

Olimpiada de Chimie-faza națională
Iași 12-18 aprilie 2004
CLASA a X-a

Pentru rezolvarea subiectelor 1-4 folosește datele din Anexă!

Subiectul I

Fiecare enunț are un singur răspuns corect!

I. Pentru a prepara o soluție diluată de acid sulfuric necesară pentru formarea acumulatorului cu plumb se folosește o soluție concentrată de acid sulfuric. Aceasta se adaugă cu grijă, în volume mici, într-un recipient care conține un volum mare de apă. Soluția este agitată și recipientul este răcit pe tot parcursul experimentului. Recipientul trebuie răcit continuu cu apă deoarece:

- a) soluția se poate omogeniza mai bine;
- b) dizolvarea acidului sulfuric este puternic exotermă;
- c) pentru că apa este solvent universal;
- d) dizolvarea acidului sulfuric este puternic endotermă;
- e) toate soluțiile de reactivi, indiferent că sunt anorganici sau organici se prepară în recipient care se răcesc continuu.

II. În *Îndrumarul de Protecția muncii în laboratoarele de chimie* se precizează că: *nu se adaugă niciodată apă într-o soluție de acid sulfuric*. Această afirmație are la bază următoarea explicație:

- a) La adăugare de apă în acid căldura de dizolvare este practic aceeași indiferent de valoarea raportului nr. moli apă/un mol de acid sulfuric și restricția din îndrumar nu este justificată;
- b) Soluțiile diluate se prepară de obicei prin adăugarea solutului (acidul sulfuric) în solvent (apa) și nu invers.
- c) La adăugare de apă în acid numărul de moli de apă este mult mai mare decât numărul de moli de acid. Căldura de dizolvare este mai mare decât la adăugare de acid în apă și sticla din care este confecționat recipientul nu rezistă la această variație de căldură.
- d) Indiferent de valoarea raportului: numărul de moli de apă/1 mol de acid sulfuric trebuie respectată indicația din îndrumarul de protecția muncii.
- e) Există o corelație directă între căldura de dizolvare și volumul de solvent care trebuie respectată întotdeauna în practică.

III. Reacției potasiului cu apa îi corespunde reprezentarea din figura 2:

- a) A; b) B; c) C; d) D; e) nici una.

IV. Ai ales răspunsul de la enunțul III deoarece:

- a) reacția potasiului cu apa este exotermă și practic instantanee;
- b) reacția potasiului cu apa are energie de activă mare;
- c) reacția potasiului cu apa nu are loc cu variație de căldură;
- d) reacția potasiului cu apa nu poate fi explicată cinetic și termodinamic prin reprezentările din figura 2;
- e) reacția potasiului cu apa este endotermă și practic instantanee.

V. În anul 1902 Marie Curie a obținut un eșantion de aproximativ 0,1000 g de clorură de radium. Timpul de înjumătățire, adică timpul în care jumătate din cantitatea inițială se consumă, pentru ^{226}Ra este de 1620 de ani. În anul 2004 masa eșantionului obținut de Marie Curie este:

- a) 0,05000 g; b) 0,0315 g; c) practic aceeași; d) atât de mică că nu poate fi cântărită cu balanța analitică;
- e) nici un răspuns corect.

VI. Un comprimat efervescent conține substanța care este activă din punct de vedere medical și substanțe auxiliare denumite excipienți. Unul dintre aceștia este carbonatul de sodiu. La dizolvarea în apă a unui comprimat efervescent în care numai carbonatul de sodiu este activ acido-bazic se obține o soluție cu pH:

- acid, deoarece carbonatul de sodiu este o sare care provine de la un acid tare și o bază slabă;
- bazic, deoarece carbonatul de sodiu este o sare care provine de la un acid slab și o bază tare;
- neutru, deoarece carbonatul de sodiu este o sare care provine de la un acid slab și o bază slabă;
- neutru, deoarece carbonatul de sodiu este o sare care provine de la un acid slab și o bază tare.
- neutru, deoarece carbonatul de sodiu este o sare care provine de la un acid tare și o bază tare.

VII. La adăugarea unei soluții de amoniac 1 M într-o eprubetă care conține o soluție de clorură de aluminiu și sulfat de cupru (II) ambele în concentrație de 0,1 M în final se obține:

- o soluție albastră care conține un precipitat alb, după la baza eprubetei;
- o soluție albastră, deoarece se formează combinația complexă a cuprului cu amoniacul;
- o soluție albastră, deoarece se formează combinația complexă a cuprului cu amoniacul și hidroxidul de aluminiu format în prima fază se dizolvă în exces de amoniac și formează o combinație complexă incoloră;
- un amestec de precipitate de culoare albă (hidroxidul de aluminiu) și verde-albăstrui (hidroxid de cupru)
- o soluție incoloră și un precipitat verde-albăstrui după la baza eprubetei;

VIII. În reacția: $2\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 4\text{Ag} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ apa oxigenată are caracter:

- oxidant, deoarece N.O al oxigenului din apa oxigenată crește de la -1 la 0 în O_2 ;
- reducător; deoarece N.O al oxigenului din apa oxigenată scade de la -1 (în apa oxigenată) la -2 (în apă);
- reducător, deoarece N.O al oxigenului din apa oxigenată crește de la -1 la 0 (în oxigen);
- de amfoter redox, deoarece N.O al oxigenului din apa oxigenată scade de la -1 la -2 (în apă) și crește de la -1 la 0 (în oxigen);
- oxidant, deoarece apa oxigenată nu poate funcționa decât ca oxidant.

IX. Într-o soluție de bicromat de potasiu se stabilește echilibrul: $\text{CrO}_7^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$
portocaliu galben

La adăugare de bază tare o soluție de bicromat de potasiu se colorează:

- în portocaliu; deoarece echilibrul se deplasează spre formare de ioni bicromat, deoarece ioni hidroniu provin de la un acid tare și nu se consumă în reacția cu baza tare;
- potocaliu, deoarece echilibrul este influențat doar de adăugare de acid tare;
- în galben, echilibrul se deplasează spre formare de ioni cromat, deoarece ioni hidroniu se consumă în reacția cu baza tare;
- nu se modifică, deoarece starea de echilibru este atinsă și nu poate fi perturbată prin adăugare de bază tare;
- galben-potocaliu, deoarece la echilibru concentrațiile ionilor cromat și bicromat sunt egale

X. Pila simbolizată: $\text{Pt} \parallel \text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+} \parallel \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \parallel \text{Pt}$ are potențialul:

- egal cu zero, deoarece $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^\circ \approx 2E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ$;
- mai mic ca zero deoarece $E_{\text{cel}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^\circ + E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ$;
- mai mare ca zero deoarece $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^\circ > E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ$;
- nu se poate determina deoarece ambele semicelule conțin cupluri redox;
- nici un răspuns corect.

Subiectul II

O fabrică din Tibet care are coordonatele geografice: 35 grade latitudine nordică, 90 grade longitudine estică și altitudine 8000 m, a cumpărat tehnologia de producere a apei ultrapure de la un furnizor situat într-un oraș care are coordonatele geografice: 50 grade latitudine nordică, 5 grade longitudine estică și altitudine 0 m. Instalația are un vas deschis în care se colectează apa ultrapură, căreia i se verifică calitatea

prin măsurarea pH -ului. După asamblarea instalației, în Tibet, s-a constatat că apa ultrapură din vasul deschis nu are același pH ca cel înscris în cartea tehnică.

Cerând informații suplimentare furnizorului, acesta a sugerat că problema ar putea fi explicată dacă se ține seama de legea lui Henry $[CO_2]_{(aq)} = k \cdot p_{CO_2}$, $k = 4,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{mmHg}^{-1}$ atunci când presiunea parțială a CO_2 din aer, p_{CO_2} este exprimată în mmHg. Aerul conține 0,03% CO_2 și valoarea este aceeași pentru cele două orașe.

Se cere:

- 1) Scrie echilibrele chimice care se stabilesc la dizolvarea dioxidului de carbon în apă.
- 2) Calculează pH -ul apei ultrapure pe care furnizorul îl inscrie în certificatul de calitate.
- 3) Calculează pH -ul apei ultrapure pe care fabrica din Tibet îl obține.
- 4) Pentru a rezolva problema apărută și pentru a obține apă ultrapură, cu $pH = 7$ cele două fabrici au procedat în modul cel mai simplu și mai eficient economic. Care ar fi acesta?

Subiectul III

“Unul dintre minereurile folosite în siderurgie pentru obținerea fierului în condiții economice satisfăcătoare este acela care conține oxizi ca hematitele roșii (Fe_2O_3)¹”. Din punct de vedere calitativ un eșantion dintr-un astfel de minereu conține: Fe_2O_3 , Fe și impurități inerte din punct de vedere chimic. Analiza cantitativă a eșantionului a fost realizată astfel:

A) o cantitate de 29,50 g minereu a fost tratată cu 25 mL soluție de clorură de mercur (II) 1 mol.L^{-1} , care conține exact cantitatea stoechiometrică de $HgCl_2$ necesară pentru această etapă. În final, masa solidului rămas după filtrare a fost de 34,70 g.

B) o cantitate de 29,50 g minereu a fost prelucrată prin procedeul denumit *aluminotermie*, folosind 8,97 g de Al, care reprezintă cantitatea stoechiometrică de aluminiu necesară pentru această etapă. În final, masa solidului rămas a fost de 38,47 g.

Se cere :

- 1) Scrie ecuațiile reacțiilor chimice care au loc în transformările de la punctele A respectiv B;
- 2) Calculează compoziția procentuală a minereului;
- 3) Calculează cantitatea de căldură care se degajă la prelucrarea a 29,50 g de minereu prin reducerea acestuia cu aluminiu.
- 4) Bomba calorimetrică utilizată pentru determinarea căldurii de reacție care de degajă la punctul 3) are capacitatea calorică 1825 J/grad și este scufundată în 5000 g apă. Calculează temperatura apei la sfârșitul reacției știind că inițial termometrul imersat în apă arăta 27°C .

Subiectul IV

Ai la dispoziție următoarele soluții de săruri de concentrație 1 M : $CuSO_4$, $NiSO_4$, $CdSO_4$, precum și plăcuțe de Cu, Ni, Cd cu care poți să construiești semicelule.

Se cere:

- 1) scrie simbolic semicelule pe care le poți construi ;
- 2) scrie simbolic celulele electrochimice pe care le poți construi folosind semicelulele de la punctul 1).
- 3) stabilește care dintre celulele de la punctul 2) poate asigura timpul cel mai îndelungat de funcționare al unui dispozitiv electric. Argumentează prin calcul răspunsul.

Propunător subiecte : Conf. Dr. Irinel Badea

¹ Spacu, P., Gheorghiu, C., Stan, M., Brezeanu, M *Tratat de Chimie Anorganică* Ed. Tehnică, București, 1978.

Figura 1.

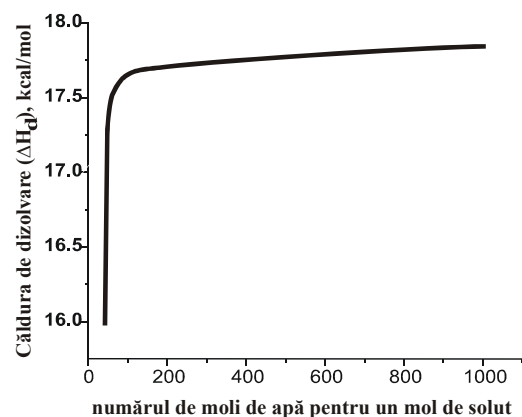
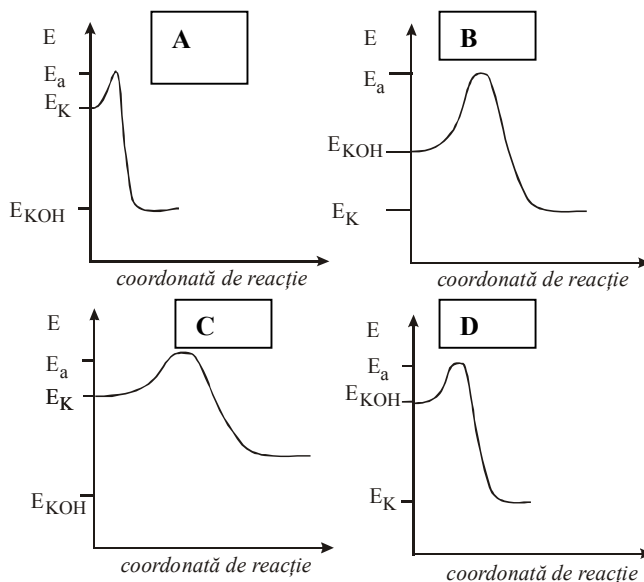


Figura 2.



ANEXĂ !

Tabelul 1. Călduri de formare standard, H_f° ,₂₉₈

Substanța	ΔH_f° , kcal/mol	Substanța	ΔH_f° , kcal/mol
Al ₂ O ₃	- 400,3	FeCO ₃	- 178,70
Al ₂ SO ₄	- 821,0	FeSO ₄	- 220,50
AlF ₃	- 355,8	HgCl ₂	- 55,00
Fe ₃ O ₄	- 63,20	Hg ₂ Cl ₂	- 63,00
Fe ₂ O ₃	- 196,30	HgO	- 21,68

Tabelul 3 Constante de aciditate

Acidul carbonic	$K_{a1} = 4,31 \cdot 10^{-7}$; $K_{a2} = 5,65 \cdot 10^{-11}$;
-----------------	---------------------------------------------------------------------

Mase atomice: $A_{Fe} = 56$, $A_O = 16$, $A_{Hg} = 200$, $A_{Al} = 27$, $A_{Cl} = 35,5$.

Căldura specifică a apei: $c_{H_2O} = 4180 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$

1cal = 4,18 J

Tabelul 2. Potențiale redox standard, E°

Cuplul redox	E° , V	Cuplul redox	E° , V
Al ³⁺ /Al	- 1,662	Ni ²⁺ /Ni	- 0,250
Fe ²⁺ /Fe	- 0,440	Hg ²⁺ /Hg	0,854
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,771	Hg ²⁺ /Hg ₂ ²⁺	0,920
Fe ³⁺ /Fe	- 0,036	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	1,440
Cu ²⁺ /Cu	0,337	Cd ²⁺ /Cd	- 0,403
Cu ²⁺ /Cu ⁺	0,153	O ₂ /H ₂ O	1,229

Tabelul 4 Variația presiunii cu altitudinea

Altitudine (m)	Presiune (mmHg)
0	760
2 000	646
8 000	304
10 000	228
20 000	60,8