



CLASA a XII-a

OLIMPIADA DE CHIMIE

**Etapa locală
25 ianuarie 2014**

Subiectul I20 puncte

A. Răspundeți:

1. Pentru reacția: $A \rightarrow B$, odată cu triplarea concentrației reactantului A are loc o mărire de 9 ori a vitezei de reacție. Care este ordinul acestei reacții?
2. Care sunt unitățile de măsură pentru constanta de viteză într-o reacție de ordinul III ?
3. Care este timpul de înjumătățire pentru reacția:
 $N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2} O_2$, $k = 6,3 \times 10^{-4} s^{-1}$.
4. De câte ori crește viteza reacției: $N_2 + 3 H_2 \rightarrow 2 NH_3$, dacă volumul se micșorează de 4 ori ?
5. Pentru reacția $2 NO + O_2 \rightarrow 2 NO_2$, dacă se lucrează cu exces de O_2 , molecularitatea este 3 și ordinul de reacție este 2 sau, molecularitatea este 3 și ordinul de reacție este 3?

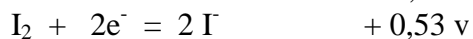
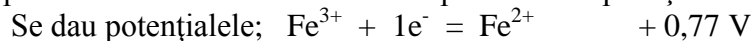
B. Într-un balon cotat se introduc 100 cm^3 soluție de apă oxigenată 0,5 % (cu densitatea 1 Kg/dm^3), adăugându-se HCl și $FeCl_3$ (cu rol de catalizator). Determinați viteza medie de descompunere a apei oxigenate ($\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$) dacă o probă de analizat de 10 cm^3 se titrează după 18 minute cu 20 cm^3 soluție de $KMnO_4$ (0,01 M).

Subiectul II.....20 puncte

A. Se face electroliza a 3,9 Kg soluție 30 % NaCl, până când concentrația soluției finale este 8,73 % NaCl. Se cere:

- a) concentrația procentuală a soluției finale raportată la NaOH;
- b) cantitate de electricitate consumată;
- c) volumul de gaz degajat la anod la 27° C și 912 mm Hg (spațiul catodic este separat de spațiul anodic printr-o diafragmă).

B. Într-o soluție apoasă conținând un amestec de KBr și KI se adaugă câteva picături de soluție de $FeCl_3$, apoi soluția se împarte în două eprubete. Într-o eprubetă se adaugă soluție proaspăt preparată de amidon, iar în cealaltă CCl_4 ; se agită bine, apoi se lasă un timp în repaus. Ce se observă în cele două eprubete? Explicați.



Se cere:

- a) ecuația reacției chimice;
- b) explicați culorile din cele 2 eprubete (înainte și după adăugarea amidonului, culoarea stratului de CCl_4).

1. Elevul are dreptul să rezolve subiectele în orice ordine dorește, pe foi de concurs distincte.
2. Durata probei este de 3 ore din momentul în care s-a terminat distribuirea subiectelor către elevi.
3. Se acordă 10 puncte din oficiu. În total 100 puncte.



Subiectul III 20 puncte

a) La descompunerea catalitică a apei oxigenate s-a determinat următoarea evoluție în timp a concentrației apei oxigenate:

Timp (min)	0	5	10	20	25
[H₂O₂] (mol/l)	2	1,46	1,06	0,57	0,42

Calculați ordinul reacției de descompunere a apei oxigenate.

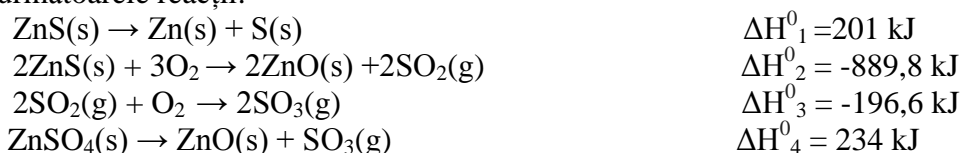
b) Viteza unei reacții de ordin I este dată de relația:

$$-d[A]/dt = k_1 [A]$$

unde **A** este reactantul de a cărui concentrație depinde viteza de reacție. Știind că la timpul $t_0 = 0$, cantitatea de reactant **A** din spațiul de reacție este **a**, iar la timpul **t** cantitatea de reactant **A** consumată este **x**, să se calculeze constanta de viteză **k₁** și timpul de înjumătățire $t_{1/2}$ (timpul necesar scăderii concentrației reactantului la jumătate).

Subiectul IV30p

A. Determinați entalpia standard de formare a ZnSO₄, din efectele termice date, pentru următoarele reacții:



B. Pentru a obține negru de fum din CH₄, o parte din acesta se arde. Știind că obținerea negrului de fum este o reacție endotermă cu $\Delta H^0_1 = 75 \text{ kJ/mol}$, iar arderea unui mol de CH₄ produce 890 kJ, determinați procentul de metan care trebuie ars pentru a nu fi necesară energie din exterior.

1. Elevul are dreptul să rezolve subiectele în orice ordine dorește, pe foi de concurs distincte.
2. Durata probei este de 3 ore din momentul în care s-a terminat distribuirea subiectelor către elevi.
3. Se acordă 10 puncte din oficiu. În total 100 puncte.



BAREM DE CORECTARE

Clasa a XII-a

OLIMPIADA DE CHIMIE – etapa locală

25 ianuarie 2014

Subiectul I	20 p
A.	10 p
1. $n = 2$	2 p
2. $\langle k \rangle = l^2 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	2 p
3. $t_{1/2} = 0,693/k = 1100 \text{ s}$	2 p
4. $v = k [\text{N}_2] [\text{H}_2]^3$ $v_i = k(a/V) \cdot (b/V)^3$ $v_f = k(4a/V) \cdot (4b/V)^3$ $v_f/v_i = 4^4 = 256 \text{ ori}$	2 p
5. $m = 3, n = 2$	2 p
B.	10 p
$m = 100 \text{ g}$ soluție	1,25 p
$m_d = 0,5 \text{ g}$ H_2O_2	1,25 p
$c_M = 0,147058 \text{ mol/l}$ H_2O_2	1,25 p
$5 \text{ H}_2\text{O}_2 + 2 \text{ KMnO}_4 + 6 \text{ HCl} = 2 \text{ KCl} + 2 \text{ MnCl}_2 + 8 \text{ H}_2\text{O} + 5 \text{ O}_2$	1,25 p
20×10^{-5} moli KMnO_4	1,25 p
50×10^{-5} moli H_2O_2	1,25 p
$c = 50 \times 10^{-5} / 10 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-2} = 0,05 \text{ mol/l}$	1,25 p
$V = \Delta c / \Delta t = (0,147058 - 0,05) / 18 \times 60 = 8,98 \times 10^{-5} \text{ mol/l.s}$	1,25 p
Subiectul II	20 p
A.	10 p
$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + 1/2\text{H}_2 + 1/2\text{Cl}_2$	1 p
1170 g NaCl sau 2o moli NaCl ;	1 p
2730 g H_2O	1 p
a moli NaCl reacționat	
$m_{s,f} = 40a + 2730 - 18a + 1170 - 58,5a = 3900 - 36,5a \text{ g}$ soluție finală	1 p
$a = 15$ moli	1 p
$c_{\text{NaOH}} = 17,89 \%$	1 p
$Q = 402 \text{ Ah}$	2 p
7,5 moli Cl_2 ; 153,75 l Cl_2	2 p
B.	10 p
Are loc doar reacția; $2 \text{ KI} + 2 \text{ FeCl}_3 = 2 \text{ KCl} + 2 \text{ FeCl}_2 + \text{I}_2$	3,5 p
$E = +0,24 \text{ v}$	3,5 p
La început soluția apoasă e incoloră. În prezența FeCl_3 devine brun-roșcată	1p
În prezența amidonului iodul formează un compus colorat în albastru.....	1 p
Se formează 2 faze, jos - faza organică se colorează în roz-roșu , deoarece CCl_4 extrage din faza apoasă iodul	1p



Subiectul III.....20 puncte

a.

Nr.	timp (min)	[H ₂ O ₂] (mol/l)	v _{mediu} = Δc/Δt (mol/l min)	c _{mediu} (mol/l)
1	0	2	0,108	1,73
2	5	1,46	0,08	1,26
3	10	1,06	0,049	0,815
4	20	0,57	0,030	0,495
5	25	0,42	-	-

$$v = k [H_2O_2]^n$$

$$v_1/v_2 = [H_2O_2]_1^n / [H_2O_2]_2^n \Rightarrow 1,35 = 1,37^n \Rightarrow n = 1$$

$$v_2/v_3 = [H_2O_2]_2^n / [H_2O_2]_3^n \Rightarrow 1,63 = 1,55^n \Rightarrow n = 1$$

$$v_3/v_4 = [H_2O_2]_3^n / [H_2O_2]_4^n \Rightarrow 1,63 = 1,64^n \Rightarrow n = 1 \quad \dots\dots\dots 10 \text{ p}$$

b.

Reacția fiind de ordin I se poate înlocui [A] cu cantitatea de substanță ce se găsește la momentul **t** în spațiul de reacție:

$$-d(a-x)/dt = k_1(a-x) \Rightarrow dx/(a-x) = k_1 dt$$

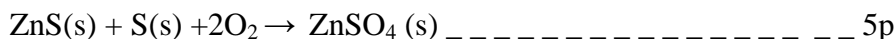
$$\int_0^x \frac{dx}{a-x} = k_1 \int_0^t dt \Rightarrow k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{(a-x)}$$

Pentru $x = a/2$, înlocuind în expresia lui k_1 se obține timpul de înjumătățire

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{k_1} \quad \dots\dots\dots 10 \text{ p}$$

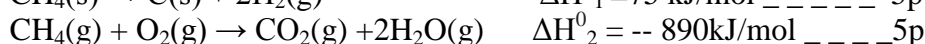
Subiectul IV30p

A. 10p



$\Delta H^0 = -\Delta H^0_1 + 1/2\Delta H^0_2 + 1/2\Delta H^0_3 - \Delta H^0_4 = -978,2 \text{ kJ/mol}$ 5p

B. 20p



$Q_1 = Q_2$ 5p

$(m_1/16) * 75 = (m_2/16) * 890$ 10p

$m_2 = 7,77 \text{ g} \Rightarrow \% CH_4 = 7,7$ 5p

Oficiu 10 p

Total 100p