

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

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

Informații:

1) Az $A \rightarrow$ Termékek típusú 1. rendű reakció esetén a teljes kinetikai egyenlet a következő:
 $\ln \frac{C_0}{C} = k_1 \cdot t$, ahol C_0 - a reagens kezdeti moláris koncentrációja, C - a reagens moláris koncentrációja t időpontban, k_1 - sebességállandó.

2) Az $2A \rightarrow$ Termékek típusú 2. rendű reakció esetén a teljes kinetikai egyenlet a következő:
 $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = 2k_2 \cdot t$, ahol C_0 - a reagens kezdeti moláris koncentrációja, C - a reagens moláris koncentrációja t időpontban, k_2 - sebességállandó.

3) A standard reakcióentalpia a kötési energiák függvényében:

$$\Delta_r H^\circ = \sum n' \cdot \Delta H'_{\text{felbontott kötések}} - \sum n \cdot \Delta H_{\text{kialakult kötések}}$$

n' - a felbontott kötések móljainak száma, n - a kialakult kötések móljainak száma.

4) Az egyensúlyi állandó hőmérséklettől való függését a $\ln K = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$ egyenlet adja meg, ahol C egy állandó, $\Delta_r H^\circ$ - a reakcióentalpia.

5) $\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \cdot \Delta_r S_T^\circ$, ahol $\Delta_r G_T^\circ$ - a reakció standard szabadentalpiája T hőmérsékleten, $\Delta_r H_T^\circ$ - a standard reakcióentalpia T hőmérsékleten, $\Delta_r S_T^\circ$ - a kémiai reakciót kísérő entrópiaváltozás.

$$\Delta_r S_T^\circ = \sum n_{\text{termékek}} \cdot S_{\text{termékek}}^\circ - \sum n_{\text{reagensek}} \cdot S_{\text{reagensek}}^\circ$$

6) $\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K$, ahol K - egyensúlyi állandó.

7) Egy reverzibilis reakció esetén a direkt reakció és a fordított reakció sebessége egyenlő az egyensúlyi állapotban.

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

Atomtömegek: H - 1, O - 16, S - 32.

I. Tétel

25 pont

I.A.

Vizes oldatban az **A** anyag transzpozíciós reakción megy keresztül, és a **B** anyag keletkezik:



A reakció kinetikai vizsgálata során 293 K hőmérsékleten, különböző időpontokban az **A** anyag alábbi koncentrációit határozták meg:

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

(A.1) Határozza meg a kísérleti adatok alapján az **A** anyag transzpozíciós reakciójának rendjét!

(A.2) Számítsa ki a sebességállandó értékét 293 K-en!

(A.3) Határozza meg a reakció aktiválási energiáját, tudva azt, hogy 298 K-en, 92 perccel a reakció megkezdése után, az **A** reagens 75%-ban alakult át!

(A.4) Számítsa ki a felezési idő értékét 298 K-en!

10 pont

I. B.

A kénnek több allotróp módosulata van, a gyűrűben különböző számú atommal. Szilárd állapotban az a legstabilabb allotróp módosulat, amelynek gyűrűjében 8 kénatom van, S_8 . Gázfázisban mindegyik ciklust észlelték, három atomtól egészen 12 kénatomig a gyűrűben.

(B.1) A különböző méretű gyűrűk egyensúlyban vannak gázfázisban. A $S_7(g)$ és $S_8(g)$ ciklusok közötti egyensúly egyenlete:



A S–S kötés energiája, ΔH_{S-S} , $260,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ az $S_7(g)$ -ben és $263,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ az $S_8(g)$ -ban.

Számítsa ki a direkt folyamat entalpiaváltozását!

(B.2) A kén szerves oldószerben való feloldásakor mindkét ciklusos alakot, S_7 és S_8 , kimutatták az oldatban. Egyensúlyban, 25°C -on a két ciklusos alak a következő tömegszázalékban található: 1,056% az S_7 ciklusra és 98,944% az S_8 ciklusra nézve.

Számítsa ki az S_7 és az S_8 mólokban kifejezett mennyiségét egyensúlyi állapotban 25°C -on, amikor 1,00 g ként oldanak fel és 1,00 dm³ oldatot keletkezik!

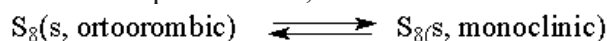
(B.3) Határozza meg a K_c egyensúlyi állandó értékét az oldatban kialakult egyensúly esetén:



(B.4) Szilárd fázisban az S_8 két allotróp módosulatban kristályosodik: ortorombos és monoklin. E két allotróp módosulat standard égési entalpiáinak értékei 298 K-on:

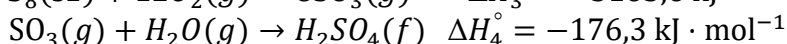
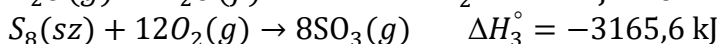
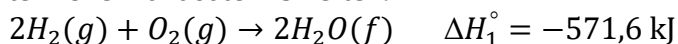
$$\Delta_c H_{S_8(\text{ortorombos})}^\circ = -296,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ és } \Delta_c H_{S_8(\text{monoklin})}^\circ = -297,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Határozza meg a folyamatot kísérő entalpiaváltozást, 298 K-en:



és adja meg, hogy 298 K-en melyik a stabilabb alak!

(B.5) Az ortorombos kén részt vesz a kénsav szintézisében. Standard körülmények között a következő termokémiai adatok ismertek:



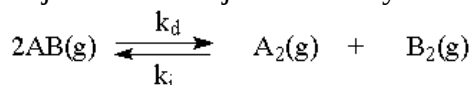
Határozza meg a kénsav standard képződési entalpiáját!

15 pont

II. Tétel

20 pont

Az AB anyag bomlási reakciójának kinetikáját tanulmányozták gázfázisban:



Egy 2 L térfogatú, nem deformálódó edényben 1 mol AB anyagot vezettek be. Különböző hőmérsékleteken a következő kísérleti eredményeket kapták a számítások elvégzése után:

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_{d_2}	$3 \cdot 10^{-4}$

Feltételezik, hogy a két reakció hőhatása független a hőmérséklettől a $25\text{--}600^\circ\text{C}$ tartományban.

(2.1) Határozza meg az egyensúlyi állandók értékeit a két hőmérsékleten és a k_{d_2} sebességi állandó értékét 718 K-en, tudva azt, hogy a direkt reakció termikus hatása $\Delta_{r,d} H^\circ = -13,346 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$!

(2.2) Számítsa ki a két reakció aktiválási energiáinak értékeit, és ellenőrizze, hogy a direkt reakció hőhatásának megadott értéke helyes-e!

(2.3) Adja meg a direkt reakció reakciórendjét és a fordított reakció reakciórendjét!

(2.4) Feltételezve, hogy a fordított reakció elhanyagolható, számítsa ki, hogy az AB anyag hány százaléka bomlik el 718 K-en, 10 perccel a reakció megkezdése után!

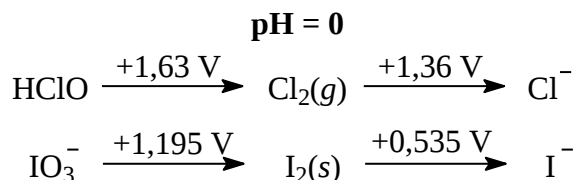
(2.5) Határozza meg a kémiai fajok koncentrációját egyensúlyi állapotban, 718 K-en!

III. Tétel

25 pont

Kálium-jodid oldaton feleslegben lévő klórt vezetnek át hosszú ideig.

Adottak a következők:



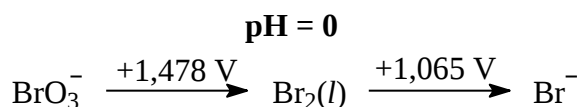
(3.1) Adja meg, hogy savas közegben melyik vegyület erősebb oxidálószer, a klór vagy a hipoklórossav! Indokolja választát!

(3.2) Magyarázza meg, hogy miért megy végbe egy vizes klóroltatban általában a hipoklórossavval történő oxidáció!

(3.3) Írja le azoknak a folyamatoknak az egyenleteit, amelyek akkor mennek végbe, ha klórfelesleget vezetnek át hosszú ideig kálium-jodid oldaton! Számításokkal erősítse meg választát!

(3.4) Feleslegben lévő klórt vezetnek át kálium-bromid oldaton hosszú ideig.

Adottak a következő adatok:

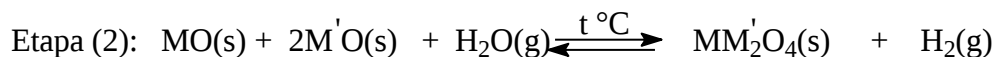


Adja meg azt, hogy ha klórfelesleget vezetnek át kálium-bromid oldaton hosszú ideig, akkor a képződött brómot a klór brómsavvá oxidálja-e! Számításokkal erősítse meg választát!

IV. Tétel

30 pont

A hidrogén ipari mennyiségben történő előállítása az energiaipar egyik fő problémája. 2011-ben az AEÁ Energiaügyi Minisztériuma elismerte, hogy a legígéretesebb módszer az, amelyet a Colorado Egyetemen a prof. Alan Weimer által koordinált kutatócsoport dolgozott ki; két szakaszból álló módszer, amelyben végbemennek a következő reakciók:



ahol M és M' a Fe, Co, Ni különböző vegyületekben, az M és az M' egy és ugyanaz a fém is lehet.

Az (1) szakaszban a fűtés a napsugárzást koncentráló tükörrendszerrel történik, a reaktor hőmérséklete elérheti az 1500 °C-ot (ebben a szakaszban az 1700 K gazdaságilag elfogadható hőmérsékletnek tekinthető).

A hidrogén előállításához az (a) Co_3O_4 és (b) CoFe_2O_4 vegyületeket használják. Feltételezik, hogy az egyes folyamatok entalpiaváltozásai és entrópiaváltozásai függetlenek a hőmérséklettől, és megegyeznek a standard körülmények között, 298 K-en mért értékükkel.

Válaszoljon az alábbi kérésekre a táblázatban található termodinamikai adatok felhasználásával:

	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)** Vezesse le a $\Delta_f G_T^\circ$ standard szabad entalpiaváltozásának egyenleteit az (1) szakasz reakciójában az **(a)** Co_3O_4 és **(b)** CoFe_2O_4 vegyületek esetén!
- (4.2)** Határozza meg azokat a hőmérsékleti értékeket az eljárás (1) szakasza során, amelyeknél a standard szabadentalpia változás, $\Delta_f G_T^\circ$, 0 lesz az **(a)** Co_3O_4 és **(b)** CoFe_2O_4 vegyületek esetén. Írja le véleményét a kapott eredményekről!
- (4.3)** Határozza meg azt a nyomást a reaktorban, amelyen az oxigént el kell távolítani az (1) szakasz lezajlásának körülményei között, 1700 K hőmérsékleten. Magyarázza meg, hogy melyik vegyület esetén előnyösebb az (1) szakasz gazdasági szempontból!
- (4.4)** Határozza meg azokat a hőmérsékleteket, amelyeken az egyensúlyi állandók egyenlők 1-gyel az **(a)** Co_3O_4 és **(b)** CoFe_2O_4 vegyületek esetén a (2) szakaszban (ennél az egyensúlyi állandónál a reakcióelegy hidrogéntartalma elég magas ahhoz, hogy előállítása gazdaságilag indokolt legyen)!
- (4.5)** Adja meg, hogy milyen irányba fog elmozdulni a (2) szakasz egyensúlya a hőmérséklet emelkedésével az **(a)** Co_3O_4 és **(b)** CoFe_2O_4 vegyületek esetén!
- (4.6)** Célszerű Co_3O_4 -t használni a hidrogén előállításához? Indokolja választát!

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