

Clasa a XII-a

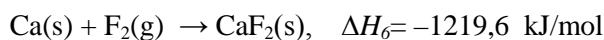
OLIMPIADA DE CHIMIE – etapa județeană
22 februarie 2014

Subiectul I.....20 puncte

Efectul caloric rezultat la dizolvarea unei sări în apă depinde de energia de rețea și de energia de hidratare. Energia de rețea este energia care se eliberează când ionii de sarcini contrare aflați la distanțe infinite se atrag pentru a forma un cristal. Energia de hidratare este energia eliberată la atracția electrostatică dintre ioni și moleculele de apă.

Energia de rețea poate fi determinată direct numai în cazuri excepționale. De cele mai multe ori se utilizează ciclul Haber -Born pentru a determina entalpia de formare a compusului.

Se dau următoarele energii, asociate proceselor:



- a) Schițează ciclul de formare a fluorurii de calciu și calculează energia de rețea a acesteia, pornind de la datele prezentate.

Fluorura de calciu se utilizează pentru obținerea acidului fluorhidric. Reacția are loc la 300 °C, în cuptor de oțel, prin adăugare de soluție de acid sulfuric de concentrație 96% ($\rho = 1,84 \text{ g/mL}$) peste fluorură de calciu solidă.

- b) Calculează volumul de soluție de acid sulfuric de concentrație 96% necesar obținerii a 1000 L de acid fluorhidric, măsurat în condițiile de lucru. Consideră presiunea din cuptor 1 atm.

Fluorul se obține pe cale electrolică utilizând un amestec de fluorură de potasiu și acid fluorhidric, pe când clorul se poate obține din soluții de clorură de sodiu.

- c) Explică, pe baza calculului t.e.m., de ce fluorul nu se poate obține prin electroliza soluției de fluorură de potasiu. Scrie ecuațiile proceselor care au loc la electrozi, la electroliza soluției de fluorură de potasiu.

Se dau potențialele de reducere, la $pH=7$, pentru următoarele cupluri:



Subiectul II.....25 puncte

Într-un pahar se află o soluție **A** care are $pH = 4$ și conține ioni Mn^{2+} ($C = 0,01$ mol/L) și ioni MnO_4^- ($C = 0,004$ mol/L). În alt pahar se află o soluție **B** care are $pH = 9$ și conține cromat de potasiu ($C = 0,008$ mol/L) în prezență de cromat de argint solid. În soluția A se introduce un electrod de platină, iar în soluția B se introduce un electrod de argint. Cele două pahare se conectează printr-o punte de sare. Se măsoară t.e.m., aceasta fiind 0,573 V, la 25 °C.

- Scrive ecuatiile proceselor redox care au loc în cele două semicelule.
- Calculează concentrația ionilor Ag^+ în soluția **B**.
- Calculează potențialul de reducere al cuplului redox MnO_2/Mn^{2+} , precum și potențialul de reducere al cuplului MnO_4^- / MnO_2 , pornind de la diagrama compușilor anorganici.

Se dau potențialele de reducere pentru următoarele cupluri:

$$Mn^{2+}/Mn, \quad \varepsilon = -1,181 \text{ V}$$

$$MnO_4^- / MnO_2, \quad \varepsilon = 1,679 \text{ V}$$

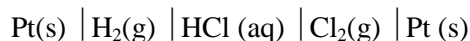
$$MnO_4^- / MnO_4^{2-}, \quad \varepsilon = 0,564 \text{ V}$$

$$MnO_4^- / Mn^{2+}, \quad \varepsilon = 1,491 \text{ V}$$

$$Ag^+/Ag, \quad \varepsilon = 0,800 \text{ V}$$

Subiectul III..... 25 puncte

Considerăm următoarele pile electrice:



- Scrive, pentru fiecare dintre cele 3 pile electrice, ecuatiile proceselor care au loc la electrozi și ecuația reacției globale.
- Calculează t.e.m. standard pentru fiecare pilă electrică, utilizând datele termodinamice din tabel.
- Calculează constantele de echilibru, la 25 °C, pentru fiecare dintre cele trei reacții redox.
- Considerând că pe intervalul de temperatură 25 – 75 °C $\Delta_r H$ și $\Delta_r S$ sunt constante, stabilește modul în care se modifică t.e.m., pentru fiecare pilă electrică, o dată cu creșterea temperaturii. Calculează t.e.m. a fiecărei pile electrice, la temperatura de 60 °C.

Substanța	$\Delta_r H^0$ (kJ · mol ⁻¹)	S^0 (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)
Cl ₂ (g)	0,0	223,1
H ₂ (g)	0,0	130,7
HCl(aq)	-167,2	56,5
K ₂ SO ₄ (aq)	-1414,0	225,1
KCl(aq)	-419,5	159,0
Pb(s)	0,0	26,4
PbCl ₂ (s)	-359,4	136,0
PbSO ₄ (s)	-920,0	148,5

Subiectul IV..... 30 puncte

A.15 puncte

Elementul carbon are doi izotopi stabili ^{12}C (abundența 98,90%) și ^{13}C (abundența 1,10%). De asemenea, există un foarte mic procentaj de izotop radioactiv ^{14}C care are timpul de înjumătățire, $t_{1/2} = 5730$ ani. Acesta apare în mediu prin bombardarea cu un neutron a izotopului ^{14}N . Totodată, izotopul radioactiv ^{14}C emite particule β . Moleculele $^{14}\text{CO}_2$ sunt amestecate cu toate celelalte molecule de CO_2 (care au în compoziție ceilalți izotopi) și participă la circuitul carbonului în natură. Viteza de dezintegrare a ^{14}C este de 13,6 dezintegrări/minut la 1 g de carbon. Când materia vegetală moare, viteza de dezintegrare a carbonului scade. O bucată de lemn, presupusă a fi dintr-o corabie a vikingilor, a fost găsită în 1983 și analizată. Viteza de dezintegrare este de 12 dezintegrări/minut la 1 g de carbon.

- Scris ecuațiile de formare, respectiv de dezintegrare a ^{14}C .
- Calculează și precizează anul în care a fost tăiat copacul din care provine bucata de lemn.
- Calculează valoarea raportului de abundență (numărul de atomi de ^{12}C / număr de atomi de carbon ^{14}C) pentru CO_2 implicat în circuitul carbonului.

B.15 puncte

Pentru sistemul $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$, aflat la echilibru, la temperatura de 833 °C, s-au calculat presiunile parțiale ale gazelor: $p_{\text{H}_2} = 0,379$ atm, $p_{\text{N}_2} = 0,125$ atm, $p_{\text{NH}_3} = 0,496$ atm. Cantitatea de hidrogen, la echilibru, este 500 mol.

- Calculează constantele de echilibru (K_p și K_c) și energia liberă Gibbs, ΔG^0 .
- Calculează cantitățile de azot și amoniac, aflate în sistem, la echilibru.
- Se adaugă 11 mol de hidrogen în sistem, fără a se modifica temperatura și presiunea. Echilibrul este perturbat. Calculează ΔG pentru reacția în curs de desfășurare.

Se dau :

- mase atomice: H – 1; C – 12; N – 14; O – 16; F – 19; S – 32; Cl – 35,5; K – 39; Ca – 40; Mn – 55; Ag – 108.
- volumul molar = 22,4 L/mol
- numărul lui Avogadro: $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- numărul lui Faraday: $\mathcal{F} = 96\,485 \text{ C/mol}$
- constanta generală a gazului ideal: $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

NOTĂ: Timp de lucru 3 ore.

Subiecte elaborate de Daniela Bogdan, inspector general în Ministerul Educației Naționale
Copyright ©Daniela Bogdan 2014

Clasa a XII-a

OLIMPIADA DE CHIMIE – etapă județeană
22 februarie 2014

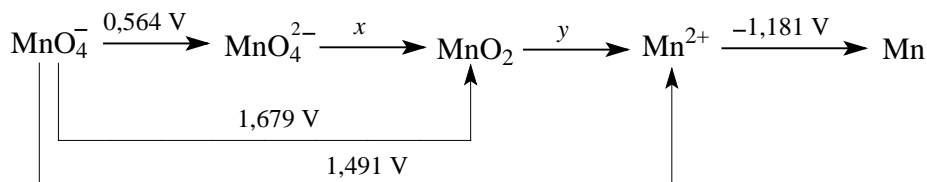
BAREM DE EVALUARE

Subiectul I..... 20 puncte

- a) Schițarea ciclului 4 p.
 $E_{rețea} = -2646,5 \text{ kJ}$ 4 p.
 b) Ecuația reacției 1 p.
 $n_{\text{HF}} = 21,28 \text{ mol}$ 2 p.
 $n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 10,64 \text{ mol}$ 1 p.
 $V_{\text{s H}_2\text{SO}_4} = 590,4 \text{ mL}$ 3 p.
 c) Pentru obținere F_2 , $E = -2,64 \text{ V}$ 1 p.
 Pentru obținere O_2 , $E = -0,82 \text{ V}$ 1 p.
 Consumul de energie este mai mic în cazul formării O_2 , deci nu se formează F_2 1 p.
 procese care au loc la electroliză (2 ecuații)..... 2 p.

Subiectul II..... 25 puncte

- a) Semiecuțiile proceselor redox..... 4 p.
 b) $\varepsilon_A = \varepsilon_{\text{MnO}_4^-|\text{Mn}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{z\mathcal{F}} \cdot \ln \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$
 $\varepsilon_A = 1,108 \text{ V}$ 6 p.
 $E = \varepsilon_A - \varepsilon_B$; $\varepsilon_B = 0,535 \text{ V}$ 2 p.
 $\varepsilon_B = \varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{z\mathcal{F}} \cdot \ln \frac{[\text{Ag}^+]}{1}$
 $[\text{Ag}^+] = 3,28 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ 6 p.



- c) 3 p.
 $1 \cdot 0,564 + 2x = 3 \cdot 1,679 \Rightarrow x = 2,237$; $\varepsilon_{\text{MnO}_4^-|\text{MnO}_2}^{\circ} = 2,237 \text{ V}$ 2 p.
 $3 \cdot 1,679 + 2y = 5 \cdot 1,491 \Rightarrow y = 1,209$; $\varepsilon_{\text{MnO}_2|\text{Mn}^{2+}}^{\circ} = 1,209 \text{ V}$ 2 p.

Subiectul III..... 25 puncte

- a) 6 semiecuții x 0,5 puncte 3 p.
 3 ecuații 3 p.

b) Pentru prima pilă electrică

$$\Delta_r H^\circ = -334,4 \text{ kJ/mol} \dots\dots\dots 1 \text{ p.}$$

$$\Delta_r S^\circ = -240,8 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \dots\dots\dots 1 \text{ p.}$$

$$\Delta_r G^\circ = -262,6 \text{ kJ/mol} \dots\dots\dots 1 \text{ p.}$$

$$E^0 = -\frac{\Delta_r G^\circ}{z\mathcal{F}} = 1,361 \text{ V} \dots\dots\dots 1 \text{ p.}$$

A doua pilă electrică

$$\Delta_r H^\circ = -25 \text{ kJ/mol} \dots\dots\dots 1 \text{ p.}$$

$$\Delta_r S^\circ = 127,3 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \dots\dots\dots 1 \text{ p.}$$

$$\Delta_r G^\circ = -62,9 \text{ kJ/mol} \dots\dots\dots 1 \text{ p.}$$

$$E^0 = 0,326 \text{ V} \dots\dots\dots 1 \text{ p.}$$

A treia pilă electrică

$$\Delta_r H^\circ = 14,4 \text{ kJ/mol} \dots\dots\dots 1 \text{ p.}$$

$$\Delta_r S^\circ = 105,43 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \dots\dots\dots 1 \text{ p.}$$

$$\Delta_r G^\circ = -17,0 \text{ kJ/mol} \dots\dots\dots 1 \text{ p.}$$

$$E^0 = 0,088 \text{ V} \dots\dots\dots 1 \text{ p.}$$

c) $K_1 = 1,02 \cdot 10^{46} \dots\dots\dots 1 \text{ p.}$

$$K_2 = 1,05 \cdot 10^{11} \dots\dots\dots 1 \text{ p.}$$

$$K_3 = 9,51 \cdot 10^2 \dots\dots\dots 1 \text{ p.}$$

d) $E = -\frac{\Delta_r H}{z\mathcal{F}} + \frac{\Delta_r S}{z\mathcal{F}} \cdot T \dots\dots\dots 1 \text{ p.}$

$$E_1 = 1,317 \text{ V} \dots\dots\dots 1 \text{ p.}$$

$$E_2 = 0,349 \text{ V} \dots\dots\dots 1 \text{ p.}$$

$$E_3 = 0,107 \text{ V} \dots\dots\dots 1 \text{ p.}$$

Subiectul IV..... 30 puncte

A.15 puncte

a) 2 ecuații 2 p.



b) $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}; \quad \ln \frac{N_0}{N} = k \cdot t; \quad t = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \cdot \ln \frac{N}{N_0}$

$$t = 1035 \text{ ani} \dots\dots\dots 5 \text{ p.}$$

Copacul a fost tăiat în anul 948 d. Hr..... 2 p.

c) 1 g de carbon conține $5,91 \cdot 10^{10}$ atomi ${}^{14}\text{C}$ 3 p.

1 g de carbon conține $4,96 \cdot 10^{22}$ atomi ${}^{12}\text{C}$ 2 p.

Raport de abundență = $8,39 \cdot 10^{11}$ 1 p.

B.15 puncte

a) $K_p = 36,15 \dots\dots\dots 2 \text{ p.}$

$$K_c = 2,97 \cdot 10^5 \text{ L}^2/\text{mol}^2 \dots\dots\dots 2 \text{ p.}$$

$$\Delta G^0 = -33 \text{ kJ/mol} \dots\dots\dots 2 \text{ p.}$$

b) $n_{\text{N}_2} = 165 \text{ mol} \dots\dots\dots 1 \text{ p.}$

$n_{\text{NH}_3} = 654 \text{ mol} \dots\dots\dots 1 \text{ p.}$

c) $n_{\text{gaze}} = 1330 \text{ moli, după adăugare H}_2 \dots\dots\dots 1 \text{ p.}$

$p_{\text{H}_2} = 0,384 \text{ atm} \dots\dots\dots 1 \text{ p.}$

$p_{\text{N}_2} = 0,124 \text{ atm} \dots\dots\dots 1 \text{ p.}$



$p_{\text{NH}_3} = 0,492 \text{ atm}$	1 p.
$\Delta G = -461,9 \text{ J/mol}$	3 p.

Subiecte și barem elaborate de Daniela Bogdan , inspector general în Ministerul Educației Naționale
Copyright ©Daniela Bogdan 2014