



Clasa a X-a

Problema nr. 1- „Zâmbiți, vă rog!” (45p)



Putem spune că vremea fotografiilor tipărite a trecut. Facem zeci de fotografii în format electronic și totuși, în lumea fotografiei încă nu s-a renunțat la așa numita ”fotografie udă”, bazată pe o tehnologie inventată acum două secole.

Fotografia sau *scrierea cu lumină* (traducerea termenului din limba greacă) are la bază proprietatea halogenurilor de argint de a se descompune sub acțiunea luminii.

1. Determinați formula halogenurii care conține 57,47 % argint. (3p)

**Rezolvare:** Presupunem că masa  $AgX=100g \Rightarrow m(Ag) = 57,47g; m(X)=42,53g$   
 $v(Ag)=57,47g: 108g/mol=0,532 mol$ .  
 $v(Ag)=v(X)=0,532mol \Rightarrow M(X)=42,53g:0,532mol=79,9g/mol \Rightarrow X$  este Br(brom)  
**Răspuns:** Formula halogenurii este:  $AgBr$

2. Calculați densitatea halogenurii, dacă se știe că acesta cristalizează în rețea cubică cu fețe centrate (fig. 1), latura cubului fiind de 0,577 nm (1nm=10<sup>-9</sup> m). (10p)

**Rezolvare:** Deoarece ionul  $Ag^+$  are o rază mai mare decât ionul  $Br^- \Rightarrow$  într-o celulă elementară se găsesc:

Ioni  $Ag^+$ : în colțuri - 8 ioni, în centrul fețelor: 6 ioni.

Într-o celulă elementară intră 1/8 din ionii din colțuri și 1/2 din ionii din centrul fețelor.

$\Rightarrow Nr. Ag^+ = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 1 + 3 = 4$

Ioni  $Br^-$ : un atom în centrul celulei elementare și 12 atomi pe muchii.

Într-o celulă elementară intră 1 atom central și câte 1/4 din atomul de pe muchie.

$\Rightarrow Nr. Br^- = 1 + 12 \cdot \frac{1}{4} = 1 + 3 = 4$

Deci, o celulă elementară conține 4 ioni  $Ag^+$  și 4 ioni  $Br^-$ .

Masa unei perechi  $Ag^+Br^- = M(AgBr)/N_A = 187,77 g/mol: 6,022 \cdot 10^{23} 1/mol = 31,181 \cdot 10^{-23} g$

Masa unei celule elementare (4 perechi  $Ag^+Br^-$ ) =  $4 \cdot 31,181 \cdot 10^{-23} g = 124,724 \cdot 10^{-23} g$

Volumul celulei elementare = latura celulei<sup>3</sup>

$1nm = 10^{-9} m = 10^{-7} cm$

$V_{celulei elementare} = (0,577nm)^3 = (0,577 \cdot 10^{-7})^3 cm^3 = 0,1921 \cdot 10^{-21} cm^3$

$\rho = m/V = \frac{124,724 \cdot 10^{-23} g}{0,1921 \cdot 10^{-21} cm^3} = 649,266 \cdot 10^{-2} g/cm^3 = 6,493 g/cm^3$

**Răspuns:**  $\rho(AgX) = 6,493 g/cm^3$

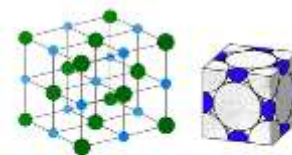


fig. 1

3. Calculați ce masa de halogenură va precipita la interacțiunea a 150 g soluție azotat de argint 1,7 % cu o soluție de halogenură de potasiu de 5,95 % cu masa de 250 g. (5p)

**Rezolvare:**  $AgNO_3 + KBr = AgBr \downarrow + KNO_3$   
 $m(AgNO_3) = 150g \cdot 0,017 = 2,55g; v(AgNO_3) = 2,55g: 170g/mol = 0,015mol$   
 $m(KBr) = 250g \cdot 0,0595 = 14,875g; v(KBr) = 14,875g: 119g/mol = 0,125mol$   
 raportul molar  $AgNO_3: KBr = 1:1 \Rightarrow KBr$  este în exces.  
 $v(AgBr) = v(AgNO_3) = 0,015 mol$   
 $m(AgBr) = 0,015mol \cdot 188g/mol = 2,82g$   
**Răspuns:**  $m(AgX) = 2,82 g$

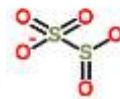
Procedeele de confecționare a „fotografiilor ude” are la bază prelucrarea filmului fotografic care, după expunerea la lumină, este dezvoltat, cu scopul de a transforma imaginea latent în imagine vizibilă. Astfel se crează negativul, din care apoi sunt tipărite fotografiile. Dezvoltarea se face cu un reducător organic, care transformă halogenura în argint și acid. Pentru fixarea imaginii pe filmul fotografic se folosește o soluție apoasă ce conține tiosulfatul de sodiu ( $Na_2S_2O_3$ ) și metabisulfitul de potasiu ( $K_2S_2O_5$ ).

4. Reprezentați formulele de structură ale anionilor prezenți în cele două săruri. (2p)

Ionul tiosulfat  $S_2O_3^{2-}$



Ionul metabisulfid  $S_2O_5^{2-}$



5. Despre ionul tiosulfat se poate afirma: (*Încercuțiți litera/literele corespunzătoare unui răspuns corect.*) (1p)
- ambii atomi de sulf au G.O.=+3
  - conține legături covalente nepolare
  - are o structură piramidală asemănătoare ionului sulfat.
6. Calculați ce masă de  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  se va dizolva în 500 ml de apă, dacă în soluția fixatoare partea de masă a tiosulfatului este 15,8 %. (5p)

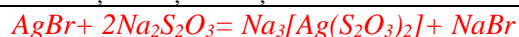
*Rezolvare:*  $v(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = x \text{ mol} = v(Na_2S_2O_3)$   
 $M_r(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 158 + 5 \cdot 18 = 248$   
 $m(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 248x \text{ g} \Rightarrow m(Na_2S_2O_3) = 158x$   
 $m_{sol}(Na_2S_2O_3) = (248x + 500) \text{ g}$   
 $\omega(Na_2S_2O_3) = \frac{158x}{248x + 500} \cdot 100\% = 15,8\% \Rightarrow x = 0,665 \text{ mol}$   
 $m(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 248x = 248 \text{ g/mol} \cdot 0,665 \text{ mol} = 164,89 \text{ g}$   
*Răspuns:*  $m(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 164,89 \text{ g}$

Pentru prepararea soluției fixatoare, sărurile se dizolvă în apă cu temperatura de 80°C. Tiosulfatul dizolvă halogenura rămasă nedescompusă, formând halogenură de sodiu și un compus complex ce conține 26,93% argint, 17,21% sodiu, 31,92% sulf și restul oxigen.

7. Identificați formula compusului complex. (5p)

*Rezolvare:* Presupunem că  $m(\text{compus complex}) = 100 \text{ g}$   
 $v(\text{Ag}) = \frac{26,93 \text{ g}}{108 \text{ g/mol}} = 0,249 \text{ mol}$ ;  $v(\text{Na}) = \frac{17,21 \text{ g}}{23 \text{ g/mol}} = 0,748 \text{ mol}$ ;  $v(\text{S}) = \frac{31,92 \text{ g}}{32 \text{ g/mol}} = 0,9975 \text{ mol}$ ;  $v(\text{O}) = \frac{23,94 \text{ g}}{16 \text{ g/mol}} = 1,496 \text{ mol}$   
 $v(\text{Ag}) : v(\text{Na}) : v(\text{S}) : v(\text{O}) = 0,249 : 0,748 : 0,9975 : 1,496 = 1 : 3 : 4 : 6 \Rightarrow AgNa_3S_4O_6$   
*Răspuns:* Formula compusului complex este  $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$

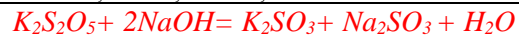
8. Scrieți ecuația reacției de dizolvare a halogenurii în tiosulfat. (3p)



9. Despre compusul complex se poate afirma: (*Încercuțiți litera/literele corespunzătoare unui răspuns corect.*) (2p)
- ionul complex are formă liniară;
  - are numărul de coordinare patru;
  - valoarea sarcinii ionului complex este 1-.
  - este format prin două legături donor-acceptor.

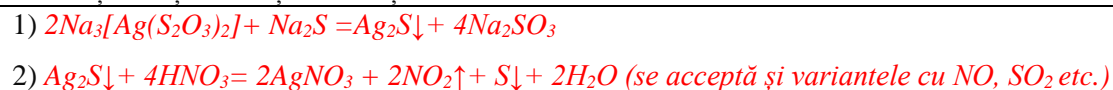
Metabisulfitul de potasiu prezent în soluția fixatoare are un rol dublu: de a neutraliza mediul bazic creat de reducătorul organic și de antioxidant.

10. Scrieți ecuația reacției de neutralizare a metabisulfidului cu hidroxid de sodiu. (3p)



Pentru recuperarea argintului din soluțiile fotografice uzate acestea se tratează cu sulfură de sodiu. Se obține un precipitat care este filtrat și dizolvat în soluție de acid azotic.

11. Scrieți ecuațiile reacțiilor menționate. (6p)



## Problema nr. 2 „Gaze de luptă” ( 32p)



Gazele de luptă au fost intens utilizate în Primul Război Mondial, acesta fiind de fapt primul război al societății industriale. Efectele gazelor de luptă utilizate de ambele tabere au îngrozit părțile beligerante în așa mod încât prin convențiile de la Haga din 1899 și 1907 s-a interzis folosirea acestora.

La începutul războiului, Germania era țara cu cea mai avansată industrie chimică din lume. Unul din primele gaze de luptă a fost clorul, folosit pentru prima dată pe câmpul de luptă în aprilie 1915. Carl Wilhelm Scheele a produs clorul în 1774 prin reacția acidului clorhidric cu minereul numit *piroluzită*, ce conține oxidul de mangan cu 36,782% oxigen.

1. Stabiliți formula piroluzitei. (3p)

Rezolvare: Presupunem că  $m(\text{Mn}_2\text{O}_x) = 100\text{g} \Rightarrow m(\text{O}) = 36,782\text{g}$ ,  $m(\text{Mn}) = 63,218\text{g}$

$$v(\text{O}) = \frac{36,782\text{g}}{16\text{g/mol}} = 2,299\text{mol}; v(\text{Mn}) = \frac{63,218\text{g}}{55\text{g/mol}} = 1,149\text{mol}$$

$$v(\text{Mn}): v(\text{O}) = 1,149:2,299 = 1:2$$

Răspuns: Pirolozita are formula:  $\text{MnO}_2$

2. Scrieți ecuația reacției de obținere a clorului prin metoda menționată. (2p)



3. Calculați câți  $\text{m}^3$  de clor se vor obține dacă se utilizează 10 tone de piroluzită ce conține 88% oxid de mangan. (3p)

Rezolvare:  $m(\text{MnO}_2)_{\text{pur}} = 0,88 \cdot 10\text{t} = 8,8\text{t} = 8,8 \cdot 10^6\text{g}$ ;  $v(\text{MnO}_2) = 8,8 \cdot 10^6\text{g} : 87\text{g/mol} = 101,149 \cdot 10^3\text{mol}$

$$v(\text{MnO}_2) = v(\text{Cl}_2) = 101,149 \cdot 10^3\text{mol} \Rightarrow V(\text{Cl}_2) = 101,149 \cdot 10^3\text{mol} \cdot 22,4\text{mol/L} = 2265,75 \cdot 10^3\text{L}$$

Răspuns:  $V(\text{clor}) = 2265,75\text{m}^3$

4. Anionul de clor conține: (Încercuiți litera corespunzătoare unui răspuns corect.) (1p)

- a.  $17\text{p}^+, 17\text{e}^-, 18\text{n}^0$ ;    b.  $35\text{p}^+, 35\text{e}^-, 35\text{n}^0$ ;    **c.  $17\text{p}^+, 18\text{e}^-, 18\text{n}^0$** ;    d.  $17\text{p}^+, 18\text{e}^-, 35\text{n}^0$ .

5. Clorul este mortal în cantități mari. Explicați de ce clorul are acțiune asfixiantă la inhalare. (3p)

*Cl<sub>2</sub> este mai greu decât O<sub>2</sub> și îl substituie din plămâni, astfel se instalează rapid hipoxia. În același timp interacționează cu apa din organism și formează HCl care hidrolizează proteinele, deci se instalează rapid edemul pulmonar = intră lichid în plămâni.*

Clorul este folosit pentru producerea gazului de luptă numit fosgen, sintetizat în 1812 de Sir Humphrey Davy. Fosgenul este un gaz toxic cu miros caracteristic asemănător celui de putrefacție, ce conține 12,12% carbon, 16,16% oxigen și restul clor.

6. Stabiliți formula moleculară a fosgenului. (2p)

Rezolvare: Presupunem că masa  $\text{C}_x\text{O}_y\text{Cl}_z = 100\text{g}$

$$v(\text{C}) = \frac{12,12\text{g}}{12\text{g/mol}} = 1,01\text{mol}; v(\text{O}) = \frac{16,16\text{g}}{16\text{g/mol}} = 1,01\text{mol}; v(\text{Cl}) = \frac{71,71\text{g}}{35,5\text{g/mol}} = 2,02\text{mol}$$

$$\text{C}:\text{O}:\text{Cl} = 1,01:1,01:2,02 = 1:1:2$$

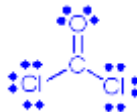
Răspuns: Fosgenul are formula moleculară:  $\text{COCl}_2$

7. Reprezentați formula electronică și formula grafică a fosgenului. (4p)

Formula electronică



Formula grafică



8. Indicați tipul legăturilor chimice prezente în acest compus. (2p)

Răspuns: 2 legături C-Cl covalente, polare simple,  $\sigma(\text{sp}^2\text{-p})$

o legătură C=O, covalentă, polară, dublă:  $\sigma(\text{sp}^2\text{-p})$  și  $\pi_{\text{p-p}}$

9. Despre fosgen se poate afirma: (încercuiți litera/literele corespunzătoare unui răspuns corect.) (2p)

- a.** conține 3 legături  $\sigma$  și o legătură  $\pi$ ;  
**b.** molecula este plană, unghiulară, cu unghiul de valență de  $120^\circ$ ;  
c. atomul de carbon este în starea de hibridizare  $\text{sp}$   
**d.** are densitatea (c.n.)  $4,42\text{g/L}$ .

Pe 21/22 iulie 1917 germanii folosesc pe câmpul de luptă lângă Ypres în Flandra un gaz foarte toxic care ulterior a fost numit iperită. Iperita sau gazul de muștar (cum i se mai spune din engleză mustard gaz, în SUA se notează prescurtat HHD) este un agent chimic foarte persistent, al cărui efect durează mai multe zile. Gazul este de 5,483 ori mai greu decât aerul, conține 44,654 % clor, iar raportul de masă al elementelor componente este:  $m(\text{C}): m(\text{H}): m(\text{S}) = 6:1:4$ .

10. Stabiliți formula iperitei. (6p)

Rezolvare:  $M_r(\text{iperită}) = 5,483 \cdot M_r(\text{aer}) = 5,483 \cdot 29 = 159$ , Dacă  $m(\text{iperită}) = 159\text{g} \Rightarrow$

$$m(\text{Cl}) = 159\text{g} \cdot 0,44654 = 71\text{g}; v(\text{Cl}) = 71\text{g} : 35,5\text{g} = 2\text{mol}$$

$$m(\text{C} + \text{H} + \text{S}) = 159\text{g} - 71\text{g} = 88\text{g}$$

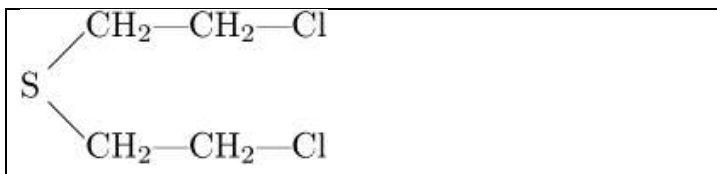
$$\text{Dacă } m(\text{C}): m(\text{H}): m(\text{S}) = 6:1:4 \Rightarrow v(\text{C}):v(\text{H}):v(\text{S}) = \frac{6}{12} : \frac{1}{1} : \frac{4}{32} = 0,5:1:0,125 = 4:8:1$$

Dacă iperita conține un atom de sulf, atunci  $m(\text{C} + \text{H} + \text{S}) = 4 \cdot 12 + 8 \cdot 1 + 32 = 88$ , ceea ce corespunde masei calculate mai sus.

Răspuns: iperita are formula  $\text{C}_4\text{H}_8\text{SCl}_2$



11. Reprezentați formula de structură a *iperitei*, știind că molecula sa este simetrică, atomii de sulf și clor sunt în stare fundamentală, iar atomul de carbon în stare excitată. (4p)



**Total – 77 p**

