



Clasa a XII-a
OLIMPIADA DE CHIMIE – etapa județeană
21 februarie 2015

Subiectul I. **20 puncte**

- A.** O probă de cupru cu masa 74,8 g având temperatura 143,2 °C se introduce într-un vas izolat, ce conține 165 mL glicerol, cu densitatea 1,26 g/mL, la temperatura de 24,8 °C. După stabilirea echilibrului termic temperatura devine 31,1 °C.
Determinați căldura specifică a glicerolului. (căldura specifică a cuprului: 0,385 J/g·K)
- B.** O panglică de magneziu cu masa de 2,5 g și puritatea 85%, arde în aer cu flacără strălucitoare. 70% din căldura degajată la arderea panglicii, susține termic descompunerea unei probe de carbonat de magneziu.
Calculați masa totală de oxid de magneziu obținută în cele două procese.
($\Delta_f H^\circ \text{MgO}_{(s)} = -602 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_f H^\circ \text{CO}_{2(g)} = -393,2 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_f H^\circ \text{MgCO}_{3(s)} = -1113 \text{ kJ/mol}$)

Subiectul II. **25 puncte**

- A.** 1500 mg aliaj Ag-Cu-Cr se dizolvă, iar soluția conținând ionii Ag^+ , Cu^{2+} , Cr^{3+} se diluează la 500 mL.
(1) Cromul conținut în a zecea parte din această soluție, este oxidat, după îndepărtarea argintului și cuprului:
$$\text{HO}^- + \text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$$

(2) Se adaugă apoi 25 mL soluție de Fe^{2+} 0,1 M:
$$\text{H}^+ + \text{Fe}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$$

(3) Pentru oxidarea totală a excesului de ioni Fe^{2+} sunt necesari 17,2 mL soluție 0,02 M de permanganat de potasiu:
$$\text{H}^+ + \text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$$

Un volum de 200 mL din soluția inițială, este supusă electrolizei cu un randament de 90%. Toate metalele se depun cantitativ în 14,5 minute, sub un curent de 2A.
a. Stabiliți coeficienții stoichiometrici ai ecuațiilor reacțiilor redox de la etapele (1), (2), (3).
b. Determinați compoziția procentuală masică a aliajului.
- B.** La hidroliza acetatului de metil cu hidroxid alcalin la 26 °C, se utilizează soluții de ester și de hidroxid, fiecare cu concentrația de $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. Ordinul total de reacție este 2, iar concentrația esterului după 4 minute de la începerea reacției, are valoarea $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.
a. Calculați viteza de reacție la momentul inițial.
b. Calculați viteza de reacție după 30 de minute.
c. Determinați timpul de înjumătățire.

Subiectul III. **25 puncte**

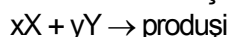
- A.** Monoxidul de azot poate fi oxidat la dioxid de azot atât de oxigenul molecular, cât și de ozon.
(1) $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$
(2) $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$
Cunoscând concentrația monoxidului de azot (pentru fiecare reacție) de 0,30 mg/L, (în condiții standard) constanta de viteză $k_1 = 7,1 \cdot 10^3 \text{ L}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{s}$, constanta $A = 8 \cdot 10^8 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$, și valoarea energiei de activare 2,3 kcal/mol:
a. Calculați valoarea constantei de viteză pentru reacția (2).
b. Determinați raportul molar ozon:oxigen, astfel încât cele două reacții să se desfășoare cu viteze egale.
- B.** Un sistem trece din starea A în starea B pe două căi, notate I și II și revine din starea B în starea A, pe calea III.
- la trecerea sistemului din starea A în starea B pe calea I, sistemul primește 0,1 kJ sub formă de căldură și efectuează un lucru mecanic de 40 J.
- la trecerea sistemului din starea A în starea B pe calea II, sistemul efectuează un lucru mecanic de 10 J.

- la trecerea sistemului din starea B în starea A, pe calea III, sistemul primește 30 J, sub formă de lucru mecanic.

Știind că, pe calea II, sistemul trece din starea A în starea B, prin procesele $1 \rightarrow 3 \rightarrow 2$, $U_3 - U_1 = +10$ J, procesul $1 \rightarrow 3$ este izobar și procesul $3 \rightarrow 2$ este izocor:

- Calculați căldura schimbată de sistem cu mediul exterior pe calea II și stabiliți dacă sistemul a cedat sau a primit căldură.
- Calculați căldura schimbată de sistem cu mediul exterior pe calea III și stabiliți dacă sistemul a cedat sau a primit căldură.
- Determinați căldurile transferate în procesele $1 \rightarrow 3$ și $3 \rightarrow 2$.

C. Se consideră reacția în fază gazoasă:



Reacția are loc într-un vas închis cu volumul V. În aceste condiții viteza inițială de reacție este $2,4 \cdot 10^{-4}$ mol/L·s.

- Stabiliți ordinul total de reacție, știind că în condițiile în care vasul este prevăzut cu un piston mobil, iar în vas se introduce gaz inert până la volumul 2V, la aceeași presiune totală, viteza inițială are valoarea $6 \cdot 10^{-5}$ mol/L·s.
- Determinați viteza inițială dacă reacția are loc pornind de la aceleași cantități de reactanți (X) și (Y) și un gaz inert ca în cazul precedent, dar volumul rămâne la valoarea V, la o presiune totală în sistem de două ori mai mare.

Subiectul IV.

30 puncte

O plăcuță de fier, cu masa m_0 , se introduce în 100 cm^3 soluție de sulfat de cupru cu densitatea $1,2 \text{ g/cm}^3$. La sfârșitul reacției, se înregistrează o variație a masei plăcuței de fier de 0,4 g.

- Scrieți ecuația reacției chimice.
- Explicați variația masei plăcuței de fier.
- Calculați concentrația procentuală și molară a soluției inițiale de sulfat de cupru.
- Reprezentați convențional celula electrochimică corespunzătoare procesului.
- Calculați forța electromotoare maximă, ce poate fi obținută:
 - știind că variația de entalpie liberă este egală cu lucrul util al pilei;
 - utilizând valorile potențialelor standard ale proceselor indicate;
- Determinați masa de dioxid de plumb din bateria unui autoturism (ce conține 6 elemente galvanice), dacă în timpul funcționării acesteia, anodul își modifică masa cu 1,3 g/element galvanic, la un grad de transformare a dioxidului de plumb de 80%, pentru a produce aceeași sarcină electrică ca celula electrochimică prezentată la *punctul d*.

Mase atomice: H– 1; C– 12; N– 14; O– 16; Mg– 24; S– 32; K– 39; Cr– 52; Mn– 55; Fe– 56; Cu– 64; Ag– 108; Pb– 207.

Volumul molar $V = 22,4 \text{ L/mol}$; $1 F = 96500 \text{ C}$; $R = 8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{grad}$.

Numărul lui Avogadro $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

$$\varepsilon_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ V}; \varepsilon_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ V};$$

$$G_{\text{f FeSO}_4}^0 = -820,56 \text{ kJ/mol}; G_{\text{f CuSO}_4}^0 = -670,7 \text{ kJ/mol}.$$

$$e^{-0,928} = 0,3953; e^{-2,456} = 0,0857; e^{-3,88} = 0,0206; e^{-1,857} = 0,1561$$

NOTĂ: Timp de lucru 3 ore.

*Subiecte propuse și elaborate de Lavinia Mureșan
profesor la Colegiul Național „Alexandru Papiu Ilarian”, Tîrgu Mureș*



OLIMPIADA DE CHIMIE – etapa județeană
21 februarie 2015

Clasa a XII-a
Barem de evaluare și notare

Se punctează orice altă variantă corectă de rezolvare.

Subiectul I **20 puncte**

A. 10 puncte

$Q_{Cu} = m \cdot c \cdot \Delta T$; $Q_{Cu} = - 3228,25 \text{ J}$ 3 puncte

$Q_{Cu} = - Q_{\text{glicerol}}$ 2 puncte

$m_{\text{glicerol}} = 207,9 \text{ g}$ 1 punct

$c_{\text{glicerol}} = 2,46 \text{ J/g}\cdot\text{K}$; 2 puncte

$c_{\text{glicerol}} = 227,77 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ 2 puncte

B. 10 puncte



$m_{\text{Mg pur}} = 2,125 \text{ g}$; 1 punct

$m_{\text{MgO(1)}} = 3,541 \text{ g}$; 1 punct

$\Delta H_{(1)} = -53,302 \text{ kJ}$; 1 punct



$\Delta H = 37,311 \text{ kJ}$ (necesar pentru descompunere) 1 punct

$\Delta H_{(2)} = 117,8 \text{ kJ/mol}$; 2 puncte

$m_{\text{MgO(2)}} = 12,669 \text{ g}$; 1 punct

$m_{\text{MgO}} = 16,21 \text{ g}$ 1 punct

Subiectul al II-lea **25 puncte**

A. 20 puncte

egalare ecuații redox 3 x 0,5 = 1,5 puncte

$n_{\text{KMnO}_4} = 34,4 \cdot 10^{-3}$ 1 punct

$n_{\text{Fe}^{+2}}^{\text{exces}} = 1,72 \cdot 10^{-3}$ 1 punct

$n_{\text{Fe}^{+2}}^{\text{din 25 mL sol 0,1 M}} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ 1 punct

$n_{\text{CrO}_4^{-2}} = 2,6 \cdot 10^{-3}$ 0,5 puncte

$$n_{\text{Cr}^{3+}} \text{ din } 50 \text{ mL soluție} = 0,26 \cdot 10^{-3} \text{ moli} \quad 1 \text{ punct}$$

$$m_{\text{Cr}^{3+}} = 135 \text{ mg} \quad 1 \text{ punct}$$

$$m_{\text{Ag}^+} + m_{\text{Cu}^{2+}} = 1,364 \text{ g} \quad 1 \text{ punct}$$

$$n_{\text{Ag}^+} = 2x/5 \text{ moli} \quad 1 \text{ punct}$$

$$n_{\text{Cu}^{2+}} = 4y/5 \text{ moli}; \quad 1 \text{ punct}$$

$$n_{\text{Cr}^{3+}} = 3,12 \cdot 10^{-3} \text{ moli}; \quad 1 \text{ punct}$$

$$Q_{\text{total}} = 1566 \text{ C necesari pentru cele 3 metale}; \quad 1 \text{ punct}$$

$$Q = 334,53 \text{ C necesari pentru } \text{Cr}^{3+} \quad 1 \text{ punct}$$

$$x = 0,0045 \text{ moli } \text{Ag}^+; \quad 2 \text{ puncte}$$

$$y = 0,0137 \text{ moli } \text{Cu}^{2+} \quad 2 \text{ puncte}$$

$$m_{\text{Cu}^{2+}} = 876,8 \text{ mg} \quad 1 \text{ punct}$$

$$m_{\text{Ag}^+} = 486 \text{ mg} \quad 1 \text{ punct}$$

$$\% \text{ Ag} = 32,4; \% \text{ Cu} = 58,45; \% \text{ Cr} = 9,01 \quad 1 \text{ punct}$$

B. 5 puncte

$$a) k_2 = 1/t(1/c - 1/c_0) \rightarrow k_2 = 0,324 \text{ L/mol}\cdot\text{s} \quad 1 \text{ punct}$$

$$v_0 = k_2 \cdot c_0^2 = 8,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}\cdot\text{s} \quad 1 \text{ punct}$$

$$b) 1/c = 1/c_0 + k_2 \cdot t; c = 1,277 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \quad 1 \text{ punct}$$

$$v = k_2 \cdot c^2; v = 5,27 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}\cdot\text{s} \quad 1 \text{ punct}$$

$$c) t_{1/2} = 1/2 \cdot k_2 \cdot c_0 = 617,3 \text{ s} \quad 1 \text{ punct}$$

Subiectul al III-lea

25 puncte

A. 5 puncte

a)

$$k_2 = 8 \cdot 10^8 e^{-\frac{9,614}{8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298}} \quad 1 \text{ punct}$$

$$E_a = 9,614 \text{ kJ/mol} \quad 1 \text{ punct}$$

$$k_2 = 1,648 \cdot 10^7 \text{ L/mol} \quad 1 \text{ punct}$$

$$b) [\text{NO}] = 10^{-5} \text{ mol/L} \quad 1 \text{ punct}$$

$$\frac{[\text{O}_3]}{[\text{O}_2]} = 4,308 \cdot 10^{-9} \quad 1 \text{ punct}$$

B. 14 puncte

a) Indiferent de calea urmată de la starea 1 la starea 2, ΔU este aceeași.

$$\text{Calea I: } \Delta U_I = Q_I + L_I = +100 - 40 = +60 \text{ J} \quad 2 \text{ puncte}$$

Calea II: $\Delta U_{II} = Q_{II} + L_{II} = Q_{II} - 10 = +60 \text{ J}$ de unde $Q_{II} = 60 + 10 = 70 \text{ J}$ 2 puncte

Sistemul acceptă căldură 1 punct

b) Calea III: $\Delta U_{III} = Q_{III} + L_{III} = Q_{III} + 30 = -60 \text{ J}$ de unde $Q_{III} = -60 - 30 = -90 \text{ J}$ 2 puncte

Sistemul cedează căldură 1 puncte

c) $\Delta U_{II} = \Delta U_{1 \rightarrow 3} + \Delta U_{3 \rightarrow 2} = +10 \text{ J} + \Delta U_{3 \rightarrow 2} = +60 \text{ J}$ de unde $\Delta U_{3 \rightarrow 2} = +50 \text{ J}$ 2 puncte

$\Delta U_{3 \rightarrow 2} = Q_{3 \rightarrow 2} + L_{3 \rightarrow 2} = Q_{3 \rightarrow 2} = +50 \text{ J}$ proces izocor 2 puncte

$Q_{II} = Q_{1 \rightarrow 3} + Q_{3 \rightarrow 2} = Q_{1 \rightarrow 3} + 50 \text{ J} = +70 \text{ J}$ de unde $Q_{1 \rightarrow 3} = +20 \text{ J}$ 2 puncte

C. 6 puncte

a. aceleași cantități de X și Y se află într-un volum dublu, concentrațiile se reduc de 2 ori fiecare.

viteza scade de $2,4 \cdot 10^{-4} / 6 \cdot 10^{-5} = 4$ ori. 2 puncte

reacția este de ordinul total 2 2 puncte

b. viteza este egală cu cea inițială inițială: $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}\cdot\text{s}$ 2 puncte

Subiectul al IV-lea

30 puncte

a) scrierea ecuației reacției chimice 1 punct

b) masa plăcuței de Fe crește 1 punct

c) $m_{\text{CuSO}_4} = 120 \text{ g}$ 1 punct

$m_{\text{Cu}} = 3,2 \text{ g}$ 2 puncte

$0,05 \text{ moli CuSO}_4$; $m_{\text{CuSO}_4} = 8 \text{ g}$ 2 puncte

$c\% = 6,66\% \text{ CuSO}_4$ 2 puncte

$c_M = 0,5 \text{ M CuSO}_4$ 1 punct

d) (-) Fe/ Fe⁺² (1M) // Cu⁺² (1M) / Cu (+) 1 punct

e) $E = \varepsilon_{\text{ox}} + \varepsilon_{\text{red}} = 0,44 + 0,34 = 0,78 \text{ V}$ 1 punct

$\Delta G = -149,86 \text{ kJ/mol}$ 1 punct

$E = 0,776 \text{ V}$ 1 punct

$E_1 = \varepsilon_{\text{ox}} + \varepsilon_{\text{red}}$; $E_1 = 0,78 \text{ V}$; $E \cong E_1$ 2 puncte

f) 0,0232 moli Fe dizolvat 1 punct

0,0232 moli Cu depus 1 punct

$Q = 4477,6 \text{ C}$ (dacă se calculează în moli);

$Q = 4480,35 \text{ C}$ (dacă se calculează în grame) 2 puncte

ecuația reacției din acumulator 2 puncte

$m_{\text{Pb}} = 4,8 \text{ g}$ 2 puncte

$m_{\text{PbO}_2} = 5,54 \text{ g}$ 2 puncte

$m_{\text{PbO}_2 \text{ total}} = 6,925 \text{ g/1 element}$ 2 puncte

$m_{\text{PbO}_2 \text{ total}} = 41,55 \text{ g/6 elemente}$ 2 puncte

NOTĂ: Timp de lucru 3 ore.

Barem elaborat de Lavinia Mureșan, profesor la Colegiul Național „Alexandru Papiu Ilarian,, din Tîrgu Mureș

