

IChO 1969

المسائل النظرية والحلول · كاتوفيتسه، بولندا · 4 مسائل نظرية مع حلول كاملة

eulersolve.org/icho/1969/

المسألة 1: التحليل الكهربائي لمحلول كبريتات البوتاسيوم

أُذيبت كمية مقدارها 20 g من كبريتات البوتاسيوم في 150 cm³ من الماء. ثم خضع المحلول للتحليل الكهربائي. بعد التحليل الكهربائي، بلغت النسبة المئوية الكتلية لكبريتات البوتاسيوم في المحلول 15 %.

المطلوب:

ما حجما الهيدروجين والأكسجين الناتجين عند درجة حرارة 20 °C وضغط 101 325 Pa؟

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• المسألة 1: الهيدروجين، H₂ ([H] [H]) : 49.0 dm³؛ الأكسجين، O₂ (O=O) : 24.5 dm³.

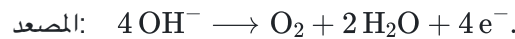
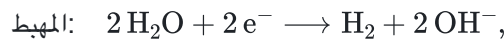
الحل

المسألة 1

نفترض إجراء تحليل كهربائي اعتيادي باستخدام أقطاب خاملة، وأن كثافة الماء تساوي 1.00 g cm⁻³، وأن التبخر مهم، وأن الغازات تسلك سلوك الغاز المثالي.

تعمل كبريتات البوتاسيوم، K₂SO₄ ([+K] · [-K] · [O-] [O-] (S (=O) (=O))، بوصفها إلكترولياً وتبقى في المحلول. ويتحلل الماء، H₂O (O)، إلى هيدروجين وأكسجين.

تفاعلات الأقطاب، مكتوبة باستخدام أيونات الهيدروكسيد، OH⁻ ([-OH])، هي



بمضاعفة تفاعل المهبط وجمع التفاعلين نحصل على



وهكذا، يفقد المحلول كتلةً مع تصاعد النواتج الغازية، بينما تبقى كتلة كبريتات البوتاسيوم فيه 20 g.

الكتلة الابتدائية للمحلول هي

$$m_{\text{initial}} = 20 \text{ g} + (150 \text{ cm}^3)(1.00 \text{ g cm}^{-3}) = 170 \text{ g}.$$

بما أن المحلول النهائي يحتوي على كبريتات البوتاسيوم بنسبة 15% كتلياً، فإن

$$0.15 = \frac{20 \text{ g}}{m_{\text{final}}}, \quad m_{\text{final}} = \frac{20}{0.15} = 133.333 \dots \text{ g}.$$

وعليه، فإن كتلة الماء المتحلل هي

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 170 - 133.333 \dots = 36.666 \dots \text{ g}.$$

باستخدام $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.0 \text{ g mol}^{-1}$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{36.666 \dots \text{ g}}{18.0 \text{ g mol}^{-1}} = 2.037 \dots \text{ mol.}$$

يعطي التفاعل الكلي

$$n(\text{H}_2) = 2.037 \dots \text{ mol}, \quad n(\text{O}_2) = 1.0185 \dots \text{ mol.}$$

عند $T = 293.15 \text{ K}$ و $p = 101325 \text{ Pa}$ ، نطبق $V = nRT/p$ ، حيث $R = 8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$:

$$V(\text{H}_2) = \frac{(2.037 \dots)(8.314)(293.15)}{101325} \text{ m}^3 = \boxed{49.0 \text{ dm}^3}.$$

عند درجة الحرارة والضغط نفسيهما، يشغل الأكسجين نصف حجم الهيدروجين:

$$V(\text{O}_2) = \frac{1}{2} V(\text{H}_2) = \boxed{24.5 \text{ dm}^3}.$$

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 2: مركبان من البوتاسيوم والنيتروجين والأكسجين

يحتوي مركب **A** على 38.67 % من البوتاسيوم، و13.85 % من النيتروجين، و47.48 % من الأكسجين. وعند تسخينه، يتحول إلى مركب **B** يحتوي على 45.85 % من البوتاسيوم، و16.47 % من النيتروجين، و37.66 % من الأكسجين.

المطلوب:

2.1 ما الصيغ الستوكيومترية للمركبين؟

2.2 اكتب المعادلة الكيميائية الموافقة.

نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 2.1 **A** هو نترات البوتاسيوم، KNO_3 ، وتمثيله بصيغة SMILES هو [+K].[+N](=O)[O-]. **B** هو نترت البوتاسيوم، KNO_2 ، وتمثيله بصيغة SMILES هو [+K].[+N]=O.[O-].

• 2.2



الغاز المنطلق هو ثنائي الأكسجين، وتمثيله بصيغة SMILES هو O=O.

تحدد تمثيلات الأملاح بصيغة SMILES الأيونات المكونة لوحدة صيغة واحدة؛ وهي لا تصف الشبكة البلورية.

الحل

2.1

نأخذ عينة كتلتها 100.00 g من كل مركب. عندئذٍ تساوي كتل العناصر بالغرام القيم المئوية المعطاة. باستخدام الكتل المولية الذرية

$$M(\text{K}) = 39.10, \quad M(\text{N}) = 14.01, \quad M(\text{O}) = 16.00 \text{ g mol}^{-1},$$

نحسب كمية مادة كل عنصر من العلاقة $n = m/M$ ، على سبيل المثال، بالنسبة إلى البوتاسيوم في **A**،

$$n(\text{K}) = \frac{38.67 \text{ g}}{39.10 \text{ g mol}^{-1}} = 0.9890 \text{ mol.}$$

المركَّب	mol, n(K)	mol, n(N)	mol, n(O)
A	0.9890	0.9886	2.968
B	1.173	1.176	2.354

بقسمة هذه الكميات على كمية مادة النيتروجين في كل مركَّب، نحصل على النسب الذرية:

$$\text{A: K : N : O} \approx 1.000 : 1.000 : 3.002 \approx 1 : 1 : 3,$$

$$\text{B: K : N : O} \approx 0.9975 : 1.000 : 2.002 \approx 1 : 1 : 2.$$

إذن، الصيغ الستوكيومترية هي

$$\text{A} = \text{KNO}_3, \quad \text{B} = \text{KNO}_2.$$

2.2

عند التسخين، تتحلل نترات البوتاسيوم إلى نترات البوتاسيوم والأكسجين. ويُبقي التغيّر في الصيغة على البوتاسيوم والنيتروجين مع فقد ذرة أكسجين واحدة لكل وحدة صيغة. وبناءً على ذلك، تُطلق وحدتا صيغة جزيئاً واحداً من ثنائي الأكسجين:



يحتوي كلا الطرفين على ذرتي بوتاسيوم، وذرتي نيتروجين، وست ذرات أكسجين.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 3: التحليل بالاحتراق لهيدروكربون غازي

خُطِط عينة حجمها 10 cm³ من هيدروكربون غازي مجهول مع 70 cm³ من الأكسجين، وأُشعل الخليط بواسطة شرارة كهربائية. وعندما انتهى التفاعل وتكثفت أبخرة الماء، انخفض الحجم النهائي للغازات إلى 65 cm³. ثم جُعل هذا الخليط يتفاعل مع محلول هيدروكسيد البوتاسيوم، فانخفض حجم الغازات إلى 45 cm³.

المطلوب:

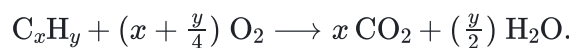
ما الصيغة الجزيئية للهيدروكربون المجهول إذا كانت أحجام الغازات قد قُيسَت في ظروف درجة الحرارة والضغط القياسيين (STP)؟
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

• 3. C_2H_2 : الإيثاين (الأسيتيلين), SMILES C#C.

الحل

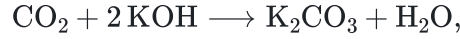
3. لنفترض أن الصيغة الجزيئية للهيدروكربون هي C_xH_y . يجري احتراقه التام وفق المعادلة



عند درجة الحرارة والضغط نفسيهما، تتناسب أحجام الغازات طردياً مع كميات المادة بالمول.

بعد تكثف الماء، SMILES O، تكون الغازات المتبقية هي ثاني أكسيد الكربون، SMILES O=C=O، والأكسجين الفائض، SMILES O=O.

يمتص هيدروكسيد البوتاسيوم، $[\text{OH}^-] \cdot [\text{K}^+]$ ، ثاني أكسيد الكربون. وبوجود فائض من القلوي، يكون هذا التفاعل



فتتكون كربونات البوتاسيوم، SMILES [K+] . [K+] . [O-] C(=O) [O-] .

ومن ثم فإن حجم ثاني أكسيد الكربون الناتج هو

$$V_{\text{CO}_2} = (65 - 45) \text{ cm}^3 = 20 \text{ cm}^3.$$

ينتج كل مول من الهيدروكربون x مولاً من ثاني أكسيد الكربون، لذا

$$x = \frac{20 \text{ cm}^3}{10 \text{ cm}^3} = 2.$$

الغاز المتبقي بعد الامتصاص هو الأكسجين غير المستهلك. ولذلك،

$$V_{\text{O}_2, \text{المستهلك}} = (70 - 45) \text{ cm}^3 = 25 \text{ cm}^3.$$

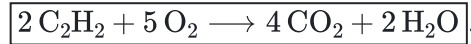
وعندئذ تعطي معادلة الاحتراق

$$x + \frac{y}{4} = \frac{25 \text{ cm}^3}{10 \text{ cm}^3} = 2.5.$$

بالتعويض بـ $x = 2$ ،

$$2 + \frac{y}{4} = 2.5 \implies y = 2.$$

إذن، الهيدروكربون هو الإيثاين (الأسيتيلين)، SMILES C#C، C_2H_2 ، ومعادلة احتراقه الموزونة هي



للتحقق، يستهلك 10 cm^3 من الإيثاين 25 cm^3 من الأكسجين وينتج 20 cm^3 من ثاني أكسيد الكربون. وبعد التكثف، يكون حجم الغاز $45 + 20 = 65 \text{ cm}^3$ ؛ وبعد امتصاص ثاني أكسيد الكربون يتبقى 45 cm^3 ، وهو ما يتوافق مع كلتا الملاحظتين.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.

المسألة 4: النواتج التي يمكن الحصول عليها من كربيد الكالسيوم والماء

كربيد الكالسيوم والماء هما المادتان الخام الأساسيتان في إنتاج:

(a) الإيثانول

(b) حمض الأسيتيك

(c) الإيثيلين والبولي إيثيلين

(d) كلوريد الفينيل

(e) البنزين

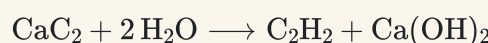
المطلوب:

اكتب المعادلات الكيميائية الأساسية لكل تفاعل يمكن بواسطته الحصول على المركبات المذكورة أعلاه.

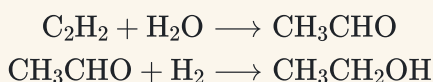
نص المسألة مترجم عن النص الإنجليزي الرسمي.

الإجابات

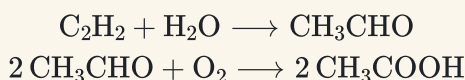
تبدأ جميع المسارات بتكوين الأسيتيلين (الإيثاين)، $\text{C}\equiv\text{C}$:



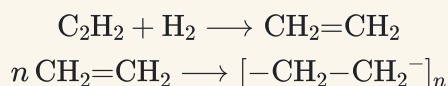
• (a) الإيثانول، CCO : أجرِ إمالة الأسيتيلين للحصول على الإيثانال، ثم أجرِ الهدرجة.



• (b) حمض الأسيتيك، CC(=O)O : أجرِ إمالة الأسيتيلين للحصول على الإيثانال، ثم أجرِ الأكسدة.

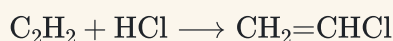


• (c) الإيثيلين (الإيثين)، $\text{C}=\text{C}$ ، والبولي إيثيلين، بتمثيل SMILES للوحدة المتكررة $[\text{C}^*]\text{CC}[\text{C}^*]$: أجرِ هدرجة جزئية للأسيتيلين، ثم أجرِ البلمرة.

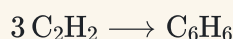


تشير النجوم في تمثيل SMILES للوحدة المتكررة إلى مواضع الاتصال بامتداد السلسلة؛ أما تمثيل SMILES الجزيئي الكامل فيتطلب تحديد طول السلسلة والمجموعات الطرفية.

• (d) كلوريد الفينيل (كلوروايثين)، $\text{C}=\text{CCl}$: أضف كلوريد الهيدروجين إلى الأسيتيلين.



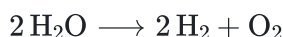
• (e) البنزين، c1ccccc1 : أجرِ تثليثاً حلقياً للأسيتيلين.



الحل

تفاعل البداية المشترك هو التحلل المائي لكربيد الكالسيوم. يمنح الماء بروتونات لمكوّن الأسيتيليد فيه، فينطلق الأسيتيلين ويتبقى هيدروكسيد الكالسيوم. والمواد هي كربيد الكالسيوم، $[\text{Ca}+2] \cdot [\text{C}] \# [\text{C}]$ ؛ والماء، O ؛ وهيدروكسيد الكالسيوم، $[\text{Ca}+2] \cdot [\text{OH}] \cdot [\text{OH}]$. تمثل صيغ SMILES للأملح ذات الأجزاء المنفصلة وحدات صيغية أيونية، وليست جزيئات منفردة.

الهيدروجين، $[\text{H}][\text{H}]$ ، والأكسجين، $\text{O}=\text{O}$ ، كاشفان مساعدان في المسارات أدناه. ويمكن الحصول عليهما أيضاً من الماء بالتحليل الكهربائي:



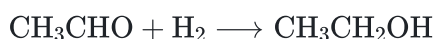
(a) الإيثانول

تعطي إمالة الأسيتيلين في محلول مائي حمضي، بتحفيز من أيونات الزئبق(II)، $[\text{Hg}+2]$ ، الإيثانال (الأسيتالدهيد)، CC=O . والإينول المتكوّن في البداية هو كحول الفينيل (الإيثينول)، $\text{C}=\text{CO}$ ، الذي يعيد ترتيب بنيته عبر التماكب التوتومري الكيتوني-الإينولي:



وعليه، فإن معادلة الإمالة الصافية هي $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$.

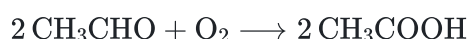
تختزل الهدرجة الحفزية للإيثانال، على سطح النيكل مثلاً، مجموعة الكربونيل فيه إلى كحول أولي:



يُحتفظ بالهيكل المكوّن من ذرتي كربون، فينتج الإيثانول.

(b) حمض الأسيتيك

حُضِرَ الإيثانال أولاً بتفاعل الإمالة نفسه الوارد في (a). تحوّل الأكسدة مجموعة الألدهيد فيه إلى مجموعة كربوكسيل:



يكتسب كل جزيء من الإيثانال ذرة أكسجين واحدة، ولذلك يؤكسد جزيء واحد من الأكسجين جزيئين من الإيثانال.

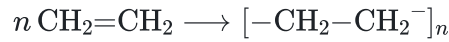
(c) الإيثيلين والبولي إيثيلين

تضيف الهدرجة الحفزية الانتقائية جزيئاً واحداً من الهيدروجين إلى جزء من الرابطة الثلاثية في الأسيتيلين:



يجب أن يعزز الحفاز وظروف التفاعل توقف التفاعل عند الإيثيلين.

ثم يخضع الإيثيلين لبلمرة الإضافة، مثلاً باستخدام درجة حرارة وضغط مرتفعين مع بدء التفاعل بالجذور الحرة:



تتحول الروابط المزدوجة إلى روابط أحادية عندما تتصل المونومرات لتكوّن سلسلة. ويسهم كل مونومر بوحدة متكررة واحدة من $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ، دون حذف جزيء صغير.

(d) كلوريد الفينيل

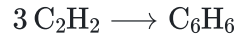
يُضاف كلوريد الهيدروجين، HCl ، عبر الرابطة الثلاثية في الأسيتيلين. ومن الحفازات التقليدية كلوريد الزئبق(II)، HgCl_2 :



تعطي إضافة مكافئ واحد رابطة مزدوجة تحمل مستبدل كلور واحداً: كلوريد الفينيل. ويوفّر كلوريد الهيدروجين الكلور، الذي لا يوجد في أيٍّ من المادتين الخام الأساسيتين.

(e) البنزين

عند التسخين على سطح حفاز مناسب، مثل الكربون المنشط، تخضع ثلاثة جزيئات من الأسيتيلين لتتليث حلقي:



تشكّل ذرات الكربون الست فيها الحلقة العطرية السداسية للبنزين. ويحتفظ بذرات الهيدروجين الست جميعها، ولا يلزم تكوّن أي ناتج مرافق.

تمت مراجعة الحل بمقارنته بالحل الرسمي.