



**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  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  și  $\text{C}_2\text{H}_2$  în raport molar 2:3:1. Puterea calorică inferioară a combustibilului este  $q_i=12\text{MJ/m}^3$ . Se dau următoarele date termodinamice :

$\Delta H_f^\circ \text{CO}_2 = -393,5 \text{ KJ/mol}$ ;  $\Delta H_f^\circ \text{CO} = -110,5 \text{ KJ/mol}$ ;  $\Delta H_f^\circ \text{C}_2\text{H}_2 = 226,5 \text{ KJ/mol}$ ; entalpia de vaporizare a apei  $\Delta_{\text{vap}} H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = +44 \text{ KJ/mol}$ .

- Calculează căldura degajată la arderea celor 44 Kg combustibil, exprimată în MJ;
- Determină puterea calorică superioară a combustibilului, exprimată în  $\text{MJ/m}^3$ .

**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  $1,092 \text{ g/cm}^3$ . Electroliza este totală, cantitatea de electricitate consumată este de 25733,33 C, iar soluția de NaOH este neutralizată de o soluție de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  cu densitatea  $1,14 \text{ g/cm}^3$ .

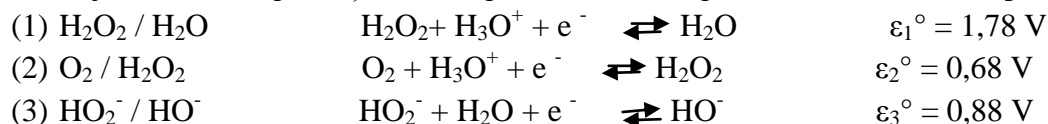
- Determină formulele moleculare ale celor două săruri;
- Calculează cu cât va scădea masa catodului dacă curentul este furnizat de un acumulator cu plumb;
- Calculează randamentul de curent;
- Determină volumul și concentrația normală a soluției de acid sulfuric necesar neutralizării soluției de NaOH dacă variația temperaturii este de  $16,42^\circ\text{C}$ , căldura specifică a soluției finale este  $4,6504 \text{ J/g}\cdot^\circ\text{C}$ ; iar  $\Delta H_{\text{neutralizare}} = -57,27 \text{ KJ/mol}$ .

**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. Piese cromate trec apoi într-un alt container în care sunt spălate continuu cu jet de apă curentă. Apele de spălare conțin  $10^{-1} \text{ g/l}$  crom pur, sub formă de ion dicromat și  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}$  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  $0,1 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}$ .

- Calculează ce volum, exprimat în  $\text{m}^3$ , 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  $0,1 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}$ ;
- Pentru decromatizare apa poluată rezultată din producția pe zi se tratează cu o soluție de sulfat acid de sodiu de concentrație 200 g/l și apoi cu hidroxid de calciu solid. Notați ecuațiile reacțiilor chimice, folosind semiecuatii ale proceselor redox, unde este cazul, și stabiliți coeficienții stoechiometrici;
- Determină cantitatea maximă de soluție de bisulfat de sodiu, exprimată în  $\text{m}^3/\text{an}$ , 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 dau cuplurile redox:



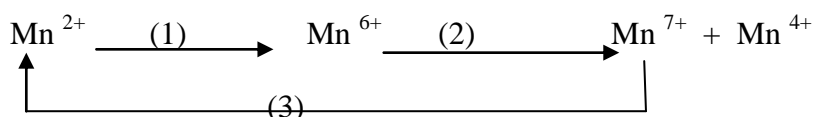
Se cere :

- 1) Stabilește coeficienții stoechiometrici 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 semiecuțiile proceselor redox și coeficienții stoechiometrici;
- b) Notează simbolurile pilelor electrice ce pot funcționa pe baza reacțiilor propuse;
- c) Argumentează dependența potențialelor de oxido-reducere de pH pentru reacția (3) .

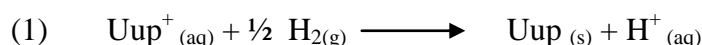
**B. ....15 puncte**

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  $t = 25^\circ\text{C}$ ) :

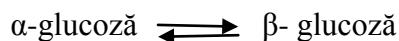
$\Delta_{\text{subl.}}H^\circ_{\text{Uup}} = 1,5\text{eV}$  ;  $E_{\text{i(Uup)}} = 5,52\text{eV}$  ;  $\Delta_{\text{hidr.}}H^\circ_{(\text{Uup}^+,\text{aq})} = -3,22\text{eV}$  ;  $S^\circ_{(\text{Uup}^+,\text{aq})} = 1,34 \text{ meV} \cdot \text{K}^{-1}$  ;  
 $S^\circ_{(\text{Uup},\text{s})} = 0,69 \text{ meV} \cdot \text{K}^{-1}$  ;  $\Delta H_{\text{H-H}} = 4,5\text{eV}$  ;  $E_{\text{i(H)}} = 13,6\text{eV}$  ;  $\Delta_{\text{hidr.}}H^\circ_{(\text{H}^+)} = -11,3\text{eV}$  ;  $S^\circ_{(\text{H}_2,\text{g})} = 1,354 \text{ meV} \cdot \text{K}^{-1}$

- 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    |
| [ $\alpha$ -glucoză] | 0,500 | 0,400 | 0,333 |
| [ $\beta$ -glucoză]  | 0     | 0,100 | 0,167 |

- Determină valoarea constantei de echilibru;
- Calculează valorile constantelor medii de viteză a reacției directe și inverse;
- Determină timpul de înjumătățire;
- Calculează cantitatea de  $\alpha$ -glucoză la  $t=90$  min (exprimată în mol /l);
- 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 :
  - Notează ecuația termochimică de ardere catabolică a glucozei;
  - Calculează valoarea energiei de organizare a particulelor pentru 1 mol de glucoză;
  - 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;
  - Explică de ce întreaga cantitate de energie nu se eliberează, ci trebuie depozitată în ATP.
  - 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
- $F = 96500 \text{ C}$
- $1 \text{ eV} = 96,485 \text{ KJ/mol}$
- $e^{1,09} = 2,974$ ;  $e^{1,091} = 2,977$
- $\ln 4,323 = 1,464$ ;  $\ln 2,057 = 0,721$ ;  $\ln 1,444 = 0,367$ ;  $\ln 4,329 = 1,465$

**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**