

Clasa a XII-a
OLIMPIADA DE CHIMIE – etapa județeană
23 februarie 2013

Subiectul I.....20 puncte

Se ard 31 kg de combustibil care conține CO și H₂ în raport molar de 2 : 3. Puterea calorică inferioară a combustibilului este $q_i = 11,53 \text{ MJ/m}^3$.

Se cunosc următoarele date termochimice: $\Delta_f H_{\text{CO}_2(\text{g})}^0 = -393,5 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_f H_{\text{CO}(\text{g})}^0 = -110,5 \text{ kJ/mol}$ entalpia de vaporizare a apei $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^0 = +44 \text{ kJ/mol}$. Se cer:

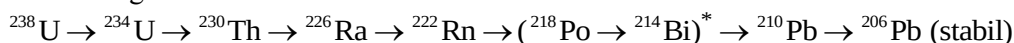
- căldura degajată la arderea celor 31 kg de combustibil;
- determinați entalpia standard de formare a apei gazoase, $\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^0$
- puterea calorică superioară a combustibilului;

Subiectul II.....25 puncte

A. Un englez, unul dintre primii locuitori ai Insulei Lord Howe, a decis să planteze stejari și ulmi europeni în grădina sa. Din păcate, anul în care au fost plantate semințele nu este cunoscut. De-a lungul anilor, polenul produs de stejari și ulmi s-a acumulat pe fundul lacului aflat în apropierea casei englezului. Cantități foarte mici de ²¹⁰Pb (timp de înjumătățire 22,25 ani) au fost depuse pe fundul lacului în același timp. Ulmul și stejarul european polenizează chiar din primul an de creștere. În 1995, o echipă de cercetători a luat un eșantion din stratul de sedimente de pe fundul lacului. Eșantionul a fost tăiat în felii de 1 cm și s-a căutat polen și ²¹⁰Pb. Polenul de stejar și ulm apare până la o adâncime de 50 cm în sedimente. Activitatea nuclidului ²¹⁰Pb de la partea superioară a sedimentelor este de 356 Bq / kg, iar la adâncimea de 50 cm este de 1,4 Bq / kg. (Activitatea unui nuclid (numită incorect și radioactivitate) reprezintă numărul de nuclee care se dezintegrează în unitatea de timp. Unitatea de măsură pentru activitatea unui nuclid, în Sistemul Internațional, este Bq (Becquerel); 1 Bq = 1 s⁻¹).

²¹⁰Pb provine din ²³⁸U care este prezent în scoarța pământului. Din anumite motive, o cantitate de ²¹⁰Pb ajunge în atmosferă și, în urma ploilor, s-a atașat și la polenul care a ajuns în sedimentele acumulate la fundul lacului.

Lanțul de dezintegrare radioactivă a ²³⁸U este următorul:



(* Timp de înjumătățire foarte scurt: minute și zile)

Se cer:

- anul în care englezul a plantat semințele;
- indicați care pas din lanțul de dezintegrare al ²³⁸U explică faptul că nuclidul ²¹⁰Pb ajunge în apa de ploaie în timp ce ²³⁸U din care acesta provine este prezent doar în scoarța terestră.

B. La temperatura T și presiunea P etanul se descompune termic după ecuația: $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$,

urmând o cinetică de ordinul 1 ($\ln \frac{C_0}{C} = k \cdot t$, unde C_0 – concentrația molară inițială a reactantului, C – concentrația molară a reactantului la momentul t, k – constanta de viteză). Inițial, vasul de reacție conține etan și 10% hidrogen (procente de volume). După 1,5 ore de la începutul reacției se observă că, la temperatură și presiune constante, volumul ocupat de amestecul de reacție crește de 1,5 ori. Se cer:

- constantă de viteză, la temperatura T, a reacției de descompunere a etanului;
- timpul de înjumătățire;
- procentul volumetric de etan din amestecul gazos rezultat după 3 ore de la începutul reacției.

Subiectul III..... 25 puncte

În două pahare se găsesc următoarele soluții:

- paharul 1 – 200 mL soluție ce conține permanganat de potasiu, sulfat de mangan (II) și acid sulfuric;
- paharul 2 – 200 mL soluție ce conține sulfat de fier (II), sulfat de fier (III) și acid sulfuric.

A. În fiecare pahar se cufundă câte un electrod de platină care se leagă la un voltmetru, iar contactul electric între cele două pahare se realizează prin intermediul unei punți de sare, care conține 50 mL soluție saturată de KNO_3 . Când circuitul este închis, acul voltmetrului deviază. Se cunosc potențialele standard de reducere:

$$\varepsilon^0_{\text{MnO}_4^-(\text{aq})+8\text{H}^+(\text{aq}) \mid \text{Mn}^{2+}(\text{aq})+4\text{H}_2\text{O}(\ell)} = 1,51 \text{ V și } \varepsilon^0_{\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) \mid \text{Fe}^{2+}(\text{aq})} = 0,77 \text{ V. Se cer:}$$

- identificați anodul și catodul, scrieți ecuațiile proceselor care au loc la electrozi și ecuația reacției generatoare de curent electric;
- calculați forța electromotoare standard a pilei electrice, E^0 ;
- explicați necesitatea mediului acid în compartimentul care conține cationii Fe^{2+} și Fe^{3+} ;
- calculați cantitatea de electricitate debitată de pila electrică știind că în timpul funcționării, în puntea de sare, concentrația ionilor de potasiu scade cu 0,2 mol/L.

B. Dacă soluția inițială din paharul 2 este titrată cu o soluție de KMnO_4 0,1 M, până la punctul de echivalență se consumă 40 mL de soluție de KMnO_4 .

Se cer:

- calculați concentrația molară a ionilor Fe^{2+} din soluție;
- explicați de ce este necesar ca înainte de titrare să se adauge acid fosforic;
- explicați dacă soluția din paharul 2 se poate acidula cu HCl în loc de H_2SO_4 .

Subiectul IV..... 30 puncte

Se cunosc următoarele date termochimice:

Tabelul 1	$\Delta_{\text{dis}}^0 \text{H}_{\text{Cl}_2(\text{g})}$	$\Delta_{\text{subl}}^0 \text{H}_{\text{Na}(\text{s})}$	$I_{\text{Na}(\text{g})}$	$A_{\text{Cl}(\text{g})}$	$I_{\text{Cl}(\text{g})}$	$\Delta_{\text{f}}^0 \text{H}_{\text{NaCl}(\text{s})}$	$\Delta_{\text{hidr}}^0 \text{H}_{\text{Na}^+(\text{aq})}$	$\Delta_{\text{hidr}}^0 \text{H}_{\text{Cl}^-(\text{aq})}$
	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(kJ/mol)
	+242,0	+ 102,3	+ 495,8	- 356,0	+1251,2	- 410,9	- 454,6	- 315,5

unde: $\Delta_{\text{dis}}^0 \text{H}_{\text{Cl}_2(\text{g})}$ - energia standard de disociere în atomi a moleculei de clor, $\Delta_{\text{subl}}^0 \text{H}_{\text{Na}(\text{s})}$ - entalpia standard de sublimare a sodiului, $I_{\text{Na}(\text{g})}$ - energia de ionizare a sodiului, $A_{\text{Cl}(\text{g})}$ - afinitatea pentru electron a clorului, $I_{\text{Cl}(\text{g})}$ - prima energie de ionizare a clorului, $\Delta_{\text{f}}^0 \text{H}_{\text{NaCl}(\text{s})}$ - entalpia standard de formare a clorurii de sodiu, $\Delta_{\text{hidr}}^0 \text{H}_{\text{Na}^+(\text{aq})}$ și $\Delta_{\text{hidr}}^0 \text{H}_{\text{Cl}^-(\text{aq})}$ - entalpia standard de hidratare a ionului de Na^+ , respectiv a ionului de Cl^- .

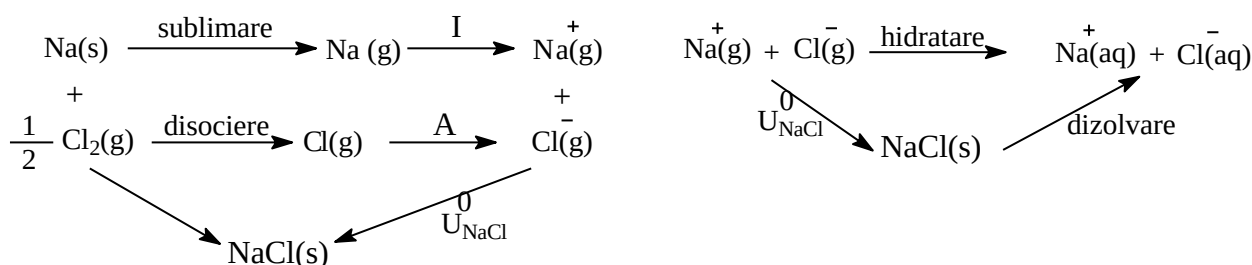
A. Molecula de clor se poate scinda în două moduri:



Folosind datele termochimice din tabelul 1, calculați:

- variația de entalpie ce însoțește procesul (2);
- variația de entalpie ce însoțește procesul: $\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}_{(\text{g})}^-$;
- considerându-se procesele de recombinare a fragmentelor rezultate în scindările (1) și (2), precizați care din acestea este favorizat termodinamic.

B. Se dau ciclurile:



Se dizolvă 1 mol de NaCl într-o cantitate mare de apă, obținându-se o soluție foarte diluată. Folosind ciclurile de mai sus și datele termochimice din tabelul 1, calculați:

- a) energia de rețea a clorurii de sodiu, $U_{\text{NaCl(s)}}^0$ (energia ce se degajă la formarea unui mol de NaCl(s) (cristal) ca urmare a atracțiilor electrostatice între ionii gazoși de sarcini opuse $\text{Na}_{(\text{g})}^+ + \text{Cl}_{(\text{g})}^- \rightarrow \text{Na}^+\text{Cl}_{(\text{s})}^-$);
- b) entalpia molară standard de dizolvare a clorurii de sodiu ($\Delta_{\text{diz}} H_{\text{NaCl(s)}}^0$).

Se dau :

- mase atomice: H – 1; C-12; O – 16
- volumul molar = 22,4 L/mol
- numărul lui Avogadro $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- numărul lui Faraday $F = 96485 \text{ C/mol}$

NOTĂ: Timp de lucru 3 ore.

Subiecte prelucrate de Vasile Sorohan , profesor la Colegiul „Costache Negruzzi” din Iași