



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE DEVA, 2-7 aprilie 2023 Ediția a LVI-a

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

Se punctează orice modalitate de rezolvare corectă a cerințelor.

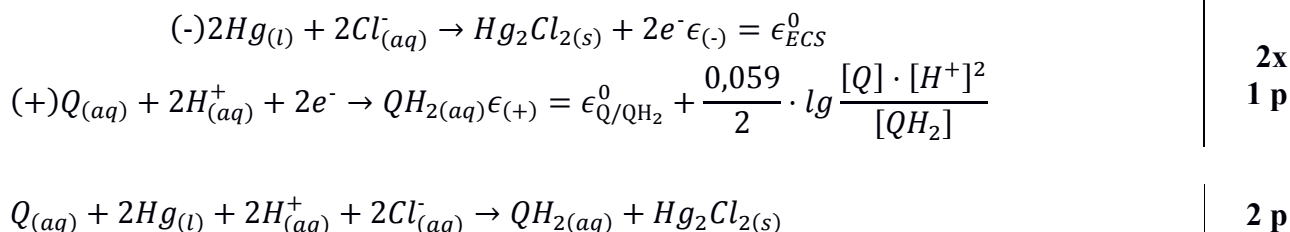
Subiectul I (20 de puncte)

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

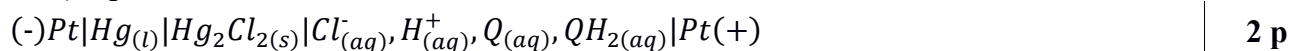
Fiecare răspuns corect primește 2 puncte

Subiectul al II-lea (20 de puncte)

II.1) 4 p distribuite astfel:



II.2) 2 p:



II.3) 4 p distribuite astfel:

$\epsilon_{(+)} = \epsilon_{Q/QH_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Q] \cdot [H^+]^2}{[QH_2]} = \epsilon_{Q/QH_2}^0 + 0,059 \cdot \lg[H^+] = \epsilon_{Q/QH_2}^0 + 0,059 \cdot pH$ $pH = -\lg[H^+]$ $\epsilon_{(-)} = \epsilon_{ECS}^0$ $[Q] = [QH_2]$ $E = \epsilon_{(+)} - \epsilon_{(-)} = \epsilon_{Q/QH_2}^0 - \epsilon_{ECS}^0 - 0,059 \cdot pH = E^0 - 0,059 \cdot pH$ $E^0 = \epsilon_{Q/QH_2}^0 - \epsilon_{ECS}^0 = 0,696 - 0,246 = 0,45V$	2 p
---	-----

II.4) 2 p:

$E = E^0 - 0,059 \cdot pH$	2 p
----------------------------	-----

II.5) 2 p:

$pH = \frac{E^0 - E}{0,059} \Rightarrow pH_{(1)} = 3,8; pH_{(2)} = 4,15; pH_{(3)} = 4,38; pH_{(4)} = 4,57.$	2 p
---	-----

II.6) 6 p:

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_s} \Rightarrow K_a = [H_3O^+] \cdot \frac{C_s}{C_a} \Rightarrow -\lg K_a = -\lg[H_3O^+] - \lg \frac{C_s}{C_a} \Rightarrow$$

$$pK_a = pH + \lg \frac{C_a}{C_s}$$

Soluția conține $n_{CH_3COOH} = C_M \cdot V_S = 0,01 \cdot 0,1 = 10^{-3} \text{ mol } CH_3COOH$

Fie $V = x \text{ mL} = 10^{-3} \cdot x \text{ L}$ soluție NaOH adăugată

$n_{NaOH} = C_M \cdot V_S = 10^{-4} \cdot x \text{ moli NaOH adăugat}$

$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$

$n_{CH_3COOH \text{ reacționat}} = n_{CH_3COONa \text{ formată}} = n_{NaOH \text{ adăugată}} = 10^{-4} \cdot x \text{ mol}$

Sistemul tampon conține: $(10^{-3} - 10^{-4} \cdot x) = 10^{-4} \cdot (10 - x) \text{ mol } CH_3COOH \text{ nereacționat}$

$10^{-4} \cdot x \text{ mol sare } CH_3COONa \text{ formată}$

$V_S = (100 + x) \text{ mL}$ soluție după adăugarea NaOH

$$\frac{C_a}{C_s} = \frac{n_a}{n_s} = \frac{10^{-4} \cdot (10 - x)}{10^{-4} \cdot x} = \frac{10 - x}{x}$$

$$pK_a = pH + \lg \frac{C_a}{C_s} = pH + \lg \frac{10 - x}{x}$$

$$x = 1 \text{ mL soluție NaOH adăugat} \Rightarrow pK_a^{(1)} = 3,8 + \lg \frac{10-1}{1} = 4,754$$

$$x = 2 \text{ mL soluție NaOH adăugat} \Rightarrow pK_a^{(2)} = 4,15 + \lg \frac{10-2}{2} = 4,752$$

$$x = 3 \text{ mL soluție NaOH adăugat} \Rightarrow pK_a^{(3)} = 4,38 + \lg \frac{10-3}{3} = 4,748$$

$$x = 4 \text{ mL soluție NaOH adăugat} \Rightarrow pK_a^{(4)} = 4,57 + \lg \frac{10-4}{4} = 4,746$$

$$pK_a = \frac{pK_a^{(1)} + pK_a^{(2)} + pK_a^{(3)} + pK_a^{(4)}}{4} = 4,75$$

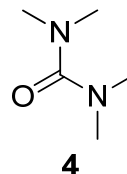
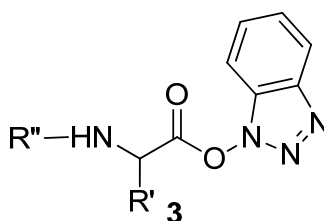
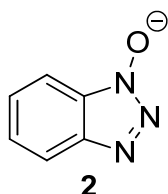
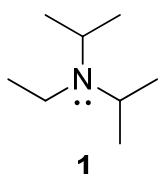
$$pK_a = 4,75 \Rightarrow K_a = 10^{-pK_a} \Rightarrow K_a = 10^{-4,75} = 1,78 \cdot 10^{-5}$$

Subiectul al III-lea**(20 de puncte)****III.1) 2p distribuite astfel:**

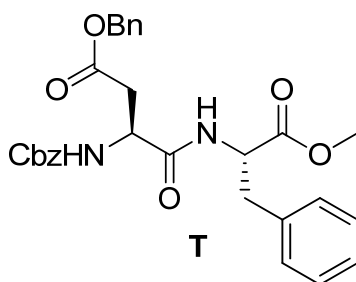
S, S

III.2) 1p:

$$2^2 = 4$$

III.3) 4p distribuite astfel:

III.4) 2p:



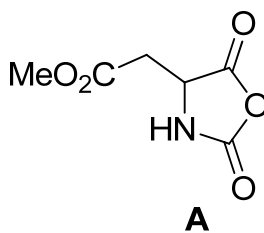
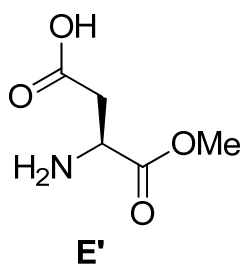
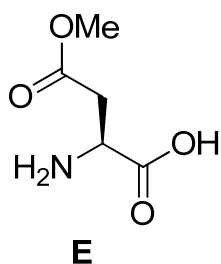
2 p

III.5) 1p:

Toluen – este produs secundar de hidrogenoliză

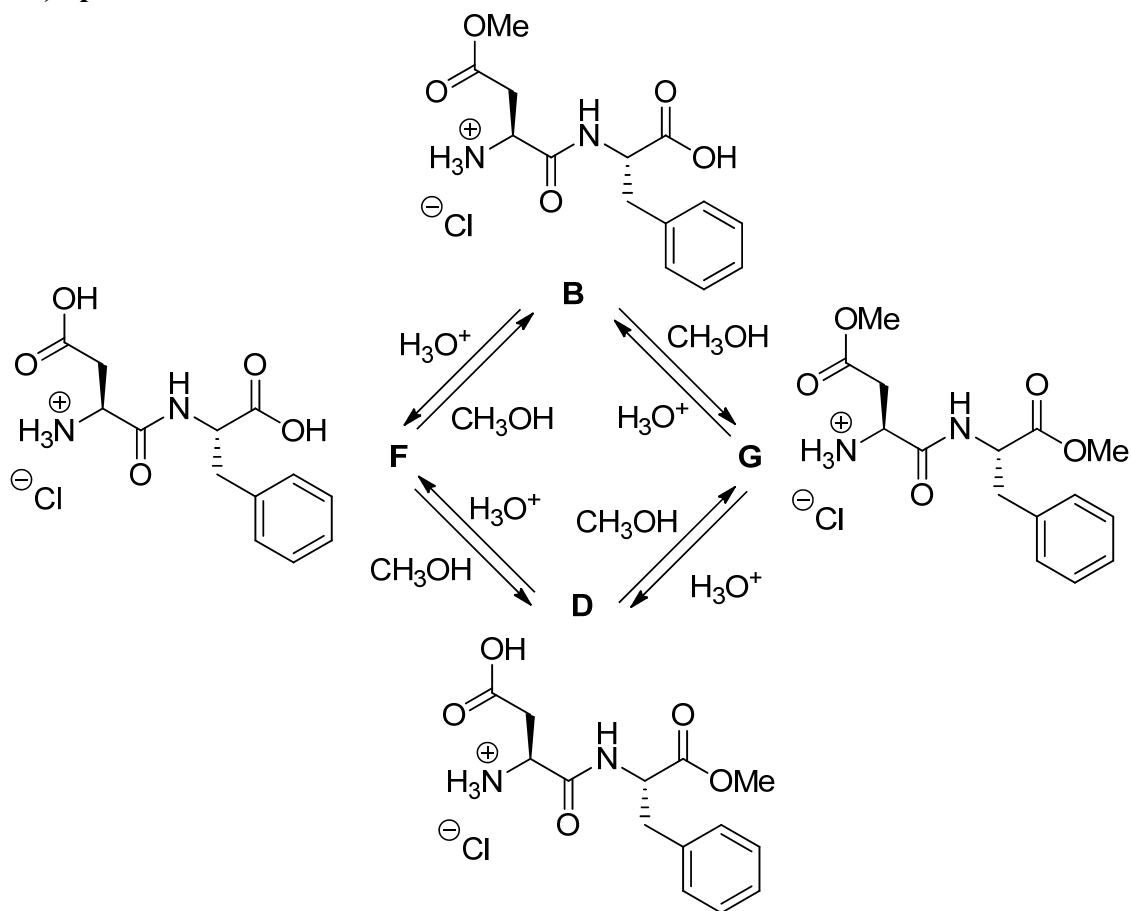
1 p

III.6) 6p distribuite astfel:



3x
2 p

III.7) 4p distribuite astfel:



4x
1 p

IV.A) 6p distribuite astfel:

$$M_{aer} = 0,78 \cdot 28 + 0,21 \cdot 32 + 0,01 \cdot 40 = 28,96 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad | \quad 1 \text{ p}$$

$$M_{med.am} = 0,6985 \cdot M_{aer} = 20,23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad | \quad 1 \text{ p}$$

$$\begin{cases} x_{O_2} + x_{CH_4} = 1 \\ 32x_{O_2} + 16x_{CH_4} = 20,23 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x_{O_2} = 0,264 \\ x_{CH_4} = 0,736 \end{cases} \quad | \quad 1 \text{ p}$$

$$\begin{aligned} V_{O_2} &= V \cdot x_{O_2} = 26,4 \text{ L}; (22,4 \text{ L} = 1 \text{ mol}) n_{O_2} = 1,18 \text{ moli} \\ V_{CH_4} &= V \cdot x_{CH_4} = 73,6 \text{ L}; n_{CH_4} = 3,29 \text{ moli} \end{aligned} \quad | \quad 1 \text{ p}$$



După oxidarea metanului și răcirea amestecului la 0 °C rămân 3,29 moli de gaz (0,59 moli CO₂, (3,29 - 0,59) moli CH₄), noua presiune, după neglijarea volumului apei, va fi
p = 0,736 atm. 1 p

$$\begin{aligned} 1,18 + 3,29 &= 4,47 \text{ moli} \dots \dots \dots 1 \text{ atm} \\ 3,29 \text{ moli} \dots \dots \dots x \text{ atm} (x &= 0,736 \text{ atm}) \end{aligned}$$

IV.B) 14p distribuite astfel:**IV.B.1) 1,5 p:**

Folosind ecuația polinomială, pentru T = 281,3 K corespunde Cp = 75,3 J mol⁻¹ K⁻¹. 1,5 p

IV.B.2) 9,5 p distribuite astfel:

$$\begin{aligned} l &= 2 \text{ cm} \Rightarrow \text{Volumul } 8 \text{ cm}^3, \rho = 1 \text{ g/cm}^3 \Rightarrow m = 8 \text{ g}, \\ n_{gheață} &= \frac{m}{M} = \frac{8 \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,44 \text{ mol} \end{aligned} \quad | \quad 0,5 \text{ p}$$

Energia necesară ca gheața să devină lichidă:

$$\begin{aligned} Q &= n(C_{p(s)} \cdot \Delta T + \Delta_t H) \\ &= 0,44 \text{ mol} \cdot [37,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (273 \text{ K} - 268 \text{ K}) + 6010 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}] \\ &= 2727 \text{ J} \end{aligned} \quad | \quad 1,5 \text{ p}$$

$$Q = n \cdot C_{p(l)} \cdot \Delta T$$

$$2727 \text{ J} = 2 \text{ mol} \cdot 75,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (50 - T) \Rightarrow T = 31,9^\circ \text{C} (304,9 \text{ K}) \quad | \quad 1 \text{ p}$$

Temperatura la care ajunge apa după ce întreaga cantitate de gheață a devenit lichidă.

$$\begin{aligned} Q_{cedat} &= Q_{primit} \\ n_{apă} \cdot C_{p(l)} \cdot (31,9 - t_{ech}) &= n \cdot C_{p(l)} \cdot (t_{ech} - 0) \\ 2 \text{ mol} \cdot (31,9 - t_{ech}) &= 0,44 \text{ mol} \cdot t_{ech} \quad \text{unde } t_{ech} - \text{temperatura de echilibru} \\ t_{ech} &= 26,1^\circ \text{C} (299,1 \text{ K}) \end{aligned} \quad | \quad 1,5 \text{ p}$$

$$\Delta_{\text{sublimare, 273K}}H = \Delta_{\text{topire, 273K}}H + \Delta_{\text{vaporizare, 273K}}H$$

$$\Delta_{\text{topire, 273K}}H = \Delta_{\text{sublimare, 273K}}H - \Delta_{\text{vaporizare, 273K}}H$$

$$= 51,10 \text{ kJ mol}^{-1} - 45,09 \text{ kJ mol}^{-1} = 6,01 \text{ kJ mol}^{-1}$$

1 p

$$\Delta S_{\text{gheață}} = n_{\text{gheață}} \cdot \left(\int_{268}^{273} \frac{C_{p(s)}}{T} dT + \frac{\Delta_t H}{T_t} + \int_{273}^{299,1} \frac{C_{p(l)}}{T} dT \right)$$

1 p

$$\Delta S_{\text{gheață}} = 0,44 \cdot \left(37,4 \ln \frac{273}{268} + \frac{6010}{273} + 75,3 \ln \frac{299,1}{273} \right) = 13,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

entropia crește la topirea gheții

1 p

$$\Delta S_{\text{apă}} = n_{\text{apă}} \cdot \left(\int_{323}^{299,1} \frac{C_{p(l)}}{T} dT \right) = 2 \left(75,3 \ln \frac{299,1}{323} \right) = -11,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

entropia scade la răcirea apei

1,5 p

$$\Delta S_{\text{Univers}} = 13 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} - 11,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 1,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

per total variația entropiei este pozitivă (crește)

0,5 p

IV.B.3) 3 p distribuite astfel:

Volum total de apă 36 ml + 8 ml = 44 ml (2,44 moli)

0,5 p

$$\Delta S = n \cdot R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = 2,44 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \ln \frac{44 \text{ L}}{44 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 140,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 0 - 393 \text{ K} \cdot 140,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -55059 \text{ J} \approx -55,1 \text{ kJ}$$

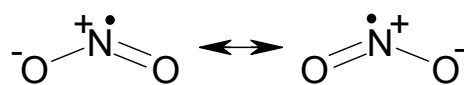
2,5 p

proces izoterm $\Rightarrow \Delta H = 0$

Precizare: - nu este importantă unitatea de măsură pentru volum

IV.C) 20 p distribuite astfel:

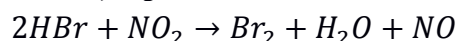
IV.C.1) 2 p distribuite astfel:



2x
1 p

Precizare: Se acceptă și forma: $\text{O}=\text{N}=\text{O}$ cu acordarea a jumătate din punctaj (1p)

IV.C.2) 1 p:



1 p

IV.C.3) 6 p distribuite astfel:

Mecanismul prezintă o suită de etape succesive, așadar etapa lentă va fi etapa determinantă de viteză pentru întregul proces.

1 p

Etapa (2) nu poate fi etapă lentă deoarece implică recombinare a radicalilor liberi (energie de activare zero). 1 p

Una dintre etapele (1) sau (3) ar putea fi lentă.

Dacă etapa (1) ar fi cea lentă:

— Viteza de reacție ar fi $v_r = k \cdot p_{HBr}^1 \cdot p_{NO_2}^1$ - expresie plauzibilă (reacție bimoleculară) 1 p

Dacă etapa (3) ar fi cea lentă:

— În sistem s-ar acumula HNO_2 format din reacția rapidă (1) => viteza întregului proces ar depinde de o reacție bimoleculară lentă de descompunere a HNO_2 1 p

— În situația acumulării HNO_2 în sistem, cantitatea de apă rezultată din etapa (3) ar fi semnificativ mai mică decât cea a Br_2 format din succesiunea a două etape rapide: (1) și (2), fapt infirmat de datele experimentale (cantități aproximativ egale de H_2O și Br_2). 1 p

În concluzie, varianta ce concordă cel mai bine cu datele experimentale ar fi:

— etapa (1) - lentă (determinantă de viteză) => viteza întregului proces: $v_r = k \cdot p_{HBr}^1 \cdot p_{NO_2}^1$
 — etapa (2) - foarte rapidă
 — etapa (3) - rapidă 1 p

IV.C.4) 2 p distribuite astfel:

$$v_r = k \cdot p_{HBr}^x \cdot p_{NO_2}^y$$

Pentru experimentele 1 și 2: $\frac{(v_r)_{exp.2}^0}{(v_r)_{exp.1}^0} = \left[\frac{(p_{HBr})_{exp.2}^0}{(p_{HBr})_{exp.1}^0} \right]^x \cdot \left[\frac{(p_{NO_2})_{exp.2}^0}{(p_{NO_2})_{exp.1}^0} \right]^y \Leftrightarrow$ 1 p

$$\frac{2.08 mmHg \cdot min^{-1}}{0.85 mmHg \cdot min^{-1}} = \left[\frac{10 mmHg}{4 mmHg} \right]^x \cdot \left[\frac{10 mmHg}{10 mmHg} \right]^y \Leftrightarrow 2.45 = 2.5^x \cdot 1^y \Rightarrow x \simeq 1$$

Pentru experimentele 2 și 3: $\frac{(v_r)_{exp.2}^0}{(v_r)_{exp.3}^0} = \left[\frac{(p_{HBr})_{exp.2}^0}{(p_{HBr})_{exp.3}^0} \right]^x \cdot \left[\frac{(p_{NO_2})_{exp.2}^0}{(p_{NO_2})_{exp.3}^0} \right]^y \Leftrightarrow$ 1 p

$$\frac{2.08 mmHg \cdot min^{-1}}{1.31 mmHg \cdot min^{-1}} = \left[\frac{10 mmHg}{10 mmHg} \right]^x \cdot \left[\frac{10 mmHg}{6 mmHg} \right]^y \Leftrightarrow 1.59 = 1^x \cdot 1.67^y \Rightarrow y \simeq 1$$

=> $v_r = k \cdot p_{HBr}^1 \cdot p_{NO_2}^1$; **ecuație de viteză confirmată**

IV.C.5) 3 p distribuite astfel:

$$v_r = k \cdot p_{HBr}^1 \cdot p_{NO_2}^1 \Rightarrow k = \frac{(v_r)^0}{(p_{HBr})^0 \cdot (p_{NO_2})^0}$$

La 127°C (400K):

oricare dintre variantele:

$$k = \frac{(v_r)_{exp.1}^0}{(p_{HBr})_{exp.1}^0 \cdot (p_{NO_2})_{exp.1}^0} = \frac{0.85 mmHg \cdot min^{-1}}{4 mmHg \cdot 10 mmHg} = 0.021 mmHg^{-1} \cdot min^{-1}$$

$$k = \frac{(v_r)_{exp.2}^0}{(p_{HBr})_{exp.2}^0 \cdot (p_{NO_2})_{exp.2}^0} = \frac{2.08 mmHg \cdot min^{-1}}{10 mmHg \cdot 10 mmHg} = 0.021 mmHg^{-1} \cdot min^{-1}$$

$$k = \frac{(v_r)_{exp.3}^0}{(p_{HBr})_{exp.3}^0 \cdot (p_{NO_2})_{exp.3}^0} = \frac{1.31 mmHg \cdot min^{-1}}{10 mmHg \cdot 6 mmHg} = 0.022 mmHg^{-1} \cdot min^{-1}$$
0.75 p

La 107°C (380K):

$$k = \frac{(v_r)_{exp.4}^0}{(p_{HBr})_{exp.4}^0 \cdot (p_{NO_2})_{exp.4}^0} = \frac{3.18 mmHg \cdot min^{-1}}{20 mmHg \cdot 10 mmHg} = 0.016 mmHg^{-1} \cdot min^{-1} \quad \left| \begin{array}{l} 0.75 \\ p \end{array} \right.$$

scrierea unității de măsură a constantei de viteză de ordinul 2: $\langle k \rangle = presiune^{-1} \cdot timp^{-1}$ 0.5 p

calculul Ea:

$$\begin{array}{l} k_{T_1} = A \cdot e^{\frac{-Ea}{RT_1}} \\ k_{T_2} = A \cdot e^{\frac{-Ea}{RT_2}} \end{array} \quad \left| \begin{array}{l} \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = e^{\frac{-Ea}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \text{ sau } \ln \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = \frac{-Ea}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \end{array} \right.$$

$$Ea = R \frac{\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = 8.31 \frac{J}{mol \cdot K} \frac{\ln \frac{0.021 min^{-1}}{0.016 min^{-1}}}{\frac{1}{380K} - \frac{1}{400K}} \simeq 17 \frac{kJ}{mol} \quad \left| \begin{array}{l} 1 \\ p \end{array} \right.$$

IV.C.6) 3p:

Etapă (1) a mecanismului (determinantă de viteză) are o energie de activare mică (sub 20 kJ/mol) datorită caracterului de radical liber al NO₂ (conform structurilor limită) ce favorizează atacul radicalic asupra HBr (cu punerea în libertate a radicalului Br·) fără a mai necesita o etapă de inițiere (caracteristică unui mecanism radicalic înlănțuit). 3 p

IV.C.7) 3p:

Conform stoechiometriei: $2HBr + NO_2 \rightarrow Br_2 + H_2O + NO$, în experimentul (2) NO₂ este în exces (de două ori mai mult decât HBr), așadar mai rămâne fracțiunea 1/2 din cantitatea inițială de NO₂ atunci când s-a consumat tot HBr, adică la sfârșitul reacției, ceea ce din punct de vedere teoretic reprezintă timpul infinit $\Rightarrow (t_{1/2})_{NO_2} = \infty$ 3 p

Precizare: datorită valorii, acest timp nu mai poate avea unitate de măsură :)