

**OLIMPIADA DE CHIMIE**  
**etapa județeană/municipiului București**  
**Clasa a XII-a**

- *Timpul de lucru efectiv este de trei ore.*

**Informații:**

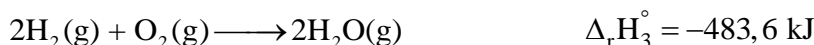
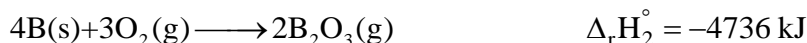
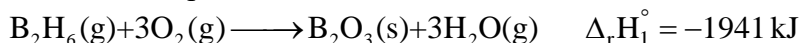
- 1) Conform principiului I al termodinamicii,  $\Delta U = Q + L$ , unde  $\Delta U$  – variația energiei interne a sistemului,  $Q$  – căldura cedată sau primită de sistem,  $L = -p \cdot \Delta V$  este lucrul mecanic de volum efectuat de sistem sau efectuat asupra sistemului.
- 2)  $T \text{ (K)} = t \text{ (}^\circ\text{C)} + 273,15$
- 3)  $Q = m \cdot \lambda$ , în care  $Q$  – căldura cedată sau absorbită la schimbarea stării de agregare,  $\lambda$  - căldura latentă specifică.
- 4)  $1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr}$
- 5) Pentru o reacție de ordinul 2 de forma  $2A(g) \rightarrow \text{produși}$ , ecuația cinetică integrală este:  
$$\frac{1}{P_A} - \frac{1}{P_0} = 2k \cdot t$$
, în care  $P_A$  este presiunea parțială a reactantului A la momentul  $t$ ,  $P_0$  este presiunea inițială a reactantului A și  $k$  este constanta de viteză.
- 6) **Constanta universală a gazelor:**  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- 7) **Mase atomice:** H – 1, C – 12, O – 16, Al – 27, Fe – 56, Cl – 35,5.

**Subiectul I**

**20 de puncte**

**A. (5 puncte)**

Se cunosc următoarele entalpii standard de reacție:



Determinați entalpia molară de formare standard a diboranului,  $\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$ .

**B. (15 puncte)**

Bomba calorimetrică este un dispozitiv folosit pentru determinarea, la volum constant, a căldurii de combustie a diferitelor substanțe.

La  $25^\circ\text{C}$ , o probă de D-riboză ( $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ ), cu masa de 0,727 g a fost arsă într-o bombă calorimetrică, în exces de oxigen. Creșterea de temperatură înregistrată a fost de 0,91 K. Într-un experiment separat, în aceeași bombă calorimetrică, la  $25^\circ\text{C}$ , s-au ars 0,825 g de acid benzoic, pentru care energia internă standard de combustie este  $-3251 \text{ kJ/mol}$ , creșterea de temperatură înregistrată fiind de 1,94 K.

- a) Scrieți ecuația termochimică a reacției de ardere a D-ribozei care are loc în bomba calorimetrică.
- b) Calculați energia internă molară standard de combustie, entalpia molară standard de combustie și entalpia molară de formare standard a D-ribozei.
- c) Determinați volumul de soluție de HCl 0,1 M care ar trebui neutralizat cu NaOH în exces pentru a obține același efect termic ca la arderea celor 0,727 g de D-riboză.

Se cunosc următoarele date termochimice:  $\Delta_f H_{\text{CO}_2(\text{g})}^\circ = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ = -285,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

și entalpia de neutralizare standard  $\Delta_n H^\circ = -57,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol H}_2\text{O formată}}$ .

Un amestec  $A_1$ , format din 98 g de apă lichidă și 2 g de gheață, se află la  $0^\circ\text{C}$ . Pentru transformarea amestecului  $A_1$  în vapori, la  $100^\circ\text{C}$ , se utilizează integral căldura eliberată din reacția, în absența aerului, a substanțelor care alcătuiesc amestecul  $A_2$ . Amestecul  $A_2$  conține oxid feroferic și aluminiu, în raport molar  $\text{Fe}_3\text{O}_4 : \text{Al} = 1 : 2$ .

a) Calculați masa amestecului  $A_2$ .

b) Determinați raportul molar al produșilor de reacție în amestecul final rezultat în urma reacțiilor chimice dintre substanțele din amestecul  $A_2$ .

c) Dacă, peste amestecul  $A_1$ , aflat la  $0^\circ\text{C}$ , se adaugă plumb topit, aflat la temperatura de topire de  $327^\circ\text{C}$ , temperatura finală ajunge la  $90^\circ\text{C}$ . Considerând că nu are loc schimb de căldură cu mediul exterior, determinați masa plumbului adăugat.

Se cunosc următoarele date termochimice:

$$\Delta_f H_{\text{Al}_2\text{O}_3(s)}^\circ = -1676 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta_f H_{\text{Fe}_3\text{O}_4(s)}^\circ = -1118 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta_f H_{\text{FeO}(s)}^\circ = -272 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{v\text{H}_2\text{O}(\ell)} = 2260 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}, \lambda_{t\text{H}_2\text{O}(s)} = 335 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}, \lambda_{t\text{Pb}(s)} = 23,02 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$c_{\text{Pb}} = 0,129 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, c_{\text{H}_2\text{O}} = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$\lambda_v$  - căldura latentă specifică de vaporizare,  $\lambda_t$  - căldura latentă specifică de topire,

$c$  - căldura specifică

### Subiectul al III-lea

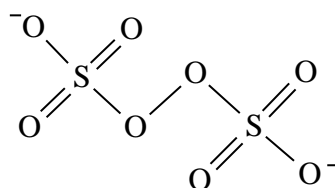
25 de puncte

Peroxodisulfatul de potasiu este unul dintre cei mai puternici agenți oxidanți cunoscuți. Ionii peroxodisulfat sunt capabili să oxideze, relativ lent, ionii halogenură la halogeni, cu excepția ionilor fluorură. Ecuația reacției care are loc este:  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{X}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{X}_2$ .

Viteza inițială de formare a iodului la oxidarea ionilor iodură cu ionii peroxodisulfat a fost determinată, la  $25^\circ\text{C}$ , pentru diferite concentrații inițiale ale reactanților.

$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 \cdot 10^4 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	$[\text{I}^-]_0 \cdot 10^2 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	$v_o \cdot 10^8 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$
1	1	1,1
2	1	2,2
2	0,5	1,1

Ionul peroxodisulfat are structura:



a) Transcrieți structura pe foaia de concurs și notați deasupra fiecărui atom numărul de oxidare.

b) Determinați ordinul total de reacție și notați legea vitezei pentru reacția de oxidare a ionilor iodură.

c) Calculați constanta de viteză, la  $25^\circ\text{C}$ .

d) Energia de activare a reacției de oxidare a ionilor iodură este  $42 \text{ kJ/mol}$ . Determinați temperatura, în grade Celsius, la care, menținând constante concentrațiile reactanților, viteza de reacție este de 10 ori mai mare decât la  $25^\circ\text{C}$ .

e) Ionii tiosulfat reacționează rapid cu iodul. Scrieți ecuația reacției dintre ionii tiosulfat și iod.

f) Scrieți legea vitezei reacției de oxidare a ionilor iodură cu ionii peroxodisulfat dacă în sistem s-a adăugat tiosulfat de sodiu, în exces atât față de ionii peroxodisulfat, cât și față de ionii iodură.

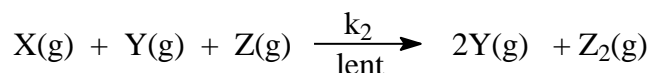
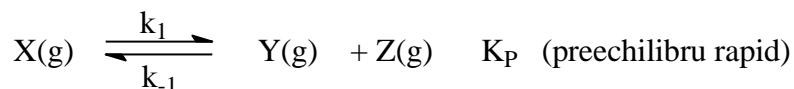
Pentru studiul cinetic al descompunerii compusului X, într-o incintă vidată, nedeformabilă, s-au introdus 0,8 mol compus X(g). Valorile presiunii totale (P) din incinta termostată la 127 °C, la diferite momente, au fost:

t (min)	0	2	4	6	8
P (Torr)	350	388,3	412,8	430	442,5

Ecuția reacției de descompunere a substanței X(g) este:  $2X(g) \rightarrow 2Y(g) + Z_2(g)$ .

Se consideră că amestecul de reacție se comportă ca un gaz perfect.

- Calculați volumul incintei folosite la studiul cinetic al descompunerii compusului X(g).
- Deduceți expresia presiunii parțiale a compusului X ( $P_X$ ) la un moment dat, în funcție de presiunea totală (P) din sistem și de presiunea inițială ( $P_0$ ).
- Demonstrați că rezultatele experimentale de mai sus dovedesc că descompunerea compusului X(g) respectă o cinetică de ordinul 2.
- Determinați timpul de înjumătățire al compusului X(g).
- Calculați presiunea din incintă după 5 minute de la declanșarea reacției și în momentul în care, practic, tot compusul X(g) s-a descompus.
- Pentru descompunerea compusului X(g) a fost propus mecanismul:



Știind că etapa determinantă de viteză este etapa lentă, stabiliți dacă mecanismul propus este în concordanță cu legea vitezei stabilită la studiul cinetic al reacției de descompunere a compusului X(g).

**Subiecte elaborate, selectate și prelucrate de:**

Vasile Sorohan, *Colegiul Național "Costache Negruzzi", Iași*

Iuliana Shajaani, *Colegiul Național "Matei Basarab", București*

Mihaela Dana Hristea, *Colegiul Național "Mihai Eminescu", Botoșani*

Gabriela Micu, *Colegiul Național Militar "Alexandru Ioan Cuza", Constanța*