

المقدمة

لقد أولت وزارة التعليم العالي والبحث العلمي أهمية بالغة لتطوير العملية التعليمية والتربوية والمنهج العلمي السليم لأساليب التدريس في المؤسسات التعليمية، ولقد شهدت مناهج التعليم تطوراً كبيراً باتجاه ملائمة تلك المناهج لبرامج التنمية الواسعة في القطر. وتأتي هذه الأهمية بناءً على

دور الجامعات في المجتمع من خلال مقولة سيادته "أن الجامعات هي مركز البحوث وهي مركز البحوث وهي مركز التطور وليس مركز وليس مركز التعامل مع الوجود وإنما هي مركز التطور الذي ينقل الموجود إلى حالات أفضل" ومن بين الاتجاهات التي اشتهت باهتمام متميز من قبل الوزارة هي حركة التأليف والترجمة في الجامعات العراقية، وفي هذا الإطار تأتي هذه المساهمة في تأليف كتاب (الحسابات الباثولوجية).

يضم الكتاب اثني عشر فصلاً يهتم بالحسابات الباثولوجية المتعلقة بالرقم الهيدروجيني والمحاليل المنظمة والقوة الأيونية للمحاليل ويتناول الفصل الثاني جهد الماء ومكوناته في الخلايا.

ويهتم الفصل الثالث بحسابات النقل الفيزيائي والبيولوجي. أما الفصل الرابع فيتناول حسابات امتصاص وتحرر الغازات من لدن الأنظمة البيولوجية ويتناول الفصل الخامس دراسة الطاقة الحرة وعلاقتها بتركيز المواد المتفاعلة وللنتيجة من التفاعلات ويعالج الفصل السادس ديناميكية التفاعل بأنواعها المختلفة والتفاعلات المقترنة.

ويهتم الفصل السابع بفعالية الأنزيمات والمعلومات المتعلقة بالأنزيمات ويهتم الفصل الثامن بدراسة الطاقة الحيوية وحساباتها أما الفصل التاسع فيتناول قياسات الطيف الضوئي ويهتم الفصل العاشر بالعناصر المشعة في الأحياء. ويتناول الفصل الحادي عشر حسابات الوزن الجزيئي ويتناول الفصل الأخير بعض الموضوعات المتفرقة. وقد حاولنا ذكر أسئلة وأمثلة متنوعة تغطي الحسابات الباثولوجية للموضوعات المدروسة. أملنا كبير أن يكون الكتاب مصدراً للتدريس وطلبة الدراسات العليا ومساعداً لطلبة الدراسات الأولية في كليات الطب والتربية والعلوم والزراعة والمهتمين بمجالات الكتاب بشكل عام ومن الله التوفيق.

الفصل الأول

Chapter One

الرقم الهيدروجيني والمحاليل المنظمة والقوة

الايونية للمحاليل

(pH), Buffer Solutions and Ionic Strength

المقدمة

يستحسن مراجعة القوانين الآتية لأهميتها في موضوع الرقم الهيدروجيني (ph) والمحاليل المنظمة والقوة الأيونية للمحاليل.

١- عدد مولات المادة يحسب كالآتي:-

$$A = \frac{W}{MW} \quad (1-1)$$

حيث إن **A** هو عدد مولات المادة **Number of Moles**.

وإن **W** هو وزن المادة بالغمات.

وإن **MW** هو الوزن الجزيئي للمادة بالغمات.

٢- مولارية المحلول تحسب كالآتي:

$$M = \frac{A}{V} \quad (2-1)$$

حيث أن **M** هي مولارية المحلول (**Molarity**) بوحدة **mole/ liter**.

وإن **A** هو عدد مولات المادة.

وإن **V** هو الحجم الكلي للمحلول باللتر.

A ولجمع القانونين يحدث الآتي:-

$$M = \frac{W}{MWV} \quad (3-1)$$

٣- الوزن المكافئ للمادة يحسب كالآتي:-

$$EM = \frac{MW}{R} \quad (4-1)$$

حيث إن **EW** هو الوزن المكافئ للمادة **Equivalent Weight** بالغمات.

وإن **MW** هو الوزن الجزيئي للمادة بالغمات.

وإن **R** هو عدد أيونات الهيدروجين أو الأيونات البيدروكسيل القابلة للإحلال.

٤- معيارية المحلول تحتسب كالآتي:-

$$N = \frac{N_e}{V} \quad \dots (٥-١)$$

حيث إن N هي عيارية المحلول **Normality/ liter** .

وإن V هو الحجم الكلي للمحلول باللتر.

وإن N_e هو عدد الأوزان المكافئة للمذاب أو المادة.

كما اشتقت عدة قوانين منها للقانون الآتي:-

B- أما عدد الأوزان المكافئة N_e فيحتسب كالآتي:-

$$N_e = \frac{W}{EW} \quad \dots (٦-١)$$

حيث أن N_e هو عدد الأوزان المتكافئة للمادة أو المذاب.

وإن W هو وزن المذاب بالغمم

وإن EW هو الوزن المتكافئ للمذاب بالغمم

كما اشتقت عدة قوانين منها

$$N = M \times R \quad \dots (٧-١)$$

حيث أن N هي عيارية المحلول **Normality/ liter**

وإن M هي مولارية المحلول **Mole/ liter**

وإن R هو عدد أيونات الهيدروجين أو الهيدروكسيل القابلة للإحلال وبالاستعاضة

عن M في القانون (٧-١) يحدث الآتي:-

$$N = \frac{WR}{MWV} \quad \dots (٨-١)$$

كما اشتق القانون الآتي:-

$$W_s = V \times D \quad \dots (٩-١)$$

حيث إن W_s وزن المحلول أو الجسم الصلب بالغممات في المحلول المركز

(%١٠٠).

وإن V هو حجم المحلول بالسـم^٣.

وإن D هي كثافة المحلول (غم/ سم^٣).

إما وزن المادة النقية في المحلول المخفف فيحتسب كالآتي:-

$$W_p = V \times D \times \% \quad \dots\dots (10-1)$$

حيث إن W_p هو وزن المادة النقية بالمحلول المخفف بالغمات.

وإن V هو حجم المحلول بالسـم^٣.

وإن D هي كثافة المحلول غم/ سم^٣.

وإن % هي النسبة المئوية لوجود المادة.

C- وعند إجراء التخفيفات أو إجراء المعايرات يراعى الآتي:-

$$M_1 V_1 = M_2 V_2 \quad \dots\dots (11-1)$$

حيث أن M_1 هو تركيز المحلول الأول بالمولارية أو بالنسبة المئوية أو غيرها وأن M_2 هو تركيز المحلول الثاني بالمولارية أو النسبة المئوية أو غيرها وأن V_1 هو حجم المحلول الأول بالسـم^٣ أو اللتر. وأن V_2 هو حجم المحلول الثاني بالسـم^٣ أو اللتر. وفي تخفيف المحاليل أو عند تحضير المحاليل من الأجسام الصلبة يراعى ما يأتي: إن عدد مولات المادة في أحد الأشكال يساوي عدد مولات المادة نفسها بشكل آخر وبعبارة أخرى:

$$\text{Volume} \times M_a = \text{Volume} \times M_b \quad \dots\dots (12-1)$$

$(\text{liters})^a \quad (\text{liters})^b$

أو أن

$$\text{Volume} \times M = \frac{\text{weight(g)}}{\text{MW}} \quad \dots\dots (13-1)$$

(Liters)

وعند تعادل الحوامض مع القواعد أو بالعكس يكون:-

$$\text{Number of Equivalents of} = \text{Number of Equivalent of} \quad \dots (14-1)$$

H^+ OH^-

أو أن

$$\text{Volume} \times N_{H^+} = \text{Volume} \times N_{OH^-} \quad \dots (15-1)$$

(Liters) (Liters)

أو أن

$$\text{Volume} \times N_{H^+} = \frac{\text{Weight of solid Base (g)}}{EW} \quad \dots (16-1)$$

(Liters)

أو أن

$$\text{Volume} \times N_{OH^-} = \frac{\text{Weight of solid Acid (g)}}{EW} \quad \dots (17-1)$$

(Liters)

الحوامض والقواعد

ومما يجدر ذكره أن الحامض هو أية مادة تهب البروتونات.

(أيونات الهيدروجين) والقاعدة هي أية مادة تتسلم أيونات الهيدروجين.

أي أن:



كما قد يوجد تعريف آخر للقاعدة وهي المادة التي تعطي أيونات الهيدروكسيل

عند تحللها كالاتي:-



هذا ويمكن عد الماء عند تأينه حامضاً لأنه يهب أيون الهيدروجين كما يمكن عدّه قاعدة

لأنه يكتسب أيون الهيدروجين كالاتي:-



وينكر أن تأين الماء يعتمد على عاملين هما ثابت التحلل

(kd) Dissociation Constant

ومعامل ثابت الماء (Kw). وحسب المعادلة

(17-1) عندما يتأين مولا واحد من الماء يتكون مول واحد من أيون الهيدروكسيل وبتطبيق قانون فعل الكتلة يحدث الآتي:

$$K_d = \frac{(\text{H}^+)(\text{OH}^-)}{(\text{H}_2\text{O})} \quad \dots (22-1)$$

هذا وقد وجد في الماء النقي أن تركيز أيون الهيدروجين يعادل (10^{-7} M) ولذا يكون تركيز أيون الهيدروكسيل يعادل (10^{-7} M) أيضا.

$$M = \frac{A}{V} \quad \text{وهي: } (2-1) \text{ وهي:}$$

وبالنسبة لعدد مولات الماء (A) فيحسب من المعادلة (1-1) وهي: $A = \frac{W}{MW}$ وبما أن

اللتلر الواحد من الماء يزن 1000غم وان الوزن الجزيئي للماء يعادل 18غم لذا يكون عدد المولات = $\frac{1000}{18} = 55.6$ مول.

أما تركيز الماء (M) فيكون كالاتي:

$$M = \frac{55.6}{1} = 55.6 \text{ M S}$$

وبالتعويض في المعادلة (22-1) يحدث الآتي:

$$K_d = \frac{(10^{-7})(10^{-7})}{(55.6)} = 1.8 \times 10^{-16}$$

أما المعامل الثابت للماء (K_w) فهو يجمع كل من ثابت التحلل (K_d) وكذلك تركيز الماء (H_2O) كالآتي:

$$K_w = K_d \times (H_2O) \quad (23-1)$$

وبالتعويض يكون:

$$K_w = (1.8 \times 10^{-6}) (55.6)$$

$$K_w = 1 \times 10^{-14}$$

وبتعويض المعادلة (22-1) في المعادلة (23-1) يكون:

$$K_w = \frac{(H^+)(OH^-)}{(H_2O)} \times (H_2O)$$

لذا يكون:

$$K_w = (H^+)(OH^-) \quad (24-1)$$

$$K_w = (10^{-7})(10^{-7}) = 10^{-14}$$

وبالتيم القيمة يكون:

$$(H^+)(OH^-) = 10^{-14} \quad (25-1)$$

تركيز المحاليل Concentration of Solutions

من المعلوم أن الوزن الجزيئي الغرامي لأية مادة هو وزن المادة بالغمات ومساوي عدديا لوزن المادة بالوحدات الذرية فمثلا أن وزن سكر الكلوز من مجموع الأوزان الذرية لمكوناته هو 180 فيكون الوزن الجزيئي الغرامي هو 180 غرام.

كما أن الوزن الجزيئي لأية مادة يحتوي على 6.02×10^{23} جزيئه وهذا العدد يسمى بعدد أفوكادرو. هذا ويمكن التعبير عن تركيز المحاليل بإحدى الطرق التالية:

١- محلول المولر Molar Solution

عند إذابة وزن جزيئي غرامي لمادة قابلة للذوبان بالماء في ماء كافي بحيث يكون الحجم النهائي لتر واحد يسمى المحلول الناتج بالمحلول المولر ويرمز له (M) وبعبارة أخرى أن محلول **Molar Solution** يحتوي على عدد أفوكادرو من الجزيئات

(molecules) للمذاب بينما عدد جزيئات المذيب يكون مختلفا.

٢- محلول المولار Molar Solution

وهو المحلول الناتج من إذابة وزن جزيئي غرامي للمادة المذابة في ١٠٠٠ غرام أو (لتر واحد) من الماء وبمعنى آخر أن عدد جزيئات المذاب أو المذيب هي ثابتة تقريبا وقد يكون الحجم النهائي للمحلول الناتج أكثر أو أقل من اللتر الواحد.

٣- جزء بالمليون (PPM) Part Per million

إذا أخذنا ١ ملغم من NaCl في لتر ماء يكون تركيز المحلول 1ppm.

٤- محاليل النسبة المئوية Percent Solution وهي أنواع:

أ- النسبة المئوية الوزنية (w/w)

إذا أضيف ١٠ غم من ملح الطعام إلى ٩٠ غم ماء يتكون لدينا محلول بنسبة ١٠% من ملح الطعام.

ب- النسبة الحجمية (V/V)

إذا أضيف ٩٠ سم^٣ من الكحول المطلق إلى ١٠ سم^٣ من الماء المقطر يتكون لدينا محلول بنسبة ٩٠% من الكحول.

ج- النسبة الوزنية الحجمية (W/V)

إذا أضيف ١٠ غم من ملح الطعام إلى ٩٠ سم^٣ ماء مقطر يتكون لدينا محلول بنسبة ١٠% من ملح الطعام.

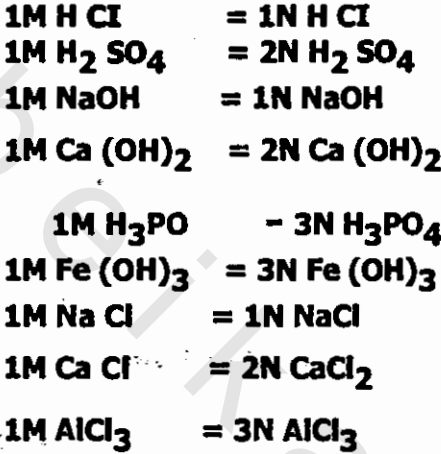
٥- المحلول المعياري (Normal Solution)

عند إذابة وزن مكافئ غرامي لأية مادة في لتر واحد يتكون ما يسمى بالمحلول المعياري (1N) وعند إذابة وزن مكافئين في لتر واحد يتكون عندنا (2N) كما إن الوزن المكافئ

يحسب من المعادلة الآتية:

$$(٢٦-١) \dots \text{الوزن المكافئ} = \frac{\text{الوزن الذري}}{\text{التكافؤ}}$$

ومن المعلوم أن المكافئ للعنصر أو للمادة هو وزنها بالغرامات التي تتحد مع ١,٠٠٨ غم هيدروجين أو ما يعادلها وبعبارة أخرى أن الوزن المكافئ للحامض أو القاعدة هو الوزن الذي يحرر أو يعادل مول واحد من أيونات الهيدروجين فمثلاً:



-D

مثال (١-١) ما هو تركيز الـ Molar والـ Molar لمحلول ١٠% كالكوز؟

$$\text{الحل ١-١} \quad 10\% \text{ كالكوز} = \frac{10}{100} = \frac{100}{1000}$$

أو ١٠٠ غم/التر.

٢- الوزن الجزيئي MW للكوكوز = ١٨٠ غم.

$$M = \frac{W}{MWV} = \frac{100}{180 \times 1} = 0.56M$$

٣- ∴ تركيز الـ Molar يساوي

$$\text{أما تركيز الـ Molar } 10\% \text{ كالكوز} = \frac{100}{1000} = \frac{100}{1000 + 100} = \frac{100}{1100} = 0.091 \text{ لتر}$$

$$\therefore \text{molar} = \frac{W}{MWV} = \frac{100}{180 \times 101} = 0.505 \text{ molar}$$

ويذكر أنه عند تفاعل الحامض مع القاعدة وحصول التعادل يكون:

(٢٧-١) حجم الحامض × معيارته = حجم القاعدة × عيارتها.

مثال (٢-١). تعادلت 100 سم^٣ من NaOH (0.1 N) مع 50 سم^٣ من H₂SO₄. احسب

أ- عيارية الحامض (N).

ب- مولارية الحامض (M).

الحل: باتباع المعادلة (٢٧-١).

$$50 \times N = 100 \times 0.1$$

$$N_{H_2SO_4} = \frac{100 \times 0.1}{50} = 0.2 N$$

$$M_{H_2SO_4} = \frac{0.2}{2} = 0.1 M$$

E- الكسر المولي molar Fraction أن الكسر المولي يعادل الآتي:

$$N_w = \frac{n_w}{n_w + n_s} \quad \dots (٢٨-١)$$

$$N_s = \frac{n_s}{n_w + n_s} \quad \dots (٢٩-١)$$

حيث أن N_w هو الكسر المولي للمذيب أو الماء وهو عدد مجرد وأن N_s هو

الكسر المولي للمذاب (عدد مجرد) وأن n_w هو عدد مولات المذيب.

وأن n_s هو عدد مولات المذاب.

مثال (٣-١) أذيب 0.1M في الكلكوز في لتر ماء مقطر. احسب الكسر المولي للمذيب

والمذاب.

الحل نحسب عدد مولات المذاب (الماء) كالآتي:-

$$N_w = \frac{W \text{ of } 1 \text{ of } H_2O}{\mu \text{ of } H_2O} = \frac{1000}{18} = 55.6 \text{ mole}$$

$$N_w = \frac{55.6}{55.6 + 0.1} = \frac{55.6}{55.7}$$

$$N_s = \frac{0.1}{55.6+0.1} = \frac{0.1}{55.7}$$

٢- نحسب عدد مولات المذاب $0.1 \text{ m} = 0.1 \text{ mole / l}$ بتطبيق لقانون (٢٨-١) والقانون (٢٩-١) كما أن مجموع الكسر المولي للمذيب والمذاب يساوي واحد كالآتي:-

$$N_w + N_s = 10 \quad \dots (٣٠-١)$$

F- مثال (٣-١): حضر محلول Ca(OH)_2 بتركيز 0.25 N وحجم 100 سم^3 .

الحل: $0.25 \text{ Normal} = 0.125 \text{ Molar}$

١- الوزن الجزيئي لـ Ca(OH)_2 يساوي $40 + 2 \times 17 = 74$

$$N = \frac{WR}{MWV} \quad \dots -٢$$

$$0.25 = \frac{W \times 2}{74 \times \frac{100}{1000}}$$

$$0.25 = \frac{W \times 2 \times 10}{74}$$

$$\therefore W = \frac{0.25 \times 74}{2 \times 10} = \frac{18.5}{20} = 0.925 \text{ غم}$$

تذاب في 100 سم^3 ماء مقطر.

مثال (٤-١)

ما هي مولارية المحلول المتكون من إذابة 5 غم من $\text{Ca(NO}_3)_2$ في 100 سم^3 من الماء. ما هي مكافئات الكالسيوم والنترات في المحلول. افرض أن 10 سم^3 من المحلول قد خفف إلى لتر فما هي عيارية المحلول. وما عدد الـ PPM بالنسبة للكالسيوم.

الحل:

١- الوزن الجزيئي لنترات الكالسيوم = $40 + 28 + 96 = 164 \text{ g/ mole}$

$$\frac{5 \times 10}{164} = 0.3 \text{ M}$$

٢- مولارية المحلول

٣- عدد مكافئات الكالسيوم والنترات $0.3 \therefore 2 = 0.6 \text{ equivalent}$

٤- مولارية المحلول بعد التخفيف $10 \times 0.3 = 1000 \times M$

$$M = \frac{10 \times 0.3}{1000} = 0.003M$$

ب- عدد الـ PPM للكالسيوم

$$0.3 M = 0.3 \text{ mole/liter} = 0.3 \text{m mole/ml}$$

$$0.3 \times 10 = 3 \text{m mole/ 10ml} = 3 \text{m mole/ 1000}$$

$$\text{Ca } 40 \text{ mg/ m mole}$$

$$40 \times 3 = 120 \text{ mg/ 1000}$$

$$1 \text{ PPM} = 1 \text{ mg/ liter}$$

$$120 \times 1 = 120 \text{ PPM}$$

G- مثال (١-٥): حضر المحلول المتكون في المواد الآتية:

أ- ٢% NaCl.

ب- ١% Sucrose.

ج- ١,٥% KOH.

د- ٢,٥% NaH₂PO₄.

الحل:

١- توزن المواد الآتية:-

أ- ٢غم NaCl.

ب- ١غم Sucrose.

ج- ١,٥غم KOH.

د- ٢,٥غم NaH₂PO₄.

٢- توضع جميع هذه المواد بالترتيب في قنينة حجمية سعته سم ١٠٠ سم^٣ وتذوب هذه المواد بالماء المقطر ويكمل الحجم إلى ١٠٠ سم^٣.

مثال (٦-١) حضر ١٠٠ سم^٣ في محلول NaOH بتركيز 0.25M.

الحل:

١- الوزن الجزيئي لـ NaOH يساوي

$$23 + 17 = 40$$

٢- حجم المحلول باللتر = 0.1L

$$M = \frac{W}{MWV} \therefore W = 0.25 \times 40 \times 0.1$$

$$W = 1g$$

$$0.25 = \frac{W}{40 \times 0.1}$$

تذوب في ١٠٠ سم^٣ ماء مقطر

الرقم الهيدروجيني (pH)

أن الـ pH أو Potential of Hydrogen يعبر عن مدى حامضية المحلول أو قاعدية. أي يعبر عن تركيز أيونات الهيدروجين وهو يساوي اللوغاريتم السالب لتركيز أيونات الهيدروجين. أي أن:

$$pH = -\log (H^+) \quad (٣١-١)$$

أما الـ pOH في عادل اللوغاريتم السالب لتركيز أيونات الهيدروكسول. أي أن:

$$pOH = -\text{Log} (OH^-)$$

$$(٣٢-١)$$

وعندما يؤخذ اللوغاريتم لطرفي المعادلة (٢٢-١) يحصل ما يأتي

$$-\text{Log} (H^+) + \text{Log} (OH^-) = -\text{Log} 10^{-14}$$

وعند أخذ اللوغاريتم السالب يحدث ما يأتي:

$$-\text{Log} (H^+) - \text{Log} (OH^-) = -\text{Log} 10^{-14}$$

أو أن

$$- \text{Log} (\text{H}^+) - \text{Log} (\text{OH}^-) = 14$$

ومن المعادلتين (٣١-١) و(٣٢-١) المتعلقةين بالـ pH والـ pOH حدث ما يأتي:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (٣٣-١)$$

وكما ذكر أن تركيز أيونات الهيدروجين في لتر واحد من الماء المقطر يعادل 10^{-7}

7M)

لذا يكون الـ pH للماء المقطر كالاتي:

$$\text{pH} = - \text{Log} (\text{H}^+)$$

$$\text{pH} = - \text{Log} (10^{-7})$$

$$\text{pH} = - (-7)$$

$$\text{pH} = +7$$

ومما يذكر أن المحلول ذا الـ pH المعادل 6 يكون تركيز أيون الهيدروجين فيه

عشرة مرات أكثر من المحلول ذي الـ pH المعادلة 7.

- H

مثال (٧-١): ما هو الـ pH للمحلول الذي تركيز أيون (OH) فيه يعادل 4×10^{-4}

الحل:

$$\text{POH} = - \text{Log} (\text{OH}^-)$$

$$= - \text{Log} (4 \times 10^{-4})$$

$$= - \text{Log} 4 - \text{Log} 10^{-4}$$

$$= - \text{Log} 4 + 4$$

$$= 3.4$$

$$\text{pH} + \text{POH} = 14$$

$$\text{pH} = 14 - \text{POH}$$

$$\text{pH} = 14 - 3.4 = 10.6$$

المحاليل المنظمة Buffer Solutions

أن مع معظم التفاعلات الفسيولوجية الجارية في الأنسجة النباتية تحدث في أوساط أو بيئات تتصف بأنها تشبه المحاليل المنظمة (Buffers) لذلك يجب دراسة خواص محاليل المنظمة Buffers وكيفية تحضيرها.

أن المحلول المنظم أو الواقي (Buffer Solution) هو المحلول الذي يقاوم التغير في الرقم الهيدروجين pH لحد ما عند إضافة حاض أو قاعدة بتركيز واطئ. ومن المحاليل المنظمة (Buffer) المعروفة هي

1- Acetate Buffer.

2- Phosphate Buffer.

3- Citrate Buffer.

4- Tris- Buffer (Tris- Hydroxymethyl Amino Methane).

ولنفرض أننا أضفنا كمية قليلة من هيدروكسيد الصوديوم إلى محلول الخللات (Acetate) المنظم المكون من حامض الخليك وخللات الصوديوم لذا فإن أيونات الهيدروكسيل الناتجة من تأين NaOH سوف تتفاعل مع أيونات الهيدروجين الناتجة من تحليل حامض الخليك.

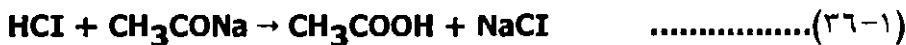


أو بالحالة الأيونية كالآتي:



ولهذا لا يتغير الـ pH للمحتوى المنظم في أول الأمر وكذلك عند إضافة كمية أخرى من الـ NaOH فإن كمية معادلة لها من حامض الخليك تتحلل وتعادل القاعدة ويستمر الحال حتى يتأين كل حامض الخليك، وعندئذ فإن أية إضافة من NaOH تسبب ارتفاعاً ملحوظاً في الـ pH لعدم وجود ما يعادلها.

أيلان لنفرض ان كمية قليلة من حامض الهيدروكلوريك **HCl** قد أضيفت إلى محلول الخلطات **(Acetate)** المنظم بدلاً من هيدروكسيد الصوديوم **(NaOH)** فإن أيونات الهيدروجين الناتجة من تحلل **HCl** سوف تتحد مع أيونات الخلطات لتكون حامض الخليك القليل التأيين.



أو بالحالة الأيونية.



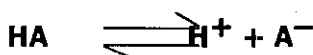
ولهذا لا يتغير الـ **pH** للمحلول المنظم في أول الأمر وكذلك عند إضافة كمية أخرى من **HCl** للمحلول المنظم فإن كمية أخرى من أيونات الخلطات تتحول إلى حامض الخليك ويستمر الحال حتى تستنفذ كل الخلطات وتتحول إلى حامض الخليك وبعد ذلك فإن أية إضافة من **HCl** تسبب هبوطاً ملحوظاً في الـ **pH**.

تأثير التخفيف في الـ **pH** لمحلول **Buffer**

بصورة عامة لا يؤثر التخفيف على قيمة الـ **pH** لمحلول **Buffer** ضمن الحدود المقبولة.

الأسس المتبعة في تحضير المحلول المنظم **(Buffer)**

نفرض عندنا حامض ضعيف التأيين **(HA)** ويتأين حسب المعادلة المرقمة (١٥-١) كالآتي:



وعند تطبيق قانون فعل الكتلة يتكون ما يأتي:

$$K_a = \frac{(\text{H}^+)(\text{A}^-)}{(\text{HA})} \quad \dots\dots\dots(٣٨-١)$$

حيث أن **K_a** هو ثابت **Dissociation Constant**.

وأن **(HA)** هو تركيز مادة التفاعل بوحدة **Mole/ Liter**.

وأن (A^-) و (H^+) هي تركيز المواد الناتجة من التفاعل بوحدة **Mole/ liter**.
وبإعادة ترتيب المعادلة (٣٨-١) يتكون ما يأتي:

$$(H^+) = \frac{(K_a)(HA)}{(A^-)} \dots\dots\dots (٣٩-١)$$

ويمكن إجراء تحويل آخر على المعادلة المرمزة (٣٩-١) كالآتي:

$$(H^+) = (K_a) \frac{(HA)}{(A^-)} \dots\dots\dots (٤٠-١)$$

وعندما يؤخذ اللوغاريتم السالب لطرفي المعادلة (٤٠-١) يتكون الآتي:

$$\text{Log}(H^+) = \text{Log} K_a + \text{Log} \frac{(HA)}{(A^-)} \dots\dots\dots (٤١-١)$$

وعند أخذ اللوغاريتم السالب لطرفي المعادلة (٤١-١) يتكون ما يأتي:

$$\text{Log}(H^+) = -\text{Log} K_a - \text{Log} \frac{(HA)}{(A^-)} \dots\dots\dots (٤٢-١)$$

ومن تعريف الـ **pH** بأنه يعادل اللوغاريتم السالب لتركيز أيون الهيدروجين

(معادلة ٣١-١) وبالتعويض نحصل على ما يأتي:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \text{Log} \frac{(HA)}{(A^-)} \dots\dots\dots (٤٣-١)$$

وعندما يقلب الحد $-\text{Log} \frac{(HA)}{(A^-)}$ يتكون لدينا الحد

$+\text{Log} \frac{(A^-)}{(HA)}$ ولهذا تصبح المعادلة (٤٣-١) كالآتي:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \text{Log} \frac{(A^-)}{(HA)} \dots\dots\dots (٤٤-١)$$

والخلاصة أنه لتحضير محلول **Buffer** يجب أن تلاحظ النقاط الآتية:

١- نوعية المحلول المنظم (**Buffer**).

٢- قيمة الـ pH المطلوبة للمحلول المنظم Buffer.

٣- تركيز المحلول المنظم Buffer المراد تحضيره.

٤- حجم المحلول المنظم Buffer المراد تحضيره.

٥- قيمة الـ Pk_a لمواد المحلول المنظم Buffer. هذا وأن الجدول المرقم (١-١)

يوضح قيم الـ Pk_a لبعض المواد التي تكون محاليل منظمة Buffers.

٦- نوعية المكونات التي سيحضر منها المحلول المنظم Buffer.

٧- تحديد الجزء الحامض الضعيف (HA) في المحلول المنظم Buffer وكذلك تحديد

الملح التابع للحامض الضعيف (A^-) في المحلول المنظم Buffer. والآن لنفرض لدينا

قاعدة ناعية BOH تتأين حسب المعادلة (١٩-١) كالآتي:



وعند تطبيق قانون فعل الكتلة ينتج ما يأتي:

جدول رقم (١-١): قيم الـ Pk_a لبعض المواد التي يمكن أن يتكون منها المحلول المنظم.

عن: Segel, 1968.

Substance		Pk_a
Acetic acid	4.76	
Ascorbic acid	... (1)	4.1
= =	... (2)	11.79
Carbonic acid	... (1)	6.37
= =	... (2)	10.25
Citric acid	... (1)	3.08
= =	... (2)	4.75
= =	... (3)	5.40
Malic acid	... (1)	3.40
= =	... (2)	5.05
Oxalic acid	... (1)	1.19
= =	... (2)	4.21
Phosphoric acid	... (1)	2.13
= =	... (2)	6.80
= =	... (3)	12.32

Succinic acid	...(1)	4.29
= =	...(2)	5.57
Tartaric acid	...(1)	3.02
= =	...(2)	4.54
Formic acid		3.75
Fumaric acid	...(1)	3.03
= =	...(2)	4.44
Glycolic acid		3.83
Ammonia (NH ⁺ / NH ₃)		9.26
Creatine		3.28
TRIS Buffer		8.08
Glycine α- COOH		2.40
α- NH ₃ ⁺		9.60
Alanine α- COOH		2.35
α- NH ₃ ⁺		9.69
Arginine α- COOH		2.17
α- NH ₃ ⁺		9.04
Guanidinium - NH ₃ ⁺		12.48
Aspartic acid - α COOH		2.09
β - COOH		3.86
α - NH ₃ ⁺		9.82
Citrulline	α- COOH	2.34
	α- NH ₃ ⁺	9.41
Cysteine	α- COOH	1.71
	α- NH ₃ ⁺	8.33
Cystine	β- SH	10.78
	α- COOH	1.65
	α- COOH	2.26
	α- NH ₃ ⁺	7.85
	α- NH ₃ ⁺	9.85
Glutamic acid	α- COOH	2.19
	γ- COOH	4.25
	α- NH ₃ ⁺	9.67
Histidine	α- COOH	1.82

	Imidazole- NH ⁺ 6.00	
Homocysteine	α - NH ⁺ ₃	9.17
	α - COOH	2.22
	α - NH ⁺ ₃	8.87
Homocystine	γ - SH	10.86
	α - COOH	1.59
Hydroxyproline	α - COOH	2.54
	α - NH ⁺ ₃	8.52
	α - NH ⁺ ₃	9.44
Isoleucine	α - COOH	1.92
	α - NH ⁺ ₃	9.37
Ieucine	α - COOH	2.36
	α - NH ⁺ ₃	9.68
Lysine	α - COOH	2.36
	α - NH ⁺ ₃	9.60
Methionine	α - COOH	2.18
	α - NH ⁺ ₃	8.95
	ϵ - NH ⁺ ₃	10.53
Phenylalanine	α - COOH	2.28
	α - NH ⁺ ₃	9.21
Proline	α - COOH	1.83
	α - NH ⁺ ₃	9.13
Serine	α - COOH	1.99
	α - NH ⁺ ₃	10.60
Threonine	α - COOH	2.21
	α - NH ⁺ ₃	9.15
Tryptophan	α - COOH	2.63
	α - NH ⁺ ₃	10.43
Tyrosine	α - COOH	2.38
	α - NH ⁺ ₃	9.39
	α - COOH	2.20

Valine	$\alpha - \text{NH}^+_3$	9.11
	- OH	10.07
	$\alpha - \text{COOH}$	2.32
	$\alpha - \text{NH}^+_3$	9.26

$$K_b = \frac{(\text{B}^+)(\text{OH}^-)}{(\text{BOH})} \quad (٤٥-١)$$

حيث أن **Kb** هو ثابت تحلل القاعدة **Dissociation Constant**. وأن (B^+) (OH^-) هي تراكيز المواد الناتجة من التفاعل بوحدة **Mole/ liter**.

وأن **(BOH)** هو تركيز المادة المتفاعلة بوحدة **Mole/ liter** وبإعادة ترتيب المعادلة (٤٥-١) يحدث الآتي:

$$(\text{OH}^-) = K_b \frac{(\text{BOH})}{(\text{B}^+)} \quad (٤٦-١)$$

وعند أخذ اللوغاريتم لطرفي المعادلة (٤٦-١) يتكون ما يأتي:

$$\text{Log}(\text{OH}^-) = \text{Log} K_b + \text{Log} \frac{(\text{BOH})}{(\text{B}^+)} \quad (٤٧-١)$$

وعند أخذ اللوغاريتم السالب لطرفي المعادلة (٤٧-١) يحصل ما يأتي:

$$-\text{Log}(\text{OH}^-) = -\text{Log} K_b - \text{Log} \frac{(\text{BOH})}{(\text{B}^+)} \quad (٤٨-١)$$

ومن تعريف **pOH** حسب المعادلة (٣٢-١) يحصل الآتي:

$$\text{pOH} = \text{p}K_b - \text{Log} \frac{(\text{BOH})}{(\text{B}^+)} \quad (٤٩-١)$$

ويقلب الحد $\left(-\text{Log} \frac{(\text{BOH})}{(\text{B}^+)}\right)$ ينتج الحد $\left(+\text{Log} \frac{(\text{B}^+)}{(\text{BOH})}\right)$ وبالتعويض يحدث الآتي

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \text{Log} \frac{(\text{B}^+)}{(\text{BOH})} \quad (٥٠-١)$$

سعة المحلول المنظم والقوة الأيونية Buffer Capacity and Ionic Strength

أن سعة المحلول المنظم هي قابلية محلول منظم Buffer لمقاومة التغيرات في الـ pH لحدود معينة عند إضافة الحامض أو القاعدة. ومن المعادلة (٤٤-١) ظهر أن أكثر سعة للمحلول المنظم تحدث عندما يكون تركيز (A^-) و (HA) متساويين. أي أن:

$$pH = Pk_a \quad (٥١-١)$$

كما أن سعة المحلول المنظم تعتمد على مجموع تركيز المنظم والقوة الأيونية **Strength Ionic** للمحلول المنظم حيث اتضح أن القوة الأيونية أهم من مجموع تركيز المحلول المنظم. ويذكر أن القوة الأيونية تقاس كالاتي:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i Z_i^2 X_i \quad (٥٢-١)$$

حيث أن **I** هي القوة الأيونية للمحلول المنظم. **Ionic Strength**

وأن **Z** هو حاصل شحنة الأيون.

وأن هو التركيز المولاري **Mole Concentration**.

وأن Σ هي علامة حاصل الجمع.

وإذا وجد محلول منظم يحتوي على أكثر من نوع واحد من الأملاح أو مواد منظمة Buffer عندئذ تجمع القوة الأيونية **Ionic Strength** لكل أنواع.

I - مثال (٨-١) احسب تركيز أيون (H^+) المحلول النهائي عندما يضاف ١٠٠ سم^٣ في محلول **NaOH (0.1 N)** إلى ١٥٠ سم^٣ من محلول **H2SO4 (0.2M)**.

الحل:

$$0.1 \times \frac{100}{1000} = 0.01N NaOH$$

$$0.2 \times 2 \times \frac{150}{1000} = 0.06 NH_2SO_4$$

acid Semain (not neutralized)

$$= 0.06 - 0.01 = 0.05 NH_2SO_4$$

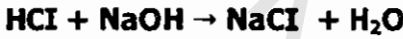
New Cone of H_2SO_4 of (H^+)

$$= \frac{0.05}{\frac{250}{1000}} = 0.05 \times 4 = 0.2N = 0.1M$$

مثال (١-١):

أضيف 10 سم^٣ من محلول HCl (0.1M) إلى 9.6 سم^٣ من محلول NaOH (0.1M). أحسب الـ pH للمحلول الناتج وارسم المنحنى البياني.

الحل يحدث التفاعل كالاتي:



ومن المعلوم ان عياري الحامض والقاعدة متساويان لذا فان 9.6 سم^٣ من HCl ستعادل 9.6 سم^٣ من NaOH ويبقى من الحامض غير المتعادل الآتي:

$$10 - 9.6 = 0.4 \text{ cm}^3 \text{ unneutralized HCl}$$

$$10 + 9.6 = 19.6 \text{ cm}^3$$

$$\frac{0.4}{19.6} \times 0.1 = 2.04 \times 10^{-3} \text{ M}$$

ومجموع الحجم هو

∴ تركيز الحامض المتبقي

$$pH = -\text{Log} (H^+)$$

$$pH = -\text{Log} (2.04 \times 10^{-3})$$

$$pH = -\text{Log} 2.04 - \text{Log} 10^{-3}$$

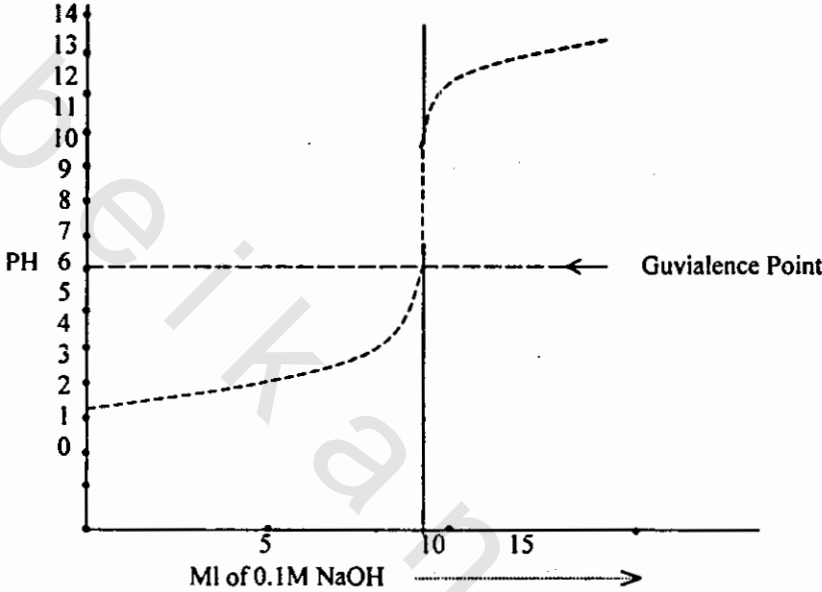
$$pH = -0.3 + 3$$

$$pH = 2.7$$

والشكل المرقم (١-١) يوضح تصحيح الحامض القوي HCl مع القاعدة القوية NaOH.

مثال (١٠-١): أحسب الـ pH لمحلول HCl (0.01M).

الحل: نظراً لأن HCl هو حامض قوي التأيّن لذا يتأين كلياً إلى H^+ و Cl^- ويكون تركيز أيون الهيدروجين 0.01M أو 10^{-2}M وبتطبيق المعادلة



شكل رقم (١-١): تسحيح الحامض القوي (HCl) مع القاعدة (NaOH) والمتساويين في التركيز عن Coon and Stumpf, 1967

$$\text{PH} = -\log (\text{H}^+)$$

$$\text{PH} = -\log (10^{-2})$$

$$\text{PH} = -(-2)$$

$$\text{PH} = 2$$

مثال (١١-١): أحسب الـ pH لمحلول NaOH (0.01M)

الحل: نظراً لأن NaOH هي قاعدة قوية لذا تأين كلياً إلى (OH^-) و (Na^+) وتركيز أيون الهيدروكسيل يعادل 0.01M أو 10^{-2}M وبتطبيق المعادلة

$$\text{pOH} = -\log (\text{OH}^-)$$

$$\text{pOH} = -\log (10^{-2})$$

$$pOH = -(-2)$$

$$pOH = 2$$

$$pH + pOH = 14$$

$$pH + 2 = 14$$

الرقم الهيدروجيني

$$pH = 14 - 2$$

$$pH = 12$$

مثال (١٢-١): ما هو الـ pH لمحلول 10^{-8} M HCl

الحل:

$$pH = -\log (H^+)$$

$$(H^+) = 10^{-7} M \text{ (from } H_2O) + 10^{-8} M \text{ (from HCl)}$$

$$(H^+) = 10^{-7} M \text{ (from } H_2O) + 0.1 \times 10^{-7} M \text{ (from HCl)}$$

$$(H^+) = 10^{-7} (1 + 0.1) M$$

$$pH = -\log (10^{-7} (1 + 0.1))$$

$$pH = -\log (1.1 \times 10^{-7})$$

$$pH = -\log 1.1 - \log 10^{-7}$$

$$pH = -0.047 - (-7)$$

$$pH = -0.047 + .$$

$$pH = 6.953$$

مثال (١٣-١): ما هو الـ pH لمحلول 10^{-8} M NaOH ؟

الحل:

$$pOH = -\log (OH^-)$$

$$(OH^-) = 10^{-7} M \text{ (from } H_2O) + 10^{-8} M \text{ (from NaOH)}$$

$$(OH^-) = 10^{-7} M \text{ (from } H_2O) + 0.1 \times 10^{-7} M \text{ (from NaOH)}$$

$$(\text{OH}^-) = 10^{-7}(1 + 0.1) \text{ M}$$

$$(\text{OH}^-) = 10^{-7} \times 1.1 \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log (10^{-7} \times 1.1)$$

$$\text{pOH} = -\log 1.1 - \log 10^{-7}$$

$$\text{pOH} = -0.047 - (-7)$$

$$\text{pOH} = -0.047 + 7$$

$$\text{pOH} = 6.953$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

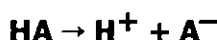
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

$$\text{pH} = 14 - 6.953$$

$$\text{pH} = 7.047$$

مثال (١٤ -): احسب الـ pH لمحلول **Glycolic acid (0.01M)**.

الحل: يتأين الحامض **Glycolic acid** كالآتي:



لنفرض تركيز أيوني (H^+) و (A^-) هو (X)

وبتطبيق قانون فعل الكتلة يكون الآتي:

$$K_a = \frac{(\text{A}^-)(\text{H}^+)}{(\text{HA})}$$

وأن K_a يساوي الآتي:

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

$$\text{p}K_a = 3.83$$

$$3.83 = -\log K_a$$

$$\log K_a = -3.83$$

$$K_a = -\text{antilog } 3.83$$

$$K_a = -4 + 0.17$$

$$K_a = 2 \times 10^{-4}$$

$$2 \times 10^{-4} = \frac{(x)(x)}{(0.01)}$$

$$x^2 = 2 \times 10^{-6}$$

$$x = 1.4 \times 10^{-3} \text{M}$$

$$\text{pH} = -\log 1.4 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log 1.4 + 3$$

$$\text{pH} = -0.08 + 3$$

$$\text{pH} = 2.92$$

مثال (١٥-١): احسب الـ pH لمحلول مكون من 0.01M خلات الصوديوم 0.02M حامض الخليك.

الحل: بتطبيق المعادلة الآتية:-

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{\text{base}}{\text{acid}}$$

$$\text{pH} = 4.76 + \log \frac{0.01}{0.02}$$

$$\text{pH} = 4.76 + \log \frac{1}{2}$$

$$\text{pH} = 4.76 + \log 1 - \log 2$$

$$\text{pH} = 4.76 - 0.3$$

$$\text{pH} = 4.46$$

مثال (١٦-١)

احسب مكونات المحلول المنظم Buffer ذي التركيز (0.15 M) المكون من خلات الصوديوم والـ Ph المعادل 5.06 بدرجة حرارة 20م° وكذلك احسب القوة الأيونية لهذا المحلول المنظم.

الحل:

$$\text{pH} = \text{PK}_a + \text{Log} \frac{(\text{A}^-)}{(\text{HA})}$$

$$5.06 = 4.76 + \text{Log} \frac{(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

$$5.06 - 4.76 = \text{Log} \frac{(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

$$\text{Log} \frac{(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{(\text{CH}_3\text{COOH})} = 0.3$$

$$\frac{(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{(\text{CH}_3\text{COOH})} = \text{Antilog} 0.3$$

$$\frac{(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{(\text{CH}_3\text{COOH})} = 2 = \frac{2}{1}$$

$$2 + 1 = 3$$

$$\frac{2}{3} \text{ هي}$$



= مجموع النسب

نسبة الملح

$$\frac{1}{3} \text{ هي } (\text{CH}_3\text{COOH})$$

نسبة الحامض

Buffer هو

مجموع تركيز المحلول

$$\text{Total Moles} = \text{Volume} \times \text{Molarity}$$

$$\text{Total Moles} = 1 \times 0.15$$

$$\text{Total Moles} = 0.15 \text{ Moles}$$

نسبة مولات الحامض (CH_3COOH) هي

$$0.15 \times \frac{1}{3} = 0.05 \text{ Mole}$$

$(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ هي:

$$0.15 \times \frac{2}{3} = 0.10 \text{ Mole}$$

أما القوة الأيونية لهذا المحلول المنظم فتحتسب بجمع القوة الأيونية لحامض الخليك والقوة الأيونية لخلات الصوديوم وبما أن القوة الأيونية لحامض الخليك قليلة لأن pK_a له قليل جدا (4.76) أي أن التركيز يعادل 10^{-5} لذلك تهمل القوة الأيونية للحامض. أما بالنسبة للقوة الأيونية للخلات فنظرا لان **0.1 Mole** من **CH₃COONa** تتأين إلى **0.1 Mole** من **CH₃COO** و **0.1 mole** من **Na⁺** لذلك تحتسب القوة كالاتي:

$$I = \frac{1}{2} (1^2 \times 0.1 + 1^2 \times 0.1)$$

$$I = \frac{1}{2} \times (2 \times 0.1)$$

$$I = \frac{1}{2} \times 2 \times 0.1$$

$$I = 0.1$$

مثال (١-١٧)

احسب القوة الأيونية لمحلول **0.1M** من **Na₂HPO₄**
الحل:

$$I = \frac{1}{2} (1^2 \times 2 \times 0.1 + 2^2 \times 0.1)$$

$$I = \frac{1}{2} (1 \times 2 \times 0.1 + 4 \times 0.1)$$

$$I = \frac{1}{2} (6 \times 0.1)$$

$$I = 3 \times 0.1$$

$$I = 0.3$$

مثال (١٨-١):

احسب القوة الايونية لمحلول $0.1M$ من Na_3PO_4 .

الحل:

$$I = \frac{1}{2}(1^2 \times 3 \times 0.1 + 3^2 \times 0.1)$$

$$I = \frac{1}{2}(3 \times 0.1 + 9 \times 0.1)$$

$$I = \frac{1}{2} \times 12 \times 0.1$$

$$I = 6 \times 0.1$$

$$I = 0.6$$

مثال (١٩-١):

احسب القوة الايونية لمحلول مكون من $0.1M$ من Na_2HPO_4 و $0.1M$ من $NaCl$.

الحل:

$$I = \frac{1}{2}(1^2 \times 2 \times 0.1 + 2^2 \times 0.1) + \frac{1}{2}(1^2 \times 0.1 + 1^2 \times 0.1)$$

$$I = \frac{1}{2}(1 \times 2 \times 0.1 + 4 \times 0.1) + \frac{1}{2}(1 \times 0.1 + 1 \times 0.1)$$

$$I = \frac{1}{2}(6 \times 0.1) + \frac{1}{2}(2 \times 0.1)$$

$$I = 3 \times 0.1 + 1 \times 0.1 = 0.3 + 0.1$$

$$I = 4 \times 0.1$$

$$I = 0.4$$

مثال (٢٠-١):

حامض الكبريتيك المركز بنسبة 96% H_2SO_4 بالوزن وكثافته

1.84 جم/سم^٣. احسب كمية الحامض المركزة لعمل 750 سم^٣. من حامض الكبريتيك

بعبارة IN .

الحل:

١- نحسب وزن الحامض المركز

$$1766 \text{ غم أو } 1760 \text{ غم} = 1.84 \times \frac{96}{100} \times 1000$$

$$2- \text{ نحسب عدد مولات الحامض } 18 \text{ M} = \frac{1760}{98}$$

(الوزن الجزيئي لحامض الكبريتيك = 98)

٣- نحسب عيارية الحامض =



$$N = 2 \times 18 = 36 \text{ N}$$

٤- باتباع القانون الآتي:

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

$$36 \times V_1 = 1 \times 750$$

$$V_1 = \frac{750}{36} = 20.8 \text{ ml}$$

أي أن الحجم 20.8 سم^٣ من الحامض المركز يخفف إلى 750 سم^٣ ليتكون لدينا حامض بتركيز 1N.

مثال (١-٢١):

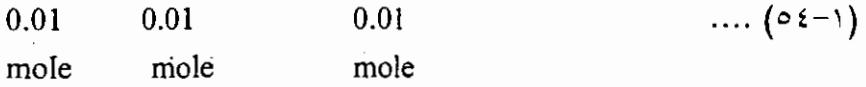
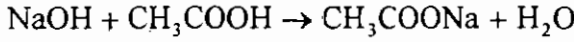
احسب الـ pH للمحلول النهائي عندما يضاف 100 سم^٣ من محلول (0.1M) NaOH إلى 150 سم^٣ من محلول (0.2M) CH₃COOH وارسم المنحنى البياني للتصحيح.

الحل:

$$0.1 \times \frac{100}{1000} = 0.01 \text{ Mole} = \text{مجموع مولات القاعدة}$$

$$0.2 \times \frac{150}{1000} = 0.03 \text{ Mole} = \text{مجموع مولات الحامض}$$

وحسب التفاعل الآتي:



0.03 - 0.01 = 0.02 mole = لذا يبقى من الحامض غير المتفاعل

$$\frac{0.02}{150 + 100} = \frac{0.02}{250} = \text{ويكون تركيز الحامض الجديد}$$

$$\frac{0.01}{250} = \text{ويكون تركيز الملح}$$

وبتطبيق المعادلة

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \text{Log} \frac{\text{salt}}{\text{acid}}$$

$$\text{pH} = 4.74 + \text{Log} \frac{0.01/250}{0.02/250}$$

$$\text{pH} = 4.74 + \text{Log} \frac{0.01}{0.02}$$

$$\text{pH} = 4.74 + \text{Log} \frac{1}{2}$$

$$\text{pH} = 4.74 + \text{Log} 1 - \text{Log} 2$$

$$\text{pH} = 4.74 + 0 - 0.3$$

$$\text{pH} = 4.74 - 0.3 = 4.44$$

والشكل رقم (1-2) يوضح تصحيح الحامض الضعيف مع القاعدة القوية.

مثال (1-22):

حضر لتر واحد من (0.1M) Phosphate Buffer ذي الـ pH (6.7) من 0.1M

H₃PO₄ و NaOH مع وجود ثلاثة Pk_s لحامض الفوسفوريك وهي:

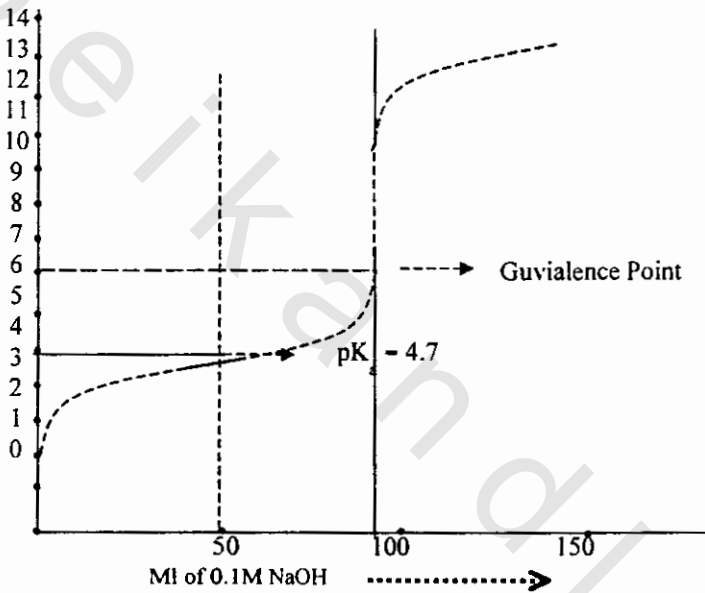
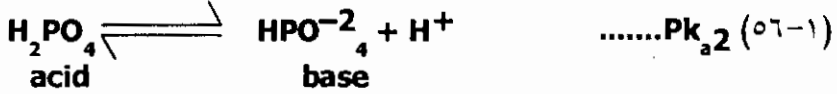
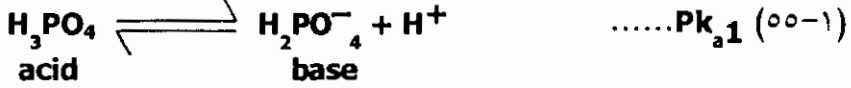
$$2.1 = \text{P}k_1$$

$$7.2 = \text{P}k_2$$

$$12.7 = \text{P}k_3$$

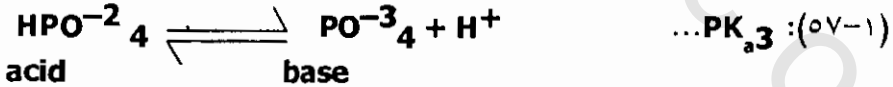
الحل:

بما أنه توجد ثلاثة أنواع من Pk_a لحمض الفوسفوريك كالاتي:



شكل (٢-١): تسحيح الحامض الضعيف التآين (CH₃COOH) مع القاعدة التآين (NaOH). عن:

♦ Segel, 1968



وبما أن الـ pH المطلوب قريب من الـ pk_{a2} الثاني لذا يستعمل الـ pk_{a2} (7.2) حسب

المعادلة (٤٩-١)

وباستعمال المعادلة

$$pH = Pk_{a2} = \text{Log} \frac{HPO_4^{2-}}{H_2PO_4^{-}}$$

$$6.7 = 7.2 + \text{Log} \frac{\text{HPO}^{-2}_4}{\text{H}_2\text{PO}^{-1}_4}$$

$$-0.5 = \text{Log} \frac{\text{HPO}^{-2}_4}{\text{H}_2\text{PO}^{-1}_4}$$

$$+0.5 = \text{Log} \frac{\text{H}_2\text{PO}^{-1}_4}{\text{HPO}^{-2}_4}$$

$$\frac{\text{H}_2\text{PO}^{-1}_4}{\text{HPO}^{-2}_4} = \text{Antilog} 0.5$$

$$\frac{\text{H}_2\text{PO}^{-1}_4}{\text{HPO}^{-2}_4} = 3.16 = \frac{3.16}{1}$$

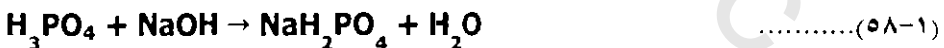
$$\frac{3.16}{4.16} = \text{H}_2\text{PO}^{-1}_4 \quad \text{نسبة}$$

$$\frac{1}{4.16} = \text{HPO}^{-2}_4 \quad \text{نسبة}$$

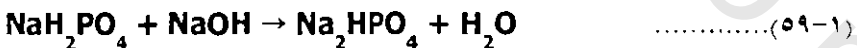
$$\text{Total Mole} = 0.1 \times 1 = 0.1 \text{ moles}$$

$$\text{Moles of H}_2\text{PO}^{-1}_4 = 0.1 \times \frac{3.16}{4.16} = 0.076 \text{ Mole}$$

$$\text{Moles of HPO}^{-2}_4 = 0.1 \times \frac{1}{4.16} = 0.024 \text{ Mole}$$



0.1 mole 0.1mole 0.1mole



0.1mole 0.024mole 0.024mole

$$0.1 - 0.024 = 0.076 \text{ mole}$$

أي يبقى من NaH_2PO_4 ما مقداره:

0.1 mole

ونحتاج من H_3PO_4 ما مقداره:

ونحتاج من NaOH ما مقداره:

$$0.1 + 0.024 = 0.124 \text{mole}$$

∴ حجم الحامض H_3PO_4 يساوي:

$$\text{Volume of } \text{H}_3\text{PO}_4 = \frac{0.1}{0.1} = 1 \text{ liter}$$

$$\text{Volume of } \text{H}_3\text{PO}_4 = 1 \times 1000 = 1000 \text{ ml of } 0.1 \text{ M } \text{H}_3\text{PO}_4$$

$$\text{Weight} = \text{MW} \times \text{Moles} = \text{NaOH وزن} \therefore$$

(g)

$$\text{Weight} = 40 \times 0.124$$

$$\text{Weight} = 5.96 \text{ gram}$$

∴ نخلط 5.96 غرام من NaOH مع 1000 سم³ من H_3PO_4 (0.1M) ليكون لدينا محلول Buffer حسب المواصفات.

مثال (٢٣-١): حضر ثلاث لترات من Phosphate Buffer (0.1M) ذي pH يعادل

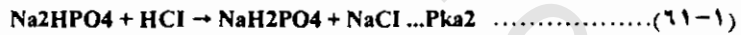
6.61 من Na_3PO_4 (6M) و HCl (2M) علما بان الـ PK_a لحامض الفسفوريك هي:

$$2.21 = \text{PK}_a 1$$

$$7.21 = \text{PK}_a 2$$

$$12.32 = \text{PK}_a 3$$

الحل:



أي أن نظام Buffer سيحتوي على HPO_4^{2-} و $\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$ بسبب قرب الـ pH من الـ Pka_2 .

وبتطبيق المعادلة (٤٤-١) يحصل ما يأتي:

$$\text{pH} = \text{PK}_a 2 + \text{Log} \frac{\text{HPO}_4^{2-}}{\text{H}_2\text{PO}_4^{-}}$$

$$6.61 = 7.21 + \text{Log} \frac{\text{HPO}_4^{-2}}{\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}}$$

$$-0.6 = \text{Log} \frac{\text{HPO}_4^{-2}}{\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}}$$

$$+0.6 = \text{Log} \frac{\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}}{\text{HPO}_4^{-2}}$$

$$\frac{\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}}{\text{HPO}_4^{-2}} = \text{Antilog} 0.6$$

$$\frac{\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}}{\text{HPO}_4^{-2}} = 4 = \frac{4}{1}$$

$$5 = 4 + 1 \quad \text{مجموع النسب} =$$

$$\text{Total Moles} = 3 \times 0.1 = 0.3 \text{ mole}$$

$$\text{Moles of Acid } (\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}) = 0.3 \times \frac{4}{3} = 0.24 \text{ mole}$$

$$\text{Moles of Base } (\text{HPO}_4^{-2}) = 0.3 \times \frac{1}{5} = 0.06 \text{ mole}$$

نحتاج 0.3mole من Na_3PO_4 كقاعدة ويكون الحجم المطلوب من Na_3PO_4 كالآتي:

$$0.3 = 6 \times V$$

$$V = \frac{0.3}{6} = 0.05 \text{ liter}$$

$$V = 0.05 \times 1000 = 50 \text{ ml of } 6 \text{ M } \text{Na}_3\text{PO}_4$$

كما نحتاج 0.3mole من HCl لتحويل كل Na_3PO_4 إلى Na_2HPO_4 ونحتاج أيضا إلى

0.24mole من HCl لتحويل جزء من Na_2HPO_4 (HPO_4^{-2}) إلى ($\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$)

NaH_2PO_4 لذا يكون مجموع مولات HCl هي:

$$0.30 + 0.24 = 0.54 \text{ mole}$$

أما المتبقي من HPO_4^{-2} فهو

$$0.30 - 0.24 = 0.06 \text{ mole}$$

$$\text{Volume of HCl} = \frac{\text{moles}}{\text{Molarity}}$$

$$\text{Volume of HCl} = \frac{0.54}{2} = 0.27 \text{ liter}$$

$$\text{Volume of HCl} = 0.27 \times 1000 = 270 \text{ ml of HCl (2M)}$$

والخلاصة هي مزج 270ml من HCl (2M) مع Na_3PO_4 (6M) ويكمل الحجم النهائي إلى ثلاثة لترات.

الاسئلة

(1-1) احسب الـpH للمحاليل الآتية:

أ- محلول تركيز ايون الهيدروجين $10^{-4} M$.

ب- محلول تركيز ايون الهيدروجين $7 \times 10^{-5} M$.

ج- محلول تركيز ايون الهيدروجين $5 \times 10^{-8} M$.

د- محلول تركيز ايون الهيدروجين $3 \times 10^{-11} M$.

(2-1) احسب تركيز ايون الهيدروجين للمحاليل ذات الـpH الآتي:

أ- $pH = 2.37$

ب- $pH = 5.29$

ج- $pH = 8.65$

د- $pH = 11.12$

(3-1) حامض الهيدروكلوريك المركز بنسبة 37.5 % بالوزن وكثافة 1.19 غم/سم³

حضر 500 سم³ من HCl بعبارية 0.2N.

(4-1) حامض الخليك الثلجي CH_3COOH بنسبة 100 % وكثافة 1.05 غم/سم³. حضر

300 سم³ من CH_3COOH بعبارية 0.5N.

(5-1) احسب تركيز ايون الهيدروجين للمحلول النهائي الناتج من اضافة 100 سم³ من

(0.1M) NaOH إلى 150 سم³ من (0.2M) HCl.

(6-1) احسب الـpH للمحلول النهائي عندما يضاف 100 سم³ من (0.1M) NaOH إلى

150 سم³ من (0.2M) CH_3COOH .

(٧-١) حضر لتر واحد من Phosphat Buffer ذي pH يعادل 6.7 وبتركيز (0.1M) من
(0.1M) NaOH و(0.1M) H₃PO₄.

(٨-١) اضيف 20 سم^٣ من محلول HCl (0.1N) إلى 10 سم^٣ من محلول NaOH (0.1N).
احسب قيمة الـpH للمحلول الناتج.

(٩-١) ما حجم حامض الخليك الثلجي (17.6N) وما وزن خلات الصوديوم (MW136)
CH₃COONa.3H₂O اللازمة لتحضير 100 سم^٣ من acetat Buffer (0.2M) و
pH يعادل 5.06.

(١٠-١) كيف تحضر المحاليل الآتية من مادة NaCl وزنها الجزيئي 58.5.

١. محلول تركيزه 500 جزء بالمليون.

٢. محلول تركيزه 15%.

٣. محلول فوق الاشباع.

٤. 0.1 مولر.

٥. 0.1 مولار.

(١١-١) محلول Acetate ذو القوة الايونية (0.1) احسب عدد مولات خلات الصوديوم
اللازمة لتحضير المحلول ذي الـpH المعادل 5.06.

(١٢-١) ما وزن فوسفات البوتاسيوم الاحادية KH₂PO₄ (MW = 136) وفوسفات
البوتاسيوم الثنائية K₂HPO₄ (MW = 174) اللازمة لتحضير 100 سم^٣ من محلول
Buffer بتركيز (0.2M) و pH يعادل 6.92.

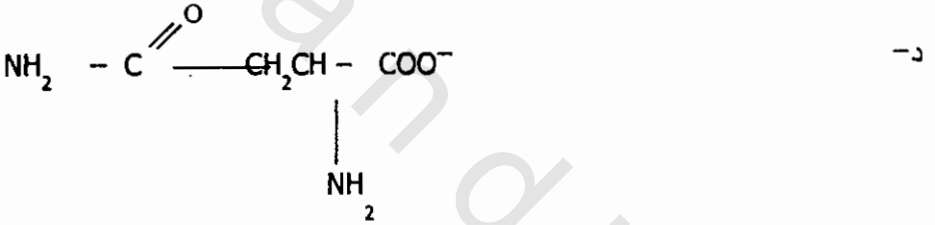
(١٣-١) ما وزن كاربونات الصوديوم (MW = 106) وبيكاربونات الصوديوم (MW =
84) اللازمة لتحضير 600 سم^٣ من محلول Buffer بتركيز (0.2M) و pH يعادل
10.38.

(14-1) ما حجم حامض الهيدروكلوريك وما وزن الـ (Mydroxymethyl Tris (MW = 121)

Amino Methane) اللازمة لتحضير 100 سم³ من محلول Buffer بتركيز (0.2M)

و pH يعادل 8.21.

(15-1) ماهي قيم الشحنات للأنواع الآتية من المركبات



(16-1) ما حجم الامونيا (3M) وما وزن NH_4Cl (MW = 53.5) اللازمة لتحضير

100 سم³ من محلول Buffer بتركيز (0.3M) و pH يعادل 10.4 وماهي القوة

الايونية لهذا المحلول المنظم.

(17-1) ماهو الـ pH لمحلول (0.1M) KOH و (0.2M) Glycine وماهو عدد الغرامات

من الـ Glycine. وماهو عدد السنتمرات المكعبة من (0.2M) KOH اللازمة

لتحضير 100 سم³ من هذا المحلول المنظم. وماهو تأثير درجة الحرارة إذا ارتفعت

أكثر من 20°.

(١٨-١) كيف نحضر 100 سم^٣ من محلول المنظم Acetate Buffer ذي الـ pH المعادل 5.36 والقوة الايونية 0.2 بادئا بخلات الصوديوم وحامض الخليك.

(١٩-١) ما هو وزن كاربونات الصوديوم وبيكاربونات الصوديوم اللازمة لتحضير 100 سم^٣ من محلول Buffer ذي الـ pH المعادل 10.08 والقوة الايونية المعادلة 0.5.

(٢٠-١) ما هو عدد الغرامات من الـ Glycine (MW = 75) وما هو عدد السنتمرات المكعبة من الـ KOH (1M) اللازمة لتحضير 100 سم^٣ من محلول Buffer ذي الـ pH المعادل 9.91 والقوة الايونية المعادلة 0.1. ما هو الـ pH للمحلول المنظم إذا انخفضت درجة الحرارة إلى صفر متوي.

(٢١-١) احسب وزن فوسفات البوتاسيوم الاحادية KH_2PO_4 (MW = 136) وفوسفات البوتاسيوم الثنائية K_2HPO_4 (MW= 228) اللازمة لتحضير 100 سم^٣ من محلول Buffer ذو الـ pH المعادل 7 والقوة الايونية المعادلة 0.05 بدرجة حرارة 20 م°. ما هو التركيز الكلي للفوسفات. ما هو الـ pH بعد إجراء التخفيف بنسبة $\frac{1}{100}$.

(٢٢-١) ما هو الـ pH والتركيز لمحلول Buffer الناتج من إذابة 3.48 غم K_2HPO_4 و 2.72 غم KH_2PO_4 في 250 سم^٣ ماء مقطر.

(٢٣-١) محلول Buffer يحتوي على (0.1M) حامض الخليك و (0.1M) خلات الصوديوم. احسب الـ pH بعد إضافة 4 سم^٣ من (0.025N) من HCl إلى 10 سم^٣ من محلول Buffer.

(٢٤-١) حضر محلول Buffer من الـ Glutarate ذي الـ pH المعادل 4.2 من (0.1M) NaOH و (0.1M) Glutarate علما بان الـ pK_{a1} يعادل 4.32 والـ pK_{a2} يعادل 5.54.

(٢٥-١) قاعدة الـ Pyridine تتفاعل مع ايونات الهيدروجين لتكون الـ Puridine Hydrochloride وتحلل هذه المادة لتنتج الـ H^+ بـ Pk_a يعادل 5.36. حضر محلول Pyridine Buffer ذي الـ pH المعادل 5.2 من (0.1M) Pyridine و (0.1M) HCl.

(٢٦-١) حضر لتر واحد من محلول المنظم NH₄Cl Buffer بتركيز (0.1M) و pH يعادل 9 كلوريد الامونيوم الصلب ($Pk_a = 9.26$) و NaOH (IM).

(٢٧-١) حضر لتر واحد من محلول NH₄Cl Buffer بتركيز (0.1M) و pH يعادل 9 من (IM)HCl و (IM)NH₄OH.

(٢٨ -١) ما حجم حامض الخليك الثلجي وما وزن خلاص الصوديوم المائية (CH₃COONa) (3H₂O) اللازمة لتحضير 100 سم³ من Acetate Buffer (0.2M) ذي الـ pH المعادل 4.5.

(٢٩ -١) ما وزن كاربونات الصوديوم (Na₂CO₃) وبيكارونات الصوديوم (NaHCO₃) اللازمة لتحضير 500 سم³ من محلول Buffer (0.2M) و pH يعادل 10.7 علما بان Pk_a لحمض الكاربونيك يعادل 6.1 والـ Pk_a2 يعادل 10.3.

(٣٠-١) ما حجم حامض الهيدروكلوريك المركز وما وزن الـ (Hydroxymethyl Tris (Amino Methane) اللازمة لتحضير 100 سم³ من محلول (0.25M) علما بان الـ pH_a لمادة Tris Hydrochloride هي 8.

(٣١-١) ما وزن الـ Glycine ($Pk_a1 = 2.4$ $Pk_a2 = 9.6$) وما حجم (IN)HCl اللازمة لتحضير 100 سم³ من محلول Buffer (0.3M) ذي الـ pH المعادل 9.3.

(٣٢-١) حضر لترين من محلول Acetate Buffer ذي التركيز (0.1M) وكان تركيز ايون الهيدروجين في المحلول المنظم يعادل ($2 \times 10^{-5}M$) من خلاص الصوديوم وحامض الهيدروكلوريك (1M) علما بان الـ Pk_a لحامض الخليك يعادل 4.7.

(٣٣-١) احسب القوة الايونية للمحاليل الآتية:

أ- 0.25 M KBr

ب- 0.36 M ZnCl₂

ج- 0.15 M AlCl₃

د- 0.4 M Na₂SO₄

هـ- 0.01M H₂SO₄

و- 0.08M Cr₂(SO₄)₃

ز- 0.016 M CH₃COOH

ح- 0.30 M Citrate Buffer (pH = 5.56)

ط- 0.025M Glutamate Buffer (pH = 5.1)

(٣٤-١) ان تركيز ايون الهيدروجين في محلول $\frac{\text{Citrate}^{-3}}{\text{Citrate}^{-2}}$ يعادل $(4 \times 10^{-5} \text{M})$. ماهي

نسبة الحامض إلى القاعدة علماً بان PK_1 لحامض الستريك هو 3.08 و PK_2 هو 4.75 و PK_3 هو 5.40

(٣٥-١) ان الـ pH لمحلول $\frac{\text{NH}_4\text{Cl}}{\text{NH}_4\text{OH}}$ هو 8.66 ماهي نسبة الحامض إلى القاعدة.

(٣٦-١) ماهو pH المحلول المكون من NH_4Cl بتركيز (0.2M) و NH_4OH بتركيز (0.4M).

(٣٧-١) ماهو pH المحلول المكون من $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$ بتركيز (0.3M) و HPO_4^{-2} بتركيز (0.1M).

(٣٨-١) محلول Buffer مكون (0.4M) من حامض ضعيف و (0.2M) من قاعدة ضعيفة. ماهي الـ PK_3 للحامض علماً بان الـ pH للمحلول Buffer يعادل 8.96

(٣٩-١) ماهو pH المحلول المكون من H_3PO_4 بتركيز (0.5M) و $H_2PO_4^{-1}$ بتركيز (0.5M).

(٤٠-١) إلى لتر واحد من كل من (a) M Glycine (b) 0.1 M Glycine أضيف أما 0.3 mole من HCl أو 0.5 mole من NaOH. احسب الـ pH للمحاليل لنتيجة.

(٤١-١) ماهو الـ pH لمحلول $10^{-9}M$ HCl ؟

(٤٢-١) ماهو الـ pH لمحلول $10^{-9}M$ NaOH ؟

(٤٣-١) حضر ثلاثة لترات من محلول 0.1M Phosphate bufeer وفيه تركيز أيون الهيدروجين $5 \times 10^{-7}M$ من HCl (2M) ومن Na_3PO_4 .

(٤٤-١) حضر ثلاثة لترات من محلول 0.1 M Phosphate buffer وفيه تركيز أيون (OH^-) يعادل $2 \times 10^{-8}M$ من Na_3PO_4 ومن HCl (2M).

(٤٥-١) أضف 10 سم^٣ من الحامض HA ذو التركيز 12M إلى 4 سم^٣ من القاعدة NaOH ذات التركيز 10mM فكان تركيز ايون الهيدروجين $4 \times 10^{-8}M$ في المحلول الناتج. احسب الـ Ka للحامض.

(٤٦-١) أضف 10 سم^٣ من الحامض HA ذو التركيز 12mM إلى 4 سم^٣ من القاعدة NaOH ذات التركيز 10mM وأن الـ Ka للحامض يعادل $2 \times 10^{-8}M$. احسب الـ pH لهذا المحلول.

(٤٧-١) احسب الـ pH للمحلول النهائي عندما يضاف 150 سم^٣ من CH_3COONa (0.2M) إلى 100 سم^٣ من HCl (0.1M) علما بأن pK_a لحامض الخليك هو 4.74.

(٤٨-١) حضر أربعة لترات من Citrate buffer بتركيز (0.45N) وتركيز أيون (OH^-) يعادل $2 \times 10^{-9}M$ من NaOH و Citric acid (1M).

الفصل الثاني

Chapter Two

جهد الماء

Water Potential

obeikandi.com

مقدمة

أن المعلومات المتعلقة بالعلاقات المائية بين النبات والتربة والجو قد اكتتفها الغموض بسبب تعدد المصطلحات فمثلاً:

١- قوة السحب **Suction Force**.

٢- قوة امتصاص الماء **Water Absorbing Force**.

٣- مصطلح **Hydrature**.

٤- نقص الضغط الانتشار **(DPD) Diffusion Pressure Deficit**.

أن هذه المصطلحات قد تتعلق بالعلوم الفيزيائية كثيراً لهذا استعمل مصطلح جهد الماء (**Water Potential**) الذي يتعلق بالطاقة والفيزياء وعلم التربة إلى جانب علم فسجة النبات.

جهد الماء **Water Potential**

لأجل أراك موضوع جهد الماء يستحسن مراجعة الطاقة الحرة (**Free Energy**)

Or Gibbs Free Energy والتي تعني قابلية النظام لإنجاز العمل أو الشغل. ويطلق على الطاقة الحرارية للمول الواحد (**one mole**) من أية مادة في النظام الكيماوي وند طاقة الكيماوية الكامنة (**Chemical Potential**) ولهذا تكون الطاقة الكيماوية الكامنة للمادة تحت ظروف الضغط ودرجة الحرارة المتشابهة معتمدة على عدد مولات تلك المادة الموجودة في ذلك النظام. وعند دراستنا لعلاقة النبات بالماء فإن تلك الطاقة الكيماوية الكامنة للماء يشار إليها باصطلاح جهد الماء (**Water Potential**) ويرمز له (**W**).

أن حاصل الطاقة الكيماوية للماء في أي نظام (**U_w**) يعادل الطاقة الكيماوية للماء النقي الحر (**U^o_w**) مع القوى المؤثرة على ذلك النظام والتي تغير طاقته الكيماوية. وإذا كانت هذه القوى المؤثرة يظهر مفعولها أثناء تأثيرها على الضغط البخاري فإن الطاقة

الكيمائية للماء (جهد الماء) في ذلك النظام يمكن أن تكتب في المعادلة الآتية:

$$U_w = U^{\circ}_w + RT \ln \frac{e}{e^{\circ}} \quad \dots\dots\dots (1-2)$$

حيث إن U_w هي الطاقة الكيمائية للماء في أي نظام وبوحدة erg/ mole .

وأن (U°_w) هي الطاقة الكيمائية للماء النقي وبوحدة erg/ mole .

وأن R هو معامل الغاز الثابت الذي يساوي $8.31 \times 10^7 \text{ erg/ mole/ degree}$.

وأن T هي درجة الحرارة المطلقة (كالفن).

وأن \ln هو اللوغاريتم الطبيعي ويساوي $2.3 \log$.

وأن e هو الضغط البخاري للماء في الدرجة الحرارية نفسها T بالمليمتر زئبق.

وأن e° هو الضغط البخاري للماء النقي في الدرجة الحرارية نفسها T بالمليمتر زئبق.

ويكون مجمل وحدات $RT \ln \frac{e}{e^{\circ}}$ كالآتي:

$$\frac{\text{erg}}{\text{mole} \cdot \text{degree}} \times \text{degree} \times \frac{\text{mm Hg}}{\text{mm Hg}}$$

وبعد إجراء الاختصارات تبقى erg/ mole وهي نفس وحدات U_w نفسها أو

الـ U°_w .

وبعبارة أخرى أن جهد الماء (w/w) يعني الاختلاف في الطاقة الكيمائية للماء في أي نظام

(U_w) والطاقة الكيمائية للماء النقي (U°_w) تحت الظروف القياسية كما في المعادلة

الآتية.

$$w_w = U_w - U^{\circ}_w = RT \ln \frac{e}{e^{\circ}} \quad \dots\dots\dots (2-2)$$

وعندما تكون قيمة $\frac{e}{e^{\circ}}$ أقل من الواحد يصبح الحد $\ln \frac{e}{e^{\circ}}$ كمية سالبة ولهذا يكون

جهد الماء للماء في ذلك النظام (w/w) أقل مما هي للماء النقي أو كمية سالبة.

ولأجل أن يكون مفهوم جهد الماء أكثر ملائمة في علاقة الماء بالخليعة النباتية يستحسن استعمال وحدات الضغط (Pressure) بدلاً من وحدات الطاقة (erg/ mole).

خاصة وأن الخلايا تتعلق بالضغط الأزموزي (Osmotic Pressure) والضغط الانتفاخي (Turgor Pressure) لذلك تقسم المعادلة المرقمة (٢-٢) على حجم الوزن الجزيئي للماء \bar{V}_w (mole Volume of Water) كما في المعادلة الآتية:

$$\frac{U_w - U_w^0}{\bar{V}_w} = \frac{RT \ln e/e^0}{\bar{V}_w} \quad \dots\dots\dots (٣-٢)$$

ومن المعلوم أن وحدة \bar{V}_w هي $18 \text{ cm}^3/\text{mole}$ وعند استعمال الوحدات في الجزء الأيسر من المعادلة (٣-٢) يتكون الآتي:

$$\psi_w = \frac{\text{erg/mole}}{\text{cm}^3/\text{mole}} = \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3} = \frac{\text{dyne.cm}}{\text{cm}^3} = \frac{\text{dyne}}{\text{cm}^2} = \text{Pressure unit}$$

ويذكر أن عدد الداينات (dynes) أو القوة بالسنتيمتر المربع يعتبر وحدة الضغط وإن وحدة الضغط (Pressure) يمكن إن يعبر عنها بالضغط الجوي (Atmosphere) أو البار (Bar) لأن البار الواحد يعادل 10^6 dyne/cm^2 . كما أن البار الواحد يعادل 0.987 من الضغط الجوي (Atmosphere). وبعبارة أخرى أن المعادلة التي تصف الطاقة الكامنة للماء أو جهد الماء (Water Potential) (ψ) هي:

$$\psi_w = \frac{U_w - U_w^0}{\bar{V}_w} = \frac{RT \ln e/e^0}{\bar{V}_w} \quad \dots\dots\dots (٤-٢)$$

وحسب قانون رؤولت (Raoult) المطبق على المحاليل المثالية (Ideal Solution) (لمحاليل المخففة جداً) والذي ينص على إن الضغط البخاري الجزئي لأحد مكونات المزيج يتناسب طردياً مع عدد جزيئات ذلك المكون. أي أن.

$$N_w = \frac{e}{e^0} = \frac{n_w}{n_w + n_s} \quad \dots\dots\dots (٥-٢)$$

حيث N_w هو الكسر المولي للماء أو المذيب (mole fraction of water).

وأن e هو الضغط البخاري للماء في المحلول بالمليمتر زئبق.

وأن e^0 هو الضغط البخاري للماء النقي بالمليمتر زئبق وبدرجة الحرارة نفسها.

وأن n_w هو عدد مولات (moles) الماء.

وأن n_s هو عدد مولات المادة غير المتأينة.

لذلك يمكن كتابة المعادلة (٢-٤) كالآتي:

$$\psi_w = \frac{RT}{V_w} \ln N_w \quad \dots(٦-٢)$$

ويذكر أن الكسر المولي للمذيب (mole fraction of solvent) والكسر المولي

للمذاب (mole fraction of solute) يعادلان الواحد. أي أن:

$$N_w + N_s = 1 \quad \dots(٧-٢)$$

حيث أن N_s هو الكسر المولي للمذاب.

أما إذا كانت المحاليل غير مثالية (كما هو موجود في محلول التربة والعصير

الخلوي) عندئذ تستعمل فعالية الماء (Activity of Water) بدلاً من الكسر المولي للماء

(N_w) وتكتب المعادلة المرقمة (٢-٦) كالآتي:

$$\psi_w = \frac{RT}{V_w} \ln A_w \quad \dots(٨-٢)$$

حيث أن A_w هي فعالية الماء أو ما يسمى (Activity of Water) أو التركيز الفعال.

A

ويذكر أن فعالية الماء تقاس كالآتي:

$$A_w = C \times \gamma \quad \dots(٩-٢)$$

حيث أن A_w هي فعالية الماء بوحدة Activity of water Mm وأن C هو التركيز

بوحدة mm or M وأن γ هي معامل الفعالية (Activity Coefficient) أما معامل الفعالية

(γ) فيقاس حسب معادلة Debye- Huckel كالآتي:

$$\text{Log } \gamma = -0.51 \frac{z^2}{\sqrt{I}} \quad \dots(10-2)$$

حيث أن γ هي معامل الفعالية وأن 0.51 - هي كمية ثابتة وأن Z هو حاصل شحنة الأيون وأن I هي القوة الأيونية Ionic Strength حسب المعادلة (1-10)

$$I = \frac{1}{2} \sum Z^2 X$$

مثال (1-2):

احسب التركيز الفعال (الفعالية) للصوديوم في محلول 1mM في $\text{Na}_3\text{Citrate}$ ؟

الحل:

$$10^{-3} \text{ M} = 1\text{mM}$$

٢- نحسب القوة الأيونية I

$$I = \frac{1}{2} [3 \times 10^{-3} \times 1^2 + 10^{-3} \times 3^2]$$

$$I = \frac{1}{2} [3 \times 10^{-3} + 9 \times 10^{-3}]$$

$$I = \frac{1}{2} \times 10^{-3} (3 + 9)$$

$$I = \frac{1}{2} \times 12 \times 10^{-3} = 6 \times 10^{-3}$$

$$I = 0.006 \text{ M}$$

٣- نحسب معامل الفعالية γ

$$\text{Log } \gamma = -0.51 \times \frac{z^2}{\sqrt{I}}$$

$$= -0.51 \times 1^2 \times \sqrt{0.006}$$

$$= -0.51 \times 0.08$$



$$\text{Log } \gamma = -0.04$$

$$\gamma = \text{antilog } -0.04$$

$$\gamma = \text{antilog } -1 + 0.96$$

$$\gamma = 9 \times 10^{-1} = 0.9$$

٤- ونظراً لوجود ثلاثة أيونات للصوديوم لذا يكون

$$\gamma \text{ Na}^+ = 3 \times 0.9 = 2.7$$

٥- نحسب التركيز الفعال أو فعالية الماء كالاتي:

$$A_w = 10^{-3} \times 2.7 \text{ M}$$

$$A_w = 10^{-3} \times 1000 \times 2.7 = 2.7 \text{ mM}$$

هذا وأن جهد الماء (ψ_w) في أي نظام يتأثر بالعديد من العوامل التي تغير الطاقة الحرة أو الفعالية الكيماوية للجزيئات حيث وجد أن جهد الماء يقل بإضافة المواد الذائبة وكذلك بوجود القوى المنتشرة التي تمتص الماء وكذلك بالضغط السالب الحاصل في خشب النباتات ذات المنتج العالي وكذلك بتقليل درجة الحرارة جهد الماء (ψ_w) يزداد بزيادة الضغط الانتفاخي للخلية وبارتفاع درجة الحرارة ضمن حدود معينة.

وفي حالة الخلية النباتية تحت الظروف المتوازنة والمتشابهة يكون جهد الماء (ψ_w) للخلية كالاتي:

$$\psi_{\text{cell}} = \psi_s + \psi_p + \psi_m \quad \dots(11-2)$$

حيث أن ψ_{cell} هو جهد الماء للخلية النباتية بالضغط الجوي.

وأن ψ_s هو الجهد الأزموزي المتسبب عن الذائبات بالضغط الجوي.

وأن ψ_p هو الجهد الهيدروستاتيكي أو الضغط الانتفاخي أو الضغط الجداري بالضغط الجوي.

وأن ψ_m هو الجهد المترى المتسبب عن التشرب أو التصاق الماء ببعض المواد كالغرويات أو الأسطح الفعالة في الخلية بالضغط الجوي.

ومما يجدر ذكره أن كل من ψ_s و ψ_m تعبر عن قيم سالبة بينما تعبر ψ_p عن قيمة موجبة مالم يحدث ضغط سالب شديد على جدران الخلايا وهي حالة نادرة جداً. كما أن المصطلحات الثلاثة (ψ_m, ψ_p, ψ_s) تكون صفراً وأن جهد الماء يعادل للصفو ($\psi_{cell} = 0$) في حالة كون الخلية كاملة الانتفاخ.

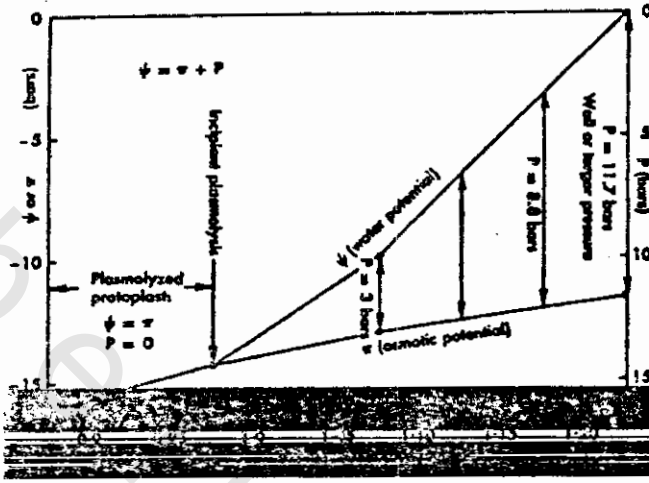
وباستثناء الأنسجة النباتية الجافة أو الخلايا النباتية ذات لفجوات الصغيرة (مثل الخلايا المرستيمية) فإن ψ_m تكون كمية ضئيلة وتهمل ولهذا تكتب المعادلة (٢-١١) كالآتي:

$$\psi_{cell} = \psi_p + \psi_s \quad \dots\dots\dots(٢-١٢)$$

وقد تكتب المعادلة (٢-١٢) بالصورة الآتية:

$$\psi_{cell} = p + \pi \quad \dots\dots\dots(٢-١٣)$$

حيث أن ψ_{cell} هو جهد الماء في الخلية النباتية بوحدة الضغط الجوي وقد يكون جهد الماء سالب القيمة كما في أغلب الحالات الاعتيادية أو صفراً (في حالة انتفاخ الخلية الكامل (شكل رقم ٢-١) أو أحياناً نادرة موجب القيمة (كحالة وضع الخلية النباتية في منخفض شديد في الأرض عندما يكون الضغط المسلط على الخلية أعلى من الضغط الجوي).



شكل رقم (١-٢): في حالة ازدياد حجم الخلية النباتية (انتفاخها) تصبح قم كل من ψ_{cell} و p و π صفراً. عن Levitt, 1974.

وأن P هو الضغط الانتفاخي بوحدة الضغط الجوي وقد يكون الضغط الانتفاخي ذا قيمة موجبة أو صفراً أو أحياناً نادرة سالبة القيمة كحالة الشد السالب أو نقص الماء الشديد في الخلية النباتية.

وأن π هو الضغط الازموزي بوحدة الضغط الجوي ويتسبب الضغط الازموزي عن وجود الذائبات في العصير الخلوي وقد يكون سالبة القيمة (الحالات الاعتيادية) أو صفراً في حالة انتفاخ الخلية.

ولكن بعض الباحثين يفضلون كتابة المعادلة المرقمة (٢-١٣) التي تحكم حركة الماء من محلول التربة إلى الخلية النباتية أو بالعكس أو من خلية لأخرى أو من جزء معين من التربة إلى جزء آخر كالاتي:

$$\psi_{cell} = p - \pi \quad \dots(١٤-٢)$$

أو بصورة عامة

$$\psi = p - \pi$$

...(١٥-٢)

وهذه هي المعادلة العامة التي تحكم حركة الماء من وإلى الخلية أو بين الخلايا والأنسجة أو بين أجزاء التربة وأن الماء دائماً يتحرك من الجهة ذات جهد الماء العالي إلى الجهة ذات جهد الماء الواطئ. وفي الماضي كان يستعمل مصطلح نقص الضغط الانتشار

(DPD) Diffusion Pressure Deficit

وأحياناً قد يسمى قوة الامتصاص الأزموزية والتي عددياً تساوي جهد الماء ولكنها تختلف عنه في العلامة الجبرية وبعبارة أخرى:

$$\psi = - \text{DPD}$$

...(١٦-٢)

أو أن

$$\text{DPD} = - \psi$$

...(١٧-٢)

أو أن

$$\text{DPD} = - (P - \pi)$$

...(١٨-٢)

$$\text{DPD} = \pi - P$$

...(١٩-٢)

ويذكر أن جهد الماء للمحاليل غير المفصولة بغشاء نصف ناضج عن المحاليل الأخرى المختلفة التركيز يعادل الضغط الأزموزي مع تغير العلامة الجبرية بسبب فقدان الضغط الانتفاخي أي أن

$$\psi = 0 - \pi$$

$$\psi = - \pi$$

...(٢٠-٢)

ويمكن تطبيق مفهوم جهد الماء على ماء التربة أيضاً فقد وجد أن جهد ماء التربة يشمل القوى المتسببة عن الذائبات أو الجهد الأزموزي ($\psi \pi$) والقوى المتسببة عن الجاذبية الأرضية (ψg) والقوى المتسببة عن التشرب أو الخاصية الشعرية أو الجهد المترى أو الحبيبي (ψp) والقوى المتسببة عن ضغط الغاز الخارجي (ψm) حسب المعادلة الآتية:

$$\psi_{\text{soil}} = \psi_{\pi} + \psi_g + \psi_m + \psi_p \quad \dots(21-2)$$

ويمكن تبسيط المعادلة (21-2) إلى ما يأتي:

$$\psi_{\text{soil}} = \psi_{\pi} + \psi_m \quad \dots(22-2)$$

حيث أن ψ_{soil} هو جهد ماء التربة بالضغط الجوي أو البار. وأن ψ_{π} هو الجهد الأزموزي للمحلول التربة بالضغط الجوي أو البار وأن ψ_m هو الجهد المئري أو التشربي أو الحبيبي بالضغط الجوي.

الضغط الأزموزي Osmotic Pressure

عند فصل الماء النقي أو المحلول المخفف عن محلول آخر أكثر تركيزاً بغشاء نصف ناضج (Semipermeable Membrane) كحالة الأزموميتر الاصطناعي (شكل رقم 2-2) أو بغشاء متمايز النفاذية (Differentially Permeable Membrane) كحالة الخلية النباتية (شكل رقم 2-2) فإن جهد الماء (ψ_w) للماء النقي أو المحلول المخفف يكون أكثر من جهد الماء للمحلول الأكثر تركيزاً وبذلك ينفذ الماء عبر هذا الغشاء إلى الجهة الحاوية على المحلول المركز وتسمى هذه العملية بالتنافذ أو الأزموزية (Osmosis) وتستمر عملية نفوذ الماء إلى أن يتعادل الضغط الناشئ عن ارتفاع المحلول في الأزموميتر الاصطناعي أو عن ازدياد حجم الخلية مع جهد الماء ويطلق على هذا الضغط بالضغط الأزموزي (Osmotic Pressure)

أن الضغط الأزموزي يحسب بالطرق الآتية:

1- من معرفة تركيز المذاب ثم استعمال المعادلة الآتية:

$$\pi = \alpha \frac{n}{V} RT \quad \dots(23-2)$$

حيث أن π هو الضغط الأزموزي للمحلول بالضغط الجوي.

وأن α هي ثابت تأين المادة. فإذا كانت المادة غير متأينة فإن α تساوي الواحد. أما بالنسبة للمواد المتأينة فإن α تختلف باختلاف فعالية تأين المواد.

وأن n هو عدد مولات المذاب.

وأن v هو حجم المحلول باللتر.

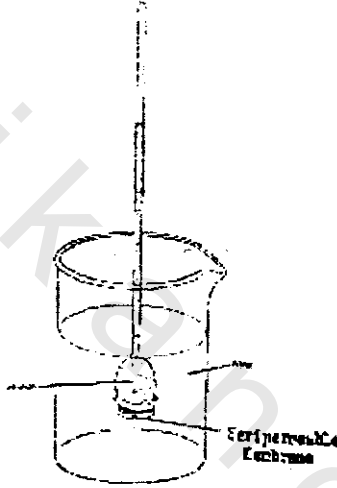
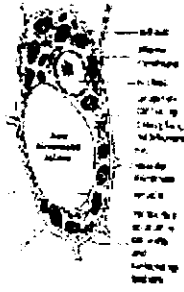
وأن $\frac{n}{v}$ هو تركيز المذاب بوحدة mole / liter.

وأن R هو معامل الغاز الثابت ويساوي

0.082 liter. Atmosphere / mole. degree

وأن T هي درجة الحرارة المطلقة (كلفن).

٢- من معرفة الضغط البخاري للمحلول (Vapour Pressure). لقد وجد أن الذائبات تسبب انخفاضاً في ضغط الماء البخاري مقارنة بالضغط البخاري للماء النقي. وأن المعادلة الآتية تعبر عن علاقة الضغط البخاري للمحلول بالضغط الأزموزي للمحلول.



شكل رقم (٢-٢): رسوم تخطيطية تبين الازومومتر الاصطناعي (اليسار) والازومومتر الطبيعي

أو الخلية النباتية (اليمن). عن: Salisbury and Ross, 1978.

$$\pi = \frac{RH}{V_w} \ln \frac{e}{e^o} \quad \dots (٢٤-٢)$$

حيث أن π هو الضغط الازموزي للمحلول بالضغط الجوي

وأن R هو معامل الغاز الثابت الذي يساوي

0.082 liter. atmosphere / mole. degree

وأن T هي درجة الحرارة المطلقة.

وأن \ln هي اللوغاريتم الطبيعي.

وأن e هو الضغط البخاري للماء في المحلول بوحدة ملليمتر زئبق.

وأن e° هو الضغط البخاري للماء النقي بوحدة مليمتري زئبق.

٣- من معرفة مقدار الانخفاض في درجة الانجماد.

(Freezing Point Depression)

أو تسمى الطريقة الانجمادية (Cryoscopic Method)

لقد وجد أن الذائبات تسبب انخفاضاً في درجة انجماد المحلول مقارنة بدرجة انجماد الماء النقي (وهي صفر مئوي). والمعادلة الآتية علاقة الضغط الازموزي بانخفاض درجة الانجماد:

$$\pi = \frac{(22.4) (\Delta F)}{(1.86)} \dots (25-3)$$

حيث أن π هو الضغط الازموزي للمحلول أو العصير الخلوي بوحدة الضغط الجوي.

وأن 22.4 هو الضغط الازموزي لمحلول مولر واحد من مادة غير متأينة وأن 1.86 هو مقدار الانخفاض بالدرجة المئوية الناتج عن إذابة مول واحد من المعادلة غير المتأينة.

وأن ΔF هو مقدار الانخفاض في درجة انجماد المحلول بالدرجة المئوية الناتج عن إذابة المادة غير المتأينة. هذا وقد تختصر المعادلة (٢٥-٢) إلى ما يأتي:

$$\pi = (12.2) (\Delta F) \dots \dots \dots (26-2)$$

بعض الحسابات المتعلقة بجهد الماء ومكوناته للمحاليل

Calculations of Water Potential and its Components for Solutions

مثال (٢-٢)

احسب جهد الماء Water Potential (ψ_w) ومكوناته كما يأتي:

أ- الماء المقطر علماً بأن درجة الحرارة هي 28م°.

ب- محاليل السكر ذات التركيز.

$$-1 \text{ } 0.6 \text{ M}$$

$$-2 \text{ } 0.8 \text{ M}$$

$$-3 \text{ } 0.01.0 \text{ M}$$

$$-4 \text{ } 1.2 \text{ M}$$

وذلك في درجة حرارة 28 م° كما أن α تعادل الواحد.

الحل

أ- بحسب الضغط الازموزي من استعمال المعادلة المرقمة (٢-٢٣) وهي:

$$\pi = \alpha \frac{n}{V} RT$$

فبالنسبة للماء النقي (عديم الذائبات) تكون قيمة n تساوي الصفر. لذلك يكون الضغط الازموزي كالاتي:

$$\pi = \alpha \frac{(0)}{V} RT = 0 \text{ atm}$$

ثم بحسب جهد الماء من تطبيق المعادلة المرقمة (٢-١٥) وهي:

$$\psi = p - \pi$$

بعد معرفة مكوناته وهي الضغط الانتفاخي للماء المقطر (النقي) المعادل للصفر والضغط الازموزي للماء النقي المعادل للصفر كما حسبناه ويكون جهد الماء كالاتي:

$$\psi = 0 - 0 = 0 \text{ atm}$$

ب- محاليل السكر ونحسب أولا الضغط الازموزي لمحلول السكر ذي التركيز (1.2 M) بانتياع المعادلة (٢-٢٣) كالاتي:

$$\pi = (1) \frac{(1.2)}{(1)} (0.082) (301)$$

$$\pi = 30 \text{ atm}$$

أما الضغط الانتفاخي لأي محلول غير مفصول بغشاء نصف ناضح عن محلول آخر مختلف التركيز فيعادل الصفر. لذلك يكون جهد الماء كالاتي:

$$\psi = P - \pi$$

$$\psi = 0 - 30$$

$$\psi = -30 \text{ atm}$$

أما القيم الأزموزية لمحاليل السكروز الأخرى فيمكن أتباع المعادلة السابقة (٢-٢٣) لحسابها كما يمكن أتباع المعادلة الآتية لتقدير الجهود الأزموزية للمحاليل:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{M_1}{M_2} \dots\dots\dots(٢-٢٧)$$

حيث أن π_1 هو الضغط الأزموزي الأول بالضغط الجوي.

وأن π_2 هو الضغط الأزموزي الثاني بالضغط الجوي.

وأن M_1 هو تركيز المحلول الأول.

وأن M_2 هو تركيز المحلول الثاني.

وعلى ذلك يكون

$$\frac{30}{\pi_2} = \frac{1.2}{1}$$

$$\therefore \pi_2 = \frac{30}{1.2} = 25 \text{ atm}$$

وبتطبيق المعادلة (٢-٢٠) وهي

$$\psi = -\pi$$

$$\psi = -25 \text{ atm}$$

$$\frac{30}{\pi_2} = \frac{1.2}{0.8}$$

$$\psi = -\pi = -20 \text{ atm}$$

$$\therefore \pi_2 = \frac{30 \times 0.8}{1.2} = 20 \text{ atm}$$

$$\frac{30}{\pi_2} = \frac{1.2}{0.6}$$

$$\therefore \pi_2 = \frac{30 \times 0.6}{1.2} = 1.5 \text{ atm}$$

$$\psi = -\pi = -1.5 \text{ atm}$$

وكذلك

وكذلك

وكما ذكر فإن قيم الضغط الانتفاخي (p) لأي محلول أو الماء المقطر (النقي) معرضاً إلى الضغط الجوي الواحد تعادل الصفر لأن الضغط الانتفاخي يتكون فقط عندما يوجد النظام الازموزي الخلوي كما يمكن تطبيق الفرضية نفسها على قيم p لمحلول التربة.

بعض الحسابات المتعلقة بجهد الماء ومكوناته للخلايا والأنسجة النباتية والتربة

Calculations of Water Potential and its Components for Plant cells and tissues

مثال (٢-٣):

نفترض وجود خلية نباتية جهدها الازموزي يعادل (10 atm) وغير ممثلة (P = 0 atm) ثم وضعت في الماء المقطر. أحسب قيم الضغط الأزموزي (π) والضغط الانتفاخي (p) وجهد الماء (ψ) للخلية بعد حصول التوازن.

الحل:

في البداية

الخلية النباتية

الماء المقطر

$$\pi = 10 \text{ atm}$$

$$\pi = 0 \text{ atm}$$

$$p = 0 \text{ atm (غير ممثلة)}$$

$$p = 0 \text{ atm}$$

$$\therefore \psi = p - \pi$$

$$\psi = 0 \text{ atm}$$

$$\psi = -\pi = -10 \text{ atm}$$

ولهذا ينتقل الماء من منطقة ذات جهد الماء العالي (من الماء المقطر) إلى المنطقة ذات جهد الماء الواطيء (إلى الخلية النباتية) حتى حدوث التوازن. وعند حصول التوازن فإن ψ للخلية يعادل الصفر. أي أنه:

في النهاية (الخلية بعد حصول التوازن)

الخلية النباتية

الماء المقطر

$$\psi_{\text{cell}} = 0 \text{ atm}$$

$$\psi = 0 \text{ atm}$$

$$\pi = 10 \text{ atm}$$

$$\pi = 0 \text{ atm}$$

$$\psi_{\text{cell}} = p - \pi$$

$$p = 0 \text{ atm}$$

$$0 = p - 10$$

$$\therefore p = 10 \text{ atm}$$

مثال (٢-٤):

لنفرض أن الخلية الواردة في المثال (٢-٣) قد وضعت في محلول ضغطه الأزموزي (6 atm) أي في محلول ناقص الأزموزية (Hypotonic Solution) فماذا يحدث للخلية بعد حصول التوازن.

في البداية	الحل:
الخلية النباتية	المحلول
$\pi = 10 \text{ atm}$	$\pi = 6 \text{ atm}$
$p = 0 \text{ atm}$	$p = 0 \text{ atm}$
$\psi = p - \pi$	$\psi = p - \pi$
$\psi = 0 - 10$	$\psi = 0 - 6$
$\psi = -10 \text{ atm}$	$\psi = -6 \text{ atm}$

أي أن جهد الماء للمحلول (ψ_w) أعلى من جهد الماء للخلية النباتية (ψ_{cell}) ولهذا ينتقل الماء من المحلول إلى الخلية حتى يحدث التوازن ويتساوى ψ للخلية والمحلول. أي أنه:

في النهاية (بعد حصول التوازن)

الخلية النباتية	المحلول
$\psi_{\text{cell}} = -6 \text{ atm}$	$\psi = -6 \text{ atm}$
$\pi = 10 \text{ atm}$	$\pi = 6 \text{ atm}$
$\psi = p - \pi$	$p = 0 \text{ atm}$
$-6 = p - 10$	
$p = 10 - 6 = 4 \text{ atm}$	

مثال (٢-٥):

لنفرض أن الخلية النباتية الواردة من المثال (٢-٣) قد وضعت في محلول جهده الأزموزي يساوي 10 atm أي في محلول سوى الأزموزية Isotonic Solution فماذا يحدث للخلية النباتية بعد حصول التوازن؟

في البداية

الحل:

الخلية النباتية

المحلول

$$\pi = 10 \text{ atm}$$

$$\pi = 10 \text{ atm}$$

$$p = 0 \text{ atm}$$

$$p = 0 \text{ atm}$$

$$\psi = p - \pi$$

$$\psi = p - \pi$$

$$\psi = 0 - 10 = -10 \text{ atm}$$

$$\psi = 0 - 10 = -10$$

atm

أي يوجد توازن ديناميكي بين الخلية والمحلول الخارجي بسبب تساوي جهد الماء في الجانبين وفي هذه الحالة لا يحدث امتصاص الماء أو فقدان الماء من قبل الخلية النباتية.

مثال (٢-٦):

لنفرض أن الخلية النباتية الواردة في المثال (٢-٣) قد وضعت في محلول جسهده

الازموزي يساوي 15 atm أي في محلول زائد الأزموزية **Hypertonic Solution**

فماذا يحدث للخلية النباتية بعد حصول التوازن.

في البداية

الحل:

الخلية النباتية

المحلول

$$\pi = 10 \text{ atm}$$

$$\pi = 15 \text{ atm}$$

$$p = 0 \text{ atm}$$

$$p = 0 \text{ atm}$$

$$\psi = p - \pi$$

$$\psi = p - \pi$$

$$\psi = 0 - 10 = -10 \text{ atm}$$

$$\psi = 0 - 15 = -15$$

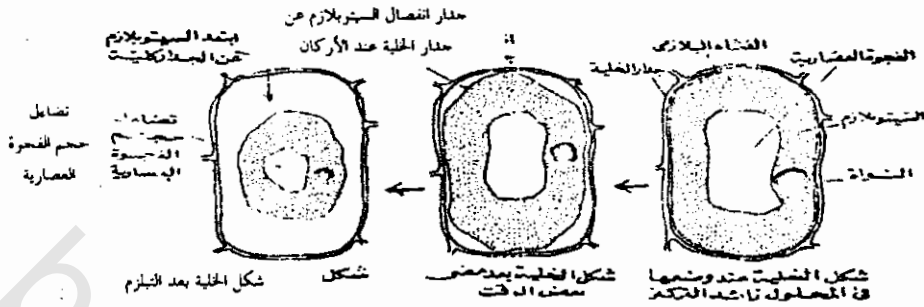
atm

أي أن جهد الماء للخلية ψ_{cell} أعلى من جهد الماء للمحلول الخارجي ولذلك

يخرج الماء من الخلية النباتية إلى المحلول الخارجي حتى يحدث التوازن ويتساوى جهد

الماء للخلية والمحلول وفي هذه الحالة يحدث انقباض الخلية **Plasmolysis** (شكل رقم ٢-

٣). وبعبارة أخرى يحدث ما يأتي:



شكل رقم (٢-٣):

توضيح ظاهرة البلازمة

في النهاية (الخلية بعد حصول التوازن)

الخلية النباتية

المحلول

$$\pi = 10 \text{ atm}$$

$$p = -15 \text{ atm}$$

$$\psi = p - \pi$$

$$-15 = p - 10$$

$$p = -15 + 10$$

atm

$$p = -5 \text{ atm}$$

$$\pi = 15 \text{ atm}$$

$$p = 0 \text{ atm}$$

$$\psi = p - \pi$$

$$\psi = 0 - 15 = -15$$

ومما يجدر ذكره أن البلازمة أو انقباض الخلية Plasmolysis قد تكون مؤقتة أو دائمة معتمدة على تركيز المحلول الخارجي ونوعية المادة المذابة وعلى درجة سماح الغشاء البلوري لنفاذ جزيئات المذاب إلى العصير الخلوي فإذا كانت البلازمة مؤقتة فهذا يعني السماح لنفاذ بعض جزيئات المذاب إلى العصير الخلوي (عصير الفجوة) وامتصاصها للماء بعد ذلك ثم انتفاخ الخلية أخيراً.

حساب الضغط الأزموزي للخلايا النباتية في حالة عدم حدوث أي تغير في الحجم

مثال (٢-٧):

لنفرض أن الأنسجة النباتية التي وضعت في محلول ما لم يحدث فيها أي تغير في

الحجم. فإذا كان الضغط الأزموزي للمحلول يعادل 15 atm فما قيمة ψ للخلايا وماذا يحدث للخلايا.

الحل:

يشابه هذا المثال، المثال المرقم (٢-٥) لأن عدم حصول أي تآزر في حجم الذئسج يعني أن الضغط الأزموزي وجهد الماء للخلايا يساوي الضغط الأزموزي وجهد الماء للمحلول. أي أن:

الخلايا
 $\pi = 15 \text{ atm}$

$\psi = -15 \text{ atm}$

$p = 0 \text{ atm}$

المحلول

$\pi = 15 \text{ atm}$

$\psi = -15 \text{ atm}$

$p = 0 \text{ atm}$

Incipient حساب الضغط الأزموزي للأنسجة النباتية في حالة البلازمة البدائية Plasmolysis

مثال (٢-٨):

وضعت خلايا نباتية في محلول ضغطه الأزموزي يعادل 25 atm فحدثت البلازمة البدائية.

أحسب قيم ψ و π للخلايا بعد حصول البلازمة والتوازن.

الحل

الخلية بعد حصول البلازمة

$\psi = -25 \text{ atm}$

$p = 0 \text{ atm}$

$\psi = p - \pi$

$-25 = 0 - \pi$

$\pi = 25 \text{ atm}$

المحلول

$\pi = -25 \text{ atm}$

$p = 0 \text{ atm}$

$\psi = p - \pi$

$\psi = 0 - 25$

$\psi = -25 \text{ atm}$

حساب الضغط الأزموزي بطريقة الانخفاض في درجة الانجماد Cryoscopic Method

مثال (٢-٩):

لنفرض أنه عند استخلاص العصير الخلوي وجد أن مقدار الانخفاض في درجة

الانجماد ΔF يساوي 1.637 درجة مئوية. أحسب الجهد الأزموزي لهذا العصير الخلوي.

الحل:

باتباع المعادلة المرفقة (٢-٢٦) وهي

$$\pi = (\Delta F) (12.2)$$

وبالتعويض يكون الضغط الأزموزي للعصير الخلوي كالآتي:

$$\pi = (12.2) (1.637)$$

$$\pi = 20 \text{ atm}$$

$$\psi_{\text{cell}} = -\pi = -20 \text{ atm}$$

هذا وقد ظهر أن الضغط الأزموزي للعصير الخلوي المحسوب بهذه الطريقة

Cryoscopic Method يقل بحوالي 20 % عما وجد بطريقة البلمرة البدائية بسبب

امتزاج المحتويات السايوتوبلازمية مع العصير الخلوي (عصير الفجوة) وكذلك بسبب

التخفيف الناتج عن عملية الاستخلاص نفسها حيث يختلط الماء الموجود في سيليلوز الجدار

الخلوي مع العصير المستخلص Apoplastic Water.

حساب التغير في حجم الخلايا بطريقة البلمرة.

مثال (٢-١٠):

نفرض أنه قيس حجم بروتوبلاست الخلايا في بداية ونهاية البلمرة البدائية In cipient

Plasmolysis ووجد أن حجم الخلايا قد قل إلى 90 % من الحجم الأصلي (أي مقدار قلة

الحجم 10 %). أحسب القيمة الأزموزية الأصلية للعصير الخلوي علماً بأن الضغط

الأزموزي المقاس للعصير الخلوي بعد البلمرة يعادل 25 atm.

الحل: لاجل حل المثال تتبع المعادلة الآتية:

$$\pi_1 V_1 = \pi_2 V_2 \dots\dots\dots(2-28)$$

حيث أن π_1 هو الضغط الأزموزي للعصير في الحالة الأولى بالضغط الجوي.

وأن π_2 هو الضغط الأزموزي للعصير في الحالة الثانية بعد تغير الحجم بالضغط الجوي.

وأن V_1 هو حجم الخلية في الحالة الأولى.

وأن V_2 هو حجم الخلية في الحالة الثانية بعد تغير الحجم.

والآن نفرض أن حجم الخلية الأصلي هو 100 % والحجم الجديد بعد التغير هو 90 %

وبالاستعاضة في المعادلة (٢٨-٢) يكون:

$$(\pi_1) (100\%) = (25) (90\%)$$

$$\pi_1 = \frac{25 \times 90}{100} = 22.5 \text{ atm}$$

وهذا هو الضغط الأزموزي للخلايا النباتية قبل حدوث البلزمة.

تصحیح درجات الحرارة

لقد وجد Van't Hoff بان الضغط الأزموزي يتناسب طرديا مع درجات الحرارة المطلقة ضمن حدود معينة. ونظرا لان طريقة الـ **Cryoscopy** تقيس الضغط الأزموزي قرب درجة الانجماد لذلك يجب التصحيح لدرجات الحرارة الاعتيادية.

مثال (١١-٢):

أحسب الضغط الأزموزي للعصير الخلوي في درجة حرارة 28م° علما بان العصير الخلوي يسبب انخفاضاً في درجة الانجماد بمقدار - 1.637 درجة مئوية.

الحل:

باتباع المعادلة المرقمة (٢٦-٢) يحسب الضغط الأزموزي للعصير الخلوي.

$$\pi = (\Delta F) (12.2)$$

$$\pi = (12.2) (1.637)$$

$$\pi = 20 \text{ atm}$$

ثم تستعمل المعادلة الآتية لتصحيح درجات الحرارة

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (29-2)$$

حيث أن π_1 هو الضغط الأزموزي الأول للعصير الخلوي بالضغط الجوي.

وأن π_2 هو الضغط الأزموزي الثاني للعصير الخلوي بالضغط الجوي.

وأن T_1 هي درجة الحرارة المطلقة الأولى.

وأن T_2 هي درجة الحرارة المطلقة الثانية.

$$\frac{20}{\pi_2} = \frac{(273 + 1.637)}{(273 + 28)}$$

أي أن

$$\frac{20}{\pi_2} = \frac{271.363}{301}$$

$$\therefore \pi_2 = \frac{(301)(20)}{271.363} = 22.2 \text{ atm}$$

وبعبارة أخرى أن الضغط الأزموزي في درجة حرارة 28م° قد قل نسبياً.

مثال (٢-١٢):

خلية غير منتقخة عصيرها الخلوي يسبب انخفاضاً في درجة الانجماد بمقدار 0.93 م°. وضعت هذه الخلية في لترين ماء مقطر مذاب فيه 36 غم سكر الكلكلوز في درجة حرارة 20 م°. أحسب ما يأتي:

١- قيم π ، ψ ، P ، DPD ، للخلية والمحلول بعد حصول التوازن.

٢- اتجاه حركة الماء.

٣- أفرض أن الخلية بعد التوازن قد وضعت في محلول مركز جداً وقل حجمها. بمقدار 20% أحسب الجهد الأزموزي للخلية بعد حصول البلزمة.

الحل:

١- تسحب عدد مولات الكلكلوز باللتر الواحد:

$$n = \frac{36}{180} = 0.2 \text{ mole/ 2liter} = 0.1 \text{ mole/ liter}$$

٢- نحسب الضغط الأزموزي للمحلول كالاتي:

$$\pi_{\text{Solution}} = \alpha \frac{n}{V} RT = (1) (0.1) (0.082) (293) = 2.4 \text{ atm}$$

٣- نحسب الضغط الأزموزي للخلية:

$$\pi_{\text{cell}} = \frac{(22.4) (\Delta F)}{1.86} = \frac{(22.4) (0.93)}{1.86} = 11.2 \text{ atm}$$

٤- نصحح الضغط الأزموزي إلى درجة حرارة المحلول 20 م° كالآتي:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{T_1}{T_2} = \frac{11.2}{\pi_2} = \frac{273 - 0.93}{273 + 20}$$

$$\frac{11.2}{\pi_2} = \frac{272.07}{29.3}$$

$$\therefore \pi_2 = \frac{(11.2)(293)}{272.07} = 12 \text{ atm}$$

٥- نحسب القيم قبل التوازن وبعد التوازن كالآتي:

الخلية	قبل التوازن	المحلول
$\pi = 12 \text{ atm}$		$\pi = 2.4 \text{ atm}$
$P = 0 \text{ atm}$		$\psi = P - \pi$
$\psi = P - \pi$		$\psi = 0 - 2.4 = -2.4 \text{ atm}$
$\psi = 0 - 12 = -12 \text{ atm} \dots$		$p = 0 \text{ atm}$
DPD = + 12 atm		DPD = - ψ
		DPD = + 2.4 atm

الماء ينتقل من المحلول ذي جهد الماء العالي 2.4 atm - إلى الخلية ذات جهد الماء الواطئ 12 atm - حتى يتم للتوازن ويكون جهد الماء معادلاً 2.4 atm - للجانبين.

الخلية	قبل التوازن	المحلول
$\pi = 12 \text{ atm}$		$\psi = -2.4 \text{ atm}$
$\psi = -2.4 \text{ atm}$		$\pi = 2.4 \text{ atm}$
$\psi = P - \pi$		$P = 0 \text{ atm}$
-2.4 = P - 12		DPD = + 2.4 atm

$$P = 12 - 2.4 = 9.6 \text{ atm}$$

$$\text{DPD} = + 2.4 \text{ atm}$$

٦- نحسب الضغط الأزموزي للخلية بعد حصول البلازمة كالآتي:

$$(\pi_1)(V_1) = (\pi_2)(V_2)$$

$$(\pi_1)(80) = (100)(12)$$

$$\pi_1 = \frac{(100)(12)}{(80)} = 15 \text{ atm}$$

حساب حركة الماء بين الخلايا النباتية

مثال (٢-١٢):

أ- خليتان نباتيتان A و B ولنفرض أن الخلية النباتية A كانت ذات ضغط أزموزي

يعادل 10 atm وضغطها الانتفاخي يعادل 4 atm. أما الخلية النباتية B فأنها ذات π

يعادل 6 atm و p يعادل 3 atm. وعند تلامس الخليتين فإلى أين يتحرك الماء؟

الحل:

نحسب قيمة جهد الماء لكل من الخليتين:

$$\psi_A = P - \pi$$

$$\psi_A = 4 - 10 = -6 \text{ atm}$$

$$\psi_B = P - \pi$$

$$\psi_B = 3 - 6 = -3 \text{ atm}$$

الماء يتحرك من الجهة ذات جهد الماء العالي (ψ_B) وهي الخلية B إلى الجهة ذات

جهد الماء الواطئ وهي الخلية A حتى يحدث التوازن عندما يصبح ψ لكل منهما

يساوي (-4.5 atm).

ب- عند وضع الخلية A في محلول ضغطه الأزموزي 2 atm والخلية B وضعت في

محلول ضغطه الأزموزي 5 atm (شكل رقم ٢-٤). فما قيمة P، ψ للخليتين بعد

حدوث التوازن علما بأن حجم الخليتين لم يتغير.

الحل:

الخلية A في حالة التوازن مع محلولها يكون جهد الماء (ψ_A) لها يساوي -2 atm كالاتي:

$$\psi_{wA} = P - \pi$$

$$\psi_{wA} = 0 - 2 = -2 \text{ atm}$$

$$\psi_{\text{cell}} = -2 \text{ atm}$$

$$-2 = P - 10$$

$$\therefore P = 10 - 2 = 8 \text{ atm}$$

أما الخلية B شكل رقم (٣-٤) ففي حالة التوازن مع محلولها يكون جهد الماء لها يساوي (- 5 atm) أي أن:-

$$\psi_{wA} = p - \pi$$

$$\psi_{wB} = 0 - 5 = -5 \text{ atm}$$

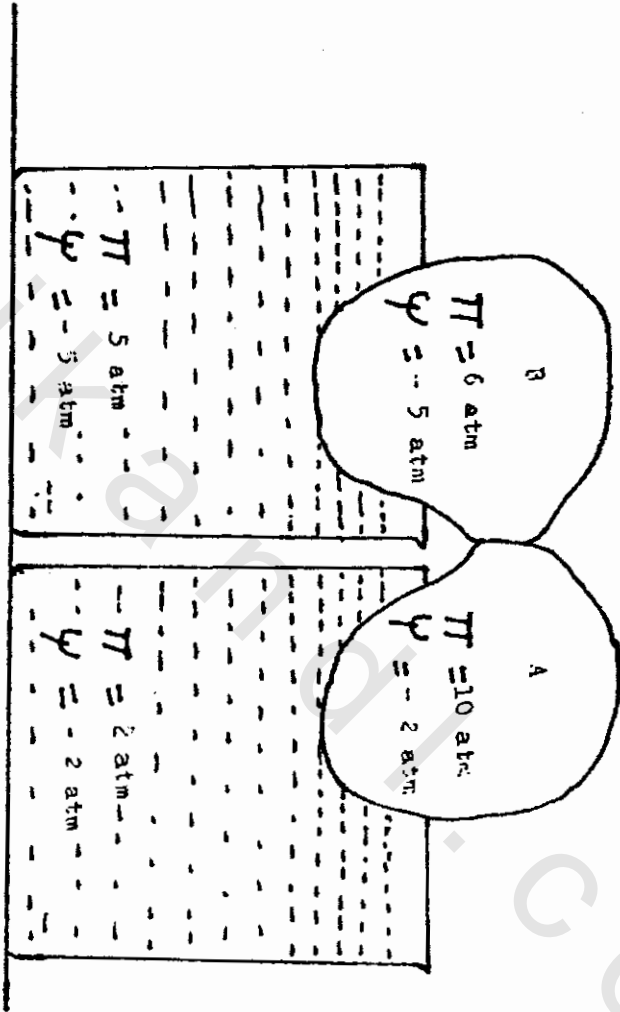
$$\psi_{\text{Cell B}} = -5 \text{ atm}$$

$$-5 = p - 6$$

$$\therefore P = 6 - 5 = 1 \text{ atm}$$

وبما أن جهد الماء للخلية A هو أكثر مما للخلية B لذلك يتحرك الماء من الخلية (A) إلى الخلية B ($\psi = -5$) في حالة تلامسهم حتى يحدث التوازن ويكون ψ لكل منهما يعادل (- 3.5 atm).

ج- لنفرض أنه حدث تغييراً في الحجم حيث أن حجم الخلية A قد تضاعف وحجم B قد ازداد بنسبة 10% فقط وعند وضعهما في محلولين ضغطهما الأزموزي (2 atm) و (5 atm) على التوالي فإلى أي الاتجاهين يتحرك الماء؟



نحل رقم (١-٧) : نوضح كيفية تلاش التوازن التنازلي بين A و B المتجانسين

$$\pi_1 V_1 = \pi_2 V_2$$

وبالتعويض في الخلية A

$$(10) (1x) = (\pi_2) (2x) \therefore \pi_2 = \frac{10x}{2x} = 5 \text{ atm}$$

أما بالنسبة للخلية النباتية B فيحسب الضغط الأزموزي الجديد كالآتي:

$$\pi_1 V_1 = \pi_2 V_2$$

$$(6) (100\%) = (\pi_2) (110\%)$$

$$\therefore \pi_2 = \frac{6 \times 100}{110} = 5.45 \text{ atm}$$

والآن عند وضع الخليتين A و B في محلولين ضغطهما الأزموزي (2 atm) و (5 atm) على التوالي وحدث التوازن بين الخليتين والمحاليل يحصل ما يأتي:

الخلية A

$$\psi_{\text{cell A}} = \psi_{\text{Solution}} = -2 \text{ atm}$$

$$\pi_A = 5 \text{ atm}$$

$$\psi = P - \pi$$

$$-2 = P - 5$$

$$\therefore P = 5 - 2 = 3 \text{ atm}$$

الخلية B

$$\psi_{\text{Cell}} = \psi_{\text{Solution}} = -5 \text{ atm.}$$

$$\pi_B = 5.45 \text{ atm.}$$

$$\psi = P - \pi$$

$$-5 = P - 5.45$$

$$\therefore P = 5 - 5.45 = -0.45 \text{ atm}$$

وبعبارة أخرى أن الماء يتحرك من الخلية A ($\psi = -2 \text{ atm}$) إلى الخلية B ($\psi =$

(5- عند التلامس).

د- لنفرض أن حجم الخلايا كان غير معروف لسبب ما ولكن الخلايا أصبحت في حالة متوازنة مع المحاليل ثم وضعت بصورة متلامسة؛ كيف يجري الماء؟

الحل:

بغض النظر عن حدوث أي تغير في حجم الخلايا وبالنتيجة ضغطها الانتفاخية (p) فإنه عند حصول التوازن مع محاليلها فإن الخلايا سوف تمتلك جهد الماء نفسها للمحاليل المنغمة فيها الخلايا ولذلك فإن الخلية A سوف يكون لها ψ يعادل (- 2 atm) والخلية B سيكون لها ψ يعادل (-5 atm) وبالتالي فالماء يتحرك من الخلية A إلى الخلية B.

الأخطاء المحتملة

أن غالبية هذه الطرائق تقريبية فمثلا قيمة العامل الثابت للتأين يجب أن تكون معروفة لاجل معرفة تركيز كل محلول ومن ثم حساب الضغط الأزموزي له وكذلك بالنسبة لطريقة البلازما فإنها لا تخلو من أخطاء بسبب صعوبة تعيين البلازما البدائية Incipient Plasmolysis بالميكروسكوب وكذلك صعوبة معرفة تغير الحجم.

أما طريقة Cryoscopy فهي الأخرى تقريبية بسبب امتزاج السائتوبلازم بالفجوة.

أما معادلة التصحيح للحجم (٢-٢٨) فهي تفترض عدم تبادل المواد الذائبة بين الخلايا والمحيط للخارجي بيد أن هذه الفرضية تقريبية أيضا.

التأين Ionization

مثال (٢-١٤)

أ- لنفرض أن العصير الخلوي الذي ضغطه الأزموزي يساوي (22.2 tm) مكون من مواد غير متأينة فماذا تكون قيمة ثابت التأين (α) الموجودة في معادلة فان ت هوف t (Van'Hoff) المرقمة (٢-٢٣) وهي

$$\pi = \alpha \frac{n}{V} RT$$

الحل

أن قيمة α تساوي الواحد. أي أن:

$$\alpha = \frac{1}{1} = 1$$

ب- لنفرض أن المادة كانت متأينة بنسبة % 100 فما هي قيمة α ؟

الحل

أن المادة المتأينة بنسبة 100 % تعني أن كل 100 جزيئية تنتج بعد تأينها 200 أيون (ions) أو دقيقة وأن α ستكون كالآتي:

$$\alpha = \frac{200}{100} = 2$$

جـ لنفرض أن المادة كانت متأينة بنسبة 10 % فما هي قيمة α ؟

الحل

أن نسبة التأين 10 % تعني أن كل 100 جزيئية يتأين منها 10 جزيئات ويبقى منها 90 جزيئية غير متأينة وأن هذه العشرة جزيئات ستكون 20 أيون أو دقيقة ولهذا يكون المجموع الكلي للدقائق كالآتي:

$$90 + 20 = 110$$

$$\alpha = \frac{110}{100} = 1.1$$

حساب التركيز

بعد معرفة درجة الحرارة والضغط الأزموزي للمحلول يمكن حساب تركيز المحلول.

مثال (٢-١٥)

أحسب تركيز المحلول الذي ضغطه الأزموزي يساوي (22.2 atm) وثابت تأينه $\alpha = 1.1$ (في درجة حرارة 28م°).

الحل

تستعمل المعادلة المرقمة (٢-٢٣) وهي:

$$\pi = \alpha \frac{n}{V} RT$$

ومن المعلوم أن $\frac{n}{V}$ هو التركيز بالمولر (M) لهذا تحور المعادلة (٢-٢١) إلى ما يأتي:

$$\pi = \alpha MRT \dots\dots\dots(٢-٣٠)$$

وتحور المعادلة (٢-٣٠) إلى ما يأتي:

$$M = \frac{\pi}{\alpha RT}$$

.....(٣١-٢)

وبالتعويض يتكون

$$M = \frac{(22.2)}{(1.1)(0.082)(301)} = 0.807M$$

مثال (١٦-٢):

خلايا نبات الطماطة عصرت ووجد أن عصيرها الخلوي يسبب انخفاضاً في درجة الانجماد بمقدار 0.93 م عندما كان النبات في حالة ذبول والنبات مزروع في تربة جهدها المترى (ψ_m) يعادل -4 atm. أضيف للتربة محلول ملح الطعام بتركيز 0.1M بدرجة حرارة 20 م حتى الوصول إلى السعة الحقلية. هل يمتص النبات الماء. بين ذلك بالحسابات.

الحل

$$\pi_{\text{cell}} = \frac{(22.4)(\Delta F)}{(1.86)}$$

$$\pi_{\text{cell}} = \frac{(22.4)(0.93)}{(1.86)} = 11.2 \text{ atm}$$

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{T_1}{T_2} = \frac{11.2}{\pi_2} = \frac{273 - 0.93}{273 + 20}$$

$$\pi_2 = \frac{11.2 \times 293}{272.07} = 12 \text{ atm}$$

$$\psi_{\text{cell}} = p - \pi = 0 - 12 = -12 \text{ atm}$$

$$\pi_{\text{soil}} = \alpha \frac{n}{V} R T = (2)(0.1)(0.082)(293) = 4.8 \text{ atm}$$

$$\psi_{\pi} = -\pi = -4.8 \text{ atm}$$

$$\psi_{\text{soil}} = \psi_m + \psi_{\pi}$$

$$\psi_{\text{soil}} = -4 - 4.8 = -8.8 \text{ atm}$$

∴ ψ_{soil} أكثر من ψ_{cell} وبذلك يستطيع النبات امتصاص الماء حتى يصبح ψ

cell يعادل ψ_{soil} أو -8.8 atm وتتفخ الخلايا ويزداد ضغطها الانتفاخي كالاتي:

$$\psi_{\text{cell}} = p - \pi$$

$$-8.8 = P - \pi$$

$$\therefore P = 12 - 8.8 = 3.2 \text{ atm}$$

مثال (٢-١٧):

إذا كانت الخلية A ذات ضغط انتفاخي يقدر بـ 5 atm تحتوي على 1 سم^3 من 0.001M كلوكوز والخلية B ذات ضغط انتفاخي يقدر بـ 5 atm وتحتوي على 1 سم^3 من 0.001M سكروز أصبحنا في حالة تماس وكانت درجة الحرارة صفر منوي ففي أي اتجاه يتحرك الماء؟

الحل:

١- نحسب الضغط الأزموزي المتساوي لكل من الخليتين

$$\pi = \alpha \frac{n}{V} R T$$

$$1 \text{ cm}^3 = 0.001 \text{ liter}$$

$$\pi = (1) \frac{0.001}{0.001} (0.082) (273)$$

$$\pi = 22.4 \text{ atm}$$

٢- نحسب جهد الماء للخليتين

$$\psi_{\text{cell}_A} = P - \pi$$

$$= 5 - 22.4 = -17.4 \text{ atm}$$

$$\psi_{\text{cell}_B} = 5 - 22.4 = -17.4 \text{ atm}$$

أي أن جهد الماء متساوي ولا يتحرك الماء من الناحية النظرية إذا افترضنا أن محلولي السكروز والكلوكوز يسلكان سلوك المحاليل المثالية ideal solution فيكون الضغط الأزموزي للخليتين متشابهة وكذا جهد الماء ولكن من الناحية العملية أن السكروز

•-----•

ذو الوزن الجزيئي الأكثر سوف يخفض الضغط البخاري للمحلول أكثر من الكلوكوز ولهذا يكون الضغط الأزموزي له أكثر للكلوكوز وبالتالي جهد الماء أقل من الخلية الحاوية على الكلوكوز وبعبارة أخرى يتحرك الماء من الخلية الحاوية على الكلوكوز إلى الخلية الحاوية على السكروز.



الأسئلة

(١-٢) استعملت طريقة البلازما البدائية لتقدير الضغط الأزموزي للعصير الخلوي في الخلية الحية. وكانت الخلية المبلزمة بدائياً **Incipient Plasmolysis** متوازنة مع محلول السكر الذي ضغطه الأزموزي يعادل **10 ضغط جوي atm**. أحسب الضغط الأزموزي وجهد الماء والضغط الانتفاخي للخلية المتوازنة مع المحلول.

(٢-٢) عند إضافة غرام واحد من سكر الكلوز إلى **1000** غرام ماء مقطر. أحسب مقدار التغير في درجة الانجماد بسبب إضافة السكر.

(٣-٢) عند إضافة غرامين من السكر إلى **2000** غرام من الماء المقطر. أحسب مقدار التغير في درجة الانجماد بسبب إضافة السكر.

(٤-٢) افترض وعاء قصبي (خشبى) في الجذر وبلاسم خلية برنكيميية وقد اعطيت القيم المذكورة أدناه.

املا الفراغات الآتية مفترضا وجود حالة التوازن.

الخلية البرنكيميية

الوعاء القسبي

Parenchyma Cell

Xylem Vessel

$\psi = \dots\dots\dots$

- 4 atm

P = \dots\dots\dots

\dots\dots\dots

$\pi = 10 \text{ atm}$

1 atm

(٥-٢) اعطي محلول سكر كلوز (**0.1M**) بدرجة حرارة **20** م°. أحسب قيمة **e** لهذا

المحلول علما بان قيمة **e** بدرجة حرارة **20** م° هي **17.54 mm Hg**.

(٦-٢) محلول قيمة **e** له بدرجة حرارة **20** م° هي **17.51** مليمتري زئبق وقيمة **e** له

بنفس الدرجة الحرارية تعادل **17.54** مليمتري زئبق. أحسب الضغط الأزموزي

والضغط الانتفاخي وجهد الماء لهذا المحلول.

(٧-٢) خلايا **A, B, C** ذات ضغوط أزموزية **6, 8, 3** ضغط جوي على التوالي. وضع جزء من الخلية **C** فقط في محلول ضغطه الأزموزي **2** ضغط جوي. وإن الخليتين **A** و **B** تلامسان الخلية **C** ولم يحدث تبخر الماء من الخلايا. أحسب قيم الضغوط الأزموزية والانتفاخية وجهد الماء للخلايا بعد حصول التوازن.

(٨-٢) اعطي محلول جهده المائي يعادل **22.4 atm** - وأن α للمحلول تعادل الواحد. أحسب درجة حرارة ذلك المحلول.

(٩-٢) من المعلوم أن الضغط الأزموزي للمحلول يتعلّق بدرجة الحرارة لغاية **35**°م فاذا كان الضغط الأزموزي للمحلول هو **10** ضغط جوي في درجة الصفر المئوي فما هي قيمة الضغط الأزموزي للمحلول في درجة حرارة **25**°م.

(١٠-٢) لحسب جهد الماء لمحلول **9** % سكر الككوز في درجة حرارة الصفر المطلق.

(١١-٢) خلية غير منتفخة عصيرها الخلوي يسبب انخفاضا في درجة الانجماد بمقدار **0.93**°م وضعت هذه الخلية في لترين من الماء المذاب فيه **11.1** غم كلوريد الكالسيوم في درجة **20**°م. بين حركة اتجاه الماء واحسب قيم π, ψ, DPD, P لكل من الخلية والمحلول بعد حصول التوازن بينهما.

(١٢-٢) خلية عصيرها الخلوي يسبب انخفاضا في درجة الانجماد بمقدار **0.93**°م وضغطها الانتفاخي يعادل ضغط **6.2** ضغط جوي. وضعت في محلول **0.2 M** كلوريد الكالسيوم في درجة الصفر المئوي. احسب جهد الماء والضغط الأزموزي والضغط الانتفاخي لخلية بعد توازنها مع المحلول.

(١٣-٢) خلية غير ممتلئة ضغطها الأزموزي يعادل **10** ضغط جوي وضعت في محلول **0.1M** كلوريد الصوديوم في درجة الصفر المئوي. أحسب جهد الماء والضغط الانتفاخي للخلية بعد حصول التوازن.

(١٤-٢) خلية غير منتفخة عصيرها الخلوي يسبب انخفاضا في درجة الانجماد بمقدار

0.93 م°. وضعت هذه الخلية في ثلاثة لترات من الماء المقطر المذاب فيه **11.1**

غم من كلوريد الكالسيوم اللامائي في درجة حرارة **20 م°.**

اسحب ما يأتي:

1. قيم كل من π ، ψ ، P ، DPD للخلية والمحلول بعد التوازن.

2. اتجاه حركة الماء.

3. افرض أن الخلية بعد التوازن قد وضعت في محلول مركز جدا وقل حجمها بمقدار **20 %**. احسب الضغط الأزموزي للخلية بعد البلازمة.

(15-2) خلية غير متنتخة ضغطها الأزموزي يعادل **4** ضغط جوي وضعت في محلول مكون من إذابة **5.85** غم كلوريد الصوديوم في لتر ماء مقطر في درجة الصفر المئوي. احسب جهد الماء والضغط الأزموزي والانتفاخي للخلية بعد حصول التوازن.

(16-2) خلية غير منتخخة عصيرها الخلوي يسبب انخفاضا في درجة الانجماد بمقدار **0.93 م°** وضعت في لترين من الماء المقطر المذاب فيه **68.4** غم سكروروز. بين حركة الماء واحسب قيمة ψ ، π ، DPD ، P لكل من الخلية والمحلول بعد حصول التوازن بينهما في درجة حرارة **20 م°**.

(17-2) لنفرض وجود خليتين نباتيتين أ، ب متجاورتين ويمكن للماء أن ينتشر بينهما. وكان الضغط الأزموزي للخلية أ هو **14** ضغط جوي وضغطهما الانتفاخي **7** ضغط جوي. أما الخلية ب فكان ضغطها الأزموزي **11** ضغط جوي وضغطهما الانتفاخي **3** ضغط جوي. أي الخليتين تكتسب الماء من الأخرى ولماذا؟

(18-2) خليتان نباتيتان أ، ب متماستان وهما في حالة انقباض. قيمة π لكل منهما **10** ضغط جوي، لنفرض أن الخلية ب قد وضعت فقط بتماس مع لتر من الماء المقطر المذاب فيه **68.4** غم سكروروز احسب قيمة ψ ، DPD ، P للخليتين بعد حصول التوازن بينهما وبين المحلول في درجة حرارة **20 م°**.

(٢-١٩) خليتان نباتيان متجاورتان، الأولى قيمة P و π لها هي (-5 atm) و (5 atm) على التوالي. بينما الخلية الثانية كانت غير منتفخة وقيمة π لها (10 atm) بين حركة اتجاه الماء ولحسب قيم P, ψ, DPD للخليتين بعد التوازن.

(٢-٢٠) لنفرض أن شعيرة جذرية لنبات ذات ضغط انتفاخي بمقدار 8.2 ضغط جوي وعصيرها الخلوي بسبب انخفاضاً في درجة الانجماد بمقدار 0.93 م° وكانت موجودة في محلول التربة ذي التركيز $(0.1M)$ ودرجة الحرارة 27 م°. فهل أن الشعيرة الجذرية تمتص الماء أو تفقده ولماذا؟

(٢-٢١) لنفرض أن شعيرة جذرية ذات ضغط انتفاخي بمقدار 5 ضغط جوي وعصيرها الخلوي بسبب انخفاضاً في درجة الانجماد بمقدار 0.93 م° وكانت موجودة في تربة جهدها المائي يعادل (-6 atm) . هل يمكن لهذه الشعيرة الجذرية أن تمتص الماء أو تفقده ولماذا؟

(٢-٢٢) خليتان نباتيتان أ، ب موضوعتان في محلولين أ، ب على التوالي وهذان المحلولان مفصولان بغشاء نصف ناضج. الخلية أ ذات الضغط الانتفاخي المعادل 10.6 ضغط جوي وعصيرها الخلوي بسبب انخفاضاً في درجة الانجماد بمقدار 0.465 م° وموضوعة في المحلول أ المذاب فيه 11.7 غم ملح الطعام في لترين من الماء المقطر بدرجة الصفر المنوي. أما الخلية ب فإن ضغطها الانتفاخي 4 ضغط جوي وضغطها الأزموزي 10 ضغط جوي ووضعت في محلول ب المكون من $(0.2M)$ سكر الكلكوز في درجة الصفر المنوي. أحسب قيم كل من P, π, DPD, ψ للخليتين والمحلولين بعد التوازن.

(٢-٢٣) خلية غير منتفخة عصيرها الخلوي بسبب انخفاضاً في درجة الانجماد بمقدار 0.93 م° وضعت هذه الخلية في ثلاثة لترات من الماء المقطر المذاب فيه 13.2 غم كبريتات الأمونيوم في درجة حرارة 20 م°. أحسب ما يأتي:

أ. قيم من P, ψ, DPD للخلية والمحلول بعد التوازن.

ب. اتجاه حركة الماء.

جـ. افترض أن الخلية بعد التوازن قد وضعت في محلول مركز جدا وقل حجم الخلية بمقدار 20 %. أحسب الضغط الأزموزي للخلية بعد البلزمة.

(٢٤-٢) محلول ملح الطعام NaCl تركيزه 1 مول (1M) حضر في درجة حرارة 27 °م.

أ. ماهو جهده الأزموزي ؟

ب. ماهي درجة انجماده ؟

(٢٥-٢) غشاء ببيئة كيس مغلق مليء كاملا بمحلول ضغطه الأزموزي 27 atm ثم غمس في محلول ضغطه الأزموزي 21 atm. افترض أن الغشاء منفذ للماء فقط. احسب الجهد المائي، الضغط الأزموزي والضغط الانتفاخي للمحلول الداخلي عند التوازن.

(٢٦-٢) الخلية ذات ضغط أزموزي قدره 15 atm وغمست في محلول ضغطه الأزموزي 10 atm بينما الخلية ب تمتلك ضغط أزموزي 8 atm وغمست في محلول ضغطه الأزموزي 6 atm تركت كل من الخليتين للوصول إلى حالة التوازن في المحلول الذي غمست فيه ثم رفعتا من المحلول وتم التصاقهما ببعض. افترض عدم فقدهما للماء بالتبخر. في أي اتجاه ينتشر الماء ولماذا ؟

(٢٧-٢) لو أن NH_4Cl قد حقن مباشرة إلى الخلية النباتية فأن العصير الخلوي يصبح أكثر حامضية بينما في حالة غمس الخلية النباتية فسي محلول NH_4Cl يصبح العصير الخلوي أكثر قاعدية. علل ذلك.

(٢٨-٢) سلسلة من الخلايا كل منها يمتلك ضغط أزموزي قدره 10 atm وضعت بحيث غمست الخلية الطرفية في جهة معينة في محلول ضغطه الأزموزي 10 atm بينما الخلية الطرفية في الجهة الأخرى غمست في محلول ضغطه الأزموزي 8 atm. إن حجم المحلولين كبير بالنسبة لحجم الخلايا ومنع التبخر. هل يتحرك الماء ؟

(٢٩-٢) خلية غير منتفخة ضغطها الأزموزي 12 atm تبخر الماء منها حتى انكمش

الجدار الخلوي للداخل لدرجة أن الجهد المائي للخلية قد نقص بمقدار 4 atm - .
ما هو الجهد المائي والضغط الأزموزي والانتفاخي للخلية بعد تلك الحالة.

(٢-٣٠) خلايا أ، ب، ج، لها ضغط أزموزي 5 atm , 11 atm , 7 atm على التوالي. جزء من الخلية السفلية ج غمس في محلول ضغطه الأزموزي 3 atm وكانت للخلايا الباقية جميعها بعيدة عن الماء الذي كان حجمه كبير بالنسبة للخلايا وافرض أن التبخر قد منع. ما هو الضغط الأزموزي والانتفاخي وجهد الماء لكل خلية بعد التوازن.

(٢-٣١) لو غمست جميع الخلايا الواردة في السوائل (٢-٣٠) في المحلول. ما هو الجهد المائي والضغط الأزموزي والانتفاخي لكل خلية بعد التوازن.

(٢-٣٢) خلية ضغطها الانتفاخي 8 atm وضغطها الأزموزي 16 atm وضعت في بيكر مملوء بالماء المقطر. ما هو جهد الماء في الخلية والبيكر في البداية. في أي اتجاه يتحرك الماء وفي حالة التوازن ما قيم مكونات جهد الماء في الخلايا والبيكر ؟
(٢-٣٣) إذا وضعت الخلية في السؤال المرقم (٢-٣٢) في بيكر حاوي على محلول ضغطه الأزموزي 7 atm ففي أي اتجاه يتحرك الماء ثم في حالة التوازن ما قيم مكونات جهد الماء في الخلايا والبيكر ؟

(٢-٣٤) خلية أ تملك ضغط أزموزي يقدر بـ 20 atm وضغط انتفاخي 6 atm وقد وضعت هذه الخلية بصورة تماسية مع الخلية ب ذات الضغط الأزموزي 16 atm والضغط الانتفاخي 12 atm . ففي أي اتجاه يتحرك الماء وما هي مكونات جهد الماء للخليتين بعد التوازن.

(٢-٣٥) افرض أن جنور نباتية مزروعة في تربة تمتلك جهد مئري ψ_m وجهد أزموزيا ψ_p بما يقارب 1 atm - وان الجنور ذات ضغط أزموزي 10 atm وضغط انتفاخي 7 atm فإذا أصبحت الجنور متوازنة مع التربة فما هي مكونات جهد الماء للجانبين في حالة التوازن. ولنفرض بعد التوازن أن التربة قد سقيت بمحلول ملحي وأصبح جهد الماء فيها 5 atm - فما هي مكونات جهد الماء للجنور في الحالة الجديدة.



الفصل الثالث

Chapter Three

حسابات النقل الفيزيائي والبايولوجي

Physical and Biological Transport Calculations

المقدمة

أن عملية نقل الماء أو الأيونات أو الاثنين معا بين خارج الخلايا وداخلها أو بين مختلف اجزاء النبات تعتمد على العمليات الفيزيائية أو الحيوية (البايولوجية) أو الاثنين معا. وقد يصل النقل في النهاية إلى حالة التوازن **Equilibrium** كما يحدث في الفراغ الحر من الخلايا **Free Space** كما سنرى ذلك.

النقل الفيزيائي **Physical Transport**

يحدث النقل الفيزيائي بين الأنظمة أو الأجزاء ذات المكونات المتعددة حتى يحدث التوازن الفيزيائي. وقد يحدث النقل الفيزيائي استجابة لظواهر عدة منها:

١- الأزموزية **Osmosis**

من المعلوم أن ظاهرة الأزموزية هي جزء من خواص المحاليل المسماة **Colligative Properties** التي تشمل حدوث الضغط الأزموزي للمحلول بوجود المذاب وانخفاض الضغط البخاري للمحلول مقارنة بالضغط البخاري للماء المقطر وارتفاع درجة الغليان للمحلول مقارنة بدرجة الغليان للماء المقطر فضلا عن انخفاض درجة الانجماد للمحلول مقارنة بدرجة الانجماد للماء المقطر.

أن أبسط حالات الأزموزية هي انفصال المذيب النقي عن المحلول (المذيب + المذاب) بغشاء نصف ناضح يسمح بمرور المذيب فقط خلاله (شكل رقم ٢-٢). ولكي ندرك الضغط الأزموزي للمحلول يجب ان نستعرض الطاقة الحرة **Free Energy** لمكونات المحلول وهذه الطاقة لا تعتمد على درجة الحرارة والضغط فحسب بل على تركيب المحلول.

ولنفرض أن المحلول كان مخففا ويحتوي على المذيب **A** والمذاب **B**. وبعبارة أخرى أن النقل يرتبط أساسا بفرق الطاقة الحرة بين المذيب في المحلول والمذيب النقي.

$$G_{A \text{ Solution}} - G_{A \text{ Pure Solvent}} = RT \ln \frac{P_{A \text{ Solution}}}{P_{A \text{ Pure Splent}}} \quad \dots(1-3)$$

حيث أن G_A هي الطاقة الحرة **Free Enrgy**.

وان P_A هو الضغط البخاري.

وان R هو معامل الغاز الثابت.

وان T هي درجة الحرارة المطلقة.

وان \ln هو اللوغاريتم الطبيعي.

وعند الكلام عن خواص المذيب فالمقصود بالمذيب النقي هو الحالة القياسية وتوضع للحالة القياسية علامة $(^\circ)$. أي أن المعادلة (٣-١) تكتب كالاتي:

$$G_A - G_A^\circ = RT \ln \frac{P_A}{P_A^\circ} \quad \dots(٢-٣)$$

ومما يذكر انه قد يستعمل قانون رؤولت للتعويض عن الضغط البخاري بمصطلح التركيز ومن المعلوم ان قانون رؤولت يتضمن الآتي:

$$P_A = X_A \times P_A^\circ \quad \dots(٣-٣)$$

حيث ان P_A هو الضغط البخاري للمحلول.

وان P_A° هو الضغط البخاري للمذيب النقي.

وان X_A هو الكسر المولي للمذيب **Mole Fraction of Solvent**.

وبتحويل المعادلة المرقمة (٣-٣) يحدث الآتي:

$$X_A = \frac{P_A}{P_A^\circ} \quad \dots(٤-٣)$$

وفي التعويض في المعادلة المرقمة (٢-٣) يتكون الآتي:

$$G_A - G_A^\circ = RT \ln X_A \quad \dots(٥-٣)$$

ان ذلك يعني ان الطاقة الحرة للمحلول تقل بقلة الكسر المولي للمذيب X_A (أي عندما يضاف المذاب). هذا ويحتسب الكسر المولي للمذيب كالاتي:

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad \dots(6-3)$$

حيث ان n_A هو عدد مولات المذيب.

وان n_B هو عدد مولات المذاب.

ومما يذكر أنه يمكن تحويل المعادلة (6-3) إلى ما يأتي:

$$GA = GA^\circ + RT \ln X_A \quad \dots(7-3)$$

وبالاستعاضة في المعادلة (6-3) ينتج الآتي:

$$GA = GA^\circ + RT \ln \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad \dots(8-3)$$

أن التغير في الطاقة الحرة للمذيب لكل مول من المذاب المضاف عندما تثبت درجة الحرارة وكمية المذيب بالطاقة الكيماوية (Chemical Potential) ويرمز له

$$\left(\frac{\partial GA}{\partial n_B} \right)_{T, n_A}$$

التي تشق كالاتي:

$$\left(\frac{\partial GA}{\partial n_B} \right)_{T, n_A} = RT \frac{\partial \left(\ln \frac{n_A}{n + n} \right)}{\partial n_B} \quad \dots(9-3)$$

وتحور المعادلة (9-3) إلى ما يأتي:

$$\left(\frac{\partial GA}{\partial n_B} \right)_{T, n_A} = RT \frac{\partial}{\partial n_B} [\ln n_A - \ln(n_A + n_B)] \quad \dots(10-3)$$

ويمكن أن تحور المعادلة (10-3) إلى ما يأتي:

$$\left(\frac{\partial GA}{\partial n_B} \right)_{T, n_A} = -RT \frac{\partial}{\partial n_B} [\ln(n_A + n_B)] \quad \dots(11-3)$$

كما يمكن تحويل المعادلة (١١-٣) إلى ما يأتي:

$$\left(\frac{\partial GA}{\partial n_B} \right)_{T, n_A} = \frac{-RT}{n_A + n_B} \quad \dots(12-3)$$

ومن المعلوم في الرياضيات أن

$$d \ln x = \frac{dx}{x} \quad \dots(13-3)$$

أي أن

$$d GA = \frac{RT}{n_A + n_B} dn_B \quad \dots(14-3)$$

وبعبارة أخرى أن الطاقة الحرة للمذيب تعتمد على عدد مولات المذاب. وعندما تعتمد الطاقة على درجة الحرارة والضغط إضافة للمذاب يحدث الآتي:

$$dGA = V_A dP - S_A dT - \frac{RT}{n_A + n_B} dn_B \quad \dots(15-3)$$

حيث أن V_A هو حجم المذيب.

وأن dP هو التغير في الضغط.

وأن S_A هي العشوائية Entropy للمذيب.

وأن dT هو التغير في درجة الحرارة المطلقة. ومن الجدير ذكره أنه عندما يفصل المحلول عن المذيب النقي بغشاء نصف ناضج ينشأ عن ذلك ضغطاً ازموزياً في المحلول نتيجة زيادة الطاقة الحرة للمذيب النقي ودخول قسم من المذيب النقي إلى المحلول. إلا أنه في حالة حدوث التوازن وثبوت درجة الحرارة فإن العامل $-S_A dT$ سوف يحذف وتصبح المعادلة (١٥-٣) كالآتي:

$$0 = V_A dP - \frac{RT}{n_A + n_B} dn_B \quad \dots(16-3)$$

وتحور المعادلة (١٦-٣) إلى ما يأتي:

$$V_A dP = \frac{RT}{n_A + n_B} dn_B \quad \dots(17-3)$$

وعندما يؤخذ تكامل المعادلة (17-3) عند إضافة الضغط عندما تضاف مولات المذاب وفارضين أن مولات المذاب n_B قليلة مقارنة بمولات المذيب n_A . أي أن مولات المذيب n_A تبقى ثابتة كما أن $n_A + n_B$ تبقى كذلك هي الأخرى ثابتة كما يمكن افتراض بقاء حجم المذيب ثابتًا ليحدث الآتي:

$$V_A \int_{P_{\text{Solvent}}}^{P_{\text{Solution}}} dP = \frac{RT}{n_A + n_B} \int_0^{n_B} dn_B \quad \dots(18-3)$$

وتحور المعادلة (18-3) إلى ما يأتي:

$$V_A (P_{\text{solution}} - P_{\text{Solvent}}) = \frac{n_B}{n_A + n_B} RT \quad \dots(19-3)$$

أو

$$V_A \pi = X_B RT \quad \dots(20-3)$$

حيث أن V_A هو حجم المذيب باللتر.

وأن π هو الضغط الازموزي للمحلول بالضغط الجوي.

وأن X_B هو عدد مولات المذاب.

وأن R هو معامل الغاز الثابت.

وأن T هي درجة الحرارة المطلقة.

وعندما تدخل مولات المذاب في المعادلة (20-3) يحدث الآتي:

$$n_A V_A \pi = n_A X_B RT \quad \dots(21-3)$$

وأن هذه المعادلة (21-3) تشبه المعادلة الآتية:

$$n_A V_A \pi = n_A \left(\frac{n_B}{n_A + i n_B} \right) RT \quad \dots(22-3)$$

وقد تشبه المعادلة (٢٢-٣) المعادلة الآتية:

$$n_A V_A \cong n_B RT \quad \dots(٢٣-٣)$$

وعندما يدخل العامل V ليمثل الحد $n_A V_A$ أي حجم الحاوي على المذاب n_B تصبح المعادلة (٢٣-٣) كالآتي:

$$\pi V = n_B RT \quad \dots(٢٤-٣)$$

ويمكن ترتيب المعادلة (٢٤-٣) إلى ما يأتي:

$$\pi = \frac{n}{V} RT \quad \dots(٢٥-٣)$$

لأن هذه المعادلة تصح في حالة كون المذاب مادة غير متأيئة. أما إذا كانت للمواد لذائبة متأيئة عندئذ تدخل نسبة التحلل أو التأيين (α) وتصبح المعادلة (٢٥-٣) كالآتي:

$$\pi = \alpha \frac{n}{V} RT \quad \dots(٢٦-٣)$$

أي أن الضغط الأزموزي للمحلول يعتمد على عدد مولات المذاب ونسبة تأين المذاب وحجم المحلول ودرجة حرارة المحلول ضمن الحدود الفسيولوجية. أما نقل الماء عبر الخلايا فلا يعتمد على الضغط الأزموزي للعصير الخلوي فحسب بل على جهد الماء **Water Potential** بين جانبي الغشاء الخلوي.

وكما ذكر مسبقاً أن جهد الماء يتعلق بالضغط الأزموزي والضغط الانتفاخي (معادلة ٢-١٣) كالآتي:

$$\psi = P - \pi$$

ولأن الماء دائماً ينتقل من الجهة ذات الجهد المائي العالي إلى الجهة ذات الجهد المائي الواطيء حتى يحدث التوازن.

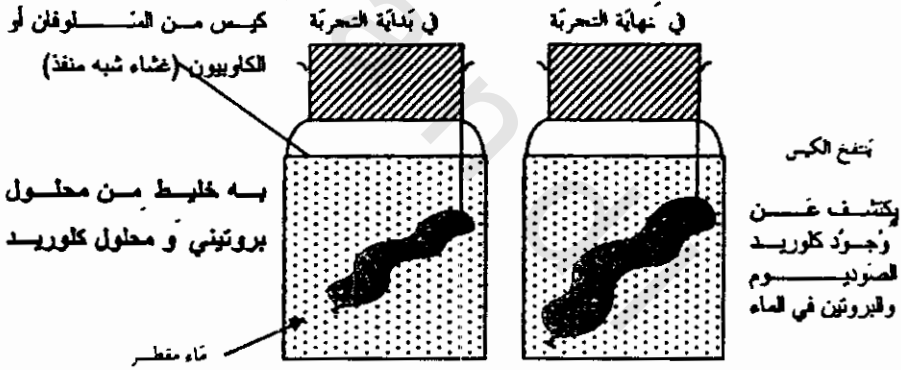
٢- الديليسة Dialysis

عندما تتعدد الذائبات يحدث التوازن بين مختلف المكونات عندما يسمح الغشاء شبيه

المنفذ لنفوذ بعض الذائبات.

وعملية الديليسة **Dialysis** هي إحدى العمليات التي تزال بواسطتها بعض الأيونات الصغيرة من المحلول الحاوي على البروتينات والأملاح أو يدرس فيها التوازن بين مختلف الذائبات (شكل رقم ٣-١) حيث تجرى بوضع المحلول البروتيني في كيس غشائي (مثل السيلوفان) في الماء المقطرون للغشاء يسمح بمرور بعض الأيونات الصغيرة إلى الماء المقطر الجاري كما يمكن إجراء الديليسة بحدوث التوازن بين الأيونات في محلول البروتين والأيونات خارج الكيس الغشائي.

وفي الديليسة **Dialysis** فإن محصلة نقل بعض أنواع الأيونات التي تستطيع اختراق الغشاء تستمر حتى يحدث التوازن. وفي هذه الحالة تتوازن الطاقة الحرة لمكونات الجانبين.



شكل رقم (٣-١): عملية الديليسة Dialysis تجري لازالة الأيونات الصغيرة من محلول البروتين أو لدراسة التوازن بين المحلول البروتيني والمحلول المنظم.

أي أن:

$$G_B \text{ left} = G_B \text{ right}$$

$$\dots(٣-٢٧)$$

حيث أن **B** تمثل الأيونات على جانبي الغشاء.

وأن **G** هي الطاقة الحرة.

وإذا افترضنا أن درجة الحرارة والضغط ثابتين ومتشابهين خلال النظام فإن الطاقة الحرة ستعادل ما يأتي:

$$G^{\circ}_B \text{ left} + RT \ln a_B \text{ left} = G^{\circ}_B \text{ right} + RT \ln a_B \text{ right} \quad (28-3)$$

حيث أن a تمثل فعالية الأيونات.

وفي حالة الظروف القياسية للطاقة الحرة للأيونات B فإن المعادلة (28-3) تصبح في حالة التوازن الأتي:

$$a_B \text{ left} = a_B \text{ right} \quad \dots (29-3)$$

ولكن الفعالية a تعادل الأتي:

$$a = \gamma c \quad \dots (30-3)$$

حيث أن γ هو معامل الفعالية.

وأن C هو التركيز.

وعند الاستعاضة في المعادلة (30-3) تصبح المعادلة (29-3) كالآتي:

$$\gamma_B \text{ left} C_B \text{ left} = \gamma_B \text{ right} C_B \text{ right} \quad \dots (31-3)$$

وفي الحالات المبسطة فإن معامل الفعالية γ للذائبات على جانبي الغشاء سيكون متساوي. أي أن:

$$C_B \text{ left} = C_B \text{ right} \quad \dots (32-3)$$

أي أنه في حالة التوازن فإن تركيز الذائبات B سيتعادل على جانبي الغشاء.

وفي الديليسة **Dialysis** ظهر أن أحد المحاليل على جانبي معين من الغشاء قد يحتوي على بعض المواد التي لا يستطيع اختراق الغشاء ولهذا فإن الذائبات التي تستطيع اختراق الغشاء سوف تتأثر بهذه المواد غير المارة من جهة معينة من الغشاء دون الجهة الأخرى.

وهذا ما يحدث في دراسات الديليسة **Dialysis** للجزيئات العملاقة **Macromolecules** كالبروتينات التي تعرقل توازن التركيز بعدة طرق منها:

١- أن فرضية تعادل معامل الفعالية (γ) للذائبات B في جانبي الغشاء قد لا تكون صحيحة لهذا يجب العمل بالمعادلة (٢-١٣) أو المعادلة (٣-٢٨) وليس بالمعادلة (٣-٢٩).

٢- أن الجزيئات العملاقة غير المارة بالغشاء قد ترتبط بالذائبات B لدرجة أن تركيز الذائبات الحرة B يختلف عن مجموع تركيز الذائبات B. ولنفرض أن الجهة اليمنى تحتوي على الأيونات غير العملاقة المارة التي ترتبط بالذائبات المارة B لهذا يكون تركيز الأيونات الكلية C_B في الجهة اليسرى يعادل:

$$C_B \text{ Total} = C_B \text{ Free} \quad \dots(٣٣-٣)$$

ولكن تركيز الأيونات في الجهة اليسرى سيعادل:

$$C_B \text{ Total} = C_B \text{ Free} + C_B \text{ Bound} \quad \dots(٣٤-٣)$$

أما تركيز الأيونات غير المرتبطة (الحرة) العائدة إلى B في جهتي الغشاء سوف يعادل الآتي:

$$C_B \text{ left total} = C_B \text{ right total} - C_B \text{ right bound} \quad \dots(٣٥-٣)$$

ومما يذكر أن قياس تركيز الأيونات الكلية في الجهة اليمنى واليسوى ($C_B \text{ right total}$ و $C_B \text{ left total}$) سيعطي نسبة الأيونات المرتبطة من (B) وستفيد هذه في دراسة البروتينات المرتبطة.

٣- النقل الفيزيائي باتزان دونان **Donnan Equilibrium**. لقد درست حالة الجزيئات العملاقة في جهة معينة من الغشاء ومرور الأيونات الصغيرة للذائبات أو المذيب خلال الغشاء. وفي خلايا فان محصلة النقل للأيونات الصغيرة قد تتأثر بالجزيئات العملاقة الحاملة للشحنات. وهذه الشحنات في الجزيئات العملاقة (البروتينات والأحماض النووية) قد تأتي من ارتباط المغنيسيوم (Mg^{+2}) أو الفوسفات $H_2PO_4^{-1}$ لهذه الجزيئات العملاقة.

ولنفرض أن بعض الأيونات السالبة كالبروتينات قد تثبت في الخلية وعند انتشار اعداد متكافئة من أيونات سالبة وموجبة إلى داخل الخلية عبر غشائها يكون توزيع الأيونات على جانبي الغشاء غير متساوي (شكل رقم ٣-٢).

لذلك تمر أيونات موجبة إضافية لمعادلة الأيونات السالبة المثبتة في الخلية مما يؤدي إلى كون تركيز الأيونات الموجبة داخل الخلية أكثر من خارجها أي حدوث تجمع

الانتفاخي 7 ضغط جوي. أما الخلية ب فكان ضغطها الأزموزي 11 ضغط جوي وضغطهما الانتفاخي 3 ضغط جوي. أي الخليتين تكتسب الماء من الأخرى ولماذا ؟

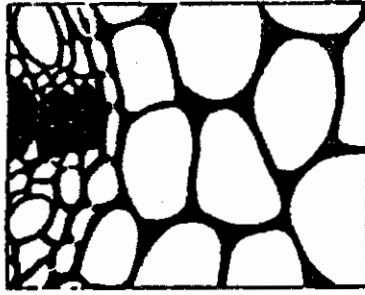
(٢-١٨) خليتان نباتيتان أ، ب متماستان وهما في حالة انقباض. قيمة π لكل منهما 10 ضغط جوي، لنفرض أن الخلية ب قد وضعت فقط بتماس مع لتر من الماء المقطر المذاب فيه 68.4 غم سكرورز احسب قيمة ψ ، DPD، P للخليتين بعد حصول التوازن بينهما وبين المحلول في درجة حرارة 20 م°.

(٢-١٩) خليتان نباتيتان متجلورتان، الأولى قيمة P و π لها هي (- 5 atm) و (5 atm) على التوالي. بينما للخلية الثانية كانت غير منتفخة وقيمة π لها (10 atm). بين حركة اتجاه الماء واحسب قيم ψ , P, DPD للخليتين بعد التوازن.

(٢-٢٠) لنفرض أن شعيرة جذرية لنبات ذات ضغط انتفاخي بمقدار 8.2 ضغط جوي وعصيرها الخلوي يسبب انخفاضاً في درجة الانجماد بمقدار 0.93 م° وكانت موجودة في محلول للتربة ذي التركيز (0.1M) ودرجة الحرارة 27 م°. فهل للشعيرة الجذرية تمتص الماء أو تفقده ولماذا ؟

(٢-٢١) لنفرض أن شعيرة جذرية ذات ضغط انتفاخي بمقدار 5 ضغط جوي وعصيرها الخلوي يسبب انخفاضاً في درجة الانجماد بمقدار 0.93 م° وكانت موجودة في تربة جهدها المائي يعادل (- 6 atm). هل يمكن لهذه الشعيرة الجذرية أن تمتص الماء أو تفقده ولماذا ؟

(٢-٢٢) خليتان نباتيتان أ، ب موضوعتان في محلولين أ، ب على التوالي وهذان المحلولان موصولان بغشاء نصف ناضج. الخلية أ ذات الضغط الانتفاخي للمعادل 10.6 ضغط جوي وعصيرها الخلوي يسبب انخفاضاً في درجة الانجماد بمقدار 0.465 م° وموضوعة في المحلول أ المذاب فيه 11.7 غم ملح



شكل رقم (٣-٤): توضيح للفراغ الحر (الاسود اللون). عن: Salisbury and Ross 1969.

$$F_s = \frac{A}{C} \quad \dots(٣٦-٣)$$

حيث ان F_s هو الفراغ الحر بوحدة سم^٣/غم.

وان A هو تركيز الأيونات أو الذائبات المنتشرة.

بوحدة Micromole/ gram أو mole/ gram .

وان C هو تركيز المحلول الخارجي المحيط بالخلايا بعد التوازن بوحدة Micromole/

cm^3 أو mole/ liter . وإذا اردنا التعبير عن حجم الفراغ (بالنسبة المئوية) نسبة إلى

مجموع جسم النسيج فيطلق عليه بمصطلح الفراغ الحر الظاهري **Apparent Free**

Space (أو $A. F_s$) الذي يساوي:

$$A. F_s = \frac{(100) (F_s)}{V_t} \quad \dots(٣٧-٣)$$

حيث ان $A. F_s$ هو الفراغ الحر الظاهري بالنسبة المئوية.

وأن F_s هو الفراغ الحر.

وان V_t هو الحجم الكلي للنسيج بوحدة cm^3 أو liter .

وعند التعويض من المعادلة (٣٦-٣) تصبح المعادلة

$$A. F_s = \frac{(100) (A)}{(V_t) (C)} \quad \dots(٣٨-٣)$$

ويذكر ان أكثرية الدراسات تشير إلى أن حجم الفراغ الحر الظاهري يقارب 7-10% من

حجم النسيج.

مثال (١-٣)

وضع 10 سم^٣ من نسيج البطاطا في 100 سم^٣ من محلول الكبريتات ذات التركيز (0.2014 M) وبعد حدوث التوازن وجد ان تركيز محلول الكبريتات الخارجى يعادل (0.2000 M). احسب الفراغ الحر الظاهري (A. Fs).

الحل

ما يحتويه النسيج من الكبريتات يعادل الآتى:

$$0.2014 - 0.2000 = 0.0014 \text{mole/ } 10\text{cm}^3 \text{ نسيج}$$

$$0.0014 - 10 = 0.00014 \text{mole/ } 1\text{cm}^3 \text{ نسيج}$$

$$= 0.00014 \text{mole/ gram} \text{ نسيج}$$

أما وزن الكبريتات فيحتسب من القانون الآتى:

$$\text{Weight} = \text{Molecular Weight} \times \text{Moles} \quad \dots(٣٩-٣)$$

(gram)

$$\text{Weight} = 96 \times 0.00014 = 0.0134 \text{ gram}$$

نفرض ان الكبريتات المنتشرة إلى الفراغ الحر هي متوازنة مع المحلول الخارجى أي أن:

$$0.00014 \text{mole/ gram} = A$$

$$\frac{0.2}{1000} = 0.0002 \text{ mole / cm}^3 = 0.2 \text{ mole/liter} = c$$

$$0.01 \text{ liter} = 10 \text{ cm}^3 = V_t$$

وبتطبيق المعادلة (٣٨-٣) ينتج الآتى:

$$A.Fs = \frac{(100)(0.00014)}{(0.01)(0.2)}$$

$$A.Fs = \frac{0.014}{0.002} = 7.0 \%$$

مثال (٢-٣)

وضع نسيج نباتي في محلول تركيزه الخارجى بعد التوازن Micromole/ ml

0.025 وكان الفراغ الحر يعادل 10 سم^٣ / غم نسيج نباتي.

احسب تركيز الأيونات المنتشرة وتركيز المحلول قبل التوازن.

الحل

$$F_s = \frac{A}{C}$$

بتطبيق المعادلة (٣-٢٦) يحدث الآتي:

$$10 = \frac{A}{0.025}$$

$$A = 0.025 \times 10$$

$$A = 0.25 \text{ micromole/ gram} = 0.250 \text{ micromole/ cm}^3$$

تركيز المحلول قبل التوازن = $0.025 + 0.250$

$$\text{micromole/ ml } 0.275 =$$

مثال (٣-٢)

وضع 10 سم^٣ من نسيج البطاطا في 100 سم^٣ من محلول الكبريتات ذات التركيز

(0.25M) وبعد حدوث التوازن حسب الفراغ الحر الظاهري بمقدار 10%. احسب تركيز

الكبريتات ووزن الكبريتات في النسيج بعد التوازن.

الحل

نفرض أن تركيز المحلول الخارجي بعد التوازن هو $x \text{ mole/ liter}$ وهذا يعادل:

$$x \div 1000 = \frac{x}{1000} \text{ mole/cm}^3$$

فيكون تركيز الكبريتات في النسيج يعادل:

$$0.25 - x \text{ mole/10cm}^3 = \frac{0.25 - x}{10} \text{ mole/cm}^3$$

وبتطبيق المعادلة (٣-٢٨) ينتج الآتي:

$$10 = \frac{(100) \left(\frac{0.25 - x}{10} \right)}{\frac{(10)(x)}{1000}}$$

$$(10)(x)(0.01) = (100)(0.25 - x) \left(\frac{1}{10} \right)$$

$$\frac{1}{10} x = (100)(0.25 - x) \left(\frac{1}{10} \right)$$

$$x = 25 - 100x$$

$$101x = 25$$

$$x = \frac{25}{101} = 0.247 \text{ M}$$

∴ كمية الكبريتات في النسيج (تركيزها) يعادل:

$$0.250 - 0.247 = 0.003 \text{ mole/ } 10 \text{ cm}^3 \text{ tissue}$$

$$0.003 - 10 = 0.0003 \text{ mole/ } 1 \text{ cm}^3 = 0.0003 \text{ mole/ } 1 \text{ g F.}$$

W.

أما وزن الكبريتات فيعادل الآتي:

$$\text{Weight} = 96 \times 0.0003 = 0.0288 \text{ gram}$$

النقل البيولوجي أو النشط **Active Transport**

ان دراسة النقل الفيزيائي للذائبات بصورة خاصة أظهرت عدم كفاية هذه العملية بسبب عدم حصول التوازن في تركيز المكونات بين داخل الخلية وخارجها وان الأيونات قد تتجمع في الخلية بتركيز عالية جدا مقارنة بتركيزها خارج الخلية.

ان تجمع الأيونات يحدث في داخل الخلية أو ما يسمى بالفراغ الداخلي **Inner**

Space الذي يشمل السايوبلازم والفجوة (شكل رقم ٣-٥).

لقد وجد ان حركة الأيونات تعتمد على فرق الشحنات الكهربائية (منحدر الطاقة

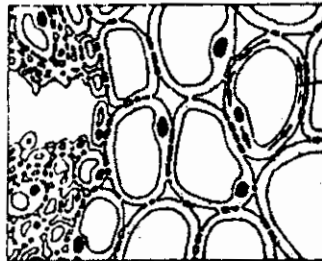
الكهربائية) وكذلك فرق تركيز الذائبات بين داخل وخارج الخلية (منحدر الطاقة الكيماوية).

وللدلالة ما إذا كانت الأيونات تنتقل بصورة حرة (أو فيزيائية) **Physical or Passive**

Transport.

أو حركة نشطة **Active Transport** فقد استعمل الفسيولوجيون معادلتي **Nernst**

الآيتين:



شكل رقم (٣-٥): توضيح الفراغ الداخلي للخلية ويشمل السايوبلازم والمنحورة. عن: **Salisbury and Ross**

1969

$$E_i - E_o = \Delta E = \frac{2.3 RT}{ZF} \log \frac{(\text{cation}^+_o)}{(\text{cation}^+_i)} \quad \dots(40-3)$$

أو

$$E_i - E_o = \Delta E = \frac{2.3 RT}{ZF} \log \frac{(\text{cation}^-_i)}{(\text{cation}^-_o)} \quad \dots(41-3)$$

حيث أن E_i هي الشحنة الكهربائية (الطاقة الكهربائية) للوسط الداخلي أو السليوتوبلازم بوحدة **millivolt**.

وأن E_o هي الشحنة الكهربائية (الطاقة الكهربائية) للوسط الخارجي أو المحلول المغذي بوحدة **millivolt**.

وأن ΔE هو فرق الطاقة الكهربائية على جانبي الغشاء الخلوي بوحدة **millivolt**.

وأن 2.3 هي كمية ثابتة.

وأن R هو معامل الغاز الثابت الذي يساوي **1.987 cal/ mole. Degree**.

وأن T هي درجة الحرارة المطلقة.

وأن Z هو تكافؤ الأيون.

وأن F هو ثابت فراداي الذي يساوي **2300 cal/ mole**.

وأن cation^+_o هو تركيز الأيونات الموجبة في خارج الخلية بوحدة **m mole/ liter**.

وأن cation^+_i هو تركيز الأيونات الموجبة في داخل الخلية بوحدة **m mole/ liter**.

وأن anion^-_i هو تركيز الأيونات السالبة في داخل الخلية بوحدة **m mole/ liter**.

وأن anion^-_o هو تركيز الأيونات السالبة في خارج الخلية بوحدة **m mole/ liter**.

لقد ذكر مسبقاً أن النقل النشط يمتاز بتجمع الأيونات في داخل الخلية بتركيز يفوق تركيز الأيونات في خارج الخلية بعشرات المرات أو المئات.

ولاجل حفظ هذا التركيز العالي من الأيونات في داخل الخلية فلا بد للخلية أن تصرف طاقة حيوية وأن كمية الطاقة التي تصرفها الخلية يمكن تخمينها من المعادلات

الآتية:

$$\Delta G = 2.3 RT \log \frac{C_2}{C_1} \quad \dots(٤٢-٣)$$

حيث أن ΔG فرق الطاقة الحرة على جانبي الغشاء الخلوي بوحدة **cal/ mole**.
وأن **2.3** هي كمية ثابتة.

وأن **R** هو معامل الغاز الثابت الذي يساوي **1.987 cal/ mole. Degree**
وأن **T** هي درجة الحرارة المطلقة.

وأن **C₂** هو تركيز الأيونات في داخل الخلية **m mole/ liter**.

وأن **C₁** هو تركيز الأيونات في خارج الخلية **m mole/ liter**.

مثال (٤-٣)

ما هي نسبة أيونات البوتاسيوم (**K⁺**) بين داخل خلايا جذور البازاليا وخارجها علما بأن فرق الطاقة الكهربائية (ΔE) يعادل **-110 millivolt** في درجة حرارة **25°م**.

الحل

تستخدم المعادلة (٤٠-٣) وهي:

$$\Delta E = \frac{2.3 RT}{ZF} \log \frac{(\text{cation}^+{}_o)}{(\text{cation}^+{}_i)}$$

$$\frac{-110}{1000} = \frac{(2.3)(1.987)(298)}{(1)(23000)} \log \frac{(K^+{}_o)}{(K^+{}_i)}$$

وتحور المعادلة إلى ما يأتي:

$$+ \frac{110}{1000} \frac{(2.3)(1.987)(298)}{(1)(23000)} \log \frac{(K^+{}_i)}{(K^+{}_o)}$$

$$\log \frac{(K^+{}_i)}{(K^+{}_o)} = \frac{(0.11)(1)(23000)}{(2.3)(1.987)(298)}$$

$$\log \frac{(K^+)_i}{(K^+)_o} = 1.86$$

$$\frac{(K^+)_i}{(K^+)_o} = \text{Antilog } 1.86$$

$$\frac{(K^+)_i}{(K^+)_o} = 78 = \frac{78}{1}$$

مثال (٥-٣)

ان فرق الطاقة الكهربائية بين الجذر والوسط الغذائي هو -100 mV وكان تركيز الكلور في الوسط الغذائي هو 1.50 uEq Cl/ ml احسب تركيز الكلور في الجذر وبين نوعه الامتصاص.

الحل

باستعمال معادلة Nersnt وهي:

$$\Delta E = \frac{RT}{ZF} \cdot \ln \frac{a_i}{a_o}$$

والتي تختصر إلى ما يأتي:

$$\Delta E = \frac{-26}{Z} \cdot \ln \frac{a_i}{a_o}$$

$$-100 = \frac{-26}{1} \ln \frac{a_i}{a_o}$$

يكون

$$-100 = -26 \times 2.3 \log \frac{a_i}{a_o}$$

$$\log \frac{a_i}{a_o} = \frac{100}{26 \times 2.3} = 1.42$$

$$\frac{a_i}{a_o} = \text{antilog } 1.42 = 64$$

$$\frac{a_i}{50} = \text{antilog } 1.24 = 64$$

$$a_i = 50 \times 64 = 3200 \text{ uEq Cl/ g}$$

$$\text{uEq Cl/ ml}$$

الاسئلة

(١-٣) وضع 20سم^٣ من نسيج البطاطا فسي 150سم^٣ من محلول النترات ذات التركيز (0.205M) وبعد حدوث التوازن وجد أن تركيز محلول النترات الخارجي يعادل (0.200M). احسب الفراغ الحر الظاهري ؟

(٢-٣) وجد أن الفراغ الحر الظاهري لاحدى الأنسجة النباتية هو 8% وكان النسيج موضوعاً في 100سم^٣ من محلول للكبريتات. فإذا كان تركيز المحلول الأصلي هو (0.22M). احسب الكبريتات الممتصة من قبل النسيج النباتي.

(٣-٣) ظهر أن الفراغ الحر الظاهري لاحدى الانسجة النباتية هو 10% وكان النسيج موضوعاً في 150سم^٣ من محلول الفوسفات. فإذا كان تركيز الفوسفات الممتصة بالانتشار يعادل 0.005 mole. احسب تركيز الفوسفات الاصلي في المحلول.

(٤-٣) ماهي نوعية حركة نقل أيونات البوتاسيوم إلى خلايا جنور الشعير علماً بأن فرق الطاقة الكهربية (ΔE) يعادل (-179 millivolt) في درجة حرارة 20°.

(٥-٣) ماهي نوعية حركة نقل أيونات الكلور إلى خلايا جنور الجزر علماً بأن فرق الطاقة الكهربية (ΔE) يعادل (+ 99 millivolt) في درجة حرارة 25°.

(٦-٣) ماهي نوعية حركة نقل أيونات الصوديوم إلى خلايا جنور الشعير علماً بأن فرق الطاقة الكهربية يعادل (-30 millivolt) في درجة حرارة 25°.

(٧-٣) وجد أن نسبة أيونات البوتاسيوم بين داخل خلايا جنور الجزر وخارجها. هي (10) في درجة حرارة 25°. احسب فرق الطاقة الكهربية بين داخل الخلايا وخارجها.

(٨-٣) وجد أن نسبة أيونات الكلور بين داخل خلايا البطاطا وخارجها هي (1) في درجة حرارة 25°. احسب فرق الطاقة الكهربية بين داخل الخلايا وخارجها وماهي نوعية النقل عبر الخلايا.

(٩-٣) احسب كمية الطاقة المصروفة من قبل الخلية عند امتصاصها لأيونات البوتاسيوم

إذا كانت نسبة تركيز الأيونات بين داخل خلايا جذور الشعير وخارجها هي (10000) في درجة حرارة 20م°.

(١٠-٣) إذا كانت كمية الطاقة المصروفة من قبل الخلية عند امتصاصها لأيونات البوتاسيوم هي (6000 cal/ mole) من قبل الخلية. وضح نوعية الامتصاص.

(١١-٣) A^{-4} و B^{+4} أيونات علي جانبي الغشاء الخلوي قبل اتزان دونان. C^{+3} أيونات مثبتة داخل الخلية بمقدار 50 mmole. بين حالة اتزان دونان مفترضان وجود الأيون D خارج الخلية بمقدار 150 m mole من ناحية الشحنة والكمية وما نوعية الامتصاص ولماذا ؟

(١٢-٣) إن تركيز الأيونات في المحلول الخارجي يعادل 1000 m mole والطاقة اللازمة لامتناس الأيونات قيسست بمقدار 5356.1 Cal/ mole في درجة حرارة 20م°. ماهو نوعية الامتناس ولماذا ؟

الفصل الرابع

Chapter Four

حسابات امتصاص الغازات وتحررها من لدن

الأنظمة البيولوجية

**Measurements of Gas Uptake and Output by
Biological System**

أن قياس حجم الغازات بدرجات الحرارة والضغط المختلفة وتحويل الحجم إلى تراكيز المولية تعد من الحسابات المألوفة في البحوث الفسيولوجية.

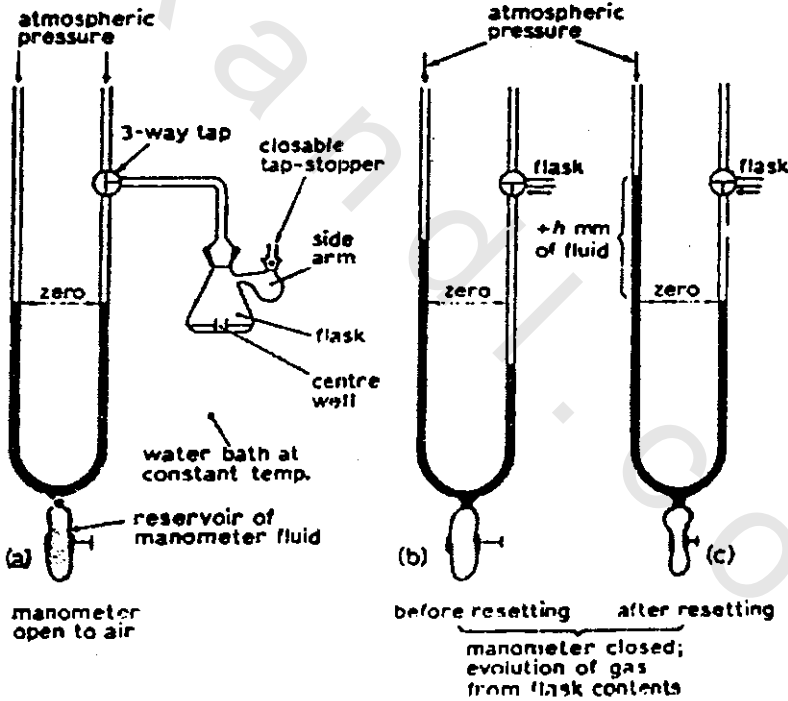
١- طريقة المانوميتر ذو الضغط الثابت. وهي تقيس التغير في الحجم مع بقاء الضغط ودرجة الحرارة ثابتين.

٢- طريقة المانوميتر ذي الحجم الثابت. وهي تقيس التغير في الضغط بينما يبقى الحجم ودرجة الحرارة ثابتين.

جهاز فاربرغ Warburg Apparatus

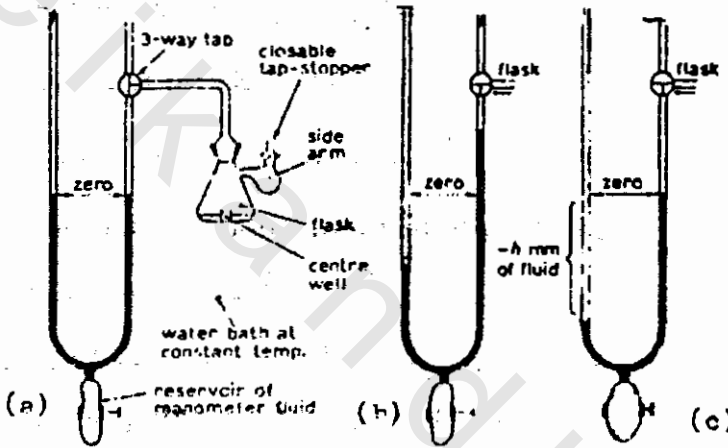
يعمل جهاز فاربرغ بالطريقة الثابتة ويوضح الشكل المرقم (٤-١) تخطيطاً لجهاز

فاربرغ من ناحية تفاصيل مكوناته (شكل ٤-١ - a) وكذلك كيفية تثبيت الحجم.



شكل رقم (٤-١): توضيح عمل جهاز فاربرغ في حالة تحرر الغازات. عن: Barrow,

فإذا ازداد الضغط نتيجة تحرر الغازات مما يسبب دفع السائل سفلياً فسي انخفض الأيمن للمانوميتر وارتفاع السائل في الذراع الأيسر (شكل ٤-١-ب) ويثبت الحجم بإرجاع السائل إلى العلامة صفر (zero) وذلك بضخ السائل الموجود في المخزن (Reservoir) كما في الشكل (٤-١-ج) وتُقاس زيادة الضغط بـ (+h). أما في حالة انخفاض الضغط نتيجة امتصاص الغازات فتؤدي إلى ارتفاع السائل في الذراع الأيمن وانخفاض السائل في الذراع الأيسر (شكل ٤-٢-ب) ويثبت الحجم بإرجاع السائل إلى المخزن كما في شكل (٤-٢-ج) ويقاس انخفاض الضغط بـ (-h).



before

resetting after resetting

manometer closed: absorption of gas

شكل رقم (٤-٢): توضيح عمل جهاز فاربرغ في حالة امتصاص الغازات

عن Barrow, 1974

أما كيفية إجراء الحسابات بعد جمع المعلومات المتعلقة بالبحث لاجل قياس الضغط

فتستلزم معرفة عامل ثابت يسمى ثابت المانوميتر **Manometer Constant** ولأجل

معرفة العامل الثابت يجب معرفة طبيعة الغاز الذي سيتغير ضغطه الجزئي في المانوميتر والدورق وكذلك درجة الحرارة وحجم السائل في الدورق. هذا وقد احتسبت قيمة العامل الثابت **Manometer Constant** كالآتي.

$$K = \frac{V(g) \left(\frac{273}{T} \right) + V_f \cdot \alpha}{P_0} \quad \dots(1-4)$$

حيث أن **K** هو العامل الثابت **Manometer Constant** وهو وحدة مجردة.

وأن V_0 هو حجم الغاز الموميود في الفراغ بالسـم³.

وأن T هي درجة الحرارة المطلقة للتجربة.

وأن V_f هو حجم السائل في دورق المانوميتر بالسـم³.

وأن α هو معامل الامتصاص **Absorption Coefficient** للغاز المتبادل في محتويات السائل في دورق المانوميتر بدرجة حرارة T .

وأن P_0 هو الضغط الجوي الاعتيادي بالمليمتر في سائل المانوميتر. وعادة يعمل السائل عندما يكون P_0 يعادل 10000 ملليمتر في سائل المانوميتر.

مثال (1-4)

دورق مانوميتر فاربرغ (حجمه 23 سم³ يكون متصلاً بالمانوميتر) يحتوي على 3

سم³ من معلق البكتريا المجهزة بمادة التفاعل. واستعمل الجهاز في تتبع امتصاص الأوكسجين من الهواء عندما يوضع المعلق على درجة حرارة 37 م وكذلك تتبع تحرير

النتروجين من النترات بدرجة حرارة 30 م° احسب ثابت المانوميتر لهاتين التجريبتين علماً بأن O_2 بدرجة حرارة 310 كالفن هي 0.024 وأن N_2 بدرجة حرارة 303

كالفن هي 0.013. وأن V_f هو 3×10^3 mm

الحل

1- بالنسبة لامتصاص الأوكسجين تستعمل المعادلة المرقمة (1-4) وهي:

$$K = \frac{(V_g) \left(\frac{273}{T} \right) + V_f \cdot \alpha}{P_0}$$

حيث أن K مجهولة.

$$23 - 3 = 20 \text{ cm}^3$$

$$(20 \times 10^3 \text{ mm}) 20 \times 1000 \text{ mm}$$

وأن V_g هي

وأن T هي 310K

وأن P هو 10000

وأن V_f هو $(3 \times 10^3 \text{ mm}) 3 \text{ cm}^3 = 3 \times 1000 \text{ mm}$

وأن α هي 0.024

وعند التعويض يحصل؛

$$K = \frac{(20 \times 10^3) \left(\frac{273}{310} \right) + (3 \times 10^3) (0.024)}{10 \times 10^3}$$

$$K = \frac{(10^3) \left(20 \times \frac{273}{310} + 3 \times 0.024 \right)}{10^3 \times 10}$$

وبعد إجراء العمليات الحسابية ينتج الآتي:

$$K = 1.767$$

ب- بالنسبة لتحريير النتروجين تستعمل نفس المعادلة المرفقة (٤-١) وبما أن $\alpha = 0.013$

$$20 \times 10^3 \text{ mm} = V_g$$

وأن T هي 303 K

وأن P_0 هو 1000

وأن V_f هو 3×10^3

وعند التعويض يحصل الآتي:

$$K = \frac{(20 \times 10^3) \left(\frac{273}{303} \right) + (3 \times 10^3) (0.013)}{10 \times 10^3}$$

$$K = 1.806$$

وبعد إجراء العمليات الحسابية يكون

حساب حجم أو كمية المادة المنتجة أو المستهلكة في دورق فاربرغ
أن كمية أو حجم الغاز المنتجة أو المستهلكة في دورق مانوميتر فاربرغ خلال مدة معينة
من الوقت تحتسب من المعادلة الآتية:

$$V = (h) (K)$$

$$\dots(2-4)$$

حيث أن V هو حجم الغاز المتبادل بالمليتر المكعب بالظروف القياسية

وأن h هي المسافة بالمليتر التي يتحرك فيها السطح المقعر للسائل **miniscus** في الجهة
اليسرى من المانوميتر.

وأن K هو ثابت المانوميتر.

ومما يذكر أنه إذا كان h ذا قيمة سالبة (أي السائل في المانوميتر ينزل في الذراع
اليسرى) فإن V تمتلك أيضاً قيمة سالبة تساوي حجم الغاز بالمليتر المكعب (بالظروف
القياسية) المأخوذة من الدورق.

أما إذا كان h ذا قيمة موجبة فإن V تمتلك قيمة موجبة تساوي حجم الغاز بالمليتر المكعب
(بالظروف القياسية) المنتجة في الدورق.

وبما أن المايكرومول الواحد من الغاز في الظروف القياسية يشغل 22.4 مليتر مكعب
فإن الـ $\frac{V}{22.4}$ تساوي عدد المايكرومولات المنتجة أو المستهلكة ضمن دورق مانوميتر
فاربرغ.

مثال (٤-٢)

أن القراءات الآتية قد استحصلت من ثلاثة مانومترات وضعت بدرجة حرارة 30°م°
وحاوية في داخل دولرقها (معرضة للهواء) على:

١- 3 سم^٣ محلول Buffer أو ما يسمى Thermbarometer.

٢- معلق البكتريا في 2.8 سم^٣ محلول Buffer (20 ملغم وزن جاف للبكتريا) مع

0.2 سم^٣ من محلول KOH (4 mol/ dm³) في الحوض الوسطي.

٣- كالحالة الثانية ولكن مع إضافة 0.1 سم^٣ من محلول مسائي لخلات الصوديوم

المدخل في الذراع الجانبية في وقت الصفر وكذلك مع معلق البكتريا الحلوي على

نفس الكمية من البكتريا 2.7 سم^٣ من محلول Buffer.

الوقت
دقيقة

3	2	1	
145	130	29	صفر
115	123	27	5
86	120	29	10
55	116	30	15
24	109	28	20
19	104	28	25
14	99	27	30

احسب ما يأتي:

أ- QO_2 لأكسدة الخلات بمعلق البكتريا علماً بأن QO_2 تعني mg / mm^3 of O_2

(dry weight of bacteria/ hour)

ب- كمية الخلات المضافة (مفترضاً حدوث الأكسدة الكاملة).

الحل

تتبع الخطوات الآتية:

أ- حساب الاختلاف في قراءة الـ Thermobarometer كما في الجدول المرقم

(١-٤).

ب- حساب الفروقات في الوقت في المانوميترين الآخرين ووضع الناتج في الحقل المعلم (i).

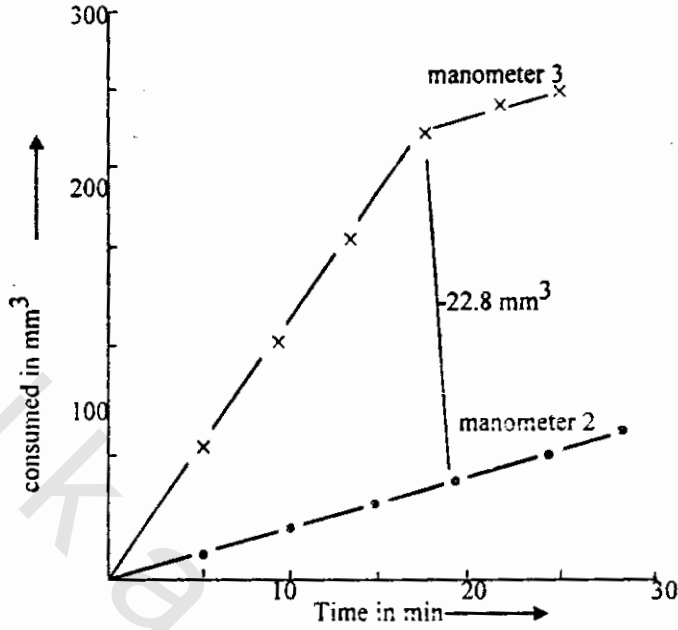
ج- طرح فروقات الـ Thermobarometer أ مما يتعلق بها في ب وترتيب النتائج في الحقل (ii).

د- ضرب قيمة اختلافات الحجم الناتجة في العمود أو الحقل (ii) في قيم الثوابت (k) وترتيب النتائج في الحقل (iii).

هـ- جمع فروقات الحجم الناتجة من الحقل (iii) لتعطي التغير الكلي في حجم الغاز كما في العمود (iv).

و- رسم خط بياني لتبادل الغاز في كل مانوميتر واضعاً التغير الكلي في حجم الغاز (مليمتر مكعب بالظروف القياسية) مع الوقت كما في الشكل المرقم (٤-٣).

ومن هذا المنحنى البياني يتضح بأن استهلاك الأوكسجين في المانوميتر (2) قليلاً ولكن يتقدم بصورة ثابتة بسبب التنفس الداخلي لمعلق البكتريا. بينما استهلاك الأوكسجين السريع في المانوميتر (3) يتوقف بعد 20 دقيقة.



شكل رقم (٣-٤): المنحنى البياني لامتصاص الأوكسجين مع الوقت بغياب مادة التفاعل
 ووجود مادة التفاعل (x-x) عن: Morris, 1974

و عندما تتأكسد كل الخلايا ثم ينخفض استهلاك الأوكسجين لمستوى استهلاك الأوكسجين
 في المانوميتر (2).

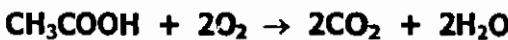
وعد افتراض أن التنفس الداخلي يستمر بصورة ثابتة أثناء استهلاك الخلايا فإن
 امتصاص الأوكسجين الحقيقي بسبب أكسدة الخلايا يعادل الفرق بين حجوم الغازات
 المستهلكة في نهاية 20 دقيقة في المانوميتر (2) و(3). وهذا يعادل 228 ملليمتر مكعب
 بالظروف القياسية (من الشكل) علماً بأن CO_2 المنتج بالتنفس تمتصه KOH الموجودة في
 حوض الوسط للدورق وعند حدوث الأكسدة الكاملة كما في المعادلة الآتية:

جدول رقم (٤-١) قراءات الاختلافات في المانومترات والـ Thermobarometer. عن:

Morris, 1974

Time/ min	Thermobarometer Reading Change		Manometer 2 (K-1.98)				
			Reading	i	ii	iii	iv
0	29	-	130	-	-	-	-
5	27	-2	123	-7	-5	-10	-10
10	29	-2	120	-3	-5	-10	-20
15	30	1	116	-4	-5	-10	-30
20	28	-2	109	-7	-5	-10	-40
25	28	0	104	-6	-5	-10	-50
30	27	-1	99	-6	-4	-8	-68

Time/ min	Thermobarometer Reading Change		Manometer 3 (K- 2.23)				
			Reading	I	ii	iii	iv
0	29	-	145	-	-	-	-
5	27	-2	115	-30	-28	63	-63
10	29	2	86	-29	-31	69	-132
15	30	1	66	-31	-32	71	-203
20	28	-2	24	-31	-29	65	-268
25	28	0	19	-5	-5	10	-278
30	27	-1	14	-5	-4	-8	-286



....(٣-٤)

فان أكسدة المايكرومول الواحد من الخلايا تمتهلك مايكرومولين من الأوكسجين.

أ- حساب QO_2 لأكسدة الخلايا

نلاحظ أن 20 ملغم من الوزن الجاف للبكتريا استهلكت 228 ملليمتر مكعب من الأوكسجين فترة 20 دقيقة.

$$QO_2 = 228 \times \frac{1}{20} \times \frac{60}{20} = 34.2 \text{ mm}^3/\text{mg}/\text{hr}$$

ب- حساب كمية الخلايا المضافة

أن المايكرومول الواحد من الأوكسجين يشغل 22.4 ملليمتر مكعب بالظروف القياسية وان 2 مايكرومول يشغل 44.8 ملليمتر مكعب.

كل 1 مايكرومول من الخلايا تحتاج 44.8 ملليمتر مكعب.

$$x = \frac{1 \times 228}{44.8} = 5.09 \text{ micromole of acetate}$$

مايكرومول خلايا

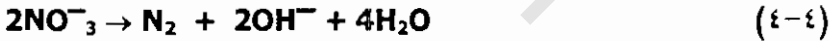
أي نحتاج إلى حوالي خمسة مايكرومولات من خلايا الصوديوم لمعلق البكتريا في النورق (3).

الأسئلة

(١-٤) أن العاملين تحت الماء يتنفسون الهواء تحت ضغط اعلى من الضغط الجوي. وإذا رجعوا إلى السطح بسرعة فإن النتروجين المذاب بدمهم (بسبب الضغط العالي) سوف يخرج من محلول الدم ويؤدي إلى تكوين فقاعات في مجري الدم مسببا بعض الأمراض. إلا ان الخروج البطيء إلى سطح الماء او استعمال الغرف الحاوية على الضغط لمعادلة الضغط في قاع البحر سيعطي الوقت الكافي للتخلص من النتروجين المذاب.

لحسب حجم النتروجين المتحرر من بلازما الدم للذين رجعوا إلى الضغط الجوي المعادل 101.3 K Pa بعد التعويض للطويل للهواء الجوي وغوص ماعقه 270 من الماء علما بان **Absorption Coefficient** للنتروجين هو 0.012 وان معدل حجم بلازما الدم للرجل هو (3.2 dm^3) (3.2 liter) وان ضغط المتر الواحد من الماء هو 9.807 KPa . وان الهواء يحتوي على 78% نتروجين.

(٢-٤) تحت الظروف غير الهوائية فان معلق البكتريا المسماء **Micrococcus denitrifican** سوف يختزل النترات إلى غاز النتروجين وإذا ما جهزت بكفاية من المادة القابلة للتأكسد مثل الـ **Succinate** حسب المعادلة الآتية:



ان 200 سم^٣ من معلق البكتريا المغسولة قد جهز بكفاية من الـ **Succinate** و 0.25 mole نترات ووضعت في درجة حرارة 303 كالفن في قنينة مغلقة سعتها (2 liter) 2 dm^3 والحاوية في البداية على النتروجين الجوي الخالي من الأوكسجين بضغط قدره 100 KPa ما هو الضغط النهائي للغاز في هذه القنينة بعد الاختزال الكامل للنترات مفترضا عدم نوبان النتروجين في وسط الزراعة.

(٣-٤) أن دورق مانوميتر فاربرغ يحتوي على 0.4 سم^٣ من محلول **Potassium Freeicyanide** $(0.1 \text{ mole/ liter})$ و 0.4 سم^٣ من محلول **NaOH** 4 mole/ liter

و1.2 سم³ من الماء.

وفي الذراع الجانبى للدورق وضع 0.5 سم³ من محلول مشبع لمادة **Hydrazine**

Sulphate و0.5 سم³ من محلول **NaOH 4 mole/ liter** بعد التوازن البدائى بدرجة حرارة 303 K وجعل المانوميتر فى حالة تحرر الغاز فان محتويات الذراع الجانبى قد شددت إلى الدورق الرئيسى ومن ثم اكتمل التفاعل بدقائق قليلة عندما ازدادت قراءة المانوميتر إلى 103 مليمتري وفى الوقت نفسه فان قراءة الـ **Thermobarometer** قلت بـ 2 مليمتري. احسب ما يأتى:

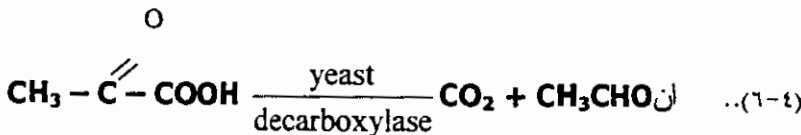
أ- ثابت المانوميتر **K** للنتروجين بدرجة حرارة 303 كالفن.

ب- ثابت المانوميتر **K** للنتروجين بدرجة حرارة 298 كالفن علما بان مادة **Potassium Ferricyanide** تؤكسدة مادة **Hydrazine** بالمحلول القلوي ليعطي غاز النتروجين حسب المادة الآتية:



وان الـ **Absorption Coefficient** (α) للنتروجين بدرجة حرارة 303K هي 0.0134 وان (α) لثنائي اوكسيد الكربون بدرجة حرارة 298 هي 0.759 وان P° هي 1000 mm.

(5-4) ان حامض البايروفيك **Pyruvic Acid** قد يكتشف بالمانوميتر اثناء فقدان مجموعة الكربوكسيل **Decarboxylation** بطريقة انزيمية وفي الـ **pH** المعادل لـ (5) ذى لآتى:



0.5 سم³ محلول الـ **Pyruvate** بتركيز مجهول قد وضعت فى دورق المانوميتر

الحاوي على 2.5 سم³ من الخميرة yeastdecarboxylase في محلول Acetate Buffer في الـ pH المعادل (5) وانشاء حدوث التفاعلات تحت التروجين بدرج حرارة 303 كالفن فان خروج CO₂ يسبب زيادة في قراءة المانوميتر بطول 110mm. أما قراءة Themobarometer فقد قلت بواقع 7mm بالوقت نفسه.

احسب تركيز الـ Pyruvate في المحلول علما بان الحجم في ورق المانوميتر مع الذراع يعادل 22.5 سم³ وان α لثاني اوكسيد الكربون بدرجة حرارة 303 كالفن تعادل 0.665.

الفصل الخامس

Chapter Five

الطاقة الحرة

Free Energy

obeikandi.com

مقدمة

سيشرح في هذا الفصل اشتقاق القوانين المتعلقة بالطاقة الحرة تحت بعض الظروف المختلفة والحسابات المتعلقة بالطاقة الحرة.

الطاقة الحرة

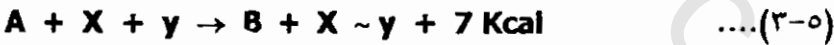
لقد أشار العالم **Gibbs** سنة ١٨٧٠ إلى ظاهرة الطاقة الحرة **(G) Free energy** بأنها خاصية ترموديناميكية. إن قياس الطاقة الحرة للمادة يكون صعباً ولكن عند تحويل المادة إلى شكل آخر فمثلاً الشكل **(A)** يتحول إلى الشكل **(B)** كما في المعادلة الآتية:



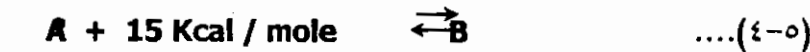
فمن الممكن قياس التغير في الطاقة الحرة **(ΔG)** فإذا كانت الطاقة الحرة لنواتج التفاعل **(B)** أقل مما للمادة المتفاعلة **(A)** فهذا يعني تحرير قسم من الطاقة الحرة للمادة المتفاعلة وإن **(ΔG)** تكون سالبة القيمة ويسمى التفاعل **exergonic** كالآتي:



إن هذه الطاقة يمكن أن تبديد إذا كان مجرى التفاعلات يحدث كما هو مكتوب ولكن في الخلايا الحية إن قسم من الطاقة يستخدم في تفاعلات مقترنة في تكوين مركبات غنية بالطاقة كما في المعادلة الآتية:



أما إذا كانت الطاقة الحرة لنواتج التفاعل أكثر ما في المادة المتفاعلة فهذا يعني إضافة قسم من الطاقة الحرة للمادة المتفاعلة وإن **(ΔG)** تكون موجبة للقيمة ويطلق على هذا التفاعل عندئذ باسم **endergonic**.



ومما يذكر إن الطاقة الحرة قد تتعلق بخصائص ترموديناميكية أخرى كالعشوائية **entropy** ودرجة الحرارة المطلقة **(T)** والضغط **(P)** والحجم **(V)** كما في المعادلة الآتية:

$$G = E + PV - TS$$

....(٥-٥)

حيث ان G هي الطاقة الحرة.

وان E هي الطاقة الداخلية.

وان P هو الضغط.

وان V هو الحجم.

وان T هي درجة الحرارة المطلقة.

وان S هي العشوائية **entropy**.

ومن المعلوم ان الحرارة الداخلية تتضمن ما يأتي:

$$H = E + PV$$

....(٦-٥)

حيث ان H هي الحرارة الداخلية المسماة **enthalpy**.

وان E هي الطاقة الداخلية.

وان P هو الضغط.

وان V هو الحجم.

وعند التعويض في المعادلة المرقمة (٥-٥) يحصل الآتي:

$$G = H - TS$$

....(٧-٥)

وبما انه يصعب قياس كل من G و H و S ولكن يمكن قياس التغير في كل من G و

S أي (ΔG) و (ΔH) و (ΔS) على التوالي لذلك تصبح المعادلة (٧-٥) كالآتي:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

....(٨-٥)

هذا وان قيم (ΔH) و (ΔS) لبعض المواد غير العضوية والعضوية يوضحها الجدول المرقم (١-٥).

جدول رقم (١-٥): قيم بعض الخصائص الترموديناميكية لبعض المواد غير العضوية والعضوية ($\text{Enthalpy} = \Delta H^\circ$) و ($\text{Entropy} = \Delta S$) في درجة حرارة 25م°.

عن: Segel, 1968.

جدول رقم (٥-١): قيم بعض الخصائص الترموديناميكية لبعض المواد غير العضوية والعضوية (ΔH°) و (ΔS) في درجة حرارة 25°م.

عن: Segel, 1968.

NAME	ΔH (kcal / mol)	ΔS (kcal / deg mol)
Hydrogen	- 68.3	31.2
Water (liquid)	- 68.32	16.72
Sodium chloride	- 98.2	17.3
Potassium chloride	- 104.17	19.76
Calcium Carbonate	- 288.45	22.2
Carbon	0.45	0.58
Carbon monoxide	- 26.42	47.3
Carbon dioxide	- 94.05	51.06
Carbonic acid	- 167.22	44.8
Nitrogen	- 2.52	22.8
Ammonia	- 11.02	46.03
Nitric acid	- 41.40	37.19
Phosphoric acid	- 307.9	37.8
Oxygen	- 2.89	26.5
Sulfur	- 0.07	7.78
Sulfuric acid	- 216.90	4.1
Chlorine	- 40.02	13.2
Hydrogen chloride	- 22.06	44.62
Iodine	- 14.88	62.28
Methane	- 48.10	56.8
Ethanol	- 66.20	38.49
Glycerol	- 160.3	48.9

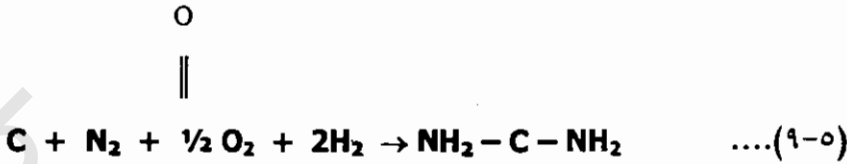
Acetaldehyde	- 50.75	30.9
Acetone	- 58.99	47.5

جنول رقم (۱-۵) مستمر

NAME	ΔH (kcal / mol)	ΔS (kcal / deg mol)
Acetic acid	- 115.73	38.2
Butyric acid	- 127.9	54.1
Succinic acid	- 218.02	64.4
Fumaric acid	- 185.2	62.4
Lactic acid	- 164.01	53.0
Citric acid	- 364.7	78.7
Pyruvic acid	- 145.2	43.0
Glucose	- 304.60	50.7
Sucrose	- 531.0	96.5
Glycine	- 128.4	24.47
Alanine	- 134.5	30.88
Valine	- 147.7	42.7
Leucine	- 154.6	50.10
Cysteine	- 127.3	40.6
Cystine	- 249.6	57.60
Methionine	- 178.0	55.32
Aspartic acid	- 232.44	40.66
Glutamic acid	- 241.2	44.98
Arginine	- 148.6	59.9
Creatine	- 128.2	45.3
Glucose - 1 - phosphate	- 427.7	-
Glucose - 6 - phosphate	- 429.6	-

مثال (١-٥)

احسب الطاقة الحرة اللازمة لتكوين اليوريا من عناصرها (الكربون والنيتروجين والأوكسجين) كما في المعادلة الآتية:



علما بان قيم (ΔS) و (ΔH) مدرجة في الجدول للمرقم (١-٥) وفي درجة حرارة 25م°.

الحل

من الجدول ان قيمة ΔH لليوريا هي $\text{cal } (-79.58)$ وقيمة ΔS لليوريا هي $\text{cal } (25.0)$.
أما قيمة ΔS لتكوين اليوريا فتحسب كالاتي:

ΔS للكربون هي $1.36 \text{ cal / degree}$.

ΔS للنيتروجين هي $45.78 \text{ cal / degree}$.

ΔS للأوكسجين هي $24.50 \text{ cal / degree}$.

ΔS للهيدروجين هي $62.42 \text{ cal / degree}$.

$$\Delta S = 25.0 - (1.36 + 45.78 + 24.50 + 62.42)$$

$$= 25.0 - 134.06 = -109.06 \text{ cal / deg.}$$

أما الطاقة الحرة فتساوي ما يأتي:

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T \cdot \Delta S_r$$

$$\Delta G_r = -79.50 - (298) (-109.06)$$

$$\Delta G_r = +47.070 \text{ cal / mole.}$$

التغير في الطاقة الحرة بتغير بعض العوامل.

من المعادلتين (٥-٥) و (٧-٥) وهما

$$G = E + PV - TS = H - TS$$

يمكن اخذ التفاضل للمعادلة كالاتي:

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT \quad \dots(9-5)$$

ومن قانون الترموديناميكية الأول الذي ينص على ما يأتي:

$$E = Q + W \quad \dots(10-5)$$

حيث ان E هي الطاقة الداخلية.

وان Q هي الحرارة.

وان W هي الشغل المنجز.

وعند أخذ التفاضل لهذه المعادلة ينتج الآتي:

$$dE = DQ + DW \quad \dots(11-5)$$

كما ان الشغل يتعلق بالضغط والتغير في الحجم كالاتي:

$$DW = -PdV \quad \dots(12-5)$$

وعند التعويض في المعادلة المرقمة (11-5) ينتج الآتي:

$$dE = DQ - PdV \quad \dots(13-5)$$

أما قانون الترموديناميكية الثاني الذي يصرح بأنه ليس الطاقة جميعها هي متوفرة لإنجاز الشغل بسبب وجود العشوائية وعدم الانتظام في النظام لذا يكون:

$$dS = \frac{DQ}{T} + \frac{DI}{T} \quad \dots(14-5)$$

حيث ان S هي العشوائية.

وان dS هي تفاضل العشوائية.

وان T هي درجة الحرارة المطلقة.

وان I هو عدم انعكاس النظام **irreversible**.

ويمكن تحويل المعادلة (14-5) إلى ما يأتي:

$$dS = \frac{DQ + DI}{T} \quad \dots(15-5)$$

ويمكن إعادة كتابة المعادلة (15-5) إلى ما يأتي:

$$TdS = DQ + DI \quad \dots(16-5)$$

ويمكن تحويل المعادلة (16-5) إلى ما يأتي:

$$DQ = TdS - DI \quad \dots(17-5)$$

أما في حالة حدوث التفاعل العكسي أو النظام العكسي فتكون قيمة **DI** صفراً وتصبح المعادلة (17-5) كالآتي:

$$DQ = TdS \quad \dots(18-5)$$

وبتطبيق ذلك في المعادلة المرقمة (13-5) ينتج الآتي:

$$dE = TdS - PdV \quad \dots(19-5)$$

وعند التعويض في المعادلة (9-5) يحدث الآتي:

$$dG = TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT \quad \dots(20-5)$$

وعند الاختصار ينتج الآتي:

$$dG = VdP - SdT \quad \dots(21-5)$$

التغير في الطاقة الحرة بتغير درجة الحرارة:

إذا تعينت درجة الحرارة فقط وبقي الضغط ثابتاً فإن **dP** تساوي صفراً وان المعادلة (21-5) تكون كالآتي:

$$dG = -SdT \quad \dots(22-5)$$

وعند اخذ التفاضل الجزئي يكون الآتي:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad \dots(23-5)$$

وعند اخذ التكامل يكون الآتي:

$$\int dG = -S \int dT \quad \dots(24-5)$$

أو أن

$$G_2 - G_1 = -S(T_2 - T_1) \quad \dots(25-5)$$

أو أن

$$\Delta G = -S\Delta T \quad \dots(26-5)$$

التغير في الطاقة الحرة بتغير الضغط:

عندما يتغير الضغط وتبقى درجة الحرارة ثابتة فإن dT تساوي صفرا وان المعادلة (26-5) تكون كالتالي:

$$dG = VdP \quad \dots(27-5)$$

وعندما يؤخذ التفاضل الجزئي لهذه المعادلة يكون:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad \dots(28-5)$$

وإذا كانت المادة بحالة سائلة فإن الحجم يكون ثابتا وان

$$\int dG = V \int dP \quad \dots(29-5)$$

أو أن

$$G_2 - G_1 = V(P_2 - P_1) \quad \dots(30-5)$$

أو أن

$$\Delta G = V\Delta P \quad \dots(31-5)$$

ولكن عندما تكون المادة سالكة سلوك الغاز فان:

$$PV = RT \quad \dots(32-5)$$

حيث أن P هو للضغط الغاز.

وان V هو حجم الغاز.

وان R هو معامل الغاز الثابت.

وان T هي درجة الحرارة المطلقة.

وتحور المعادل (٣٢-٥) إلى مايلي:

$$V = \frac{RT}{P} \quad \dots(٣٣-٥)$$

وعند التعويض في المعادلة (٢٨-٥) يحدث الآتي:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = \frac{RT}{P} \quad \dots(٣٤-٥)$$

ويكون

$$G_2 - G_1 = RT \int \frac{dP}{P} \quad \dots(٣٥-٥)$$

أو ان

$$G_2 - G_1 = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \dots(٣٦-٥)$$

حيث ان \ln هو اللوغاريتم الطبيعي.

أو ان

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \dots(٣٧-٥)$$

قياس العشوائية (entropy) بمعادلة Sackur-Tetrode

وهي معادلة لحساب العشوائية للغاز المتكون من ذرات ذات النوعية الواحدة.

$$S = 2.3R \left(\frac{3}{2} \log M + \frac{5}{2} \log T - \log p - 0.50 \right) \quad \dots(38-5)$$

حيث ان R هو معامل الغاز المثالي.

وان M هو الوزن الجزيئي للمادة.

وان T هي درجة الحرارة المطلقة.

وان P هو الضغط.

وان 0.50 هي كمية ثابتة.

قانون الغاز المثالي **Ideal gas law**

لنفرض حصول تغير في محلول واحد من الغاز المثالي من الحالة البدائية عندما تكون قيم الضغط والحجم ودرجة الحرارة المؤشر عليها برمز P و V و T وان الحالة النهائية تمتلك القيم الآتية:

$$P_0 = 1 \text{ ضغط جوي.}$$

$$V_0 = 22.4 \text{ لتر/ مول.}$$

$$T_0 = 273 \text{ كالفن.}$$

ان هذا التغير يمكن ان يحصل بخطوتين كالآتي:

$$PVT \xrightarrow{\text{step 1}} P_0 V_x T \xrightarrow{\text{step 2}} P_0 V_0 T$$

ففي الخطوة الأولى يلاحظ ان درجة الحرارة قد ثبتت فهي T بينما الضغط

والحجم V قد يغير إلى P_0, V_x .

أما في الخطوة الثانية فيلاحظ ان الضغط قد ثبت في P_0 بينما الحجم V_x ودرجة الحرارة T

قد تغيرا إلى V_0 و T_0 وحسب قانون بويل الذي ينص على ان:

$$PV = P_0 V_x \quad \dots(39-5)$$

وكذلك حسب قانون شارل الذي ينص على ان:

$$\frac{V_x}{T} = \frac{V_o}{T_o} \quad \dots(٤٠-٥)$$

ويمكن تحويل المعادلة (٤٠-٥) إلى ما يأتي:

$$V_x = \frac{V_o T}{T_o} \quad \dots(٤١-٥)$$

وبالاستعاضة عن V_x في المعادلة (٣٩-٥) يكون الآتي:

$$PV = \frac{P_o V_o T}{T_o} \quad \dots(٤٢-٥)$$

ومن قاعدة أفوكادرو التي تنص على الانموذجات المختلفة من الغازات المثالية التي يحوى كل منها على العدد نفسه من المولات تشغل الحجم نفسه عندما تتعرض لنفس الضغط ودرجة الحرارة. أي أن:

$$V = nV \quad \dots(٤٣-٥)$$

حيث أن V هو حجم المول الواحد من الغاز تحت نفس الضغط P ودرجة الحرارة T والحجم V .

وإن n هو عدد مولات الغاز الموجود في الحجم V .

وتحور المعادلة (٤٣-٥) إلى ما يأتي:

$$V = \frac{V}{n} \quad \dots(٤٤-٥)$$

وعند الاستعاضة في المعادلة (٤٢-٥) يحدث الآتي:

$$P \frac{V}{n} = \frac{P_o V_o T}{T_o} \quad \dots(٤٥-٥)$$

وتحور المعادلة (٤٥-٥) إلى ما يأتي:

$$PV = n \frac{P_o V_o T}{T_o} \quad \dots(٤٦-٥)$$

وعندما تستبدل القيم بدل $\frac{P_0 V_0}{T_0}$ يكون الآتي:

$$\frac{(1 \text{ atm}) (22.4 \text{ liter/mole})}{(273)} = 0.082$$

هذا وتكون وحدة **0.082** هي **Liter. Atm / mole. Degree** وان هذه القيمة (**0.082**) تسمى **R** أو معامل الغاز الثابت.

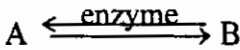
وعند الاستعاضة في المعادلة (٤٦-٥) يكون الآتي:

$$PV = nRT \quad \dots (٤٧-٥)$$

وهذا هو قانون الغاز المثالي:

علاقة التغير في الطاقة الحرة ΔG بتركيز المواد المتفاعلة والناجئة من التفاعل:

لنفرض حصول التفاعل المرقم (١-٥) وهو



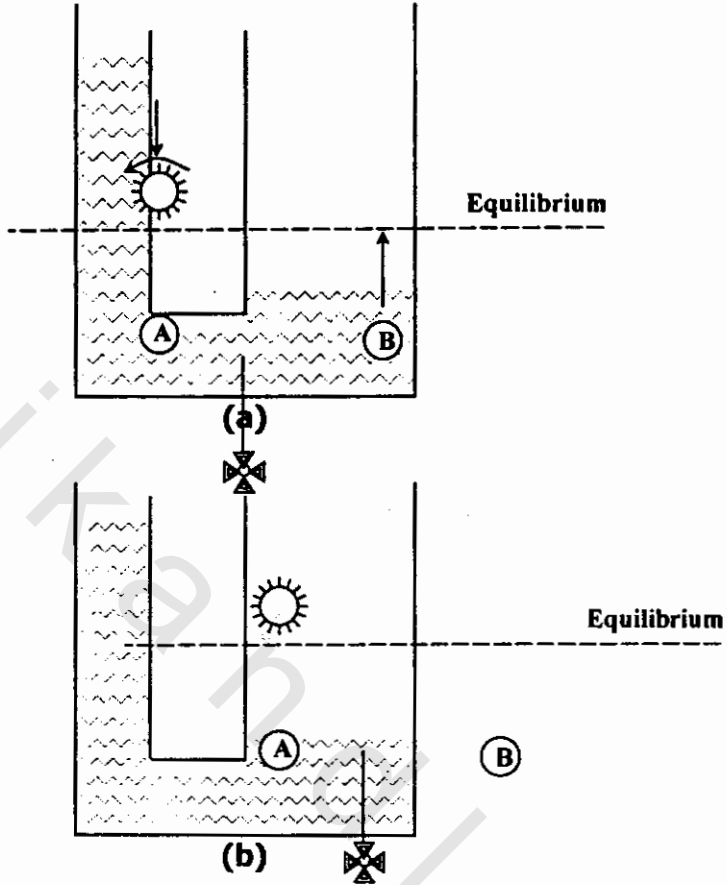
وبالتشبه لنفرض عندنا حجمان مختلفان من الماء هما **A** و **B** كما في الشكل المرقم (١-٥).

والموضوعان في انبوبة بشكل حرف **U** وموجود بينهما دولاب مائي في الذراع الموصلة بين

الانبوبتين وعند فتح مجرى الماء (عندما يضاف الانزيم الذي يحول **A** إلى **B**).

فان **A** يتحول إلى **B** ويقال مستوى **A** ويدور الدولاب (الشغل ينجز وتحرر الطاقة) إلى أن تحدث

حالة التوازن المؤشر عليها بالخط المتقطع.



شكل رقم (١-٥):

a - نسبة $\frac{A}{B}$ في البداية تكون أكثر مما في حالة التوازن **Equilibrium**.

b - نسبة $\frac{A}{B}$ في نهاية التفاعل تعادل نسبة التوازن **Equilibrium ratio (Keq)**.

عن: Segel, 1968.

وبما ان حجوم **A** و **b** في حالة التوازن غير متساوية مشيراً إلى أن التوازن يقع كثيراً بجانب **B**. أي أن الطاقة المتحررة تعتمد على علاقة نسبة $\frac{A}{B}$ من خط التوازن فكلما كسنت

النسبة $\left(\frac{A}{B}\right)$ عالية كلما ازداد الشغل المنجز في تحويل **A** إلى **B** ولكن عندما تكون نسبة $\frac{A}{B}$

مطابقة لنسبة التوازن $\frac{A}{B}$ فإن **A** لا تتحول إلى **B** ولا ينجز الشغل وان ΔG تعادل الصفر.

أما في الخلايا الحية فإنه يصعب الوصول إلى حالة التوازن وبعبارة أخرى أن التغير في الطاقة الحرة يتضمن مصطلحين وهما:

١- أحدهما يتعلق بالتركيز الحقيقية للمواد المتفاعلة والنتيجة من التفاعل.

٢- والآخر يتعلق بتركيز حالة التوازن.

وان مثل هذه الحالة يعبر عنها بالمعادلة الآتية:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(B)}{(A)} \quad \dots\dots(٤٨-٥)$$

حيث ان ΔG هو التغير في الطاقة الحرة.

وان ΔG° هو التغير في الطاقة الحرة القياسية.

وان **R** هو معامل الغاز الثابت.

وان **T** هي درجة الحرارة المطلقة.

وان **ln** هو اللوغاريتم الطبيعي.

وان **B** هو تركيز المادة الناتجة من التفاعل.

وان **A** هو تركيز المادة المتفاعلة.

هذا ويمكن تقدير ΔG° إذا عدت ΔG في حالة التوازن.

ففي حالة التوازن لا تتحول **A** إلى **B** وان التغير في الطاقة الحرة يعادل الصفر. كما ان

نسبة $\frac{B}{A}$ هي نسبة التوازن نفسها أو ثابت التوازن (**K eq**) وعند التعويض في المعادلة

(٤٨-٥) يحدث الآتي:

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K_{eq} \quad \dots\dots(٤٩-٥)$$

أو أن

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_{eq} \quad \dots(50-5)$$

أو أن

$$\Delta G^\circ = - RT \ln \frac{(\text{Product})}{(\text{Reactant})} \quad \dots(51-5)$$

وفي الظروف الاعتيادية (درجة حرارة 25م) فيمكن استبدال قيم R و t و ln كالاتي:

$$R = \text{degree / mole / } 1.987 \text{ call.}$$

$$T = 298$$

$$\ln = 2.3 \log$$

وعندئذ تصبح المعادلة (50-5) كالاتي:

$$\Delta G^\circ = - (1.987) (298) (2.3) \log K_{eq}$$

$$\Delta G^\circ = - 1363 \log K_{eq} \quad \dots(52-5)$$

وتحت أي ظروف معينة وفي الـ pH المعادل 7 فإن ΔG يمكن ان تقاس كالاتي:

$$\Delta G = \Delta G' + RT \ln \frac{B}{A} \quad \dots(53-5)$$

حيث أن $\Delta G'$ هي الطاقة الحرة في الظروف المعينة.

هذا وإن الجدول المرقم (5-2) يوضح الطاقة الحرة لبعض المركبات الغنية بالطاقة

(energy Rich) والمركبات الفقيرة بالطاقة (energy poor).

الطاقة الحرة من تفاعلات الاكسدة والاختزال

ان كثيراً من التفاعلات التي تحدث في الخلايا الحية هي من نوع تفاعلات الاكسدة

والاختزال. ومن المعلوم أن العامل المختزل هو الذي يميل لاعطاء الالكترونات ويتأكسد

كما في المعادلة الآتية:



Reducing agent oxidized

عامل مختزل مؤكسدة

بينما العامل للمؤكسد هو الذي يميل لاكتساب الالكترونات ويختزل كما في المعادلة الآتية:

مثال (٥-٢)

احسب ثابت التوازن Keq للتفاعلات المدرجة أدناه في الـ pH 7 درجة حرارة 25 م°.



$$\Delta G = - 3.3 \text{ kcal / mole.}$$

$$= 3300 \text{ cal / mole.}$$

$$\Delta G = - 1363 \log \text{ keq.}$$

$$- 3300 = - 1363 \log \text{ keq.}$$

$$\log \text{ keq} = \frac{- 3300}{- 1363} = 2.42$$

$$\text{Keq} = \text{antilog } 2.42$$

$$= 2 + 0.42$$

$$= 10^2 \times 2.63$$

$$\text{keq} = 263 \text{ M}$$

ب-



$$\Delta G = - 7.0 \text{ keq / mole}$$

$$= 7000 \text{ cal / mole}$$

$$- 7000 = - 1363 \log \text{ keq}$$

$$\log \text{ keq} = \frac{- 7000}{- 1363} = 5.13$$

$$\text{keq} = \text{antilog } 5.13 = 1.33 \times 10^5 \text{ M}$$



$$\Delta G = + 0.7 \text{ kcal / mole}$$

$$750 \text{ cal / mole}$$

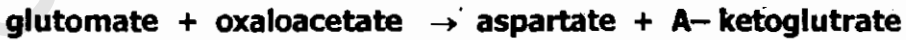
$$750 = - 1363 \log \text{ keq}$$

$$\log ke = \frac{750}{-1363} = -0.55$$

$$\begin{aligned} keq &= \text{antilog } -0.55 = -1 + 0.45 \\ &= 2.82 \times 10^{-1} \\ &= 0.282 \text{ M} \end{aligned}$$

مثال (٣-٥)

احسب التغير في الطاقة الحرة القياسية للتفاعل الآتي:



$$keq = 6.8$$

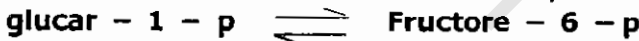
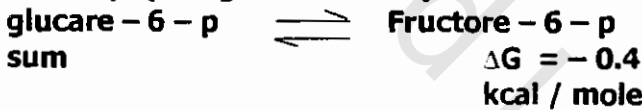
$$\Delta G = -1363 \log keq$$

$$= -1363 \log 6.8$$

$$\begin{aligned} &= -1363 \times 0.83 = 1134 \text{ cal / mole} \\ &= 1.134 \text{ kcal / mole} \end{aligned}$$

مثال (٤-٥)

تحول $\text{glucose} - \text{G} - \text{p}$ إلى $\text{Fructose} - \text{6} - \text{p}$ بتفاعلين متعاقبين. احسب ثابت التوازن لمجموع التفاعلين.



$$\begin{aligned} \Delta G &= -1.7 - (-0.4) = \\ &= -1.7 + 0.4 = 1.3 \text{ kcal / mol} \end{aligned}$$

$$\Delta G = -1363 \log keq$$

$$-1300 = -1363 \log keq$$

$$\log keq = \frac{-1300}{-1363} = 0.95$$

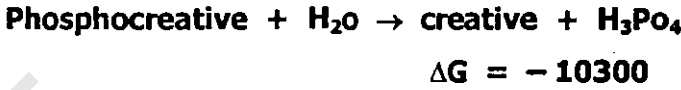
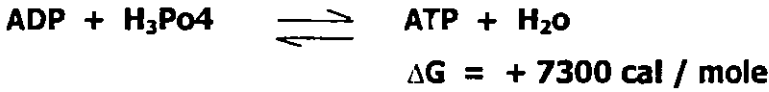
$$keq = \text{antilog } 0.95 = 8.96 \text{ M}$$

مثال (٥-٥)

احسب قيم ΔG للتفاعل النهائي الآتي:



الحل التفاعل ينتج كالاتي:



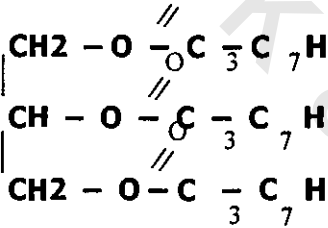
sum cal / mole

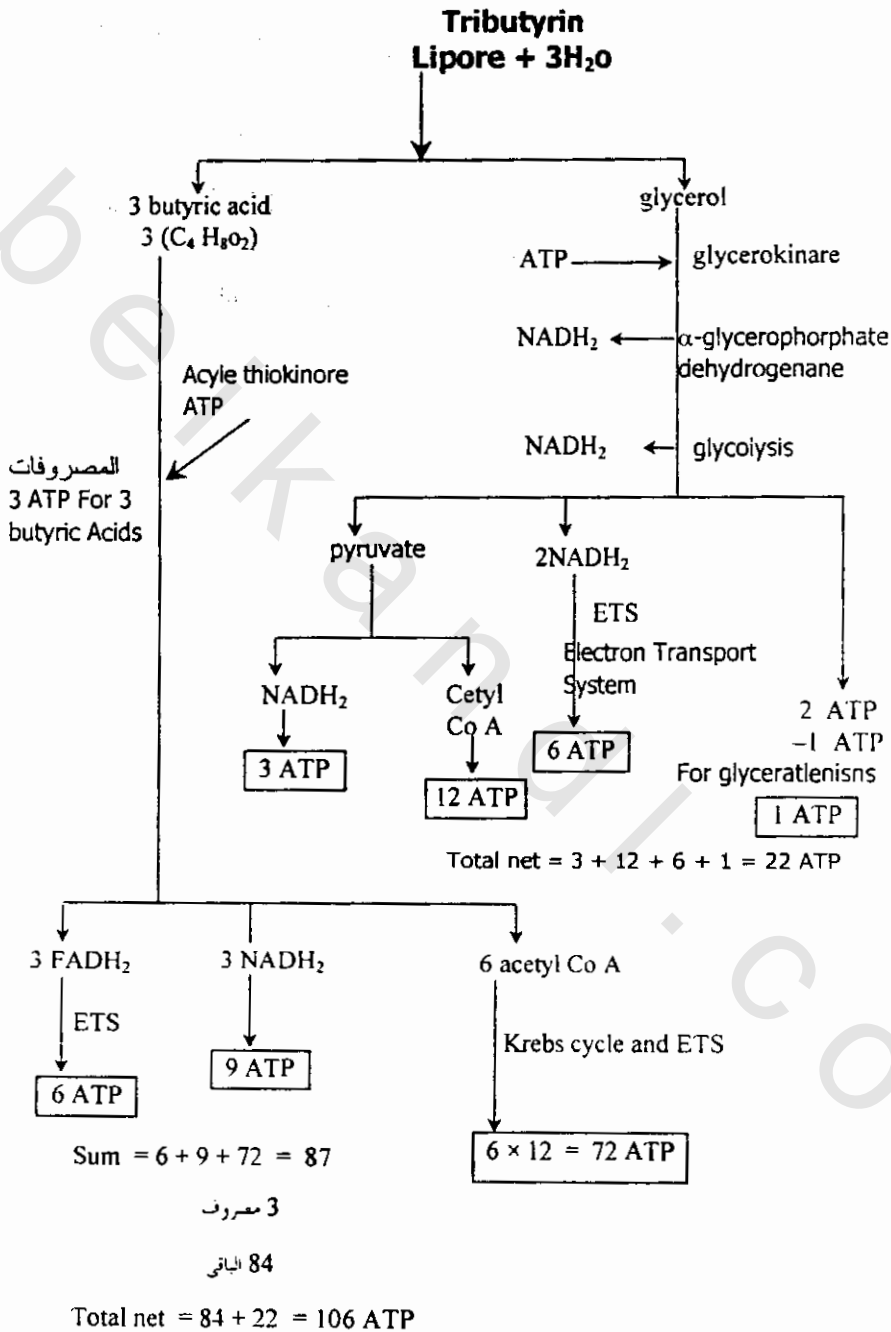


$$\Delta G = - 10300 + 7300 = 300 \text{ cal / mole}$$

مثال (٦-٥)

احسب عدد الـ ATP الناتج من الاكسدة التامة للمركب الدهني Tributyrin.





جدول رقم (٥-٢): بعض المركبات الغنية بالطاقة (energy rich) والمركبات الفقيرة بالطاقة (energy poor). عن Segel, 1968

ΔG	المثال	المركب عامة
		المركبات الغنية بالطاقة
- 18	Adenosine Phosphosulfate (APS)	Phosphosulfate anhydride
- 3 - 7	Inorganic P - P	Pyrophosphate
- 10	ATP	Adenosine Triphosphate
- 7	ADP	Adenosine diphosphate
- 10	Acetyl Phosphate	Acyl Phosphate
- 12	1, 3 dphosphoglyceric acid	
- 8	Acetyl Co A	Thioester
- 12	PEP	Enolic Phosphate
- 10	Creatine Phosphate	Guanidinium Phosphate
		المركبات الفقيرة بالطاقة
- 2	AMP	Adenosine monophosphate
- 3	Glu - 6 - P	glucose - 6 - Phosphate
- 3	Fru - 6 - p	Fructose - 6 - phosphate



ان الجدول المرقم (٥-٣) يوضح بعض المركبات البايولوجية ومدى قابليتها لاكتساب الالكترونات في ظروف الـ Ph المعادل (7).

جدول رقم (٥-٣): الطاقة الاختزالية (قابلية كسب الإلكترونات) لبعض التفاعلات
 التأكسدية والاختزالية وفي الـ pH المعادل 7 عن: Conn and Stumpf, 1967

Raction	Half-Reaction (Written as a Reduction)	E ₀ ' at pH 7.0 (volts)
1	$\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$	0.816
2	$Fe^{+3} + 1 e^- \rightarrow Fe^{+2}$	0.771
3	$\frac{1}{2} O_2 + H_2 O + 2 e^- \rightarrow H_2O_2$	0.30
4	cytochrome -a- $Fe^{+3} + 1 e^- \rightarrow$ cytochrome -a- Fe^{+2}	0.29
5	cytochrome -c- $Fe^{+3} + 1 e^- \rightarrow$ cytochrome -c- Fe^{+2}	0.25
6	2,6-dichlorophenolindophenol, (ox) + $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow$ 2,6-DCPP _(red)	0.22
7	crotonyl-CoA + $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow$ butyryl- CoA	0.19
8	methemoglobin- $Fe^{+3} + 1 e^- \rightarrow$ hemoglobin- Fe^{+2}	0.139
9	Upiquinone + $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow$ ubiquinone- H_2	0.10
10	dehydroascorbate + $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow$ ascorbate	0.06
11	metmyoglobin- $Fe^{+3} + 1 e^- \rightarrow$ myoglobin- Fe^{+2}	0.046
12	fumarate + $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow$ succinate	0.030
13	FAD + $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow$ FADH ₂	-0.06
14	oxalacetate + $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow$ malate	-0.102
15	Pyruvate + $NH_3 + H^+ + 2 e^- \rightarrow$ alanine	-0.13
16	α -ketoglutarate + $NH_3 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow$ glutamate + H_2O	-0.14
17	acetaldehyde + $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow$ ethanol	-0.163
18	pyruvate + $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow$ lactate	-0.190
19	ribofavin + $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow$ riboflavin- H_2	-0.200
20	1,3-diphosphoglyceric acid + $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow$ GAP + P_i	-0.29
21	acetoacetate + $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow$ β - hydroxybutyrate	-0.290
22 a	DPN ⁺ (NAD ⁺) + $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow$ DPNH(NADH) +	-0.320
B	DPN ⁺ (NAD ⁺) + $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow$ DPNH(NADH) + H^+	-0.320
23	Pyruvate + $CO_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow$ malate	-0.33
24	uric acid + $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow$ xanthine	-0.36

Raction n	Half-Reaction (Written as a Reduction)	E ₀ at pH 7.0 (volts)
25	acetyl-CoA + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ → acetaldehyde+CoA	-0.41
26	CO ₂ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ → formate	-0.420
27	H ⁺ + 1 e ⁻ → $\frac{1}{2}$ H ₂	-0.420
28	Ferredoxin - Fe ⁺³ + 1 e ⁻ → ferredoxin - Fe ⁺²	-0.432
29	acetate + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ → acetaldehyde	-0.60
30	Acetate CO ₂ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ → pyruvate	-0.70

وبسبب عدم وجود مادة تستطيع كسب الالكترونات دون وجود مادة أخرى تستطيع فقدان الالكترونات لهذا فان تفاعل الاكسدة والاختزال الكامل يتضمن نصفين من التفاعلات المقترنة وعادة أن التفاعل ذو القابلية الكبيرة لكسب الالكترونات (التفاعل ذو الطاقة الاختزالية الاكثر ايجابية) يكتب أو يوضح كتفاعل اختزال بينما التفاعل ذو القابلية الاقل لكسب الالكترونات (اقل طاقة اختزالية ايجابية) يوضح بانه تفاعل اكسدة.

هذا وان المعادلة الآتية توضح علاقة الطاقة الحرة بتفاعلات الاكسدة والاختزال:

مثال (٧-٥)

المواد الداخلة في تفاعل ما والنااتجة منه هي بتركيز مول واحد. احسب التغير في الطاقة الحرة عندما يمر زوج في الالكترونات في NADH2 إلى الاوكسجين.

الحل

$$\Delta E = E' \text{ of half} - E' \text{ of half}$$

reaction contriving leaction contriving

oxidinying agent leducing agent



$$\Delta E' = 0.8 - (-0.3) = 0.8 + 0.3$$

$$\Delta E = 1.1 \text{ Volt / mole}$$

$$\Delta G = -n F \Delta E$$

$$= -2 (23000) \times 1.1$$

$$= 50.6 \text{ kcal / mole}$$

ب- من NADH_2 إلى Cytochrome

$$\Delta E = 0.3 - (-0.3) = +0.6 \text{ Volt / mole}$$

$$\Delta E = -2 \times 23000 \times 0.6 = 27.6 \text{ kcal / mole}$$

$$\Delta G' = -n F \Delta E'_{\circ} \quad (٥٦-٥)$$

حيث أن $\Delta G'$ هو التغير في الطاقة الحرة.

وإن n هو عدد الإلكترونات المنقولة.

وإن F هو ثابت فراى المعادل 23000 cal / volt .

وهو العامل الذي يحول الفولتية إلى وحدات الطاقة بالسعرة.

وإن $\Delta G'_{\circ}$ هي الفرق في الطاقة الاختزالية بين التفاعل الحاوي على العامل المؤكسد والتفاعل الحاوي على العامل المختزل.

وبعبارة أخرى $\Delta G'_{\circ}$ تقاس كالآتي:

$$\Delta G'_{\circ} = E'_{\circ} \text{ of half Reaction containing oxidizing agent} -$$

$$E'_{\circ} \text{ of half Reaction containing reducing agent} \quad (٥٧-٥)$$

حيث أن $\Delta E'_{\circ}$ هو فرق الطاقة الاختزالية كما ذكر بالفولت.

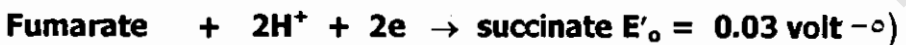
وإن E'_{\circ} هو الطاقة الاختزالية بالفولت.

ويمكن اختصار المعادلة (٥٧-٥) إلى ما يأتي:

$$\Delta E'_{\circ} = E'_{\circ} \text{ of Reduction reaction}$$

$$E'_{\circ} \text{ of oxidizing reaction} \quad (٥٨-٥)$$

مثال (٨-٥): احسب الطاقة الحرة للتفاعل المتكون من النصفين الآتيين:



(٥٩)



الحل

ان التفاعل (59-5) هو اختزال بينما التفاعل (60-5) هو اكسدة. ويكون التفاعل النهائي كالآتي:



ثم نحسب $\Delta E'_0$ باستعمال المعادلة (58-5) كالآتي:

$$\Delta E'_0 = 0.03 - (-0.32)$$

$$\Delta E'_0 = 0.03 + 0.32$$

$$\Delta E'_0 = 0.35 \text{ volt}$$

ثم نحسب الطاقة الحرة باستعمال المعادلة (56-5) كالآتي:

$$\Delta G = (-2) (23000) (0.35)$$

$$\Delta G' = 14000 \text{ cal / mole}$$

ومما يذكر انه عند الرجوع إلى المعادلتين (50-5) و(56-5) وبالاستعاضة يكون:

$$-n F \Delta E'_0 = RT \ln K_{eq} \quad \dots(62-5)$$

ويمكن ان تحور المعادلة إلى ما يأتي:

$$-F \Delta E'_0 = -2.3 RT \log K_{eq} \quad \dots(63-5)$$

كما يمكن ان تحور المعادلة إلى ما يأتي:

$$\Delta E'_0 = \frac{-2.3 RT}{-n F} \log K_{eq} \quad \dots(64-5)$$

وتختصر هذه المعادلة إلى ما يأتي:

$$\Delta E'_0 = \frac{0.06}{n} \log K_{eq} \quad \dots(65-5)$$

أما الطاقة الاختزالية لنصف التفاعل الذي يحتوي على الشكل المؤكسد والمختزل للمادة بتركيز غير قياسية (ليست 1M) فيمكن حسابها من معادلة نيرست **Nernst** كالآتي:

$$E = E'_o + \frac{2.3 RT}{n F} \ln \frac{(\text{oxidized Form})}{(\text{rediced form})} \quad \dots(٦٦-٥)$$

أو نحور إلى ماياتي:

$$E = E_o + \frac{0.06}{n} \log \frac{(\text{oxidized form})}{(\text{reduced form})} \quad \dots(٦٧-٥)$$

مثال (٩-٥)

في درجة حرارة 727م° كانت العشوائية entropy للغاز (CH₂F₂)
Difluoromethane تقدر 77.021 (cal / mole / deg) وان قيمة الـ enthalpy
كانت 14.746 Kcal / mole احسب التغير في الطاقة الحرة.

الحل

باستعمال المعادلة (٧-٥) وهي

$$G = H - TS$$

$$G = (14.746) - \frac{(1000)(77.021)}{(1000)} \quad \text{وبالتعويض يحدث}$$

$$G = 62.275 \text{ Kcal / mole}$$

مثال (١٠-٥)

أحسب التغير في الطاقة الحرة للمول الواحد من الاستيلين عند . سخن من درجة حرارة
500 إلى 600 كالفن وان معدل العشوائية (entropy) ضمن هذا المدى الحراري
هو 0.55 cal / mole deg.

الحل

باستعمال المعادلة المرقمة (٢٦-٥) وهي

$$\Delta S = -S \Delta T$$

وعند التعويض بارقام يحدث الآتي:

$$\Delta G = - (55) (600 - 500)$$

$$\Delta G = - 55 \times 100 \text{ cal / mole.}$$

$$\Delta G = \frac{- 55 \times 100}{1000}$$

$$\Delta G = - 5.5 \text{ Kcal / mole}$$

مثال (١١-٥)

احسب التغير في الطاقة الحرة لمول واحد من الهليوم بدرجة حرارة 300 كالفن عندما يتوسع الغاز ويتغير الضغط من 1 ضغط جوي إلى 0.1 ضغط جوي.

الحل

باستعمال المعادلة (٣٧-٥) وهي

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

وعند تعويض الأرقام يحدث الآتي:

$$\Delta G = (1.987) (300) (2.3) \log \frac{0.1}{1}$$

$$\Delta G = - 1373 \text{ cal / mole}$$

$$\Delta G = - 1.373 \text{ kcal / mole}$$

مثال (١٢-٥)

احسب العشوائية entropy لمول واحد من الهليوم بدرجة حرارة 37°م وضغط جوي واحد.

الحل

باستعمال المعادلة المرقمة (٣٨-٥) وهي

$$S = 2.3R \left(\frac{3}{2} \log M + \frac{5}{2} \log T - \log P - 0.50 \right)$$

وعند تعويض الأرقام يحدث الآتي:

$$S (2.3)(1.987) \left(\frac{3}{2} \log 4 + \frac{5}{2} \log 310 - \log 1 - 0.50 \right)$$

$$S = 12.12 \text{ Cal / mole /}^2 \text{ deg}$$

مثال (١٣-٥)

عندما يتحلل السكر $\text{p} - 6 - \text{glucose}$ مائياً إلى الكلوكوز وحامض الفسفوريك فإن قيمة Keq تعادل (2.1) في درجة حرارة 38 م°. لنفرض ان تركيز السكر - glucose $\text{p} - 6$ في النبات هو (0.01 M) بينما تركيز الكلوكوز للحر هو (0.001 M) وتركيز حامض الفسفوريك H_3PO_4 يعادل (0.05 M). احسب للطاقة الحرة (ΔG).

الحل

باستعمال المعادلة المرفقة (٥١-٥) وهي

$$\Delta\text{G}^\circ = -RT \ln \frac{(\text{Product})}{(\text{Reactant})}$$

وعند التعويض الارقام يحدث الآتي:

$$\Delta\text{G}^\circ = - (1.987) (311) (2.3) \log \frac{(0.05) (0.001)}{(0.01)}$$

$$\Delta\text{G}^\circ = - 3.37 \text{ Kcal / mole}$$

مثال (١٤-٥)

ان للسكر $\text{p} - 6 - \text{glucose}$ يتحلل لتزيمياً إلى سكر الكلوكوز الحر و H_3PO_4 في درجة حرارة 25 م° و pH يعادل (7). ان تركيز $\text{p} - 6 - \text{glucose}$ هو 0.1 M في البداية وبعد التوازن فان 0.5 % من السكر $\text{p} - 6 - \text{glucose}$ الاصلي يبقى. احسب ما يأتي:

أ- Keq لتحليل السكر $\text{p} - 6 - \text{glucose}$.

ب- ΔG لتفاعل التحلل.

ج- Keq للتفاعل الذي يتكون فيه $\text{p} - 6 - \text{glucose}$ من الكلوكوز الحر و H_3PO_4 .

د- ΔG لتداعل تكوين $\text{p} - 6 - \text{glucose}$.

الحل

أ- ان التفاعل العام هو الآتي:



ويكون ثابت التوازن Keq كالآتي:

$$K_{eq} = \frac{(\text{glucose})(\text{H}_3\text{PO}_4)}{(\text{H}_2\text{O})(\text{glucose} - 6 - p)} \quad \dots(٦٩-٥)$$

ونحسب تركيز $\text{glucose} - 6 - p$ في هذه التفاعل

$$\begin{aligned} \text{Glucose} - 6 - p &= 0.01 \text{ M} - (99.95 \% \times 0.1) \text{ M} \\ &= 0.10 \text{ M} - 0.09995 \text{ M} \\ &= 0.0005 \text{ M} \\ &= 0.5 \times 10^{-4} \text{ M} \end{aligned}$$

ونحسب تركيز الكلوكوز الحر glucose

$$\begin{aligned} \text{glucose} &= (0.1 \times 99.95 \% \times 0.1) \text{ M} \\ &= 0.09995 \text{ M} = 9.995 \times 10^{-2} \text{ M} \end{aligned}$$

ونحسب تركيز H_3PO_4

$$\text{H}_3\text{PO}_4 = 0.09995 \text{ M} = 9.995 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 55 \text{ M}$$

ونحسب تركيز الماء

وبتطبيق المعادلة المرقمة (٦٩-٥) يحصل الآتي:

$$K_{eq} \text{ actual} = \frac{(9.995 \times 10^{-2})(9.995 \times 10^{-2})}{(0.5 \times 10^{-4})(55)}$$

$$K_{eq} \text{ actual} = 3.63$$

وإذا لم ندمج تركيز الماء فيكون K_{eq} كالآتي:

$$K_{eq} = \frac{(9.995 \times 10^{-2})(9.995 \times 10^{-2})}{(0.5 \times 10^{-4})}$$

$$K_{eq} = 199.8$$

ب- باستعمال المعادلة المرقمة (٥٠-٥) نحسب ΔG وهي:

$$\Delta G = -RT \ln K_{eq}$$

$$\Delta G = -(1.987) (298) (2.3) (\log 199.8)$$

$$\Delta G = -(1.987) (298) (2.3) (2.3)$$

$$\Delta G = - 3.140 \text{ Kcal / mole}$$

ج- نحسب Keq لتفاعل البناء الآتي:



$$\text{Keq} = \frac{(\text{glucose - 6 - p})}{(\text{glucose})(\text{H}_3\text{PO}_4)} \quad \dots(٧١-٥)$$

وعند تعويض بالارقام يحدث الآتي:

$$\text{Keq} = \frac{(0.5 \times 10^{-4})}{(99.9 \times 10^{-2})(99.9 \times 10^{-2})}$$

$$\text{Keq} = 5 \times 10^{-3}$$

د- حساب ΔG لتفاعل تكوين glucose - 6 - p وذلك باستعمال المعادلة (٥٠-٥) كالآتي:

$$\Delta G = - (2.3) (1.987) (298) (\log 5 \times 10^{-3})$$

$$\Delta G = - (2.3) (1.987) (298) (\log 5 + 10^{-3})$$

$$\Delta G = - (2.3) (1.987) (298) (+ 0.7 - 3)$$

$$\Delta G = - (2.3) (1.987) (298) (- 2.3)$$

$$\Delta G = + 3.140 \text{ Kcal / mole}$$

مثال (١٥ - ٥)

احسب قيمة ΔG لتحلل السكر glucose - 6 - p بدرجة حرارة 37°م و pH يعادل (7) في الظروف الثابتة والفسيولوجية في الخلية في الوسط الذي تكون تراكيز كل من glucose - 6 - p والكليز الحر H_3PO_4 مسلوية (10^{-3}M) و (10^{-5}M) و (10^{-}) (2M) عن التوالي وان الـ Keq يعادل 200 كما ذكر.

الحل

باستعمال المعادلة (٤٨-٥) وتحويرها يكون:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + 2.3 RT \log \frac{(\text{glucose})(\text{H}_3\text{PO}_4)}{(\text{glucose - 6 - p})}$$

والآن نحسب ΔG° كالآتي:

$$\Delta G^\circ = - 2.3 RT \log Keq$$

$$\Delta G^\circ = - (2.3) (1.987) (310) (\log 200)$$

$$\Delta G^\circ = (- 2.3) (1.987) (310) (2.3)$$

$$\Delta G^\circ = - 3.25 \text{ Kcal / mole}$$

ثم نحسب ΔG من المعادلة (٤٨-٥):

$$\Delta G = - 3.25 + (2.3) (1.987) (310) \log \frac{(10^{-5})(10^{-2})}{(10^{-3})}$$

$$\Delta G = - 3.25 + 1.12 \log 10^{-4}$$

$$\Delta G = - 3.25 - 5.65$$

$$\Delta G = - 8.90 \text{ Kcal / mole}$$

مثال (١٦-٥)

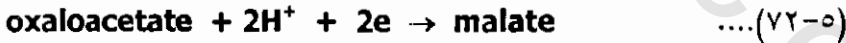
اذيب مول واحد من كل من acetate و malate و oxaloacetate و acetaldehyde في كمية كافية من الماء لينتكون حجم لتر واحد في النهاية بدرجة حرارة 25°.

أ- اكتب المعادلات المتعلقة بتفاعلات الاكسدة والاختزال.

ب- ماهو المركب الذي يتأكسد وماهو المركب الذي اختزال وماهو العامل المؤكسد.

ج- احسب $\Delta E'$ و ΔG و Keq .

الحل



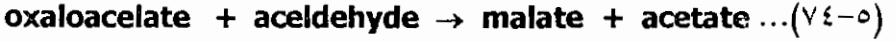
$$E'_o = - 0.102 \text{ volt}$$



$$E'_o = - 0.600 \text{ volt}$$

ويذكر ان التفاعل الأول يمتلك اكثر طاقة اختزالية ايجابية ولهذا يعتبر تفاعلا اختزاليا بينما التفاعل الثاني يعد تفاعلا تأكسدياً.

ويمكن ترتيب التفاعلين كالآتي:



ب- oxaloacetate يختزل إلى malate.

acetaldehyde يتأكسد إلى acetate.

oxaloacetate هو العامل المؤكسد.

acetaldehyde هو العامل المختزل.

ج- حساب E'_o يتم باستعمال المعادلة المرقمة (٧٥-٥)

$$E'_o = - 0.102 - (- 0.600)$$

$$E'_o = + 0.498 \text{ volt}$$

$$\Delta G = - n F \Delta E'_o$$

وحساب ΔG

$$\Delta G = - (2) (23000) (0.498) = 23000 \text{ cal / mole}$$

$$\Delta G = - 23 \text{ Kcal / mole}$$

وحساب Keq

$$\Delta G = - 2.3 RT \log Keq$$

$$- 23000 = - (2.3) (1.987) (298) (\log Keq)$$

$$\log Keq = \frac{2300}{(2.3)(1.987)(298)} = 16.85$$

$$Keq = \text{antilog } 16.85$$

$$Keq = 7.08 \times 10^{16}$$

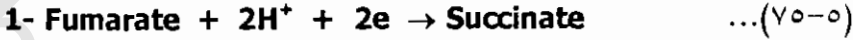
مثال (١٧-٥)

محلول يحتوي على 0.01 M من كل من Riboflavin و Succinate و Fumarate

و $\text{H}_2 - \text{riboflavin}$ قد حضر بدرجة حرارة 30°C . اكتب معادلة التفاعل واحسب ΔE للتفاعل.

الحل

ان انصاف التفاعلات المتعلقة بالطاقة الاختزالية هي

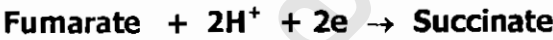


$$E'_0 = + 0.030 \text{ volt}$$

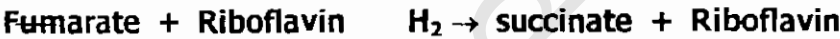


$$E'_0 = - 0.200 \text{ volt}$$

فالتفاعل الاول هو ذو الطاقة الاختزالية الاكثر ايجابية وهو تفاعل اختزالي بينما التفاعل الثاني يكون تفاعلا تأكسيدا وبعبارة أخرى:



(77-0)



∴ التفاعل Fumarate قد اختزل فهو العامل المؤكسد.

والتفاعل $\text{Riboflavin} - \text{H}_2$ قد تأكسد فهو العامل المختزل

$$E = E'_0 + \frac{2.3 RT}{nF} \log \frac{\text{oxidized form}}{\text{reduced form}}$$

وعند التعويض الارقام يحدث الآتي:

$$E = E'_0 + \frac{2.3 RT}{nF} \log \frac{0.1}{0.1}$$

$$E'_0 = E'_0 + \frac{2.3 RT}{nF} \log 1$$

$$E' = E'_0 + 0$$

$$\Delta E' = \Delta E'_o \quad \text{أو أن}$$

$$\Delta E'_o = E'_o \text{ of half reaction containing oxidizing agent} - E'_o \text{ of half reaction containing reducing agent}$$

$$\Delta E'_o = 0.030 - (-0.200)$$

$$\Delta E'_o = 0.230 \text{ volt}$$

مثال (١٨-٥)

محلول يحتوي على 0.2 M من مادة dehydroascorbic و 0.2 M من ascorbate قد خلط مع حجم مساو من محلول حاوي على 0.01 M ethanol و acetaldehyde .0.01 M

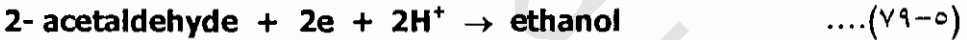
أ- اكتب معادلة التفاعل.

ب- احسب ΔE_o .

الحل

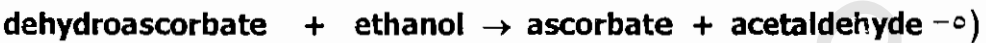
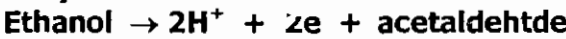
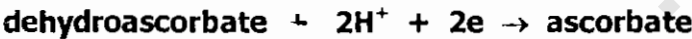


$$E_o = 0.06 \text{ volt}$$



$$E_o = -0.163 \text{ volt}$$

ان التفاعل الاول هو الاختزالي والثاني هو التأكسدي



..(٨٠)

dehydroascorbate هو العامل المؤكسد وقد اختزال وان ethanol هو العامل

المختزل وقد تأكسد وبتطبيق المعادلة (٥٧-٥) يكون الآتي:

$$\Delta E'_o = 0.06 - (-0.163)$$

$$\Delta E'_o = 0.060 + 0.163$$

$$\Delta E'_o = 0.223 \text{ volt}$$

مثال (٥-١٩)

إذا كان فرق الجهد بين الهيدروجين والاكسجين ΔE هو **1.2 electron volt**. هل توجد طاقة كافية في الضوء الاحمر (**600 nm**) لأكسدة الماء اثناء التركيب الضوئي علما بوجود **23 kcal** للالكترون فولت.

الحل: ١- نحسب الطاقة الناتجة عن فرق الطاقة الاختزالية بسبب اكسدة الماء

$$\Delta G = -n F \Delta E$$

$$\Delta G = -(1) (23) (1.2) = -27.6 \text{ kcal}$$

ب- نحسب الطاقة الناتجة عن الضوء الاحمر

$$E = \frac{2.86 \times 10^8}{\lambda}$$

$$E = \frac{2.86 \times 10^8}{600 \times 10} = 48 \times 10^3 \text{ Cal}$$

$$E = \frac{48 \times 10^3}{1000} = 48 \text{ kcal}$$

الأسئلة

(١-٥) في درجة حرارة 500 كالفن كانت العشوائية **entropy** للبورون المتبلور هي $3.257 \text{ cal / deg / mole}$ وإن قيمة الـ **enthalpy** للمادة نفسها 1032 cal / mole . احسب الطاقة الحرة.

(٢-٥) في درجة حرارة 1000 كالفن كانت قيمة الـ **enthalpy** لمركب **Apuminum monofluoride** الذي يعد غازاً مثالياً هي 8057 cal / mole وإن الطاقة الحرة كانت $-53.429 \text{ kcal / mole}$. احسب الـ **entropy** في هذه الدرجة الحرارية.

(٣-٥) احسب الـ **entropy** لغاز الأركون بضغط جوي واحد وفي الدرجات الحرارية الآتية:

100, 200, 300, 400 كالفن.

(٤-٥) احسب الـ **entropy** لغاز الأركون بدرجة حرارة 200 كالفن وفي الضغوط الآتية: 1, 1.5, 2.5 ضغط جوي.

(٥-٥) إن قيمة الـ **enthalpy** لغاز الأركون تحت ضغط جوي واحد هي 726 cal / mole بدرجة حرارة 100 كالفن و 1254 cal / mole بدرجة حرارة 200 كالفن وباستعمال قيم الـ **entropy** في المسألة (٤-٥). احسب الطاقة الحرة لهذه المادة تحت ضغط جوي واحد وفي درجات حرارة 100 و 200 كالفن.

(٦-٥) إن قيمة **Gibbs Free energy** للنتروجين تحت ضغط جوي واحد هي $2.775 \text{ kcal / mole}$ بدرجة حرارة 200 كالفن و $-3.865 \text{ kcal / mole}$ بدرجة حرارة 250 كالفن. افترض أن التغير مع درجة الحرارة هو طردي. احسب الـ **entropy** بدرجة حرارة 225 كالفن.

(٧-٥) إن قيمة الـ **entropy** للأوكسجين تحت ضغط جوي واحد وفي درجة حرارة تقع بين 100 و 150 كالفن هي $20.3 \text{ cal / deg / mole}$. احسب التغير في الطاقة

الحرارة بين هاتين الدرجتين الحراريتين.

(٨-٥) إن قيم الطاقة الحرة للنتروجين في مدى درجات الحرارة الواقعة بين 100 إلى 298 كالفن وتحت ضغط جوي واحد موضحة كالاتي:

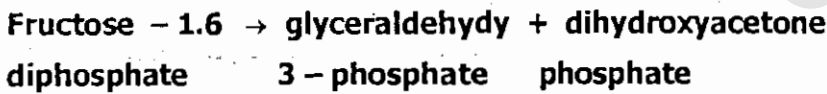
ΔG cal / deg / mole	درجة الحرارة كالفن
- 732	100
- 1718	150
- 2775	200
- 3865	250
- 4954	298

افرض أن النتروجين يسلك سلوك الغاز المثالي. احسب قيم الطاقة الحرة تحت ضغط جوي 0.1 atm و 10 atm وارسم المنحنى البياني لهذه الققيم في هذه الدرجات الحرارية الخمس.

(٩-٥) إذا كان الاركون يسلك سلوك الغاز المثالي عندما تنخفض درجة الحرارة إلى الصفر المطلق. احسب درجة الحرارة التي تصبح فيها قيمة الـ **entropy** صفراً باستعمال معادلة **Sackur-Tetrode**.

(١٠-٥) احسب الضغط اللازم لتقلل الـ **entropy** لغاز الاركون إلى الصفر بدرجه حرارة 100 كالفن إذا كان الاركون يسلك سلوك الغاز المثالي.

(١١-٥) إن ثابت التوازن بدرجه الحرارة 25°م و pH يساوي 7 للتفاعل المساعد بالانزيم **aldolase** كالاتي:



يقدر بـ 10^{-4} .

أ- احسب تركيز **glyceraldehyd - 3 - phosphate** الذي يكون بحالة توازن مع

$2 \times 10^{-3} \text{ M}$ من **Fructose diphosphate** و 10^{-4} و 4

من **diphydroxyacetone phosphate**.

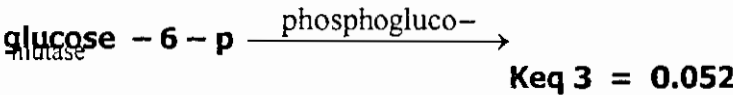
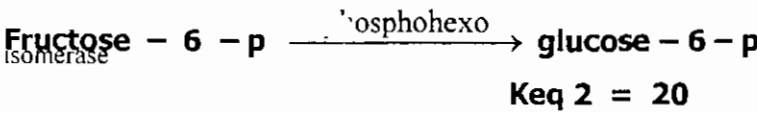
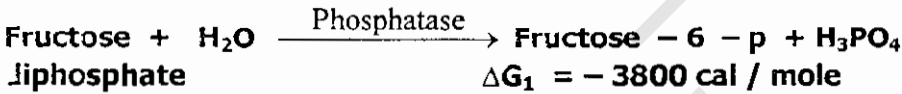
ب- احسب ΔG للتفاعل المساعد بالانزيم **Aldolose**. وبتجاه تكوين **Fructose diphosphate**.

ج- احسب ΔG للتفاعل المتجه بتكوين **glyceraldehyde 3 - phosphate** و **dihydroxyacetone phosphate** تحت الظروف الثابتة وتكون تراكيز كل هذه المواد بـ 10^{-4} .

(١٢-٥) إن تركيز H_3PO_4 بين الخلايا يقارب $10^{-2} M$ ونسبة $\frac{ATP}{ADP}$ في الخلية هي 10. احسب ΔG لتحلل **ATP** تحت الظروف الثابتة.

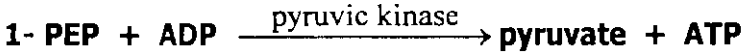
(١٣-٥) إن تحلل الـ **(P - P) pyrophosphate** يستمر عندما تكون ΔG تعادل- ($7000 cal / mole$) وإن Keq لتحليل مركب $\alpha - glycerophosphate$ هو 100. احسب keq و ΔG للتفاعل المفترض لتكوين $\alpha - glycerophosphate$ من الكليسرين (**glycerol**) و **pyrophosphate**.

(١٤-٥) إن مركب **Fructose diphosphate** قد يتحول إلى **glucose - 1 - p** بثلاثة تفاعلات متعاقبة وهي

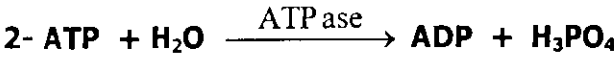


من هذه المعلومات. احسب $\Delta G, Keq$ للتفاعل النهائي.

(١٥-٥) احسب ΔG لتحلل المركب **(PEP) phosphoenol pyruvate** إلى H_3PO_4 وكذلك **pyruvate** من المعلومات الآتية:



$$K_{eq} = 3.2 \times 10^3$$



$$\Delta G_2 = -7700 \text{ Cal / mole}$$

(١٦-٥) احسب تركيز الـ $\text{glucose} - 6 - \text{p}$ اللازم لجعل التفاعل الآتي:



يحدث بصورة عكسية (تكوين الكلوز و ATP) بوجود 10^{-5}M كلوز و 10^{-7}ATP

$$\text{ADP } 10^{-4} \text{ M و } 10^{-3} \text{ M}$$

(١٧-٥) احسب التركيز في حالة التوازن ونسبة التركيز لـ $\frac{\text{glucose} - 6 - \text{p}}{\text{glucose} - 1 - \text{p}}$ في

تفاعل الانزيم $\text{phos} - \text{phoglucomutase}$ عندما يكون التركيز البدائي

لمادة $\text{glucose} - 6 - \text{P}$ هو:

أ- 1 M

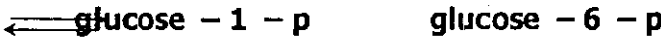
ب- 0.1 M

ج- 10^{-2} M

د- 10^{-3} M

هـ- 10^{-4} M

وان K_{eq} للتفاعل



يقدر بنحو 19.

(١٩-٥) احسب التراكيز في حالة التوازن ونسبة التركيز لكل مكونات التفاعل الآتي:



عندما يكون التركيز البدائي للـ isocitrate كالآتي:

أ- 1 M

ب- 0.1 M

ج- 0.01 M

د- 10^{-3} M

هـ- 10^{-4} M

كما ان ΔG لتفاعل الـ isocitratase تقدر 2110 cal / mole

(٢٠-٥) محلول مكون من 1 M من المكونات الآتية:

أ- acetoacetate

ب- pyruvate

ج- β - hydroxybutyrate

د- lactate

أ- اكتب معادلة التفاعل الذي يسبب حدوث الاكسدة والاختزال من الناحية الترموديناميكية.

ب- شخص المركبات التي يمكن ان تتأكسد أو يختزل

ج- شخص العامل المؤكسد والعامل المختزل.

د- احسب $\Delta E'$ و ΔG و K_{eq} للتفاعل.

(٢١-٥) محلول يحتوي على 0.001 M من Ubiquinone و 0.01 M من

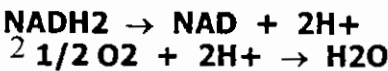
$Ubiquinone = H_2$ فدمزج مع حجم مساوي له من محلول حاوي على Fumarate

و 0.1 M Succinate و 0.1 M

أ- اكتب معادلة التفاعل الذي يسهل حدوث الاكسدة والاختزال من الناحية الترموديناميكية.

ب- احسب ΔE و ΔG و K_{eq} للتفاعل.

(٢٢-٥) في التفاعلين الآتيين:



$$\Delta E = -0.32 \text{ volt / mole}$$

$$\Delta E = +0.8 \text{ volt / mole}$$

احسب عدد مولات ATP المتكونة نتيجة ذلك ؟

(٢٣-٥) احسب الطاقة الاختزالية **Reduction potential** للـ $FADH_2$

لنصف التفاعل عندما تكون نسب تراكيز $FADH_2$ هي:

أ- 10^{-3} .

ب- 0.2.

ج- 1.

د- 3.

هـ- 25.

و- 400.

(٢٤-٥) إذا كانت تراكيز كل من **Fumarate** و **Succinate** بين الخلايا تقدر

بـ $10^{-4} M$. احسب النسبة الواطئة المنوية من $\frac{FADH_2}{FAD}$ التي يجب توفرها

لجعل التفاعل يجري باتجاه تكوين الـ **Succinate** وان $E'o$ للـ

$\frac{FAD}{FADH_2}$ هي -0.06 volt كما إن $E'o$ للـ $\frac{Fumarate}{succinate}$ هي $+ 0.030$

(٢٥-٥) كم عدد مولات **ATP** المنتجة من أكسدة **NADH2** بواسطة

أ- **FAD**.

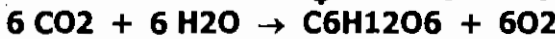
ب- **Cytochrome - a - Fe³⁺**.

ج- **oxygen**.

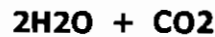
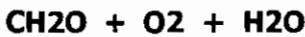
مفترضاً ان كفاءة حفظ الطاقة هي % 40.

(٢٦-٥) استعمل معلومات الطاقة الحرة المدرجة في الجدول (١-٥) لحساب

إمكانية تكوين الكلوكوز من **CO2** والماء كالاتي:



(٢٧-٥) من معادلة التركيب الضوئي العامة:



وان كمية ΔE هي 1.4 volt . احسب كمية الطاقة (**ATP**).

الفصل السادس

Chapter Six

ديناميكية التفاعلات

Reaction Kinetics

obeikandi.com

مقدمة

تعرف ديناميكية التفاعل بأنها مجموع الأسس (القوى) لمكونات التركيز المعيرة عن معدل التفاعل كما ان ديناميكية التفاعل تختلف باختلاف التفاعلات.

أنواع ديناميكية التفاعلات Kinds of Order Kinetics

1- Zero Order Kinetics

وهو زيادة تركيز المواد المتفاعلة كثيراً لدرجة لا تغير معدل التفاعل. ولنفرض ان المادة المتفاعلة **A** تتحول إلى ناتج التفاعل **P** كالآتي:



وعادة يقل تركيز المادة المتفاعلة بمرور الزمن ولذلك يكون؛

$$R = \frac{-dA}{dt} = K \quad \dots\dots(2-6)$$

حيث ان **R** هو معدل التفاعل.

وان $\frac{-dA}{dt}$ هو النقصان الحاصل في تركيز المادة المتفاعلة بتغير الزمن وهو يعبر عن معدل التفاعل.

وان **K** هي كمية ثابتة.

وعند إجراء التحويلات للمعادلة (2-6) يحصل الآتي:

$$-dA = dt K \quad \dots\dots(3-6)$$

وعندما يؤخذ تكامل المعادلة (3-6) يحصل الآتي:

$$\dots\dots(4-6) \quad - \int_{A_0}^A dA = K \int dt$$

وبعبارة أخرى

$$-(A - A_0) = K(T - 0) \quad \dots\dots(5-6)$$

أو

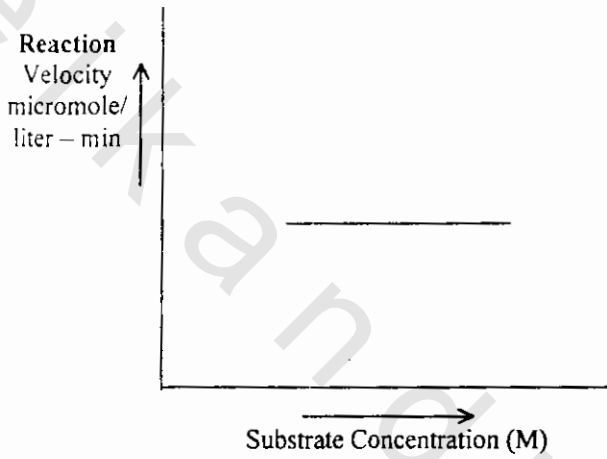
$$A_0 - A = KT$$

.....(٦-٦)

ان الشكل المرفق (٦-٦) يوضح علاقة سرعة التفاعل بتركيز مادة التفاعل عندما يكون التفاعل من نوع **Zero Order Kinetics**.

٢- التفاعل من نوع **Frist Order Kinetics**

وهو ان زيادة تركيز المواد المتفاعلة تؤثر كثيراً على معدل التفاعل. ولنفرض ان مادة التفاعل **A** تتحول إلى ناتجي التفاعل **B** و **C** كالآتي:



شكل رقم (٦-١): علاقة سرعة التفاعل بتركيز مادة التفاعل عندما يكون التفاعل من

نوع **Zero Order Kinetics**



.....(٧-٦)

فيكون معدل التفاعل كالآتي:

$$R = \frac{-dA}{dt} = KA$$

.....(٨-٦)

حيث ان **R** هو معدل التفاعل.

وان $\frac{-dA}{dt}$ هو تغير آخر عن معدل التفاعل.

وان K هي كمية ثابتة.
وان A هو تركيز المادة المتفاعلة.
وعند تحويل المعادلة (٨-٦) يحصل الآتي:

$$\frac{-dA}{A} = Kdt \quad \dots\dots(٩-٦)$$

كما نحور المعادلة (٩-٦) إلى ما يأتي:

$$-d \ln A = Kdt \quad \dots\dots(١٠-٦)$$

وعندما يؤخذ تكامل المعادلة (١٠-٦) يحدث الآتي:

$$- \int_{A_0}^A d \ln A = K \int dt \quad \dots\dots(١١-٦)$$

أو نحور إلى ما يأتي:

$$- \ln \frac{A}{A_0} = K(T-0) \quad \dots\dots(١٢-٦)$$

أو نحور إلى ما يأتي:

$$- \ln \frac{A}{A_0} = KT \quad \dots\dots(١٣-٦)$$

أو نحور إلى ما يأتي:

$$\ln \frac{A_0}{A} = KT \quad \dots\dots(١٤-٦)$$

أو نحور إلى ما يأتي:

$$2.31 \log \frac{A_0}{A} = KT \quad \dots\dots(١٥-٦)$$

ومما يذكر أنه عند استعمال نصف مادة التفاعل في منتصف الوقت فإن المعادلة (١٥-٦) تصبح كالآتي:

$$2.31 \log \frac{2}{1} = KT_{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots(١٦-٦)$$

وتختصر المعادلة (١٦-٦) إلى ما يأتي:

$$\log 2 = \frac{KT_{\frac{1}{2}}}{2.31} \quad \dots\dots(١٧-٦)$$

وعند استعمال $\log 2$ يكون الآتي:

$$0.3 = \frac{KT_{\frac{1}{2}}}{2.31} \quad \dots\dots(18-6)$$

ويمكن ان تختصر المعادلة (18-6) إلى ما يأتي:

$$KT_{\frac{1}{2}} = 0.3 \times 2.31$$

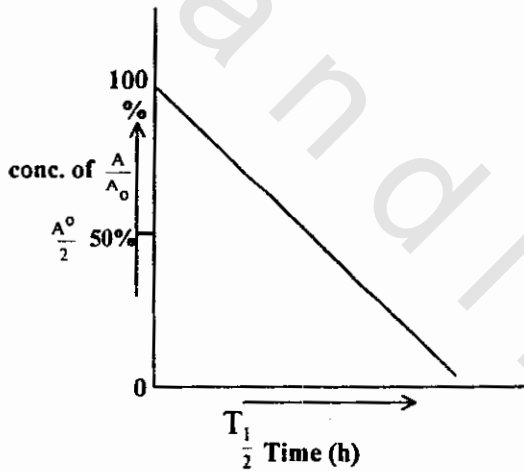
$$KT_{\frac{1}{2}} = 0.693 \quad \dots\dots(19-6)$$

ويمكن اختصار المعادلة (19-6) إلى أكثر من ذلك:

$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{K} \quad \dots\dots(20-6)$$

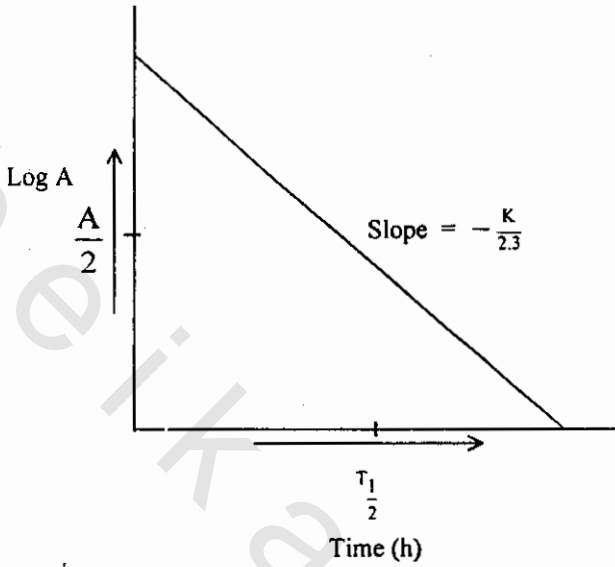
ومما يذكر انه عند رسم المنحني البياني لعلاقة $\frac{A}{A_0}$ مع الزمن يحصل الشكل المرقم

(2-6).



شكل رقم (2-6): علاقة نسبة تركيز $\frac{A}{A_0}$ مع الزمن عندما يكون التفاعل من نوع First Order Kinetics

ولكن عندما يؤخذ منحني علاقة لوغاريتم تركيز مادة التفاعل مع الزمن يحدث الشكل المرقم (3-6):

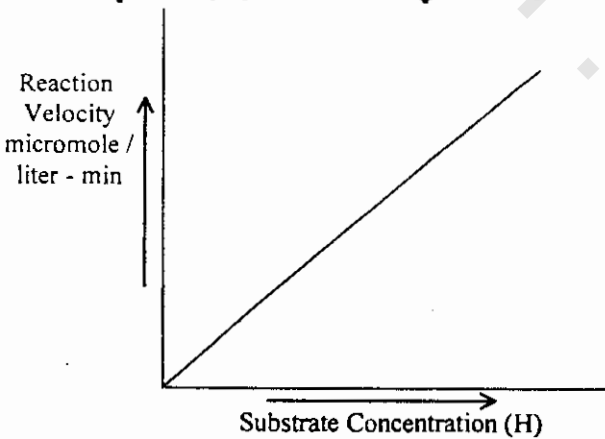


كل رقم (٦-٣): علاقة لوغاريتم مادة التفاعل مع الزمن عندما يكون التفاعل من نوع First Order Kinetics

أما إذا أخذ منحنى علاقة سرعة التفاعل بتركيز مادة التفاعل يحدث الشكل المرقم (٦-٤).

٣- التفاعل من نوع Second Order Kinetics

ويعني ان مجموع قوى التراكيز الداخلة في المعادلة يعادل (2) فمثلاً في التفاعل الآتي:



شكل رقم (٦-٤): منحنى علاقة سرعة التفاعل مع تركيز مادة التفاعل عندما يكون التفاعل من نوع First Order Kinetics

Kinetics



.....(٢١-٢٥)

ويكون معدل التفاعل كالاتي:

$$R = \frac{-dA}{dt} = K(A)^2$$

.....(٢٢-٦)

ويمكن تحويل المعادلة إلى ماياتي:

$$\dots\dots(٢٣-٦) \quad \frac{dA}{A^2} = -Kdt$$

وعند اخذ تكامل هذه المعادلة من حالة التركيز الأصلي أو البدائي (A_0) إلى التركيز المعين A يحصل الآتي:

$$\int_{A_0}^A \frac{dA}{A^2} = -K \int_{t_0}^T dt$$

.....(٢٤-٦)

ان ذلك يعني ماياتي:

$$\frac{1}{A} - \frac{1}{A_0} = KT$$

.....(٢٥-٢٦)

أما نصف العمر فيعادل ماياتي:

$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{KA_0}$$

.....(٢٦-٦)

أما إذا حدث التفاعل الآتي:



.....(٢٧-٦)

فان معدل التفاعل سيكون كالاتي:

$$\frac{dx}{dt} = K(A_0 - x)(B_0 - x)$$

.....(٢٨-٦)

حيث أن x تمثل عدد مولات A التي تفاعلت مع B .

أن المعادلة (٢٨-٦) تحور إلى ماياتي:

$$\frac{dx}{(A_0 - x)(B_0 - x)} = Kdt \quad \dots\dots(29-6)$$

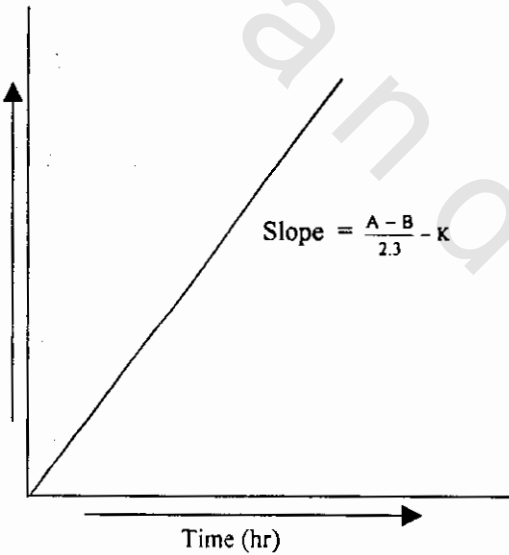
وعند اخذ تكامل المعادلة (29-6) ينتج الآتي:

$$\frac{1}{A_0 - B_0} \ln \frac{B_0 (A_0 - x)}{A_0 (B_0 - x)} = Kt \quad \dots\dots(30-6)$$

أو تحور المعادلة (30-6) إلى مايلي:

$$\frac{2.3}{A_0 - B_0} = \log \frac{B_0 (A_0 - x)}{A_0 (B_0 - x)} = Kt \quad \dots\dots(31-6)$$

وهذا وان الشكل المرقم (31-6) يوضح علاقة $\frac{1}{A - B} \ln \frac{B(A - x)}{A(B - x)}$ مع الزمن.



شكل رقم (31-6): منحنى بياني يوضح علاقة $\frac{1}{A - B} \ln \frac{B(A - x)}{A(B - x)}$ مع الزمن

٤- التفاعل من النوع Third Order Kinetics

لنفرض حدوث التفاعل الآتي:



حيث ان A هو تركيز مادة التفاعل في الوقت T .

أو أن A_0 هو تركيز مادة التفاعل في الوقت T_0 .

أو لنفرض حدوث التفاعل كالاتي:



فيكون معدل التفاعل كالاتي:

$$\frac{-dA}{dt} = KA^3 \quad \dots\dots(٣٤-٦)$$

وعند اخذ التفاضل والتكامل يكون الآتي:

$$K = \frac{1}{(3-2)t} \left(\frac{1}{A^2} - \frac{1}{A_0^2} \right) \quad \dots\dots(٣٥-٦)$$

وتحور المعادلة (٣٥-٦) إلى ماياتي:

$$K = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{A^2} - \frac{1}{A_0^2} \right) \quad \dots\dots(٣٦-٦)$$

أو تحور المعادلة (٣٦-٦) إلى ماياتي:

$$Kt = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{A^2} - \frac{1}{A_0^2} \right) \quad \dots\dots(٣٧-٦)$$

أما نصف العمر $T_{\frac{1}{2}}$ فيقاس كالاتي:

$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{2^2 - 1}{KA_0^2} (2) \quad \dots\dots(٣٨-٦)$$

وتختصر المعادلة (٣٨-٦) إلى ماياتي:

$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2KA_0^2} \quad \dots\dots(٣٩-٦)$$

هذا ويمكن استنباط المعادلة العامة الآتية:

$$\frac{-dA}{dt} = KA^n \quad \dots(٤٠-٦)$$

حيث أن n هي نوع التفاعل ماعدا نوع **First order**.
كما أن K تحسب كالاتي:

$$K = \frac{1}{(n-1)t} \left(\frac{1}{A^{n-1}} - \frac{1}{A_0^{n-1}} \right) \quad \dots\dots(٤١-٦)$$

وان نصف العمر يقاس كالاتي:

$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{2^{n-1} - 1}{KA_0^{n-1} (n-1)} \quad \dots\dots(٤٢-٦)$$

التفاعلات المقترنة Coupled Reactions

في التفاعلات السابقة درست حالة التفاعل البسيط عندما يحدث نوع واحد من التفاعلات في اتجاه واحد وان ناتج التفاعل لا يرجع للوراء بتفاعل عكسي ولكن ستدرس بعض التفاعلات الاكثر تعقيدا والتي تشمل ماياتي:

١- التفاعلات المتعكسة Opposed Reactions

لنفرض ان المادة X تتحول إلى Y بتفاعل إلى اليمين (f) وان Y تعكس إلى X بتفاعل عكسي (b) كالاتي:



ولنفرض انه في بداية التجربة $t = 0$ ان تركيز X يساوي X_0 وان تركيز Y يعادل الصفر. لهذا فان تركيز X يقل مع مرور الزمن كالاتي:

$$\frac{dX}{dt} = -K_f (X) \quad \dots\dots(٤٤-٦)$$

وحالما يتجمع التركيز الملائم من Y يحدث التفاعل العكسي كالاتي:

$$\frac{dY}{dt} = -K_b (Y) \quad \dots\dots(٤٥-٦)$$

وتحت ظروف معينة فإن:

$$Y = X_0 - X \quad \dots\dots(٤٦-٦)$$

وعند تعويض المعادلة (٤٦-٦) في المعادلة (٤٥-٦) يحصل الآتي:

$$\frac{d(X_0 - X)}{dt} = \frac{-dX}{dt} = -K_b(X_0 - X) \quad \dots\dots(٤٧-٦)$$

وان التغير الصافي في X يكون كالآتي:

$$\frac{dX}{dt} = -K_f + K_b(X_0 - X) \quad \dots\dots(٤٨-٦)$$

وفي حالة التوازن يتساوى معدلا التفاعلين العكسين وبعبارة أخرى:

$$K_f X_{eq} = K_b Y_{eq} = K_b(X_0 - X_{eq}) \quad \dots\dots(٤٩-٦)$$

هذا ويمكن التعبير عن العلاقة بالنسبة إلى K_b كالآتي:

$$\frac{dX}{dt} = K_b \frac{X_0}{X_{eq}} (X_{eq} - X) \quad \dots\dots(٥٠-٦)$$

ويمكن تحويل المعادلة (٥٠-٦) إلى ما يأتي:

$$\frac{dX}{X_{eq} - X} = K_b \frac{X_0}{X_{eq}} dt \quad \dots\dots(٥١-٦)$$

ويمكن تكامل المعادلة (٥١-٦) من التركيز البدائي X_0 إلى التركيز المعين X كالآتي:

$$\int_{X_0}^X \frac{dX}{X_{eq} - X} = K_b \frac{X_0}{X_{eq}} \int_0^t dt \quad \dots\dots(٥٢-٦)$$

أو أن

$$\ln \frac{X_0 - X_{eq}}{X - X_{eq}} = K_b \frac{X_0}{X_{eq}} t \quad \dots\dots(٥٣-٦)$$

أو أن

$$2.3 \log \frac{X_0 - X_{eq}}{X - X_{eq}} = K_b \frac{X_0}{X_{eq}} t \quad \dots\dots(٥٤-٦)$$

٢- التفاعلات من نوع المتزامنة Simultaneous Reactions

لنفرض ان X قد تتحول إلى Y أو إلى Z في الوقت نفسه كالآتي:



ان معدل اختفاء X يكون كالآتي:

$$-\frac{dX}{dt} = K_1 (X) + K_2 (X) = (K_1 + K_2) (X) \quad \dots\dots(٥٦-٦)$$

وعند اخذ تكامل المعادلة (٥٦-٦) الشبيهة بتفاعل الـ **First Order Kinetics** يحصل الآتي:

$$\dots\dots(٥٧-٦) - \ln \frac{X}{X_0} = (K_1 + K_2) t$$

وقد تحول المعادلة (٥٧-٦) إلى مايلي:

$$\dots\dots(٥٨-٦) X = X_0 e^{-(k_1 + k_2) t}$$

أما إذا قيس معدل التفاعل بالنسبة لزيادة Y فيمكن التعبير عن ذلك بالمعادلة الآتية:

$$\frac{dY}{dt} = K_1 (X) \quad \dots\dots(٥٩-٦)$$

وعند تعويض المعادلة (٥٨-٦) يحصل الآتي:

$$\frac{dY}{dt} = K_1 X_0 e^{-(k_1 + k_2) t} \quad \dots\dots(٦٠-٦)$$

وعند تكامل المعادلة (٦٠-٦) يحصل الآتي:

$$Y = \frac{-K_1 X_0}{K_1 + K_2} e^{-(k_1 + k_2) t} + \frac{K_1 X_0}{K_1 + K_2} \quad \dots\dots(٦١-٦)$$

ويمكن اختصار المعادلة (٦١-٦) إلى مايلي:

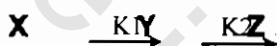
$$Y = \left(\frac{K_1}{K_1 + K_2} X_0 \left(1 - e^{-(k_1 + k_2)t} \right) \right) \quad \dots\dots(62-6)$$

وبنفس الطريقة فان تركيز **Z** يعادل مايتي:

$$Z = \left(\frac{K_2}{K_1 + K_2} X_0 \right) \left(1 - e^{-(k_1 + k_2)t} \right) \quad \dots\dots(63-6)$$

٣- التفاعل من نوع التعاقبية Sequential Reactions

فرض حدوث التفاعل الآتي:



وان معدل تغير تركيز كل واحد من هذه المكونات الثلاثة يكون الآتي:

$$\frac{dX}{dt} = -K_1 X \quad \dots\dots(65-6)$$

$$\frac{dY}{dt} = K_1 X - K_2 Y \quad \dots\dots(66-6)$$

$$\frac{dZ}{dt} = K_2 Y \quad \dots\dots(67-6)$$

لنفرض في الظروف الابتدائية $t = 0$ يكون تركيز كل من **X** و **Y** و **Z** يعادل X_0 و Y_0 و Z_0 المعادل للصفر و Z_0 المعادل للصفر. ويمكن تكامل الجزء المتعلق بـ **X** كالآتي:

$$X = X_0 e^{-k_1 t} \quad \dots\dots(68-6)$$

وعند تعويض المعادلة (٦٨-٦) في المعادلة (٦٦-٦) يحصل الآتي:

$$\frac{dY}{dt} = K_1 X_0 e^{-k_1 t} - K_2 Y \quad \dots\dots(69-6)$$

وعند تكامل هذه المعادلة تعطي الآتي:

$$Y = \frac{K_1}{K_2 - K_1} X_0 \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right) \quad \dots\dots(70-6)$$

ومن المعلوم ان مجموع التركيز في أي وقت يعادل الآتي:

$$X_0 = X + Y + Z \quad \dots\dots(٧١-٦)$$

وان تركيز Z سيعادل الآتي:

$$Z = X_0 - X - Y \quad \dots\dots(٧٢-٦)$$

وعند تعويض المعادلتين (٦٨-٦) و(٧٠-٦) يحصل الآتي:

$$Z = X_0 \left[1 + \frac{1}{K_1 + K_2} (K_2 e^{-k_1 t} - K_1 e^{-k_2 t}) \right] \quad \dots\dots(٧٣-٦)$$

مثال (١-٦)

ان تجمع أيونات النترات و NO^{-1} في جذور الشعير النامي في محلول مغذ قيس من نقصان النترات في المحلول الغذائي كالاتي:

الوقت ساعة	صفر	1	2	3	4
تركيز النترات	50	40	30	20	10

- أ- بين مانوعية الـ **Kinetics** للتفاعل (الامتصاص) وما هو السبب ؟
 ب- ما عدد الساعات التي تأخذها الخلايا لامتصاص 95 % من مول واحد من النترات ؟
 ج- احسب ثابت التفاعل **K** بوحدة $\frac{1}{sec}$ وكذلك احسب $\frac{1}{T}$.

الحل

أ- باتباع المعادلة المرقمة (٦-١٥) بعد تحويلها إلى ماياتي

$$\log \frac{S_0}{S_t} = \frac{K_t}{2.3}$$

وعند تعويض الأرقام يكون

$$\log \frac{50}{40} = \frac{K \times 60 \times 60}{2.3}$$

$$\log 5 - \log 4 = \frac{K \times 60 \times 60}{2.3}$$

$$0.7 - 0.6 = \frac{K \times 60 \times 60}{2.3}$$

$$0.1 = \frac{K \times 36000}{2.3}$$

$$K \times 36000 = 0.23$$

$$K = \frac{0.23}{36000} \frac{1}{\text{sec}} \text{ or } 7 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

وكذلك يحدث الآتي:

$$\log \frac{50}{30} = \frac{K \times 2 \times 60 \times 60}{2.3}$$

$$\log 5 - \log 3 = \frac{K \times 2 \times 60 \times 60}{2.3}$$

$$0.7 - 0.47 = \frac{K \times 2 \times 60 \times 60}{2.3}$$

$$0.23 = \frac{K \times 2 \times 60 \times 60}{2.3}$$

$$K = \frac{2.3 \times 0.23}{60 \times 60 \times 2}$$

$$K = \frac{0.23}{36000} \frac{1}{\text{sec}} \text{ or } 7 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

أي ان التفاعل من نوع **First Order Kinetics** لاتباعه معادلة (٦-١٥).

ب- ان التركيز الأصلي من نوع **1000 millimole = 1 mole** ويكون التركيز بعد

امتصاص **95 %** هو **5 %** ويعادل $1000 \times \frac{5}{100} = 50$ مليمول.

وبتطبيق المعادلة (٦-١٥) يكون:

$$\log \frac{1000}{50} = \frac{(7 \times 10^{-5}) (t)}{2.3}$$

$$\log \frac{100}{50} = \frac{(7 \times 10^{-5})(t)}{2.3}$$

$$\log 100 - \log 50 = \frac{(7 \times 10^{-5})(t)}{2.3}$$

$$2 - 0.7 = \frac{0.23 \times t}{3600 \times 2.3}$$

$$1.3 = \frac{0.23 \times t}{3600 \times 2.3}$$

$$t = \frac{3600 \times 2.3 \times 1.3}{0.23 \times 3600}$$

$$t = \frac{230 \times 1.3}{23} = 10 \times 1.3$$

$$t = 13 \text{ hours}$$

ج- حساب $T_{\frac{1}{2}}$.

$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{K}$$

$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{\frac{0.23}{3600}} = \frac{3600 \times 0.693}{0.23 \times 3600} = 3 \text{ hours}$$

مثال (٦-٢)

في التفاعل من نوع **First order** وجد ان قيمة X_0 هي 10 ضغط جوي وقيمة X_{eq} هي 3.2 ضغط جوي وان قيمة K_b تعادل 0.054 sec^{-1} احسب قيمة X بعد ست ثوان.

الحل

بتطبيق المعادلة المرفقة (٦-٥٤) وهي

$$2.3 \log \frac{X_0 - X_{eq}}{X - X_{eq}} = K_b \frac{X_0}{X_{eq}} t$$

وبعد تعويض الأرقام يحصل

$$2.3 \log \frac{10 - 3.2}{X - 3.2} = 0.054 \times \frac{10}{3.2} \times 6$$

$$\log \frac{10 - 3.2}{X - 3.2} = 0.44$$

$$\frac{10 - 3.2}{X - 3.2} = \text{Antilog } 0.44$$

$$\frac{10 - 3.2}{X - 3.2} = 2.76$$

$$10 - 3.2 = 2.76 (X - 3.2)$$

$$X - 3.2 = \frac{10 - 3.2}{2.76}$$

$$X = \frac{10 - 3.2}{2.76} + 3.2$$

$$X = 5.66 \text{ atm}$$

الأسئلة

(٦-١) ان تحول مادة **A Acetochloroacetanilide** إلى ناتج التفاعل **P- Chloroacetanilide B** يحدث بإضافة محلول **KI** ومعادلة اليود المتحرر مع محلول **Thiosulfate**. ان يتفاعل مع **A** فقط والتفاعل يحدث كالآتي:

MI of 0.1 $NS_2O_3^{-2}$	الوقت ساعة:
49.30	صفر
35.60	1
25.75	2
18.50	3
14.00	4
7.30	6
4.60	8

احسب ثابت التفاعل من النوع **First order Kinetics** بوحدة $\frac{1}{\text{sec}}$.

(٦-٢) ان تحلل السكروز حسب المعادلة الآتية:



يحدث بدرجة حرارة 25م° كالآتي:

mole / liter السكروز المتحول إلى الناتج	الوقت دقيقة:
0	0
0.1001	30
0.1946	60
0.2770	90
0.3726	130
0.4676	180

ان التركيز البدائي للسكروز هو **1.0023 mole / liter**.

أ- احسب ثابت التفاعل من النوع **First order Kinetics**.

ب- ما هو الوقت اللازم لتحويل **95 %** من كيلو غرام واحد من السكروز.

(٣-٦) ان التحلل المائي لمادة **EnthylNitrobenzoata** بأيونات الهيدروكسيل يحدث الآتي:

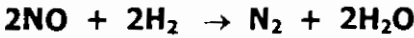


وبدرجة حرارة 15م° وان تركيز كل من المادتين للمتفاعلتين يعادل (0.05 M) وكان التفاعل كالأتي:

نسبة للمادة المتحللة %	الوقت ثانية:
32.95	120
41.75	180
48.80	240
58.05	330
69.00	530
70.35	600

احسب ثابت التفاعل من النوع **Second Order Kinetics** ؟

(٤-٦) لقد درس التفاعل الآتي:



باستعمال كميات متساوية من **NO** و **H₂** بضغوط بدائية كالأتي:

الضغط البدائي (mm):	نصف العمر $T_{1/2}$ (دقيقة)
534	81.0
340.5	102.0
375	95.0
288	140.0
251	180.0
243	176.0
202	224

١- حدد نوعية الـ **Order** لهذا التفاعل.

الفصل السابع

Chapter Seven

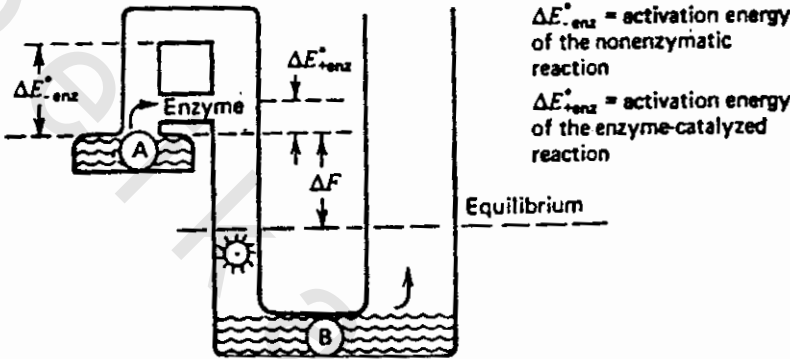
فعالية الانزيمات

Enzymes Activity

obeikandi.com

مقدمة

من المعلوم ان الانزيمات هي مركبات بروتينية تساعد في حدوث التفاعلات الحيوية وذلك بتقليل الطاقة اللازمة لحدوث التفاعل. ونلاحظ الشكل المرقم (٧-١) فالماء عندما ينتقل من الموضع **A** إلى الموضع **B** فانه ينجز شغلا ولكن تحويل الماء يتطلب رفعه اولا إلى مستوى معين (يتطلب طاقة معينة) ثم يسقط الماء وينجز الشغل.



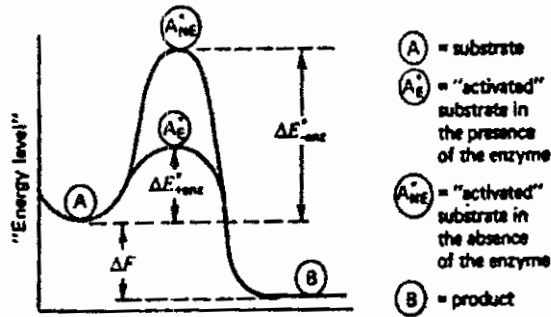
شكل رقم (٧-١): رسم تخيبي يوضح بان انتقال الماء من الموضع **A** إلى الموضع **B** يتطلب رفع الماء اولا لكي يسقط الماء وينجز الشغل.
 عن Segel, 1968

كذلك الحال في التفاعلات الانزيمية فعند تحويل مادة التفاعل **A** إلى ناتج التفاعل **B** يتطلب اولا بعض الطاقة لتنشيط التفاعل وتسمى هذه الطاقة بطاقة التنشيط (**Activation Energy**) وان الانزيمات عادة تقلل طاقة التنشيط مقارنة بالتفاعلات غير الانزيمية (التفاعلات الكيمياوية) كما في الشكل المرقم (٧-٢).

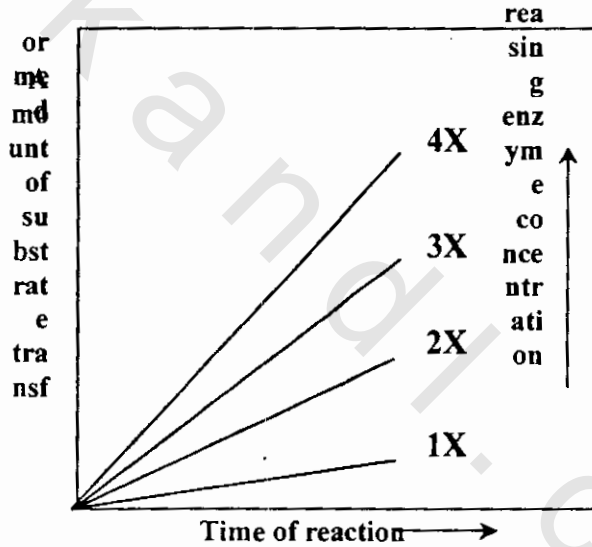
علاقة تركيز مادة التفاعل بسرعة التفاعل الانزيمي

من المعلوم ان سرعة التفاعل الانزيمي تعتمد على عوامل عدة منها تركيز الانزيم

(شكل رقم (٧-٣)).



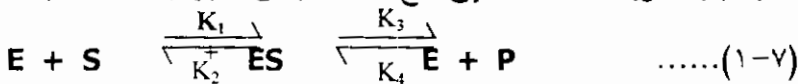
شكل رقم (٧-٢): ان التفاعلات الانزيمية تتطلب طاقة التشيط اقل مما تتطلبه التفاعلات غير الانزيمية (الكيمائية). عن: Segel, 1968



شكل رقم (٧-٣): تأثير الانزيم على سرعة التفاعل الانزيمي مفترضا ان تركيز مادة التفاعل في حدود المشبعة. عن: Conn and Stumpf, 1967

وتركيز مادة التفاعل وغيرها من العوامل الأخرى. وعندما يثبت تركيز الانزيم إلى حد مناسب فإن اية زيادة في تركيز مادة التفاعل تسبب زيادة سرعة التفاعل الانزيمي.

لما ميكانيكية تحويل مادة التفاعل إلى ناتج للتفاعل فيمكن تمثيلها بالمعادلة الآتية:



حيث ان **E** هو الانزيم **Enzyme**.

وان **S** هي مادة التفاعل **Substrate**.

وان **ES** هو المركب الوسطي المعقد **Complex**.

وان **P** هو ناتج التفاعل **Product**.

ويظهر ان مادة التفاعل (**S**) تتحد بالانزيم (**E**) من خلال المواقع للفعالة (**Active Sites**) أو الواقع غير الفعالة (**Allosteric Sites**) وتكوين المركب الوسطي المعقد (**ES**) الذي يمر بعدة مراحل قبل أن يتحلل إلى ناتج التفاعل (**P**) والانزيم (**E**) مرة أخرى.

ومن ملاحظة المعادلة (٧-١) فان التفاعل الانزيمي النهائي يتضمن ما يأتي:

أ- تفاعل اتحاد الانزيم مع مادة التفاعل وتكوين المركب المعقد.

ب- تفاعل عكسي لتحويل المركب الوسطي المعقد إلى الانزيم ومادة التفاعل.

ج- تفاعل مستمر لتحويل المركب الوسطي المعقد إلى الانزيم وناتج التفاعل.

د- تفاعل ارتباط ناتج التفاعل مع الانزيم وتكوين المركب الوسطي المعقد.

هذا وقد وجد انه إذا كان تركيز مادة التفاعل غير كاف فان سرعة التفاعل الانزيمي (**V**)

تعتمد على تركيز مادة التفاعل (**S**) وعامل ثابت (**K**) وسيأتي ذكره لاحقاً.

ومما يذكر انه في الحالة المتعادلة **Steady State** يكون معدل تكوين المركب الوسطي المعقد مساوياً لمعدل هدم المركب الوسطي المعقد.

أما تكوين المركب الوسطي المعقد فيتضمن ما يأتي:



وكذلك



وعند الرجوع إلى المعادلة (٧-١) يمكن القول ان معدل تكوين المركب الوسطي المعقد يتمثل بالمعادلة الآتية:



حيث ان **ES** يساوي معدل (سرعة) تكوين المركب الوسطي المعقد.

اما هدم المركب الوسطي المعقد فيحتوي على مايتي:



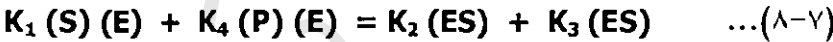
وكذلك



كما ان معدل هدم المركب الوسطي المعقد يشمل الآتي:



حيث ان **ES** يساوي معدل (سرعة) هدم المركب الوسطي المعقد.
وبما ان معدل البناء يساوي معدل الهدم كما مر سابقاً لذلك يكون:



وعند ترتيب المعادلة المرقمة (8-7) يحصل الآتي:



ويمكن ترتيب المعادلة (9-7) إلى مايتي:

$$\frac{(ES)}{(E)} = \frac{K_1 (S) + K_4 (P)}{K_2 + K_3} \quad \dots\dots(10-7)$$

كما يمكن كتابة المعادلة (10-7) كالآتي:

$$\frac{(ES)}{(E)} = \frac{K_1 (S)}{K_2 + K_3} + \frac{K_4 (P)}{K_2 + K_3} \quad \dots\dots(11-7)$$

هذا ويمكن اهمال الحد $\frac{K_4 (P)}{K_2 + K_3}$ في اللحظات الأولى من التفاعل بسبب قلة تكوين ناتج

التفاعل وقلة تكوين **(ES)** و**(E)** و**(P)** لهذا نحور المعادلة (11-7) إلى مايتي:

$$\frac{(ES)}{(E)} = \frac{K_1 (S)}{K_2 + K_3} \quad \dots\dots(12-7)$$

وعند قلب المعادلة (١٢-٧) يحدث الآتي:

$$\frac{(ES)}{(E)} = \frac{K_2 + K_3}{K_1 (S)} \quad \dots\dots(13-7)$$

هذا ويمكن دمج ثوابت التوازن K_1 , K_2 , K_3 إلى ثابت جديد هو K_m كالآتي:

$$\frac{K_2 + K_3}{K_1} = K_m \quad \dots\dots(14-7)$$

وعند التعويض في المعادلة (١٣-٧) يحصل الآتي:

$$\frac{(E)}{(ES)} = \frac{K_m}{(S)} \quad \dots\dots(15-7)$$

وتحور هذه المعادلة إلى ما يأتي:

$$\frac{1}{(ES)} = \frac{K_m}{(E) (S)} \quad \dots\dots(16-7)$$

لنفرض أن (E_T) هو التركيز الكلي للأنزيم والذي يتضمن الآتي:

$$(E_T) = (E) + (ES) \quad \dots\dots(17-7)$$

وبعبارة أخرى:

$$(E) = (E_T) - (ES) \quad \dots\dots(18-7)$$

وعند قسمة المعادلة (١٨-٧) على (ES) ينتج الآتي:

$$\frac{(E)}{(ES)} = \frac{(E_T) - (ES)}{(ES)} \quad \dots\dots(19-7)$$

ويمكن تحوير المعادلة (١٩-٧) إلى ما يأتي:

$$\frac{(E)}{(ES)} = \frac{(E_T)}{(ES)} - \frac{(ES)}{(ES)} \quad \dots\dots(20-7)$$

ويمكن أن تختصر المعادلة (٢٠-٧) إلى ما يأتي:

$$\frac{(E)}{(ES)} = \frac{(E_T)}{(ES)} - 1 \quad \dots\dots(21-7)$$

وعند الاستعاضة بالمعادلة (١٥-٧) يحصل الآتي:

$$\frac{K_m}{(S)} = \frac{(E_T)}{(ES)} - 1 \quad \dots\dots(22-7)$$

ويمكن أن تحور المعادلة (22-7) إلى ما يأتي:

$$\frac{(E_T)}{(ES)} = \frac{km}{(S)} + 1 \quad \dots\dots(23-7)$$

ومن المعلوم أن (E_T) و (ES) لا يمكن قياسهما بسهولة ولكن يمكن التعبير عنهما بالسرعة البدائية (V) عند التركيز المعين لمادة التفاعل (S) وكذلك بالسرعة القصوى V_{max} للتفاعل البدائي عند التركيز المشبع لمادة التفاعل.

فالسرعة القصوى البدائية V_{max} تتناسب مع المجموع الكلي للانزيم. أي أن

$$V_{max} \propto E_T \quad \dots\dots\dots(24-7)$$

بينما السرعة العادية في التركيز المعين لمادة التفاعل تتناسب مع كمية الانزيم المرتبطة في المركب الوسطي المعقد. أي أن:

$$V \propto (ES) \quad \dots\dots\dots(25-7)$$

وبعبارة أخرى:

$$\frac{V_{max}}{v} = \frac{(E_T)}{(E_S)} \quad \dots\dots\dots(26-7)$$

وعند التعويض في المعادلة (22-7) يحصل الآتي:

$$\frac{V_{max}}{V} = \frac{km}{(S)} + 1 \quad \dots\dots\dots(27-7)$$

وعند ضرب طرفي المعادلة (27-7) بـ (S) ينتج الآتي:

$$\frac{V_{max}(S)}{v} = \frac{km(S)}{(S)} + (S) \quad \dots\dots\dots(28-7)$$

عند اختصار المعادلة (28-7) يحصل الآتي:

$$\frac{V_{max}(S)}{V} = \frac{km + (S)}{1} \quad \dots\dots\dots(29-7)$$

وعند قلب المعادلة (٢٩-٧) يحدث الآتي:

$$\frac{V}{V_{\max}} = \frac{1}{km + (S)} \quad \dots\dots(٣٠-٧)$$

ويمكن تحويل المعادلة (٣٠-٧) إلى ما يأتي:

$$\frac{V}{V_{\max}} = \frac{(S)}{km + (S)} \quad \dots\dots(٣١-٧)$$

كما يمكن تحويل المعادلة (٣١-٧) إلى ما يأتي:

$$V = \frac{(V_{\max})(S)}{km + (S)} \quad \dots\dots(٣٢-٧)$$

وتسمى هذه المعادلة بمعادلة **Michaelis - Menten** نسبة إلى هذين العالمين. أما **km** فيسمى ثابت **Meachelis** ويعني تركيز مادة التفاعل بوحدة **mole / liter** اللازم لاعطائه نصف السرعة القصوى من التفاعل. وبعبارة أخرى إذا كانت **v** تعادل $\frac{1}{2} V_{\max}$ وبالإستعاضة في المعادلة (٣٢-٧) يكون الآتي:

$$\frac{V_{\max}}{2} = \frac{(V_{\max})(S)}{km + (S)} \quad \dots\dots(٣٣-٧)$$

وبعد الاختصار يحدث الآتي:

$$\frac{1}{2} = \frac{(S)}{km + (S)} \quad \dots\dots(٣٤-٧)$$

أو ان

$$2(S) = km + (S) \quad \dots\dots(٣٥-٧)$$

أو ان

$$km = (S) \quad \dots\dots(٣٦-٧)$$

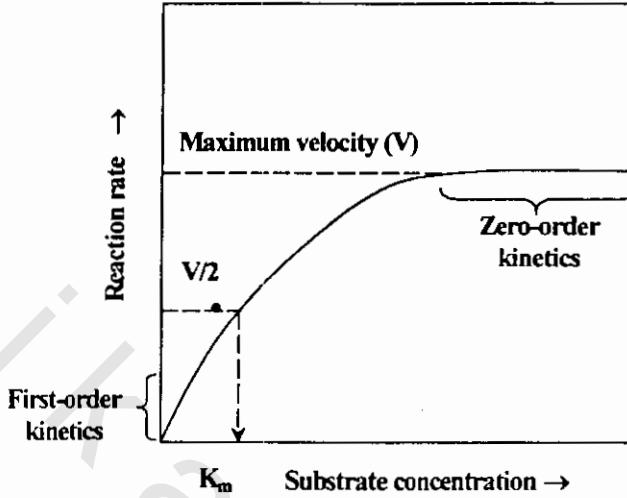
ويلاحظ أنه إذا كان تركيز مادة التفاعل **(S)** عالياً مقارنة بالـ **km** فإن **v** تعادل **V_{max}** ويبقى التفاعل ثابتاً. أي ان

$$v = K \quad \dots\dots(٣٧-٧)$$

حيث ان **v** هي سرعة التفاعل وان **K** هي كمية ثابتة.
وان **K** هي كمية ثابتة.

وتسمى هذه الحالة من التفاعل بالـ **Zero Order Kineticx** (شكل رقم ٧-٤).

ولكن في حالة كون تركيز مادة التفاعل ومادة انتفاعل قليلة وقريبة من km فإن سرعة التفاعل تتناسب مع تركيز مادة التفاعل ومعامل ثابت كالأتي:



شكل رقم (٧-٤): تأثير مادة التفاعل على سرعة التفاعل الانزيمي مفترضاً ان تركيز الأنزيم يبقى ثابتاً.

عن: Conn and Stumpf, 1967

$$v = K(S)$$

.....(٧-٣٨)

حيث ان v هي سرعة التفاعل.

وان (S) هو تركيز مادة التفاعل.

وان K هو عامل ثابت أو كمية ثابتة.

وتسمى هذه الحالة من التفاعل الـ **First Order Kinetics** كما في الشكل المرقم (٧-٤).

فعالية الانزيمات بوجود المثبطات:

Enzymes Activity and Presence Inhibitors

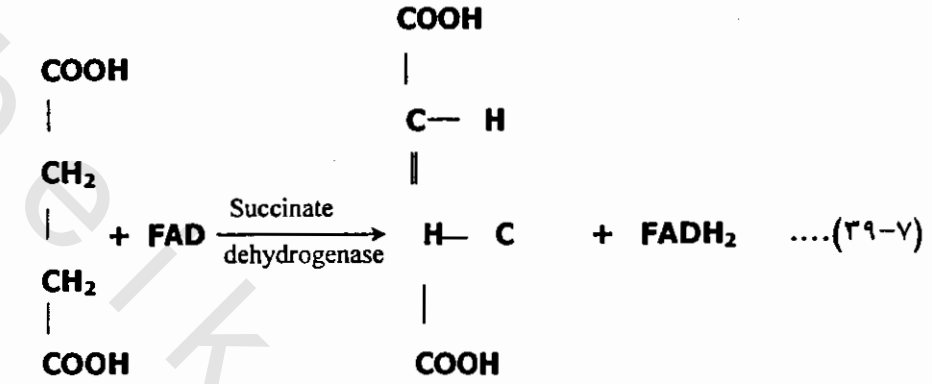
المثبطات **Inhibitors** هي المواد التي تقلل فعالية الانزيمات وبالنتيجة تقلل سرعة التفاعلات المساعدة بالانزيمات. ان المثبطات تقسم إلى ماياتي:

١- المثبطات التنافسية Competitive Inhibitors

وهي المواد التي تتحد بالانزيم في الموقع الفعال (**Active Sites**) للانزيم وعادة قد تشبه هذه المثبطات مادة التفاعل في الهيئة التركيبية أو تشبه نوع محور من مادة التفاعل غير الفعالة. ويمكن التخلص من هذا النوع من التنشيط بزيادة تركيز مادة التفاعل وبذلك

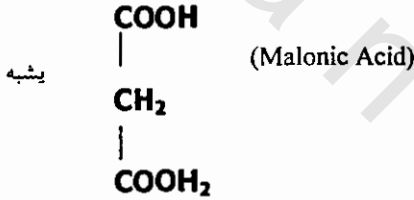
تطرد المثبط التنافسي عن المواقع الفعالة الموجودة في الانزيم.

ومن الانواع الشائعة من هذه المثبطات هو المثبط **Malonic Acid** الذي يتبذد مثل الانزيم **Succinate Dehydrogenase** المسبب لأكسدة الحامض **Succinate** إلى الحامض **Fumarate** كالآتي:



Succinate

Fumarate



ومن المعلوم ان الحامض

الحامض **Succinate** في الصيغة التركيبية وفي حالة ارتباط المركب **Malonic Acid** بالانزيم يتكون فقط المركب الوسطي المعقد الذي يتحلل إلى الانزيم ومادة التفاعل كالآتي:



حيث ان **E** هو الانزيم.

وان **I** هو المثبط التنافسي أو **malonic Acid**.

وان **EI** هو المركب الوسطي المعقد.

كما ان ثابت التوازن K_i يمكن ان يعادل الآتي:

$$K_i = \frac{(E)(I)}{(EI)} \quad \dots (٤١-٧)$$

حيث ان **I** هو تركيز المثبط التنافسي.

ان K_i هو ثابت تحلل المركب **EI**.

ويمكن أن تحور المعادلة (٤١-٧) إلى ما يأتي:

$$EI = \frac{(E)(I)}{E_i} \quad \dots\dots(٤٢-٧)$$

اما التعبير رياضياً عن علاقة v و V_{max} و **S** و **km** بوجود المثبط التنافسي فيمكن اشتقاقه
علماً بأن الإنزيم يوجد بثلاثة أشكال هي:

أ- الحالة الحرة **(E) Free Enzyme**.

ب - المركب الوسطي المعقد **(ES)** بين الإنزيم ومادة التفاعل.

ج- المركب الوسطي المعقد **(EI)** بين الإنزيم والمثبط التنافسي. فقد وجد ما يأتي:

$$(E_T) = (E) + (ES) + (EI) \quad \dots\dots(٤٣-٧)$$

ويمكن تحويل هذه المعادلة إلى ما يأتي:

$$(E) = (E_T) - (ES) - (EI) \quad \dots\dots(٤٤-٧)$$

وعند تقسيم المعادلة (٤٤-٧) على **ES** يتكون الآتي:

$$\frac{(E)}{(ES)} = \frac{(E_T) - (ES) - (EI)}{(ES)} \quad \dots\dots(٤٥-٧)$$

وكما ذكر مسبقاً في المعادلة (١٥-٧) التي يمكن التعويض بها فأن:

$$\frac{km}{(S)} = \frac{(E_T) - (ES) - (EI)}{(ES)} \quad \dots\dots(٤٦-٧)$$

وقد ترتب المعادلة (٤٦-٧) إلى ما يأتي:

$$\frac{km}{S} = \frac{E_T}{ES} - \frac{ES}{ES} - \frac{EI}{ES} \quad \dots\dots(٤٧-٧)$$

ثم تختصر المعادلة (٤٧-٧) إلى ما يأتي:

$$\frac{km}{S} = \frac{E_T}{ES} - 1 - \frac{EI}{ES} \quad \dots\dots(٤٨-٧)$$

وعند الاستعانة بالمعادلة (١٦-٧) والمعادلة (٤٢-٧) يحصل الآتي:

$$\dots\dots(٤٩-٧) \frac{km}{S} = \frac{E_T}{ES} - 1 = \frac{(I)(I)}{K_i} \times \frac{1}{(E)(S)}$$

وتختصر المعادلة (٤٩-٧) إلى ما يأتي:

$$\dots\dots(٥٠-٧) \frac{E_T}{ES} = \frac{km}{S} + 1 + \frac{(km)(I)(E)}{(S)(K_i)(E)}$$

وتختصر هذه المعادلة إلى ما يأتي:

$$\dots\dots(٥١-٧) \frac{E_T}{ES} = \frac{km}{S} + \frac{(km)(I)}{(S)(K_i)} + 1$$

وعند التعويض عن $\frac{E_T}{ES}$ كما في المعادلة (٢٦-٧).

يحصل الآتي:

$$\frac{V_{max}}{V} = \frac{km}{S} + \frac{(km)(I)}{(S)(K_i)} + 1 \quad \dots\dots(٥٢-٧)$$

وبضرب طرفي المعادلة بـ S يحصل الآتي:

$$\dots\dots(٥٣-٧) \frac{(V_{max})(S)}{v} = \frac{km(S)}{(S)} + \frac{(km)(I)(S)}{(K_i)(S)} + (S)$$

وعند الاختصار يحصل الآتي:

$$\frac{(V_{max})(S)}{v} = km + \frac{(km)(I)}{(K_i)} + (S) \quad \dots\dots(٥٤-٧)$$

ويمكن الاختصار ايضاً كالاتي:

$$\dots\dots(٥٥-٧) \frac{(V_{max})(S)}{v} = km \left(1 + \frac{1}{K_i} \right) + (S)$$

وعند قلب المعادلة (٥٥-٧) يحصل الآتي:

$$\dots\dots(٥٦-٧) \frac{v}{(V_{max})(S)} = \frac{1}{km \left(1 + \frac{1}{K_i} \right) + (S)}$$

وتختصر المعادلة (٥٦-٧) إلى ماآتي:

$$\frac{v}{V_{\max}} = \frac{(S)}{km \left(1 + \frac{I}{K_i} \right)} + (S) \quad \dots\dots(٥٧-٧)$$

ويمكن الاستعاضة عن العامل $\left[km \left(1 + \frac{I}{K_i} \right) \right]$ بالعامل الثابت الجديد km_{app} وينتج

الآتي:

$$\frac{v}{V_{\max}} = \frac{(S)}{km_{app} + S} \quad \dots\dots(٥٨-٧)$$

لقد وجد ان العامل $\frac{1}{K_i}$ يمثل الفة الانزيم اتجاه المثبط التنافسي وكما كانت $\frac{I}{K_i}$ قليلة كلما كانت الفة الانزيم نحو المثبط عالية.

والخلاصة ان سرعة التفاعل ودرجة تثبيط الانزيم بوجود المثبط التنافسي تعتمد على تركيز مادة التفاعل وتركيز المثبط ومدى الفة الانزيم نحو المثبط. أي أنه يمكن الحصول على السرعة القصوى للتفاعل بزيادة تركيز مادة التفاعل.

٢- المثبطات غير التنافسية None Competitive inhibitors

وهي المواد التي تتحد في الانزيم بالمواقع غير الفعالة (None Active Sites). وهذه المواد عادة لا تشبه مادة التفاعل في الهيئة التركيبية.

اما درجة التثبيط فلا تعتمد على تركيز مادة التفاعل.

ان التفاعل العكسي لتكوين المركب المعقد من الانزيم والمثبط غير التنافسي ويمكن توضيحه كالآتي:

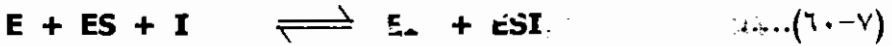


حيث ان E_{avail} هو الانزيم المتوفر للاتحاد مع المثبط.

وان I هو المثبط غير التنافسي.

وان $E_{avail} I$ هو المركب الوسطي المعقد.

اما المثبط غير التنافسي فقد يتحد بالانزيم الحر او بالمركب الوسطي للمعقد ES كالآتي:



ويمكن الاشارة إلى EI و ESI بالمصطلح EI كالآتي:



ولهذا يمكن كتابة ثابت التحلل K_i للمركب EI كالآتي:

$$K_i = \frac{(E + ESI)(I)}{(EI)} \quad \dots\dots(٦٢-٧)$$

ويذكر ان الانزيم يوجد بثلاثة أشكال هي:

$$E_T = E + ES + EI \quad \dots\dots(٦٣-٧)$$

ويمكن تحويل المعادلة (٦٣-٧) إلى مايلي:

$$E + ES = E_T - EI \quad \dots\dots(٦٤-٧)$$

وعند التعويض في المعادلة (٦٢-٧) يحدث الآتي:

$$K_i = \frac{(E_T - EI)(I)}{(EI)} \quad \dots\dots(٦٥-٧)$$

ان سرعة التفاعل في أي تركيز من مادة التفاعل بغياب المثبط تتناسب مع مجموع تركيز الانزيم.

أي أن:

$$v \propto E_T \quad \dots\dots(٦٦-٧)$$

وان سرعة التفاعل في أي تركيز من مادة التفاعل بوجود المثبط غير التنافسي تتناسب مع تركيز الانزيم غير المتحد مع المثبط. أي أن:

$$v_i \propto E_T - EI \quad \dots\dots(٦٧-٧)$$

ويمكن تقسيم المعادلة (٦٦-٧) على المعادلة (٦٧-٧) ويحصل الآتي:

$$\dots\dots(٦٨-٧) \quad \frac{v}{v_i} = \frac{E_T}{E_T - EI}$$

أن EI يمكن التعبير عنها بمصطلح ET و I و K_i

$$(K_i)(EI) = (E_T - EI)(I) \quad \dots(٦٩-٧)$$

فإذا ضرب طرفي المعادلة (٦٥-٧) يحصل الآتي:-

ويمكن تحويل المعادلة (٦٩-٧) إلى مايلي:

$$(K_i)(EI) = (E_T)(I) - (EI)(I) \quad \dots(٧٠-٧)$$

وتحور المعادلة (٧٠-٧) إلى مايلي:

$$(K_i)(EI) + (EI)(I) = (E_T)(I) \quad \dots(٧١-٧)$$

وترتب المعادلة (٧١-٧) إلى مايلي:

$$EI [K_i + I] = (E_T)(I) \quad \dots(٧٢-٧)$$

وان EI ستعادل الآتي:

$$EI = \frac{(E_T)(I)}{K_i + I} \quad \dots(٧٣-٧)$$

وعند تعويض قيمة EI في المعادلة (٦٨-٧) يحصل الآتي:

$$\frac{v}{v_i} = \frac{E_T}{E_T - \frac{(E_T)(I)}{K_i + I}} \quad \dots(٧٤-٧)$$

وعند تقسيم البسط والمقام في الجهة اليمنى من المعادلة (٧٤-٧) على E_T يحدث الآتي:

$$\frac{v}{v_i} = \frac{\frac{E_T}{E_T}}{\frac{E_T}{E_T} - \frac{(E_T)(I)}{(E_T)(K_i + I)}} \quad \dots(٧٥-٧)$$

وعند إجراء التحويرات والاختصارات ينتج الآتي:

$$\frac{v}{v_i} = \frac{1}{1 - \frac{I}{K_i + I}} \quad \dots(٧٦-٧)$$

وتحور المعادلة (٧٦-٧) إلى ما يأتي:

$$\dots\dots(٧٧-٧) \frac{v}{v_i} = \frac{I}{\frac{K_i + I}{K_i + I} - \frac{I}{K_i + I}}$$

ثم تختصر المعادلة (٧٧-٧) إلى ما يأتي:

$$\frac{v}{v_i} = \frac{I}{\frac{K_i + I - I}{K_i + I}} \dots\dots(٧٨-٧)$$

وتبسط المعادلة (٧٨-٧) إلى ما يأتي:

$$\frac{v}{v_i} = \frac{I}{\frac{K_i}{K_i + I}} \dots\dots(٧٩-٧)$$

وتبسط المعادلة (٧٩-٧) إلى ما يأتي:

$$\frac{v}{v_i} = \frac{K_i + I}{K_i} \dots\dots(٨٠-٧)$$

وعند قلب المعادلة (٨٠-٧) يحصل الآتي:

$$\dots\dots(٨١-٧) \frac{v_i}{v} = \frac{K_i}{K_i + I}$$

أي انه بوجود المثبط غير التنافسي فإن سرعة التفاعل تعتمد أيضاً على تركيز مادة التفاعل حتى حدوث الاشباع ولكن درجة التثبيط بوجود المثبط غير التنافسي I لا تعتمد على تركيز مادة التفاعل بل على تركيز المثبط I و K_i .

اما km فلم تتغير وان السرعة القصوى للتفاعل V_{max} نقل كثيراً.

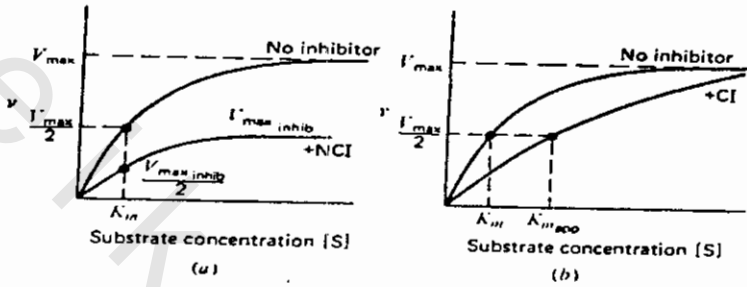
الأشكال البيانية المتعلقة بفعالية الانزيمات التابعة لديناميكية Hyperbolic Kinetics

توجد أشكال بيانية عدة لتحديد تأثير تركيز مادة التفاعل أو المثبط على سرعة التفاعلات الانزيمية وهذه الأشكال مبنية على معادلة **Michaelis - Menten** (٧-٣٢). وقد تسمى ديناميكية الانزيمات العاملة على أساس معادلة **Michaelis - Menten** بمصطلح **Hyperbolic Kinetics**.

ان الشكل المرقم (٥-٧) يوضح علاقة سرعة التفاعل مع تركيز مادة التفاعل بوجود المثبط غير التنافسي (NCI) والمثبط التنافسي (CI).

ومما يذكر أنه عند قلب المعادلة (٣١-٧) يحدث الآتي:

$$\frac{V_{\max}}{v} = \frac{km + S}{S} \quad \dots\dots(٨٢-٧)$$



شكل رقم (٥-٧): منحنى يبين علاقة سرعة التفاعل (V) مع تركيز مادة التفاعل بوجود المثبط غير

التنافسي (a) والمثبط التنافسي (b) عن: Segel, 1968

وعند قسمة طرفي المعادلة (٨٢-٧) على V_{\max} يحصل الآتي:

$$\frac{1}{v} = \frac{km + S}{V_{\max}(S)} \quad \dots\dots(٨٣-٧)$$

ويمكن ترتيب المعادلة (٨٣-٧) إلى مايلي:

$$\frac{1}{v} = \frac{km}{V_{\max}(S)} + \frac{(S)}{V_{\max}(S)} \quad \dots\dots(٨٤-٧)$$

وعند اختصار المعادلة (٨٤-٧) يحصل الآتي:

$$\frac{1}{v} = \frac{km}{V_{\max}} \left(\frac{1}{S} \right) + \frac{1}{V_{\max}} \quad \dots\dots(٨٥-٧)$$

ومن الجدير ذكره ان المعادلة (٨٥-٧) تشبه معادلة الخط المستقيم الآتية:

$$Y = aX + b \quad \dots\dots(٨٦-٧)$$

حيث ان Y هو المتغير الأول.

وان X هو المتغير الثاني.

وان a هي الميل **Slope** والمشابه لـ $\frac{km}{V_{max}}$.

وان b هي نقطة التقاطع **Intercept**.

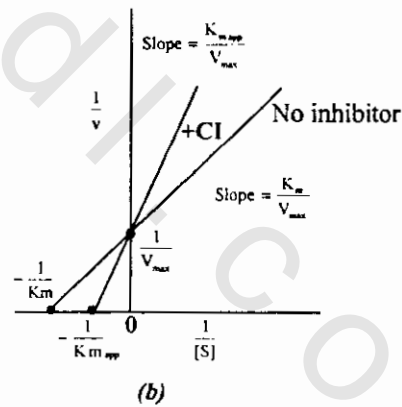
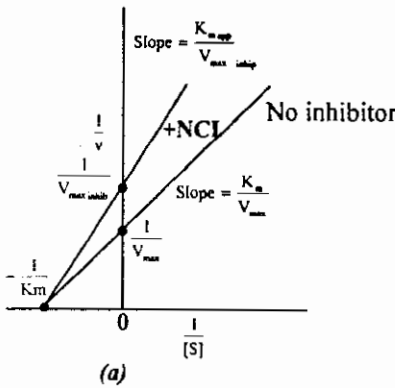
والمشابه لـ $\frac{1}{V_{max}}$.

وعند عمل المنحني البياني بحيث Y تمثل $\frac{1}{V}$ و X تمثل $\frac{1}{S}$ ينتج الشكل المرقم (٦-٧) بغياب

المثبطات ووجودها ويسمى مثل من هذا المنحني البياني باسم **(Lineweaver - Burk Plot)** نسبة إلى الباحثين.

عند قياس الميل **Slope** ونقطة التقاطع **Intercept** يمكن حساب السرعة القصوى للتفاعل V_{max} و km وغيرها من المعلومات الأخرى.

أما النوع الآخر من المنحنيات البيانية فيسمى باسم **(Woolf Plot)** حيث يعمل بضرب طرفي المعادلة (٧-٨) بالكمية **(S)** ويحصل الآتي:



شكل رقم (٦-٧): منحني الـ Lineweaver - Burk الذي يوضح علاقة \bar{V} مع $\frac{1}{S}$ بغياب

وجود المثبط غير التنافسي (a) والتنافسي (b).

عن: Segel, 1968

$$\frac{S}{v} = \frac{Sk_m}{V_{\max}} \left(\frac{1}{S} \right) + \frac{S}{V_{\max}} \quad \dots\dots(٨٧-٧)$$

وتختصر المعادلة (٨٧-٧) إلى ما يأتي:

$$\frac{S}{v} = \frac{k_m}{V_{\max}} + \frac{S}{V_{\max}} \quad \dots\dots(٨٨-٧)$$

ويمكن تحويل المعادلة (٨٨-٧) إلى ما يأتي:

$$\frac{S}{v} = \frac{k_m}{V_{\max}} + \frac{1}{V_{\max}} (S) \quad \dots\dots(٨٩-٧)$$

أو نحور المعادلة (٨٩-٧) إلى ما يأتي:

$$\frac{S}{v} = \frac{1}{V_{\max}} (S) + \frac{k_m}{V_{\max}} \quad \dots\dots(٩٠-٧)$$

ويذكر ان المعادلة (٩٠-٧) تشبه معادلة الخط المستقيم (٨٦-٧) حيث أن $\frac{S}{v}$ تمثل **Y**.

وان **S** تمثل **X**.

وان $\frac{1}{V_{\max}}$ تمثل **a**.

وان $\frac{k_m}{V_{\max}}$ تمثل نقطة التقاطع **b**.

وعندما تكون قيمة $\frac{S}{v}$ صفراً يحصل الآتي:

$$0 = \frac{1}{V_{\max}} (S) + \frac{k_m}{V_{\max}} \quad \dots\dots(٩١-٧)$$

$$\frac{1}{V_{\max}} (S) = - \frac{k_m}{V_{\max}} \quad \dots\dots(٩٢-٧)$$

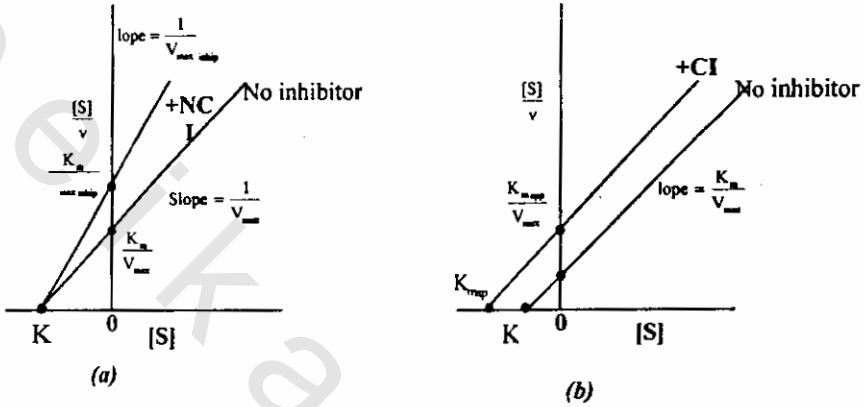
ونحور المعادلة (٩٢-٧) إلى ما يأتي:

$$\dots\dots(٩٣-٧) \frac{S}{V_{\max}} = - \frac{k_m}{V_{\max}}$$

وتختصر المعادلة (٩٣-٧) إلى ما يأتي:

$$S = - k_m \quad \dots\dots(٩٤-٧)$$

أن الشكل المرقم (٧-٧) يوضح منحني (Woolf Plot) حيث يمثل علاقة $\frac{S}{v}$ مع تركيز مادة التفاعل (S) بغياب المثبطات ووجوده ' النوع الثالث من المنحنيات البيانية فيسمى باسم (Hofstee Plot) حيث يجري بقسمة الطرف الايمن من المعادلة (٧-٢٢) على العامل S ليحصل الآتي:



شكل رقم (٧-٧): منحني Woolf Plot الذي يوضح علاقة $\frac{S}{v}$ مع S بغياب وجود المثبط غير التنافسي (a) ولتنافسي (b).

عن: Segel, 1968

$$v = \frac{V_{max} (S)}{km + S} \quad \dots\dots(٩٥-٧)$$

وتختصر المعادلة (٩٥-٧) إلى ما يأتي:

$$v = \frac{V_{max}}{km + S} \quad \dots\dots(٩٦-٧)$$

وتحور المعادلة (٩٦-٧) إلى ما يأتي:
.....(٩٧-٧)

$$v = \frac{V_{\max}}{\frac{km}{S} + \frac{S}{S}}$$

وتختصر المعادلة (٩٧-٧) إلى ما يأتي:
.....(٩٨-٧) $v = \frac{V_{\max}}{\frac{km}{S} + 1}$

وعند ضرب طرفي المعادلة (٩٨-٧) يحصل الآتي:
.....(٩٩-٧)

$$v \left(\frac{km}{S} + 1 \right) = V_{\max}$$

وتحور المعادلة (٩٩-٧) إلى ما يأتي:
.....(١٠٠-٧)

$$\frac{vkm}{S} + v = V_{\max}$$

وترتب المعادلة (١٠٠-٧) إلى ما يأتي:

$$\frac{v}{S} km + v = V_{\max} \quad \text{.....(١٠١-٧)}$$

وتحور المعادلة (١٠١-٧) إلى ما يأتي:

$$v = V_{\max} - km \frac{v}{S} \quad \text{.....(١٠٢-٧)}$$

كما قد تحور المعادلة (١٠٢-٧) إلى ما يأتي:

$$v = -km \frac{v}{S} + V_{\max} \quad \text{.....(١٠٣-٧)}$$

ومن الجدير ذكره ان المعادلة (١٠٣-٧) تشبه معادلة الخط المستقيم (٨٦-٧): حيث أن v تمثل Y .

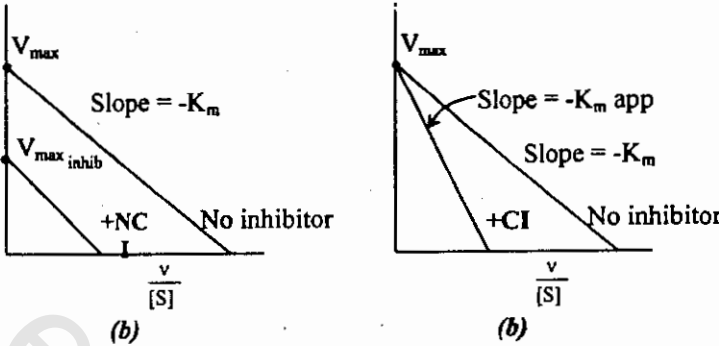
وان $-km$ تمثل a .

وان $\frac{v}{S}$ تمثل.

وانه V_{\max} تمثل نقطة التقاطع b .

ان الشكل المرقم (٨-٧) يوضح Hofstee Plot حيث يمثل علاقة v مع $\frac{v}{S}$ بغياب

ووجود المثبطات.



شكل رقم (٨-٧): منحنى الـ Hofstee Plot الذي يوضح علاقة v مع $\frac{v}{S}$ بغياب وجود المثبط غير التنافسي (a)

والتنافسي (b).

عن: Segel, 1968

الانزيمات التابعة لديناميكية Sigmoidal Kinetics

ان كثيرا من الانزيمات لا تظهر خصائص الـ **Hyperbolic Kinetics**

للعالمين **Michaelis - Menten** ولكنها تظهر منحنى بياني يشبه الحرف S

أو **Sigmoidal Curve** ومثل هذا المنحنى البياني يشير إلى وجود أنواع متعاونة عدة من أماكن الارتباط **Binding Sites** مع مادة التفاعل.

ان ارتباط مادة التفاعل بالانزيم يؤدي إلى حدوث تغيرات في هيئة وتركيب بروتين

الانزيم مما يؤدي إلى زيادة الفعالية الانزيم نحو مادة التفاعل. وقد ية " تمثل مادة التفاعل هذه

باسم **Effector Activator**.

اما موقع الارتباط بمادة التفاعل فيسمى باسم **Catalytic Sites** وقد يختلف عن

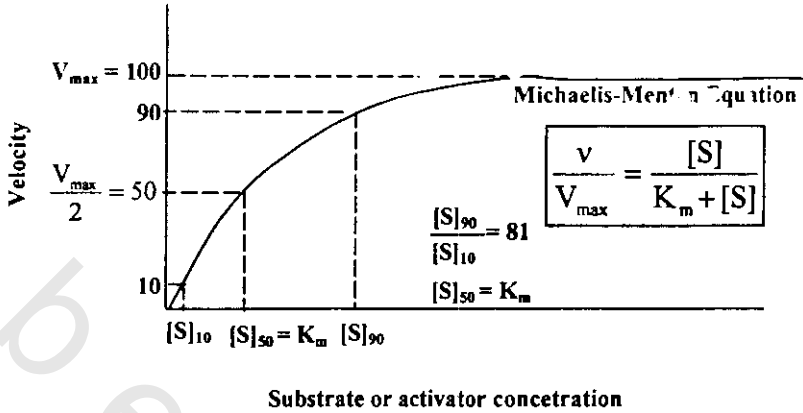
موقع ارتباط الـ **Effector** بالانزيم.

هذا ويوضح الشكل المرقم (٧-٩) ان نسبة تركيز مادة التفاعل اللازمة لاعطاء

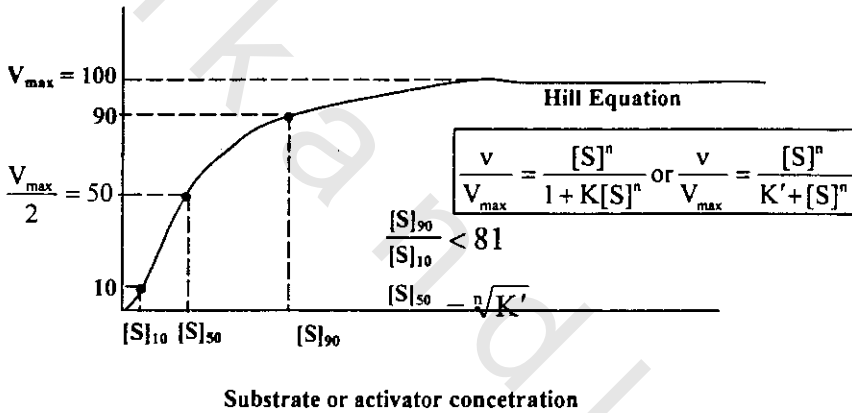
٩٠% و ١٠% من السرعة القصوى للتفاعل V_{max} هي ٨١ بالنسبة للانزيمات العاملة

بنظام **Michaelis - Menten** ولكن هذه النسبة تقل بالنسبة للانزيمات العاملة

بنظام **Sigmoidal Kinetics**.



(a)



(b)

شكل رقم (٧-٩): منحنيات عمل الانزيمات.

a الانزيمات العاملة على نظام **Hyperbolic Kinetics**

b الانزيمات العاملة على نظام **Sigmoidal Kinetics**

عن: Segel, 1968

ان المعادلة التي تمثل فعالية الانزيمات العاملة بنظام **Sigmoidal Kinetics** هي:

$$\frac{v}{V_{max}} = \frac{(S)^n}{K' + (S)^n} \dots (٧-١٠٤)$$

حيث ان **n** تمثل معامل التداخل المسمى **Interaction Coefficient**

وان K تمثل العامل الثابت المشابه لـ km .

بعض المعلومات الأخرى

١- الوحدة الانزيمية Enzyme Unit

هي كمية بروتين الانزيم التي تعطي مايكرومول واحد من ناتج التفاعل بالدقيقة الواحدة تحت الظروف المثلى من التفاعل (توفر مادة التفاعل، وجود قرين الانزيم **Coenzyme**، توفر الـ **pH** الملائم والقوة الايونية المناسبة).

٢- النشاط النوعي للانزيم Specific Activity:

هو عدد الوحدات الانزيمية (Enzyme units) لكل ملغرام بروتين واحد.

٣- النشاط الجزيئي للانزيم (Turnover Number (Molecular Activity):

هو اكبر عدد من مولات مادة التفاعل يستعملها مول واحد من الانزيم بالدقيقة الواحدة تحت ظروف التفاعل المعتدلة.

Michaelis - Menten :- ان معادلة

في أي تركيز من مادة لتفاعل km و s و V_{max} ويمكن استعمالها لبيان علاقة

فان التفاعل يسير حسب $100km$ -٥ في حالة كون تركيز مادة التفاعل يساوي أو يزيد عن

وان ناتج التفاعل سيعادل الآتي: **Zero Order Kinetics** ديناميكية

$$P = (V_{max}) (t) \quad \dots\dots(١٠٥-٧)$$

حيث ان P هو تركيز ناتج التفاعل.

وان V_{max} هي السرعة القصوى من التفاعل.

وان t هو الوقت.

٦- في حالة كون تركيز مادة التفاعل يساوي أو يقل عن $0.01 km$ فان التفاعل يسير حسب ديناميكية

الـ First Order Kinetics وان

$$V_{max} = (km) (K) \quad \dots\dots(١٠٦-٧)$$

حيث ان K هو ثابت التحلل أما K فيقاس كالتالي:

$$\dots\dots(١٠٧-٧)$$

حيث ان t هو نصف العمر أو الوقت اللازم لتحول نصف مادة التفاعل إلى ناتج التفاعل الذي يسير حسب ديناميكية **First Order Kinetics**.

لما قياس (S) و p فيتم من المعادلة (١٥-٦) المذكورة سابقاً وهي:

$$S_t$$

$$P = S_0 - S_t$$

فيقاس S_t ثم يقاد الناتج P كالاتي:
.....(١٨-٦)

مثال (٧-١)
كانت فعالية إحدى الانزيمات كالاتي:

السرعة البدائية v u mole / liter. Min	(M) التركيز البدائي لمادة التفاعل
75.00	1×10^{-2}
74.90	1×10^{-3}
60.00	1×10^{-4}
56.25	7.5×10^{-5}
15.00	6.25×10^{-6}

احسب ماياتي:

أ- km للانزيم والسرعة القصوى للتفاعل V_{max} .

ب- ما هي السرعة البدائية للتفاعل عندما يكون تركيز مادة لتفاعل البدائي 2.5×10^{-5} .

ج- إذا كان تركيز مادة التفاعل البدائي هو $0.04 M$ فما هو تركيز ناتج التفاعل بعد ثلاث دقائق.

الحل

أ- يمكن اعتبار V_{max} تعادل $75 \text{ u mole / liter. min}$ لهذا تحسب قيمة km كالاتي:

$$V_{max} = km + S$$

$$75 \text{ km} = 60 + 10^{-4} = 75 \times 10^{-4}$$

$$60 \text{ km} = 75 \times 10^{-4} - 60 \times 10^{-4}$$

$$60 \text{ km} = 10^{-4} (75 - 60)$$

$$60 \text{ km} = 15 \times 10^{-4}$$

$$km = \frac{15 \times 10}{60} = 2.5 \times 10^{-5} M$$

وإذا افترضنا ان الانزيم يسلك سلوك معادلة **Michaelis - Menten** لذلك يمكن التأكد من ذلك بحساب km مرة ثانية.

$$V_{max} = \frac{km + S}{km + 7.5 \times 10^{-5}}$$

$$75 = \frac{km + S}{km + 7.5 \times 10^{-5}}$$

$$km = 2.5 \times 10^{-5} M$$

وبعد إجراء الحسابات يظهر ان

وكذلك الحال

$$\frac{v}{75} = \frac{S}{k_m + 6.25 \times 10^{-6}}$$

$$k_m = 2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

ب- حساب v

$$\frac{v}{V_{\max}} = \frac{S}{k_m + S}$$

$$\frac{v}{75} = \frac{2.5 \times 10^{-5} + 2.5 \times 10^{-5}}{2.5 \times 10^{-5}}$$

$$\frac{v}{75} = \frac{2 \times 2.5 \times 10^{-5}}{2.5 \times 10^{-5}}$$

$$\frac{v}{75} = \frac{1}{2}$$

$$v = \frac{75}{2} = 37.5 \text{ u mole / liter. min}$$

ج- حساب ناتج التفاعل p عندما يكون تركيز مادة التفاعل 0.4 M أو 4×10^{-2}

ولهذا يكون تركيز مادة التفاعل لكثير من 100 km.

∴ التفاعل يسير حسب ديناميكية Zero order Kinetics والناتج يحسب كالآتي:

$$P = V_{\max} \times t$$

$$P = 75 \times 3 = 225 \text{ u mole / liter}$$

$$= 2.25 \times 10^{-4} \text{ M}$$

مثال (٧-٢)

ان الـ V_{\max} المساوية $28 \text{ micro mole / min}$ هي لمقدار 10 microgram مسن انزيم

معين وذو الوزن الجزيئي 2×10^4 احسب عدد التحول لهذا الانزيم Turnover number.

الحل

١- عدد جزيئات الانزيم تحسب كالآتي:

كل $1 \times 10^{23} \times 6.02$ جزيئي في المول تزن $10^6 \times 10^4 \times 10 \times 12 \text{ microgram}$

.microgram

$$X = \frac{6.02 \times 10 \times 10}{12 \times 10^4 \times 10^6} = 5 \times 10^{13} \text{ molecule of enzyme}$$

٢- نحسب عدد جزيئات الناتج

product $28 \times 10^{-6} \times 10^{23} \times 6.02 = 28 \times 6 \times 10^{17}$ mole of product

∴ عدد حول = عدد جزيئات الناتج

عدد جزيئات الانزيم

$$\frac{28 \times 6 \times 10^7}{5 \times 10^{13}} = \text{عدد التحول}$$

$$33000 / \text{min} =$$

33000 product molecule / min

مثال (٧-٣)

احسب قيم k_m و V_{max} للانزيم معتمداً على النتائج الآتية:

V Product mg / min	(S) mM
0.45	16
0.40	8
0.33	4
0.28	3
0.24	2
0.24	1.5

الحل

$$V = \frac{V_{max} \cdot S}{k_m + S}$$

حل المعادلة الثانية

$$0.40 k_m + 3.2 = 8 V_{max}$$

$$V_{max} = \frac{0.40 k_m + 3.2}{8}$$

$$V_{max} = 0.05 k_m + 0.4$$

حل المعادلة الأولى

$$0.45 k_m + 7.2 = 16 V_{max}$$

$$0.45 \text{ km} + 7.2 = 16 (0.05 \text{ km} + 0.4)$$

$$0.45 \text{ km} + 7.2 = 0.8 \text{ km} + 6.4$$

$$0.35 \text{ km} = 0.8$$

$$\text{km} = \frac{0.8}{\frac{0.35}{V_{\max}} \times 1.5} = 2.27 \text{ mM}$$

$$0.21 = \frac{0.35}{2.27 + 1.5}$$

$$0.47 + 0.31 = 1.5 V_{\max}$$

$$0.78 = 1.5 V_{\max}$$

$$V_{\max} = \frac{0.78}{1.5} = 0.52 \text{ mg product / min}$$

مثال (٤-٧)

عند أي تركيز للمادة الاساس (S) يملك الانزيم سرعة قصوى 30 u mole في المادة الاساس المتحولة لكل دقيقة لكل ملجرام وقيمة 0.05 M km مضهرة $\frac{1}{4}$ سرعته القصوى.

٤

$$\text{km} = 0.005 \text{ M} = 5 \text{ mM}$$

$$V = \frac{1}{4} \times 30 = 7.5 \text{ u mole / min}$$

$$V = \frac{\text{km} \times S}{\text{km} + S}$$

$$7.5 = \frac{5 \times S}{5 + S}$$

$$7.5 + 5 + 7.5 S = 30 S$$

$$7.5 S + 3 \times 5 = 30 S$$

$$22.5 S = 37.5$$

$$\therefore S = \frac{37.5}{22.5} = 1.66$$

مثال (٧-٥)

وضح في المعلومات الآتية لفعالية الانزيم هل أن التثبيط تنافسي أو غير تنافسي

الحالة الثانية	الحالة الأولى Product u m / min	Sum
31.3	37	15
25.7	31.3	10
14.9	21.3	4
12.1	17.9	3
8.8	13.9	2

الحل

بما أن السرعة القصوى V_{max} بقيت ثابتة تقريباً فالتثبيط هو تنافسي **Competitive inhibition**.

مثال (٧-٦)

انزيم يساعد في تفاعل ما بسرعة $35 \text{ u mole / liter. Min}$ عندما يكون تركيز مادة التفاعل 0.01 M وأن تركيز km لمادة التفاعل يعادل 2×10^{-5} . ماهي السرعة البدائية عندما يكون تركيز مادة التفاعل $2 \times 10^{-4} \text{ M}$, $3.5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $4 \times 10^{-4} \text{ M}$.

الحل

نفترض بان السرعة عند تركيز مادة التفاعل 0.01 M هي القصوى V_{max} عندما يكون تركيز مادة التفاعل أكثر من 100 km .

أ- عندما يكون تركيز $3.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ فإن S أكثر من 100 km . وأن v

هي V_{max} وتعادل $35 \text{ u mole / liter. Min}$.

ب- عندما يكون تركيز $4 \times 10^{-4} \text{ M}$ أي أن S أقل من 100 km لذلك يطبق لقانون

$$\begin{aligned} V_{\max} &= \frac{km + S}{k + S} \\ 35 &= \frac{2 \times 10^{-5} + 4 \times 10^{-4}}{0.2 \times 10^{-4} + 4 \times 10^{-4}} \\ 35 &= \frac{4.2 \times 10^{-4}}{4.2 \times 10^{-4}} = 33.3 \text{ u mole / liter. min} \\ &\text{جـ- عندما يكون } S \text{ تعادل } 2 \times 10^{-4} M \end{aligned}$$

$$10 = \frac{2 \times 10^{-5}}{S} \therefore S = 2 \times 10^{-5}$$

أي أن $10 \text{ km} = S$

$$\begin{aligned} \frac{v}{V_{\max}} &= \frac{S}{km + S} \\ \frac{v}{35} &= \frac{S}{km + S} \\ v &= \frac{S}{km + S} \times 35 \\ v &= \frac{11 \text{ km}}{km + 10 \text{ km}} \times 35 \\ v &= 0.91 V_{\max} \\ v &= 0.91 \times 35 = 31.82 \text{ u mole / liter. min} \end{aligned}$$

مثال (V-V)

السرعة البدائية للتفاعل المساعد انزيمياً قد قيست تحت ظروف مختلفة من تراكيز مادة التفاعل والمعلومات قد ادرجت في الجدول الآتي:

$(\text{umole/liter.min})^{-1}$	M^{-1}	V Umole/lit er. min	S (M)
7.24×10^{-2}	12×10^4	13.8	8.35×10^{-6}
6.25×10^{-2}	10×10^4	16.0	1×10^{-5}
5.23×10^{-2}	8×10^4	19.1	1.25×10^{-5}
4.20×10^{-2}	6×10^4	23.8	1.76×10^{-5}
3.75×10^{-2}	5×10^4	26.7	2.0×10^{-5}
3.25×10^{-2}	4×10^4	30.8	2.5×10^{-5}

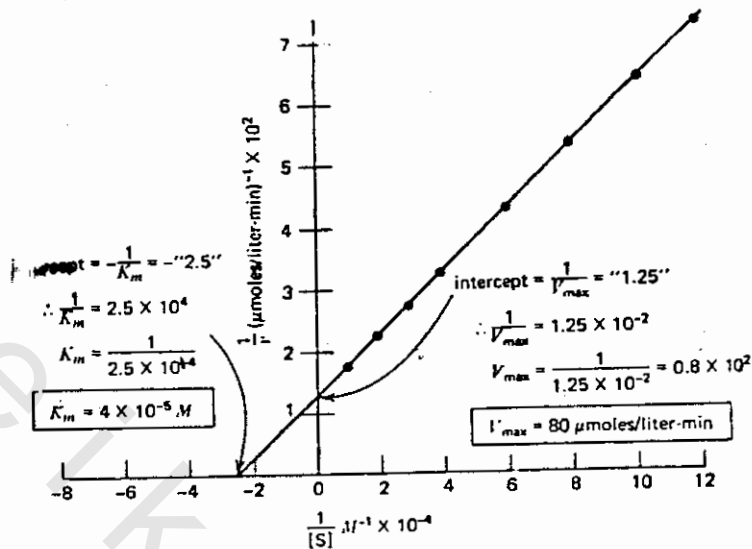
2.76×10^{-2}	3×10^4	36.2	3.3×10^{-5}
2.25×10^{-2}	2×10^4	44.5	5.0×10^{-5}
1.75×10^{-2}	1×10^4	57.2	1×10^{-4}
1.50×10^{-2}	0.7×10^4	66.7	2.0×10^{-4}

احسب V_{max} km من الشكل المرقم (٧-١٠) حسب طريقة Lin- lineweaver

.Burk Plot

الحل

من الشكل البياني ومن قراءة $\frac{1}{S}$ و $\frac{1}{V}$ يمكن حساب نقطة التقاطع $-\frac{1}{km}$ على محور X ونقطة التقاطع على محور Y هي $\frac{1}{V_{max}}$ ثم نحسب V_{max} km.



شكل رقم (٧-١٠): المنحنى حسب طريقة **Lineweaver- Burk Plot** ومنه نحسب K_m و v_{\max} .

مثال (٧-٨)

لقد وجد ان تركيز مادة التفاعل هي $10^{-5} M$ وان K_m لمادة التفاعل هي $2 \times 10^{-3} M$ وبعد دقيقة تحول 2 % من مادة التفاعل إلى ناتج التفاعل.

أ- ماهي نسبة مادة التفاعل التي تتحول إلى ناتج التفاعل بعد ثلاث دقائق.

ب- إذا كان تركيز مادة التفاعل البدائي هو $10^{-6} M$ فما هي نسبة مادة التفاعل التي تتحول إلى ناتج التفاعل بعد ثلاث دقائق.

ج- ماهي السرعة القصوى v_{\max} للتفاعل.

د- ماهو تركيز مادة التفاعل الذي يظهر السرعة القصوى.

هـ- في حالة تركيز مادة التفاعل المشبع فما هي نسبة مادة التفاعل التي تتحول إلى ناتج التفاعل بعد ثلاث دقائق.

الحل

بسبب كون تركيز مادة التفاعل أقل من $0.01 K_m$ فإن التفاعل يجرى حسب طور **First**

$$\log \frac{S_0}{S_t} = \frac{Kt}{2.3} \text{ Order Kinetics يطبق التانوم}$$

نفرض ان تركيز S_0 هو 100 % فيكون تركيز S_t بعد دقيقة هو 98 %.

$$\log \frac{100}{98} = \frac{K(1)}{2.3}$$

$$\log 1.02 = \frac{K}{2.3}$$

$$K = 2.3 \times 0.009 = 0.0207 \text{ min}^{-1}$$

نحسب S_t بعد ثلاث دقائق.

$$\log \frac{100}{S_t} = \frac{(0.0207)(3)}{2.3}$$

$$\log 100 - \log S_t = \frac{0.062}{2.3}$$

$$2 - \log S_t = \frac{0.062}{2.3}$$

$$\log S_t = 2 - \frac{0.062}{2.3} = 1.975$$

$$S_t = \text{antilog } 1.975$$

$$S_t = 94.4 \% = \frac{94.44 \times 10^{-5}}{100} = 9.44 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$100 \% - 94.4 \% = 5.6 \%$$

Product يكون

النتائج:

$$\frac{5.6}{100} \times 10^{-5} = 5.6 \times 10^{-7} \text{ M}$$

ب- إذا كان تركيز مادة التفاعل البدائي هو 10^{-6} M فإن التفاعل يسير حسب

طور **First Order Kinetics** وان نسبة مادة التفاعل المتحولة إلى ناتج التفاعل

سكنون $3 \times 5.6 \times 16.8 \%$ أما كمية ناتج التفاعل المتكونة فتكون اقل مما في

الحالة أ.

ج- ان V_{max} يمكن تخمينها إذا عرفنا km والسرعة البدائية للتفاعل v وتركيز مادة التفاعل (s).

$$v = \frac{2}{100} \times 10^{-5} = 2 \times 10^{-7} \text{ mole/liter. min}$$

$$= 2 \times 10^{-1} \text{ u mole / liter. min}$$

$$\frac{v}{V_{max}} = \frac{S}{km + S}$$

$$\frac{2 \times 10^{-7}}{V_{max}} = \frac{10^{-5}}{2 \times 10^{-3} + 10^{-5}}$$

$$V_{max} = \frac{2 \times 10^{-7} (2 \times 10^{-3} + 10^{-5})}{10^{-5}}$$

$$V_{max} = 4.02 \times 10^{-5} \text{ mole / liter. min}$$

$$V_{max} = 40.2 \text{ u mole / liter. min}$$

د- V_{max} في حالة كون تركيز مادة التفاعل يعادل $100km$.

$$S = 100 (2 \times 10^{-3}) = 0.2 \text{ M}$$

هـ- ناتج التفاعل في حالة تركيز S المعادل $0.2M$ فالتفاعل يجرى حسب

الـ Zero Order Kinetics.

$$\text{Product} = V_{max} \times \text{Time}$$

$$= 4.20 \times 10^{-5} \times 3$$

$$= 12.06 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\frac{12.06 \times 10^{-5} \times 100}{0.2 \text{ M}} = 0.069 \%$$

أما حساب k فيكون كالآتي:

$$V_{max} = k \times km$$

$$I_1 = \frac{V_{\max}}{k_m} = \frac{4.02 \times 10^{-5}}{2 \times 10^{-3}}$$

$$K = 2.01 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

مثال (٧-٩)

لقد اختبرت فعالية أحد الانزيمات عندما كان تركيز مادة التفاعل البدائي يعادل $2 \times 10^{-5} \text{ M}$ وفي ظرف ست دقائق فإن نصف مادة التفاعل قد استغلقت في التفاعل وإن الكمية لمادة التفاعل هي $5 \times 10^{-3} \text{ M}$.

احسب ما يأتي:

أ- ثابت التفاعل K .

ب- السرعة القصوى V_{\max} .

ج- تركيز ناتج التفاعل بعد خمس عشرة دقائق.

الحل

أ- بما إن تركيز مادة التفاعل هو أقل من 0.01 km لذلك يجرى التفاعل بطور First

Order Kinetics.

$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{K}$$

$$K = \frac{0.963}{T_{\frac{1}{2}}} = \frac{0.993}{6}$$

$$K = 0.115 \text{ min}^{-1}$$

$$V_{\max} = (K) (k_m)$$

$$= (0.115) (5 \times 10^{-3})$$

$$= 0.575 \times 10^{-3} \text{ mole / liter. min}$$

$$\log \frac{S_0}{S_t} = \frac{K t}{2.3}$$

$$\log \frac{2 \times 10^{-5}}{S_t} = \frac{(0.115) (15)}{2.3}$$

$$\log 2 \times 10^{-5} - \log S_t = 0.75$$

$$\log 2 + \log 10^{-5} - \log S_t = 0.75$$

$$0.3 - 5 - \log S_t = 0.75$$

$$- \log S_t = 0.75 + 5 - 0.3$$

$$- \log S_t = + 5.449$$

$$\log S_t = - 5.449$$

$$S_t = \text{antilog} - 5.449$$

$$S_t = \text{antilog} - 6 + 0.551$$

$$S_t = 0.356 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{Product} = S_0 - S_t$$

$$= 2 \times 10^{-5} - 0.356 \times 10^{-5}$$

$$= 1.644 \times 10^{-5} \text{ M}$$

مثال (٧-١٠)

ملغرام واحد / لتر من احد الانزيمات النقية (وزنها الجزيئي 2500) والـ km

تعاذل $2 \times 10^{-7} \text{ M}$ قد ساعدت في احدى التفاعلات بمعدل $25 \text{ m mole / liter. min}$

عندما كان تركيز مادة التفاعل (S) يتراوح $3 \times 10^{-3} \text{ M}$ احسب النشاط الجزيئي

(Molecular Activity) لذلك الانزيم.

الحل

بما ان تركيز مادة التفاعل هو اكثر من 100 km لذلك يجري "تفاعل حسب طور Zero

Order Kinetics. والسرعة.

$$v = V_{\max}$$

$$1 \text{ mole of enzyme} = 25000 \text{ gram}$$

$$= 25000000 \text{ mg}$$

$$1 \text{ mg of enzyme} = \frac{1 \times 10^{-3}}{25 \times 10^3} = 4 \times 10^{-8} \text{ mole enzyme}$$

$$\text{Molecular Activity} = \frac{25 \times 10^{-3} \text{ mole substrate / liter} \cdot \text{min}}{4 \times 10^{-18} \text{ mole enzyme / liter}}$$

$$= 6.25 \times 10^5 \text{ mole S / mole enzyme} \cdot \text{Min}$$

مثال (٧-١١)

احسب نسبة تركيز مادة التفاعل اللازمة لحدوث 90 % من السرعة القصوى (V_{\max}) من التفاعل إلى تركيز مادة التفاعل اللازمة لحدوث حوالي 10 % من

الـ $\left(\frac{S_{90}}{S_{10}}\right) V_{\max}$ لحد الانزيمات التابعة لنظام الـ **Hyperbolic Kinetics**.

الحل

$$\frac{v}{\max} = \frac{S}{k_m + S}$$

$$\frac{0.9}{1} = \frac{S_{90}}{k_m + S_{90}}$$

$$0.9 k_m + 0.9 (S_{90}) = S_{90}$$

$$0.9 k_m = S_{90} - 0.9 S_{90}$$

$$0.9 k_m = 0.1 S_{90}$$

$$S_{90} = \frac{0.9 k_m}{0.1} = 9 k_m$$

$$\frac{v}{V_{\max}} = \frac{S}{k_m + S}$$

$$\frac{0.1}{1} = \frac{S_{10}}{k_m + S_{10}}$$

$$0.1 k_m + 0.1 S_{10} = S_{10}$$

$$0.1 k_m = S_{10} - 0.1 S_{10}$$

$$0.1 k_m = 0.9 S_{10}$$

$$S_{10} = \frac{0.1 k_m}{0.9} = 0.111 k_m$$

$$\frac{S_{90}}{S_{10}} = \frac{9 k_m}{0.111 k_m} = 81$$

(١-٧) إن تركيز مادة للتفاعل والسرعة البدائية للتفاعل الآتي:

Initial S (M)	Initial velocity (u mole / liter. Min)
10^{-2}	120
2×10^{-3}	119
10^{-4}	100
2×10^{-6}	20
10^{-6}	10.9

احسب ما يأتي:

أ- km

ب- اثبت ان الانزيم يعمل ضمن نظام **Hyperbolic Kinetics**.

ج- احسب ثابت التفاعل لنظام **First Order Kinetics**.

(٢-٧) إن أحد الانزيمات نو الـ km المعادل $2.4 \times 10^{-4} M$ قد لختبر بالتركيز الأتيسة

من مادة التفاعل:

أ- $2 \times 10^{-7} M$

ب- $6.3 \times 10^{-5} M$

ج- $10^{-4} M$

د- $2 \times 10^{-3} M$

هـ- $0.05 M$

إن سرعة لتفاعل الملحوظة عندما كان تركيز مادة لتفاعل $0.05 M$ هي $128 u \text{ mole}$

/ liter. Min. احسب السرعة البدائية بالتركيز الأخرى من مادة لتفاعل.

(٣-٧) إذا كان تركيز الانزيم للوارد في السوائل (١-٧) والسؤال (٢-٧) قد ازداد إلى

خمسة أضعاف. فما هي السرعة المقابلة لكل تركيز من مادة التفاعل.

(٤-٧) إذا كانت km تعادل $2.5 \times 10^{-5} mM$ وان السرعة للتفاعل الانزيمي عند km تعادل $37.5 u \text{ mole} / \text{min} - \text{liter}$. احسب تركيز مادة التفاعل (S) عندما يكون K مساوياً $6 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$.

(٥-٧) أحد الانزيمات ذو km يعادل $1.2 \times 10^{-4} M$ قد اختبر عندما كان تركيز مادة التفاعل البدائي يعادل $0.20M$. وفي ظرف 30 ثانية قد تكون $2.7 u \text{ mole} / \text{liter}$ من ناتج التفاعل. ما كمية ناتج التفاعل المتكونة بعد

أ- دقيقة واحدة.
ب- ٩٥ ثانية.
ج- ثلاثة دقائق.
د- ٥ دقيقة.

هـ- ما هي نسبة مادة التفاعل الأصلية التي استعملت في الأوقات المذكورة.

(٦-٧) أحد الانزيمات ذو الـ km يعادل 2.6×10^{-3} قد اختبر عندما كان تركيز مادة التفاعل البدائي هو $0.3 M$ وان سرعة التفاعل الملحوظة كانت $5.9 \times 10^{-7} \text{ mole} / \text{liter} \cdot \text{Min}$. احسب كمية ناتج التفاعل بعد

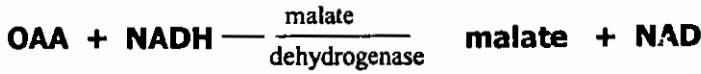
أ- ٥ دقائق.
ب- ١٠ دقائق.

إذا كان تركيز مادة التفاعل البدائي يعادل 2×10^{-5} .

(٧-٧) إذا كانت K تعادل $6 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$ وان تعادل $10^{-4} mM$ وان Km تعادل $2.5 \times 10^{-5} Mm$. احسب V_{max} .

(٨-٧) إذا كانت Km تعادل $5 \times 10^{-5} M$ وان السرعة للتفاعل عند الـ Km تعادل $75 \text{ mole} / \text{min} \cdot \text{Liter}$. احسب تركيز مادة التفاعل (S) عندما يكون K مساوياً $12 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$.

(٧-٩) يختزل الـ **oxaloacetate (OAA)** حسب التفاعل الآتي:



قد وجد ان معدل التفاعل (التغير في امتصاص الـ **NADH**) بالدقيقة بطول موجة **340 nm** قد حسب من تراكيز الـ **OAA** كالآتي:

$\Delta A / \text{min}$	OAA
0.96	0.23
0.73	0.12
0.44	0.05
0.21	0.02
0.13	0.01

ارسم المنحني البياني وأحسب ثابت **Michaelis constant (km)**.

الفصل الثامن

Chapter Eight

الطاقة الاشعاعية (الضوئية)

Radiant (Light) Energy

مقدمة

بما ان النباتات تتأثر بشدة الضوء الاشعاعية او الصوتية لذا يستحسن دراسة هذه الطاقة. فالطاقة الاشعاعية هي احدى أشكال الطاقة التي تتبع او تنتشر في الفراغ أو في بعض الاوساط المادية وهي عبارة عن موجات الكتر ومغناطيسية (Electromagnetic Waves). ولقد وضع باحثوا الطاقة الاشعاعية او الصوتية بعض المفاهيم والمعادلات اني تصف الضوء بانه ذو طبيعة موجبة (Wave). كما وضع علماء اخرون معادلات اخرى تصف الضوء بانه ذو طبيعة مادية أو دقائقية. والحقيقة ان الطاقة الصوتية غير مفهومة جدا ولكن مصطلح الطاقة الاشعاعية قد يمتد ليشمل سيل من الذرات أو الدقائق الذرية التي تمتلك وزناً أو كتلة كالالكترونات ودقائق الفسا وبيتا وبعض الاشعة الكونية (Cosmic Rays).

الخصائص الموجية للطاقة الاشعاعية

ان بعض الظواهر كالانتشار الضوئي (Diffraction) والتداخل (Interference) والاستقطاب (Polarization) تفترض بان الطاقة الصوتية او الاشعاعية عبارة عن موجات كما هو الحال في الموجات الصوتية أو الموجات المائية والتي تسير خلال وسط ما. ولهذا افترض في البداية بان الموجات الصوتية تسير في الوسط المسمى الاثير (Ether) ولكنه اتضح بعد ذلك بان الموجات الصوتية قد تستطيع السير في الفراغ. ومما يذكر ان الموجة الصوتية (Wave) تتميز ببعض الخصائص منها:

أ- السرعة Velocity (C)

وهي المسافة المقطوعة من قبل قمة الطاقة الصوتية بوحدة الزمن. ويذكر ان سرعة كل أشكال الطاقة الصوتية تعتبر ثابتة في الفراغ وتعادل 3×10^{10} سم / ثانية (300000 كم / ثانية) وهي نفس السرعة في الهواء ولكنها تقل في الماء ($2,25 \times 10^{10}$ سم / ثانية) وفي الزجاج ($1,98 \times 10^{10}$ سم / ثانية).

ب- طول الموجة Wavelength (λ)

وهي المسافة الفاصلة بين قمتي موجتين سائرتين. ان طول موجات الطاقة الاشعاعية يختلف من الحانة القصيرة جدا (10^{-10} سم) إلى الحانه

الطويلة التي قد تصل إلى عدة كيلومترات.
هذا وإن طول الموجة يحدد اللون الضوء.

ج- التردد (V) Frequency

وهو عدد الارتفاعات والانخفاضات المارة بنقطة معينة بالثانية الواحدة ويطلق على التردد
باصطلاح (Hz) Hertz.

د- عدد الموجات (Wave Number \bar{V} أو σ)

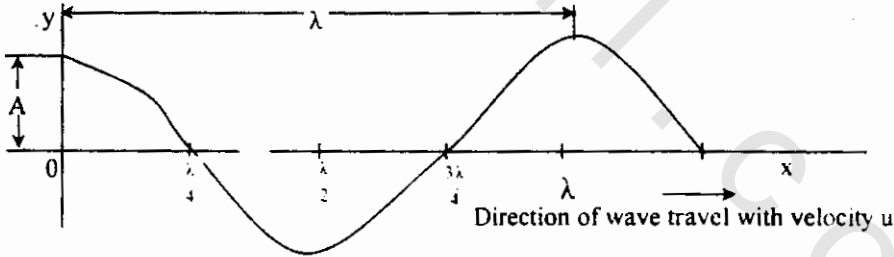
وهو عدد الموجات بالسنتيمتر الواحد ويعتبر مقلوب طول الموجة وبعبارة أخرى أنه تعبير
آخر عن التردد.

هـ- الفترة (T) Period

وهي مدة الزمن اللازمة لحدوث نبضة واحدة كاملة.

و- المدى (A) Amplitude

وهو أعلى ارتفاع أو انخفاض عن مستوى سير الموجة. هذا وإن للشكل المرقم (٨-١) يوضح
بعض هذه الخصائص المذكورة. كما إن الجدول (٨-١) يوضح الوحدات المستعملة في
خصائص الموجة.



شكل رقم (٨-١): توضيح بعض خصائص الموجة الضوئية عن Andrews, 1970.

جدول رقم (٨-١): الوحدات المستعملة لخصائص الموجة الضوئية

الخاصية	الوحدة
١- طول الموجة (Wavelength)	cm أو انكستروم أو نانوميتر
٢- عدد الموجات (Wave Number)	cm^{-1}
٣- الفترة (Period)	- ١ ثانية أو ١ ثانية
٤- التردد (Frequency)	ثانية أو ثانية أو Hz
٥- السرعة (Velocity)	سم / ثانية أو كم / ثانية
٦- المدى (Amplitude)	سم

كما ان العلاقات الآتية توضح بعض هذه الخصائص:

$$C = \lambda \times V$$

.....(١-٨)

حيث ان C هي سرعة الضوء بالسم / ثانية.

وان λ هو طول موجة الضوء بالسم.

وان V هو التردد بالثانية.

أما عدد الموجات فيعادل الآتي:

$$\sigma = \frac{1}{\lambda}$$

.....(٢-٨)

حيث ان σ هو عدد الموجات بوحددة ١

سم

وان λ هو طول موجة الضوء بوحددة سم.

اما الفترة فتعادل الآتي:

$$T = \frac{1}{\nu}$$

.....(٣-٨)

حيث ان T هي الفترة بالثانية

وان ν هو التردد بوحدة

هذا وان الجدول (٢-٨) يوضح قيم الخصائص لبعض الموجات الاكتر ومغناطيسية.

ز- الانكسار Refraction

وهو انحناء الأشعة او الموجة الضوئية اثناء سير الأشعة الضوئية من وسط إلى آخر حيث

تختلف السرعة باختلاف الاوساط.

هذا ويقدر معامل الانكسار كالآتي:

$$n = \frac{\text{Light Speed in Vacuum}}{\text{Light Speed in Sample}}$$

جدول رقم (٨-٢): توضيح قيم الخصائص لبعض الموجات الالكترومغناطيسية.

عن: Anderw, 1970

Radiation	Wavelength ht			$\nu=c/T_1$ sec	Ergs particle ⁻¹	E=hv Electric accelera tion units	Kcal mole ⁻¹
	cm	μ	σ cm ⁻¹				
Radio	10 ⁴		10 ⁴	3.3×10 ⁸	2 × 10 ⁻²⁰		
Microwave	1	10 ⁴	1	3.3×10 ¹⁰	2×10 ⁻¹⁶		2.86 × 10 ⁻³
Far infrared	10 ⁻¹	10 ³	10	3.3×10 ¹¹	2×10 ⁻¹⁵		2.86×10 ⁻²
	10 ⁻²	10 ²	10 ²	3.3×10 ¹²	2×10 ⁻¹⁴		2.86×10 ⁻¹
Near infrared	10 ⁻³	10	10 ³	3.3×10 ¹³	2×10 ⁻¹³	0.124 ev	2.86
	10 ⁻⁴	1	10 ⁴	3.3×10 ¹⁴	2×10 ⁻¹²	1.24 ev	28.6
Visible red	0.8		1.25×10 ⁴	4.2×10 ¹⁴	2×10 ⁻¹²	1.54 ev	35.7
	8000		0 ⁴				
visible violet	0.4		2.5×10 ⁴	8.3×10 ¹⁴	5×10 ⁻¹²	3.08 ev	71.5
	4000						
Ultraviolet	10 ⁻⁵	10 ⁻¹	10 ⁵	3.3×10 ¹⁵	2×10 ⁻¹¹	12.4ev	286
	10 ⁻⁶	10 ⁻²	10 ⁶	3.3×10 ¹⁶	2×10 ⁻¹⁰	12.4 ev	2.86×10 ³
	10 ⁻⁷	10 ⁻³	10 ⁷	3.3×10 ¹⁷	2×10 ⁻⁹	1.24 ev	2.86×10 ⁴
Soft x- rays	10 ⁻⁸	10 ⁻⁴	10 ⁸	3.3×10 ¹⁸	2×10 ⁻⁸	12.4 kev	2.86×10 ⁵
x- rays	10 ⁻⁹		10 ⁹	3.3×10 ¹⁹	2×10 ⁻⁷	124 kev	2.86×10 ⁶
	10 ⁻¹⁰		10 ¹⁰	3.3×10 ²⁰	2×10 ⁻⁶	1.24 Mev	2.86×10 ⁷
	10 ⁻¹¹		10 ¹¹	3.3×10 ²¹	2×10 ⁻⁵	12.4 Mev	2.86×10 ⁸
Cosmic rays	10 ⁻¹²		10 ¹²	3.3×10 ²²	2×10 ⁻⁴	1.24 Mev	2.86×10 ⁹
	10 ⁻¹³		10 ¹³	3.3×10 ²³	2×10 ⁻³	1.24 Gev	2.86×10 ¹⁰
	10 ⁻¹⁴						

حيث ان n هو معامل الانكسار Refractive Index.

وقد افترض ان n للفراغ تعادل الواحد.

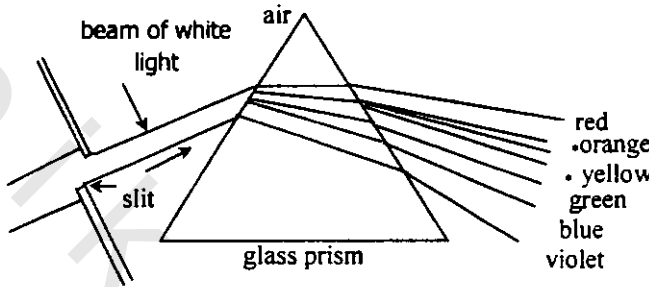
بينما n للهواء تعادل 1.003.

وان n للماء تعادل 1.330.

وان n لزيوت العدسات Oil Immersion تعادل 1.515.

وان n للزجاج تعادل 1.600.

ومما يذكر انه بسبب انكسار الضوء بين الهواء و سطح الزجاج بييت عملية صنع العدسات. هذا وينكسر الضوء اثناء مروره من الهواء إلى جدران حلايا الورقة او سايتوبلارم حلايا الورقة. وبما ان الوحدات الضوئية المختلفة في الطول تنكسر بدرجات مختلفة لذا تفصل هذه الموجات المختلفة عندما يمر الضوء الابيض خلال منشور زجاجي (شكل رقم ٨-٢).



شكل رقم (٨-٢): تحليل الضوء الابيض إلى مكوناته اثناء مروره خلال منشور زجاجي.

ح- الانتشار والتداخل Diffraction and Interference

الانتشار هو ظاهرة توسع الموجات الضوئية عندما تمر خلال فتحات تماثل حجم او مدى طول الموجة الضوئية.

أما التداخل فيحدث عندما تصطم الموجات بعضها مع البعض بهيئة تؤدي إلى تقوية بعضها البعض وتسمى هذه الحالة (Constructive Interference) او تبيد بعضها البعض الاخر وتسمى هذه الحالة باسم (Destructive Interference).

ط- الاستقطاب Polarization

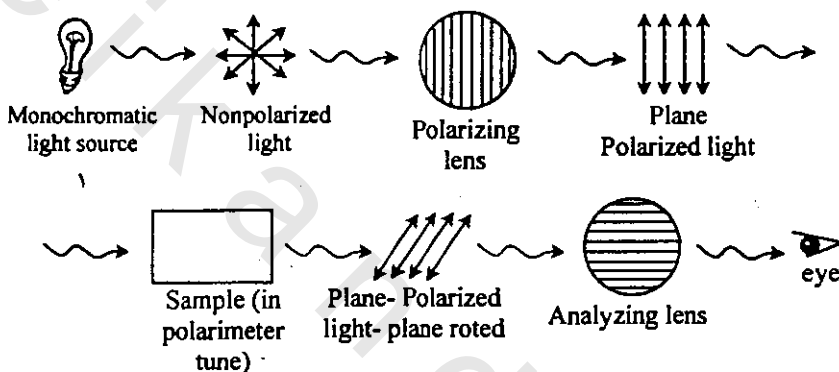
المحالات الضوئية تتذبذب عادة بمستويات عديدة موازية لاتجاه انتشار الضوء. وعندما يستقطب الضوء فان الطاقة الضوئية تتذبذب بمستوى واحد عادة ويستقطب الضوء عادة عندما يمر خلال عدة مواد او اثناء انعكاس الضوء.

هذا وتوجد بعض المواد المهمة في النباتات والكائنات الحية الاخرى بحالة صلبة أو بهيئة محلول وتستطيع ان تسبب دوران مستوى استقطاب الحزمة الضوئية (Plane Polarized Light) ويطلق على هذه المواد باسم الجزيئات الفعالة بصرياً (Optically Active) كما

يطلق على عملية الدوران باسم الدوران البصري (Optical Rotation) وان مثل هذه المواد تحتوي على ما لا يقل عن ذرة كاربون واحدة تميز بانها **Asymmetric Carbon Atom** (الذرة التي ترتبط بها أربع مجاميع مختلفة).

ومما يذكر ان الدوران البصري يكون بعدة أنواع منه الدوران الملحوظ (**Observed Rotation**) والدوران النوعي (**Specific Rotation**) والدوران الجزيئي (**Molar Rotation**).

فالدوران البصري الملحوظ يقاس بالة مقياس الاستقطاب (**Polarimeter**) (شكل رقم ٣-٨) والتي تتكون من عدسة الاستقطاب (**Polarizing Lens**) وعدسة التحليل



شكل رقم (٣-٨): مكونات الة مقياس الاستقطاب **Polarimeter** عن: Segel, 1968

(**Analyzing Lens**). وعند غياب المركب الفعال بصرياً (**Compound Optically Active**) فان العدسة المحللة يمكن ضبطها حتى يمكن رؤية الضوء باقل شدة ممكنة وذلك بادارة العدسة المحللة حتى يكون مستوى اختراق الضوء عمودياً على مستوى اختراق العدسة الاستقطابية.

لما في حالة وجود المركب الفعال بصرياً فان هذا المركب يسبب دوران مستوى الضوء المستقطب.

وفي هذه الحالة يجب تدوير العدسة المحللة إلى موقع جديد لتقليل شدة الضوء وان زاوية تدوير العدسة المحللة يطلق عليها بالدوران الملحوظ (**Observed Rotation**) ومنه يقاس

الدوران النوعي (Specific Rotation) كالاتي:

$$(\alpha)T_1 = \frac{A^\circ}{l \times c} \quad \dots\dots(5-8)$$

حيث ان α هو الدوران النوعي بدرجة لزاوية.

وان A° هو الدوران الملحوظ (Observed Rotation) بدرجة لزاوية المقاسة.

وان l هو طول ممر الضوء في المحلول بالديسمتر.

وان c هو تركيز المحلول بالقرام/سم².

وان T هي درجة حرارة المحلول وعادة 20-25°.

وان λ هو طول موجة الضوء المستقطب وبصورة عامة 5893 انكستروم من الخطط للصوديوم.

لما الدوران الجزيئي (Molar Rotation).

فيقال كالاتي:

$$M = \alpha \times MW \quad \dots\dots(6-8)$$

حيث ان M هو الدوران الجزيئي بدرجة لزاوية.

وان α هو الدوران النوعي بدرجة لزاوية.

وان MW هو الوزن الجزيئي للمادة.

ومما يذكر انه إذا كان تدوير العدسة المحلطة باتجاه عقارب الساعة فتدعى للمادة

باسم **dextrorotatory (+ dor)** لما إذا كان تدوير العدسة المحلطة بعكس اتجاه عقارب

الساعة فتسمى المادة **levorotatory (- or 1)**.

وان هذين الرمزین (d و 1) قد يكونا محيرين لانتباسهما بالرمزین (D و L) المتعلقين

بخصائص السكريات والاحماض الامينية وغير ذلك.

مثال (1-8)

محلول الـ **Leucine** -L بتركيز (0.06 غم/سم³) ذي دوران ملحوظ مقداره (+1.18°)

درجة) وضع في فتوية مقياس الاستقطاب **Polarimeter** بطول 20 سم. لحسب:

أ- الدوران النوعي.

ب- الدوران الجزيئي (M).

الحصل

$$-\alpha = \frac{A}{l_{dm} \times c_{g/ml}}$$

$$1.18^\circ + \quad = A \quad \text{حيث أن}$$

$$.2 \text{ dm} = \frac{20}{10} = 1 \quad \text{وإن}$$

$$0.06 = c \quad \text{وإن} \quad \text{غم/سم}^2$$

$$\alpha = \frac{1.18 +}{2 \times 0.06} = +15.1^\circ$$

ب- اما الدوران الجزيئي

$$M = \alpha \times MW$$

حيث أن

$$15.1^\circ = \alpha$$

$$131.2 = MW \quad \text{وإن}$$

$$M = 15.1 \times 131.2 = +1980^\circ$$

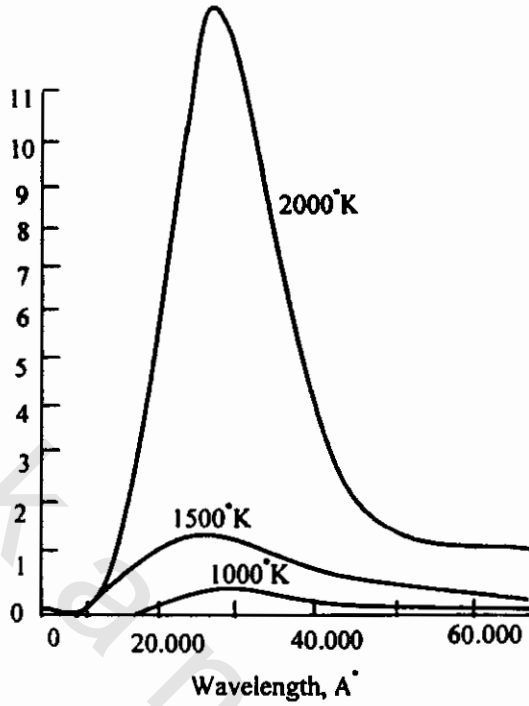
الخصائص المادية (الدقائقية) للطاقة الضوئية

articulate Properties of Radiant Energy

في الماضي كانت نظرية الموجة الضوئية هي السائدة ولكن لوحظت بعض الصعوبات منها ان ارتفاع درجة الحرارة تسبب زيادة شدة الضوء (شكل رقم ٨-٤) مما يدل على ان الضوء له خصائص مادية وان للطاقة الحركية تزداد بزيادة درجة الحرارة.

لذلك اتخذت فكرة كون الضوء ينبعث بوحدات محددة دعيت كوانتوم (Quantum) او فوتون (Photon).

ان الخصائص الدقائقية للضوء توضحها المعادلات الآتية:



شكل رقم (٤-٨): ازدياد شدة الضوء المنبعثة من جسم اسود بارتفاع درجة الحرارة. عن: Andrews, 1970

$$E = h \times V$$

....(٧-٨)

حيث ان E هي الطاقة الضوئية للـ Quantum.

بوحدته erg.

وان V هو التردد بوحدته $\frac{1}{\text{Sec}}$.

وان h ثابت Planch الذي يعادل $(\text{erg. Sec } 6.624 \times 10^{-27})$ و $(\text{cal. Sec } 1.58 \times 10^{-34})$.

10^{-34} .

اما سرعة الضوء (C) فنقدر من المعادلة (٧-٨) وهي:

$$C = V \lambda$$

ومن المعلوم ان سرعة الضوء هي 3×10^{10} cm/ sec

وقد افترض **Planck** ان شدة الاشعاع تتعلق بكل من طول الموجة الصوتيه ودرجه الحرارة كالاتي:

$$I_{\lambda} = \frac{2 \pi C^2 h}{\lambda^5 (e^{hc/\lambda T} - 1)} \quad \dots (8-8)$$

وعند الاستعاضة بالمعادلة (8-8) تصبح المعادلة (8-8) كالاتي:

$$I_{\lambda} = \frac{2 \pi C^2 h}{\lambda^5 (e^{hv/KT} - 1)} \quad \dots (9-8)$$

حيث ان I_{λ} هي شدة الاشعاع.

وان C هي سرعة للضوء.

وان K هو ثابت **Boltzmann** أو **Gas Constant (R)** الذي يقسم على عدد لفكارو.

وان T هي درجة الحرارة المطلقة.

وان π هي النسبة الثابتة $\left(\frac{22}{7}\right)$.

وان h هو ثابت بلانك **Planck**.

وان λ هو طول موجة للضوء.

وان ν هو التردد.

وبعد ذلك اقترح اثنان بان الطاقة تحدث في وحدات دعاها الكوانتم (**Quantum**).

واقترح المعادلة الآتية:

$$\frac{1}{2} mC^2 = h\nu - W \quad \dots (10-8)$$

حيث ان $1/2$ هي كمية ثابتة.

وان m هي الكتلة.

وان C هي سرعة للضوء.

وان h هو ثابت **Planck**.

وان ν هو تردد للضوء.

وان W هو الشغل المنجز .

ثم اطلق اسم الفوتون **Photon** على الحزمة الضوئية المحددة ومما يذكر ان الكوانتم **Quantum** والفوتون **Photon** هما مصطلحان لمعنى واحد وهو ان الطاقة الضوئية ذات طبيعة دقائقية. هذا ويعتقد انشتاين في نظريته النسبية بوجود علاقة بين الكتلة والطاقة كالاتي:

$$E = m C^2 \quad \dots(11-8)$$

حيث ان E هي طاقة الجزيئة.

وان m هي الكتلة.

وان C هي سرعة الضوء.

ويمكن ربط المعادلة (8-11) مع المعادلة (8-11) كالاتي:

$$m C^2 = h\nu \quad \dots(12-8)$$

ثم افترض انشتاين بأن كل **Quantum** من الطاقة الضوئية الممتصة تنشط جزيئة واحدة عندما تمتص هذه الطاقة الضوئية ولكي ينشط مول واحد من المادة يجب توفر عدد من الـ **Quanta** بقدر عدد افكارو. أي أن:

$$E_e = Nh\nu = Nh \frac{C}{\lambda} \quad \dots(13-8)$$

حيث ان E_e هي طاقة الـ **Quantum** للمول الواحد. وان N هو عدد الـ **Quanta** المعادل لعدد افكارو أي ($6.2 \times 10^{23} \text{ atom / mole}$) ويسمى هذا العدد بالـ **Einstein** أو **mole of Quanta**.

مثال (8-2)

احسب عدد الـ **Einstein** للضوء الاحمر علماً بأن طول الموجة هي: (660 nm).

الحل

$$E_e = Nh \frac{C}{\lambda}$$

$$6.02 \times 10^{23} \text{ Photon / Einstein} = N$$

$$1.58 \times 10^{-34} \text{ cal. sec} = h$$

$$3 \times 10^{10} \text{ cm / sec} = C$$

$$6.6 \times 10^{-5} \text{ cm} = \lambda$$

وبالتعويض يحدث:

$$E_e = \frac{(6.02 \times 10^{23}) (1.58 \times 10^{-34}) (3 \times 10^{10})}{6.6 \times 10^{-5}}$$

$$E_e = 43200 \text{ cal / Einstein}$$

وبصورة عامة تستعمل λ بطل الضوء الاحمر وتختصر المعادلة (٨-١٣) إلى ما يأتي:

$$E_e = \frac{2.86 \times 10^8}{\lambda} \dots\dots(٨-١٤)$$

حيث ان E_e هي طاقة الـ **Quantum** للمول الواحد من المادة وان λ هو طول الموجة الضوء بالانكستروم.

وان 2.86×10^8 هي كمية ثابتة.

حاصل الكوانتم **Quantum Yield**

هو تعبير عن كفاءة امتصاص الفوتون من قبل الجزيئة عندما يحدث تفاعل كيميائي ضوئي ويعادل الآتي:

$$\phi = \frac{M}{Q} \dots\dots(٨-١٥)$$

حيث ان ϕ هو **Quantum Yield**.

وان **M** هو عدد الجزيئات المتفاعلة او الممتصة للفوتونات.

وان **Q** هو عدد الفوتونات الممتصة ويفيد الـ **Quantum** في دراسة التركيب الضوئي.

شدة الاضاءة **(Light Intensity) Radiant Flux**.

هي الطاقة الاشعاعية الساقطة على سطح ما في وحدة الزمن مثل **Joules / sec**.

الاشعاع/ الجسم الأسود/ الصبغة/ معامل الامتصاص/ الاختراق والانعكاس الطاقة الضوئية التي لم يمتصها الجسم اما ان تخترق الجسم او تنعكس منه فقد وجد ماياتي:

$$\tau = \frac{I}{I_0} \dots\dots(٨-١٦)$$

حيث ان **T** هو نسبة الضوء المخترق **Transmission**.

وان **I** هو شدة الضوء المخترق.

وان **I₀** هو شدة الضوء الساقط الأصلي ويمكن استعمال النسبة المئوية كالاتي:

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad \dots(17-8)$$

الامتصاص الضوئي **(A) Light Absorption or Absorbance**

ويطلق عليه سابقا بالكثافة الضوئية او البصرية **(O.D.) Optical Density** والذي

يعادل لوغاريتم مقلوب الاختراق **(T)**.

فقد وجد ان:

$$O. D. = A = \log \frac{I_0}{I} = - \log T \quad \dots(18-8)$$

وعند التعويض بالمعادلة (17-8) يحدث الآتي:

$$A = - \log \frac{I}{I_0} \quad \dots(19-8)$$

وتحور المعادلة (19-8) الى ماياتي:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad \dots(20-8)$$

هذا وقد وجد ان الامتصاص الضوئي يعتمد على تركيز الصبغة الممتصة الموجودة فسي

المحلون حسب قانون **Beer** و **Lambert** اللذين دمجا إلى ماياتي:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \times c \times l \quad \dots(21-8)$$

حيث ϵ هو معامل ثابت ويسمى **Extinction Coefficient**.

وان **I₀** هي شدة الضوء الأصلية الساقطة.

وان **I** هي شدة الضوء المخترقة.

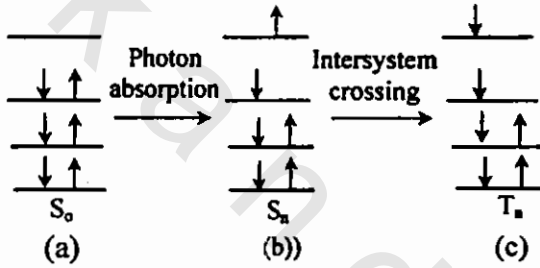
وان **c** هو تركيز المادة الممتصة للضوء.

وان **l** هو طول ممر الضوء.

وسنتناول بالدراسة كل من قانوني **Beer Lambert** في فصل لاحق.

التهيج الضوئي Photoexcitation

عندما تمتص جزيئة ما فوتوناً واحداً من الضوء فإن تلك الجزيئة ترتفع إلى مستوى الكتروني جديد ذي طاقة أكثر من الحالة السابقة ويقال لمثل هذه الجزيئة بانها منتهجة او نشطة (**Excited or Activated**). ومما يذكر انه في كل الحالات الاعتيادية تمتلك الجزيئة عددا زوجياً من الالكترونات وان نصف العدد ذو دوران يعادل $(\frac{1}{2}^+)$ والنصف الاخر ذو دوران معاكس يعادل $(\frac{1}{2}^-)$. لذا فالالكترونات تكون ازدواجية (شكل رقم ٨-٥-٨) ويقال لهذه الحالة بالحالة الاصلية او البدائية (**So**) Single State. ولكن بعد امتصاص الطاقة الضوئية فان أحد الالكترونات يصبح في مستوى اعلى من الطاقة



شكل رقم (٨-٥): قيع الالكترونات بالضوء.

(a) الالكترونات بحالة مزدوجة لي حالة (So).

(b) حالة Single State (S_n) مع الالكترن واحد يهيج.

(c) حالة Triplet State (T_n) بعد تغير الحال غير الضوئي.

عن: Andrews, 1970.

(شكل رقم ٨-٥-٨) ولكنه يكون في نفس مستوى الدوران ولهذا مايزال الالكترون في الحالة الاصلية (**S_n**) Singlet State. غير ان الالكترون قد يعكس اتجاه دورانه (شكل رقم ٨-٥-٨) محدثاً حالة أخرى ذات زخم دوراني يعادل للواحد.

والخلاصة ان الزخم الدوراني قد يكون + 1، صفر، - 1 ويقال لهذه الحالة النشطة بالـ (**T_n**) Triplet State. ويطلق على التغير من الحالة b إلى الحالة c باسم **Intersystem Crossing**.

اما الحالة الـ **Triplet State** للنشطة قد تتغير إلى الحالات الاخرى بعدة عمليات منها:

١- الجزيئة قد تتحلل إذا كانت طبيعة الحالة للنشطة تعادل لو تزايد عن طاقة

التحلل.

- ٢- الجزيئة قد تتحول إلى حالة أخرى دون حدوث الإشعاع.
- ٣- طاقة الجزيئة قد تتحرك إلى جزيئة أخرى أثناء اصطدام الجزيئات.
- ٤- الجزيئة قد تتبادل الطاقة مع جزيئة أخرى بسبب التفاعل معها.
- ٥- الجزيئة أو الذرة في الحالة النشطة قد تفقد طاقة التنشيط بثلاثة طرق هي:

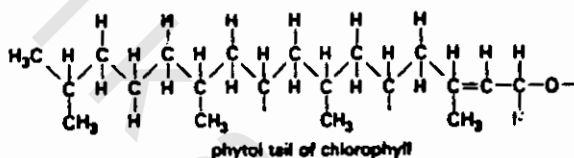
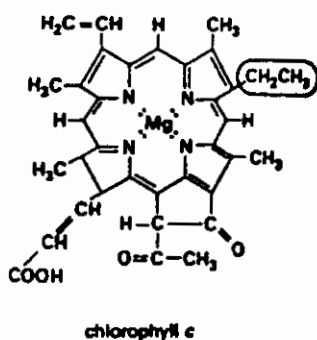
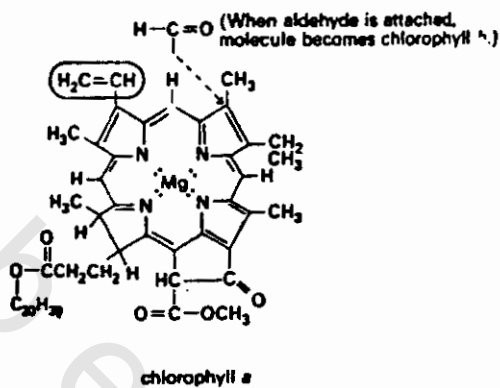
أ- قد تفقد الطاقة مباشرة بشكل الحرارة. أي تتحول إلى طاقة انتقالية أو تذبذبية أو دورانية.

ب- قد يفقد فيسم من الطاقة بشكل حرارة. لما بقية الطاقة فتبعث بشكل ضوء مرئي بموجة لطول عادة (فوتون بطاقة أقل) من طول الموجة الممتصة. وإذا حدث هذا الانبعاث ضمن مدة 10^{-10} - 10^{-9} ثانية بعد امتصاص الضوء أو الفوتون الأصلي سميت هذه الحالة باسم **Flourescence**. لما إذا كان الانبعاث يحدث ضمن مدة أطول (10^{-4} - 10^{-1} ثانية) فيسمى باسم **Phosphorescence**.

ج- الطاقة قد تستخدم في حدوث تفاعل كيميائي ضوئي كما في التركيب الضوئي.

الإحساس الضوئي **Photosensitization**

عندما تتغير ذرة أو جزيئة ما إلى الحالة النشطة (**Activated State**) ومن ثم تحدث تفاعل ضوئي كيميائي أثناء رجوعها إلى الحالة الأصلية غير الفعالة فيطلق على هذه العملية اسم **Photosensitization** أو الإحساس الضوئي.



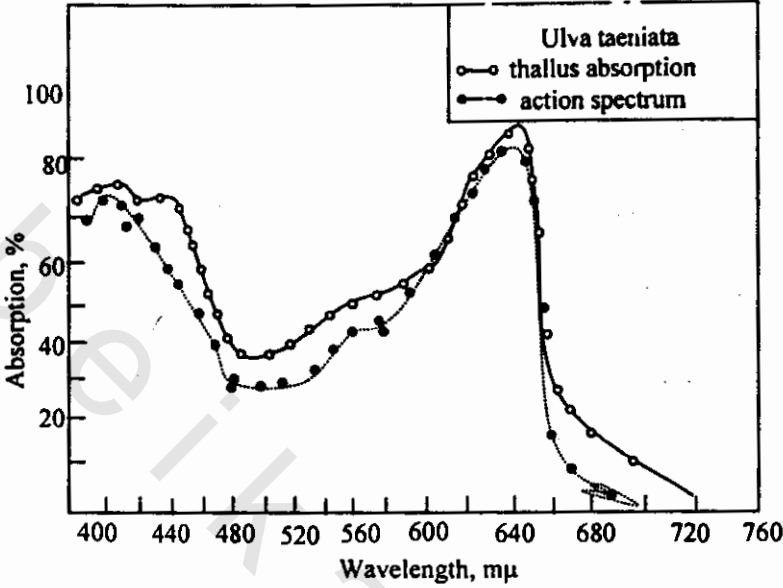
كل رقم (٦-٨): الصيغة التركيبية للكلوروفيل مظهره الجامع لي الكلوروفيل (a) و كلوروفيل (b) و كلوروفيل (c).

تحدث عملية الاحساس الضوئي في كثير من العمليات الكيمياوية والحيوية كالتركيب الضوئي. فصبغات الكلوروفيل هي المواد التي تعاني الاحساس الضوئي في عملية التركيب الضوئي والصيغة التركيبية للكلوروفيل بصورة عامة يوضحها الشكل المرقم (٦-٨) حيث

توجد حلقة او راس يحتوي على المغنيسيوم في المركز وتمتلك الحلقة او اصر منفردة (مشبعة) ومزدوجة (غير مشبعة) مما يفسح مجالا لالكترونات بان تنذب بشكل موجات مسببة تهيج الكلوروفيل ويحدث التأثير البيولوجي. وقد وجد ان المئات من جزيئات الكلوروفيل تكون بشكل وحدات متراسة في الخلايا النباتية.

ويسبب هذا التقارب الشديد فان طاقة الفوتون الممتص قد تتبدد بوقت قصير جدا وترجع جزيئات الكلوروفيل إلى الحالة الاصلية غير النشطة في ظرف 10^{-10} ثانية.

ان الشكل المرقم (٧-٨) يوضح طيف الامتصاص الضوئي للكلوروفيل (a).

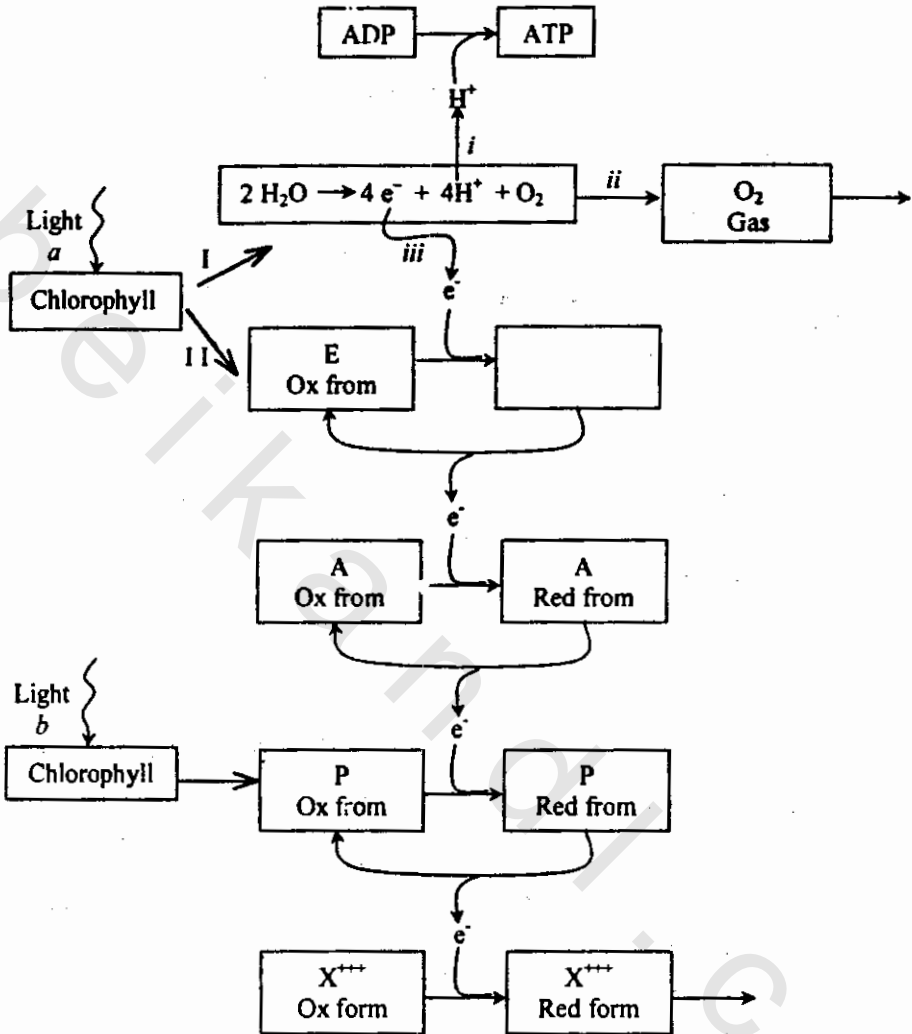


شكل رقم (٧-٨): طيف الامتصاص الضوئي من قبل كلوروفيل أ (a). وطيف فعالية التركيب الضوئي. عن: Bidwell, 1974

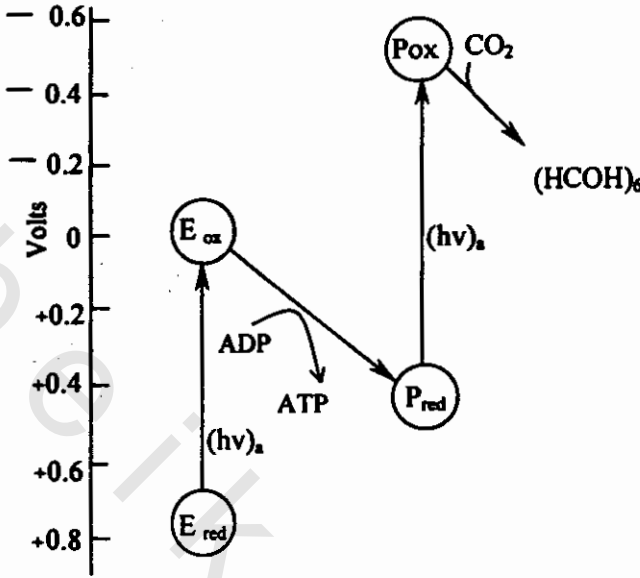
انتقال الطاقة Energy Transfer

عندما لا تتبدد طاقة الفوتون بل تستخدم بالتركيب الضوئي فان سلسلة من التفاعلات تحدث ويوضحها الشكل المرقم (٨-٨). لما التغيرات في الطاقة الاختزالية (Redox Potential) اثناء خطوات التركيب الضوئي فتوفر بعض المعلومات المتعلقة بالقوة الداخلة كما في الشكل المرقم (٨-٩).

ففي الخطوة الاولى من الاشعاع يحدث ازدياد في الطاقة الحرة (Free Energy) من قيمة E_0 المعادلة (+ 0.8 volt) إلى مستوى الطاقة الحرة المقاربة صفرا $E_0 = 0$. وهذه الزيادة في الطاقة الحرة تسبب تكوين المركب الغني بالطاقة (ATP) اما في الخطوة الثانية فان الطاقة الضوئية الممتصة تنشط النظام وتزيد الطاقة الحرة إلى $E_0 = -0.6 \text{ volt}$ مسببة تكوين الطاقة ولختزال CO_2 إلى الكاربوهيدرات.



شكل رقم (A-8): سلسلة التفاعلات الحادثة في الكلوروفيل أثناء تفاعلات الضوء. عن: Andrews, 1970



شكل رقم (٨-٩): التغيرات في الطاقة الاعترالية أثناء التركيب الضوئي.

قانون Stefan-Boltzman

ان كل الاجسام التي درجة حرارتها فوق درجة الصفر المطلق تبعث الطاقة الضوئية وان كمية الانبعاث دالة للقوة الرابعة لدرجة الحرارة المطلقة كالاتي:

$$Q = eST^4 \quad \dots\dots(٢٢-٨)$$

حيث ان Q هو مقدار الطاقة الضوئية الممتصة بالسعرة الحرارية cal وان e هو معامل الانبعاث ويقدر بـ ٠,٩٨ للورقة التي تنمو بدرجة الحرارة الفسيولوجية.

وان S هو ثابت Stefan - Boltzman ويعادل

$$8.132 \times 10^{-11} \text{ cal / cm}^2 \text{ / min / deg}^4$$

وان T هي درجة الحرارة المطلقة بوحدة كالفن.

ان القوة الرابعة لدرجة الحرارة المطلقة تعني ان الانبعاث الضوئي يزداد بشدة ازدياد درجة الحرارة. وبالرغم من ان المدى الطبيعي لدرجات الحرارة التي تتعرض لها ا

لنباتات هو ضيق بالنسبة لقياس درجة الحرارة المطلقة إلا ان القوة الرابعة تعني ان الطاقة المنبعثة من الاجسام في هذا المدى الضيق تختلف بكثرة كما في الجدول المرقم (٣-٨).

جدول رقم (٣-٨): الاشعاع المنبعث من سطح الجسم الاسود في درجات الحرارة المختلفة. عن: Andrews, 1970

deg C	deg K	T^4	$Q = \text{cal cm}^{-2} \text{min}^{-1}$	% of Q at 0 C
0	273	5.55×10^9	0.431	100
20	293	7.38×10^9	0.572	133
30	303	8.42×10^9	0.651	151
5477	5750	1.10×10^{15}	84,900	19,700,000

الاشعاع الصافي Net Radiation

وهو الفرق بين الاشعاع الممتص من قبل الجسم والاشعاع المنبعث منه. فالورقة النباتية مثلا تبعث الضوء حسب قانون Stefan - Boltzman. وعند درجات الحرارة الاعتيادية في الظل فان اكثرية الاشعاع يكون بشكل Far - Infrared من الطيف الضوئي مسبباً تبريد الورقة. ولكن عند تعريض الورقة إلى ضوء الشمس فانها تمتص قسماً (حسب معامل الامتصاص) من الطاقة الضوئية المسببة لرفع درجة حرارة الورقة. ان ازدياد او انخفاض درجة حرارة الورقة يعتمد على امتصاص او فقدان الورقة للطاقة الضوئية وعلى عوامل اخرى (كالنتح) التي قد تضيف او تزيل الحرارة من الورقة.

قانون Wien

لا تعتمد فقط كمية الطاقة الضوئية المنبعثة من الجسم على درجة الحرارة ولكن نوعية

الضوء تتأثر أيضا بدرجة الحرارة. فعند ازدياد درجة الحرارة فان ذروة طول الموجة الضوئية المتبعثة تتحول نحو للموجات الضوئية القصيرة. وقد وجد **Wien** ما يأتي:

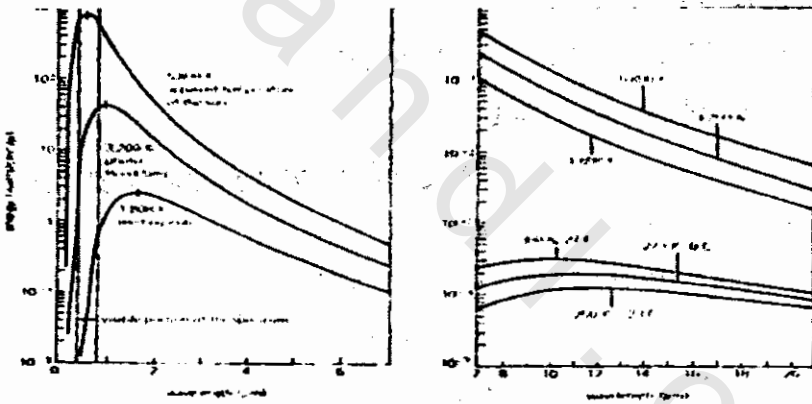
$$\lambda_{\max} = \frac{2.9 \times 10^7}{T} \quad \dots\dots(٢٣-٨)$$

حيث ان λ_{\max} هو طول الموجة الضوئية الأعلى المنبعث بالانكسروم. وان T هي درجة الحرارة المطلقة.

وان 2.9×10^7 هي كمية ثابتة تسمى ثابت **Wein**. ويمكن تحويل المعادلة (٢٣-٨) إلى ما يأتي:

$$W = \lambda_{\max} \times T \quad \dots\dots(٢٤-٨)$$

حيث ان W هو ثابت **Wein** لتحويل الانبعاث. هذا وان الشكل المرقم (١٠-٨) يوضح قانون **Wein**.



شكل رقم (١٠-٨): عند انخفاض درجة الحرارة يزداد طول الموجة الضوئية المنبعثة. عن: Salisbury and Ross, 1978

مثال (٢-٨)

وضح الخصائص الموجية والدقائقية للأشعة الأزرق ($\lambda = 4000 \text{ \AA}$).

الحل

١- الخصائص الموجية **Wave Properties**.

.Wave Properties

$$0.4 \times 10^{-4} \text{ cm} = 4000 \text{ \AA}$$

- أ - λ

$$V = \frac{C}{\lambda}$$

- ب - V

$$V = \frac{3 \times 10^{10} \text{ cm/sec}}{0.4 \times 10^{-4} \text{ cm}}$$

$$V = 7.5 \times 10^{14} \text{ Hz (cycle / sec)}$$

٢- الخصائص الدقائفة

. Pariculate Properties

$$E = hV$$

$$E = (6.62 \times 10^{-27}) (7.5 \times 10^{14})$$

$$E = 5.0 \times 10^{-12} \text{ erg}$$

اما طاقة المول الواحد من اللون الازرق فتعادل الآتي:

$$E_e = NhV$$

$$E_e = (6.02 \times 10^{23}) (5.0 \times 10^{-12})$$

$$E_e = 3.01 \times 10^{12} \text{ erg / mole}$$

$$E_e = 3.01 \times 10^{15} \text{ Joule / mole}$$

$$E_e = 72 \times 10^3 \text{ cal / mole}$$

$$E_e = 72 \text{ K cal / mole}$$

مثال (٨-٣)

ان طول موجة ضوء ما هو 6867 انكستروم. احسب التردد والعدد الموجي Wave

Number لهذا الضوء.

$$V = \frac{C}{\lambda} = \frac{3.0 \times 10^{10}}{6867 \times 10^{-8} \text{ cm}}$$

الحل

$$V = 4.366 \times 10^{14} \text{ sec}^{-1}$$

اما العدد الموجي:

$$\sigma = \frac{1}{\lambda}$$

$$\sigma = \frac{1}{6867 \times 10^{-8}} = 14562 / \text{cm}$$

مثال (٤-٨)

احسب كمية الطاقة بالـ **erg** والسعرة **cal** لفوتون واحد من الضوء علما بان طول الموجة 6867×10^{-8} .

الحل

$$E = hV$$

$$E = (6.62 \times 10^{-27}) \frac{3.0 \times 10^{10}}{6867 \times 10^{-8}}$$

$$E = 6.62 \times 10^{-27} \times 4.366 \times 10^{14}$$

$$E = 2.893 \times 10^{-12} \text{ erg}$$

$$E = 2.893 \times 10^{-12} \times 10^{-7} (\text{Joul / erg}) \times (0.239 \text{ cal /$$

Joul)

$$E = 6.914 \times 10^{-20} \text{ cal}$$

مثال (٥-٨)

احسب الطاقة التي يمكن ان تأتي من كتلة ذرة هيدروجين واحدة.

الحل

$$E = m C^2$$

$$E = \left(\frac{1.008}{6.02 \times 10^{23}} \right) (3.0 \times 10^{10})^2$$

$$E = 1.67 \times 10^{-24} \times 9 \times 10^{20}$$

$$E = 1.50 \times 10^{-3} \text{ erg}$$

مثال (٦-٨)

احسب الطاقة بالـ **quantum** للاشعاعات ذات الاطوال الموجية الآتية:

nm 400 – a

nm 600 –b

nm 1000 –c

الحل: باستعمال المعادلة

$$E = \frac{2.86 \times 10^8}{\lambda}$$

$$E = \frac{2.86 \times 10^8}{400 \times 10} = 7.1 \times 10^4 \text{ cal/mole}$$

$$E = \frac{2.86 \times 10^8}{600 \times 10} = 4.7 \times 10^4 \text{ cal/mole}$$

$$E = \frac{2.86 \times 10^8}{1000 \times 10} = 2.86 \times 10^4 \text{ cal / mole}$$

الأسئلة

(١-٨) محلول من سكر الـ **L-Arabinose** يمتلك دوراناً ملحوظاً **Observed Rotation** يقدر بـ $(+ 23.7^\circ)$ وضع في انبوبة **Polarimeter** ذات طول 10 سم بدرجة حرارة 25م°. احسب تركيز السكر علماً بأن الدوران النوعي يعادل $(+ 105^\circ)$.

(٢-٨) محلول من الـ **L-Arabinose** يمتلك دوراناً ملحوظاً يقدر $(+ 23.7^\circ)$ وضع في انبوبة **Polarimeter** ذات طول 10 سم بدرجة حرارة 25م°. احسب تركيز السكر علماً بأن الدوران الجزيئي للسكر يعادل $(+ 15550^\circ)$.

(٣-٨) محلول من الـ **D - Histidine** (تركيز 4 g / 100 ml of 1M HCl) يمتلك دوراناً ملحوظاً يقدر بـ $(- 0.41^\circ)$ وموضوع في انبوبة **Polarimeter** ذات طول 20 سم بدرجة حرارة 25م°. احسب:
أ- الدوران النوعي.
ب- الدوران الجزيئي للمحلول.

(٤-٨) محلول من سكر الـ **L - Ribulose** (المخلوط من شكلي α و β) يمتلك دوراناً ملحوظاً يقدر بـ $(- 3.75^\circ)$ ووضع في انبوبة **Polarimeter** ذات طول 10 سم. احسب تركيز السكر في المحلول (علماً بأن الدوران النوعي للسكر بدرجة حرارة 25م° يعادل $(- 16.6^\circ)$).

(٥-٨) مزيج متوازن من **$\beta - D - Glucose$** , **$\alpha - D - Glucose$** يمتلك دوراناً نوعياً يقدر بـ $(+ 52.7^\circ)$. ان **$\alpha - D - Glucose$** النقي يمتلك دوراناً نوعياً يقدر بـ $+ 112^\circ$ بينما **$\beta - D - Glucose$** النقي يمتلك دوراناً نوعياً يقدر بـ $+ 18.7^\circ$ احسب نسب تركيز شكلي α و β من الكلوكور في المزيج بدرجة حرارة 25م°.

(٦-٨) مزيج متوازن من **$\beta - D - Glucose$** , **$\alpha - D - Glucose$** يمتلك دوراناً نوعياً

بدرجة حرارة 25م° يقدر (+ 14.5°). ان الشكل النقي من **D - Glucose** - α يمتلك دوراناً نوعياً يقدر بـ (+ 29.3°).
بينما للشكل النقي من **D - Glucose** - β يمتلك دوراناً نوعياً يقدر بـ (- 16.3°).
لحسب نسب تركيز شكلي لـ α ولـ β من السكر.

(٧-٨) ماهو طول الموجة والتردد للاشعاع الذي يمتلك **Quanta** بطاقة 3×10^{-12} erg .

(٨-٨) احسب درجة الحرارة لطول موجة الـ **Infra Red** من الجزء المرئى من الضوء.

(٩-٨) في احد انواع الطيف كان طول الموجة **5896** انكستروم. احسب قيمة التردد لهذا الضوء عندما يمر الفراغ.

(١٠-٨) ان طول موجة احد انواع الضوء هو 486.1×10^7 ماهو العدد الموجي **Wave Number**.

(١١-٨) احسب الطاقة للفوتون الواحد من الضوء طول موجته **6563** انكستروم.

(١٢-٨) بعض المجاميع الخاصة من الذرات في الحامض النووي **DNA** تمتص الضوء تحت الاحمر **Infra Red** عندما يكون العدد الموجي 3450 cm^{-1} . احسب تردد هذا الضوء.

(١٣-٨) احسب الطاقة الممتصة بالسرعات من قبل 6.02×10^{23} ذرة من الهيدروجين عندما تمتص كل ذرة فوتون واحد من الضوء بالعدد الموجي 3450 cm^{-1} .

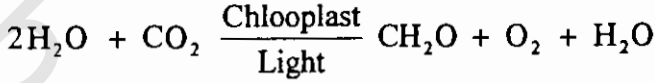
(١٤-٨) حلقة مركب الـ **Adenine** الدخلة في الحامض للنوي **DNA** تستطيع التذبذب عندما تمتص الضوء تحت المرئي بالعدد الموجي 950 cm^{-1} . احسب الزيادة في الطاقة بالسرعات للمول الواحد من الـ **Adenine** عندما تمتص 6.02×10^{23} فوتون ضوئي.

(١٥-٨) ان الجزء السكري للـ **DNA** يمتص الضوء تحت الاحمر بشدة بعدد موجي 3300 cm^{-1} احسب طول الموجة بالسنتيمترات والميكرونات والانكسثرومات

لهذا الضوء الممتص.

(١٦-٨) ان كمية الطاقة الناتجة من احد انواع الضوء عندما يمتصه مول واحد من صبغات التركيب الضوئي هي 4×10^4 . ما تردد الضوء.

(١٧-٨) من معادلة التركيب الضوئي العامة



وان كمية ΔE هي **1.4 volt** احسب تردد الضوء.

الفصل التاسع

Chapter Nine

قياس الطيف الضوئي

Spectrophotometry

مقدمة

تعتبر الـ **Spectrophotometry** طريقة تكنولوجية لقياس امتصاص الضوء من قبل الاجسام واختراق الضوء للاجسام وانبعثت الضوء من الاجسام. وهي قيمة جدا في الدراسات الفسيولوجية والكيمياء الحيوية بسبب الفوائد الآتية:

١- إذا عرف معامل الامتصاص **Absorbancy Index** للمركب في طول موجة معينة فان تركيز المركب يمكن تقديره بقياس الكثافة الضوئية (او الكثافة البصرية، **(Optical Density)**).

٢- ان طور التفاعل يمكن تحديده بقياس معدل تكوين او اختفاء المركب الممتص للضوء.

٣- يمكن تشخيص المركبات بتحديد خصائص اطياف الامتصاص (**Absorption Spectra**) للمركبات في اشعة للضوء المرئية والاشعة فوق البنفسجية او الاشعة تحت الحمراء. ان الظواهر الطبيعية بسبب امتصاص مختلف اطوال الموجات الضوئية يمكن توضيحها في الجدول المرقم (٩-١).

جهاز المطياف او قياس الالوان

Spectrophotometer or Colorimeter

ان المكونات الاساسية لجهاز المطياف هي:

١- مصدر ضوئي **Light Source**.

٢- مرآة (**Collimator**) تسمح بوصول حزمة ضوئية بصورة مستقيمة.

٣- موشور **Prism** لتحليل الضوء إلى موجات ضوئية عدة.

٤- اداة لاختيار (**Selector**) الموجة الضوئية المعينة.

٥- خلية او انبوبة لوضع العينة.

(Cell Compartment (Cuvette)

٦- خلية ضوئية كاشفة **Photo Tube or Photo Cell**.

٧- مقياس كهربائي لتسجيل ناتج الكاشف **Meter**.

من الشكل المرفق (٩-١) يوضح مكونات جهاز المطياف.

جدول رقم (٩-١): توضيح بعض الظواهر الطبيعية الناتجة عن امتصاص مختلف أطوال الموجات الضوئية.

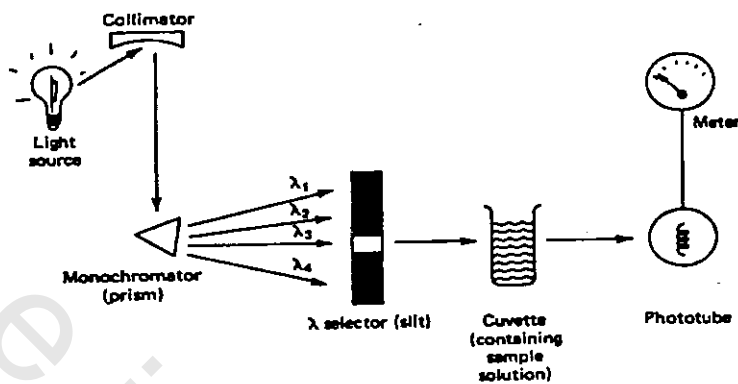
الموجة	طولها	التأثير على الجزيئة
Wave	Wavelength	Effect
اشعة اكس	0.1- 100 nm	Subvalence الالكترونات المسماة
(X - ray) الاشعة فوق البنفسجية. U. V.	100 - 300 nm	المسماة Valence تتهيج إلى مستوى طاقة اعلى
الاشعة المرئية Visible	300 - 800 nm	تتهيج إلى مستوى طاقة اعلى
الاشعة تحت الحمراء	800 - 50000 nm	التذبذب الجزيئي
الموجات القصيرة	50 u - 30 cm	الدوران الجزيئي
Far Red		
Infra Red		
Micro Wave		

أساس عمل جهاز المطياف

قانون Lambert - Beer

أي الضوء الممتص من قبل محلول مادة ما يعتمد على سمك المحلول (طول ممر الضوء) وتركيز المادة الممتصة للضوء وطبيعة تلك المادة الممتصة للضوء.

وقد وجد ان امتصاص الضوء يتبع الدالة اللوغاريتمية لكثير من الدالة الحسابية أي ان:



شكل رقم (٩-١): مكونات جهاز المطياف Spectrophotometer عن: Segel, 1868

$$\frac{-dI}{I} = a C d l \quad \dots(٩-١)$$

وكذلك

$$\frac{-dI}{I} = a l d C \quad \dots(٩-٢)$$

وتحور المعادلتين السابقتين إلى مايتي:

$$\frac{dI}{I} = -K C d l \quad \dots(٩-٣)$$

وكذلك

$$\frac{dI}{I} = -K l d C \quad \dots(٩-٤)$$

حيث ان $-dI$ هو النقصان القليل في الضوء المخترق بسبب زيادة سمك المحلول (dI)
 بثبات التركيز (C) او النقصان القليل في الـ الضوء المخترق بسبب زيادة التركيز (dC)
 عند ثبات سمك المحلول (l).

وان $\frac{dI}{I}$ هو جزء الضوء الممتص من قبل المادة.

وان K هي كمية ثابتة لكل مادة.

وان dC هو التغير في تركيز المحلول.

وان C هو تركيز المادة في المحلول الثابت. وان dI هو التغير في سمك المحلول.

وان I هو سمك المحلول الثابت.

ان المعادلتين التفاضليتين (٣-٩) و (٤-٩) يمكن تكاملهما بين أي سمكين $(I, 0)$ او بين أي تركيزين $(C, 0)$ كالآتي:

$$\int_0^I \frac{dI}{I} = -KC \int_0^I dI \quad \dots(٥-٩)$$

وكذلك

$$\int_0^C \frac{dC}{C} = -KI \int_0^C dC \quad \dots(٦-٩)$$

وبذلك يكون:

$$\ln \frac{I}{I_0} = -KC I \quad \dots(٧-٩)$$

وكذلك

$$\ln \frac{I}{I_0} = -K I C \quad \dots(٨-٩)$$

ويمكن تحويل المعادلتين (٧-٩) و (٨-٩) للتخلص من الاشارة السالبة كالآتي:

$$\ln \frac{I_0}{I} = KC I \quad \dots(٩-٩)$$

وكذلك

$$\ln \frac{I_0}{I} = K I C \quad \dots(١٠-٩)$$

كما تحور المعادلتين (٩-٩) و (١٠-٩) إلى ما يأتي:

$$2.3 \log \frac{I_0}{I} = KC I \quad \dots(١١-٩)$$

وكذلك

$$2.3 \log \frac{I_0}{I} = K l C \quad \dots (9-12)$$

وكذلك ترتب المعادلتان (9-11) و (9-12) إلى ما يأتي:

$$\log \frac{I_0}{I} = \frac{K}{2.3} C l \quad \dots (9-13)$$

وكذلك

$$\log \frac{I_0}{I} = \frac{K}{2.3} l C \quad \dots (9-14)$$

وبما أن $\left(\frac{K}{2.3}\right)$ تعد كمية ثابتة أخرى لذلك نعوض بالحد (a_s) وبذلك يكون الآتي:

$$\log \frac{I_0}{I} = a_s C l \quad \dots (9-15)$$

وكذلك

$$\log \frac{I_0}{I} = a_s l C \quad \dots (9-16)$$

حيث أن a_s هو معامل الامتصاص الخاص لكل مادة معينة.

هذا ويعد القانون (9-15) و (9-16) كمحصلة لقانوني **Lambert** و **Beer**. فالأول يصرح بأن امتصاص الضوء يتناسب طردياً مع سمك المحلول المار خلاله الضوء بينما الثاني يصرح بأن امتصاص الضوء من قبل المحلول يتناسب طردياً مع تركيز المذاب. ويجمع القانونين نحصل على ما يأتي:

$$A = 0.D. = \log \frac{I_0}{I} = a_s l C \quad \dots (9-17)$$

حيث أن a_s يسمى **Specific Extinction Coefficient of Absorbance** وعند التعبير عن تركيز المادة بالمولار (**Molar**) عندئذ تستبدل a_s بالـ a_m وهو **Molar Extinction Coefficient of Absorbance** والذي يعادل الآتي:

$$a_m = a_s \times MW \quad \dots (9-18)$$

حيث أن **MW** هو الوزن الجزيئي للمادة.

هذا ويمكن جعل الطول او السمك في الـ **Cuvette** ثابتا بمقدار سم واحد ولذلك يحور القانون (١٧-٩) كالاتي:

$$A = 0. D. = \log \frac{I_0}{I} = a_s C \quad \dots(١٩-٩)$$

ومما يذكر ان **A** هي امتصاص الضوء او قد تسمى بالكثافة الضوئية او البصرية **Optical (O. D.) Density** والتي تتناسب طرديا مع تركيز المذاب الذي يمتص الضوء بطول موجة معينة. والخلاصة ان الفرق بين كمية الضوء المار خلال المذيب فقط (**Blank**) وكمية الضوء المار خلال المحلول هي بمثابة امتصاص الضوء (او الكثافة الضوئية) من قبل المادة المذابة في المذيب.

هذا وان الجدول المرقم (٢-٩) يوضح قيم الـ **Molar Extinction Coefficient of Absorbance** لبعض المواد المهمة بايولوجياً وكذلك اطوال الموجات الضوئية التي تمتصها هذه المواد.

مثال (١-٩)

محلول يحتوي على 2 ملغم / لتر من مادة تمتص الضوء وموضوع في **Cuvette** يخترقه 75 % من الاشعة الضوئية الساقطة بطول موجة معينة.

أ- احسب نسبة اختراق الضوء للمحلول الحاوي على 4 ملغم / لتر.

ب- إذا كان الوزن الجزيئي للمادة هو 250 فاحسب a_m .

الحل

$$\log \frac{I_0}{I} = a_s C l$$

نحسب اولا قيمة (**a**) او معامل الامتصاص الخاص.

$$\log \frac{100}{75} = (a_s) (2) (1)$$

$$\log \frac{1}{0.75} = 2 a_s$$

جدول رقم (٢-٩): قيم الموجات والسـ Molar Extinction Coefficient

Absorbance لبعض المواد الحيوية. عن: Segel, 1968

Compound	λ_{\max} (m μ)	Molar extinction Coefficient [?] [?] ($a_m \times 10^{-3}$)
Adenine	260.5	13.3
Adenosine	259.5	14.9
AMP, ADP, ATP	259	15.4
Cytidine	271	9.1
Cytosine	267	6.1
CMP, CDP, CTP	271	9.1
DPN ⁺ , TPN ⁺	259	18
DPNH, TPNH	339	6.2
	259	15
Flavin adenine dinucleotide (FAD)	450	11.3
	375	9.3
	260	37
Guanine	275.5	8.1
	246	10.7
Guanosine	252.5	13.6
Nicotinamide	260	4.6
Phenylalanine (in 0.1 N HCl)	257.5	0.19
Phenylalanine (in 0.1 N aOH)	258	0.206
Pyridoxal Phosphate	388	4.9
	330	2.5
Riboflavin	450	12.2
	375	10.6
	260	27.7
Riboflavin phosphate (FMN)	450	12.2
	375	10.4
	260	27.1
Thiamine hydrochloride	267	9.0
	235	11.5
Thymidine	267	9.7
	207.5	9.6

(*) Extinction coefficients are given for a 1 cm light path.

Thymine	264	7.9
Tryptophan (in 0.1 N HCl)	278	5.6
Tryptophan (in 0.1 N NaOH)	218	33.5
Tyrosine (in 0.1 N HCl)	274.5	1.34
Tyrosine (in 0.1 N NaOH)	223	8.2
Uracil	259.5	8.2
Uridine	262	10.1
UMP, UDP, UTP	261	8.1

$$\text{Log } 1.335 = 2 a_s$$

$$0.125 = 2 a_s$$

$$a_s = \frac{0.125}{2} = 0.0625$$

$$\log \frac{100}{I} = (0.0625) (4) (1)$$

-1

$$\text{Log } 100 - \log I = 0.25$$

$$2 - 0.25 = \log I$$

$$\log I = 1.75$$

$$I = \text{antilog } 1.75$$

$$I = 56.2 \%$$

$$a_m = a_s \times MW$$

$$a_m = 0.0625 \times 250$$

$$a_m = 15.63$$

مثال (٩-٢)

محلول يحتوي على ATP تركيز (10⁻⁵M) يخرقه الضوء بنسبة % 70.2 وبطول موجة 260 nm ووضع هذا المحلول في Cuvette ذات طول 1 سم.

أ- احسب اختراق الضوء للمحلول الموضوع في Cuvette ذات طول 3 سم.

ب- احسب الكثافة الضوئية (Optical Density) للمحلول الموضوع في Cuvette

ذات طول 1 سم و 3 سم.

ج- احسب الكثافة الضوئية واختراق الضوء لمحلول ATP بتركيز $5 \times 10^{-5} M$ في 1

سم Cuvette.

الحل

$$\log \frac{I_0}{I} = a_m C l$$

$$\log \frac{100}{70.2} = (a_m) (10^{-5}) (1)$$

$$\log 1.425 = 10^{-5} a_m$$

$$0.154 = 10^{-5} a_m$$

$$a_m = \frac{0.154}{10^{-5}} = 1.54 \times 10^4$$

$$\log \frac{100}{I} = (1.54 \times 10^4) (10^{-5}) (3) \quad -أ$$

$$\log 100 - \log I = 4.62 \times 10^{-1}$$

$$2 - \log I = 0.462$$

$$2 - 0.462 = \log I$$

$$\log I = 1.538$$

$$I = \text{antilog } 1.538$$

$$I = 34.5 \%$$

$$O. D. = A = \log \frac{I_0}{I}$$

$$O. D. = \log \frac{100}{70.2} = \log 1.425 \quad -ب$$

$$O. D. = 0.154$$

$$O. D. = \log \frac{I_0}{I}$$

$$O. D. = \log \frac{100}{34.5}$$

$$O. D. = 0.462$$

$$O. D. = a_m Cl$$

$$O. D. = (1.54 \times 10^4) (5 \times 10^{-5}) (1)$$

$$O. D. = 0.77$$

$$\log \frac{100}{I} = 0.77$$

$$\log 100 - \log I = 0.77$$

$$2 - \log I = 0.77$$

$$2 - 0.77 = \log I$$

$$\log I = 1.23$$

$$I = \text{antilog } 1.23$$

$$I = 17.0 \%$$

مثال (٩-٣)

المعلومات الآتية من امتصاص التراكيز القياسية لمحلول البروتين Bovine serum albumin (BSA).

750 nm هي:	(BSA) بطول موجة
A at 750 nm	BSA mg / ml
0.09	0.05
0.18	0.10
0.27	0.15
0.37	0.20
0.46	0.25

واستعمل 25 ml من مستخلص فلق البزاليا الحاوي على البروتين وقدر الامتصاص بـ 0.25. احسب مقدار البروتين في فلق البزاليا.

الحل

١- نرسم المنحني البياني حيث ان **Y axis** يمثل الامتصاص و**X axis** يمثل التركيز.

٢- نلاحظ بعد الرسم ان الامتصاص **0.25** يقابله **0.14 mg/ ml** من التركيز.

٣- يكون مقدار البروتين كالتالي **0.25 × 0.14 = 3.5 mg protein**

مثال (٩-٤)

ان معامل الامتصاص (**E₁ % 1cm**) لمعقد الـ **Glycogen - Iodine** بطول موجة **450 nm** هو **0.20**. احسب تركيز الـ **Glycogen** في محلول **Iodine** الذي يمتلك كثافة ضوئية بمقدار **0.38** في **Cuvette** سمكها **3** سم.

الحل

$$O. D. = (E_1 \% 1 \text{ cm}) (C \%) (1 \text{ cm})$$

$$0.38 = (0.2) (C \%) (3)$$

$$C \% = \frac{0.38}{0.2 \times 3} = 0.634 \%$$

مثال (٩-٥)

معلق البكتريا الحاوي على **300** ملغم وزن جاف يمتلك كثافة ضوئية بمقدار **1.0** في **Cuvette** طولها **1** سم بطول موجة **450 nm**. ما كثافة الخلية في معلق يخترقه الضوء بنسبة **30 %** في **Cuvette** ذات طول **3** سم.

الحل

نحسب اولاً الكثافة الضوئي في **Cuvette** ذات طول **١** سم.

$$O. D_{3 \text{ cm}} = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{100}{30} = \log 3.33$$

$$O. D_{3 \text{ cm}} = 0.522$$

$$O. D_{1 \text{ cm}} = \frac{O. D_{3 \text{ cm}}}{3} = \frac{0.522}{3} = 0.174$$

Density	O. D.
300	1
X	0.174

$$x = \frac{300 \times 0.174}{1} = 52.2 \text{ mg/liter}$$

مثال (٩-٦)

محلول بروتيني حجمه 0.3 ml خفف مع 0.9 ml من الماء. اضيف إلى 0.5 ml من المحلول المخفف 4.5 ml من كاشف Biuret وظهر اللون. قيست الكثافة الضوئية لهذا الخليط في طول موجة 450 nm وكانت 0.18. لما المحلول القياسي (0.5 ml حاوياً على 4 mg of Protein / ml) مع 4.5 ml من كاشف Biuret فقد اعطى كثافة ضوئية قدرها 0.12 لحجم الـ Cuvette نفسه. احسب تركيز البروتين في المحلول المجهول غير المخفف.

الحل:

نحسب اولاً معامل الامتصاص كالاتي:

$$O. D. = (a_1 \text{ mg / ml}) (C \text{ mg / ml}) (1 \text{ cm})$$

وبسبب تشابه طول ممر الضوء (Cuvette) فيمكن اجمال المصطلح 1 وكذلك بسبب تشابه الحجم الكلي لكل من مزيجي التفاعل وهو 5 سم³ فيمكن ابدال مصطلح التركيز مع وزن البروتين كالاتي:

$$O. D. = a_{\text{mg}} \times Wt \text{ mg}$$

$$0.12 = a_{1 \text{ mg}} \times 2 \text{ mg}$$

$$a_{1 \text{ mg}} = \frac{0.12}{2} = 0.06$$

اما وزن البروتين في 0.5 سم³ من المحلول المخفف المجهول فيعادل الاتي:

$$O. D. = a_{1 \text{ mg}} \times Wt \text{ mg}$$

$$0.18 = 0.06 \times Wt \text{ mg}$$

$$Wt \text{ mg} = \frac{0.18}{0.06} = 3 \text{ mg}$$

ان كمية البروتين (3 mg) موجودة في 0.5 ml اما تركيز البروتين في 1 سم³ فيعادل

$$3 \times \frac{1}{0.5} = 3 \times 2 = 6 \text{ mg / ml}$$

اما نسبة التخفيف فتعادل:

$$\frac{0.3}{0.3 + 0.9} = \frac{0.3}{1.2} = \frac{1}{4}$$

لذا يكون التركيز الاصلي كالاتي:

$$C_{\text{original}} = C_{\text{final}} \times \text{Dilution Factor}$$

$$C_{\text{original}} = 6 \text{ mg / ml} \times 4 = 24 \text{ mg / ml}$$

مثال (٧-٩)

محلول يحتوي على NADH , NAD^+ يمتلك كثافة ضوئية قدرها 0.311 في Cuvette ذات طول اسم بطول موجة 340 nm و 1.2 بطول موجة 260 nm. احسب نسبة الشكل المؤكسد إلى المختزل في قرين الانزيم NAD علماً بأن كل من NAD^+ و NADH يمتصان طول موجة 260 nm ولكن NADH تمتص الضوء بطول موجة 340 nm كما ان معامل الامتصاص للمادتين كالاتي:

	a_m 1 cm		المركب
	340 nm	260 nm	
0	15400		NAD^+
6220	15400		NADH

الحل

ان تركيز كل مادة تحسب كالاتي؛

أ- نحسب تركيز NADH بطول موجة 340 nm حيث لا تمتصه NAD^+ .

$$\text{O. D.} = a_m C l$$

$$0.311 = (6.22 \times 10^3) (C) (1)$$

$$C = \frac{0.311}{6.22 \times 10^3} = 0.5 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$C_{\text{NADH}} = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

ب- نحسب الـ O. D. بطول موجة 260 nm لامتنصاص NADH.

$$\text{O. D.} = a_m C l$$

$$\text{O. D.} = (15.4 \times 10^3) (5 \times 10^{-5})$$

$$\text{O. D.} = 0.77$$

اما بقية الامتنصاص بطول موجة 260 nm فيرجع إلى NAD⁺ كالآتي:

$$\text{NAD}^+ = 1.2 - 0.77 = 0.43$$

ج- نحسب تركيز NAD⁺ بطول موجة 260 nm كالآتي:

$$\text{O. D.} = a_m C l$$

$$0.43 = (15.4 \times 10^3) (C) (1)$$

$$C = \frac{0.43}{15.4 \times 10^3} = 2.79 \times 10^{-5} \text{ M}$$

هذا ويمكن حساب تركيز الاثنين معاً بسبب تشابه الـ a_m بطول موجة 260 nm.

$$\text{O. D.} = a_m C l$$

$$1.2 = (15.4 \times 10^3) (C_{\text{total}}) (1)$$

$$C_{\text{total}} = \frac{1.2}{15.4 \times 10^3} = 7.79 \times 10^{-5} \text{ M}$$

اما نسبة NADH فتكون:

$$\frac{5 \times 10^{-5}}{7.79 \times 10^{-5}} \times 100 = 64.2\%$$

ونسبة NAD⁺ كالآتي:

$$\frac{2.79 \times 10^{-5}}{7.79 \times 10^{-5}} \times 100 = 35.8\%$$

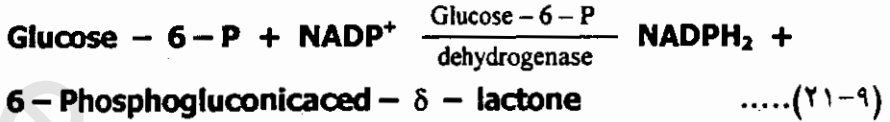
مثال (٩-٨)

إلى 2 سم^٢ من محلول الكوكوز أضيف 1 سم^٢ من محلول يحتوي ATP و NADP⁺ و MgCl₂ وانزيم الـ hexokinase وانزيم a-seglucose - 6 - p dehydrogenase وكانت الكثافة الصوتية للمحلول النهائي في 1 سم Cuvette قد ازدادت إلى 0.91 بطول موجة 340 nm.

لحسب تركيز الكلوز في المحلول الاصلي.

الحل

تحدث التفاعلات الآتية:



نحسب تركيز NADPH_2 لانها تمتص فقط بطول موجة 340 nm.

$$\text{O. D.} = a_m C L$$

$$\text{O. D.} = (6.22 \times 10^3)$$

$$0.91 = (6.22 \times 10^3) (C) (1)$$

$$C_{\text{NADPH}_2} = \frac{0.91}{3.22 \times 10^3} = 1.465 \times 10^{-4} \text{ M}$$

وبما ان مول واحد من NADPH يجب توفيره لكل مول واحد من الكلوز حسب المعادلة

(21-9) لذا يكون تركيز الكلوز يعادل $(1.465 \times 10^{-4} \text{ M})$ ايضا.

اما تركيز الكلوز الاصلي فيكون كالآتي:

$$C_{\text{original glucose}} = (1.465 \times 10^{-4}) (\text{Dilution Factor})$$

$$= (1.465 \times 10^{-4}) \times \frac{3}{2} = 2.2 \times 10^{-4} \text{ M}$$

مثال (9-9)

إذا كان الكلوروفيل يمتلك معامل امتصاص خاص extinction Coefficient

بمقدار $36 \text{ ml cm}^{-1} \text{ mg}^{-1}$ بطول موجة 652 nm عندما يذاب في الاستيون 80 %.

فإذا كان امتصاص محلول الكلوروفيل في 1 سم cuvette هو 0.32 فما هو تركيز

الكوروفيل في المحلول ؟ إذا كان المستخلص الاصلي هو 50 سم² ناتجاً عن 1 غم ورقة
 فما هو تركيز الكلوروفيل بالغرام ورقة ؟ وإذا كانت المساحة الخاصة هي 0.02 g / cm²
 فما هو تركيز الكلوروفيل على اساس وحدة المساحة ؟

الحل

$$A = a_e (1) (C)$$

$$0.32 = 36 \times 1 \times C$$

$$C = \frac{0.32}{36} = 0.009 \text{ mg / ml}$$

$$50 \times 0.009 = 045 \text{ mg chl. / g leaf}$$

b

0.02 gram

c- إذا كان 1 سم² مساحة يزن

1 gram

x

$$x = \frac{1}{0.02} = 50 \text{ cm}^2$$

إذا كان 50 cm² تحتوي على 0.45 gm كلوروفيل

x

1 cm²

$$x = \frac{0.45}{50} = 0.009 \text{ mg chl. / cm}^2$$

الاسئلة

- (١-٩) ماهي وحدة الامتصاص.
- (٢-٩) محلول Adenine في الماء بتركيز (6.0 mg / ml) يمتلك امتصاص ضوئي قدره 0.590 بطول موجة 261 nm في 1 سم cuvette. احسب a_s كذلك a_m علما بأن الوزن الجزيئي للـ Adenine يعادل 135.1.
- (٣-٩) محلول 1.0 mg / ml من الـ (BSA) Bovine Serum Oerm Albumin (موضوع في محلول Phosphate Buffer المتعادل يمتلك كثافة ضوئية قدرها 0.600 بطول موجة 280 nm. وإذا كان الوزن الجزيئي للـ BSA هو 66000. احسب الـ a_m .
- (٤-٩) إن معامل الامتصاص المولاري a_m لمادة الـ Guanosine بطول موجة 275 nm هو 8400 ويطول موجة 245 nm هو 9150 وان المادة مذابة في 0.1M HCl. وفي نفس المذيب فإن مادة Tyrosine تمتلك معامل امتصاص مولاري بطول موجة 275 nm بمقدار 1340 ويطول موجة 245 بمقدار 170. اما محلول هاتين المادتين في 0.1 M HCl فيمتلك كثافة ضوئية قدرها 0.69 بطول موجة 275 nm و0.49 بطول موجة 245 nm. احسب التراكيز المولارية لهاتين المادتين.
- (٥-٩) احسب الضوء المخترق والكثافة الضوئية بطول موجة 260 nm و340 nm للمحاليل الآتية:
- أ- $2.2 \times 10^{-6} \text{ M NADPH}$ في 1 cm Cuvette
- ب- $2.8 \times 10^{-5} \text{ M NADH}$ في 3 cm Cuvette
- ج- $1.5 \times 10^{-4} \text{ M NADP}^+$ في 1 cm Cuvette
- د- $4.5 \times 10^{-5} \text{ M ATP}$ مع $7.0 \times 10^{-6} \text{ M NADH}$ في 1 cm Cuvette

(٦٩) احسب الضوء المخترق والكثافة الضوئية بطول موجة 260 nm و 340 nm لكل محلول منكور في السؤال (٥-٩) بعد إجراء التخفيضات الآتية:

أ- ضعفان.

ب- ثلاثة اضعاف.

ج- اربعة اضعاف.

(٧-٩) احسب تركيز ATP و NADPH في المحاليل ذات الكثافة الضوئية (في 1 cm Cuvette) الآتية:

أ- 0.9 بطول موجة 260 nm و 0.15 بطول موجة 340 nm .

ب- 0.75 بطول موجة 260 nm وصفر بطول موجة 340 nm .

ج- 0.545 بطول موجة 260 nm و 0.22 بطول موجة 340 nm .

(٨-٩) احسب تركيزي المركبين الممتصين A و B إذا كان الكثافة الضوئية لهذا المحلول (في 3 cm Cuvette) هي 0.62 بطول موجة 450 nm و 0.54 بطول موجة 485 nm علماً بأن المركب A يمتلك معامل امتصاص مولاري يقدر 12000 بطول موجة 450 nm و 4000 بطول موجة 485 nm . أما المركب B فيمتلك معامل امتصاص مولاري يقدر 5000 بطول موجة 450 nm و 11600 بطول موجة 485 nm .

(٩-٩) احسب تركيز حامض الستريك (Citrate) والـ (Isocitrate) في الخليط بعد اعطائك المعلومات الآتية:

أ- بعد إضافة 1.5 سم^3 من المحلول الحاوي على مقدار من NADP^+ وانزيم $\text{Isocitrate Dehydrogenase}$ إلى 2 سم^3 من المحلول الاصلي وكانت الكثافة الضوئية بطول موجة 340 nm في 1 cm Cuvette قد ازدادت إلى 0.48 .

ب- بعد اضافة 3.5 سم^3 من المحلول الحاوي على الانزيم Aconitase فإن الكثافة الضوئية قد بقيت ثابتة بمقدار 0.48 .

الفصل العاشر

Chapter Ten

العناصر المشعة في فسلجة النبات

Isotopes in Plant Physiology

مقدمة

العناصر أو النظائر المشعة هي الذرات التي تحتوي على العدد نفسه من البروتونات (نفس العدد الذري) ولكنها تختلف بعدد النيوترونات (مختلفة في الوزن الذري). ومن المعلوم ان اكثرية العناصر الطبيعية تحدث بهيئة مزيج من النظائر المختلفة فمثلا يوجد المغنيسيوم بشكل Mg^{24} و Mg^{25} و Mg^{26} بنسب ٦ و ٧٨ و ١٠% و ٢٩ و ١١% على التوالي من مجموع المغنيسيوم في الطبيعة هو ٣١ و ٢٤.

أما الخواص الكيماوية للعنصر فتحدد بالعدد الذري فقط وعادة يهمل التأثير الضئيل الناتج عن اختلاف الوزن الذري للعنصر المشع.

وتعد النظائر المشعة من الوسائل المهمة جدا في الدراسات الفسيولوجية للأسباب

الآتية:

- أ- حساسيتها العالية لكشف المركبات نوعاً وكماً.
- ب- قابليتها في تعقب مجرى التفاعلات الفسيولوجية.

التحلل الإشعاعي

ان كثيراً من النظائر المشعة الطبيعية والاصطناعية تكون نواتها قلقة وعادة تميل النواة القلقة إلى الاستقرار وذلك بإشعاعها إحدى الدقائق علما بان معظم الدقائق المشعة هي دقائق الفا وبيتا وكما كما موضحة في الجدول المرقم (١٠-١).

جدول رقم (١٠-١): كيفية تحلل دقائق وانبعائها من العناصر المشعة. عن Segel, 1968.

Decay Process	Nuclear Transformation	Net Equation
Beta Particle emission	${}_0n^1 \rightarrow {}_{+1}P^1 + {}_{-1}\beta^0$	${}_{AN}I^{AW} \rightarrow {}_{AN+1}I^{AW} + {}_{-1}\beta^0$
Positron emission	${}_{-1}P^1 \rightarrow {}_0n^1 + {}_{+1}\beta^0$	${}_{AN}I^{AW} \rightarrow {}_{AN-1}I^{AW} + {}_{+1}\beta^0$
Alpha emission	Loss of ${}_{+2}He^4$ (α)	${}_{AN}I^{AW} \rightarrow {}_{AN-2}I^{AW-4} + {}_{+2}He^4$
Electron capture (EC)	${}_{+1}P^1 + {}_{-1}e^0 \rightarrow {}_0n^1$	${}_{AN}I^{AW} \rightarrow {}_{AN-1}I^{AW} + \gamma$
Particle emission followed by isomeric transition of still unstable nucleus		${}_{AN}I^{AW} \rightarrow {}_{AN}I^{AW} + \gamma$

- حيث ان ${}_0n^1$ هو النيوترون العديم الشحنة ووزنه ١.
 وان ${}_{+1}P^1$ هو البروتون الموجب الشحنة ووزنه ١.
 وان ${}_{-1}\beta^0$ هي دقائق بيتا السالبة الشحنة وعديمة الوزن.
 وان $({}_{+2}He^4)$ هي دقائق الفا ذات الشحنتين الموجبتين (بروتونين) ووزنها ٤.
 وان He هي ذرة الهليوم.
 وان γ هي اشعة كاما.
 وان AN هو العدد الذري.
 وان AW هو الوزن الذري.
 وان I هي النواة المستقرة.
 وان I^* هي النواة القلقة.

مصطلح الكوري Curie Unit

وهي كمية الإشعاع التي تظهر ما مقداره 3.7×10^{10} انحلال في الثانية أو ما يسمى / إخلال (DPS) Disintegration / sec أو ما يعادل $10^{12} \times 2.22$ دقيقة (DPM).

النشاط الإشعاعي النوعي Specific Activity

وهو الانحلال بالدقيقة Disintegration / Minute لكل وحدة وزن من المادة المشعة mg or micro mole etc وقد يعطى النشاط الإشعاعي النوعي وحدات عدة منها:

أ- (C / g) Curies / gram

ب- (mC / mg) millicurie / mg

ج- (mC / m mole) millicurie / millimole

د- (DPM / m mole) Disintegration / min / millimole

هـ- (CPM / micromole) Count / min / micromole

المتعقب المشع وعامل التخفيف

المتعقب المشع (العنصر المشع) قد يستخدم في تحديد كمية المادة المشعة المنفردة في المزيج وعادة تعطى كمية معلومة من المركب المشع الذي يعتبر المركب الأصلي Precursor إلى الخليط أو وسط التفاعل وبعد مدة يعزل المركب الناتج ويورن رغم قلته ويعد إشعاعه ثم تحسب الـ Specific Activity للمركب المعروف ومن معرفة الإشعاع البدائي فإن كمية المركب غير المشع في الخليط يمكن حسابها كالآتي:

$$CPM = A_0$$

$$Mu = \text{الكمية المجهولة للمركب غير المشع في المزيج.}$$

$$S. A. u = \frac{A_0}{M_u} \text{ وهو النشاط الإشعاعي للمركب في المزيج بعد اضافته.}$$

$$Mr = \text{كمية المركب المعقب المشع المعروف من المزيج بعد حدوث التوازن مع المعقب}$$

CPM = Ar في العينة (المركب) المعزولة.

$$S. A. r = \frac{A_r}{M_r} \text{ النشاط الاشعاعي النوعي للمركب المعزول.}$$

ويمكن الملاحظة بان النسبة بين النشاط الاشعاعي إلى الكتلة (النشاط الاشعاعي النوعي) هي نفسها للخليط او بعد العزل والتنقية.

أي ان

$$S. A. u = S. A. r \quad \dots(1-10)$$

او ان

$$\frac{A_r}{M_r} = \frac{A_o}{M_u} \quad \dots(2-10)$$

وتحور المعادلة (2-10) إلى مايتاتي:

$$M_u = M_r \frac{A_o}{A_r} \quad \dots(3-10)$$

او

$$M_u = M_r \frac{A_o}{S.A.r} \quad \dots(4-10)$$

ان هذه الحسابات مبنية على افتراض ان كمية المعقب المضافة ضئيلة وتهمل مقارنة بالمركب في الخليط وهذه الحالة قد تحدث في الطبيعة لان كثير من المركبات البايولوجية تتوفر بشكل مشع وذات نشاط إشعاعي نوعي عالي.

أما إذا كانت كمية المادة المشعة عالية مقارنة بكمية المادة غير المشعة في الخليط فنتبع الحسابات الآتية:

$$CPM = A_o \text{ للمعقب المضاف.}$$

$$M_o = \text{كمية المعقب المضاف.}$$

$$S. A. o = \frac{A_o}{M} \text{ او النشاط الاشعاعي النوعي للمعقب المضاف.}$$

$$M_u = \text{هي كمية المركب غير المشع في الخليط.}$$

المعقب. $S. A. u = \frac{A_0}{Mu + M_0}$ وهو النشاط الإشعاعي النوعي للمركب في الخليط أو بعد إضافة

المشع. $Mr =$ هي كمية المركب النقي المعزول من الخليط بعد توازن المركب المشع وعير

المشع. $CPM = Ar$ للعينة المعزولة.

النشاط الإشعاعي النوعي للمركب في العينة المعزولة. $S. A. r = \frac{Ar}{Mr}$ وهو النشاط الإشعاعي النوعي للعينة المعزولة. وكما ذكر ان النشاط

الإشعاعي النوعي للمركب في العينة المعزولة هي نفسها للخليط. أي أن:

$$S. A. u = S. A. r$$

أو ان

$$\frac{A_0}{Mu + M_0} = \frac{Ar}{Mr} \quad \dots(5-10)$$

وتحور المعادلة (5-10) إلى ما يأتي:

$$Ar Mu + Ar M_0 = A_0 Mr \quad \dots(6-10)$$

وترتب المعادلة (6-10) إلى ما يأتي:

$$Ar Mu = A_0 Mr - Ar M_0 \quad \dots(7-10)$$

أو ان

$$Mu = \frac{A_0 Mr - Ar M_0}{Ar} \quad \dots(8-10)$$

عامل التخفيف (D. F.) Dilution Factor

ويعادل الآتي:

$$D. F. = \frac{\text{النشاط الإشعاعي النوعي للمادة المعطاة في البداية}}{\text{النشاط الإشعاعي النوعي للمركب المعزول}} \quad \dots(9-10)$$

ان عامل التخفيف يعبر عن علاقة المركبات المشعة المعطاة في الدراسة بالنسبة إلى المركب المعزول أو الذي يسبق المركب المعزول فمثلاً:

A B C D
 ان عامل التخفيف لتحويل **C** إلى **D** يكون قليلا بينما يكون عامل التخفيف لتحويل **A** إلى **D** كبيرا.

أي انه من المفضل إعطاء المركب **C** كمركب اصلي **Precursor** مقارنة بإعطاء المركب الاصلي **A**.

والخلاصة انه يمكن الاستنتاج بما يأتي:

- ١- ان النشاط الاشعاعي النوعي للمركب المعزول قل بكثير مما للمركب الاصلي.
- ٢- ان درجة نقصان النشاط الاشعاعي النوعي (عامل التخفيف) تتناسب مع كمية المركب غير المشبع في الخليط وبعبارة اخرى يكون:

$$\text{Dilution} = \frac{\text{S. A. r}}{\text{S. A. o}} = \frac{M_o}{M_o + Mu} \quad \dots(10-10)$$

نسبة الاندماج في التفاعل **(P. I) Percent Incorporation**

$$P. I = \frac{\text{CPM in Isolated Compound}}{\text{CPM in Precursor Compound}} \times 100 \quad \dots(11-10)$$

حيث ان **P. I** هي نسبة الاندماج.

قانون تحليل العناصر المشعة

ان تحليل العنصر المشع يتبع الدالة اللوغاريتمية ومن نوع **First Order**

Kinetics. أي أن

$$\frac{-dS}{dt} = KS = \text{DPM}$$

حيث ان $\frac{-ds}{dt}$ هو عدد الذرات التي تشع في وحدة الزمن وهي في تناقص مع

الزمن (معدل انبعاث الإشعاع).

وان **S** هو العدد الكلي لذرات العنصر المشع في وقت معين (التركيز الاصلي).

وان **K** هو ثابت التحلل ويختلف حسب نوعية العنصر المشع.

هذا ويمكن إعادة ترتيب المعادلة (١٠-١٢) إلى ما يأتي:

$$\frac{dS}{dt} = -KS \quad \dots(١٣-١٠)$$

أو إن

$$\frac{dS}{S} = -Kdt \quad \dots(١٤-١٠)$$

وعند اخذ التكامل للمعادلة التفاضلية (١٠-١٤) من الحد الأصلي لتركيز العنصر المشع (S_0) إلى الحد المعين من تركيز العنصر المشع (S_t) ومن الوقت الأصلي أو البدائي للإشعاع ($t = 0$) إلى الوقت t معين يحدث الآتي:

$$\int_{S_0}^{S_t} \frac{dS}{S} = -K \int_{0}^t dt \quad \dots(١٥-١٠)$$

أي إن

$$\ln \frac{S_t}{S_0} = -Kt \quad \dots(١٦-١٠)$$

$$\ln \frac{S_0}{S_t} = Kt \quad \dots(١٧-١٠)$$

أو إن

$$2.3 \log \frac{S_0}{S_t} = Kt \quad \dots(١٨-١٠)$$

أو إن

$$\log \frac{S_0}{S_t} = \frac{Kt}{2.3} \quad \dots(١٩-١٠)$$

حيث إن S_t هو تركيز المادة المشعة بعد مرور الوقت t ويمكن إيضاح ذلك بشكل المعادلة اللوغاريتمية كالتالي:

$$S_t = S_0 e^{-Kt} \quad \dots(٢٠-١٠)$$

نصف عمر المادة المشعة ($T_{\frac{1}{2}}$)

وهو الوقت اللازم لتحلل نصف المادة المشعة. وعند استخدام المعادلة (١٠-١٩) وافترض أن نسبة التركيز البدائي هي ١٠٠% ونسبة تركيز المادة المشعة بعد مرور نصف

العمر $T_{\frac{1}{2}}$ هي ٥٠% لذلك يكون:

$$\dots(21-10) \log \frac{100}{50} = \frac{K T_{\frac{1}{2}}}{2.3}$$

أو إن

$$\log 2 = \frac{K T_{\frac{1}{2}}}{2.3} \dots(22-10)$$

أو إن

$$0.301 = \frac{K T_{\frac{1}{2}}}{2.3} \dots(23-10)$$

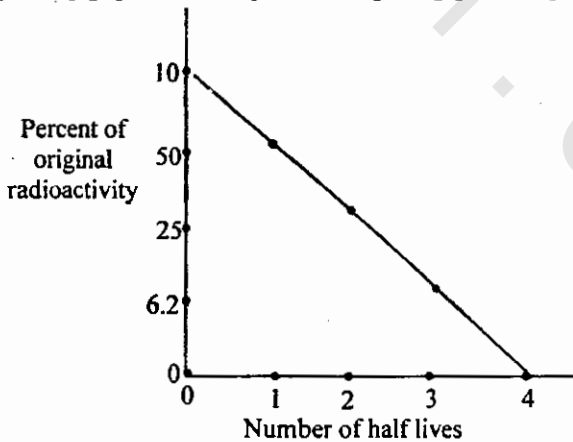
أو إن

$$K T_{\frac{1}{2}} = 0.693 \dots(24-10)$$

أو إن

$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{K} \dots(25-10)$$

Semilog Plot إن كمية الإشعاع الباقي في العينة يمكن تحديدها من عمل منحنى **Semilog Plot** الموضح في الشكل المرقم (١٠-١). كما إن الجدول المرقم (١٠-٢) يوضح بعض العناصر المشعة المهمة في البحوث الفسيولوجية وأنصاف أعمار هذه العناصر ونوعية الإشعاع.



شكل رقم (١٠-٢) تحلل العنصر

جدول رقم (١٠-٢): تصانيف اعمار بعض العناصر المشعة ونوعية الاشعاع. عن: Segel, 1968:

Isotope	Half - life	Decay Energy (MeV)	
		Bate	Gamma
Calcium - 45	163 days	0.254	
Carbon - 14	5700 yr	0.154	
Cesium - 137	33 yr	0.52	
		0.032	
		1.18	
		0.662	
Chlorine - 36	4.4 x 10 ⁵ yr	0.714	
Chromium - 51	27.8 days	0.267	
		0.32	
Cobalt - 60	5.3 yr	0.31	
		1.17	
		1.33	
Gold - 198	2.69 days	0.290	
		0.411	
		0.97	
		0.676	
		1.38	
		1.087	
Hydrogen - 3	12.3 yr	0.0179	
Iodine - 131	8.1 days	0.250	
		0.80	
		0.31	
		0.284	
		0.608	
		0.364	
		0.638	
Iron - 55	2.9 yr	K- capture: 0.231	
Iron - 59	45.1 days	0.29	
		0.19	
		0.46	
		1.10	
		1.56	
		1.29	
Lead - 210	25 yr	0.018	
		0.047	
		0.29	
Manganese - 54	314 days	1.0	
		0.84	
Molybdenum - 99	66 hr	< 0.2	
		0.04	
		0.445	
		0.367	
		1.23	
		0.740	
		0.780	
Nicket - 63	85 yr	0.063	
Phosphorus - 32	14.3 days	1.718	
Potassium - 42	12.4 hr	1.98	
		1.51	
		3.58	
Rubidium - 86	18.7 days	1.82	
		1.08	
		0.72	
Selenium - 75	128 days	0.025, 0.066,	

		0.081, 0.097, 0.121, 0.136, 0.199, 0.265 0.280, 0.305
Sodium – 22	2.6 yr	0.402 0.58 0.510
Sodium – 24	15.06 hr	1.8 1.28 1.390
Strontium – 90	28 yr	1.38 2.758
Sulfur – 35	87.1 days	0.54
Technetium – 99	2.1×10^5 yr	0.167 0.293
Zinc – 65	245 days	0.201
Zirconium – 95	65 days	1.11 0.84 0.72 0.371

تحليل مشتقات المادة المشعة

يمكن تحديد كمية المركب المجهول غير المشع في الخليط حتى بعدم توفر المركب المشع إذا كان بالإمكان تحضير وعزل مركب مشتق وذلك بتفاعل الخليط مع كاشف مشع معلوم النشاط الإشعاعي النوعي. فالمركب المطلوب معرفته سوف يتحول إلى مشتق له النشاط الإشعاعي النوعي نفسه وإن كمية المشتق في المزيج يمكن تحديد كميتها بالحسابات المارة الذكر.

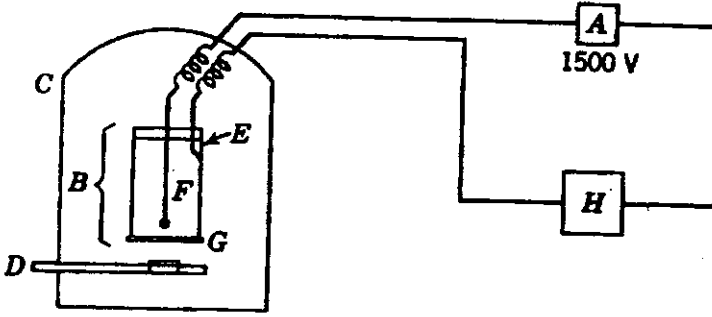
إن عدد مولات المشتق المشع في المزيج (M_u) قبل إضافة الحامل المشتق (M_0) تساوي عدد مولات المركب المطلوب معرفته في المزيج.

قياس النظائر المشعة

من تجارب المعينات المشعة يمكن حساب كمية الإشعاع بوسيلتين هما:

١- جهاز Geiger Counter

يتكون من غرفة (أو أنبوب) مغطى سطحها السفلي بقطب سالب (شكل رقم ١٠-٢).



شكل رقم (١٠): رسم تخطيطي لجهاز عداد كايكر Geiger Counter

A مصدر الطاقة الكهربائية.

B انبوبة الجهاز.

C غطاء رصاصي.

D حاملة الانودج.

E القطب السالب.

F القطب الموجب.

وفي داخل الغرفة يوجد القطب الموجب بشكل السلك. والانبوب يملأ بغاز الهليوم او الاركون او مركب عضوي يمتص الومضات. اما النهاية المفتوحة للانبوب فتكون مغطاة بغشاء رقيق من المايكا او البلاستيك الاصطناعي وتوضع المادة المشعة اسفل هذا الغشاء.

فالدقائق المشعة تدخل انبوب العداد وتأيّن جزيئات الغاز إلى أيونات موجبة وسيل من الالكترونات. وعند وضع جهد كهربائي بين القطبين فان الأيونات الموجبة تسير إلى القطب السالب والالكترونات تسير نحو القطب الموجب. وعندما يحدث الجريان بوساطة جزيئات الغاز فإن جزيئات اخرى من الغاز تتأين مولدة نوعا من الومضة التي يمكن قياسها بالعداد هذا وتوجد بعض الصعوبات التي تجعل القياس غير صحيح منها:

أ- ظاهرة الخلفية (Background). وهو ما يقيسه العداد بغياب اية مادة مشعة ويجب طرح الـ Background يرجع إلى الأشعة الكونية او التلوثات الذرية.

ب- الامتصاص الذاتي Self Absorption

وهو امتصاص الاشعاع الضعيف (المنبعث من C^{14} أو H^3 من قبل كتلة المادة المشعة نفسها. ان كمية الامتصاص الذاتي تعتمد على سمك العينة المقاسة ويمكن تصحيح ذلك بوضع العينة بصورة خفيفة جدا.

ج- الوضع الهندسي Geometry

ان وضع العينة بصورة غير صحيحة في حاملة العينة يؤدي إلى حدوث بعض الصعوبات في الحصول على القراءة الصحيحة.

د- Coincidence Correction

وتحدث عند كون الانحلال / الدقيقة عالياً جداً لدرجة لا يستطيع العداد من حساب الومضات الكهربائية وبالنتيجة فإن عدد الومضات (Counts) المسجلة تكون اقل من الحقيقة دون حدوث صعوبة تذكر.

٢- جهاز عداد وميض السائل Liquid Scintillation Counter

وهو جهاز فيه تذاب المادة المشعة في محلول حياوي على مذيب عضوي ومادة متفلورة (Fluorescent) وتسمى Fluors.

ان طاقة دقائق بيتا β Particles يمتصها المذيب ويحولها إلى الـ Fluors والذي بدوره يحولها إلى ومضات ضوئية تتناسب مع تركيز المادة المشعة. ان هذه الومضات تعد بواسطة خلية ضوئية Photomultiplier Cell التي تسجلها كعدد من الومضات بالدقيقة.

هذا وان فوائد عداد وميض السائل Liquid Scintillation Counter هي:

أ- امكانية الحساب والعد بكفاءة للمواد المشعة الضعيفة مثل H^3 or Tritium.

ب- امكانية التمييز في آن واحد بين مادتين مشعيتين أو اكثر تختلفان في النشاط الاشعاعي.

ج- تحضير العينة بصورة بسيطة غير معقدة اما مسوي هذه الطريقة فهي:

أ- تكاليف الاجهزة العالية.

- ب- الصعوبات المتعلقة بإذابة المركبات العالية القطبية في المذيب غير القطبي.
- ج- الصعوبات المتعلقة في عد العينات التي تسبب اطفاء او تقليل العد او ما يسمى انطفاء **Quenching** بسبب وجود الالوان او الصبغات في العينة.

النظائر المستقرة **Stable Isotopes**

وهي نظائر غير مشعة وان بعضها قد يحتوي على عدد اكثر من النيوترونات مقارنة بالنظير العادي وقد يسمى هذا النظير بالنظير الثقيل **Heavy Isotopes** ومن النظائر الثقيلة هي:

.H ²	أ- الديوتريوم
.N ¹⁵	ب- النتروجين
.O ¹⁸	ج- الاوكسجين
.O ¹⁷	د- الاوكسجين
.C ¹³	هـ- الكربون
.S ³⁴	و- الكبريت
.Ca ⁴⁴	ز- الكالسيوم
.Fe ⁵⁴	ح- الحديد
.Fe ⁵⁷	ط- الحديد
.Zn ⁶⁶	ي- الزنك
.Zn ⁶⁸	ك- الزنك

ان هذه العناصر تستعمل في البحوث الفسيولوجية فمثلا عندما يدخل الهيدروجين الثقيل في الماء يكون الماء الثقيل كما يدخل النتروجين ¹⁵N في الاحماض النووية... الخ.

وتقاس العناصر الثقيلة كميأ بواسطة جهاز مطياف الكتلة **Mass Spectrometer** وكذلك معامل الانكسار **Refractive Index** والكثافة وغيرها.

مصطلح نسبة زيادة الذرات **Atom Percent Excess**

وهو تركيز العنصر المستقر بالنسبة إلى مجموع نظائره.

مثال (١-١٠)

الكالسيوم Ca^{45} المشع يمتلك نصف عمر $T_{\frac{1}{2}}$ يقدر 163 يوماً.
احسب ما يأتي:

أ- ثابت التحلل بوحدة day^{-1} أو sec^{-1} .

ب- نسبة المادة المتبقية بعد مرور 90 يوماً.

الحل

$$K = \frac{0.693}{T_{\frac{1}{2}}}$$

$$K = \frac{0.693}{163} = 4.26 \times 10^{-3} day^{-1}$$

$$K = \frac{4.26 \times 10^{-3}}{24 \times 60 \times 60} = 4.92 \times 10^{-8} sec^{-1}$$

ب- نفرض ان نسبة التركيز البدائي S_0 يعادل 100 % فتكون نسبة التركيز بعد مرور 90 يوماً هي S_t .

$$\log \frac{S_0}{S_t} = \frac{Kt}{2.3}$$

$$\log \frac{100}{S_t} = \frac{(4.26 \times 10^{-3})(90)}{(2.3)}$$

$$\log 100 - \log S_t = 0.167$$

$$2 - \log S_t = 0.167$$

$$2 - 0.167 = \log S_t$$

$$\log S_t = 1.833$$

$$S_t = \text{antilog } 1.833$$

$$S_t = 68.1 \%$$

مثال (٢-١٠)

الكربون المشع C^{14} يمتلك نصف عمر قدره 5700 سنة.
احسب ما يأتي:

- أ- نسبة الكاربون C^{14} التي تتحلل سنوياً.
 ب- النشاط الإشعاعي النوعي لـ C^{14} بوحدة DPM / g أو $Curie / g$ أو $Curie / atom$.

الحل

أ- نحسب قيمة K كالآتي:

$$K = \frac{0.693}{T_{\frac{1}{2}}} = \frac{0.693}{5700}$$

$$K = 1.215 \times 10^{-4} \text{ year}^{-1}$$

$$\frac{dS}{S} = K dt$$

$$\frac{dS}{S} = (1.215 \times 10^{-4}) (1)$$

$$\frac{dS}{S} = 1.215 \times 10^{-4}$$

أي ان ذرة واحدة من $\frac{1}{1.215 \times 10^{-4}}$ ذرة تتحلل كل سنة او ان ذرة واحدة من 8.23×10^3 ذرات موجودة في البداية تتحلل كل سنة.

$$K = \frac{1.215 \times 10^{-4}}{365 \times 24 \times 60} = 2.32 \times 10^{-10} \text{ min}^{-1} \quad \text{ب-}$$

$$DPM = \frac{-dS}{dt} KS$$

حيث ان S هو عدد الذرات في الغرام الواحد من C^{14} .

$$1 \text{ g } C^{14} = \frac{1}{14 \text{ g / g - atom}}$$

$$1 \text{ g } C^{14} = 0.07149 \text{ g - atom}$$

$$S = 0.0714 \times 6.02 \times 10^{23} \text{ atom / g - atom}$$

$$S = 4.3 \times 10^{22} \text{ atoms}$$

$$DPM = 2.32 \times 10^{-10} \times 43 \times 10^{22} \text{ atoms}$$

$$\text{Specific Activity} = 9.99 \times 10^{12} \text{ DPM / g}$$

أو

$$\frac{9.99 \times 10^{12}}{2.22 \times 10^{12} \text{ (DPM / curie)}} = 4.45 \text{ Curie / g}$$

أو

$$4.45 \text{ (Curie / g)} \times 14 \text{ (g / g - atom)} = 62.4 \text{ Curie / g - atom}$$

مثال (١٠-٣)

الكربون المشع C^{14} يتكون بصورة مستمرة في طبقات الجو العليا وذلك بتصف N^{14} بالنيوترونات القادمة من الأشعة الكونية **Cosmic Rays** وذلك بالتفاعل الآتي:



ولهذا فإن كل المركبات الكونية الموجودة في الأرض حاوية على C^{14} ويتحلل ليغطي **14 DPM / g Carbon** بعد موت الأحياء المجهرية فإن C^{14} يتحلل بنصف عمر قدره **5700 سنة**.

احسب ما يأتي:

أ- وفرة الكربون C^{14} بالنسبة للكربون الكلي المشترك في دورة الكربون على سطح الأرض.

ب- عمر العينة الباثولوجية الحاوية على مقدار قدره **3 DPM / g Carbon** علماً بأن **K** للكربون هو $2.32 \times 10^{-9} \text{ min}^{-1}$.

الحل

أ-

$$\frac{\text{DPM}}{\text{g}} = \text{Specific Activity} = \frac{-dS}{dT} = KS$$

$$14 = 2.32 \times 10^{-9} \times S$$

$$S = \frac{14}{2.32 \times 10^{-9}} = 6.03 \times 10^9 \text{ atom } C^{14} / \text{g Carbon}$$

الغرام الواحد من الكربون يستوي على ما يأتي:
الوزن الجزيئي (غرام) عدد الذرات

$$\frac{6.02 \times 10^{23}}{12}$$

$$\times 1$$

$$x = 60.2 \times 10^{23} \times \frac{1}{12} = 0.5 \times 10^{23} \text{ total atoms of C}$$

∴ وفرة C^{14} ستكون:

$$\frac{6.03 \times 10^9 \text{ atom of } C^{14}}{0.5 \times 10^{23} \text{ total atoms of } C^{14}} \times 100 = 1.2 \times 10^{-11} \%$$

ب-

$$\log \frac{S_o}{S_t} = \frac{K t}{2.3}$$

$$\log \frac{14}{3} = \frac{(1.215 \times 10^{-4}) (t)}{2.3}$$

علماً بأن $K = 1.215 \times 10^{-4} \text{ year}^{-1}$

$$\text{Log } 4.67 = \frac{(1.215 \times 10^{-4}) (t)}{2.3}$$

$$(2.3) (0.668) = (1.215 \times 10^{-4}) (t)$$

$$t = \frac{2.3 \times 0.668}{1.215 \times 10^{-4}} = 12650 \text{ year}$$

مثال (١٠-٤)

احسب عدد الذرات المشعة والوزن بالغرامات للفسفور في Curie واحد من p^{32} علماً بأن نصف عمر p^{32} هو 14.3 يوماً.

الحل

الكيروري (Curie) الواحد يحتوي على $10^{12} \text{ DPM} \times 2.22$ ثم نحسب قيمة K

بوحدته Min^{-1} .

$$K = \frac{0.693}{T_{\frac{1}{2}}} = \frac{0.693}{14.3 \times 24 \times 60}$$

$$K = 3.37 \times 10^{-5} \text{ Min}^{-1}$$

$$\text{DPM} = \frac{-dS}{dt} = KS$$

$$2.22 \times 10^{12} = 3.37 \times 10^{-5} \times S$$

$$S = \frac{2.22 \times 10^{12}}{3.37 \times 10^{-5}} = 6.6 \times 10^{16} \text{ Atoms / Curie}$$

اما حساب الوزن فكالآتي:

عدد الذرات	الوزن الجزيئي للفسفور
6.02×10^{23}	32
6.6×10^{16}	x

$$x = \frac{32 \times 6.6 \times 10^{16}}{6.02 \times 10^{23}} = 3.51 \times 10^{-6} \text{ gram}$$

مثال (١٠-٥)

البوتاسيوم المشع K^{40} يمتلك نصف عمر قدره 1.3×10^{10} year ويكون مانسبته 0.012% من البوتاسيوم الكلي في الطبيعة. وان جسم الانسان يحتوي على نسبة 0.35% بوتاسيوم بالوزن. أحسب الاشعاع الكلي من تحلل K^{40} في 75 كغم من جسم الانسان.

الحل

$$\text{Total } K^{40} = 0.012\% \times 0.35\% \times 75 \times 10^3 \text{ gram} \\ = 3.15 \times 10^{-2} \text{ gram}$$

اما حساب عدد ذرات البوتاسيوم K^{40} فهو كالآتي:

عدد الذرات	الوزن الجزيئي
6.02×10^{23}	40
(atom / g - atom)	(g - g - atom)
x	3.15×10^{-2}
x = $\frac{3.15 \times 10^{-2} \times 6.02 \times 10^{23}}{40}$	
x = 4.75×10^{20} atoms	
K = $\frac{0.693}{T_{\frac{1}{2}}}$	
K = $\frac{0.693}{1.3 \times 10^{10} \times 365 \times 24 \times 60}$	
K = $1.014 \times 10^{-15} \text{ Min}^{-1}$	
DPM = $\frac{-dS}{dt} = KS$	
DPM = $(1.014 \times 10^{-15}) (4.75 \times 10^{20})$	
DPM = 4.82×10^5	
$\frac{\text{DPM}}{\text{DPM} / \mu\text{C}} = \frac{4.82 \times 10^5}{\frac{222 \times 10^{12}}{10^6}} = 0.127 \mu\text{C}$	

مثال (1-10)

فئة تحتوي على 1 millicurie (m C) من C^{14} - Phenylalanine - L في 2 سم³ من المحلول وان النشاط الاشعاعي النوعي للحامض الاميني المشع يعادل 150 m C / mole احسب ماياتي:

أ- تركيز الـ L - Phenylalanine في المحلول.

ب- نشاط المحلول بوحدة CPM / ml عندما تكون كفاءة العد 80 %.

الحل

أ- إذا كان $m \text{ mole}$ يكون 150 m C فنحسب عدد الـ $m \text{ mole}$ المكافئة لـ $m \text{ C}$ واحد.

$$\frac{1 \text{ m mole}}{150} = 0.00667 \text{ m mole / mC}$$

نحسب التركيز

$$\frac{0.00667}{2} = 3.335 \times 10^{-3} \text{ m mole / ml}$$

$$1 \text{ Curie} = 2.22 \times 10^{12} \text{ DPM}$$

$$1 \text{ m C} = \frac{2.22 \times 10^{12}}{1000} = 2.22 \times 10^9 \text{ DPM}$$

$$\begin{aligned} \text{Total Activity} &= 0.80 \times 2.22 \times 10^9 \\ &= 1.775 \times 10^9 \text{ CPM in 2.0 ml} \end{aligned}$$

$$\text{Activity / ml} = \frac{1.775 \times 10^9}{2} = 8.88 \times 10^8 \text{ CPM / ml}$$

مثال (٧-١٠)

محلول الـ C^{14} - Glutamate يحتوي على $(1.0) \text{ m c}$ و (0.25) ملغم من Glutamate لكل 1 سم^3 . احسب ما يأتي:

أ- النشاط الإشعاعي النوعي بوحدة mC / mg .

ب- النشاط الإشعاعي النوعي بوحدة mC / m mole .

ج- النشاط الإشعاعي النوعي بوحدة DPM / u mole .

د- النشاط الإشعاعي النوعي بوحدة CPM / u mole للكاريون عندما تكون كفاءة

العداد 70% .

الحل

$$\text{S. A.} = \frac{1.0 \text{ mC}}{0.25 \text{ mg}} = 4.0 \text{ mC / mg}$$

أ-

$$S. A. = 4.0 \text{ mC / mg} \times 147.1 \text{ mg / m mole} \quad \text{ب-}$$

$$= 588 \text{ mC / m mole}$$

$$S. A. = \frac{588 \text{ mC}}{1 \text{ m mole}} = \frac{588 \text{ mC}}{1000 \text{ u mole}} \quad \text{ج-}$$

$$= 0.588 \text{ mC / u mole}$$

$$S. A. = 0.588 \text{ mC / u mole} \times 2.22 \times 10^9$$

$$S. A. = 1.305 \times 10^9 \text{ DPM / u mole}$$

د- 1 مايكرومول Glutamate يحتوي على 5 مايكرومول من الكربون

$$S. A. = \frac{1.305 \times 10^9}{5} = 0.261 \times 10^9 \text{ DPM / u mole carbon}$$

وبكفاءة 70 % يكون:

$$S. A. = \frac{70}{100} \times 0.261 \times 10^9 = 1.83 \times 10^8 \text{ CPM / u mole}$$

carbon.

مثال (١٠-٨)

حضر 100 سم³ بتركيز 10^{-2} M من S^{35} - L - Methionine بحيث يكون النشاط الاشعاعي النوعي للحامض الاميني (S. A.) يعادل $1.5 \times 10^5 \text{ DPM / u mole}$ وافرض انك تمتلك 0.1 M من الحامض الاميني غير المشع وكذلك محلول اصلي (Stock) من S^{35} - L - Methionine بتركيز 30 m C / m mole و 1 m C / ml .

الحل

نحسب اولاً الاشعاع المطلوب

$$10^{-2} \text{ M} = 10 \text{ u mole / ml}$$

$$10 \text{ u mole / ml} \times 100 \text{ ml} = 1000 \text{ u mole}$$

$$1000 \text{ u mole} \times 1.5 \times 10^5 \text{ DPM / u mole} = 1.5 \times 10^8 \text{ DPM}$$

نحسب الاشعاع في المحلول (Stock) والذي يوفر لنا 1.5×10^8 .

$$1 \text{ m C / ml} \times 2.22 \times 10^9 \text{ DPM / m C} = 2.22 \times 10^9 \text{ DPM / ml}$$

$$\frac{1.5 \times 10^8 \text{ DPM}}{2.22 \times 10^9 \text{ DPM / ml}} = 0.675 \times 10^{-1} \text{ ml}$$

$$= 67.5 \text{ ul}$$

$$\frac{1 \text{ m mole}}{30 \text{ m C}} = 0.0333 \text{ m mole / m C}$$

وبسبب ان المحلول الاصلي يحتوي 1 m C / ml فيكون التركيز:

$$0.0333 \text{ m mole / ml} = 33.3 \text{ u mole / ml}$$

$$0.0675 \text{ ml} \times 33.3 \text{ u mole / ml} = 2.25 \text{ u mole}$$

ان هذه الكمية (2.25 u mole) قليلة أي تأخذ 675 u من الحامض الاميني المشع و 10.0 ml من (0.1 M) (1000 u mole) من الحامض الاميني غير المشع وكمية كافية من الماء المقطر ليكون الحجم النهائي 100 سم^3 او قد يؤخذ بصورة ادق 9.978 سم^3 من الحامض الاميني غير المشع والتركيز 1000 مايكرومول كالاتي:

997.75 مايكرومول من الحامض الاميني غير المشع.

2.25 مايكرومول من الحامض الاميني المشع وهي قليلة.

الأسئلة

(١-١٠) عنصر مشع يمتلك نصف قدره 4 سنوات أحسب ما يأتي:

أ- ثابت التحلل k بوحدة $year^{-1}$ و day^{-1} و hr^{-1} و sec^{-1} .

ب- الجزء المتبقي من الاصل بعد 13 شهراً.

(٢-١٠) اليود I^{131} يمتلك نصف عمر قدره 8 أيام أحسب ما يأتي:

أ- الجزء المتبقي من ذرات اليود التي تتحلل باليوم وبال دقيقة.

ب- النشاط الإشعاعي النوعي S. A. لغرام واحد من اليوم I^{131} بوحدة $g / Curie$

وبوحدة $DPM / g - atom$ ووحدة $Curie / g$.

(٣-١٠) ماهو للنشاط الإشعاعي النوعي (S. A.) بوحدة $(m C / m mole)$ عند

تحضير $Glucose - 6 - p^{32}$ علماً بأن النشاط الإشعاعي النوعي S. A. يقدر 2×10^6

$DPM / u mole$.

(٤-١٠) احسب الوزن بالغرامات للكالسيوم في mC واحد من Ca^{45} علماً بأن نصف عمر

الكالسيوم Ca^{45} هو 163 يوماً.

(٥-١٠) قنينة من $^{14}C - Serine$ تحتوي على $2.0 m C$ في $3.5 سم^3$ من المحلول وان الـ S.A.

يعادل $160 m C / m mole$ احسب ما يأتي:

أ- تركيز الـ Serine في المحلول.

ب- النشاط في المحلول بوحدة CPM / ml وبكفاءة الاشعاع او العد % 68.

(٦-١٠) محلول $^{14}C - Lysine$ يحتوي على $1.2 m C$ و $0.77 gm$ من الـ Lysine لكل سم³.

احسب الـ S.A. للـ Lysine بوحدة

أ- $m C / gm$

ب- $m C / m mole$

ج- $DPM / u mole$

د- $CPM / u mole$

وان كفاءة العد هي 80 %.

(٧-١٠) حضر 75 سم³ من محلول $^{35}S - Cysteine - Hydrochloride (10^{-2}M)$ بحيث

يحتوي الحامض الاميني على نشاط اشعاعي نوعي S.A. يقدر بـ $3.92 \times 10^4 DPM$

u mole / افترض انك تمتلك الحامض الاميني كحالة غير مشعة ومحلول

اصلي Stock للحامض الاميني المشع 1.2 mC/ml and 14 mC/m mole .

(١٠-٨) حضر 50 سم^3 من 10^{-3} M من مادة Glucose - C14 بحيث تكون S. A للسكر

3000 DPM/u mole افترض أنك تمتلك 10^{-2} من محلول اصلي (Stock) يحتوي

على 0.02 u C/ml وكلكوز بحالة صلبة.

(١٠-٩) عنصر الراديوم Ra المشع ذو الوزن الذري 209 يمتلك نصف عمر قدره 31 دقيقة.

أحسب قيمة k بوحدة min^{-1} .

(١٠-١٠) عنصر الثوريوم المشع Th^{232} يمتلك نصف عمر قدره 1.39×10^{10} سنة. أحسب

الوقت اللازم لنقصان غرام واحد منه إلى مايكروغول واحد.

(١٠-١١) ان نصف عمر الراديوم Ra_{226} هو 1620 سنة. احسب قيمة K بوحدة year^{-1} .

احسب عدد الذرات الباقية بعد 1000 سنة.

(١٠-١٢) عنصر مشع نسبة المادة المتبقية منه بعد مرور 100 سنة هي 80%. احسب

نسبة المادة المتبقية من العنصر المشع بعد مرور 1500 سنة واحسب عدد السنين

لنفاذ 50% من المادة المشعة.

(١٠-١٣) ان تركيز احد العناصر المشعة قيس كالآتي:

الوقت (ساعة)	تركيز العنصر المشع m mole
0	50
1	40
2	30

(١) احسب نصف عمر العنصر المشع.

(٢) افرض ان تركيز العنصر المشع الاصلي هو مول واحد فما هو عدد الساعات

لاشعاع 95% من العنصر المشع.

الفصل الحادي عشر

Chapter Eleven

حسابات الوزن الجزيئي

Molecular Weight Calculations

مقدمة

سنشرح في هذا الفصل بعض الطرائق المتعلقة بحساب الوزن الجزيئي للمواد مثل
تعيين الصيغة الجزيئية التركيبية ومنها بحسب: الوزن الجزيئي أو من دراسة خواص
المحاليل ... الخ.

طرق حساب الوزن الجزيئي للمواد

١- حساب الوزن الجزيئي من معرفة الضغط الأزموزي (Osmotic Pressure). من
دراستنا السابقة للمعادلة (٢-١٥) وهي:

$$\pi = \frac{n}{V} R T$$

وجد ان المعادلة الصحيحة في حدود معينة ومنها يمكن حساب الوزن الجزيئي.
فمن المعلوم ان n هو عدد مولات المادة والتي تعادل الآتي:

$$\text{moles (n)} = \frac{W}{M W} \quad \dots(1-11)$$

حيث ان MW هو الوزن الجزيئي للمادة.

وان W هو وزن المذاب بالغرام.

وعند الاستعاضة يحدث الآتي:

$$\dots(2-11) \pi = \frac{W}{(M W) (V)} R T$$

وبتحويل المعادلة (٢-١١) يصبح الآتي:

$$M W = \frac{W R T}{\pi V} \quad \dots(3-11)$$

حيث ان MW هو الوزن الجزيئي للمادة.

وان W هو وزن المادة بالغرام.

وان R هو معامل الغاز الثابت والذي يساوي **0.082 liter. atmosphere / mole. degree**

وان T هي درجة الحرارة المطلقة.

وان π هو الضغط الأزموزي للمحلول بالضغط الجوي.

وان V هو حجم المحلول باللتر.

وبما ان تقسيم الوزن على الحجم يعتبر دليلاً على التركيز لذلك تحور المعادلة (١١-٣) إلى ما يأتي:

$$MW = \frac{CRT}{\pi} \quad \dots(١١-٤)$$

حيث ان **C** هو تركيز المحلول المخفف.

هذا ويجب اخذ الحذر عند قياس الوزن الجزيئي للمواد كالمخاليط من عدة أنواع وخاصة الجزيئات العملاقة التي يمكن ان تنهدم إلى مواد اصغر منها كما يجب ان يسلك المحلول سلوك المحلول المثالي (**Ideal Solution**) أي المحلول المخفف جداً.

٢- تقدير الوزن الجزيئي من دراسة انخفاض الضغط البخاري للمذيب بوجود المذاب. إذا اذيب عدد من مولات المذاب (n_2) في عدد من مولات المذيب (N_1) يتكون محلول مخفف وان الكسر المولي **Mole Fraction** للمذاب في هذا المحلول يقل قليلاً جداً عن $\frac{n_2}{N_1}$.

وإذا افترضنا ان هذا المحلول هو مخفف جداً (مثالي) ويتصرف حسب قانون هنري لذا يكون:

$$\frac{P_o - P}{P_o} = \frac{n_2}{N_1} \quad \dots(١١-٥)$$

حيث ان P_o هو الضغط البخاري للمذيب النقي.
وان P هو الضغط البخاري للمذيب للمحلول.
وقد تحور المعادلة (١١-٥) إلى ما يأتي:

$$\frac{\Delta P}{P_o} = \frac{n_2}{N_1} \quad \dots(١١-٦)$$

حيث ان ΔP هو النقصان في الضغط البخاري:

وبالاستعاضة بالمعادلة (١١-٦) في المعادلة (١١-٦) ينتج الآتي:

$$\frac{n_2}{N_1} = \frac{W_2 / MW_2}{W_1 / MW_1} = \frac{\Delta P}{P_o} \quad \dots(١١-٧)$$

ولهذا فمن الممكن حساب الوزن الجزيئي للمذاب بتقدير مقدار الانخفاض في الضغط البخاري للمذيب الناجم عن اذابة وزن معين من المذاب في وزن معين من المذيب (المعلوم وزنه الجزيئي والضغط البخاري للمذيب النقي).

ويجب ان يسلك المحلول سلوكاً مثالياً حسب قانون راولت (محلول مخفف جداً). كما يجب قياس التغير الضئيل في الضغط البخاري بدقة. وبالرغم من وجود الطرق الحساسة لقياس الفرق في الضغط البخاري إلا انه يجب الادراك بأن أي انخفاض في الضغط البخاري للمذيب يتأثر بالتغيرات الأخرى في الخواص المسماة (Colligative Properties) للمحاليل.

٢- تقدير الوزن الجزيئي من دراسة الارتفاع في درجة الغليان او الانخفاض في درجة الانجماد للمحلول بوجود المذاب. ان تقدير الوزن الجزيئي للمذاب بسبب ارتفاع درجة غليان المحلول عند وجود المذاب لها بعض المحائير منها ان المذاب قد يتحلل او يتطاير بالحرارة. الا ان قياس مقدار الانخفاض في درجة الانجماد للمذيب بسبب وجود المذاب قد تكون اكثر دقة وذلك حسب المعادلة الآتية:

$$\Delta T_f = \frac{(K) (\Delta P)}{P_0} = (K) \frac{W_2 / MW_2}{W_1 / MW_1} \quad \dots (8-11)$$

وعند تحويل المعادلة (٨-١١) يحدث الآتي:

$$\Delta T_f = (K) \frac{W_2 \times MW_1}{W_1 \times MW_2} \quad \dots (9-11)$$

حيث ΔT_f هي مقدار الانخفاض في درجة انجماد المذيب.

أما ثابت الانخفاض المولالي **Molar Depression Constant** للمذيب (K_f) فهو مقدار الانخفاض في درجة انجماد المذيب لمحلول 1 mole / kg المعتبر مثالياً او محلول مخفف جداً. وفي هذا المحلول المثالي (1 mole / kg) يكون مقدار

$$\frac{W_2}{MW_2} = 1 \quad \dots (10-11)$$

كما ان W_1 يعادل ١٠٠٠ غم لذلك يصبح K_f يعادل الآتي:

$$K_f = \frac{(K) \times (MW_1)}{1000} \quad \dots(11-11)$$

ان قيمة K_f هي من خصائص المحلول ويمكن ان تقدر بالتجربة باستعمال مذاب ذي وزن جزيئي معلوم او يمكن ان تقدر بدراسة الخصائص الترموديناميكية للمذيب حيث وجد ان:

$$K_f = \frac{RT_f^2}{1000 l_f} \quad \dots(12-11)$$

حيث ان R هو معامل ثابت يقدر بـ **8.314 Joule / mole. Degree**

وان T_f هي درجة الانجماد بالدرجة الحرارية المطلقة.

وان l_f هي حرارة الانصهار للغرام الواحد من المذيب او عدد الجولات (Joules)

اللازمة لاذابة غرام واحد من المذيب في درجة الانجماد والضغط الجوي القياسي.

وعند معرفة الـ **Mole Depression Constant (K_f)** تطبق المعادلة الآتية:

$$\Delta T_f = K_f \frac{(1000) (W_2)}{W_1 MW_2} \quad \dots(13-11)$$

وتحور المعادلة (13-11) إلى مايتي:

$$MW_2 = K_f \frac{1000 W_2}{\Delta T_f W_1} \quad \dots(14-11)$$

اما مقدار الانخفاض في درجة الانجماد (ΔT_f) فيقدر كالآتي:

$$\Delta T_f = (K_f \text{ (mole fraction of solute)}) \left(\frac{1000}{\text{Wt of solvent}} \right) \dots(15-11)$$

هذا وان الجدول المرقم (1-11) يوضح ثوابت الانخفاض في درجات الانجماد لبعض

المواد (K_f).

مثال (1-11)

إذا اذيب **0.1 mole** من الـ **Naphthalene** في **1000** غم من الـ **Benzene**.

احسب مقدار الانخفاض في درجة الانجماد ΔT_f الحل. بتطبيق المعادلة (15-11) يحدث

الآتي:

$$\Delta T_f = (5.12) (0.1) \left(\frac{1000}{1000} \right)$$

$$\Delta T_f = 5.12 \times 0.1 = 0.512 \text{ C}$$

جدول رقم (١١-١): ثوابت الانخفاض في درجات الانجماد لبعض المواد.

المادة	درجة الانجماد C	K _f C per molal
Acetic Acid	16.6	3.90
Benzene	5.5	5.12
Benzophenone	49.0	9.80
Biphenyl	70.0	8.00
Bromofrom	7.8	14.4
Cyclohexane	6.5	20.0
Camphor	173.7	40.0
Formic Acid	8.40	2.77
Naphthalene	80.22	6.9
Phenol	40.90	7.0
Water	0	1.86

هذا ويجب الانتباه لنقطتين عند تقدير الوزن الجزيئي بانخفاض درجة انجمادهما هما:
 أ- ان هذه المعادلة تطبق فقط على المحاليل المثالية ولكي يمكن الحصول على
 انخفاض في درجة الانجماد يمكن استعمال مذب نو **Molal Depression Constant** أعلى من الماء مثلاً:

(١) K_f للمادة تعادل 1.86.

(٢) K_f لمادة الكافور **Camphor** تعادل 40.

ب- تطبق على المحلول الذي يمكن ان ينفصل فيه المذيب النقي بصورة صلبة عند
 الانجماد. فإذا كان المحلول صلباً ويحتوي على نسبة من المذاب تظهر اثناء
 الانجماد فان قانون روولت لايطبق على الضغط البخاري للمذيب في درجة
 الانجماد.

أما عند استعمال الارتفاع في درجة الغليان بوجود المذاب كوسيلة لتقدير الوزن

الجزيني للمذاب عندئذ تطبق المعادلة الآتية:

$$MW_2 = K_b \frac{1000 W_2}{\Delta T_b W_1} \dots(11-17)$$

حيث ان MW_2 هو الوزن الجزيني للمذاب.

وان K_b هو الـ **Molal Elevation Constant**.

وان ΔT_b هو مقدار الارتفاع في درجة الغليان.

وان W_2 هو وزن المذاب.

وان W_1 هو وزن المذيب.

أما مقدار الارتفاع في درجة الغليان (ΔT_b) فيقدر كالاتي:

$$\Delta T_b = (K_b) (\text{mole fraction of solute}) \left(\frac{1000}{\text{Wt of solvent}} \right) \dots(11-17)$$

هذا وان الجدول المرقم (11-2) وضح ثوابت الارتفاع في درجات الغليان لبعض

المواد (K_b).

جدول رقم (11-2): ثوابت الارتفاع في درجات الغليان لبعض المواد.

المادة	درجة الغليان C	K_b per molal
Acetic Acid	118.1	3.07
Acetone	56.5	1.71
Benzene	80.1	2.53
Bromobenzene	155.0	6.26
Carbon Disulfide	46.3	2.34
Carbon tetrachloride	76.8	5.03
Chloroform	61.3	3.63
Ethyl Alcohol	78.4	1.22
Ethyl Ether	34.6	2.02
Water	100	0.51

مثال (٢-١١)

إذا اذيب **0.1 mole** من الـ **Diphenyl Ether** في **500** غم مس الـ **Benzene**. احسب مقدار الارتفاع في درجات الغليان.

الحل

بتطبيق المعادلة (١٧-١١) يحصل الآتي:

$$\Delta T_b = (2.53) (0.1) \frac{1000}{500}$$

$$\Delta T_b = 2.53 \times 0.1 \times 2$$

$$\Delta T_b = 0.506 \text{ C}$$

مثال (٣-١١)

إذا اذيب **18.016** غم من الكلوكوز في **100** غم ماء وكان مقدار الارتفاع في درجة الغليان يعادل **0.51** درجة مئوية. احسب الوزن الجزيئي للكلوكوز.

الحل

$$MW_2 = K_b \frac{1000 W_2}{\Delta T_b W_1}$$

$$MW_2 = (0.51) \frac{(1000) (18.016)}{(0.51) (100)}$$

$$MW_2 = 180$$

مثال (٤-١١)

إذا اذيب **3.60** غم من الكلوكوز في **100** غم ماء وكان مقدار الانخفاض في درجة الانجماد يعادل **0.372** درجة مئوية. احسب الوزن الجزيئي للكلوكوز.

الحل

$$MW_2 = K_f \frac{1000 W_2}{\Delta T_f W_1}$$

$$MW_2 = \frac{(1.86) (1000) (3.60)}{(0.372) (100)}$$

$$MW_2 = 180$$

مثال (١١-٥)

مركب نتروجيني استخلص من يوريا الانسان وبلور بالكحول الايثيلي ثم حضر محلول باذابة 90 ملغم من المركب النقي في 12 غم ماء مقطر وكان مقدار الانخفاض في درجة الاتجماد يعادل 0.233 م° اقل من درجة انجماد الماء المقطر.
احسب الوزن الجزيئي للمركب علماً بأن K_f للماء يعادل 1.86.

الحل

$$MW_2 = K_f \frac{1000 W_2}{\Delta T_f W_1}$$

$$MW_2 = \frac{(1.86)(1000)(0.09)}{(0.233)(12)}$$

$$MW_2 = 59.8 \text{ g / mole}$$

$$MW_2 = 60$$

مثال (١١-٦)

محلول مائي يحتوي على 5 غم / لتر من مادة كاربوهيدراتية مضاعفة ويمتلك هذا المحلول ضغطاً أزموزياً يعادل 3.24×10^{-2} بدرجة حرارة 278 كالفن. افرض ان المحلول يسلك سلوكاً مثالياً. احسب الوزن الجزيئي للمادة علماً بأن R تعادل 0.082 liter. atm / mole. degree

الحل

من تطبيق المعادلة (١١-٤) وهي

$$MW_2 = \frac{CRT}{\pi}$$

$$MW_2 = \frac{(5)(0.082)(278)}{3.2 \times 10^{-2}} = 3567$$

ان هذه النتيجة تعني ان المادة متجانسة في تركيبها (Homogenous) ولكن اذا كان تركيب المادة غير متجانس كالكسريات المضاعفة التي قد تحتوي على بعض الجزيئات بشكل سلاسل اقصر من السلاسل الاخرى فذلك يعني ان نتيجة الوزن الجزيئي هي معدل الوزن الجزيئي للكسريات المضاعفة.

وبما ان قانون Van't Hoff للضغط الازموزي يطبق على المحاليل المثالية (المخففة

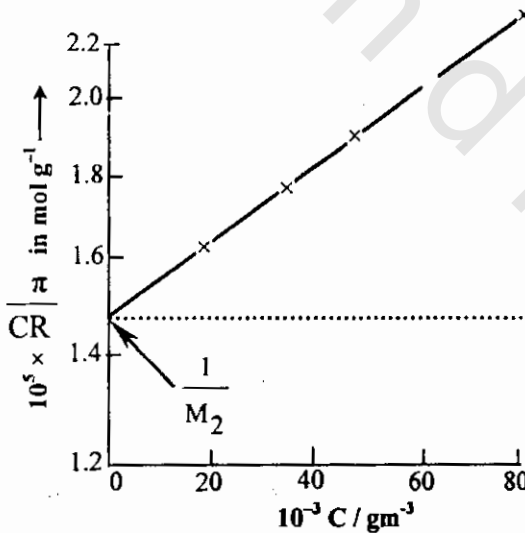
جداً) لذلك فمن الضروري قياس الضغط الازموزي لعدد من المحاليل المخففة الحاوية على تراكيز مختلفة ضئيلة من المذاب وتستعمل النتائج للحصول على الضغط الازموزي للمحلول المخفف. ان المعادلة (١١-٤) قد تحور المعادلة إلى ما يأتي:

$$\dots(11-18) \pi = \frac{CRT}{MW_2}$$

والمعادلة (١١-١٨) قد تحور إلى ما يأتي:

$$\frac{\pi}{CRT} = \frac{1}{MW_2} \quad \dots(11-19)$$

ثم يعمل منحنى بياني حيث يوضع $\frac{\pi}{CRT}$ في المحور العمودي (**Y**) والتركيزات المختلفة للمادة الواحدة في المحور الافقي (**X**) وعند مد المنحنى إلى التركيز (**infinite**) أو (**C =** **0**) فان نقطة التقاطع في محور $\frac{\pi}{CRT}$ تمثل $\frac{1}{MW_2}$ ثم نحسب الوزن الجزيئي (شكل رقم ١١-١).



شكل رقم (١١-١): تقدير الوزن الجزيئي للمادة من الضغط الازموزي للمحلول المتي. عن: Morris, 1974

ومن الجدير ذكره انه فقط في المحلول المثالي فان قيم **C** ستكون خطأ مستقيماً موازياً إلى

٤- تقدير الوزن الجزيئي للبروتين بالازموزية

ان تقدير الوزن الجزيئي للبروتين على ساس الانخفاض في الضغط البخاري او درجة الغليان غير صحيح من الناحية العلمية بسبب تلوث البروتينات (مهما اصبحت نقية) بالاملاح غير العضوية مما يغير خواص الـ **Colligative Properties**.

كما ان الارتفاع في درجة الغليان تسبب هدم البروتينات وفقدانها للحيوية (**Denaturation**) وبالرغم من إمكانية تقدير الوزن الجزيئي للبروتينات بطرق اخرى مثل الطرد المركزي الفائق **Ultracentrifuge** والـ **Gel Filtration** وكذلك طريقة التشتيت الضوئي **Light Scattering Technique** الا انه من الممكن قياس الضغط الازموزي للمحلول المائي للبروتين بدرجة الحرارة الفسيولوجية التي يحافظ فيها البروتين على تركيبه الجزيئي وبذلك يمكن التخلص من اثار التلوث بالاملاح.

ومن المعلوم ان البروتين يذوب في الـ **pH** المسمى **Isoelectric pH** في محلول ملحي معتدل التركيز (حوالي **0.2 M**) ويمكن فصل البروتين بغشاء نصف ناضج **Semipermeable Membrane** من محلول ملحي مطابق للسابق ماعدا غياب البروتين. وفي نقطة التعادل الكهربائي **Isoelectric pH** فان البروتين يسلك كما لو كان محلولاً غير الكتروليتياً.

غير ان هذه التجربة تتطلب بعض الوقت لغرض حصول التوازن ولذلك يحتمل ان يفسد البروتين بسبب التلوث بالاحياء المجهرية ولهذا فان الضغط الازموزي الناتج عن البروتين يحدد بقياس معدل حركة الماء من وإلى المحلول الحاوي على البروتين عندما يتعرض المحلول لضغوط خارجية مختلفة وعندما يعمل منحنى بياني لمعدل حركة الماء في المحور الافقي **X** مع الضغوط الخارجية المسلطة في المحور العمودي **Y** فان الضغط الازموزي الناتج عن البروتين يعرف من نقطة التقاطع في محور الضغط (**Y**) عندما ينعدم معدل حركة الماء (حركة الماء = صفر) (شبيها بالشكل ١١-١) ومن جدول الضغوط الازموزية للمحاليل الحاوية على تراكيز مختلفة من البروتين فان الضغط الازموزي للمحلول المسلي (مخفف جدا) الحاوي على البروتين يمكن تقديره.

خصائص الـ Colligative Properties للمحاليل الألكتروليتيّة

ومن المعلوم ان المواد الألكتروليتيّة هي التي تتحلل جزئياتها إلى دقائق مشحونة بشحنات كهربائية موجبة او سالبة وتوصل التيار الكهربائي ولهذا تسمى بالالكتروليّات. ويطلق على مدى تجزأ او تأين الجزيئات في المحلول المائي بدرجة التليين **Degree of Ionization or Dissociation** فبعض الالكتروليّات كالأحماض والقواعد والأملاح مثل **HCl** و **NaOH** و **NaCl** تكون قوية أي تتأين كلياً بينما المواد التي تتأين بدرجة قليلة تسمى بالالكتروليّات الضعيفة.

وفي محاليل الالكتروليّات تعتمد خصائص الـ **Colligative Properties** للمحلول على عدد الأيونات. نتاجاً من التآين في المحلول.

ان قيمة الـ **Colligative Properties** المقاسة للمحلول الالكتروليّتي تكون أكثر من القيمة المقدرة على أساس التركيز (**M**) للمذاب وان نسبة القيمة المقاسة على القيمة المقدرة على أساس التركيز **M** تعرف بعامل فانت هوف **Van't Hoff Factor** للمحلول ويرمز له بالحرف **i** وعند قياس الانخفاض في درجة الانجماد فان قيمة **i** تحسب كالآتي:

$$i = \frac{\text{measured value of } \Delta T_f}{\text{value of } \Delta T_f \text{ calculated on (M) basis}} \quad \dots(11-20)$$

لقد وجد في المحلول المثالي غير الالكتروليّتي ان قيمة **i** تساوي الواحد. اما قيمة **i** للمحلول الالكتروليّتي القوي فتعادل مضاعفات الواحد فمثلاً تعادل قيمة للمحلول **NaCl** الاثنين **2** بسبب تأين **NaCl** كالآتي:



ولكلوريد الباريوم تكون **i** ثلاثة للسبب الآتي:



ومما يذكر ان المحلول الالكتروليّتي القوي المركز يسلك سلوكاً غير مثالي بسبب تدخل تأثيرات الأيونات وان قيمة **i** لهذه المحاليل تقل عن تلك للمحاليل المثالية بسبب

تعلق الايونات بفعاليتها **Activities** وليس بتركيزها الواقعي **Concentration**. ويطلق على مدى سلوك الايونات غير المثالية عن واقع التركيز الموجود باصطلاح **Activity** γ **Coefficient of ion** التي تعادل الآتي:

$$\gamma = \frac{\text{Activity}}{\text{actual concentration (M)}} \quad \dots\dots(11-23)$$

حيث ان الـ **Activity** او فعالية الايون هي نسبة الفعالية المقاسة في المحلول إلى الواحد المقرر المثالي **1M** كما لو كانت الايونات موجودة بتركيز مخفف جدا. وبما انه يصعب قياس الـ γ للايون المنفرد لهذا يحدد المعدل او **Mean ion activity coefficient** للاكتروليت كالاتي:

$$\gamma^{\pm} = (\gamma^{+v+} \times \gamma^{-v-})^{\frac{1}{v^{+} + v^{-}}} \quad \dots\dots(11-24)$$

حيث ان γ^{\pm} هي الـ **Mean ion activity coefficient**. وان γ^{+} هي الـ **activity coefficient** للايون الموجب. وان γ^{-} هي الـ **activity coefficient** للايون السالب. فاذا كان الملح **NaCl** فان γ^{\pm} ستكون الآتي:

$$\gamma^{\pm} = (\gamma \text{Na}^{+} \times \gamma \text{Cl}^{-})^{\frac{1}{2}}$$

واذا كان الملح **NaSO₄** فان γ^{\pm} ستكون الآتي:

$$\gamma^{\pm} = (\gamma \text{Na}^{+2} \times \gamma \text{SO}^{-2}_4)^{\frac{1}{3}}$$

هذا ويمكن قياس γ^{\pm} للمحلول المائي الالكتروليتي بالتركيز المعين ودرجة الحرارة المعينة بطرق خواص **Colligative Propertics** او بطرق اخرى.

تأثير القوة الايونية للمحلول الاليتروليتي القوي على معامل معدل الفعالية

ionic Strength and mean ion activity coefficient

لقد وجد ان سلوك أي ايون يتعلق بعدد الايونات الاخرى وشحنتها بغض النظر عن مصدر هذه الايونات.

ونقد استق بعض الباحثين علاقة تربط **mean ion activity coefficient**

للالكتروليت في المحلول المخفف جدا بطبيعة المذيب ودرجة الحرارة وتكافؤ الايونات وتركيز الايونات الموجودة في المحلول.

ففي درجة حرارة ٢٩٨ كالفن وجد مايتي:

$$\log \gamma^{\pm} = -0.15 Z^{+} Z^{-} \sqrt{u} \quad \dots(٢٥-١١)$$

حيث ان γ^{\pm} هي **mean ion activity coefficient**

وان Z^{+} هو تكافؤ الايون الموجب.

وان Z^{-} هو تكافؤ الابن السالب.

وان u هي القوة الايونية للمحلول.

وان **0.51** هي كمية ثابتة.

ومما ينكر ان القوة الأيونية تقدر بالمعادلة (١-٤) وهي:

$$u = \frac{1}{2} \sum MZ^2$$

حيث ان u هي القوة الأيونية.

وان M هو التركيز المولاري للمحلول.

وان Z هو تكافؤ الأيون.

مثال (١١-٧)

احسب فعالية **activities** لأيونات الصوديوم والكبريتات في المحلول الحاوي **M 0.005** كلوريد الصوديوم و **M 0.001** كبريتات البوتاسيوم بدرجة حرارة 298 كالفن.

الحل

تتأين الاملاح كالاتي:





ان حساب القوة الأيونية للمحلول يكون كالآتي:

$$u = \frac{1}{2} \sum M Z^2$$

$$u = \frac{1}{2} [(Na) (1^2) + (Cl) (1^2) + (2K) (1^2) + (SO_4) (2^2)]$$

$$u = \frac{1}{2} [(0.005) (1) + (0.005) (1) + (2 \times 0.001) (1) + (0.001) (4)]$$

$$u = \frac{1}{2} (0.005 + 0.005 + 0.002 + 0.004)$$

$$u = \frac{1}{2} \times 0.016 = 0.008$$

وحساب ion activity للصوديوم يكون كالآتي:

$$\log \gamma Na^+ = -0.51 \times 1^2 \times \sqrt{0.008}$$

$$= -0.51 \times 1 \times 0.0894$$

$$= -0.0456$$

$$= -0.0456 + 1 - 1$$

$$= -1 + 0.9544$$

$$Na^+ = \text{antilog} - 1 + 0.9544$$

$$Na^+ = 9 \times 10^{-1} = 0.9 M$$

ولكن وجد ان

$$\text{Activity of } Na^+ = \text{Concentration} \times \text{activity coefficient}$$

$$= 0.005 \times 0.9 = 0.0045$$

$$= 4.5 \times 10^{-3}$$

وحساب ion activity للكبريتات بدرجة حرارة 298 كالفن يكون كالآتي:

$$\log \gamma O_4^{2-} = -0.51 \times Z^2 \sqrt{u}$$

$$= -0.51 \times 2^2 \times \sqrt{0.008}$$

$$= -0.51 \times 4 \times 0.894$$

$$= -0.1824$$

$$= -0.1824 + 1 - 1$$

$$= 0.8176 - 1$$

$$\gamma_{SO_4^{2-}} = \text{antilog } 0.8176 - 1$$

$$= 6.57 \times 10^{-1} = 0.657$$

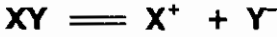
$$\text{activity of } SO_4^{2-} = \text{Concentration} \times \text{activity coefficient}$$

$$= 0.001 \times 0.657$$

$$= 6.57 \times 10^{-4}$$

خواص الـ Colligative Properties للالكتروليتات الضعيفة

ان الالكتروليت الضعيف هو الذي لايتأين كلياً حتى في المحاليل المخففة جداً. ولنفرض المادة الالكتروليتية الضعيفة التي صيغتها الجزيئية XY تتأين جزئياً في الماء لتعطي ايونات X^+ الموجبة وايونات Y^- السالبة كالاتي:



ان هذا التأين هو عكسي وقد تتحد الايونات X^+ , Y^- تحت ظروف معينة لتكون XY. وفي حالة التوازن وجد ماياتي:

$$K = \frac{\dots}{a_{XY}} \dots (11-27)$$

حيث ان K هو ثابت التوازن او ثابت التأين Equilibrium Constant

او Ionization Constant.

وان a_{X^+} هي فعالية الايونات الموجبة.

وان a_{Y^-} هي فعالية الايونات السالبة.

وان a_{XY} هي فعالية الالكتروليت غير المتأين.

وعند الاستعاضة في المعادلة (11-26) تصبح المعادلة (11-27) كالاتي:

$$\dots (11-28)$$

$$\gamma_{XY} (XY)$$

لقد وجد في المحاليل المخففة جداً ذات القوة الايونية الواطئة جداً ان معامل

الفعالية **activity coefficient** للمادة الالكترواينية غير المتأينة وكذلك للأيونات تعادل الواحد ولهذا تصبح المعادلة (١١-٢٨) كالآتي:

$$K = \frac{\dots(11-29)}{(XY)}$$

وهذا يعني ان مدى تأين المادة الالكتروليئية الضعيفة في المحلول المائي بدرجة الحرارة المعينة يعتمد على ثابت التأين بتلك الدرجة الحرارية. وكذلك يمكن معرفة مدى تأين المادة الالكتروليئية الضعيفة من معرفة درجة التأين **Degree of Ionization** (α) والتي تعني تلك الجزء من المادة الالكتروليئية الضعيفة الذي يتأين كلياً في المحلول. هذا ونحسب درجة التأين (α) للمادة الألكتروليئية كالآتي:

أ- في المختبر يمكن حساب درجة التأين (α) من قياس التوصيل الكهربائي **Electrical Conductivity** للمحلول.

ب- يمكن حساب درجة التأين بطريقة عامل فانث هوف (i) للمحلول عندما تكون القوة الأيونية للمحلول قليلة جداً لدرجة افتراض ان معامل الفعالية للمادة غير المتأينة وللأيونات هو واحد.

نفرض ان مول واحد من المادة الالكتروليئية الضعيفة قد أنيب في حجم V لتر من الماء بدرجة الحرارة المعينة لتسبب انخفاضاً في درجة الانجماد يقدر بـ ΔT مقارنة بدرجة انجماد الماء المقطر. وإذا كانت α هي درجة تأين المذاب فإن المحلول سوف يحتوي على ($1 - \alpha$) من المولات غير المتأينة في الحجم V لتر وإذا كانت الجزيئات المتأينة تعطي n من الأيونات فإن نفس الحجم سوف يحتوي n من الأيونات.

ولقد وجد ان مقدار الانخفاض في درجة الانجماد للمذيب في المحلول المثالي يتعلق بعدد دقائق المادة الموجودة في وحدة الحجم في المحلول. ولنفرض عدم وجود أي تداخل فقد وجد:

$$\Delta T_f \alpha \quad V \quad \dots(11-30)$$

وتحور المعادلة (٣٠-١١) إلى ما يأتي:

$$\Delta T_f \alpha \frac{1 + \alpha(n-1)}{V} \dots (٣١-١١)$$

وبما ان المذاب لم يتأين كلياً فان المحلول سيظهر انخفاضاً في درجة الانجماد اقل بمقدار ΔT_f . حيث Δt_f هو مقدار الانخفاض في درجة الانجماد الملحوظ. وان Δt_f هو مقدار الانخفاض في درجة الانجماد المحسوب على اساس ان المادة غير متأينة.

ان عامل فانت هوف (i) للالكتروليتات الضعيفة يعادل

$$i = \frac{\Delta T_f}{\Delta t_f} = \frac{1 + \alpha(n-1)}{V} + \frac{1}{V} \dots (٣٢-١١)$$

وترتب المعادلة (٣٢-١١) إلى ما يأتي:

$$i = 1 + \alpha(n-1) \dots (٣٣-١١)$$

وترتب المعادلة (٣٣-١١) إلى ما يأتي:

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1} \dots (٣٤-١١)$$

فعندما تقدر قيمة α للالكتروليت الضعيف المذاب في محلول مائي مخفف معلوم التركيز فان قيمة ثابت التآين تحسب من قانون **Ostwald** للتخفيف. فاذا كان الالكتروليت يعطي ليونين بالجزيئة ($n = 2$) عند التحلل وان α هي درجة التآين في المحلول المائي المخفف ذي التركيز (C) فان قيمة ثابت التآين (K_i) تحسب كالآتي:

$$K_i = \frac{\alpha C}{1-\alpha} \dots (٣٥-١١)$$

مثال (١١-٨)

إذا كان مقدار الانخفاض في درجة الانجماد لمحلول مائي تركيز 0.01 M من مادة **Propionic Acid** هو 0.0193 كالفن. احسب ثابت التآين للحامض بدرجة حرارة 273 كالفن.

الحل

نحسب أولاً قيمة α كالآتي:

$$\Delta t \quad 0.0186$$

ثم نحسب قيمة α كالآتي:

$$n - 1 \quad 2 - 1$$

ثم نحسب قيمة ثابت التآين K_f كالآتي:

$$K_f = \frac{1 - g}{10^{-5}} \times 0.037$$

٥- تقدير الوزن الجزيئي من الصيغة التركيبية للمادة. ان هذه الطريقة تتطلب معرفة العناصر الداخلة في تركيب الجزيئة ونسبها ثم تعين الصيغة الجزيئية واخيراً الوزن الجزيئي.

مثال (١١-٩)

مركب يحتوي على 40.4% كاربون و 7.87% هيدروجين و 15.72% نيتروجين والعنصر المتبقي هو الأوكسجين. احسب الصيغة الجزيئية المبسطة والوزن الجزيئي للمركب.

الحل

$$1 - \text{نسبة الأوكسجين تعادل: } 100 - (40.4 + 7.87 + 15.72) = 36.01$$

٢- عدد الـ gram - atom الموجودة في 100 غم من المركب لكل عنصر:

$$C = \frac{12}{12} = 3.37$$

$$H = \frac{12}{1} = 7.87$$

$$N = \frac{15.72}{14} = 1.15$$

$$O = \frac{36.01}{16} = 2.25$$

٣- تقسم القيم المستحصلة على اقل قيمة:

$$C = \frac{3.37}{1.15} = 3$$

$$H = \frac{7.87}{1.15} = 7$$

$$N = \frac{1.15}{1.15} = 1$$

$$O = \frac{2.25}{1.15} = 2$$

∴ الصيغة الجزيئية هي $C_2 H_7 N O_2$

اما الوزن الجزيئي فيحسب كالاتي:

$$MW = 3 \times 12 + 1 \times 7 + 1 \times 14 + 2 \times 16 = 89$$

٦- تقدير الوزن الجزيئي بطريقة الطرد المركزي الفائقة وسرعة

الترسب **Ultracentrifuge and the Sedimentation Velocity** ان

الجزيئات الضخمة (العلاقة) في المحلول قد تغير انتشارها في الفراغ بتعرضها إلى

قوة غير قوة التدرج (الاختلاف) في التركيز. فاذا كانت الجزيئة ضخمة وتختلف في

الكثافة عن كثافة المنيد فإن ترك المحلول لبعض الوقت يؤدي إلى عمل الجاذبية

الارضية وباستعمال آلة الطرد المركزي الخارقة فإن التأثير يكون اكثر وضوحاً

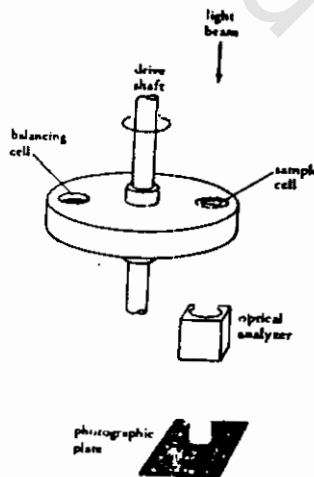
حيث يدور نموذج الجزيئات العلاقة **Macromolecules** بسرعة عالية قد تصل

١٠,٠٠٠ إلى ١٠٠,٠٠٠ دورة بالدقيقة. والشكل المرقم (١١-٢) يوضح آلة الطرد

المركزي الخارقة.

هذا وتوجد طريقتان لدراسة خواص الجزيئات العلاقة **Macromolecules** بآلة الطرد

المركزي الخارقة هما:



شكل رقم (١١-٢): توضيح جزاء آلة الطرد المركزي الفائقة السرعة عن Barrow, 1974

أ- معدل حركة المذاب أثناء الطرد المركزي.

ب- الامتداد يطرد مركزياً حتى حدوث توازن التوزيع (ستشرح في الطريقة الخامسة). فطريقة حساب معدل حركة المذاب أثناء الطرد المركزي تبدأ بحدود واضحة أو طبقة من المحلول قرب مركز الدوران وتتبع حركة الطبقة باتجاه خارج الخلية كدالة للوقت وقد تسمى هذه الطريقة باسم سرعة الترسب **Sedimentation Velocity**. ان (m) هي كتلة من الجزيئات الموضوعة على مسافة من مركز الدوران تتعرض لقوة الطرد المركزي كالاتي:

$$F_{centi} = (m') (x) (W^2) \quad \dots(36-11)$$

حيث ان F_{centi} هي قوة الطرد المركزي.

وان x هي المسافة من مركز الدوران.

وان W هي السرعة المسماة السرعة الزاوية **angular Velocity**.

وان m' هي الكتلة الفعالة أو الكتلة الحقيقية التي تصحح لتأثير قوة الطوفان **Buoyancy** للمذيب.

وللتعبير عن تأثير قوة الطوفان للمذيب يجب ان نترك اولاً بأن الحجم الخاص (النوعي) للمذاب (V) هو حجم غرام واحد من المذاب وان حجم mg من المذاب هو $(m v)$ وان كتلة هذا الحجم من المذيب هي $m v p$ حيث ان p كثافة المذيب.

لهذا فإن الكتلة الفعالة (m) للمذاب تكون:

$$m' = m - mvp \quad \dots(37-11)$$

وتحور المعادلة (37-11) إلى ماياتي:

$$m' = m (1 - vp) \quad \dots(38-11)$$

وعند الاستعاضة في المعادلة (36-11) يحدث الاتي:

$$F_{centi} = (m (1 - vp)) (x) (w^2) \quad \dots(39-11)$$

ان هذه القوة قد تعادل قوة الاحتكاك المعطاة بقانون **Stokes** كالاتي:

$$F_{\text{frictional}} = 6\pi r\eta \frac{dx}{dt} \quad \dots(٤٠-١١)$$

حيث أن $F_{\text{frictional}}$ هي قوة الاحتكاك.

وأن 6π هي كمية ثابتة تساوي $6 \times \frac{22}{7}$.

وأن r هو نصف قطر الدقبة للكروية الشكل.

وأن η هي لزوجة السائل المذيب.

وأن dx هو التغير في المسافة.

وأن dt هو التغير في الزمن.

وبما أن القوتين متساويتان لذلك يكون:

$$m(1 - \nu\rho)(x)(W^2) = 6\pi r\eta \frac{dx}{dt} \quad \dots(٤١-١١)$$

وعند تحويل المعادلة (٤١-١١) يصبح الآتي:

$$\dots(٤٢-١١) \frac{dx/dt}{xW^2} = \frac{m(1 - \nu\rho)}{6\pi r\eta}$$

إن حاصل الطرف الأيسر من المعادلة (٤٢-١١) قد يطلق عليه سرعة الترسيب (**Sedimentation Velocity**).

أي السرعة التي يتحرك بها المذاب لكل وحدة من قوة الطرد المركزي ويصطلح عليها باصطلاح **S** أو مايسمى معامل الترسيب **Sedimentation Coefficient** والتي تساوي:

$$S = \frac{dx/dt}{6\pi r\eta} \quad \dots(٤٣-١١)$$

وقد جدولت قيم **S** وإن قيمة **s** لمعظم الجزيئات العملاقة تقع ضمن الحدود 10^{-13} ثانية. وأطلق على القيمة 10^{-13} ثانية بمصطلح **Svedberg** تكريماً للعالم **Svedberg** الذي عمل بألة الطرد المركزي الخارقة. وبعبارة أخرى تكون **S** معادلة لما يأتي:

$$\dots(٤٤-١١) S = \frac{dx/dt}{xW^2} = \frac{m(1 - \nu\rho)}{6\pi r\eta}$$

وعند تحويل المعادلة (١١-٤٤) والضرب بعدد افكادرو يحصل الآتي:

$$MW = Am = \frac{6\pi r \eta AS}{1 - \nu p} \quad \dots(١١-٤٥)$$

حيث ان **MW** هو الوزن الجزيئي.

وان **A** هو عدد افكادرو.

وان **S** هي **Svedberg unit**.

وان **m** هي كتلة الجزيئة الواحدة.

هذا وقد وجد ان

$$D = \frac{RT}{6\pi r A \eta} \quad \dots(١١-٤٦)$$

حيث ان **D** هو ثابت الانتشار **Diffusion Constant**.

وان **R** هو معامل الغاز الثابت.

وان **T** هي درجة الحرارة المطلقة.

وان **r** هو نصف قطر الجزيئة الكروية الشكل **Spherical**.

وان **A** هو عدد افكادرو.

وان η هي لزوجة السائل المذيب.

وعند الاستعاضة في المعادلة (١١-٤٥) يحدث الآتي:

$$MW = \frac{RTS}{D(1 - \nu p)} \quad \dots(١١-٤٧)$$

مثال (١١-١٠)

بروتين الـ **Myoglobin** هو كروي الشكل وينطبق عليه قانون **Stokes** وان معامل

الانتشار (**D**) لهذا البروتين في الماء بدرجة حرارة 20 م° هو / $11.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2$

sec وان اللزوجة في الماء بهذه الدرجة الحرارية هي **0.01 Poise**. ما هو نصف قطر

جزيئة هذا البروتين.

الحل

باستعمال المعادلة (١١-٤٦) وهي:

$$D = \frac{RT}{6\pi r A \eta}$$

والتي تحور إلى ماياتي:

$$r = \frac{RT}{6\pi r A \eta D} \dots (11-48)$$

حيث ان $R = 8.314 \times 10^7 \text{ erg / deg. Mole}$

وان $T = 293 \text{ كالفن.}$

وان $A = 6.02 \times 10^{23} \text{ molecule / mole}$

وان $\eta = 0.01 \text{ g / cm. sec}$

وان $D = 11.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{sec}$

وعند التعويض يكون

$$r = \frac{(8.314 \times 10^7) (293)}{(6) \left(\frac{22}{7} \right) (6.02 \times 10^{23}) (0.01) (11.3 \times 10^{-7})}$$

$$r = 19.0 \text{ \AA}$$

مثال (11-11)

كم من الوقت تتطلب طبقة او عينة من الـ **Myoglobin** لتتحرك مسافة 1 ملم في آلة

الطرد المركزي الخارقة التي تعمل بدوران 60000 (r p M) اذا كانت المسافة البدائية

لطبقة العينة من مركز الدوران هي 6 سم وان ثابت الترسب (s) هو $2.04 \times 10^{-13} \text{ sec}$

بدرجة حرارة 20 م°.

الحل

باستعمال المعادلة

$$S = \frac{dx / dt}{xW^2}$$

ثم تحوّر إلى ما يأتي:

$$\frac{dx}{dt} = x W^2 S \quad \dots(٤٩-١١)$$

كما وجد ما يأتي:

$$W = 2 \pi R \quad \dots(٥٠-١١)$$

حيث ان R هو الدوران بالدقيقة او

$$W = \frac{2 \pi R}{60} \quad \dots(٥١-١١)$$

وهنا الدوران بالثانية

$$W = \frac{2 \left(\frac{22}{7} \right) (60000)}{60} = 6.28 \times 10^3 \text{ red / sec}$$

وبالتعويض في المعادلة (٤٩-١١) يكون

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= (6) (6.28 \times 10^3)^2 (2.04 \times 10^{-13}) \\ &= 4.8 \times 10^{-5} \text{ cm / sec} \\ &= 1.7 \text{ mm / hr} \\ &= \frac{1}{1.7} = 0.6 \text{ hr or 3.5 min} \end{aligned}$$

أي ان الـ **Myoglobin** يأخذ 35 دقيقة ليتحرك مسافة ملم واحد من مركز الدوران.

مثال (١٢-١١)

ان دراسات سرعة الترسب لبعض انواع البروتينات بدرجة حرارة 20م° اعطت (s) قدرة

4.46×10^{-13} وان الحجم النوعي (v) للبروتين قدره 0.75 ml / g وكثافة

المذيب (p) قدرها 1 g / ml وان معامل الانتشار (D) يعادل $6.9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{sec}$

احسب الوزن الجزيئي للبروتين.

الحل

باستعمال المعادلة

$$MW = \frac{RTS}{L(1 - vp)}$$

$$MW = \frac{(8.314 \times 10^7)(293)(4.46 \times 10^{-13})}{(6.9 \times 10^{-7})(1 - 0.75 \times 1.0)}$$

$$MW = 63000 \text{ g / mole}$$

٧- تقدير الوزن الجزيئي بطريقة الطرد المركزي الفائق السرعة وتوازن الترسيب

Ultracentrifuge and Sedimentation Equilibrium

وهي إجراء الطرد المركزي حتى حدوث توازن توزيع المذاب خلال خلية الطرد المركزي. وان الترموديناميكية قد ادخلت الطاقة الحرة كعامل لدراسة التوازن ويمكن الاعتماد عليها في دراسة توازن تدرج التركيز الذي سيحدث بعد الطرد.

ويمكن حساب علاقة الطرد المركزي او قوة الانتشار بالطاقة الحرة G_{X_1} و G_{X_2} بانصاف الاقطار X_1 و X_2 . وفي حالة التوازن فإن قيم G_{X_1} و G_{X_2} يجب ان تتعادل.

إن فرق الطاقة الحرة كنتيجة للطرد المركزي للدقائق بالمسافات X_1 ، X_2 تستحصل بحساب الشغل المنجز لحركة الدقائق من X_1 إلى X_2 وتصبح الطاقة الحرة اكثر سالبية كلما ازدادت قيم X على اساس الجزئية المعينة. فقد وجد مايتي:

$$\Delta G_{\text{centif}} = - \int_{X_1}^{X_2} (m') X (W^2 dx) \quad \dots(11-52)$$

$$\Delta G_{\text{centif}} = - \frac{m' W^2}{2} (X_2^2 - X_1^2) \quad \dots(11-53)$$

وباستعاضة عن m كما في المعادلة (11-37) يكون:

$$\Delta G_{\text{centif}} = - \frac{m(1 - pv)(W^2)(X_2^2 - X_1^2)}{2} \quad \dots(11-54)$$

إن هذه الطاقة الحرة تعبر عن ميلان كل الدقائق ان تتجمع كلما ازدادت قيم X عندما تكون

قوة الطرد المركزي قليلة. والتوازن يحدث بسبب الانتشار حيث وجد ما يأتي:

$$\dots(11-55) \Delta G_{diffusion} = \frac{RT}{A} \ln \frac{C_2}{C_1}$$

حيث ان C_2 و C_1 هي تراكيز المادة بالمسافتين X_2 و X_1 على التوالي.

وفي حالة التوازن فإن الانخفاض في ΔG بسبب الطرد المركزي يعادل الزيادة في ΔG بسبب الانتشار وبذلك يكون:

$$\Delta G_{centrif} + \Delta G_{diffusion} = 0 \quad \dots(11-56)$$

وبعد التحويلات في المعادلتين (11-54) و (11-55) يصبح كالآتي:

$$\dots(11-57) \frac{m(1-vp)(W^2)(X_2^2 - X_1^2)}{2} = \frac{RT}{A} \ln \frac{C_2}{C_1}$$

وعند تحويل المعادلة (11-57) يكون كالآتي:

$$mA(1-vp)(W^2)(X_2^2 - X_1^2) = 2RT \ln \frac{C_2}{C_1} \quad \dots(11-58)$$

وبما ان mA يعادل الوزن الجزيئي MW لذلك تصبح المعادلة (11-58) كالآتي:

$$MW = \frac{2RT \ln \frac{C_2}{C_1}}{W^2(1-vp)(X_2^2 - X_1^2)} \quad \dots(11-59)$$

حيث ان R هو معامل الغاز الثابت.

وان T هي درجة الحرارة المطلقة.

وان C_2 هو تركيز المادة بالمسافة X_2 .

وان C_1 هو تركيز المادة بالمسافة X_1 .

وان W هي الـ angular velocity.

وان v هو الحجم النوعي Specific Volume.

وان p هي كثافة المذيب.

وان X_2 و X_1 هي المسافة من مركز الدوران.

مثال (11-113)

احسب الوزن الجزيئي للبروتين من المعلومات الآتية:

$$\begin{aligned}
 R p m 15000 &= W \\
 285.6 \text{ كالفن} &= 12.4 C = T \\
 .erg / mole. degree &8.314 \times 10^7 = R \\
 .g / ml 13.52 &= C_2 \\
 .g / ml 3.52 &= C_1 \\
 .cm 7.093 &= X_2 \\
 .cm 6.827 &= X_1 \\
 0.277 &= 1 - v_p
 \end{aligned}$$

الحل

بتطبيق المعادلة (١١-٥٩) يكون

$$MW = \frac{2 (8.314 \times 10^7) (285.6) \left(2.3 \log \frac{13.52}{3.52} \right)}{(0.277)(1.5 \times 10^3)^2 (7.093^2 - 6.827^2)}$$

$$MW = 25300 \text{ g / mole}$$

الأسئلة

(١-١١) الضغط الأزموزي للبروتين في **isoelectric pH** ودرجة الحرارة 278 كلفن في محلول **Buffer** ذي التركيز 0.1 M هو

الضغط الأزموزي	تركيز البروتين
atm	g / l
0.557×10^{-2}	15
1.277×10^{-2}	32.5
2.076×10^{-2}	50
2.856×10^{-2}	65
3.697×10^{-2}	80

احسب الوزن الجزيئي للبروتين علماً بأن

$$0.082 \text{ liter. atm / mole. degree} = R$$

(٢-١١) السكر **Stachyose** موجود في بذور البقوليات عندما يتحلل مائياً ويعطى الكالكوز والكلكوز. ان 100 ملغم من السكر **Stachyose** المذاب في 10 سم³ ماء يظهر ضغطاً أزموزياً قدره 3.55×10^{-1} ضغط جوي (atm) بدرجة حرارة 12 م°. احسب الوزن الجزيئي.

(٣-١١) عينة من مركب عضوي مجهول وزنها 15.7 ملغم انصبت في 0.3 غم من الفينول النقي. كانت درجة انجماد المحلول 39.6 م°. وان درجة انجماد الفينول النقي هي 42 م°. احسب الوزن الجزيئي للمركب.

(٤-١١) محلول مائي يحتوي على 0.3 غرام من **Ployalanine** (بدرجة **isoelectric**) لكل 100 سم³ ويظهر ضغط أزموزي قدره 7.85 ملم زئبق بدرجة حرارة 25 م°. احسب الوزن الجزيئي للـ **Polyalanine**.

(٥-١١) بروتين الهيموكلوبين يشكل الحديد فيه نسبة 0.34 % منه. احسب الوزن الجزيئي الاصفر لبروتين الهيموكلوبين.

(٦-١١) بروتين يحتوي على الـ **Tryptophan** بنسبة 0.58 %. احسب الوزن

الجزيني الاصفر للبروتين.

(٧-١١) احدى الانزيمات وجد انها تحتوي على **Cysteine 0.8** احسب الوزن الجزيني للأنزيم.

(٨-١١) وجد في احدى المركبات بانه يحتوي على 55 % كاربون و 9.39 % هيدروجين و 10.7 % نيتروجين والمنتقي هو الأوكسجين. احسب
أ- الصيغة الجزينية للمبسطة.
ب- الوزن الجزيني للمركب.

(٨-١١) بياض البيض يحتوي على 1.62 % كبريت و 52.75 % كاربون و 7.10 % هيدروجين و 15.51 % نيتروجين والمنتقي هو الأوكسجين. احسب الوزن الجزيني لبياض البيض.

(٩-١١) مركب **Polymer** وزنه للجزيني 10^8 وضع في انبوبة **Ultracentrifuge** وبعد الطرد المركزي كانت للمسافة البعيدة 7 سم من المركز والمسافة القريبة 6 سم من المركز وكانت للتركيز 1.35 ملغم / سم^٢ في الجهة البعيدة و 1.05 ملغم / سم^٢ في الجهة القريبة كما ان كثافة السائل هي 0.890 g / cm^3 ودرجة الحرارة 300 كالفن. احسب الحجم النوعي.

(١٠-١١) ان معامل الانتشار للسكروز في الماء بدرجة حرارة 20 م° هو $40 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ احسب معامل الترسيب (s).

(١٢-١١) وضع مركب **Polymer** في خلية للطرد المركزي للخارقة وبعد الطرد المركزي بسرعة 5000 R PM وحرارة 300 كالفن وجد ان الجهة البعيدة عن مركز الدوران هي 7.5 سم والقريبة هي 6.5 سم وكانت للتركيز البعيدة 1.27 ملغم / سم^٢ والقريبة 1.02 ملغم / سم^٢. فاذا كانت كثافة السائل 0.7780 غم / سم^٣. احسب الوزن الجزيني للمادة.

الفصل الثاني عشر

Chapter Twelve

بعض المواضيع المتفرقة

Miscellaneous Topics

obeikandi.com

مقدمة

ستدرس في هذا الفصل بعض المواضيع المتفرقة كالمعامل الحراري ومعامل للتنفس ومعامل النتج ومعدل النتج... الخ.

المعامل الحراري (Q_{10}) (Temperature Coefficient)

ان درجة الحرارة تؤثر على اغلب العمليات الفسيولوجية (الفيزيائية والكيميائية والحيوية) وقد وجد ان معدل العملية الفسيولوجية يزداد كلما ازدادت درجة الحرارة بمقدار عشرة درجات مئوية (ضمن حدود معينة) بسبب زيادة الطاقة الحركية للجزيئات وزيادة احتمال تصادم الجزيئات وزيادة معدل تفاعلها. ويعبر عن تأثير درجة الحرارة على العمليات الفسيولوجية بالمعامل الحراري (Q_{10}) الذي يساوي ما يأتي:

$$Q_{10} = \frac{T_1 \text{ at } (T+10 \text{ C})}{K_2 \text{ at } T \text{ C}} \dots (1-12)$$

حيث ان (Q_{10}) هو المعامل الحراري (وحدة مجردة):

وان K_1 هو معدل العملية الفسيولوجية في الدرجة الحرارية العالية.

وان K_2 هو معدل العملية الفسيولوجية في الدرجة الحرارية الواطئة.

وان لم يكن بالإمكان قياس العملية الفسيولوجية في درجات حرارية متباعدة بعشرة درجات مئوية عندئذ تستعمل المعادلة الآتية:

$$\dots (2-12) \log Q_{10} = \frac{10}{T_2 - T_1} \log \frac{K_2}{K_1}$$

حيث ان Q_{10} هو المعامل الحراري.

وان \log هو اللوغاريتم.

وان T_2 هي الدرجة الحرارية المئوية العالية.

وان T_1 هي الدرجة الحرارية المئوية الواطئة.

وان K_2 هو معدل العملية الفسيولوجية في الدرجة الحرارية العالية.

وان K_1 هو معدل العملية الفسيولوجية في الدرجة الحرارية الواطئة.

مثال (1-12)

قيست عملية التنفس في درجة حرارة 25 م° فكان معدل العملية 7000 micro mole CO_2 released / hr / g F. W. وفي درجة حرارة 20 م° كان معدل العملية

يعادل Q_{10} micro mole CO_2 released / hr / g F. W. 5000 احسب الـ Q_{10} .

الحل

$$\log Q_{10} = -\frac{10}{T_2 - T_1} \log \frac{K_2}{K_1}$$

$$\log Q_{10} = \frac{10}{25 - 20} \log \frac{7000}{5000}$$

$$\log Q_{10} = \frac{10}{2} \log \frac{7}{5}$$

$$\log Q_{10} = 2 \log \frac{7}{5}$$

$$\log Q_{10} = 2 (\log 7 - \log 5)$$

$$\log Q_{10} = 2 (0.85 - 0.70)$$

$$\log Q_{10} = 2 \times 0.15$$

$$\log Q_{10} = 0.30$$

$$Q_{10} = \text{antilog } 0.30 = 2$$

اهمية الـ Q_{10}

يمكن معرفة نوعية العملية الفسيولوجية فيما إذا كانت فيزياوية او كيميائية او حيوية من قياس الـ Q_{10} للعملية. وقد وجد ان الـ Q_{10} للعمليات الفيزيائية يعادل 1 - 5 و 1 بينما الـ Q_{10} للعمليات الحيوية يعادل 2 - 5 و 2 كما في الجدول المرقم (1-12).

معامل التنفس (R. Q.) Respiratory Quotient

عند اكسدة الكربوهيدرات كالسكريات البسيطة او الثنائية (السكروز) او المضاعفة (النشا) اكسدة تامة في التنفس فنجد ان وزن جزيني واحد 1 mole من CO_2 المتحرر يعادل وزن جزيني واحد (1 mole) من الأوكسجين المستهلك ويطلق على النسبة بينما بمعامل التنفس. أي ان:

$$R. Q. = \frac{CO_2}{O_2} \dots\dots(12-3)$$

جدول رقم (١٢-١): قيم الـ Q_{10} لبعض العمليات المتأثرة بدرجات الحرارة.

Q_{10}	العملية الفسيولوجية
١.٥ - ١	انتشار جزيئات الماء (فيزيائية)
١.٥ - ١	حركة الماء في غلاف البذرة (فيزيائية)
٢.٥ - ٢	تفاعلات التحلل المائي الانزيمي (حيوية)
٢.٥ - ٢	التنفس (حيوية)
٣ - ٢	التركيب الضوئي (حيوية)

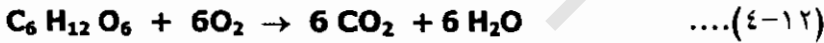
وقد درس معامل التنفس في كثير من الخلايا والأنسجة النباتية الحية.

مثال (١٢-٢)

ما هو معامل تنفس الأنسجة الغنية بسكر الكلوكوز او الكاربوهيدرات كحبوب الحنطة والشعير..... الخ.

الحل

عند اكسدة سكر الكلوكوز بالتنفس يحدث الآتي:



$$R. Q. = \frac{6 CO_2}{6 O_2} = 1$$

مثال (١٢-٣)

ما هو معامل تنفس الأنسجة الغنية بالدهون كبنور السمسم والكتان ؟

الحل

لنفرض ان احد الدهون هو الحامض الدهني ($C_{18} H_{34} O_2$ Oleic Acid) وعند تأكسده بالتنفس يحدث الآتي:



$$R. Q. = \frac{18 CO_2}{25.5 O_2} = 0.71$$

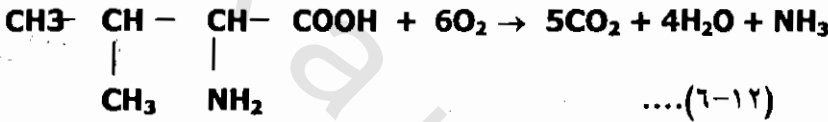
ويذكر ان المواد الدهنية تعتبر مختزلة وفقيرة في محتواها الاوكسجيني لذلك تتطلب الاوكسجين الكثير لأكسبتها مما يقلل من معامل تنفسها.

مثال (12-4)

ماهو معامل تنفس الانسجة الغنية بالبروتينات كبنور الفاصوليا واللوبياء... الخ.

الحل

لنفرض احد مكونات البروتين هو الحامض الاميني **Valine** وعند اكسدته بالتنفس يحدث الآتي:



$$R. Q. = \frac{5 CO_2}{6 O_2} = 0.8$$

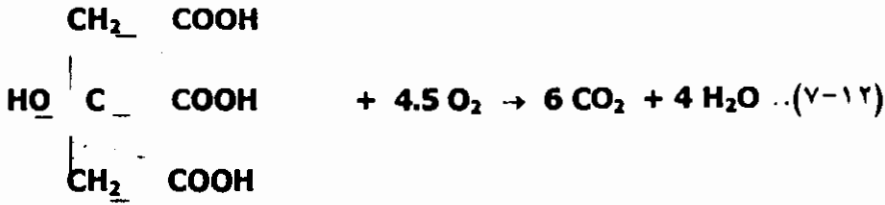
ويذكر ان البروتينات تعتبر مختزلة وفقيرة في محتواها الاكسجيني لذلك تتطلب الاوكسجين الكثير لأكسبتها مما يقلل معامل تنفسها.

مثال (12-5)

ماهو معامل تنفس الانسجة الغنية بالاحماض العضوية المؤكسدة مثل الحامض **Citric Acid** في ثمرة الطماطة.

الحل

عند اكسدة الحامض **Citric Acid** بالتنفس يحدث الآتي:



$$\text{R. Q.} = \frac{6\text{CO}_2}{4.5\text{O}_2} = 1.3$$

ومن الجدير ذكره ان الاحماض العضوية المؤكسدة مثل Citrate و Malate تعتبر غنية في محتواها الاوكسجيني لذلك يلاحظ ازدياد قيمة معامل تنفسها، كما ان الجدول (١-١٢) يوضح معامل تنفس بعض المواد الحيوية.

جدول رقم (٢-١٢) معامل التنفس لبعض المواد الحيوية

R. Q.	المادة الحيوية
اكتر من الواحد	١- الاحماض العضوية
واحد	٢- الكاربوهيدرات
٠.٨٠ - ٠.٩٩ و	٣- البروتينات
٠.٥٠ - ٠.٧٠ و	٤- الشحوم

اهمية معامل التنفس

يعطينا فكرة عن نوعية المواد الغذائية المخزونة في النسيج النباتي (البذور والثمار والدرنات والجذور والاوراق) فيما إذا كانت كاربوهيدرات او بروتينات او دهون او حوامض عضوية.

معامل النتح والاحتياج المائي للنبات (T. C.)

Transpiration Coefficient or Water Requirement by Plant

هو مقدار الماء باللتر او الغرام الذي يفقده النبات بالنتح لغرض بناء غرام واحد من المادة الجافة للنبات لأي ان:

$$T. C. = \frac{T}{D. W.} \quad \dots(٨-١٢)$$

حيث ان **T. C.** هو معامل النتح (وحدة مجردة).

وان **T** هو النتح الكلي خلال موسم حياة النبات بالغرام او سم^٢ او لتر.

وان **D. W.** هو الوزن الجاف للنبات في نهاية حياته بالغرام.

هذا وان الجدول للمرقم (٣-١٢) يوضح معامل النتح لبعض النباتات.

جدول رقم (٣-١٢): معامل النتح لبعض النباتات.

النبات	معامل النتح
الذرة الصفراء	٣٤٩
البنجر السكري	٤٤٣
الحنطة	٤٩١
الشعير	٥٢٧
البطاطا	٥٧٥
البرسيم	٦٩٨
الكتان	٧٨٣

اهمية معامل النتح

يفيد في دراسة احتياج النباتات للماء (المقننات المائية).

مثال (٦-١٢)

إذا كان النتح الكلي لنبات ما يعادل **300** كيلو غرام ماء وان وزن النبات الجاف هو كيلو غرام واحد. احسب معامل النتح.

$$T. C. = \frac{T}{D. W.}$$

$$T. C. = \frac{300}{1} = 300$$

النتح النسبي (Relative Transpiration)

هو نسبة وزن الماء المفقود بالنتح من سطح نباتي إلى وزن المتبخر من سطح مساوٍ له بالمساحة أي أن:

$$R. T. = \frac{W_p}{W_a} \quad \dots(12-9)$$

حيث أن **R. T** هو النتح النسبي (وحدة مجردة).

وإن **Wp** هو وزن الماء المنتوج من النبات/ الساعة/ **100** سم² مساحة ورقية.

وإن **Wa** هو وزن الماء المتبخر من السطح/ الساعة/ **100** سم² مساحة.

وإن فائدته هي مقارنة كمية الماء المفقود بوحدة الزمن من الجسم النبات الحي بسطح غير حي مساوٍ له في المساحة.

معامل النتح (Transpiration)

هي كمية الماء المفقود بالنتح من النبات بوحدة الزمن وبوحدة المساحة من الأوراق أو وحدة الوزن من الجسم النباتي. أي أن:

$$\text{Transpiration Rate} = \frac{T}{A \times H} \quad \dots(12-10)$$

حيث أن **T** هي كمية الماء الكلية المفقودة بالنتح من النبات بالغرام أو اللتر أو السم³.

وإن **A** هي المساحة الورقية أو الوزن الجاف الكلي للنبات سم² أو غم.

وإن **H** هو الزمن باليوم أو الاسبوع أو الساعة.

علاقة سرعة النتح بمعامل التوصيل الهيدروليكي للماء (للرطوبة) وجهد الماء في الورقة والتربة

لقد وجد أن جهد ماء الورقة يعادل الآتي:

$$\psi_{\text{leaf}} = \frac{S}{H} \quad \dots(12-13)$$

حيث ψ_{leaf} هو جهد ماء الورقة النباتية بالضغط أو البار. وإن **S** هي سرعة النتح في

النبات بوحدة لتر/ الساعة. وان **H** هو معامل التوصيل الهيدروليكي للماء **Hydraulic Conductivity Coefficient of Water** بوحدة لتر/ ساعة. ضغط جوي او لتر/ ساعة. بار.

مثال (٧-١٢)

ان سرعة النتح في نبات ماهي 1 لتر/ ساعة وان جهد ماء التربة المترى (الحبيبي) (ψ m) يعادل 0.5 atm -. والضغط الازموزي للمحلول التربة يعادل 1.5 atm فإذا كان معامل التوصيل الهيدروليكي للماء من الجذر حتى الورقة يعادل 2.0 liter/ atm. Hr احسب جهد الماء في الورقة سي تحصل عليه من التربة.

$$\psi \pi = -\pi = -1.5 \text{ atm}$$

$$\psi \text{ soil} = \psi m + \psi \pi$$

$$\psi \text{ soil} = -0.5 - 1.5 = -2 \text{ atm}$$

$$\psi \text{ leaf} = \frac{S}{H} = \frac{1 \text{ liter/ hr}}{0.2 \text{ liter/ hr. atm}}$$

$$\psi \text{ leaf} = 1 \frac{\text{liter}}{\text{hr}} \times \frac{\text{hr. atm}}{0.2 \text{ liter}} = 5 \text{ atm}$$

$$\psi \text{ leaf} = -5 \text{ atm}$$

$$\psi I \text{ Total} = \psi \text{ leaf} + \psi \text{ soil}$$

$$= -5 + (-2) = -7 \text{ atm}$$

معدل التمثيل الصافي **Mean Net Assimilation Rate**

وهو معدل الزيادة في الوزن الجاف للنبات في كل من وحدة الزمن ووحدة المساحة الورقية أي أن:

$$\overline{\text{NAR}} = \frac{W_i - W_{i-1}}{A_i - A_{i-1}} \times \frac{\ln A_i - \ln A_{i-1}}{T_i - T_{i-1}} \quad \dots (11-12)$$

حيث ان $\overline{\text{NAR}}$ هو معدل التمثيل الصافي للنبات بوحدة غم وزن جاف/ سم²/ اسبوع.

وان **W** هو وزن النبات الجاف بانغرام.

وان A هي المساحة الورقية للنبات بالسم².

وان T هو الوقت بالاسبوع او الشهر.

وان i هو رقم القياس.

ويذكر ان معدل التمثيل الصافي يعتبر مقياسا غير مباشر للتركيب الضوئي ولاجل قياسه يجب توفر مايلي:

١- العديد من النباتات المتماثلة بالعمر والنمو.

٢- اجراء مالا يقل عن قياسين في زمنين متعاقبين.

مثال (١٢-٨)

ان الوزن الجاف لنبات مافي الاسبوع الرابع هو 100 غم ومساحته الورقية 1000 سم² والوزن الجاف لنبات اخر من نفس الصنف في الاسبوع الخامس هو 180 غم ومساحته الورقية 2000 سم². احسب \overline{NAR} .

الحل

$$\overline{NAR} = \frac{W_i - W_{i-1}}{A_i - A_{i-1}} \times \frac{\ln A_i - \ln A_{i-1}}{T_i - T_{i-1}}$$

$$\overline{NAR} = \frac{180 - 100}{2000 - 1000} \times \frac{\ln 2000 - \ln 1000}{5 - 4}$$

$$\overline{NAR} = \frac{80}{1000} \times \frac{\ln 2000 - \ln 1000}{5 - 4}$$

$$\overline{NAR} = \frac{8}{100} \times 2.3 \log 2000 - 2.3 \log 1000$$

$$\overline{NAR} = \frac{8}{100} \times 2.3 (\log 2000 - \log 1000)$$

$$\overline{NAR} = \frac{8}{100} \times 2.3 (\log 2 \times 1000 - \log 1000)$$

$$\overline{\text{NAR}} = \frac{8}{100} \times 2.3 (\log 2 + \log 1000 - \log 1000)$$

$$\overline{\text{NAR}} = \frac{8}{10} \times 2.3 \times 0.3$$

$$\overline{\text{NAR}} = \mathbf{0.055 \text{ g / weak / cm}^2}$$

الأسئلة

(١٢-١) في إحدى التجارب انبتت البنور في 32 م° و 12 م° وقيست الـ Q_{10} لمعدل التنفس فكانت تساوي (2): فإذا كان معدل تحويل CO_2 في 12 م° هو 1000 ملغم CO_2 / الساعة/ غرام ومعدل استهلاك الاوكسجين في 32 م° هو 6000 ملغم O_2 / الساعة/ الغرام. احسب الـ R. Q.

(١٢-٢) نبات رقم (١) مساحته الورقية 2000 سم^٢ ومعامل نتحه 400 ونسبة الماء فيه 90 % ووزنه الطازج 10000 غم وعمره 100 يوم بينما للنبات رقم (2) مساحته الورقية 1800 سم^٢ ومعامل نتحه 200 ونسبة الماء فيه 90 % ووزنه الطازج 10000 غم وعمره 50 يوما. فأيهما ينتج بمعدل اسرع.

(١٢-٣) نبات ذو معامل نتح 400 ونسبة الماء في النبات 90 % وان وزن النبات الرطب 10000 غم وكان عمر النبات 100 يوم. احسب معدل النتح مقاسا بعدد غرامات الماء/ اليوم/ غم وزن جاف.

(١٢-٤) قيس معدل تنفس بعض البنور في 20 م° و 25 م° فكان 5000 ملغم اوكسجين/ الساعة/ غم وكذلك 7000 ملغم اوكسجين/ الساعة/ غم على التوالي. وبطريقة اخرى كان معدل تحرير CO_2 في 20 م° و 25 م° هو 5000 و 6000 ملغم CO_2 / الساعة/ غم. احسب الـ Q_{10} للقياس الاول واحسب الـ R. Q. لتنفس البنور في كل من درجتَي الحرارة.

(١٢-٥) قيس عملية التركيب الضوئي في درجة حرارة 20 م° و 25 م° وكانت الـ Q_{10} للعملية بـ (4). احسب نسبة معدل العملية في الدرجة الحرارية الواطئة إلى الدرجة الحرارية العالية.

(١٢-٦) اعطيت الـ Q_{10} لتنفس بنور بعض النباتات في درجة حرارة 27 م° و 32 م° بـ (2). احسب معدل تحرير CO_2 في درجة حرارة 32 م° علما بأن معدل تحرير CO_2 في درجة حرارة 27 م° هو 5000 ملغم CO_2 / الساعة/ غرام وزن طازج من النسيج.

(١٢-٧) في إحدى تجارب قيس معدل تنفس بنور إحدى النباتات في درجتَي الحرارة 30 م° و 10 م° وكانت قيمة Q_{10} تعادل (2) فإذا كان معدل استهلاك الاوكسجين في

درجة حرارة 10م° هو 3000 مايكرومول/ الساعة/ غم وزن طازج وان معدل تحرير CO₂ في درجة حرارة 30 م° هو 8000 مايكرومول/ الساعة/ غم وزن طازج. مانوعية المواد الغذائية المخزونة في البذور ؟

(٨-١٢) قمت بتقدير معامل التنفس R. Q. لبذور النباتات اثناء نضجها على النباتات فكانت 1.31 ثم قمت بتكرار القياس اثناء انبات البذور فوجدته 0.69.
أ- لماذا حدث هذا التغيير.

ب- ما طبيعة المواد الغذائية المخزونة في كلا الحالتين.

(٩-١٢) في احدى التجارب قيس معدل التركيب الضوئي لنبات ما في درجة حرارة 25 م° و 20 م° وذلك بقياس فعالية الانزيم Ribulose Diphosphate Carboxylase فكا معدل تثبيت CO₂ من قبل الانزيم يعادل 7000 micro mole CO₂/ hr/ micro mole Enzyme وكذلك 5000 micro mole CO₂/ hr/ micro mole Enzyme في درجتي الحرارة 25 و 20 على التوالي. احسب الـ Q₁₀ لعملية التركيب الضوئي.

(١٠-١٢) ماذا يستدل من معامل تنفس الحامض العضوي (C₄H₈O₂).

(١١-١٢) سكر نو R. Q. تساوي واحد واحتاج السكر إلى 12 مول من الاوكسجين لاكسدته التامة إلى CO₂ والماء. مانوعية هذا السكر.

(١٢-١٢) ان الوزن الجاف لنبات ما في الاسبوع الخامس هو 8.222 غم ومساحته الورقية هي 171.39 سم² والوزن الجاف لنبات اخر من نفس الصنف في الاسبوع السادس هو 27.755 غم ومساحته الورقية 513.407 سم². احسب الـ NAR.

(١٣-١٢) المساحة الورقية لنبات ما في الاسبوع الخامس من عمره هي 1000 سم² ووزنه الجاف 100 غم وان المساحة الورقية لنبات اخر من نفس الصنف في الاسبوع السادس هي 2000 سم². احسب الزيادة في الوزن علما بأن معدل التمثيل الصافي (NAR) هو 0.055 غم/ سم²/ اسبوع.

(١٤-١٢) نبات رقم (١) مساحته الورقية 2000 سم² ومعامل نتحه 400 ونسبة المساء فيه 90 % ووزنه الطازج 2000 غم وعمره 100 يوم بينما النبات رقم (2) مساحته الورقية 1500 سم² ومعامل 400 ونسبة الماء فيه 85 % ووربه الطازج 10000 غم وعمره 100 يوم. ايهما ينتج بمعدل أسرع.

(١٥-١٢) قيست عملية التنفس في درجة حرارة 10 م° و 30 م° وكانت Q₁₀ لعملية

تساوي (2) مانسبة معدل العملية في الدرجة الحرارية الدافئة إلى العالية.

(١٢-١٦) ان مجموع جهد الماء بين الورقة للنبات ما والتربة هو 5 atm - وان جهد ماء التربة هو 2 atm - وفي هذه التربة نبات ينتج بسرعة 1 لتر/ ساعة احسب معامل التوصيل الهيدروليكي للماء.

(١٢-١٧) ان مجموع جهد الماء بين الورقة والتربة هو (5 atm -) وان الجهد المتري لماء التربة هو (0.6 atm -) وكان تركيز محلول التربة هو $0.05M$ في درجة حرارة 20 م° فإذا كانت سرعة النتج للنبات المزروع في هذه التربة هو 1 liter/hr احسب معامل التوصيل الهيدروليكي للماء من التربة حتى الورقة. افرض ان α تعادل 2 .

(١٢-١٨) نبات نرة ارتفاعه 1.5 متر يفقد الماء بعملية النتج بسرعة 1 لتر/ ساعة قيس معامل التوصيل الرطوبي للنبات فوجد بانه يساوي 0.1 لتر/ ساعة/ بار. كان هذا النبات مزروع في تربة جهدها الجيبي (ψ_m) يساوي 20.3 بار. قيست درجة انجماد محلول التربة فوجد بانها تساوي 0.2 - م. ماهو الجهد المائي الذي يجب ان تكونه الاوراق العليا من النبات لكل تحصيل على الماء... بين ذلك بالحسابات اللازمة.

(١٢-١٩) نبات نرة مزروع في تربة جهدها المائي (ψ_{soil}) يساوي 2 - بار والجهد المائي لخلايا الاوراق 12 - بار، ماهي سرعة النتج المتوقعة للنبات تحت الظروف الطبيعية اذا كان معامل التوصيل الرطوبي الكلي (H_0) للنبات يساوي 0.1 لتر/ ساعة/ بار.

(١٢-٢٠) نبات نرة ارتفاعه 2 متر يفقد الماء بسرعة 5 لتر/ ساعة. قيس معامل التوصيل الرطوبي للنبات فوجد بانه يساوي 0.1 لتر/ بار/ ساعة. كان النبات مزروع في تربة رملية جهدها الجيبي (ψ_m) يساوي 1 - بار وقد اضيفت إلى التربة محلول ملح الطعام تركيزه 0.2 مول في 20 م°. ماهو الجهد الذي يجب ان تكون الاوراق العليا لكي تحصل على الماء وتكون خلاياها منتفخة بضغط مقداره 1 بار.

(١٢-٢١) في لحدى التجارب قيست لـ Q_{10} لأكسدة الحامض العضوي $C_4H_4O_5$ في درجتى الحرارة 10 م° و 20 م° فكانت تساوي (4). فإذا كان معدل استهلاك الاوكسجين في درجة حرارة T_2 هو 2500 مايكرومول/ الساعة/ الغرام.

ومعدل تحرير CO_2 في درجة حرارة 20 م° هو 4060 مايكرومول/ الساعة/ الغرام. احسب درجة الحرارة العالية T_2 .

قائمة المصطلحات

Subject List

Absorption Coefficient	معامل الامتصاص
Activation energy	طاقة التنشيط
Active Sites	المواقع الفعالة
Active Transport	النقل النشط
Anion	الايون السالب
Anode	القطب الموجب
Background	الخلفية
Biological Transport	النقل البيولوجي
Buffer Capacity	سعة المحلول المنظم
Buffer Solution	المحلول المنظم
Cation	الايون الموجب
Cathode	القطب السالب
Competitive Inhibitor	المثبط التنافسي
Complex	المركب الوسيط المعقد
Coupled Reactions	التفاعلات المقترنة
Curie	وحدة النشاط الاشعاعي
Dialysis	الانتشار الغشائي للذائبات
Diffraction	الانتشار الضوئي

Diffusion Pressure Deficit	نقص الضغط الانتشاري
Dissociation constant	ثابت التحلل
Donnan equilibrium	لتزان دونان
Electrical Conductivity	التوصيل الكهربائي
Ethalpy	الحرارة الداخلية
Entropy	العشوائية
Enzyme activity	فعالية الانزيم
Enzyme unit	الوحدة الانزيمية
Free energy	الطاقة الحرة
Free space	الفراغ الحر
Freezing point Depression	انخفاض نقطة الانجماد
Hypertonic solution	المحلول زائد الازموزية
Hypotonic solution	المحلول ناقص الازموزية
Ideal gas	الغاز المثالي
Inner space	الفراغ الداخلي
Interference	التداخل
Ionic Strength	القوة الايونية
Ionization	التأين
Isoelectric point	نقطة التعادل الكهربائي
Isotonic Solution	المحلول سوى الازموزية

Isotones	النظائر المشعة
Light energy	الطاقة الضوئية
Macromolecules	الجزئيات العملاقة
Molar Rotation	الدوران الجزيئي
Mole Fraction	الكسر المولي
Molecular activity	النشاط الجزيئي
Net assimilation Rate	معدل التمثيل الصافي
Non Competitive inhibitor	المنشط غير التنافسي
Observed Rotation	الدوران الملحوظ
Opposed Reactions	التفاعلات المتعكسة
Optical Density	الكثافة الضوئية
Order kinetics Reaction	رتبة ديناميكية التفاعلات
Osmosis	التنافذ
Osmotic pressure	الضغط الأزموزي
Outer Space	الفراغ الخارجي
Passive Transport	النقل الحر
pH	الرقم الهيدروجيني
Photon	مقدار من الطاقة الضوئية
Photoexcitation	التهيج الضوئي
Physical Transport	النقل الفيزيائي

Plasmolysis	الانقباض (البزومة)
Polarization	الاستقطاب
Product	ناتج التفاعل
Quantum	مقدار من الطاقة الضوئية
Quenching	الاطفاء (الانطفاء)
Radiant energy	الطاقة الاشعاعية
Redox potential	الطاقة الاختزالية
Reflection	الانعكاس
Refraction	الانكسار
Respiratory Quotient (R. Q.)	معامل التنفس
Sedimentation equilibrium	توازن الترسيب
Sedimentation velocity	سرعة الترسيب
Self Absorption	الامتصاص الذاتي
Semipermeable membrane	الغشاء نصف الناضح
Sequential Reactions	التفاعلات التعاقبية
Simultaneous Reactions	التفاعلات المتزامنة
Specific activity	النشاط النوعي
Specific Rotation	الدوران النوعي
Spectrophotometer	المطياف
Substrate	المادة المتفاعلة

Temperature coefficient

المعامل الحراري

Transmission

الاختراق

Transpiration coefficient

معامل النتح

Transpiration Rate

معدل النتح

Turgor pressure

الضغط الانتفاخي

Vapour pressure

الضغط البخاري

Water potential

جهد الماء

-
- Albers, R. S. 1967. Biochemical Aspects of Active Transport. Ann. Rev. Biochem. 36: 7.7.
- Andrews, D. H. 1970. Introductory Physical Chemistry. McGraw – Hill Co. New York.
- Arditti, J. and D. Dunn. 1969. Experimental Plant Physiology. Holt, Rinehart and Winston Co. London.
- Barrow, G. M. 1974. Physical Chemistry for the Life Science. McGraw – Hill Co. New York.
- Bidwell, R. G. S. 1974. Plant Physiology. Macmillan Co. New York.
- Bonner, J. and A. W. Galston. 1952 Principles of Plant Physiology. Freeman Co. San Francisco. California.
- Castellan, G. W. 1971. Physical Chemistry. Addison Wesley Co. Reading Mass. U. S. A.
- Cohen, G. N. 1968. Regulation of Cell Metabolism. Holt, Rinehart and Winston. New York.
- Conn, E. E. and P. K. Stumpf. 1967. Outline of Biochemistry. Wiley Co. New York.
- Conn, E. E. P. K. Stumpf, G. Bruening and R. H. Dot. 1987. Outline of Biochemistry Wiley Co. New York.
- Costes, J. H. 1970. Physical Principles and Techniques of Protein Chemistry. Academic Press. New York.
- Curtis, O. F. and D. G. Clark. 1950. an Introduction to Plant Physiology. McGraw – Hill Co. New York.
- Devlin, R. M. 1975. Plant Physiology. 3rd ed. Van Nostrand Reinhold Co. New York.

-
- Fitter, A. H. and R. K. M. Hay. 1981. Environmental Physiology of Plants, Academic Press. New York.
- Giese, A. C. 1962. Cell Physiology. Saunders Co. London.
- Greulach, V. A. 1973. Plant Function and Structure. Macmillan Co. New York.
- King, F. L. 1964. How Chemical Reactions Occur. Benjamin Co. New York.
- Klotz, I. 1964. Introduction to Chemical Thermodynamics. Benjamin. Co. New York.
- Landsberg, J. J. and C. V. Cutting. 1977. Environmental Effects on Crop Physiology. Academic Press. New York.
- Levitt, J. 1974. Introduction to Plant Physiology. Mosby Co. Sant Louis.
- Meyer' B. S. and D. B. Anderson. 1952. Plant Physiology. Van Nostrand Co. New York.
- Milthorpe. F. L. and J. Moorby. 1979. An Introduction to Crop Physiology. Cambridge University Press. London.
- Morris, J. G. 1974. A Biologist's Physical Chemistry. Arnold Co.
- Murray, R. K., D. K. Granner, P. A. Mayes and V. W. Rodwell. 1996. Harper's Biochemistry Prentice – Hall international Co. U. S. A.