



Clasa a XII-a

OLIMPIADA DE CHIMIE – etapa județeană
4 martie 2017

Subiectul I 20 puncte

A. 8 puncte

Variația energiei interne pentru reacția de combustie a trioleinei la volum constant determinată în bomba calorimetrică, în condiții standard, este - 7986 kcal/mol.

Calculează variația entalpiei de reacție pentru reacția de ardere a trioleinei, în condiții standard.

$\Delta_f H^0_{CO_2(g)} = -393,5 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_f H^0_{H_2O(l)} = -285,8 \text{ kJ/mol}$, $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$.

B. 12 puncte

Despre un n -alcan (A) se cunosc următoarele informații:

- are $\Delta_f H^0 = -126 \text{ kJ/mol}$;

- la arderea în condiții standard a unui volum de $11,2 \text{ m}^3$ de n -alcan, măsurați în condiții normale de presiune și temperatură se degajă $1328,5 \text{ MJ}$, apa rezultată din reacție fiind în stare de vapori.

a. Determină formula moleculară a n -alcanului (A).

b. Alcanul (A) se supune izomerizării, rezultând izoalcanul (B). Calculează variația de entalpie în procesul de izomerizare a 10 mol de n -alcan (A), cunoscând că în amestecul de reacție, la echilibru, cei doi alcani se află în raportul molar A : B = 1 : 4 și că puterea calorică inferioară a alcanului (B) are valoarea $118,366 \text{ MJ/m}^3$.

$\Delta_f H^0_{CO_2(g)} = -393,5 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_f H^0_{H_2O(l)} = -285,8 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_f H^0_{H_2O(g)} = -241,8 \text{ kJ/mol}$.

Subiectul II 25 puncte

A. 12 puncte

Într-un acumulator cu plumb este produsă energia electrică necesară rafinării electrolitice a 90 g de cupru brut, cu 60% impurități, procente masice. În acumulator se găsesc 3870 g soluție de acid sulfuric, de concentrație 5 M și densitate $1,29 \text{ g/cm}^3$. La sfârșitul rafinării soluția electrolitului din acumulator are concentrația procentuală de masă 35% .

a. Scrie ecuațiile reacțiilor care au loc la electrozii acumulatorului cu plumb și ai celei de electroliză.

b. Determină randamentul de curent al procesului de rafinare a cuprului.

B. 13 puncte

Unul dintre compușii aflați în smogul fotochimic din aerul poluat este nitratul de peroxiacetil - PAN. Acesta se formează în reacțiile dintre hidrocarburi și oxizii de azot din atmosferă, sub acțiunea luminii solare. Prezența sa în aerul poluat reprezintă practic un rezervor de dioxid de azot, deoarece este un compus instabil, care se descompune conform ecuației reacției:



Descompunerea nitratului de peroxiacetil este o reacție de ordinul I, care are timpul de înjumătățire 35 de ore la temperatura de 0°C , respectiv 30 de minute la temperatura de 25°C .

Determină temperatura la care viteza de descompunere a nitratului de peroxiacetil dintr-o probă de aer care conține $5 \cdot 10^{14}$ molecule PAN/L este 10^{12} molecule $\cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Subiectul III 25 puncte

A. 5 puncte

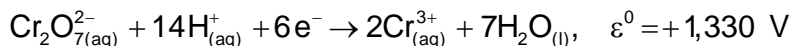
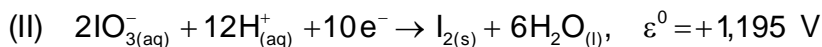
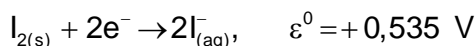
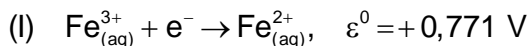
Un electrod de oxigen este un electrod cu gaz care poate fi reprezentat: $\text{HO}^-_{(\text{aq})} | \text{O}_2, \text{Pt}$. Ecuația reacției care are loc la electrod este: $\text{O}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{HO}^-_{(\text{aq})}$.

Determină expresia potențialului de electrod în funcție de pH -ul soluției, la temperatură standard, știind că presiunea oxigenului este 1 atm .

$\varepsilon^0_{\text{HO}^- | \text{O}_2, \text{Pt}} = +0,401 \text{ V}$.

B. 10 puncte

Se consideră potențialele standard de reducere ale următoarelor cupluri redox:



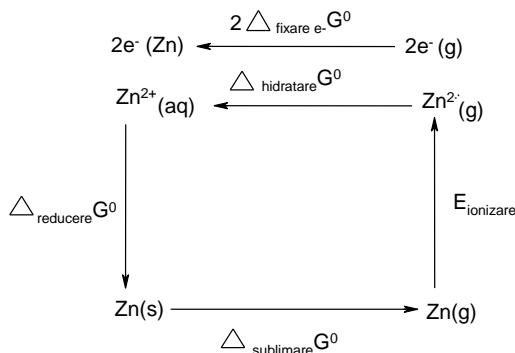
a. Determină sensul în care decurg spontan reacțiile care au loc între cuplurile redox, pentru fiecare pereche (I) și (II), în condiții standard.

b. Scrie ecuațiile reacțiilor chimice globale pentru fiecare caz.

c. Calculează constanta de echilibru a reacției chimice globale pentru cazul (I).

C. 10puncte

Pentru determinarea variației energiei libere standard la transferul unui mol de electroni în fază de gaz și fixarea lor pe un fir metalic ($\Delta_{\text{fixare e}^-} G^0$), se consideră un electrod de speță I, de exemplu $\text{Zn}|\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$ pentru care se poate reprezenta următorul ciclu termodinamic:



a. Determină variația energiei libere standard la transferul unui mol de electroni în fază gaz și fixarea lor pe un fir metalic ($\Delta_{\text{fixare e}^-} G^0$).

b. Considerând că variația energiei libere standard la transferul unui mol de electroni în fază gaz și fixarea lor pe un fir metalic ($\Delta_{\text{fixare e}^-} G^0$) este practic constantă pentru toate sistemele care comportă conductori electronici, calculează potențialul standard de reducere al cuprului și explică, pe baza ciclului termodinamic, faptul că zincul este un reducător mult mai puternic decât acesta.

	Zn	Cu
$\Delta_{\text{hidratare}} G^0$ (kJ/mol)	-2027	-2086
E_{ionizare} (kJ/mol)	+2625	+2691,3
$\Delta_{\text{sublimare}} G^0$ (kJ/mol)	+96	+301
$\varepsilon_{M_{(\text{aq})}^{2+}/M}^0$ (V)	-0,76	

Subiectul IV 30 puncte

A. 14 puncte

În două calorimetre identice A și B cu capacitatea calorică $C = 15 \text{ J} \cdot \text{grad}^{-1}$ se introduc câte 100 g soluție de apă oxigenată și o cantitate neglijabilă de clorură ferică.

După 10 minute, din calorimetrul A se ia o probă de 40 cm^3 de soluție care se titrează cu 4 cm^3 soluție acidă de permanganat de potasiu, de concentrație 0,01 M.

În calorimetrul B, după ce întreaga cantitate de apă oxigenată s-a descompus, s-a constatat o creștere a temperaturii soluției cu 2,314 grade.

Determină viteza medie de descompunere a apei oxigenate. (Se neglijează căldura specifică a gazului degajat și variația de volum a soluției.)

$\rho_{\text{soluție H}_2\text{O}_2} = 1 \text{ g/cm}^3, \quad c_{\text{apă}} = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1},$

entalpia reacției de descompunere a apei oxigenate: $\Delta_r H = -100 \text{ kJ/mol}$.

B. 16 puncte

Într-un vas izolat termic se amestecă, la temperatura de 20 °C, 50 g soluție de hidroxid de sodiu, de concentrație procentuală masică 4% cu 50 g soluție de acid clorhidric, de concentrație procentuală masică 1,825% rezultând o soluție **S₁** a cărei temperatură este 23,4 °C.

Peste soluția **S₁** astfel obținută, se adaugă 70 g soluție de acid sulfuric de concentrație procentuală masică 35%, aflată la temperatura de 20°C, rezultând soluția **S₂**.

a. Calculează temperatura soluției **S₂**. (Se neglijează capacitatea calorică a vasului).

b. Soluția **S₂** se încălzește până la îndepărtarea totală a apei. Determină masa reziduului rămas la finalul încălzirii.

$c_{\text{soluție}} = 4,195 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{grad}^{-1}$ - pentru fiecare soluție din textul problemei.

- mase atomice: H- 1; O- 16; Na- 23; S- 32, Cl – 35,5, Cu – 64, Pb - 207
- volumul molar = 22,4 L·mol⁻¹.
- numărul lui Avogadro $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- numărul lui Faraday = 96500 C·mol⁻¹
- 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 selectate și prelucrate de
prof. Mihaela Morcovescu, Colegiul Național "Mihai Viteazul" Ploiești*