

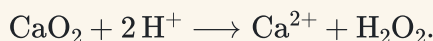
المسألة 1: مركبات البيروكسو

- 1.1 وضح، باستخدام الرموز والصيغ الدولية الشائعة، أي المركبات تُسمّى مركبات البيروكسو. اكتب الصيغ الإجمالية لستة منها.
- 1.2 اكتب المعادلات الكيميائية لطريقتين للتقدير الكمي لمحتوى البيروكسيد في بيروكسيد الكالسيوم(II).
- 1.3 عبّر بالمعادلات الكيميائية عن التفاعلات الكيميائية الآتية:
- (a) يُمزج $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ المذاب في الماء مع فائض من محلول هيدروكسيد الصوديوم. يتكوّن محلول أخضر رائق. ويتغيّر لون المحلول إلى الأصفر عند إضافة محلول مائي من بيروكسيد الهيدروجين.
- (b) إذا مُزج محلول مائي لمركّب منغنيز بنفسجي اللون مع محلول بيروكسيد الهيدروجين، يزول لون المحلول الناتج وينطلق منه غاز.
- نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

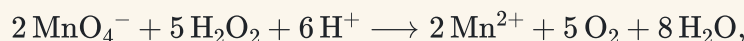
الإجابات

- 1.1 تحتوي مركبات البيروكسو على مجموعة بيروكسيد ذات رابطة أحادية بين ذرتي أكسجين، تُكتب صوريًا O_2^{2-} ، ويكون الأكسجين فيها في حالة الأكسدة -1. ومن أمثلتها الستة H_2O_2 ، Na_2O_2 ، CaO_2 ، BaO_2 ، H_2SO_5 ، و $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. وترد أسماءها وتمثيلاتها بصيغة SMILES أدناه.

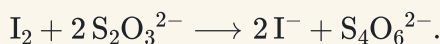
- 1.2 حرّر بيروكسيد الهيدروجين بالتحميض:



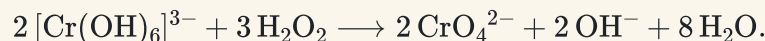
قدّره بطريقة المعايرة بالبرمنغنات:



أو بطريقة المعايرة اليودومترية، تليها المعايرة بالثيوكبريتات:

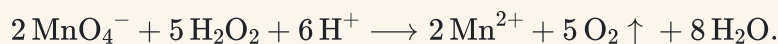


- 1.3 (a) باستخدام سداسي هيدروكسيدوكرومات(III) لتمثيل النوع الكيميائي الأخضر المذاب للكروم(III):



الناتج الأصفر هو الكرومات(VI).

- 1.3 (b) النوع الكيميائي البنفسجي هو البرمنغنات. في وسط حمضي، يختزله بيروكسيد الهيدروجين إلى منغنيز(II) شبه عديم اللون، مع تحرير ثنائي الأكسجين:



الحل

1.1 — معنى مركبات البيروكسو وأمثلة عليها

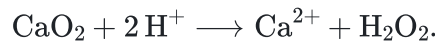
السمة البنوية المميّزة هي وجود رابطة أحادية بين ذرتي أكسجين تنتمي إلى مجموعة بيروكسيد. في أيون البيروكسيد، O_2^{2-} ، الذي تمثيله بصيغة SMILES هو $[O-][O-]$ ، تكون حالة أكسدة كل ذرة أكسجين -1. وتكون لذرتي أكسجين البيروكسيد حالة الأكسدة نفسها في بيروكسيد الهيدروجين وفي مجموعات البيروكسو المرتبطة تساهمياً. وعليه، تشمل مركبات البيروكسو كلاً من البيروكسيدات الأيونية والمركبات الجزيئية التي تحتوي على رابطة بيروكسيدية.

المركب	الصيغة الإجمالية	SMILES
بيروكسيد الهيدروجين	H_2O_2	OO
بيروكسيد الصوديوم	Na_2O_2	$[O-][O-].[Na+].[Na+]$
بيروكسيد الكالسيوم(II)	CaO_2	$[O-][O-].[Ca+2]$
بيروكسيد الباريوم(II)	BaO_2	$[O-][O-].[Ba+2]$
حمض البيروكسوأحادي الكبريتيك	H_2SO_5	OOS(=O)(=O)O
حمض البيروكسوثنائي الكبريتيك	$H_2S_2O_8$	OS(=O)(=O)OOS(=O)(=O)O

تحتوي البنيتان الأخيرتان، على الترتيب، على الرابطتين $S-O-O-S$ و $S-O-O-H$. وتكون حالة الأكسدة -1 لذرات أكسجين البيروكسيد فيهما فقط؛ أما ذرات الأكسجين الأخرى فتكون حالة أكسدتها -2. في المواد الصلبة الأيونية، تحدّد تمثيلات SMILES ذات الأجزاء المفصولة بنقاط الأيونات والنسب الستوكيومترية لوحدة الصيغة؛ ولا تصف الشبكة البلورية.

1.2 — طريقتان للتقدير الكمي للبيروكسيد

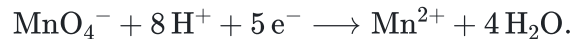
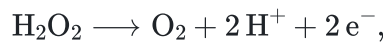
يحوّل الحمض مجموعة البيروكسيد في بيروكسيد الكالسيوم إلى بيروكسيد الهيدروجين:



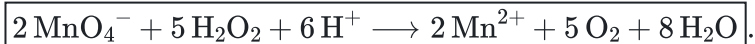
وبالتالي، يوفرّ مول واحد من بيروكسيد الكالسيوم مولاً واحداً من بيروكسيد الهيدروجين لكل من طريقتي التقدير.

الطريقة 1: المعايرة بالبرمنغنات في وسط حمضي

يعمل بيروكسيد الهيدروجين عاملاً مختزلاً. ويتأكسد الأكسجين فيه من -1 إلى 0، بينما يُختزل المنغنيز من +7 إلى +2. نصفاً المعادلة هما



بضرب الأول في خمسة والثاني في اثنين، ثم حذف الإلكترونات وأيونات الهيدروجين الزائدة من طرفي المعادلة، نحصل على



يُضاف محلول برمنغنات مُعاير حتى يثبت لون وردي باهت، مما يدلّ على وجود فائض طفيف من البرمنغنات.

إذا كان تركيزه c_{Mn} والحجم المستهلك منه V_{Mn} ، فإن

$$n_{\text{peroxide}} = \frac{5}{2} c_{Mn} V_{Mn}.$$

الطريقة 2: المعايرة اليودومترية

يعمل بيروكسيد الهيدروجين هنا عاملاً مؤكسداً. ففي محلول حمضي، يؤكسد اليوديد إلى اليود:



يُعاير اليود المتحرر بمحلول ثيوكبريتات مُعاير:



وعليه، يحرر مول واحد من البيروكسيد مؤلاً واحداً من اليود ويستهلك مولين من الثيوكبريتات. إذا كان تركيز الثيوكبريتات c_{thio} والحجم المستهلك V_{thio} ، فإن

$$n_{\text{peroxide}} = \frac{1}{2} c_{\text{thio}} V_{\text{thio}}.$$

في كلا التعبيرين، يعطى استخدام c بوحدة mol L^{-1} و V بوحدة L كمية البيروكسيد بوحدة mol . لم تُعط أي بيانات عددية للمعايرة. الأنواع الجزيئية والأيونية الإضافية المستخدمة في طريقتي التقدير هاتين هي:

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
H^+	أيون الهيدروجين، بروتون	[+H]
Ca^{2+}	أيون الكالسيوم(II)	[Ca+2]
H_2O	الماء	O
O_2	ثنائي الأكسجين	O=O
MnO_4^-	أيون البرمنغنات	O=(O=)(O=)[Mn] [-O]
Mn^{2+}	أيون المنغنيز(II)	[Mn+2]
I^-	أيون اليوديد	[-I]
I_2	اليود	II
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	أيون الثيوكبريتات	S(=O)(=O)[S-] [-O]
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	أيون رباعي الثيونات	S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-] [-O]

للبرمنغنات بنية رباعية السطوح. ويعطى تمثيلها بصيغة SMILES تمثيلاً صورياً واحداً للترابط، دون وصف عدم تمركز الإلكترونات الناجم عن الرنين. ولا يرمز تمثيل ثنائي الأكسجين بصيغة SMILES حالته الأرضية الثلاثية.

1.3(a) — الكروم(III) في فائض من القلوي، تليه الأكسدة

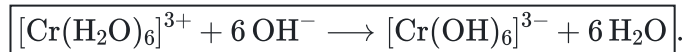
يوفر الملح الابتدائي أيون سداسي أوكروم(III). وتتج عن إضافة الهيدروكسيد أولاً مادة هيدروكسيد الكروم(III):



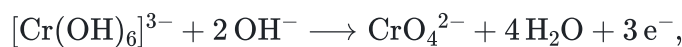
هيدروكسيد الكروم(III) مادة أمفوتيرية. وفي فائض من الهيدروكسيد يذوب مكوناً معقد هيدروكسو أخضر، يُمثل هنا اصطلاحاً بسداسي هيدروكسيدوكرومات(III):



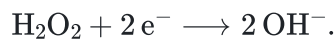
بجمع هاتين المعادلتين نحصل على



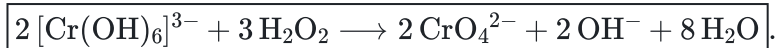
ثم يؤكسد بيروكسيد الهيدروجين الكروم من 3+ إلى 6+. وفي المحلول القلوي يكون ناتج الكروم(VI) هو الكرومات الصفراء. نصف معادلة الأكسدة هو



ونصف معادلة اختزال البيروكسيد هو



يحرر مركزا كروم ستة إلكترونات، تستقبلها ثلاثة جزيئات من بيروكسيد الهيدروجين. وبجمع نصفي المعادلة نحصل على



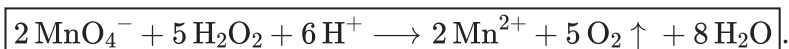
وعليه، يدلّ التغيّر من الأخضر إلى الأصفر على أكسدة الكروم (III) إلى الكروم (VI).

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
OH^-	أيون الهيدروكسيد	$[\text{OH}]$
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	أيون سداسي أوكروم (III)	$[\text{Cr}+3]([\text{OH}_2]->)([\text{OH}_2]->)([\text{OH}_2]->)([\text{OH}_2]->)([\text{OH}_2]->)([\text{OH}_2]->)$
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	هيدروكسيد الكروم (III)	$[\text{Cr}+3][\text{OH}][\text{OH}][\text{OH}]$
$[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$	أيون سداسي هيدروكسيدوكرومات (III)	$[\text{Cr}+3][\text{OH}]->([\text{OH}]->)([\text{OH}]->)([\text{OH}]->)([\text{OH}]->)([\text{OH}]->)([\text{OH}]->)$
CrO_4^{2-}	أيون الكرومات (VI)	$[\text{O}][\text{O}]=[\text{O}]=[\text{Cr}][\text{O}]$

تصف تمثيلات SMILES ذات الأسهم المانحة التناسق من الأكسجين إلى الكروم. ويُمثّل كلا معقّدي الكروم (III) ذوي العدد التناسقي ستة ببنية ثمانية السطوح؛ أما الكرومات فبنيتها رباعية السطوح. وتمثّل هيدروكسيد الكروم بصيغة SMILES ذات الأجزاء غير المتصلة هو تمثيل ستوكيومتري للمادة الصلبة، وليس بنية جزيئية منفصلة.

1.3(b) — اختزال البرمنغنات بيروكسيد الهيدروجين

يدلّ اللون البنفسجي المميّز على أيون البرمنغنات، MnO_4^- . ويُفسّر زوال اللون باختزاله إلى منغنيز (II) في محلول مخفّف شبه عديم اللون. بيروكسيد الهيدروجين هو العامل المختزل، ويتأكسد إلى ثنائي الأكسجين، مما يفسّر تصاعد الغاز. ونصفا المعادلة هما نفسهما المستخدمان في التقدير بالبرمنغنات في 1.2، ومنهما نحصل على



وهكذا، يستهلك كل مولين من البرمنغنات خمسة مولات من بيروكسيد الهيدروجين وينتجان خمسة مولات من ثنائي الأكسجين. ويلزم توفر حموضة كافية لكي تصف هذه المعادلة النتيجة المذكورة.

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

المسألة 2: صيغة ملح مائي متبلور

تفاعلت عينة كتلتها 2.3793 g من ملح مائي متبلور من النوع $\text{M}_x\text{A}_y \cdot z \text{H}_2\text{O}$ ، حيث M فلز، مع فائض من SOCl_2 . أُدخلت النواتج الغازية المتكوّنة من التفاعل في محلول كلوريد الباريوم المحتوي على حمض الهيدروكلوريك وفوق أكسيد الهيدروجين. وأزيلت الكميات الصغيرة من SOCl_2 التي حملتها النواتج الغازية بالتجميد. بلغت كتلة الراسب المترسّب من المحلول 14.004 g. ووُجد أنه يحتوي على نسبة كتلية من الكبريت مقدارها 13.74 %.

في تجربة أخرى، أُذيب 1.1896 g من المادة الأصلية في الماء، وخُفّف المحلول إلى حجم قدره 100 cm^3 . استلزم تفاعل خمس هذا المحلول 10 cm^3 من محلول AgNO_3 تركيزه 0.2 مولاري. وكانت كتلة الراسب المتكوّن بالمعايرة 0.28664 g. (حُدّدت نقطة نهاية المعايرة بطريقة قياس التوصيلية الكهربائية).

المطلوب:

2.1 احسب الصيغة الإجمالية للملح المائي المتبلور. (استخدم قيم الكتل الذرية النسبية المعطاة في الجدول الدوري للعناصر المرفق.)

2.2 إذا علمت أن العينة يمكن أن تحتوي على سبعة مولات من الماء كحد أقصى لكل مول واحد من الملح المائي المتبلور، فاذكر مثلاً لهيدرات أخرى محتملة لا يمكن أخذها في الحسبان بسبب القيد المعطى.

الإجابات

• 2.1 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، كلوريد الكوبالت (II) سداسي الهيدرات. تمثيل التركيب بصيغة . SMILES: $[\text{Co}+2] \cdot [\text{Cl}-] \cdot [\text{Cl}-] \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O}$

• 2.2 مرشح صوري يحتوي على فلز مختلف هو $\text{SnCl}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ، كلوريد القصدير (IV) اثنا عشري الهيدرات، وهو يتجاوز الحد لأن $12 > 7$. تمثيل التركيب بصيغة . SMILES: $[\text{Sn}+4] \cdot [\text{Cl}-] \cdot [\text{Cl}-] \cdot [\text{Cl}-] \cdot [\text{Cl}-] \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O}$ لكن هذا ليس سوى مرشح تقريبي: فهو لا يطابق جميع البيانات العددية بالدقة المذكورة لها. ويُحدّد مقدار هذا التباين أدناه.

تعبّر تمثيلات SMILES غير المتصلة هذه عن التركيب؛ ولا تحدّد تناسق الفلز أو مواضع جزيئات الماء أو البنية البلورية.

الحل

2.1 — تعيين الأنيون

كمية نترات الفضة في المعايرة هي

$$n(\text{AgNO}_3) = (0.2 \text{ mol dm}^{-3})(0.010 \text{ dm}^3) = 0.0020 \text{ mol}.$$

تزوّد نترات الفضة، $[\text{Ag}+] \cdot [\text{O}-] \cdot [\text{N}+] \cdot [\text{O}=\text{O}] \cdot [\text{O}-]$ ، المحلول بأيونات الفضة (I)، $[\text{Ag}+]$ ، وكتلة الراسب لكل مول من الفضة المضافة هي

$$\frac{0.28664 \text{ g}}{0.0020 \text{ mol}} = 143.32 \text{ g mol}^{-1}.$$

ب طرح الكتلة المولية للفضة نحصل على

$$143.32 - 107.87 = 35.45 \text{ g mol}^{-1},$$

وهذا يحدّد هوية الأنيون بأنه الكلوريد، Cl^- ، $[\text{Cl}-]$. ومن ثم فإن الراسب هو كلوريد الفضة، AgCl ، $[\text{Ag}+] \cdot [\text{Cl}-]$:



تحتوي العينة الكاملة التي كتلتها 1.1896 g على

$$n(\text{Cl}^-) = 5(0.0020) = 0.0100 \text{ mol}.$$

وعليه، تحتوي العينة التي كتلتها 2.3793 g على

$$n(\text{Cl}^-) = 0.0100 \frac{2.3793}{1.1896} = 0.02000084 \text{ mol} \simeq 0.02000 \text{ mol}.$$

تعيين كمية الماء

راسب الباريوم هو كبريتات الباريوم، BaSO_4 ، $[\text{Ba}+2] \cdot [\text{O}-] \cdot [\text{O}=\text{O}] \cdot [\text{S}(=\text{O})_2]$. ومحتواه المحسوب من الكبريت هو

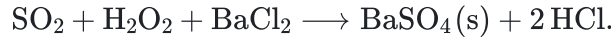
$$w(\text{S}) = \frac{32.06}{137.34 + 32.06 + 4(16.00)} = \frac{32.06}{233.40} = 0.13736,$$

أي 13.736%، وهو ما يتفق مع القيمة المذكورة 13.74%.

يستهلك كلوريد الثيونيل ماء التبلور:



يؤكسد فوق أكسيد الهيدروجين ثاني أكسيد الكبريت، وتترسّب كبريتات الباريوم. والتفاعل الإجمالي للامتصاص هو



الأنواع الجزيئية وتراكيب الكواشف في هذه المعادلات هي:

الاسم	الصيغة	SMILES
كلوريد الثيونيل	SOCl_2	<chem>O=S(Cl)Cl</chem>
الماء	H_2O	<chem>O</chem>
ثاني أكسيد الكبريت	SO_2	<chem>O=S=O</chem>
كلوريد الهيدروجين	HCl	<chem>Cl</chem>
فوق أكسيد الهيدروجين	H_2O_2	<chem>OO</chem>
كلوريد الباريوم	BaCl_2	<chem>[Cl-].[Cl-].[Ba+2]</chem>

إذن، ينتج مول واحد من ماء التبلور مولاً واحداً من ثاني أكسيد الكبريت، وينتج في النهاية مولاً واحداً من كبريتات الباريوم:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{BaSO}_4) = \frac{14.004 \text{ g}}{233.40 \text{ g mol}^{-1}} = 0.06000 \text{ mol}.$$

إزالة كلوريد الثيونيل المحمول مع الغازات ضرورية؛ وإلا فإن تحلل الماء في محلول الامتصاص سيُنتج كمية إضافية من الكبريتات، ويؤدي إلى تقدير كمية ماء التبلور بأعلى من قيمتها الفعلية.

وعليه، فإن نسبة الماء إلى الكلوريد هي

$$\frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{Cl}^-)} = \frac{0.06000}{0.02000084} = 2.99987 \simeq 3.$$

ومن ثم توجد ثلاثة جزيئات ماء لكل أيون كلوريد.

تعيين الفلز

باستخدام $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.016 \text{ g mol}^{-1}$ ، تكون الكتل في العينة التي كتلتها 2.3793 g كما يلي

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 0.06000(18.016) = 1.08096 \text{ g},$$

$$m(\text{Cl}) = 0.02000084(35.45) = 0.70903 \text{ g},$$

وبالتالي

$$m_M = 2.3793 - 1.08096 - 0.70903 = 0.58931 \text{ g}.$$

كتلة الفلز لكل مول من الكلوريد هي

$$E_M = \frac{0.58931 \text{ g}}{0.02000084 \text{ mol}} = 29.464 \text{ g mol}^{-1}.$$

لكلوريد فلزي عادي MCl_q ، حيث تكون حالة أكسدة الفلز $+q$ ،

$$A_r(M) \simeq 29.464q, \quad z = 3q.$$

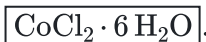
عندما يكون $q = 2$ ،

$$A_r(M) \simeq 58.929,$$

وهذا يحدّد هوية الفلز بأنه **الكوبالت**، $A_r(\text{Co}) \simeq 58.93$ ، الموجود على هيئة أيون الكوبالت(II)، $[\text{Co}+2]$. ويكون عدد جزيئات الماء عندئذ

$$z = 3(2) = 6.$$

وعليه،



تتيح كتلته المولية المحسوبة التحقق من النتيجة:

$$M = 58.93 + 2(35.45) + 6(18.016) = 237.926 \text{ g mol}^{-1},$$

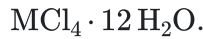
إذن، تعادل كتلة 2.3793 g نحو 0.01000 mol، وتحتوي على 0.02000 mol من الكلوريد و 0.06000 mol من الماء، كما هو مطلوب.

2.2 — فلز مختلف وتكافؤ أعلى

العلاقات المستنتجة من التحليل هي

$$A_r(M) \simeq 29.464q, \quad z = 3q.$$

وبالتالي، فإن القيد الذي يحدّ عدد جزيئات الماء بسبعة لا يسمح إلا بأن يكون $q = 1$ أو $q = 2$ لهيدرات كلوريد بسيط. ويتطلب الفلز رباعي التكافؤ اثني عشر جزيئاً من الماء:



مثال صوري يحتوي على فلز مختلف هو **كلوريد القصدير (IV) اثنا عشري الهيدرات**، $\text{SnCl}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. وتستبعده جزيئات الماء الاثنا عشر فيه بموجب القيد المذكور.

لكن ثمة عدم اتساق عددي إذا ادّعي أن هذا المركب يطابق نتائج التحاليل الأصلية تماماً. فالكتلة الذرية المستنتجة لفلز رباعي التكافؤ هي

$$A_r(M) = 4(29.464) = 117.857,$$

بينما للقصدير $A_r(\text{Sn}) \simeq 118.69$.

بالنسبة إلى كمية الكلوريد المقيسة في التجربة الثانية، وهي 0.0100 mol، ستكون كتلة هيدرات القصدير المقترحة

$$m = \frac{0.0100}{4} [118.69 + 4(35.45) + 12(18.016)] \\ = 1.191705 \text{ g},$$

بدلاً من 1.1896 g. ويتجاوز الفرق، الذي يبلغ نحو 2.1 mg، ما يمكن أن ينتج عن تقريب كتلة العينة المذكورة.

وهكذا، يقدم $\text{SnCl}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ مثلاً صورياً ذا تكافؤ أعلى يستبعده الحد المفروض على ماء التبلور، لكن لا يمكن وصفه بأمانة بأنه حلّ ثانٍ مطابق تماماً لجميع القياسات المعطاة.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 3: كبريتيد الحديد (II) من الدرجة الصناعية وحمض الهيدروكلوريك

تفاعلت عينة كتلتها 5 g من كبريتيد الحديد (II) من الدرجة الصناعية FeS ، تحتوي على 5 % من الحديد الفلزي، مع حمض الهيدروكلوريك.

المطلوب:

3.1 احسب حجم النواتج الغازية عند شروط درجة الحرارة والضغط القياسيين (STP).

3.2 ما تركيب المزيج الغازي (بالنسبة المئوية الحجمية)؟

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **3.1** الحجم الكلي للغاز هو 1.31 L عند شروط STP: مقدار 1.21 L من كبريتيد الهيدروجين، H_2S (تمثيل: SMILES: H_2S)

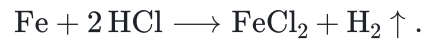
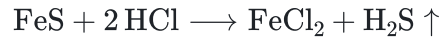
(S)، ومقدار 0.100 L من الهيدروجين، H_2 (تمثيل: SMILES: $[\text{H}][\text{H}]$).

• **3.2** يحتوي المزيج على 92.4% H_2S و 7.6% H_2 حجماً.

الحل

3.1

نفترض اكتمال التفاعل بوجود كمية كافية من حمض الهيدروكلوريك. يتفاعل المكوّن وفقاً للمعادلتين



يمنح الحمض بروتونات لمكوّن الكبريتيد، فينتج كبريتيد الهيدروجين. ويتأكسد الحديد الفلزي إلى الحديد(II)، مختزلاً أيونات الهيدروجين إلى غاز الهيدروجين. وهكذا، ينتج كل مول من FeS مولاً واحداً من H_2S ، وينتج كل مول من الحديد الفلزي مولاً واحداً من H_2 .

للتعريف بالمواد الكيميائية، يُمثّل كلوريد الهيدروجين بصيغة SMILES C1؛ وحمض الهيدروكلوريك هو محلوله المائي. والتمثيلان الأيونيان الشكليان لكبريتيد الحديد(II) وكلوريد الحديد(II) هما $[\text{Fe}+2] \cdot [\text{S}-2]$ و $[\text{Fe}+2] \cdot [\text{Cl}-1] \cdot [\text{Cl}-1]$ ، على الترتيب. ويحددان المكوّنات الأيونية، دون تمثيل البنية البلورية أو الإذابة في الوسط المائي.

كتلتا المكوّنين هما

$$m(\text{Fe}) = 5.00 \text{ g} \times 0.05 = 0.250 \text{ g},$$

$$m(\text{FeS}) = 5.00 - 0.250 = 4.750 \text{ g}.$$

باستخدام الكتلتين الموليتين المقربتين $M(\text{Fe}) = 56.0 \text{ g mol}^{-1}$ و $M(\text{FeS}) = 88.0 \text{ g mol}^{-1}$ ،

$$n(\text{H}_2\text{S}) = \frac{4.750}{88.0} = 0.0539773 \text{ mol},$$

$$n(\text{H}_2) = \frac{0.250}{56.0} = 0.00446429 \text{ mol}.$$

عند شروط STP التقليدية، أي 0°C و 1 atm ، نأخذ الحجم المولي للغاز المثالي مساوياً لـ 22.4 L mol^{-1} . ومن ثم،

$$V(\text{H}_2\text{S}) = 0.0539773 \times 22.4 = 1.20909 \text{ L},$$

$$V(\text{H}_2) = 0.00446429 \times 22.4 = 0.10000 \text{ L}.$$

وعليه،

$$V_{\text{الكي}} = 1.30909 \text{ L} \approx 1.31 \text{ L}.$$

3.2

بالنسبة إلى الغازات المثالية عند درجة الحرارة والضغط نفسيهما، تساوي الكسور الحجمية الكسور المولية:

$$\text{النسبة المئوية الحجمية لـ } \text{H}_2\text{S} = \frac{0.0539773}{0.0539773 + 0.00446429} \times 100 = 92.3611\%.$$

الغاز المتبقي هو الهيدروجين:

$$\text{النسبة المئوية الحجمية لـ } \text{H}_2 = 100 - 92.3611 = 7.6389\%.$$

إنّ،

$$\text{حجماً } \text{H}_2\text{S} : 92.4\% \quad \text{H}_2 : 7.6\%.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 4: أربع مواد طبيعية محتوية على النيتروجين

لأربع مواد طبيعية شائعة الوجود الصيغ الإجمالية (الأولية) الآتية:

(C)	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$	(A)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$
-----	--	-----	--

عند تفاعل المواد المعطاة مع محلول هيدروكسيد فلز قلوي، تنتج أملاح الفلز القلوي. أما في محلول متعادل أو حمضي، فيحدث التفاعل عند ذرة النيتروجين.

المطلوب:

4.1 اكتب الصيغ البنائية للمركبات A و B و C و D.

4.2 أي المواد المعطاة نشطة ضوئياً، وأيها غير نشطة ضوئياً؟

4.3 اكتب صيغة المجموعة الوظيفية المميزة لبعض المواد الطبيعية، والتي توجد أيضاً في الناتج المتكون من تفاعل جزيئين من المركب A. اذكر اسم فئة المواد الطبيعية التي ينتمي إليها الناتج المذكور أعلاه.

4.4 يحتوي مركب عضوي حلقي ذو أهمية تقنية أيضاً على المجموعة الوظيفية المذكورة في الفقرة 3.

(a) اكتب الصيغة البنائية لهذا المركب الحلقي.

(b) اكتب الجزء المميز من الصيغة البنائية لمادة جزيئية ضخمة يمكن الحصول عليها من المركب المذكور.

(c) اكتب الجزء المميز من الصيغة البنائية لمادة جزيئية ضخمة متماكة معها، ولها أيضاً أهمية تقنية.

(d) اذكر اسم فئة المركبات التي تنتمي إليها المواد الجزيئية الضخمة المذكورة أعلاه.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

يُستخدم فيما يأتي التعيين التقليدي للأحماض الأمينية، بحيث يكون B هو α-ألانين و C هو β-ألانين. ولا تتحدد هذه التعيينات على نحو وحيد من المعلومات المقدمة. وتُظهر رموز SMILES الكيميائية الفراغية الأشكال الطبيعية المعتادة من النمط L حيثما ينطبق ذلك.

في رموز SMILES للشظايا، تشير * إلى موضع الارتباط ببقية البنية.

4.1 .

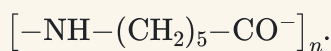
المركب	الاسم	الصيغة البنائية المكثفة	SMILES
A	غليسين	H ₂ N-CH ₂ -COOH	NCC(=O)O
B	α-ألانين؛ الشكل الطبيعي المعتاد: L-(S)-ألانين	CH ₃ -CH(NH ₂)-COOH	N[C@@H](C)C(=O)O
C	β-ألانين، أو حمض 3-أمينوبروبانويك	H ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -COOH	NCCC(=O)O
D	فينيل ألانين؛ الشكل الطبيعي المعتاد: L-(S)-فينيل ألانين	C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH(NH ₂)-COOH	N[C@@H](Cc1ccccc1)C(=O)O

• 4.2 المركبان B و D كيراليان ونشطان ضوئياً عندما لا يكونان في صورة مزيج راسيمي. أما A و C فغير كيراليين وغير نشطين ضوئياً.

• 4.3 المجموعة الوظيفية هي الرابطة الأميدية، أو الببتيدية، -C(=O)-NH⁻، ورمز SMILES لشظيتها هو *C(=O)N*. يُكوّن جزيئان من الغليسين غليسيل غليسين، NCC(=O)NCC(=O)O، وهو ثنائي ببتيد. وتحتوي الببتيدات والبروتينات على هذه الرابطة.

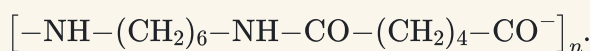
• 4.4 (a) ε-كابرولاكتام، O=C1CCCCCN1: حلقة سباعية الأعضاء تحتوي على مجموعة NH واحدة، وخمس مجموعات CH₂، وذرة كربون كربونيلية واحدة.

• 4.4 (b) نايلون-6، ويُسمى أيضًا بولي كابرولاكتام:



رمز SMILES للشظية المتكررة: *NCCCCC(=O)*.

• 4.4 (c) نايلون-6,6، أو بولي(هكساميثيلين أديباميد):



رمز SMILES للشظية المتكررة: *NCCCCCNC(=O)CCCC(=O)*.

• 4.4 (d) كلا البوليمرين من البولي أميدات.

الحل

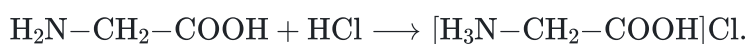
4.1 — تحديد الهوية والصيغ البنائية

التفسير المقصود هو أن المواد أحماض أمينية تحتوي على مجموعة كربوكسيل حمضية ومجموعة أمينو قاعدية.

تفسر مجموعة الكربوكسيل تكون أملاح الفلزات القلوية. فعلى سبيل المثال، يتفاعل الغليسين مع هيدروكسيد الصوديوم، $[+Na]$ ، $[-OH]$ ،
ليعطي غليسينات الصوديوم، $[+Na]$ ، $[O^-]$ $NCC(=O)$ ، والماء، O :



يمكن لمجموعة الأمينو أن تستقبل بروتونًا. وباستخدام التمثيل البنائي غير المشحون، يعطي التفاعل مع كلوريد الهيدروجين، Cl ، هيدروكلوريد
الغليسين، $[-Cl]$ ، $[+NH_3]$ $CC(=O)O$:



تصف هذه المعادلات الخواص الحمضية-القاعدية المشتركة بين البنى المقترحة. وعند أس هيدروجيني قريب من التعادل، يوجد الغليسين غالبًا
في صورة أيون مزدوج الشحنة، $[+NH_3]$ $[O^-]$ $CC(=O)$. ولذلك، فإن تحميض هذا الأيون مزدوج الشحنة يؤدي إلى بروتنة مجموعة
الكربوكسيلات فيه؛ وتستخدم المعادلة السابقة الرسم التقليدي غير المشحون.
تُعين البنى على النحو الآتي:

- **A:** تضم مجموعة الكربوكسيل ذرة كربون واحدة وكلتا ذرتي الأكسجين. ويمكن أن تحمل ذرة الكربون المتبقية مجموعة الأمينو، فينتج حمض أمينو أسيتيك، أي الغليسين، H_2N-CH_2-COOH . وصيغته هي $C_2H_5O_2N$.
- **B و C:** يمكن لحمض أميني ذي ثلاث ذرات كربون أن يحمل مجموعة الأمينو على ذرة الكربون 2 أو ذرة الكربون 3، عند بدء الترقيم من ذرة كربون الكربوكسيل. وهاتان البنيتان هما α -ألانين و β -ألانين، على الترتيب، ولكليهما الصيغة $C_3H_7O_2N$.
- **D:** درجة عدم الإشباع، عند التعامل مع الصيغة المعطاة بوصفها صيغة جزيئية، هي

$$DBE = \frac{2(9) + 2 + 1 - 11}{2} = 5.$$

تمثل حلقة الفينيل أربع درجات من عدم الإشباع، وتمثل مجموعة كربونيل الكربوكسيل الدرجة الخامسة. وللحمض الأميني الطبيعي
الشائع فينيل ألانين، $C_6H_5-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ ، الصيغة المطلوبة تمامًا، وهي $C_9H_{11}O_2N$.

ترد رموز SMILES البنائية والكيميائية الفراغية في جدول الإجابات.

4.2 — النشاط الضوئي

في **B**، ترتبط ذرة الكربون α بأربع مستبدلات مختلفة:



وفي **D**، تكون المستبدلات المقابلة هي:



لذلك يحتوي كل جزيء على ذرة كربون واحدة مولدة للتصاوغ الفراغي، ويوجد في صورتين متماكبتين مرآتياً. ولكلا شكليهما الطبيعيين المعتادين من النمط L التشكيل S.

في A، تحمل ذرة الكربون المرتبطة بمجموعة الأمينو مستبدلي هيدروجين متماثلين. وفي C، تكون ذرتا الكربون غير الكربونيليتين مجموعتي ميثيلين. ولا يُعد أي من الجزيئين كيرالياً.

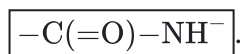
إذن يمكن أن يكون B وD نشطين ضوئياً، بينما A وC غير نشطين ضوئياً. كما أن العينة الراسيمية من B أو D تكون غير نشطة ضوئياً.

4.3 — تكاثف جزيئين من A

في الظروف الملائمة لتكوين الببتيدات، تتحد مجموعة الكربوكسيل في أحد جزيئي الغليسين مع مجموعة الأمينو في الجزيء الآخر، مع فقد جزيء ماء واحد:



الناتج هو غليسيل غليسين، وهو ثنائي ببتيد. والرابطة المتكوّنة حديثاً هي



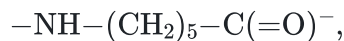
لرسمها، أظهر ذرة كربون كربونيلية مرتبطة مباشرة بذرة نيتروجين في مجموعة NH، مع اتصال كل من ذرة الكربون الكربونيلية وذرة النيتروجين ببقية البنية الجزيئية.

هذه رابطة أميدية، وتُسمى رابطة ببتيدية عندما تصل بين بقايا الأحماض الأمينية. وينتمي غليسيل غليسين إلى الببتيدات؛ وتصل الرابطة نفسها بين بقايا الأحماض الأمينية في البروتينات.

4.4(a) — المركب الحلقي ذو الأهمية التقنية

الأميد الحلقي الصناعي المقصود هو ε-كابرولاكتام، $\text{O}=\text{C1CCCCCN1}$.

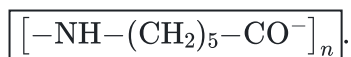
يمكن وصف حلقة بالتتابع



مع ارتباط ذرة الكربون الكربونيلية مجدداً بذرة النيتروجين. وبذلك تحتوي الحلقة على سبع ذرات: ذرة نيتروجين واحدة، وخمس ذرات كربون ميثيلينية، وذرة كربون كربونيلية واحدة. وتقع ذرة الأكسجين خارج الحلقة.

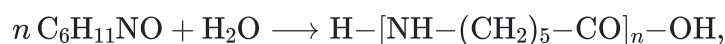
4.4(b) — البوليمر الناتج من المركب الحلقي

تعطي بلمرة ε-كابرولاكتام بفتح الحلقة نايلون-6:



تحتوي كل وحدة متكررة على رابطة أميدية واحدة وخمس مجموعات ميثيلين متتالية.

لسلسلة خطية ذات مجموعتي أمينو وكربوكسيل طرفيتين، يمكن كتابة معادلة موازنة صراحةً للبلمرة الإجمالية المتضمنة للتحلل المائي على النحو الآتي:



حيث تشير $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ إلى ε-كابرولاكتام. وتُكمل H^- و $-\text{OH}$ الطرفيتان مجموعتي الأمينو والكربوكسيل الطرفيتين.

4.4(c) — بوليمر متماكب ذو أهمية تقنية

المثال الصناعي المقابل هو نايلون-6,6:

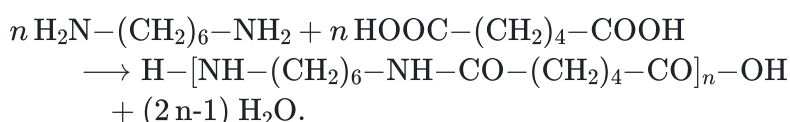


وينتكوّن من:

- هكسان-1,6-ثنائي الأمين، ويُسمى أيضاً هكساميثيلين ثنائي الأمين، NCCCCCN ؛

• حمض الأديبيك، أو حمض الهكسانديويك، $O=C(O)CCCC(=O)O$.

لسلسلة خطية تتكوّن من n جزيئاً من كل مونومر، تكون معادلة التكاثف الموزونة



ترتبط جزيئات المونومرات البالغ عددها $2n$ بواسطة $2n - 1$ رابطة أميدية، مع انطلاق $2n - 1$ جزيء ماء.

لوحة متكررة واحدة من نايلون-6 التركيب $C_6H_{11}NO$. ولذلك يكون لوحدتين متكررتين من هذا النوع التركيب $C_{12}H_{22}N_2O_2$ ، وهو مطابق لتركيب وحدة متكررة واحدة من نايلون-6,6. ويختلف ترتيب اتصال الذرات فيهما، مما يفسر علاقة التماكب المطلوبة.

4.4(d) — التصنيف

يحتوي كلا البوليمرين الاصطناعيين على روابط $CO-NH^-$ متكررة في سلسلتيهما الرئيسيتين، ولذلك فهما من البولي أميدات.

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

المسألة 5: المركبات العضوية A-H من إستر $C_6H_{12}O_3$

(a) يتكوّن المركبان B و E عندما تتفاعل مادة عضوية A (صيغتها الجزيئية $C_6H_{12}O_3$) مع محلول هيدروكسيد الصوديوم (التصبن).

(b) يمكن أكسدة المادة B في عملية من خطوتين إلى مادة C.

(c) تعطي المادة C عند تفاعلها مع البروم ناتج استبدال D يمكن تحليله مائياً بالتفاعل مع محلول هيدروكسيد الصوديوم لإنتاج مادة E.

(d) تعطي المادة E عند تفاعلها مع كمية متكافئة ستوكيومترياً من حمض الهيدروكلوريك مركباً F (C % 40.0، و H % 6.66، والباقي أكسجين).

(e) المادة F ناتج مهم من نواتج الأيض في العمليات الحيوية.

(f) عند ترك المركب F مدة من الزمن، ينفصل مول واحد من الماء من مولين من المادة، مما يؤدي إلى تكوّن مركب غير مستقر G.

(g) يمكن أيضاً الحصول على المادة F من مركب H يحتوي على النيتروجين، بتفاعل من خطوة واحدة مع حمض النيتروز. وبافتراض أن التفاعل يجري كمياً، تتكوّن 4.5 g من المادة F من 4.45 g من المادة H.

المطلوب:

5.1 اكتب جميع معادلات التفاعلات الكيميائية المذكورة أعلاه.

5.2 أعط الصيغ البنائية للمركبات العضوية A – H.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

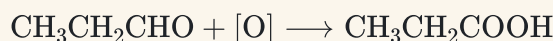
الإجابات

• 5.1. المعادلات الموزونة، الموسومة وفقاً لنص المسألة، هي:

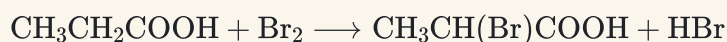
(a) التصبن



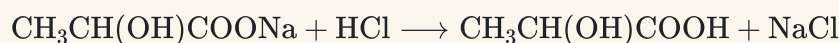
(b) أكسدتان متتاليتان



(c) البرومة والتحلل المائي القلوي



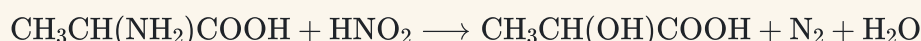
(d) التحيض



(f) الأسترة بين الجزيئات



(g) نزع الأمين بحمض النيتروز



يرمز [O] هنا إلى مكافئ ذرة أكسجين واحدة يوفّره عامل مؤكسد. والمركب الوسيط في (b) هو البروبانال، $\text{CCC}=\text{O}$. توفّر العبارة (e) قرينة للتعرف على المادة، ولا تحدّد أي تفاعل إضافي.

• 5.2. المركبات العضوية هي:

المركب	الاسم	الصيغة البنائية المكثفة	SMILES
A	2-هيدروكسي بروبانوات البروبان-1-يل؛ لاكتات <i>n</i> -بروبيل	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	<chem>CC(O)C(=O)OCCC</chem>
B	بروبان-1-ول	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	<chem>CCCO</chem>
C	حمض البروبانويك	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	<chem>CCC(=O)O</chem>
D	حمض 2-برومو بروبانويك	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{COOH}$	<chem>CC(Br)C(=O)O</chem>
E	2-هيدروكسي بروبانوات الصوديوم؛ لاكتات الصوديوم	$\text{Na}^+ \cdot \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$	<chem>CC(O)C(=O)[O-].[Na+]</chem>
F	حمض 2-هيدروكسي بروبانويك؛ حمض اللاكتيك	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	<chem>CC(O)C(=O)O</chem>
G	حمض اللاكتويل لاكتيك؛ حمض 2- [[2-هيدروكسي بروبانويل(أوكسي)بروبانويك	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(=\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	<chem>CC(O)C(=O)OC(C)C(=O)O</chem>
H	حمض 2-أمينو بروبانويك؛ ألانين	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	<chem>CC(N)C(=O)O</chem>

الحل

5.1. تسلسل التفاعلات والتعرف على المركبات

يدلّ التصبّن في (a) على أن **A** إستر؛ فالمركب **B** هو مكوّنه الكحولي، والمركب **E** هو ملح الصوديوم لمكوّنه الحمضي.

الأكسدة على خطوتين في (b) هي التسلسل المميّز كحول أولي $\rightarrow$ ألدهيد $\rightarrow$ حمض كربوكسيلي. ويحافظ هذا التسلسل على الهيكل الكربوني. كما تحافظ البرومة والتحلل المائي والتحيض في (c)–(d) على ذلك الهيكل. ومن ثمّ تحتوي المركبات **B** و **C** و **D** و **E** و **F** جميعها على العدد نفسه من ذرات الكربون.

إذا كان ذلك العدد هو n ، فإن الإستر **A** يحتوي على n من ذرات الكربون من مكوّنه الكحولي و n من مكوّنه الحمضي. لذلك،

$$2n = 6, \quad n = 3.$$

وعليه، فإن الكحول الأولي **B** ذا ذرات الكربون الثلاث هو **بروبان-1-ول**. وتعطي أكسدته أولاً **البروبانال** ثم **حمض البروبانويك C**، كما هو موضَّح في المعادلتين الموزنتين للتفاعل (b).

في (c)، تستبدل برومات حمض البروبانويك في الموضع α ذرة هيدروجين على ذرة الكربون المجاورة لمجموعة الكربوكسيل، فتعطي **حمض 2-برومو بروبانويك D**. ويُفهم هذا على أنه تفاعل هيل-فولهارد-زيلينسكي المعتاد في ظروف مناسبة بمساعدة الفوسفور، مثل استخدام ثلاثي بروميد الفوسفور، $\text{BrP}(\text{Br})\text{Br}$ ، تليه معالجة في وسط مائي.

تؤدي معالجة **D** بمحلول مائي من هيدروكسيد الصوديوم إلى إحلال مجموعة هيدروكسيل محل البروم وتعادل مجموعة الكربوكسيل. ومن ثم يلزم **مكافئان من هيدروكسيد الصوديوم**: أحدهما للاستبدال والآخر للتعاادل. والنتيجة **E** هو لأكثات الصوديوم.

في (d)، يمنح مكافئ واحد من حمض الهيدروكلوريك بروتوناً لمجموعة الكربوكسيلات، فينتج **حمض اللاكتيك F**. ويمكن التحقق من تركيبه بصورة مستقلة. لعينة كتلتها 100 g، وباستخدام الكتل المولية الذرية المقرّبة المعتادة،

$$\begin{aligned}n(\text{C}) &= \frac{40.0 \text{ g}}{12 \text{ g mol}^{-1}} \approx 3.33 \text{ mol}, \\n(\text{H}) &= \frac{6.66 \text{ g}}{1 \text{ g mol}^{-1}} = 6.66 \text{ mol}, \\n(\text{O}) &= \frac{53.34 \text{ g}}{16 \text{ g mol}^{-1}} \approx 3.33 \text{ mol}.\end{aligned}$$

إن، النسبة الذرية تساوي تقريباً

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = 1 : 2 : 1.$$

الصيغة الأولية هي CH_2O . وبما أن **F** يحتوي على ثلاث ذرات كربون، فإن صيغته الجزيئية هي $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ، وهو ما يتفق مع حمض اللاكتيك والقرينة المتعلقة بالأبيض في (e).

في (f)، يحتوي حمض اللاكتيك على مجموعة كحولية ومجموعة كربوكسيل معاً. وتؤسّر مجموعة الكربوكسيل في أحد الجزيئات المجموعة الكحولية في جزيء آخر، مع حذف جزيء ماء واحد. وتكون صيغة الناتج **G**، أي حمض اللاكتويل لاكتيك،



وهو **ثنائي وحدات مفتوح السلسلة أحادي الإستر**، يحتفظ بمجموعة كحولية حرة واحدة ومجموعة كربوكسيل حرة واحدة. ويمكن عكس تكوينه بالتحلل المائي. أما تكون ثنائي إستر حلقي فيتطلب حذف جزيء ماء من جزيئين من حمض اللاكتيك.

في (g)، يحول حمض النيتروز مجموعة أمينية أولية إلى مجموعة هيدروكسيل، مع تصاعد النيتروجين. ولذلك فإن إحلال مجموعة أمينية محل مجموعة الهيدروكسيل في حمض اللاكتيك يحدّد **H** بأنه **الآلانين**.

باستخدام الكتل المولية الذرية المقرّبة،

$$M(\text{H}) = M(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2) = 89 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{F}) = M(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3) = 90 \text{ g mol}^{-1}.$$

تعطي معادلة نزع الأمين الموزونة تحوّلًا بنسبة مولية 1 : 1:

$$n(\text{H}) = \frac{4.45 \text{ g}}{89 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0500 \text{ mol}.$$

وبالتالي،

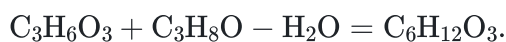
$$m(\text{F}) = 0.0500 \text{ mol} \times 90 \text{ g mol}^{-1} = 4.50 \text{ g},$$

وهو ما يتفق مع القيمة المذكورة 4.5 g.

استكمالاً للعرض، الأنواع الكيميائية غير العضوية في المعادلات هي هيدروكسيد الصوديوم $[\text{Na}^+]$ ، والماء O ، والبروم BrBr ، وبروميد الهيدروجين Br ، وبروميد الصوديوم $[\text{Na}^+]$ ، وكلوريد الهيدروجين (حمض الهيدروكلوريك المائي) Cl ، وكلوريد الصوديوم $[\text{Na}^+]$ ، وحمض النيتروز $\text{ON}=\text{O}$ ، والنيتروجين $\text{N}\# \text{N}$.

5.2. الصيغ البنائية

ترد البنى في جدول الإجابات. وعلى وجه التحديد، فإن ربط مجموعة الكربوكسيل في حمض اللاكتيك بالمكون الكحولي بروبان-1-ول يعطي **A**، أي لكتات n -بروبيل. وتوفر صيغته الجزيئية تحققاً أخيراً:



المركب **E** هو ملح كربوكسيلات صوديوم أيوني؛ ولا يرتبط الصوديوم تساهمياً بالهيكل العضوي. ويحتوي **G** على رابطة إستيرية بين وحدتي حمض اللاكتيك.

لا تحدّد المسألة أي كيمياء فراغية، ولذلك تترك صيغ SMILES التشكيلات المطلقة غير محدّدة. وفي الظروف المعتادة غير الكيرالية، تنتج برومة **C** المركب **D** في صورة مزيج راسيمي.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 6: المحرار الغازي

يُراد قياس درجة الحرارة في غرفة كبيرة باستخدام محرار غازي. ولهذا الغرض، ملئ أنبوب زجاجي حجمه الداخلي 80 cm^3 بالنيتروجين عند درجة حرارة 20°C وضغط 101.325 kPa . ثم حُرِّك الأنبوب ببطء وبانتظام في جميع أنحاء الغرفة. وبسبب التمدد الحراري، يخرج الغاز من الأنبوب عند درجة الحرارة الأعلى ويُجمع فوق سائل ضغط بخاره مهمل. وكان الحجم الكلي للغاز الذي خرج من الأنبوب 35 cm^3 عند درجة حرارة 20°C وضغط 101.325 kPa .

المطلوب:

- 6.1 كم عدد مولات النيتروجين التي استُخدمت لملء الأنبوب الزجاجي؟
- 6.2 كم عدد مولات النيتروجين التي خرجت من الأنبوب عند درجة الحرارة الأعلى؟
- 6.3 احسب متوسط درجة الحرارة في الغرفة قيد الدراسة، بافتراض أن التمدد الحراري للأنبوب الزجاجي مهمل.
- 6.4 هل يتغير شيء إذا استُخدم، بدلاً من النيتروجين النقي، خليط يحتوي على 50 % حجمياً من النيتروجين و50 % حجمياً من الهيدروجين؟

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 6.1 في البداية، $3.33 \times 10^{-3} \text{ mol}$ من النيتروجين، N_2 ، $\text{N}\#\text{N}$.
- 6.2 النيتروجين الذي خرج: $1.46 \times 10^{-3} \text{ mol}$.
- 6.3 درجة حرارة الغرفة المستنتجة هي تقريباً $521 \text{ K} = 248^\circ \text{C}$.
- 6.4 لا تتغير درجة الحرارة المستنتجة ولا أعداد المولات الكلية عند استخدام خليط مثالي غير متفاعل. وبالنسبة إلى خليط يظل متجانساً، يسهم كل من النيتروجين والهيدروجين، H_2 ، $[\text{H}]$ ، $[\text{H}]$ ، بمقدار $1.66 \times 10^{-3} \text{ mol}$ في البداية وبمقدار $7.28 \times 10^{-4} \text{ mol}$ في الغاز الذي خرج.

الحل

نعتبر الغازات مثالية، ونفترض أن ضغطها أثناء التمدد يظل مساوياً للضغط الجوي المذكور. نستخدم

$$pV = nRT, \quad R = 8.314 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

مع درجة الحرارة المرجعية

$$T_0 = 20 + 273.15 = 293.15 \text{ K}.$$

6.1

الحجم الابتدائي للنيتروجين هو

$$V_0 = 80 \text{ cm}^3 = 0.080 \text{ L}.$$

وعليه،

$$n_0 = \frac{pV_0}{RT_0} = \frac{(101.325 \text{ kPa})(0.080 \text{ L})}{(8.314 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(293.15 \text{ K})} = 3.3259 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

إذن،

$$\boxed{n_0 \approx 3.33 \times 10^{-3} \text{ mol}}.$$

6.2

يُقاس الغاز الذي خرج عند درجة الحرارة والضغط المرجعيين نفسيهما. ولأن ضغط بخار سائل التجميع مهم، فلا يلزم إجراء أي تصحيح لضغط البخار.

$$n_{\text{escaped}} = \frac{pV_{\text{escaped}}}{RT_0} = \frac{(101.325 \text{ kPa})(0.035 \text{ L})}{(8.314 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(293.15 \text{ K})} = 1.4551 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

ومن ثم،

$$\boxed{n_{\text{escaped}} \approx 1.46 \times 10^{-3} \text{ mol}}.$$

6.3

كمية المادة المتبقية في الأنبوب هي

$$n_{\text{remaining}} = n_0 - n_{\text{escaped}} = 1.8708 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

ولأن كلا الحجمين المقاسين يعود إلى درجة الحرارة والضغط نفسيهما،

$$\frac{n_{\text{remaining}}}{n_0} = \frac{80 - 35}{80} = \frac{45}{80}.$$

يحتفظ الأنبوب الزجاجي بحجمه البالغ 80 cm^3 . وبتطبيق قانون الغاز المثالي على حالته الابتدائية وحالته بعد التسخين نحصل على

$$pV_0 = n_0RT_0 = n_{\text{remaining}}RT.$$

وبالتالي،

$$T = T_0 \frac{n_0}{n_{\text{remaining}}} = 293.15 \text{ K} \times \frac{80}{45} = 521.16 \text{ K}.$$

وبالتحويل إلى الدرجة المئوية،

$$t = (521.16 - 273.15) ^\circ\text{C} = 248.01 ^\circ\text{C}.$$

إذن، النتيجة المقصودة لقياس المحرار هي

$$\boxed{T \approx 521 \text{ K}, \quad t \approx 248 ^\circ\text{C}}.$$

6.4

بالنسبة إلى خليط مثالي من النيتروجين، N_2 ، والهيدروجين، H_2 ، $[\text{H}]$ ، $[\text{H}]$ ،

$$pV = (n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2})RT.$$

عند درجة حرارة وضغط مشتركين، تساوي الكسور الحجمية الكسور المولية. ولذلك، يكون للخليط المحدد

$$x_{\text{N}_2} = x_{\text{H}_2} = 0.50.$$

يعتمد قانون الغاز المثالي على كمية المادة الكلية للغاز، بصرف النظر عن هوية جزيئاته. لذا تظل كمية المادة الكلية الابتدائية، وكمية المادة الكلية التي خرجت، ودرجة الحرارة المستنتجة دون تغيير.

أما كمية مادة النيتروجين نفسه فتنخفض إلى النصف. وبافتراض أن الغاز الخارج له التركيب نفسه الذي للغاز المتجانس في الأنبوب، فإن لكل مكُون

$$n_{i,0} = \frac{n_0}{2} \approx 1.66 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

و

$$n_{i,\text{escaped}} = \frac{n_{\text{escaped}}}{2} \approx 7.28 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 7: مركم الرصاص

يجب أن تكون كثافة محلول حمض الكبريتيك في مركم رصاص مشحون مساوية لـ $\rho = 1.28 \text{ g cm}^{-3}$ ، وهو ما يقابل محلولاً يحتوي على 36.87 % من H_2SO_4 كتلياً. وفي مركم رصاص مفرغ الشحنة، يجب ألا تنخفض الكثافة عن القيمة $\rho = 1.10 \text{ g cm}^{-3}$ ، وهو ما يقابل محلول حمض الكبريتيك بتركيز 14.35 %.

(ثابت فاراداي F يساوي 26.8 Ah mol^{-1}).

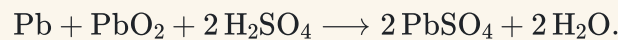
المطلوب:

- 7.1 اكتب معادلة التفاعل الكهروكيميائي الكلي الذي يحدث في مركم الرصاص عند شحنه وتفريغه.
- 7.2 احسب كتلتي H_2O و H_2SO_4 اللتين تُستهلكان أو تتكونان وفقاً للمعادلة الواردة في البند 1.
- 7.3 احسب كتلة H_2SO_4 التي يلزم إضافتها إلى مركم رصاص سعته 120 Ah لكي يكون محتوى H_2SO_4 ضمن المجال المحدد في المسألة.
- 7.4 احسب الفرق بين حجمي محلولي حمض الكبريتيك في حالتي الشحن والتفريغ لمركم رصاص سعته 120 Ah.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 7.1 التفريغ:



يجري الشحن بالتفاعل العكسي.

- 7.2 لكل تفاعل وفق المعادلة كما كُتبت، وهو ما يقابل 53.6 Ah، يستهلك التفريغ 196 g من H_2SO_4 ويكوّن 36.0 g من H_2O . وتكافئ هاتان الكميتان 3.66 و 0.672 g Ah^{-1} ، على الترتيب. وعند 120 Ah، تكونان 439 g و 80.6 g. ويعكس الشحن عمليتي الاستهلاك والتكوّن.
- 7.3 أدنى كمية ابتدائية من H_2SO_4 النقي هي

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 634 \text{ g},$$

وتوجد في نحو 1.72 kg من الكهرل في حالة الشحن.

$$V_{\text{charged}} - V_{\text{discharged}} = 1.06 \times 10^2 \text{ cm}^3 = 0.106 \text{ L}.$$

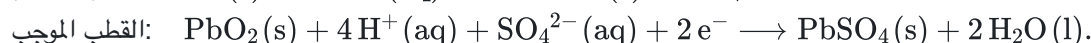
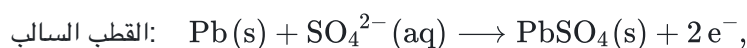
ينخفض حجم الكهرل عند التفريغ.

الحل

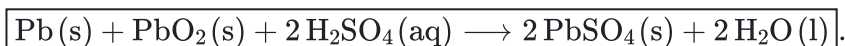
7.1

أثناء التفريغ، يتأكسد الرصاص الفلزي من حالة الأكسدة 0 إلى II^+ ، بينما يُختزل الرصاص في أكسيد الرصاص (IV) من IV^+ إلى II^+ . وتتكون كبريتات الرصاص (II) عند كلا القطبين.

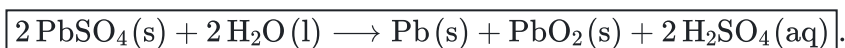
نصفا تفاعل التفريغ هما:



بجمعهما نحصل على تفاعل التفريغ الكلي:



أثناء الشحن، يدفع مصدر خارجي التفاعل في الاتجاه العكسي:



الأنواع الجزيئية والأيونية المستخدمة هنا هي حمض الكبريتيك، $\text{O}(\text{=O})\text{S}(\text{=O})\text{O}$ ؛ والماء، O ؛ وأيون الكبريتات، $[\text{O}=\text{S}(\text{=O})\text{O}]^{2-}$ ؛ وأيون الهيدروجين، $[\text{H}^+]$. ويشير أيون الهيدروجين في المحلول المائي إلى بروتون مُذاب تحيط به جزيئات المذيب. أما الرصاص وأكسيد الرصاص (IV) وكبريتات الرصاص (II) فهي أطوار صلبة ممتدة؛ ولا تصف تمثيلات SMILES الجزيئية شبكات البلورية.

7.2

نستخدم الكتلتين الموليتين

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98.0 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{H}_2\text{O}) = 18.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

في التفاعل الكلي وفق المعادلة كما كُتبت، يمر مولان من الإلكترونات عبر الدائرة الخارجية. والشحنة المقابلة هي

$$Q_0 = (2 \text{ mol})(26.8 \text{ Ah mol}^{-1}) = 53.6 \text{ Ah}.$$

عند هذا المقدار من تقدم التفاعل، يستهلك التفريغ

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = (2 \text{ mol})(98.0 \text{ g mol}^{-1}) = 196 \text{ g}$$

ويكون

$$m(\text{H}_2\text{O}) = (2 \text{ mol})(18.0 \text{ g mol}^{-1}) = 36.0 \text{ g}.$$

إذاً يُستهلك مول واحد من الحمض ويتكون مول واحد من الماء لكل مول من الإلكترونات المنتقلة. ولشحنة Q ،

$$m_{\text{الحمض المستهلك}} = \frac{Q}{F} M(\text{H}_2\text{SO}_4), \quad m_{\text{الماء المتكون}} = \frac{Q}{F} M(\text{H}_2\text{O}).$$

لكل أمبير-ساعة، تكون هاتان الكميتان

$$\frac{98.0}{26.8} = 3.66 \text{ g Ah}^{-1}, \quad \frac{18.0}{26.8} = 0.672 \text{ g Ah}^{-1}.$$

للتفريغ بمقدار 120 Ah الذي تتناوله الأجزاء التالية،

$$n(\text{e}^-) = \frac{120 \text{ Ah}}{26.8 \text{ Ah mol}^{-1}} = 4.47761 \text{ mol}.$$

وبناءً على ذلك،

$$a \equiv m_{\text{الحمض المستهلك}} = 4.47761(98.0) = 438.806 \text{ g},$$

$$b \equiv m_{\text{الماء المتكون}} = 4.47761(18.0) = 80.5970 \text{ g}.$$

يستهلك الشحن الكتلة نفسها من الماء ويُعيد تكوين الكتلة نفسها من الحمض.

7.3

لتكن m_c كتلة الكهرل في المركب المشحون. تكون كتلة الحمض الابتدائية فيه

$$m_{\text{acid},c} = 0.3687m_c.$$

بعد التفريغ، تكون كتلة الحمض $0.3687m_c - a$. وبما أن الحمض يُستهلك والماء يتكون، تصبح الكتلة الكلية للكهرل

$$m_d = m_c - a + b = m_c - 358.209 \text{ g}.$$

تتحقق أدنى كمية ابتدائية عندما يصل التفريغ بمقدار 120 Ah بتركيز الحمض إلى الحد الأدنى المسموح به تماماً:

$$\frac{0.3687m_c - a}{m_c - a + b} = 0.1435.$$

بإعادة الترتيب،

$$m_c = \frac{a - 0.1435(a - b)}{0.3687 - 0.1435} = \frac{438.806 - 0.1435(358.209)}{0.2252} = 1720.26 \text{ g}.$$

وعليه، فإن الكتلة الابتدائية المطلوبة من حمض الكبريتيك النقي هي

$$m_{\text{acid},c} = 0.3687(1720.26) = 634.261 \text{ g},$$

أو

$$\boxed{m_{\text{acid},c} = 634 \text{ g}}.$$

للتحقق، يحتوي الكهرل بعد التفريغ على

$$634.261 - 438.806 = 195.455 \text{ g}$$

من الحمض في 1362.05 g من المحلول، مما يعطي

$$\frac{195.455}{1362.05} \times 100\% = 14.35\%.$$

7.4

باستخدام الكثافتين المعطاتين والاحتفاظ بأرقام إضافية حتى عملية الطرح النهائية،

$$V_c = \frac{m_c}{\rho_c} = \frac{1720.26 \text{ g}}{1.28 \text{ g cm}^{-3}} = 1343.95 \text{ cm}^3.$$

كتلة الكهرل في حالة التفريغ هي

$$m_d = 1720.26 - 438.806 + 80.5970 = 1362.05 \text{ g},$$

ومن ثم يكون حجمه

$$V_d = \frac{m_d}{\rho_d} = \frac{1362.05 \text{ g}}{1.10 \text{ g cm}^{-3}} = 1238.23 \text{ cm}^3.$$

إذن

$$\boxed{V_c - V_d = 105.725 \text{ cm}^3 \approx 1.06 \times 10^2 \text{ cm}^3}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.