OLIMPIADA DE CHIMIE
etapa județeană/municipiului București
20 martie 2022
Clasa a XII-a

- ***Pentru rezolvarea cerințelor veți utiliza Tabelul periodic, care se găsește la sfârșitul variantei de subiecte.***
- ***Timpul de lucru efectiv este de trei ore.***

Subiectul I — 25 de puncte

În contextul încălzirii globale, datorată în mare parte emisiilor de dioxid de carbon, tot mai mulți oameni vorbesc despre necesitatea adoptării unor măsuri care să ducă la scăderea acestor emisii.

a) Comparând masa de CO_2, exprimată în mg, emisă pentru generarea a 1 kJ de căldură, stabilește care dintre cele două metode de încălzire, cu centrală termică clasică pe gaz metan, cu temperatura gazelor la evacuare de peste 110 °C sau cea cu încălzire centralizată pe bază de cărbune, ar fi de preferat în contextul încălzirii globale.

b) De câțiva ani a fost interzisă instalarea centralelor termice clasice și recomandată instalarea de centrale termice cu condensare, care au temperatura gazelor la evacuare de 50-60°C. Explică de ce aceste centrale sunt mai eficiente și calculează cu cât poate crește eficiența termică a acestor centrale, exprimată prin procentul de căldură câștigată suplimentar prin condensarea vaporilor de apă.

c) În medie, un adult consumă, în timpul unui duș, 60 L de apă caldă la temperatura de 40°C, încălzită de la temperatura exterioară. Camera în care locuiește adultul, bine izolată, are pierderi de căldură direct proporționale cu diferența de temperatură dintre mediul ambiental și cel exterior și se situează undeva la aproximativ p = 30 J/(K·s). Câte ore s-ar putea menține constantă temperatura de 22 °C în cameră, folosind aceeași cantitate de combustibil ca în timpul unui duș, temperatura medie exterioară fiind de 10 °C?

d) Un combustibil mai deosebit este hidrazina. Aceasta se folosește cu succes la propulsia rachetelor în combinație cu apa oxigenată (95%) ca agent oxidant. Scrie ecuațiile semi-reacțiilor redox și ecuația reacției globale, știind că produsul de oxidare este acidul azotic.

Se consideră că efectul termic al recțiilor este independent de temperatură, iar cărbunele conține 80% C, restul substanțe necombustibile. Se neglijează căldura absorbită de substanțele necombustibile.

Se cunosc următoarele date termochimice: $\Delta_f H^\circ_{CO_2(g)} = -393{,}5$ kJ/mol, $\Delta_f H^\circ_{CH_4(g)} = -74{,}8$ kJ/mol, $\Delta_f H^\circ_{H_2O(g)} = -241{,}8$ kJ/mol, $\Delta_{vap} H^\circ_{H_2O(\ell)} = 44$ kJ/mol, $c_{H_2O} = 4{,}186$ J/(g·K), $\rho_{H_2O} = 1$ g/mL

Subiectul al II-lea — 25 de puncte

A. Pentru a se obține căldura necesară dehidrogenării unui alcan A, o parte din acesta de arde. Ecuația termochimică corespunzătoare procesului de dehidrogenare este:

$$C_nH_{2n+2(g)} \rightarrow C_nH_{2n(g)} + H_{2(g)} \quad \Delta_r H^\circ = +123{,}9 \text{ kJ/mol}$$

a) determină formula moleculară a alcanului A, știind că puterea calorică inferioară a acestuia este $q_i = 91{,}241$ MJ/m^3;

b) calculează procentul de alcan A care trebuie ars pentru a se asigura căldura necesară dehidrogenării;

c) aranjează hidrocarburile implicate în procesul de dehidrogenare în ordinea crescătoare a stabilității lor.

Se cunosc următoarele date termochimice:

$\Delta_f H^\circ_{C_nH_{2n+2(g)}} = -103{,}9$ kJ/mol, $\Delta_f H^\circ_{CO_2(g)} = -393{,}5$ kJ/mol, $\Delta_f H^\circ_{H_2O(g)} = -241{,}8$ kJ/mol

10 puncte

Brașov - 2049

B. În scopul determinării entalpiei de hidratare a $CuSO_4$ la formarea cristalohidratului $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O(s)$, se dizolvă 3,2 g $CuSO_4$ anhidru în 289,8 g de H_2O, constatându-se că se degajă 318 cal, la 291 K și 1 atm. În aceleași condiții de temperatură și de presiune, se dizolvă 2,5 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ în ***x*** g de H_2O și se constată că se absorb 28 cal.

a) calculează valoarea numerică a lui ***x***, astfel încât să fie posibilă determinarea entalpiei de hidratare a $CuSO_4$ la cristalohidratul $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$;

b) determină entalpia de hidratare, exprimată în kcal/mol, pentru formarea $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O(s)$ din $CuSO_4(s)$ și $H_2O(\ell)$, la 291 K și 1 atm. **8 puncte**

C. O probă de 437,5 mL soluție de acid sulfuric, de concentrație 70% (ρ = 1,6 g/mL), se prepară prin barbotarea trioxidului de sulf în apă.

Determină căldura degajată la prepararea soluției acide, știind că, în condiții standard, atunci când se dizolvă 1 mol de H_2SO_4 în ***n*** mol apă, căldura degajată este dată de relația:

$$Q = \frac{74,8 \cdot n}{1,8 + n}\ \text{kJ/mol}.$$

Se cunosc efectele termice ale următoarelor procese:

$$SO_{3(g)} \rightarrow SO_{3(\ell)} \qquad \Delta H_1^\circ = -33\ \text{kJ/mol}$$

$$SO_{3(\ell)} + H_2O_{(\ell)} \rightarrow H_2SO_{4(\ell)} \qquad \Delta_r H_2^\circ = -97\ \text{kJ/mol}$$

7 puncte

Subiectul al III-lea **20 de puncte**

Pentru o reacție chimică, legea vitezei se poate deduce din mai multe mecanisme posibile. Pentru reacția $A_2(g) + B_2(g) \rightarrow 2AB(g)$, legea vitezei stabilită experimental, este: $v = k \cdot [A_2] \cdot [B_2]$. Inițial, s-a crezut că reacția de mai sus este o reacție dimoleculară simplă, dar ulterior au fost luate în considerare mai multe mecanisme posibile.

Mecanism (1):

$$B_2(g) \underset{\text{rapid}}{\rightleftharpoons} 2B(g) \qquad K_C$$

$$2B(g) + A_2(g) \xrightarrow{\text{lent}} 2AB(g)$$

Mecanism (2):

$$B_2(g) \underset{\text{rapid}}{\rightleftharpoons} (B_2)_d \qquad K_C'$$

$$(B_2)_d + A_2(g) \xrightarrow{\text{lent}} 2AB(g)$$

în care $(B_2)_d$ reprezintă o stare disociativă a moleculei B_2.

Se cer:

a) știind că etapa determinantă de viteză este etapa lentă, stabilește care dintre mecanismele propuse este în concordanță cu legea vitezei stabilită experimental;

b) Pentru reacția dată, constantele de viteză la două temperaturi sunt date în tabelul de mai jos:

T (K)	k $(\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1})$
373, 15	10^{-14}
473,15	10^{-9}

1) calculează energia de activare, E_a, a reacției date;
2) știind că energia de disociere a moleculei B_2 în atomi este 130 kJ/mol, explică de ce, în fiecare mecanism propus, etapa a doua este determinantă de viteză.

c) Energia de activare poate și negativă. Un exemplu îl constituie recombinarea, în fază gazoasă, a atomilor de B în prezența argonului:

$$2B(g) + Ar(g) \longrightarrow B_2(g) + Ar(g) \qquad E_a = -5\ \text{kJ/mol}$$

Unul dintre mecanismele propuse pentru această reacție este:

Brașov - 2049

$$B(g) + Ar(g) \underset{}{\overset{\text{rapid}}{\rightleftharpoons}} BAr(g) \qquad K_C''$$

$$BAr(g) + B(g) \xrightarrow[k_3]{\text{lent}} B_2(g) + Ar$$

unde BAr este o specie chimică foarte slab legată.

Folosind ecuația lui Arrhenius și relațiile $\Delta_r G_T^\circ = -RT \cdot \ln K_C = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$, găsește o explicație posibilă pentru care energia de activare a procesului de recombinare a atomilor B în argon este negativă.

Subiectul al IV-lea **30 de puncte**

A. O soluție care conține ioni Sn^{2+} este titrată potențiometric cu o soluție care conține ioni Fe^{3+}. Se cere:

a) scrie ecuația reacției chimice care are loc la titrare;

b) calculează variația entalpiei libere standard a acesteia;

c) determină constanta de echilibru, K_C, a reacției care are loc la titrare.

Se cunosc potențialele de reducere standard:

$$\varepsilon^0_{Sn^{4+}|Sn^{2+}} = 0{,}154 \text{ V}, \varepsilon^0_{Fe^{2+}|Fe} = -0{,}44 \text{ V}, \varepsilon^0_{Fe^{3+}|Fe} = -0{,}036 \text{ V}$$

9 puncte

B. 10 mL de soluție Sn^{2+}, de concentrație 0,1 M, se titrează cu o soluție de Fe^{3+}, de concentrație 0,2 M. În soluție se cufundă un electrod de platină, iar ca electrod de referință se folosește electrodul de calomel saturat (ECS), legat la borna negativă a voltmetrului. Se cer:

a) calculează forța electromotoare a pilei obținute:

1) la punctul de echivalență;

2) când s-au adăugat 15 mL de soluție de Fe^{3+} 0,2 M;

b) scrie ecuațiile semireacțiilor și ecuația reacției generatoare de curent electric când s-au adăugat 15 mL de soluție de Fe^{3+} 0,2 M;

c) reprezintă simbolic pila electrică când s-au adăugat 15 mL de soluție de Fe^{3+} 0,2 M.

Se cunosc potențialele de reducere standard:

$$\varepsilon^0_{Sn^{4+}|Sn^{2+}} = 0{,}154 \text{ V}, \varepsilon^0_{Fe^{2+}|Fe} = -0{,}44 \text{ V}, \varepsilon^0_{Fe^{3+}|Fe} = -0{,}036 \text{ V}, \varepsilon^0_{ECS} = 0{,}242 \text{ V}$$

13 puncte

C. Titrarea iodometrică este o metodă analitică de determinare cantitativă a ionilor Cu^{2+} dintr-o soluție. În reacția care are loc, ionii Cu^{2+} sunt reduși la ioni Cu^+ de către ionii I^-. Iodul pus în libertate este apoi titrat cu o soluție de tiosulfat de sodiu. Se cere:

a) scrie ecuația reacției redox care are loc la titrarea iodometrică;

b) calculează forța electromotoare standard a reacției redox care are loc.

Se cunosc:

- potențialele de reducere standard: $\varepsilon^0_{Cu^{2+}|Cu^+} = 0{,}153 \text{ V}, \varepsilon^0_{I_2|I^-} = 0{,}535 \text{ V}$
- produsul de solubilitate al CuI, la 25 ^{0}C, $K_{s_{CuI(s)}} = 1{,}1 \cdot 10^{-12}$

8 puncte

Brașov - 2049

Informații:

1) Pentru procesul de reducere $ox + ne^- \rightarrow red$, ecuația lui Nernst, la 25 ^{0}C, este:

$\varepsilon_{ox|red} = \varepsilon^\circ_{ox|red} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]}$, unde [ox] – concentrația molară a formei oxidate, [red] – concentrația molară a formei reduse, $\varepsilon_{ox|red}$ – potențialul de reducere, $\varepsilon^\circ_{ox|red}$ – potențialul de reducere standard;

2) $\Delta_r G^\circ_T = \Delta_r H^\circ_T - T \cdot \Delta_r S^\circ_T$, unde $\Delta_r G^\circ_T$ - entalpia liberă de reacție standard la temperatura T, $\Delta_r H^\circ_T$ - entalpia de reacție standard la temperatuta T, $\Delta_r S^\circ_T$ - variația de entropie care însoțește reacția chimică.

$\Delta_r G^\circ_T = -nFE^\circ$, unde n – numărul de electroni implicați în reacția redox, F – numărul lui Faraday, E° - forța electromotoare standard a unei reacții redox.

$\Delta_r G^\circ_T = -RT \cdot \ln K_C$, unde K_C – constanta de echilibru, exprimată folosind concentrații molare.

3) La apariţia unui precipitat $X_m Y_n$ într-o soluţie, se stabileşte un echilibru între faza solidă şi soluţie care poate fi redat prin ecuaţia: $X_m Y_{n(s)} \rightleftarrows mX^{n+}_{(aq)} + nY^{m-}_{(aq)}$. Echilibrul este caracterizat prin produsul de solubilitate al compusului $X_m Y_n$: $K_{s\ (X_m Y_n)} = [X^{n+}]^m \cdot [Y^{m-}]^n$.

4) constanta universală a gazelor: $R = 0,082\ atm \cdot dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} = 8,314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

5) numărul lui Avogadro: $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}\ mol^{-1}$

6) numărul lui Faraday: F = 96485 C/mol

7) $1\ MJ = 10^6\ J$

S U C C E S!

Subiecte elaborate, selectate și prelucrate de:
Iuliana Shajaani, *Colegiul Național "Sf. Sava", București*
Valeria Teoteoi, *Colegiul Național "Tudor Vladimirescu", Tg. Jiu*
Alexandru Sava, *Liceul Tehnologic "Ferdinand I", Curtea de Argeș*
Vasile Sorohan, *Colegiul Național "Costache Negruzzi", Iași*

Brașov - 2049

ANEXA: TABELUL PERIODIC AL ELEMENTELOR



1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 8B	10 8B	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
1 **H** 1.008																	2 **He** 4.003
3 **Li** 6.941	4 **Be** 9.012											5 **B** 10.81	6 **C** 12.01	7 **N** 14.01	8 **O** 16.00	9 **F** 19.00	10 **Ne** 20.18
11 **Na** 22.99	12 **Mg** 24.31											13 **Al** 26.98	14 **Si** 28.09	15 **P** 30.97	16 **S** 32.07	17 **Cl** 35.45	18 **Ar** 39.95
19 **K** 39.10	20 **Ca** 40.08	21 **Sc** 44.96	22 **Ti** 47.88	23 **V** 50.94	24 **Cr** 52.00	25 **Mn** 54.94	26 **Fe** 55.85	27 **Co** 58.93	28 **Ni** 58.69	29 **Cu** 63.55	30 **Zn** 65.39	31 **Ga** 69.72	32 **Ge** 72.61	33 **As** 74.92	34 **Se** 78.97	35 **Br** 79.90	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** 95.95	43 **Tc** (98)	44 **Ru** 101.1	45 **Rh** 102.9	46 **Pd** 106.4	47 **Ag** 107.9	48 **Cd** 112.4	49 **In** 114.8	50 **Sn** 118.7	51 **Sb** 121.8	52 **Te** 127.6	53 **I** 126.9	54 **Xe** 131.3
55 **Cs** 132.9	56 **Ba** 137.3	57 **La** 138.9	72 **Hf** 178.5	73 **Ta** 180.9	74 **W** 183.8	75 **Re** 186.2	76 **Os** 190.2	77 **Ir** 192.2	78 **Pt** 195.1	79 **Au** 197.0	80 **Hg** 200.6	81 **Tl** 204.4	82 **Pb** 207.2	83 **Bi** 209.0	84 **Po** (209)	85 **At** (210)	86 **Rn** (222)
87 **Fr** (223)	88 **Ra** (226)	89 **Ac** (227)	104 **Rf** (261)	105 **Db** (262)	106 **Sg** (263)	107 **Bh** (262)	108 **Hs** (265)	109 **Mt** (266)	110 **Ds** (281)	111 **Rg** (272)	112 **Cn** (285)	113 **Nh** (286)	114 **Fl** (289)	115 **Mc** (289)	116 **Lv** (293)	117 **Ts** (294)	118 **Og** (294)

58 **Ce** 140.1	59 **Pr** 140.9	60 **Nd** 144.2	61 **Pm** (145)	62 **Sm** 150.4	63 **Eu** 152.0	64 **Gd** 157.3	65 **Tb** 158.9	66 **Dy** 162.5	67 **Ho** 164.9	68 **Er** 167.3	69 **Tm** 168.9	70 **Yb** 173.0	71 **Lu** 175.0
90 **Th** 232.0	91 **Pa** 231.0	92 **U** 238.0	93 **Np** (237)	94 **Pu** (244)	95 **Am** (243)	96 **Cm** (247)	97 **Bk** (247)	98 **Cf** (251)	99 **Es** (252)	100 **Fm** (257)	101 **Md** (258)	102 **No** (259)	103 **Lr** (262)

Brasov - 2049