

eulersolve.org/icho/1975/

المسألة 1: تبلور الشب عند التبخير

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

1. تتبلور كتلة قدرها 18.0 g من شب البوتاسيوم، $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.

الحل

الكتل المولية المحسوبة من الكتل الذرية المعطاة هي

$$\begin{aligned} M(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2) &= 39.10 + 26.98 + 2(32.06 + 4 \times 16.0) \\ &= 258.20 \text{ g mol}^{-1}, \\ M(\text{H}_2\text{O}) &= 2(1.01) + 16.0 = 18.02 \text{ g mol}^{-1}, \\ M(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}) &= 258.20 + 12(18.02) \\ &= 474.44 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

إذن، الكسر الكتلي لـ $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ اللامائي في البلورات هو

$$f = \frac{258.20}{474.44}.$$

ففي البداية، يحتوي المحلول على

$$m_0(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2) = 0.0550(320 \text{ g}) = 17.60 \text{ g}.$$

لتكن x كتلة الطورات الممببة المتكوّنة. يزيل التبخير 160 g من الماء، ويزيل التطور كتلة x من السائل، فتكون كتلة المحلول المتبقى

$$m_{\text{الحلوة}} = 320 \text{ g} - 160 \text{ g} - x = 160 \text{ g} - x.$$

تزيل البلورات كتلة fx من الملح اللامائي، إلى جانب ماء تبلورها. وبما أن المحلول المتبقي مشبع عند 20°C ، فإن الكسر الكتلي للملح فيه يظل 0.0550. ومن ثم،

$$17.60\text{ g} - \frac{258.20}{474.44}x = 0.0550(160\text{ g} - x).$$

بحل المعادلة،

$$x = \frac{17.60\text{ g} - 0.0550(160\text{ g})}{\frac{258.20}{474.44} - 0.0550} = 17.99\text{ g} \approx \boxed{18.0\text{ g}}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 2: تركيب سبيكة Al-Zn-Si-Cu

تحتوي سبيكة أُعدت لأغراض تجريبية على الألومنيوم والزنك والسيليكون والنحاس. عند إذابة 1000 mg من السبيكة في حمض الهيدروكلوريك، ينطلق 843 cm^3 من الهيدروجين (0°C ، 101.325 kPa)، ويتبقى بقية غير ذائبة كتلتها 170 mg. وعند تفاعل عينة من السبيكة كتلتها 500 mg مع محلول NaOH، ينتج 517 cm^3 من الهيدروجين في الظروف المذكورة أعلاه، ويتبقى في هذه الحالة أيضًا جزء غير ذائب.

المطلوب:

2.1 احسب تركيب السبيكة بالنسبة المئوية الكتلية.

الكتل الذرية النسبية:

$$A_r(\text{Al}) = 26.98; \quad A_r(\text{Zn}) = 65.37; \quad A_r(\text{Si}) = 28.09; \quad A_r(\text{Cu}) = 63.55.$$

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

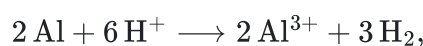
• 2.1 تحتوي السبيكة تقريبًا على 61.8% ألومنيوم، و21.2% زنك، و12.0% سيليكون، و5.0% نحاس كتليًا.

الحل

2.1

يذوب الألومنيوم والزنك في حمض الهيدروكلوريك ويُطلقان الهيدروجين. ويبقى السيليكون والنحاس دون ذوبان، لذا تتكون البقية غير الذائبة في الحمض، وكتلتها 170 mg، من هذين العنصرين.

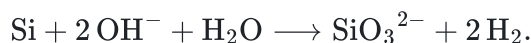
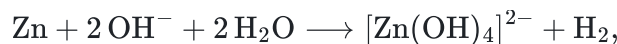
التفاعلات الأيونية الصافية الموزونة هي



الأنواع الكيميائية هي أيونات الهيدروجين $[\text{H}^+]$ ، وأيونات الألومنيوم $[\text{Al}^{3+}]$ ، وأيونات الزنك $[\text{Zn}^{2+}]$ ، والهيدروجين $[\text{H}_2]$.

في محلول هيدروكسيد الصوديوم، يذوب الألومنيوم والزنك بسبب سلوكهما الأمفوتيري؛ ويتفاعل السيليكون أيضًا مطلقًا الهيدروجين. أما النحاس فيبقى دون ذوبان. والمعادلات الموزونة هي





هنا يُمثَّل الهيدروكسيد بالرمز $[\text{OH}^-]$ والماء بالرمز O . والنواتج هي رباعي هيدروكسوألومينات(III)، $[\text{Al}(\text{O})_3]^-$ ، ورباعي هيدروكسوزنكات(II)، $[\text{Zn}(\text{O})_2]^-$ ؛ والميتاسيليكات من حيث التمثيل الصوري، $[\text{Si}(\text{O})_2]^-$. للمركزين الفلزيين في معقدي الهيدروكسو هندسة رباعية السطوح، وهو ما لا تحدده صيغ SMILES هذه. تستخدم معادلة السيليكون التمثيل التقليدي للميتاسيليكات؛ ولا تؤثر الإماهة وتوزع الأنواع الكيميائية في المحلول المائي في كمية الهيدروجين الناتجة.

وهكذا، ينتج كل مول من الألومنيوم $3/2$ mol من الهيدروجين في أيٍّ من الوسطين، وينتج كل مول من الزنك 1 mol، وينتج كل مول من السيليكون 2 mol في الوسط القلوي فقط.

نعمد **1.000 g من السبيكة أساساً للحساب**، ونستخدم الحجم المولي للغاز في الظروف المذكورة،

$$V_m = 22.414 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

عند تحويل نتائج التجربة في الوسط القلوي من 500 mg إلى 1000 mg من السبيكة، يكون الحجم الناتج

$$V_{\text{alkali}} = 2(517) = 1034 \text{ cm}^3.$$

بما أن الألومنيوم والزنك ينتجان الكمييتين نفسيهما من الهيدروجين في كلا الوسطين، فإن الزيادة تُعزى بالكامل إلى السيليكون:

$$\Delta V = 1034 - 843 = 191 \text{ cm}^3 = 0.191 \text{ dm}^3.$$

وبالتالي،

$$n_{\text{Si}} = \frac{\Delta V}{2V_m} = \frac{0.191}{2(22.414)} = 4.26073 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

$$m_{\text{Si}} = n_{\text{Si}} M_{\text{Si}} = (4.26073 \times 10^{-3})(28.09) = 0.119684 \text{ g}.$$

ما تبقى من البقية غير الذائبة في الحمض هو النحاس:

$$m_{\text{Cu}} = 0.170 - 0.119684 = 0.050316 \text{ g}.$$

إذن، الكتلة الكلية للألومنيوم والزنك هي

$$m_{\text{Al}} + m_{\text{Zn}} = 1.000 - 0.170 = 0.830 \text{ g}.$$

تعطي كمية الهيدروجين الناتجة في الوسط الحمضي معادلة ثانية:

$$\frac{3}{2} \frac{m_{\text{Al}}}{26.98 \text{ g mol}^{-1}} + \frac{m_{\text{Zn}}}{65.37 \text{ g mol}^{-1}} = \frac{0.843 \text{ dm}^3}{22.414 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0.0376104 \text{ mol}.$$

بالتعويض بـ $m_{\text{Zn}} = 0.830 \text{ g} - m_{\text{Al}}$ وحل المعادلة نحصل على

$$m_{\text{Al}} = 0.618212 \text{ g}, \quad m_{\text{Zn}} = 0.211788 \text{ g}.$$

أخيراً،

$$w_i = 100 \frac{m_i}{1.000 \text{ g}},$$

وعليه، يكون التركيب، بعد التقريب إلى أقرب 0.1 نقطة مئوية، كما يأتي

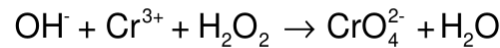
العنصر	النسبة المئوية الكتلية
الألومنيوم	61.8%
الزنك	21.2%
السيليكون	12.0%
النحاس	5.0%

العنصر	النسبة المئوية الكتلية
المجموع	100.0%

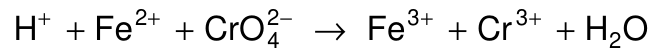
تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 3: تركيب سبيكة Ag-Cu-Cr

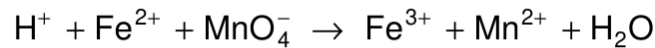
تُذاب عينة كتلتها 1500 mg من سبيكة تحتوي على الفضة والنحاس والكروم، ويُخفَّف المحلول المحتوي على أيونات Cu^{2+} و Ag^{+} و Cr^{3+} إلى حجم قدره 500 cm^3 بالضبط. ويُؤخذ عُشر حجم هذا المحلول لإجراء الخطوات اللاحقة: بعد فصل الفضة والنحاس، يُؤكسد الكروم فيه وفق المعادلة غير الموزونة الآتية:



ثم تُضاف 25.00 cm^3 من محلول ملح الحديد (II) بتركيز مولاري قدره 0.100. ويحدث التفاعل الآتي (المكتوب بصيغة غير موزونة):



وفقاً للمعادلة غير الموزونة:



يلزم حجم قدره 17.20 cm^3 من محلول KMnO_4 بتركيز مولاري قدره 0.020 لأكسدة ملح الحديد (II) المتبقي دون أكسدة في المحلول.

في تجربة أخرى، يُحلل كهربائياً حجم قدره 200 cm^3 من المحلول الأصلي. وبسبب التفاعلات الثانوية، تبلغ كفاءة التحليل الكهربائي 90 % بالنسبة إلى الفلزات المعنية. وتُرسَّب الفلزات الثلاثة جميعها ترسيباً كميّاً خلال 14.50 دقيقة بتمرير تيار شدته 2 A عبر المحلول.

المطلوب:

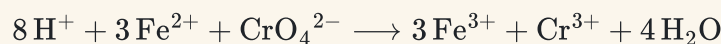
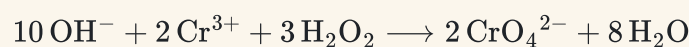
3.1 وازن المعادلات الكيميائية الثلاث واحسب تركيب السبيكة بالنسبة المئوية الكتلية.

الكتل الذرية النسبية: $A_r(\text{Cu}) = 63.55$; $A_r(\text{Ag}) = 107.87$; $A_r(\text{Cr}) = 52.00$

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **3.1** المعادلات الموزونة هي:

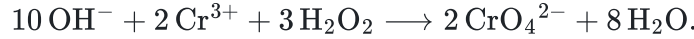


تركيب السبيكة بالنسبة المئوية الكتلية هو:

الحل

3.1 — موازنة التفاعلات

في التفاعل الأول، يتأكسد الكروم من حالة الأكسدة +3 إلى +6، فيفقد ثلاثة إلكترونات لكل ذرة كروم. ويكتسب فوق أكسيد الهيدروجين إلكترونين لكل جزيء، إذ تتغير حالة أكسدة الأكسجين فيه من -1 إلى -2. ولذلك يتفاعل أيون كروم مع ثلاثة جزيئات من فوق أكسيد الهيدروجين. وتؤدي موازنة الأكسجين والهيدروجين والشحنة في محلول قلوي إلى:



في التفاعل الثاني، يُختزل الكروم من +6 إلى +3، فيكتسب ثلاثة إلكترونات، بينما يفقد كل أيون حديد(II) إلكترونًا واحدًا. وبناءً على ذلك، يستهلك أيون كرومات واحد ثلاثة أيونات حديد(II):



في التفاعل الثالث، يُختزل المنغنيز من +7 إلى +2، فيكتسب خمسة إلكترونات. ولذلك يؤكسد أيون برمنغنات واحد خمسة أيونات حديد(II):



تحديد محتوى الكروم بالمعايرة الراجعة

حجم الجزء المأخوذ للتحليل هو

$$V_{\text{aliquot}} = \frac{500}{10} = 50.0 \text{ cm}^3.$$

مع الاحتفاظ بأرقام إضافية لتجنب أخطاء التقريب حتى حساب النسب المئوية النهائية، تكون كمية مادة الحديد(II) المضافة في البداية

$$n_{\text{Fe,added}} = (25.00 \times 10^{-3} \text{ L})(0.100 \text{ mol L}^{-1}) = 2.500 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

كمية مادة البرمنغنات المستخدمة في المعايرة الراجعة هي

$$n_{\text{permanganate}} = (17.20 \times 10^{-3} \text{ L})(0.020 \text{ mol L}^{-1}) = 3.440 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

بما أن كل أيون برمنغنات يستهلك خمسة أيونات حديد(II)، فإن كمية مادة الحديد(II) المتبقية كانت

$$n_{\text{Fe,remaining}} = 5(3.440 \times 10^{-4}) = 1.720 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

ومن ثم كانت الكمية التي استهلكتها الكرومات

$$n_{\text{Fe,consumed}} = 2.500 \times 10^{-3} - 1.720 \times 10^{-3} = 7.80 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

تختزل ثلاثة أيونات حديد(II) أيون كرومات واحدًا، لذا فإن كمية مادة الكروم في الجزء المأخوذ هي

$$n_{\text{Cr,aliquot}} = \frac{7.80 \times 10^{-4}}{3} = 2.60 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

وعليه، تحتوي العينة بأكملها على

$$n_{\text{Cr}} = 10n_{\text{Cr,aliquot}} = 2.60 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

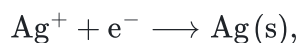
$$m_{\text{Cr}} = (2.60 \times 10^{-3} \text{ mol})(52.00 \text{ g mol}^{-1}) = 0.1352 \text{ g}.$$

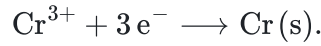
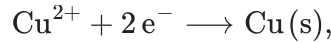
إن،

$$w_{\text{Cr}} = \frac{0.1352}{1.500} \times 100\% = 9.0133\ldots\%$$

تحديد محتوى الفضة والنحاس بالتحليل الكهربائي

تفاعلات الترسيب عند المهبط هي





إذن، يتطلب ترسيب مول واحد من الفضة أو النحاس أو الكروم مولاً واحداً أو مولين أو ثلاثة مولات من الإلكترونات، على الترتيب. الشحنة الكلية الممرّة هي

$$Q = It = (2\text{ A})(14.50 \times 60\text{ s}) = 1740\text{ C}.$$

تُستخدم 90% فقط من هذه الشحنة في ترسيب الفلزات:

$$Q_{\text{metals}} = 0.90(1740) = 1566\text{ C}.$$

باستخدام ثابت فاراداي القياسي $F = 96485\text{ C mol}^{-1}$ ، تكون كمية مادة الإلكترونات المستخدمة للترسيب من الجزء ذي الحجم 200 cm^3 هي

$$n_{e,200} = \frac{1566}{96485} = 0.0162305\text{ mol}.$$

لترمز n_{Ag} و n_{Cu} و n_{Cr} إلى كميات مادة الفلزات في العينة الأصلية بأكملها. وبالتحويل تناسبياً من 200 إلى 500 cm^3 ،

$$n_{\text{Ag}} + 2n_{\text{Cu}} + 3n_{\text{Cr}} = \frac{500}{200}(0.0162305) = 0.0405763\text{ mol}.$$

بالتعويض عن كمية مادة الكروم نحصل على

$$n_{\text{Ag}} + 2n_{\text{Cu}} = 0.0405763 - 3(0.002600) = 0.0327763\text{ mol}.$$

كتلة الفضة والنحاس معاً هي

$$m_{\text{Ag}} + m_{\text{Cu}} = 1.500 - 0.1352 = 1.3648\text{ g}.$$

وعليه، فإن معادلة كتليتهما هي

$$(107.87\text{ g mol}^{-1})n_{\text{Ag}} + (63.55\text{ g mol}^{-1})n_{\text{Cu}} = 1.3648\text{ g}.$$

بالتعويض بالعلاقة $n_{\text{Ag}} = 0.0327763\text{ mol} - 2n_{\text{Cu}}$ وحل المعادلة نحصل على

$$n_{\text{Cu}} \approx 0.0142636\text{ mol}, \quad n_{\text{Ag}} \approx 0.00424909\text{ mol}.$$

وبناءً على ذلك،

$$m_{\text{Cu}} \approx 0.906451\text{ g}, \quad m_{\text{Ag}} \approx 0.458349\text{ g}.$$

النسب المئوية الكتلية هي

$$w_{\text{Ag}} = \frac{0.458349}{1.500} \times 100\% \approx \boxed{30.6\%},$$

$$w_{\text{Cu}} = \frac{0.906451}{1.500} \times 100\% \approx \boxed{60.4\%},$$

$$w_{\text{Cr}} \approx \boxed{9.0\%}.$$

مجموع الكتل المحسوبة هو 1.500 g ، ومجموع النسب المئوية الواردة هو 100.0% .

أسماء الأنواع الكيميائية وتمثيلاتها بصيغة SMILES

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
Ag^{+}	أيون الفضة(I)	[+Ag]
Cu^{2+}	أيون النحاس(II)	[Cu+2]
Cr^{3+}	أيون الكروم(III)	[Cr+3]
OH^{-}	أيون الهيدروكسيد	[-OH]
H_2O_2	فوق أكسيد الهيدروجين	OO

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
CrO_4^{2-}	أيون الكرومات	<chem>[O-](O=)(O=)[Cr][O-]</chem>
H_2O	الماء	<chem>O</chem>
H^+	أيون الهيدروجين (بروتون)	<chem>[+H]</chem>
Fe^{2+}	أيون الحديد (II)	<chem>[Fe+2]</chem>
Fe^{3+}	أيون الحديد (III)	<chem>[Fe+3]</chem>
MnO_4^-	أيون البرمنغنات	<chem>O=(O=)(O=)[Mn][O-]</chem>
Mn^{2+}	أيون المنغنيز (II)	<chem>[Mn+2]</chem>
KMnO_4	برمنغنات البوتاسيوم	<chem>O=(O=)(O=)[Mn][O-].[+K]</chem>

لا تتضمن تمثيلات الأيونات بصيغة SMILES الإماهة في المحلول المائي. وتنتظم ذرات الأكسجين في الكرومات والبرمنغنات في ترتيب رباعي السطوح؛ ولا تحدد تمثيلات SMILES هذه ذلك الشكل الهندسي، بل تُظهر تمثيلاً شكلياً واحداً فقط للترابط ذي الإلكترونات غير المتمركزة فيهما.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 4: تخفيف حمض الفورميك ودرجة التأين

تساوي قيمة الأس الهيدروجيني pH لمحلول يحتوي على 3 % كتلياً من حمض الفورميك ($\rho = 1.0049 \text{ g cm}^{-3}$) القيمة 1.97. المطلوب:

4.1 كم مرة ينبغي تخفيف المحلول لزيادة قيمة درجة التأين إلى عشرة أمثالها؟

الكتل الذرية النسبية: $A_r(\text{H}) = 1.01$; $A_r(\text{C}) = 12.01$; $A_r(\text{O}) = 16$.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

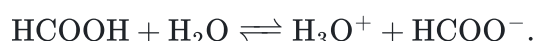
الإجابات

- 4.1: عامل التخفيف المطلوب هو $118 \approx 117.6$: ينبغي أن يكون حجم المحلول النهائي نحو 118 ضعف الحجم الابتدائي.

الحل

4.1

يتفاعل حمض الفورميك $\text{O}=\text{C}-\text{OH}$ مع الماء O ليكون أيون الهيدرونيوم $[\text{OH}_3^+]$ وأيون الفورمات $[\text{O}=\text{C}-\text{O}^-]$:



نستخدم التقريب المعتاد المتمثل في إحلال التراكيز محل الفعاليات، ونهمل التأين الذاتي للماء.

الكتلة المولية لحمض الفورميك هي

$$M = 2(1.01) + 12.01 + 2(16) = 46.03 \text{ g mol}^{-1}.$$

كتلة لتر واحد من المحلول الابتدائي هي

$$m_{\text{المحلول}} = (1000 \text{ cm}^3)(1.0049 \text{ g cm}^{-3}) = 1004.9 \text{ g},$$

ومن ثم يحتوي على $30.147 \text{ g} = 0.03(1004.9)$ من حمض الفورميك. ويكون تركيزه التحليلي

$$c_1 = \frac{30.147 \text{ g}}{(46.03 \text{ g mol}^{-1})(1 \text{ L})} = 0.654942 \text{ mol L}^{-1}.$$

يُستنتج التركيز الابتدائي لأيون الهيدرونيوم من قيمة pH:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 10^{-1.97} \text{ mol L}^{-1} = 0.0107152 \text{ mol L}^{-1}.$$

وبالتالي، تكون درجة التأين الابتدائية

$$\alpha_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_1}{c_1} = \frac{0.0107152}{0.654942} = 0.0163605.$$

إذن، درجة التأين النهائية المطلوبة هي

$$\alpha_2 = 10\alpha_1 = 0.163605.$$

عندما يكون التركيز التحليلي للحمض c ودرجة تأينه α ، فإن

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCOO}^-] = c\alpha, \quad [\text{HCOOH}] = c(1 - \alpha).$$

ومن ثم، يُعبّر عن ثابت تفكك الحمض بدلالة التراكيز كما يأتي:

$$K_a = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha}.$$

عند ثبوت درجة الحرارة، نحصل من ذلك للمحلولين على

$$\frac{c_1\alpha_1^2}{1 - \alpha_1} = \frac{c_2(10\alpha_1)^2}{1 - 10\alpha_1}.$$

باختزال α_1^2 وإعادة الترتيب بصورة صريحة، نحصل على

$$c_1(1 - 10\alpha_1) = 100c_2(1 - \alpha_1),$$

وعليه،

$$\frac{c_1}{c_2} = 100 \frac{1 - \alpha_1}{1 - 10\alpha_1}.$$

يحافظ التخفيف على الكمية الكلية للحمض، لذا فإن $c_1V_1 = c_2V_2$. وبالتالي،

$$\boxed{\frac{V_2}{V_1} = \frac{c_1}{c_2} = 100 \frac{1 - 0.0163605}{1 - 0.163605} = 117.6047 \approx 118.}$$

يجب الإبقاء على العوامل $1 - \alpha$ لأن درجة التأين النهائية تبلغ نحو 16.4%؛ إذ إن تقريب التأين الضعيف سيعطي عامل تخفيف غير دقيق مقداره 100.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 5: ألدهيدان متتاليان في سلسلة متجانسة

يلي ألدهيد معين **B** ألدهيداً **A** في السلسلة المتجانسة للألدهيدات. تُضاف كمية مقدارها 19 g من الألدهيد **B** إلى 100 g من محلول مائي يحتوي على الألدهيد **A** بنسبة كتلية قدرها 23%. وتؤدي إضافة AgNO_3 في محلول الأمونيا إلى 2 g من محلول الألدهيد إلى ترسب 4.35 g من الفضة.

المطلوب:

5.1 حدّد بالحساب الألدهيد المستخدم.

5.2 أعطِ الصيغ البنائية للألدهيدين.

الكتل الذرية النسبية:

$$A_r(\text{C}) = 12.01; \quad A_r(\text{O}) = 16.00; \quad A_r(\text{H}) = 1.01; \quad A_r(\text{Ag}) = 107.87$$

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 5.1 بافتراض توقف الأكسدة عند الكربوكسيلات، فإن **A** هو الميثانال (الفورمالدهيد)، $\text{C}=\text{O}$ ، و **B** هو الإيثانال (الأسيتالدهيد)، $\text{CC}=\text{O}$.
- 5.2 الميثانال: $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$ ، $\text{C}=\text{O}$. الإيثانال: $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$ ، $\text{CC}=\text{O}$.

الحل

5.1 تحديد الهوية بالحساب

يحتوي المحلول النهائي على

$$m_A = 100 \text{ g} \times 0.23 = 23 \text{ g}, \quad m_B = 19 \text{ g},$$

وتبلغ كتلته الكلية

$$m_{\text{المحلول}} = 100 + 19 = 119 \text{ g}.$$

ومن ثم تحتوي العينة المخلّطة على $2/119$ من كمية كل ألدهيد.

تُمثّل أكسدة الألدهيد إلى الكربوكسيلات المقابلة له بواسطة الفضة (I) في محلول أمونياكي بالمعادلة



عند هذه المرحلة النهائية، ينتج مول واحد من الألدهيد مولين من الفضة.

تقابل كمية الفضة الناتجة

$$n(\text{Ag}) = \frac{4.35 \text{ g}}{107.87 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0403263 \text{ mol}.$$

إذن، فإن كمية المادة الكلية للألدهيدين في العينة المخلّطة هي

$$n_A + n_B = \frac{0.0403263}{2} = 0.0201632 \text{ mol}.$$

يختلف العضوان المتتاليان في سلسلة الألدهيدات المشبعة غير الحلقية أحادية المجموعة الألدهيدية بمقدار CH_2 ، ولذلك

$$M_B - M_A = 12.01 + 2(1.01) = 14.03 \text{ g mol}^{-1}.$$

وبالتالي،

$$\frac{2 \text{ g}}{119 \text{ g}} \left[\frac{23 \text{ g}}{M_A} + \frac{19 \text{ g}}{M_A + 14.03 \text{ g mol}^{-1}} \right] = 0.0201632 \text{ mol}.$$

بحل هذه المعادلة واعتماد الجذر الموجب نحصل على

$$M_A = 29.957 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_B = 43.987 \text{ g mol}^{-1}.$$

الصيغة الجزيئية العامة هي $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ ، حيث

$$M_n = (14.03n + 16.00) \text{ g mol}^{-1}.$$

بالنسبة إلى **A**،

$$n = \frac{29.957 - 16.00}{14.03} = 0.9948 \approx 1.$$

إنز يحتوي A على ذرة كربون واحدة، ويحتوي B على ذرتي كربون:

- **A:** CH_2O ، الميثانال (الفورمالدهيد)، $\text{C}=\text{O}$ ؛ $M_A = 30.03 \text{ g mol}^{-1}$.
- **B:** $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ، الإيثانال (الأسيتالدهيد)، $\text{CC}=\text{O}$ ؛ $M_B = 44.06 \text{ g mol}^{-1}$.

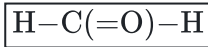
باستخدام الكتل المولية المحسوبة من هاتين الصيغتين للتحقق من كتلة الفضة الناتجة،

$$m(\text{Ag}) = \frac{2}{119} \left(\frac{23}{30.03} + \frac{19}{44.06} \right) (2)(107.87) \text{ g} = 4.3407 \text{ g}.$$

وهذه القيمة قريبة من القيمة المذكورة، وهي 4.35 g.

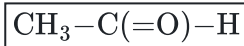
5.2 الصيغ البنائية

A — الميثانال (الفورمالدهيد)، $\text{C}=\text{O}$:



ترتبط ذرة الكربون في مجموعة الكربونيل برابطة مزدوجة مع الأكسجين وبرابطتين أحاديتين مع ذرتي هيدروجين.

B — الإيثانال (الأسيتالدهيد)، $\text{CC}=\text{O}$:

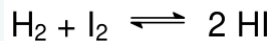


ترتبط ذرة الكربون في مجموعة الكربونيل برابطة مزدوجة مع الأكسجين وبرابطتين أحاديتين مع ذرة هيدروجين واحدة ومجموعة ميثيل واحدة.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 6: ائزان يوديد الهيدروجين عند 600 °C

ثابت الاتزان للتفاعل



يساوي 70.0 عند 600 °C.

المطلوب:

6.1 ما النسبة المئوية من اليود التي تتحول حتى بلوغ الاتزان إذا مُزجت المواد المتفاعلة وفقاً لما يأتي:

(a) بنسبة مولية 1 : 1 عند 600 °C؛

(b) بنسبة مولية 2 : 1 عند 600 °C (كمية الهيدروجين تساوي ضعف كمية اليود).

6.2 كم مولاً من الهيدروجين ينبغي مزجه مع مول واحد من اليود لكي يتحول 99 % من اليود إلى يوديد الهيدروجين حتى بلوغ الاتزان عند 600 °C؟

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

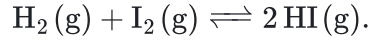
الإجابات

- **6.1 (a)** يتحول 80.7% من اليود.

- **6.1 b** يتحول 95.1% من اليود.
- **6.2** يُمزج في البداية 6.59 mol من الهيدروجين مع مول واحد من اليود.

الحل

معادلة تفاعل الاتزان الموزونة هي



الأنواع الكيميائية هي الهيدروجين، H_2 ، $[\text{H}][\text{H}]$ ؛ واليود، I_2 ، II ؛ ويوريد الهيدروجين، HI ، $\text{I}[\text{H}]$.
لنأخذ كمية ابتدائية مقدارها 1.00 mol من اليود و r mol من الهيدروجين، دون وجود يوريد الهيدروجين في البداية. وليكن x الكسر المتحول من كمية اليود الابتدائية.

النوع الكيميائي	الكمية الابتدائية / mol	الكمية عند الاتزان / mol
H_2	r	$r - x$
I_2	1	$1 - x$
HI	0	$2x$

عند 600°C ،

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = 70.0.$$

تُختزل عوامل الحجم لأن مجموع المعاملات الستوكيومترية متساوٍ في طرفي المعادلة:

$$70.0 = \frac{(2x/V)^2}{((r-x)/V)((1-x)/V)} = \frac{4x^2}{(r-x)(1-x)}.$$

6.1 a النسبة المولية الابتدائية 1 : 1

هنا $r = 1$ ، ومن ثم

$$70.0 = \frac{4x^2}{(1-x)^2}.$$

بما أن $0 < x < 1$ ، فإن أخذ الجذر التربيعي الموجب يعطي

$$\sqrt{70.0} = \frac{2x}{1-x}, \quad x = \frac{\sqrt{70.0}}{2 + \sqrt{70.0}} = 0.807073.$$

وعليه،

$$\boxed{80.7\% = \text{نسبة تحول اليود}}$$

6.1 b النسبة المولية الابتدائية 2 : 1

هنا $r = 2$

$$70.0 = \frac{4x^2}{(2-x)(1-x)}.$$

بإعادة الترتيب،

$$\begin{aligned} 70(2 - 3x + x^2) &= 4x^2, \\ 33x^2 - 105x + 70 &= 0. \end{aligned}$$

إذن،

$$x = \frac{105 \pm \sqrt{1785}}{66}.$$

الجزر الأكبر، 2.23105، غير ممكن لأن الكسر المتحول من اليود لا يمكن أن يتجاوز 1. والجزر المقبول فيزيائياً هو

$$x = \frac{105 - \sqrt{1785}}{66} = 0.950769.$$

وعليه،

$$\boxed{95.1\% = \text{نسبة تحول اليود}}$$

6.2 الهيدروجين اللازم لتحول 99% من اليود

نضع $x = 0.99$. مع وجود مول واحد من اليود في البداية، تكون الكميات عند الاتزان

$$n(\text{I}_2) = 0.01 \text{ mol}, \quad n(\text{HI}) = 1.98 \text{ mol}, \quad n(\text{H}_2) = (r - 0.99) \text{ mol}.$$

ومن ثم،

$$70.0 = \frac{1.98^2}{(r - 0.99)(0.01)}.$$

بحل المعادلة لإيجاد كمية الهيدروجين الابتدائية،

$$r = 0.99 + \frac{1.98^2}{70.0(0.01)} = 6.59057.$$

وعليه،

$$\boxed{n_0(\text{H}_2) = 6.59 \text{ mol لكل } 1 \text{ mol من اليود}}$$

من هذه الكمية من الهيدروجين، يتفاعل 0.99 mol ويتبقى نحو 5.60 mol عند الاتزان.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 7: نواتج أكسدة هيدروكربون مشبع

يتحول هيدروكربون مشبع معين **A** بالأكسدة الحفزية جزئياً إلى كحول ثانوي **B**، وجزئياً إلى كيتون **C**. ويعطي الكيتون، عند أكسدته بحمض النتريك في وجود حفاز، مركباً **D** صيغته $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$. وعند تسخين المركب **D** في وجود أنهيدريد الأسيتيك، يتكون كيتون **E**، ويصاحب تكوينه انطلاق CO_2 و H_2O . وللمركبين **E** و **C** بنيتان متشابهتان، لكن المركب **E** يحتوي على مجموعة ميثيلين واحدة أقل من الكيتون **C**. ويُعد المركب **D** إحدى المواد الأولية المستخدمة في إنتاج أحد الألياف الاصطناعية المهمة بالتكاثف المتعدد.

المطلوب:

7.1 اكتب الصيغ البنائية للمركبات **A** و **B** و **C** و **D** و **E**.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 7.1: المركبات هي:

المركب	الاسم	الوصف البنائي	SMILES
A	هكسان حلقي	حلقة سداسية الأعضاء من مجموعات الميثيلين	C1CCCCC1

المركب	الاسم	الوصف البنائي	SMILES
B	هكسانول حلقي	حلقة كربونية سداسية الأعضاء تحتوي على مجموعة CH(OH) واحدة وخمس مجموعات ميثيلين	OC1CCCCC1
C	هكسانون حلقي	حلقة سداسية الأعضاء تحتوي على ذرة كربون كربونيلية واحدة وخمس مجموعات ميثيلين	O=C1CCCCC1
D	حمض الأديبيك (حمض الهكسانديويك)	HOOC(CH ₂) ₄ COOH	O=C(O)CCCC(=O)O
E	بنتانول حلقي	حلقة خماسية الأعضاء تحتوي على ذرة كربون كربونيلية واحدة وأربع مجموعات ميثيلين	O=C1CCCC1

الحل

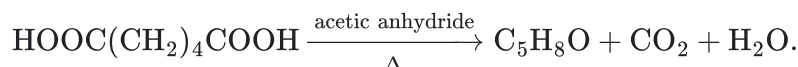
7.1

تُحدّد القرينة المتعلقة بإنتاج الألياف هوية **D** بأنه **حمض الأديبيك**، وهو مونومر يُستخدم في تصنيع النايلون-6,6. ولبنيته، $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ ، الصيغة الجزيئية المطلوبة تمامًا، وهي $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$. ودرجتا عدم الإشباع فيه،

$$\text{DBE} = \frac{2(6) + 2 - 10}{2} = 2,$$

تعودان إلى مجموعتي الكربونيل في مجموعتي الكربوكسيل.

عند التسخين في وجود **أنهيدريد الأسيتيك**، $\text{CC}(=\text{O})\text{OC}(\text{C})=\text{O}$ ، يخضع حمض الأديبيك لنزع كربوكسيل كيتوني داخل الجزيء. وتُشكّل ذرات الكربون الأربع في مجموعات الميثيلين وذرة كربون إحدى مجموعتي الكربوكسيل حلقة كيتونية خماسية الأعضاء؛ أما ذرة كربون مجموعة الكربوكسيل المتبقية فتُفقد على هيئة **ثاني أكسيد الكربون**، $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. وينتج التفاعل الصافي الموزون أيضًا الماء، O :



إن **E** هو **البنتانول الحلقي**.

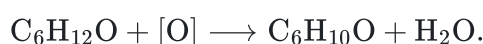
بما أن **C** له بنية مشابهة ولكنه يحتوي على مجموعة ميثيلين إضافية واحدة، فلا بد أن يكون **C** هو **الهكسانول الحلقي**. وتحتوي حلقة السداسية الأعضاء على خمس مجموعات ميثيلين وذرة كربون كربونيلية واحدة، في حين يحتوي البنتانول الحلقي على أربع مجموعات ميثيلين وذرة كربون كربونيلية واحدة.

تؤدي أكسدة الهكسانون الحلقي باستخدام **حمض النترك**، $\text{O} = [\text{N} +] ([\text{O} -])$ ، إلى شطر رابطة كربون-كربون مجاورة لمجموعة الكربونيل وفتح الحلقة لإعطاء حمض الأديبيك:

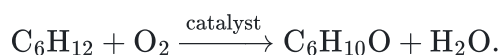


يمثل $[\text{O}]$ هنا مكافئًا صوريًا لذرة أكسجين يوفره العامل المؤكسد. وتترك معادلة الأكسدة الموزونة هذه نواتج الاختزال المحتوية على النيتروجين دون تحديد، كما في المسألة.

وعليه فإن الكحول الثانوي الموافق **B** هو **الهكسانول الحلقي**. وترتبط ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل فيه بذرتي كربون أخريين، مما يجعله كحولًا ثانويًا. وتعطي أكسدة هذه المجموعة الكيتون:



وأخيرًا، فإن الهيدروكربون المشبع الذي يحتفظ بهذا الهيكل الكربوني السداسي الأعضاء هو **الهكسان الحلقي**، **A**. وتعطي أكسدته الحفزية باستخدام **الأكسجين**، $\text{O}=\text{O}$ ، الهكسانول الحلقي والهكسانون الحلقي وفق التفاعلين الإجماليين الموزونين الآتيين:



وبذلك تتوافق البنى الخمس جميعها مع تسلسل الأكسدة، ونقص مجموعة ميثيلين واحدة بين **C** و **E**، والقرينة المتعلقة بالألياف الاصطناعية.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 8: جدول الخواص الجزيئية والأنواع الكيميائية المتساوية إلكترونياً

(a) ضع علامة "+" في الخانة المناسبة للجزيئات التي تصح عليها العبارات المكتوبة في الجانب الأيسر من الجدول.

العبرة	الجزيء			
	C_2H_4	N_2H_4	H_2O_2	H_2F_2
توجد رابطة تساهمية بين ذرتين متماثلتين				
يحتوي الجزيء على رابطة مزدوجة				
الجزيء مستوي				
الجزيء قطبي				
توجد أيضاً رابطة هيدروجينية في الجزيء				
له خواص قاعدية تجاه الماء				

(b) العبارة والجدول الآتيان غير مكتملين. املاُ المواضع المنقطة بالكلمة الناقصة والصيغ الناقصة، على الترتيب.

العبارة: التراكيب الإلكترونية للجزيئات (الأيونات) الموضوعة في الجدول بعضها تحت بعض هي
.....

.....	CO_3^{2-}		$C_2O_4^{2-}$	
NH_4^+	$N_2H_6^{2+}$		NO_2^+	N_2

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• (a) توضع علامات "+" على النحو الآتي. تشير الخانات الفارغة إلى العبارات غير الصحيحة.

العبرة	C_2H_4	N_2H_4	H_2O_2	H_2F_2
توجد رابطة تساهمية بين ذرتين متماثلتين	+	+	+	
يحتوي الجزيء على رابطة مزدوجة	+			
الجزيء مستوي	+			+
الجزيء قطبي		+	+	+
توجد أيضاً رابطة هيدروجينية في الجزيء				+
له خواص قاعدية تجاه الماء		+		

• (b) الكلمة الناقصة: **متطابقة**، بالمعنى المقصود وهو أن الأنواع الكيميائية المتقابلة متساوية إلكترونياً، ولها تراكيب لويس إلكترونية متناظرة.

أحد الإكاملات المتسقة هو:

C_2^{2-}	$C_2O_4^{2-}$	CO_2	CO_3^{2-}	C_2H_6	CH_4
N_2	N_2O_4	NO_2^+	NO_3^-	$N_2H_6^{2+}$	NH_4^+

أحادي أكسيد الكربون، CO، إجابة صحيحة أيضاً للفراغ الأخير.

الحل

(a)

التركييب التي تمثلها الصيغ الأربع هي:

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES	التركيب ذو الصلة
C_2H_4	الإيثين (الإيثيلين)	C=C	ذرتا كربون ذاتا هندسة مثلثية مستوية، تصل بينهما رابطة مزدوجة؛ وتقع الذرات الست جميعها في مستوى واحد.
N_2H_4	الهيدرازين	NN	رابطة أحادية بين ذرتي نيتروجين؛ ولكل ذرة نيتروجين هندسة هرمية. والتشكل الفراغي عند الاتزان غير مستوي ومن النوع المتخالف (غوش).
H_2O_2	فوق أكسيد الهيدروجين	OO	رابطة أحادية بين ذرتي أكسجين، وتشكل فراغي مائل غير مستوي عند الاتزان.
H_2F_2	ثنائي فلوريد الهيدروجين	F.[H] [H]F	وحدتان من فلوريد الهيدروجين تصل بينهما رابطة هيدروجينية في ترتيب مستوي عند الاتزان.

لا يحدد ترميز SMILES المعتاد هذه التشكلات الفراغية، ولا يمثل الرابطة الهيدروجينية بين مكوني ثنائي فلوريد الهيدروجين.

1. رابطة تساهمية بين ذرتين متماثلتين.

يحتوي الإيثين على رابطة كربون-كربون، والهيدرازين على رابطة نيتروجين-نيتروجين، وفوق أكسيد الهيدروجين على رابطة أكسجين-أكسجين. ويحتوي ثنائي فلوريد الهيدروجين على روابط تساهمية هيدروجين-فلور ورابطة هيدروجينية؛ ولا توجد فيه رابطة تساهمية فلور-فلور أو هيدروجين-هيدروجين.

2. رابطة مزدوجة.

الإيثين وحده يحتوي على رابطة مزدوجة: إذ تتكون رابطة كربون-كربون فيه من رابطة σ واحدة ورابطة π واحدة.

3. الاستواء.

الإيثين مستوي لأن ذرتي الكربون فيه ذواتا هندسة مثلثية مستوية، ولأن مداراتهما p المتوازية تكوّن الرابطة π . وثنائي فلوريد الهيدروجين مستوي أيضاً، وإن لم يكن من الضروري تمثيله على هيئة سلسلة مستقيمة. أما الهيدرازين وفوق أكسيد الهيدروجين فلهما تركيبان غير مستويين عند الاتزان.

4. القطبية.

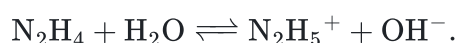
يؤدي تناظر الإيثين إلى انعدام عزم ثنائي القطب الجزيئي الدائم. ولا تتلاشى محصلة ثنائيات أقطاب الروابط والتوزيعات الإلكترونية في الهيدرازين وفوق أكسيد الهيدروجين وثنائي فلوريد الهيدروجين، لذا فإن هذه الأنواع الكيميائية الثلاثة قطبية.

5. الترابط الهيدروجيني داخل الأنواع الكيميائية المدرجة.

ثنائي فلوريد الهيدروجين وحده يحتوي على رابطة هيدروجينية بوصفها جزءاً من التجمع المحدد: إذ تتأثر ذرة هيدروجين مرتبطة تساهمياً بإحدى ذرتي الفلور مع ذرة الفلور الأخرى. ولا تحتوي جزيئات الهيدرازين وفوق أكسيد الهيدروجين المنفردة على أي رابطة هيدروجينية داخل الجزيء. وقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئات منفصلة لا تبرر وضع علامة "+" في هذا الصف.

6. الخواص القاعدية تجاه الماء.

يستقبل الهيدرازين بروتوناً من الماء بواسطة زوج إلكتروني حر على ذرة نيتروجين:



هنا يُمثّل الماء بالترميز O، وأيون الهيدرازينيوم بالترميز $N[NH_3^+]$ ، وأيون الهيدروكسيد بالترميز $[OH^-]$. ويفسر تكوّن الهيدروكسيد قاعدية المحلول. ولا يسلك الإيثين سلوك القاعدة تجاه الماء بدرجة ملحوظة؛ بينما يُظهر فوق أكسيد الهيدروجين وفلوريد الهيدروجين سلوكًا حمضيًا في الماء.

(b)

لنوع كيميائي ذي شحنة جبرية q ، معبرٌ عنها بوحدات الشحنة الأولية، يكون العدد الكلي للإلكترونات

$$N_e = \sum_{\text{الذرات}} Z - q.$$

وعليه، فإن الشحنة الموجبة تنقص عدد الإلكترونات، والشحنة السالبة تزيده.

يؤدي إحلال ذرة نيتروجين محل ذرة كربون إلى زيادة الشحنة النووية بمقدار واحد. وتحافظ زيادة الشحنة الموجبة للنوع الكيميائي بمقدار واحد في الوقت نفسه على عدد إلكتروناته. وبتطبيق ذلك بصورة متسقة نحصل على الأزواج الستة جميعها في الجدول المكمّل.

النوع الكيميائي العلوي: الاسم وترميز SMILES	النوع الكيميائي السفلي: الاسم وترميز SMILES	التحقق من العدد الكلي للإلكترونات
الميثان، $C:CH_4$	أيون الأمونيوم، $NH_4^+ : [NH_4^+]$	$6 + 4 = 7 + 4 - 1 = 10$
الإيثان، $CC:C_2H_6$	أيون الهيدرازين-1,2-دييوم، $N_2H_6^{2+} : [NH_3^+][NH_3^+]$	$2(6) + 6 = 2(7) + 6 - 2 = 18$
أيون الكربونات، $C(=O)[O^-]:CO_3^{2-}$	أيون النترات، $NO_3^- : [O=][N^+][O^-]$	$6 + 3(8) + 2 = 7 + 3(8) + 1 = 32$
ثنائي أكسيد الكربون، $O=C=O:CO_2$	أيون النيترونيوم، $O=[N^+]=O:NO_2^+$	$6 + 2(8) = 7 + 2(8) - 1 = 22$
أيون الأكسالات، $C_2O_4^{2-} : C(=O)C(=O)[O^-][O^-]$	رباعي أكسيد ثنائي النيتروجين، $N_2O_4 : [O=][N^+](O=)[N^+][O^-]$	$2(6) + 4(8) + 2 = 2(7) + 4(8) = 46$
أنيون الأسيتيليد ثنائي الشحنة (الإيثاين ديد)، $C_2^{2-} : [-C]\#[-C]$	ثنائي النيتروجين، $N\#N:N_2$	$2(6) + 2 = 2(7) = 14$

تُظهر ترميزات SMILES تراكيب لويس تمثيلية؛ ولا تمثل عدم تمرکز الإلكترونات الناشئ عن الرنين في المجموعات المحتوية على الأكسجين. لكل زوج من الأنواع الكيميائية المتقابلة العدد نفسه من إلكترونات التكافؤ وترتيبات ترابط متناظرة. وعلى وجه الخصوص، فإن ثنائي أكسيد الكربون وأيون النيترونيوم خطيان، بينما يحتوي كل من أنيون الأسيتيليد ثنائي الشحنة وثنائي النيتروجين على رابطة ثلاثية وزوج إلكتروني حر واحد على كل ذرة.

ويحتوي أحادي أكسيد الكربون، CO، ذو ترميز $[C-]\#[O+]$ SMILES، أيضًا على رابطة ثلاثية وزوج إلكتروني حر واحد على كل ذرة، ويكون

$$N_e = 6 + 8 = 14.$$

لذا فهو يصلح أيضًا للمء الفراغ الأخير.

تصف كلمة «متطابقة» هنا التناظر المقصود في عدد الإلكترونات وتراكيب لويس؛ ولا تعني تطابق طاقات المدارات أو قوى الروابط أو الخواص الفيزيائية الأخرى.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون.