

Concursul de Chimie Anorganică
„Veronica Chiriac”
Ediția a XII-a
Timișoara, 26.05.2018

Clasa a XII-a

Barem de corectare și evaluare

Subiectul I **(20 de puncte)**

1. c; 2.e; 3.d; 4.a; 5.b; 6.a; 7.a; 8.c; 9.c; 10.a.

10x2puncte

Subiectul II **(20 de puncte)**

Gradul de conversie (α) al unui reactant reprezintă raportul dintre concentrația de reactant transformat în produși de reacție (x) și concentrația inițială a acestuia (C_i). Completând tabelul de evoluție a concentrațiilor componentelor din sistem:

	A	B	C
i	C_A	C_B	–
r	x	x	$2x$
e	$C_A - x$	$C_B - x$	$2x$

știind că $\alpha = \frac{x}{C_A} = 0,9$ obținem:

$$[A] = C_A - x = C_A - (1 - \alpha)$$

$$[B] = C_B - x = C_A \cdot \left(\frac{C_B}{C_A} - \alpha \right) = C_A \cdot (r - \alpha)$$

$$[AB] = 2x = 2 \cdot \alpha \cdot C_A$$

Înlocuind concentrațiile de echilibru exprimate ca funcții de (α , r) în constanta de echilibru, obținem:

$$K = 49 = \frac{(2 \cdot \alpha \cdot C_A)^2}{C_A \cdot (1 - \alpha) \cdot C_A \cdot (r - \alpha)} = \frac{4 \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha) \cdot (r - \alpha)} = \frac{4 \cdot 0,81}{0,1 \cdot (r - 0,9)}$$

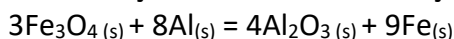
De unde:

$$r = 0,9 + 0,66 = 1,56$$

Subiectul III

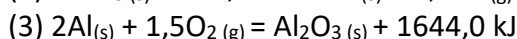
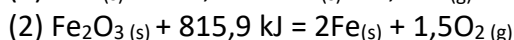
(25 de puncte)

Denumirea de „termit” desemnează amestecul stoechiometric de oxid feroferic și aluminu metalic care reacționează conform ecuației:



iar termenul de „ardere” se aplică acestei reacții datorită caracterului său extrem de exoterm (în mod obișnuit, „arderile” sunt reacții cu oxigen molecular).

Din datele problemei, putem scrie următoarele ecuații termochimice:



Deoarece oxidul feroferic poate fi considerat, formal, ca un amestec echimolar de oxid feros și oxid feric: $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, ecuația de ardere a termitului se obține prin însumarea ecuației (1) amplificată cu 3, a ecuației (2) amplificată cu 3 și a ecuației (3) amplificată cu 4. Prin urmare, entalpia reacției de ardere a termitului este:

$$\Delta H = -Q = -(4\cdot Q_3 - 3\cdot Q_2 - 3\cdot Q_1) = -3319,5 \text{ kJ}$$

Masa de termit care degajă prin reacție această cantitate de căldură este:

$$m = 3 \cdot \mu_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + 8 \cdot A_{\text{Al}} = 3 \cdot 232 + 8 \cdot 27 = 912 \text{ g}$$

Atunci cantitatea de căldură care se degajă prin reacția a $m' = 36,4 \text{ g}$ termit va fi:

$$Q' = \frac{m'}{m} \cdot Q = \frac{36,4}{912} \cdot 3319,5 = 132,5 \text{ kJ}$$

Subiectul IV

(35 de puncte)

A.

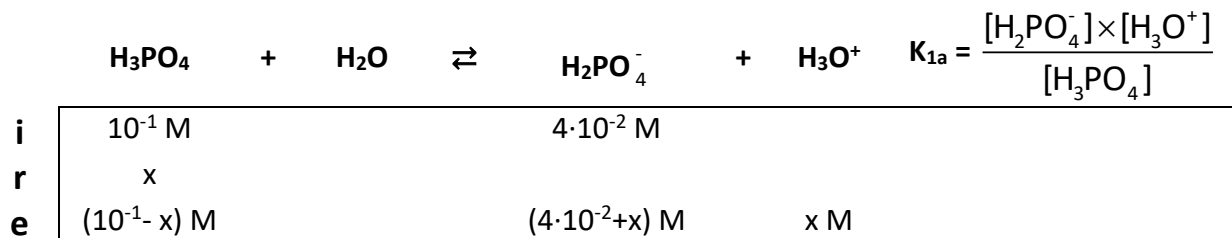
20 puncte

Calculăm concentrațiile analitice ale speciilor prezente în sistem:

$$C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = (V_{\text{H}_3\text{PO}_4} \times C) / V_{\text{final}} = (0,2 \times 5 \cdot 10^{-1}) / 1 = 10^{-1} \text{ M}$$

$$C_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = v_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} / V_{\text{final}} = (4,8 / 120) / 1 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Echilibrul ce are loc este:



Înlocuind datele rezultate din studiul echilibrului în expresia lui K_{1a} rezultă ecuația

$$K_{1a} = 7 \cdot 10^{-3} = \frac{(4 \cdot 10^{-2} + x) \times x}{(10^{-1} - x)} \text{ ecuație ce prin rezolvare conduce la } x = 1,18 \cdot 10^{-2}$$

deci
putem aproxima $x = 1,2 \cdot 10^{-2}$
și deci:
 $[H_3O^+] = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

$$[H_3PO_4] = C_{H_3PO_4} - x = 10^{-1} - 1,2 \cdot 10^{-2} = 8,8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[H_2PO_4^-] = C_{H_2PO_4^-} + x = 4 \cdot 10^{-2} + 1,2 \cdot 10^{-2} = 5,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[HO^-] = K_w / [H_3O^+] = 10^{-14} / 1,2 \cdot 10^{-2} = 8,3 \cdot 10^{-13} \text{ M}$$

$$[Na^+] = C_{H_2PO_4^-} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Concentrațiile celorlalte specii ce coexistă se calculează din distribuția speciilor ținând cont de pH (concentrația ionilor H_3O^+)

Concentrația totală ce determină disocierea în soluție este

$$C = C_{H_3PO_4} + C_{H_2PO_4^-} \Rightarrow C = 10^{-1} + 4 \cdot 10^{-2} = 1,4 \cdot 10^{-1} \text{ M}$$

$$[HPO_4^{2-}] = \alpha_{HPO_4^{2-}} \cdot C = \frac{K_{1a} \times K_{2a} \times [H_3O^+]}{K_{1a} \times K_{2a} \times K_{3a} + K_{1a} \times K_{2a} \times [H_3O^+] + K_{1a} \times [H_3O^+]^2 + [H_3O^+]^3} \cdot C$$

$$[PO_4^{3-}] = \alpha_{PO_4^{3-}} \cdot C = \frac{K_{1a} \times K_{2a} \times K_{3a}}{K_{1a} \times K_{2a} \times K_{3a} + K_{1a} \times K_{2a} \times [H_3O^+] + K_{1a} \times [H_3O^+]^2 + [H_3O^+]^3} \cdot C$$

$$[HO^-] = K_w / [H_3O^+] = 8,33 \cdot 10^{-13} \text{ M}$$

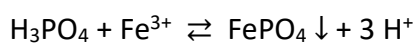
$$[Na^+] = C_{NaH_2PO_4} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

b) Se verifică existența ionilor Fe^{3+} în sistem:

$$P.I. \quad Fe(OH)_3 = c_{Fe^{3+}} \cdot (c_{OH^-})^3 = 10^{-2} \cdot (8,33 \cdot 10^{-13})^3 \ll K_{S1}$$

$$P.I. \quad FePO_4 = c_{Fe^{3+}} \cdot c_{PO_4^{3-}} = 10^{-2} \cdot 1,58 \cdot 10^{-17} \gg K_{S2}$$

Deci din sistem se precipită Fe^{3+} sub forma de $FePO_4$, deci acceptăm că va decurge cantitativ reacția:

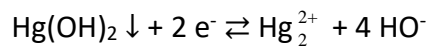


$$v_{Fe^{3+}} = 20 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-1} = 10^{-2} \text{ moli}$$

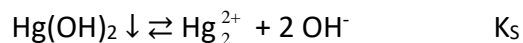
$$v_{H_3O^+ \text{ rezultați}} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ moli}$$

b.

În mediu bazic funcționează cuplul:



Pentru acest cuplu ținem seama de influența echilibrului de solubilitate:



Ecuția Nernst:

$$E_2^{0,r} = E_2^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Hg}_2^{2+}]$$

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^2}$$

Cuplul nr 1 rămâne același

$$E_2^{0,r} = E_2^0 + 0,059 \cdot \lg K_s + 0,118 \cdot \text{pOH} = 1,056 - 0,118 \cdot \text{pOH}$$

Pentru reacția de disproporționare condiția este :

$$E_1^0 - E_2^{0,r} > 0$$

Din rezolvare $\Rightarrow \text{pH} = 2,23$