



În sângele din mușchi, în timpul unei activități fizice intense, se formează acid lactic ca rezultat al metabolismului anaerobic al glucozei. Acidul lactic format este neutralizat de sistemul tampon  $\text{HCO}_3^- / \text{H}_2\text{CO}_3$ .

Se consideră că toate determinările de pH se efectuează la  $25^\circ\text{C}$ . La această temperatură se cunosc: constanta de aciditate a acidului lactic (notat simplificat HL)  $K_{a(\text{HL})} = 1,4 \cdot 10^{-4}$  și constantele de aciditate ale acidului carbonic  $K_{a_1} = 4,5 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_{a_2} = 4,7 \cdot 10^{-11}$ .

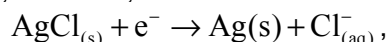
Considerând că tot dioxidul de carbon rămâne dizolvat în sânge în timpul reacțiilor chimice, se cer:

- calculați care ar fi pH-ul sângelui din mușchi, în absența sistemului tampon, atunci când concentrația acidului lactic este  $2,7 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ;
- calculați constanta de echilibru, la  $25^\circ\text{C}$ , a reacției dintre acidul lactic și sistemul tampon din sânge;
- considerând că în sânge  $[\text{HCO}_3^-] = 0,022\text{M}$ , calculați cantitatea (în mol) de acid lactic care se formează în 100 mL de sânge din mușchi, dacă în timpul unui efort fizic intens pH-ul sângelui scade de la 7,4 la 7, la temperatura de  $25^\circ\text{C}$ .
- știind că sângele conține ioni liberi de  $\text{Ca}^{2+}$ , calculați concentrația maximă a acestor ioni, la  $25^\circ\text{C}$ , atunci când pH-ul sângelui este 7,4 și  $[\text{HCO}_3^-] = 0,022\text{M}$  (produsul de solubilitate al carbonatului de calciu, la  $25^\circ\text{C}$ , este  $K_{\text{S}_{\text{CaCO}_3(\text{s})}} = 4,9 \cdot 10^{-9}$ ).

### B. (20 de puncte)

#### Informații:

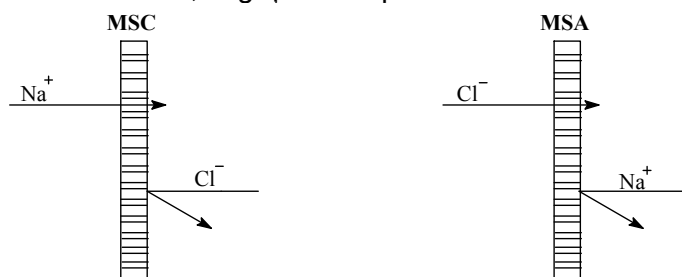
(1) Electroful de AgCl este un electrod de speța a II-a care constă din argint metalic acoperit cu un strat de clorură de argint și cufundat într-o soluție ce conține ioni clorură. Ecuația procesului de electrod este:



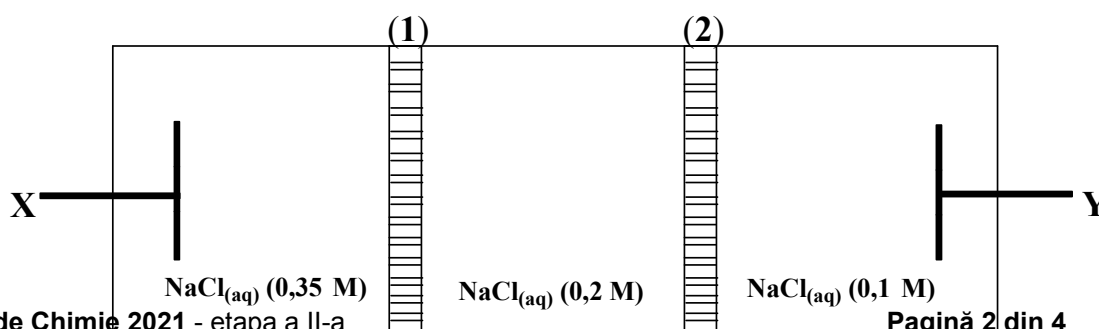
Potențialul de electrod, la  $25^\circ\text{C}$ , este dat de relația:  $\epsilon_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-} = \epsilon_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^0 - 0,059 \lg[\text{Cl}^-]$

(2) Electrodializa constituie un proces de separare a ionilor dintr-o soluție cu ajutorul membranelor schimbătoare de ioni (MSA – membrană schimbătoare de anioni, respectiv MSC – membrană schimbătoare de cationi), deplasarea ionilor realizându-se sub acțiunea unui câmp electric ca în procesul de electroliză. Pentru a separa sarea din apă, între cei doi electrozi se plasează alternativ membrane care permit trecerea fie a anionilor, fie a cationilor. În compartimentele separate de membrane se introduc soluții saline de concentrații diferite. Anionii din soluție sunt atrași de anod, trec prin MSA, dar trecerea lor este blocată prin MSC. Similar, cationii care sunt atrași de către catod trec prin MSC, dar trecerea lor este blocată prin MSA.

În imaginile de mai jos, săgețile drepte indică deplasarea unui ion prin membrană de la stânga la dreapta, iar săgețile frânte indică faptul că ionul nu traversează membrana de la dreapta la stânga. Pentru deplasarea sau nu a ionilor în sens invers, săgețile se reprezintă invers.



Desalinizarea apei de mare se aplică în zonele în care resursele de apă dulce sunt limitate. Se folosesc mai multe procedee de desalinizare, unul dintre ele fiind desalinizarea prin electrodializă. Un dializor funcționează în **regim de electroliză** și schematic poate fi reprezentat astfel:



în care **X** și **Y** sunt electrozi de speța a II-a, respectiv electrozi de AgCl, iar **(1)** și **(2)** sunt membrane schimbătoare de ioni (o membrană MSA, respectiv o membrană MSC). În practică se folosesc dializoare cu sute de astfel de perechi de membrane schimbătoare de ioni.

Se cer:

- pentru electrozii **X** și **Y** stabiliți care este anodul și care este catodul, indicând și semnul încărcării electrice a fiecărui electrod;
- scrieți ecuațiile proceselor care au loc la electrozi și ecuația procesului global de la electrozi;
- precizați sensul în care se deplasează electronii în circuitul exterior;
- indicați printr-o săgeată  $\rightarrow$  sau  $\leftarrow$  sensul în care se deplasează ionii  $\text{Na}^+$  și  $\text{Cl}^-$  în câmpul electric creat între cei doi electrozi;

**Desenați schema dializorului pe foaia de concurs!**

- pentru membranele schimbătoare de ioni stabiliți care este MSC și care este MSA și reprezentați pe desen, prin săgeți potrivite, care ioni trec prin fiecare membrană și care nu, astfel încât electro-dializa să aibă loc;
- scrieți ecuațiile proceselor care au loc la nivelul fiecărei membrane schimbătoare de ioni și ecuația procesului global de la nivelul membranelor;
- scrieți ecuația reacției globale care are loc la electro-dializa apei de mare;
- reprezentați simbolic celula electrochimică folosită pentru desalinizarea apei de mare.

**Subiectul al III-lea**  
**puncte)**

**(40 de**

**A. (20 de puncte)**

Informații:

$$(1) \frac{dQ}{T} = C_v \cdot \frac{dT}{T} + R \cdot \frac{dV}{V}$$

$$(2) R = 0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}; R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$(3) 1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 101325 \text{ Pa}$$

$$(4) \text{ Se consideră că } 0^\circ\text{C} = 273 \text{ K};$$

$$(5) 1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

Studiul proprietăților aerului și implicit al atmosferei a fost obiectul multor cercetări științifice de-a lungul timpului. Empiric s-a constatat că valorile căldurilor molare ale gazelor cresc cu numărul atomilor din moleculă, indiferent de natura chimică a gazului, după cum se poate observa în **Tabelul 1** (unde:  $R$  – constanta generală a gazelor ideale,  $C_v$  – capacitatea calorică la volum constant,  $C_p$  – capacitatea calorică la presiune constantă).

**Tabel 1. Valori empirice ale căldurilor molare**

Capacitate calorică	Gaz monoatomic	Gaz diatomic	Gaz triatomic
$C_v (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\frac{3}{2} \cdot R$	$\frac{5}{2} \cdot R$	$\frac{7}{2} \cdot R$
$C_p (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\frac{5}{2} \cdot R$	$\frac{7}{2} \cdot R$	$\frac{9}{2} \cdot R$

Într-o cameră izolată termic, cu suprafața de  $32 \text{ m}^2$  și înălțimea de  $2,5 \text{ m}$ , sistemul de ventilare a fost închis mai mult timp. Compoziția aerului uscat și viciat din încăperea este dată în **Tabelul 2** în părți pe milion în volume (ppmv).

**Tabel 2. Compoziția aerului uscat**

Gaz	Volum (ppmv)
Azot	780800
Oxigen	204900
Argon	9300
Dioxid de carbon	5000

Se cer:

- calculați capacitatea calorică molară medie a aerului din cameră la presiune constantă;
- calculați valoarea căldurii necesare pentru a încălzi încăperea, la presiune constantă, de la  $4^\circ\text{C}$  la  $22^\circ\text{C}$ ;
- determinați timpul în care se va încălzi încăperea dacă puterea centralei termice utilizate este de  $1 \text{ kW}$ ;

d) calculați variația entropiei ( $\Delta S$ ) când aerul, aflat la temperatura de 22 °C și la presiune normală, este comprimat de la 10 L la 1 L și răcit simultan până la temperatura de 4 °C. Ambele procese sunt considerate reversibile. Folosiți datele din **Tabelul 1**. Variația entropiei este dată de relația  $\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$ , în care  $Q_{\text{rev}}$  este căldura reversibilă, iar  $T$  este temperatura absolută.

Destinderea adiabatică a unui gaz este însoțită de scăderea energiei interne și a temperaturii gazului. Un gaz ideal necunoscut se destinde adiabatic de la 25 L la 40 L, iar temperatura sa scade de la 300 K la 260 K. Exponentul adiabatic este dat de relația  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ .

e) calculați valoarea capacităților calorice molare la volum constant ( $C_v$ ) și la presiune constantă ( $C_p$ ).

f) determinați câți atomi are molecula gazului ideal de la punctul e) și justificați răspunsul.

## B. (20 de puncte)

### Informații:

- (1) Se consideră instantanee amestecarea perfectă a soluțiilor.
- (2) Se neglijează variația de volum la amestecarea soluțiilor.
- (3) Factorul de corecție  $f$  al concentrației unei soluții reprezintă numărul cu care se înmulțește concentrația teoretică (aproximativă) pentru a se obține concentrația reală (exactă) a unei soluții.

Următorul experiment se realizează în două etape:

### Etapa 1:

121,8 microlitri clorură de acetil ( $\rho = 1,104 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), măsurați cu o micropipetă, se introduc într-un balon cotat cu volumul de 100  $\text{cm}^3$ , se aduce la semn cu etanol anhidru ( $\rho = 0,789 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) și se pornește imediat cronometrul. Are loc un proces a cărui constantă de viteză are valoarea  $1,167 \cdot 10^{-3} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . După ce cronometrul înregistrează un interval de timp de 6 minute, se trece la etapa 2 a experimentului.

### Etapa 2:

Conținutul balonului cotat se transvazează într-un pahar Berzelius ce conține 150  $\text{cm}^3$  soluție apoasă de NaOH  $2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , cu factor de corecție al concentrației  $f = 0,993$ . La 10 minute după începutul etapei 2 se extrage o probă de 10 mL din conținutul paharului Berzelius și proba se titrează, în prezență de fenolftaleină, cu 4,85 mL soluție de HCl  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Se cer:

- a) scrieți ecuațiile reacțiilor care au loc pe parcursul experimentului în cele două etape; **2p**
- b) scrieți mecanismele reacțiilor de la punctul a) care implică reactanți organici; **3p**
- c) calculați timpul de înjumătățire pentru etapa 1 a experimentului; **4p**
- d) deduceți formula de calcul necesară și calculați valoarea constantei de viteză a reacției care are loc în etapa 2 a experimentului; **9p**
- e) calculați timpul de înjumătățire pentru etapa 2 a experimentului. **2p**

### Subiectele au fost propuse de:

Conf. dr. Bogdan JURCA, Universitatea din București

Lect. dr. Mihaela MATAACHE, Universitatea din București

Lect. dr. ing. Lucian-Cristian POP, Universitatea "Babeș-Bolyai", Cluj-Napoca

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

Prof. Irina-Elena POPESCU, Colegiul Național "I. L. Caragiale", Ploiești

Prof. Georgiana LEONTESCU, Colegiul Național "Ienăchiță Văcărescu", Târgoviște

Prof. Iuliana SHAJAANI, Colegiul Național "Matei Basarab", București

Prof. Constantin GUCEANU, Colegiul Național "Mihai Eminescu", Botoșani