوية B. حل ربيطة تيربيديين واحدة مضافة محل ربيطتي كربونيل:



تقتضي النسبة المئوية الكتلية بقاء ثلاث ربيطات كربونيل وربطة بروميد واحدة. وتشغل هذه الربيطات أربعة مواقع تناسقية، تاركة موقعين للتيربيديين. ومن ثم يرتبط التيربيديين عبر ذرة النيتروجين المركزية وذرة نيتروجين طرفية واحدة؛ وتبقى مجموعة البيريديل الطرفية الأخرى متدلية غير منسقة.

يقتضي غياب ربيطات كربونيل متقابلة ترتيباً وجهاً لربيطات الكربونيل. وتتفق حزم الكربونيل الثلاث مع النمط المعطى $fac\text{-M}(\text{CO})_3\text{X}_2\text{Y}$.

تحديد هوية C. تزيل الفضة البروميد على هيئة بروميد الفضة، ويحل الأزبد محله:



الأنواع المشاركة في هذا الاستبدال هي تريفلات الفضة (I) $[\text{Ag}]$ ، وأزبد الصوديوم $[\text{Na}]$ ، $\text{S}(\text{=O})(\text{=O})\text{C}(\text{F})(\text{F})\text{F}[-\text{O}]$ ، و $[\text{Br}]$ ، وتريفلات الصوديوم $[\text{Na}]$ ، $\text{S}(\text{=O})(\text{=O})\text{C}(\text{F})(\text{F})\text{F}[-\text{O}]$ ، و $[\text{N}] = [\text{N}] = [\text{N}]$ ، و $[\text{Br}]$ ، و $[\text{Ag}]$ ، و $[\text{N}] = [\text{N}] = [\text{N}]$.

تُحدد الحزمة عند 2042 cm^{-1} وجود أيون الأزبد، $[\text{N}] = [\text{N}] = [\text{N}]$. كما يفسر إحلاله محل البروميد تغير الكتلة:

$$79.90 - 3(14.01) = 37.87 \text{ g mol}^{-1}.$$

يحتفظ C بمجموعة ثلاثي الكربونيل الوجهية وبربيطة K²-تيربيريدين. ويرتبط الأزبد من طرفه عبر ذرة نيتروجين طرفية.

تحديد هوية D. يزيل التحلل الضوئي ربيطة كربونيل واحدة:



ثم تشغل ذرة نيتروجين البيريدين الطرفية التي كانت غير مرتبطة الموقع الشاغر. ولذلك يحتوي D على K³-تيربيريدين وربيطتي كربونيل وبروميدي.

يرتبط التيربيريدين بترتيب زوالي: تكون ذرتا النيتروجين الطرفيتان المانحتان متقابلتين. وتكون ربيطتا الكربونيل متجاورتين، كما يقتضي السؤال وتؤيده **حزمنا استطالة الكربونيل**.

تتفق البنى الأربع جميعها مع مركز Mn(I) ذي 18 إلكترونًا وتوزيع d⁶.

أوصاف دقيقة ثلاثية الأبعاد. ضع المنغنيز عند نقطة الأصل وذراته المانحة الست على امتداد المحاور $\pm x, \pm y, \pm z$. تشير الإشارتان المتعاكستان على المحور نفسه إلى ترتيب متقابل؛ وتكون جميع أزواج المواقع الأخرى متجاورة. ليرمز N_c إلى ذرة نيتروجين التيربيريدين المركزية، و N_t إلى ذرة النيتروجين الطرفية الأولى، و N_u إلى ذرة النيتروجين الطرفية الأخرى.

المركب	+x	-x	+y	-y	+z	-z
A	CO	CO	CO	CO	CO	Br
B	CO	N_c	CO	N_t	CO	Br
C	CO	N_c	CO	N_t	CO	ذرة N الطرفية في الأزبد
D	CO	N_c	N_u	N_t	CO	Br

ترتبط كل ربيطة كربونيل عبر الكربون. في B وC، تكون N_u غير منسقة. وفي D تشغل الموقع الذي أخلته ربيطة الكربونيل عند +y. صل N_c بكل حلقة بيريديل طرفية عبر الهيكل الفعلي للتيربيريدين المعطى في صيغة SMILES.

يحدد هذا أحد المتماكبات الفراغية المسموح بها لكل من B وC؛ وصورتاهما المرآيتان مقبولتان بالقدر نفسه.

8.9

الألكاين هو **أسيثيلين ثنائي كربوكسيلات ثنائي الميثيل**، ويُسمى أيضًا **بوت-2-اين ديوات ثنائي الميثيل**، وصيغة SMILES له هي COC(=O)C#CC(=O)OC.

تكوّن E. يخضع الأزبد المنسق لإضافة حلقة [2 + 3] مع الألكاين. وتصبح ذرات النيتروجين الثلاث في الأزبد وذرتا الكربون في الألكاين الذرات الخمس لحلقة **1,2,3-تريازولات**:

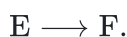


تُستهلك مجموعة الأزبد الوظيفية الأصلية، وهو ما يفسر اختفاء حزماتها عند 2042 cm^{-1} . وتبقى مجموعتا الإستر سليمتين.

رقم الحلقة بالتتابع **N1-N2-N3-C4-C5**، بحيث ترتبط C5 مجدداً بـ N1. وتحمل كل من C4 وC5 مجموعة ميثوكسي كربونيل، $-C(=O)OCH_3$.

في **E**، يظل المنغنيز مرتبطاً بذرة نيتروجين الأزبد التي تصبح **N1**. تجاور N1 الذرة C5، في حين تجاور ذرة النيتروجين الطرفية المقابلة N3 الذرة C4. يميز ترتيب الارتباط هذا بين جانبي الحلقة الحاملين للإستر، ويتفق مع **حزمتي كربونيل الإستر الجديدتين**.

تحول E إلى F. ينتقل موضع ارتباط الفلز من ذرة النيتروجين الطرفية N1 إلى ذرة النيتروجين الوسطى N2:



في **F**، يرتبط جانبا التريازولات المستبدلان بالإستر بعلاقة تناظر في جزء الربيطة المرتبط عبر N2، بما يتفق مع **حزمة كربونيل الإستر الواحدة** المذكورة. ولذلك فإن E وF **متماكبان تناسقيان مرتبطان عبر N1 وعبر N2**، على الترتيب؛ ولم تُزل مجموعتا الإستر.

في كل من E وF، يحتفظ المنغنيز بمجموعة ثلاثي الكربونيل الوجهية وبربيطة K²-تيربيريدين. وترتيباهما ثمانيا السطوح هما نفس ترتيب C في الجدول أعلاه، مع شغل الموقع -z بما يأتي:

• **E:** ذرة N1 في التريازولات؛

• **F**: ذرة N2 في التريازولات.

الحلقة عطرية ومستوية تقريباً. ولا تحدد صيغة SMILES أو البيانات المعطاة تشكيلها الدوراني حول رابطة الفلز-النيتروجين.

تكوّن G. يُبرتن حمض الهيدروبروميك ربيطة التريازولات، ويزود التفاعل بالبروميد لتجديد B:



صيغة SMILES الجزيئية لـ **بروميد الهيدروجين** هي Br؛ ويمكن تمثيل تفككه في الماء بالصيغة $[+H] \cdot [-Br]$.

الناتج G هو **التوتومر 2H**: ترتبط ذرة الهيدروجين بـ **N2**، ذرة النيتروجين الوسطى. وصيغته هي $C_6H_7N_3O_4$ ، وصيغة SMILES له هي COC(=O)c1n[nH]nc1C(=O)OC.

لرسم المطلوب، اجعل حلقة التريازول مستوية، وارسم مجموعتي الإستر المتطابقتين بتشكيلين متوافقين مرتبطين بالتناظر. ومستوى التناظر المرآتي هما:

1. مستوى حلقة التريازول والهيكل المستوي للإستر.

2. مستوى عمودي على الحلقة، يمر عبر N2-H ومتنصف رابطة C4-C5. وبيادل هذا المستوى N1 مع N3، وC4 مع C5، ومجموعتي الإستر إحداهما بالأخرى.

من شأن توتومر مُبرتن عند N1 أن يزيل ثاني هذين المستويين، لذا فإن التناظر المذكور يحدد **التوتومر 2H**.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 9: الإنزيمات والعوامل المساعدة

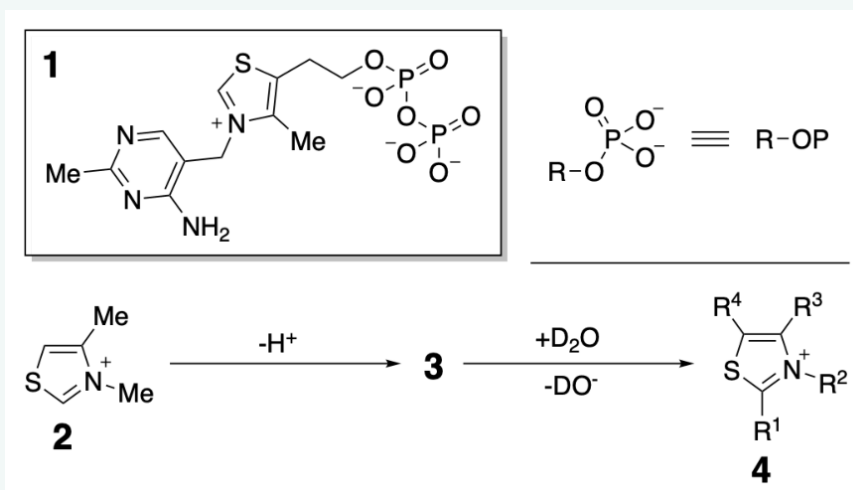
7% من المجموع الكلي

المجموع	9.6	9.5	9.4	9.3	9.2	9.1
36	10	10	6	2	6	2

في أي إجابة عن هذه المسألة، لا يُشترط بيان الكيمياء الفراغية، ويمكن اختصار مجموعة الفوسفات بالرمز "OP" (انظر المخطط أدناه).

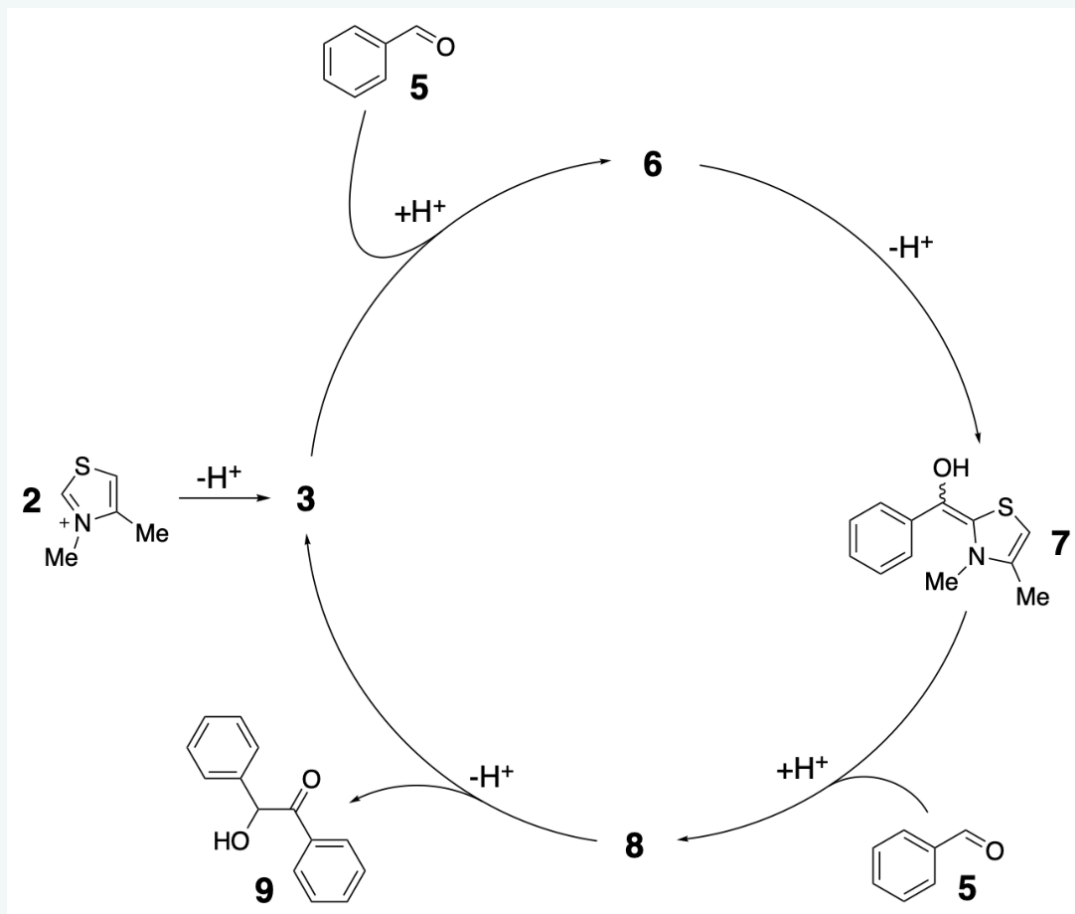
الترانس كيتولاز (TK) والترانس ألدولاز (TA) إنزيمان يحفزان شطر الروابط C-C. يحتوي TK في موقعه الفعّال على العامل المساعد بيروفوسفات الثيامين **1**، وهو مشتق من فيتامين B1.

درس بريسلو وزملاؤه الكاتيون **2**، وهو نموذج للعامل المساعد **1**، لإظهار الخواص الحمضية النسبية للثيامين. خضع الكاتيون **2** لتبادل H/D واحد في D_2O ، مما أعطى **4** عبر المركب الوسيط **3**.



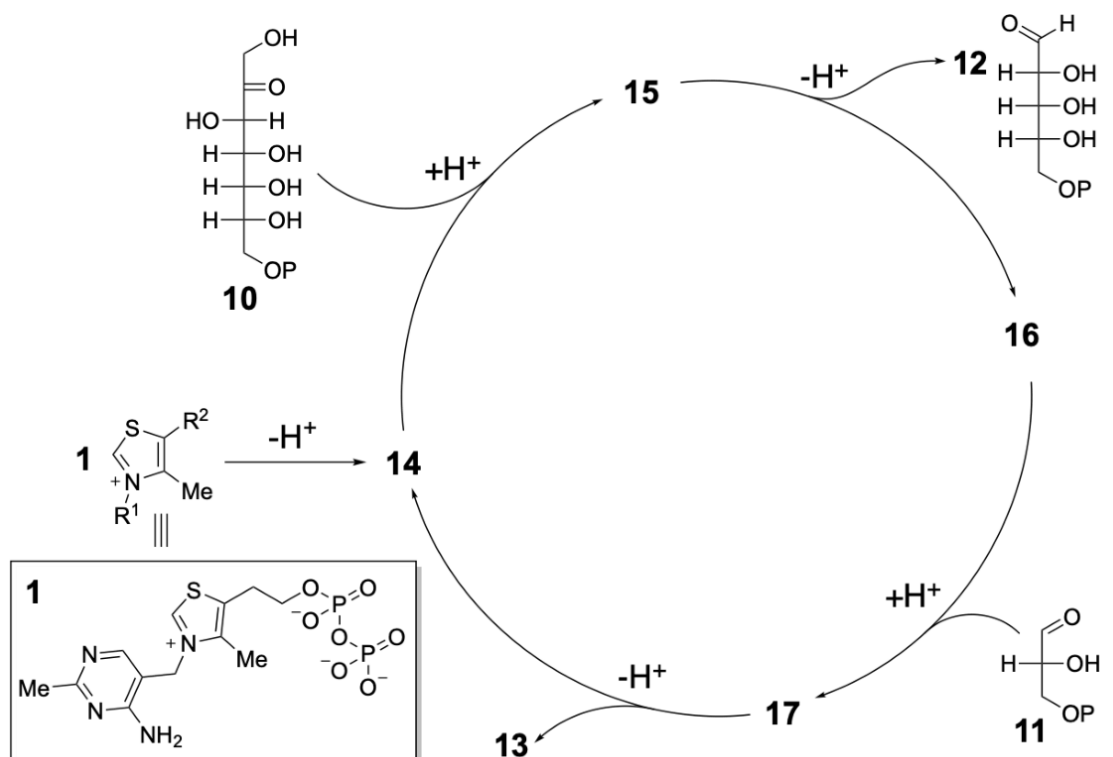
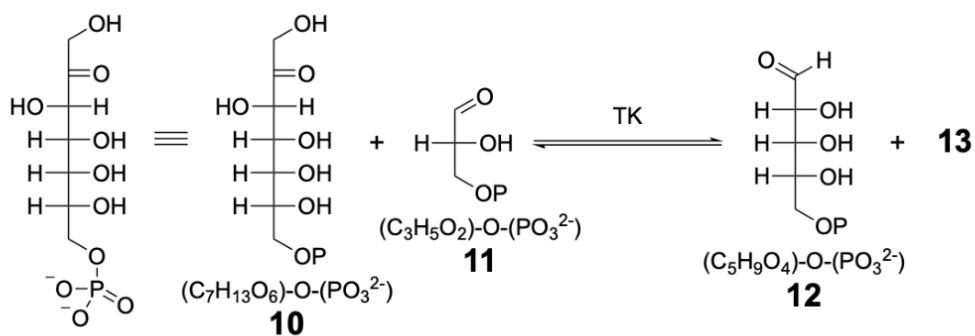
9.1 من بين البنى الموجودة في ورقة الإجابة، اختر البنية التي تقابل المركب 4.

للمركبات مثل 3 تطبيقات عديدة في التحفيز العضوي. عند توليد كمية حفزية من 3 في محلول من البنزالدهيد 5، يؤدي تفاعل تكاثف إلى الناتج 9 عبر الدورة الحفزية الموضحة.



9.2 ارسم بُنى المركبات 3 و6 و8. المركبان الوسيطان 6 و8 كاتيونان. لا تحدث إعادة ترتيب في هذه الدورة الحفزية.

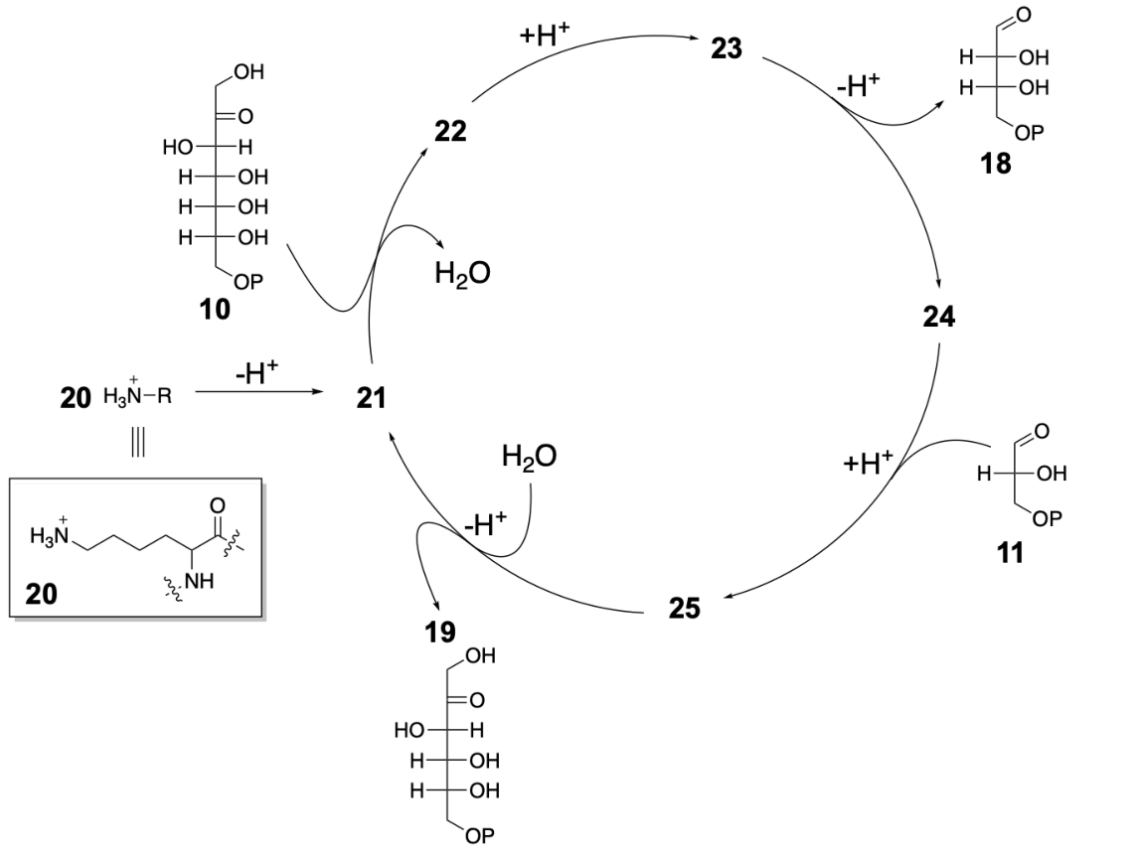
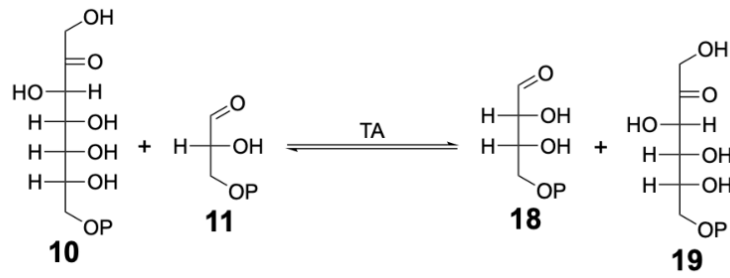
الألدوز سكر يحتوي على مجموعة ألدهيد. والكيروز سكر يحتوي على مجموعة كيتون. يحتوي إنزيم TK على 1 بوصفه عاملاً مساعداً يحفز نقل جزء ثنائي الكربون من كيتوز إلى ألدوز عبر الدورة الحفزية المعروضة أدناه.



9.3 ارسم بنية 13.

9.4 ارسم بُنى المركبات الوسيطة 15-17.

يحفّز إنزيم TA نقل جزء ثلاثي الكربون من كيتوز إلى ألدوز. وتُعدّ بقية الحمض الأميني ليسين 20 في الموقع الفعّال لـ TA مسؤولة عن نشاط الإنزيم.

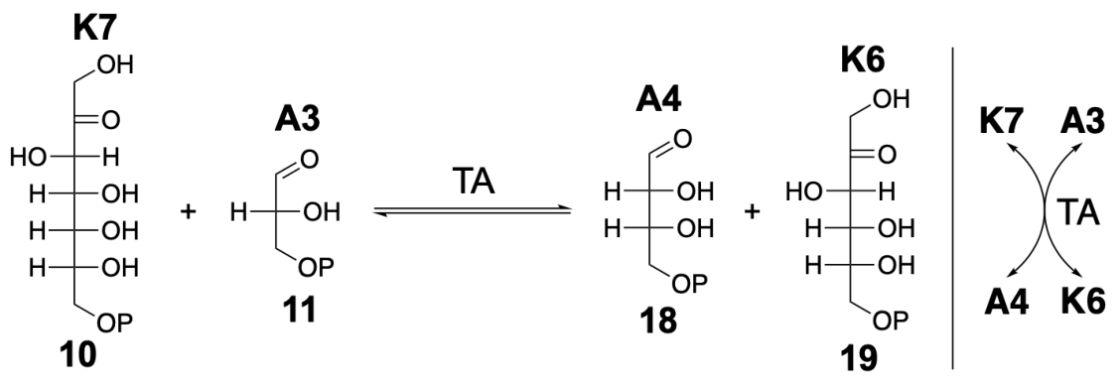


9.5 ارسم بُنى المركبات الوسيطة 25-21. يحتوي 23 و 25 على المجموعات الوظيفية نفسها.

تستخدم بعض الكائنات الحية TA و TK لتحويل خمسة جزيئات من سكريات ثلاثية الكربون إلى ثلاثة جزيئات من سكريات خماسية الكربون.

9.6 اقترح تسلسلاً من التفاعلات لهذا التحوّل. ضع رمزاً لكل سكر يتكوّن من حرف يتبعه رقم. استخدم الحرف A لأيّ ألدوز والحرف K لأيّ كيتوز. استخدم الرقم الموافق لعدد ذرات الكربون في السكر؛ انظر المثال أدناه (مثلاً، مثل البنية 10 بالرمز K7: ولا يُشترط استخدام الصيغ البنائية الكاملة). يتراوح عدد ذرات الكربون في السكريات الوسيطة بين 3 و 7. لا توجد خطوات غير إنزيمية في المسار.

اكتب إما TA أو TK بوصفه العامل الحفّاز لكل خطوة. تجاهل أيّ تفاعلات فسفرة أو نزع فسفرة أو تصاوغ. إلى جانب نشاط الترانس ألدولاز، يُظهر TA نشاط الألدولاز الذي يؤدي إلى ناتج واحد فقط. يُقبل أيّ سكر خماسي الكربون (A5 أو K5) بوصفه ناتجاً. استخدم الأسلوب نفسه المبيّن في الشكل أدناه.



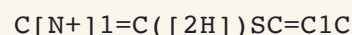
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

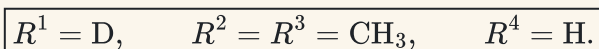
أُغفل بيان الكيميائي الفراغية في جميع المواضع، وفقاً لما هو مسموح به. تتبّع شحنات الفوسفات في SMILES الرسوم. بالنسبة إلى 25-21، يمثل [1 : *] المستبدل البروتيني غير المتغير R المرتبط بنيتروجين الليسين.

• 9.1 — درجتان.

4 هو 2-ديوتيريو-3,4-ثنائي ميثيل ثيازوليوم، حيث تقع D على ذرة الكربون الحلقية بين S وN:



وفقاً للترميز المستخدم في الشكل:

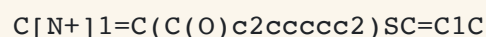


• 9.2 — 6 درجات.

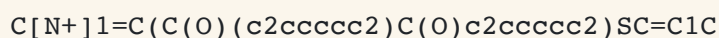
3: 3,4-ثنائي ميثيل ثيازول-2-يليدين، ممثلاً بصيغته الرنينية المتعادلة ذات الشحنات المنفصلة، وهي صيغة إيليد الثيازوليوم:



6: 2-[هيدروكسي(فينيل)ميثيل]-3,4-ثنائي ميثيل ثيازوليوم، ناتج إضافة الأول للألدهيد:



8: 2-(1,2-ثنائي هيدروكسي-1-ثنائي فينيل إيثيل)-3,4-ثنائي ميثيل ثيازوليوم، ناتج إضافة الديول المتكون بالاقتران:



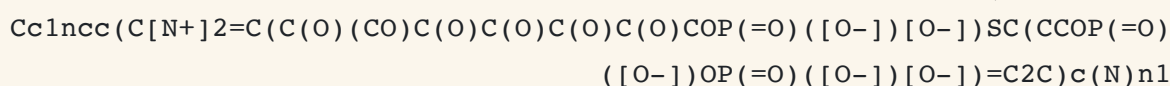
• 9.3 — درجتان.

13 هو كيتوبنتوز 5-فوسفات، ويُسمّى عادةً زيلولوز 5-فوسفات:



• 9.4 — 6 درجات.

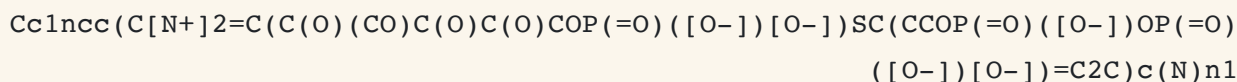
15: ناتج الإضافة التساهمي لسيدوهبتولوز 7-فوسفات-TPP: تحمل ذرة C2 في السكر المانح مجموعة OH وترتبط بذرة C2 في الثيازوليوم:



16: إينامينول ثنائي هيدروكسي إيثيل-TPP: ترتبط ذرة C2 في الثيازول برابطة مزدوجة بذرة الكربون الخارجية التي تحمل CH_2OH و OH

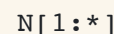


17: ناتج الإضافة التساهمي لـ 5-فوسفات-TPP، مباشرةً قبل تحرر الكيتوبنتوز:

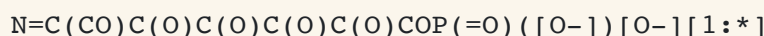


• 9.5 — 10 درجات.

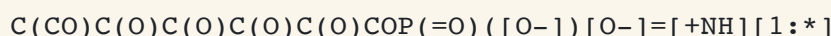
21: مجموعة ٤-أمين المتعادلة في الـ TPP: RNH_2



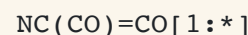
22: كيتيمين سيدوهبتولوز 7-فوسفات-ليسرين، حيث تكون ذرة نيتروجين الإيمين غير مشحونة:



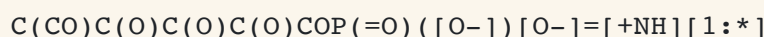
23: كيتيمين سيدوهبتولوز 7-فوسفات-ليسرين المُبرتن عند N، وهو مركب إيمينيوم وسيط:



24: إينامين ثلاثي الكربون مرتبط بالليسرين، $\text{RNH}-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})=\text{CH}(\text{OH})$

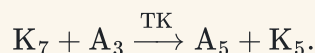
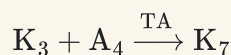
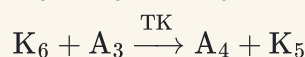
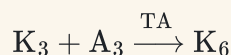


25: كيتيمين فركتوز 6-فوسفات-ليسرين المُبرتن عند N، وهو مركب إيمينيوم وسيط:

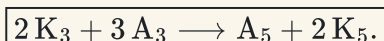


• 9.6 — 10 درجات.

تسلسل صحيح من أربع خطوات هو



يعمل TA بوصفه **الدولاراً** في الخطوتين الأولى والثالثة. والتحول الصافي هو



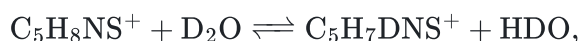
الحل

9.1

المركب **2** هو **3،4-ثنائي ميثيل ثيازوليوم**، $\text{C}[\text{N}+]\text{1}=\text{CSC}=\text{C1C}$. وترتبط ذرة الهيدروجين الأكثر قابلية للتبادل فيه بذرة **C2**، وهي ذرة الكربون الواقعة بين الكبريت والنيتروجين ذي الشحنة الموجبة.

يؤدي نزع هذا البروتون إلى إعطاء **3**، وهو إيليد ثيازوليوم/كربين حلقي غير متجانس يحتوي على النيتروجين، مستقر بالرنين. تستخدم صيغة SMILES في الإجابات تمثيل الإيليد: تحمل N شحنة +1، وتحمل C2 شحنة -1، ويكون الجزيء متعادلاً إجمالاً.

يؤدي تفاعل هذا المركز الكربوني مع الماء الثقيل، D_2O ، $\text{O}[2\text{H}][2\text{H}]$ ، إلى إدخال D عند C2. ولا تتغير أي من مجموعتي الميثيل أو موضع C-H الآخر في الحلقة. ومعادلة التبادل النظائري الصافية الموزونة هي



حيث HDO هو أكسيد الهيدروجين والديوتيريوم، $\text{O}[2\text{H}]$.

إذن، الرسم المطلوب هو حلقة الثيازوليوم الأصلية مع استبدال الهيدروجين عند C2 بذرة D.

9.2

البُنى الإضافية اللازمة لتتبع الدورة هي:

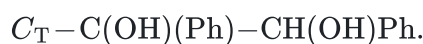
المركب	الاسم	SMILES
5	بنزالدهيد	<chem>O=Cc1ccccc1</chem>
7	مركب بريسو الوسيط من نوع الإينامينول	<chem>CN1C(=C(O)c2ccccc2)SC=C1C</chem>
9	بنزون، 2-هيدروكسي-1,2-ثنائي فينيل إيثان-1-ون	<chem>O=C(c1ccccc1)C(O)c1ccccc1</chem>

لنرمز بـ C_T إلى C2 في حلقة الثيازول، وبـ Ph إلى الفينيل.

تكوّن 6. تهاجم ذرة الكربون النوكليوفيلية في 3 ذرة كربون الكربونيل في البنزالدهيد. تنتقل إلكترونات π للكربونيل إلى الأكسجين، الذي يخضع بعد ذلك للبرتنة. لذلك، ارسم رابطة أحادية من C_T إلى مجموعة $CH(OH)Ph$. ويبقى نيتروجين الثيازوليوم موجب الشحنة.

تكوّن 7. يفقد المركب الوسيط 6 البروتون الموجود على ذرة الكربون البنزيلية، لا بروتون الهيدروكسيل. وتؤدي إعادة توزيع الإلكترونات الناتجة إلى تكوين رابطة مزدوجة خارج الحلقة بين تلك الذرة و C_T ، بينما تصبح الرابطة الحلقية $N=C_T$ أحادية. ويصبح النيتروجين متعادلاً. وهذا هو مركب بريسو الوسيط، وهو مكافئ لأنيون الأسيل.

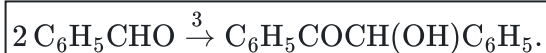
تكوّن 8. تهاجم ذرة الكربون الخارجية للإينامينول في 7 ذرة كربون الكربونيل في جزيء ثانٍ من البنزالدهيد. وتؤدي برتنة الألكوكسيد المتكوّن حديثاً إلى إعطاء 8. ويكون ترابط الذرات في سلسلته الجانبية كما يلي



ذرة الكربون المرتبطة مباشرةً بالعامل الحفّاز لا تحمل أي هيدروجين: فهي مرتبطة بـ OH و Ph وذرة الكربون المشتقة من الألهيد الثاني و C_T . ويصبح نيتروجين الحلقة موجب الشحنة مجدداً.

تحرّر 9. يتيح نزع بروتون مجموعة الهيدروكسيل المجاورة مباشرةً للعامل الحفّاز لأكسجينها تكوين مجموعة كربونيل. ويؤدي شطر الرابطة مع C_T إلى تحرير البنزون وإعادة توليد 3.

التفاعل الكلي الموزون هو



على الرغم من تسميته تكاثف البنزون، فإن هذا التفاعل الصافي لا يصاحبه حذف للماء.

9.3

السكريات المعطاة وبُناها ذات السلاسل المفتوحة هي:

المركب	الاسم	SMILES
10	سيدوهبتولوز-7-فوسفات	<chem>OCC(=O)C(O)C(O)C(O)COP(=O)([O-])[O-]</chem>
11	جليسرألهيد-3-فوسفات	<chem>O=CC(O)COP(=O)([O-])[O-]</chem>
12	ريبوز-5-فوسفات	<chem>O=CC(O)C(O)COP(=O)([O-])[O-]</chem>

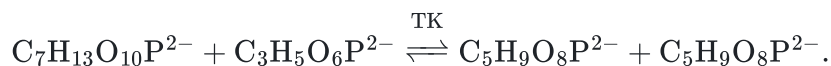
رقّم ذرات الكربون في 10 بدءاً من طرف CH_2OH غير المفسفر. يزيل TK منه الوحدة ثنائية الكربون **C1-C2** بكسر الرابطة **C2-C3**. ويتحوّل الجزء المتبقي، المؤلف من الذرات الأصلية **C3-C7**، إلى الألدوز خماسي الكربون 12.

ثم تتحد الوحدة ثنائية الكربون المنقولة مع الألدوز ثلاثي الكربون 11. وتصبح ذرة كربون الكربونيل فيها C2 في الكيتوز الجديد، مما يعطي



وهو 13، كيتوينتوز-5-فوسفات.

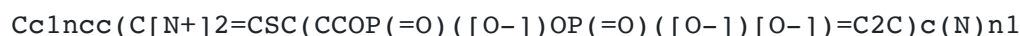
المعادلة الجزيئية الموزونة، باستخدام حالة تأيّن الفوسفات المبينة في السؤال، هي



للتاجين الصيغة الجزيئية نفسها، لكنهما يختلفان في موضع مجموعة الكربونيل: **12** ألدوز و **13** كيتوز.

9.4

العامل المساعد **1** هو ثنائي فوسفات الثيامين، ويُمثل في حالة البرتنة المرسومة في السؤال كما يلي:



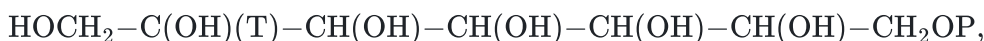
أما صورته المنزوعة البروتون عند **14**، $C2$ ، وهي إيليد ثنائي فوسفات الثيامين، فهي:



تُمثل هذه الكيمياء دورة البنزوين.

المركب الوسيط 15. تهاجم ذرة $C2$ النوكليوفيلية في ثيازول **14** ذرة $C2$ في السكر، وهي ذرة كربون الكيتون في **10**. وتُعطي برتنة الأكسجين كحولاً ذا مركز رباعي السطوح.

في الرسم، أبقى جميع مستبدلات الثيامين واربط ذرة $C2$ في الثيازوليوم بذرة الكربون الثانية في هذه السلسلة:



حيث يشير T إلى الرابطة الأحادية مع حلقة الثيازوليوم. ويحمل نيتروجين الحلقة شحنة $+1$.

المركب الوسيط 16. اكسر الرابطة بين $C2$ و $C3$ في السكر. تتحول مجموعة الهيدروكسيل على $C3$ الأصلية إلى أكسجين الألدهيد في **12** مع فقد بروتونها. ويبقى الجزء $C1-C2$ مرتبطاً ب TPP .

تُعطي إعادة توزيع الإلكترونات رابطة مزدوجة خارج الحلقة تصل $C2$ في الثيازول بذرة الكربون المحتفظ بها التي تحمل OH و CH_2OH . وتصبح الرابطة $C2-N$ في الثيازول أحادية، وتكون N متعادلة. وهذا هو الإينامينول ثنائي الكربون **16**.

المركب الوسيط 17. تهاجم ذرة الكربون الخارجية للإينامينول ذرة كربون الألدهيد في **11**. وتنتج عن برتنة الألكوكسيد الجديد إضافة خماسية الكربون:



ويحمل نيتروجين الثيازوليوم مجدداً شحنة $+1$.

أخيراً، يؤدي نزع بروتون الهيدروكسيل عند $C2$ في السكر وتكون مجموعة الكربونيل فيها إلى شطر الرابطة مع العامل الحفّاز، فتتحرّر **13** ويُعاد توليد **14**.

تشير شحنات النيتروجين الموجبة في **15** و **17** إلى حلقة الثيازوليوم؛ وتحتوي بُناها الكاملة أيضاً على مجموعات فوسفات سالبة الشحنة.

9.5

تُمثل مجموعة أمونيوم الليسين المرتبطة بالإنزيم **20** بالصيغة $[NH_3^+]$. ويُعطي نزع البروتون مجموعة ϵ -أمين المتعادلة **21**، RNH_2 .

السكريات المتحررة في هذه الدورة هي:

المركب	الاسم	SMILES
18	إريثروز-4-فوسفات	<chem>O=CC(O)C(O)COP(=O)([O-])[O-]</chem>
19	فركتوز-6-فوسفات	<chem>OCC(=O)C(O)C(O)C(O)COP(=O)([O-])[O-]</chem>

تكون 22. تهاجم مجموعة أمين الليسين ذرة كربون الكيتون، $C2$ ، في **10**. ويُعطي فقد الماء، O ، قاعدة شيف. لذا، استبدل أكسجين الكربونيل عند $C2$ في **10** ب $N-R$:



لا يحمل نيتروجين الإيمين في **22** هيدروجيناً ولا شحنة صورية.

تكوّن 23. تحدث البرتنة عند نيتروجين الإيمين:



تُسهّل مجموعة الإيمينوم الناتجة شطر الرابطة C-C التالي.

تكوّن 24. يحدث الشطر بين ذرتي الكربون الأصليتين **C3** و **C4** في السكر. وتتحوّل مجموعة الهيدروكسيل على **C4** إلى مجموعة ألدهيد، فيتحرّر الجزء **C4-C7** على هيئة إريثروز 4-فوسفات **18**.

ويتحوّل الجزء المحتفظ به **C1-C3** إلى الإينامين



تتكوّن الرابطة المزدوجة **C2=C3** مع انتقال إلكترونات π للإيمينوم إلى النيتروجين. ولذلك يكون النيتروجين متعادلاً ويحتفظ بذرة الهيدروجين المرتبطة به.

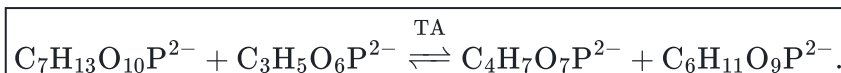
تكوّن 25. تهاجم ذرة الكربون الطرفية للإينامين، وهي **C3** الأصلية، ذرة كربون الألدهيد في **11**. ويخضع الألكوكسيد الجديد للبرتنة، وتُستعاد رابطة الإيمينوم. وتكون البنية الناتجة سداسية الكربون كما يلي



إنّ يحتوي كلٌّ من **23** و **25** على مجموعة إيمينوم ومجموعات كحول وإستر فوسفات، كما هو مطلوب. ويختلفان في طول السلسلة الكربونية.

يستهلك التحلل المائي لـ **25** الماء ويُعيد تكوين الكيتون، محرّراً فركتوز 6-فوسفات **19** ومجموعة أمين الليسين المتعادلة **21** وبروتوناً، H^+ .

يُستهلك الماء المتحرّر أثناء تكوّن قاعدة شيف خلال التحلل المائي. والتحوّل الكلي الموزون هو



9.6

اختر **جزيئين من K3** وثلاثة **جزيئات من A3** بوصفها السكريات الثلاثية الخمسة الابتدائية. في هذا الجزء، تُغفل الفسفرة وفقاً للتعليمات. ومن الأمثلة الممثلة لهذه السكريات:

الرمز	سكر ممثّل	SMILES دون بيان الكيمياء الفراغية أو الفوسفات
A3	غليسرألدهيد	<chem>O=CC(O)CO</chem>
K3	ثنائي هيدروكسي أسيتون	<chem>OCC(=O)CO</chem>
A4	إريثروز	<chem>O=CC(O)C(O)CO</chem>
A5	ريبوز	<chem>O=CC(O)C(O)C(O)CO</chem>
K5	زيلولوز	<chem>OCC(=O)C(O)C(O)CO</chem>
K6	فركتوز	<chem>OCC(=O)C(O)C(O)C(O)CO</chem>
K7	سيدوهبتولوز	<chem>OCC(=O)C(O)C(O)C(O)C(O)CO</chem>

يعمل التسلسل على النحو الآتي:

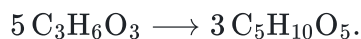
الخطوة	التفاعل	التفسير
1	$\text{K}_3 + \text{A}_3 \xrightarrow{\text{TA}} \text{K}_6$	يجمع نشاط الألدولاز لدى TA سكرين ثلاثي الكربون، منتجاً كيتوزاً واحداً سداسي الكربون.
2	$\text{K}_6 + \text{A}_3 \xrightarrow{\text{TK}} \text{A}_4 + \text{K}_5$	ينقل TK ذرتي كربون من K6 إلى A3. احتفظ بـ K5 بوصفه ناتجاً نهائياً.
3	$\text{K}_3 + \text{A}_4 \xrightarrow{\text{TA}} \text{K}_7$	يضمّ نشاط الألدولاز لدى TA جزء K3 المتبقي إلى A4، منتجاً كيتوزاً واحداً سباعي الكربون.
4	$\text{K}_7 + \text{A}_3 \xrightarrow{\text{TK}} \text{A}_5 + \text{K}_5$	ينقل TK ذرتي كربون من K7 إلى جزء A3 المتبقي، مما يعطي سكرين خماسي الكربون إضافيين.

في مخطط ورقة الإجابة، صل هذه الخطوات الأربع بالترتيب عبر **K6** و **A4** و **K7**. ارسم فرعاً لخروج **K5** عند الخطوة 2، واجعل نهاية الخطوة 4 **A5** و **K5**. ضع على التفاعلات المتتالية الرموز **TA** و **TK** و **TA** و **TK**.

بحذف المركبات الوسيطة نحصل على



ومع إغفال الفسفرة، تكون الموازنة الجزيئية



ومن ثم يُحفظ عدد ذرات الكربون، إذ يساوي

$$5 \times 3 = 3 \times 5 = 15$$

ذرة كربون. يحتوي كل سكر على ما بين ثلاث وسبع ذرات كربون، وكل تفاعل معروض إنزيمي. وخطوتا الألدولاز تفاعلا إضافة؛ ولا تنطويان على حذف صافٍ للماء.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.