



Ministerul Educației, Cercetării, Tineretului și Sportului

OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE

Ediția a XLIV-a

Pitești, 31.01 - 06.02.2010

Clasa a XII-a – proba teoretică

Subiectul I – 20p

Există un singur răspuns corect la fiecare item din grilă. Alege răspunsul corect și notează-l cu **X** în tabelul din foaia de concurs. **Nu se admit modificări și ștersături în tabel.**

1. Valorile entalpiei de formare standard a etanolului, determinate din

i) Entalpiile de combustie standard $\Delta H_{C(C_2H_5OH)}^0 = -1365 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_{C(C, \text{solid})}^0 = -393,2 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_{C(H_2)}^0 = -285,5 \text{ kJ/mol}$.

ii) Energiile de legătură $\epsilon_{H-H} = 431,58 \text{ kJ/mol}$; $\epsilon_{O-H} = 459,8 \text{ kJ/mol}$; $\epsilon_{C-C} = 334,4 \text{ kJ/mol}$; $\epsilon_{C-H} = 413,8 \text{ kJ/mol}$; $\epsilon_{C-O} = 357,4 \text{ kJ/mol}$; $\epsilon_{O=O} = 493,24 \text{ kJ/mol}$, $\epsilon_{C-C(\text{grafit})} = 717,7 \text{ kJ/mol}$ și $\Delta H_{\text{vap}}(C_2H_5OH) = 9,56 \text{ kcal/mol}$.

sunt a) -318,5 kJ/mol, respectiv -320,3 kJ/mol; b) -277,9 kJ/mol, respectiv -253,4 kJ/mol; c) -277,9 kJ/mol, respectiv -283,84 kJ/mol; d) -229,8 kJ/mol, respectiv -230 kJ/mol; e) -115 kJ/mol, respectiv -115,3 kJ/mol.

2. Reacția de sinteză a acidului iodhidric din elemente are constanta de viteză $k_1 = 2,45 \cdot 10^{-4} \frac{L}{mol \cdot s}$ la 302°C și $k_2 = 0,950 \frac{L}{mol \cdot s}$ la 508°C . Valorile pentru ordinul de reacție, factorul preexponențial A și

energia de activare E_a sunt: a) $n = 2$, $A = 2,53 \cdot 10^{11} \frac{L}{mol \cdot s}$, $E_a = 78,25 \frac{kJ}{mol}$; b) $n = 1$, $A = 2 \cdot 10^{11} s^{-1}$, $E_a = 70,33 \frac{kJ}{mol}$; c) $n = 2$, $A = 8,16 \cdot 10^9 \frac{L}{mol \cdot s}$, $E_a = 120,41 \frac{kJ}{mol}$; d) $n = 2$, $A = 9,87 \cdot 10^9 \frac{L}{mol \cdot s}$, $E_a = 149,76 \frac{kJ}{mol}$; e) $n = 0$, $A = 1,19 \cdot 10^3 \frac{mol}{L \cdot s}$, $E_a = 122,15 \frac{kJ}{mol}$.

3. Se dau entalpiile standard de formare:

$\Delta H_{fCH_4(g)}^0 = -74,8 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{fNH_3(g)}^0 = -11,02 \text{ kcal/mol}$. Este adevărată afirmația:

a) CH_4 este mai stabil decât NH_3 ; b) NH_3 este mai stabil decât CH_4 ; c) CH_4 și NH_3 sunt la fel de stabile; d) din datele prezentate nu se poate preciza care compus e mai stabil; e) niciun răspuns nu este corect.

4. Catalizatorii:

a) măresc energia de activare și de aceea viteza de reacție crește; b) într-o reacție reversibilă măresc doar viteza reacției directe; c) într-o reacție reversibilă măresc doar viteza reacției inverse; d) în timp se dezactivează; e) se consumă în cursul reacțiilor chimice.

5. Se dau reacțiile:



a) reacția (1) este exotermă; b) reacția (1) este endotermă; c) reacția (2) este exotermă;

d) reacția (1) este mai lentă decât reacția (2); e) niciun răspuns nu este corect.

6. Constantele de aciditate ale acidului oxalic, $H_2C_2O_4$, sunt $K_{a1} = 5 \cdot 10^{-2}$ și $K_{a2} = 5 \cdot 10^{-5}$, iar pentru acidul acetic, $CH_3 - COOH$, $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Specia cu caracterul bazic cel mai pronunțat este:

a) $HC_2O_4^-$; b) CH_3-COO^- ; c) $C_2O_4^{2-}$; d) H_3O^+ ; e) niciun răspuns nu este corect.

7. Se dau speciile chimice: 1) Cr^{2+} , (2) H_2 , (3) Zn , (4) Li , (5) F^- .

Știind că: $\varepsilon_{Cr^{2+}/Cr^{3+}}^0 = 0,41\text{ V}$, $\varepsilon_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,763\text{ V}$, $\varepsilon_{Li/Li^+}^0 = 3,045\text{ V}$, $\varepsilon_{F^-/F_2}^0 = -2,87\text{ V}$, ordinea descreșterii puterii reducătoare este:

a) 2) > (3) > (1) > (4) > (5); b) (4) > (3) > (1) > (2) > (5); c) (4) > (1) > (2) > (3) > (5);
d) (5) > (3) > (2) > (1) > (4); e) (5) > (2) > (1) > (3) > (4).

8. Energia de activare reprezintă:

a) energia potențială medie a tuturor particulelor reactante; b) efectul termic al reacției;
c) energia complexului activat; d) energia potențială medie a produșilor de reacție;
e) energia minimă necesară formării complexului activat.

9. Se amestecă 300 mL soluție de HCl 0,1 M cu 100 mL soluție de HCN 0,1 M ($K_a = 4 \cdot 10^{-10}$). pH-ul soluției obținute este:

a) 1; b) 1,24; c) 1,12; d) 1,36; e) 1,48.

10. Adiția hidracizilor la alchene este o reacție de adiție electrofilă. Prin adiția acidului clorhidric la 3,3-dimetil-1-butenă rezultă:

a) 2-cloro-3,3-dimetil-butan; b) 1-cloro-3,3-dimetil-butan; c) 2-cloro-2,3-dimetil-butan;
d) 2-cloro-2-metil-pentan; e) 2,2-dimetil-3-clorobutan.

Subiectul II – 20p

Se dau entalpiile de combustie standard $\Delta H_{C(C_2H_2,g)}^0 = -1300\text{ kJ/mol}$; $\Delta H_{C(C_2H_4,g)}^0 = -1411\text{ kJ/mol}$;

$\Delta H_{C(C_2H_6,g)}^0 = -1560\text{ kJ/mol}$. Se ard 112 m^3 dintr-un amestec de acetilenă, etenă și etan, aflat în condiții standard. Amestecul conține 20% procente de volum acetilenă. Se cere:

a. Scrieți ecuațiile reacțiilor de combustie și de formare din elemente a celor trei gaze din amestec.

b. Compoziția amestecului în fracții molare, cunoscând că prin ardere se degajă $6,736 \cdot 10^6\text{ kJ}$.

c. Care este temperatura maximă la care putem aduce vaporii de apă, plecând de la 1200 kg gheață aflată la -20°C ? Randamentul de utilizare a căldurii de la punctul (b) este de 65%. Se cunosc

$\Delta H_{topire(H_2O)}^0 = 6,012 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$; $\Delta H_{vaporizare(H_2O)}^0 = 44 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ și căldurile molare pentru apă în stare solidă,

lichidă și de vapori $C_{m(H_2O,s)} = 34,83 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$, $C_{m(H_2O,l)} = 75,38 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ și $C_{m(H_2O,g)} = 33,6 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$,

presupuse independente de temperatură.

Subiectul III – 20p

Într-o reacție de ordinul I de forma $A \longrightarrow B + \frac{1}{2}C$ ce are loc la 20°C , concentrația reactantului la diferite momente de timp este:

t (min)	0	5	10	20	25
[A] (mol/L)	2	1,46	1,06	0,57	0,42

a. Calculați valoarea constantei de viteză și a timpului de înjumătățire.

b. Se cunoaște că energia de activare a reacției considerate este $75,3\text{ kJ/mol}$. Într-un reactor, la momentul inițial, se află 2 L de soluție de concentrație inițială 3 mol/L , iar reacția are loc la 15°C . În alt reactor, la momentul inițial, se află 5 L de soluție de concentrație inițială 1 mol/L , iar reacția are loc la 35°C . După 10 minute, soluțiile din cele două reactoare se amestecă brusc. Care este concentrația substanței A în soluția rezultată, după 20 de minute de la momentul inițial? Se neglijează capacitatea calorică a vaselor de reacție. Soluțiile apoase fiind diluate, densitățile și căldurile specifice se consideră egale cu cele ale apei pure.

c. Dacă reacția ar avea loc în fază gazoasă la temperatură constantă, deduceți dependența de timp a presiunii totale într-un reactor închis de volum constant.

Subiectul IV – 30p

A. O soluție conține Fe^{2+} 0,08 M în amestec cu Fe^{3+} . Forța electromotoare a pilei formate din electrodul redox Fe^{3+}/Fe^{2+} și electrodul de calomel saturat (ECS) ($Hg_{(l)}/Hg_2Cl_{2(s)}/KCl_{(aq, sat)}$) este 0,534 V.

Electrodul de calomel saturat este legat la borna negativă a milivoltmetrului, iar temperatura este 25⁰ C.

Se dau potențialele standard de reducere:

$$\varepsilon_{Fe^{3+}/Fe} = -0,036 \text{ V}, \quad \varepsilon_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,440 \text{ V}, \quad \varepsilon_{ECS}^0 = 0,244 \text{ V}.$$

Se cer:

- reprezentarea simbolică a celulei electrochimice;
- concentrația molară a ionilor Fe^{3+} .

(Observație: Pentru procesul de reducere: $ox + ne^- \rightarrow red$, ecuația lui Nernst este:

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

B. O soluție conține 10⁻² mol/L CuSO₄ și 2·10⁻² mol/L NaCl. În această soluție se introduce o plăcuță de cupru.

$$\text{Se dau: } \varepsilon_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,337 \text{ V}, \quad \varepsilon_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 = 0,153 \text{ V}, \quad \varepsilon_{Cu^+/Cu}^0 = 0,521 \text{ V}, \quad K_s (CuCl) = 1,9 \cdot 10^{-7}.$$

Se cer:

- ecuația reacției redox ce descrie cel mai bine procesul care are loc;
- valoarea constantei de echilibru a reacției;
- concentrațiile molare ale ionilor din soluție după stabilirea echilibrului;
- valoarea potențialului de echilibru al sistemului.

Observație: La apariția unui precipitat X_mY_n într-o soluție se stabilește un echilibru între faza solidă și soluție care

poate fi redat prin ecuația: $X_mY_{n(s)} \rightleftharpoons mX_{(aq)}^{n+} + nY_{(aq)}^{m-}$. Echilibrul este caracterizat prin produsul de

solubilitate al compusului X_mY_n : $K_s (X_mY_n) = [X^{n+}]^m \cdot [Y^{m-}]^n$.

$$\text{Se dau: } 1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}, \quad R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}, \quad p_0 = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}.$$

Mase atomice: C – 12, H – 1, O – 16.

Notă : Se acordă 10 puncte din oficiu. Timpul de lucru 3 ore.

Comisie: Adrian Bîrzu, Flavina Stan, Maria Toma, Géza Takó, Vasile Sorohan.