

IChO 1972

المسائل النظرية والحلول · موسكو، الاتحاد السوفيتي · 6 مسائل نظرية مع حلول كاملة

eulersolve.org/icho/1972/

المسألة 1: خليط من عنصرين صلبين

عولج خليط من عنصرين صلبين كتلته 1.52 g بفائض من حمض الهيدروكلوريك. وانطلق خلال هذه العملية غاز حجمه 0.896 dm^3 . وبقيت مادة متبقية كتلتها 0.56 g لم تذب في فائض الحمض.

في تجربة أخرى، تُركت كتلة مقدارها 1.52 g من الخليط نفسه لتتفاعل مع فائض من محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 10 %. وفي هذه الحالة، انطلق أيضاً غاز حجمه 0.896 dm^3 ، لكن بقيت مادة غير ذائبة كتلتها 0.96 g.

في التجربة الثالثة، سُخنت كتلة مقدارها 1.52 g من الخليط الأصلي إلى درجة حرارة مرتفعة بمعزل عن الهواء. وبهذه الطريقة تكون مركب ذاب كلياً في حمض الهيدروكلوريك، وانطلق غاز مجهول حجمه 0.448 dm^3 . أُدخل كل الغاز الناتج في وعاء مغلق سعته لتر واحد ومملوء بالأكسجين. وبعد تفاعل الغاز المجهول مع الأكسجين، انخفض الضغط في الوعاء إلى نحو عُشر قيمته ($T = \text{const}$).

المطلوب:

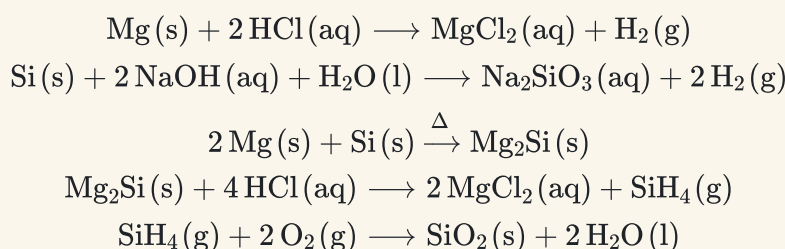
1.1 اكتب المعادلات الكيميائية للتفاعلات السابقة وأثبت صحتها بالحسابات.

عند حل المسألة، اعتبر أن أحجام الغازات قيس في الظروف القياسية لدرجة الحرارة والضغط (STP)، وقرب الكتل الذرية النسبية إلى أعداد صحيحة.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 1.1 يحتوي الخليط على 0.96 g من المغنيسيوم و0.56 g من السيليكون. ينطلق في التجربتين الأوليين الهيدروجين، H_2 ، وينتج عن التسخين سيليسيد المغنيسيوم، Mg_2Si ، الذي يُطلق السيلان، SiH_4 ، عند معالجته بحمض الهيدروكلوريك. والتفاعلات هي:



أحجام الغازات المحسوبة هي على الترتيب 0.896 و0.896 و0.448 dm^3 . وبالنسبة إلى ضغط الأكسجين الأصلي، يبلغ الضغط النهائي نحو $0.104p_0$ ، أي انخفاض بمعامل 9.6، مع إهمال بخار الماء.

الحل

1.1

نستخدم الحجم المولي للغاز في الظروف القياسية لدرجة الحرارة والضغط

$$V_m = 22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

والكتلتين الذريتين المقربتين إلى عددين صحيحين $A_r(\text{Si}) = 28$ و $A_r(\text{Mg}) = 24$.

تحديد العنصرين.

تنتج كل من التجربتين الأوليين

$$n(\text{H}_2) = \frac{0.896}{22.4} = 0.0400 \text{ mol.}$$

الكتلتان الذائبتان في الحمض والقلوي هما

$$m_{\text{الحمض}} = 1.52 - 0.56 = 0.96 \text{ g}, \quad m_{\text{القلوي}} = 1.52 - 0.96 = 0.56 \text{ g.}$$

يتطلب تكوين مول واحد من الهيدروجين مولين من الإلكترونات. ومن ثم، إذا فقد عنصر ما z إلكترونًا لكل ذرة، فإن كتلته المولية M تحقق العلاقة

$$\frac{M}{z} = \frac{m}{2n(\text{H}_2)}.$$

بالنسبة إلى المكون المتفاعل مع الحمض،

$$\frac{M}{z} = \frac{0.96}{2(0.0400)} = 12 \text{ g mol}^{-1}.$$

يحقق المغنيسيوم، الذي يتأكسد من حالة الأكسدة 0 إلى +2، هذه العلاقة:

$$\frac{24}{2} = 12.$$

وهو يتفاعل مع حمض الهيدروكلوريك ليكون كلوريد المغنيسيوم والهيدروجين. والحجم المحسوب هو

$$V_{\text{الحمض}}(\text{H}_2) = \frac{0.96 \text{ g}}{24 \text{ g mol}^{-1}} \times 22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} = 0.896 \text{ dm}^3.$$

بالنسبة إلى المكون المتفاعل مع القلوي،

$$\frac{M}{z} = \frac{0.56}{2(0.0400)} = 7.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

يحقق السيليكون، الذي يتأكسد من 0 إلى +4 في السيليكات، العلاقة

$$\frac{28}{4} = 7.$$

يقاوم السيليكون حمض الهيدروكلوريك، لكنه يتفاعل مع محلول هيدروكسيد الصوديوم المائي، منتجًا سيليكات ذائبة ومولين من الهيدروجين لكل مول من السيليكون:

$$V_{\text{القلوي}}(\text{H}_2) = 2 \frac{0.56 \text{ g}}{28 \text{ g mol}^{-1}} \times 22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} = 0.896 \text{ dm}^3.$$

لا يتأثر المغنيسيوم تأثرًا ملحوظًا في الظروف القلوية المذكورة. وعليه، تكون المادتان المتبقيتان هما 0.56 g من السيليكون بعد المعالجة بالحمض و 0.96 g من المغنيسيوم بعد المعالجة بالقلوي، كما هو مطلوب.

تكوين المركب ومعالجته بالحمض.

كمية مادة العنصرين هما

$$n(\text{Mg}) = \frac{0.96}{24} = 0.040 \text{ mol}, \quad n(\text{Si}) = \frac{0.56}{28} = 0.020 \text{ mol}.$$

وتبلغ نسبتهما المولية 2 : 1 تمامًا، وهي توافق سيليسيد المغنيسيوم، Mg_2Si . ولذلك يُستهلك كلا العنصرين كليًا عند التسخين.

كمية مادة الناتج وكتلته هما

$$n(\text{Mg}_2\text{Si}) = 0.020 \text{ mol}, \\ m(\text{Mg}_2\text{Si}) = 0.020(2 \times 24 + 28) = 1.52 \text{ g}.$$

تحول المعالجة بحمض الهيدروكلوريك المغنيسيوم إلى كلوريد المغنيسيوم الذائب، والسيليكون إلى السيلان. ويعطي مول واحد من سيليسيد المغنيسيوم مولاً واحداً من السيلان، ومن ثم

$$n(\text{SiH}_4) = 0.020 \text{ mol},$$

$$V(\text{SiH}_4) = 0.020 \times 22.4 = 0.448 \text{ dm}^3.$$

وهذا يطابق حجم الغاز الثالث ويفسر عدم بقاء مادة صلبة.

التفاعل مع الأكسجين وانخفاض الضغط.

يحترق السيلان ليعطي ثاني أكسيد السيليكون الصلب والماء. وعند تكاثف الماء، يخرج كلا الناتجين من الطور الغازي. باعتبار أن كمية الأكسجين الموجودة في البداية تشغل حجماً مقداره 1.00 dm^3 في الظروف القياسية لدرجة الحرارة والضغط،

$$n_0(\text{O}_2) = \frac{1.00}{22.4} = 0.04464 \text{ mol}.$$

يستهلك الاحتراق

$$n_{\text{المستهلك}}(\text{O}_2) = 2n(\text{SiH}_4) = 0.0400 \text{ mol}.$$

ومن ثم تكون كمية الأكسجين المتبقية

$$n_f(\text{O}_2) = 0.04464 - 0.0400 = 0.00464 \text{ mol}.$$

عند ثبات درجة الحرارة وحجم الوعاء، يتناسب الضغط طردياً مع كمية مادة الغاز:

$$\frac{p_f}{p_0} = \frac{n_f(\text{O}_2)}{n_0(\text{O}_2)} = \frac{1.00 - 2(0.448)}{1.00} = 0.104.$$

وبالتالي

$$\frac{p_0}{p_f} = \frac{1}{0.104} \approx 9.6,$$

وهو ما يتفق مع انخفاض الضغط إلى نحو عُشر قيمته.

التمثيلات الجزيئية والأيونية المستخدمة في التفاعلات هي:

المادة	SMILES
الهيدروجين، H_2	[H][H]
كلوريد الهيدروجين، HCl ، مذاباً ليعطي حمض الهيدروكلوريك	Cl: التمثيل الشكلي في حالة التفكك: [H] . [-Cl]
هيدروكسيد الصوديوم، NaOH	[Na] . [-OH]
كلوريد المغنيسيوم، MgCl_2	[Mg+2] . [-Cl] . [-Cl]
ميتاسيليكاك الصوديوم، Na_2SiO_3 ، تمثيل شكلي	[Na] . [+Na] . [-O] [Si] (=O) [-O]
السيلان، SiH_4	[SiH4]
الأكسجين، O_2	O=O
الماء، H_2O	O

للسيلان بنية هندسية رباعية السطوح حول السيليكون. وتُعد معادلة الميتاسيليكاك وصيغة SMILES تمثيلين اصطلاحيين على مستوى التركيب؛ إذ يتضمن توزع أنواع السيليكاك في المحلول المائي الإماهة واتزانات الحمض-القاعدة. وسيليسيد المغنيسيوم وثاني أكسيد السيليكون (السيليكا) مادتان صلبتان ذواتا بنيتين ممتدتين، ولذلك لا يمتلك أي منهما صيغة SMILES جزيئية وحيدة؛ وتحتوي السيليكا على شبكة من رباعيات سطوح السيليكون-الأكسجين المترابطة.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 2: خليط من الحديد وأكاسيد الحديد

سُخِّنَ خليط من الحديد الفلزي وأكسيد الحديد (II) وأكسيد الحديد (III) المحضرين حديثاً في وعاء مغلق في جو من الهيدروجين. عند تفاعل كمية مقدارها 4.72 g من الخليط، ينتج 3.92 g من الحديد و 0.90 g من الماء.

عندما تُركت الكمية نفسها من الخليط لتتفاعل مع فائض من محلول كبريتات النحاس (II)، تم الحصول على 4.96 g من خليط صلب.

المطلوب:

2.1 احسب كمية حمض الهيدروكلوريك بتركيز 7.3 % ($\rho = 1.03 \text{ g cm}^{-3}$) اللازمة لإذابة 4.72 g من الخليط الابتدائي إذابةً تامة.

2.2 ما حجم الغاز المنطلق عند درجة الحرارة والضغط القياسيين (STP)؟

الكتل الذرية النسبية:

$$A_r(\text{O}) = 16; \quad A_r(\text{S}) = 32; \quad A_r(\text{Cl}) = 35.5; \quad A_r(\text{Fe}) = 56; \quad A_r(\text{Cu}) = 64$$

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 2.1: 70 g من محلول حمض الهيدروكلوريك بتركيز 7.3 %، وهو ما يعادل تقريباً 68 cm^3 .
- 2.2: الهيدروجين، H_2 ، بترميز [H][H] SMILES: 0.448 dm^3 عند درجة الحرارة والضغط القياسيين (STP)، أو ما يقارب 0.45 L.

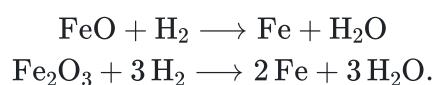
الحل

2.1. تركيب الخليط وكمية الحمض اللازمة

لتكن كميات المادة الابتدائية للحديد الفلزي وأكسيد الحديد (II) FeO وأكسيد الحديد (III) Fe_2O_3 هي x, y, z mol، على الترتيب.

يمكن تمثيل تركيب الأكسيدين باستخدام ترميز SMILES الأيونيين $[\text{O}-2] \cdot [\text{Fe}+2]$ و $[\text{O}-2] \cdot [\text{Fe}+3]$ و $[\text{O}-2] \cdot [\text{Fe}+3]$. وهما يمثلان النسب الصورية للأيونات، لا البنى البلورية للأكسيدين.

يختزل الهيدروجين كلا الأكسيدين إلى الحديد، مع إنتاج الماء، H_2O ، بترميز O SMILES:



وعليه، فإن كمية المادة الكلية لذرات الحديد هي

$$x + y + 2z = \frac{3.92}{56} = 0.0700 \text{ mol}.$$

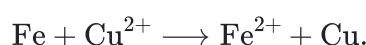
تعطي كمية الماء الناتجة كمية المادة الابتدائية لذرات الأكسجين:

$$y + 3z = \frac{0.90}{18} = 0.0500 \text{ mol}.$$

وهذا يتفق مع الكتلة التي فقدتها المادة الصلبة:

$$4.72 - 3.92 = 0.80 \text{ g} = 0.0500 \text{ mol} \times 16 \text{ g mol}^{-1}.$$

في تجربة كبريتات النحاس (II)، يذوب الحديد الفلزي بينما تترسب كمية مكافئة له مولياً من النحاس. والمعادلة الأيونية الصافية هي



هنا، أيون النحاس (II) هو Cu^{2+} ، بترميز [Cu+2] SMILES، وأيون الحديد (II) هو Fe^{2+} ، بترميز [Fe+2] SMILES. مع بقاء الأكسجين في المتبقي الصلب، يزيد كل مول من الحديد الفلزي يُستبدل بالنحاس كتلة هذا المتبقي بمقدار $64 - 56 = 8 \text{ g}$. ومن ثم

$$x = \frac{4.96 - 4.72}{64 - 56} = 0.0300 \text{ mol.}$$

وبالتالي،

$$y + 2z = 0.0700 - 0.0300 = 0.0400, \quad y + 3z = 0.0500,$$

مما يعطي

$$\boxed{x = 0.0300, \quad y = 0.0200, \quad z = 0.0100 \text{ mol.}}$$

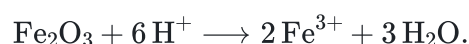
والكتل المقابلة هي

$$m(\text{Fe}) = 1.68 \text{ g}, \quad m(\text{FeO}) = 1.44 \text{ g}, \quad m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1.60 \text{ g},$$

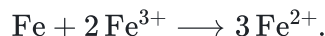
ومجموعها 4.72 g .

حمض الهيدروكلوريك هو محلول مائي لكلوريد الهيدروجين، HCl ، بترميز c1 SMILES. وهو يزود المحلول بأيونات الهيدروجين، H^+ ، بترميز [H+] SMILES، وأيونات الكلوريد، Cl^- ، بترميز [Cl-] SMILES. تكون أيونات الهيدروجين مميّهة في المحلول؛ وتستخدم المعادلات الآتية الترميز التقليدي للمعادلات الأيونية الصافية.

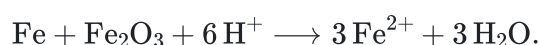
يذوب الأكسيدان وفقاً للمعادلتين



أيون الحديد (III)، Fe^{3+} ، له ترميز [Fe+3] SMILES. والنقطة الحاسمة هي أنه يتفاعل مع الحديد الفلزي:



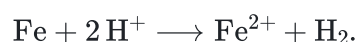
وهكذا، فإن 0.0100 mol من Fe_2O_3 تنتج 0.0200 mol من الحديد (III)، مستهلكةً 0.0100 mol من الحديد الفلزي دون تصاعد الهيدروجين. والتفاعل المحصل هو



أما الفلز المتبقي،

$$0.0300 - 0.0100 = 0.0200 \text{ mol},$$

فيتفاعل مع الحمض:



لذلك، فإن كمية حمض الهيدروكلوريك الكلية اللازمة هي

$$\begin{aligned} n(\text{HCl}) &= 2n(\text{FeO}) + 6n(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 2n(\text{Fe المتبقي من}) \\ &= 2(0.0200) + 6(0.0100) + 2(0.0200) \\ &= 0.140 \text{ mol.} \end{aligned}$$

باستخدام $M(\text{HCl}) = 36.5 \text{ g mol}^{-1}$ ،

$$m(\text{HCl}) = 0.140 \times 36.5 = 5.11 \text{ g}.$$

لمحلول تركيزه 7.3 % كتلياً،

$$m_{\text{المحلول}} = \frac{5.11}{0.073} = 70.0 \text{ g},$$

ومن ثم

$$V_{\text{المحلول}} = \frac{70.0}{1.03} = 67.96 \text{ cm}^3 \approx 68 \text{ cm}^3.$$

2.2. حجم الغاز المنطلق

الغاز هو الهيدروجين. ولا يسهم في إنتاجه إلا الفلز المتبقي بعد اختزال الحديد (III):

$$n(\text{H}_2) = 0.0300 - 0.0100 = 0.0200 \text{ mol}.$$

باستخدام الحجم المولي التقليدي عند درجة الحرارة والضغط القياسيين (STP)، وهو $22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ،

$$V(\text{H}_2) = 0.0200 \times 22.4 = 0.448 \text{ dm}^3 = 448 \text{ cm}^3.$$

للتحقق، يكون تفاعل الإذابة الإجمالي وفقاً للنسب المحددة كما يأتي



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

المسألة 3: التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم باستخدام أقطاب نحاسية

أُجري التحليل الكهربائي لحجم قدره 200 cm^3 من محلول كلوريد الصوديوم بعبارة 2 ($\rho = 1.10 \text{ g cm}^{-3}$) مع التحريك المستمر في خلية تحليل كهربائي ذات أقطاب نحاسية. أُوقف التحليل الكهربائي عندما تحرر عند المهبط 22.4 dm^3 من غاز (عند درجة الحرارة والضغط القياسيين).

المطلوب:

3.1 احسب النسبة المئوية الكتلية لـ NaCl في المحلول بعد التحليل الكهربائي.

الكتل الذرية النسبية:

$$A_r(\text{H}) = 1; \quad A_r(\text{O}) = 16; \quad A_r(\text{Na}) = 23; \quad A_r(\text{Cl}) = 35.5; \quad A_r(\text{Cu}) = 64.$$

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 3.1 كتلياً $12.7\% \text{ NaCl}$ في المحلول السائل المتبقي، وفق نموذج هيدروكسيد النحاس (II) الموصوف أدناه.

الحل

3.1

يوفر كلوريد الصوديوم، NaCl (تمثيله الأيوني بصيغة SMILES هو $[\text{Na}^+].[\text{Cl}^-]$)، مكافئاً واحداً لكل مول، لذا فإن تركيزه الابتدائي هو 2 mol dm^{-3} . ومن ثم،

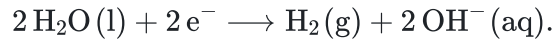
$$n_0(\text{NaCl}) = 2 \text{ mol dm}^{-3} \times 0.200 \text{ dm}^3 = 0.400 \text{ mol},$$

$$m_0(\text{NaCl}) = 0.400(23 + 35.5) = 23.4 \text{ g}.$$

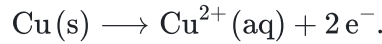
كتلة المحلول الابتدائية هي

$$m_0(\text{المحلول}) = \rho V = 1.10 \text{ g cm}^{-3} \times 200 \text{ cm}^3 = 220 \text{ g}.$$

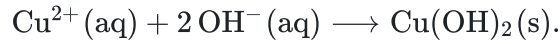
الغاز المتصاعد عند المهبط هو الهيدروجين، H_2 ، $[\text{H}][\text{H}]$. في المحلول المائي، يُختزل الماء، H_2O ، بدلاً من أيونات الصوديوم، Na^+ ، $[\text{Na}^+]$. وينتج عن ذلك أيونات الهيدروكسيد، OH^- ، $[\text{OH}^-]$.



القطب النحاسي مصعد نشط. وفي المعالجة التقليدية القائمة على النحاس(II)، يذوب النحاس على هيئة أيونات النحاس(II)، Cu^{2+} ،
: [Cu+2]

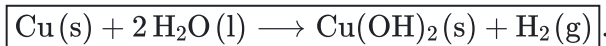


يجمع التحريك بين أيونات النحاس(II) وأيونات الهيدروكسيد، فيترسب هيدروكسيد النحاس(II)، $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ، [Cu+2] . [-OH] .
: [-OH]



تشير تمثيلات SMILES الأيونية ذات الأجزاء المنفصلة إلى التركيب والشحنات؛ ولا تمثل شبكة بلورية.

بجمع هذه التفاعلات نحصل على



أيونات الصوديوم وأيونات الكلوريد، Cl^- ، [-Cl]، أيونات متفرجة، لذا تبقى كتلة كلوريد الصوديوم المذاب 23.4 g.
باستخدام الحجم المولي للغاز عند درجة الحرارة والضغط القياسيين،

$$n(\text{H}_2) = \frac{22.4 \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 1.00 \text{ mol}.$$

إذاً يستهلك التفاعل الصافي 2.00 mol من الماء:

$$m(\text{الماء المستهلك}) = 2.00 \times 18.0 = 36.0 \text{ g}.$$

وعليه، فإن الكتلة النهائية لـ المحلول السائل، باستثناء الراسب، هي

$$m_f(\text{المحلول}) = 220 - 36.0 = 184 \text{ g}.$$

وبصورة مكافئة، تشمل موازنة الكتلة 64 g من النحاس تدخل من المصعد، و 98 g من الهيدروكسيد تترسب، و 2 g من الهيدروجين تتصاعد:

$$m_f(\text{المحلول}) = 220 + 64 - 98 - 2 = 184 \text{ g}.$$

ومن ثم،

$$\boxed{w(\text{NaCl}) = \frac{23.4}{184} \times 100\% = 12.7\%}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 4: حرارة التعادل ودرجة الحرارة النهائية للمحاليل الممزوجة

مُزج 50 g من محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 4 % مع 50 g من محلول حمض الهيدروكلوريك بتركيز 1.825 % في وعاء معزول حرارياً عند درجة حرارة 20 °C. فارتفعت درجة حرارة المحلول الناتج بهذه الطريقة إلى 23.4 °C. ثم أُضيف إلى المحلول السابق 70 g من محلول حمض الكبريتيك بتركيز 3.5 % عند درجة حرارة 20 °C.

المطلوب:

4.1 احسب درجة الحرارة النهائية للمحلول الناتج.

4.2 حدّد كتلة الراسب الجاف المتبقي بعد تبخير المحلول.

عند إجراء الحسابات للمطلوب الأول، استخدم قيمة السعة الحرارية $c = 4.19 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

الكتل الذرية النسبية:

$$A_r(\text{H}) = 1; \quad A_r(\text{O}) = 16; \quad A_r(\text{Na}) = 23; \quad A_r(\text{S}) = 32; \quad A_r(\text{Cl}) = 35.5.$$

الإجابات

- 4.1: $T_f = 24.0^\circ\text{C}$.
 • 4.2: $m_{\text{dry}} = 3.55\text{ g}$ من كبريتات الصوديوم اللامائية، Na_2SO_4 ، وتمثيلها بصيغة SMILES هو $[\text{+Na}] \cdot [\text{+Na}] \cdot \text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}][\text{O-}]$ ، بافتراض طرد كلوريد الهيدروجين بالكامل أثناء التبخير والتجفيف.

الحل

4.1

المتفاعلات الابتدائيات هما هيدروكسيد الصوديوم، NaOH ، وتمثيله بصيغة SMILES هو $[\text{+Na}] \cdot [\text{OH-}]$ ، وحمض الهيدروكلوريك، وهو محلول مائي لكلوريد الهيدروجين، HCl ، وتمثيله بصيغة SMILES هو Cl .
 كميتا مادتهما هما

$$n(\text{NaOH}) = \frac{(50\text{ g})(0.04)}{40\text{ g mol}^{-1}} = 0.0500\text{ mol},$$

$$n(\text{HCl}) = \frac{(50\text{ g})(0.01825)}{36.5\text{ g mol}^{-1}} = 0.0250\text{ mol}.$$

ينتج عن التعادل كلوريد الصوديوم، NaCl ، وتمثيله بصيغة SMILES هو $[\text{+Na}] \cdot [\text{Cl-}]$ ، والماء، H_2O ، وتمثيله بصيغة SMILES هو O :



حمض الهيدروكلوريك هو المتفاعل المحدد. لذا يتكون 0.0250 mol من الماء، وتتبقى الكمية نفسها من هيدروكسيد الصوديوم:

$$n_{\text{remaining}}(\text{NaOH}) = 0.0500 - 0.0250 = 0.0250\text{ mol}.$$

الحرارة المنطلقة في هذا التفاعل الأول هي

$$Q_1 = mc\Delta T = (100\text{ g})(4.19\text{ J g}^{-1}\text{ K}^{-1})(3.4\text{ K}) = 1424.6\text{ J}.$$

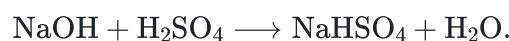
وعليه، فإن إنتالبي التعادل المولي المستنتج من التجربة هو

$$\Delta_{\text{neut}}H = -\frac{1424.6\text{ J}}{0.0250\text{ mol}} \approx -57.0\text{ kJ mol}^{-1}.$$

كمية مادة حمض الكبريتيك المضاف، H_2SO_4 ، الذي تمثيله بصيغة SMILES هو $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$ ، هي

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{(70\text{ g})(0.035)}{98\text{ g mol}^{-1}} = 0.0250\text{ mol}.$$

يتفاعل هذا الحمض مع هيدروكسيد الصوديوم المتبقى بنسبة مولية 1 : 1. والملح الناتج صوريًا هو هيدروجين كبريتات الصوديوم، NaHSO_4 ، وتمثيله بصيغة SMILES هو $[\text{+Na}] \cdot \text{S}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}[\text{O-}]$:



تتكون كمية إضافية من الماء مقدارها 0.0250 mol . وباستخدام حرارة التعادل المولية نفسها وإهمال تأثيرات التخفيف،

$$Q_2 = Q_1 = 1424.6\text{ J}.$$

يجب أن يشمل ميزان الحرارة النهائي تسخين محلول الحمض المضاف بدءًا من 20°C :

$$(100\text{ g})c(T_f - 23.4^\circ\text{C}) + (70\text{ g})c(T_f - 20.0^\circ\text{C}) = Q_2.$$

وبصورة مكافئة، كانت درجة الحرارة الابتدائية للمحاليل الثلاثة الأصلية جميعها 20°C ، لذا

$$(170 \text{ g})c(T_f - 20.0^\circ\text{C}) = Q_1 + Q_2.$$

ومن ثم،

$$T_f - 20.0^\circ\text{C} = \frac{2849.2 \text{ J}}{(170 \text{ g})(4.19 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1})} = 4.0 \text{ K},$$

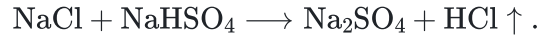
$$\boxed{T_f = 24.0^\circ\text{C}}.$$

4.2

بعد المزج، تكون كميتا مادة الملحيتين الصورتين

$$n(\text{NaCl}) = 0.0250 \text{ mol}, \quad n(\text{NaHSO}_4) = 0.0250 \text{ mol}.$$

أثناء التبخير والتسخين بدرجة كافية من الاكتمال، يمكن طرد كلوريد الهيدروجين المتطاير وفقاً للمعادلة



يوجد المحان بالنسبة المطلوبة تماماً. ولذلك، فإن إزالة كلوريد الهيدروجين بالكامل تُبقي

$$n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0.0250 \text{ mol}.$$

باستخدام الكتل الذرية المعطاة،

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 2(23) + 32 + 4(16) = 142 \text{ g mol}^{-1},$$

وبالتالي

$$\boxed{m_{\text{dry}} = (0.0250 \text{ mol})(142 \text{ g mol}^{-1}) = 3.55 \text{ g}}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 5: هيدروكربون يعطي ناتج برومودة واحداً

نتج مركب واحد فقط من تفاعل البروم مع هيدروكربون مجهول. وكانت كثافته تساوي 5,207 أمثال كثافة الهواء.

المطلوب:

5.1 حدد الصيغة البنائية للهيدروكربون المجهول.

$$A_r(\text{H}) = 1; \quad A_r(\text{C}) = 12; \quad A_r(\text{Br}) = 80.$$

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 5.1 الهيدروكربون هو 2,2-ثنائي ميثيل بروبان (نيوبنتان)، $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ ، وترميز SMILES: $\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{C}$. ترتبط ذرة الكربون المركزية فيه بأربع مجموعات ميثيل.

الحل

5.1

بالنسبة إلى الغازات عند درجة الحرارة والضغط نفسيهما، تساوي نسبة الكثافات نسبة الكتل المولية. وباعتماد القيمة المعتادة لمتوسط الكتلة المولية للهواء، وهي 29.0 g mol^{-1} ، تكون الكتلة المولية للناتج المبروم

$$M_{\text{الناتج}} = 5.207 M_{\text{الهواء}} \approx 5.207 \times 29.0 \approx 151 \text{ g mol}^{-1}.$$

ستسهم ذرتا بروم وحدهما بكتلة مولية قدرها 160 g mol^{-1} . ومن ثم، يحتوي الناتج على ذرة بروم واحدة، ويُستبعد تفاعل الإضافة المعتاد للبروم إلى رابطة متعددة. والتفاعل هو استبدال ذرة بروم بذرة هيدروجين.

نكتب صيغة الناتج على الصورة C_nH_mBr . باستخدام الكتل الذرية المعطاة،

$$12n + m + 80 = 151, \quad 12n + m = 71.$$

في جزيء متعادل يحتوي على الكربون والهيدروجين وذرة بروم واحدة، يكون العدد الأقصى لذرات الهيدروجين هو $m = 2n + 1$. ولذلك

$$0 \leq 71 - 12n \leq 2n + 1,$$

وهذا يعطي

$$5 \leq n \leq \frac{71}{12} < 6.$$

إذن $n = 5$ و $m = 11$: صيغة الناتج هي $C_5H_{11}Br$ ، وصيغة الهيدروكربون الأصلي هي C_5H_{12} .

توجد ثلاثة تماكبات بنائية لهذا الهيدروكربون:

الهيدروكربون	SMILES	عدد نواتج البرومة الأحادية المتماكبة بنائياً
بنتان	CCCCC	3
2-ميثيل بوتان	CC(C)CC	4
2,2-ثنائي ميثيل بروبان (نيوبنتان)	CC(C)(C)C	1

للبناتان ثلاثة مواضع غير متكافئة للهيدروجين: مجموعتا الميثيل الطرفيتان، ومجموعتا الميثيلين المجاورتان لهما، ومجموعة الميثيلين المركزية. والمركب 2-ميثيل بوتان أربعة مواضع غير متكافئة للهيدروجين.

في **النيوبنتان**، لا تحمل ذرة الكربون المركزية أي ذرة هيدروجين، وتكون مجموعات الميثيل الأربع جميعها متكافئة. ولذلك فإن استبدال أي ذرة من ذرات الهيدروجين الاثنتي عشرة فيه يعطي الناتج نفسه.

معادلة البرومة الأحادية الموزونة، في ظروف التفاعل الجذري، هي



هنا يُنتج البروم، **1** $BrBr$ -برومو-2,2-ثنائي ميثيل بروبان (بروميد النيوبنتيل)، $CC(C)(C)CBr$ ، إلى جانب بروميد الهيدروجين، $Br[H]$. والناتج العضوي غير كيرالي، لذا لا يلزم أي تمييز كيميائي فراغي.

تؤكد كتلته المولية النتيجة:

$$M(C_5H_{11}Br) = (5 \times 12 + 11 \times 1 + 80) \text{ g mol}^{-1} = 151 \text{ g mol}^{-1},$$

$$\frac{151}{29.0} = 5.2069 \approx 5.207.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 6: تحديد المركبات العضوية A-D بالتحليل العنصري والمعايرة

يحتوي المركب العضوي **A** على 41.38 % من الكربون و3.45 % من الهيدروجين، والباقي أكسجين. عند تسخين المركب **A** مع الإيثانول بوجود حمض، ينتج مادة جديدة **B** تحتوي على 55.81 % من الكربون و6.97 % من الهيدروجين، وعلى الأكسجين.

عند ترك المركب الابتدائي **A** ليتفاعل مع بروميد الهيدروجين، ينتج المركب **C** الذي يعطي عند غليه في الماء مادة **D** تحتوي على 35.82 % من الكربون و4.48 % من الهيدروجين، وعلى الأكسجين. تطلب تفاعل كمية مقدارها 2.68 g من المادة **D** استعمال 20 cm³ من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم بعيارية 2 N.

المطلوب:

6.1 حدّد الصيغ البنائية لجميع المواد المذكورة أعلاه A وB وC وD.

استعن بالمعلومة التي تفيد بأن المركب A يفقد الماء عند تسخينه.

6.2 اكتب المعادلات الكيميائية للتفاعلات المذكورة أعلاه.

الكتل الذرية النسبية: $A_r(\text{H}) = 1$; $A_r(\text{C}) = 12$; $A_r(\text{O}) = 16$; $A_r(\text{K}) = 39$.

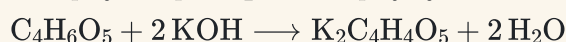
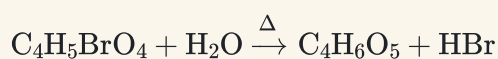
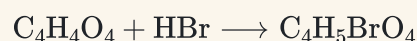
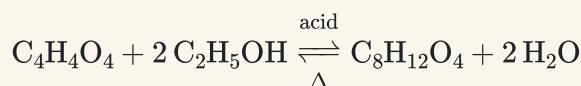
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 6.1 المركبات هي:

المركب	الاسم والصيغة الجزيئية	تمثيل البنية بصيغة SMILES
A	حمض المالبيك، حمض (Z)-بوت-2-ينديوك، $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	<chem>O=C(O)/C=C\C(=O)O</chem>
B	ماليات ثنائي الإيثيل، (Z)-بوت-2-ينديوات ثنائي الإيثيل، $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$	<chem>CCOC(=O)/C=C\C(=O)OCC</chem>
C	حمض 2-بروموسكسينيك الراسيمي، حمض 2-بروموبوتان ديوك، $\text{C}_4\text{H}_5\text{BrO}_4$	كميتان متساويتان من <chem>O=C(O)[C@H](Br)CC(=O)O</chem> و <chem>O=C(O)[C@@H](Br)CC(=O)O</chem>
D	حمض المالبيك الراسيمي، حمض 2-هيدروكسي بوتان ديوك، $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$	كميتان متساويتان من <chem>O=C(O)[C@H](O)CC(=O)O</chem> و <chem>O=C(O)[C@@H](O)CC(=O)O</chem>

• 6.2 المعادلات الموزونة، بصيغتها الجزيئية، هي:



الناتجان العضويان الأخيران هما مالات ثنائي البوتاسيوم وأنهيدريد المالبيك، على الترتيب؛ وتُبين بنيتهما أدناه.

الحل

6.1 — تحديد هوية A-D

لعينة كتلتها 100 g من كل مركب، تُحسب كتلة الأكسجين بالفرق. ويقسم كتل العناصر على الكتل الذرية النسبية المعطاة نحصل على:

المركب	النسبة المئوية للأكسجين	$n(\text{C})/\text{mol}$	$n(\text{H})/\text{mol}$	$n(\text{O})/\text{mol}$	أبسط نسبة والصيغة الأولية
A	55.17	3.4483	3.450	3.4481	CHO , 1 : 1 : 1
B	37.22	4.6508	6.970	2.3263	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, 2 : 3 : 1
D	59.70	2.9850	4.480	3.7313	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$, 4 : 6 : 5

تعيين الصيغ الجزيئية. يدل التفاعل مع الإيثانول بوساطة حفاز حمضي على حدوث الأسترة. وتكسب كل مجموعة كربوكسيل تُستَر ما مجموعه C_2H_4 ، في حين يظل عدد ذرات الأكسجين دون تغيير.

لتكن الصيغة الجزيئية للمركب A هي $C_nH_nO_n$. انطلاقاً من الصيغة الأولية للمركب B وثبات عدد ذرات الأكسجين، تكون صيغة B إذن $C_{2n}H_{3n}O_n$. وتتطلب زيادة عدد ذرات الكربون بمقدار n أسترية $n/2$ من مجموعات الكربوكسيل. وتضم هذه المجموعات جميع ذرات الأكسجين البالغ عددها n في A.

درجة عدم الإشباع في A هي

$$DBE = \frac{2n + 2 - n}{2} = \frac{n}{2} + 1.$$

تُسهّم مجموعات الكربونيل التابعة لمجموعات الكربوكسيل، وعددها $n/2$ ، في جميع درجات عدم الإشباع باستثناء درجة واحدة. وتعود درجة عدم الإشباع المتبقية إلى الرابطة المزدوجة بين ذرتي كربون التي تخضع لإضافة بروميد الهيدروجين.

تكافئ إضافة بروميد الهيدروجين، متبوعةً بالتحلل المائي لرابطة الكربون-البروم، إضافة جزيء ماء واحد عبر هذه الرابطة المزدوجة. ومن ثم،

$$M_D = M_A + 18 \text{ g mol}^{-1}.$$

تظل كتلة الكربون في المول الواحد دون تغيير. وباستخدام النسب المئوية للكربون،

$$0.4138M_A = 0.3582(M_A + 18),$$

إذن

$$M_A = \frac{0.3582(18)}{0.4138 - 0.3582} = 115.96 \text{ g mol}^{-1} \approx 116 \text{ g mol}^{-1}.$$

بما أن كتلة الصيغة الأولية للمركب A تساوي $12 + 1 + 16 = 29$

$$n = \frac{116}{29} = 4.$$

وبناءً على ذلك،

$$A : C_4H_4O_4, \quad B : C_8H_{12}O_4, \quad C : C_4H_5BrO_4, \quad D : C_4H_6O_5.$$

وعلى وجه التحديد، يحتوي A على $n/2 = 2$ من مجموعات الكربوكسيل.

التحقق من D بالمعايرة. يوفّر هيدروكسيد البوتاسيوم

$$n_{eq} = (20 \times 10^{-3} \text{ L})(2 \text{ eq L}^{-1}) = 0.040 \text{ eq}.$$

وعليه، فإن الكتلة المكافئة للتعاادل للمركب D هي

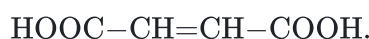
$$E_D = \frac{2.68 \text{ g}}{0.040 \text{ eq}} = 67 \text{ g eq}^{-1}.$$

وكتلته المولية هي

$$M_D = 4(12) + 6(1) + 5(16) = 134 \text{ g mol}^{-1}.$$

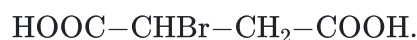
لذلك، يوفّر D ما مقداره $134/67 = 2$ من المكافئات الحمضية لكل مول، مما يؤكد وجود مجموعتي كربوكسيل. وتنتمي ذرة الأكسجين الخامسة فيه إلى مجموعة الهيدروكسيل الكحولية التي أُدخلت بالتحلل المائي. ولا تتعادل هذه المجموعة الكحولية في معايرة الحمض الكربوكسيلي في الوسط المائي.

تحديد ترابط الذرات والكيمياء الفراغية. تحدّد قرينة التسخين الترتيب الذي يتيح التكوّن المباشر لأنهيديد حلقي خماسي الأعضاء:

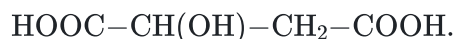


يجب أن تقع مجموعتا الكربوكسيل على الجانب نفسه من الرابطة المزدوجة. ومن ثم فإن A هو حمض المالبيك، أي المتماكب Z. أما المتماكب ترانس، حمض الفوماريك، $O=C(O)/C=C/C(=O)O$ ، فلا يمتلك الترتيب الهندسي اللازم لاتغلاق الحلقة مباشرةً.

تؤدي أسترية مجموعتي الكربوكسيل إلى تكوين ماليات ثنائي الإيثيل B، مع الاحتفاظ بالترتيب Z للرابطة المزدوجة. وتعطي إضافة بروميد الهيدروجين حمض 2-بروموسكسينيك C:



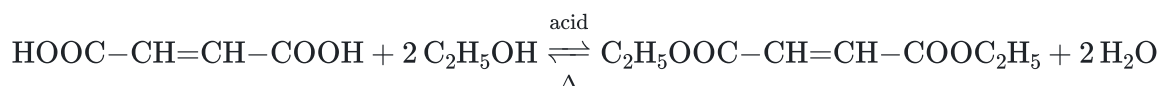
يؤدي لإحلال مجموعة هيدروكسيل محل البروم إلى تكوين حمض المالبيك D:



يحتوي كل من C و D على مركز فراغي واحد. ولأن المادة الابتدائية وظروف التفاعل غير كيرالية، فإن كلا الناتجين خليط راسيمي، يمثلته ترميزا SMILES للمتماكبين المرآتيين في جدول الإجابات.

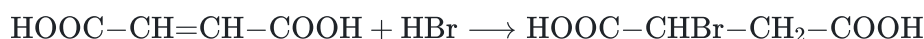
6.2 — معادلات التفاعلات

الكواشف والنواتج ذات الجزيئات الصغيرة هي الإيثانول CCO، وبروميد الهيدروجين Br، والماء O، وهيدروكسيد البوتاسيوم [K] · [OH]⁻. الأسترة، $\text{A} \rightarrow \text{B}$:



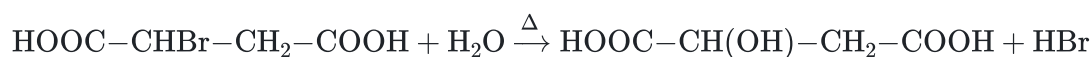
لكلتا بنيتي الألكين ترتيب هندسي من النوع Z.

إضافة بروميد الهيدروجين، $\text{A} \rightarrow \text{C}$:



يُضاف الهيدروجين والبروم عبر الرابطة المزدوجة. ويجعل تناظر A ذرتي كربون الألكين متكافئتين.

التحلل المائي بالغلي في الماء، $\text{C} \rightarrow \text{D}$:



تعادل D:



الناتج هو مالات ثنائي البوتاسيوم الراسيمية، وتُمثل بكميتين متساويتين من [K] · [K] · O=C([O-])[C@H](O)CC(=O) · [K] · [K] · O=C([O-])[C@@H](O)CC(=O) · [K] · [K] · [O-].

نزع الماء حرارياً من A:



الناتج هو أنهيدريد الماليك، فوران-2،5-ديون، O=C1OC(=O)C=C1. وهو يحتوي على حلقة خماسية الأعضاء تضم ذرتي كربون الألكين، وذرتي كربون الكربونيل، وذرة أكسجين الأنهيدريد الجسرية.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.