



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE BAIA MARE, 14-18 aprilie 2022 Ediția a LV-a

Barem de evaluare și de notare Proba teoretică Clasa a XII –a

Se punctează orice modalitate de rezolvare corectă a cerințelor.

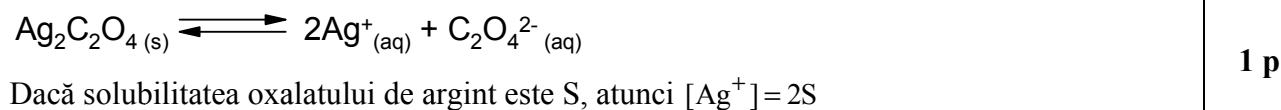
Subiectul I (20 de puncte)

1 D; 2 A; 3 D; 4 B; 5 A; 6 D; 7 C; 8 D; 9 A; 10 B.

Fiecare răspuns corect primește 2 puncte

Subiectul al II-lea (20 de puncte)

II.A) 10 p distribuite astfel:



Concentrația totală a speciilor oxalat, C, este:

$$C = S = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$$
1 p

$$C = S = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_{a_2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_{a_1} \cdot K_{a_2}}$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = S \cdot \frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a_1} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a_1} \cdot K_{a_2}}$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \alpha \cdot S, \text{ unde } \alpha = \frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a_1} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a_1} \cdot K_{a_2}}$$
2 p

La 25°C, la pH = 7, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol/L} \Rightarrow \alpha \approx 1 \Rightarrow [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = S$

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = (2S)^2 \cdot S = 4S^3 = 3,5 \cdot 10^{-11}$$
2 p

La 25 °C, la pH = 5, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5} \text{ mol/L} \Rightarrow$

$$\alpha = \frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a_1} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a_1} \cdot K_{a_2}} = 0,861$$
2 p

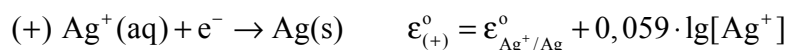
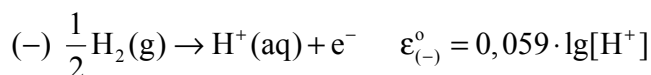
$$[C_2O_4^{2-}] = \alpha \cdot S$$

$$K_s = [Ag^+]^2 \cdot [C_2O_4^{2-}] = (2S)^2 \cdot \alpha \cdot S = 4\alpha \cdot S^3 \Rightarrow$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4\alpha}} = 2,166 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

2 p

II.B) 10 p distribuite astfel:



2 p

$$E = \epsilon_{(+)} - \epsilon_{(-)} \Rightarrow E = \epsilon_{Ag^+/Ag}^o + 0,059 \cdot \lg[Ag^+] - 0,059 \lg[H^+] \Rightarrow$$

$$E = \epsilon_{Ag^+/Ag}^o + 0,059 \cdot \lg \frac{[Ag^+]}{[H^+]}$$

$$\lg \frac{[Ag^+]}{[H^+]} = \frac{E - \epsilon_{Ag^+/Ag}^o}{0,059} = \frac{0,1843 - 0,7996}{0,059} = -10,4288 \Rightarrow$$

$$\frac{[Ag^+]}{[H^+]} = 10^{-10,4288} = 3,725 \cdot 10^{-11}$$

1 p

$\Rightarrow [H^+] = [Br^-] \gg [Ag^+] \Rightarrow n_{0_{Br^-}} \gg n_{0_{Ag^+}} \Rightarrow$ teoretic, toți ionii de Ag^+ au precipitat sub formă de $AgBr$, ionii Br^- fiind în exces.

1 p

$$n_{Br^- \text{exces}} = n_{0_{Br^-}} - n_{0_{Ag^+}} = (0,2 \cdot C_M - 2 \cdot 10^{-3}) \text{ mol}$$

$$[Br^-]_{\text{exces}} = \frac{0,2 \cdot C_M - 2 \cdot 10^{-3}}{0,25} \text{ mol/L}$$

2 p

$$K_{s \text{ AgBr(s)}} = [Ag^+] \cdot [Br^-] \Rightarrow [Ag^+] = \frac{K_{s \text{ AgBr}}}{[Br^-]} = \frac{5 \cdot 10^{-13}}{\frac{0,2 \cdot C_M - 2 \cdot 10^{-3}}{0,25}} \Rightarrow$$

1 p

$$[Ag^+] = \frac{0,25 \cdot 5 \cdot 10^{-13}}{0,2 \cdot C_M - 2 \cdot 10^{-3}} \text{ mol/L}$$

$$[H^+] = \frac{0,2 \cdot C_M}{0,25} = 0,8 \cdot C_M \text{ mol/L}$$

$$\frac{[Ag^+]}{[H^+]} = 3,725 \cdot 10^{-11} \Rightarrow \frac{0,25 \cdot 5 \cdot 10^{-13}}{0,2 \cdot C_M - 2 \cdot 10^{-3}} = 3,725 \cdot 10^{-11}$$

2 p

$$C_M \cdot (0,2 \cdot C_M - 2 \cdot 10^{-3}) = \frac{0,25 \cdot 5 \cdot 10^{-13}}{0,8 \cdot 3,725 \cdot 10^{-11}} = 4,194 \cdot 10^{-3} \Rightarrow$$

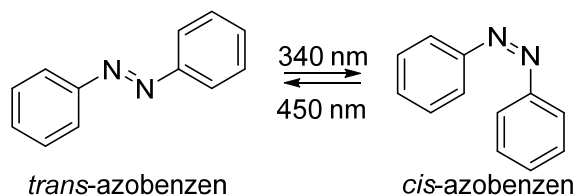
$$0,2 \cdot C_M^2 - 2 \cdot 10^{-3} \cdot C_M - 4,194 \cdot 10^{-3} = 0 \Rightarrow C_M = C_{HBr} = 0,15 \text{ M}$$

1 p

Subiectul al III-lea

(20 de puncte)

III.a) 2p:



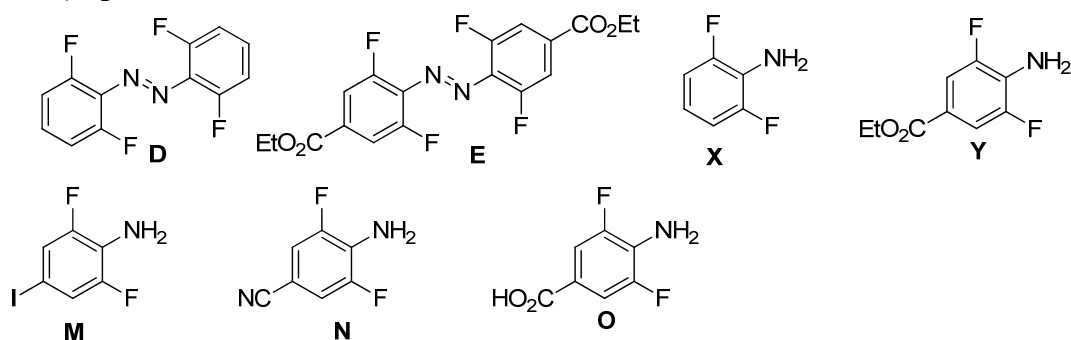
2 p

III.b) 2p:

Suprapunerea benzilor de absorbție corespunzătoare tranzițiilor $n-\pi^*$ celor doi izomeri geometrici indică faptul că nu poate avea loc conversie totală a unui izomer în celălalt sau
Timpul de înjumătățire foarte redus

2 p

III.c) 7p distribuite astfel:



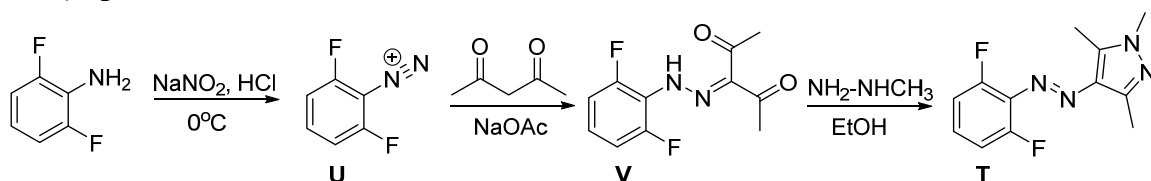
7x
1 p

III.d) 2p:

1-D, 2-E – E conține mai multe grupe atrăgătoare de electroni, ceea ce conduce la o separare mai bună a benzilor și posibilitatea de obținere a unor PSS mai mari.

2 p

III.e) 3p distribuite astfel:



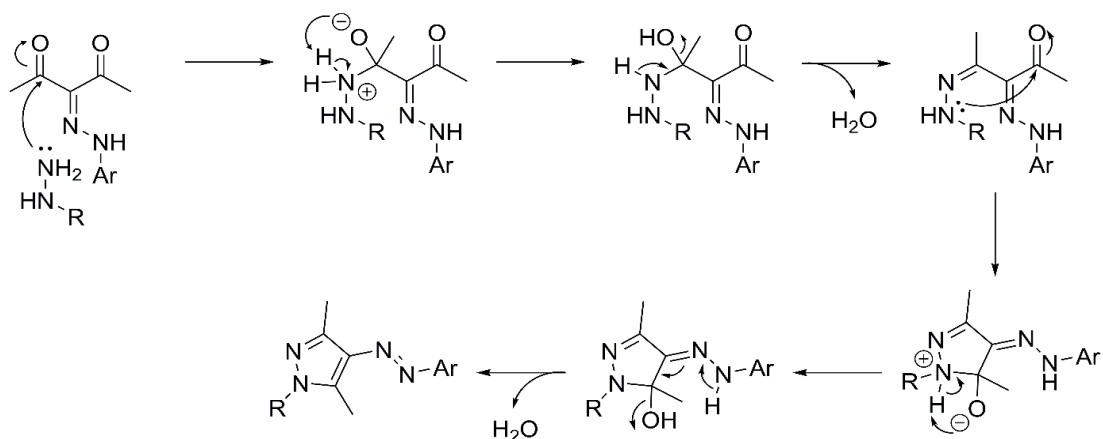
3x
1 p

III.f) 1p:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{\ln 2}{7,86 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}} = 8,82 \cdot 10^6 \text{ s} = 102 \text{ zile}$$

1 p

III.g) 3p:



3 p

Subiectul al IV-lea

(40 de puncte)

IV.A) 10 p distribuite astfel:

$$p_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{total\ gaz}} \cdot P \Rightarrow n_{H_2O} = \frac{n_{total\ gaz} \cdot p_{H_2O}}{P}$$

2 p

După scăderea temperaturii, așadar după condensarea unei părți de apă, vor fi $n_{gaz(2)}$

$$n_{total\ gaz} = n_{gaz(2)} + \Delta n_{H_2O}$$

$$n_{gaz(2)} = n_{total\ gaz} - \Delta n_{H_2O}$$

1 p

Cantitatea (în moli) de apă care a condensat va fi dată de relația:

$$\Delta n_{H_2O} = n_{H_2O(1)} - n_{H_2O(2)}$$

1 p

Indicele (1) se referă la condiția inițială (40 °C) iar (2) la condiția finală (25 °C).

Înlocuind:

$$\Delta n_{H_2O} = \frac{n_{total\ gaz} \cdot p_{H_2O(1)}}{P} - (n_{total\ gaz} - \Delta n_{H_2O}) \frac{p_{H_2O(2)}}{P}$$

$$\Delta n_{H_2O} = \frac{n_{total\ gaz} \cdot p_{H_2O(1)}}{P} - \frac{n_{total\ gaz} \cdot p_{H_2O(2)}}{P} + \Delta n_{H_2O} \frac{p_{H_2O(2)}}{P}$$

$$\Delta n_{H_2O} - \Delta n_{H_2O} \frac{p_{H_2O(2)}}{P} = \frac{n_{total\ gaz}}{P} (p_{H_2O(1)} - p_{H_2O(2)})$$

$$\Delta n_{H_2O} = \frac{n_{total\ gaz}}{P} (p_{H_2O(1)} - p_{H_2O(2)}) : (1 - \frac{p_{H_2O(2)}}{P}) = n_{total\ gaz} \cdot \frac{p_{H_2O(1)} - p_{H_2O(2)}}{P - p_{H_2O(2)}}$$

2 p

$p_{H_2O(1)} \text{ la } 40^\circ\text{C} = 7366 \text{ Pa}$ – presiunea de vapori a apei la 40 °C (din ecuația de regresie)

1 p

$p_{H_2O(2)} \text{ la } 25^\circ C = 2995 \text{ Pa}$ – presiunea de vapori a apei la $25^\circ C$ (din ecuația de regresie)

Se acordă jumătate de punctajul imediat anterior (0,5 din 1p) dacă se folosesc valorile citite/aproximate din diagramă ($p_{H_2O(1)} \text{ la } 40^\circ C \approx 7500 \text{ Pa}$, $p_{H_2O(2)} \text{ la } 25^\circ C \approx 3000 \text{ Pa}$).

$$1000 \text{ mmHg} = 133322 \text{ Pa} = 1,316 \text{ atm}$$

0,5 p

$$pV = nRT \Rightarrow$$

$$n = 133322 \text{ Pa} \cdot 0,1 \text{ m}^3 / 8,31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \cdot 313 \text{ K} = 5,13 \text{ moli}$$

0,5 p

$$\text{sau}$$

$$n = 1,316 \text{ atm} \cdot 100 \text{ L} / 0,082 \text{ L} \cdot \text{atm}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \cdot 313 \text{ K} = 5,13 \text{ moli}$$

$$\Delta n_{H_2O} = 5,13 \cdot \frac{7366 - 2995}{133322 - 2995} = 0,17 \text{ moli}$$

2 p

$$\text{Masa de apă în grame} = 3,06 \text{ g}$$

IV.B) 10 p distribuite astfel:

$$\Delta_r H_{600K} = \Delta_r H_{298K} + \Delta \bar{C}_p \int_{298}^{600} dT = \Delta_r H_{298K} + \Delta \bar{C}_p \Delta T$$

2 p

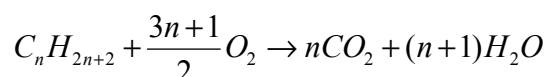
$$\Rightarrow \Delta \bar{C}_p = \frac{\Delta_r H_{600K} - \Delta_r H_{298K}}{\Delta T}$$

$$\Delta \bar{C}_p = \frac{-1554,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 1560 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{302 \text{ K}}$$

2 p

$$\Delta \bar{C}_p = 19,21 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Din ecuația generală de ardere a alcanilor:



1 p

$$\Delta \bar{C}_p = n C_{p(CO_2)} + (n+1) C_{p(H_2O)} - C_{p(C_n H_{2n+2})} - 1,5n C_{pO_2} - 0,5 C_{pO_2}$$

$$\Delta \bar{C}_p = 8,87n + 8,03n + 8,03 - 12,58 - 10,53n - 3,51$$

2 p

$$\Delta \bar{C}_p = (6,37n - 8,06) \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta \bar{C}_p = (26,65n - 33,72) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

1 p

$$(26,65n - 33,72) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 19,21 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Rightarrow n = \frac{19,21 + 33,72}{26,65} = 1,99 \approx 2$$

1 p

Înlocuind “n” cu “2” în formula generală a alcanilor rezultă formula moleculară a alcanului necunoscut - C_2H_6 .

1 p

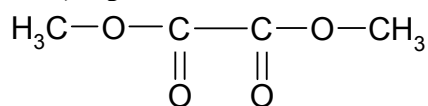
IV.C) 20 p distribuite astfel:

Olimpiada Națională de Chimie 2022

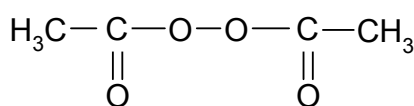
Barem de evaluare și de notare – proba teoretică

Clasa a XII-a

IV.C.1) 2 p distribuite astfel:



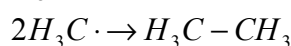
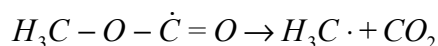
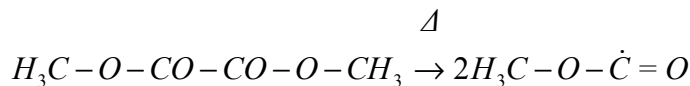
oxalat de dimetil



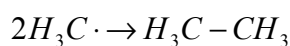
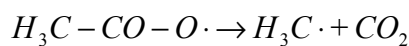
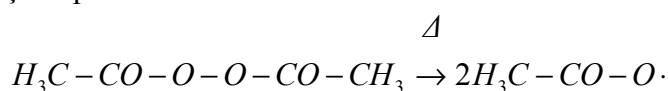
peroxid de diacetil

2x
1 p

IV.C.2) 1 p distribuit astfel:



și respectiv



0,5 p

0,5 p

IV.C.3) 11 p distribuite astfel:

La 20°C în reactor se găsește Ar la 5943,2 Pa; încălzind la 220°C presiunea crește:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow \frac{P \cdot V}{T} = \text{cst. pt. } n = \text{cst} \Rightarrow \frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{T_2}; V = \text{cst} \Rightarrow \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \text{ de unde}$$

$$P_2 = P_1 \cdot \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow (P_{\text{Ar}})_{T=493\text{K}} = 5943,2\text{Pa} \cdot \frac{493\text{K}}{293\text{K}} = 10000\text{Pa}$$

0,5 p

Aportul de presiune parțială a 288 mg C₄H₆O₄ (2.441·10⁻³ moli) introdus în reactorul de 1 litru la 220°C:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{2.441 \cdot 10^{-3} \text{mol} \cdot 8.31 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 493\text{K}}{10^{-3} \text{m}^3} = 10000\text{Pa}$$

0,5 p

aceasta fiind presiunea parțială inițială (t = 0) a C₄H₆O₄ la 493 K, $\left(p_{\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4}\right)_{t=0, T=493\text{K}}$

Presiunea totală din reactor la începutul primei cronometrări de la 220°C :

$$(P_{\text{total}})_{t=0, T=493\text{K}} = (p_{\text{Ar}})_{T=493\text{K}} + \left(p_{\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4}\right)_{t=0, T=493\text{K}} = 10000\text{Pa} + 10000\text{Pa} = 20000\text{Pa}$$

0,5 p

_pe măsură ce descompunerea termică avansează, presiunea va crește conform stoechiometriei:

$C_4H_6O_4 \rightarrow C_2H_6 + 2 CO_2$			creșterea de presiune va fi:	2 p
inițial (t=0)	$\left(p_{C_4H_6O_4}\right)_{t=0}$	0	$(1-x) \cdot \left(p_{C_4H_6O_4}\right)_{t=0} + 3 \cdot x \cdot \left(p_{C_4H_6O_4}\right)_{t=0}$	
curent (t)	$(1-x) \cdot \left(p_{C_4H_6O_4}\right)_{t=0}$	$3 \cdot x \cdot \left(p_{C_4H_6O_4}\right)_{t=0}$	$(1+2 \cdot x) \cdot \left(p_{C_4H_6O_4}\right)_{t=0}$	

așadar presiunea totală din reactor la timpul curent va fi:

$$(P_{total})_t = P_{Ar} + (1+2 \cdot x) \cdot \left(p_{C_4H_6O_4}\right)_{t=0}$$

relație ce permite calculul lui x :

$$\Delta P = (P_{total})_t - (P_{total})_{t=0} = 2 \cdot x \cdot \left(p_{C_4H_6O_4}\right)_{t=0} \text{ de unde } x = \frac{\Delta P}{2 \cdot \left(p_{C_4H_6O_4}\right)_{t=0}} \quad 1 \text{ p}$$

$$\text{după 3831 secunde: } x = \frac{30000 Pa - 20000 Pa}{2 \cdot 10000 Pa} = 0.5$$

Se consumă jumătate din cantitatea de reactant, așadar $(t_{1/2})_{493K} = 3831s$

Conform indicației a) din textul problemei, prima etapă de rupere homolitică este determinantă de viteză $\Rightarrow$ este o reacție monomoleculară (ordinul I) pentru care $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$, de unde:

$$(k_1)_{493K} = \frac{\ln 2}{(t_{1/2})_{493K}} = \frac{\ln 2}{3831s} = 1.81 \cdot 10^{-4} s^{-1} \quad 1 \text{ p}$$

După $(t_{1/2})_{493K} = 3831s$ la $220^\circ C$ (493 K): presiune totală 30000 Pa din care izomer

$$C_4H_6O_4 \text{ nereacționat : } \frac{\left(p_{C_4H_6O_4}\right)_{t=0}}{2} = \frac{10000 Pa}{2} = 5000 Pa$$

Crescând (instantaneu) temperatura reactorului la $234^\circ C$ (507 K) tot amestecul gazos se dilată, așadar presiunea totală va ajunge la $P_3 = P_2 \cdot \frac{T_3}{T_2} = 30000 Pa \cdot \frac{507K}{493K} = 30852 Pa$ din

$$\text{care izomer } C_4H_6O_4 \text{ nereacționat : } 5000 Pa \cdot \frac{507K}{493K} = 5142 Pa$$

acestea fiind noile valori $(P_{total})_{t=0, T=507K}$ și respectiv $\left(p_{C_4H_6O_4}\right)_{t=0, T=507K}$ la începutul celei de-a doua cronometrări.

$$\text{Aplicând din nou } x = \frac{\Delta P}{2 \cdot \left(p_{C_4H_6O_4}\right)_{t=0}} = \frac{35852 Pa - 30852 Pa}{2 \cdot 5000 Pa} = 0.5 \text{ rezultă } 1 \text{ p}$$

$$(t_{1/2})_{507K} = 1218s \text{ din care : } (k_1)_{507K} = \frac{\ln 2}{(t_{1/2})_{507K}} = \frac{\ln 2}{1218s} = 5.69 \cdot 10^{-4} s^{-1}$$

calculul Ea:

$$k_{T_1} = A \cdot e^{-\frac{Ea}{RT_1}}$$

$$k_{T_2} = A \cdot e^{-\frac{Ea}{RT_2}}$$

$$\frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = e^{-\frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \text{ sau } \ln \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = -\frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$Ea = R \frac{\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = 8.31 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot \frac{\ln \frac{5.69 \cdot 10^{-4} s^{-1}}{1.81 \cdot 10^{-4} s^{-1}}}{\frac{1}{493K} - \frac{1}{507K}} = 169933.4 \frac{J}{mol} \approx 170 \frac{kJ}{mol}$$

1 p

Pentru descompunerea termică a celui de-al doilea izomer avem $(t_{1/2})_{363K} = 3820s$ și $(t_{1/2})_{373K} = 1260s$ cu care se calculează:

$$(k_1')_{363K} = \frac{\ln 2}{(t_{1/2})_{363K}} = \frac{\ln 2}{3820s} = 1.81 \cdot 10^{-4} s^{-1}$$

0,5 p

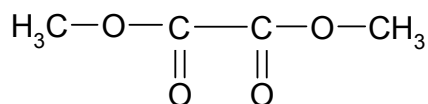
$$(k_1')_{373K} = \frac{\ln 2}{(t_{1/2})_{373K}} = \frac{\ln 2}{1260s} = 5.5 \cdot 10^{-4} s^{-1}$$

0,5 p

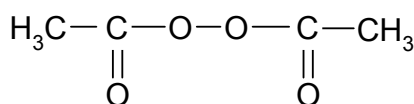
$$Ea' = 8.31 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot \frac{\ln \frac{5.5 \cdot 10^{-4} s^{-1}}{1.81 \cdot 10^{-4} s^{-1}}}{\frac{1}{363K} - \frac{1}{373K}} = 125053.3 \frac{J}{mol} \approx 125 \frac{kJ}{mol}$$

0,5 p

IV.C.4) 5 p distribuite astfel:



oxalat de dimetil



peroxid de diacetil

Se poate estima stabilitatea relativă a moleculelor acestor izomeri ținând cont de diferențele structurale la nivelul legăturilor chimice:

	legături C-C	legături C-O	legături O-O	energie medie a legăturilor ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
oxalat de dimetil	1	4	0	$\epsilon_{\text{C-C}} + 4 \cdot \epsilon_{\text{C-O}} = 347 + 4 \cdot 358 = 1779$
peroxid de diacetil	2	2	1	$2 \cdot \epsilon_{\text{C-C}} + 2 \cdot \epsilon_{\text{C-O}} + \epsilon_{\text{O-O}} = 2 \cdot 347 + 2 \cdot 358 + 146 = 1556$

2 p

Rezultatele numerice obținute indică faptul că în cazul oxalatului de dimetil se eliberează o cantitate mai mare de energie la formarea legăturilor comparate mai sus așadar molecula ar fi mai stabilă.

Diferența de energie (de formare) dintre izomeri arată că oxalatul de dimetil este mai stabil cu $1779 - 1556 = 223 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ valoare foarte apropiată de diferența valorilor din diagramă : $-535 - (-756) = 221 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Precizare:

În ciuda faptului că valori absolute ale energiilor de formare calculate teoretic din energii medii de legătură sunt departe de valorile experimentale (cele din diagramă), diferențele sunt totuși în bună concordanță (valabil mai ales pentru legături simple; în cazul legăturilor multiple, dacă mai apar conjugări sau aromaticitate, nu mai prea concordă nici diferențele...).

Atribuirea valorii energiei de formare:

oxalat de dimetil : $-756 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
peroxid de diacetil : $-535 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

0,5 p

Precizare :

Se acceptă și următoarele justificări (cu acordarea a jumătate din punctajul asociat calculului bazat pe energii de legătură) :

_Atribuire bazată pe compararea stabilității termice : temperatura la care are loc descompunerea izomerului mai stabil e semnificativ mai mare (220°C) decât cea corespunzătoare izomerului mai instabil (90°C) în condițiile în care constantele de viteză au aceeași valoare ($1.81 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$).

_Atribuire bazată pe proprietățile chimice : peroxizii organici sunt molecule labile termic folosite adesea ca inițiatori de lanț în reacții cu mecanism radicalic (cele mai cunoscute exemple : polimerizarea radicalică, adiția anti-Markovnikov, etc...).

Atribuirea valorii energiei de activare:

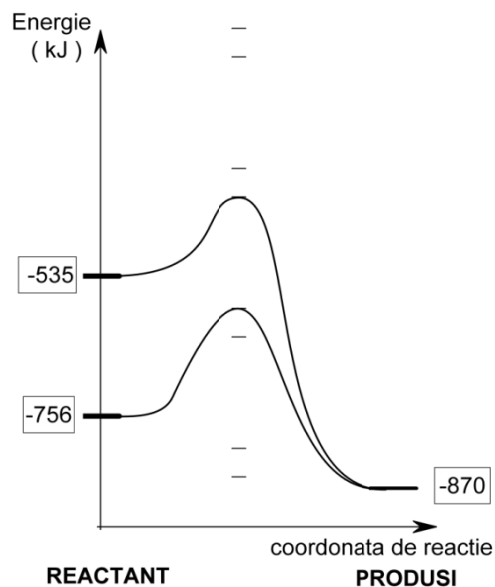
În prima etapa a mecanismului are loc ruperea homolitică (etapa determinantă de viteză) cu formarea celor două fragmente identice $\Rightarrow$ are loc fie o rupere de legătură O-O fie C-C. Energiile de legătură implicate sunt : $\epsilon_{\text{C-C}} = 347 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\epsilon_{\text{O-O}} = 146 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ceea ce indică o rupere mai facilă (energie de activare mai mică) în cazul peroxidului de diacetil decât în cazul celuilalt izomer.

0,5 p

peroxid de diacetil : $E_a = 125 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

oxalat de dimetil : $E_a = 170 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Trasare curbă de profil energetic al reacției de descompunere termică:



2 p

IV.C.5) 1 p:

Energia de activare corespunde formării intermediarilor activi din etapa determinantă de viteză (cei doi radicali identici rezultați prin scindare homolitică în cazul fiecărui reactant). Ținând cont de stoechiometrie (o moleculă de reactant generează doi radicali liberi) => Din diagrama se observă că energia de formare a radicalilor liberi poate fi estimată ca: $\frac{(\text{energie de formare izomer}) + E_a}{2}$

estimare energii molare de formare:

$$H_3C-O-\dot{C}=O : \frac{-756kJ \cdot mol^{-1} + 170kJ \cdot mol^{-1}}{2} = -293kJ \cdot mol^{-1}$$

$$H_3C-CO-O\cdot : \frac{-535kJ \cdot mol^{-1} + 125kJ \cdot mol^{-1}}{2} = -205kJ \cdot mol^{-1}$$

1 p