

OLIMPIADA DE CHIMIE
etapa județeană/municipiului București
4 februarie 2023
Clasa a XII-a

BAREM DE EVALUARE ȘI DE NOTARE

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

Subiectul I

20 de puncte

A. (5 puncte)

$B_2H_6(g) + 3O_2(g) \longrightarrow B_2O_3(s) + 3H_2O(g)$	$\Delta_r H_1^\circ = -1941 \text{ kJ} \cdot (-1)$	
$4B(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2B_2O_3(g)$	$\Delta_r H_2^\circ = -4736 \text{ kJ} \cdot \frac{1}{2}$	
$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g)$	$\Delta_r H_3^\circ = -483,6 \text{ kJ} \cdot \frac{3}{2}$	2p
$2B(s) + 3H_2(g) \rightarrow B_2H_6(g)$	$\Delta_r H^\circ$	2p
$\Delta_r H^\circ = -\Delta_r H_1^\circ + \frac{1}{2} \cdot \Delta_r H_2^\circ + \frac{3}{2} \cdot \Delta_r H_3^\circ = -1152,4 \text{ kJ}$		
$\Delta_r H^\circ = 1 \cdot \Delta_f H_{B_2H_6(g)}^\circ \Rightarrow \Delta_f H_{B_2H_6(g)}^\circ = -1152,4 \text{ kJ/mol}$		1p

B. (15 puncte)

$C_5H_{10}O_5(s) + 5O_2(g) \rightarrow 5CO_2(g) + 5H_2O(l)$	$\Delta_c U_{C_5H_{10}O_5(s)}^\circ$	2p
$n_{C_5H_{10}O_5} = 4,846 \cdot 10^{-3} \text{ mol}; n_{C_7H_6O_2} = 6,762 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ La volum constant, căldura cedată la combustie este egală cu variația energiei interne. Căldura eliberată la combustia acidului benzoic este preluată de sistemul calorimetric, a cărui capacitate calorică este C.		
$Q_{\text{cedat}} = n_{C_7H_6O_2} \cdot \Delta_c U_{C_7H_6O_2(s)}^\circ$ $\Delta_c U_{C_7H_6O_2(s)}^\circ = -3251 \text{ kJ/mol} = -3251 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$ $ Q_{\text{cedat}} = Q_{\text{primit}} \Rightarrow n_{C_7H_6O_2} \cdot \Delta_c U_{C_7H_6O_2(s)}^\circ = C \cdot \Delta T_2 \Rightarrow C = \frac{n_{C_7H_6O_2} \cdot \Delta_c U_{C_7H_6O_2(s)}^\circ }{\Delta T_2}$ $C = \frac{6,762 \cdot 10^{-3} \cdot 3251 \cdot 10^3}{1,94} = 11331,5 \frac{\text{J}}{\text{K}}$		
Căldura eliberată la combustia D-ribozei este preluată de sistemul calorimetric, a cărui capacitate calorică este $C = 11331,5 \text{ J/K}$. $Q_{\text{cedat}} = n_{C_5H_{10}O_5} \cdot \Delta_c U_{C_5H_{10}O_5(s)}^\circ$ $ Q_{\text{cedat}} = Q_{\text{primit}} \Rightarrow n_{C_5H_{10}O_5} \cdot \Delta_c U_{C_5H_{10}O_5(s)}^\circ = C \cdot \Delta T_1 \Rightarrow \Delta_c U_{C_5H_{10}O_5(s)}^\circ = -\frac{C \cdot \Delta T_1}{n_{C_5H_{10}O_5}}$ $\Delta_c U_{C_5H_{10}O_5(s)}^\circ = -\frac{11331,5 \cdot 0,91}{4,846 \cdot 10^{-3}} = -2127871,4 \text{ J/mol}$ $\Delta_c U_{C_5H_{10}O_5(s)}^\circ = -2127,8 \text{ kJ/mol}$		
		3p

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5(\text{s}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 5\text{CO}_2(\text{g}) + 5\text{H}_2\text{O}(\ell)$ $\Delta n_{\text{gaze}} = n_{\text{CO}_2} - n_{\text{O}_2} = 5 - 5 = 0$ <p>Conform principiului I al termodinamicii, $\Delta U = Q + L$.</p> <p>La presiune constantă, $Q_p = \Delta_c H^\circ$ și $L = -p \cdot \Delta V = -\Delta n_{\text{gaze}} \cdot R \cdot T = 0$</p> $\Rightarrow \Delta_c H^\circ_{\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5(\text{s})} = \Delta_c U^\circ_{\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5(\text{s})} = -2127,8 \text{ kJ/mol}$	3p
$\Delta_c H^\circ_{\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5(\text{s})} = 5 \cdot \Delta_f H^\circ_{\text{CO}_2(\text{g})} + 5 \cdot \Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\ell)} - 1 \cdot \Delta_f H^\circ_{\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5(\text{s})}$ $\Delta_f H^\circ_{\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5(\text{s})} = 5 \cdot \Delta_f H^\circ_{\text{CO}_2(\text{g})} + 5 \cdot \Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\ell)} - \Delta_c H^\circ_{\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5(\text{s})}$ $\Delta_f H^\circ_{\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5(\text{s})} = -1267,2 \text{ kJ/mol}$	2p
$\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ $n_{\text{H}_2\text{O}_{\text{formată}}} = n_{\text{HCl}}$ $ Q_{\text{cedat}} = Q_{\text{primit}} \Rightarrow n_{\text{HCl}} \cdot \Delta_n H^\circ = C \cdot \Delta T_1 \Rightarrow C_{\text{M}_{\text{HCl}}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot \Delta_n H^\circ = C \cdot \Delta T_1$ $V_{\text{HCl}} = \frac{C \cdot \Delta T_1}{C_{\text{M}_{\text{HCl}}} \cdot \Delta_n H^\circ } = \frac{11331,5 \cdot 0,91}{0,1 \cdot 57,3} = 1,8 \text{ L soluție de HCl } 0,1 \text{ M}$	2p

Subiectul al II-lea

30 de puncte

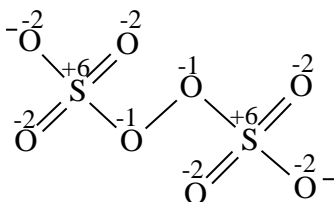
$\Delta H_1 - \text{căldura necesară topirii gheții}$ $\Delta H_1 = +m_{\text{H}_2\text{O}(\text{s})} \cdot \lambda_{\text{t}_{\text{H}_2\text{O}(\text{s})}} = +2 \cdot 10^{-3} \cdot 335 = +0,67 \text{ kJ}$ $\Delta H_2 - \text{căldura necesară încălzirii și vaporizării apei}$ $\Delta H_2 = +m_{\text{H}_2\text{O}(\ell)} \cdot (c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta T + \lambda_{\text{v}_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}}) \Rightarrow \Delta H_2 = +0,1 (4,18 \cdot 100 + 2260) = +267,8 \text{ kJ}$ $\Delta H - \text{căldura necesară transformării în vapori a amestecului } A_1$ $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = +268,47 \text{ kJ}$	4p
$3\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 8\text{Al}(\text{s}) \rightarrow 4\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 9\text{Fe}(\text{s}) \quad \Delta_r H_1^\circ$ $\Delta_r H_1^\circ = 4 \cdot \Delta_f H^\circ_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})} - 3 \cdot \Delta_f H^\circ_{\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})} = -3350 \text{ kJ}$ <p>Raport molar stoichiometric (RS): $\text{RS} = \text{Fe}_3\text{O}_4 : \text{Al} = 3 : 8 = 0,375 : 1$</p> <p>Raport molar real (RR): $\text{RR} = \text{Fe}_3\text{O}_4 : \text{Al} = 1 : 2 = 0,5 : 1$</p> <p>$\text{RR} > \text{RS} \Rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ este în exces.</p> $n_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = x \text{ mol} \Rightarrow n_{\text{Al}} = 2x \text{ mol}$ <p>În conformitate cu ecuația reacției de reducere cu aluminiu a oxidului feroferic, rezultă:</p> $\frac{3 \text{ mol Fe}_3\text{O}_4}{a \text{ mol}} = \frac{8 \text{ mol Al}}{2x \text{ mol}} = \frac{9 \text{ mol Fe}}{b \text{ mol}} = \frac{4 \text{ mol Al}_2\text{O}_3}{c \text{ mol}}$ $a = 0,75x \text{ mol Fe}_3\text{O}_4 \text{ reacționat} \Rightarrow n_{\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ exces}} = x - 0,75x = 0,25x \text{ mol}$ $b = 2,25x \text{ mol Fe format}$ $c = x \text{ mol Al}_2\text{O}_3 \text{ format}$	5p

Ministerul Educației
Centrul Național de Politici și Evaluare în Educație

<p>Fe_3O_4 este în exces. Rezultă că are loc și reacția de reducere a excesului de oxid ferroferic cu fierul obținut din reacția de reducere cu aluminiu a oxidului ferroferic.</p> $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{Fe}(\text{s}) \rightarrow 4\text{FeO}(\text{s}) \quad \Delta_r H_2^\circ$ $\Delta_r H_2^\circ = 4 \cdot \Delta_f H_{\text{FeO}(\text{s})}^\circ - 1 \cdot \Delta_f H_{\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})}^\circ = +30 \text{ kJ}$ <p>Raport molar stoichiometric (RS): $\text{RS} = \text{Fe}_3\text{O}_4 : \text{Fe} = 1 : 1$</p> <p>Raport molar real (RR): $\text{RR} = \text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{exces})} : \text{Fe} = (0,25x) : (2,25x) = 0, (1) : 1$</p> <p>$\text{RR} < \text{RS} \Rightarrow \text{Fe}$ este în exces</p> <p>În conformitate cu ecuația reacției de reducere cu fier a oxidului ferroferic, rezultă:</p> $\frac{1 \text{ mol Fe}_3\text{O}_4}{0,25x \text{ mol}} = \frac{1 \text{ mol Fe}}{d \text{ mol}} = \frac{4 \text{ mol FeO}}{e \text{ mol}}$ $d = 0,25x \text{ mol Fe reacționat} \Rightarrow n_{\text{Fe}_{\text{exces}}} = 2,25x - 0,25x = 2x \text{ mol}$ $e = 4 \cdot 0,25x = x \text{ mol FeO format}$	5p
$\frac{n_{\text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{reduc cu Al})}}{n_{\text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{reduc cu Fe})}} = \frac{0,75x}{0,25x} = \frac{3}{1}$ <p>și ținând seama de ecuațiile reacțiilor de reducere rezultă:</p> $\Delta_r H_{\text{global}}^\circ = \frac{\Delta_r H_1^\circ + \Delta_r H_2^\circ}{4} = -830 \frac{\text{kJ}}{\text{mol Fe}_3\text{O}_4}$ <p>Căldura degajată din reacțiile care au loc este:</p> $n_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = x \text{ mol} \Rightarrow \Delta_r H_{\text{total}}^\circ = -830x \text{ kJ}$ $ Q_{\text{cedat}} = Q_{\text{primit}} \Rightarrow 830x = 268,47 \Rightarrow x = 0,3234$	4p
$n_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = x \text{ mol} = 0,3234 \text{ mol} \Rightarrow m_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0,3234 \cdot 232 = 75 \text{ g}$ $n_{\text{Al}} = 2x \text{ mol} = 0,6468 \text{ mol} \Rightarrow m_{\text{Al}} = 0,6468 \cdot 27 = 17,5 \text{ g}$ $m_{\text{am}} = 75 + 17,5 = 92,5 \text{ g amestec } A_2$	4p
<p>După reacțiile care au loc în amestecul A_2 rezultă un amestec final care conține:</p> $n_{\text{Fe}} = 2x \text{ mol}$ $n_{\text{FeO}} = x \text{ mol}$ $n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = x \text{ mol}$ $\text{Fe} : \text{FeO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2x : x : x = 2 : 1 : 1 \text{ (raport molar final)}$	4p
<p>Efectul termic la solidificarea și răcirea plumbului:</p> $\Delta H = \Delta H_{\text{solidificare}} + \Delta H_{\text{răcire}}$ $\Delta H = -m_{\text{Pb}}(\lambda_{\text{spb}} + c_{\text{Pb}} \cdot \Delta T) = -53,593 \cdot m_{\text{Pb}} \text{ kJ}$ <p>Efectul termic la topirea gheții și încălzirea apei lichide:</p> $\Delta H' = m_{\text{H}_2\text{O}(\text{s})} \cdot \lambda_{\text{tH}_2\text{O}(\text{s})} + m_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta T = +38,29 \text{ kJ}$ $ Q_{\text{cedat}} = Q_{\text{primit}} \Rightarrow 53,593 \cdot m_{\text{Pb}} = 38,29 \Rightarrow m_{\text{Pb}} = 0,71445 \text{ kg} = 714,45 \text{ g Pb}$	4p

Subiectul al III-lea

25 de puncte

	10X0,4p
---	----------------

Ministerul Educației
Centrul Național de Politici și Evaluare în Educație

$v_0 = k \cdot [S_2O_8^{2-}]^{n_1} \cdot [I^-]^{n_2}$ $\frac{v_{01}}{v_{02}} = \left(\frac{10^{-4}}{2 \cdot 10^{-4}} \right)^{n_1} = \frac{1,1}{2,2} \Rightarrow n_1 = n_{S_2O_8^{2-}} = 1 \text{ și } \frac{v_{02}}{v_{03}} = \left(\frac{10^{-2}}{0,5 \cdot 10^{-2}} \right)^{n_2} = \frac{2,2}{1,1} \Rightarrow n_2 = n_{I^-} = 1$ <p>Legea vitezei: $v = k \cdot [S_2O_8^{2-}] \cdot [I^-]$</p> <p>Ordinul total de reacție: $n = n_1 + n_2 = 2$</p>	4p
$k = \frac{v_0}{[S_2O_8^{2-}] \cdot [I^-]}$ $k_{(1)} = \frac{1,1 \cdot 10^{-8}}{10^{-4} \cdot 10^{-2}} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ $k_{(2)} = \frac{2,2 \cdot 10^{-8}}{2 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-2}} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ $k_{(3)} = \frac{1,1 \cdot 10^{-8}}{2 \cdot 10^{-4} \cdot 0,5 \cdot 10^{-2}} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \Rightarrow k = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	4p
<p>k_1 - constanta de viteză la 298,15 K, k_T - constanta de viteză la T K</p> $\frac{k_T}{k_1} = 10$ $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \Rightarrow \ln \frac{k_T}{k_1} = \frac{E_a \cdot (T - T_1)}{R \cdot T \cdot T_1} \Rightarrow T = \frac{E_a \cdot T_1}{E_a - RT_1 \ln \frac{k_T}{k_1}} = 345,04 \text{ K} \Rightarrow t = 71,9 \text{ } ^\circ\text{C}$	4p
$2I^- + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow I_2 + S_4O_6^{2-}$	3p
<p>Concentrația ionilor de iodură nu mai variază, deoarece iodul format reacționează rapid cu ionii de tiosulfat (care se găsesc în exces), formând din nou ioni de iodură.</p>	3p
<p>Prin urmare, reacția este de pseudoordin 1 și legea vitezei este: $v = k_{ap} \cdot [S_2O_8^{2-}]$, unde $k_{ap} = k \cdot [I^-]$</p>	3p

Subiectul al IV-lea

25 de puncte

$V = \frac{n_{0X} \cdot R \cdot T}{p} = \frac{0,8 \cdot 0,082 \cdot 400,15}{\frac{350}{760}} = 57 \text{ L}$	2p																				
<p>Notăm cu 2x gradul de descompunere al reactantului X(g)</p> $2x = \frac{C_{X(\text{react})}}{C_0} = \frac{P_{X(\text{react})}}{P_0} \Rightarrow P_{X(\text{react})} = 2x \cdot P_0$ <p>La momentul t, presiunea parțială a reactantului X este:</p> $P_X = P_0 - P_{X(\text{react})} = P_0 - 2x \cdot P_0 = P_0(1 - 2x)$ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin: 5px 0;"> <thead> <tr> <th>Momentul</th> <th>P_X</th> <th>P_Y</th> <th>P_{Z_2}</th> <th>P</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>t = 0</td> <td>P_0</td> <td>-</td> <td>-</td> <td></td> </tr> <tr> <td>t</td> <td>$P_0(1 - 2x)$</td> <td>$2x \cdot P_0$</td> <td>$x \cdot P_0$</td> <td>$P_0(1 + x)$</td> </tr> <tr> <td>t $\rightarrow \infty$</td> <td>0</td> <td>P_0</td> <td>$0,5 \cdot P_0$</td> <td>$1,5 P_0$</td> </tr> </tbody> </table> <p>La momentul t: $P_X = P_0(1 - 2x)$</p> $P = P_0(1 + x) \Rightarrow x = \frac{P - P_0}{P_0} \Rightarrow P_X = P_0 \left(1 - 2 \cdot \frac{P - P_0}{P_0} \right) \Rightarrow P_X = 3P_0 - 2P$	Momentul	P_X	P_Y	P_{Z_2}	P	t = 0	P_0	-	-		t	$P_0(1 - 2x)$	$2x \cdot P_0$	$x \cdot P_0$	$P_0(1 + x)$	t $\rightarrow \infty$	0	P_0	$0,5 \cdot P_0$	$1,5 P_0$	4p
Momentul	P_X	P_Y	P_{Z_2}	P																	
t = 0	P_0	-	-																		
t	$P_0(1 - 2x)$	$2x \cdot P_0$	$x \cdot P_0$	$P_0(1 + x)$																	
t $\rightarrow \infty$	0	P_0	$0,5 \cdot P_0$	$1,5 P_0$																	

Ministerul Educației
Centrul Național de Politici și Evaluare în Educație

$\frac{1}{P_X} - \frac{1}{P_0} = 2k \cdot t \Rightarrow k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{P_X} - \frac{1}{P_0} \right) \Rightarrow k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{3P_0 - 2P} - \frac{1}{P_0} \right)$ $t = 2 \text{ min} \Rightarrow k_{(1)} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ Torr}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $t = 4 \text{ min} \Rightarrow k_{(2)} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ Torr}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $t = 6 \text{ min} \Rightarrow k_{(3)} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ Torr}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $t = 8 \text{ min} \Rightarrow k_{(4)} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ Torr}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $k_{(1)} = k_{(2)} = k_{(3)} = k_{(4)} = k = 2 \cdot 10^{-4} \text{ Torr}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \Rightarrow \text{reacția este de ordinul 2}$	4p
$t = t_{1/2} \Rightarrow P_X = \frac{P_0}{2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{2kP_0} = 7,14 \text{ min}$	4p
<p>La momentul t: $\frac{1}{P_X} - \frac{1}{P_0} = 2k \cdot t \Rightarrow P_X = \frac{P_0}{1 + 2P_0kt}$</p> $P_X = 3P_0 - 2P \Rightarrow P = \frac{3P_0 - P_X}{2}$ $t = 5 \text{ min} \Rightarrow P_X = 205,88 \text{ Torr} \Rightarrow P = 422,05 \text{ torr}$	4p
$t \rightarrow \infty \Rightarrow P = 1,5P_0 = 525 \text{ torr}$	3p
$v = k_2 \cdot P_X \cdot P_Y \cdot P_Z$ <p>Din preechilibrul rapid rezultă: $K_p = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{P_Y \cdot P_Z}{P_X} \Rightarrow P_Y \cdot P_Z = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot P_X$</p> $\Rightarrow v = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}} \cdot P_X^2 = k \cdot P_X^2, \text{ unde } k = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}}$ <p>Mecanismul propus este în concordanță cu legea vitezei stabilită experimental.</p>	4p

Barem elaborat de:

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

Iuliana Shajaani, *Colegiul Național "Matei Basarab", București*

Mihaela Dana Hristea, *Colegiul Național "Mihai Eminescu", Botoșani*

Gabriela Micu, *Colegiul Național Militar "Alexandru Ioan Cuza", Constanța*