

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

Munkaidő: 3 óra. Használja az alábbi adatokat a követelmények megoldásánál.

**INFORMÁCIÓK:**

1) A kinhidron elektród egy redox elektród, mely p-benzokinon (Q) és hidrokinon (QH<sub>2</sub>) ekvimolekuláris keverékébe merülő platina szálból áll. A kinhidron elektródot pH jelző elektródként használják. Az elektródfolyamatot a következő egyenlet írja le:  $Q + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons QH_2$ .

2) 25<sup>o</sup> C-on az  $ox + ne^- \rightarrow red$  redukciós folyamatra érvényes Nernst egyenlet:

$$\varepsilon_{ox/red} = \varepsilon_{ox/red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]}, \text{ ahol } [ox] - \text{ az oxidált forma moláris koncentrációja, } [red] - \text{ a redukált}$$

forma moláris koncentrációja,  $\varepsilon_{ox/red}$  - redukciós potenciál,  $\varepsilon_{ox/red}^0$  - standard redukciós potenciál.

3) Egy bázikus tampon oldat egy gyenge bázist és ennek egy erős savval alkotott sóját tartalmazza. Egy bázikus tampon oldatban a hidroxid ionok koncentrációját megadó egyenlet:  $[HO^-] = K_b \cdot \frac{C_b}{C_s}$ , ahol C<sub>b</sub> a gyenge bázis

moláris koncentrációja, C<sub>s</sub> a gyenge bázis erős savval alkotott sójának a koncentrációja, míg K<sub>b</sub> a gyenge bázis bázisállandója.

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

5) A radioaktív bomlás elsőrendű kinetika alapján megy végbe:  $\ln \frac{N_0}{N} = \lambda \cdot t$ , ahol N<sub>0</sub> – a nuklidok kezdeti száma, N – a nuklidok száma a t időpontban, míg λ - sebesség-állandó.

6)  $\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \cdot \Delta_r S_T^0$   $\Delta_r G_T^0$  a reakció standard szabadentalpiája a T hőmérsékleten

$\Delta_r H_T^0$  - standard reakcióentalpia a T hőmérsékleten, míg

$\Delta_r S_T^0$  - a reakciót kísérő entrópia-változás

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

$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_x$ , ahol K<sub>x</sub> – móltörttekkel kifejezett egyensúlyi állandó

7) Egy elsőrendű reakciónál az integrált kinetikus egyenlet:  $\ln \frac{C_0}{C} = k_1 \cdot t$ , ahol C<sub>0</sub> – a reagens kezdeti moláris koncentrációja, C – a reagens moláris koncentrációja a t időpontban, k<sub>1</sub> – sebesség-állandó

- **atomtömegek:** H- 1, C- 12, O- 16, Cl- 35,5, Cu- 64.

- **Avogadro-féle szám:** N<sub>A</sub> = 6,022 · 10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>

- **egyetemes gázállandó:** R = 0,082 atm · dm<sup>3</sup> · mol<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup> = 8,314 J · mol<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>

- **Faraday féle szám:** F = 96485 C · mol<sup>-1</sup>

**I. Tétel**

**15 pont**

Egy kaloriméterben 0,47 g fenolt oldanak 149,53 g kloroformban, ezáltal az S<sub>1</sub> oldat keletkezik és 42 cal hő szabadul fel. Egy másik kaloriméterben 1,41 g fenolt oldanak 448,59 g kloroformban, miközben az S<sub>2</sub> oldat jön létre. Az anyagoknak és a kalorimetrikus rendszereknek a kezdeti hőmérséklete 25°. A kaloriméterek hőkapacitása elhanyagolható és úgy tekinthető, hogy az oldáskor felszabaduló teljes hőmennyiséget a keletkezett oldatok veszik fel. A két kapott oldat fajhő értékét azonosnak vesszük a kloroform fajhőjével:  $c = 4 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

a) Számítsátok ki a fenol standard moláris oldódási entalpiáját 25° C-on!

b) Számítsátok ki az S<sub>2</sub> oldat előállításakor felszabadult hőmennyiséget!

c) Jegyezzétek le az S<sub>2</sub> oldat maximális hőmérséklet értékét az oldás után!

**II. Tétel**

**25 pont**

Egy BOH gyenge bázis  $K_b$  bázisállandóját egy potenciometrius kísérlettel lehet meghatározni, melyben a BOH gyenge bázist hidrogén-klorid oldattal titrálják. Egy galvánelemet állítanak elő 50 mL olyan oldatot használva, melyben a BOH gyenge bázis koncentrációja 0,02 M és amely kinhidront is tartalmaz (p-benzokinon (Q) és hidrokinon (QH<sub>2</sub>) ekvimolekuláris keveréke). Az oldatba bevezetnek egy Pt elektródot és egy telített kalomel elektródot (ECS) ( $\text{Hg}_{(l)} / \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} / \text{KCl}_{(\text{aq, sat})}$ ), melyet egy milivoltmérő pozitív sarkához kötnek. A BOH bázist 0,1 M-os hidrogén-klorid oldattal titrálják. Állandó, 25° C-os hőmérsékleten, különböző térfogatú hidrogén-klorid oldatokat adagolva és lejegyezve a galvánelem elektromotoros erő értékeiket, az alábbi adatokat kapták:

V (mL) Adagolt HCl oldat	1	2	3	4
$E_{\text{cel}}$ (V)	0,155	0,134	0,120	0,109
pH				
$pK_b$				

- a) Írjátok le az elektródokon lejátszódó reakciók egyenleteit, valamint az elektromos áramot előállító reakció egyenletét!
- b) Ábrázoljátok szimbólikusan a galvánelemet!
- c) Számítsátok ki a galvánelem standard elektromotoros erejének az értékét!
- d) Vezessétek le a galvánelem elektromotoros feszültségének kifejezését az oldat pH értékének függvényében!
- Másoljátok le a fenti táblázatot a vizsgalapra és egészítsétek ki az e) alpont követelményeinek megfelelően!**
- e) Számítsátok ki az oldat pH értékét a titrálás közben és a  $pK_b$  bázikusági exponens értékét!
- f) Határozzátok meg a BOH gyenge bázis ( $K_b$ ) bázisállandójának az értékét!

Ismertek:

- standard redukciós potenciálok:  $\varepsilon_{\text{Q|QH}_2}^0 = 0,696 \text{ V}$ ,  $\varepsilon_{\text{ECS}}^0 = 0,246 \text{ V}$ .

- a víz ionszorzata, 25° C-on,  $K_w = 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$

**III. Tétel**

**30 pont**

**A. A Daniell-Jacobi elem a legismertebb elektrokémiai elem.** Egy egyetemista összeállított egy Daniell-Jacobi elemet, 100-100 cm<sup>3</sup>-t használva a 0,100 M-os CuSO<sub>4</sub> oldatból és a 0,100 M-os ZnSO<sub>4</sub> oldatból. A két félcéllát sóhíddal kötötte össze.

- a) Feltételezve, hogy a laboratóriumban a hőmérséklet 25°C, számítsátok ki a Daniell-Jacobi elem elektromotoros erejének az értékét!

Az egyik évfolyamtárs szilárd CuCl<sub>2</sub>-t kért az egyetemistától. Miközben a polcra levette az üveget, megcsúszott az üveg dugója és egy kis mennyiségű CuCl<sub>2</sub> a CuSO<sub>4</sub> oldatos félcéllába esett. Az egyetemista ismét megmérte az elem elektromotoros feszültségét és azt találta, hogy ez 3 mV-al nőtt. Elhanyagolható az elektrolit oldat térfogatának a változása abban a félcéllában, amelybe beleesett a CuCl<sub>2</sub>.

- b) Számítsátok ki a Daniell-Jacobi elembe beleesett CuCl<sub>2</sub> tömegét, grammal kifejezve!

Miután elvégezte a számításokat, az egyetemista kidobta az oldatokat mindkét rekeszből és alaposan kimosta a cellákat. Feltöltötte a rekeszeket 100-100 cm<sup>3</sup>-el az eredeti CuSO<sub>4</sub> és ZnSO<sub>4</sub> oldatokból. Az elem 10 mA áramot termelt, 2,77 órán keresztül. Elhanyagolható az elektrolit oldatok térfogatának változása a két félcéllában.

- c) Számítsátok ki a Cu<sup>2+</sup> és Zn<sup>2+</sup> ionok koncentrációit az elembe a 2,77 óra elteltével!

Egy koncentrációs elem mindkét félcéllájában azonos elektródok vannak, azonos, de különböző koncentrációjú elektrolit oldatokba merülve. Az egyetemista úgy döntött, hogy a Daniell-Jacobi elemet koncentrációs elemmé alakítja. Ennek érdekében a két félcéllába 2,50 M-os, illetve 0,017 M-os CuSO<sub>4</sub> oldatokat töltött s tiszta rézből álló elektródokat vezetett beléjük.

- d) Számítsátok ki a koncentrációs elem elektromotoros erejének értékét!

Ismertek:

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

B. A  $^{14}_6\text{C}$  radioaktiv izotóp, melynek felezési ideje  $t_{1/2} = 5730$  év, a levegőben található  $^{14}_7\text{N}$  izotópokból jön létre, a kozmikus sugarak neutronjaival való bombázás eredményeként. A  $^{14}_6\text{C}$  izotóp a szén többi izotópjával együtt részt vesz a szén körforgásában a természetben, ezáltal bekerül élő szervezetekbe. A környezetben, az élő szervezeteket is beleértve, a  $^{14}_6\text{C}$  izotópok mennyisége állandó. Az élő szervezetekben a  $^{14}_6\text{C}$  nuklid aktivitása  $255 \text{ Bq}$   $1 \text{ kg}$  szénre vonatkoztatva. (Egy nuklid aktivitása (melyet hibásan radioaktivitásnak nevezünk) az időegység alatt felbomló magok számát jelenti. Egy nuklid aktivitásának mértékegysége az S.I.-ben a Bq (Becquerel),  $1 \text{ Bq} = 1 \text{ s}^{-1}$ ). Mikor az élő szervezetek elpusztulnak, a  $^{14}_6\text{C}$  nuklid bomlási sebessége csökken.

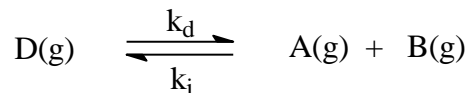
2020-ban, egy emberi hajlék archeológiai feltárásakor egy tűzgödörben szén mintára találtak. Ez a minta akkor keletkezett, amikor a hajlék egykori tulajdonosai főzéshez fát égettek.  $100 \text{ mg}$  szénminta (87% széntartalommal) esetében a  $^{14}_6\text{C}$  nuklid aktivitása  $0,328$  bomlás/perc volt.

- a) Számítsátok ki a fa elégetésének az évét!  
b) Határozzátok meg a szén minta aktivitásának értékét az i.e. 100. évben, bomlás/percben kifejezve!

#### IV.Tétel

30 pont

A D(g) vegyület disszociációs egyenlete a következő:



Ismertek a termokémiai adatok:

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

A reakció standard szabadentalpia értéke  $270^\circ \text{ C}$ -on  $\Delta_r G_{543 \text{ K}}^0 = -29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- a) Számítsátok ki a standard szabadentalpia értéket  $127^\circ \text{ C}$ -on!  
b) Számítsátok ki a  $K_x$  egyensúlyi állandó értékeit  $127^\circ \text{ C}$ -on, illetve  $270^\circ \text{ C}$ -on!

Egy dugattyús hengerbe  $0,5 \text{ mol}$  D(g) vezetnek.

- c) Számítsátok ki a D(g) disszociációs fokának értékét, ha a nyomás állandó  $1 \text{ atm}$  értéken van tartva és hőmérséklete  $127^\circ \text{ C}$ , illetve  $270^\circ \text{ C}$ .

A disszociációs fok  $270^\circ \text{ C}$ -on meghatározott értékéből levont következtetés alapján megállapították a D(g) disszociációjának kinetikáját. Egy légüres és nem deformálható tartályba  $1 \text{ mol}$  D(g) vegyületet vezettek be. A  $270^\circ \text{ C}$ -ra termosztatált edényben a (P) össznyomás értékek, különböző időpontokban:

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

Feltételezzük, hogy a reakció keverék ideális gázként viselkedik.

- d) Számítsátok ki a D(g) vegyület bomlásának kinetikai tanulmányozására felhasznált tartály térfogatát!  
e) Vezessétek le a D gáz ( $P_D$ ) parciális nyomásának kifejezését adott időpontban, a rendszer (P) össznyomásának és a ( $P_0$ ) kezdeti nyomás függvényében!  
f) Számítsátok ki a nyomás értékét a tartályban abban a pillanatban, amikor a D gáz teljes mennyisége disszociált!  
g) Mutassatok rá, hogy a fenti kísérleti eredmények azt bizonyítják, hogy a D gáz disszociációja elsőrendű kinetika szerint történik!  
h) Határozzátok meg a D gáz felezési idejét!

Subiecte selectate și prelucrate de:

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

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

Prof. Iuliana Costelnicu, Colegiul Național "Grigore Moisil", București