

MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII
SERVICIUL NAȚIONAL DE EVALUARE ȘI EXAMINARE

OLIMPIADA DE CHIMIE
FAZA NAȚIONALĂ - DEVA, 29.04.2003
CLASA A X-A

Întrebările cu răspunsuri preformate au un număr variabil (de la zero la 5) de răspunsuri exacte. Marcați cu semnul A răspunsurile pe care le considerați corecte și cu F răspunsurile incorecte. Pentru întrebările fără răspunsuri preformate dați un răspuns foarte scurt care să încapă în căsuța corespunzătoare.

Subiectul I. (20 puncte)

Întrebări tip grilă

Studiul cinetic realizat pentru o reacție de forma generală $A \rightarrow B + C$ a condus la următoarele afirmații:

- A. Graficul funcției $C_A = f(t)$ este o dreaptă.
- B. Viteza de reacție scade exponențial în funcție de timp.
- C. Dacă concentrația inițială C_A^0 se dublează, viteza de reacție crește de 16 ori.
- D. Graficul funcției $C_A = f(t)$ corespunde unei funcții exponențiale.
- E. Constanta de viteză k scade liniar în funcție de t .
- F. După 15 minute $C_A = C_A^0 / 2$ și după 30 de minute $C_A = C_A^0 / 4$
- G. Viteza de reacție scade liniar în funcție de C_A .
- H. Graficul funcției $\ln C_A$ este o dreaptă.
- I. Dacă concentrația inițială C_A^0 se triplează, viteza de reacție crește de 6 ori.
- J. Viteza de reacție rămâne constantă până la completa epuizare a reactantului A.

Cu C_A^0 s-a notat concentrația inițială, iar cu C_A concentrația la un timp oarecare t , pentru reactantul A.

1) Care dintre afirmațiile făcute corespund unei reacții cu cinetică de ordin 0 (zero)

a) (A, B); b) (A, J); c) (A, B, J); d) (C, B, E); e) (C, E)

2) Care dintre afirmațiile făcute corespund unei reacții cu cinetică de ordin 1 (unu)

a) (A, B, C, D, E); b) (B, C, F, G, I); c) (B, D, F, G, H); d) (B, C, D, H);
e) (B, C, F, I)

3) Care dintre afirmațiile făcute sunt *a priori* imposibile din punct de vedere cinetic.

a) (C, E, I); b) (C, F, I); c) (C, E, J); d) (A, E, I); e) (E, I)

4) Se consideră echilibrul de disociere : $2A \leftrightarrow 3B + C$; Să se exprime K_p în funcție de gradul de disociere α . Alegeți răspunsul corect.

a) $K_p = (\alpha^3/2) \cdot P$; b) $K_p = (\alpha^2/(1-\alpha^2)) \cdot P$; c) $K_p = (27/16) \cdot (\alpha^4/(1-\alpha^2)^2) \cdot P^2$

5) Starea standard implică:

a) substanța pură, la $p_0 = 1 \text{ atm}$ și $T = 273K$; b) substanța pură, la $p_0 = 1 \text{ atm}$ și $T = 298K$;
c) pură, la $p_0 = 1 \text{ atm}$ și temperatura la care substanța are stabilitate maximă.

6) Se dau următorii compuși, A, B și C, cu entalpiile de formare $\Delta H_{f(A)}^0 = -a \text{ (J/mol)}$; $\Delta H_{f(B)}^0 = -2a \text{ (J/mol)}$; $\Delta H_{f(C)}^0 = -1,5a \text{ (J/mol)}$. Ordonăți cei trei compuși, în sensul creșterii reactivității.

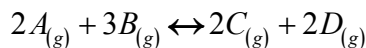
a) $A < B < C$; b) $B < C < A$; c) $C < A < B$; d) $C < A < B$; e) $A < C < B$.

7) Care dintre afirmațiile următoare sunt corecte:

A. Dacă $\Delta_r H^0$ este pozitiv, reacția nu poate avea loc;

- B. Starea de echilibru se atinge atunci când $\Delta_r H^\circ$ devine zero;
 C. Dacă pentru o reacție ireversibilă, $\Delta_r H$ este pozitiv, atunci reacția nu este posibilă;
 D. Dacă constanta de echilibru este mai mare decât 1 (unu), reacția poate avea loc în condiții standard;
 E. Toate reacțiile naturale sunt ireversibile.
 a) A, D, E ; b) B, E; c) C, E; d) D, E; e) B, C.

8) Reacția în fază gazoasă



se realizează la 10 atm și $T = 298K$. În aceste condiții, amestecul se comportă ideal. Care dintre constantele K_p , K_x și K_c se pot determina direct experimental?

- a) K_p , K_x și K_c ; b) K_p , și K_c ; c) K_p ; d) K_x ; e) K_c

9) Constantele de echilibru a trei reacții sunt $K_1 = a$, $K_2 = 2a$, $K_3 = 0,5a$. Care dintre reacții se desfășoară cu randamentul cel mai mare?

- a) Reacția 1; b) Reacția 2; c) Reacția 3; d) Nu se poate da un răspuns univoc; e) Depinde de timpul în care se atinge echilibrul.

Asociați literelor A, B, C, din textele lacunare de mai jos, termenii corecți desemnați prin cifrele 1, 2, 3, ...

1 – pierde; 2 – oxidat; 3 – reducătorul; 4 – reduce; 5 – acceptă; 6 – mai puternic;
 7 – oxidantul; 8 – oxidează; 9 – mai puțin; 10 – redus

10) Într-un cuplu redox, forma oxidată este(A) și forma redusă este(B)

- a) (A-7), (B-3); b) (A-3), (B-7); c) (A-7), (B-2); d) (A-10), (B,7)
 e) (A-7)(B-1)

11) În cursul unei reacții de oxido-reducere între două cupluri redox, oxidantul ...(C) electroni și ca urmare se ...(D).

- a) (C-4), (D-5); b) (C-5), (D-4); c) (C-5), (D-1); d) (C-1), (D-5);
 e) (C-5),(D-5)

12) Reducătorul ...(E) electroni, și ca urmare se ...(F)

- a) (E-5), (F-8); b) (E-8), (F-1); c) (E-1), (F-8); d) (E-5), (F-5); e) (E-8), (F-8)

Subiectul II. (30 puncte)

Problema 1.

I. Studiul cinetic la temperatură constantă $T = 288^\circ K$ al reacției de descompunere a pentoxidului de diazot care decurge conform ecuației chimice



a furnizat următoarele date experimentale.

Timp t (min)	0	180	320	530
N_2O_5 mol/L	2,38	2,08	1,91	1,67

Determinările experimentale pentru reacția



efectuate la diferite temperaturi au condus la următoarele valori ale timpului de înjumătățire:

Temperatura $^\circ K$	298	308	328	338
Timp de înjumătățire $t_{1/2}$ (sec)	40300	10400	924	289

Ordinul cinetic al reacțiilor $r(1)$ și $r(2)$ este unu. Constanta de viteză pentru reacțiile de acest

ordin este calculabilă cu relația $k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_A^o}{C_A}$

Pentru reacția r(1), să se calculeze:

1. Viteza medie de reacție în intervalul de timp studiat
2. Valoarea constantei de viteză k_m
3. Timpul de înjumătățire $t_{1/2}$ la 288°K

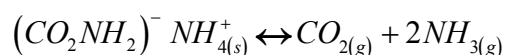
Pentru reacția r(2) să se calculeze:

4. Energia de activare a reacției

Valoarea constantei $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Problema 2.

Într-un vas vidat, de volum $V = 1 \text{ L}$, s-au introdus 2g de carbamat solid. La 82°C, s-a atins starea de echilibru a reacției de descompunere:



Dacă la starea de echilibru gradul de descompunere a carbamatului este $\alpha = 0,452$, se cere:

- a) presiunea totală de echilibru;
- b) constanta de echilibru;
- c) cantitatea de carbamat rămasă nedescompusă la starea de echilibru.
- d) La starea de echilibru, în vas se mai introduc 0,33 g $\text{CO}_2(\text{g})$. În ce sens se deplasează echilibrul?

Subiectul III. (20 puncte)

Problema 3.

Fie electrozii (1), adică $\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+ \text{ aq.} / \text{Pt}$ și (2), adică $\text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^+ \text{ aq.} / \text{Pt}$ cu potențial standard $E_1^0 = +0,153 \text{ V}$ față de electrodul standard de hydrogen (ESH) și $E_2^0 = +1,25 \text{ V}$ față de ESH. Se constituie o celulă de măsurare a diferenței de potențial (prevăzută cu punte de sare, de ex. KCl sat.) și un **circuit (I)** de măsurare prevăzut cu un milivoltmetru digital (MVD), **vezi Fig. 1**. Milivoltmetrul are o **bornă roșie** și o **bornă neagră** și afișează o valoare $\Delta E = E_{\text{roșu}} - E_{\text{negru}}$. Se realizează apoi un **circuit suplimentar (II)** de funcționare, în varianta schematizată în **Fig. 2**, prevăzut cu un rezistor („consumator”), un ampermetru și un întrerupător, respectiv un circuit de funcționare, în varianta din **Fig. 3**, prevăzut cu o „sursă externă” de curent continuu, cu tensiune reglabilă, **legată în opoziție** cu celula studiată, un ampermetru și un întrerupător. (Notația: $I =$ intensitatea curentului electric).

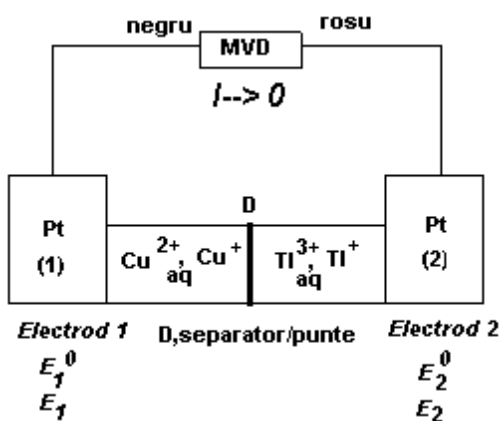


Figura 1 (explicații în text)

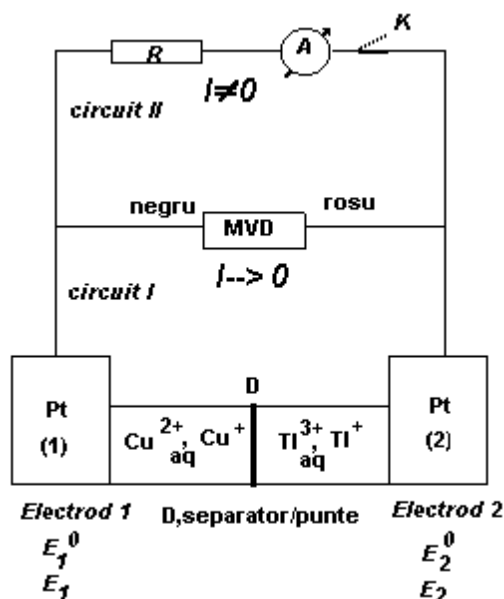


Figura 2 (explicații în text)

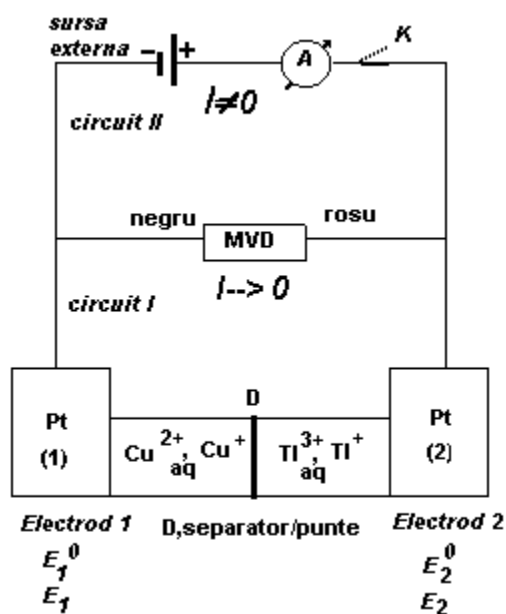


Figura 3 (explicații în text)

1) Pentru circuitul (I), Fig. I, se leagă întâi electrodul (1) la borna neagră și electrodul (2) la borna roșie a MVD și se citește o valoare $\Delta E = + 1097 \text{ mV}$. Se leagă apoi electrodul (2) la borna neagră și electrodul (1) la borna roșie a MVD și se citește o altă valoare $\Delta E'$. Se cere:

- Care este valoarea lui $\Delta E'$? Ce semnificație au valorile citite?;
- Răspundeți dacă s-a schimbat polaritatea celulei și argumentați răspunsul;
- Symbolizați celula cu electrodul negativ în stânga;
- Ce se știe acum din datele măsurărilor despre potențialele electrozilor celulei? Concordă cu reperele date inițial? Se poate vorbi riguros despre anod și catod sau numai despre electrozii pozitiv și negativ ai celulei?

- a).
- b).
- c).
- d).

2). Se realizează monajul din Fig. 2 și se închide circuitul (II). Se cere:

- Precizați care electrod **devine anod (A)** și ce pol al celulei este;
- Scrieți semireacțiile de electrod; Precizați sensul curentului în celulă;
- Scrieți reacția de celulă și definiți sensul reacției de celulă, cu mențiunea **spontan** sau **forțat**.

- a).
- b).
- c).

3). Considerând cele două situații redată prin Fig. 1 și 2 se cer suplimentar:

- Reacția de celulă la echilibru, FEM;
- Cum va fi ΔE_{2-1} , definit ca diferență între potențialele electrozilor (2) și (1), adică $E_2 - E_1$, pentru cazul corespunzător Fig.1, respectiv ΔE_{2-1} pentru cazul corespunzător Fig. 2, în corelație cu “lucrul maxim” al celulei, FEM și condițiile de $I \rightarrow 0$ și $I \neq 0$?

- a).
- b).

4). Se realizează **circuitul (II)** din Fig.3, prevăzut cu **sursa** externă **legată în opoziție** față de celula

studiată (plus la plus, minus la minus) și se reglează tensiune electrică furnizată de sursă la 1,5 V (Considerăm păstrată condiția de celulă de tip reversibil). Apreciați ce modificări se petrec la celula studiată, răspunzând la întrebările următoare:

a). Care este sensul curentului în celulă (cu motivație)?

b). Ce **tip** de celulă devine celula (EG, CE-element galvanic, celulă de electroliză)?

c). Precizați acum tipul funcțional al electrozilor, semnul lor (anod, catod, plus, minus) și sensul reacțiilor de electrod.

d). Scrieți ecuația reacției de celulă și indicați sensul său (spontan, forțat).

- | |
|--------------------------|
| a).
b).
c).
d). |
|--------------------------|

Subiectele au fost propuse de:

- Prof. Dr. Adrian Chiriac (Universitatea de Vest din Timișoara)
- Prof. Dr. Ciprian Radovan (Universitatea de Vest din Timișoara)
- Prof. Dr. Gelu Bourceanu (Universitatea Al. I. Cuza din Iași)
- Prof. Dr. Mihaela Hillebrand (Universitatea București)