

**Clasa a XII-a****OLIMPIADA DE CHIMIE – etapa județeană****27 februarie 2016****Subiectul I.....20 puncte****A. .....8 puncte**

Se ard 44 kg combustibil care conține CO, H<sub>2</sub> și C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> în raport molar 2:3:1. Puterea calorică inferioară a combustibilului este q<sub>i</sub>=12MJ/m<sup>3</sup>. Se dau următoarele date termodinamice :

ΔH<sub>f</sub>° CO<sub>2</sub>= -393,5 KJ/mol; ΔH<sub>f</sub>° CO= -110,5 KJ/mol; ΔH<sub>f</sub>° C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>= 226,5 KJ/mol; entalpia de vaporizare a apei Δ<sub>vap.</sub>H°<sub>H<sub>2</sub>O</sub>= +44 KJ/mol .

- Calculează căldura degajată la arderea celor 44 Kg combustibil, exprimată în MJ;
- Determină puterea calorică superioară a combustibilului, exprimată în MJ/m<sup>3</sup>.

**B. .....12 puncte**

Se supun electrolizei 17,8 g amestec echimolecular de săruri de sodiu ale unor acizi monocarboxilici saturați omologi. La anod se obține un amestec gazos cu masa molară medie 44 g/mol, iar în spațiul catodic 200 g soluție NaOH cu densitatea 1,092 g/cm<sup>3</sup>. Electroliza este totală, cantitatea de electricitate consumată este de 25733,33 C , iar soluția de NaOH este neutralizată de o soluție de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cu densitatea 1,14 g/cm<sup>3</sup> .

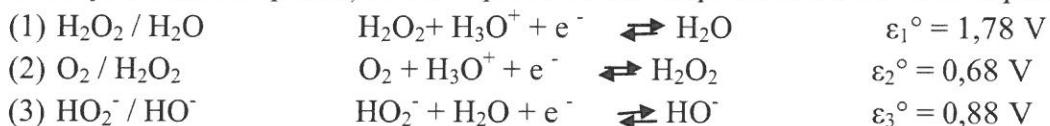
- Determină formulele moleculare ale celor două săruri;
- Calculează cu cât va scădea masa catodului dacă curentul este furnizat de un acumulator cu plumb; *se neglijă căderea capacitatății calorice pentru acumulatorul cu Pb.*
- Calculează randamentul de curent;
- Determină volumul și concentrația normală a soluției de acid sulfuric necesar neutralizării soluției de NaOH dacă variația temperaturii este de 16,42°C, căldura specifică a soluției finale este 4,6504 J/g·°C; iar ΔH<sub>neutralizare</sub>= - 57,27 KJ/mol.

**Subiectul II.....25 puncte**

Cromarea suprafețelor de oțel se realizează în containere galvanice care conțin un electrolit alcătuit din 200g/l acid dicromic și 5 g/l acid sulfuric. Pieșele cromate trec apoi într-un alt container în care sunt spălate continuu cu jet de apă curentă. Apele de spălare conțin 10<sup>-1</sup> g/l crom pur, sub formă de ion dicromat și 2,5·10<sup>-3</sup> g/l acid sulfuric. Debitul acestor ape de spălare poluate este de 1000 l/oră. Apele poluate care conțin crom sunt periculoase pentru mediul înconjurător, concentrația maximă de crom admisă în apa din mediul înconjurător este de 0,1· 10<sup>-3</sup> g/l .

- Calculează ce volum, exprimat în m<sup>3</sup>, trebuie să aibă un lac de acumulare a apelor poluate rezultate în procesul de producție pe an (250 zile lucrătoare) astfel încât concentrația acestora în crom să fie de 0,1·10<sup>-3</sup> g/l ;
- Pentru decromatizare apa poluată rezultată din producția pe zi se tratează cu o soluție de sulfat de sodiu de concentrație 200 g/l și apoi cu hidroxid de calciu solid. Notați ecuațiile reacțiilor chimice, folosind semiecuării ale proceselor redox, unde este cazul, și stabiliți coeficienții stoichiometriici ;
- Determină cantitatea maximă de soluție de bisulfat de sodiu , exprimată în m<sup>3</sup>/an , necesară decromatizării pentru tratarea apelor poluate din producția pe un an ( 250 zile lucrătoare ) ;

- d) Calculează cantitatea de hidroxid de calciu solid utilizată la tratarea apei poluate din producția pe un an (250 zile lucrătoare) exprimată în kg/an ;
- e) Compușii cromului (VI) din apele reziduale ale secțiilor galvanice și din industria pielăriei, la  $\text{pH} < 3,5$ , se reduc până la crom (III), folosind peroxidul de hidrogen. Această metodă este avantajoasă datorită produșilor cu impact mai mic asupra mediului. Se dă cuplurile redox:



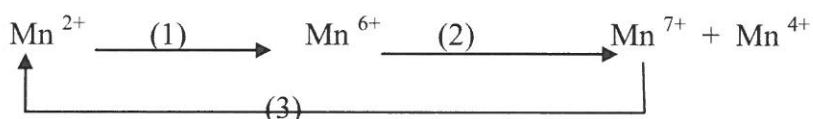
Se cere :

- 1) Stabilește coeficienții stoechiometrii ale semireacțiilor date;
- 2) Propune o pilă electrică folosind cuplurile (1) și (3). Scrie ecuația reacției globale care stă la baza funcționării pilei și reprezentarea convențională a acesteia ;
- 3) Calculează t.e.m în condiții standard ;
- 4) Aranjează cele trei cupluri redox în ordinea creșterii puterii oxidante.

### Subiectul III..... 25 puncte

#### A. ..... 10 puncte

Considerăm următoarele modificări ale numărului de oxidare al manganului:



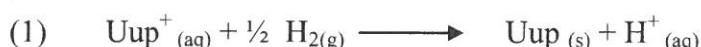
- a) Scrie un șir de reacții chimice prin care se pot realiza modificările numerelor de oxidare indicate în schema de mai sus, stabilește semiecuatiile proceselor redox și coeficienții stoechiometriici;
- b) Notează simbolurile pilelor electrice ce pot funcționa pe baza reacțiilor propuse;
- c) Argumentează dependența potențialelor de oxido-reducere de pH pentru reacția (3) .

#### B. ..... 15 puncte

Descoperit în august 2003 prin bombardarea Am (243) cu ioni de calciu (48) conform reacțiilor nucleare:



elementul 115 a fost prezentat lumii științifice în februarie 2004, iar pe 30 decembrie 2015 a fost recunoscut de IUPAC, ca nou element chimic în sistemul periodic alături de 113, 117 și 118 . S-a încercat să se prevadă proprietățile chimice ale elementului 115( unupentium-Uup) pentru care s-au propus două denumiri: langevinium sau moscovium. Astfel, s-au estimat entalpia și entropia standard pentru reacția:



din următoarele date termodinamice ( la  $t= 25^\circ\text{C}$  ) :

$$\Delta_{\text{subl}}\text{H}^\circ_{\text{Uup}} = 1,5 \text{ eV} ; E_i(\text{Uup}) = 5,52 \text{ eV} ; \Delta_{\text{hidr}}\text{H}^\circ_{(\text{Uup}^+, \text{aq})} = -3,22 \text{ eV} ; S^\circ_{(\text{Uup}^+, \text{aq})} = 1,34 \text{ meV} \cdot \text{K}^{-1} ; \mathcal{S}^\circ_{(\text{H}^+, \text{aq})} = 0 \text{ eV} \cdot \text{mk}^{-1}$$

$$S^\circ_{(\text{Uup}, \text{s})} = 0,69 \text{ meV} \cdot \text{K}^{-1} ; \Delta H_{\text{H-H}} = 4,5 \text{ eV} ; E_i(\text{H}) = 13,6 \text{ eV} ; \Delta_{\text{hidr}}\text{H}^\circ_{(\text{H}^+)} = -11,3 \text{ eV} ; S^\circ_{(\text{H}_2, \text{g})} = 1,354 \text{ meV} \cdot \text{K}^{-1}$$

- a) Scrie succesiunea reacțiilor termochimice corespunzătoare reacției globale (1) utilizând datele termodinamice de mai sus;

- b) Calculează  $\Delta_r H$ ,  $\Delta_r S$  și  $\Delta_r G$  exprimate în kJ/mol ;  
 c) Calculează potențialul standard așteptat al cuplului  $U_{up}^+/U_{up}$  în condiții standard .

**Subiectul IV..... 30 puncte**

În anul 1747 Andreas Marggraf a descoperit glucoza, iar un secol mai târziu Emil Fischer a demonstrat existența celor doi anomeri  $\alpha$  și  $\beta$ , anomeri care au confirmat structura ciclică, semiacetalică și apariția hidroxilului semiacetalic. La studiul reacției reversibile de ordin 1 :



s-au obținut următoarele date experimentale:

t, min.	0	30	60
$[\alpha\text{-glucoză}]$	0,500	0,400	0,333
$[\beta\text{-glucoză}]$	0	0,100	0,167

- a) Determină valoarea constantei de echilibru;  
 b) Calculează valorile constantelor medii de viteză a reacției directe și inverse;  
 c) Determină timpul de înjumătățire;  
 d) Calculează cantitatea de  $\alpha$ -glucoză la  $t=90$  min (exprimată în mol/l);  
 e) La arderea a 0,9 g glucoză într-un calorimetru se degajă 14,086 KJ. Știind că variația de entalpie liberă care însoțește reacția este de -14,337 KJ :  
   1) Notează ecuația termochimică de ardere catabolică a glucozei;  
   2) Calculează valoarea energiei de organizare a particulelor pentru 1 mol de glucoză;  
   3) Din cantitatea de căldură eliberată la arderea a 1 mol glucoză, 40% se depozitează sub formă de molecule de ATP. Calculează căldura depozitată de 1 mol ATP;  
   4) Explică de ce întreaga cantitate de energie nu se eliberează, ci trebuie depozitată în ATP.  
   5) Determină puterea calorică a glucozei exprimată în cal/g glucoză.

Se dau :

- mase atomice: H – 1; C – 12; N – 14; O – 16; Na – 23; Mg – 24; Al – 27; S – 32; Cl – 35,5; K – 39; Ca – 40; Cr – 52; Fe – 56; Co – 59; Cu – 64; Zn – 65; Ag – 108; Ba – 137; Pb – 207
- volumul molar = 22,4 L/mol
- numărul lui Avogadro  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- 1 cal = 4,184 J
- F = 96500 C
- 1 eV = 96,485 KJ/mol
- $e^{1,09} = 2,974$ ;  $e^{1,091} = 2,977$
- $\ln 4,323 = 1,464$ ;  $\ln 2,057 = 0,721$ ;  $\ln 1,444 = 0,367$ ;  $\ln 4,329 = 1,465$

**NOTĂ: Timp de lucru 3 ore.**

*Subiecte prelucrate de Rusu Maria, profesor la Colegiul Tehnic „Petru Poni”-Roman și Leancă Paula, profesor la Liceul Tehnologic „Vasile Sav”-Roman*



**OLIMPIADA DE CHIMIE – etapa județeană**  
**27 februarie 2016**

## **BAREM DE EVALUARE - Clasa a XII-a**

**Subiectul I.....**.....**20 puncte**

A. ..... 8 puncte

a) 2x mol CO; 3x mol H<sub>2</sub>; x mol C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> => x=0,5 Kmoli  
 n<sub>CO</sub>=1000 mol; n<sub>H<sub>2</sub></sub>=1500 mol; n<sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></sub>=500 mol => 3000 mol combusibil.....2p  
 $q_i = \Delta_c H^\circ \cdot 1000 / 22,4$   
 $\Delta_c H^\circ = 268,8 \text{ KJ/mol}$   
 $\Delta H^\circ = -806,4 \text{ MJ}$ .....2p

b)  $q_s = q_i + n \cdot 44$  unde n reprezintă nr. de moli de apă rezultați la arderea a 1m<sup>3</sup> combustibil  
 $V_{CO} = 2a \text{ m}^3; V_{H_2} = 3a \text{ m}^3; V_{C_2H_2} = a \text{ m}^3 \Rightarrow a = 0,166$   
 $V_{H_2} = 0,5 \text{ m}^3; V_{C_2H_2} = 0,166 \text{ m}^3 \Rightarrow 0,666 \text{ m}^3 \text{ H}_2\text{O}$   
 $q_s = 13,3 \text{ MJ/m}^3$ .....4p

B. ..... 12 puncte

a) 2 ecuații x 1p..... 2p  
determinarea f.m (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Na și C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Na)..... 2p

b)  $m_{\text{pb}} = 27,6 \text{ g}$  ..... 2p

c)  $m_{\text{NaOH}} = 8 \text{ g}$

$Q_u = 19300 \text{ C}$   
 $\eta = 75\%.....$  3p

d)  $Q = 22,908 \text{ KJ}$

**Subiectul II.....** **25 puncte**

b) 5 ecuatii x1p..... 5p

$$c) n = 5,77 \cdot 10^3 \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$

$$n = 17,3 \cdot 10^3 \text{ mol HSO}_3^-$$

m=1800 Kg NaHSO<sub>3</sub>; v=9 m<sup>3</sup>/an sol.NaHSO<sub>3</sub>.....3p  
d) n=69,30 molii Ca(OH)<sub>2</sub>/ zi în reacția cu Cr<sup>3+</sup>

$$\text{m}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2,5 \text{ g/oră} \Rightarrow 60 \text{ g/zi} \Rightarrow 0,612 \text{ moli H}_2\text{SO}_4/\text{zi} \Rightarrow 0,612 \text{ moli Ca(OH)}_2/\text{zi}$$

e) 1) 3 ecuații x 1 p..... 3p  
 $n_{total} = 139,07 \text{ moli Ca(OH)}_2 / \text{zi} \Rightarrow 34767,5 \text{ moli/an} \Rightarrow 2572,8 \text{ kg/an}$ ..... 4p

e) 1) 3 ecuații x 1p..... 3p  
 2) 2 semiecuataile redox la electrozi..... 2p

3)  $E = 0,9 \text{ V}$  ..... 1 p

4) aranjarea în ordine crescătoare.....2p

**Subiectul III..... 25 puncte****A. .....10 puncte**

a) Scrierea ecuațiilor reacțiilor chimice (3x1p).....3p

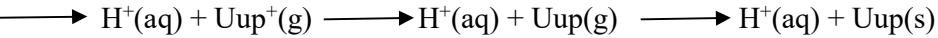
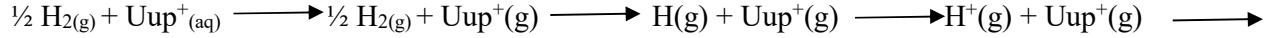
stabilirea coeficienților (3x1p).....3p

b) scrierea simbolurilor pilelor electrice (3x1p).....3p

c) justificarea dependenței.....1p

**B. .....15 puncte**

a) 6 ecuații x 1p.....6p



b)  $\Delta_r H^\circ = (-\Delta_{\text{hidr}} H^\circ_{(\text{Uup}^+, \text{aq})}) + \frac{1}{2} \cdot \Delta H_{\text{H-H}} + E_i(\text{H}) + \Delta_{\text{hidr}} H^\circ_{(\text{H}^+)} + (-E_i(\text{Uup})) + (-\Delta_{\text{subl}} H^\circ_{\text{Uup}})$

$$\Delta_r H^\circ = 0,75 \text{ eV} \Rightarrow \Delta_r H^\circ = 72,36 \text{ KJ/mol}.....3p$$

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ_{(\text{Uup}, \text{s})} + S^\circ_{(\text{H}^+, \text{aq})} - \frac{1}{2} \cdot S^\circ_{(\text{H}_2, \text{g})} - S^\circ_{(\text{Uup}^+, \text{aq})}$$

$$\Delta_r S^\circ = -1,33 \text{ meV} \cdot \text{K}^{-1} \Rightarrow \Delta_r S^\circ = -0,128 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.....2p$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = -110,5 \text{ KJ/mol}.....2p$$

c)  $E^\circ = -\Delta_r G^\circ / z \cdot F$  în care  $z=1$

$$E^\circ = -1,15 \text{ V}.....2p$$

**Subiectul IV..... 30 puncte**a) Notăm  $[A]_0=a$  mol/l și  $[B]_0=0 \Rightarrow [A]=(a-x)$  mol/l și  $[B]=x$  mol/l

$$v_1=k_1 \cdot (a-x) \text{ și } v_2=k_2 \cdot x \Rightarrow K_e = k_1 / k_2 = x / a-x$$

$$K_e=0,5.....5p$$

b)  $v=dx/dt$  și  $v=k_1 \cdot (a-x)-k_2 \cdot x$  în care înlocuim  $k_2=k_1/K_e$ 

$$\text{După separarea variabilelor și integrare obținem } k_1 = K_e / t(1+K_e) \cdot \ln K_e \cdot a / K_e(a-x)-x.....3p$$

$$k_1=1,02 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1};.....3p$$

$$\text{Analog } k_2 = 1 / t(1+K_e) \cdot \ln K_e \cdot a / K_e(a-x)-x.....2p$$

$$k_2=2,04 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}.....3p$$

(sau înlocuim în relația  $k_2=k_1/K_e$ )

c)  $k_1+k_2=1/t \cdot \ln k_1 \cdot a / k_1 \cdot a - (k_1+k_2) \cdot x$

$$\text{Pentru } t=t_{1/2}; x=a/2 \Rightarrow t_{1/2} = 32,7 \ln(-2) \text{ min}.....4p$$

d)  $k_1+k_2=1/t \cdot \ln k_1 \cdot a / k_1 \cdot a - (k_1+k_2) \cdot x$

Înlocuim  $t=90$  min

$$x=0,25 \text{ mol/l}.....2p$$

e) 1) Ecuată reacției chimice.....1p

2) Calcularea  $T \cdot \Delta S=50,2 \text{ KJ}.....2p$ 3)  $\Delta H_{\text{depozitat}}=1126,88 \text{ KJ}.....1p$ 

$$\Delta_r H_f^\circ=29,65 \text{ KJ/mol}.....1p$$

4) explicația.....1p

$$5) q = 3740,7 \text{ cal/g}.....2p$$

*OBS.-La toate subiectele orice altă soluție corectă va fi luată în calcul și punctată.****Barem elaborat de Rusu Maria, profesor la Colegiul Tehnic „Petru Poni”-Roman și Leancă Paula, profesor la Liceul Tehnologic „Vasile Sav”-Roman***