

IChO 1968

المسائل النظرية والحلول · براغ، تشيكوسلوفاكيا · 4 مسائل نظرية مع حلول كاملة

eulersolve.org/icho/1968/

المسألة 1: تركيب مزيج من الهيدروجين والكلور مُعرَّض للإشعاع

عُرِّضَ مزيج من الهيدروجين والكلور، محفوظ في دورق مغلق عند درجة حرارة ثابتة، لضوء مشتت. وبعد مدة معينة، انخفض محتوى الكلور بنسبة 20 % مقارنة بمحتواه في المزيج الابتدائي، وأصبح تركيب المزيج الناتج كما يلي: 60 % حجمًا من الكلور، و 10 % حجمًا من الهيدروجين، و 30 % حجمًا من كلوريد الهيدروجين.

المطلوب:

1.1 ما تركيب المزيج الغازي الابتدائي؟

1.2 كيف يُنتَج الكلور والهيدروجين وكلوريد الهيدروجين؟

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

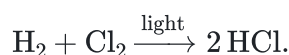
الإجابات

- 1.1 احتوى المزيج الابتدائي على 75 % حجمًا من الكلور، Cl_2 ، و 25 % حجمًا من الهيدروجين، H_2 ، [H].
- 1.2 من طرائق التحضير الشائعة:
- الكلور: أكسدة حمض الهيدروكلوريك المركز بأكسيد المنغنيز(IV)؛ وصناعيًا، التحليل الكهربائي للمحلول الملحي.
- الهيدروجين: تفاعل الزنك مع حمض الهيدروكلوريك المخفف؛ وصناعيًا، الإصلاح بالبخار متبوعًا بتفاعل إزاحة غاز الماء، أو بوصفه ناتجًا مرافقًا للتحليل الكهربائي للمحلول الملحي.
- كلوريد الهيدروجين، HCl ، $\text{Cl}[\text{H}]$: تفاعل كلوريد الصوديوم مع حمض الكبريتيك المركز؛ وصناعيًا، الاتحاد المباشر للهيدروجين والكلور.

الحل

1.1 التركيب الابتدائي

التفاعل المستحث بالضوء هو



بالنسبة إلى الغازات عند درجة الحرارة والضغط نفسيهما، تساوي الكسور الحجمية الكسور المولية. يستهلك التفاعل مولين من المتفاعلات الغازية مقابل كل مولين يتكوanan من الناتج الغازي، ولذلك تبقى كمية الغاز الكلية ثابتة.

نتخذ 100 mol من المزيج النهائي أساسًا للحساب:

$$n(\text{Cl}_2) = 60 \text{ mol}, \quad n(\text{H}_2) = 10 \text{ mol}, \quad n(\text{HCl}) = 30 \text{ mol}.$$

لم يحتوِ المزيج الابتدائي إلا على الهيدروجين والكلور. ولذلك فإن تكون 30 mol من كلوريد الهيدروجين استهلك

$$n_{\text{المستهلك}}(\text{H}_2) = n_{\text{المستهلك}}(\text{Cl}_2) = \frac{30}{2} = 15 \text{ mol}.$$

الموازنة المادية هي:

الغاز	الكمية الابتدائية	التغير	الكمية النهائية
Cl ₂	75 mol	-15 mol	60 mol
H ₂	25 mol	-15 mol	10 mol
HCl	0 mol	+30 mol	30 mol
المجموع	100 mol	0 mol	100 mol

إذن،

$$\boxed{\text{H}_2 \text{ حجماً } 25 \% \text{ و Cl}_2 \text{ حجماً } 75 \% \text{ المزيج الابتدائي}}$$

الانخفاض النسبي في الكلور هو

$$\frac{75 - 60}{75} \times 100\% = 20\%,$$

وهو ما يتفق مع الانخفاض المذكور.

1.2 تحضير الغازات

لا يحدد السؤال مقياس الإنتاج، لذا تُعرض طرائق مخبرية وصناعية شائعة.

الكلور

في المختبر، يؤدي تسخين أكسيد المنغنيز(IV) برفق مع حمض الهيدروكلوريك المركز إلى إنتاج الكلور:



يُختزل المنغنيز من حالة الأكسدة +4 إلى +2، بينما يتأكسد الكلور من -1 إلى 0.

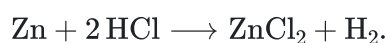
صناعياً، يُحلل المحلول المائي المركز لكلوريد الصوديوم — أي المحلول الملحي — كهربائياً:



يتكون الكلور عند المصعد والهيدروجين عند المهبط. وتُحفظ نواتج القطبين منفصلة للسماح بجمع الغازين ومنع تفاعلها أحدهما مع الآخر أو مع محلول هيدروكسيد الصوديوم.

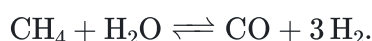
الهيدروجين

في المختبر، يتفاعل الزنك مع حمض الهيدروكلوريك المخفف:

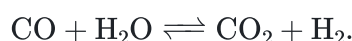


يتأكسد الزنك من 0 إلى +2، ويُختزل الهيدروجين من +1 إلى 0.

يُحصل على الهيدروجين صناعياً أيضاً بوصفه الناتج المهبطي للتحليل الكهربائي للمحلول الملحي، كما هو مبين أعلاه. ومن الطرائق الرئيسية الأخرى تفاعل الميثان مع البخار بوجود حفاز عند درجة حرارة مرتفعة:



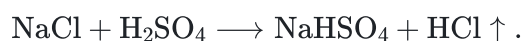
ثم يُفاعل أول أكسيد الكربون مع كمية إضافية من البخار في تفاعل إزاحة غاز الماء:



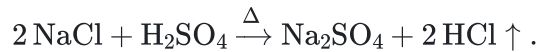
بعد إزالة ثاني أكسيد الكربون والشوائب الأخرى، يُحصل على الهيدروجين.

كلوريد الهيدروجين

في المختبر، يؤدي التسخين اللطيف لكلوريد الصوديوم مع حمض الكبريتيك المركز إلى إعطاء غاز كلوريد الهيدروجين:

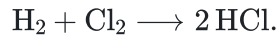


عند التسخين بدرجة أشد وتوافر كمية كافية من كلوريد الصوديوم، يكون التفاعل الكلي



يتيح انخفاض تطاير حمض الكبريتيك طرد كلوريد الهيدروجين المتطاير من المزيج.

صناعياً، يمكن إنتاج كلوريد الهيدروجين بالاتحاد المباشر للهيدروجين والكلور في ظروف مضبوطة:



يؤدي امتصاص غاز كلوريد الهيدروجين الناتج في الماء إلى إنتاج حمض الهيدروكلوريك.

أسماء المواد الإضافية المستخدمة أعلاه وتمثيلاتها بصيغة SMILES

بالنسبة إلى الأملاح والمواد الصلبة ذات البنى الممتدة، تعطي التمثيلات المفصلة بنقاط أدناه التراكيب الأيونية الشكلية لوحدات الصيغة؛ وهي لا تصف جزيئاً منفرداً أو شبكة بلورية أو استنواً.

الصيغة	الاسم	SMILES
H ₂ O	الماء	O
MnO ₂	أكسيد المنغنيز(IV)	[O-2].[O-2].[Mn+4]
MnCl ₂	كلوريد المنغنيز(II)	[-Cl].[-Cl].[Mn+2]
NaCl	كلوريد الصوديوم	[-Cl].[+Na]
NaOH	هيدروكسيد الصوديوم	[-OH].[+Na]
ZnCl ₂	كلوريد الزنك	[-Cl].[-Cl].[Zn+2]
CH ₄	الميثان	C
CO	أول أكسيد الكربون	[+O]#[-C]
CO ₂	ثاني أكسيد الكربون	O=C=O
H ₂ SO ₄	حمض الكبريتيك	OS(=O)(=O)O
NaHSO ₄	هيدروجين كبريتات الصوديوم	OS(=O)(=O)[O-].[+Na]
Na ₂ SO ₄	كبريتات الصوديوم	S(=O)(=O)[O-][O-].[+Na].[+Na]

الزنك، Zn، مادة صلبة فلزية؛ ويمثل [Zn] ذرة زنك منفردة، ولا يمثل شبكته الفلزية.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 2: معادلات ثلاثة تفاعلات أكسدة واختزال

اكتب معادلات التفاعلات الآتية:

2.1 أكسدة كلوريد الكروم(III) بالبروم في محلول قلوي (KOH).

2.2 أكسدة نترات البوتاسيوم ببرمنغنات البوتاسيوم في محلول حمضي (H₂SO₄).

2.3 تأثير الكلور في ماء الجير (Ca(OH)₂) في مزيج تفاعل بارد.

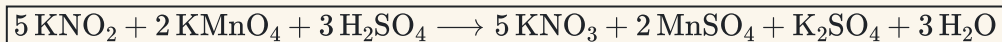
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

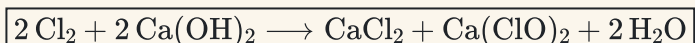
2.1 •



2.2 •



2.3 •



الحل

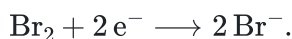
2.1

يؤكسد البروم الكروم من حالة الأكسدة +3 إلى +6. في المحلول القلوي، يكون النوع الكيميائي الناتج للكروم (VI) هو الكرومات، CrO_4^{2-} . ويُختزل البروم من حالة الأكسدة 0 إلى -1، مكوناً البروميد، Br^- .

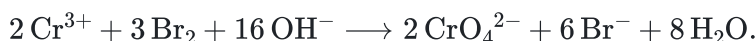
نصفا التفاعل في المحلول القلوي هما



و



بضرب الأول في 2 والثاني في 3، تتوازن عملية انتقال ستة إلكترونات:



بإعادة إدراج أيونات البوتاسيوم والكلوريد المتفرجة، نحصل على المعادلة الجزيئية في 2.1. والنواتج الملحقة هي كرومات البوتاسيوم وبروميد البوتاسيوم وكلوريد البوتاسيوم.

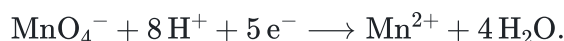
2.2

يتأكسد النيتروجين من +3 في النتريت، NO_2^- ، إلى +5 في النترات، NO_3^- ، فتفقد كل ذرة نيتروجين إلكترونين. ويُختزل المنغنيز من +7 في البرمنغنات، MnO_4^- ، إلى +2 في المحلول الحمضي، فتكتسب كل ذرة منغنيز خمسة إلكترونات.

نصفا التفاعل هما



و



بضرب الأول في 5 والثاني في 2، ثم اختزال الإلكترونات والماء وأيونات الهيدروجين المشتركة بين طرفي المعادلة، نحصل على



تتطلب أيونات الهيدروجين الستة ثلاث وحدات صيغة من حمض الكبريتيك. وبإعادة إدراج البوتاسيوم والكبريتات، نحصل على المعادلة في 2.2، وتكون النواتج الملحقة هي نترات البوتاسيوم وكبريتات المنغنيز (II) وكبريتات البوتاسيوم.

2.3

في مزيج قلوي بارد، يخضع الكلور لتفاعل عدم التناسب:

- تُختزل إحدى ذرتي الكلور من 0 إلى -1، مكونة الكلوريد.
- وتتأكسد الأخرى من 0 إلى +1، مكونة الهيبوكلوريت، ClO^- .

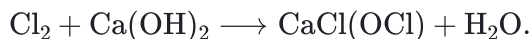
وهكذا يتكوّن الكلوريد والهيبوكلوريت بكميتين متساويتين. وبموازنة الأكسجين والهيدروجين باستخدام الهيدروكسيد والماء، نحصل على



يبقى الكالسيوم في حالة الأكسدة +2. ويعطي استخدام هيدروكسيد الكالسيوم مصدرًا للهيدروكسيد كلوريد الكالسيوم وهيبوكلوريت الكالسيوم:



يمكن كتابة النسب الستوكيومترية نفسها باستخدام الصيغة المختصرة الشكلية للملح المختلط



هنا يعبر كلوريد هيبوكلوريت الكالسيوم، $\text{CaCl(OC}l\text{)}$ ، $[\text{Ca}+2]$ ، $[\text{Cl}-1]$ ، $[\text{O}-1]$ ، عن تركيب النواتج المائية من الكالسيوم والكلوريد والهيبوكلوريت.

الأسماء و SMILES

تتكون الأملاح في هذه المعادلات من أيونات؛ وترد أدناه تمثيلات SMILES للأيونات المكوّنة لها، وتُحدّد نسبها بالصيغ الكيميائية.

الجزيء أو الأيون	SMILES
البروم، Br_2	<chem>BrBr</chem>
الكلور، Cl_2	<chem>ClCl</chem>
الماء، H_2O	<chem>O</chem>
حمض الكبريتيك، H_2SO_4	<chem>OS(=O)(=O)O</chem>
أيون الهيدروجين، H^+	<chem>[+H]</chem>
أيون الهيدروكسيد، OH^-	<chem>[OH-]</chem>
أيون البوتاسيوم، K^+	<chem>[+K]</chem>
أيون الكالسيوم، Ca^{2+}	<chem>[Ca+2]</chem>
أيون الكروم(III)، Cr^{3+}	<chem>[Cr+3]</chem>
أيون المنغنيز(II)، Mn^{2+}	<chem>[Mn+2]</chem>
أيون الكلوريد، Cl^-	<chem>[Cl-]</chem>
أيون البروميد، Br^-	<chem>[Br-]</chem>
أيون الكرومات، CrO_4^{2-}	<chem>[O-](O=)(O=)[Cr][O-]</chem>
أيون النتريت، NO_2^-	<chem>N=O[O-]</chem>
أيون النترات، NO_3^-	<chem>[O-](O=)[N+][O-]</chem>
أيون البرمنغنات، MnO_4^-	<chem>O=(O=)(O=)[Mn][O-]</chem>
أيون الكبريتات، SO_4^{2-}	<chem>S(=O)(=O)[O-][O-]</chem>
أيون الهيبوكلوريت، ClO^-	<chem>Cl[O-]</chem>

لا تحدد تمثيلات SMILES هذه الإنزواب أو البنى البلورية الأيونية. تتخذ ذرات الأكسجين في الكرومات والبرمنغنات والكبريتات ترتيباً رباعي السطوح حول ذراتها المركزية؛ أما النترات فبنيتها مثلثية مستوية، والنتريت بنيتها منحنية. وتُظهر تمثيلات SMILES للأيونات الأكسجينية صيغ رنين تمثيلية، ولا تحدد مواضع وحيدة للروابط والشحنة.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 3: احتراق غاز الفرن العالي

للغاز الخارج من فرن عالٍ التركيب الآتي:

CO 28.0 % حجماً من	CO ₂ 12.0 % حجماً من
CH ₄ 0.6 % حجماً من	H ₂ 3.0 % حجماً من
N ₂ 56.2 % حجماً من	C ₂ H ₄ 0.2 % حجماً من

المطلوب:

3.1 احسب الاستهلاك النظري للهواء (بوحدة m³) اللازم للاحتراق التام لـ 200 m³ من الغاز المذكور أعلاه، إذا قيس كلٌّ من الغاز والهواء عند درجة الحرارة نفسها. (تبلغ نسبة الأكسجين في الهواء نحو 20 % حجماً).

3.2 حدّد تركيب نواتج الاحتراق إذا أُحرق الغاز بزيادة قدرها 20 % من الهواء.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

- **3.1:** حجم الهواء اللازم نظرياً هو 173 m³.
- **3.2:** عند استخدام زيادة قدرها 20% من الهواء، تكون تراكيب النواتج تقريباً كما يأتي:

النتائج: الاسم، الصيغة، SMILES	على أساس رطب (%) حجماً	على أساس جاف (%) حجماً
ثاني أكسيد الكربون، CO ₂ ، O=C=O	21.8	22.3
الماء، H ₂ O، O	2.4	مُزال
الأكسجين، O ₂ ، O=O	1.8	1.9
النيتروجين، N ₂ ، N#N	74.0	75.8

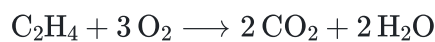
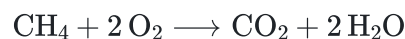
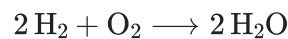
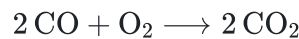
يفترض التركيب على أساس رطب بقاء الماء كله في صورة بخار؛ أما التركيب على أساس جاف فيستبعد الماء.

الحل

3.1

عند درجة الحرارة والضغط نفسيهما، تتناسب أحجام الغازات المثالية طردياً مع كمياتها بالمول. ولذلك تعطي المعادلات الموزونة أيضاً نسب أحجام الغازات المتفاعلة.

المكوّنات القابلة للاحتراق هي أول أكسيد الكربون (CO، [C]#[O+])، والهيدروجين (H₂، [H][H])، والميثان (CH₄، C)، والإيثين (C₂H₄، C=C). وتفاعلات احتراقها التام هي:



لا يحتاج ثاني أكسيد الكربون الموجود أصلاً إلى أكسجين، ويُعامل النيتروجين على أنه خامل.

لكمية قدرها 200 m³ من غاز الفرن العالي:

الغاز القابل للاحتراق	الحجم الابتدائي (m ³)	الأكسجين اللازم لكل وحدة حجم من الغاز	الأكسجين اللازم (m ³)
CO	$200(0.280) = 56.0$	1/2	28.0
H ₂	$200(0.030) = 6.0$	1/2	3.0
CH ₄	$200(0.006) = 1.2$	2	2.4
C ₂ H ₄	$200(0.002) = 0.4$	3	1.2

ومن ثم،

$$V_{O_2, \text{required}} = 28.0 + 3.0 + 2.4 + 1.2 = 34.6 \text{ m}^3.$$

بما أن الهواء يحتوي على 20% من الأكسجين حجماً،

$$V_{\text{air, theoretical}} = \frac{34.6}{0.20} = 173 \text{ m}^3.$$

3.2

تعني الزيادة البالغة 20% تزويد التفاعل بحجم من الهواء يساوي 1.20 ضعف الحجم اللازم نظرياً:

$$V_{\text{air, supplied}} = 1.20(173) = 207.6 \text{ m}^3.$$

باعتبار أن نسبة 80% المتبقية من الهواء هي نيتروجين، فإن هذا الهواء يزود التفاعل بما يأتي:

$$V_{O_2, \text{supplied}} = 0.20(207.6) = 41.52 \text{ m}^3,$$

$$V_{N_2, \text{air}} = 0.80(207.6) = 166.08 \text{ m}^3.$$

يُعبّر عن جميع أحجام النواتج الآتية عند درجة الحرارة والضغط المرجعيين نفسيهما، مع اعتبار الماء بخاراً.

يتألف ثاني أكسيد الكربون من ثاني أكسيد الكربون الموجود أصلاً، مضافاً إليه ما يتكوّن من أول أكسيد الكربون والميثان والإيثين:

$$\begin{aligned} V_{CO_2} &= 200(0.120) + 56.0 + 1.2 + 2(0.4) \\ &= \boxed{82.0 \text{ m}^3}. \end{aligned}$$

يتكوّن الماء من الهيدروجين والميثان والإيثين:

$$V_{H_2O} = 6.0 + 2(1.2) + 2(0.4) = \boxed{9.2 \text{ m}^3}.$$

حجم الأكسجين غير المستهلك هو

$$V_{O_2} = 41.52 - 34.6 = \boxed{6.92 \text{ m}^3}.$$

يأتي النيتروجين من كلّ من غاز الوقود والهواء المزود:

$$V_{N_2} = 200(0.562) + 166.08 = \boxed{278.48 \text{ m}^3}.$$

وبذلك يكون الحجم الكلي للنواتج الرطبة

$$V_{\text{wet}} = 82.0 + 9.2 + 6.92 + 278.48 = 376.6 \text{ m}^3.$$

تُحسب النسبة المئوية الحجمية لكل مكون على أساس رطب من العلاقة

$$i = \frac{V_i}{376.6 \text{ m}^3} \times 100\%.$$

على سبيل المثال،

$$\text{على أساس رطب } CO_2 \text{ النسبة المئوية لـ} = \frac{82.0}{376.6} \times 100\% \approx 21.8\%.$$

لحساب التركيب على أساس جاف، يُستبعد الماء:

$$V_{\text{dry}} = 376.6 - 9.2 = 367.4 \text{ m}^3.$$

تعطي قسمة أحجام ثاني أكسيد الكربون والأكسجين والنيتروجين على 367.4 m^3 النسب المئوية على أساس جاف الواردة أعلاه.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 4: تعيين حمض عضوي من المعايير وكثافة البخار

يلزم حجم قدره 31.7 cm^3 من محلول NaOH بعبارية 0.1 لتعادل 0.19 g من حمض عضوي تبلغ كثافته بخاره ثلاثين ضعف كثافة الهيدروجين الغازي.

المطلوب:

4.1 أعط اسم الحمض وصيغته البنائية.

(الحمض المعني حمض عضوي شائع.)

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 4.1 حمض الأسيتيك (حمض الإيثانويك)، وصيغته البنائية CC(=O)O؛ SMILES: CC(=O)O.

الحل

4.1

عند درجة الحرارة والضغط نفسيهما، تتناسب كثافات الغازات طردياً مع كتلتها المولية. للهيدروجين الغازي، H_2 ، ذي تمثيل [H] SMILES، كتلة مولية تساوي تقريباً 2 g mol^{-1} . لذلك، تكون الكتلة المولية للحمض

$$M_{\text{الحمض}} = 30M_{\text{H}_2} \approx 30 \times 2 = 60 \text{ g mol}^{-1}.$$

كمية القاعدة المستخدمة، معبراً عنها بالمكافئات، هي

$$n_{\text{eq}} = NV = (0.1 \text{ eq L}^{-1}) (31.7 \times 10^{-3} \text{ L}) = 3.17 \times 10^{-3} \text{ eq}.$$

وعليه، تكون الكتلة المكافئة للحمض

$$E = \frac{0.19 \text{ g}}{3.17 \times 10^{-3} \text{ eq}} \approx 59.9 \text{ g eq}^{-1}.$$

ومن ثم، فإن عدد البروتونات القابلة للتبادل في كل جزيء هو

$$z = \frac{M_{\text{الحمض}}}{E} \approx \frac{60}{59.9} \approx 1.$$

يعكس الانحراف الطفيف عن عدد صحيح تماماً تقريب المعطيات المقدّمة. لذا، فإن الحمض أحادي البروتون.

الحمض العضوي الشائع الذي يستوفي هذه الشروط هو حمض الأسيتيك (حمض الإيثانويك)، وتمثيله بصيغة SMILES هو CC(=O)O. صيغته الجزيئية هي $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ، ومنها نحصل على

$$M = (2 \times 12 + 4 \times 1 + 2 \times 16) \text{ g mol}^{-1} = 60 \text{ g mol}^{-1}.$$

صيغته البنائية هي CH3-C(=O)-OH: مجموعة ميثيل مرتبطة بمجموعة كربوكسيل. ويتعادل بروتون مجموعة الكربوكسيل وفقاً للمعادلة



هنا يُمثَّل هيدروكسيد الصوديوم بـ $[+Na] \cdot [OH-]$ ، وأسيئات الصوديوم بـ $[Na+] \cdot [O-] \cdot CC(=O)$ ، والماء بـ O . ويؤكد هذا التفاعل النسبة الستوكيومترية المطلوبة للحمض إلى القاعدة، وهي 1 : 1.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.