



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE

Bacău, 17-22 aprilie 2016

Ediția a L-a

Proba teoretică

Clasa a XII-a

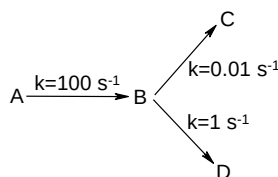
Subiectul I (20 de puncte)

La fiecare din următorii 10 itemi, un singur răspuns este corect. Marchează cu **X** pe foaia de concurs răspunsul corect. **Nu se admit modificări și ștersături pe foaia de concurs.**

1. Care este unitatea de măsură a mărimii aflate în locul semnului de întrebare $K_C = ? \cdot \left(\frac{P}{RT} \right)^{\Delta n}$

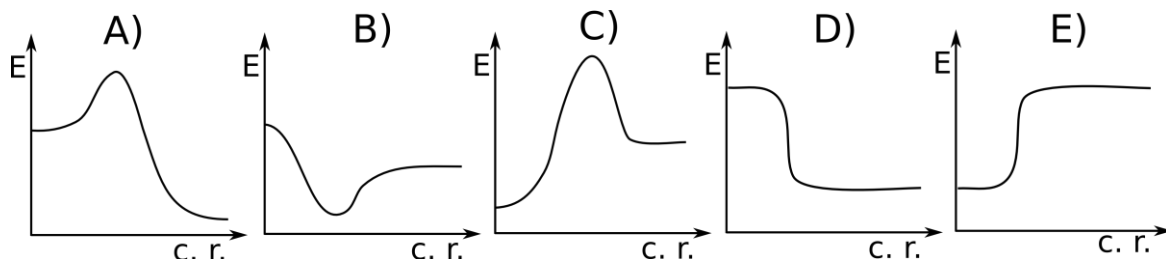
- A) $\text{Pa} \cdot \text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$;
- B) $\text{Pa}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{J}$;
- C) $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$;
- D) $\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3$;
- E) adimensională.

2. Care este reacția determinantă de viteză din secvența:



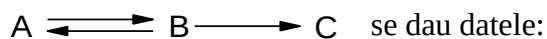
- A) $\text{A} \rightarrow \text{B}$;
- B) $\text{B} \rightarrow \text{C}$;
- C) $\text{B} \rightarrow \text{D}$;
- D) niciuna;
- E) oricare.

3. Ce diagramă energetică corespunde procesului: $2\text{H}_3\text{C}^\bullet \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$



(c.r. = coordonată de reacție)

4. Pentru sistemul



	Cazul 1)	Cazul 2)	Cazul 3)	Cazul 4)
$A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$	rapid	lent	rapid	lent
$B \xrightarrow{k_2} C$	rapid	lent	lent	rapid

Cărei situații îi corespunde ecuația cinetică $\frac{dC_C}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}} C_A$

- A) toate cazurile conduc la aceeași ecuație cinetică;
- B) cazul 1;
- C) cazul 2;
- D) cazul 3;
- E) cazul 4.

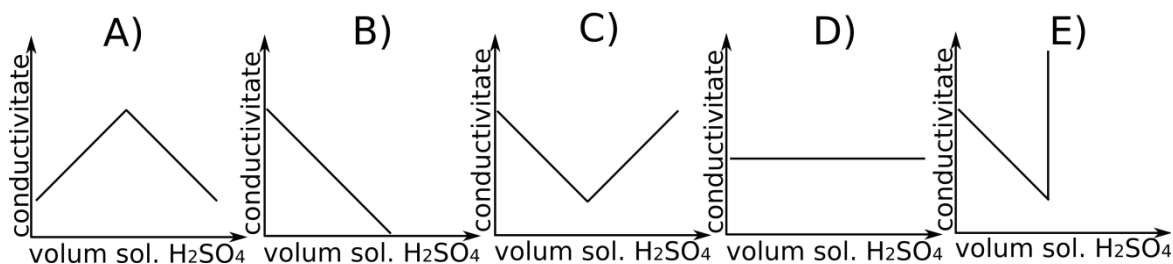
5. Este necesar să se prepare o soluție tampon cu $\text{pH}=4,30$ folosind unul din următorii acizi (și sărurile lor de sodiu):

Acid cloroacetic, $K_a = 1,35 \cdot 10^{-3}$; *Acid propanoic*, $K_a = 1,3 \cdot 10^{-5}$; *Acid benzoic*, $K_a = 6,4 \cdot 10^{-5}$;

Acid hipocloros, $K_a = 3,5 \cdot 10^{-8}$. Cel mai indicat sistem este:

- A) acid cloracetic și cloracetat de sodiu;
- B) acid propanoic și propanoat de sodiu;
- C) acid benzoic și benzoat de sodiu;
- D) acid hipocloros și hipoclorit de sodiu;
- E) acid benzoic și benzoat de sodiu sau acid propanoic și propanoat de sodiu.

6. Proprietatea unui electrolit de a conduce curentul electric se numește conductibilitate electrică, iar mărimea fizică asociată fenomenului se numește conductivitate. Care dintre graficele prezentate mai jos ar reprezenta cel mai bine evoluția conductivității la titrarea unei soluții 0,10 M de hidroxid de bariu cu o soluție de acid sulfuric 0,10 M ?



7. Ionul care prin reducere catodică cu un curent de 2 A timp de 2 ore formează 3,7 g metal la un randament al electrolizei de 90% este ($F=96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$):

- A) Fe^{3+} ;
- B) Mn^{2+} ;
- C) Cu^{2+} ;
- D) V^{3+} ;
- E) răspunsurile A-D nu corespund.

8. La amestecarea într-un calorimetru a 10 cm³ soluție de HCl 0,5 M cu 10 cm³ soluție de NaOH 0,5 M aflate la aceeași temperatură (T_i) se constată o creștere a temperaturii ΔT . Considerând că pierderile termice sunt neglijabile și că densitățile și căldurile specifice ale soluțiilor sunt egale, variația temperaturii la amestecarea în calorimetru a 5 cm³ soluție NaOH 0,5 M cu 10 cm³ soluție HCl 0,5M aflate la temperatura T_i este:

- A) $\frac{1}{2} \Delta T$
- B) $\frac{2}{3} \Delta T$
- C) $\frac{3}{4} \Delta T$
- D) $\frac{1}{4} \Delta T$
- E) $\frac{1}{3} \Delta T$

9. Să se determine cum variază tensiunea pilei cu semicelulele: Ag/AgNO₃ și Cu/Cu(NO₃)₂ în funcție de temperatură, știind că:

$$\Delta^f H^0_{298}(\text{Ag}^+) = 105,9 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta^f H^0_{298}(\text{Cu}^{2+}) = 64,4 \text{ kJ/mol}$$

- A) tensiunea pilei va scădea la creșterea temperaturii și va crește la scăderea temperaturii;
- B) tensiunea pilei va crește la creșterea temperaturii și va scădea la scăderea temperaturii;
- C) tensiunea pilei nu variază cu temperatura;
- D) reacția fiind endotermă, tensiunea pilei va scădea la creșterea temperaturii;
- E) reacția fiind exotermă, tensiunea pilei va crește la creșterea temperaturii.

10. Hidroliza clorurii de terțbutil decurge după o cinetică de ordinul 1. Concentrația inițială a clorurii de terțbutil este 0,05 M. După o oră s-a determinat concentrația acidului clorhidric prin titrare și s-a constatat că la titrarea a 10 mL soluție hidrolizată se consumă 9,1 mL soluție de NaOH 0,01 M. Constanta de viteză a reacției de hidroliză a clorurii de terțbutil este:

- A) 0,3 h⁻¹;
- B) 5 · 10⁻³ min⁻¹;
- C) 3,33 · 10⁻³ min⁻¹;
- D) 1,11 · 10⁻⁴ s⁻¹;
- E) 2,22 · 10⁻³ min⁻¹.

Subiectul al II-lea

(25 de puncte)

Pregătirea unui ou fiert ce urmează a fi servit cu fâșii de pâine prăjită, o rețetă aparent banală, este dificilă deoarece oul “perfect” trebuie să devină cleios (denaturare termică parțială a ovalbuminei); stadiu de preparare ce nu poate fi verificat pe parcursul fierberii.

Un bucătar din Peru gătește acest preparat pe o plajă la Oceanul Pacific fierbând ouăle 3 minute pentru a obține rezultatul perfect. Același bucătar, invitat să gătească în orașul montan La Rinconada (altitudine 5100 m) din Anzii Peruvieni, respectă întru totul rețeta pe care o știa foarte bine dar rezultatul este un dezastru, mesenii neputând să mănânce ouăle. Bulversat, bucătarul apelează la un chimist pentru a înțelege ce s-a întâmplat. În calitate de chimiști, ajutați-l pe bucătarul ghinionist !

a) Se cunoaște că odată cu creșterea altitudinii (h) presiunea aerului scade conform ecuației diferențiale:

$$dP = -\rho \cdot g \cdot dh$$

Deduceți expresia ecuației barometrice (P în funcție de următorii parametrii: P_0 , masa molară a aerului M , g , h și T).

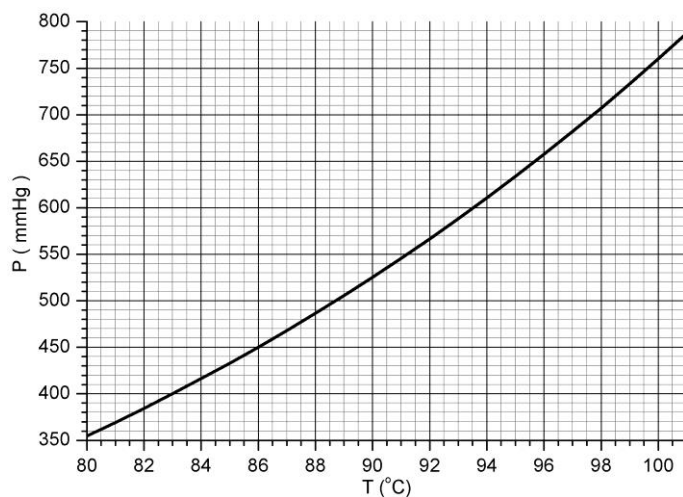
b) pe baza următoarelor informații, calculați cât timp trebuia bucătarul să fiarbă oul pentru a obține același rezultat ca pe plajă:

_buletin meteo în orașul montan La Rinconada: temperatură = $-3,15^{\circ}\text{C}$

_aerul se consideră un gaz ideal cu masa molară medie $28,9 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

_energia de activare a denaturării termice a ovalbuminei (proces de ordinul I): $104,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

_diagrama de fază a apei în imaginea următoare:



Se dau:

$g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ (considerată invariantă cu altitudinea)

$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$

Subiectul al III-lea

(25 de puncte)

Informație:

Pentru cuplul : $\text{ox} + ne^- \rightleftharpoons \text{red}$, potențialul redox este dat de ecuația lui Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

unde:

R = constanta universală a gazelor = $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

F = numărul lui Faraday = 96487 C mol^{-1}

n = numărul de electroni participanți la reacție

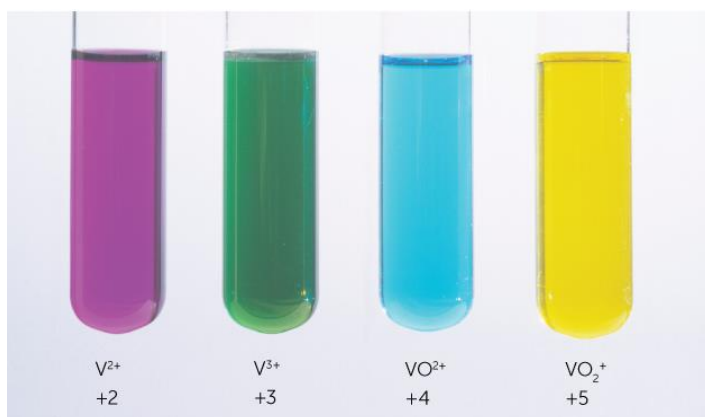
T = temperatura absolută

E^0 = potențial redox standard

$[\text{ox}]$, $[\text{red}]$ = concentrații molare ale oxidantului, reducătorului

A. Denumit după numele zeiței scandinave a frumuseții și fertilității, Vanadis, datorită bogăției de culori care sunt manifestate de către compușii acestuia, vanadiul are un rol important în organism în inhibarea formării colesterolului în vasele sanguine, putând preveni în acest fel atacurile de cord.

În imaginea de mai jos sunt prezentate soluții conținând compuși ai vanadiului în diferite stări de oxidare:



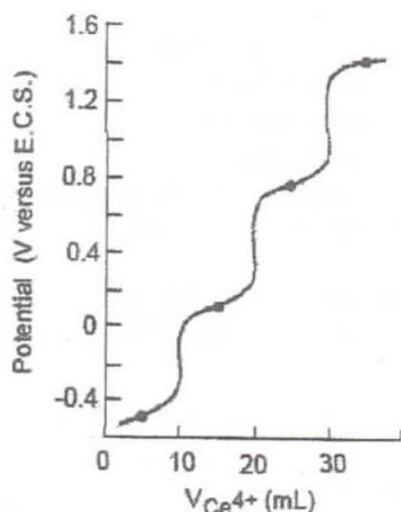
A.1. 0,125 g vanadiu reacționează cantitativ, în raport molar 1:6 , cu acidul azotic obținându-se 50 mL soluție de culoare galbenă.

A.1) Scrieți ecuația reacției chimice și calculați concentrația molară a cationilor prezenți în soluția obținută.

A.2. Cationul V²⁺ suferă trei reacții consecutive de oxidare: V²⁺ → V³⁺ → VO²⁺ → VO₂⁺. Se titrează 10 mL soluție V²⁺ 0,01 M cu soluție Ce⁴⁺ 0,01M în HClO₄ 1M. Curba de titrare este prezentată în imaginea de mai jos.

Se dau potențialele standard:

$$E_{V^{3+}/V^{2+}}^0 = -0,255V, \quad E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 = 1,7V, \quad E_{ECS} = 0,241V \quad (\text{ECS=electrod standard de calomel})$$



A.2.a) Scrieți ecuațiile reacțiilor care au loc în cele trei oxidări consecutive folosind ca agent oxidant Ce⁴⁺.

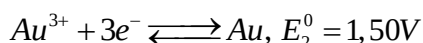
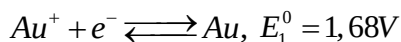
A.2.b) Ce culoare are soluția la fiecare punct de echivalență ?

A.2.c) Precizați volumele de titrant la fiecare punct de semiechivalență.

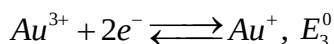
A.2.d) Se titrează 10 mL soluție V^{+2} 0,01 M cu soluție Ce^{+4} 0,01M în $HClO_4$ 1M. Calculați potențialul de reducere versus (față de) ECS în următoarele momente ale titrării:

- la prima semiechivalență;
- după a treia echivalență, la un volum total de titrant adăugat egal cu 35 mL.

B. Aurul prezintă formele de oxidare +I, +III. Pentru procesele de reducere ale ionilor Au^+ și Au^{3+} se dau potențialele standard :



B.1) Calculați potențialul standard E_3^0 al procesului:



Este stabil ionul Au^+ în soluție apoasă ($T = 298 K$)? Argumentați.

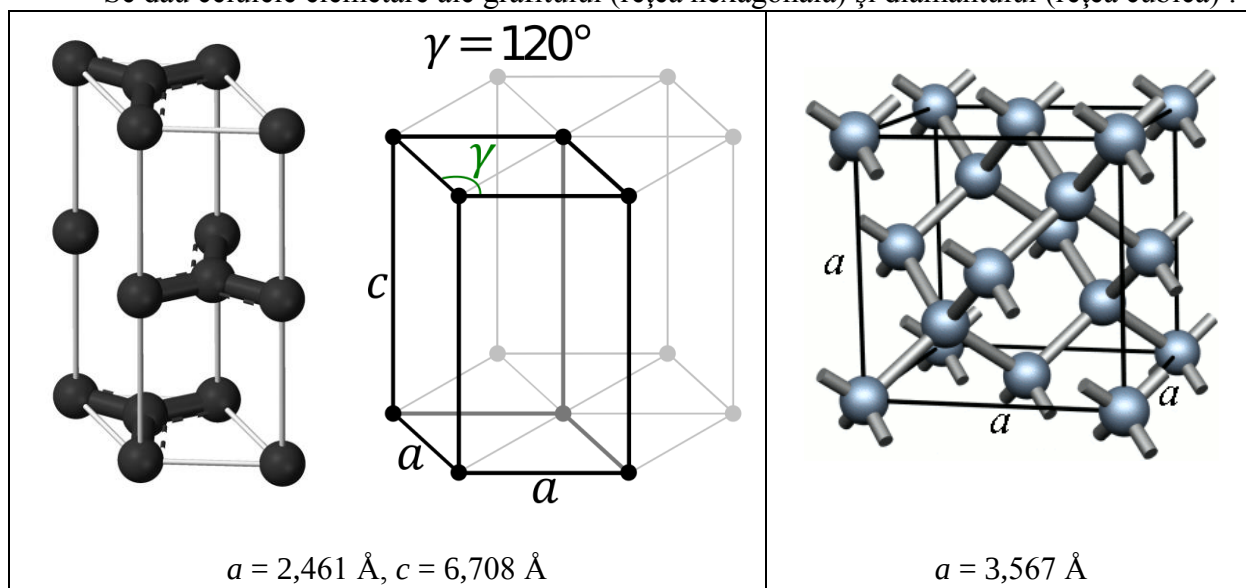
B.2) Scrieți ecuația reacției de disproporționare a ionilor Au^+ în soluție apoasă și calculați constanta de echilibru a acestei reacții la 298 K. Ce valoare maximă poate atinge concentrația ionilor de Au^+ într-o soluție în care concentrația Au^{3+} este $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$?

Subiectul al IV-lea

(30 de puncte)

Anul acesta se împlinesc 90 de ani de când J. Willard Hershey a reușit să obțină primul specimen de diamant sintetic de dimensiuni vizibile cu ochiul liber. Importanța tehnologică a acestui material sintetic, disponibil la costuri net inferioare celui natural, constă în principal din valorificarea sub formă de pulbere înglobată într-o matrice de cobalt, ce permite construcția uneltelor (discuri de tăiere, burghie, freze, etc.) adecvate prelucrării mecanice a unor materiale foarte dure (rocă, beton armat, ceramici speciale, etc.).

Se dau celulele elementare ale grafitului (rețea hexagonală) și diamantului (rețea cubică) :



a) Calculați densitatea fiecărui material (în $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

b) Calculați valorile volumului molar ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

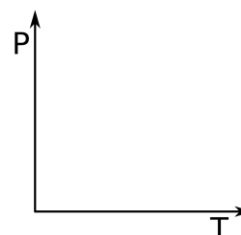
c) Care este forma stabilă termodinamic la 25°C și presiune constantă de 1 atm ? Se cunosc următoarele mărimi la 25°C și $1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$:

	Energie internă ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Entropie ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
grafit	0	5,74
diamant	2,9	2,38

d) Calculați ΔU , ΔV și ΔS pentru transformarea de fază grafit $\leftrightarrow$ diamant pe baza valorilor de mai sus.

e) Pentru sistemul grafit $\leftrightarrow$ diamant aflat la echilibru izobar deduceți relația presiunii în funcție de temperatură.

f) Trasați schematic diagrama de fază grafit-diamant precizând locația fiecărei faze în cadrul diagramei (se neglijează contracția/dilatarea și variația cu temperatura a funcțiilor U și S).



g) Ecuația Clapeyron descrie tranzițiile de fază. Scrieți această ecuație: $\frac{dP}{dT} = ?$

Notă: Timp de lucru 3 ore.

Comisia Centrală a Olimpiadei Naționale de Chimie

Vă urează Succes!

Subiecte elaborate de:

Bogdan Jurca – Universitatea din București

Costel Gheorghe – Colegiul Național “Vlaicu Vodă” Curtea de Argeș

Mangalagiu Grigoraș Geanina – Colegiul Național Iași

1																	18
1 H 1	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 11	6 C 12.	7 N 14	8 O 16.	9 F 19	10 Ne 20.18
11 Na 23	12 Mg 24.	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 23	14 Si 28.	15 P 31	16 S 32	17 Cl 35.5	18 Ar 39.95
19 K 39	20 Ca 40	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 51	24 Cr 52	25 Mn 55	26 Fe 56	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 64	30 Zn 65	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 80	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra 226.0	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Ha (262)													
		58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97		
		90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)		