

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}$ $C = \frac{6,762 \cdot 10^{-3} \cdot 3251 \cdot 10^3}{1,94} = 11331,5 \frac{\text{J}}{\text{K}}$		3p
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

Ministerul Educației
Centrul Național de Politici și Evaluare în Educație

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5(\text{s}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 5\text{CO}_2(\text{g}) + 5\text{H}_2\text{O}(\ell)$ $\Delta n_{\text{gaze}} = n_{\text{CO}_2} - n_{\text{O}_2} = 5 - 5 = 0$ <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{s}_{\text{HCl}}} \cdot \Delta_n H^\circ = C \cdot \Delta T_1$ $V_{\text{s}_{\text{HCl}}} = \frac{C \cdot \Delta T_1}{C_{\text{M}_{\text{HCl}}} \cdot \Delta_n H^\circ } = \frac{11331,5 \cdot 0,91}{0,1 \cdot 57,3} = 1,8 \text{ L soluție de HCl } 0,1 \text{ M}$	2p

Subiectul al II-lea

30 de puncte

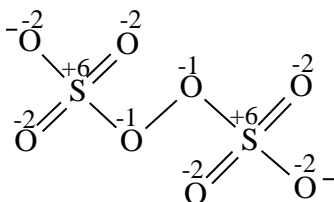
$\Delta H_1 - \text{căldura necesară topirii gheții}$ $\Delta H_1 = +m_{\text{H}_2\text{O}(\text{s})} \cdot \lambda_{\text{t}_{\text{H}_2\text{O}(\text{s})}} = +2 \cdot 10^{-3} \cdot 335 = +0,67 \text{ kJ}$ $\Delta H_2 - \text{căldura necesară încălzirii și vaporizării apei}$ $\Delta H_2 = +m_{\text{H}_2\text{O}(\ell)} \cdot \left(c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta T + \lambda_{\text{v}_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}} \right) \Rightarrow \Delta H_2 = +0,1 (4,18 \cdot 100 + 2260) = +267,8 \text{ kJ}$ $\Delta H - \text{căldura necesară transformării în vapori a amestecului } A_1$ $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = +268,47 \text{ kJ}$	4p
$3\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 8\text{Al}(\text{s}) \rightarrow 4\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 9\text{Fe}(\text{s}) \quad \Delta_r H^\circ_1$ $\Delta_r H^\circ_1 = 4 \cdot \Delta_f H^\circ_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})} - 3 \cdot \Delta_f H^\circ_{\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})} = -3350 \text{ kJ}$ <p>Raport molar stoechimetric (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 feroferic cu fierul obținut din reacția de reducere cu aluminiu a oxidului feroferic.</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 stoechimetric (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 feroferic, 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
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.	3p
Prin urmare, reacția este de pseudoordin 1 și legea vitezei este: $v = k_{ap} \cdot [S_2O_8^{2-}]$, unde $k_{ap} = k \cdot [I^-]$	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><tr><th>Momentul</th><th>P_X</th><th>P_Y</th><th>P_{Z_2}</th><th>P</th></tr><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>$1,5 \cdot P_0$</td></tr></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	$0,5 \cdot P_0$	$1,5 \cdot P_0$	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	$0,5 \cdot P_0$	$1,5 \cdot P_0$																	

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*