

OLIMPIADA DE CHIMIE
etapa județeană/municipiului București
23 martie 2024
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) (8 puncte)

a) $P_4(\text{alb, s}) + 5O_2(\text{g}) \rightarrow P_4O_{10}(\text{s})$	3p
b) $2PCl_3(\ell) + O_2(\text{g}) \rightarrow 2POCl_3(\ell) \quad \Delta_r H_1^\circ = -554 \text{ kJ} \quad \cdot 5$ $P_4O_{10}(\text{s}) + 6PCl_5(\text{s}) \rightarrow 10POCl_3(\ell) \quad \Delta_r H_2^\circ = -346 \text{ kJ} \quad \cdot (-1)$ $P_4(\text{alb, s}) + 6Cl_2(\text{g}) \rightarrow 4PCl_3(\ell) \quad \Delta_r H_3^\circ = -1280 \text{ kJ} \quad \cdot \frac{5}{2}$ $P_4(\text{alb, s}) + 10Cl_2(\text{g}) \rightarrow 4PCl_5(\text{s}) \quad \Delta_r H_4^\circ = -1760 \text{ kJ} \quad \cdot \left(-\frac{3}{2}\right)$ $P_4(\text{alb, s}) + 5O_2(\text{g}) \rightarrow P_4O_{10}(\text{s}) \quad \Delta_r H^\circ = ?$ $\Delta_r H^\circ = 5 \cdot \Delta_r H_1^\circ - \Delta_r H_2^\circ + \frac{5}{2} \cdot \Delta_r H_3^\circ - \frac{3}{2} \cdot \Delta_r H_4^\circ \Rightarrow \Delta_r H^\circ = -2984 \text{ kJ}$	4p
$\Delta_r H^\circ = 1 \cdot \Delta_r H_{P_4O_{10}(\text{s})}^\circ \Rightarrow \Delta_f H_{P_4O_{10}(\text{s})}^\circ = -2984 \text{ kJ/mol}$	1p

B. (17 puncte)

a) Zincul reacționează cu soluția de hidroxid de sodiu: $Zn(\text{s}) + 2NaOH(\text{aq}) + 2H_2O(\ell) \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4](\text{aq}) + H_2(\text{g})$	3p
$V_{H_2} = 5,6 \text{ L (c.n.)} \Rightarrow m_{Zn} = 16,25 \text{ g}$ $\%Zn = \frac{m_{Zn}}{m_{\text{aliaj}}} \cdot 100 = 40\%$ $\%Cu = 100 - 40 = 60\%$	4p
b) $Q_{\text{alamă}} = Q_{Zn} + Q_{Cu} \Rightarrow m_{\text{alamă}} \cdot c_{\text{alamă}} \cdot \Delta T = (m_{Zn} \cdot c_{Zn} + m_{Cu} \cdot c_{Cu}) \cdot \Delta T \Rightarrow$ $m_{\text{alamă}} \cdot c_{\text{alamă}} = \frac{40}{100} \cdot m_{\text{alamă}} \cdot c_{Zn} + \frac{60}{100} \cdot m_{\text{alamă}} \cdot c_{Cu} \Rightarrow c_{\text{alamă}} = \frac{40}{100} \cdot c_{Zn} + \frac{60}{100} \cdot c_{Cu} \Rightarrow$ $c_{\text{alamă}} = 0,384 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	5p
c) Doar o parte din gheață se topește. Rezultă că temperatura de echilibru este $t_e = 0^\circ \text{C}$. $ Q_{\text{cedat}} = Q_{\text{primit}} \Rightarrow$ $m_{\text{alamă}} \cdot c_{\text{alamă}} \cdot (t_1 - t_e) = C \cdot (t_e - t_o) + m_{H_2O(\text{s})} \cdot c_{H_2O(\text{s})} \cdot (t_e - t_o) + x \cdot \lambda_{t_{H_2O(\text{s})}}$ $x = \frac{m_{\text{alamă}} \cdot c_{\text{alamă}} \cdot 40 - 10 \cdot C - 10 \cdot m_{H_2O(\text{s})} \cdot c_{H_2O(\text{s})}}{\lambda_{t_{H_2O(\text{s})}}} = 0,075 \text{ kg} = 75 \text{ g gheață topită}$	5p

<p>a) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}(\text{s}) + \frac{15}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 7\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\ell) \quad \Delta_c U_{\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}(\text{s})}^\circ = -3251 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$</p>	3p
<p>b) 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. $Q_{\text{cedat}} = n_{\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2} \cdot \Delta_c U_{\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2(\text{s})}^\circ$ $\Delta_c U_{\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2(\text{s})}^\circ = -3251 \text{ kJ/mol} = -3251 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$ $Q_{\text{cedat}} = Q_{\text{primit}} \Rightarrow n_{\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2} \cdot \left \Delta_c U_{\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2(\text{s})}^\circ \right = C \cdot \Delta T_1 \Rightarrow C = \frac{n_{\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2} \cdot \left \Delta_c U_{\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2(\text{s})}^\circ \right }{\Delta T_1}$ $C = \frac{0,689 \cdot 3251 \cdot 10^3}{1,8} = 10200 \frac{\text{J}}{\text{K}}$</p>	5p
<p>c) Căldura eliberată la combustia alcanului (A) este preluată de sistemul calorimetric, a cărui capacitate calorică este C = 10200 J/K . $Q_{\text{cedat}} = n_{\text{C}_8\text{H}_{18}} \cdot \Delta_c U_{\text{C}_8\text{H}_{18}(\ell)}^\circ$ $Q_{\text{cedat}} = Q_{\text{primit}} \Rightarrow n_{\text{C}_8\text{H}_{18}} \cdot \left \Delta_c U_{\text{C}_8\text{H}_{18}(\ell)}^\circ \right = C \cdot \Delta T_2 \Rightarrow \Delta_c U_{\text{C}_8\text{H}_{18}(\ell)}^\circ = -\frac{C \cdot \Delta T_2}{n_{\text{C}_8\text{H}_{18}}}$ $\Delta_c U_{\text{C}_8\text{H}_{18}(\ell)}^\circ = -\frac{10200 \cdot 2,67}{5 \cdot 10^{-3}} = -5467200 \text{ J/mol} = -5467,2 \text{ kJ/mol}$</p>	5p
<p>$\text{C}_8\text{H}_{18}(\ell) + \frac{25}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 8\text{CO}_2(\text{g}) + 9\text{H}_2\text{O}(\ell) \quad \Delta_r H^\circ$</p>	3p
<p>$\Delta n_{\text{gaze}} = n_{\text{CO}_2} - n_{\text{O}_2} = 8 - \frac{25}{2} = -4,5 \text{ mol gaze}$ Conform principiului I al termodinamicii, $\Delta U = Q + L$. La presiune constantă, $Q_p = \Delta_c H^\circ$ și $L = -p \cdot \Delta V = -\Delta n_{\text{gaze}} \cdot R \cdot T$ $\Rightarrow \Delta_c H_{\text{C}_8\text{H}_{18}(\ell)}^\circ = \Delta_c U_{\text{C}_8\text{H}_{18}(\ell)}^\circ + \Delta n_{\text{gaze}} RT$ $\Delta_c H_{\text{C}_8\text{H}_{18}(\ell)}^\circ = -5467,2 \cdot 10^3 - 4,5 \cdot 8,314 \cdot 298 = -5478349 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -5478,35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$</p>	5p
<p>d) $\text{C}_8\text{H}_{18}(\ell) + \frac{25}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 8\text{CO}_2(\text{g}) + 9\text{H}_2\text{O}(\ell)$ $\Delta_r H^\circ = 1 \cdot \Delta_c H_{\text{C}_8\text{H}_{18}(\ell)}^\circ \Rightarrow \Delta_r H^\circ = -5478,35 \text{ kJ}$ $\Delta_r H^\circ = 8 \cdot \Delta_f H_{\text{CO}_2(\text{g})}^\circ + 9 \cdot \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ - \Delta_f H_{\text{C}_8\text{H}_{18}(\ell)}^\circ \Rightarrow$ $\Delta_f H_{\text{C}_8\text{H}_{18}(\ell)}^\circ = 8 \cdot \Delta_f H_{\text{CO}_2(\text{g})}^\circ + 9 \cdot \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ - \Delta_r H^\circ$ $\Delta_f H_{\text{C}_8\text{H}_{18}(\ell)}^\circ = -239,15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$</p>	4p

Subiectul al III-lea

25 de puncte

A. (10 puncte)

<p>a)</p> $\ln \frac{C_o}{C_A} = k_1 \cdot t$ $t = t_{1/2} \Rightarrow C_A = \frac{C_o}{2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \Rightarrow t_{1/2} = 1732,8 \text{ s}$	3p															
<p>b)</p> <p>Notăm cu x gradul de descompunere al reactantului A(g)</p> $x = \frac{n_{A(\text{react})}}{n_o} = \frac{P_{A(\text{react})}}{P_o} \Rightarrow P_{A(\text{react})} = x \cdot P_o$ <p>La momentul t:</p> $P_A = P_o - P_{A(\text{react})} = P_o(1 - x)$ <table border="1" style="width: 100%; text-align: center; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>Momentul</th> <th>P_A</th> <th>P_B</th> <th>P_C</th> <th>P</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>t = 0</td> <td>P_o</td> <td>-</td> <td>-</td> <td></td> </tr> <tr> <td>t</td> <td>$P_o(1 - x)$</td> <td>$x \cdot P_o$</td> <td>$x \cdot P_o$</td> <td>$P_o(1 + x)$</td> </tr> </tbody> </table> $P = P_o(1 + x)$ $\ln \frac{P_o}{P_A} = k_1 t \Rightarrow \ln \frac{P_o}{P_o(1 - x)} = k_1 t \Rightarrow \ln \frac{1}{1 - x} = k_1 t \Rightarrow 1 - x = e^{-k_1 t} \Rightarrow x = 1 - e^{-k_1 t}$ $P = P_o(1 + x) \Rightarrow P = P_o(2 - e^{-k_1 t}) \Rightarrow P = 600 \cdot (2 - e^{-4 \cdot 10^{-4} \cdot 3600}) \Rightarrow P = 1057,85 \text{ Torr}$	Momentul	P_A	P_B	P_C	P	t = 0	P_o	-	-		t	$P_o(1 - x)$	$x \cdot P_o$	$x \cdot P_o$	$P_o(1 + x)$	5p
Momentul	P_A	P_B	P_C	P												
t = 0	P_o	-	-													
t	$P_o(1 - x)$	$x \cdot P_o$	$x \cdot P_o$	$P_o(1 + x)$												
<p>c)</p> $\ln \frac{P_o}{P_A} = k_1 t \Rightarrow P_A = P_o \cdot e^{-k_1 t} \Rightarrow P_A = 229,74 \text{ Torr}$	2p															

B. (15 puncte)

<p>a)</p> $\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_o} = 2k_2 \cdot t$ $t = t_{1/2} \Rightarrow C_A = \frac{C_o}{2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{2k_2 C_o}$ $P_i \cdot V = n_i RT \Rightarrow P_i = \frac{n_i}{V} \cdot RT \Rightarrow P_i = C_{M_i} \cdot RT \Rightarrow C_{M_i} = \frac{P_i}{RT}$ $k_2 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ $t_{1/2} = \frac{1}{2k_2 C_o} = \frac{RT}{2k_2 P_o} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{0,082 \cdot 1000}{2 \cdot 8 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{600}{760}} \Rightarrow t_{1/2} = 6491,6 \text{ s}$	5p
<p>b)</p> <p>Notăm cu 2x gradul de descompunere al reactantului A(g)</p> $2x = \frac{C_{A(\text{react})}}{C_o} = \frac{P_{A(\text{react})}}{P_o} \Rightarrow P_{A(\text{react})} = 2x \cdot P_o$	

Ministerul Educației
Centrul Național de Politici și Evaluare în Educație

La momentul t , presiunea parțială a reactantului A este: $P_A = P_o - P_{A(\text{react})} = P_o - 2x \cdot P_o = P_o(1 - 2x)$				
Momentul	P_A	P_D	P_E	P
$t = 0$	P_o	-	-	
t	$P_o(1 - 2x)$	$x \cdot P_o$	$x \cdot P_o$	P_o
La momentul t : $P = P_o = 600 \text{ Torr} = \text{const.}$ - reacție fără variația numărului de moli de gaz.				
				5p
c) $\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_o} = 2k_2 \cdot t \Rightarrow \frac{RT}{P_A} = \frac{RT}{P_o} + 2k_2 t \Rightarrow P_A = \frac{P_o RT}{RT + 2k_2 P_o t}$ $t = 40 \text{ min} = 2400 \text{ s}$ $P_A = 0,5763 \text{ atm} \Rightarrow P_A = 438 \text{ Torr}$				
				5p

Subiectul al IV-lea

25 de puncte

a) $\ln \frac{C_o}{C_x} = k_1 \cdot t \Rightarrow k_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_o}{C_x}$ $t = 5 \text{ min} \Rightarrow k_{(1)} = 7,54 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ $t = 10 \text{ min} \Rightarrow k_{(2)} = 7,47 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ $t = 20 \text{ min} \Rightarrow k_{(3)} = 7,48 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ $t = 30 \text{ min} \Rightarrow k_{(4)} = 7,54 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ $k_{(1)} \approx k_{(2)} \approx k_{(3)} \approx k_{(4)} \Rightarrow \text{reacția este de ordinul 1}$		4p
b) $k_1 = \frac{k_{(1)} + k_{(2)} + k_{(3)} + k_{(4)}}{4} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$		2p
$t = t_{1/2} \Rightarrow C_x = \frac{C_o}{2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = 92,42 \text{ min}$		2p
c) $t_1 = 15 \text{ }^\circ\text{C} \Rightarrow T_1 = 288 \text{ K}$ $k_{T_1} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ $t_2 = 30 \text{ }^\circ\text{C} \Rightarrow T_2 = 303 \text{ K}$ $\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} \Rightarrow k_{T_2} = k_{T_1} \cdot e^{\frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}}$ $T_2 = 303 \text{ K} \Rightarrow k_{T_2} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$		4p
d) După amestecare: $ Q_{\text{cedat}} = Q_{\text{primit}} \Rightarrow m_{s_2} \cdot c \cdot (T_2 - T_e) = m_{s_1} \cdot c \cdot (T_e - T_1) \Rightarrow$ $V_{s_2} \cdot \rho \cdot c \cdot (T_2 - T_e) = V_{s_1} \cdot \rho \cdot c \cdot (T_e - T_1) \Rightarrow T_e = 297 \text{ K}$ $T_e = 297 \text{ K} \Rightarrow t_e = 24 \text{ }^\circ\text{C}$		2p

Ministerul Educației
Centrul Național de Politici și Evaluare în Educație

$\ln \frac{k_{T_e}}{k_{T_1}} = \frac{E_a(T_e - T_1)}{RT_1 T_e} \Rightarrow k_{T_e} = k_{T_1} \cdot e^{\frac{E_a(T_e - T_1)}{RT_1 T_e}}$ $T_e = 297 \text{ K} \Rightarrow k_{T_e} = 1,57 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$	4p
$\ln \frac{C_o}{C_X} = k_1 \cdot t \Rightarrow C_X = C_o \cdot e^{-k_1 \cdot t}$ <p>t = 15 min În Reactorul R₁:</p> $C_{1X} = 2 \cdot e^{-7,5 \cdot 10^{-3} \cdot 15} = 1,787 \text{ mol/L} \Rightarrow n_{1X} = C_M \cdot V_s = 1,787 \cdot 2 = 3,574 \text{ mol X}$ <p>În reactorul R₂:</p> $C_{2X} = 1 \cdot e^{-2,5 \cdot 10^{-2} \cdot 15} = 0,687 \text{ mol/L} \Rightarrow n_{2X} = C_M \cdot V_s = 0,687 \cdot 3 = 2,061 \text{ mol X}$	2p
<p>După amestecare:</p> $C_{oX} = \frac{n_{1X} + n_{2X}}{V_{s1} + V_{s2}} = \frac{3,574 + 2,061}{2 + 3} = 1,127 \text{ mol/L}$	2p
<p>t = 10 min</p> $T_e = 297 \text{ K} \Rightarrow k_{T_e} = 1,57 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ $\ln \frac{C_o}{C_X} = k_1 \cdot t \Rightarrow C_X = C_o \cdot e^{-k_{T_e} \cdot t}$ $C_X = 0,963 \text{ mol/L}$	3p

Barem elaborat de:

Prof. Vasile Sorohan, *Colegiul Național "Costache Negruzzi" din Iași*

Prof. Iuliana Shajaani, *Colegiul Național "Matei Basarab" din București*

Prof. Carmen Argeșanu, *Colegiul Național "Nichita Stănescu" din Ploiești*

Prof. Gabi Micu, *Colegiul Național Militar "Alexandru Ioan Cuza" din Constanța*