

OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE

EDIȚIA a XLVIII-a

IAȘI, 6 - 13 APRILIE 2014

Proba teoretică Clasa a XII-a

Subiectul I (20 de puncte)

La 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.**

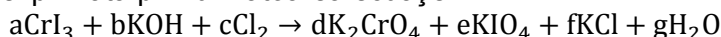
1. Complexul activat:

A) este un intermediar foarte stabil format în urma ciocnirilor eficace; **B)** este un intermediar foarte stabil bogat în energie; **C)** este un intermediar instabil care trece în produși de reacție cu energie mai mică; **D)** este un intermediar sărac în energie deoarece energia cinetică a reactanților se transformă în energie potențială de interacțiune; **E)** niciun răspuns nu este corect.

2. Este adevărată afirmația:

A) procesele metabolice sunt endoterme; **B)** procesele metabolice sunt exoterme, iar fotosinteza este endotermă; **C)** procesul de fotosinteză este exoterm; **D)** anabolismul include procesele în cadrul cărora se sintetizează substanțe cu molecule simple din substanțe cu structură complicată; **E)** niciun răspuns nu este corect.

3. Fie reacția redox exprimată prin următoarea ecuație:



Coeficienții ecuației reacției redox sunt:

A) $a = 2, b = 54, c = 27, d = 2, e = 6, f = 64, g = 27$;

B) $a = 2, b = 64, c = 27, d = 2, e = 6, f = 54, g = 32$;

C) $a = 4, b = 64, c = 27, d = 4, e = 8, f = 54, g = 32$;

D) $a = 4, b = 54, c = 27, d = 4, e = 8, f = 64, g = 27$;

E) niciun răspuns nu este corect.

4. Fie pila electrică: $(-)\text{Pt}/\text{HO}^-, \text{H}_2//\text{NO}_3^-, \text{NO}_2^-, \text{HO}^-/\text{Pt}(+)$. Este adevărată afirmația:

A) la anod are loc procesul: $\text{NO}_2^- + 2\text{HO}^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$;

B) la catod are loc procesul: $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow 2\text{HO}^- + \text{H}_2$;

C) la anod are loc procesul: $2\text{HO}^- + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 3e^-$;

D) ecuația reacției generatoare de curent este $\text{H}_2 + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$;

E) nici un răspuns nu este corect.

5. Conține doar compuși greu solubili în apă seria:

A) $\text{Na}_2\text{S}, \text{Ca}(\text{OH})_2, \text{CaC}_2\text{O}_4$; **B)** $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{MgCO}_3, \text{CaC}_2\text{O}_4$; **C)** $\text{BaSO}_4, \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2, (\text{NH}_4)_2\text{S}$;

D) $\text{Al}_2\text{S}_3, \text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{PbSO}_4$; **E)** $\text{BaSO}_4, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{AgSCN}$.

6. Constantele de aciditate ale acidului oxalic, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, sunt $K_{a1} = 5 \cdot 10^{-2}$ și $K_{a2} = 5 \cdot 10^{-5}$, iar pentru acidul acetic, CH_3COOH , $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Specia chimică cu caracterul bazic cel mai pronunțat este:

A) HC_2O_4^- ; **B)** CH_3COO^- ; **C)** $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; **D)** H_3O^+ ; **E)** niciun răspuns nu este corect.

7. Se dau substanțele: (1) KNO_3 , (2) NH_4OH , (3) HF , (4) NH_4ClO_4 , (5) CH_3COONa , (6) CH_3COOH .

Cunoscându-se $K_b \text{NH}_3 = 2 \cdot 10^{-5}$, $K_a \text{CH}_3\text{COOH} = 2 \cdot 10^{-5}$, $K_a \text{HF} = 6,9 \cdot 10^{-4}$, ordinea creșterii pH-ului soluțiilor diluate, de aceeași concentrație molară C, ale substanțelor date este:

- A)** (3) < (6) < (4) < (1) < (5) < (2); **B)** (2) < (5) < (1) < (4) < (6) < (3);
C) (3) < (1) < (6) < (4) < (2) < (5); **D)** (2) < (3) < (1) < (4) < (5) < (6);
E) (6) < (3) < (1) < (2) < (4) < (5).

8. Care este raportul molar al componentelor din următorul amestec propelant utilizat la propulsia rachetelor: $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{HNO}_3 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{NO}$

- A)** 5:42; **B)** 1:13; **C)** 1:44; **D)** 1:15; **E)** 1:42.

9. Care dintre următoarele reacții nu este spontană :

- A)** $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow$ $\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 = +0,34 \text{ V}$, $\varepsilon_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 = -0,44 \text{ V}$
B) $\text{H}_2 + \text{Ag}^+ \rightarrow$ $\varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 = +0,8 \text{ V}$
C) $\text{Cr} + \text{Ni}^{2+} \rightarrow$ $\varepsilon_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^0}^0 = -0,74 \text{ V}$, $\varepsilon_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ V}$
D) $\text{Sn} + \text{H}^+ \rightarrow$ $\varepsilon_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0}^0 = -0,14 \text{ V}$
E) $\text{F}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow$ $\varepsilon_{\text{F}_2/\text{F}^-}^0 = +2,87 \text{ V}$, $\varepsilon_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 = -1,36 \text{ V}$

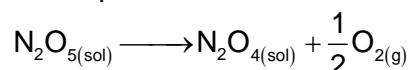
10. Selectează metalul care poate reduce CrCl_3 la Cr metalic ($\varepsilon_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^0}^0 = -0,74 \text{ V}$).

- A)** Co ($\varepsilon_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0}^0 = -0,28 \text{ V}$); **B)** Ni ($\varepsilon_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ V}$); **C)** Fe ($\varepsilon_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 = -0,44 \text{ V}$);
D) Cu ($\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 = +0,34 \text{ V}$); **E)** Al ($\varepsilon_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0}^0 = -1,66 \text{ V}$).

Subiectul al II-lea

(25 de puncte)

S-a studiat experimental din punct de vedere cinetic descompunerea N_2O_5 :



În soluție de tetraclorură de carbon, măsurându-se volumul de oxigen degajat, în condiții de presiune și temperatură constante ($p_0 = 1 \text{ atm}$, $\theta = 45^\circ\text{C}$):

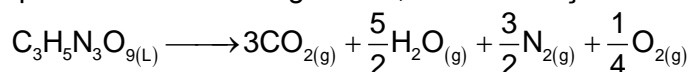
t(s)	0	600	1200	1800	2400	3000	∞
V(mL)	0	6,30	11,40	15,53	18,90	21,70	34,75

- a) Dedu expresia dependenței V(t) și trasează calitativ graficul corespunzător. Verifică prin calcul că ordinul de reacție este unu și calculează valoarea constantei de viteză;
b) Determină valoarea timpului de înjumătățire. Cum depinde timpul de înjumătățire de concentrația inițială a reactantului?
c) Calculează concentrația inițială a pentaoxidului de azot, dacă volumul de soluție este 1 L;
d) Energia de activare este de 65 kJ/mol. Determină valoarea constantei de viteză la 65°C .

Subiectul al III-lea

(25 de puncte)

a) La explozia trinitratului de glicerină, are loc reacția:



Calculează $\Delta_R H_{298}^0$ și $\Delta_R U_{298}^0$ pentru această reacție;

- b) La 25°C , un recipient de volum constant egal cu 0,03 L este umplut complet cu 0,2 moli de trinitrat de glicerină. Calculează temperatura maximă și presiunea maximă generate de explozia trinitratului de glicerină, cunoscând următoarele: (i) incinta este izolată adiabatic și presupunem că gazele rezultate se comportă ideal; (ii) capacitatea calorică totală la volum constant a produșilor de reacție și a recipientului este independentă de temperatură și egală cu 1 kJ/K;
c) Într-un calorimetru izolat adiabatic de volum constant se ard în oxigen, la 25°C și volum constant, 0,5207 g acid benzoic, determinând o creștere de temperatură de $1,316^\circ\text{C}$. Pentru a afla capacitatea calorică a calorimetrului, se trece curent electric, timp de 61,03 s, printr-o rezistență imersată în calorimetru, la o putere de 150 W, ceea ce determină o creștere de

temperatură de 0,876°C. Să se calculeze $\Delta_f H^0_{(\text{acid benzoic})}$. Se presupune că, în urma combustiei, apa care se obține este în stare lichidă.

Se cunosc: $\Delta_f H^0_{(\text{CO}_2, \text{g})} = -393,51 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$; $\Delta_f H^0_{(\text{H}_2\text{O}, \text{L})} = -285,83 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$; $\Delta_{\text{vap}} H^0_{(\text{H}_2\text{O})} = 40,69 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$;

$$\Delta_f H^0_{(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9, \text{L})} = -372,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}.$$

Subiectul al IV-lea

(30 de puncte)

1. Se dizolvă 25 g NH_4Cl în 100 g H_2O și soluția obținută are densitatea $\rho = 1,04 \text{ g/cm}^3$. Soluția obținută se supune electrolizei utilizând electrozi de platină la temperatura de 23°C într-o celulă împărțită, cu ajutorul unei membrane, în două volume egale. După 10 minute, la catod se separă 317,5 $\text{cm}^3 \text{ H}_{2(\text{g})}$, măsurat la temperatura de 23°C și presiunea $p = 1 \text{ atm}$. La anod $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ rezultat reacționează cu electrolitul, formându-se astfel pe de o parte $\text{N}_{2(\text{g})}$ și pe de altă parte, sub soluție, 0,29 cm^3 ulei de culoare galbenă, cu $\rho = 1,62 \text{ g/cm}^3$. Prin încălzire, uleiul se descompune prin detonare. Dintr-un cm^3 de ulei se formează 868,4 cm^3 de amestec de $\text{N}_{2(\text{g})}$ și $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ la temperatura de 120°C și $p = 1 \text{ atm}$. Să se determine:

a) Intensitatea curentului electric folosit;

b) Ecuațiile proceselor chimice care au loc;

c) Ce volum de $\text{N}_{2(\text{g})}$, măsurat la 23°C și 1 atm, se formează la anod, pe lângă uleiul galben?

2. a) Cantități egale de 1-propanol sunt esterificate cu acid azotic, respectiv cu un acid monocarboxilic saturat (A), obținându-se doi esteri. Masa molară a esterului anorganic este cu 9,48% mai mică decât a esterului organic. Determină formula structurală și denumirea acidului organic (A).

b) Pentru obținerea esterului organic, se utilizează 1,1 moli de acid organic (A) și 90 g de 1-propanol, la un randament al esterificării de 66%. Determină valoarea constantei de echilibru.

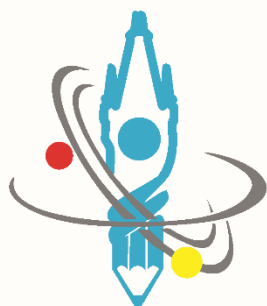
Se dau: $F = 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$, $R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 0,082 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$. Mase atomice: C - 12, H - 1, N - 14, O - 16.

Notă: Timpul de lucru 3 ore.

Comisie: Adrian Bîrzu, Univ. Al. I. Cuza, Iași;
Gabriela Lupuți, Liceul Teoretic J. Ettinger, Satu-Mare;
Ruxanda Șerban, Colegiul Național Vasile Alecsandri, Galați;
Elisabeta Atyim, Colegiul Național Kolcsey Ferencz, Satu-Mare;
Florin Ilieș, Colegiul Național Decebal, Deva.

Notă: Timp de lucru 3 ore.

Comisia Centrală a Olimpiadei
Naționale de Chimie
vă urează
succes!



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE

EDIȚIA a XLVIII-a

IAȘI, 6 - 13 APRILIE 2014

Barem de evaluare și de notare Proba teoretică Clasa a XII-a

Subiectul I (20 de puncte)

1E; 2B; 3B; 4D; 5D; 6B; 7A; 8B; 9E; 10E.

Subiectul al II-lea (25 de puncte)

a) Deducerea expresiei $V = V_{\infty} (1 - e^{-kt})$ 7 p

Grafic $V(t)$ 2 p

$k = -\frac{1}{t} \ln \left(1 - \frac{V}{V_{\infty}} \right)$ Verificarea constanței valorilor, $k = \bar{k} = 3,295 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 4 p

b) $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 2104 \text{ s}$, independent de $[A]_0$ 3 p

c) $[A]_0 = \frac{2p_0 V_{\infty}}{V_{\text{sol}} RT} = 2,665 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ 5 p

d) $k' = k \exp \left[\frac{E_A}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \right] = 1,411 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 4 p

Subiectul al III-lea (25 de puncte)

a) $\Delta_R H_{298}^0 = -1421 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$; $\Delta_R U_{298}^0 = -1439 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 10 p

b) $T = 585,8 \text{ K}$; $p = 2321,7 \text{ atm}$ 5 p

c) $\Delta_f H_{\text{acid}}^0 = -389 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 10 p

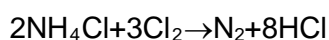
Subiectul al IV-lea (30 de puncte)

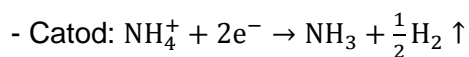
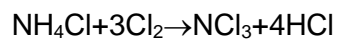
1. a) $I = 4,2 \text{ A}$ 5 p

b) Identificarea prin calcul pentru NCl_3 5 p

Ecuatiile transformărilor chimice care au loc: 5 p

- Anod: $2\text{Cl}^- - 2e^- \rightarrow \text{Cl}_2 \uparrow$





c) $V = 10,96 \text{ mL}$ **5 p**

2. a) Formula structurală $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$ **3 p**

Denumirea: acid propionic **2 p**

b) $K_c = 1,82$ **5 p**

Orice variantă corectă de rezolvare se va puncta corespunzător.

Comisie: Adrian Bîrzu, Univ. *Al. I. Cuza*, Iași;
Gabriela Lupuți, Liceul Teoretic *J. Ettlinger*, Satu-Mare;
Ruxanda Șerban, Colegiul Național *Vasile Alecsandri*, Galați;
Elisabeta Atyim, Colegiul Național *Kolcsey Ferencz*, Satu-Mare;
Florin Ilieș, Colegiul Național *Decebal*, Deva.