

Etapa județeană/seктоarelor municipiului București a olimpiadelor naționale școlare - 2019

**Probă scrisă
Chimie
Clasa a XII-a**

- Toate subiectele sunt obligatorii.
- Timpul de lucru efectiv este de 3 ore.

SUBIECTUL I

(20 de puncte)

200 g de soluție de acid sulfuric, de concentrație procentuală masică 4,9%, se neutralizează complet cu masa necesară de soluție de hidroxid de potasiu, de concentrație procentuală masică 2,8%. Căldura degajată la neutralizare este preluată integral de soluția de sare neutră rezultată, temperatura finală a acesteia fiind de 24,57° C.

100 g de soluție de acid clorhidric, de concentrație procentuală masică 3,65%, este neutralizată complet de o soluție de hidroxid de sodiu, de concentrație procentuală masică 4%. Căldura degajată la neutralizare este preluată integral de soluția de sare formată.

Știind că, inițial, toate soluțiile au avut temperatura de 20° C, iar căldura specifică a soluțiilor rezultate după neutralizare este $4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, se cer:

- a) căldura degajată la neutralizarea soluției de acid sulfuric;
- b) ecuația reacției de neutralizare a unui acid tare cu o bază tare, în soluție apoasă diluată;
- c) temperatura finală a soluției obținute prin neutralizarea soluției de acid clorhidric.

SUBIECTUL al II-lea

(25 de puncte)

A. (5 puncte)

Alcoolul etilic ingerat se absoarbe relativ repede în intestin și se distribuie uniform în lichidele din organism. Metabolizarea alcoolului etilic este o reacție enzimatică de ordin 0, descrisă de ecuația cinetică: $C = C_0 - k_0 t$, unde C_0 este concentrația alcoolului imediat după ingerare (alcoolemia) (în g alcool / kg corp),

C – concentrația alcoolului (alcoolemia) la momentul t , $k_0 = 0,15 \frac{\text{g alcool}}{\text{kg corp} \cdot \text{h}} = \frac{0,15\text{‰}}{\text{h}}$ – constanta de viteză. Pentru calcularea alcoolemiei maxime în funcție de cantitatea de alcool ingerată se folosește formula:

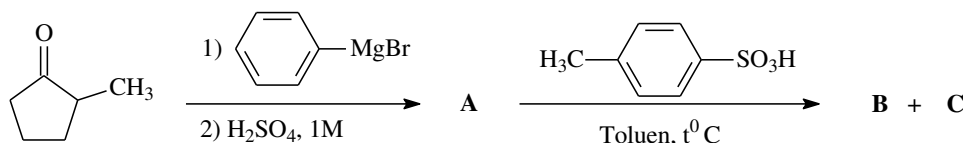
$C_0 = \frac{A}{p \cdot r}$, unde A - masa de alcool ingerată, în grame, p - masa corporală, în kg și r – masa medie (în kg)

de lichide circulante din 1 kg corp. La bărbați, $r = 0,68 \frac{\text{kg lichide}}{\text{kg corp}}$.

- a) Calculați valoarea maximă a alcoolemiei după ingerarea, în scurt timp, a unui litru de bere, de tărie 5° (procente de volum), de către un bărbat cu masa de 90 kg. Densitatea alcoolului este 0,78 g/mL.
- b) Determinați la câte ore după ingerarea unui volum de 1 L de bere, alcoolul dispare complet din sânge.
- c) Un șofer este implicat într-un accident de mașină și este suspectat că a consumat alcool. I se recoltează probe biologice după o oră și jumătate de la momentul accidentului și se găsește o alcoolemie de 0,5 ‰. Determinați care a fost alcoolemia în momentul producerii accidentului.
- d) O alcoolemie de 4 ‰ produce comă alcoolică și apoi moartea, dacă alcoolul e ingerat rapid. Calculați volumul de băutură alcoolică, de tărie 45° (procente de volum), care, prin ingerare rapidă, poate produce comă unui bărbat cu masa de 70 kg.

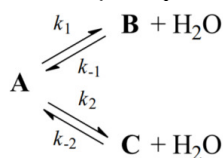
B. (12 puncte)

A. Hidrocarbura izomere **B** și **C**, cu formula moleculară $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$, s-au obținut conform reacțiilor din schema dată:

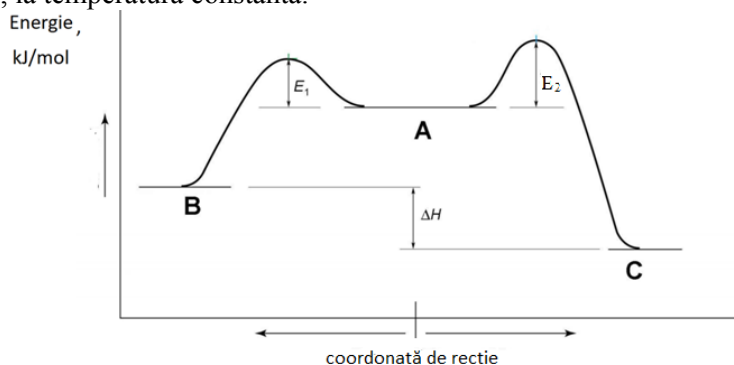


- a) Scrieți formulele de structură ale substanțelor notate cu literele **A**, **B** și **C**, știind că în reacție cu NBS (N-bromosuccinimidă) hidrocarbura **B** formează un amestec de doi compuși monobromurați, izomeri de constituție, iar hidrocarbura **C** formează un amestec de trei compuși monobromurați, izomeri de constituție.
- b) Denumiți, conform IUPAC, compușii **A**, **B** și **C**.

Deshidratarea catalitică reversibilă a substanței A poate fi descrisă astfel:



- c) Stabiliți relația dintre constanta de echilibru K_{C_1} a reacției $\text{A} \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}_2\text{O}$ și constantele de viteză k_1 și k_{-1} .
- d) Scrieți expresia vitezei de formare a substanței B, respectiv a substanței C, ținând cont de faptul că procesele sunt reversibile.
- e) Folosind informațiile din diagrama energetică de mai jos, precizați, justificând răspunsul:
- care dintre reacțiile chimice care au loc este mai rapidă;
 - care dintre hidrocarburile B și C are stabilitate termodinamică mai mare;
 - sensul în care se deplasează echilibrul chimic al reacției $\text{A} \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}_2\text{O}$ dacă în sistemul aflat la echilibru se adaugă hidrocarbură C, la temperatură constantă.



C. (8 puncte)

Stabiliți coeficienții, prin metoda redox, pentru ecuațiile chimice de mai jos. Scrieți procesele de oxidare și de reducere, precizând agentul oxidant și agentul reducător.

- a) $\text{CrI}_3 + \text{KOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KIO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- b) $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NO}_2 + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{NaOH}$

SUBIECTUL al III-lea

(25 de puncte)

S-a studiat cinetica reacției $\text{A(g)} + 2\text{B(g)} \rightarrow \text{C(g)} + \text{D(g)}$, în fază gazoasă, efectuându-se mai multe experimente. Pentru diferite concentrații inițiale s-au măsurat vitezele inițiale de reacție. Rezultatele experimentelor sunt trecute în tabelul de mai jos.

Experiment	Temperatura t ($^{\circ}\text{C}$)	$[\text{A}]_0 \cdot 10^2$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$[\text{B}]_0 \cdot 10^2$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Viteza inițială de reacție $v_0 \cdot 10^9$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
E1	127 $^{\circ}\text{C}$	6	3	54
E2	127 $^{\circ}\text{C}$	6	6	216
E3	127 $^{\circ}\text{C}$	3	6	108

- a) Determinați ordinul total de reacție și scrieți legea vitezei pentru reacția dată.
- b) Calculați valoarea constantei de viteză la 127 $^{\circ}\text{C}$, precizând unitatea de măsură a acesteia.

Dintr-un alt set de experimente s-au obținut următoarele date:

Nr. experiment	Temperatura t ($^{\circ}\text{C}$)	$[\text{A}]_0 \cdot 10^2$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$[\text{B}]_0 \cdot 10^2$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Timpul de înjumătățire $t_{1/2}$ (s)
E4	137 $^{\circ}\text{C}$	10	400	24,75
E5	137 $^{\circ}\text{C}$	20	400	t_1
E6	137 $^{\circ}\text{C}$	400	10	714,28
E7	137 $^{\circ}\text{C}$	400	20	t_2

- c) Calculați valorile timpului de înjumătățire pentru experimentele E5 și E7.
- d) Calculați energia de activare și factorul preexponențial pentru reacția dată.
- e) Calculați valoarea constantei de viteză la 147 $^{\circ}\text{C}$.
- f) Calculați timpul de înjumătățire al reactantului B, la 127 $^{\circ}\text{C}$, dacă reactanții A și B sunt în raport stoechiometric și concentrațiile inițiale ale reactanților sunt $[\text{B}] = 2 \cdot [\text{A}] = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Indicații:

1) Timpul de înjumătățire ($t_{1/2}$) reprezintă timpul în care concentrația inițială a unui reactant scade la jumătate.

2) Pentru o reacție de ordinul 1, de forma $A \rightarrow \text{produși}$, ecuația cinetică integrală este: $\ln \frac{C_0}{C} = k_1 t$

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

4) Pentru o reacție de ordinul 3, de forma $A + 2B \rightarrow \text{produși}$, ecuația cinetică integrală pentru reactantul A, în cazul în care reactanții sunt în raport stoechiometric este: $\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{0A}^2} = 8k_3 t$

unde: C_0 – concentrația molară inițială a reactantului, C – concentrația molară a reactantului la momentul t , k – constanta de viteză.

SUBIECTUL al IV-lea

(30 de puncte)

Glukoza este combustibilul care asigură energia necesară bunei funcționări a organismelor vii. Arderea glucozei poate fi utilizată și într-o pilă de combustie.

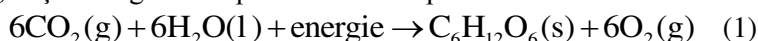
a) La arderea a 1 g de glucoză, în condiții standard, se degajă 15,58 kJ.

Scrieți ecuația reacției de ardere a glucozei și calculați entalpia standard de formare a glucozei,

$\Delta_f H_{C_6H_{12}O_6(s)}^0$. Se dau următoarele date termochimice:

$\Delta_f H_{CO_2(g)}^0 = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_{H_2O(l)}^0 = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

b) Simplificat, obținerea glucozei prin fotosinteză poate fi redată astfel:



Pentru a se produce 1 mol de glucoză, conform ecuației (1), o plantă verde absoarbe o energie de 48 E, lungimea de undă a fotonilor fiind de 650 nm.

Informații:

1) 1 E (Einstein) reprezintă energia a 1 mol de fotoni cu lungimea de undă, λ , cunoscută.

2) Eficiența fotosintetică reprezintă fracțiunea de energie luminoasă transformată în energie chimică în timpul fotosintezei.

3) Energia pentru 1 foton este dată de relația: $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$, unde: h – constanta lui Planck, ν – frecvența

fotonilor, c – viteza luminii în vid, iar λ este lungimea de undă a fotonilor.

Calculați eficiența fotosintetică, exprimată în procente, pentru producerea a 1 mol de glucoză prin fotosinteză.

c) În medie, pe Pământ, radiația solară produce anual $7 \cdot 10^{14}$ kg de glucoză. Se presupune că masa totală a aerului din jurul Pământului este de $5 \cdot 10^{15}$ kg, iar 80% (procente de masă) din acesta se găsește în troposferă.

Calculați scăderea anuală a nivelului de dioxid de carbon în troposferă, exprimată în ppm, datorită fotosintezei. (1ppm = 1 g de CO_2 din 10^6 g de aer în troposferă).

d) Persoanele diabetice trebuie să-și monitorizeze periodic nivelul glucozei din sânge, folosind un aparat numit glucometru. Determinarea glicemiei cu acest dispozitiv se face folosind benzi de testare cu doi electrozi de lucru din carbon și un electrod de referință. Suprafața primului electrod de lucru este acoperită cu enzima glucozoxidază care catalizează reacția glucozei cu O_2 dizolvat din sânge, rezultând D-glucono-1,5-lactonă ($C_6H_{10}O_6$) și apă oxigenată. Apa oxigenată rezultată este oxidată la nivelul celui de-al doilea electrod de lucru, generând un curent electric a cărui intensitate este direct proporțională cu cantitatea de glucoză din probă.

Scrieți ecuația reacției chimice (folosind formule moleculare) care are loc la nivelul primului electrod de lucru;

e) Un halterofil ridică o greutate de 160 kg la o înălțime de 2,4 m. Se presupune că toată energia necesară pentru această sarcină este obținută din glucoză. Volumul total de sânge din corpul halterofilului este de 5 L. Un eșantion de sânge, cu volumul de 0,1 mL, este testat cu glucometrul atât înainte cât și după ridicarea greutății. Se știe că, în glucometru, 5 mmoli de glucoză generează un curent electric de 2,5 mA.

Calculați cu cât se modifică, în glucometru, intensitatea curentului produs de un eșantion de sânge, după ridicarea greutății.

f) Într-o pilă de combustie, o substanță de lucru denumită combustibil, este oxidată electrochimic de către O_2 . A fost concepută o pilă de combustie pe bază de glucoză, în condiții adecvate de pH. O celulă de combustie pe bază de glucoză, proiectată pentru a genera 3000 W, a fost utilizată pentru încălzirea unei camere paralelipedice cu dimensiunile de 5 m x 5 m x 3 m. Se consideră camera perfect izolată de mediul înconjurător, cantitatea de aer din cameră constantă, iar temperatura inițială din cameră $10^\circ C$ și presiunea de 1 atm. Se presupune că aerul din cameră se comportă ca un gaz ideal, iar capacitatea sa calorică molară este de $2,5 \cdot R$.

Informație: $1W$ (watt) = $1 J/s$

Calculați timpul necesar funcționării pilei de combustie pentru a mări temperatura din cameră cu $20^\circ C$.

Mase atomice: H – 1; C – 12; O – 16; S – 32; K – 39; Na – 23; Cl – 35,5

Constante fizice:

R – constanta molară a gazelor ideale, $R = 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$

h – constanta lui Planck, $h = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot s$

c – viteza luminii în vid, $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot s^{-1}$

N_A – numărul lui Avogadro, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

g – accelerația gravitațională, $g = 9,8 \text{ m} \cdot s^{-2}$

Subiecte elaborate și prelucrate de:

prof. Anița Luncan, Colegiul Național "Emanuil Gojdu", Oradea

prof. Vasile Sorohan, Colegiul Național "Costache Negruzzi", Iași