Ministerul Educației
Centrul Național de Politici și Evaluare în Educație

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 CERINȚELOR.

Subiectul I **25 de puncte**

A) (8 puncte)

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

B. (17 puncte)

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

Subiectul al II-lea **25 de puncte**

a)

$C_6H_5-COOH(s)+\frac{15}{2}O_2(g)\rightarrow 7CO_2(g)+3H_2O(\ell)\quad \Delta_cU^\circ_{C_6H_5-COOH(s)}=-3251\ kJ\cdot mol^{-1}$ **3p**

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.

$Q_{cedat}=n_{C_7H_6O_2}\cdot\Delta_cU^\circ_{C_7H_6O_2(s)}$

$\Delta_cU^\circ_{C_7H_6O_2(s)}=-3251\ kJ/mol=-3251\cdot10^3\ J/mol$

$|Q_{cedat}|=Q_{primit}\Rightarrow n_{C_7H_6O_2}\cdot\left|\Delta_cU^\circ_{C_7H_6O_2(s)}\right|=C\cdot\Delta T_1\Rightarrow C=\frac{n_{C_7H_6O_2}\cdot\left|\Delta_cU^\circ_{C_7H_6O_2(s)}\right|}{\Delta T_1}$

$C=\frac{\frac{0,689}{122}\cdot3251\cdot10^3}{1,8}=10200\ \frac{J}{K}$ **5p**

c)

Căldura eliberată la combustia alcanului **(A)** este preluată de sistemul calorimetric, a cărui capacitate calorică este $C=10200\ J/K$.

$Q_{cedat}=n_{C_8H_{18}}\cdot\Delta_cU^\circ_{C_8H_{18}(\ell)}$

$|Q_{cedat}|=Q_{primit}\Rightarrow n_{C_8H_{18}}\cdot\left|\Delta_cU^\circ_{C_8H_{18}(\ell)}\right|=C\cdot\Delta T_2\Rightarrow\Delta_cU^\circ_{C_8H_{18}(\ell)}=-\frac{C\cdot\Delta T_2}{n_{C_8H_{18}}}$

$\Delta_cU^\circ_{C_8H_{18}(\ell)}=-\frac{10200\cdot2,67}{5\cdot10^{-3}}=-5446800\ J/mol=-5446,8\ kJ/mol$ **5p**

$C_8H_{18}(\ell)+\frac{25}{2}O_2(g)\rightarrow8CO_2(g)+9H_2O(\ell)\qquad\Delta_rH^\circ$ **3p**

$\Delta n_{gaze}=n_{CO_2}-n_{O_2}=8-\frac{25}{2}=-4,5\ mol\ gaze$

Conform principiului I al termodinamicii, $\Delta U=Q+L$.

La presiune constantă, $Q_P=\Delta_cH^\circ$ și $L=-p\cdot\Delta V=-\Delta n_{gaze}\cdot R\cdot T$

$\Rightarrow\Delta_cH^\circ_{C_8H_{18}(\ell)}=\Delta_cU^\circ_{C_8H_{18}(\ell)}+\Delta n_{gaze}RT$

$\Delta_cH^\circ_{C_8H_{18}(\ell)}=-5446,8\cdot10^3-4,5\cdot8,314\cdot298=-5457949\ J\cdot mol^{-1}=-5457,9\ kJ\cdot mol^{-1}$ **5p**

d)

$C_8H_{18}(\ell)+\frac{25}{2}O_2(g)\rightarrow8CO_2(g)+9H_2O(\ell)$

$\Delta_rH^\circ=1\cdot\Delta_cH^\circ_{C_8H_{18}(\ell)}\Rightarrow\Delta_rH^\circ=-5446,8\ kJ$

$\Delta_rH^\circ=8\cdot\Delta_fH^\circ_{CO_2(g)}+9\cdot\Delta_fH^\circ_{H_2O(\ell)}-\Delta_fH^\circ_{C_8H_{18}(\ell)}\Rightarrow$

$\Delta_fH^\circ_{C_8H_{18}(\ell)}=8\cdot\Delta_fH^\circ_{CO_2(g)}+9\cdot\Delta_fH^\circ_{H_2O(\ell)}-\Delta_rH^\circ$ **4p**

$\Delta_f H^\circ_{C_8H_{18}(\ell)} = -270,7\ kJ \cdot mol^{-1}$	

Subiectul al III-lea **25 de puncte**

A. (10 puncte)

a)

$$\ln \frac{C_o}{C_A} = k_1 \cdot t$$

$$t = t_{1/2} \Rightarrow C_A = \frac{C_o}{2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \Rightarrow t_{1/2} = 1732,8\ s$$

3p

b)

Notăm cu x gradul de descompunere al reactantului A(g)

$$x = \frac{n_{A\ (react)}}{n_o} = \frac{P_{A\ (react)}}{P_o} \Rightarrow P_{A\ (react)} = x \cdot P_o$$

La momentul t:

$$P_A = P_o - P_{A\ (react)} = P_o(1-x)$$

Momentul	P_A	P_B	P_C	P
t = 0	P_o	-	-	
t	$P_o(1-x)$	$x \cdot P_o$	$x \cdot P_o$	$P_o(1+x)$

$$P = P_o(1+x)$$

$$\ln \frac{P_o}{P_A} = k_1 t \Rightarrow \ln \frac{P_o}{P_o(1-x)} = k_1 t \Rightarrow \ln \frac{1}{1-x} = k_1 t \Rightarrow 1-x = e^{-k_1 t} \Rightarrow x = 1 - e^{-k_1 t}$$

$$P = P_o(1+x) \Rightarrow P = P_o(2 - e^{-k_1 t}) \Rightarrow P = 600 \cdot \left(2 - e^{-4 \cdot 10^{-4} \cdot 3600}\right) \Rightarrow P = 1057,85\ Torr$$

5p

c)

$$\ln \frac{P_o}{P_A} = k_1 t \Rightarrow P_A = P_o \cdot e^{-k_1 t} \Rightarrow P_A = 229,74\ Torr$$

2p

B. (15 puncte)

a)

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_o} = 2k_2 \cdot t$$

$$t = t_{1/2} \Rightarrow C_A = \frac{C_o}{2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{2k_2 C_o}$$

$$P_i \cdot V = n_i RT \Rightarrow P_i = \frac{n_i}{V} \cdot RT \Rightarrow P_i = C_{M_i} \cdot RT \Rightarrow C_{M_i} = \frac{P_i}{RT}$$

$$k_2 = 8 \cdot 10^{-3}\ mol^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{2k_2 C_o} = \frac{RT}{2k_2 P_o} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{0,082 \cdot 1000}{2 \cdot 8 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{600}{760}} \Rightarrow t_{1/2} = 6491,6\ s$$

5p

b)

Notăm cu 2x gradul de descompunere al reactantului A(g)

$2x = \frac{C_{A\,(react)}}{C_o} = \frac{P_{A\,(react)}}{P_o} \Rightarrow P_{A\,(react)} = 2x \cdot P_o$	

La momentul t, presiunea parțială a reactantului A este: $P_A = P_o - P_{A\,(react)} = P_o - 2x \cdot P_o = P_o(1-2x)$ La momentul t: $P = P_o = 600$ Torr = const. - reacție fără variația numărului de moli de gaz.	**5p**

Momentul	P_A	P_D	P_E	P
t = 0	P_0	-	-	
t	$P_o(1-2x)$	$x \cdot P_o$	$x \cdot P_o$	P_0

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 min = 2400 s $P_A = 0,5763$ atm $\Rightarrow P_A = 438$ 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 min $\Rightarrow k_{(1)} = 7,54 \cdot 10^{-3}$ min^{-1} t = 10 min $\Rightarrow k_{(2)} = 7,47 \cdot 10^{-3}$ min^{-1} t = 20 min $\Rightarrow k_{(3)} = 7,48 \cdot 10^{-3}$ min^{-1} t = 30 min $\Rightarrow k_{(4)} = 7,54 \cdot 10^{-3}$ min^{-1} $k_{(1)} \approx k_{(2)} \approx k_{(3)} \approx k_{(4)} \Rightarrow$ reacția este de ordinul 1	**4p**
b) $\bar{k}_1 = \frac{k_{(1)} + k_{(2)} + k_{(3)} + k_{(4)}}{4} = 7,5 \cdot 10^{-3}$ min^{-1}	**2p**
$t = t_{1/2} \Rightarrow C_X = \frac{C_0}{2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = 92,42$ min	**2p**
c) $t_1 = 15$ °C $\Rightarrow T_1 = 288$ K $k_{T_1} = 7,5 \cdot 10^{-3}$ min^{-1} $t_2 = 30$ °C $\Rightarrow T_2 = 303$ K $\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1T_2} \Rightarrow k_{T_2} = k_{T_1} \cdot e^{\frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1T_2}}$ $T_2 = 303$ K $\Rightarrow k_{T_2} = 2,5 \cdot 10^{-2}$ min^{-1}	**4p**
d) După amestecare:	**2p**

$\lvert Q_{cedat}\rvert = Q_{primit} \Rightarrow m_{s_2} \cdot c \cdot (T_2 - T_e) = m_{s_1} \cdot c \cdot (T_e - T_1) \Rightarrow$ $V_{s_2} \cdot \rho \cdot c \cdot (T_2 - T_e) = V_{s_1} \cdot \rho \cdot c \cdot (T_e - T_1) \Rightarrow T_e = 297\ K$ $T_e = 297\ K \Rightarrow t_e = 24\ °C$	
$\ln \frac{k_{T_e}}{k_{T_1}} = \frac{E_a (T_e - T_1)}{R T_1 T_e} \Rightarrow k_{T_e} = k_{T_1} \cdot e^{\frac{E_a (T_e - T_1)}{R T_1 T_e}}$ $T_e = 297\ K \Rightarrow k_{T_e} = 1,57 \cdot 10^{-2}\ min^{-1}$	**4p**
$\ln \frac{C_o}{C_X} = k_1 \cdot t \Rightarrow C_X = C_o \cdot e^{-k_1 \cdot t}$ **t = 15 min** În Reactorul **R_1**: $C_{1_X} = 2 \cdot e^{-7,5 \cdot 10^{-3} \cdot 15} = 1,787\ mol/L \Rightarrow n_{1_X} = C_M \cdot V_s = 1,787\ \cdot 2 = 3,574\ mol\ X$ În reactorul **R_2:** $C_{2_X} = 1 \cdot e^{-2,5 \cdot 10^{-2} \cdot 15} = 0,687\ mol/L \Rightarrow n_{2_X} = C_M \cdot V_s = 0,687\ \cdot 3 = 2,061\ mol\ X$	**2p**
După amestecare: $C_{o_X} = \frac{n_{1_X} + n_{2_X}}{V_{s_1} + V_{s_2}} = \frac{3,574 + 2,061}{2 + 3} = 1,127\ mol/L$	**2p**
t = 10 min $T_e = 297\ K \Rightarrow k_{T_e} = 1,57 \cdot 10^{-2}\ min^{-1}$ $\ln \frac{C_o}{C_X} = k_1 \cdot t \Rightarrow C_X = C_o \cdot e^{-k_{T_e} \cdot t}$ $C_X = 0,963\ mol/L$	**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*