

OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE TÂRGOVIȘTE, 19-24 aprilie 2017 Ediția a II-a

Proba teoretică Clasa a XII -a

Subiectul I (20 de puncte)

La fiecare din următorii 10 itemi, este corect un singur răspuns. Marchează cu X pe foaia de concurs răspunsul corect. **Nu se admit modificări și ștersături pe foaia de concurs.**

1. La adăugarea treptată a unei soluții de Na_2CO_3 1,000 mol/L peste o probă de apă care conține ioni de Ca^{2+} și Mg^{2+} ($K_{s(\text{CaCO}_3)} = 4,5 \cdot 10^{-9}$, $K_{s(\text{MgCO}_3)} = 1,0 \cdot 10^{-5}$) este adevărat că:

A) Mg^{2+} precipită primul indiferent de valoarea concentrației ionilor din proba de apă;

B) Mg^{2+} precipită primul dacă $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Mg}^{2+}]$ în proba de apă;

C) Cationii precipită simultan dacă $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Mg}^{2+}]$;

D) Cationii precipită simultan dacă $\frac{[\text{Mg}^{2+}]}{[\text{Ca}^{2+}]} = 2,22 \cdot 10^3$;

E) Cationii precipită simultan dacă $\frac{[\text{Mg}^{2+}]}{[\text{Ca}^{2+}]} = 4,5 \cdot 10^{-4}$

2. Pentru procesul : $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s) + 2\text{Cl}^-(aq) \rightleftharpoons 2\text{AgCl}(s) + \text{CrO}_4^{2-}(aq)$, constanta de echilibru este dată de ecuația:

A)
$$K = \frac{K_{s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}}{K_{s(\text{AgCl})}}$$

B)
$$K = \frac{K_{s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}}{K_{s(\text{AgCl})}^2}$$

C)
$$K = \frac{K_{s(\text{AgCl})}^2}{K_{s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}}$$

D)
$$K = K_{s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)} \cdot K_{s(\text{AgCl})}^2$$

E)
$$K = \left(\frac{K_{s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}}{K_{s(\text{AgCl})}^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

3. Se dau următorii fenoli:

1) p-nitrofenol; 2) fenol; 3) p-cresol; 4) 2,4-dinitrofenol; 5) p-clorofenol
și constantele de aciditate K_a , la 25°C :

a) $5,5 \cdot 10^{-11}$; b) $1,7 \cdot 10^{-10}$; c) $4,1 \cdot 10^{-10}$; d) $7 \cdot 10^{-8}$; e) $8 \cdot 10^{-5}$.

Valorile constantelor de aciditate sunt atribuite corect fenolilor în seria:

A) 1-a, 2-b, 3-c, 4-d, 5-e;

B) 1-d, 2-b, 3-a, 4-e, 5-c;

C) 1-d, 2-c, 3-a, 4-e, 5-b;

D) 1-d, 2-a, 3-b, 4-e, 5-c;

E) 1-c, 2-b, 3-a, 4-e, 5-d.

4. Se supune hidrolizei bazice compusul optic activ cu nucleu benzenic cu formula moleculară $\text{C}_8\text{H}_9\text{Cl}$ care are rotația specifică $-50,6^{\circ}$. Este adevărat că:

A) După reacție rotația specifică este $+40^{\circ}$;

B) După reacție rotația specifică este -40° ;

C) După reacție rotația specifică este 0° ;

D) Compusul nu hidrolizează;

E) Niciun răspuns nu este corect.

5. Știind că $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ și $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$, densitatea mercurului este:

A) $11,34 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$;

B) $13,59 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$;

C) $13,59 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$;

D) $11,34 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$;

E) Niciun răspuns nu este corect.

6. Ordinul global de reacție este 3 pentru reacția $2 \text{ NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{ NO}_{2(g)}$ ce decurge prin următorul mecanism:

I. $2 \text{ NO}_{(g)} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_{2(g)}$

II. $\text{N}_2\text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{ NO}_{(g)}$

III. $\text{N}_2\text{O}_{2(g)} + \text{O}_2(g) \rightarrow 2 \text{ NO}_2(g)$

Aceasta înseamnă că:

A) Etapa I este lentă, etapa II este rapidă, etapa III este lentă;

B) Etapa I este lentă, etapa II este rapidă, etapa III este rapidă;

C) Etapa I este rapidă, etapa II este rapidă, etapa III este lentă;

D) Toate etapele sunt lente;

E) Etapa I este lentă, etapa II este lentă, etapa III este rapidă.

7. Fie reacția $\text{N}_2(g) + 3 \text{ H}_2(g) = 2 \text{ NH}_3(g)$ aflată la echilibru. Introducerea în sistem a unui catalizator de $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$:

A) Va accelera obținerea unei cantități mai mari de amoniac;

B) Va mări presiunea din sistem;

C) Va micșora valoarea ΔG ;

D) Va micșora temperatura din sistem;

E) Niciun răspuns nu este corect.

8. Considerând un comportament ideal, heliul are $2,688 \cdot 10^{19}$ atomi / cm^3 . În aceleași condiții CH_4 , C_2H_6 și C_3H_8 vor avea:

A) același număr de molecule / cm^3 ;

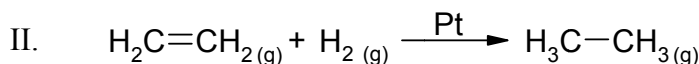
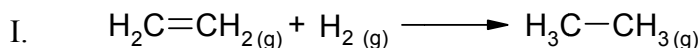
B) un număr de molecule / cm^3 de 5, 8 și respectiv 11 ori mai mare decât He deoarece sunt molecule cu 5, 8 și respectiv 11 atomi;

C) un număr de molecule / cm^3 de 5, 8 și respectiv 11 ori mai mic decât He deoarece sunt molecule cu 5, 8 și respectiv 11 atomi;

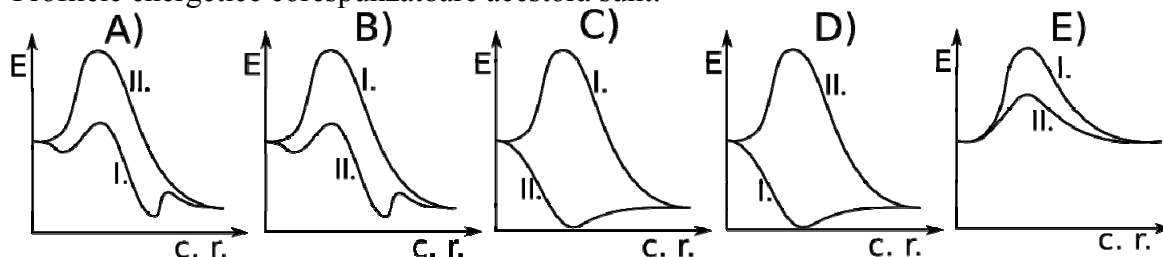
D) număr diferit de molecule / cm^3 , corespunzător masei moleculare a fiecărui gaz;

E) număr diferit de molecule / cm^3 , corespunzător densității fiecărui gaz.

9. Se dau reacțiile:



Profilele energetice corespunzătoare acestora sunt:



(c.r. = coordonată de reacție)

10. Se dau entalpiile standard de formare:

$$\Delta H_{f\text{CH}_4(\text{g})}^0 = -74,8 \text{ kJ/mol}, \Delta H_{f\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})}^0 = -20,1 \text{ kcal/mol}. \text{ Este adevărată afirmația:}$$

- A) CH_4 este mai stabil decât C_2H_6 ;
- B) C_2H_6 este mai stabil decât CH_4 ;
- C) CH_4 și C_2H_6 sunt la fel de stabile;
- D) Din datele prezentate nu se poate preciza care compus e mai stabil;
- E) niciun răspuns nu este corect.

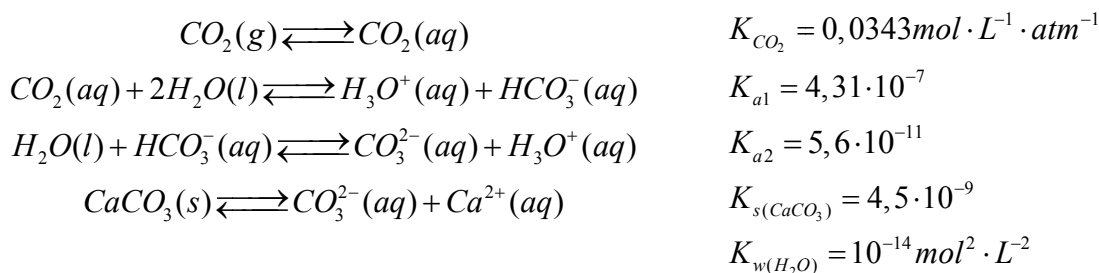
Subiectul al II-lea

(25 de puncte)

A. Într-un articol despre CO_2 publicat în revista *Science* se menționează că:

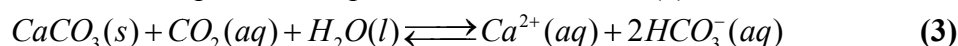
- înainte de era industrială atmosfera conținea circa 0,0280% CO_2 (280 ppm) în aer;
- până la sfârșitul anului 2010 conținutul atmosferei în CO_2 a crescut la circa 0,0400% (400 ppm);
- dacă emisiile de CO_2 nu vor fi diminuate concentrația dioxidului de carbon în aerul atmosferic ($P = 1 \text{ atm}$) va atinge o valoare de 0,0496% (procente molare) în anul 2060.

Se cunosc următoarele date termochimice la 298K:



A.1. Procentul de dioxid de carbon în atmosferă influențează concentrația acestuia în apă. Calculați ce concentrație (mol/L) va avea dioxidul de carbon dizolvat în apă pură aflată în contact cu aerul atmosferic ($P = 1 \text{ atm}$, $T = 298 \text{ K}$) în anul 2060.

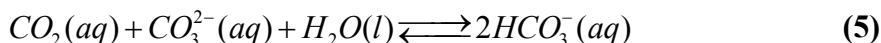
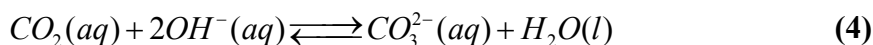
A.2. Apele naturale conțin ioni de $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ proveniți din reacția calcarului cu dioxidul de carbon dizolvat în apă conform procesului de echilibru (3):



Pentru procesul de echilibru (3) determinați relația de calcul a constantei de echilibru în funcție de constantele de disociere ale acidului carbonic și $K_{s(\text{CaCO}_3)}$. Calculați valoarea numerică a constantei de echilibru K_3 la 298 K.

A.3. Calculați care va fi concentrația maximă (în mg/L) a ionilor de $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ în apa naturală aflată în contact cu aerul atmosferic ($P = 1 \text{ atm}$, $T = 298 \text{ K}$) în anul 2060.

A.4. Solubilitatea dioxidului de carbon în soluții de hidroxizi crește datorită următoarelor procese de echilibru:



Determinați relația de calcul și valoarea numerică a constantei de echilibru K_6 în funcție de constantele proceselor de echilibru (4) și (5).

Demonstrați prin calcul dacă în anul 2060 într-o soluție de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,001 M aflată în contact cu aerul atmosferic ($P = 1 \text{ atm}$, $T = 298 \text{ K}$) va precipita CaCO_3 .

B. Capacitatea unui metal de a reacționa cu soluții apoase de săruri poate fi determinată pe baza poziției metalului în seria potențialelor electrochimice.

B.1. Într-un experiment, o placă de metal necunoscut M a fost imersată într-o soluție apoasă care conține 10,8 g de clorură de cupru (II). După terminarea reacției, placa a fost uscată și cântărită, masa sa crescând cu 0,64 g. Într-un al doilea experiment, o placă de cupru cu masa de 10 g a fost imersată într-o soluție apoasă care conține 9,75 g de clorură a metalului M.

B.1.a) Identifică metalul necunoscut și scrie ecuațiile chimice care reprezintă transformările de mai sus.

B.1.b) Calculează masa finală a plăcii, după un timp suficient de lung, după uscare, în cazul celui de-al doilea experiment

B.2. Descrierea cantitativă a reacțiilor redox se bazează pe ecuația lui Nernst. Ce procent din cationii Mn^{2+} dintr-o soluție 10^{-3} M de MnSO_4 se vor oxida după expunerea îndelungată la aer (21% oxigen - procente volumetrice), la presiune atmosferică (1 atm) și la temperatura de 25°C ? Se neglijează variația volumului soluției datorată reacției chimice. De asemenea, se consideră că soluția are $\text{pH} = 2$ și că acesta rămâne constant. Se dau potențialele standard de reducere:

Procesul de reducere	ε^0 (V)
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Zn}(\text{s})$	- 0,76
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Fe}(\text{s})$	- 0,44
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Sn}(\text{s})$	- 0,14
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- = \text{Fe}(\text{s})$	- 0,036
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+ 0,15
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Cu}(\text{s})$	+ 0,34
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+ 1,23
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+ 1,23

Informație:

Pentru procesul de reducere: $\text{ox} + n\text{e}^- \rightarrow \text{red}$, ecuația lui Nernst, la 25°C este:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}, \text{ unde } \varepsilon - \text{ potențialul de reducere, } \varepsilon^0 - \text{ potențialul standard de reducere,}$$

$[\text{ox}]$ - concentrația molară a formei oxidate, $[\text{red}]$ - concentrația molară a formei reduse,.

Subiectul al III-lea

(25 de puncte)

Fermentația mustului de struguri este o etapă importantă la prepararea vinului nobil; în cadrul acesteia, glucoza este transformată astfel:



Temperatura este o variabilă importantă a acestui proces: o temperatură prea scăzută încetinește semnificativ reacția (I) pe când o temperatură prea ridicată favorizează fermentația acetică. Valoarea optimă este de 30°C în tancul de fermentație (menținut la presiune ambiantă) pentru care are loc o creștere zilnică a conținutului de compus A de 2,7 % în volum.

Termostatarea unui tanc de fermentație de 250 m³ este asigurată cu un sistem de răcire prin care circulă apă ce are la intrare temperatura de 18°C. Pentru a putea calcula debitul de apă de răcire necesar se dau rezultatele următoarelor experimente:

Exp.1) 0,144 g glucoză solidă ($\Delta H_{\text{combustie}} = -2815,8 \text{ kJ/mol}$) se introduce în creuzetul unei bombe de combustie, se închide, se presurizează cu oxigen, apoi se imersează în apa dintr-un calorimetru. Se citește o temperatură de 22,75°C. Se alimentează electric firul subțire de Mg pentru a iniția combustia totală a glucozei. Ulterior se măsoară o temperatură de 25,00°C.

Exp.2) Se repetă experimentul descris mai sus folosind 0,115 g de compus A pur. Se înregistrează o creștere a temperaturii de la 21,59°C la 25,00°C în urma combustiei.

Exp.3) 18 g glucoză solidă ($\Delta H_{\text{dizolvare}} = -10,7 \text{ kJ/mol}$) se introduce într-un alt calorimetru ce conține 82 g apă și se agită bine. Are loc o creștere a temperaturii de la 23,00°C la 25,00°C.

Exp.4) Se repetă experimentul 3 folosind 5,83 mL compus A pur în 95,4 g apă. Temperatura crește de la 16,68°C la 25,00°C.

Cerințe:

- Găsiți produșii A, B și scrieți ecuația chimică a reacției(I);
- Scrieți ecuațiile proceselor ce au loc în experimentele 1-4 indicând stările de agregare ale substanțelor;
- Calculați entalpiile molare ale proceselor din experimentele 2 și 4;
- Calculați entalpia molară a reacției (I);
- Calculați debitul apei de răcire (în kg / s) necesar termostatării tancului de fermentație.

Ipoteze simplificatoare:

- _ În cursul fermentației are loc numai reacția (I);
- _ Apa de răcire preia toată căldura de fermentație;
- _ Comportament ideal al gazelor;
- _ Soluțiile au căldura specifică a apei ($4,18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$);
- _ Se neglijează: reacțiile lichid-gaz; variația de volum la dizolvare și la amestecarea lichidelor; variația densității lichidelor cu temperatura.

Se dau:

0°C=273 K ; densitatea compusului A=0,789 g·cm⁻³

Subiectul al IV-lea

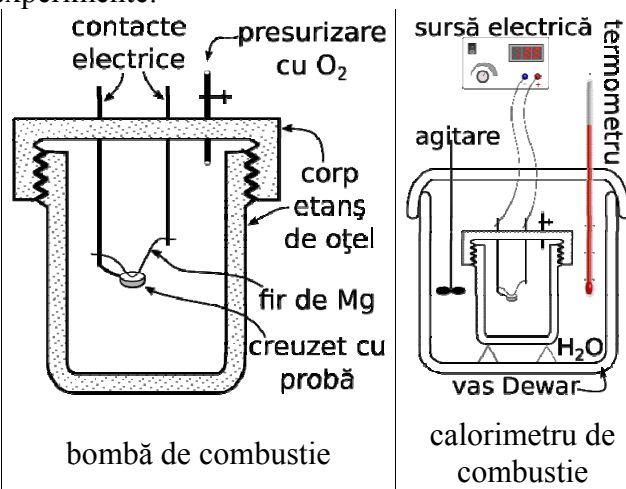
(30 de puncte)

Pentru reacția $2NO + H_2 \rightarrow N_2O + H_2O$ viteza de reacție se exprimă prin relația:

$$v_r = \frac{dp_{N_2O}}{dt} = k_3 \cdot p_{NO}^2 \cdot p_{H_2}. \text{ Se dau rezultatele experimentale:}$$

Nr. experiment	p_{NO}^0 (mm Hg)	$p_{H_2}^0$ (mm Hg)	$t_{1/2}$ (s)	Temperatură (°C)
1	600	10	19,2	820
2	600	20	?	820
3	10	600	830	820
4	20	600	?	820
5	600	10	10	840

unde p_{NO}^0 și $p_{H_2}^0$ reprezintă presiunile parțiale inițiale ale reactanților.



Cerințe:

- a) Calculați valorile corespunzătoare căsuțelor din tabel marcate cu semn de întrebare;
- b) Calculați constanta de viteză la 820°C;
- c) Calculați energia de activare și factorul preexponențial;
- d) Calculați timpul de înjumătățire al hidrogenului la 820°C pentru un alt experiment în care $p_{H_2}^0 = 10\text{mmHg}$ și $p_{NO}^0 = 2 \cdot p_{H_2}^0 = 20\text{mmHg}$

Se dau: 0°C = 273 K

Notă: Timp de lucru 3 ore.

Comisia Centrală a Olimpiadei

Naționale de Chimie

Vă urează

Succes!

Se dau:

$R=8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; 1 atm = 760 mmHg; 1 cal = 4,18 J; masele atomice în sistemul periodic de pe pagina următoare.

Subiecte elaborate de:

Bogdan Jurca – Universitatea din București

Geanina Grigoraș – Colegiul Național Iași

Vasile Sorohan – Colegiul Național „Costache Negruzzi” Iași

1												18					
1 H 1	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 11	6 C 12.	7 N 14	8 O 16.	9 F 19	10 Ne 20.18
11 Na 23	12 Mg 24.	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 23	14 Si 28.	15 P 31	16 S 32	17 Cl 35.5	18 Ar 39.95
19 K 39	20 Ca 40	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 51	24 Cr 52	25 Mn 55	26 Fe 56	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 64	30 Zn 65	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 80	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra 226.0	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Ha (262)													
58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97				
90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)				