

OLIMPIADA DE CHIMIE
etapa județeană/municipiului București
20 martie 2022
Clasa a XII-a

BAREM DE EVALUARE ȘI DE NOTARE

SE PUNCTEAZĂ CORESPUNZĂTOR ORICE FORMULARE/MODALITATE DE REZOLVARE CORECTĂ A CERINTELOR.

Subiectul I

25 de puncte

a) $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$	1p
$\Delta_r H_1^\circ = 1 \cdot \Delta_f H_{CO_2(g)}^\circ = -393,5 \text{ kJ} \Rightarrow Q = 393,5 \text{ kJ}$	1p
$n = 1 \text{ mol } CO_2 \Rightarrow m = 44 \text{ g} = 44 \cdot 10^3 \text{ mg } CO_2$ $44 \cdot 10^3 \text{ mg } CO_2 \dots\dots\dots \text{se degajă} \dots\dots\dots 393,5 \text{ kJ}$ $x \text{ mg } CO_2 \dots\dots\dots 1 \text{ kJ} \quad x = 111,8 \frac{\text{mg } CO_2}{\text{kJ}}$	2p
$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$	1p
$\Delta_r H_2^\circ = 1 \cdot \Delta_f H_{CO_2(g)}^\circ + 2 \cdot \Delta_f H_{H_2O(g)}^\circ - 1 \cdot \Delta_f H_{CH_4(g)}^\circ = -802,3 \text{ kJ} \Rightarrow Q_2 = 802,3 \text{ kJ}$	1p
$n = 1 \text{ mol } CO_2 \Rightarrow m = 44 \text{ g} = 44 \cdot 10^3 \text{ mg } CO_2$ $44 \cdot 10^3 \text{ mg } CO_2 \dots\dots\dots \text{se degajă} \dots\dots\dots 802,3 \text{ kJ}$ $y \text{ mg } CO_2 \dots\dots\dots 1 \text{ kJ} \quad y = 54,8 \frac{\text{mg } CO_2}{\text{kJ}}$	2p
Justificare: masa de CO_2 emisă este mult mai mică la centrala cu gaz metan, care va fi preferată.	1p
b) Centralele termice cu condensare recuperează căldură prin condensarea vaporilor de apă. Astfel, pentru 1 mol de CO_2 se recuperează căldura provenită prin condensarea a 2 mol H_2O .	1p
$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g) \quad \Delta_r H_2^\circ = -802,3 \text{ kJ} \Rightarrow Q_2 = 802,3 \text{ kJ}$ $H_2O(g) \rightarrow H_2O(l) \quad \Delta_{\text{cond}} H^\circ = -44 \text{ kJ/mol}$	1p
$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) \quad \Delta_r H_3^\circ$ $\Delta_r H_3^\circ = \Delta_r H_2^\circ + 2 \cdot \Delta_{\text{cond}} H^\circ = -890,3 \text{ kJ} \Rightarrow Q_3 = 890,3 \text{ kJ}$	3p
Creșterea eficienței: $\frac{Q_3 - Q_2}{Q_2} \cdot 100 = 10,96\% \approx 11\%$	2p
c) Pentru un duș $m_{\text{apă}} = 60000 \text{ g} \Rightarrow Q = m \cdot c \cdot \Delta T = 7534,8 \cdot 10^3 \text{ J}$	2p
Pierderile de căldură: $p = 30 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{s}} = 108 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{h}}$ Din unitatea de măsură pentru pierderile de căldură rezultă: $p = \frac{Q}{\Delta T \cdot t}$ Pentru a se menține temperatura camerei la 22°C , $\Delta T = 12 \text{ K}$	1p

Ministerul Educației
Centrul Național de Politici și Evaluare în Educație

$t = \frac{Q}{p \cdot \Delta T} = \frac{7534,8 \cdot 10^3}{108 \cdot 10^3 \cdot 12} \approx 5,8 \text{ h}$	2p
d) $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{N}_2\text{H}_4 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3 + 14\text{H}^+ + 14\text{e}^-$	2X1p
$\text{N}_2\text{H}_4 + 7\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HNO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$	2p

Subiectul al II-lea

25 de puncte

A. a) $q_i = \frac{1000}{22,4} \cdot \Delta_c H^\circ \Rightarrow \Delta_c H^\circ = -2043,8 \text{ kJ/mol}$	1p
$\text{C}_n\text{H}_{2n+2(g)} + \frac{3n+1}{2} \text{O}_2(g) \rightarrow n\text{CO}_2(g) + (n+1)\text{H}_2\text{O}(g)$	1p
$\Delta_r H^\circ = n \cdot \Delta_f H^\circ_{\text{CO}_2(g)} + (n+1) \cdot \Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}(g)} - 1 \cdot \Delta_f H^\circ_{\text{C}_n\text{H}_{2n+2(g)}}$ $n \cdot (-393,5) + (n+1) \cdot (-241,8) - 1 \cdot (-103,9) = -2043,8 \Rightarrow n = 3$ Alcanul este C_3H_8 .	2p
b) Fie $n = 1 \text{ mol C}_3\text{H}_8$ din care: a mol C_3H_8 se ard pentru a obține căldura necesară; (1-a) mol C_3H_8 se dehidrogenează; $\Delta_c H^\circ_{\text{C}_3\text{H}_8(g)} = -2043,8 \text{ kJ/mol}$ Căldura degajată la ardere este: $Q_1 = -n \cdot \Delta_c H^\circ = a \cdot 2043,8 \text{ kJ}$ $\Delta_r H^\circ = +123,9 \text{ kJ/mol}$ Căldura necesară dehidrogenării este: $Q_2 = -n \cdot \Delta_r H^\circ = -(1-a) \cdot 123,9 \text{ kJ}$ $Q_1 = Q_2 \Rightarrow a \cdot 2043,8 = (1-a) \cdot 123,9 \Rightarrow a = 0,0571 \text{ mol}$	3p
$\% \text{C}_3\text{H}_8(\text{ars}) = \frac{a}{1} \cdot 100 = 5,71\%$	1p
c) $\Delta_r H^\circ = 1 \cdot \Delta_f H^\circ_{\text{C}_3\text{H}_6(g)} - 1 \cdot \Delta_f H^\circ_{\text{C}_3\text{H}_8(g)} > 0 \Rightarrow \Delta_f H^\circ_{\text{C}_3\text{H}_6(g)} > \Delta_f H^\circ_{\text{C}_3\text{H}_8(g)}$ Ordinea crescătoare a stabilității este $\text{C}_3\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8$	2p
B. a) Pentru a fi posibilă determinarea entalpiei de hidratare este necesar ca în ambele soluții să fie același raport molar $\text{CuSO}_4 : \text{H}_2\text{O}$. În soluția obținută prin dizolvarea a 3,2 g CuSO_4 în 289,8 g de H_2O sunt: 0,02 mol CuSO_4 și 16,1 mol $\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CuSO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 0,02 : 16,1 = 1 : 805$ (raport molar)	1p
În soluția obținută prin dizolvarea a 2,5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ în x g de H_2O sunt: 0,01 mol CuSO_4 și $\left(0,05 + \frac{x}{10}\right)$ mol H_2O	2p

Ministerul Educației
Centrul Național de Politici și Evaluare în Educație

$\frac{n_{\text{CuSO}_4}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,01}{0,05 + \frac{x}{10}} = \frac{1}{805} \Rightarrow x = 144 \text{ g H}_2\text{O}$	1p
<p>b) La dizolvarea unui mol de CuSO_4 se degajă:</p> $\Delta H_1 = -\frac{318}{0,02} = -15900 \text{ cal/mol} = -15,9 \text{ kcal/mol}$	1p
<p>La dizolvarea unui mol de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se absorbe:</p> $\Delta H_2 = +\frac{28}{0,01} = +2800 \text{ cal/mol} = +2,8 \text{ kcal/mol}$	1p
$\text{CuSO}_4(\text{s}) \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}(\ell)} \text{CuSO}_4(\text{aq}) \quad \Delta H_1 = -15,9 \text{ kcal/mol}$ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}(\ell)} \text{CuSO}_4(\text{aq}) \quad \Delta H_2 = +2,8 \text{ Kcal/mol}$ $\text{CuSO}_4(\text{s}) + 5\text{H}_2\text{O}(\ell) \longrightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \quad \Delta H$ <p>Aplicând legea lui Hess, entalpia de hidratare ΔH este: $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -15,9 - 2,8 = -18,7 \text{ kcal/mol}$</p>	2p
<p>C.</p> $m_s = \rho \cdot V = 1,6 \cdot 437,5 = 700 \text{ g soluție de H}_2\text{SO}_4 \Rightarrow m_d = \frac{70 \cdot 700}{100} = 490 \text{ g H}_2\text{SO}_4$	1p
$m_{\text{H}_2\text{O}} = 700 - 490 = 210 \text{ g} \Rightarrow n_{\text{H}_2\text{O}} = 11,66 \text{ mol}$ <p>5 mol H_2SO_4 11,66 mol H_2O 1 mol H_2SO_4 n mol H_2O n = 2,33 mol H_2O</p>	1p
$Q = \frac{78,4 \cdot n}{1,8 + n} = \frac{78,4 \cdot 2,33}{1,8 + 2,33} = 44,2 \text{ kJ/mol}$	2p
$\text{SO}_3(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_3(\ell) \quad \Delta H_1^\circ = -33 \text{ kJ/mol}$ $\text{SO}_3(\ell) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(\ell) \quad \Delta_r H_2^\circ = -97 \text{ kJ/mol}$ $\text{H}_2\text{SO}_4(\ell) \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}(\ell)} \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \quad \Delta H_3^\circ = -Q = -44,2 \text{ kJ/mol}$	1p
<p>Căldura degajată la prepararea soluției de acid este:</p> $\Delta H^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta_r H_2^\circ + \Delta H_3^\circ = -174,2 \text{ kJ/mol}$ $n_d = 5 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$ $Q' = -n \cdot \Delta H^\circ = -5 \cdot (-174,2) = 871 \text{ kJ}$	2p

Subiectul al III-lea

20 de puncte

<p>a) Mecanism (1) $v = k_1 \cdot [\text{B}]^2 \cdot [\text{A}_2]$</p>	2p
Deoarece prima etapă este rapidă, există un preechilibru:	1p

$K_C = \frac{[B]^2}{[B_2]} \Rightarrow [B]^2 = K_C \cdot [B_2]$	
$v = k_1 \cdot K_C \cdot [B_2] \cdot [A_2] \Rightarrow v = k \cdot [A_2] \cdot [B_2]$ unde $k = k_1 \cdot K_C$	1p
Mecanismul (1) este în concordanță cu legea vitezei stabilită experimental.	1p
Mecanism (2) $v = k_2 \cdot [(B_2)_d] \cdot [A_2]$	1p
Deoarece prima etapă este rapidă, există un preechilibru: $K'_C = \frac{[(B_2)_d]}{[B_2]} \Rightarrow [(B_2)_d] = K'_C \cdot [B_2]$	1p
$v = k_2 \cdot K'_C \cdot [B_2] \cdot [A_2] \Rightarrow v = k \cdot [A_2] \cdot [B_2]$ unde $k = k_2 \cdot K'_C$	1p
Mecanismul (2) este în concordanță cu legea vitezei stabilită experimental.	1p
b)	
1) $k_{T_1} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}$; $k_{T_2} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}$ $\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}$	1p
$E_a = 168996 \text{ J/mol} \approx 169 \text{ kJ/mol}$	1p
2) Energia de activare, E_a , este mai mare decât energia de disociere a moleculei B_2 în atomi. Drept urmare, etapa a doua este lentă și determinantă de viteză în ambele mecanisme.	2p
c) $v = k_3 \cdot [BAr] \cdot [B]$	2p
$K''_C = \frac{[BAr]}{[B] \cdot [Ar]} \Rightarrow [BAr] = K''_C \cdot [B] \cdot [Ar]$	1p
$v = k_3 \cdot K''_C \cdot [B]^2 \cdot [Ar] \Rightarrow v = k \cdot [B]^2 \cdot [Ar]$, unde $k = k_3 \cdot K''_C$	1p
$k_3 = A \cdot e^{-\frac{E_{a_3}}{RT}}$ $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0 = -RT \cdot \ln K''_C \Rightarrow K''_C = e^{\frac{\Delta_r S^0}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta_r H^0}{RT}}$	1p
$k = k_3 \cdot K''_C \Rightarrow k = A \cdot e^{-\frac{E_{a_3}}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta_r S^0}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta_r H^0}{RT}}$ $k = A \cdot e^{\frac{\Delta_r S^0}{R}} \cdot e^{-\frac{E_{a_3} + \Delta_r H^0}{RT}} \Rightarrow k = A' \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$ unde $A' = A \cdot e^{\frac{\Delta_r S^0}{R}}$ și $E_a = E_{a_3} + \Delta_r H^0$ reprezintă energia de activare pentru reacția globală de recombinare a atomilor de B în argon.	1p
Un motiv posibil pentru care energia de activare, E_a , este negativă ar putea fi următorul: energia de activare E_{a_3} este pozitivă, dar mai mică decât $ \Delta_r H^0 $, entalpia de reacție, $\Delta_r H^0$, fiind negativă.	1p

Ministerul Educației
Centrul Național de Politici și Evaluare în Educație

A. $3\varepsilon_{\text{Fe}^{3+} \text{Fe}}^{\circ} = \varepsilon_{\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 2\varepsilon_{\text{Fe}^{2+} \text{Fe}}^{\circ} \Rightarrow \varepsilon_{\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 3\varepsilon_{\text{Fe}^{3+} \text{Fe}}^{\circ} - 2\varepsilon_{\text{Fe}^{2+} \text{Fe}}^{\circ} = 0,772 \text{ V}$	3p
(+) $\text{Fe}^{3+} + e^{-} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ $\varepsilon_{(+)} = \varepsilon_{\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0,772 \text{ V}$ (-) $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2e^{-}$ $\varepsilon_{(-)} = \varepsilon_{\text{Sn}^{4+} \text{Sn}^{2+}}^{\circ} = 0,154 \text{ V}$	2X1p
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$ $E^{\circ} = \varepsilon_{(+)} - \varepsilon_{(-)} = 0,618 \text{ V}$	2p
$\Delta_r G^{\circ} = -nFE^{\circ} = -2 \cdot 96485 \cdot 0,618 = -119255 \text{ J/mol} = -119,25 \text{ kJ/mol}$	1p
$\Delta_r G^{\circ} = -RT \ln K \Rightarrow K = e^{-\frac{\Delta_r G^{\circ}}{RT}} = 7,83 \cdot 10^{20}$	1p
B. La punctul de echivalență: $E = \varepsilon_{(+)} - \varepsilon_{(-)} = \varepsilon_{\text{Sn}^{4+} \text{Sn}^{2+}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} - \varepsilon_{\text{ECS}}^{\circ}$ $2E = 2\varepsilon_{\text{Sn}^{4+} \text{Sn}^{2+}}^{\circ} + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} - 2\varepsilon_{\text{ECS}}^{\circ} \quad (1)$	2p
sau $E = \varepsilon_{\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} - \varepsilon_{\text{ECS}}^{\circ} \quad (2)$	1p
unde: $[\text{Fe}^{3+}] = 2 \cdot [\text{Sn}^{2+}]$ și $[\text{Fe}^{2+}] = 2 \cdot [\text{Sn}^{4+}]$	1p
Din (1) + (2) $\Rightarrow 3E = 2\varepsilon_{\text{Sn}^{4+} \text{Sn}^{2+}}^{\circ} + \varepsilon_{\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Sn}^{4+}] \cdot [\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Sn}^{2+}] \cdot [\text{Fe}^{2+}]} - 3\varepsilon_{\text{ECS}}^{\circ}$	1p
$E = \frac{2\varepsilon_{\text{Sn}^{4+} \text{Sn}^{2+}}^{\circ} + \varepsilon_{\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+}}^{\circ}}{3} - \varepsilon_{\text{ECS}}^{\circ} = 0,118 \text{ V}$	1p
După punctul de echivalență: (-) $2\text{Hg}(l) + 2\text{Cl}^{-}(\text{aq}) \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) + 2e^{-}$ $\varepsilon_{(-)} = \varepsilon_{\text{ECS}}^{\circ}$ (+) $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + e^{-} \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ $\varepsilon_{(+)} = \varepsilon_{\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	2X1p
$2\text{Hg}(l) + 2\text{Cl}^{-}(\text{aq}) + 2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) + 2\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	1p
$E = \varepsilon_{(+)} - \varepsilon_{(-)} = \varepsilon_{\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} - \varepsilon_{\text{ECS}}^{\circ}$	1p
$n_{\text{Fe}^{3+}} = C_M \cdot V_s = 0,2 \cdot 15 \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ $n_{\text{Fe}^{3+}(\text{reactionat})} = 2 \cdot n_{\text{Sn}^{2+}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = n_{\text{Fe}^{2+}(\text{format})}$ $n_{\text{Fe}^{3+}(\text{exces})} = 3 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3} = 10^{-3} \text{ mol}$ $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{n_{\text{Fe}^{3+}(\text{exces})}}{n_{\text{Fe}^{2+}(\text{format})}} = \frac{10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3}} = 0,5$	1p
$E = 0,772 + 0,059 \cdot \lg 0,5 - 0,242 = 0,512 \text{ V}$	1p

Ministerul Educației
Centrul Național de Politici și Evaluare în Educație

(-) Pt Hg(l) Hg ₂ Cl ₂ (s) Cl ⁻ (aq) Fe ³⁺ (aq), Fe ²⁺ (aq) Pt (+)	1p
C. (+) Cu ²⁺ (aq) + I ⁻ (aq) + e ⁻ → CuI(s) ε ₍₊₎ (-) 2I ⁻ (aq) → I ₂ (aq) + 2e ⁻ ε ₍₋₎	2X1p
2Cu ²⁺ (aq) + 4I ⁻ (aq) → 2CuI(s) + I ₂ (aq)	2p
$K_{s_{\text{CuI(s)}}} = [\text{Cu}^+] \cdot [\text{I}^-] \Rightarrow [\text{Cu}^+] = \frac{K_{s_{\text{CuI(s)}}}}{[\text{I}^-]}$ $\varepsilon_{(+)} = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+} \text{Cu}^+}^{\circ} + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+} \text{Cu}^+}^{\circ} + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{\frac{K_{s_{\text{CuI(s)}}}}{[\text{I}^-]}}$ $\varepsilon_{(+)} = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+} \text{Cu}^+}^{\circ} - 0,059 \cdot \lg K_{s_{\text{CuI(s)}}} + 0,059 \cdot \lg([\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{I}^-])$	2p
$\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}+\text{I} \text{CuI}}^{\circ} = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+} \text{Cu}^+}^{\circ} - 0,059 \cdot \lg K_{s_{\text{CuI(s)}}} = 0,153 - 0,059 \cdot \lg(1,1 \cdot 10^{-12}) = 0,858 \text{ V}$	1p
$E^{\circ} = \varepsilon_{(+)}^{\circ} - \varepsilon_{(-)}^{\circ} = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}+\text{I} \text{CuI}}^{\circ} - \varepsilon_{\text{I}_2 \text{I}^-}^{\circ} = 0,858 - 0,535 = 0,323 \text{ V}$	1p

Barem elaborat de:

Iuliana Shajaani, *Colegiul Național "Sf. Sava", București*

Valeria Teoteoi, *Colegiul Național "Tudor Vladimirescu", Tg. Jiu*

Alexandru Sava, *Liceul Tehnologic "Ferdinand I", Curtea de Argeș*

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