

IChO 1978

المسائل النظرية والحلول · تورون، بولندا · 5 مسائل نظرية مع حلول كاملة

eulersolve.org/icho/1978/

المسألة 1: تحليل خام كروم

- (a) يتكوّن خام كروم لا يحتوي على الماء من: $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ ، $\text{Mg}(\text{CrO}_2)_2$ ، MgCO_3 ، و CaSiO_3 .
- (b) تبين بالتحليل أن الخام يحتوي على 45.6 % من Cr_2O_3 ، و 7.98 % من Fe_2O_3 ، و 16.12 % من MgO .
- (c) عند معالجة الخام بحمض الهيدروكلوريك المركز، لم تتفاعل مركّبات الكروم الموجودة في الخام مع الحمض.
- (d) بعد انتهاء التفاعل، غُسل الخام جيّدًا بالماء (حتى أصبح اختبار Cl^- سلبياً)، وجُفّفت البقايا الصلبة حتى ثبات الكتلة.
- المطلوب:

1.1 اكتب المعادلات الستوكيومترية والأيونية للتفاعلات التي تحدث عند معالجة الخام بحمض الهيدروكلوريك كما ورد في (c).

1.2 احسب:

- محتوى الخام من المركّبات الموجودة فيه (بالنسبة المئوية الكتلية)،
- كميات المادة للمركّبات الموجودة في الخام.

1.3 احسب محتوى البقايا المحفّفة الناتجة وفقاً لـ (d) من Cr_2O_3 (بالنسبة المئوية الكتلية).

1.4 ملئ أنبوب زجاجي بكمية كافية من CaO المحبّب، وكانت الكتلة الكلية للأنبوب المملوء 412.02 g. جُفّف الغاز المتكوّن من التفاعل الوارد في (c)، ثم مرّر عبر الأنبوب الزجاجي. احسب كتلة الأنبوب الزجاجي مع محتوياته بعد انتهاء التفاعل.

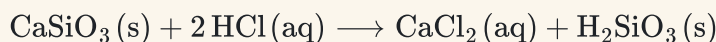
الكتل الذرية النسبية: $A_r(\text{Ca}) = 40.08$; $A_r(\text{Mg}) = 24.32$; $A_r(\text{Fe}) = 55.85$; $A_r(\text{Cr}) = 52.01$;

$A_r(\text{Si}) = 28.09$; $A_r(\text{C}) = 12.01$; $A_r(\text{O}) = 16.00$.

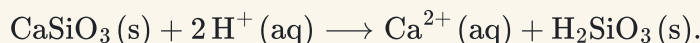
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 1.1 المعادلات الجزيئية هي



والمعادلات الأيونية الصافية هي



تمثّل H_2SiO_3 هنا، اصطلاحاً، السيليكا المميّهة المترسّبة. ويبقى كلا الكروميتين دون تغيير.

• 1.2 على أساس 100 g من الخام:

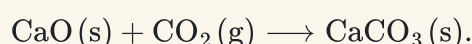
المركَّب	النسبة المئوية الكتلية	كمية المادة لكل 100 g من الخام
كروميت الحديد(II)، $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$	22.4%	0.0999 mol
كروميت المغنيسيوم، $\text{Mg}(\text{CrO}_2)_2$	38.5%	0.200 mol
كربونات المغنيسيوم، MgCO_3	16.8%	0.200 mol
سيليكات الكالسيوم، CaSiO_3	22.3%	0.192 mol

لعينة خام كتلتها m ، تُضرب كميات المادة هذه في $m/(100 \text{ g})$.

- 1.3 بافتراض تجفيف السيليكا المميَّهة حتى تتحوَّل إلى ثنائي أكسيد السيليكون اللامائي، SiO_2 ،

$$w(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 63.0\%.$$

- 1.4 يمتص أكسيد الكالسيوم ثنائي أكسيد الكربون:



لعينة خام كتلتها m ،

$$m_{\text{tube,final}} = 412.02 \text{ g} + 0.08792 m.$$

إذا كانت $m = 100 \text{ g}$ ، فإن الكتلة النهائية هي 420.81 g . لا يحدّد نص المسألة المعطى كتلة الخام، ولذلك لا يمكن تقديم إجابة عددية غير مشروطة.

الحل

1.1 — التفاعلات مع حمض الهيدروكلوريك

لا يتفاعل الكروميتان، كما ورد صراحةً في المسألة.

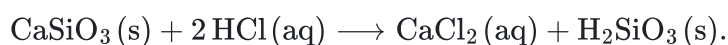
تتفاعل كربونات المغنيسيوم مع الحمض لأن بروتنه الكربونات تُنتج ثنائي أكسيد الكربون والماء. ويبقى كلوريد المغنيسيوم في المحلول:



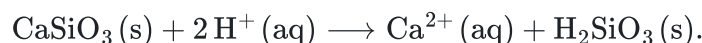
بحذف أيونات الكلوريد المتفرّجة نحصل على



تتفاعل سيليكات الكالسيوم مع الحمض لتعطي كلوريد الكالسيوم القابل للذوبان والسيليكا المميَّهة غير القابلة للذوبان، التي تُكتب اصطلاحاً على هيئة حمض الميتاسيليسيك:



ومعادلتها الأيونية الصافية هي



للأنواع الجزيئية والأيونية المستخدمة هنا الأسماء وتمثيلات SMILES الآتية:

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
HCl	كلوريد الهيدروجين؛ محلوله المائي هو حمض الهيدروكلوريك	C1
H^+	أيون الهيدروجين	[+H]
Cl^-	أيون الكلوريد	[-Cl]
Mg^{2+}	أيون المغنيسيوم(II)	[Mg+2]
Ca^{2+}	أيون الكالسيوم(II)	[Ca+2]
CO_3^{2-}	أيون الكربونات، الموجود في أملاح الكربونات	C(=O)[O-][O-]

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
CO ₂	ثنائي أكسيد الكربون	O=C=O
H ₂ O	الماء	O

يمكن تمثيل حمض الميتاسيليسيك الأحادي القسيمة صورياً، H₂SiO₃، بالصيغة O[Si](=O)O. أمّا الراسب الفعلي فهو شبكة من السيليكات المميّهة؛ ولا يصف تمثيل SMILES الجزيئي هذا بنيته البلورية. وبالمثل، فإن الأملاح البلورية والكروميتات والأكاسيد الصلبة مواد صلبة ذات بنى ممتدة، لا يمكن تحديد تراكيبها البلورية بتمثيل SMILES جزيئي واحد. كذلك لا تُظهر تمثيلات SMILES الأيونية الإمهاة في المحلول المائي.

1.2 — التركيب وكميات المادة

نختار **100 g من الخام** أساساً للحساب. وهذا أساس مرجعي ملائم، إذ لم تُعط كتلة فعلية للعينة.

النسب المئوية للأكاسيد الواردة هي **مكافئات تحليلية**، وليست مركّبات إضافية في الخام. ومن ثمّ يقابل التحليل:

$$m(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 45.6 \text{ g}, \quad m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 7.98 \text{ g}, \quad m(\text{MgO}) = 16.12 \text{ g}.$$

نستخدم الصيغتين المختصرتين FeCr₂O₄ و MgCr₂O₄ للكروميتين. ولتكن كميتا مادتهما x و y ، ولتكن كميتا مادة كربونات المغنيسيوم وسيليكات الكالسيوم z و t ، على الترتيب.

الكتل المولية المطلوبة، المحسوبة من الكتل الذرية المعطاة، هي:

المركّب	الكتلة المولية / g mol ⁻¹
Cr ₂ O ₃	152.02
Fe ₂ O ₃	159.70
MgO	40.32
FeCr ₂ O ₄	223.87
MgCr ₂ O ₄	192.34
MgCO ₃	84.33
CaSiO ₃	116.17

يوجد الحديد كلّ في كروميت الحديد(II). ويمثّل مول واحد من مكافئ أكسيد الحديد(III) مولين من الحديد، لذا

$$x = 2 \frac{7.98 \text{ g}}{159.70 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0999374 \text{ mol}.$$

يحتوي كل مول من أيّ من الكروميتين على ذرتي كروم، ولذلك يقابل مولاً واحداً من مكافئ أكسيد الكروم(III):

$$x + y = \frac{45.6 \text{ g}}{152.02 \text{ g mol}^{-1}} = 0.2999605 \text{ mol}.$$

ومن ثمّ

$$y = 0.2999605 - 0.0999374 = 0.2000231 \text{ mol}.$$

يوجد المغنيسيوم في كروميت المغنيسيوم وكربونات المغنيسيوم. ويحتوي كل منهما على ذرة مغنيسيوم واحدة لكل وحدة صيغة، فنحصل على

$$y + z = \frac{16.12 \text{ g}}{40.32 \text{ g mol}^{-1}} = 0.3998016 \text{ mol},$$

وبالتالي

$$z = 0.3998016 - 0.2000231 = 0.1997784 \text{ mol}.$$

مع الاحتفاظ بأرقام إضافية لتجنّب أخطاء التقريب، تكون الكتل

$$\begin{aligned} m(\text{FeCr}_2\text{O}_4) &= (0.0999374)(223.87) \text{ g} = 22.37298 \text{ g}, \\ m(\text{MgCr}_2\text{O}_4) &= (0.2000231)(192.34) \text{ g} = 38.47245 \text{ g}, \\ m(\text{MgCO}_3) &= (0.1997784)(84.33) \text{ g} = 16.84732 \text{ g}. \end{aligned}$$

ولأن هذه المركبات وسيليكات الكالسيوم هي المكونات الوحيدة،

$$m(\text{CaSiO}_3) = 100 - 22.37298 - 38.47245 - 16.84732 = 22.30725 \text{ g},$$

فإن

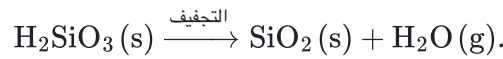
$$t = \frac{22.30725 \text{ g}}{116.17 \text{ g mol}^{-1}} = 0.1920225 \text{ mol}.$$

على أساس 100 g، تساوي القيم العددية للكتل بالغرام النسب المئوية الكتلية. ويعطي التقريب النتائج الواردة في الإجابات.

1.3 — محتوى البقايا المجففة من الكروم

يزيل الغسل كلوريد المغنيسيوم وكلوريد الكالسيوم الذائبين، وحمض الهيدروكلوريك الزائد. وتحتوي البقايا على الكروميتين اللذين بقيا دون تغيير وراسب السيليكا.

باستخدام الافتراض المعتاد بأن التجفيف يزيل ماء الإماهة من السيليكا،



لذلك يترك كل مول من سيليكات الكالسيوم مؤلاً واحداً من ثنائي أكسيد السيليكون. وتبلغ كتلته المولية

$$M(\text{SiO}_2) = 28.09 + 2(16.00) = 60.09 \text{ g mol}^{-1},$$

وتبلغ كتلته

$$m(\text{SiO}_2) = (0.1920225 \text{ mol})(60.09 \text{ g mol}^{-1}) = 11.53863 \text{ g}.$$

وبذلك

$$m_{\text{residue}} = 22.37298 + 38.47245 + 11.53863 = 72.38406 \text{ g}.$$

يبقى الكروم كله في البقايا، لذا يظل مكافئه من أكسيد الكروم (III) مساوياً لـ 45.6 g:

$$w(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \frac{45.6}{72.38406} \times 100\% = 62.9973\% \approx \boxed{63.0\%}.$$

تعبّر هذه النسبة المئوية عن محتوى الكروم بصورة مكافئ الأكسيد؛ ولا تعني تكون أكسيد الكروم (III) الحر.

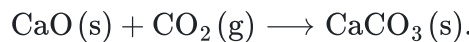
1.4 — الكتلة النهائية لأنبوب الامتصاص

الغاز المتصاعد هو ثنائي أكسيد الكربون، وينتج حصرياً من كربونات المغنيسيوم:

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{MgCO}_3) = 0.1997784 \text{ mol}$$

لكل 100 g من الخام.

يُجفف الغاز، ثم يمتصه أكسيد الكالسيوم لتتكون كربونات الكالسيوم:



نظراً إلى وجود كمية كافية من أكسيد الكالسيوم، تزداد كتلة الأنبوب بمقدار كتلة ثنائي أكسيد الكربون كاملةً. وباستخدام

$$M(\text{CO}_2) = 12.01 + 2(16.00) = 44.01 \text{ g mol}^{-1},$$

تكون الزيادة لكل 100 g من الخام

$$\Delta m = (0.1997784 \text{ mol})(44.01 \text{ g mol}^{-1}) = 8.79225 \text{ g}.$$

وعليه، لكتلة فعلية من الخام مقدارها m ،

$$m_{\text{tube, final}} = 412.02 \text{ g} + (8.79225 \text{ g}) \frac{m}{100 \text{ g}}.$$

بالنسبة إلى عينة كتلتها 100 g، يصبح ذلك

$$m_{\text{tube,final}} = 412.02 + 8.79225 \approx \boxed{420.81 \text{ g}}.$$

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

المسألة 2: عسر الماء الناجم عن Fe^{2+} و Ca^{2+}

كانت عينة الماء قيد الدراسة ذات عسر مؤقت مقداره 10° وعسر دائم مقداره 10° . وكان عسر الماء ناجماً عن كاتيونات Fe^{2+} و Ca^{2+} فقط.

كان متاحاً حجم قدره 10.00 dm^3 من الماء. وأُخذ من هذا الحجم 100.00 cm^3 لاستكمال الإجراء. أُكسد الماء بمحلول H_2O_2 ، ثم أُجري الترسيب باستخدام محلول مائي للأمونيا. جُفِّف الراسب البني، وبعد تسخينه تسخيناً مناسباً، حُصل على 0.01432 g من ناتج لامائي.

المطلوب:

2.1 احسب النسبة المولية بين Fe^{2+} و Ca^{2+} في الماء قيد الدراسة.

2.2 في تجربة أخرى، استُخدم مجدداً 10.00 dm^3 من الماء. أُزيل أولاً العسر المؤقت الناجم عن كاتيونات Ca^{2+} ، وأُزيل العسر الدائم الناجم عن كاتيونات Fe^{2+} بإضافة Na_3PO_4 . احسب كتلة الراسب (في صورته اللامائية) بافتراض أن نصف كاتيونات Fe^{2+} فقط قد تأكسد إلى Fe^{3+} في 10.00 dm^3 من الماء المُحلَّل. ينبغي إجراء الحساب بدقة جزء من مئة. عبّر عن النسبة المولية بأعداد صحيحة.

1° من العسر = 10 mg من CaO في 1 dm^3 من الماء.

الكتل الذرية النسبية:

$$\begin{aligned} A_r(\text{Ca}) &= 40.08; & A_r(\text{Fe}) &= 55.85; & A_r(\text{C}) &= 12.01; \\ A_r(\text{H}) &= 1.01; & A_r(\text{P}) &= 31.00; & A_r(\text{O}) &= 16.00. \end{aligned}$$

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **2.1:** النسبة المولية المقصودة بأعداد صحيحة هي تقريباً

$$\boxed{\text{Fe}^{2+} : \text{Ca}^{2+} = 1 : 1}.$$

وتعطي المعطيات العددية المطبوعة $1 : 1.01150$.

• **2.2:** تبلغ الكتلة الإجمالية للرواسب اللامائية الناتجة من مرحلتي الإزالة

$$\boxed{4.20 \text{ g}}.$$

وتبلغ كتلة راسب فوسفات الحديد وحده $\boxed{2.42 \text{ g}}$. تحافظ هذه النتائج على محتوى الحديد المقاس والعسر الكلي.

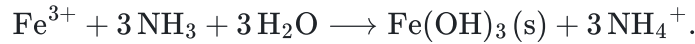
الحل

2.1 — تحديد نسبة الحديد إلى الكالسيوم

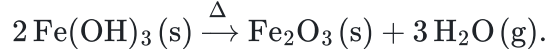
يؤكسد بيروكسيد الهيدروجين الحديد(II) إلى الحديد(III). ومعادلة الأكسدة الموزونة، المكتوبة بصيغة الوسط الحمضي، هي



ثم يُرسَّب محلول الأمونيا المائي هيدروكسيد الحديد(III) المميَّه البني، الذي يُمثَّل اصطلاحاً بالصيغة $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



في إجراء التحليل الوزني المقصود، يبقى الكالسيوم في المحلول. ويؤدي تسخين راسب الحديد إلى إزالة الماء وتكوين أكسيد الحديد(III) اللامائي:



إذن، الناتج الموزون هو Fe_2O_3 ، وكتلته المولية

$$M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2(55.85) + 3(16.00) = 159.70 \text{ g mol}^{-1}.$$

وعليه، فإن كمية مادة الحديد الموجودة أصلاً في الجزء المأخوذ من العينة، وحجمه 100.00 cm^3 ، هي

$$n_{\text{Fe}} = 2n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{2(0.01432 \text{ g})}{159.70 \text{ g mol}^{-1}} = 1.7933626 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

العسر الكلي هو

$$10^\circ + 10^\circ = 20^\circ,$$

وهو يكافئ 200 mg من CaO لكل ديسيمتر مكعب. وبناءً على ذلك، يحتوي الجزء المأخوذ من العينة على

$$m_{\text{CaO,equiv}} = (0.200 \text{ g dm}^{-3})(0.10000 \text{ dm}^3) = 0.02000 \text{ g}.$$

كلا الكاتيونين المسببين للعسر ثنائي التكافؤ، ولذلك يسهم مول واحد من أيٍّ منهما بعسر يساوي ما يسهم به مول واحد من CaO. وبما أن

$$M(\text{CaO}) = 40.08 + 16.00 = 56.08 \text{ g mol}^{-1},$$

فإننا نحصل على

$$n_{\text{Fe}} + n_{\text{Ca}} = \frac{0.02000}{56.08} = 3.5663338 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

ومن ثم

$$n_{\text{Ca}} = (3.5663338 - 1.7933626) \times 10^{-4} = 1.7729713 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

و

$$\frac{n_{\text{Fe}}}{n_{\text{Ca}}} = \frac{1.7933626}{1.7729713} = 1.01150.$$

إذن، النسبة البسيطة المقصودة بأعداد صحيحة هي تقريباً

$$\boxed{\text{Fe}^{2+} : \text{Ca}^{2+} = 1 : 1}.$$

تُستخدم فيما يلي كميات المادة غير المقرَّبة، بدلاً من فرض نسبة دقيقة مقدارها 1 : 1.

2.2 — كتلة الرواسب اللامائية

الحجم في هذه التجربة يساوي 100 ضعف حجم الجزء المأخوذ من العينة. ولذلك،

$$n_{\text{Fe,total}} = 0.017933626 \text{ mol}, \quad n_{\text{Ca}} = 0.017729713 \text{ mol}.$$

يُزال عسر الكالسيوم المؤقت بالتسخين، الذي يُرسَّب كربونات الكالسيوم:



وكتلتها المولية وكتلتها المترسَّبة هما

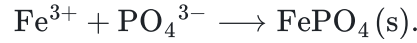
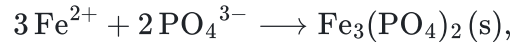
$$M(\text{CaCO}_3) = 40.08 + 12.01 + 3(16.00) = 100.09 \text{ g mol}^{-1},$$

$$m(\text{CaCO}_3) = (0.017729713)(100.09) = 1.774567 \text{ g}.$$

يبقى نصف الحديد في صورة الحديد(II)، ويتأكسد النصف الآخر إلى الحديد(III):

$$n(\text{Fe}^{2+}) = n(\text{Fe}^{3+}) = \frac{0.017933626}{2} = 0.008966813 \text{ mol.}$$

توفر إضافة فوسفات ثلاثي الصوديوم أيونات الفوسفات. وتفاعلا الترسيب هما



الناتجان هما فوسفات الحديد(II) وفوسفات الحديد(III)، على الترتيب. وكميتا مادتهما هما

$$n(\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2) = \frac{0.008966813}{3} = 0.002988938 \text{ mol,}$$

$$n(\text{FePO}_4) = 0.008966813 \text{ mol.}$$

باستخدام الكتل المولية للصيغ اللامائية،

$$M(\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2) = 3(55.85) + 2[31.00 + 4(16.00)] = 357.55 \text{ g mol}^{-1},$$

$$M(\text{FePO}_4) = 55.85 + 31.00 + 4(16.00) = 150.85 \text{ g mol}^{-1}.$$

إن،

$$m(\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2) = (0.002988938)(357.55) = 1.068695 \text{ g,}$$

$$m(\text{FePO}_4) = (0.008966813)(150.85) = 1.352644 \text{ g.}$$

وعليه، تبلغ كتلة راسب الفوسفات وحده

$$m_{\text{phosphates}} = 1.068695 + 1.352644 = 2.421338 \text{ g} \approx 2.42 \text{ g}.$$

وبإدراج كربونات الكالسيوم التي ترسبت في المرحلة الأولى، نحصل على

$$m_{\text{all precipitates}} = 1.774567 + 2.421338 = 4.195905 \text{ g} \approx 4.20 \text{ g}.$$

أسماء الأنواع الكيميائية المستخدمة وتمثيلاتها بصيغة SMILES

بالنسبة إلى المواد الصلبة الأيونية، تمثل صيغ SMILES المنفصلة أدناه وحدات صيغية شكلية. وهي لا تصف الشبكة البلورية أو الإماهة أو هندسة التناسق حول الفلز؛ وهيدروكسيد الحديد(III) الميّه ليس نوعاً جزيئياً منفصلاً.

النوع الكيميائي واسمه	SMILES
Fe^{2+} ، أيون الحديد(II)	[Fe+2]
Fe^{3+} ، أيون الحديد(III)	[Fe+3]
Ca^{2+} ، أيون الكالسيوم	[Ca+2]
H^+ ، أيون الهيدروجين	[+H]
H_2O_2 ، بيروكسيد الهيدروجين	OO
H_2O ، الماء	O
NH_3 ، الأمونيا	N
NH_4^+ ، أيون الأمونيوم	[+NH4]
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ ، هيدروكسيد الحديد(III)	[-OH] . [-OH] . [-OH] . [Fe+3]
Fe_2O_3 ، أكسيد الحديد(III)	[O-2] . [O-2] . [O-2] . [Fe+3] . [Fe+3]
CaO ، أكسيد الكالسيوم	[O-2] . [Ca+2]
HCO_3^- ، أيون هيدروجين الكربونات	OC(=O)[O-]
CO_2 ، ثاني أكسيد الكربون	O=C=O

النوع الكيميائي واسمه	SMILES
CaCO ₃ , كربونات الكالسيوم	<chem>C(=O)[O-][O-].[Ca+2]</chem>
Na ₃ PO ₄ , فوسفات ثلاثي الصوديوم	<chem>P(=O)([O-])[O-][O-].[+Na].[+Na].[+Na]</chem>
PO ₄ ³⁻ , أيون الفوسفات	<chem>P(=O)([O-])[O-][O-]</chem>
Fe ₃ (PO ₄) ₂ , فوسفات الحديد(II)	<chem>P(=O)([O-])[O-].[O-]P(=O)([O-])[O-][O-].[Fe+2].[Fe+2].[Fe+2]</chem>
FePO ₄ , فوسفات الحديد(III)	<chem>P(=O)([O-])[O-][O-].[Fe+3]</chem>

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 3: الطلاء بالكروم

يُجرى الطلاء بالكروم عادةً بالتحليل الكهربائي في محلول حمض الكروميك. وتشكّل الأجسام المراد طلاؤها بالكروم المهبط. أما المصعد فهو سبيكة خاملة في الظروف المعطاة، أي إنها لا تتفاعل كيميائياً ولا كهروكيميائياً.

مُلئت خلية تحليل كهربائي بـ 100.0 dm³ من محلول مائي يحتوي على 0.230 kg من أنهيدريد حمض الكروميك في كل 1 dm³ من المحلول.

أثناء التحليل الكهربائي، مرّ تيار شدته A 1500 عبر الكهرل مدة 10.0 ساعات. وبعد التحليل الكهربائي، بلغت الزيادة في كتلة المهبط 0.679 kg.

كانت نسبة حجمي الغازين

$$\frac{V_C}{V_A} = 1.603$$

حيث V_C هو حجم الغازات المتصاعدة عند المهبط، بينما يرمز V_A إلى حجم الغازات المتصاعدة عند المصعد. وقد قيس الحجمان في الظروف نفسها.

المطلوب

3.1 ما الجزء من الشحنة الكلية (بالنسبة المئوية) الذي استُخدم لترسيب 0.679 kg من الكروم؟

3.2 احسب:

(a) نسبة حجمي الغازين (عند الظروف القياسية لدرجة الحرارة والضغط، STP) اللذين يتصاعدان كنتاجين ثانويين عند المهبط والمصعد،

(b) الكفاءة التيارية للتفاعلات المقابلة التي تحدث على حدة عند المهبط والمصعد عندما تتصاعد الغازات.

إذا وجدت أي تعارض بين البيانات المحسوبة وتلك المعطاة في المسألة، فحاول تفسير العملية التي قد تحدث في خلية التحليل الكهربائي ولم تؤخذ في الحسبان حتى الآن.

اكتب المعادلة الإجمالية المقابلة للتفاعلات عند القطبين، وصحّح حساباتك السابقة إن أمكن.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• **3.1:** نسبة الشحنة المستخدمة لترسيب الكروم هي 14.0%.

- **3.2(a):** الغازان هما الهيدروجين عند المهبط والأكسجين عند المصعد. وعند أخذ ترسيب الكروم وتصاعد الغازين وحدهما في الحساب، تكون النسبة المتوقعة $V_C/V_A = 1.720$. أما بإدراج دورة الكروم(VI)/الكروم(III) المغلقة، فنحصل على النسبة المقيسة 1.603، وتكون الحجم المصححة عند الظروف القياسية لدرجة الحرارة والضغط

$$V_C = 3.55 \times 10^3 \text{ dm}^3, \quad V_A = 2.21 \times 10^3 \text{ dm}^3.$$

- **3.2(b):** الكفاءتان التياريتان الأوليتان لتصاعد الغازين هما 86.0% للهيدروجين و100% للأكسجين. أما الكفاءتان المصححتان فهما

$$\eta_{H_2} = 56.5\%, \quad \eta_{O_2} = 70.5\%.$$

يستهلك اختزال الكروم(VI) إلى الكروم(III) وأكسده العكسية 29.5% من الشحنة عند كل من القطبين المعنيين.

الحل

نستخدم

$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}, \quad M(\text{Cr}) = 52.00 \text{ g mol}^{-1},$$

والحجم المولي للغاز المثالي $V_m = 22.414 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ عند الظروف القياسية لدرجة الحرارة والضغط، التي تُؤخذ هنا على أنها 273.15 K و 1 atm.

الأنواع الكيميائية المستخدمة فيما يلي هي:

النوع الكيميائي	الاسم	SMILES
CrO_3	أكسيد الكروم(VI)، أنهيدريد حمض الكروميك	<chem>O=[Cr](=O)=O</chem>
H_2CrO_4	حمض الكروميك	<chem>O=[Cr](=O)(O)O</chem>
Cr^{3+}	أيون الكروم(III)	<chem>[Cr+3]</chem>
H^+	أيون الهيدروجين، بروتون	<chem>[+H]</chem>
H_2O	الماء	<chem>O</chem>
H_2	الهيدروجين	<chem>[H][H]</chem>
O_2	الأكسجين	<chem>O=O</chem>
Cr	الكروم	<chem>[Cr]</chem>

لا تظهر صيغ SMILES للأيونات الإماهة، ويمثل $[\text{Cr}]$ ذرة لا شبكة فلزية. وصيغة SMILES للأكسيد تمثيل جزيئي صوري؛ أما $\text{O}=\text{O}$ فلا تحدّد الحالة القاعية الثلاثية للأكسجين. ويمثل الكروم(VI) المذاب صورياً بالصيغة H_2CrO_4 في موازنات التفاعلات أدناه.

3.1 — الشحنة المستخدمة لترسيب الكروم

يكون الكروم في البداية في حالة الأكسدة +6، لذا يتطلب اختزاله الصافي إلى الفلز ستة إلكترونات لكل ذرة كروم:



الشحنة الكلية المارة هي

$$Q = It = (1500 \text{ A})(10.0 \times 3600 \text{ s}) = 5.40 \times 10^7 \text{ C}.$$

كمية مادة الكروم المترسب هي

$$n_{\text{Cr}} = \frac{679 \text{ g}}{52.00 \text{ g mol}^{-1}} = 13.0577 \text{ mol}.$$

وبالتالي،

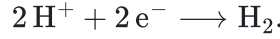
$$Q_{\text{Cr}} = 6Fn_{\text{Cr}} = 7.559 \times 10^6 \text{ C},$$

$$\eta_{Cr} = \frac{Q_{Cr}}{Q} \times 100\% = 14.0\%.$$

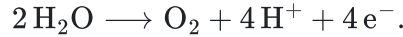
هذه هي الشحنة اللازمة للاختزال الكلي من الكروم(VI) إلى فلز الكروم، بصرف النظر عن خطوات الاختزال الوسيطة.

3.2(a) — الحساب الأولي لنسبة حجمي الغازين

في الكهرل الحمضي، يتصاعد الهيدروجين عند المهبط:



وعند المصعد الخامل، يمكن أن يتأكسد الماء إلى الأكسجين:



نفترض في البداية أن هذه التفاعلات المنتجة للغازات وترسيب الكروم هي التفاعلات الوحيدة عند القطبين. عندئذٍ

$$n_{H_2}^{(0)} = \frac{Q - Q_{Cr}}{2F} = 240.66 \text{ mol},$$

$$n_{O_2}^{(0)} = \frac{Q}{4F} = 139.92 \text{ mol}.$$

عند درجة الحرارة والضغط نفسيهما، تتناسب حجوم الغازات طردياً مع كميات مادتها. لذلك،

$$\begin{aligned} \left(\frac{V_C}{V_A} \right)_0 &= \frac{(Q - Q_{Cr})/(2F)}{Q/(4F)} \\ &= 2 \left(1 - \frac{Q_{Cr}}{Q} \right) \\ &= \boxed{1.720}. \end{aligned}$$

تكون الحجوم الأولية المقابلة عند الظروف القياسية لدرجة الحرارة والضغط نحو $5.39 \times 10^3 \text{ dm}^3$ من الهيدروجين و $3.14 \times 10^3 \text{ dm}^3$ من الأكسجين. وتختلف نسبتتهما عن القيمة المقاسة 1.603.

3.2(b) — الكفاءات التيارية الأولية

في ظل الافتراضات الأولية نفسها،

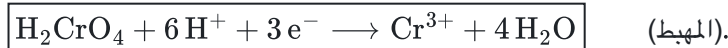
$$\eta_{H_2}^{(0)} = \frac{Q - Q_{Cr}}{Q} \times 100\% = \boxed{86.0\%},$$

$$\eta_{O_2}^{(0)} = \frac{Q}{Q} \times 100\% = \boxed{100\%}.$$

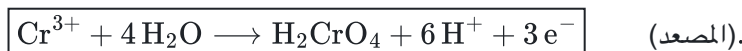
يُظهر هذا الاختلاف أن نموذج التفاعلات هذا غير مكتمل.

3.2 — التفاعلات الإضافية عند القطبين والحساب المصحح

يمكن أيضاً اختزال الكروم(VI) إلى الكروم(III) المذاب، دون ترسيب فلز أو تصاعد غاز:



ويمكن بعد ذلك إعادة أكسدة الكروم(III) عند المصعد:



يمكن أن تجري على المصعد الخامل هذه الأكسدة لنوع كيميائي مذاب، مع بقاء المصعد نفسه دون تغيير كيميائي.

في دورة أكسدة واختزال مغلقة، لا يحدث فيها تراكم صافٍ للكروم(III)، تخضع كميتان متساويتان من الكروم لهذين التفاعلين المتعاكسين اللذين يتضمن كل منهما ثلاثة إلكترونات. ومن ثم تُخصَّص للدورة الشحنة نفسها Q_s عند كل قطب.

نعرف كسري الشحنة

$$d = \frac{Q_{\text{Cr}}}{Q} = 0.139986, \quad s = \frac{Q_s}{Q}.$$

تعطي موازنة الشحنة عند كل قطب على حدة

$$\eta_{\text{H}_2} = 1 - d - s, \quad \eta_{\text{O}_2} = 1 - s,$$

حيث تُعبّر الكفاءات هنا بكسور لا بنسب مئوية. وبما أن تكون الهيدروجين يتطلب إلكترونين لكل جزيء، بينما يحرر تصاعد الأكسجين أربعة إلكترونات،

$$1.603 = \frac{V_C}{V_A} = 2 \frac{1 - d - s}{1 - s}.$$

بإعادة الترتيب،

$$(2 - 1.603)(1 - s) = 2d,$$

إذن

$$1 - s = \frac{2(0.139986)}{0.397} = 0.705218, \quad s = 0.294782.$$

وعليه،

$$\boxed{\eta_{\text{O}_2} = 70.5\%},$$

$$\boxed{\eta_{\text{H}_2} = (1 - 0.139986 - 0.294782) \times 100\% = 56.5\%}.$$

التوزيع الكامل للشحنة هو:

القطب	العملية الصافية	النسبة المئوية من الشحنة
المهبط	تحول الكروم(VI) إلى كروم مترسب	14.0%
المهبط	تحول الكروم(VI) إلى الكروم(III) في الدورة	29.5%
المهبط	تصاعد الهيدروجين	56.5%
المصعد	تحول الكروم(III) إلى الكروم(VI) في الدورة	29.5%
المصعد	تصاعد الأكسجين	70.5%

مجموع النسب المئوية عند كل قطب يساوي 100%.

كميتا مادة الغازين المصححان هما

$$n_{\text{H}_2} = \frac{\eta_{\text{H}_2} Q}{2F} = 158.172 \text{ mol},$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{\eta_{\text{O}_2} Q}{4F} = 98.6727 \text{ mol}.$$

باستخدام القيم غير المقربة،

$$V_C = n_{\text{H}_2} V_m = 3545.28 \text{ dm}^3 \approx \boxed{3.55 \times 10^3 \text{ dm}^3},$$

$$V_A = n_{\text{O}_2} V_m = 2211.65 \text{ dm}^3 \approx \boxed{2.21 \times 10^3 \text{ dm}^3},$$

و

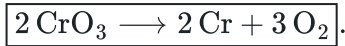
$$\frac{V_C}{V_A} = 1.603.$$

الموازنة الإجمالية للتفاعلات

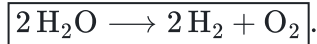
يُلغى نصفًا تفاعل دورة الأكسدة والاختزال أحدهما الآخر عند جمعهما. ويعطي ترسيب الكروم المقترن بتصاعد الأكسجين



أو، بالتعبير باستخدام أنهيدريد الحمض الأصلي،



أما التفاعل الصافي المصاحب للتحليل الكهربائي للماء فهو



ومن ثم فإن علاقة مفيدة للتحقق المستقل من الحسابات الستوكيومترية هي

$$n_{\text{O}_2} = \frac{3}{2} n_{\text{Cr}} + \frac{1}{2} n_{\text{H}_2},$$

وهي علاقة تحققها كميات المادة المصححة.

يحتوي حوض الطلاء في البداية على 23.0 kg من CrO_3 . ولا يستهلك الترسيب، استهلاكاً صافياً، سوى

$$(13.0577 \text{ mol})(100.00 \text{ g mol}^{-1}) = 1.31 \text{ kg}$$

: ولا تسبب دورة الكروم(VI)/الكروم(III) المغلقة أي استهلاك صافي إضافي.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 4: التحلل الحراري للإيثان في وعاء مغلق

ملئ وعاء حجمه 5.0 dm^3 بالإيثان عند درجة حرارة 300 K والضغط العادي، ثم أُحكم إغلاقه. ثم سُخِّن الوعاء المحتوي على الغاز، وقيس الضغط داخله عند درجات حرارة مختلفة. وقد حُصل على البيانات الآتية:

$T \text{ (K)}$	الضغط p ، المقيس (kPa)	الضغط p' ، المحسوب (kPa)
300	101.25	
500	169.20	
800	276.11	
1000	500.48	

المطلوب:

4.1 احسب ضغط الإيثان p' في الوعاء وفقاً لمعادلة قانون الغاز المثالي، واملأ العمود الفارغ في الجدول أعلاه بالقيم.

$$(R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

4.2 فسّر الفروق بين القيمة النظرية p' والقيم (p) التي حُصل عليها بالقياس.

4.3 اكتب المعادلة الكيميائية للتفاعل الذي يُرجَّح حدوثه في الوعاء عند درجات الحرارة الأعلى.

4.4 احسب قيمة درجة تحوّل الإيثان α ، وقيمة ثابت الاتزان K_p للتفاعل الذي يحدث عند درجتَي الحرارة 800 و 1000 K.

4.5 وفقاً لمعادلة فان ت هوف، تُعطى نسبة ثابت الاتزان K_p عند درجتَي حرارة مختلفتين بالعلاقة:

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\overline{\Delta H}}{R} = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$
$$(\ln = 2.303 \log)$$

احسب القيمة المتوسطة $\overline{\Delta H}$ لحرارة التفاعل في مجال درجات الحرارة 800 – 1000 K.

4.6 ما تأثير ارتفاع درجة الحرارة والضغط في درجة تحوّل الإيثان؟

4.7 احسب الخطأ النسبي للحساب.

الإجابات

- 4.1 عند درجات الحرارة 300 و500 و800 و1000 K، على الترتيب:
 $p' = 101.25, 168.75, 270.00, 337.50 \text{ kPa}$
- 4.2 يزيد التحلل الحراري كمية الغاز، مما يرفع الضغط فوق القيمة المتوقعة للإيثان الذي لم يتغير.
- 4.3 يخضع الإيثان CC لنزع الهيدروجين ليعطي الإيثين C=C والهيدروجين [H] [H]:

$$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}).$$
- 4.4 عند 800 K: $\alpha = 0.0226 = 2.26\%$ ، $K_p = 0.141 \text{ kPa}$ ، وعند 1000 K: $\alpha = 0.483 = 48.3\%$
 $K_p = 152 \text{ kPa}$. تستخدم قيم K_p هذه اصطلاح حاصل قسمة الضغوط؛ أما القيم اللابعدية عند $p^\circ = 100 \text{ kPa}$ فهي 1.41×10^{-3} و1.52.
- 4.5 $\overline{\Delta H} = +232 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، لكل مول من الإيثان المتحول.
- 4.6 تزيد زيادة درجة الحرارة درجة التحول؛ وتقلل زيادة الضغط بالانضغاط المتساوي الحرارة درجة التحول.
- 4.7 بتفسير «الخطأ النسبي» على أنه $|p' - p|/p$ ، تكون القيم عند درجات الحرارة 300 و500 و800 و1000 K هي 0، 0.266%، 2.21%، 32.6%، على الترتيب. ولم يُحدد الخطأ المطلوب على نحو آخر.

الحل

4.1

لتكن n_0 كمية الإيثان الابتدائية. في الحساب المرجعي، تظل كميته وحجم الوعاء ثابتين:

$$p_0 V = n_0 R T_0, \quad p' V = n_0 R T.$$

بالقسمة، يُختزل كلٌّ من V و n_0 :

$$p' = p_0 \frac{T}{T_0} = (101.25 \text{ kPa}) \frac{T}{300 \text{ K}}.$$

وعليه، يكون الجدول بعد إكماله:

T (K)	p المقيس (kPa)	p' المحسوب (kPa)
300	101.25	101.25
500	169.20	168.75
800	276.11	270.00
1000	500.48	337.50

4.2

يفترض الحساب أعلاه أن التسخين يُبقي التركيب الكيميائي دون تغيير. والتفاعل الذي ينتج عدداً أكبر من جزيئات الغاز يزيد كمية الغاز الكلية، ومن ثم ضغطه عند درجة حرارة وحجم معينين:

$$p = \frac{n_{\text{total}} R T}{V}.$$

تبلغ زيادات الضغط

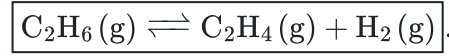
$$p - p' = 0, 0.45, 6.11, 162.98 \text{ kPa}$$

عند درجات الحرارة الأربع المتتالية. وتتوافق الزيادة الكبيرة عند درجة الحرارة المرتفعة مع التحلل الحراري للإيثان.

قد يشمل الفرق الصغير عند 500 K أيضاً أثر عدم مثالية الغاز أو الخطأ التجريبي. ولا تتيح البيانات المعطاة فصل هذه المساهمات. ولإجراء حسابات الاتزان المطلوبة، نفترض سلوك الغاز المثالي، ونعزو زيادة الضغط عند درجات الحرارة المرتفعة إلى التفاعل أدناه.

4.3

أحد التفاعلات المحتملة هو نزع الهيدروجين: يفقد الإيثان، C_2H_6 ، الهيدروجين، $[\text{H}][\text{H}]$ ، ليكون الألكين الموافق، وهو الإيثين، $\text{C}=\text{C}$:



تحفظ المعادلة كلاً من الكربون والهيدروجين. وينتج كل مول من الإيثان المتحول مولين من النواتج الغازية، فتكون الزيادة الصافية مولاً واحداً من الغاز. وهذا يفسر الزيادة الملحوظة في الضغط.

4.4

نعرف درجة التحول بالعلاقة

$$\alpha = \frac{\text{كمية الإيثان المتحوّلة}}{n_0}.$$

عند البدء بالإيثان النقي، تكون الكميات:

حالة	C_2H_6	C_2H_4	H_2
في البداية	n_0	0	0
عند الاتزان	$n_0(1 - \alpha)$	$n_0\alpha$	$n_0\alpha$

إذن،

$$n_{\text{total}} = n_0(1 + \alpha), \quad p = p'(1 + \alpha),$$

و

$$\alpha = \frac{p - p'}{p'}.$$

عند 800 K،

$$\alpha_{800} = \frac{276.11 - 270.00}{270.00} = 0.0226296 \approx \boxed{2.26\%}.$$

وعند 1000 K،

$$\alpha_{1000} = \frac{500.48 - 337.50}{337.50} = 0.482904 \approx \boxed{48.3\%}.$$

بالنسبة إلى الغازات المثالية، يساوي الضغط الجزئي لكل غاز كميته مضروبة في RT/V . لذلك،

$$p_{\text{C}_2\text{H}_6} = (1 - \alpha)p' = 2p' - p,$$

$$p_{\text{C}_2\text{H}_4} = p_{\text{H}_2} = \alpha p' = p - p'.$$

باستخدام اصطلاح حاصل قسمة الضغوط،

$$K_p = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_4} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{C}_2\text{H}_6}} = \frac{\alpha^2 p'}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2 p}{1 - \alpha^2} = \boxed{\frac{(p - p')^2}{2p' - p}}.$$

الضغوط الجزئية هي:

(K) T	(kPa) $p_{\text{C}_2\text{H}_6}$	(kPa) $p_{\text{C}_2\text{H}_4}$	(kPa) p_{H_2}
800	263.89	6.11	6.11
1000	174.52	162.98	162.98

وبناءً عليه،

$$K_{p,800} = \frac{(6.11)^2}{263.89} = 0.141468 \dots \text{ kPa} \approx \boxed{0.141 \text{ kPa}},$$

$$K_{p,1000} = \frac{(162.98)^2}{174.52} = 152.203 \dots \text{ kPa} \approx \boxed{152 \text{ kPa}}.$$

يتضمن ثابت الاتزان الترموديناميكي اللابُعدي ضغطاً قياسياً:

$$K_{p,\text{dimensionless}} = \frac{(p_{\text{C}_2\text{H}_4}/p^\circ)(p_{\text{H}_2}/p^\circ)}{p_{\text{C}_2\text{H}_6}/p^\circ} = \frac{K_p}{p^\circ}.$$

عند $p^\circ = 100 \text{ kPa}$ ، تكون قيمته 1.41×10^{-3} و 1.52 ، على الترتيب. ويعطي كلا الاصطلاحين النسبة نفسها بين القيم عند درجتَي الحرارة.

4.5

يجب استبدال علامة المساواة الثانية في معادلة فانت هوف المطبوعة بعلامة ضرب. والمعادلة المتسقة من حيث الأبعاد هي

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\overline{\Delta H}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

بوضع $T_2 = 800 \text{ K}$ و $T_1 = 1000 \text{ K}$

$$\overline{\Delta H} = \frac{R \ln(K_{p,1000}/K_{p,800})}{1/800 - 1/1000}.$$

باستخدام ثابتَي الاتزان دون تقريب،

$$\ln \frac{152.203 \dots}{0.141468 \dots} = 6.98089,$$

و

$$\frac{1}{800} - \frac{1}{1000} = 2.50 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}.$$

ومن ثم،

$$\overline{\Delta H} = \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(6.98089)}{2.50 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}} = 2.32157 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}.$$

إذن،

$$\boxed{\overline{\Delta H} \approx +232 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

التفاعل ماصٌّ للحرارة.

4.6

تُرجَّح زيادة درجة الحرارة التفاعل الأمامي الماصّ للحرارة، ومن ثم تزيد درجة تحوّل الإيثان عند الاتزان.

تُرجَّح زيادة الضغط بالانضغاط عند درجة حرارة ثابتة الجانب الذي يحتوي على عدد أقل من جزيئات الغاز. يحتوي جانب المتفاعلات على مول واحد من الغاز لكل تفاعل وفق المعادلة الستوكيومترية، في حين يحتوي جانب النواتج على مولين؛ لذلك يقلّ الانضغاط درجة التحوّل.

وينتج ذلك أيضًا من

$$K_p = \frac{\alpha^2 p}{1 - \alpha^2} \implies \alpha = \sqrt{\frac{K_p}{p + K_p}}.$$

عند درجة حرارة ثابتة، يكون K_p ثابتاً، لذا فإن زيادة p تقلّل α .

في التجربة المذكورة، يؤدي تسخين وعاء صلب ثابت الحجم إلى ارتفاع درجة الحرارة والضغط ودرجة التحول معاً؛ ولا يُزاد الضغط بصورة مستقلة بالانضغاط.

4.7

لا تحدّد المسألة الحساب الذي يُطلب خطؤه النسبي. والمقارنة المتاحة مباشرةً هي بين الضغطين المحسوب والمقيس. باتخاذ الضغط المقيس مرجعاً، نعرّف مقدار الفرق النسبي بالعلاقة

$$\varepsilon_p = \frac{|p' - p|}{p} \times 100\%.$$

أما إذا كانت الكمية المطلوبة هي زيادة الضغط نسبةً إلى الضغط المحسوب، فإن مقامها يكون p' . ويعطي الاصطلاحان:

$\frac{ p - p' }{p'} \times 100\%$	$\frac{ p' - p }{p} \times 100\%$	(K) T
0%	0%	300
0.267%	0.266%	500
2.26%	2.21%	800
48.3%	32.6%	1000

فعلى سبيل المثال، عند 1000 K،

$$\varepsilon_p = \frac{500.48 - 337.50}{500.48} \times 100\% = 32.5647\ldots\%.$$

في ظل نموذج التفاعل المفترض، يساوي العمود الأخير 100α . وتحدّد هذه الفروق كمياً مدى إخفاق التنبؤ بالضغط القائم على ثبات التركيب. ولا يمكن تحديد قيمة عددية لعدم اليقين أو للخطأ النسبي في α أو K_p أو ΔH دون معرفة قيم عدم اليقين في القياسات أو قيم مرجعية مستقلة.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 5: المركب السائل X المستخلص من قطران الفحم

أُحرقت عينة كتلتها 1.06 g من مركب عضوي سائل معين X (يوجد في قطران الفحم)، فأنتجت 0.90 g من الماء و3.52 g من ثاني أكسيد الكربون. وكانت كثافة أبخرته تساوي 3.79 ضعف كثافة النيتروجين.

أكسّد المركب X بمزيج ساخن من $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$. وعُزلت من مزيج التفاعل مادة بلورية عديمة اللون A. وكانت قابلة للذوبان في محلول مائي من NaOH أو NaHCO_3 .

يفقد المركب A الماء عند تسخينه ويتحول إلى المركب B. ويؤدي تكاثف المركب B مع الفينول في وجود H_2SO_4 أو ZnCl_2 إلى مادة Y تُستخدم كثيراً دليلاً حمضياً قاعدياً.

عند تسخين كل من المركبين A وB مع فائض من 1-بيوتانول (مع إضافة بضع قطرات من محلول مركز من H_2SO_4)، ينتج المركب السائل نفسه C.

إذا سلّم بأن ذرة الكربون تميل إلى تكوين أربع روابط في المركبات العضوية، أمكن كتابة صيغتين مختلفتين للمركب X شكلياً. غير أن الصيغتين المكتوبتين بهذه الطريقة لا تتوافقان مع البنية الكيميائية للجزيء X، إذ لم ينجح أحد حتى الآن في تحضير المتماكين الافتراضيين.

أجرى هايمان وويتبوت عام 1941 أوزنة المركب X في محلول من CH_3Cl . وبعد التحلل المائي للأوزونيدات، وُجد أن الطبقة المائية تحتوي على ثلاثة مركبات عضوية مختلفة بنسبة مولية $\text{D} : \text{E} : \text{F} = 3 : 2 : 1$. ولم يُكوّن سوى اثنين منها مركبين جديدين G وH بالأكسدة المعتدلة، أما الثالث فيبقى دون تغيير في هذه الظروف، لكن تأثير عوامل مؤكسدة أقوى، مثل H_2O_2 ، يؤدي إلى تكوّن مركب

سائل معروف جيداً I ذي رائحة نفاذة مميزة.

أُديت عينة من المركب G النقي اللامائي في محلول مائي من H_2SO_4 تركيزه 1 مولاري، ثم عُير المحلول الناتج بمحلول قياسي من $KMnO_4$ تركيزه 0.05 مولاري. وقد تطلبت كمية مقدارها 0.288 g من المادة G حجماً قدره 25.6 cm^3 من محلول $KMnO_4$. المطلوب:

5.1 اكتب الصيغة الجزيئية للمركب X.

5.2 استناداً إلى المعلومات والمعطيات الواردة في المسألة، اكتب المعادلات الكيميائية للتفاعلات التي تتكون بها النواتج A و B و C.

5.3 اذكر اسم المركب Y واكتب معادلة تحضيره. واكتب صيغته البنائية ولونه في كل من المحاليل الحمضية والقاعدية.

5.4 اكتب صيغتين بنائيتين شكليتين للمركب X، وكذلك صيغة بنائية أدق وفقاً لأحدث النتائج.

5.5 اكتب المعادلة الكيميائية للتحلل بالأوزون للمركب X التي يمكن بها تفسير وجود المركبات D و E و F في الطبقة المائية بعد التحلل المائي للأوزونيدات بنسبة مولية 3 : 2 : 1.

5.6 اكتب المعادلات الكيميائية لتفاعلات تكوّن المركبات G و H و I.

5.7 اكتب الصيغتين البنائيتين الشكليتين المستخدمتين سابقاً، والصيغة البنائية الحديثة الأدق، لمركب عضوي سائل آخر إذا علمت أن هذا المركب يوجد أيضاً في قطران الفحم وأنه مشتق من المركب X. ما اسم الكيميائي المعروف الذي ارتبط تاريخياً بصيغة هذا المركب الأساسي؟ وما النواتج التي يُحصل عليها بتحله بالأوزون؟

5.8 اكتب أسماء المواد X و Y و I - A تحت المركبات المقابلة لها في المعادلات.

ملاحظة:

استخدم في حساباتك:

$$M(C) = 12 \text{ g mol}^{-1}; \quad M(O) = 16 \text{ g mol}^{-1}; \quad M(H) = 1 \text{ g mol}^{-1}; \quad M(KMnO_4) = 158 \text{ g mol}^{-1}.$$

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 5.1 C_8H_{10} . المركب X هو o-زايلين، أو 1,2-ثنائي ميثيل بنزين.
- 5.2 تعطي الأكسدة A، حمض الفثاليك؛ ويعطي نزع الماء B، أنهيدريد الفثاليك. وتعطي أسترة أي منهما بفائض من 1-بيوتانول C، فثالات ثنائي n-بيوتيل.
- 5.3 Y هو الفينولفثالين، ويتكون من جزيء واحد من B وجزيئين من الفينول، مع فقد جزيء واحد من الماء. ولاكتونه المتعادل عديم اللون؛ أما أنيونه الكينويدي الثنائي الشحنة فهو وردي/أرجواني في المجال القاعدي المعتاد للدليل.
- 5.4 مع وجود مجموعتي الميثيل في الموضعين 1 و 2 من الحلقة، تكون الروابط المزدوجة في صيغتي كيكوله الشكليتين عند $1 = 2, 3 = 4, 5 = 6$ وعند $1 = 2, 3 = 4, 5 = 6$. ويحتوي الجزيء الفعلي على حلقة عطرية ذات إلكترونات غير متمركزة.
- 5.5 D = غليوكسال، E = ميثيل غليوكسال، و F = ثنائي الأسيتيل. ويعطي نمطا الانتشار الشكليان $D + 2E$ و $2D + F$ ؛ وتعطي المساهمتان المتساويتان $1 : 2 : 3$: D : E : F.
- 5.6 G = حمض الأكساليك، H = حمض البيروفيك، و I = حمض الأسيتيك. تحوّل الأكسدة المعتدلة D إلى G و E إلى H؛ وينتج عن انشطار F بالبيروكسيد جزيئان من I. وتؤكد المعايرة أنه حمض الأكساليك اللامائي، $M = 90 \text{ g mol}^{-1}$.
- 5.7 المركب الأم المقصود هو البنزين، $c1ccccc1$ ، المرتبط تاريخياً باسم أوغست كيكوله. ويعطي تحله بالأوزون المكوّن للكربونيلات ثلاثة جزيئات من الغليوكسال لكل جزيء من البنزين. وقد عكست علاقة الاشتقاق في صياغة السؤال.
- 5.8 دليل التعرف الكامل هو:

الرمز	الاسم	SMILES
X	<i>o</i> -زايلين؛ 1,2-ثنائي ميثيل بنزين	<chem>Cc1ccccc1C</chem>
Y	الفينولفتالين، اللاكتون المتعادل	<chem>O=C1OC(c2ccc(O)cc2)(c2ccc(O)cc2)c2ccccc21</chem>
A	حمض الفثاليك؛ حمض البنزين-1,2-ثنائي الكربوكسيليك	<chem>O=C(O)c1ccccc1C(=O)O</chem>
B	أنهيدريد الفثاليك	<chem>O=C1OC(=O)c2ccccc21</chem>
C	فثالات ثنائي <i>n</i> -بيوتيل	<chem>CCCCOC(=O)c1ccccc1C(=O)OCCCC</chem>
D	غليكسال؛ إيثانديال	<chem>O=CC=O</chem>
E	ميثيل غليكسال؛ 2-أوكسوبروبانال	<chem>CC(=O)C=O</chem>
F	ثنائي الأسيتيل؛ بيوتان-2,3-ديون	<chem>CC(=O)C(=O)C</chem>
G	حمض الأكساليك؛ حمض الإيثانديويك	<chem>O=C(O)C(=O)O</chem>
H	حمض البيروفيك؛ حمض 2-أوكسوبروبانويك	<chem>CC(=O)C(=O)O</chem>
I	حمض الأسيتيك؛ حمض الإيثانويك	<chem>CC(=O)O</chem>

الحل

5.1 — الصيغة الجزيئية للمركب X

تعطي نواتج الاحتراق كميتي مادة الكربون والهيدروجين:

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = \frac{3.52 \text{ g}}{44 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0800 \text{ mol},$$

$$n(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \frac{0.90 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 0.100 \text{ mol}.$$

والكتلتان المقابلتان، مع الاحتفاظ بالأرقام في الحسابات الوسيطة، هما

$$m(\text{C}) = 0.960 \text{ g}, \quad m(\text{H}) = 0.100 \text{ g}.$$

يساوي مجموعهما كتلة العينة، 1.060 g. وهكذا يبيّن التحليل أن العينة تتكون بالكامل من الكربون والهيدروجين.

النسبة الذرية هي

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) = 0.0800 : 0.100 = 4 : 5,$$

ومن ثم فإن الصيغة الأولية هي C_4H_5 ، وكتلة الصيغة الأولية هي

$$4(12) + 5(1) = 53 \text{ g mol}^{-1}.$$

عند تساوي درجة الحرارة والضغط، تتناسب كثافات الغازات طردياً مع كتلتها المولية. وبأخذ $M(\text{N}_2) = 28 \text{ g mol}^{-1}$ ،

$$M(\text{X}) = 3.79(28) = 106.12 \text{ g mol}^{-1} \approx 106 \text{ g mol}^{-1}.$$

وعليه،

$$\frac{M(\text{X})}{M(\text{C}_4\text{H}_5)} \approx \frac{106}{53} = 2, \quad \boxed{\text{X} = \text{C}_8\text{H}_{10}}.$$

ودرجة عدم الإشباع هي

$$\frac{2(8) + 2 - 10}{2} = 4,$$

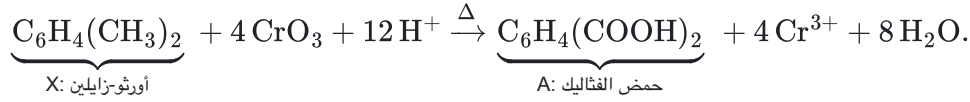
وهو ما يتوافق مع وجود حلقة بنزين.

5.2 — تحديد هوية A وB وC وتكونها

تشير الذوبانية في محلول البيكربونات المائي إلى مركب حمضي، وهو هنا حمض كربوكسيلي. ويحدد تكون أنهيدريد عند التسخين، ثم تكاثفه مع الفينول لتكوين دليل، هوية الزوج حمض الفثاليك-أنهيدريد الفثاليك.

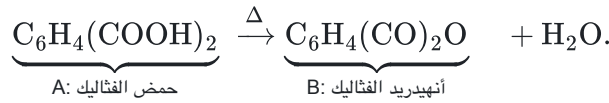
يحتوي حمض الفثاليك على مجموعتي كربوكسيل متجاورتين، ويكون بسهولة أنهيدريدًا حلقيًا خماسي الأعضاء. لذلك لا بد أن تكون مجموعتا الميثيل في X متجاورتين: فهو *o*-زايلين. ويؤكسد الكروم(VI) الساخن كل مجموعة ميثيل إلى مجموعة كربوكسيل.

المعادلة الموزونة بالكامل في محلول حمضي هي



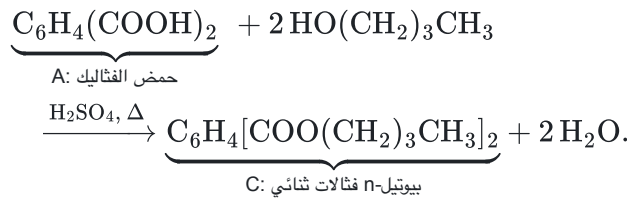
يشغل المستبدلان في هذه الصيغ العطرية المكثفة موضعين متجاورين على الحلقة.

يؤدي تسخين A إلى فقد الماء:

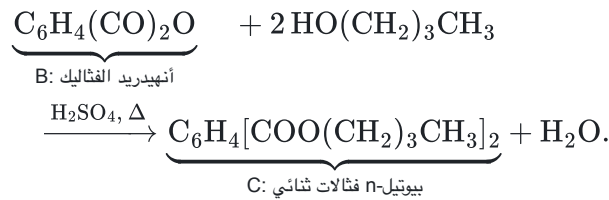


في B، تغلق ذرة الأكسجين الواقعة بين مجموعتي الأسيل حلقة الأنهيدريد الخماسية الأعضاء المندمجة مع حلقة البنزين.

يؤدي فائض من بيوتان-1-ول، CCCC، إلى أسترة مجموعتي الكربوكسيل في A:

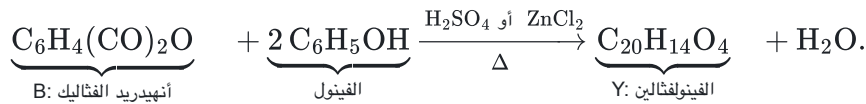


يعطي البدء بالمركب B ثنائي الإستر نفسه، لكن المحصلة هي تكون جزيء واحد فقط من الماء:



5.3 — الفينولفثالين: التحضير والبنى والألوان

يتكاثف أنهيدريد الفثاليك مع جزيئين من الفينول، Oc1ccccc1، لتكوين الفينولفثالين:



البنى ذات الصلة هي:

الوسط	الشكل والاسم واللون	SMILES
حمضي	لاكتون الفينولفثالين المتعادل؛ عديم اللون	<chem>O=C1OC(c2ccc(O)cc2)(c2ccc(O)cc2)c2ccccc21</chem>
قاعدي، في المجال المعتاد للدليل	أنيون الفينولفثالين الكينويدي الثنائي الشحنة: وردي/أرجواني	<chem>O=C([O-])c1ccccc1C(c1ccc([O-])cc1)=C1C=CC(=O)C=C1</chem>

لرسم البنية في الوسط الحمضي، ارسم حلقة فثاليد تحمل ذرة الكربون رباعية السطوح فيها مجموعتي بارا-هيدروكسي فينيل.

أما البنية في الوسط القاعدي، فافتح حلقة اللاكتون لتعطي مجموعة أورثو-كربوكسيلات. في الصيغة الرنينية المساهمة المعروضة، ترتبط ذرة الكربون المركزية برابطة مزدوجة بحلقة كينونويدية، وبرابطة أحادية بحلقة بارافينوكسيد. والشحنة والترافق غير متمركزين؛ وتمثل صيغة SMILES الواحدة صيغة مساهمة واحدة.

التحول الحمضي القاعدي الكلي هو



يفسر انفتاح الحلقة والترافق الممتد الناتج عنه اللون المرئي. ويشير اللون المذكور في الوسط القاعدي إلى المجال المعتاد للدليل؛ إذ قد تحدث تغيرات إضافية في المحاليل شديدة القلوية.

5.4 — صيغتان شكليتان والبنية العطرية للمركب X

رقم ذرات كربون الحلقة بالتتابع من 1 إلى 6، مع ارتباط مجموعتي الميثيل بالموضعين 1 و2.

تمثيل o-زايلين	الروابط المزدوجة في الحلقة	SMILES
صيغة كيكوله المساهمة K_1	1 = 2, 3 = 4, 5 = 6	CC1=C(C)C=CC=C1
صيغة كيكوله المساهمة K_2	2 = 3, 4 = 5, 6 = 1	CC1C(C)=CC=CC=1
البنية العطرية ذات الإلكترونات غير المتمركزة	لا يوجد تمرکز متناوب ثابت	Cc1ccccc1C

في K_1 ، تشترك ذرتا كربون الحلقة الحاملتان لمجموعتي الميثيل في رابطة مزدوجة شكلية؛ وفي K_2 ، تشتركان في رابطة أحادية شكلية. للرسم الحديث، ارسم مسدسًا بداخله دائرة، وضع مجموعتي ميثيل عند رأسين متجاورين. والحلقة العطرية مستوية تقريبًا، وتحتوي على ستة إلكترونات π غير متمركزة.

رسمًا كيكوله هما صيغتان مساهمتان في الرنين، وليسا متماكبين موجودين بصورة منفصلة أو جزيئين في حالة اتزان. ولذلك قد تحوّل البرمجيات الكيميائية صيغتي SMILES الخاصتين بهما إلى البنية العطرية نفسها.

5.5 — التحلل بالأوزون والنسبة 3 : 2 : 1

يحوّل الانشطار الشكلي بالأوزون كل ذرة كربون في رابطة مزدوجة متمركزة إلى ذرة كربون كربونيلية:

- تتحول ذرة كربون الحلقة التي تحمل هيدروجينًا إلى كربونيل ألدهيدي.
- تتحول ذرة كربون الحلقة التي تحمل مجموعة ميثيل إلى كربونيل كيتوني.

يترك شطر الروابط المزدوجة الشكلية الثلاث ثلاث شظايا ذات ذرتي كربون، تقابل الروابط الحلقية الثلاث المتبقية.

النمط الشكلي	أزواج الكربون المتبقية	النواتج العضوية
K_1 : شطر 1 = 2, 3 = 4, 5 = 6	2-3, 4-5, 6-1	جزيء واحد من الغليكسال D وجزيئان من ميثيل غليكسال E
K_2 : شطر 2 = 3, 4 = 5, 6 = 1	1-2, 3-4, 5-6	جزيء واحد من ثنائي الأسيتيل F وجزيئان من الغليكسال D

وهكذا فإن حدوث كل نمط من نمطي الانشطار الشكلي مرة واحدة يعطي

$$(D + 2E) + (2D + F) = 3D + 2E + F.$$

وهذا يعيد إنتاج النسبة المرصودة:

$$D : E : F = 3 : 2 : 1.$$

وباستخدام الموازنة الشكلية المعتادة للتحلل المائي للأوزونيدات، مع بيروكسيد الهيدروجين ناتجًا مرافقًا، تكون المعادلة المجمعة



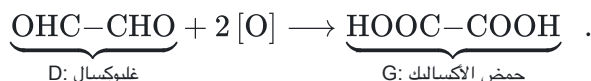
المذيب هو **كلوروميثان**، CCl_4 . وقد كُتبت النواتج الكربونيلية بأشكالها المعتادة غير المميهة.

هذا وصف شكلي للانشطار يفسر مزيج النواتج الأولي المعطى. ولا يعني أن X يحتوي على متماكبين من نوع كيكوله موجودين بصورة مستقلة، كما أن الرنين وحده لا يحدد كميًا تفرع مسارات التفاعل.

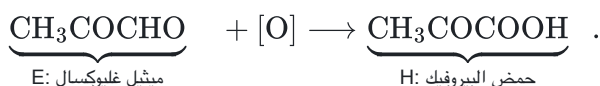
5.6 — تكون G و H؛ والتحقق بالمعايرة

يرمز [O] هنا إلى مكافئ واحد من الأكسجين يوفره كاشف مؤكسد، وليس إلى ذرة أكسجين حرة بوصفها وسيطًا تفاعليًا.

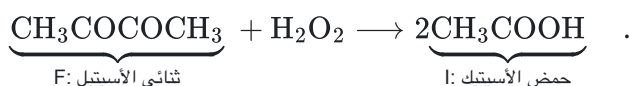
تحوّل الأكسدة المعتدلة مجموعتي الألدهيد في الغليكسال إلى مجموعتي كربوكسيل:



يحتوي ميثيل غليكسال على مجموعة ألدهيد واحدة ومجموعة كيتون واحدة. وتعطي أكسدة مجموعة الألدهيد حمض البيروفيك:

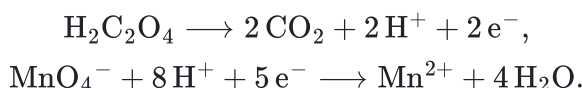


يحتوي ثنائي الأسيتيل على مجموعتي كيتون ولا يحتوي على مجموعة ألدهيد، مما يفسر مقاومته للأكسدة المعتدلة المحددة في المسألة. ويشطر بيروكسيد الهيدروجين الرابطة بين ذرتي كربون مجموعتي الكربونيل:



حمض الأسيتيك هو السائل المؤلف ذو الرائحة النفاذة الشبيهة برائحة الخل.

تتحقق المعايرة بصورة مستقلة من تحديد هوية G. ونصفا التفاعل ذوا الصلة هما



وبجمعهما نحصل على



كمية مادة البرمنغنات هي

$$n(MnO_4^-) = 0.05 \text{ mol L}^{-1} \times 25.6 \times 10^{-3} \text{ L} = 1.28 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

ومن النسبة الستوكيومترية 2 : 5،

$$n(G) = \frac{5}{2} n(MnO_4^-) = 3.20 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

وعليه فإن الكتلة المولية المستنتجة هي

$$M(G) = \frac{0.288 \text{ g}}{3.20 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 90 \text{ g mol}^{-1}.$$

ولحمض الأكساليك اللامائي،

$$M(H_2C_2O_4) = 2(1) + 2(12) + 4(16) = 90 \text{ g mol}^{-1},$$

وهو ما يطابق بيانات المعايرة تمامًا.

5.7 — البنزين وصيغ كيكوله والتحليل بالأوزون

المركب الأساسي أو الأم المقصود هو **البنزين**. وبصورة أدق، فإن *o*-زايلين مشتق ثنائي الميثيل من البنزين.

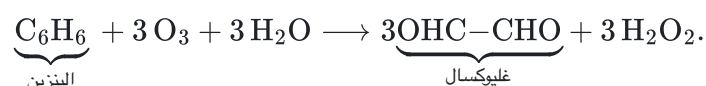
باستخدام ترقيم ثابت حول حلقة سداسية الأعضاء:

تمثيل البنزين	الروابط المزدوجة في الحلقة	SMILES
صيغة كيكوله المساهمة الأولى	1 = 2, 3 = 4, 5 = 6	C1=CC=CC=C1
صيغة كيكوله المساهمة الثانية	2 = 3, 4 = 5, 6 = 1	C1C=CC=CC=1
البنية العطرية	سنة إلكترونات π غير متمركزة	c1ccccc1

الرسوم المقابلة هي مسدسان بروابط مزدوجة متناوبة أُرِحت بمقدار ضلع واحد، ومسدس حديث يحتوي على دائرة. وتحمل كل ذرة كربون في الحلقة ذرة هيدروجين واحدة. والبنزين مستوٍ، وروابط الكربون-الكربون الست كلها متكافئة.

الكيميائي التاريخي هو **أوغست كيكوله**.

لأن كل ذرة كربون في الحلقة تحمل هيدروجيناً، فإن أيّاً من نمطي الانتشار الشكليين لا ينتج إلا الغليوكسال بوصفه الناتج الكربونيلي العضوي. والموازنة المعتادة للتحلل المائي هي



وهكذا يعطي جزيء واحد من البنزين ثلاثة جزيئات من الغليوكسال في المعالجة النهائية المكوّنة للكربونيلات التي تُبحث هنا.

5.8 — الأسماء تحت الصيغ وصيغ SMILES المتبقية

تظهر أسماء X و Y و A تحت صيغها في المعادلات أعلاه؛ ويرد الدليل الكامل الذي يربط أسماءها بصيغ SMILES في الإجابة 5.8. وللاستكمال، فإن الأنواع الجزيئية والأيونية الأخرى المستخدمة في الحل هي:

النوع الكيميائي	SMILES
الماء	O
ثاني أكسيد الكربون	O=C=O
ثنائي النيتروجين	N#N
الأوزون	O=[+O] [-O]
بيروكسيد الهيدروجين	OO
حمض الكبريتيك	OS(=O)(=O)O
أكسيد الكروم(VI)	O=[Cr](=O)=O
أيون الكروم(III)	[Cr+3]
أيون الهيدروجين	[+H]
أيون الهيدروكسيد	[-OH]
هيدروكسيد الصوديوم	[-OH] . [+Na]
هيدروجين كربونات الصوديوم	OC(=O) [O-] . [+Na]
كلوريد الزنك	[-Cl] . [-Cl] . [Zn+2]
برمنغنات البوتاسيوم	O=(O=) (O=) [Mn] [-O] . [+K]
أيون البرمنغنات	O=(O=) (O=) [Mn] [-O]
أيون المنغنيز(II)	[Mn+2]

تحدد صيغ SMILES للأملح ذات الأجزاء غير المتصلة التركيب الأيوني؛ ولا تحدد الإذابة أو التناسق في الحالة الصلبة.

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