

MINISTERUL EDUCAȚIEI CERCETĂRII ȘI TINERETULUI
Direcția Generală pentru Învățământ Preuniversitar

OLIMPIADA DE CHIMIE
Faza județeană – 21 februarie 2004
Clasa - a X-a

Subiectul I.....30p

Fiecare întrebare are trei răspunsuri notate cu literele a, b, c. Răspunsurile pot fi adevărate toate, două, unul sau nici unul. Pe prima pagină a foilor de examen, aveți un tabel (nr 1).

În fiecare căsuță a tabelului notați litera A (adevărat), dacă considerați răspunsul corect sau litera F (fals), dacă-l considerați greșit. Pentru fiecare răspuns corect se acordă un punct. Citiți cu atenție și verificați corectitudinea răspunsurilor. **Nu se iau în considerație modificările din tabel.**

1. Pentru reacția chimică generală $R \longrightarrow P$ se cunosc următoarele mărimi:

- entalpia de reacție $\Delta^r H^0 = -40$ kJ
- energia potențială a complexului activat egală cu 80 kJ;
- energia potențială a reactanților este 70 kJ;

Sunt corecte afirmațiile:

- a. energia de activare pentru reacția inversă $P \longrightarrow R$ are valoarea de 50 kJ;
- b. energia potențială a produșilor de reacție este 40 kJ;
- c. reacția directă este endotermă.

2. Referitor la apă sunt corecte afirmațiile:

- a. apa lichidă se descompune mai ușor în elemente decât apa în stare de vapori H_2O (g);
- b. căldura latentă de topire este mai mică decât căldura latentă de vaporizare, când nu se ține cont de procesele secundare de disociere;
- c. stabilitatea termochimică a H_2O (g) > H_2O (l).

$$\Delta^f H_{H_2O(g)}^0 = -241,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}; \quad \Delta^f H_{H_2O(l)}^0 = -285,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}};$$

3. În chimia analitică se folosește ca reducător pentru dozarea iodului tiosulfatul de sodiu, caracterizat prin raportul de masă $Na : S : O = 23 : 32 : 24$, iar unul dintre produșii de reacție este tetratonațiul de sodiu, caracterizat prin raportul de atomi $Na : S : O = 1 : 2 : 3$.

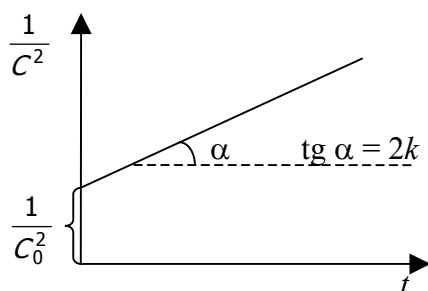
Sunt corecte afirmațiile:

- a. raportul de atomi din tiosulfatul de sodiu este $Na : S : O = 1 : 1 : 3$;

- b.** dacă energia de activare pentru această transformare este $15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, reacția are o viteză mare de reacție;
- c.** în cazul celor două săruri, 16 g de sulf s-au combinat cu 5,75 g Na în tiosulfatul de sodiu și cu 11,5 g Na în tetratiionatul de sodiu.
4. Dintre următoarele unități de măsură, corespund pentru constanta de viteză a unei reacții chimice:
- a.** $\text{mol}^{-1} \text{ L}^{-1} \text{ sec}$
- b.** sec^{-1}
- c.** $\text{mol}^{-1} \text{ L sec}^{-1}$
5. Se dau transformările:
- 1) $\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g}), \Delta^r H_{298}^0 = -98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 2) $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}), \Delta^r H_{298}^0 = +206 \text{ kJ}$
- 3) $\text{C}_{(\text{grafit})} + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}), \Delta^e H^0 = -393,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

Sunt corecte afirmațiile:

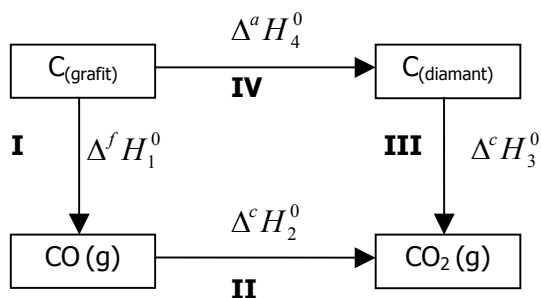
- a.** la scăderea temperaturii sunt favorizate reacțiile directe (1) și (3);
- b.** la creșterea presiunii este favorizată reacția indirectă (2);
- c.** pentru reacția (3) $K_p = K_c = K_x$.
6. Viteza de consumare a iodului în reacția $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HI}(\text{g})$ este 2,4 mmoli $\text{L}^{-1} \text{ sec}^{-1}$; viteza de formare a HI (g) este:
- a.** 2,4 mmoli $\text{L}^{-1} \text{ sec}^{-1}$;
- b.** 5,76 mmoli $\text{L}^{-1} \text{ sec}^{-1}$;
- c.** 4,8 mmoli $\text{L}^{-1} \text{ sec}^{-1}$.
7. Reacționează mase egale de CuCO_3 și soluție de H_2SO_4 de concentrație 4,9%.
Afirmațiile corecte sunt:
- a.** concentrația procentuală masică a soluției finale, după reacție, este 4,00%;
- b.** $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ se dizolvă endoterm ca și sarea anhidră, CuSO_4 , a cărei dizolvare conduce la creșterea temperaturii soluției.
- c.** la calcinare (300°C), $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ își schimbă culoarea de la albastru la alb.
8. Pentru izotopul $^{125}_{53}\text{I}$ timpul de înjumătățire $t_{1/2} = 60$ de zile.



- a. timpul când a reacționat 87,5% din cantitatea de iod este de 240 de zile;
- b. constanta de dezintegrare (constanta de reacție) are valoarea de $11,55 \cdot 10^{-3}$ zile⁻¹;
- c. reprezentarea grafică alăturată corespunde unei reacții cinetice de ordin 1.
9. Marea Neagră conține 14 g/L sare, NaCl; dacă la dizolvarea NaCl într-un calorimetru școlar se formează 200 g soluție cu aceeași concentrație ca în Marea Neagră, iar scăderea temperaturii soluției (Δt) este 0,23°C, căldura specifică a soluției fiind $4,18 \text{ J} \times \text{g}^{-1} \times \text{grad}^{-1}$, $\rho_{\text{sol}} = 1 \text{ g/mL}$, entalpia molară de dizolvare $\Delta^{\text{diz}} H_{298}^0$ a NaCl este:
- a. 192,28 J
- b. 192,28 kJ · mol⁻¹
- c. 4,02 kJ · mol⁻¹
10. Pentru reacția: $\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_3(\text{g})$ (1), constanta de reacție este $k = 125 \text{ s}^{-1}$ și factorul preexponențial $A = 2000 \text{ s}^{-1}$ la 823 K. Sunt corecte afirmațiile:
- a. energia de activare are valoarea $E_a = 41,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- b. catalizatorul micșorează energia de activare, E_a ;
- c. când constanta de echilibru la temperatura T are valoarea $K_p = 1,43 \cdot 10^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$ pentru reacția (1), atunci K'_p pentru procesul (2) $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{SO}_3(\text{g})$ este $2,86 \cdot 10^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$.

Subiectul II.....30 puncte

Se dă ciclul termochimic și valorile următoarelor mărimi termodinamice:



$$\Delta^f H_1^0 = -110,5 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta^c H_2^0 = -283 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta^c H_3^0 = -395,3 \text{ kJ/mol}$$

1. Calculați valoarea entalpiei molare de alotropie ($\Delta^a H_4^0$); comparați stabilitatea termodinamică a celor două forme alotropice.
2. Determinați pierderea de masă în procesul de combustie $C_{(\text{grafit})} + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ pentru un atom-gram de grafit; explicați dacă pierderea de masă poate fi determinată cantitativ, experimental.
3. Calculați concentrația procentuală volumică a CO și CO₂ dintr-un amestec de gaze obținut prin arderea grafitului cu aer, dacă raportul molar CO : N₂ = 1 : 22, iar efectul termic este 2,078 MJ (aerul conține 20% O₂ procente de volum); precizați dacă această concentrație pentru CO este letală (concentrația procentuală volumică letală pentru CO este > 1%).
4. Calculați masa (kg) de cărbune cu puterea calorică de 30 MJ / kg necesară pentru a obține prin ardere o cantitate de căldură egală cu efectul termic al procesului de fisiune nucleară a uraniului $^{235}_{92}\text{U}$ (un nucleu $^{235}_{92}\text{U}$ produce o energie de 200 MeV), dacă o centrală nucleară folosește 1,880 kg $^{235}_{92}\text{U}$, (1 eV = $1,6 \cdot 10^{-19}$ J).
5. La temperatura corpului, în cazul formării carboxihemoglobinei (HbCO), valoarea constantei de echilibru (K_1) este de 250 de ori mai mare decât valoarea constantei de echilibru (K_2) a formării oxihemoglobinei (HbO₂).
Scrieți ecuația reacției la echilibru care se stabilește în cazul intoxicației cu CO și calculați valoarea constantei de echilibru (K_3) pentru acest proces; explicați sensul deplasării echilibrului în cazul intoxicației cu CO.

Subiectul III.....30 puncte

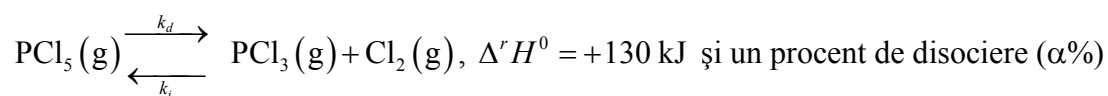
- A.** Printre reacțiile complexe se numără și reacțiile paralele, când același reactant (A) conduce la doi sau mai mulți produși de reacție (B, C), fiecare proces fiind caracterizat prin alte mărimi cinetice:

Se consideră transformările: $A \xrightarrow{k_1 E_a^1} B$; $A \xrightarrow{k_2 E_a^2} C$.

1. Demonstrați relația: $\frac{m_B}{m_C} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{k_1}{k_2}$ (m_B, m_C masele B, C)

2. Cunoscând că diferența dintre energiile de activare E_2 și E_1 este de $8,31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ și raportul factorilor de frecvență $\frac{A_1}{A_2} = \frac{1}{4}$, calculați la ce temperatură ($^{\circ}\text{C}$) trebuie să aibă loc reacția pentru ca $\frac{m_B}{m_C} = \frac{2}{1}$.

B. La presiunea de 1 atm și $T = 500 \text{ K}$ s-a determinat pentru procesul (A)



$\text{PCl}_5(\text{g})$ de 42%.

- Determinați o relație între gradul de disociere (α) și densitatea în raport cu aerul a PCl_5 (d_1) și densitatea în raport cu aerul a amestecului gazos la echilibru (d_2); calculați valorile densităților d_1 și d_2 .
- Calculați constanta de echilibru K_p în funcție de densitățile d_1 și d_2 (sau în funcție de gradul de disociere, α).

Mase atomice: C – 12; O – 16; Na – 23; P – 31; S – 32; Cl – 35,5; Cu – 64; I – 127.

$N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ (numărul lui Avogadro); constanta molară a gazelor

$$R = 8,31 \text{ J} \times \text{mol}^{-1} \text{grad}^{-1}$$

$$\left(k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \right) \ln 2 = 0,6931; \ln 125 = 4,8283; \ln 2000 = 7,6009$$