

Ministerul Educației și Cercetării
Centrul Național de Evaluare și Examinare
OLIMPIADA DE CHIMIE
etapa județeană/municipiului București
22 februarie 2020
Clasa a XII-a

- Timpul de lucru efectiv este de 3 ore.
- Pentru rezolvarea cerințelor veți utiliza informațiile de mai jos.

INFORMAȚII:

1) Electrocul de chinhidronă este un electrod redox care constă dintr-un fir de platină cufundat într-o soluție ce conține un amestec echimolar de p-benzochinonă (Q) și hidrocchinonă (QH₂). Electrocul de chinhidronă este folosit ca electrod indicator de pH. Procesul de electrod este dat de ecuația: $Q + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons QH_2$.

2) Pentru procesul de reducere: $ox + ne^- \rightarrow red$, ecuația lui Nernst, la 25⁰ C, este:

$$\varepsilon_{ox/red} = \varepsilon_{ox/red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]}, \text{ unde } [ox] - \text{ concentrația molară a formei oxidate, } [red] - \text{ concentrația}$$

molară a formei reduse, $\varepsilon_{ox/red}$ - potențialul de reducere, $\varepsilon_{ox/red}^0$ - potențialul de reducere standard.

3) O soluție tampon bazic conține o bază slabă și sarea acesteia cu un acid tare. Într-o soluție tampon bazic concentrația molară a ionilor hidroxid este dată de relația: $[HO^-] = K_b \cdot \frac{C_b}{C_s}$, unde C_b este concentrația molară a bazei slabe, C_s este concentrația sării acesteia cu un acid tare, iar K_b este constanta de bazicitate a bazei slabe.

4) $pK_b = -\lg K_b$; $K_w = [H^+] \cdot [HO^-]$

5) Dezintegrarea radioactivă decurge după o cinetică de ordinul 1: $\ln \frac{N_0}{N} = \lambda \cdot t$, în care N_0 - numărul inițial de nuclizi, N - numărul de nuclizi la momentul t , iar λ - constanta de viteză.

6) $\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \cdot \Delta_r S_T^0$ $\Delta_r G_T^0$ - entalpia liberă de reacție standard la temperatura T , $\Delta_r H_T^0$ - entalpia de reacție standard la temperatura T , iar $\Delta_r S_T^0$ - variația de entropie care însoțește reacția chimică

$$\Delta_r S_T^0 = \sum n_{\text{produsi}} \cdot S_{\text{produsi}}^0 - \sum n_{\text{reactanti}} \cdot S_{\text{reactanti}}^0$$

$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_x$, unde K_x - constanta de echilibru exprimată folosind fracțiile molare

7) Pentru o reacție de ordinul 1, ecuația cinetică integrală este: $\ln \frac{C_0}{C} = k_1 \cdot t$, în care C_0 - concentrația molară inițială a reactantului, C - concentrația molară a reactantului la momentul t , k_1 - constanta de viteză

- mase atomice: H- 1, C- 12, O- 16, Cl- 35,5 Cu- 64.

- numărul lui Avogadro: $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

- constanta universală a gazelor: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

- numărul lui Faraday: $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Subiectul I

15 de puncte

Într-un calorimetru se dizolvă 0,47 g de fenol în 149,53 g de cloroform și se obține soluția S_1 , degajându-se 42 cal. Într-un alt calorimetru se dizolvă 1,41 g de fenol în 448,59 g de cloroform și se obține soluția S_2 . Temperatura inițială a substanțelor și a sistemelor calorimetrice este de 25⁰ C. Se neglijează capacitatea calorică a calorimetrelor și se consideră că întreaga cantitate de căldură degajată la dizolvare este preluată de soluțiile preparate. Căldura specifică a celor două soluții se consideră identică cu cea a cloroformului, $c = 4 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

a) Calculați entalpia molară standard de dizolvare a fenolului, 25⁰ C.

b) Determinați căldura degajată la prepararea soluției S_2 .

c) Precizați temperatura maximă atinsă, după dizolvare, de către soluția S_2 .

Subiectul al II-lea

25 de puncte

Constanta de bazicitate, K_b , a unei baze slabe BOH se poate determina prin efectuarea unui experiment potențiomtric în care o soluție de bază slabă BOH este titrată cu o soluție de acid clorhidric. Se construiește o pilă electrică folosindu-se 50 mL de soluție, în care concentrația bazei slabe BOH este 0,02 M și care conține chinhidronă (amestec echimolar de p-benzochinonă (Q) și hidrochinonă (QH₂)). În soluție se introduc un electrod de Pt și un electrod de calomel saturat (ECS) ($Hg_{(l)} / Hg_2Cl_{2(s)} / KCl_{(aq, sat)}$), conectat la borna pozitivă a milivoltmetrului. Titrarea bazei BOH se face cu o soluție de acid clorhidric 0,1 M. Înregistrându-se forța electromotoare a pilei electrice pentru diferite volume de soluție de acid clorhidric adăugate, la temperatura constantă de 25° C, s-au obținut următoarele date:

V (mL) soluție HCl adăugată	1	2	3	4
E_{cel} (V)	0,155	0,134	0,120	0,109
pH				
pK_b				

- a) Scrieți ecuațiile reacțiilor care au loc la electrozi și ecuația reacției generatoare de curent electric.
b) Reprezentați simbolic pila electrică.
c) Calculați valoarea forței electromotoare standard a pilei electrice.
d) Deduceți expresia tensiunii electromotoare a pilei electrice în funcție de pH-ul soluției.

Copiați, pe foaia de concurs, tabelul de mai sus și completați-l după efectuarea cerințelor de la subpunctul e).

- e) Calculați pH-ul soluției pe parcursul titrării și exponentul de bazicitate, pK_b .
f) Precizați valoarea constantei de bazicitate (K_b) a bazei slabe BOH.

Se cunosc:

- potențialele de reducere standard: $\varepsilon_{Q|QH_2}^0 = 0,696 \text{ V}$, $\varepsilon_{ECS}^0 = 0,246 \text{ V}$.

- produsul ionic al apei, la 25° C, este $K_w = 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$

Subiectul al III-lea

30 de puncte

A. Pila Daniell-Jacobi este cea mai cunoscută celulă electrochimică. Un student a construit o pilă Daniell-Jacobi folosind câte 100 cm³ de soluție de CuSO₄ 0,100 M, și, respectiv soluție de ZnSO₄ 0,100 M. Cele două semicelule sunt conectate printr-o punte de sare.

- a) Calculați forța electromotoare a pilei Daniell-Jacobi, presupunând că temperatura din laborator este de 25° C.

Un coleg i-a cerut studentului CuCl₂ solidă. În timp ce studentul ridica sticla de pe raft, dopul sticlei a alunecat și o cantitate mică de CuCl₂ a căzut în semicelula cu soluție de CuSO₄. Studentul a măsurat din nou tensiunea electromotoare a pilei și a constatat că aceasta a crescut cu 3 mV. Se neglijează variația volumului soluției de electrolit din semicelula în care a căzut CuCl₂.

- b) Calculați masa de CuCl₂, exprimată în grame, care s-a vărsat în pila Daniell-Jacobi.

După ce a efectuat calculele, studentul a aruncat soluțiile din ambele compartimente și a spălat bine celula. A umplut compartimentele cu câte 100 cm³ din soluțiile inițiale de CuSO₄, și, respectiv ZnSO₄. Pila a debitat un curent electric de 10 mA, timp de 2,77 ore. Se neglijează variația volumului soluției de electrolit din cele două semicelule.

- c) Calculați care au fost concentrațiile ionilor Cu²⁺ și Zn²⁺ din pilă, după 2,77 ore.

O pilă de concentrație folosește electrozi identici în ambele semicelule, umplute cu același electrolit, dar de concentrații diferite. Studentul a decis să-și transforme pila Daniell-Jacobi într-o pilă de concentrație. Acesta a umplut cele două semicelule cu soluții de CuSO₄ de concentrație 2,50 M, și, respectiv 0,017 M, în care a introdus doi electrozi metalici de cupru pur.

- d) Calculați forța electromotoare a pilei de concentrație.

Se cunosc:

- potențialele de reducere standard: $\varepsilon_{Cu^{2+}|Cu}^0 = 0,342 \text{ V}$, $\varepsilon_{Zn^{2+}|Zn}^0 = -0,762 \text{ V}$

B. Izotopul radioactiv $^{14}_6\text{C}$, având timpul de înjumătățire, $t_{1/2}$, de 5730 de ani, ia naștere în natură prin bombardarea izotopilor $^{14}_7\text{N}$ din aerul atmosferic de către neutronii din radiațiile cosmice. Izotopul $^{14}_6\text{C}$ participă, alături de ceilalți izotopi ai carbonului, la circuitul carbonului în natură, ajungând astfel în organismele vii. Cantitatea de izotop $^{14}_6\text{C}$ din mediu, inclusiv din organismele vii, este constantă. În sistemele vii, activitatea nuclidului $^{14}_6\text{C}$ este de 255 Bq la 1 kg de carbon. (Activitatea unui nuclid (numită eronat 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), iar $1 \text{ Bq} = 1 \text{ s}^{-1}$). Când organismele vii mor, viteza de dezintegrare a nuclidului $^{14}_6\text{C}$ scade.

În anul 2020, într-o săpătură arheologică a unui adăpost uman, a fost obținut un eșantion de cărbune dintr-o groapă de foc. Acest eșantion a fost format când ocupanții timpurii ai adăpostului au ars lemne pentru gătit. Pentru 100 mg de cărbune (conținând 87% carbon) activitatea nuclidului $^{14}_6\text{C}$ a fost de 0,328 dezintegrări/minut.

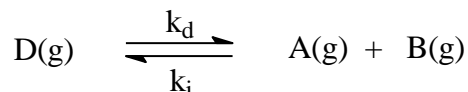
a) Calculați anul în care a fost ars lemnul în adăpost.

b) Determinați care a fost activitatea eșantionului de cărbune, exprimată prin numărul de dezintegrări/minut, în anul 100 î.e.n.

Subiectul al IV-lea

30 de puncte

Ecuția reacției de disociere a compusului D(g) este:



Se cunosc următoarele date termochimice:

	A(g)	B(g)	D(g)
$\Delta_f H_{400 \text{ K}}^0$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-292,5	+3,5	-346,52
$S_{400 \text{ K}}^0$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	260,4	233,3	335

De asemenea, entalpia liberă de reacție standard, la 270°C , este $\Delta_r G_{543 \text{ K}}^0 = -29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a) Calculați entalpia liberă de reacție standard, la 127°C .

b) Calculați valoarea constantei de echilibru K_x la 127°C și, respectiv la 270°C .

Într-un cilindru cu piston se introduc 0,5 mol D(g).

c) Calculați gradul de disociere al compusului D(g) atunci când incinta este menținută la presiunea constantă de 1 atm și termostată la 127°C și, respectiv, la 270°C .

Pe baza concluziei desprinse din valoarea gradului de disociere, la 270°C , s-a decis studiul cinetic al disocierii compusului D(g). Într-o incintă vidată, nedeformabilă s-a introdus 1 mol de compus D(g). Valorile presiunii totale (P) din incinta termostată la 270°C , la diferite momente, sunt:

t (min)	0	50	100	150
P (atm)	0,4452	0,4801	0,5122	0,5418

Se consideră că amestecul de reacție se comportă ca un gaz perfect:

d) Calculați volumul incintei folosite la studiul cinetic al disocierii compusului D(g).

e) Deduceți expresia presiunii parțiale a gazului D (P_D) la un moment dat, în funcție de presiunea totală (P) din sistem și de presiunea inițială (P_0).

f) Calculați presiunea din incintă în momentul în care, practic, tot gazul D a disociat.

g) Arătați că rezultatele experimentale de mai sus dovedesc că disocierea gazului D respectă o cinetică de ordinul 1.

h) Determinați timpul de înjumătățire al gazului D.

Subiecte selectate și prelucrate de:

prof. Vasile Sorohan, Colegiul Național "Costache Negruzzi", Iași

prof. Irina Popescu, Colegiul Național "I.L. Caragiale", Ploiești

prof. Iuliana Costeniuc, Colegiul Național "Grigore Moisil", București