



Proba teoretică

Clasa a XII-a

**Notă: Timp de lucru 3 ore.
Se acodă 10 puncte din oficiu.**

Informații

1. Pentru definirea condițiilor standard se consideră că 1 bar = 1 atm
 $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 101325 \text{ Pa}$

2. $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

3. $0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$; $V_m(\text{c.n.}) = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

4. $\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \cdot \Delta_r S_T^\circ$, în care $\Delta_r G_T^\circ$ - entalpia liberă standard de reacție, la temperatura T;

$\Delta_r H_T^\circ$ - entalpia de reacție standard la temperatura T;

$\Delta_r S_T^\circ$ - variația de entropie standard care însoțește reacția chimică.

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

$$\Delta S^\circ = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$$

5. Ecuația Clausius-Clapeyron stabilește legătura între presiunea de vapori a unui lichid și temperatura de fierbere a acestuia, considerându-se entalpia de vaporizare standard constantă.

$$\ln P = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T_f} + C, \text{ unde } C \text{ este o constantă.}$$

6. Dezintegrarea radioactivă decurge după o cinetică de ordinul 1: $\ln \frac{N_0}{N} = \lambda \cdot t$, în care N_0 - numărul inițial de nuclizi, N - numărul de nuclizi la momentul t , iar λ - constanta de viteză.

7. pentru o reacție de ordinul 2, de forma $2A(g) \rightarrow \text{produsi}$, ecuația cinetică integrală este:

$$\frac{1}{P_A} - \frac{1}{P_A^\circ} = 2k_2 \cdot t, \text{ unde } P_A^\circ \text{ este presiunea inițială a reactantului A, iar } P_A \text{ este presiunea reactantului A la momentul } t.$$

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

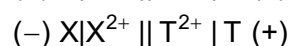
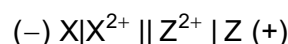
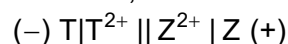
$$\varepsilon_{\text{ox}|\text{red}} = \varepsilon_{\text{ox}|\text{red}}^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}, \text{ unde } [\text{ox}] - \text{concentrația molară a formei oxidate, } [\text{red}] - \text{concentrația molară a formei reduse, } \varepsilon_{\text{ox}|\text{red}} - \text{potențialul de reducere, } \varepsilon_{\text{ox}|\text{red}}^\circ - \text{potențialul de reducere standard.}$$

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. Reprezentările a trei celule galvanice, pentru construcția cărora s-au folosit metalele T, X, Z și soluțiile ionilor lor, sunt redade mai jos:



Între potențialele standard de reducere ale ionilor X^{2+} , T^{2+} , Z^{2+} există relația:

- A.** $\varepsilon_{T^{2+}|T}^{\circ} > \varepsilon_{X^{2+}|X}^{\circ} > \varepsilon_{Z^{2+}|Z}^{\circ}$; **B.** $\varepsilon_{X^{2+}|X}^{\circ} > \varepsilon_{T^{2+}|T}^{\circ} > \varepsilon_{Z^{2+}|Z}^{\circ}$; **C.** $\varepsilon_{T^{2+}|T}^{\circ} > \varepsilon_{Z^{2+}|Z}^{\circ} > \varepsilon_{X^{2+}|X}^{\circ}$;
D. $\varepsilon_{Z^{2+}|Z}^{\circ} > \varepsilon_{X^{2+}|X}^{\circ} > \varepsilon_{T^{2+}|T}^{\circ}$; **E.** $\varepsilon_{Z^{2+}|Z}^{\circ} > \varepsilon_{T^{2+}|T}^{\circ} > \varepsilon_{X^{2+}|X}^{\circ}$.

2. Substanțele de mai jos sunt ordonate în ordinea crescătoare a numărului de oxidare al oxigenului în seria:

- A.** OF_2 , O_2F_2 , O_2 , H_2O_2 , H_2O ; **B.** H_2O , H_2O_2 , O_2 , O_2F_2 , OF_2 ; **C.** O_2 , O_2F_2 , H_2O_2 , OF_2 , H_2O ;
D. O_2 , H_2O_2 , O_2F_2 , H_2O , OF_2 ; **E.** O_2F_2 , O_2 , H_2O_2 , H_2O , OF_2 .

3. Persulfatul de amoniu, $(NH_4)_2S_2O_8$, este un agent oxidant puternic. La oxidarea ionului Mn^{2+} la ion MnO_4^- cu persulfat de amoniu, numărul de oxidare al sulfului se modifică la:

- A.** -2; **B.** 0; **C.** +2; **D.** +4; **E.** nu se modifică.

4. În trei calorimetre, care conțin câte 50 g de apă ($c_{H_2O} = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), la 25°C , se introduc trei plăcuțe metalice, de mase diferite, confecționate din aluminiu, cupru și argint, fiecare având temperatura de 100°C . La introducerea a:

- 1 g Al ($c_{Al} = 0,88 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) în primul calorimetru, temperatura finală a apei devine T_1 ;
- 8 g Cu ($c_{Cu} = 0,39 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) în al doilea calorimetru, temperatura finală a apei devine T_2 ;
- 9 g Ag ($c_{Ag} = 0,235 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) în al treilea calorimetru, temperatura finală a apei devine T_3 .

Dacă se neglijează capacitățile calorice ale calorimetrelor, între temperaturile finale ale apei din fiecare calorimetru, după adăugarea metalului, există relația:

- A.** $T_3 > T_2 > T_1$; **B.** $T_2 > T_3 > T_1$; **C.** $T_1 > T_2 > T_3$; **D.** $T_3 > T_1 > T_2$; **E.** $T_2 > T_1 > T_3$.

5. Valorile potențialelor de reducere standard pentru cuplurile $O_2 | H_2O$ și $H_2O_2 | H_2O$ sunt de 1,23 V și, respectiv, 1,78 V. Valoarea potențialului standard de reducere pentru cuplul $O_2 | H_2O_2$ este:

- A.** -0,68 V; **B.** -0,55 V; **C.** + 0,55 V; **D.** + 0,68 V; **E.** +1,36 V.

6. Cunoscând că entalpia de combustie standard a 1-hexenei este de $-4003 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ și entalpia de combustie standard a n-hexanului este de $-4163 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, iar entalpia de formare standard a apei lichide este $-285,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, entalpia de hidrogenare standard a 1-hexenei este:

- A.** $-125,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; **B.** $+160 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; **C.** $-16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; **D.** $+12,583 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; **E.** $-32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

7. Se dau acizii: (1) acid p-cloro-benzoic; (2) acid p-metil-benzoic; (3) acid p-nitro-benzoic; (4) acid benzoic; (5) acid p-fluoro-benzoic; (6) acid p-metoxi-benzoic. Ordinea crescătoare a acidității este redată corect în seria:

- A.** (6) < (2) < (4) < (1) < (5) < (3); **B.** (2) < (4) < (1) < (6) < (5) < (3); **C.** (6) < (2) < (4) < (5) < (1) < (3);
D. (2) < (6) < (4) < (1) < (5) < (3); **E.** (2) < (4) < (6) < (5) < (1) < (3).

8. Izotopul radioactiv ^{201}Tl are un timp de înjumătățire de 3,05 zile. Timpul necesar pentru ca 82% din cantitatea de ^{201}Tl dintr-o probă să se dezintegreze este:

- A.** 4,4 zile; **B.** 6,1 zile; **C.** 7,5 zile; **D.** 19 zile; **E.** 55 zile.

9. Alegeți afirmația corectă:

- A.** un acid în soluție diluată este un acid slab;
B. neutralizarea unui acid slab cu o bază tare este un proces endoterm;
C. produsul ionic al apei scade cu creșterea temperaturii, deoarece reacția de neutralizare este exotermă;
D. pH-ul unei soluții de bază slabă MOH este mai mic decât pH-ul unei soluții de bază slabă BOH, de aceeași concentrație molară, dacă $K_b(\text{MOH}) < K_b(\text{BOH})$;
E. la formarea unui mol de apă, căldura de neutralizare a unui acid tare cu o bază tare depinde de natura acidului tare, respectiv de natura bazei tari.

10. Se dă $\Delta_f H_C^{\circ}(\text{diamant}) = 1,985 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Este adevărată afirmația:

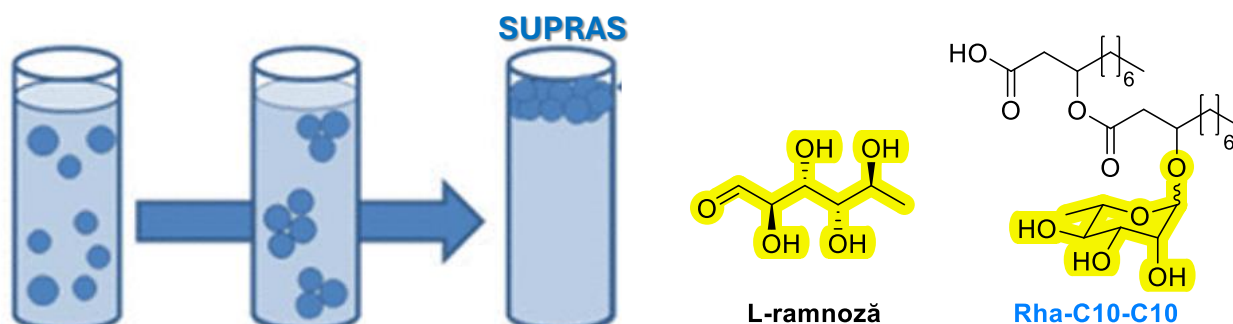
- A. căldura degajată la arderea unui gram de diamant este mai mare decât căldura degajată la arderea unui gram de grafit;
- B. transformarea diamantului în grafit este un proces endoterm;
- C. în condiții standard, diamantul este forma alotropică a carbonului mai stabilă decât grafitul;
- D. grafitul reprezintă forma alotropică standard a carbonului deoarece este opac și conductor termic și electric;
- E. căldura degajată la arderea unui gram de diamant este egală cu căldura degajată la arderea unui gram de grafit.

Subiectul al II-lea

15 puncte

Ramnolipide ca SUPRAS

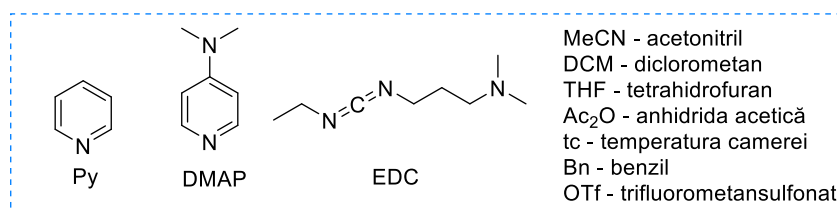
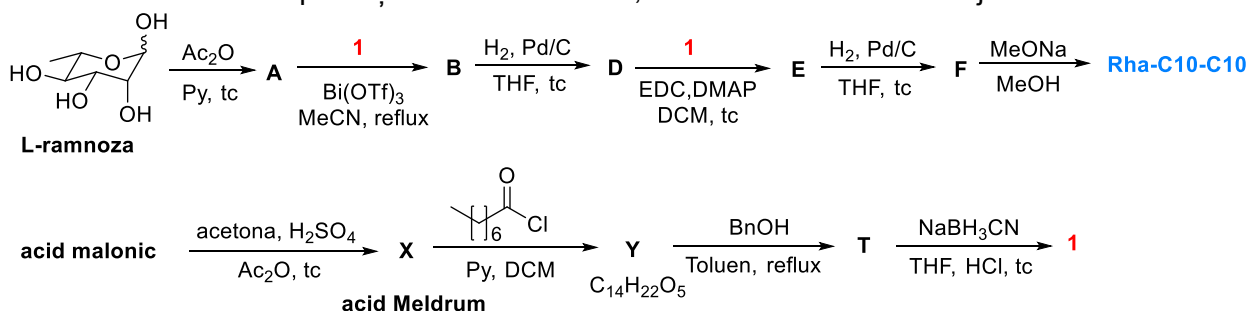
Solvenții supramoleculari (SUPRAS) sunt lipide nanostructurate formate prin autoasamblare în agregate și coacervare secvențială, în soluții coloidale de compuși amfifilici (agenți tensioactivi), care s-au dovedit foarte utili ca alternative ai solvenților clasici. Ramnolipidele (RL) sunt molecule care conțin resturi de L-ramnoză și acizi grași, izolate din bacterii precum *Pseudomonas* și care sunt exemple de molecule cu proprietăți SUPRAS. Un exemplu de astfel de moleculă este Rha-C10-C10 din figura de mai jos.



Cerințe:

1. Scrieți numărul de stereozomeri posibili ai L-ramnozei, indicați cu un asterisk centrele chirale și atribuiți configurația R/S pentru fiecare.
2. Scrieți formula de proiecție Haworth a α -Rha-C10-C10.

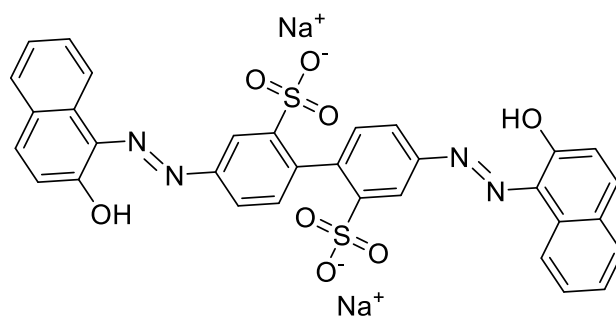
Sinteza Rha-C10-C10 pornește de la L-ramnoză, conform schemei de mai jos:



Cerințe:

3. Scrieți formulele de structură ale compușilor X, Y, T din schema de sinteză a compusului 1.
4. Pentru transformarea Y → T, indicați produșii secundari de reacție.
5. Scrieți formulele de structură ale compușilor A, B, D, E și F.

Rha-C10-C10 poate extrage eficient dintr-o soluție apoasă coloranți precum cel cu structura de mai jos:



Cerință:

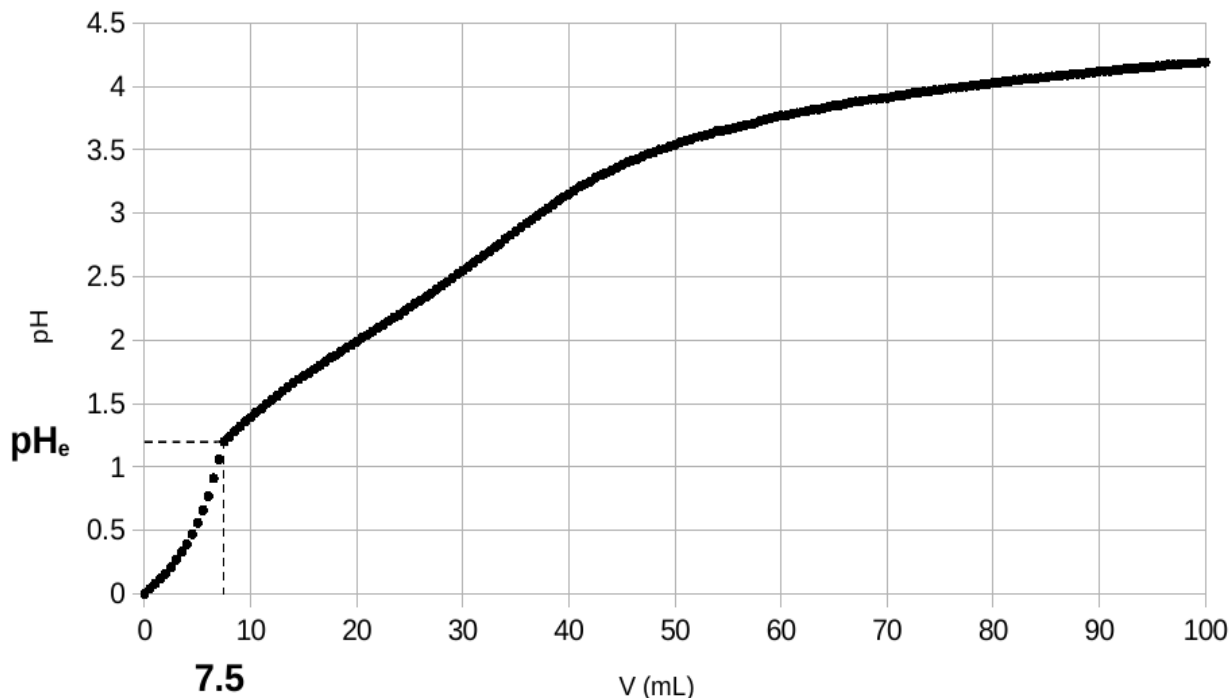
6. Notați tipul / tipurile de interacțiuni predominante care se stabilesc între moleculele de Rha-C10-C10, asigurând coeziunea ansamblului supramolecular, precum și cele care se stabilesc între ansamblurile supramoleculare și colorantul de mai sus.

(Yuji Oikawa, Kiyoshi Sugano, Osamu Yonemitsu, *J. Org. Chem.*, Vol. 43, No. 10, 1978 2087)

Subiectul al III-lea

25 de puncte

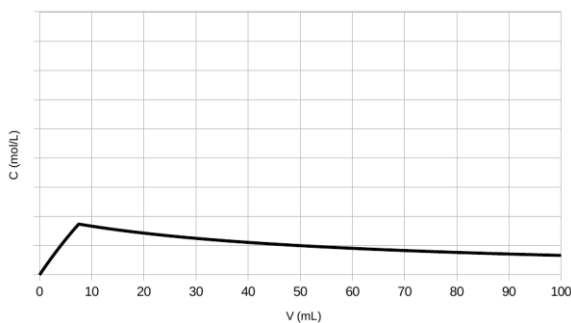
Acidul lactic este un compus organic care poate participa atât la reacții acido-bazice, cât și la reacții redox. 70 mL de probă care conține lactat de sodiu se diluează cu apă distilată până la un volum de 250 mL și se obține soluția **A**. Pentru a determina cantitatea de lactat de sodiu din probă, un elev a urmărit variația pH-ului pe parcursul adăugării soluției **A** peste 50 mL din soluția **B**, conținând $K_2Cr_2O_7$ 0,1 M și H_2SO_4 1 M. Din neatenție, elevul nu și-a dat seama că a trecut cu mult de punctul de echivalență. Reprezentând grafic pH-ul soluției în funcție de volumul de soluție **A** adăugat, a obținut curba de titrare reprezentată mai jos.



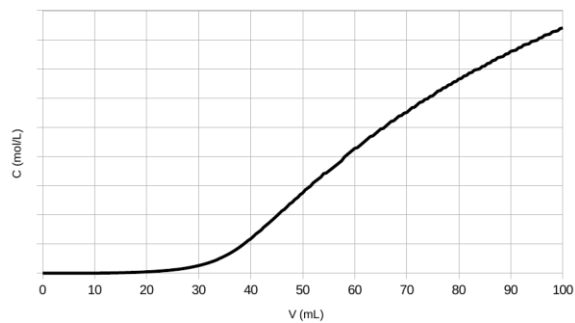
1. Scrieți ecuațiile semireacțiilor de reducere și de oxidare, precum și ecuația reacției globale, corespunzătoare sistemului redox care stă la baza determinării realizate de către elev.
2. Justificați, pe baza valorilor potențialelor standard de reducere, sensul de desfășurare a reacției.
3. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice care au loc înainte și, respectiv, după punctul de echivalență.
4. Determinați valoarea concentrației lactatului de sodiu din probă.

5. Asociați graficele de mai jos, care indică variația concentrației molare în funcție de volumul de titrant **A** adăugat, cu următoarele specii chimice: acid lactic, ion lactat, ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ și ion Cr^{3+} .

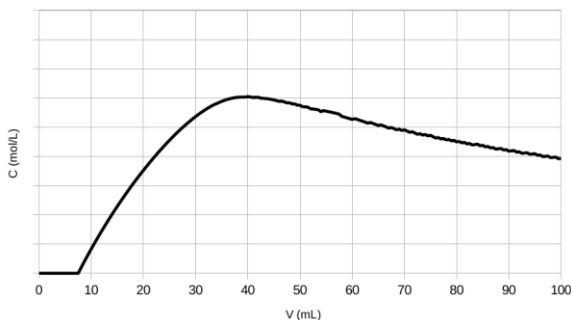
a)



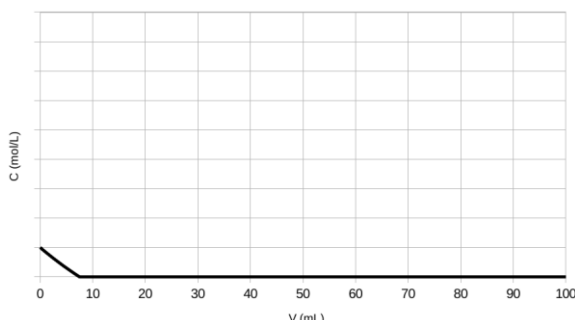
b)



c)



d)



6. Calculați valoarea pH-ului la punctul de echivalență.

7. Calculați ce valori ar fi putut măsura elevul pentru potențialul soluției titrate, la volumele de 5 mL (pH = 0,56) și, respectiv, 10 mL (pH = 1,39) de titrant **A** adăugat.

Se cunosc:

Denumire acid	Formulă	Constanta de aciditate
ionul sulfat acid	HSO_4^-	$1,2 \cdot 10^{-2}$
acid lactic	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{COOH}$	$1,38 \cdot 10^{-4}$
acid piruvic	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{COOH}$	$3,16 \cdot 10^{-3}$

$$\varepsilon_{\text{acid piruvic} | \text{acid lactic}}^{\circ} = -0,19 \text{ V}$$

$$\varepsilon_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} | \text{Cr}^{3+}}^{\circ} = +1,36 \text{ V}$$

Subiectul al IV-lea

30 de puncte

Subiectul IV. A (15 puncte)

Prima etapă a procesului de piroliză a toluenului constă în ruperea legăturii C-H de la atomul de carbon benzilic ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{H}$). Energia de activare a acestui proces, $378,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, reprezintă de fapt energia legăturii C-H.

Se dau următoarele date termochimice, la 298 K:

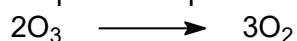
$\Delta_f H_{\text{CO}_2(\text{g})}^{\circ} = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^{\circ} = -285,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_{\text{C}_{14}\text{H}_{14}(\text{s})}^{\circ} = +45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta_c H_{\text{C}_7\text{H}_8(\ell)}^{\circ} = -3910,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{at}} H_{\text{H}_2(\text{g})}^{\circ} = +436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{sub}} H_{\text{C}_{14}\text{H}_{14}(\text{s})}^{\circ} = +91,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta_{\text{vap}} H_{\text{C}_7\text{H}_8(\ell)}^{\circ} = +38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		$\Delta_{\text{vap}} S_{\text{C}_7\text{H}_8(\ell)}^{\circ} = +99 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

unde: $\Delta_f H^\circ$ reprezintă entalpia de formare standard, $\Delta_c H^\circ$ reprezintă entalpia de combustie standard, $\Delta_{\text{vap}} H^\circ$ reprezintă entalpia de vaporizare standard, $\Delta_{\text{at}} H_{\text{H}_2(\text{g})}^\circ$ reprezintă entalpia de atomizare standard, în acest caz entalpia de disociere în atomi a moleculei de hidrogen, $\Delta_{\text{sub}} H_{\text{C}_{14}\text{H}_{14}(\text{s})}^\circ$ reprezintă entalpia de sublimare standard a dibenzilului, $\Delta_{\text{vap}} S^\circ$ reprezintă entropia de vaporizare standard, iar $\text{C}_{14}\text{H}_{14}(\text{s})$ este 1,2-difeniletan (dibenzil).

1. Scrieți ecuația termochimică a reacției de ardere a toluenului.
2. Calculați entalpia de formare standard a toluenului.
3. Determinați entalpia de formare standard, la 298 K, a radicalului benzil, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot(\text{g})$.
4. Calculați entalpia liberă de vaporizare standard ($\Delta_{\text{vap}} G_{\text{C}_7\text{H}_8(\ell)}^\circ$), la 298 K, a toluenului și justificați de ce toluenul este lichid, în condiții standard.
5. Calculați energia legăturii centrale C – C din 1,2-difeniletan ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$).
6. Calculați temperatura normală de fierbere a toluenului, exprimată în °C.
7. Calculați temperatura de fierbere a toluenului, exprimată în °C, corespunzătoare unei presiuni manometrice de 1,1 bar.

Subiectul IV. B (15 puncte)

Ozonul se formează în stratosferă din oxigen, sub acțiunea radiațiilor ultraviolete. De asemenea, ozonul format se descompune, ecuația globală simplificată a procesului fiind:

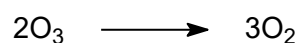
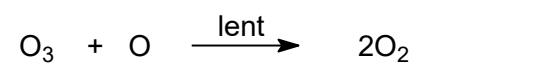
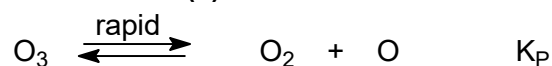


S-a determinat experimental că legea vitezei pentru reacția de descompunere a ozonului este:

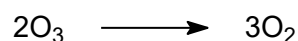
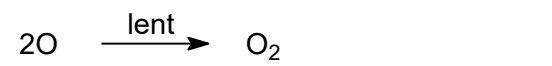
$$v = k \cdot \frac{P_{\text{O}_3}^2}{P_{\text{O}_2}}$$

Pentru această reacție au fost propuse două mecanisme, fiecare constând în două reacții elementare.

Mecanismul (1)



Mecanismul (2)



Pentru studiul în laborator al reacției de descompunere a ozonului, într-un cilindru închis, nedeformabil, cu volumul de 200 mL, conținând oxigen pur la o presiune de 0,2 atm, la temperatura de 21 °C, s-au injectat 0,1 mL ozon, măsurați tot la 0,2 atm și 21 °C. Prin spectroscopie în infraroșu, s-a observat că, într-un minut, cantitatea de ozon din cilindru a scăzut cu 97,8%.

Același experiment a fost efectuat la temperatura de -50 °C și s-a constatat o scădere de doar 0,02% a cantității de ozon din cilindru, într-un minut.

Se cer:

1. Stabiliți dacă cele două mecanisme propuse sunt în concordanță cu legea vitezei determinată experimental, știind că etapa determinantă de viteză este etapa lentă.
2. Calculați constanta de viteză a reacției, la 21 °C.
3. Calculați constanta de viteză a reacției, la -50 °C.
4. Determinați energia de activare a reacției de descompunere a ozonului.

Subiecte propuse de:

Prof. Dr. Ionuț-Valentin LEDEȚI, Universitatea de Medicină și Farmacie *Victor Babeș* din Timișoara

Conf. Dr. Habil. Mihaela MATAȚHE, Universitatea din București

Prof. Vasile SOROHAN, Colegiul Național *Costache Negruzzi*, Iași

Ștefan DIMITRIU, Universitatea din București

Prof. Iuliana SHAJAANI, Colegiul Național *Matei Basarab*, București

Prof. Daniela IFTODE, Colegiul Național *Costache Negruzzi*, Iași

Prof. Carmen-Mihaela VIȘAN, Colegiul Național *Petru Rareș*, Piatra-Neamț

Prof. Dr. Izabella IRSAI, Liceul Teoretic *Bolyai FARKAS*, Târgu-Mureș

Comisia Centrală a Olimpiadei

Naționale de Chimie

Vă urează

Succes!

Tabelul periodic al elementelor

1																18	
1 H 1	2											13	14	15	16	17	2 He 4
3 Li 7	4 Be 9											5 B 11	6 C 12	7 N 14	8 O 16	9 F 19	10 Ne 20
11 Na 23	12 Mg 24	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 27	14 Si 28	15 P 31	16 S 32	17 Cl 35,5	18 Ar 40
19 K 39	20 Ca 40	21 Sc 45	22 Ti 48	23 V 51	24 Cr 52	25 Mn 55	26 Fe 56	27 Co 59	28 Ni 58,5	29 Cu 64	30 Zn 65	31 Ga 70	32 Ge 72,5	33 As 75	34 Se 79	35 Br 80	36 Kr 84
37 Rb 85	38 Sr 88	39 Y 88	40 Zr 91	41 Nb 93	42 Mo 96	43 Tc [97]	44 Ru 101	45 Rh 103	46 Pd 106	47 Ag 108	48 Cd 112	49 In 115	50 Sn 118	51 Sb 122	52 Te 128	53 I 127	54 Xe 131
55 Cs 133	56 Ba 137	57 La 139	72 Hf 178,5	73 Ta 181	74 W 184	75 Re 186	76 Os 190	77 Ir 192	78 Pt 195	79 Au 197	80 Hg 201	81 Tl 204	82 Pb 207	83 Bi 209	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)	104 Rf (267)	105 Db (268)	106 Sg (269)	107 Bh (270)	108 Hs (269)	109 Mt (278)	110 Ds (281)	111 Rg (282)	112 Cn (285)	113 Nh (286)	114 Fl (289)	115 Mc (290)	116 Lv (293)	117 Ts (294)	118 Og (294)
		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)		