

IChO 1991

المسائل النظرية والحلول · لودز، بولندا · 6 مسائل نظرية مع حلول كاملة

eulersolve.org/icho/1991/

المسألة 1: ذوبان Ti_2S و CuS في الأحماض1.1 بيّن أن 0.1 mol من Ti_2S يذوب في محلول تركيزه 1 M من أي حمض قوي أحادي البروتون غير مُكوّن للمعقدات التناسقية.1.2 بيّن أن 0.1 mol من CuS يذوب في محلول HNO_3 تركيزه 1 M، ولكنه لا يذوب في محلول HCl تركيزه 1 M.

المعطيات:

افترض أن أيونات Cu^{2+} لا تكون معقدات مستقرة مع أيونات الكلوريد في المحاليل المائية.

$$E^0(\text{S}/\text{S}^{2-}) = -0.48 \text{ V} \quad E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}(\text{aq})) = 0.96 \text{ V}$$

$$pK_a(\text{H}_2\text{S}) = 7 \quad pK_a(\text{HS}^-) = 13$$

$$K_{sp}(\text{Ti}_2\text{S}) = 1 \times 10^{-20} \quad K_{sp}(\text{CuS}) = 1 \times 10^{-35}$$

ذوبانية NO في الماء (K 298): $2.53 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ذوبانية H_2S في الماء (K 298): 0.1 mol dm^{-3}

$$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad F = 96487 \text{ C mol}^{-1}$$

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

تستخدم البراهين العددية 1.00 dm^3 من كل حمض بتركيز ابتدائي قدره 1 M، لأن نص المسألة المطبوع لا يذكر الحجم.

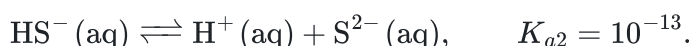
- 1.1: تذوب كامل كمية Ti_2S البالغة 0.1 mol. وبعد الذوبان الكامل، يكون حاصل ضرب تراكيز أيوناته 6.3×10^{-23} ، وهو أقل من $K_{sp} = 10^{-20}$.
- 1.2: تذوب كامل كمية CuS البالغة 0.1 mol في حمض النتريك عن طريق أكسدة الكبريتيد إلى كبريت واختزال النترات إلى أحادي أكسيد النيتروجين. ويبلغ ثابت الاتزان الكلي نحو 1.4×10^{41} . أما في حمض الهيدروكلوريك، فلا تتجاوز ذوبانيته عند الاتزان $3.2 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$.

الحل

استخدم $T = 298 \text{ K}$ ، وقربّ الفعاليات بالتراكيز مقسومةً على التركيز القياسي 1 mol dm^{-3} ، واجعل فعالية كل من المواد الصلبة النقية والماء مساويةً للواحد. التراكيز المدخلة في حواصل التفاعل أدناه هي قيم عددية بوحدة mol dm^{-3} . أهمل التغيرات في حجم المحلول.

1.1 — ذوبان كبريتيد الثاليوم (I)

اتزان التفكك الحمضي هما



وبالتالي،

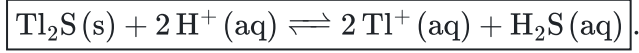
$$[S^{2-}] = \frac{K_{a1}K_{a2}[H_2S]}{[H^+]^2} = \frac{10^{-20}[H_2S]}{[H^+]^2}.$$

إذن، يخفض الحمض القوي تركيز أيون الكبريتيد الحر بدرجة كبيرة.

بجمع تفاعل الذوبان،



مع تفاعل بروتنة الكبريتيد نحصل على



و ثابت اتزانته هو

$$K_{Tl} = \frac{K_{sp}(Tl_2S)}{K_{a1}K_{a2}} = \frac{10^{-20}}{10^{-20}} = 1.$$

لنختبر الذوبان الكامل لكمية قدرها 0.1 mol في 1.00 dm³ من حمض تركيزه الابتدائي 1 M. ستكون التراكيز الناتجة تقريباً

$$[Tl^+] = 0.20 \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[H_2S] = 0.10 \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[H^+] = 1.00 - 2(0.10) = 0.80 \text{ mol dm}^{-3}.$$

يصل تركيز كبريتيد الهيدروجين إلى الذوبانية المعطاة؛ وأي انطلاق لهذا الغاز من المحلول سيزيد من تفضيل الذوبان.

ويكون تركيز الكبريتيد المقابل هو

$$[S^{2-}] = \frac{10^{-20}(0.10)}{(0.80)^2} = 1.56 \times 10^{-21} \text{ mol dm}^{-3}.$$

وعليه،

$$Q_{sp} = [Tl^+]^2[S^{2-}] = (0.20)^2(1.56 \times 10^{-21}) = 6.25 \times 10^{-23} < 10^{-20}.$$

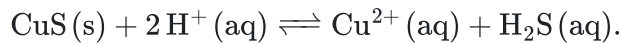
حتى بعد ذوبان المادة الصلبة كلها، يظل المحلول غير مشبع بالنسبة إلى Tl₂S. ولذلك يكون الذوبان الكامل مفضلاً من الناحية الديناميكية الحرارية.

ضمن النموذج المذكور، يوفر الحمض القوي الأحادي البروتون غير المكون للمعقدات التناسقية أيونات الهيدروجين اللازمة، بينما لا يدخل أنيونه في هذا الاتزان. ولذلك لا تعتمد النتيجة على هوية ذلك الأنيون.

1.2 — ذوبان كبريتيد النحاس(II)

في حمض الهيدروكلوريك

التفاعل المقابل الذي يدفعه الحمض هو



و ثابت اتزانته هو

$$K_{Cu,acid} = \frac{K_{sp}(CuS)}{K_{a1}K_{a2}} = \frac{10^{-35}}{10^{-20}} = 10^{-15}.$$

لتكن s الذوبانية المولارية في حمض الهيدروكلوريك ذي التركيز الابتدائي 1 M. يوجد تقريباً كل الكبريتيد الذائب على هيئة كبريتيد الهيدروجين، ومن ثم

$$[Cu^{2+}] \simeq [H_2S] \simeq s, \quad [H^+] \simeq 1.$$

وعليه،

$$K_{Cu,acid} = \frac{[Cu^{2+}][H_2S]}{[H^+]^2} \simeq s^2,$$

$$s \simeq \sqrt{10^{-15}} = 3.2 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}.$$

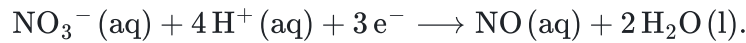
استهلاك البروتونات عند هذا التركيز مهم، مما يؤكد صحة التقريب. كما أن تركيز كبريتيد الهيدروجين أقل بكثير من ذوبانيته المعطاة. إذن، لا يذوب سوى نحو $3.2 \times 10^{-8} \text{ mol}$ في 1.00 dm^3 . وبحسب الافتراض المنصوص عليه بعدم وجود معقدات مستقرة بين النحاس والكلوريد، لا يوفر تكوّن المعقدات قوة دافعة إضافية. **ولا تذوب الكمية المطلوبة البالغة 0.1 mol في هذا الحجم من حمض الهيدروكلوريك.**

في حمض النتريك

توفر النترات مسارًا إضافيًا للذوبان عن طريق أكسدة الكبريتيد إلى كبريت عنصري. ونصفا التفاعل المعنيان هما



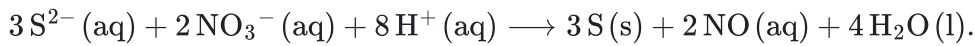
و



جهد الخلية القياسي هو

$$E_{\text{cell}}^0 = 0.96 - (-0.48) = 1.44 \text{ V}.$$

تعطي موازنة انتقال الإلكترونات



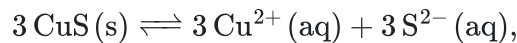
تنتقل ستة إلكترونات، ومن ثم

$$\ln K_{\text{redox}} = \frac{6FE_{\text{cell}}^0}{RT},$$

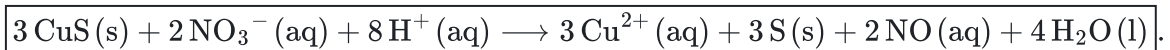
أو

$$\log_{10} K_{\text{redox}} = \frac{6(96487)(1.44)}{(8.314)(298) \ln 10} = 146.13.$$

يجب أن تتغلب هذه الأكسدة أيضًا على انخفاض ذوبانية المادة الصلبة. وبإضافة ثلاثة تفاعلات ذوبان،



نحصل على التفاعل الكلي



تُضرب ثوابت الاتزان بعضها في بعض عند جمع التفاعلات:

$$K_{\text{overall}} = K_{\text{sp}}(\text{CuS})^3 K_{\text{redox}} = (10^{-35})^3 10^{146.13}.$$

وعليه،

$$K_{\text{overall}} \simeq 1.4 \times 10^{41}.$$

للتحقق صراحةً من الذوبان الكامل، تستهلك كمية قدرها 0.1 mol من CuS

$$n(\text{H}^{+}) = \frac{8}{3}(0.1) = 0.267 \text{ mol}, \quad n(\text{NO}_3^{-}) = \frac{2}{3}(0.1) = 0.0667 \text{ mol}.$$

في الحجم المختار البالغ 1.00 dm^3 ، ستكون التراكيز النهائية بالتالي

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0.100, \quad [\text{H}^{+}] = 0.733, \quad [\text{NO}_3^{-}] = 0.933 \text{ mol dm}^{-3}.$$

ينتج التفاعل 0.0667 mol من أحادي أكسيد النيتروجين. وفي ظروف ذوبانية الغاز المعطاة، لا يمكن أن يبقى ذائبًا في هذا الحجم سوى 0.0253 mol ؛ ويمكن أن ينطلق الغاز الزائد من المحلول:



باستخدام التركيز الذائب المعطى بوصفه حدًا أعلى،

$$Q_{\text{overall}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]^3 [\text{NO}]^2}{[\text{NO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^8} \leq \frac{(0.100)^3 (0.0253)^2}{(0.933)^2 (0.733)^8} \simeq 8.8 \times 10^{-6}.$$

وبما أن

$$Q_{\text{overall}} \ll K_{\text{overall}},$$

تذوب كامل كمية كبريتيد النحاس(II) البالغة 0.1 mol في حمض النتريك، مع بقاء كمية وافرة من الحمض.

أسماء الأنواع الكيميائية وتمثيلاتها بصيغة SMILES

الصيغة	الاسم	SMILES
Tl ₂ S	كبريتيد الثاليوم(I)	[S-2].[+Tl].[+Tl]
CuS	كبريتيد النحاس(II)	[S-2].[Cu+2]
Tl ⁺	أيون الثاليوم(I)	[+Tl]
Cu ²⁺	أيون النحاس(II)	[Cu+2]
H ⁺	أيون الهيدروجين، البروتون	[+H]
S ²⁻	أيون الكبريتيد	[S-2]
HS ⁻	أيون هيدروجين الكبريتيد	[-SH]
H ₂ S	كبريتيد الهيدروجين	S
HNO ₃	حمض النتريك	O=[N+](O-)[O]
HCl	كلوريد الهيدروجين؛ حمض الهيدروكلوريك في الماء	Cl
NO ₃ ⁻	أيون النترات	[O-](O=)[N+][O-]
Cl ⁻	أيون الكلوريد	[-Cl]
NO	أحادي أكسيد النيتروجين، أكسيد النيتريك	O=[N]
H ₂ O	الماء	O
S ₈	ثمانى الكبريت الحلقي، الشكل الجزيئي للكبريت الصلب العادي	S1SSSSSSS1

تسجل تمثيلات الكبريتيدات الصلبة بصيغة SMILES التراكيب الأيونية الشكلية المستخدمة في نموذج الاتزان؛ وهي لا تصف الترابط البلوري أو الهندسة البلورية. وتُظهر تمثيلات الأحماض بصيغة SMILES جزيئات متعادلة، بينما تكون الأحماض القوية متفككة في الحسابات. وإمالة البروتون مفهومة ضمناً. وتُكتب صيغة الكبريت العنصري في معادلات التفاعل على هيئة S(s) لكل ذرة كبريت؛ ويحدّد تمثيل S₈ بصيغة SMILES كيفية اتصال ذرات الحلقة من دون تحديد تشكّلها التاجي.

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

المسألة 2: بنية بوليمر هيدروكربوني ونواتج تحلله

يحتوي بوليمر X على 88.25% من C و 11.75% من H. ويتفاعل في المحاليل المخففة مع البروم والأوزون. ينتج عن التحلل الحراري لـ X سائل متطاير Y بمرود قدره 58%. يبدأ Y بالغليان عند 34 °C، ويحتوي على 88.25% من C و 11.72% من H. وتتكوّن بعض النواتج ذات درجات الغليان الأعلى من تكسير X ومن تفاعل التحلّق من نوع ديلز-ألدر لـ Y على حد سواء. كانت كثافة بخار Y تساوي 34 ضعف كثافة الهيدروجين.

ينتج عن برمئة **Y** مركب يحتوي على 82.5 % من البروم كتلياً. وأعطى التحلل بالأوزون لـ **Y**، متبوعاً باختزال لطيف، **A** و **B** بنسبة مولية 1 : 2 : **A** . ولم يعط نتيجة موجبة لتفاعل اليودوفورم سوى المركب **B**.

2.1 حدّد الصيغة الجزيئية والكتلة المولية لـ **Y**.

2.2 بين بُنى المركبات **Y** و **A** و **B**.

2.3 اكتب معادلة تفاعل **Y** مع البروم.

في الهدرجة الحفزية لـ 13.6 g من **X**، امتصّ 0.2 مول من الهيدروجين. وأعطى التحلل بالأوزون لـ **X**، متبوعاً باختزال لطيف، المركب **Z** (60.0 % من **C**، و 8.0 % من **H**).

2.4 أعط الصيغة الجزيئية لـ **Z** ودرجة عدم الإشباع في **X**.

أعطى المركب **Z** تفاعلاً موجباً مع محلول فهلنغ. وأعطت الأكسدة اللطيفة لـ **Z** حمضاً **C**. عُوِر محلول الحمض **C** بمحلول مائي من KOH (باستخدام الفينولفثالين دليلاً). ولزم 0.001 mol من KOH لمعادلة 0.116 g من **C**.

في تفاعل اليودوفورم، أعطت عينة كتلتها 2.90 g من **C** مقداراً قدره 9.85 g من اليودوفورم. وبالإضافة إلى ذلك، أعطت الرشاحة القلوية المركب **D** عند تحميضها.

2.5 ما الكتلة المولية لـ **C**، وما المجموعات الوظيفية الموجودة في **Z**؟

عند تسخين **D**، يفقد الماء ليكون **E**. ويتفاعل كلٌّ من **D** و **E** مع فائض من الإيثانول المحمّض ليعطي **F** ($C_8H_{14}O_4$).

2.6 ارسم بُنى **C** و **D** و **E** و **F** و **Z**.

2.7 يوجد **X** في أشكال متماكة منتظمة فراغياً. بين البنية (بحيث تحتوي على 3 وحدات مونومر على الأقل) لمتماكين فراغيين محتملين لـ **X**.

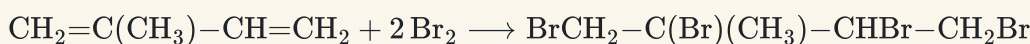
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 2.1 **Y**: C_5H_8 ، وتبلغ كتلته المولية $M = 68 \text{ g mol}^{-1}$.

• 2.2 **Y** هو الإيزوبرين (2-ميثيل بوتا-1,3-دين)، **A** هو $C=C(C)C=C$ هو الميثانال (الفورمالدهيد)، **B** هو $C=O$ هو 2-أوكسوبروبانال (ميثيل غليوكسال)، $CC(=O)C=O$.

• 2.3



الناتج هو 1,2,3,4-رباعي برومو-2-ميثيل بوتان، $BrCC(Br)(C)C(Br)CBr$ ؛ ولا تحدّد المعطيات بنيته الفراغية.

• 2.4 **Z**: $C_5H_8O_2$. يحتوي **X** على واحدة C_5H_8 واحدة لكل وحدة تكرار $C=C$ رابطة.

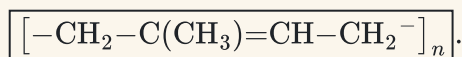
• 2.5 $M(C) = 116 \text{ g mol}^{-1}$. يحتوي **Z** على مجموعة ألدهيد واحدة ومجموعة ميثيل كيتون واحدة.

• 2.6

المركب	الاسم	SMILES
C	حمض 4-أوكسوبنتانويك، أو حمض الليفولينيك	$CC(=O)CCC(=O)O$
D	حمض البوتانديويك، أو حمض السكسينيك	$O=C(O)CCC(=O)O$
E	أنهيدريد السكسينيك	$O=C1CCC(=O)O1$
F	بوتانديوات ثنائي الإيثيل، أو سكسينات ثنائي الإيثيل	$CCOC(=O)CCC(=O)OCC$

المركب	الاسم	SMILES
Z	4-أوكسوبنتانال	CC(=O)CCC=O

• 2.7 X هو 1,4-بولي إيزوبرين، ووحدة تكراره هي



فيما يلي مقطعان من الشكليين المنتظمين فراغياً، يحتوي كل منهما على ثلاث وحدات تكرار:

سيس-1,4-بولي إيزوبرين: $*C/C(C)=C\backslash CC/C(C)=C\backslash CC/C(C)=C\backslash C*$

ترانس-1,4-بولي إيزوبرين: $*C/C(C)=C/CC/C(C)=C/CC/C(C)=C/C*$

يرمز * هنا إلى استمرار سلسلة البوليمر. وتقع مستبدلات السلسلة الرئيسية على الجانب نفسه من كل رابطة مزدوجة في الشكل سيس، وعلى جانبيين متقابلين في الشكل ترانس.

الحل

تُستخدم في الحسابات الكتل الذرية التقريبية المعتادة 12, 1, 16, 80, 127 للكربون والهيدروجين والأكسجين والبروم واليود، على الترتيب.

2.1 — الصيغة الجزيئية والكتلة المولية لـ Y

عند تساوي درجة الحرارة والضغط، تتناسب كثافات الغازات طردياً مع كتلتها المولية. والمرجع هو الهيدروجين الجزيئي، H_2 ، $[\text{H}][\text{H}]$ ، ومن ثم

$$M(\text{Y}) = 34M(\text{H}_2) = 34(2) = 68 \text{ g mol}^{-1}.$$

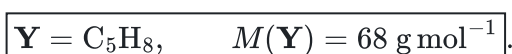
يعطي التحليل العنصري

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) = \frac{88.25}{12} : \frac{11.72}{1} = 7.354 : 11.72 \simeq 5 : 8.$$

إذن الصيغة الأولية هي C_5H_8 ، وكتلة صيغتها هي

$$5(12) + 8(1) = 68.$$

ولذلك فهي أيضاً الصيغة الجزيئية:



مجموع النسب المئوية المذكورة هو 99.97%: ولا يؤثر هذا الاختلاف الطفيف في الصيغة.

2.2 — تعيين هوية Y وA وB

درجة عدم الإشباع في Y هي

$$\text{DBE} = \frac{2(5) + 2 - 8}{2} = 2.$$

ليكن x عدد مولات البروم المضافة لكل مول من Y. يعطي الكسر الكتلي للبروم في ناتج الإضافة

$$\frac{160x}{68 + 160x} = 0.825,$$

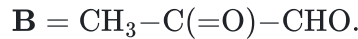
ومن ثم $x \simeq 2$. وبالاقتراح مع سلوكه في تفاعل ديلز-ألدر والتحلل بالأوزون، يبين ذلك أن Y دين.

ينتج التحلل بالأوزون جزيئين من A وجزيئاً واحداً من B، تحتوي مجتمعةً على خمس ذرات كربون. ولأن المركب الكربونيلي الذي يعطي نتيجة موجبة لاختبار اليودوفورم يحتاج إلى ذرتي كربون على الأقل، فلا بد أن يحتوي A على ذرة كربون واحدة وB على ثلاث ذرات كربون.

إذن الناتج الكربونيلي ذو ذرة الكربون الواحدة هو الميثانال، $\text{C}=\text{O}$:



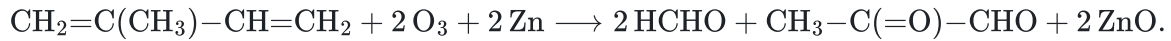
يؤدي شطر رابطتين مزدوجتين إلى تكوّن أربع ذرات أكسجين كربونيلية إجمالاً. وبعد احتساب جزيئي الميثانال، تكون صيغة الناتج المتبقي $C_3H_4O_2$. ويكشف تفاعله الموجب مع اليودوفورم عن وجود مجموعة ميثيل كيتون. وبناءً على ذلك، فإن **B** هو **2-أوكسوبروبانال**، $CC(=O)C=O$:



تؤدي إعادة وصل كل ذرة من ذرتي الكربون الكربونيليتين فيه بمجموعة ميثيلين طرفية إلى إعادة بناء **الإيزوبرين**، $C=C(C)C=C$:



تكون المعادلة الإجمالية الموزونة للتحلل بالأوزون، باختيار الزنك عاملاً مختزلاً لطيفاً، كما يلي:



وهذا يعطي بالضبط النسبة المرصودة **A : B = 2 : 1**.

2.3 — برمئة Y

يُضاف فائض البروم، $BrBr$ ، إلى كلتا الرابطتين المزدوجتين:



الناتج هو **1,2,3,4-رباعي برومو-2-ميثيل بوتان**، $BrCC(Br)(C)C(Br)CBr$ ، وصيغته $C_5H_8Br_4$. وتبلغ نسبة البروم فيه

$$w(Br) = \frac{4(80)}{68 + 4(80)} \times 100\% = 82.47\% \simeq 82.5\%.$$

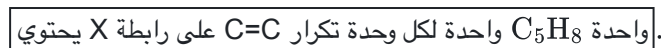
إذن يتوافق الناتج المذكور مع الإضافة الكاملة لمكافئين من البروم.

2.4 — صيغة Z وعدم الإشباع في X

يتوافق تركيب **X** مع وحدات تكرار صيغتها C_5H_8 ، وكتلة كلٍّ منها المولية 68 g mol^{-1} . ومن ثم تحتوي 13.6 g على

$$n(\text{وحدات التكرار}) = \frac{13.6 \text{ g}}{68 \text{ g mol}^{-1}} = 0.200 \text{ mol}.$$

تمتص هذه الكمية 0.2 mol من الهيدروجين. وبما أن كل رابطة مزدوجة بين ذرتي كربون تستهلك جزيئاً واحداً من الهيدروجين، فإن



بالنسبة إلى **Z**، تبلغ النسبة المئوية للأكسجين

$$100.0 - 60.0 - 8.0 = 32.0\%.$$

ونسبته الذرية هي

$$\frac{60.0}{12} : \frac{8.0}{1} : \frac{32.0}{16} = 5 : 8 : 2,$$

فتكون صيغته الأولية $C_5H_8O_2$.

ينتج عن شطر الروابط المزدوجة المتتالية في السلسلة الرئيسية شظايا ذات نهايتين كربونيليتين. وتوجد رابطة مزدوجة واحدة من هذا النوع في كل مقطع تكرار ذي خمس ذرات كربون، ولذلك تحتوي الشظية على وحدة واحدة من الصيغة الأولية:



تُهمل المجموعات الطرفية في هذه الحسابات الخاصة بالبوليمر. وعدم الإشباع المقاس هو مقدار لكل وحدة تكرار؛ أما درجة عدم الإشباع الكلية للسلسلة بأكملها فتتطلب معرفة طول السلسلة وبُنى مجموعاتها الطرفية.

2.5 — الكتلة المولية لـ C والمجموعات الوظيفية في Z

يعطي التحلل الاختزالي بالأوزون مجموعات كربونيل. ويبين تفاعل فهلنغ الموجب أن وحدة على الأقل من مجموعتي الكربونيل في **Z** هي مجموعة ألدهيد.

ليكن q عدد مجموعات الألهيد التي تتأكسد إلى مجموعات كربوكسيل. تضيف كل عملية أكسدة ذرة أكسجين واحدة دون تغيير عدد ذرات الكربون أو الهيدروجين، ولذلك

$$M(\text{C}) = 100 + 16q.$$

تعطي المعايير الكتلة المكافئة للحمض:

$$\frac{M(\text{C})}{q} = \frac{0.116 \text{ g}}{0.001 \text{ mol}} = 116 \text{ g mol}^{-1}$$

لكل مول من مجموعات الكربوكسيل التي جرت معادلتها. لذلك،

$$100 + 16q = 116q, \quad q = 1.$$

ومن ثم يحتوي **Z** على مجموعة ألهيد واحدة ومجموعة كيتون واحدة، وتكون

$$M(\text{C}) = 116 \text{ g mol}^{-1}, \quad \text{C} = \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3.$$

تبلغ الكتلة المولية لليودوفورم، أو ثلاثي يودوميثان، $\text{IC}(\text{I})\text{I}$ ،

$$M(\text{CHI}_3) = 12 + 1 + 3(127) = 394 \text{ g mol}^{-1}.$$

الكميات التجريبية هي

$$n(\text{C}) = \frac{2.90}{116} = 0.0250 \text{ mol},$$

$$n(\text{CHI}_3) = \frac{9.85}{394} = 0.0250 \text{ mol}.$$

إذن ينتج كل جزيء من **C** جزيئاً واحداً من اليودوفورم، مما يثبت وجود مجموعة ميثيل كيتون واحدة. وتحافظ الأكسدة اللطيفة على مجموعة الكيتون هذه، ولذلك يحتوي **Z** على

$$\boxed{\text{واحدة } \text{C}(=\text{O})\text{CH}_3 - \text{واحدة ومجموعة } -\text{CHO} - \text{مجموعة}}.$$

2.6 — بُنى **C** و **D** و **E** و **F** و **Z**

يحوّل تفاعل الهالوفورم مجموعة ميثيل الكيتون في **C** إلى مجموعة كربوكسيل، مع إزالة ذرة كربون الميثيل على هيئة يودوفورم. ولذلك يكون **D**، بعد التحميص، حمضاً ثنائي الكربوكسيل ذا أربع ذرات كربون.

يتوافق تكوّن إستر ثنائي الإيثيل **F**، $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ ، مع

$$\text{D} = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4,$$

لأن استبدال ذرتي الهيدروجين الحمضيتين بمجموعتي إيثيل يضيف C_4H_8 إجمالاً.

يحدّد فقدان الماء عند التسخين هوية **D** بأنه **حمض السكسينيك**، $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CCC}(=\text{O})\text{O}$:

$$\text{D} = \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}.$$

تكوّن مجموعتا الكربوكسيل فيه أنهيدريدًا حلقياً مستقرًا خماسي الأعضاء. أما الحمض ثنائي الكربوكسيل البديل ذو أربع ذرات كربون، **حمض ميثيل مالونيك**، $\text{CC}(\text{C}(=\text{O})\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$ ، فيتميّز بخضوعه لنزع الكربوكسيل عند التسخين بدلاً من ذلك.

بالاستدلال عكسيًا انطلاقاً من حمض السكسينيك، نحصل على:

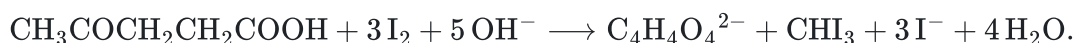
$$\boxed{\text{C} = \text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}}$$

و

$$\boxed{\text{Z} = \text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}}.$$

إذن **C** هو **حمض الليفولينيك**، $\text{CC}(=\text{O})\text{CCC}(=\text{O})\text{O}$ ، و **Z** هو **4-أوكسوبنتانال**، $\text{CC}(=\text{O})\text{CCC}=\text{O}$.

المعادلة الموزونة لتفاعل الهالوفورم في المحلول القلوي هي



الناتج $C_4H_4O_4^{2-}$ هو أيون السكسينات، $O=C([O-])CCC(=O)[O-]$. ويعطي التحيض **D**:

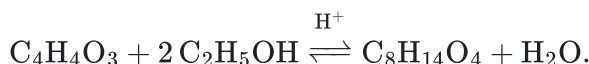
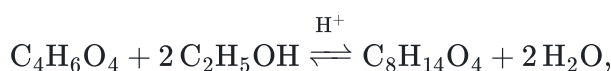


يعطي التسخين أنهيدريد السكسينيك **E**، $O=C1CCC(=O)O1$:

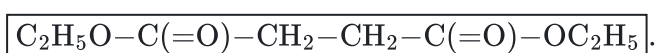


لرسم **E**، ارسم حلقة خماسية الأعضاء تحتوي، بالتتابع، على ذرة أكسجين واحدة، وذرة كربون كربونيلية، وذرتي كربون ميثيلينيتين، وذرة كربون كربونيلية ثانية، ثم أغلق الحلقة بالعودة إلى ذرة أكسجين الحلقة.

يعطي كلٌّ من **D** و **E** سكسينات ثنائي الإيثيل $CCOC(=O)CCC(=O)OCC$ **F**، مع فائض من الإيثانول المحمّض، CCO :



بنية **F** هي

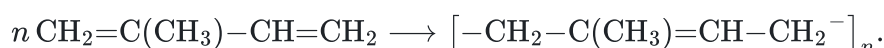


2.7 — بنيتان منتظمتان فراغياً لـ **X**

يبين ناتج التحلل بالأوزون



أن الروابط المزدوجة المتتالية في **X** تفصل بينها مجموعتا ميثيلين. وتحمل إحدى ذرتي كربون الألكين هيدروجيناً، وتحمل الأخرى مجموعة ميثيل. ولذلك فإن إعادة وصل النهايات الكربونيلية المتتالية تعطي **1,4-بولي إيزوبرين**:



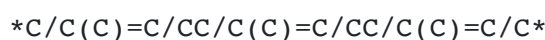
شكله المنتظم فراغياً هما:

• **سيس-1,4-بولي إيزوبرين**، البوليمر الرئيسي في المطاط الطبيعي:



عند كل رابطة مزدوجة، ارسم مستبدلي الميثيلين التابعين للسلسلة الرئيسية على الجانب نفسه. ولهذه الروابط المزدوجة التشكيل **Z** في سلسلة البوليمر المستمرة.

• **ترانس-1,4-بولي إيزوبرين**، البوليمر الرئيسي في الغوتا-بركا:



عند كل رابطة مزدوجة، ارسم مستبدلي الميثيلين التابعين للسلسلة الرئيسية على جانبيين متقابلين. ولهذه الروابط المزدوجة التشكيل **E**.

يحتوي كل تمثيل SMILES على ثلاث وحدات تكرار كاملة، في كلٍّ منها خمس ذرات كربون. وتشير النجوم إلى استمرار السلسلة؛ وتحدّد تمثيلات SMILES تشكيل الروابط المزدوجة، دون أن تفرض هيئة ثلاثية الأبعاد معيّنة للسلسلة.

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

المسألة 3: قطبا الفضة/كلوريد الفضة والكالوميل

تُغمر الأقطاب من النوع الثاني، المصنوعة من فلز مغطى بملح شحيح الذوبان لذلك الفلز، في محلول ملح ذائب يحتوي على أنيون الملح شحيح الذوبان. ويُعدّ قطب الفضة/كلوريد الفضة ($Ag, AgCl/Cl^-$) وقطب الكالوميل ($Hg, Hg_2Cl_2/Cl^-$) مثالين على هذه الأقطاب. تبلغ القوة الدافعة الكهربائية القياسية لخلية مكوّنة من هذين القطبين ($Ag, AgCl/Cl^- || Hg_2Cl_2/Hg$) (+) القيمة $E^0 = 0.0455 V$ عند $T = 298 K$. والمعامل الحراري لهذه الخلية هو $dE^0/dT = 3.38 \times 10^{-4} V K^{-1}$.

3.1 اكتب معادلات التفاعلات التي تحدث عند كل من قطبي الخلية، ومعادلة التفاعل الكلي للخلية.

3.2 احسب التغير في طاقة غيبس الحرة (ΔG^0) للعملية التي تحدث في الخلية عند 298 K. ما دلالة إشارته؟

3.3 احسب التغير في الإنتالبي للعملية التي تحدث عند 298 K.

$$\Delta S = n F \Delta E / \Delta T.$$

3.4 إذا علمت أن الجهد القياسي لقطب Ag/Ag^+ هو $E^0 = 0.799 \text{ V}$ ، وأن حاصل الإذابة لـ AgCl هو $K_{sp} = 1.73 \times 10^{-10}$ ، فاحسب قيمة جهد القطب القياسي لقطب الفضة/كلوريد الفضة. اشتق تعبيراً يبين العلاقة بين $E^0(\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^-)$ و $E^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+)$.

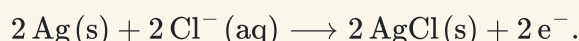
3.5 احسب حاصل الإذابة لـ Hg_2Cl_2 ، علماً بأن الجهد القياسي لقطب الكالوميل هو $E^0 = 0.798 \text{ V}$.

$$F = 96487 \text{ C mol}^{-1}, \quad R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad T = 298 \text{ K}$$

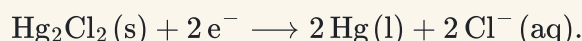
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

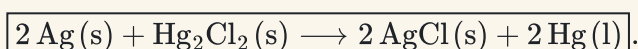
• **3.1** القطب السالب، الأكسدة:



القطب الموجب، الاختزال:



التفاعل الكلي:



• **3.2** $\Delta G^0 = -8.78 \text{ kJ mol}^{-1}$. التفاعل في الاتجاه الأمامي تلقائي من الناحية الديناميكية الحرارية في الظروف القياسية عند 298 K.

• **3.3** $\Delta H^0 = +10.7 \text{ kJ mol}^{-1}$. التفاعل ماص للحرارة.

• **3.4**

$$E_{\text{AgCl}}^0 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln K_{sp}(\text{AgCl}) = 0.222 \text{ V}.$$

• **3.5** الجهد المطبوع غير متسق مع المعطيات السابقة. إذا كانت القيمة 0.798 V تشير إلى $E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^0$ ، فإن النتيجة هي

$$K_{sp}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 1.12 \times 10^{-18}.$$

الحل

تُستخدم فيما يلي جهود الاختزال لجميع الأقطاب. وتُحسب التغيرات الديناميكية الحرارية لكل مول من التفاعل الكلي المكتوب في 3.1. ويُعبّر عن حواصل الإذابة باستخدام فعاليات عديمة الأبعاد.

الأنواع الكيميائية وتمثيلاتها بصيغة SMILES هي:

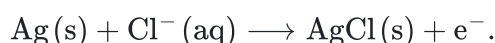
النوع الكيميائي	SMILES
الفضة، Ag	[Ag]

النوع الكيميائي	SMILES
الزئبق، Hg	[Hg]
أيون الكلوريد، Cl^-	[-Cl]
أيون الفضة(I)، Ag^+	[+Ag]
أيون الزئبق(I) الثنائي، Hg_2^{2+}	[+Hg][+Hg]
كلوريد الفضة(I)، AgCl	[-Cl].[+Ag]
كلوريد الزئبق(I) (الكالوميل)، Hg_2Cl_2	Cl[Hg][Hg]Cl

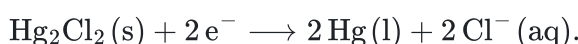
تمثل صيغ SMILES هذه ذرات أو أيونات أو كيفية اتصال الذرات في وحدة الصيغة، ولا تمثل البنى الفلزية أو البلورية للمادة في حالتها الكتلية. ولا يشفر تمثيل الكالوميل الشكل الهندسي الخطي لوحده $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Cl}$.

3.1 تفاعلات القطبين والتفاعل الكلي

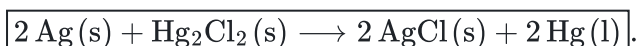
القطب السالب في هذه الخلية الغلفانية هو المصعد، حيث تحدث الأكسدة. تنتقل الفضة من حالة الأكسدة 0 إلى +1، مكونة كلوريد الفضة(I) غير الذائب:



عند القطب الموجب، المهبط، يُختزل الزئبق(I) الموجود في الكالوميل إلى زئبق عنصري. تحتوي كل وحدة صيغة على ذرتي زئبق، تحتاج كل منهما إلى إلكترون واحد:



بضرب نصف تفاعل الفضة في اثنين ثم جمع نصفي التفاعل، تُحذف الإلكترونات وأيونات الكلوريد من الطرفين:



إذن عدد الإلكترونات المنتقلة في هذا التفاعل هو $n = 2$.

3.2 التغير في طاقة غيبس الحرة

خلية كهروكيميائية عكوسة،

$$\Delta G^\circ = -nFE_{\text{cell}}^\circ.$$

وعليه،

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= -2(96487 \text{ C mol}^{-1})(0.0455 \text{ V}) \\ &= -8780.317 \text{ J mol}^{-1} \\ &= \boxed{-8.78 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

تعني الإشارة السالبة أن التفاعل كما كُتب يجري تلقائيًا بالمعنى الديناميكي الحراري في الظروف القياسية عند 298 K، ويمكنه أن يبذل شغلًا كهربائيًا.

3.3 التغير في الإنثالبي

باستخدام المعامل الحراري المعطى،

$$\Delta S^\circ = nF \frac{dE_{\text{cell}}^\circ}{dT}.$$

ومن ثم،

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= 2(96487)(3.38 \times 10^{-4}) \\ &= 65.2252 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.\end{aligned}$$

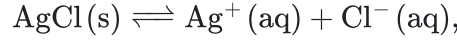
بما أن $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ ،

$$\begin{aligned}
\Delta H^\circ &= \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ \\
&= -8780.317 + (298)(65.2252) \\
&= 10656.8 \text{ J mol}^{-1} \\
&= \boxed{+10.7 \text{ kJ mol}^{-1}}.
\end{aligned}$$

التفاعل ماصٌ للحرارة. ويجعل التغير الموجب في الإنتروبيا قيمة $T\Delta S^\circ$ كبيرة بما يكفي لتكون ΔG° سالبة.

3.4 جهد قطب الفضة/كلوريد الفضة القياسي

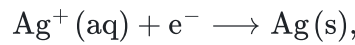
اتزان الذوبان هو



حيث

$$K_{sp}(\text{AgCl}) = a_{\text{Ag}^+}a_{\text{Cl}^-}.$$

لتفاعل الاختزال



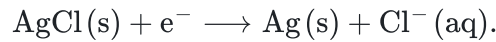
تكون معادلة نرنست

$$E = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}.$$

بالتعويض بـ $a_{\text{Ag}^+} = K_{sp}/a_{\text{Cl}^-}$ نحصل على

$$E = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln K_{sp} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

تفاعل الاختزال لقطب الفضة/كلوريد الفضة هو



يُحصل على جهده القياسي عند $a_{\text{Cl}^-} = 1$. ومن ثم، باستخدام ترميز السؤال،

$$E^0(\text{Ag, AgCl/Cl}^-) = E^0(\text{Ag/Ag}^+) + \frac{RT}{F} \ln K_{sp}(\text{AgCl}).$$

عددياً،

$$\begin{aligned}
E^\circ_{\text{AgCl}} &= 0.799 + \frac{(8.314)(298)}{96487} \ln(1.73 \times 10^{-10}) \\
&= 0.2218218 \text{ V} \\
&= \boxed{0.222 \text{ V}}.
\end{aligned}$$

3.5 حاصل إذابة الكالوميل

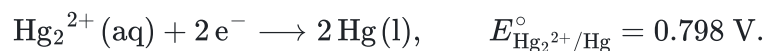
أولاً، تحدّد القوة الدافعة الكهربائية المعطاة للخلية جهد قطب الكالوميل:

$$E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{calomel}} - E^\circ_{\text{AgCl}}.$$

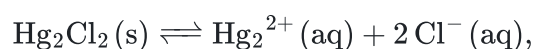
وعليه،

$$E^\circ_{\text{calomel}} = 0.0455 + 0.2218218 = 0.2673218 \text{ V}.$$

يتعارض ذلك مع القيمة 0.798 V التي وُصفت صراحةً بأنها جهد الكالوميل في الجزء 3.5. ويمكن إجراء حساب متسق إذا كانت تلك القيمة تشير بدلاً من ذلك إلى



وفق هذا التفسير، يذوب الكالوميل بحسب



ومن ثم

$$K_{sp}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = a_{\text{Hg}_2^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2.$$

بجمع تفاعل الزئبق هذا مع تفاعل اختزال الزئبق (I)، نحصل على تفاعل قطب الكالوميل. ولذلك تحقق طاقات غيبس القياسية المقابلة العلاقة

$$-2FE_{\text{calomel}}^\circ = -RT \ln K_{sp} - 2FE_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^\circ.$$

بإعادة الترتيب،

$$K_{sp} = \exp \left[\frac{2F}{RT} (E_{\text{calomel}}^\circ - E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^\circ) \right].$$

باستخدام قيمة الجهد الوسيطة دون تقريب،

$$\begin{aligned} K_{sp} &= \exp \left[\frac{2(96487)}{(8.314)(298)} (0.2673218 - 0.798) \right] \\ &= \boxed{1.12 \times 10^{-18}}. \end{aligned}$$

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

المسألة 4: مستويات طاقة ذرة الهيدروجين وسلسلة ليمان والتأثير الكهروضوئي

تُعطى طاقة الحالات المستقرة لذرة الهيدروجين بالعلاقة: $E_n = -2.18 \times 10^{-18} / n^2$ [J]

حيث يشير n إلى عدد الكم الرئيسي.

4.1 احسب فرق الطاقة بين $n = 2$ (الحالة المثارة الأولى) و $n = 1$ (الحالة الأرضية)، وبين $n = 7$ و $n = 1$.

4.2 في أي نطاق طيفي تقع سلسلة ليمان؟

4.3 هل يستطيع فوتون واحد، منبعث في الخط الأول و/أو السادس من سلسلة ليمان، أن يؤيّن:

(a) ذرة هيدروجين أخرى في حالتها الأرضية؟

(b) ذرة نحاس في بلورة Cu؟

دالة الشغل للإلكترون في Cu هي $\Phi_{\text{Cu}} = 7.44 \times 10^{-19}$ J

4.4 احسب طول موجة دي برولي للإلكترونات المنبعثة من بلورة نحاس عند تعريضها لفوتونات الخط الأول والخط السادس من سلسلة ليمان.

$$h = 6.6256 \times 10^{-34} \text{ J s}; \quad m_e = 9.1091 \times 10^{-31} \text{ kg}; \quad c = 2.99792 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

$$\bullet \text{ 4.1 } E_7 - E_1 = \boxed{2.14 \times 10^{-18} \text{ J}}; E_2 - E_1 = \boxed{1.64 \times 10^{-18} \text{ J}}$$

4.2 نطاق الأشعة فوق البنفسجية، وتحديداً الأشعة فوق البنفسجية الفراغية: من 91.1 إلى 121 nm تقريباً، حيث يمثل 91.1 nm حد السلسلة.

4.3 (a) لا يستطيع أي من الفوتونين تأيين ذرة هيدروجين في حالتها الأرضية.

4.3 (b) يستطيع كلا الفوتونين تحرير إلكترون من بلورة النحاس.

• 4.4 الخط الأول: $\lambda_e = 5.20 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.520 \text{ nm}$. الخط السادس:

$\lambda_e = 4.16 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.416 \text{ nm}$. تقابل هذه القيم الإلكترونات الضوئية ذات الطاقة القصوى.

الحل

4.1 — فروق الطاقة

بالنسبة إلى مستوى مثار n ، فإن طاقته بالنسبة إلى الحالة الأرضية هي

$$\Delta E_{n,1} = E_n - E_1 = 2.18 \times 10^{-18} \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) \text{ J}.$$

إذن،

$$\Delta E_{2,1} = 2.18 \times 10^{-18} \left(1 - \frac{1}{4} \right) = 1.635 \times 10^{-18} \text{ J} \approx \boxed{1.64 \times 10^{-18} \text{ J}},$$

و

$$\Delta E_{7,1} = 2.18 \times 10^{-18} \left(1 - \frac{1}{49} \right) = 2.135510 \dots \times 10^{-18} \text{ J} \approx \boxed{2.14 \times 10^{-18} \text{ J}}.$$

تساوي فروق الطاقة الموجبة هذه طاقات الفوتونات المنبعثة في الانتقالات إلى المستويات الأدنى. وتكون تغيّرات طاقة الذرة أثناء الانبعاث ذات إشارة معاكسة.

4.2 — النطاق الطيفي لسلسلة ليمان

تتكوّن سلسلة ليمان من الانتقالات من $n = 2, 3, \dots$ إلى $n = 1$. ولذلك فإن خطها الأول هو $1 \rightarrow 2$ ، وخطها السادس هو $1 \rightarrow 7$.

باستخدام $E_\gamma = hc/\lambda_\gamma$ ، يكون أطول طول موجي هو طول موجة الخط الأول:

$$\lambda_{\gamma,1} = \frac{(6.6256 \times 10^{-34})(2.99792 \times 10^8)}{1.635 \times 10^{-18}} = 1.21486 \dots \times 10^{-7} \text{ m} \approx 121 \text{ nm}.$$

عندما $n \rightarrow \infty$ ، تقترب طاقة الفوتون من $2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$ ، مما يعطي الحد عند الأطوال الموجية القصيرة:

$$\lambda_{\text{limit}} = \frac{hc}{2.18 \times 10^{-18}} = 9.11148 \dots \times 10^{-8} \text{ m} \approx 91.1 \text{ nm}.$$

إذن، تقع السلسلة بأكملها في نطاق الأشعة فوق البنفسجية، وتحديداً في منطقة الأشعة فوق البنفسجية الفراغية.

4.3 — هل تستطيع الفوتونات إحداث التأين؟

(a) الهيدروجين في الحالة الأرضية

يتطلب التأين رفع الإلكترون من $E_1 = -2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$ إلى متصل الحالات عند طاقة تساوي صفراً. ولذلك فإن الطاقة اللازمة هي

$$E_{\text{ion}} = 0 - E_1 = 2.18 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

طاقة كل من الفوتونين أقل من ذلك:

$$E_{\gamma,1} = 1.635 \times 10^{-18} \text{ J} < E_{\text{ion}},$$

$$E_{\gamma,6} = 2.135510 \dots \times 10^{-18} \text{ J} < E_{\text{ion}}.$$

وعليه، لا يستطيع أي من الفوتونين تأيين ذرة هيدروجين في حالتها الأرضية. ويمكن لكل منهما إثارتها إلى المستوى المقيّد الموافق.

(b) بلورة النحاس

بالنسبة إلى انبعاث الإلكترونات من بلورة النحاس، فإن العتبة ذات الصلة هي دالة الشغل:

$$\Phi_{\text{Cu}} = 7.44 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

بما أن

$$E_{\gamma,1} > \Phi_{\text{Cu}} \quad \text{و} \quad E_{\gamma,6} > \Phi_{\text{Cu}},$$

فإن كلا الفوتونين يستطيع تحرير إلكترون بالتأثير الكهروضوئي. وتصف دالة الشغل المعطاة انتزاع إلكترون من المادة الصلبة.

4.4 — أطوال موجات دي برولي للإلكترونات المنبعثة

تعطي معادلة التأثير الكهروضوئي الطاقة الحركية القصوى:

$$K_{\text{max}} = E_{\gamma} - \Phi_{\text{Cu}}.$$

بالنسبة إلى إلكترون غير نسبي،

$$K = \frac{p^2}{2m_e}, \quad \lambda_e = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e K}}.$$

عند التشعيع بخط ليमान الأول،

$$K_{\text{max},1} = 1.635 \times 10^{-18} - 7.44 \times 10^{-19} = 8.91 \times 10^{-19} \text{ J},$$

ومن ثم

$$\lambda_{e,1} = \frac{6.6256 \times 10^{-34}}{\sqrt{2(9.1091 \times 10^{-31})(8.91 \times 10^{-19})}} = \boxed{5.20 \times 10^{-10} \text{ m}}.$$

عند التشعيع بخط ليमान السادس، مع الاحتفاظ بالقيم الوسيطة دون تقريب،

$$K_{\text{max},6} = 2.135510 \dots \times 10^{-18} - 7.44 \times 10^{-19} = 1.391510 \dots \times 10^{-18} \text{ J},$$

و

$$\lambda_{e,6} = \frac{6.6256 \times 10^{-34}}{\sqrt{2(9.1091 \times 10^{-31})(1.391510 \dots \times 10^{-18})}} = \boxed{4.16 \times 10^{-10} \text{ m}}.$$

هذه هي أطوال موجات دي برولي الدنيا، وهي تقابل الطاقات الحركية القصوى. أما الإلكترونات الضوئية المنبعثة بطاقة حركية أقل، فتكون أطوال موجاتها أكبر.

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

المسألة 5: المشتقات الهالوجينية للهيدروكربونات

بعد تمرير 0.25 mol من الهيدروكربون **A** فوق حجر الخفاف المسخن (K 950) في أنبوب حديدي، حصل على المركب **B** بمرود قدره 80 % (أي 15.4 g)، وعلى 2.4 dm³ من الهيدروجين، (K، 102 kPa 295).

المركب **B** والهيدروجين هما الناتجان الوحيدان. ينتج من مزيج من المشتقات الهالوجينية **C, D, E, F** و **G** بتفاعله مع هالوجين في وجود حمض لويس. يحتوي كل مركب من المركبات **C** إلى **G** على ذرة هالوجين واحدة أكثر من المركب الذي يسبقه. وفي حالة المركبات **C** إلى **F**، لا يتكوّن سوى متماكب واحد من المتماكبات الممكنة. أما في المركب **G**، فلا توجد مثل هذه الأفضلية، وتوجد متماكباته الثلاثة **G**₁، **G**₂ و **G**₃ في المزيج. تتحول المركبات **C** إلى **F** بسهولة إلى مزيج راسيمي، ولذلك لا يظهر تصاوغ ضوئي. غير أن التحول إلى مزيج راسيمي صعب في حالة **G**₁، **G**₂، ولا سيما في حالة **G**₃. لم تُرصد في طيف كتلة **E** سوى ثلاث قمم نظيرية. وشدّاتها النسبية هي 1: 0.3: 1.

معلومات:

- $k_{\text{ortho}} > k_{\text{para}}$ في المركب **B**.
- تأثير ذرة الهالوجين الأولى في الحلقة: $k_{\text{para}} > k_{\text{ortho}}$.
- يمتلك المركبان **D** و **F** مركز تناظر في أحد تشكّلاتهما.

- إسهام نظائر الكربون والهيدروجين في طيف كتلة **E** مهمل.
- الوفرة الطبيعية لنظائر الهالوجينات:

$$^{19}\text{F} = 100 \%$$

$$^{35}\text{Cl} = 75.53 \%, ^{37}\text{Cl} = 24.47 \%$$

$$^{79}\text{Br} = 50.54 \%, ^{81}\text{Br} = 49.46 \%$$

$$^{127}\text{I} = 100 \%$$

5.1 أعطِ بُنى $\text{G}_2, \text{G}_1, \text{F}, \text{E}, \text{D}, \text{C}, \text{B}, \text{A}$ و G_3 .

5.2 فسّر اختيارك للهالوجين.

5.3 ارسم الصيغ الفراغية للمتماكبات الدورانية للمركب **D** وسمّها عند $\Phi = 0, \pi/2, \pi, 3\pi/2$ ، حيث ترمز Φ إلى الزاوية ثنائية السطح أو زاوية الالتواء بالراديان، وتصف $\vartheta = 0$ الهيئة ذات الطاقة القصوى.

5.4 ارسم منحنيات تغيير الطاقة بدلالة زاوية الدوران حول الرابطة C—C للمركبين **C** و **D**.

5.5 رتّب $\text{G}_3, \text{G}_2, \text{G}_1$ وفق تزايد صعوبة تحولها إلى مزيج راسيمي. فسّر إجابتك.

5.6 ارسم الصيغ الفراغية للمتماكبين المرآتيين للمركب G_3 .

5.7 اقترح تفاعلاً كيميائياً أو طريقة بيولوجية يمكن بها تدمير مركبات من هذا النوع.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- **5.1** ترد البُنى أدناه. رَقِّم حلقتي ثنائي الفينيل انطلاقاً من الذرتين اللتين تكوّنان الرابطة الواصلة بينهما، 1 و 1'. عرّف $\text{G}_1, \text{G}_2, \text{G}_3$ بإضافة ذرة الكلور الخامسة إلى **F** في المواضع 3, 4, 6، على الترتيب.

المركب	الاسم	SMILES
A	البنزين	<chem>c1ccccc1</chem>
B	ثنائي الفينيل	<chem>c1(-c2ccccc2)ccccc1</chem>
C	2-كلوروثنائي الفينيل	<chem>c1(-c2ccccc2)c(Cl)cccc1</chem>
D	2,2'-ثنائي كلوروثنائي الفينيل	<chem>c1(-c2c(Cl)cccc2)c(Cl)cccc1</chem>
E	2,2',5,5'-ثلاثي كلوروثنائي الفينيل	<chem>c1(-c2c(Cl)cccc2)c(Cl)ccc(Cl)c1</chem>
F	2,2',5,5'-رباعي كلوروثنائي الفينيل	<chem>c1(-c2c(Cl)ccc(Cl)c2)c(Cl)ccc(Cl)c1</chem>
G_1	2,2',5,5',3-خماسي كلوروثنائي الفينيل	<chem>c1(-c2c(Cl)ccc(Cl)c2)c(Cl)c(Cl)cc(Cl)c1</chem>
G_2	2,2',5,5',4-خماسي كلوروثنائي الفينيل	<chem>c1(-c2c(Cl)ccc(Cl)c2)c(Cl)cc(Cl)c(Cl)c1</chem>
G_3	2,2',5,5',6-خماسي كلوروثنائي الفينيل، أو بالاسم المكافئ 2,2',3,5,6-خماسي كلوروثنائي الفينيل	<chem>c1(-c2c(Cl)ccc(Cl)c2)c(Cl)ccc(Cl)c1Cl</chem>

- **5.2** الهالوجين هو الكلور. تعطي ثلاث ذرات كلور نسبة شدّات القمم النظرية

$$0.0340 : 0.315 : 0.972 : 1$$

تتفق القمم الثلاث الأولى مع النسبة المذكورة 0.3 : 1 : 1؛ ويُتوقع وجود قمة رابعة ضعيفة.

• **5.3** بالنسبة إلى **D**: عند 0، تكون الحلقتان في مستوى واحد وذرتا الكلور في موضعي أورثو على الجانب نفسه، وتكون الطاقة هي الأعلى؛ وعند $\pi/2$ ، نحصل على أحد المتماكين المرآتين المتتويين؛ وعند π ، تكون الحلقتان في مستوى واحد وذرتا الكلور على جانبيين متقابلين، مع وجود مركز انقلاب؛ وعند $3\pi/2$ ، نحصل على المتماكب المتتوي الذي يمثل الصورة المرآتية للمتماكب الآخر.

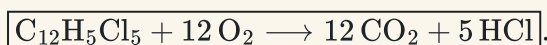
• **5.4** يمتلك **C** حواجز طاقة متكافئة للتشكلات المستوية عند $0, \pi, 2\pi$. ويمتلك **D** حواجز أعلى عند $0, 2\pi$ وحاجزاً أدنى للتشكل المستوي عند π . ولدى كليهما مناطق فاصلة ذات طاقة أقل تكون فيها الحلقتان غير واقعتين في مستوى واحد.

• **5.5** وفق التسميات المعروفة أعلاه، يكون ترتيب تزايد صعوبة التحول إلى مزيج راسيمي

$$G_2 < G_1 < G_3.$$

• **5.6** يمتلك G_3 متماكين مرآتين محوريين. عند تثبيت الحلقة الأمامية، يعطي توجُّهاً الحلقة الخلفية العموديان عند $\pi/2 +$ و $-\pi/2$ زوجاً محدداً من الصور المرآتية، موصوفاً أدناه. وتمثيل SMILES العادي لاتصال الذرات فيهما هو نفسه المدرج للمركب G_3 .

• **5.7** يؤدي الحرق الكامل المضبوط إلى تدمير هذه المركبات. وبالنسبة إلى خماسي كلوروثنائي الفينيل:



الحل

5.1 — تعيين الهيدروكربونات وأنماط الاستبدال

كمية الهيدروجين، أي غاز الهيدروجين $[H][H]$ ، هي

$$n(H_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{(102 \text{ kPa})(2.4 \text{ dm}^3)}{(8.314 \text{ kPa dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(295 \text{ K})} = 0.0998 \text{ mol} \approx 0.10 \text{ mol}.$$

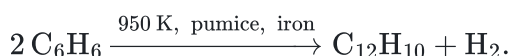
عند مردود قدره 80 %، تكون كمية **A** التي تحولت إلى النواتج المذكورة

$$n_{\text{converted}}(\mathbf{A}) = 0.80(0.25 \text{ mol}) = 0.20 \text{ mol}.$$

تبلغ كتلة الهيدروجين نحو 0.20 g. وبما أن **B** والهيدروجين هما الناتجان الوحيدان، فإن موازنة الكتلة تعطي

$$M(\mathbf{A}) = \frac{15.4 \text{ g} + 0.20 \text{ g}}{0.20 \text{ mol}} \approx 78 \text{ g mol}^{-1}.$$

يتفق ذلك مع البنزين، C_6H_6 . ويحدّد الاستبدال العطري والدوران حول رابطة تصل بين حلقتين هوية **B** على أنه ثنائي الفينيل، المتكوّن بالاقتران النازع للهيدروجين:



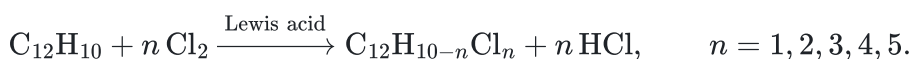
كمية ثنائي الفينيل وكتلته المتوقعتان هما

$$n(\mathbf{B}) = \frac{0.80(0.25)}{2} = 0.10 \text{ mol},$$

$$m(\mathbf{B}) = (0.10 \text{ mol})(154 \text{ g mol}^{-1}) = 15.4 \text{ g}.$$

وهكذا تتفق كلٌّ من كتلة **B** وحجم الهيدروجين مع التفاعل المقترح.

كما أُثبت في **5.2**، فإن المستبدل هو الكلور. يخضع الكلور، Cl_1Cl_1 ، لتفاعلات استبدال عطري إلكتروفيلي متعاقبة في وجود حمض لويس، منتجاً كلوريد الهيدروجين، Cl_1 . والمعادلة الكلية الموزونة لكل درجة من درجات الاستبدال هي



يُستنتج تتابع الاستبدال من معلومات التوجيه والتناظر:

1. **C**: في ثنائي الفينيل، ترجّح العلاقة المعطاة $k_{\text{ortho}} > k_{\text{para}}$ الموضع 2. ومن ثم فإن **C** هو 2-كلوروثنائي الفينيل.

2. **D:** يجب أن يبادل مركز الانقلاب الواقع في منتصف الرابطة بين الحلقتين بين حلقتين لهما نمط الاستبدال نفسه. لذلك تشغل ذرة الكلور الثانية موضع أورثو المكافئ في الحلقة الأخرى، لتعطي **2,2'-ثنائي كلوروثنائي الفينيل**. ويمتلك تشكُّله المستوي، الذي تقع فيه ذرتا الكلور على جانبيين متقابلين، مركز الانقلاب المطلوب.

3. **E:** تحمل كل حلقة الآن ذرة كلور واحدة. تدخل ذرة الكلور التالية في موضع بارا بالنسبة إلى ذرة كلور موجودة: أي الموضع 5، وهو موضع بارا بالنسبة إلى الموضع 2. والحلقتان متكافئتان قبل هذا الاستبدال، لذا فإن **E** هو **5,2',2-ثلاثي كلوروثنائي الفينيل**.

4. **F:** يشترط وجود مركز انقلاب تطابق نمطي الاستبدال في الحلقتين. لذلك تدخل ذرة الكلور الرابعة الموضع 5'، لتعطي **5,5',2,2'-رباعي كلوروثنائي الفينيل**.

5. **G:** في **F**، المواضع المتبقية في أيٍّ من الحلقتين هي 3, 4, 6. ولا يؤدي تبادل الحلقتين إلى متماكبات بنيوية إضافية. ومن ثم توجد ثلاثة احتمالات بالضبط:

$$G_1 : 2, 2', 3, 5, 5',$$

$$G_2 : 2, 2', 4, 5, 5',$$

$$G_3 : 2, 2', 5, 5', 6.$$

وهذه هي البُنى وتمثيلات SMILES المدرجة في الإجابات.

5.2 — تعيين الهالوجين من النمط النظيري

يحتوي **E** على ثلاث ذرات هالوجين. ولكلٍّ من الفلور واليود نظير واحد فقط في بيانات الوفرة المعطاة، ولذلك لا يمكن لأيٍّ منهما أن ينتج مجموعة القمم النظرية المرصودة الناشئة عن الهالوجين.

بالنسبة إلى الكلور، نضع

$$p = 0.7553, \quad q = 0.2447.$$

احتمالات احتواء الجزيء على صفر أو ذرة واحدة أو ذرتين أو ثلاث ذرات من ^{37}Cl هي حدود المفكوك

$$(p + q)^3 = p^3 + 3p^2q + 3pq^2 + q^3.$$

وبناءً على ذلك،

$$I_M : I_{M+2} : I_{M+4} : I_{M+6} = p^3 : 3p^2q : 3pq^2 : q^3.$$

وبتطبيق الشدّات بالنسبة إلى القمة الأولى نحصل على

$$1 : 3 \frac{q}{p} : 3 \left(\frac{q}{p} \right)^2 : \left(\frac{q}{p} \right)^3 = \boxed{1 : 0.9719 : 0.3149 : 0.03401}.$$

بالنسبة إلى **E**، $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_3$ ، تقابل هذه القمم كتل الأيون الجزيئي الاسمية 256, 258, 260, 262.

تُقرَّب الشدّات الثلاث الأولى إلى النسبة الواردة 0.3 : 1 : 1. أما الرابعة فأصغر بكثير، وإن لم تكن صفرًا من الناحية الرياضية.

في المقابل، تعطي ثلاث ذرات بروم، باستخدام الوفرات المعطاة، النسبة التقريبية

$$1 : 2.936 : 2.873 : 0.937,$$

وهي لا تتفق مع النمط المرصود. إذن الكلور هو الهالوجين المقصود.

5.3 — المتماكبات الدورانية للمركب D

استخدم الاصطلاح الدقيق الآتي للنظر على امتداد المحور:

- انظر على امتداد الرابطة بين الحلقتين من $C1$ غير المميّزة بشرطة نحو $C1'$ المميّزة بشرطة.
- ثبت الحلقة الأمامية، بحيث تكون ذرة الكلور عند $C2$ في موضع الساعة 12 وذرة الهيدروجين عند $C6$ في موضع الساعة 6.
- عرّف $\Phi = 0$ عندما تكون ذرة الكلور الخلفية عند $C2'$ أيضًا في موضع الساعة 12.
- زد Φ بتدوير الحلقة الخلفية في اتجاه عقارب الساعة وفق هذا المنظور.

تكون للرسمومات المطلوبة عندئذ الخصائص الآتية:

Φ	ذرة الكلور الخلفية عند $C2'$	ذرة الهيدروجين الخلفية عند $C6'$	التشكّل والوصف الكيميائي الفراغي
0	موضع الساعة 12	موضع الساعة 6	الحلقتان في مستوى واحد؛ ذرتا الكلور على الجانب نفسه من المحور؛ غير كيرالي؛ أكبر تزاخم فراغي وطاقة قصوى
$\pi/2$	موضع الساعة 3	موضع الساعة 9	مستويا الحلقتين متعامدان؛ التشكّل الكيرالي I
π	موضع الساعة 6	موضع الساعة 12	الحلقتان في مستوى واحد؛ ذرتا الكلور على جانبيين متقابلين؛ غير كيرالي؛ مركز انقلاب في منتصف الرابطة بين الحلقتين
$3\pi/2$	موضع الساعة 9	موضع الساعة 3	مستويا الحلقتين متعامدان؛ التشكّل الكيرالي II، وهو الصورة المرآتية للتشكّل I

عند $\Phi = 0$ ، تقترب ذرتا الكلور في موضعي أورثو إحدهما من الأخرى مباشرةً. أما عند $\Phi = \pi$ ، فتواجه كل ذرة كلور في موضع أورثو ذرة هيدروجين في موضع أورثو. ولذلك يكون الحاجز الفراغي للمرور عبر التشكّل المستوي الأخير أقل.

يحدّد تمثيل SMILES للمركب **D** اتصال الذرات؛ أما هذه الأوصاف الزاوية فتحدّد تشكّلاته.

5.4 — منحنيات طاقة الالتواء للمركبين **C** و **D**

مثّل الطاقة رأسياً و Φ ، من 0 إلى 2π ، أفقيًا، باستخدام الاصطلاح الوارد في 5.3.

بالنسبة إلى **C**، تمتلك الحلقة غير المستبدلة موضعي أورثو متكافئين. ويؤدي تدويرها بمقدار π إلى ترتيب مكافئ، ولذلك

$$E_C(\Phi + \pi) = E_C(\Phi).$$

تتساوى التأثيرات الفراغية في الترتيبات المستوية عند $0, \pi, 2\pi$ ، ومن ثم تتساوى ارتفاعات حواجز الطاقة فيها. ارسم مناطق متكافئة ذات طاقة أقل، تكون فيها الحلقتان غير واقعتين في مستوى واحد، بين حواجز التشكّلات المستوية المتعاقبة.

أما بالنسبة إلى **D**، فيختلف الترتيبان المستويان:

- عند 0 و 2π ، تواجه ذرة كلور في موضع أورثو ذرة كلور أخرى في موضع أورثو: وهذا هو الحاجز الأعلى.
- عند π ، يكون التلامسان المتقاربان تلامسين بين الكلور والهيدروجين: وهذا هو الحاجز الأدنى.
- بين هذين الترتيبين المستويين يوجد بئرًا طاقة لتشكّلين غير مستويين تربط بينهما علاقة الصورة المرآتية.

وعليه، يتبع الرسم النوعي القائم على التأثيرات الفراغية النمط الآتي:

الزاوية	0	قرب $\pi/2$	π	قرب $3\pi/2$	2π
C	مرتفعة	منخفضة	مرتفعة بالمقدار نفسه	منخفضة بالمقدار نفسه	مرتفعة
D	الأعلى	منخفضة	قيمة عظمى محلية أدنى	منخفضة بالمقدار نفسه	الأعلى

بالنسبة إلى **D**، يقتضي الانعكاس أن

$$E_D(\Phi) = E_D(2\pi - \Phi).$$

هذه منحنيات نوعية. يفصّل الترافق وقوع الحلقتين في مستوى واحد، بينما يفصّل التنافر الفراغي الالتواء، ولذلك لا يلزم أن تكون الزوايا الدقيقة للطاقة الدنيا مساوية تمامًا لـ $\pi/2$ و $3\pi/2$ ؛ ولا تحدّد المعلومات المعطاة قيمًا عددية للطاقة أو تفاصيل دقيقة للمنحنيات.

5.5 — تزايد صعوبة التحول إلى مزيج راسيمي

في مركبات ثنائي الفينيل هذه ذات الكيرالية المحورية، يتطلّب التحول المتبادل بين المتماكين المرآتيين دوراناً يمرّ عبر ترتيب مستوٍ. ولذلك فإن المقارنة ذات الصلة هي كلفة الطاقة الناشئة عن التزاخم الفراغي عند أسهل مرور عبر ترتيب مستوٍ.

- يحتفظ **G**₂، الذي تقع فيه ذرة الكلور الإضافية عند 4، بذرتي كلور فقط في موضعي أورثو بالنسبة إلى الرابطة بين الحلقتين. وتكون ذرة الكلور المضافة بعيدة نسبيًا عن تلك الرابطة.
- يمتلك **G**₁، الذي تقع فيه ذرة الكلور الإضافية عند 3، أيضًا ذرتي كلور في موضعي أورثو، لكن ذرة الكلور عند 3 تزاخم ذرة الكلور المجاورة عند 2. ويزيد تأثير التدعيم هذا الإعاقة الفراغية للدوران.

- يمتلك G_3 ، الذي تقع فيه ذرة الكلور الإضافية عند 6، ثلاث ذرات كلور في مواضع أورثو. وتحمل إحدى الحلقتين الآن ذرة كلور على كل من جانبي الرابطة بين الحلقتين. ولذلك فإن أيًا من مساري المرور عبر ترتيب مستوي يجعل ذرة كلور في موضع أورثو على إحدى الحلقتين تواجه ذرة كلور في موضع أورثو على الحلقة الأخرى.

وعليه، فإن الترتيب المتوقع وفق الإعاقة الفراغية هو



5.6 — المتماكب المراتبان للمركب G_3

احتفظ بالترقيم المشترك المستخدم أعلاه: تحتوي الحلقة غير المميّزة بشرطة على ذرات كلور عند 2، 5، 6، والحلقة المميّزة بشرطة على ذرتي كلور عند 2'، 5'.

للمتماكبين المراتبين المحوريين لمركب 6,5,5',2,2'-خماسي كلوروثنائي الفينيل—أو بالاسم المكافئ 6,3,5,2,2'-خماسي كلوروثنائي الفينيل—تمثيل SMILES الآتي لاتصال الذرات



لا يميّز تمثيل SMILES العادي بين التهيئتين المحوريّتين المثبتتين هنا. وتحدّد الأوصاف الآتية، عند النظر على امتداد المحور، زوجًا صريحًا من المتماكبات المراتبية.

انظر من $C1$ غير المميّزة بشرطة نحو $C1'$ المميّزة بشرطة. تثبت الحلقة الأمامية رأسياً، بحيث تقع $C2$ في موضع الساعة 12 و $C6$ في موضع الساعة 6. وتقع ذرة الكلور عند $C5$ على جانب $C6$.

الخاصية	المتماكب المراتبي I	المتماكب المراتبي II
الحلقة الأمامية	مثبتة كما وُصف	الاتجاه الثابت نفسه
$C2'$ الخلفية، الحاملة للكلور	موضع الساعة 3	موضع الساعة 9
$C6'$ الخلفية، الحاملة للهيدروجين	موضع الساعة 9	موضع الساعة 3
$C5'$ الخلفية، الحاملة للكلور	على جانب $C6'$ ، إلى اليسار	على جانب $C6'$ ، إلى اليمين
زاوية الالتواء بين مستويي الحلقتين	$+\pi/2$	$-\pi/2$

يحوّل الانعكاس في مستوى الحلقة الأمامية I إلى II. وهما صورتان مرآتيتان غير قابلتين للتطابق: الزوج المحوري R_a/S_a .

على الرغم من أن كلا موضعَي أورثو في الحلقة الأمامية يحمل الكلور، فإن المسارين حول الحلقة مختلفان: يمرّ المسار عبر $C6$ بذرة كلور عند $C5$ ، بينما يمرّ المسار عبر $C2$ بذرة هيدروجين عند $C3$. وبالمثل، تمتلك الحلقة المميّزة بشرطة مسارين غير متكافئين عبر $C2'$ و $C6'$. ومن ثمّ ينتج نمط الاستبدال وجود كيرالية محورية.

5.7 — التدمير

من الطرق الكيميائية المناسبة الحرق المضبوط عند درجة حرارة مرتفعة في فائض من الأكسجين، مع توفير زمن مكوث كافٍ للاكسدة الكاملة واحتجاز كلوريد الهيدروجين الناتج.

بالنسبة إلى أيّ من متماكبات خماسي كلوروثنائي الفينيل:



المتفاعل هو أحد مركبات خماسي كلوروثنائي الفينيل المدرجة أعلاه؛ أما الأنواع الجزيئية الأخرى فهي الأكسجين $O=O$ ، وثاني أكسيد الكربون $O=C=O$ ، وكلوريد الهيدروجين HCl .

المعادلة موزونة بالنسبة إلى جميع الذرات: تكوّن ذرات الكربون الاثنتا عشرة اثني عشر جزيئاً من ثاني أكسيد الكربون، بينما تكوّن ذرات الهيدروجين الخمس وذرات الكلور الخمس خمسة جزيئات من كلوريد الهيدروجين.

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

المسألة 6: إنتاج حمض الكبريتيك والأوليوم

يُنتَج حمض الكبريتيك بالأكسدة الحفزية لـ SO_2 إلى SO_3 ، وامتصاص SO_3 في حمض الكبريتيك المركز لتكوين الأوليوم (الذي يحتوي على 20 % من SO_3 كتلياً)، ثم التخفيف المناسب بعد ذلك. يحتوي الغاز الخارج من حجرة الحفّاز على النيتروجين والأكسجين وأثار من SO_2 و 10 % (حجمياً) من SO_3 . ويحوّل ثالث أكسيد الكبريت، SO_3 ، إلى حمض الكبريتيك (98 % كتلياً) و/أو الأوليوم.

6.1 بافتراض أن الأوليوم هو الناتج الوحيد المتكوّن، احسب كتلة الماء اللازمة لمعالجة 1000 m^3 من الغاز الخارج من حجرة الحفّاز (K، 101.3 kPa 273).

6.2 بافتراض إنتاج حمض الكبريتيك بتركيز 98 % فقط، احسب كتلة الماء اللازمة وكتلة الناتج المتكوّن بذلك.

6.3 يُنتَج في الصناعة كلٌّ من الأوليوم وحمض الكبريتيك بتركيز 98 % بنسبة كتلية مقدارها $x = m_1/m_2$ ، حيث يرمز m_1 إلى كتلة الأوليوم، ويرمز m_2 إلى كتلة حمض الكبريتيك بتركيز 98 %. أوجد تعبيراً $y = f(x)$ يصف العلاقة بين كتلة الماء المستهلكة لمعالجة 1000 m^3 من الغاز (ويرمز إليها بـ y) وقيمة x . بيّن أن نتيجتي (6.1) و (6.2) تتوافقان جيداً مع تعبيرك الرياضي.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- 6.1:** الماء اللازم: 61.5 kg .
- 6.2:** الماء اللازم: 89.3 kg ; كتلة حمض الكبريتيك بتركيز 98 % المنتَج: 446 kg .
- 6.3:** عندما يكون $x = m_1/m_2 \geq 0$

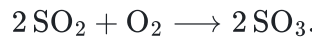
$$y \approx (357 \text{ kg}) \frac{36x + 49}{209x + 196}.$$

يقابل إنتاج الحمض بتركيز 98 % وحده الحالة $x = 0$ ، التي تعطي $y = 89.3 \text{ kg}$. ويقابل إنتاج الأوليوم وحده الحالة $x \rightarrow \infty$ ، التي تعطي $y \rightarrow 61.5 \text{ kg}$.

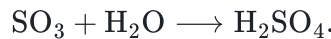
الحل

الأنواع الكيميائية الداخلة في التفاعلات هي ثاني أكسيد الكبريت ($\text{O}=\text{S}=\text{O}$)، والأكسجين ($\text{O}=\text{O}$)، وثالث أكسيد الكبريت ($\text{O}=\text{S}(\text{O})=\text{O}$)، وحمض الكبريتيك ($\text{O}(\text{O})=\text{S}(\text{O})=\text{O}$)، والماء (O).

تُنتَج الأكسدة الحفزية ثالث أكسيد الكبريت:



التفاعل الصافي الذي يستهلك الماء أثناء إنتاج الحمض هو



نستخدم الكتل المولية

$$M(\text{SO}_3) = 80.0, \quad M(\text{H}_2\text{O}) = 18.0, \quad M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98.0 \text{ kg kmol}^{-1}.$$

نُجري موازنة للعملية ككل، ولذلك يُلغى حمض الكبريتيك المعاد تدويره من تيارَي الدخول والخروج. ويعني تركيب الأوليوم المذكور وجود 20 % من SO_3 الفائض و 80 % من H_2SO_4 على أساس كتلي تحليلي. والأوليوم وحمض الكبريتيك المائي خليطان، ولذلك لا توجد لأيٍّ منهما صيغة SMILES جزيئية واحدة.

6.1

باعتبار الغاز مثاليًا، فإن الكسر الحجمي لـ SO_3 يساوي كسره المولي. باستخدام

$$R = 8.314 \text{ kPa m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

تكون كمية مادة ثالث أكسيد الكبريت المتاحة

$$n(\text{SO}_3) = \frac{0.10 pV}{RT} = \frac{0.10(101.3)(1000)}{8.314(273)} = 4.4631 \text{ kmol}.$$

ومن ثم تكون كتلته، التي نرمز إليها بـ S ،

$$S = 4.4631(80.0) = 357.048 \text{ kg}.$$

لتكن y_1 كتلة الماء اللازمة و m_1 كتلة الأوليوم المنتَج. يتفاعل الماء المضاف كله، فيُنتِج $y_1(98/18)$ كيلوغراماً من حمض الكبريتيك. وبما أن الأوليوم يحتوي على 80 % من حمض الكبريتيك، فإن

$$\frac{98}{18}y_1 = 0.80m_1.$$

موازنة الكتلة الكلية هي

$$m_1 = S + y_1.$$

بدمج هاتين المعادلتين، نحصل على

$$98y_1 = 14.4(S + y_1),$$

ومن ثم

$$y_1 = \frac{14.4}{83.6}S = \frac{36}{209}(357.048) = 61.501 \text{ kg}.$$

إذاً،

$$\boxed{m_{\text{الماء}} = 61.5 \text{ kg}}.$$

6.2

يتفاعل الآن ثالث أكسيد الكبريت كله لتكوين حمض الكبريتيك. وتكون كتلة الحمض النقي المتكوّن

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4.4631(98.0) = 437.384 \text{ kg}.$$

وبما أن هذه الكتلة تمثل 98 % من الناتج، فإن

$$m_2 = \frac{437.384}{0.98} = 446.310 \text{ kg}.$$

تتألف كمية الماء اللازمة من جزأين: الماء الذي يدخل في تكوين حمض الكبريتيك والماء الذي يبقى في المحلول ذي التركيز 98 %:

$$\begin{aligned} y_2 &= n(\text{SO}_3)M(\text{H}_2\text{O}) + 0.02m_2 \\ &= 4.4631(18.0) + 0.02(446.310) \\ &= 80.336 + 8.926 \\ &= 89.262 \text{ kg}. \end{aligned}$$

وعليه،

$$\boxed{m_{\text{الماء}} = 89.3 \text{ kg}}, \quad \boxed{m_{98\% \text{ حمض بتركيز}} = 446 \text{ kg}}.$$

6.3

لإنتاج كتلة m_1 من الأوليوم، يوفر ثالث أكسيد الكبريت الداخل كلاً من SO_3 الفائض، الذي تبلغ كتلته $0.20m_1$ ، و SO_3 الذي يدخل في تكوين كتلة $0.80m_1$ من حمض الكبريتيك. ولذلك تكون مساهمته الكلية

$$\left(0.20 + 0.80 \frac{80}{98}\right)m_1 = \frac{209}{245}m_1.$$

لإنتاج كتلة m_2 من حمض الكبريتيك بتركيز 98 %، تكون كتلة ثالث أكسيد الكبريت اللازمة

$$0.98 \frac{80}{98} m_2 = \frac{4}{5} m_2.$$

وعليه، تكون موازنة ثالث أكسيد الكبريت

$$S = \frac{209}{245} m_1 + \frac{4}{5} m_2.$$

وتعطي موازنة الكتلة الكلية كتلة الماء الداخل:

$$y = m_1 + m_2 - S = \frac{36}{245} m_1 + \frac{1}{5} m_2.$$

بالتعويض بـ $m_1 = x m_2$ ، نحصل على

$$S = \left(\frac{209}{245} x + \frac{4}{5} \right) m_2, \quad y = \left(\frac{36}{245} x + \frac{1}{5} \right) m_2.$$

بحذف m_2 ، نحصل على

$$y = S \frac{36x + 49}{209x + 196} \approx (357 \text{ kg}) \frac{36x + 49}{209x + 196}.$$

تُعيد الحالتان الحديّتان إنتاج الإجابات السابقة:

• حمض الكبريتيك بتركيز 98 % فقط: $m_1 = 0$ ، ومن ثم $x = 0$:

$$y(0) = S \frac{49}{196} = \frac{S}{4} = 89.3 \text{ kg}.$$

تبلغ كتلة الناتج $m_2 = S + y = 446 \text{ kg}$ وهو ما يتفق مع 6.2.

• الأوليوم فقط: $m_2 \rightarrow 0$ ، ومن ثم $x \rightarrow \infty$:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} y = S \frac{36}{209} = 61.5 \text{ kg},$$

وهو ما يتفق مع 6.1.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.