

OLIMPIADA DE CHIMIE
etapa județeană/municipiului București
21 martie 2025
Clasa a XII-a

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

Informatii:

1) Pentru o reacție de ordinul 1 de forma $A \rightarrow \text{Pr odusi}$, ecuația cinetică integrală este: $\ln \frac{C_0}{C} = k_1 \cdot t$, în care C_0 - concentrația molară inițială a reactantului, C - concentrația molară a reactantului la momentul t , k_1 - constanta de viteză.

2) Pentru o reacție de ordinul 2 de forma $2A \rightarrow \text{Pr odusi}$, ecuația cinetică integrală este: $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = 2k_2 \cdot t$,

în care C_0 - concentrația molară inițială a reactantului, C - concentrația molară a reactantului la momentul t , k_2 - constanta de viteză.

3) Entalpia de reacție standard în funcție de energiile de legătură este:

$$\Delta_r H^\circ = \sum n' \cdot \Delta H'_{\text{legături desfăcute}} - \sum n \cdot \Delta H_{\text{legături formate}}$$

n' - număr de moli de legături desfăcute, iar n - număr de moli de legături formate.

4) Dependența constantei de echilibru de temperatură este dată de ecuația $\ln K = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$, în care C

este o constantă, $\Delta_r H^\circ$ - entalpia de reacție.

5) $\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \cdot \Delta_r S_T^\circ$, în care $\Delta_r G_T^\circ$ - entalpia liberă de reacție standard la temperatura T , $\Delta_r H_T^\circ$ - entalpia de reacție standard la temperatura T , $\Delta_r S_T^\circ$ - variația de entropie care însoțește reacția chimică.

$$\Delta_r S_T^\circ = \sum n_{\text{produsi}} \cdot S_{\text{produsi}}^\circ - \sum n_{\text{reactanți}} \cdot S_{\text{reactanți}}^\circ$$

6) $\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K$, în care K - constanta de echilibru

7) Într-o reacție reversibilă, la echilibru, viteza reacției directe și viteza reacției inverse sunt egale.

Constanta universală a gazelor: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

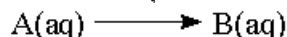
Mase atomice: H - 1, O - 16, S - 32.

Subiectul I

25 de puncte

I.A.

În soluție apoasă, substanța **A** suferă o reacție de transpoziție și rezultă substanța **B**.



La studiul cinetic al reacției, la 293 K, la diferite momente, s-au determinat următoarele concentrații ale substanței **A**:

t (min)	[A] (mol · L ⁻¹)
0	0,458
45	0,37
107	0,275
233	0,151
613	0,025

(A.1) Determinați, pe baza datelor experimentale, ordinul reacției de transpoziție a substanței **A**

(A.2) Calculați valoarea constantei de viteză, la 293 K.

(A.3) Determinați energia de activare a reacției, cunoscând că, la 298 K, după 92 minute de la începerea reacției, reactantul **A** s-a transformat în proporție de 75%.

(A.4) Calculați valoarea timpului de înjumătățire, la 298 K.

10 puncte

I. B.

Sulfurul prezintă mai multe forme alotropice cu număr diferit de atomi în ciclu. În stare solidă, cea mai stabilă formă alotropică este cea cu 8 atomi de sulfură în ciclu, S_8 . În faza gazoasă, au fost detectate toate ciclurile, începând cu trei atomi până la 12 atomi de sulfură în ciclu.

(B.1) În faza gazoasă, diferitele mărimi ale ciclurilor sunt în echilibru. Ecuația pentru echilibrul între ciclurile $S_7(g)$ și $S_8(g)$ este:



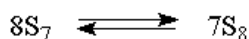
Energia legăturii S-S, ΔH_{S-S} , este $260,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ în $S_7(g)$ și $263,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ în $S_8(g)$.

Calculați variația de entalpie a procesului direct.

(B.2) La dizolvarea sulfurului într-un solvent organic, în soluție, au fost detectate ambele forme ciclice S_7 și S_8 . La echilibru, la 25°C , cele două forme ciclice se găsesc în următoarele procente de masă: 1,056% pentru ciclul S_7 și 98,944% pentru ciclul S_8 .

Calculați cantitatea, exprimată în moli, de S_7 și S_8 , la echilibru, la 25°C , atunci când se dizolvă 1,00 g de sulfură și se obține $1,00 \text{ dm}^3$ de soluție.

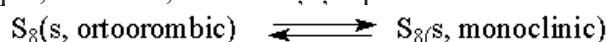
(B.3) Determinați valoarea constantei de echilibru, K_c , pentru echilibrul stabilit în soluție:



(B.4) În faza solidă, S_8 cristalizează în două forme alotropice: ortorombic și monoclinic. Valorile entalpiilor standard de combustie, la 298 K, ale acestor două forme alotropice sunt:

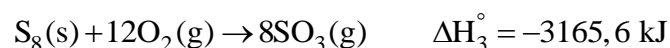
$$\Delta_c H_{S_8}^\circ (\text{ortorombic}) = -296,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ și } \Delta_c H_{S_8}^\circ (\text{monoclinic}) = -297,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Determinați variația de entalpie, la 298 K, care însoțește procesul:



și precizați care este forma mai stabilă, la 298 K.

(B.5) Sulfurul ortorombic participă la sinteza acidului sulfuric. Se cunosc următoarele date termochimice, în condiții standard:



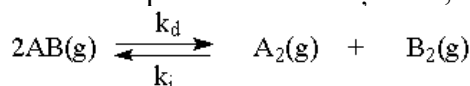
Determinați entalpia de formare standard a acidului sulfuric.

15 puncte

Subiectul al II-lea

20 de puncte

S-a studiat cinetica reacției de descompunere a substanței AB, în fază gazoasă:



Într-o incintă nedeformabilă, cu volumul de 2 L, s-a introdus 1 mol de substanță AB. La diferite temperaturi, după efectuarea calculelor, s-au obținut următoarele rezultate experimentale:

T(K)	$k_d \left(\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1} \right)$	$k_i \left(\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1} \right)$
623	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-6}$
718	k_{d2}	$3 \cdot 10^{-4}$

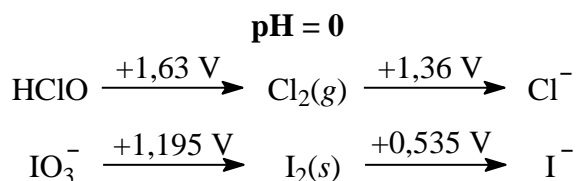
Se consideră că efectele termice ale celor două reacții sunt independente de temperatură pe intervalul $25 - 600^\circ\text{C}$.

- (2.1) Determinați valorile constantei de echilibru la cele două temperaturi și valoarea constantei de viteză k_{d_2} , la 718 K, știind că efectul termic al reacției directe este $\Delta_{r,d}H^\circ = -13,346 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- (2.2) Calculați valorile energiilor de activare ale celor două reacții și verificați faptul că valoarea dată a efectului termic al reacției directe este corectă.
- (2.3) Precizați ordinul de reacție al reacției directe, respectiv ordinul de reacție al reacției inverse.
- (2.4) Considerând că reacția inversă se poate neglija, calculați procentul de substanță AB care s-a descompus, la 718 K, la 10 minute după începerea reacției.
- (2.5) Determinați concentrațiile speciilor chimice, la echilibru, la 718 K.

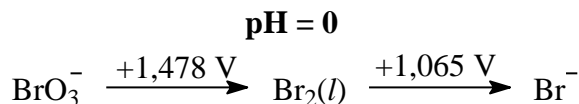
Subiectul al III-lea

25 de puncte

Se trece clor în exces, timp îndelungat, printr-o soluție de iodură de potasiu.
Se dau următoarele date:



- (3.1) Precizați care compus este un agent oxidant mai puternic în mediu acid, clorul sau acidul hipocloros. Justificați.
- (3.2) Explicați de ce într-o soluție apoasă de clor are loc, de obicei, oxidarea cu acid hipocloros.
- (3.3) Notați ecuațiile proceselor care au loc la trecerea clorului în exces, timp îndelungat, printr-o soluție de iodură de potasiu. Confirmați răspunsul prin calcule.
- (3.4) Se trece clor în exces, timp îndelungat, printr-o soluție de bromură de potasiu.
Se dau următoarele date:

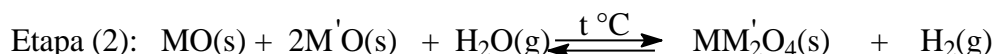


Precizați dacă la trecerea clorului în exces, timp îndelungat, printr-o soluție de bromură de potasiu, bromul format este oxidat de către clor la acid bromic. Confirmați răspunsul prin calcule.

Subiectul al IV-lea

30 de puncte

Obținerea hidrogenului în cantități industriale este una dintre problemele centrale ale industriei energetice. În 2011, Departamentul de Energie al SUA a recunoscut că cea mai promițătoare metodă este cea dezvoltată de grupul de cercetare coordonat de prof. Alan Weimer, de la Universitatea din Colorado, metodă care implică două etape, în care au loc reacțiile:



unde M și M' sunt Fe, Co, Ni în diferiți compuși, iar M și M' pot fi și unul și același metal.

În etapa (1), încălzirea se realizează folosind un sistem de oglinzi care concentrează radiația solară, temperatura din reactor putând ajunge la 1500 °C (1700 K este considerată o temperatură fezabilă din punct de vedere economic pentru această etapă).

Pentru obținerea hidrogenului se folosesc compușii (a) Co_3O_4 și (b) CoFe_2O_4 . Se consideră că variația de entalpie și variația de entropie ale fiecărui proces nu depind de temperatură și sunt egale cu valorile lor în condiții standard, la 298 K.

Folosind datele termodinamice din tabel, răspundeți cerințelor de mai jos.

	FeO(s)	CoO(s)	Co ₃ O ₄ (s)	CoFe ₂ O ₄ (s)	H ₂ O(g)	O ₂ (g)	H ₂ (g)
$\Delta_f H_{298}^\circ$ (kJ/mol)	-264,8	-238,9	-887,0	-1087,4	-241,8	0	0
S_{298}° (J/(mol·K))	60,7	52,7	102,9	134,7	188,7	205,0	130,5

- (4.1) Deduceți ecuațiile pentru variația entalpiei libere standard, $\Delta_r G_T^\circ$, a reacției din etapa (1) pentru compușii (a) Co₃O₄ și (b) CoFe₂O₄.
- (4.2) Pentru etapa (1) a procesului, determinați valorile temperaturilor la care variația entalpiei libere standard, $\Delta_r G_T^\circ$, va fi egală cu 0, pentru compușii (a) Co₃O₄ și (b) CoFe₂O₄. Comentați rezultatele obținute.
- (4.3) Determinați presiunea din reactor la care trebuie îndepărtat oxigenul în condițiile desfășurării etapei (1), la 1700 K. Explicați pentru care dintre compuși etapa (1) este mai avantajoasă din punct de vedere economic.
- (4.4) Determinați temperaturile la care constantele de echilibru din etapa (2) sunt egale cu 1 pentru compușii (a) Co₃O₄ și (b) CoFe₂O₄ (la această valoare a constantelor de echilibru conținutul de hidrogen în amestecul de reacție este suficient de mare pentru ca obținerea lui să fie justificată economic).
- (4.5) Precizați sensul în care se va deplasa echilibrul în etapa (2) la creșterea temperaturii, pentru compușii (a) Co₃O₄ și (b) CoFe₂O₄.
- (4.6) Este indicat să fie folosit Co₃O₄ pentru a obține hidrogen? Argumentați răspunsul.

Subiecte propuse de:

prof. Vasile Sorohan de la Colegiul Național "Costache Negruzzi" din Iași

prof. Constantin Guceanu de la Colegiul Național "Mihai Eminescu" din Botoșani

prof. Mihaela Vișan de la Colegiul Național "Petru Rareș" din Piatra-Neamț

prof. Doinița Păduraru de la Colegiul Național "Dragoș Vodă" din Sighetu Marmației

prof. Marioane Cristina de la Colegiul Național de Informatică "Carmen Sylva" din Petroșani