

IChO 1982

المسائل النظرية والحلول · ستوكهولم، السويد · 7 مسائل نظرية مع حلول كاملة

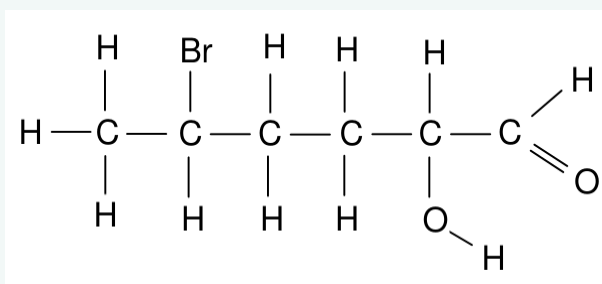
eulersolve.org/icho/1982/

المسألة 1: عشرة أسئلة قصيرة A-K (معظمها من نوع الاختيار من متعدد)

A. اسم المركب $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ وفق تسمية IUPAC هو

- (a) ثنائي الكلور سداسي الأمونيا للكوبالت(II)،
 (b) ثنائي الكلوريد سداسي الأمونيا للكوبالت(II)،
 (c) كلوريد سداسي أمين الكوبالت(II).
 (d) سداسي أمين ثنائي كلورو الكوبالت(II)
 (e) كلوريد الكوبالت(II)-سداسي الأمونيا

B. اسم المركب



وفق تسمية IUPAC هو:

- (a) حمض 5-برومو-1-هكسانويك
 5 (b) 5-برومو-2-هيدروكسي-1-هكسانال
 2 (c) 2-برومو-5-هيدروكسي-6-هكسانال
 2 (d) 2-برومو-2-هيدروكسي-1-هكسانال
 5 (e) 5-برومو-2-هيدروكسي-1-هكسانون

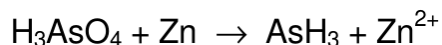
C. أي أزواج الحمض والقاعدة الآتية هو الأنسب للحفاظ على قيمة pH ثابتة عند 9 في محلول مائي؟

- (a) $\text{CH}_3\text{COO}^- - \text{CH}_3\text{COOH}$
 (b) $\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+$
 (c) $\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{CO}_3$
 (d) $\text{HPO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{PO}_4^-$
 (e) $\text{HC}_2\text{O}_4^- - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

D. لا يمكن أن تكون إحدى العبارات الآتية صحيحة. حدّد هذه العبارة.

- (a) تحتوي مادة صلبة قابلة للذوبان في الماء على Mg^{2+} و Cr^{3+} و Br^- .
 (b) تحتوي مادة صلبة قابلة للذوبان في محلول هيدروكسيد الصوديوم على Al^{3+} و K^+ و SO_4^{2-} .
 (c) تحتوي مادة صلبة قابلة للذوبان في محلول الأمونيا المائي على Ag^+ و Cu^{2+} و Cl^- .
 (d) تحتوي مادة صلبة قابلة للذوبان في حمض النتريك على Ba^{2+} و Fe^{2+} و CO_3^{2-} .
 (e) يحتوي محلول متعادل تجاه تباغ الشمس على Na^+ و Ca^{2+} و PO_4^{3-} .

E. أكمل المعادلة الآتية:



يُجرى التفاعل في محلول حمضي. أضف الجسيمات الناقصة ووازن معادلة التفاعل.

F. حدّد درجة التفكك البروتوني لحمض الخليك بتركيز 0.25 mol dm^{-3} .

$$K_a(\text{HAc}) = 1.8 \times 10^{-5}$$

8.4 % (a) 0.021 %; b) 0.21 %; c) 0.84 %; d) 1.3 %; e

G. محلول حجمه 1.00 dm^3 مشبع بيوريد الرصاص، PbI_2 . تركيز أيونات اليوريد هو 2.7 mol dm^{-3} . حدّد حاصل الإذابة للمركب PbI_2 .

4.9×10^{-9} (a) 3.6×10^{-6} ; b) 2.0×10^{-8} ; c) 9.8×10^{-9} ; d) 2.5×10^{-9} ; e

H. أُعطيت قيم إنتالبي التكوين القياسية الآتية:

المركب	ΔH^0
حمض الخليك	$-0.50 \text{ MJ mol}^{-1}$
ثنائي أكسيد الكربون	$-0.40 \text{ MJ mol}^{-1}$
الماء	$-0.30 \text{ MJ mol}^{-1}$

قيمة ΔH^0 لاحتراق حمض الخليك هي:

$-0.20 \text{ MJ mol}^{-1}$ (a) 0.90 MJ mol^{-1} ; b) $-0.90 \text{ MJ mol}^{-1}$; c

0.20 MJ mol^{-1} (d) -2.1 MJ mol^{-1} ; e

I. يُدخّل $\text{COCl}_2(\text{g})$ في وعاء فارغ عند ضغط مقداره a . ويتفكك، وينشأ الاتزان الآتي عند درجة حرارة ثابتة:



إذا كان x يمثل الضغط الجزئي للمركب $\text{CO}_2(\text{g})$ عند الاتزان، فما تعبير ثابت الاتزان؟

$$\frac{4x^3}{(a - 2x)^2} = K_p \text{ (a)}$$

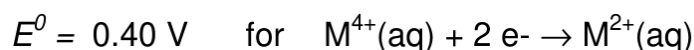
$$\frac{2x^4}{(a - 2x)^2} = K_p \text{ (b)}$$

$$\frac{2x^3}{(a - x)^2} = K_p \text{ (c)}$$

$$\frac{4x^3}{(a - x)^2} = K_p \text{ (d)}$$

$$\frac{x^3}{(a - 3x)^2} = K_p \text{ (e)}$$

K. تُعرف بيانات الأكسدة والاختزال الآتية لفلز M:



تكون قيمة E^0 للتفاعل $\text{M}^{4+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{M}^+(\text{aq})$ عندئذ:

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

تُكتب البادئات بالترتيب الأبجدي، فيكون الاسم **5-برومو-2-هيدروكسي هكسانال**، $CC(Br)CCC(O)C=O$.

وهذا يوافق الخيار **b**، الذي تتضمن صياغته رقم الموضع «1» للألدهيد، وهو غير ضروري. كل من C2 وC5 مركز مولّد للتصاوغ الفراغي، لكن الرسم لا يحدّد التشكيل الفراغي لأيّ منهما؛ ولذلك لا ينبغي إدراج أي علامات للكيمياء الفراغية في صيغة SMILES.

C. اختيار المحلول المنظم

لحمض ضعيف وقاعدته المرافقة،

$$pH = pK_a + \log_{10} \left(\frac{[\text{القاعدة المرافقة}]}{[\text{الحمض}]} \right).$$

يعمل المحلول المنظم بأعلى كفاءة عندما يوجد الشكلان بكميتين معتبرتتين، وهو ما يحدث بالقرب من $pH = pK_a$.

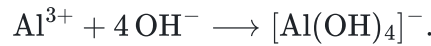
من بين الأزواج المذكورة، تكون قيمة pK_a للحمض في زوج **الألمونيوم/الأمونيا** هي الأقرب إلى 9 pH. تستهلك الأمونيا الحمض المضاف، بينما يستهلك الألمونيوم القاعدة المضافة. لذلك فإن أفضل اختيار هو **b**.

D. توافق الأيونات المذكورة

الإجابة المقصودة هي **e**، وفق الافتراض المعتاد في التحليل النوعي بأن الأيونات المذكورة موجودة بتركيزات معتبرة.

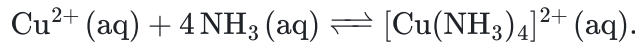
أما العبارات الأخرى فممكنة كيميائياً:

- a** يمكن أن يوجد المغنيسيوم (II) $[Mg+2]$ والكروم (III) $[Cr+3]$ والبروميد $[-Br]$ في أملاح بروميد قابلة للذوبان في الماء.
- b** يمكن أن يوجد الألمونيوم (III) $[Al+3]$ والبوتاسيوم $[+K]$ والكبريتات $[-O]$ $[O-]$ $(=O)$ $(=O)$ S معاً في ملح كبريتات. وفي فائض من الهيدروكسيد، الهيدروكسيد $[-OH]$ ، يشكّل الألمونيوم رباعي هيدروكسو ألويمينات (III) القابل للذوبان، $O[Al-]$ $O(O)$ $O(O)$:



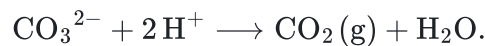
لأيون الألويمينات تناسق رباعي السطوح.

- c** يشكّل كل من الفضة (I) $[+Ag]$ والنحاس (II) $[Cu+2]$ معقدات أمينية قابلة للذوبان في فائض من الأمونيا:



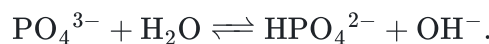
المعقدان هما ثنائي أمين الفضة (I)، $[+Ag] < -[NH_3]$ ، ورباعي أمين النحاس (II)، $[Cu+2] < -[NH_3]$ $(- > [NH_3])$ $(- > [NH_3])$. معقد الفضة خطّي. وفي معقد النحاس المائي، تشغل ربيطات الأمونيا المانحة الأربع مواضع استوائية مربعة تقريباً، وتُكمل ربيطات الماء الكرة التناسقية؛ وتُحذف جزيئات الماء هذه من الصيغة المختصرة وصيغة SMILES.

- d** تذوب كربونات الباريوم (II) $[Ba+2]$ والحديد (II) $[Fe+2]$ في الحمض لأن الكربونات، $[-O]$ $[O-]$ $(=O)$ C ، تكتسب بروتونات:

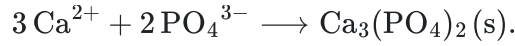


هنا يكون أيون الهيدروجين $[+H]$ ، وثنائي أكسيد الكربون $O=C=O$ ، والماء O . وقد يؤكسد حمض النتريك، $O=[N+]$ $([O-])$ O ، الحديد (II) أيضاً، لكن ذلك لا يتعارض مع تركيب المادة الصلبة الأصلية أو ذوبانها.

بالنسبة إلى **e**، فإن الصوديوم $[+Na]$ أيون متفرّج، لكن الأورثوفوسفات، $[-O]$ $[O-]$ $([O-])$ $(=O)$ P ، يخضع للتحلّل المائي منتجاً الهيدروكسيد:



أيون هيدروجين الفوسفات هو $[-O]$ $([O-])$ $(=O)$ OP . ولذلك فإن وجود الأورثوفوسفات بكمية معتبرة يجعل المحلول قلويّاً. فضلاً عن ذلك، يُرسّب الكالسيوم (II)، $[Ca+2]$ ، الفوسفات:

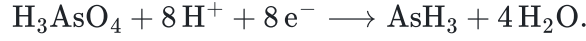


تتعارض هذه الخواص مع المحلول المتعادل المفترض الذي يحتوي على كميات معتبرة من أيونات الكالسيوم والأورثوفوسفات معاً.

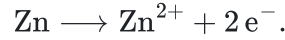
E. موازنة الأكسدة والاختزال في محلول حمضي

النوعان الكيميائيان المحتويان على الزرنيخ هما حمض الزرنيخيك، $\text{O}=\text{O}(\text{O})\text{As}(\text{O})\text{O}$ ، والأرسين، $[\text{AsH}_3]$.

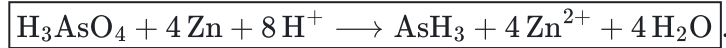
ينتقل الزرنيخ من حالة الأكسدة +5 في H_3AsO_4 إلى -3 في AsH_3 ، مكتسباً ثمانية إلكترونات. وتؤدي موازنة الأكسجين بالماء والهيدروجين بأيونات الهيدروجين إلى



يتأكسد الزنك إلى الزنك(II)، $[\text{Zn}^{2+}]$:



نضرب نصف معادلة الأكسدة هذا في أربعة ثم نجمع:



يحتوي كل طرف على ذرة زرنيخ واحدة، وأربع ذرات زنك، وأربع ذرات أكسجين، وإحدى عشرة ذرة هيدروجين. والشحنة الكلية لكل طرف هي +8.

F. درجة التفكك البروتوني لحمض الخليك

يتفكك حمض الخليك، $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$ ، إلى أسيتات، $[\text{O}=\text{CC}]^-$ ، وأيونات هيدروجين:



لنفرض أن $c_0 = 0.25 \text{ mol dm}^{-3}$ ، وأن x هو التركيز الذي تفكك. وبإهمال مساهمة الماء في تركيز أيونات الهيدروجين،

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = x, \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = c_0 - x.$$

باستخدام التعبير المعتاد بدلالة التراكيز،

$$K_a = \frac{x^2}{c_0 - x}.$$

يعطي حل المعادلة التربيعية

$$x = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_0}}{2} = 2.1123 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

إذن الكسر المتفكك هو

$$\alpha = \frac{x}{c_0} = \frac{2.1123 \times 10^{-3}}{0.25} = 0.0084494,$$

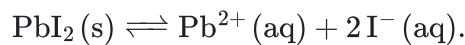
والنسبة المئوية هي

$$\boxed{100\alpha = 0.84494\% \approx 0.84\%}.$$

لذلك فالإجابة هي C.

G. حاصل الإذابة ليوديد الرصاص

يذوب يوديد الرصاص(II)، ذو صيغة SMILES الأيونية $[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-] \cdot [\text{I}^-]$ ، وفقاً للمعادلة



الأيونان هما الرصاص(II)، $[\text{Pb}^{2+}]$ ، واليوديد، $[\text{I}^-]$. وبافتراض أن الذوبان هو مصدرهما الوحيد،

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{[\text{I}^-]}{2}.$$

لذلك يكون حاصل الإذابة المعتمد على التراكيز

$$K_{sp,c} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^{-}]^2 = \frac{[\text{I}^{-}]^3}{2}.$$

باستخدام التركيز المطبوع فعلاً، 2.7 mol dm^{-3} .

$$K_{sp,c} = \frac{(2.7)^3}{2} = 9.8415 \approx \boxed{9.8 \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}}.$$

لا يطابق ذلك أي خيار.

إذا كان التركيز المقصود هو $2.7 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ، فعندئذ

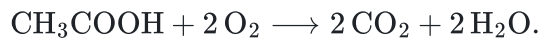
$$K_{sp,c} = \frac{(2.7 \times 10^{-3})^3}{2} = \boxed{9.8 \times 10^{-9} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}},$$

وهو الخيار **c**.

لا حاجة إلى حجم المحلول المذكور لأن التركيز الأيوني مُعطى بالفعل. وتستخدم هذه الحسابات اصطلاح حاصل ضرب التراكيز الضمني في السؤال؛ أما حاصل الإذابة الديناميكي الحراري فيستخدم الفعاليات بدلاً من ذلك.

H. إنثالبي الاحتراق

الاحتراق التام لحمض الخليك هو



الأنواع الكيميائية هي حمض الخليك $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$ ، والأكسجين $\text{O}=\text{O}$ ، وثنائي أكسيد الكربون $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ، والماء O .

وفق قانون هس،

$$\Delta_c H^\circ = \sum_{\text{الناتج}} \nu \Delta_f H^\circ - \sum_{\text{المتفاعلات}} \nu \Delta_f H^\circ.$$

إنثالبي التكوين القياسي لعنصر الأكسجين في حالته القياسية يساوي صفراً. ومن ثم

$$\begin{aligned} \Delta_c H^\circ &= 2(-0.40) + 2(-0.30) - [-0.50 + 2(0)] \\ &= \boxed{-0.90 \text{ MJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

هذه القيمة لكل مول من حمض الخليك المحترق، مما يعطي الخيار **b**.

I. تعبير ثابت الاتزان

التفاعل هو



الأنواع الجزيئية هي الفوسجين (ثنائي كلوريد الكربونيل)، $\text{O}=\text{C}(\text{Cl})\text{Cl}$ ، وثنائي أكسيد الكربون، $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ؛ والكلور، ClCl . والغرافيت مادة صلبة ذات بنية ممتدة، لا يمكن تمثيل شبكتها بصيغة SMILES جزيئية واحدة.

في وعاء ثابت الحجم عند درجة حرارة ثابتة، تتبع تغيّرات الضغط الجزئي التغيّرات الستوكيومترية في عدد المولات. وبما أن ضغط ثنائي أكسيد الكربون عند الاتزان هو x ،

الغاز	الضغط الجزئي الابتدائي	التغيّر	الضغط الجزئي عند الاتزان
COCl_2	a	$-2x$	$a - 2x$
CO_2	0	$+x$	x
Cl_2	0	$+2x$	$2x$

فعالية الغرافيت النقي تساوي الواحد، ولا يظهر في التعبير بدلالة الضغط. لذا، وفق الاصطلاح المتبع في الخيارات،

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}(p_{\text{Cl}_2})^2}{(p_{\text{COCl}_2})^2} = \frac{x(2x)^2}{(a-2x)^2}.$$

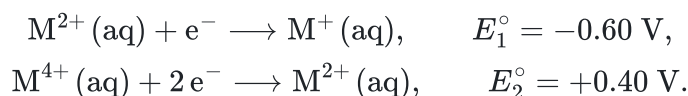
لذلك

$$K_p = \frac{4x^3}{(a-2x)^2},$$

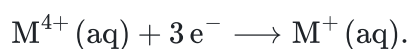
وهو الخيار a.

K. دمج جهود الاختزال القياسية

تفاعلا الاختزال المعطيان هما



بجمعهما نحصل على



لا يمكن جمع الجهود مباشرة. فالكميات القابلة للجمع هي التغيرات القياسية في طاقة غيبس:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ.$$

وبناءً على ذلك،

$$-3FE^\circ = -F(-0.60 \text{ V}) - 2F(0.40 \text{ V}),$$

ومن ثم

$$E^\circ = \frac{1(-0.60) + 2(0.40)}{3} \text{ V} = +0.0667 \text{ V}.$$

إذن

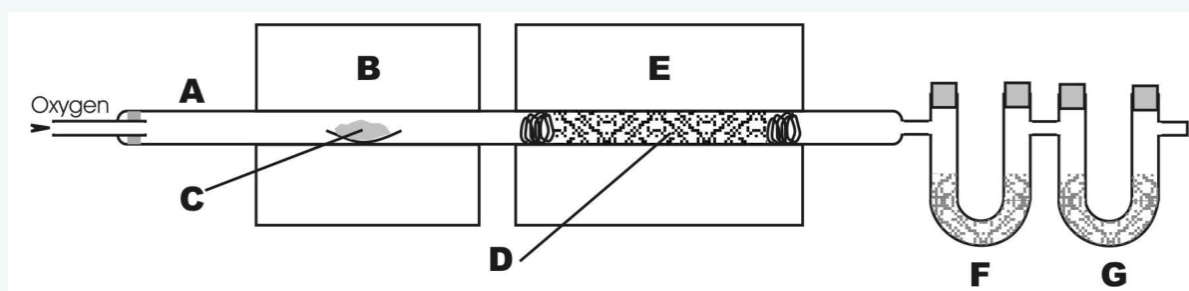
$$E^\circ \approx +0.07 \text{ V},$$

مما يعطي الخيار d.

لأن الفلز غير محدد، لا يمكن تعيين صيغ SMILES خاصة بعنصر بعينه. والرموز النائية العامة للذرات المشحونة لأيونات الفلز(IV) والفلز(II) والفلز(I) هي $[4+]$ و $[2+]$ و $[+]$ ، على الترتيب؛ وهي لا ترمز إلا ذرة غير محددة وشحنتها.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظوم.

المسألة 2: تحليل الاحتراق بطريقة ليبغ وتحديد هوية سائل عضوي C



كان التحليل الكمي للكربون والهيدروجين يُجرى في الأصل باستخدام تقنية وجهاز (انظر الشكل) طوّرها الكيميائي الشهير يوستوس لبيغ عام 1831. توضع عينة موزونة بدقة من المركب العضوي (C) في أنبوب احتراق (A)، وتُبخّر بتسخينها في فرن (B). يحمل تيار من الأكسجين الأبخرة عبر حشوة مسخنة من أكسيد النحاس (D) وعبر فرن آخر (E)، مما يضمن الأكسدة الكمية للكربون والهيدروجين إلى ثاني أكسيد الكربون والماء. يُمتص بخار الماء في أنبوب موزون (F) يحتوي على بيركلورات المغنيسيوم، ويُمتص ثاني أكسيد الكربون في أنبوب موزون آخر (G) يحتوي على الأسبستوس المشبّع بهيدروكسيد الصوديوم.

توضع عينة سائلة نقية لا تحتوي إلا على الكربون والهيدروجين والأكسجين في قارب من البلاتين كتلته 0.57148 g ، وتصبح كتلته عند إعادة وزنه 0.61227 g . تُحرق العينة، ويُعاد وزن أنابيب الامتصاص التي سبق وزنها. ازدادت كتلة أنبوب امتصاص الماء من 6.47002 g إلى 6.50359 g ، وازدادت كتلة أنبوب ثاني أكسيد الكربون من 5.46311 g إلى 5.54466 g .

2.1 احسب التركيب الكتلي للمركب.

2.2 أعط الصيغة الأولية للمركب.

لتقدير الكتلة المولية للمركب، حُوّلت كمية منه كتلتها 1.0045 g إلى الحالة الغازية. بلغ الحجم، المقيس عند درجة حرارة 350 K وضغط 35.0 kPa ، مقدار 0.95 dm^3 .

2.3 أعط الكتلة المولية والصيغة الجزيئية للمركب.

2.4 ارسم البنى الممكنة الموافقة للصيغة الجزيئية، مع استبعاد البنى الحلقية والمتماكبات الفراغية والبيروكسيدات والمركبات غير المشبعة. يوجد نحو 15 احتمالاً. أعط 10 منها.

عند تسخين المركب مع محلول هيدروكسيد الصوديوم، يتكوّن ناتجان. يتيح التقطير التجزيئي لمزيج التفاعل الحصول على إحدى المادتين. وتُنقّى المادة الأخرى بالتقطير بعد التحميص، ويتبيّن أنها حمض.

2.5 ما البنى الممكنة للمركب C؟

تذاب كمية من الحمض كتلتها 0.1005 g في الماء، وتُعاير بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه $0.1000\text{ mol dm}^{-3}$. يتغيّر لون الدليل عند إضافة 16.75 cm^3 من محلول الهيدروكسيد.

2.6 ما المادة الأصلية C؟

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **2.1:** الكربون **54.56%**، والهيدروجين **9.21%**، والأكسجين **36.23%** كتلياً.

• **2.2:** الصيغة الأولية: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$.

• **2.3:** الكتلة المولية: 88 g mol^{-1} ؛ الصيغة الجزيئية: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.

• **2.4:** ترد أدناه عشر بنى بنائية مقبولة. لم تُحدّد الكيمياء الفراغية لأن المتماكبات الفراغية مستبعدة من العدّ.

الاسم	البنية المكتفة	SMILES
حمض البوتانويك	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	<chem>CCCC(=O)O</chem>
حمض 2-ميثيل بروبانويك	$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(=\text{O})\text{OH}$	<chem>CC(C)C(=O)O</chem>
بروبانوات الميثيل	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$	<chem>CCC(=O)OC</chem>
إيثانوات الإيثيل	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$	<chem>CC(=O)OCC</chem>
ميثانوات البروبيل	$\text{HC}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	<chem>CCCOC=O</chem>
ميثانوات البروبان-2-يل	$\text{HC}(=\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$	<chem>CC(C)OC=O</chem>
2-هيدروكسي بوتانال	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CHO}$	<chem>CCC(O)C=O</chem>

الاسم	البنية المكتفة	SMILES
3-هيدروكسي بوتانال	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHO}$	<chem>CC(O)CC=O</chem>
1-هيدروكسي بوتان-2-ون	$\text{HOCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$	<chem>CCC(=O)CO</chem>
3-هيدروكسي بوتان-2-ون	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	<chem>CC(=O)C(O)C</chem>

- 2.5: الإسترات الأربعة المرشحة هي بروبانات الميثيل CCC(=O)OC، وإيثانات الإيثيل CC(=O)OCC، وميثانات البروبيل CCCOC=O، وميثانات البروبان-2-يل CC(C)OC=O.
- 2.6: المادة الأصلية هي إيثانات الإيثيل (أستات الإيثيل)، CH_3COOCH_2CH_3، وصيغة SMILES لها هي CC(=O)OCC.

الحل

2.1 — التركيب الكتلي

كتلة العينة هي

$$m_{\text{العينة}} = 0.61227 - 0.57148 = 0.04079 \text{ g.}$$

تعطي الزيادتان في كتلتي أنبوبي الامتصاص كميتي الماء O وثاني أكسيد الكربون $\text{O}=\text{C}=\text{O}$:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 6.50359 - 6.47002 = 0.03357 \text{ g,}$$

$$m(\text{CO}_2) = 5.54466 - 5.46311 = 0.08155 \text{ g.}$$

باستخدام الكتل المولية الذرية 12.01، و1.008، و16.00 g mol^{-1} للكربون والهيدروجين والأكسجين، على الترتيب،

$$m(\text{C}) = m(\text{CO}_2) \frac{12.01}{44.01} = 0.0222544 \text{ g,}$$

$$m(\text{H}) = m(\text{H}_2\text{O}) \frac{2(1.008)}{18.016} = 0.00375650 \text{ g.}$$

لأن المركب لا يحتوي إلا على الكربون والهيدروجين والأكسجين، تُحسب كتلة الأكسجين بالفرق:

$$m(\text{O}) = 0.04079 - 0.0222544 - 0.00375650 = 0.0147791 \text{ g.}$$

إذن،

$w(\text{C}) = \frac{0.0222544}{0.04079} \times 100\% = 54.56\%,$ $w(\text{H}) = \frac{0.00375650}{0.04079} \times 100\% = 9.21\%,$ $w(\text{O}) = \frac{0.0147791}{0.04079} \times 100\% = 36.23\%.$

2.2 — الصيغة الأولية

كميات مادة الذرات في العينة هي

$$n(\text{C}) = \frac{0.0222544}{12.01} = 1.85299 \times 10^{-3} \text{ mol,}$$

$$n(\text{H}) = \frac{0.00375650}{1.008} = 3.72669 \times 10^{-3} \text{ mol,}$$

$$n(\text{O}) = \frac{0.0147791}{16.00} = 9.23695 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

بالقسمة على أصغر كمية نحصل على

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = 2.006 : 4.035 : 1 \approx 2 : 4 : 1.$$

وعليه، فإن الصيغة الأولية هي



2.3 — الكتلة المولية والصيغة الجزيئية

بمعاملة البخار بوصفه غازاً مثالياً،

$$pV = nRT, \quad M = \frac{mRT}{pV}.$$

باستخدام $R = 8.314 \text{ kPa dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ،

$$M = \frac{(1.0045 \text{ g})(8.314 \text{ kPa dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(350 \text{ K})}{(35.0 \text{ kPa})(0.95 \text{ dm}^3)} = 87.91 \text{ g mol}^{-1}.$$

للحجم رقمان معنويان، لذا نُكتب النتيجة على الصورة

$$\boxed{M \approx 88 \text{ g mol}^{-1}}.$$

الكتلة المولية للصيغة الأولية هي

$$M_{\text{emp}} = 2(12.01) + 4(1.008) + 16.00 = 44.052 \text{ g mol}^{-1}.$$

ومن ثمَّ

$$\frac{M}{M_{\text{emp}}} = \frac{87.91}{44.052} \approx 2,$$

وتكون الصيغة الجزيئية



نُكتب المعادلة الموزونة لاحتراقه الكامل بالأكسجين $\text{O}=\text{O}$ كما يلي



2.4 — عشر بنى ممكنة

درجة عدم الإشباع هي

$$\text{DBE} = \frac{2(4) + 2 - 8}{2} = 1.$$

مع استبعاد الحلقات والروابط المتعددة بين ذرات الكربون، يستلزم ذلك وجود مجموعة كربونيل واحدة. ويمكن أن توجد ذرة الأكسجين الثانية ضمن مجموعة حمض كربوكسيلي أو إستر أو هيدروكسيل أو إيثر.

تشمل البنى العشر الواردة في جدول الإجابات حمضين كربوكسيليين، وأربعة إسترات، وألدهيدين هيدروكسيليين، وكيوتونين هيدروكسيليين. ويحتوي كل منها على أربع ذرات كربون وثمانية ذرات هيدروجين وذرتي أكسجين بالضبط، دون حلقة أو رابطة بيروكسيدية.

بالنسبة إلى الرسوم المطلوبة، تحدّد الصيغ المكثفة كيفية اتصال الذرات: جميع الروابط أحادية باستثناء الرابطة الثنائية لمجموعة الكربونيل الميَّنة. تحتوي مجموعة الألدهيد الطرفية CHO — على ذرة كربون كربونيلية مرتبطة بالهيدروجين. وفي الألدهيدات الهيدروكسيلية، يبدأ الترقيم من ذرة كربون الألدهيد هذه؛ أما في الكيتونات الهيدروكسيلية، فنقع مجموعة الكربونيل عند ذرة الكربون 2. ولا تُعدّ المتماكبات الفراغية بنى منفصلة.

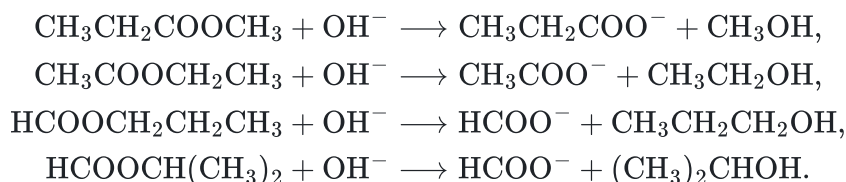
2.5 — البنى المتوافقة مع التحلل المائي القلوي

ينتج عن تسخين إستر مع هيدروكسيد الصوديوم $[\text{Na}^+]$. $[\text{OH}^-]$ كحول وكربوكسيلات الصوديوم. ويمكن تقطير الكحول المتعادل من مزيج التفاعل. وتبقى الكربوكسيلات في المحلول إلى أن يحرّر التحميض الحمض الكربوكسيلي الموافق.

بالنسبة إلى إستر يحتوي على أربع ذرات كربون، يمكن أن يكون توزيعها بين جزأي الحمض والكحول $3 + 1$ ، أو $2 + 2$ ، أو $1 + 3$. ولجزء الكحول ذي ذرات الكربون الثلاث طريقتان ممكنتان لاتصال الذرات. ويعطي ذلك أربعة إسترات مرشحة:

المركب C المحتمل	الكحول الناتج	الحمض الناتج بعد التحميض
بروبانوات الميثيل $\text{CCC}(\text{=O})\text{OC}$	الميثانول CO	حمض البروبانويك $\text{CCC}(\text{=O})\text{O}$
إيثانوات الإيثيل $\text{CC}(\text{=O})\text{OCC}$	الإيثانول CCO	حمض الإيثانويك $\text{CC}(\text{=O})\text{O}$
ميثانوات البروبيل $\text{CCCOC}(\text{=O})\text{O}$	بروبان-1-ول CCCO	حمض الميثانويك $\text{O}=\text{CO}$
ميثانوات البروبان-2-يل $\text{CC}(\text{C})\text{OC}(\text{=O})\text{O}$	بروبان-2-ول $\text{CC}(\text{O})\text{C}$	حمض الميثانويك $\text{O}=\text{CO}$

معادلات التحلل المائي الموزونة، مكتوبة بالصورة الأيونية، هي



الأيونات هنا هي الهيدروكسيد $[\text{OH}^-]$ ، والبروبانوات $\text{CCC}(\text{=O})[\text{O}^-]$ ، والإيثانوات $\text{CC}(\text{=O})[\text{O}^-]$ ، والميثانوات $\text{C}(\text{=O})[\text{O}^-]$.

2.6 — تحديد هوية المادة الأصلية

جميع الأحماض الثلاثة المرشحة أحادية الكربوكسيل، وتستهلك مولاً واحداً من الهيدروكسيد لكل مول من الحمض. ومن ثمَّ

$$\begin{aligned}n_{\text{acid}} &= n_{\text{NaOH}} \\ &= (0.1000 \text{ mol dm}^{-3})(16.75 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) \\ &= 1.675 \times 10^{-3} \text{ mol}.\end{aligned}$$

وعليه، فإن الكتلة المولية التجريبية للحمض هي

$$M_{\text{acid}} = \frac{0.1005 \text{ g}}{1.675 \times 10^{-3} \text{ mol}} = \boxed{60.00 \text{ g mol}^{-1}}.$$

وهذا يحدّد هوية الحمض بأنه حمض الإيثانويك (حمض الأسيتيك) $\text{CC}(\text{=O})\text{O}$ ، وصيغته CH_3COOH ، وكتلته المولية المحسوبة من صيغته تساوي تقريباً 60.05 g mol^{-1} .

تفاعل معايرته هو

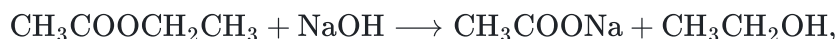


يحتوي جزء الإيثانوات على ذرتي كربون، فتنبقى ذرتان من ذرات الكربون الأربع الأصلية لجزء الكحول. لذا فإن هذا الكحول هو الإيثانول CCO ، والإستر الأصلي هو



وصيغة SMILES له هي $\text{CC}(\text{=O})\text{OCC}$.

تحلّله المائي القلوي هو



حيث تكون صيغة SMILES لإيثانوات الصوديوم هي $[\text{Na}^+].[\text{O}^-]\text{CC}(\text{=O})$. والإيثانول هو الناتج الأول الذي يُفصل بالتقطير.

يؤدي التحميض إلى بروتنة الإيثانوات؛ وباستخدام الهيدرونيوم $[\text{OH}_3^+]$ لتمثيل محلول التحميض،



حمض الإيثانويك الناتج هو الناتج الثاني المعزول.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظّمون.

المسألة 3: تحليل محاليل الميثانول والفورمالدهيد باستخدام ثنائي الكرومات واليود

في مصنع كيميائي يُنتَج فيه الفورمالدهيد بأكسدة الميثانول، يُراد تحليل محاليل مائية تحتوي على الميثانول والفورمالدهيد. ولاختبار الطريقة، تُجرى التجارب أولاً باستخدام كميات معلومة من كلٍّ من الميثانول والفورمالدهيد. وتُستخدم المحاليل المائية الآتية:

الميثانول، 5.00 g dm^{-3}

الفورمالدهيد، 5.00 g dm^{-3}

ثنائي كرومات البوتاسيوم، $3.000 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

كبريتات الأمونيوم والحديد(II)، $0.2000 \text{ mol dm}^{-3}$

اليود، $0.1000 \text{ mol dm}^{-3}$

ثيوكبريتات الصوديوم، $0.2000 \text{ mol dm}^{-3}$

I. يُمزج 10.00 cm^3 من محلول الميثانول مع 100.00 cm^3 من محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم، ويُضاف نحو 100 cm^3 من حمض الكبريتيك المركز، ثم يُترك المحلول نحو 30 دقيقة. بعد ذلك، تُعاير أيونات ثنائي الكرومات الزائدة بأيونات الحديد(II)، باستخدام حمض ثنائي فينيل أمين السلفونيك دليلاً للأكسدة والاختزال (يتغير اللون من الأحمر البنفسجي إلى الأخضر الباهت). ويبلغ حجم محلول الحديد(II) المستهلك 43.5 cm^3 .

II. يُمزج 10.00 cm^3 من محلول الفورمالدهيد مع 50.00 cm^3 من محلول اليود. يُضاف محلول هيدروكسيد الصوديوم حتى يصبح الوسط قلويًا، ويُترك المزيج نحو 10 دقائق. ثم يُضاف حمض الهيدروكلوريك حتى يصبح الوسط متعادلاً، وتُحدد كمية اليود الزائد بالمعايرة بثيوكبريتات، باستخدام النشا دليلاً. ويبلغ حجم محلول الثيوكبريتات اللازم 33.3 cm^3 .

3.1 باستخدام بيانات التحليل في I وII، احسب كميات المادة المتفاعلة والنسب المولية للميثانول/أيونات ثنائي الكرومات وللـ فورمالدهيد/اليود.

3.2 اكتب معادلات موازنة لجميع التفاعلات الموصوفة في التجربتين I وII.

III. يُتحقق من أن اليود لا يتفاعل مع الميثانول. وتؤخذ من محلول يحتوي على كلٍّ من الميثانول والفورمالدهيد عينتان، حجم كلٍّ منهما 10.00 cm^3 .

تُمزج إحدى العينتين مع 100.00 cm^3 من محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم وحمض الكبريتيك المركز كما في I. وتستهلك أيونات ثنائي الكرومات الزائدة 4.8 cm^3 من محلول الحديد(II).

تُمزج العينة الأخرى مع 50.00 cm^3 من محلول اليود، وتُعالج كما في II. ويستهلك اليود الزائد 16.50 cm^3 من محلول الثيوكبريتات.

3.3 اكتب معادلات موازنة للتفاعلات، واحسب محتوى المحلول من الميثانول والفورمالدهيد. عبّر عن إجابتك بوحدة g dm^{-3} .

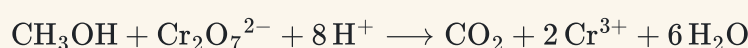
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

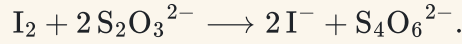
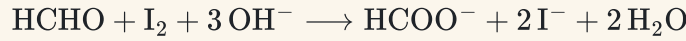
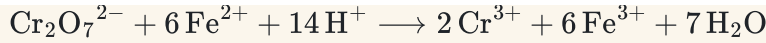
الإجابات

• 3.1: كميات المادة المتفاعلة هي:

التجربة	المادة المُحلَّلة	المؤكسد المستهلك	النسبة المولية للمادة المُحلَّلة/المؤكسد
I	الميثانول: 1.56 mmol	ثنائي الكرومات: 1.550 mmol	$1 : 1 \approx 1.008$
II	الفورمالدهيد: 1.67 mmol	اليود: 1.670 mmol	$1 : 1 \approx 0.998$

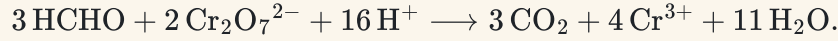
• 3.2: المعادلات الأيونية الصافية الرئيسية هي





معادلة التفاعل هي $\text{H}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$. وتُفصل تحولات اليود في الوسط القلوي في الحل.

• 3.3: يخضع الفورمالدهيد أيضاً للاكسدة التامة بثنائي الكرومات في الوسط الحمضي:



أما التفاعلات التحليلية الأخرى فهي الواردة في 3.2. والتركيزان هما

$$\boxed{1.94 \text{ g dm}^{-3} \text{ : الميثانول}}$$

$$\boxed{10.1 \text{ g dm}^{-3} \text{ : الفورمالدهيد}}.$$

باستخدام الكتلة المولية المقربة 30.0 g mol^{-1} ، تعطي حسابات الفورمالدهيد 10.05 g dm^{-3} قبل التقريب إلى ثلاثة أرقام معنوية.

الحل

3.1 — كميات المادة المتفاعلة والنسب المولية

نستخدم الكتلتين الموليتين المقربتين

$$M(\text{CH}_3\text{OH}) = 32.0 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{HCHO}) = 30.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

نحتفظ بأرقام إضافية في الحسابات الوسيطة لتجنب أخطاء التقريب.

في المعايرة الرجعية لثنائي الكرومات، يكتسب كل أيون ثنائي كرومات ستة إلكترونات، بينما يمنح كل أيون حديد (II) إلكترونًا واحدًا. وعليه،

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{المتبقي}} = \frac{n(\text{Fe}^{2+})}{6}.$$

في المعايرة الرجعية لليود، يتفاعل جزيء يود واحد مع أيوني ثيوكبريتات:

$$n(\text{I}_2)_{\text{المتبقي}} = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2}.$$

التجربة 1.

كتلة الميثانول وكمية مادته في العينة هما

$$m(\text{CH}_3\text{OH}) = (5.00 \text{ g dm}^{-3})(0.01000 \text{ dm}^3) = 0.0500 \text{ g},$$

$$n(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{0.0500}{32.0} = 1.5625 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

كمية مادة ثنائي الكرومات الابتدائية هي

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_0 = (0.10000)(3.000 \times 10^{-2}) = 3.000 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

تستهلك المعايرة الرجعية

$$n(\text{Fe}^{2+}) = (0.0435)(0.2000) = 8.70 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

وبالتالي،

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{المتبقي}} = \frac{8.70 \times 10^{-3}}{6} = 1.450 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

وتكون كمية المادة التي استهلكها الميثانول

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{المفاعل}} = (3.000 - 1.450) \times 10^{-3} = \boxed{1.550 \times 10^{-3} \text{ mol}}.$$

إذن،

$$\frac{n(\text{CH}_3\text{OH})}{n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{المتفاعل}}} = \frac{1.5625}{1.550} = 1.008,$$

مما يحدد النسبة الستوكيومترية البسيطة

$$\boxed{\text{CH}_3\text{OH} : \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 1 : 1}.$$

التجربة //

كمية مادة الفورمالدهيد هي

$$n(\text{HCHO}) = \frac{(5.00)(0.01000)}{30.0} = 1.6667 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

في البداية،

$$n(\text{I}_2)_0 = (0.05000)(0.1000) = 5.000 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

باعتبار حجم المعايرة المطبوع هو 33.3 cm^3

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.0333)(0.2000) = 6.660 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

وعليه، تكون كمية مادة اليود المتبقي

$$n(\text{I}_2)_{\text{المتبقي}} = \frac{6.660 \times 10^{-3}}{2} = 3.330 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

ومن ثم،

$$n(\text{I}_2)_{\text{المتفاعل}} = (5.000 - 3.330) \times 10^{-3} = \boxed{1.670 \times 10^{-3} \text{ mol}},$$

و

$$\frac{n(\text{HCHO})}{n(\text{I}_2)_{\text{المتفاعل}}} = \frac{1.6667}{1.670} = 0.998.$$

إذن،

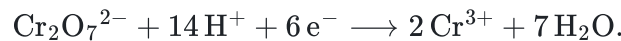
$$\boxed{\text{HCHO} : \text{I}_2 = 1 : 1}.$$

النسب المقيسة قريبة من نسب الأعداد الصحيحة البسيطة؛ وتُستخدم فيما يلي النسب الستوكيومترية الدقيقة للمعادلات الموزونة.

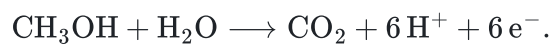
3.2 — تحديد النواتج والتفاعلات الموزونة

التجربة I: أكسدة الميثانول.

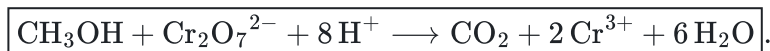
في المحلول الحمضي، يكون نصف تفاعل اختزال ثنائي الكرومات



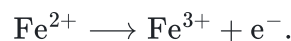
لذلك، تعني النسبة المرصودة 1 : 1 للميثانول/ثنائي الكرومات أن جزيء الميثانول الواحد يفقد ستة إلكترونات. وتكون حالة أكسدة الكربون فيه ابتدائياً -2، لذا تصبح حالة أكسدته النهائية +4. وفي هذه الظروف الحمضية، يكون الناتج ثنائي أكسيد الكربون:



بجمع نصفَي التفاعل نحصل على



في المعايرة الرجعية، يتأكسد الحديد(II) وفقاً للمعادلة

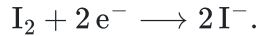


بجمع هذا النصف من التفاعل مضروباً في ستة مع نصف تفاعل اختزال ثنائي الكرومات نحصل على



التجربة II: أكسدة الفورمالدهيد.

يكتسب جزيء اليود الواحد إلكترونين:



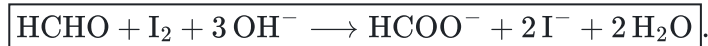
لذلك، تقابل نسبة الفورمالدهيد/اليود البالغة 1 : 1 أكسدةً للفورمالدهيد يفقد فيها إلكترونين. وتتغير حالة أكسدة الكربون فيه من 0 إلى +2:

فتتحول مجموعة الألدهيد إلى مجموعة كربوكسيلات، وينتج الفورمات في المحلول القلوي.

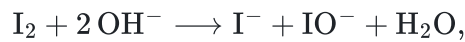
نصف تفاعل الأكسدة هو



بجمع نصفَي التفاعل نحصل على

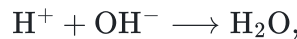


يمكن أيضاً تمثيل دور اليود في الوسط القلوي بتكوّن الهيبويوديت، ثم أكسدة الفورمالدهيد:



يعطي جمع هاتين المعادلتين معادلة الأكسدة الصافية نفسها.

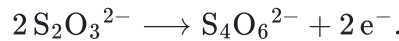
تؤدي إضافة الحمض إلى تعادل الهيدروكسيد الزائد،



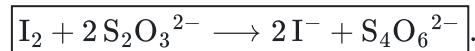
وتحوّل الهيبويوديت المتبقي، بوجود اليوديد، إلى اليود مجدداً:



أخيراً، تتأكسد الثيوكبريتات إلى رباعي الثيونات:

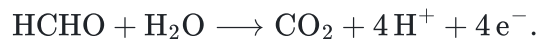


بجمع ذلك مع نصف تفاعل اختزال اليود نحصل على معادلة المعايرة

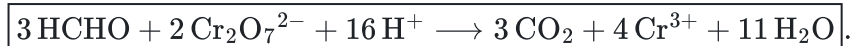


3.3 — تحليل المزيج

في الظروف المؤكسدة بشدة في التجربة I، يتأكسد الفورمالدهيد أيضاً أكسدة تامة إلى ثنائي أكسيد الكربون. وتتغير حالة أكسدة الكربون فيه من 0 إلى +4، مع تحرير أربعة إلكترونات:



بجمع هذا النصف من التفاعل مضروباً في ثلاثة مع نصف تفاعل اختزال ثنائي الكرومات مضروباً في اثنين نحصل على



وهكذا، يستهلك كل مول من الميثانول مولاً واحداً من ثنائي الكرومات، بينما يستهلك كل مول من الفورمالدهيد 2/3 مول من ثنائي الكرومات. ويبقى تفاعل اليود وتفاعلا المعايرة الرجعية كما وردت في 3.2.

نحدد أولاً كمية الفورمالدهيد بصورة مستقلة، لأن اليود لا يتفاعل مع الميثانول. وتكون كمية مادة اليود المتبقي بعد معالجة العينة الثانية

$$n(\text{I}_2)_{\text{المتبقي}} = \frac{(0.01650)(0.2000)}{2} = 1.650 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

لذلك، تكون كمية مادة الفورمالدهيد في عينة حجمها 10.00 cm³

$$n(\text{HCHO}) = n(\text{I}_2)_{\text{التفاعل}} = (5.000 - 1.650) \times 10^{-3} = \boxed{3.350 \times 10^{-3} \text{ mol}}.$$

بالنسبة إلى العينة الأولى، تكون كمية مادة ثنائي الكرومات المتبقي

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{المتبقي}} = \frac{(0.0048)(0.2000)}{6} = 1.60 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

إذن، تكون كمية مادة ثنائي الكرومات المستهلكة الكلية

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{المتفاعل}} = 3.000 \times 10^{-3} - 1.60 \times 10^{-4} = 2.840 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

لتكن x كمية مادة الميثانول في أيٍّ من العينتين الأصليتين اللتين يبلغ حجم كلٍّ منهما 10.00 cm^3 . وتكون موازنة ثنائي الكرومات

$$x + \frac{2}{3}n(\text{HCHO}) = n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{المتفاعل}}.$$

ومن ثم،

$$x = 2.840 \times 10^{-3} - \frac{2}{3}(3.350 \times 10^{-3}) = \boxed{6.0667 \times 10^{-4} \text{ mol}}.$$

تُحسب التراكيز الكتلية المطلوبة بالنسبة إلى حجم العينة الأصلي، 0.01000 dm^3 :

$$\rho(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{(6.0667 \times 10^{-4})(32.0)}{0.01000} = 1.9413 \text{ g dm}^{-3} \approx \boxed{1.94 \text{ g dm}^{-3}},$$

$$\rho(\text{HCHO}) = \frac{(3.350 \times 10^{-3})(30.0)}{0.01000} = 10.05 \text{ g dm}^{-3} \approx \boxed{10.1 \text{ g dm}^{-3}}.$$

أسماء الأنواع الكيميائية المستخدمة وتمثيلاتها بصيغة SMILES

النوع الكيميائي	SMILES
الميثانول، CH_3OH	CO
الفورمالدهيد (الميثانال)، HCHO	C=O
ثنائي أكسيد الكربون، CO_2	O=C=O
أيون الفورمات (الميثانات)، HCOO^-	C(=O)[O-][H]
أيون ثنائي الكرومات، $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	O[Cr](=O)(=O)[O-](O=)(O=)[Cr]([O-])
أيون الكروم(III)، Cr^{3+}	[Cr+3]
أيون الحديد(II)، Fe^{2+}	[Fe+2]
أيون الحديد(III)، Fe^{3+}	[Fe+3]
اليود، I_2	I I
أيون اليوديد، I^-	[-I]
أيون الهيبيويديت، IO^-	I[O-]
أيون الثيوكبريتات، $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	S(=O)(=O)[S-][O-]
أيون رباعي الثيونات، $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-][O-]
أيون الهيدروجين، H^+	[+H]
أيون الهيدروكسيد، OH^-	[OH-]
الماء، H_2O	O

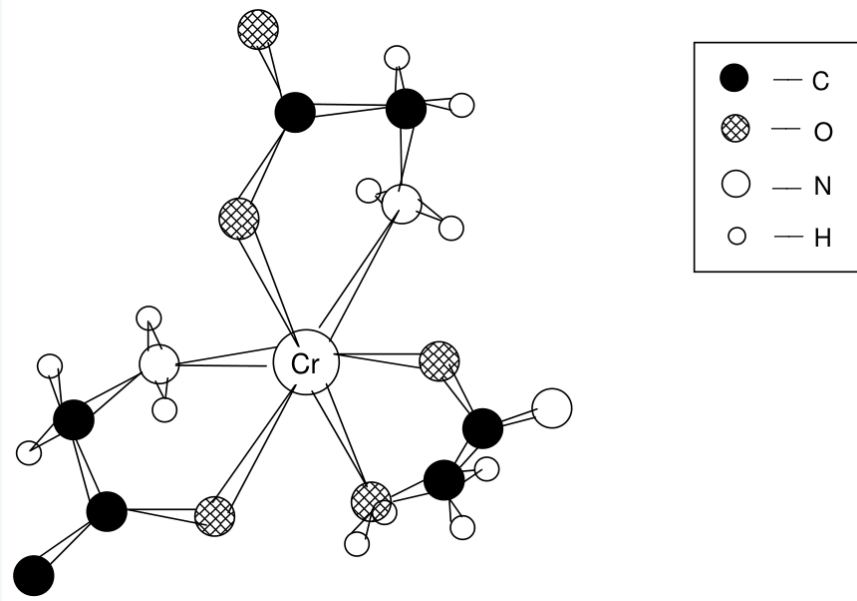
تحدد تمثيلات SMILES هذه ترابط الذرات والشحنات الشكلية؛ أما الإمالة في الوسط المائي فمفهومة ضمناً. ويتكون ثنائي الكرومات من وحدتي كروم-أكسجين ذواتي هندسة رباعية السطوح تقريباً، تشتركان في ذرة أكسجين واحدة، وهي هندسة لا يرمزها تمثيله بصيغة SMILES صراحةً. ويُعبّر عن انتقالات الإلكترونات بأنصاف التفاعلات الواردة أعلاه.

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون. حيثما يختلف هذا الحل عن الحل الرسمي، يحتوي الحل الرسمي على خطأ أو خطأ مطبعي.

المسألة 4: مركبات الكروم(III) التناسقية: متماكبات معقد الغليسيناتو وهيدرات كلوريد الكروم

قد ترتبط ذرة فلز انتقالي أو أيونه مباشرةً بعدد من الذرات أو الجزيئات المحيطة به (الربيطات)، فتشكّل ترتيباً مميزاً. وهذه هي السمة البنيوية الأساسية لفئة مهمة من المركبات التي تُسمّى المركبات التناسقية أو المعقدة. وإذا كوّنت ذرتان أو أكثر من ربيطة واحدة روابط مع الذرة المركزية نفسها، قيل إن الربيطة تكوّن مخلّباً (من الكلمة اليونانية chele، أي مخلب السلطعون).

أيون الغليسينات، $\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--COO}^-$ ، ربيطة مخلّبة ثنائية السن، يمكنها أن تكوّن، على سبيل المثال، معقدات ثلاثي(غليسيناتو)الكروم(III). يبيّن الشكل إحدى البنى الممكنة لمثل هذا المعقد. ويضطّر الأكسجين والنيتروجين إلى التناسق في موضعين متجاورين من ثماني السطوح، لأن السلسلة N--C--C--O أقصر من أن «تحتضن» أيون الكروم.



4.1 كم عدد المتماكبات التكوينية المختلفة الممكنة للمعقد، دون احتساب المتماكبات الضوئية؟

4.2 أيّ هذه المتماكبات يمكن فصله أيضاً إلى متماكبات ضوئية؟

حلّل مركب تناسقي آخر للكروم، فوجد أن تركيبه الكتلي هو: Cr % 19.5، و Cl % 40.0، و H % 4.5، و O % 36.0. أُذيبت عينة كتلتها 0.533 g من المركب في 100 cm^3 من الماء، وأُضيف إليها 10 cm^3 من حمض النتريك (2 mol dm^{-3}). ثم أُضيف فائض من محلول نترات الفضة، ورُسّح الراسب المتكوّن وغُسّل وجفّف ووزن. فوجد أن كتلته 0.287 g.

عندما سُخّنت عينة كتلتها 1.06 g برفق إلى 100°C في تيار من الهواء الجاف، طُرِد منها 0.144 من الماء.

وُجد أن درجة تجمّد محلول حُضِرَ من 1.33 g من المركب و 100 cm^3 من الماء تساوي -0.18°C . (ثابت الانخفاض المولي في درجة تجمّد الماء هو $1.82 \text{ K kg mol}^{-1}$).

استخدم جميع المعلومات التجريبية لحل المسائل الآتية:

4.3 استنتج الصيغة الأولية للمركب.

4.4 استنتج صيغة المركب تبين ربيطات أيون الكروم. وقدم النسب المولية التي تدعم نتيجتك.

4.5 ارسم جميع الترتيبات الفراغية الممكنة للربيطات حول أيون الكروم.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 4.1: متماكبان هندسيان اثنان: **fac** و **mer** لثلاثي (غليسيناتو) الكروم (III).
 - 4.2: لكليهما زوج من المتماكبات المرآتية، يُرمز إليهما اصطلاحاً بـ Δ و Λ . ومن ثم يوجد إجمالاً أربعة متماكبات فراغية تكوينية.
 - 4.3: $\text{CrCl}_3\text{H}_{12}\text{O}_6$ ، وتُكتب اصطلاحاً $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ، وهي كلوريد الكروم (III) سداسي الهيدرات.
 - 4.4: $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ، كلوريد رباعي أكوا ثنائي كلوريد الكروم (III) ثنائي الهيدرات. توجد لكل ذرة كروم أيوناً كلوريد متناسقان، وأربعة جزيئات ماء متناسقة، وأيون كلوريد مقابل واحد، وجزيئا ماء تبلور.
 - 4.5: الترتيبان **cis** و **trans** لـ $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ؛ وكلاهما غير كيرالي.
- ترد فيما يلي الأسماء، وتمثيلات SMILES البنوية، والأوصاف الدقيقة للترتيبات.

الحل

تستخدم البنى التناسقية أدناه تمثيلات **SMILES الموسعة**، مع أسهم للروابط التناسقية تتجه نحو الفلز، ووسوم OH@ تحدد الكيمياء الفراغية ثمانية السطوح. وهذه تحدد كيفية اتصال الذرات والتكوين الفراغي، لكنها لا تحدد هيئات الحلقات المخيلية أو التراص البلوري.

4.1 — المتماكبات الهندسية لمعقد الغليسيناتو

لأيون الغليسينات، أو 2-أمينوأسيات، $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ ، تمثيل SMILES هو $\text{NCC}(=\text{O})[\text{O}^-]$. ترتبط كل ربيطة بأيون الكروم (III)، Cr^{3+} ، ذي تمثيل $[\text{Cr}+3]$ SMILES، عبر ذرة النيتروجين فيها وإحدى ذرتي أكسجين الكربوكسيلات، في موضعين متجاورين من ثماني السطوح.

لا يمكن لذرات النيتروجين المانحة الثلاث أن تتخذ إلا نوعين مختلفين من الترتيب:

المتماكب	ترتيب ذرات النيتروجين المانحة	أزواج الذرات المانحة المتقابلة trans
fac-ثلاثي (غليسيناتو) الكروم (III)	تشغل الذرات الثلاث جميعها وجهًا مثلثًا واحدًا؛ ويكون كل زوج من ذرات النيتروجين في وضع Cis.	ثلاثة أزواج نيتروجين-أكسجين
mer-ثلاثي (غليسيناتو) الكروم (III)	تكون ذرتان متقابلتين؛ وتقع الذرات الثلاث في مستوى يمر بالكروم.	زوج نيتروجين-نيتروجين، وزوج أكسجين-أكسجين، وزوج نيتروجين-أكسجين

يمكن أن تتضمن ذرات النيتروجين المانحة الثلاث صفرًا أو زوجًا واحدًا من أزواج trans. ولا تؤدي مراعاة الروابط داخل كل مخلب إلى فئة هندسية إضافية عند احتساب الصور المرآتية معًا.

وعليه، فالإجابة هي اثنان.

4.2 — التماكب الضوئي

في كلا التماكبين الهندسيين، تشكل الحلقات المخيلية الثلاث ترتيبًا ذا كيرالية حول الكروم. ويعكس الانعكاس المرآتي هذه الكيرالية، ولا يمكن لأي دوران أن يطابق البنى الناتجة مع الحفاظ على الروابط المخيلية الثلاث بين النيتروجين والأكسجين.

إذًا يوجد كل من الشكلين **fac** و **mer** على هيئة زوج من المتماكبات المرآتية Δ/Λ . ولا يجوز الاعتماد على مواضع الذرات المانحة في الشكل mer وحدها للحكم على الكيرالية؛ إذ يهّم أيضًا تحديد أي ذرة نيتروجين تتصل بأي ذرة أكسجين.

تعطي تمثيلات SMILES التالية كلا عضوي كل زوج؛ ولا تدلّ تسميتا «الأول» و «الصورة المرآتية» على تعيين مطلق للرمز Δ/Λ .

تكوين ثلاثي (غليسيناتو) الكروم (III)	تمثيل SMILES الموسّع للكيمياء الفراغية
fac ، التماكب المرآتي الأول	$123 (<-[\text{NH}_2] \text{CC}(=\text{O}) [\text{O}-]->1) (<-[\text{NH}_2] \text{CC}(=\text{O}) [\text{O}-]->2) <-[\text{Cr} @ \text{OH} 15+3] [\text{NH}_2] \text{CC}(=\text{O}) [\text{O}-]->3$

تمثيل SMILES الموسّع للكيمياء الفراغية	تكوين ثلاثي(غليسيناتو)الكروم(III)
123 (<-[NH2]CC(=O)[O-]->1) (<-[NH2]CC(=O)[O-]->2) <-[Cr@OH5+3] [NH2]CC(=O)[O-]->3	fac، الصورة المرآتية
123 (<-[NH2]CC(=O)[O-]->1) (<-[NH2]CC(=O)[O-]->2) <-[Cr@OH8+3] [NH2]CC(=O)[O-]->3	mer، المتماكب المرآتي الأول
123 (<-[NH2]CC(=O)[O-]->1) (<-[NH2]CC(=O)[O-]->2) <-[Cr@OH10+3] [NH2]CC(=O)[O-]->3	mer، الصورة المرآتية

ومن ثم يوجد $2 \times 2 = 4$ تماكبات فراغية تكوينية، باستثناء الاختلافات في هيئة الحلقات.

4.3 — الصيغة الأولية

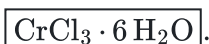
نستخدم الكتل المولية الذرية المقرّبة $52.0, 35.5, 1.0, 16.0, 108.0 \text{ g mol}^{-1}$ لكل من Cr، Cl، H، O، و Ag، على الترتيب. لعينة كتلتها 100 g:

العنصر	كمية المادة / mol	النسبة إلى الكروم
Cr	$19.5/52.0 = 0.375$	1
Cl	$40.0/35.5 = 1.127$	3.00
H	$4.5/1.0 = 4.5$	12
O	$36.0/16.0 = 2.25$	6.00

إذن الصيغة الأولية هي



يقابل الهيدروجين والأكسجين ستة جزيئات ماء، H_2O ، ذات تمثيل O SMILES، لكل ذرة كروم:

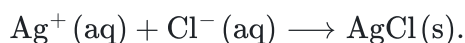


لا يميّز هذا التركيب وحده بين الماء المتناسق وماء التبلور. وتبلغ الكتلة المولية لوحدة الصيغة

$$M = 52.0 + 3(35.5) + 6(18.0) = 266.5 \text{ g mol}^{-1}.$$

4.4 — الصيغة التناسقية

ترسيب الكلوريد. الراسب هو كلوريد الفضة (I)، AgCl ، وتمثيل SMILES لوحدة صيغته الأيونية هو $[\text{+Ag}] \cdot [\text{-Cl}]$. ترسّب أيونات الفضة (I)، $[\text{+Ag}]$ ، أيونات الكلوريد الحرة، $[\text{-Cl}]$:



كمية المادة المترسّبة هي

$$n(\text{AgCl}) = \frac{0.287 \text{ g}}{143.5 \text{ g mol}^{-1}} = 2.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

تحتوي العينة على

$$n(\text{وحدة الصيغة}) = \frac{0.533 \text{ g}}{266.5 \text{ g mol}^{-1}} = 2.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

وبناءً عليه،

$$\frac{n(\text{الكلوريد القابل للترسيب})}{n(\text{Cr})} = 1.00.$$

في ظروف الترسيب المقصودة، يقيس هذا الكلوريد الموجود خارج كرة التناسق. لذلك، يكون أحد أيونات الكلوريد الثلاثة أيوناً مقابلًا، ويكون الآخران متناسقين.

الماء المفقود بالتسخين. بتفسير القيمة المطبوعة «0.144» على أنها 0.144 g،

$$n(\text{الماء المفقود}) = \frac{0.144 \text{ g}}{18.0 \text{ g mol}^{-1}} = 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

بينما

$$n(\text{وحدات الصيغة}) = \frac{1.06 \text{ g}}{266.5 \text{ g mol}^{-1}} = 3.98 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

إذًا

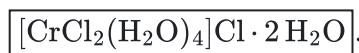
$$\frac{n(\text{الماء المفقود})}{n(\text{Cr})} = 2.01 \simeq 2.$$

ومن ثم يزيل التسخين اللطيف جزيئي ماء تبلور لكل ذرة كروم. ومن مجموع جزيئات الماء الستة، تبقى أربعة بوصفها ربيطات أكوا.

تحتوي كرة التناسق ثمانية السطوح الناتجة على أربع ربيطات أكوا وربيطتي كلوريدو. وتبلغ شحنتها

$$+3 + 2(-1) + 4(0) = +1.$$

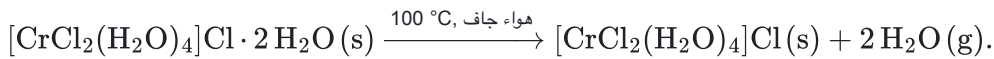
إذن المركب هو كلوريد رباعي أكوا ثنائي كلوريدو الكروم(III) ثنائي الهيدرات:



وتمثيل SMILES الموسَّع له، مع ترك الهندسة cis/trans دون تحديد، هو:



ويكون فقد ماء الشبكة البلورية الموافق لذلك



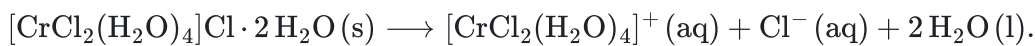
التحقّق بواسطة درجة التجمّد. باعتبار 100 cm^3 من الماء مساويةً لـ 0.100 kg، يكون التركيز المولالي التحليلي

$$m = \frac{1.33/266.5 \text{ mol}}{0.100 \text{ kg}} = 4.99 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}.$$

وباستخدام $\Delta T_f = i K_f m$

$$i = \frac{0.18 \text{ K}}{(1.82 \text{ K kg mol}^{-1})(4.99 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1})} = 1.98 \simeq 2.$$

إذاً تنتج كل وحدة صيغة تقريباً جسيمين من المذاب في المحلول، بما يتفق مع



هذان الجسيमान هما كاتيون رباعي أكوا ثنائي كلوريدو الكروم(III) وأيون الكلوريد المقابل. وينضمّ ماء الشبكة البلورية إلى المذيب.

تتفق النسب التجريبية الثلاث جميعها:

$$\left[\frac{n(\text{الكلوريد الحر})}{n(\text{Cr})} = 1.00, \quad \frac{n(\text{ماء الشبكة البلورية})}{n(\text{Cr})} = 2.01, \quad \frac{n(\text{جسيمات المذاب})}{n(\text{Cr})} = 1.98 \right].$$

4.5 — جميع ترتيبات الربيطات

في معقد ثماني السطوح يحوي أربع ربيطات أكوا متماثلة وربيطتي كلوريدو متماثلتين، يمكن أن تكون ربيطتا الكلوريدو إما متجاورتين أو متقابلتين.

لوصف الرسوم المطلوبة بدقة، نضع الكروم عند نقطة الأصل والذرات المانحة الست على امتداد $+x, -x, +y, -y, +z, -z$.

الكاتيون	الترتيب الفراغي الدقيق	تمثيل SMILES الموسّع للكيمياء الفراغية
cis-رباعي أكوا ثنائي كلوريد الكروم(III)	ربطتا الكلوريدو عند $y + z$ و z ، فتشكّلان زاوية مقدارها 90° . وتشغل ربيطات أكوا المواضع $+x, -x, -y, -z$.	<chem>([OH2]->)([OH2]->)[Cr@OH25+3]->([C1]->)([OH2]->)([OH2]->)[C1]</chem>
trans-رباعي أكوا ثنائي كلوريد الكروم(III)	ربطتا الكلوريدو عند $z + z$ و $-z$ ، فتشكّلان زاوية مقدارها 180° . وتشغل ربيطات أكوا المواضع $+x, -x, +y, -y$.	<chem>([OH2]->)([OH2]->)[Cr@OH27+3]->([C1]->)([OH2]->)([OH2]->)[C1]</chem>

يمتلك كلا الترتيبين تناظرًا مرآتيًا، وهما غير كيراليين. ولا تميّز البيانات التحليلية أيًا من هذين المتماكين الهندسيين كان موجودًا.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 5: ذوبانية اليود في محاليل يوديد البوتاسيوم

يذوب اليود إلى حد معين في الماء النقي. لكنه أكثر ذوبانًا في المحاليل المحتوية على أيونات اليوديد. ومن خلال دراسة الذوبانية الكلية لليود بدلالة تركيز اليوديد، يمكن تحديد ثوابت الاتزان للتفاعلات الآتية:

Equation	Equilibrium constants
$I_2(s) \rightleftharpoons I_2(aq)$	k_1 (1)
$I_2(s) + I^-(aq) \rightleftharpoons I_3^-(aq)$	k_2 (2)
$I_2(aq) + I^-(aq) \rightleftharpoons I_3^-(aq)$	k_3 (3)

5.1 اكتب معادلات الاتزان للتفاعلات (1) – (3).

تُركت محاليل ذات تركيز معلوم من يوديد البوتاسيوم $[I^-]_{tot}$ حتى وصلت إلى الاتزان مع اليود الصلب. ثم استُخدمت معايرتها بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم لتحديد الذوبانية الكلية لليود $[I_2]_{tot}$.

أسفرت التجارب عن النتائج الآتية:

50.00	40.00	30.00	20.00	10.00	$[I^-]_{tot} / \text{mmol dm}^{-3}$
24.82	19.96	15.11	10.53	5.85	$[I_2]_{tot} / \text{mmol dm}^{-3}$

5.2 ارسم $[I_2]_{tot}$ بدلالة $[I^-]_{tot}$ في مخطط بياني.

5.3 اشتق تعبيرًا جبريًا مناسبًا يربط بين $[I_2]_{tot}$ و $[I^-]_{tot}$.

5.4 استخدم الرسم البياني لتحديد قيم ثوابت الاتزان k_1 و k_2 و k_3 .

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 5.1 باستخدام ثوابت الاتزان المعبر عنها بالتراكيز،

$$k_1 = [I_2], \quad k_2 = \frac{[I_3^-]}{[I^-]}, \quad k_3 = \frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]}$$

$$k_2 = k_1 k_3$$

- 5.2 تقع النقاط تقريباً على خط مستقيم، حيث يُمثَّل $[I^-]_{\text{tot}}$ على المحور الأفقي و $[I_2]_{\text{tot}}$ على المحور الرأسي:

$$[I_2]_{\text{tot}} \simeq 1.043 \text{ mmol dm}^{-3} + 0.4737 [I^-]_{\text{tot}}.$$

- 5.3

$$[I_2]_{\text{tot}} = k_1 + \frac{k_2}{1 + k_2} [I^-]_{\text{tot}} = k_1 + \frac{k_1 k_3}{1 + k_1 k_3} [I^-]_{\text{tot}}.$$

- 5.4 من المستقيم الملائم للبيانات،

$$k_1 \approx 1.04 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}, \quad k_2 \approx 0.900, \quad k_3 \approx 8.63 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

هذه قيم تقريبية محددة بيانياً.

الحل

الأنواع الجزيئية والأيونية المستخدمة أدناه هي:

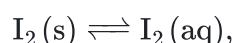
النوع الكيميائي	الصيغة	SMILES
اليود	I_2	II
أيون اليوديد	I^-	[- I]
أيون ثلاثي اليوديد	I_3^-	I [I -] I
أيون الثيوكبريتات	$S_2O_3^{2-}$	S (=O) (=O) [S -] [- O]
أيون رباعي الثيونات	$S_4O_6^{2-}$	S (=O) (=O) SSS (=O) (=O) [O -] [- O]

أيون ثلاثي اليوديد خطي. ويعطي تمثيله بصيغة SMILES اتصال الذرات الصوري؛ ولا يعبر عن الترابط ذي المراكز الثلاثة والإلكترونات الأربعة أو عن توزيع الشحنة.

5.1 — تعبيرات الاتزان

استخدم اصطلاح التعبير بالتراكيز الذي تنطوي عليه المسألة، مع اعتبار المحاليل مثالية. ففعالية اليود الصلب النقي تساوي الواحد، ولذلك لا يظهر الصلب في تعبيرات الاتزان. وتشير التراكيز غير المزودة برموز سفلية أدناه إلى الأنواع الحرة في المحلول المائي.

للتفاعل (1)،

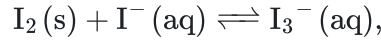


ومن ثم

$$k_1 = [I_2].$$

إذن يبقى تركيز اليود الجزيئي الحر ثابتاً ما دام المحلول في حالة اتزان مع اليود الصلب.

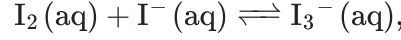
للتفاعل (2)،



ومن ثم

$$k_2 = \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-]}.$$

للتفاعل (3)،



ومن ثم

$$k_3 = \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}_2][\text{I}^-]}.$$

ينتج التفاعل (2) من جمع التفاعلين (1) و(3)، ولذلك تحقق ثوابتها العلاقة

$$k_2 = k_1 k_3.$$

عند التعبير عن التراكيز بوحدة mol dm^{-3} ، تكون وحدات ثابت الاتزان التركيزية هذه هي mol dm^{-3} ، وبلا وحدة، و $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$ ، على الترتيب.

5.2 — وصف الرسم البياني

اعتبر أن الصف الثاني من البيانات العددية يمثل $[\text{I}_2]_{\text{tot}}$ ، بما يتفق مع وصف التجربة.

ارسم المحور الأفقي ليمثل $[\text{I}^-]_{\text{tot}}$ ، من 0 إلى 50 mmol dm^{-3} ، والمحور الرأسي ليمثل $[\text{I}_2]_{\text{tot}}$ ، من 0 إلى نحو 26 mmol dm^{-3} . مثل النقاط الخمس، مع التعبير عن كلا الإحداثيين بوحدة mmol dm^{-3} :

(10.00, 5.85), (20.00, 10.53), (30.00, 15.11), (40.00, 19.96), (50.00, 24.82).

ارسم خط أفضل ملائمة مستقيماً عبر مجموعة النقاط، ومدّه حتى المحور الرأسي.

للتحقق عددياً، لتكن x و y القيم العددية للتراكيز بوحدة mmol dm^{-3} . عندئذ

$$\bar{x} = 30.00, \quad \bar{y} = 15.254,$$

ويكون الميل بطريقة المربعات الصغرى

$$m = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} = \frac{473.7}{1000} = 0.4737.$$

ويكون المقطع الرأسي

$$b = \bar{y} - m\bar{x} = 15.254 - 0.4737(30.00) = 1.043.$$

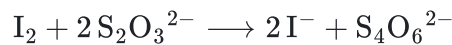
إذن يقطع المستقيم المحور الرأسي عند $1.043 \text{ mmol dm}^{-3}$ ، ويمر تقريباً بالنقطة (50.00, 24.73).

5.3 — العلاقة بين التراكيز الكلية

يتكون كل أيون ثلاثي اليوديد من جزيء يود واحد وأيون يوديد واحد. ولذلك تكون موازنة اليوديد التحليلية

$$[\text{I}^-]_{\text{tot}} = [\text{I}^-] + [\text{I}_3^-].$$

تقيس معايرة اليود مكافئات اليود. وتفاعلا المعايرة الموزونان هما



و



يستهلك مول واحد من اليود أو من ثلاثي اليوديد مولين من الثيوكبريتات. وبناءً على ذلك، يسهم كل مول من ثلاثي اليوديد بمول واحد في الذوبانية الكلية المقاسة لليود:

$$[\text{I}_2]_{\text{tot}} = [\text{I}_2] + [\text{I}_3^-].$$

من التفاعل (2)،

$$[\text{I}_3^-] = k_2[\text{I}^-].$$

بالتعويض في موازنة اليوديد نحصل على

$$[\text{I}^-]_{\text{tot}} = (1 + k_2)[\text{I}^-],$$

ومن ثم

$$[\text{I}_3^-] = \frac{k_2}{1 + k_2} [\text{I}^-]_{\text{tot}}.$$

بما أن $[\text{I}_2] = k_1$ ،

$$[\text{I}_2]_{\text{tot}} = k_1 + \frac{k_2}{1 + k_2} [\text{I}^-]_{\text{tot}}.$$

باستخدام $k_2 = k_1 k_3$ ، يكون التعبير المكافئ

$$[\text{I}_2]_{\text{tot}} = k_1 + \frac{k_1 k_3}{1 + k_1 k_3} [\text{I}^-]_{\text{tot}}.$$

وهذا يفسر الخط المستقيم المرصود: مقطعه الرأسي هو k_1 ، وميله هو $k_2/(1 + k_2)$.

5.4 — تحديد ثوابت الاتزان

يعطي المقطع الرأسي

$$k_1 = 1.043 \text{ mmol dm}^{-3} = 1.043 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3},$$

أو تقريباً

$$k_1 \approx 1.04 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

من الميل،

$$m = \frac{k_2}{1 + k_2} \implies k_2 = \frac{m}{1 - m}.$$

وعليه،

$$k_2 = \frac{0.4737}{1 - 0.4737} = \frac{0.4737}{0.5263} = 0.900057 \dots,$$

مما يعطي

$$k_2 \approx 0.900.$$

أخيراً،

$$k_3 = \frac{k_2}{k_1} = \frac{0.900057 \dots}{1.043 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}},$$

ومن ثم

$$k_3 \approx 8.63 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 6: تعيين المركبات العضوية A-D من البيانات التحليلية

حمض عضوي صلب أبيض، **A**، لا يحتوي إلا على الكربون والهيدروجين والأكسجين. للحصول على قيمة تقريبية للكتلة المولية، أُذيب 10.0 g من الحمض في الماء. أُضيف ثلج مجروش، وأدى الرجّ الشديد إلى انخفاض درجة الحرارة إلى -2.5°C . أُزيل الثلج بسرعة. كانت كتلة المحلول 76.1 g، وحُدِّدَت قيمة pH له فكانت 1.4. وُجد في أحد المراجع أن ثابت الانخفاض المولي لدرجة تجمد الماء يساوي $1.86\text{ K kg mol}^{-1}$. ثم أُجري تعيين أدق للكتلة المولية للحمض. عُوِّير 0.120 g من الحمض بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.100 mol dm^{-3} . استُخدم الفينولفثالين دليلاً، وعند إضافة 23.4 cm^3 من محلول الهيدروكسيد تحول لون الدليل إلى الأحمر.

6.1 أعطِ الكتلة المولية للحمض **A** وبنيته.

يذوب السائل **B** في الماء بنسبة تصل إلى 10 %. تبلغ قيمة pH للمحلول نحو 4. لا يتأكسد **B** بسهولة، لكنه يتأكسد إلى الحمض **A** عند إجراء تفاعل اليودوفورم ثم التحميض. يستهلك 0.10 g من **B** مقداراً قدره 1.5 g من اليود.

عندما يتفاعل **B** مع الصوديوم، ينطلق الهيدروجين ويتكون مركب عضوي فلزّي. تبلغ الكتلة المولية لـ **B** نحو 100 g mol^{-1} .

6.2 اكتب المعادلة الكيميائية لتفاعل اليودوفورم وللتفاعل مع الصوديوم. يجب استخدام الصيغ البنائية للجزيئات العضوية.

للمركب **C** في المحلول المائي موصلية لا تختلف إلا قليلاً جداً عن موصلية الماء النقي. ينتج عن التحلل المائي القلوي لـ **C** الأمونيا. عولج 0.120 g من **C** بمحلول ساخن ومخفف من هيدروكسيد الصوديوم، ومُرّر الغاز المتكوّن في 50.0 cm^3 من حمض الهيدروكلوريك تركيزه 0.100 mol dm^{-3} . عُوِّير الحمض الزائد باستخدام 10.0 cm^3 من محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.100 mol dm^{-3} .

ينتج عن التحلل المائي الحمضي لـ **C** ثاني أكسيد الكربون. ويُقدَّر من انخفاض درجة التجمد أن الكتلة المولية لـ **C** تقع بين 70 g mol^{-1} و 40 g mol^{-1} .

6.3 أعطِ بنية **C**. اكتب معادلتَي تفاعل التحلل المائي القلوي والتحلل المائي الحمضي.

إذا تُرك **C** ليتفاعل مع إستر الإيثيل للحمض **A** بوجود حفاز قلوي قوي، يتكون الإيثانول والمركب **D**. يتكون **D** من 37.5 % **C** و 3.1 % **H** و 21.9 % **N**، والباقي أكسجين. هذا المركب حمض.

6.4 أعطِ بنية **D**. ما ذرة الهيدروجين «الحمضية»؟ علّمها بالرمز * في البنية.

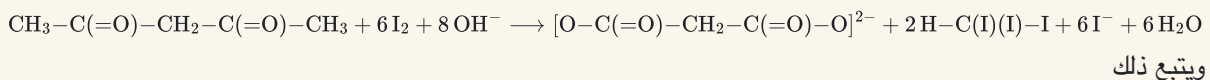
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

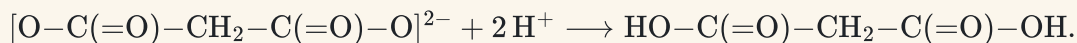
• **6.1: A** هو حمض المالونيك (حمض البروبان ديويك)، $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$ ، وبنيته

$\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$. تعطي المعايير $M = 103\text{ g mol}^{-1}$ ؛ وتبلغ كتلته المولية المحسوبة من الصيغة نحو 104 g mol^{-1} .

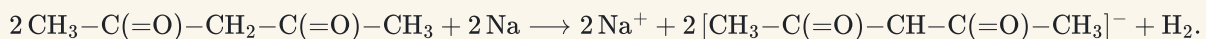
• **6.2: B** هو الأسيتيل أسيتون (بنتان-2،4-ديون)، $\text{CC}(=\text{O})\text{CC}(\text{C})=\text{O}$ ، معادلات تفاعلاته الموزونة، مكتوبة بالصيغة الأيونية، هي:



ويتبع ذلك

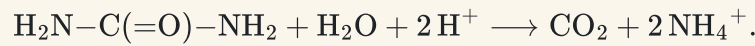


ومع الصوديوم:

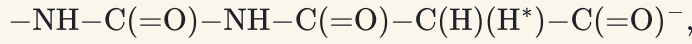


في المعادلة الأخيرة، مُثِّل الأنيون العضوي بصيغة الرنين التي تحمل فيها ذرة الكربون المركزية الشحنة السالبة.

• 6.3: C هو اليوريا، $\text{NC}(=\text{O})\text{N}$ ، $M = 60.0 \text{ g mol}^{-1}$:



• 6.4: D هو حمض الباربيتوريك (مالونيل يوريا)، $\text{O}=\text{C1CC}(=\text{O})\text{NC}(=\text{O})\text{N1}$ ، وصيغته $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$. ضع نجمة على أي من ذرتي الهيدروجين المرتبطتين بذرة كربون الميثيلين C5، الواقعة بين مجموعتي كربونيل. ويمكن وصف الحلقة بدقة كما يلي:



حيث ترتبط ذرة كربون الكربونيل الأخيرة بذرة النيتروجين الأولى لإغلاق الحلقة. ذرتا هيدروجين الميثيلين متكافئتان قبل نزع البروتون.

الحل

6.1 — تعيين A وكتلته المولية

كتلة الماء المتبقي في المحلول هي

$$m_{\text{water}} = 76.1 - 10.0 = 66.1 \text{ g} = 0.0661 \text{ kg}.$$

نهمل أولاً تفكك الحمض في التعيين المعتمد على درجة التجمد، والذي نُص صراحةً على أنه تقريبي:

$$\Delta T_f = K_f b.$$

ومن ثم

$$b = \frac{2.5}{1.86} = 1.34 \text{ mol kg}^{-1},$$

وتكون كمية مادة الحمض الظاهرية

$$n_{\text{app}} = (1.34 \text{ mol kg}^{-1})(0.0661 \text{ kg}) = 0.0888 \text{ mol}.$$

وبالتالي،

$$M_{\text{app}} = \frac{10.0 \text{ g}}{0.0888 \text{ mol}} = 112.6 \text{ g mol}^{-1} \approx 1.1 \times 10^2 \text{ g mol}^{-1}.$$

تقابل قيمة pH، على نحو تقريبي،

$$[\text{H}^+] \approx 10^{-1.4} = 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

تركيز الحمض من رتبة 1 mol dm^{-3} ، لذا لا يسهم التفكك إلا بنسبة صغيرة من الجسيمات المذابة. ويُعد إهماله مناسباً لتقدير عدد البروتونات القابلة للمعايرة، مع أنه لا يمكن حساب تصحيح دقيق من المعلومات المعطاة.

كمية مادة الهيدروكسيد المستهلكة في المعايرة هي

$$n(\text{OH}^-) = (0.100 \text{ mol dm}^{-3})(23.4 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 2.34 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

إذا كان كل جزيء حمض يستهلك z من أيونات الهيدروكسيد، فإن كتلته المولية هي

$$M = z \frac{0.120}{2.34 \times 10^{-3}} = z(51.3) \text{ g mol}^{-1}.$$

تعطي المقارنة مع التقدير المستند إلى انخفاض درجة التجمد

$$z \approx \frac{112.6}{51.3} \approx 2.2.$$

إذن العدد الصحيح المناسب هو اثنان: A حمض ثنائي القاعدية.

وبالتالي تكون الكتلة المولية التجريبية الأدق

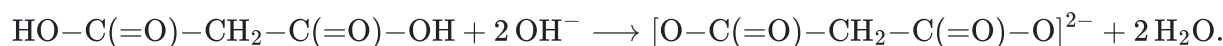
$$M(A) = \frac{2(0.120)}{2.34 \times 10^{-3}} = 102.6 \text{ g mol}^{-1} \approx 103 \text{ g mol}^{-1}.$$

وهذا يحدد المركب بأنه حمض المالمونيك، $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$.



تعطي صيغته، $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ ، كتلة مولية تقارب 104 g mol^{-1} . كما تؤكد تفاعلات B تعيينه.

تفاعل التعادل هو



النتاج العضوي هو أنيون المالمونات ثنائي الشحنة السالبة، $\text{O}=\text{C}([\text{O}-])\text{CC}(=\text{O})[\text{O}-]$.

6.2 — تعيين B وتفاعلاته

باستخدام $M(\text{I}_2) \approx 254 \text{ g mol}^{-1}$

$$n(\text{I}_2) = \frac{1.5}{254} = 5.9 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

كمية مادة B التقريبية هي

$$n(B) \approx \frac{0.10}{100} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

ومن ثم

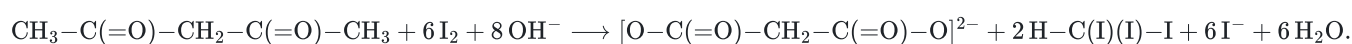
$$\frac{n(\text{I}_2)}{n(B)} \approx 5.9 \approx 6.$$

تستهلك مجموعة ميثيل كيتون ثلاثة جزيئات يود في تفاعل اليودوفورم. ولذلك فإن استهلاك ستة جزيئات يود لكل جزيء من B يدل على وجود مجموعتي ميثيل كيتون. ويجب أن يؤدي استبدال مجموعتي كربوكسيل بنهايتي الميثيل كيتون إلى حمض المالمونيك، لذا فإن B هو



الأسيتيل أسيتون، $\text{CC}(=\text{O})\text{CC}(\text{C})=\text{O}$. وتعطي صيغته $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ كتلة مولية تقارب 100 g mol^{-1} ، كما هو مطلوب.

تفاعل اليودوفورم المزدوج هو



النتاجان العضويان هما المالمونات واليودوفورم (ثلاثي يودو الميثان)، $\text{IC}(\text{I})\text{I}$. يؤدي التحميض إلى بروتنة المالمونات:

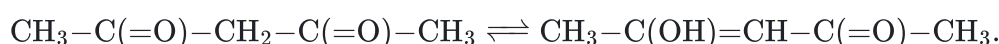


استهلاك اليود المتوقع هو

$$m(\text{I}_2) = \frac{0.10}{100} \times 6 \times 254 = 1.52 \text{ g},$$

وهو يتفق مع القيمة المذكورة، 1.5 g.

تفسر بنية ثنائي الكيتون مقاومته للأكسدة المعتدلة المعتادة. وتنشأ حموضته وتفاعله مع الصوديوم من ذرتي الهيدروجين الواقعتين بين مجموعتي الكربونيل، ومن التماكب التوتومري الكيتوني-الإينولي:



الإينول هو 4-هيدروكسي بنت-3-ين-2-ون، $\text{CC}(\text{O})=\text{CC}(\text{C})=\text{O}$ ؛ ولا يلزم تحديد الهيئة الهندسية لرابطة الألكينية لهذه التفاعلات.

يحل الصوديوم محل ذرة هيدروجين حمضية واحدة في كل جزيء:



الملح هو أسيتيل أسيتونات الصوديوم، $CC(=O)[CH-]C(C)=O \cdot [Na^+]$. ويحمل أنيون الأسيتيل أسيتونات فيه، $CC(=O)[CH-]C(C)=O$ ، شحنة غير متمركزة تتوزع على ذرة الكربون المركزية وذرتي الأكسجين. وتمثل البنية المعروضة وصيغة SMILES إحدى صيغ الرنين، ولا تمثلان عدم تمركز الشحنة هذا.

6.3 — تعيين C وتحلله المائي

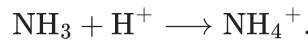
يحتوي حمض الهيدروكلوريك في البداية على

$$n_0(H^+) = (50.0 \times 10^{-3})(0.100) = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

ويحتوي الحمض الزائد على

$$n_{\text{excess}}(H^+) = (10.0 \times 10^{-3})(0.100) = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

يستقبل كل جزيء أمونيا بروتوناً واحداً:



ولذلك،

$$n(NH_3) = 5.00 \times 10^{-3} - 1.00 \times 10^{-3} = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

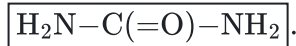
إذا كان مول واحد من C يعطي r مولات من الأمونيا،

$$M(C) = \frac{0.120r}{4.00 \times 10^{-3}} = 30.0r \text{ g mol}^{-1}.$$

لا يسمح المجال المذكور 40–70 g mol^{-1} إلا بالقيمة $r = 2$ ، فنحصل على

$$M(C) = 60.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

المركب المتعادل الذي له هذه الكتلة ويعطي جزيئي أمونيا عند التحلل المائي القلوي وثاني أكسيد الكربون عند التحلل المائي الحمضي هو اليوريا، $NC(=O)N$:

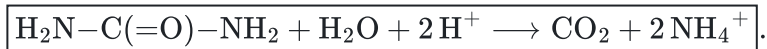


تتفق بنيته الجزيئية المتعادلة مع الموصلية المنخفضة جداً.

في المحلول القلوي، يكون الناتج المحتوي على الكربون هو الكربونات:



في المحلول الحمضي، يبقى الناتج المحتوي على النيتروجين مُبرتناً على هيئة أمونيوم:



6.4 — تعيين D وهيدروجينه الحمضي

النسبة المئوية للأكسجين هي

$$100.0 - 37.5 - 3.1 - 21.9 = 37.5\%.$$

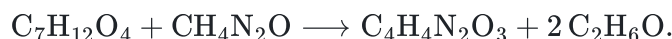
باستخدام الكتل الذرية المقربة المعتادة، تكون النسبة الذرية

$$\frac{37.5}{12} : \frac{3.1}{1} : \frac{21.9}{14} : \frac{37.5}{16} \approx 4 : 4 : 2 : 3.$$

إذن الصيغة الأولية هي



الإستر هو مالونات ثنائي الإيثيل، $CCOC(=O)CC(=O)OCC$. يمكن لكل مجموعة من مجموعتي الإستر فيه أن تتفاعل مع مجموعة أمينو واحدة من اليوريا، مع طرح جزيء من الإيثانول، CCO . ويؤدي وصل الطرفين إلى تكوين حلقة سداسية الأعضاء. المعادلة الإجمالية الشكلية للتكاثف هي



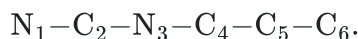
وبالتالي تتطابق الصيغة الجزيئية مع الصيغة الأولية، ويكون D هو حمض الباربيتوريك، $\text{O}=\text{C1CC}(=\text{O})\text{NC}(=\text{O})\text{N1}$.
تركيبه المحسوب هو

$$M(D) = 4(12) + 4(1) + 2(14) + 3(16) = 128 \text{ g mol}^{-1},$$

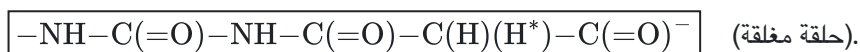
$$\%C = 37.5, \quad \%H = 3.125, \quad \%N = 21.875,$$

بما يتفق مع النسب المئوية المعطاة.

لرسم البنية، ارسم حلقة سداسية الأعضاء تتعاقب فيها الذرات كما يلي



اربط ذرة أكسجين كربونيلية بكل من C_2 و C_4 و C_6 ؛ وذرة هيدروجين واحدة بكل ذرة نيتروجين؛ وذرتي هيدروجين بـ C_5 . ضع نجمة على أي من ذرتي الهيدروجين المرتبطتين بـ C_5 :



يؤدي فقدان هذا البروتون إلى أنيون الباربيتورات، $\text{O}=\text{C1}[\text{CH}-]\text{C}(=\text{O})\text{NC}(=\text{O})\text{N1}$. وتُثبت شحنته السالبة بالرنين بفعل مجموعتي الكربونيل على جانبي C_5 . وهذا يفسر الحموضة المميزة لهيدروجين الميثيلين.

استكمالاً للعرض، ترد فيما يلي أسماء الأنواع غير العضوية المستخدمة في المعادلات وصيغ SMILES الخاصة بها:

النوع الكيميائي	SMILES
الماء، H_2O	O
أيون الهيدروجين، H^+	[+H]
أيون الهيدروكسيد، OH^-	[-OH]
اليود، I_2	I I
أيون اليوديد، I^-	[-I]
ذرة الصوديوم، Na	[Na]
أيون الصوديوم، Na^+	[+Na]
الهيدروجين، H_2	[H][H]
الأمونيا، NH_3	N
أيون الأمونيوم، NH_4^+	[+NH4]
أيون الكربونات، CO_3^{2-}	C(=O)[O-][O-]
ثاني أكسيد الكربون، CO_2	O=C=O

تمت مراجعة النتائج بمقارنتها بالنتائج الرسمية التي نشرها المنظمون. حيثما يختلف هذا الحل عن الحل الرسمي، يحتوي الحل الرسمي على خطأ أو خطأ مطبعي.

المسألة 7: ذوبانية أملاح الكالسيوم وانتقال البروتونات إلى الأكسالات

أملاح الكالسيوم، $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ، ملح شحيح الذوبان ذو أهمية تحليلية وفسيولوجية. يبلغ حاصل ضرب الذوبانية 2.1×10^{-9} عند 25°C . يمكن لأيونات الأكسالات أن تتفاعل بانتقال البروتونات إليها لتكوين أيونات هيدروجين الأكسالات وحمض الأكساليك. وتبلغ قيم pK_a عند 25°C مقدار 1.23 و 4.28 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) و (HC_2O_4^-). وعند 25°C يبلغ الحاصل الأيوني للماء 1.0×10^{-14} .

7.1 اكتب تعبيرات شروط الاتزان ذات الصلة بحساب ذوبانية أملاح الكالسيوم أحادية الهيدرات.

7.2 اكتب شروط التراكيز اللازمة لحساب ذوبانية s (بوحدة mol dm^{-3}) لأكسالات الكالسيوم في حمض قوي تركيزه C .

7.3 احسب ذوبانية أكسالات الكالسيوم أحادية الهيدرات (بوحدة g dm^{-3}) في خلية نباتية يضبط فيها النظام المنظم الأس الهيدروجيني عند 6.5.

7.4 احسب ذوبانية أكسالات الكالسيوم أحادية الهيدرات (بوحدة g dm^{-3}) في حمض الهيدروكلوريك بتركيز $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$. أعط تركيز أيونات الهيدروجين في المحلول.

7.5 احسب تراكيز الاتزان لجميع الأنواع الكيميائية الأخرى في المحلول (d).

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

نعرف

$$h = [\text{H}^+], \quad x = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}], \quad y = [\text{HC}_2\text{O}_4^-], \quad z = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4].$$

يُعبّر عن التراكيز بوحدة mol dm^{-3} .

• 7.1

$$[\text{Ca}^{2+}]x = K_{\text{sp}} = 2.1 \times 10^{-9}, \quad \frac{hy}{z} = K_{a1} = 10^{-1.23}, \quad \frac{hx}{y} = K_{a2} = 10^{-4.28}, \quad h[\text{OH}^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14}.$$

• 7.2 لحمض قوي أحادي البروتون متفكك كلياً:

$$[\text{Ca}^{2+}] = s = x + y + z, \\ h + 2s = C + [\text{OH}^-] + y + 2x.$$

وبصورة مكافئة، تكون موازنة البروتونات

$$h + y + 2z = C + [\text{OH}^-].$$

• 7.3

$$6.7 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}$$

من أكسالات الكالسيوم أحادية الهيدرات.

• 7.4

$$9.6 \times 10^{-2} \text{ g dm}^{-3}, \quad [\text{H}^+] = 9.3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

• 7.5 تراكيز الاتزان للأنواع المذابة الأخرى هي:

النوع الكيميائي	التركيز / mol dm^{-3}
Ca^{2+}	6.6×10^{-4}
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	3.2×10^{-6}
HC_2O_4^-	5.6×10^{-4}
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	8.9×10^{-5}
OH^-	1.1×10^{-12}
Cl^-	1.0×10^{-2}

الحل

نستخدم نموذج الاتزان القائم على التراكيز الذي تقتضيه الثوابت المعطاة، مع اعتبار فعالية كلٍّ من المادة الصلبة النقية والماء مساوية للواحد. ويُعامل الكالسيوم المذاب على أنه أيونات كالسيوم حرة، وتتوزع الأكسالات المذابة بين حالات بروتنتها الثلاث.

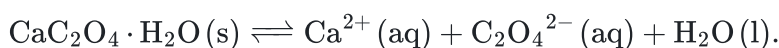
الأنواع الكيميائية وتمثيلات البنيوية هي:

الاسم	الصيغة	SMILES
أكسالات الكالسيوم أحادية الهيدرات	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	<chem>C(=O)C(=O)[O-].[O-].[Ca+2]</chem>
أيون الكالسيوم	Ca^{2+}	<chem>[Ca+2]</chem>
أيون الأكسالات	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	<chem>C(=O)C(=O)[O-][O-]</chem>
أيون هيدروجين الأكسالات	HC_2O_4^-	<chem>O=C(O)C(=O)[O-]</chem>
حمض الأكساليك	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	<chem>O=C(O)C(=O)O</chem>
أيون الهيدروجين (البروتون)	H^+	<chem>[+H]</chem>
أيون الهيدروكسيد	OH^-	<chem>[OH-]</chem>
الماء	H_2O	<chem>O</chem>
كلوريد الهيدروجين	HCl	<chem>Cl</chem>
أيون الكلوريد	Cl^-	<chem>[Cl-]</chem>

يسرد تمثيل SMILES للهيدرات مكوّناتها؛ ولا يصف الشبكة البلورية أو هندسة التناسق حول الكالسيوم. وفي المعادلات المائية، يدل H^+ على البروتونات المميّهة، التي تُمثّل اصطلاحاً بأيون الهيدرونيوم، H_3O^+ ، [+OH3].

7.1 — شروط الاتزان

يُعبّر عن ذوبان أحادي الهيدرات بالمعادلة



وبناءً على ذلك،

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2.1 \times 10^{-9}.$$

اتزان التفكك الحمضي هما

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq}) &\rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HC}_2\text{O}_4^-(\text{aq}), \\ K_{a1} &= \frac{[\text{H}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = 10^{-1.23} = 5.8884 \times 10^{-2}, \end{aligned}$$

و

$$\begin{aligned} \text{HC}_2\text{O}_4^-(\text{aq}) &\rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}), \\ K_{a2} &= \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} = 10^{-4.28} = 5.2481 \times 10^{-5}. \end{aligned}$$

يصف الاتجاهان العكسيان البروتنة المتتابعة للأكسالات.

وأخيراً، يعطي تأيّن الماء



7.2 — شروط التراكيز

يوفر كل مول من الملح المذاب مؤلاً واحداً من الكالسيوم ومؤلاً واحداً من الأكسالات الكلية. ومن ثم، في غياب مصادر أخرى للكالسيوم أو الأكسالات،

$$[\text{Ca}^{2+}] = s, \quad x + y + z = s.$$

لحمض قوي أحادي البروتون متفكك كلياً تركيزه التحليلي C ، يسهم الأنيون المتفرج بتركيز للشحنة السالبة مقداره C . ولذلك يقتضي التعادل الكهربائي

$$h + 2s = C + [\text{OH}^-] + y + 2x.$$

يعطي التعويض بـ $s = x + y + z$ موازنة البروتونات المكافئة:

$$h + y + 2z = C + [\text{OH}^-].$$

هنا، يحتوي كل أيون هيدروجين أكسالات على بروتون واحد اكتسبته الأكسالات، ويحتوي كل جزيء حمض أكساليك على بروتونين. للحصول على تعبير مفيد للذوبانية، نستخدم اتزان الحمض:

$$y = \frac{h}{K_{a2}}x, \quad z = \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}}x.$$

نعرف

$$D(h) = 1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}}.$$

عندئذٍ

$$s = xD(h).$$

وبما أن $sx = K_{\text{sp}}$ ، فإن

$$s = \sqrt{K_{\text{sp}}D(h)}, \quad x = \frac{K_{\text{sp}}}{s}.$$

تقل البروتنة نسبة الأكسالات المذابة الموجودة في صورة $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ، مما يسمح بذوبان كمية أكبر من المادة الصلبة مع الحفاظ على حاصل ضرب الذوبانية.

7.3 — الذوبانية عند أس هيدروجيني منظم مقداره 6.5

يثبت المحلول المنظم

$$h = 10^{-6.5} = 3.1623 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

ولذلك،

$$D(h) = 1 + \frac{3.1623 \times 10^{-7}}{5.2481 \times 10^{-5}} + \frac{(3.1623 \times 10^{-7})^2}{(5.8884 \times 10^{-2})(5.2481 \times 10^{-5})} = 1.0060256.$$

تكون الذوبانية المولية

$$s = \sqrt{(2.1 \times 10^{-9})(1.0060256)} = 4.5964 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

باستخدام الكتلة المولية لأحادي الهيدرات،

$$M(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 146.11 \text{ g mol}^{-1},$$

تكون الذوبانية الكتلية

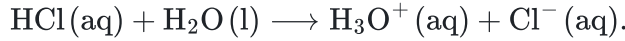
$$sM = (4.5964 \times 10^{-5})(146.11) = 6.7157 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}.$$

إذن،

$$\boxed{\text{الذوبانية} = 6.7 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}}.$$

7.4 — الذوبانية في حمض الهيدروكلوريك بتركيز $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$

يتفك كلوريد الهيدروجين كلياً:



ومن ثم،

$$[\text{Cl}^-] = C = 0.010 \text{ mol dm}^{-3}.$$

يجب حساب تركيز أيونات الهيدروجين الحرة لأن الأكسالات تكتسب بعض البروتونات المضافة. ويعطي التعويض بتعابير الاتزان في موازنة البروتونات

$$h + \frac{K_{\text{sp}}}{s} \left(\frac{h}{K_{a2}} + \frac{2h^2}{K_{a1}K_{a2}} \right) = C + \frac{K_w}{h},$$

حيث

$$s = \sqrt{K_{\text{sp}} \left(1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)}.$$

بحل هذه المعادلة الواحدة لإيجاد h ، مع الاحتفاظ بأرقام إضافية لتقادي أخطاء التقريب، نحصل على

$$h = 9.258101 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$D(h) = 205.1455,$$

ومن ثم

$$s = \sqrt{(2.1 \times 10^{-9})(205.1455)} = 6.563578 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

تكون الذوبانية الكتلية

$$sM = (6.563578 \times 10^{-4})(146.11) = 0.0959004 \text{ g dm}^{-3}.$$

وبالتقريب إلى العدد المناسب من الأرقام المعنوية،

$$\boxed{[\text{H}^+] = 0.0093 \text{ mol dm}^{-3}}, \quad \boxed{\text{الذوبانية} = 0.096 \text{ g dm}^{-3}},$$

7.5 — تراكيز الاتزان الأخرى في محلول حمض الهيدروكلوريك

باستخدام القيم غير المقرّبة من 7.4،

$$[\text{Ca}^{2+}] = s = 6.563578 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{sp}}}{s} = 3.199475 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \frac{h[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_{a2}} = 5.644177 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \frac{h[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{K_{a1}} = 8.874063 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{h} = 1.080135 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3},$$

و

$$[\text{Cl}^-] = 0.010 \text{ mol dm}^{-3}.$$

تعطي هذه القيم التراكيز المقرّبة المدرجة في الإجابات. وللتحقق، تكون موازنة الأكسالات

$$x + y + z = 6.563578 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} = s,$$

وتكون موازنة البروتونات

$$h + y + 2z - [\text{OH}^-] = 0.0100000 \text{ mol dm}^{-3} = C.$$

الماء هو المذيب، وفعاليته تساوي الواحد في هذا النموذج؛ ولا يُؤخذ تركيز مستقل لكوريد الهيدروجين غير المتفكك في الحساب في ظل افتراض التفكك الكامل.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.