

MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII ȘTIINȚIFICE
INSPECTORATUL ȘCOLAR JUDEȚEAN GALAȚI
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
EDIȚIA a XLIX-a
GALAȚI
5-10 APRILIE 2015

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. Doi solvenți A și B , complet miscibili, formează o soluție ideală. La temperatura $t^{\circ}C$, presiunile de vapori ale lichidelor pure sunt $p_A^0 = 100$ mm Hg și respectiv $p_B^0 = 400$ mm Hg. Ce compoziție are soluția formată din cei doi solvenți dacă presiunea ei de vapori este 280 mm Hg. Fiecare solvent se evaporă proporțional cu fracția sa molară din amestec.

- A. $x_A = 0,2$ $x_B = 0,8$;
- B. $x_A = 0,3$ $x_B = 0,7$;
- C. $x_A = 0,4$ $x_B = 0,6$;
- D. $x_A = 0,5$ $x_B = 0,5$;
- E. $x_A = 0,6$ $x_B = 0,4$.

2. La ce temperatură reacția $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ decurge în sensul descompunerii ?

Se dau : $\Delta H_{f,N_2}^{\circ} = 0$, $\Delta H_{f,H_2}^{\circ} = 0$, $\Delta H_{f,NH_3}^{\circ} = -46,19$ (în $kJ \cdot mol^{-1}$),

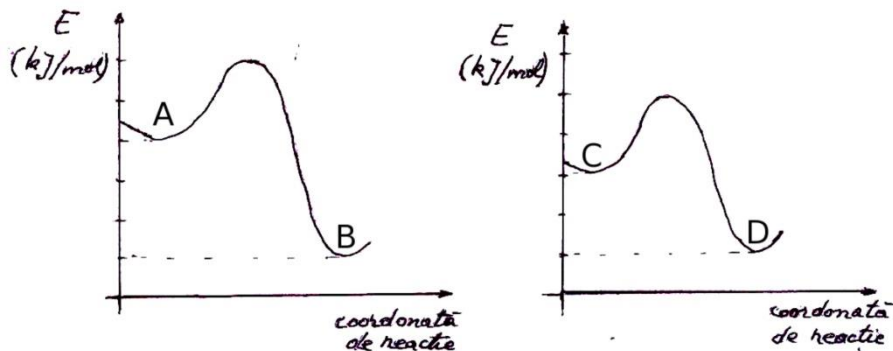
$S_{N_2}^{\circ} = 191,6$, $S_{H_2}^{\circ} = 130,7$, $S_{NH_3}^{\circ} = 192,5$ (în $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$).

- A. mai mare ca 232,4 K ;
- B. mai mare ca 464,9 K ;
- C. mai mică ca 232,4 K ;
- D. mai mică ca 464,9 K ;
- E. între 232,4 și 464,9 K .

3. E adevărat că :

- A. într-o bombă calorimetrică efectul termic măsurat al reacției declanșate este ΔH ;
- B. pentru o reacție spontană întotdeauna $\Delta S < 0$;
- C. într-un proces termodinamic $\Delta H_{sublimare} = \Delta H_{topire} + \Delta H_{vaporizare}$;
- D. se afirmă că dacă potențialul standard de reducere are o valoare atunci potențialul standard de oxidare are aceeași valoare cu semn schimbat; astfel potențialul standard de reducere al Na^+ fiind -2,71 V, potențialul standard de oxidare al Na ar fi +2,71 V, prin urmare în natură există zăcăminte de sodiu metalic ;
- E. pentru o reacție exotermă și nespontană la $25^{\circ}C$ $\Delta S^{\circ} > 0$.

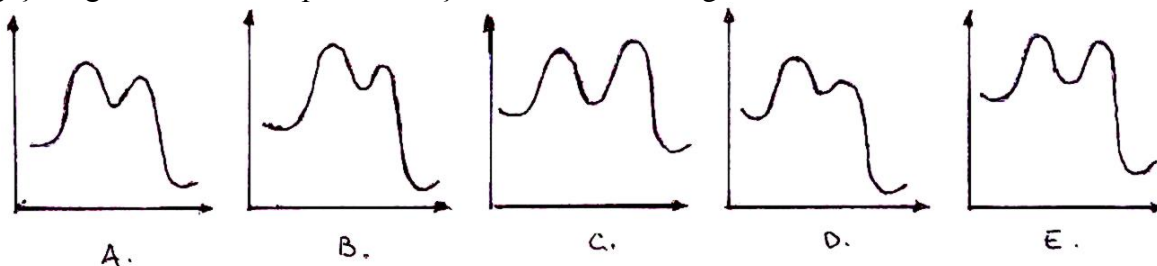
4. În figurile de mai jos sunt reprezentate diagramele energiei potențiale versus coordonata de reacție.



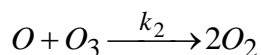
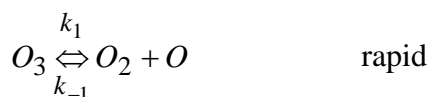
Dacă temperatura se dublează pentru fiecare reacție atunci (factorii preexponențiali sunt identici iar concentrațiile speciilor sunt, de asemenea, identice) :

- A. viteza reacției $A \rightarrow B$ crește mai mult decât viteza reacției $C \rightarrow D$;
- B. viteza reacției $A \rightarrow B$ crește mai puțin decât viteza reacției $C \rightarrow D$;
- C. vitezele celor două reacții cresc la fel ;
- D. vitezele celor două reacții se dublează ;
- E. constantele lor cinetice se dublează .

5. Ținând cont de diagramele energie potențială versus coordonată de reacție de mai jos, alegeți diagrama care corespunde reacției cu cel mai mare grad de ireversibilitate.



6. Conversia O_3 în O_2 în straturile superioare ale atmosferei este descrisă de mecanismul:



Viteza de reacție, r , este descrisă de expresia:

A. $r = \frac{k_1 k_2 [O_3]^2}{k_{-1} [O_2] + k_2}$

B. $r = \frac{k_1 k_2 [O_3]^2}{k_{-1} [O_2]}$

C. $r = \frac{(k_1 + 2k_2) [O_3]^2}{k_{-1} [O_2] + k_2}$

D. $r = k_1 k_2 [O_3]^2$

E. $r = k_1 [O_3] [O]$

7. Să se calculeze constanta produs de solubilitate a hidroxidului feros, $K_{ps,Fe(OH)_2}$, dacă

$$E_{Fe^{2+}/Fe}^o = -0,440 \text{ V iar } E_{Fe(OH)_2/Fe}^o = -0,877 \text{ V. Temperatura este } 25^\circ \text{C}.$$

- A. $2,29 \cdot 10^{-30}$;
- B. $1,34 \cdot 10^{-15}$;
- C. $4,12 \cdot 10^{-8}$;
- D. $5,55 \cdot 10^{-23}$;
- E. $1,62 \cdot 10^{-15}$.

8. Ce ioni se descarcă și la care electrod într-o celulă de electroliză care conține 0,1 L soluție de $CoBr_2$ (1 mM) și $SnCl_2$ (1 mM) dacă prin celulă trece $Q = 28,95 \text{ C}$?

- A. Sn^{2+} (întâi) și Co^{2+} (apoi) la catod și Br^- (întâi) și Cl^- (apoi) la anod ;
- B. Co^{2+} (întâi) și Sn^{2+} (apoi) la catod și Cl^- (întâi) și Br^- (apoi) la anod ;
- C. Co^{2+} la catod și Br^- la anod ;
- D. Co^{2+} la catod și Br^- și Cl^- la anod ;
- E. Sn^{2+} la catod și Cl^- la anod .

$$\text{Se dau : } E_{Co^{2+}/Co}^o = -0,280 \text{ V, } E_{Sn^{2+}/Sn}^o = -0,140 \text{ V, } E_{Br_2/Br^-}^o = 1,066 \text{ V, } E_{Cl_2/Cl^-}^o = 1,358 \text{ V.}$$

9. Într-o soluție există speciile monoatomice : O_1 (3 mM, $2e^-$), O_2 (3 mM, $1e^-$), R_a (3 mM, $1e^-$), R_b (2 mM, $2e^-$), R_c (1 mM, $3e^-$) (în paranteze sunt indicate concentrația molară și numărul de e^- din reacția de electrod $O_i + ne^- \leftrightarrow R_i$, $i = 1, 2, a, b, c$). Potențialele standard de electrod sunt în ordinea : $E_1^o > E_c^o + 0,1V > E_2^o + 0,1V > E_b^o + 0,1V > E_a^o + 0,1V$. Condiția de 0,1V asigură ca reacția să fie completă.

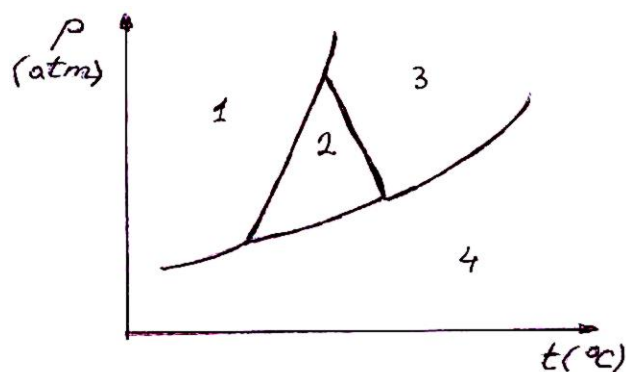
Câte reacții chimice redox au loc în soluție?

- A. 0 ;
- B. 1 ;
- C. 2 ;
- D. 3 ;
- E. 4 .

10. Se dau substanțele: (1) KNO_3 , (2) NH_4OH , (3) HF , (4) NH_4ClO_4 , (5) CH_3COONa , (6) CH_3COOH . Cunoscându-se $K_b NH_3 = 2 \cdot 10^{-5}$, $K_a CH_3COOH = 2 \cdot 10^{-5}$, $K_a HF = 6,9 \cdot 10^{-4}$, 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) .

A. Fie diagrama de fază pentru substanța A. Ca solid, substanța se află în două forme alotrope.



1. Indicați ce reprezintă fiecare dintre cele 4 regiuni.
2. Câte puncte triple conține diagrama ?
3. Să se ordoneze entropiile pentru o substanță aflată în toate cele 3 stări de agregare.
4. Care este faza cu densitatea cea mai mare ?
5. Să se compare entropiile specifice S și volumele specifice V ale fazelor delimitate printr-o frontieră.

Notă: Transformările de fază, $faza_i \rightarrow faza_f$, sunt reglate de ecuația Clapeyron

($\Delta S = S_f - S_i$ și $\Delta V = V_f - V_i$):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

B. Pentru reacția $\sum_i \nu_i R_i \rightarrow \sum_j \nu_j P_j$ este valabilă următoarea relație :

$$\Delta_r H = \Delta_r U + RT \sum_k \nu_k$$

unde : $\Delta_r H$ este entalpia de reacție la p constant, $\Delta_r U$ este energia internă de reacție la V constant, iar ν_k indexează reactanții și produșii în stare gazoasă.

1. Să se demonstreze relația respectivă.
2. Să se calculeze în $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ cât se degajă la combustia etanolului la p constant dacă combustia lui la V constant degajă $1364,34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ la 25°C .

A. Pentru întrebările de mai jos dați motivarea necesară. Scrieți configurațiile electronice prin intermediul gazului rar anterior folosind notația [*simbol element*] .

1. Care este agentul oxidant cel mai tare în perechea K_2IrCl_6 și K_2PtCl_6 ?
2. Care este agentul reducător cel mai tare în perechea $CrCl_2$ și $MnCl_2$?
3. Care este agentul reducător cel mai tare în perechea Al și Au ?

Notă: $Z_{Ir} = 77$, $Z_{Pt} = 78$, $Z_{Cr} = 24$, $Z_{Mn} = 25$, $Z_{Al} = 13$, $Z_{Au} = 79$, $Z_{Ar} = 18$, $Z_{Xe} = 54$.

B. Antrachinona (AQ) poate fi redusă pe un electrod de Pt printr-o reacție reversibilă de electrod globală de $2H^+$ și de $2e^-$. Mecanismul acestei reacții este format, în ordine, dintr-o reacție de transfer de sarcină dielectronică și două reacții chimice monoprotone succesive. Constantele de formare în aceste două reacții chimice sunt K_1 și K_2 , cu $K_1 > K_2$.

1. Să se scrie reacția de reducere dielectronică a antrachinonei, în două etape, folosind formule de structură.
2. Să se scrie cele două reacții de monoprotonare folosind formule de structură.
3. Să se scrie mecanismul de reacție folosind notațiile inițiale AQ, H^+ , e^- și notații asemănătoare pentru produșii de reacție.
4. Să se scrie expresiile constantelor de formare respective folosind notațiile de la punctul 3.
5. Să se atribuie cele două constante de formare, motivând alegerea.
6. Să se scrie expresia potențialului reversibil de electrod E_{rev} (în expresie să existe potențialul standard de electrod $E_{AQ/AQ^{2-}}^o$).
7. Să se deducă relația dintre potențialul standard condițional de electrod $E_{AQ/AQ^{2-}}^{o,cond}$ și potențialul standard de electrod $E_{AQ/AQ^{2-}}^o$.
8. Să se calculeze constantele K_1 și K_2 dacă diferența $E_{AQ/AQ^{2-}}^{o,cond} - E_{AQ/AQ^{2-}}^o$ este dată de expresia $\frac{RT}{2F} \ln(1 + K_1[H^+] + K_1K_2[H^+]^2)$. Valorile diferenței sunt 236,483 mV la pH 5 și 178,489 la pH 6 (exprimați rezultatele ca 10^n unde n este cel mai apropiat întreg).

Descompunerea termică a eterului etilic este un proces de ordinul I din care rezultă doi alcani și un oxid al carbonului.

Pentru a evita descompunerea oxidativă, un reactor cu volumul de 1L aflat la 20°C se videază și se umple în mod repetat cu argon. În final presiunea ajunge la 0,1 atm și reactorul se închide. Se încălzește reactorul la o temperatură constantă de 600°C, se injectează 0,15 mL eter etilic lichid ($\rho=0,713 \text{ g/cm}^3$) și se pornește cronometrarea. Se citește presiunea din reactor după 80 secunde, apoi la 128 secunde se încălzește reactorul la 620°C. După 155 secunde de la pornirea cronometrării se citește încă o data presiunea:

Timp (s)	80	128	155
Presiune (atm)	0,443		0,505
Temperatură (°C)	600	600→620	620

Indicații - se consideră:

- _instantanee încălzirea reactorului de la 600 la 620°C ;
- _un comportament ideal al gazelor.

Cerințe :

- a) scrieți ecuația de reacție a procesului studiat ;
- b) calculați valorile presiunii la 128 s ;
- c) calculați valoarea energiei de activare .

Mase atomice:

H-1, C-12, N-14, O-16, Ar-40

Notă: Timp de lucru 3 ore.

Comisia Centrală a Olimpiadei

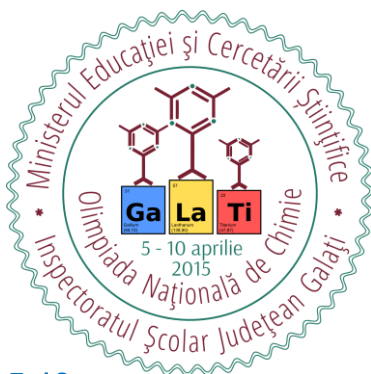
Naționale de Chimie

Vă urează

Succes!

Subiecte elaborate de:

Constantin Mihailciuc – Universitatea din București
Bogdan Jurca – Universitatea din București
Lupuți Gabriela – Liceul Teoretic “Johann Ettinger” Satu Mare
Costel Gheorghe – Colegiul “Vlaicu Vodă” Curtea de Argeș
Elisabeta Atyim – Colegiul Național “Kolcsey Ferenc” Satu Mare
Petronela Ilaș – Colegiul Național “Emil Racoviță” Iași



5-10

MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII ȘTIINȚIFICE

INSPECTORATUL ȘCOLAR JUDEȚEAN GALAȚI

OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE

EDIȚIA a XLIX-a

GALAȚI

APRILIE 2015

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

Subiectul I **(20 puncte)**

1 C; 2 B; 3 C; 4 C; 5 D; 6 B; 7 E; 8 A; 9 D; 10 A.
Fiecare raspuns corect primeste 2 puncte

Subiectul al II-lea **(25 puncte)**

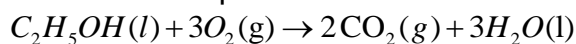
- A.
- | | |
|---|--------|
| 1. $=A_{s, \alpha}$, 2. $A_{s, \beta}$, 3. A_l , 4. A_g | 4X1=4p |
| 2. 3 puncte triple
(1,2,3) (1,2,4) (2,3,4) | 3X1=3p |
| 3. $S_{solid} < S_{lichid} < S_{gaz}$ | 3X1=3p |
| 4. $A_{s, \alpha}$ | 1p |
| 5. | |

Frontieră	dp/dT	$\Delta S = S_f - S_i$	$\Delta V = V_f - V_i$
1-2	+	+	+
1-3	+	+	+
1-4	+	+	+
2-3	-	+	-
2-4	+	+	+
3-4	+	+	+

6p
folosirea pantei dp/dT 1p

- B.1. 4p
- $$H_k = U_k + P v$$
- $$\Delta H = \sum_j v_j H_j - \sum_i v_i H_i$$
- $$\Delta U = \sum_j v_j U_j - \sum_i v_i U_i$$
- $$p v = RT$$

2. 3p



(25°C, 1 atm)

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + RT \sum_{k \text{ gaze}} \nu_k$$

$$\Delta_r H^0 = -1361,86 \text{ kJ/mol}$$

Subiectul al III-lea

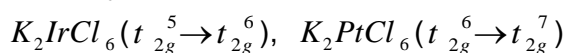
(25 puncte)

A.

Scrierea celor 6 configurații electronice prin intermediul gazului rar anterior folosind notația [simbol element]

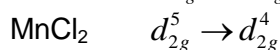
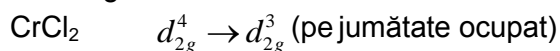
6x0,25 p=1,5 p

1. K_2IrCl_6 agent oxidant mai tare decât K_2PtCl_6



1,5 p

2. $CrCl_2$ agent reducător mai tare $MnCl_2$



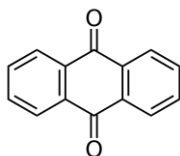
1,5 p

3. Al agent reducător mai tare decât Au; Al pierde electroni din stratul extern; Au pierde electroni din stratul intern.

0,5 p

B.

1.

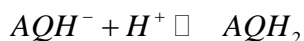
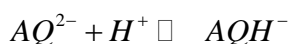
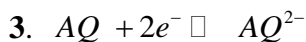


2. - scrierea reacțiilor de reducere dielectronică a antrachinonei, în două etape, folosind formule de structură

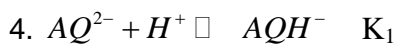
2x1=2p

- scrierea celor două două reacții de monoprotonare folosind formule de structură

2x1=2p



3x1=3p



2x1=2p

5. $K_1 = \frac{1}{K_{a2}} ; K_2 = \frac{1}{K_{a1}}$

2x1=2p

$$K_{a2} < K_{a1} \text{ rezultă } K_1 > K_2$$

2x1=2p

6. $E_{rev} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[AQ] \cdot [H^+]^2}{[AQH_2]}$

1p

7. $C_{AQH_2} = [AQ^{2-}] + [AQH^-] + [AQH_2]$

$$C_{AQH_2} = [AQ^{2-}] (1 + K_1[H^+] + K_1 \cdot K_2[H^+]^2)$$

$$[AQ^{2-}] = \frac{C_{AQH_2}}{(1 + K_1[H^+] + K_1 \cdot K_2[H^+]^2)}$$

4p

8. $K_1 = 10^{11}$

$$K_2 = 10^7$$

2x1=2p

Subiectul al IV-lea

(30 puncte)



2p

_Vreactor = 1L, Ar, 0.1 atm la 20°C; încălzind la 600°C presiunea crește:

$$PV=nRT \Rightarrow \frac{PV}{T} = cst. \quad \text{pt. } n=cst \Rightarrow \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}; \quad V=cst \Rightarrow \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad \text{de unde} \quad P_2 = P_1 \frac{T_2}{T_1}$$

$$(P_{Ar})_{T=873K} = 0.1 \text{ atm} \frac{873 \text{ K}}{293 \text{ K}} = 0.298 \text{ atm}$$

1p

0.15 mL (C₂H₅)₂O : $m = V \cdot \rho \Rightarrow m{\text{eter}} = 0.15 \text{ cm}^3 \cdot 0.713 \text{ g/cm}^3 = 0.107 \text{ g}$ sau 0.00144 moli

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{0.00144 \text{ moli} \cdot 0.082 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 873 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 0.1035 \text{ atm}; \quad \text{aceasta este presiunea inițială a eterului, } (P_{(C_2H_5)_2O})_{t=0, T=873K}$$

2p

_presiunea inițială totală din reactor va fi dată de suma presiunilor parțiale ale Ar și (C₂H₅)₂O :

$$(P_{\text{total}})_{t=0, T=873K} = (P_{Ar})_{T=873K} + (P_{(C_2H_5)_2O})_{t=0, T=873K} = 0.298 \text{ atm} + 0.1035 \text{ atm} = 0.4015 \text{ atm}$$

1p

_pe măsură ce reacția avansează, presiunea va crește conform stoichiometriei:



$$\begin{array}{l} \text{inițial} \\ (t=0) \\ \text{curent} \\ (t) \end{array} \quad \begin{array}{cccc} (P_{(C_2H_5)_2O})_{t=0} & 0 & 0 & 0 \\ (1-x) \cdot (P_{(C_2H_5)_2O}) & 3 \cdot x \cdot (P_{(C_2H_5)_2O})_{t=0} & & \end{array} \quad \begin{array}{l} (1-x) \cdot (P_{(C_2H_5)_2O})_{t=0} + \\ + 3 \cdot x \cdot (P_{(C_2H_5)_2O})_{t=0} = \\ = (1+2 \cdot x) \cdot (P_{(C_2H_5)_2O})_{t=0} \end{array} \quad \mathbf{6p}$$

așadar presiunea totală din reactor:

$$(P_{\text{total}})_t = p_{Ar} + (1+2 \cdot x) \cdot (P_{(C_2H_5)_2O})_{t=0}, \quad \text{relație ce permite calculul lui } x :$$

3p

$$\Delta P = (P_{\text{total}})_t - (P_{\text{total}})_{t=0} = 2 \cdot x \cdot (P_{(C_2H_5)_2O})_{t=0} \quad \text{de unde } x = \frac{\Delta P}{2 \cdot (P_{(C_2H_5)_2O})_{t=0}}$$

_la 80 secunde: $x = \frac{0.443atm - 0.4015atm}{2 \cdot 0.1035atm} = 0.204$ 1p

_pentru o reacție de ord. I : $(p)_t = (p)_{t=0} \cdot e^{-k_1 t}$ unde p - presiunile (parțiale) : curentă respectiv inițială a eterului, așadar $(1-x) \cdot \left(P_{(C_2H_5)_2O} \right)_{t=0} = \left(P_{(C_2H_5)_2O} \right)_{t=0} \cdot e^{-k_1 t}$ sau $(1-x) = e^{-k_1 t}$ de 3p

unde $k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x} = \frac{1}{80s} \ln \frac{1}{1-0.204} = 0.00285s^{-1}$ la $600^\circ C$ (873 K)

_la 128 secunde (temperatură $600^\circ C$) :

$(1-x) = e^{-k_1 t} \Rightarrow x = 1 - e^{-k_1 t} = 1 - e^{-0.00285s^{-1} \cdot 128s} = 0.306$

așadar presiunea totală va fi:

$(P_{total})_{t=128s, T=873K} = P_{Ar} + (1+2 \cdot x) \cdot \left(P_{(C_2H_5)_2O} \right)_{t=0} =$ 3p
 $= 0.298atm + (1+2 \cdot 0.306) \cdot 0.1035atm = 0.465atm$

din care eter nereacționat: $(1-x) \cdot \left(P_{(C_2H_5)_2O} \right)_{t=0} = (1-0.306) \cdot 0.1035 atm = 0.0718 atm$ 1p

_încălzind la $620^\circ C$ va crește atât presiunea totală cât și cea parțială a eterului nereacționat:

$P_2 = P_1 \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow (P_{total})_{t=128s, T=893K} = 0.465atm \frac{893K}{873K} = 0.475atm$ 2p

din care eter nereacționat:

$\left(P_{(C_2H_5)_2O} \right)_{t=128s, T=893K} = 0.0718 atm \frac{893K}{873K} = 0.0735 atm$, aceasta fiind presiunea ce va fi 1p
 considerată inițială pentru reacția ce are loc la $620^\circ C$.

_calculul lui x la $620^\circ C$ și a constantei de viteză :

$x = \frac{\Delta P}{2 \cdot \left(P_{(C_2H_5)_2O} \right)_{t=128s, T=893K}} = \frac{0.505atm - 0.475atm}{2 \cdot 0.0735atm} = 0.202$ 2p

$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-0.202} = \frac{1}{155s - 128s} \ln \frac{1}{1-0.202} = 0.00836s^{-1}$ la $620^\circ C$ (893 K)

_calculul Ea:

$k_{T_1} = A \cdot e^{-\frac{Ea}{RT_1}}$ $k_{T_2} = A \cdot e^{-\frac{Ea}{RT_2}}$ sau $\ln \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = -\frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

de unde:

$$E_a = R \frac{\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = 8.31 \frac{J}{mol \cdot K} \frac{\ln \frac{0.00836 s^{-1}}{0.00285 s^{-1}}}{\frac{1}{873 K} - \frac{1}{893 K}} = 348511 \frac{J}{mol} \approx 350 \frac{kJ}{mol} \quad \mathbf{2p}$$

Calculând cu număr mai mic de zecimale, valorile E_a se pot obține în intervalul 300-400 $\frac{kJ}{mol}$