OLIMPIADA DE CHIMIE
etapa județeană/a municipiului București
17 martie 2018
Clasa a XII-a

Varianta 1

BAREM DE EVALUARE ȘI DE NOTARE
Orice modalitate corectă de rezolvare a cerințelor se va puncta corespunzător.

Subiectul I ……..…….. **20 puncte**

A) 10 puncte

a)

$\Delta_c H^0_{CH_3OH(l)} = -a$ kJ/mol

$\Delta_c H^0_{C_6H_6(l)} = -4,5a$ kJ/mol

$n_{CH_3OH} = 2x$ moli $\Rightarrow m_{CH_3OH} = 64\cdot10^{-3}x$ kg .... se degajă....2xa kJ

$n_{C_6H_6} = 3x$ moli $\Rightarrow m_{C_6H_6} = 234\cdot10^{-3}x$ kg ..... se degaja....13,5xa kJ

$m_{am} = 298\cdot10^{-3}x$ kg ..... se degajă.... Q =15,5x kJ

$$Q = q\cdot m \Rightarrow 15,5xa = 37450\cdot298\cdot10^{-3}x \Rightarrow a = \frac{37450\cdot298\cdot10^{-3}}{15,5} = 720$$

$\Delta_c H^0_{CH_3OH(l)} = -a = -720$ kJ/mol

$\Delta_c H^0_{C_6H_6(l)} = -4,5a = -3240$ kJ/mol

(3 p)

$n_{CH_3OH} = n_{C_6H_6} = 1$ mol $\Rightarrow m_{am} = 110$ g $= 0,11$ kg.....se degajă.... $(720+3240)$ kJ

$$q = \frac{3960}{0,11} = 36000 \text{ kJ/kg}$$

(2 p)

b)

$$q_i = \frac{1000}{M}\cdot|\Delta_c H| \Rightarrow q_i = \frac{1000}{32}\cdot720 = 22500 \text{ kJ/kg}$$

$q_s = q_i + n\cdot44$, unde n - numărul de moli de apă care rezultă la arderea unui kg de metanol

(2 p)

$$CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

$$m_{CH_3OH} = 1 \text{ kg} \Rightarrow n_{H_2O(g)} = \frac{2}{32} \text{ kmoli} = 62,5 \text{ moli}$$

$q_s = q_i + n\cdot44 = 22500 + 62,5\cdot44 = 25250$ kJ/kg

(3 p)

B) 10 puncte

$|Q_{cedat}| = Q_{primit}$

$n_{NaOH} = 0,1 \text{ moli} \Rightarrow Q_{primit} = 0,1 \cdot 41300 = 4130 \text{ J}$

a) $Q = (C + m_s \cdot c) \cdot \Delta t \Rightarrow \Delta t = \dfrac{Q}{C + m_s \cdot c} = \dfrac{4130}{3 + 150 \cdot 4,18} = 6,55^0$

$\Delta t = t - t_i \Rightarrow t = t_i + \Delta t = 26,55^0 \text{ C}$

(4 p)

b)

$n_{NaOH} = 0,1 \text{ moli} \Rightarrow n_{H_2O(formata)} = 0,1 \text{ moli} \Rightarrow \Delta_{neutr}H = 0,1 \cdot (-57,25) = -5,725 \text{ kJ} = -5725 \text{ J}$

$Q_{primit} = 5725 \text{ J}$

$Q = (C + m_{sf} \cdot c) \cdot \Delta t \Rightarrow \Delta t = \dfrac{Q}{C + m_{sf} \cdot c}$

$n_{HCl} = 0,1 \text{ moli} \Rightarrow V_s = 0,1 \text{ L soluție HCl} \Rightarrow m_s = 100 \text{ g soluție HCl}$

$m_{sf} = 150 + 100 = 250 \text{ g soluție NaCl}$

(4 p)

$\Delta t = t_f - t_i = \dfrac{5725}{3 + 250 \cdot 4,18} = 5,46^0 \Rightarrow t_f = 25,46^0 \text{ C}$

(2 p)

Subiectul II …… **25 puncte**

A) 10 puncte

Aplicând legea lui Hess în ciclurile date, rezultă:

a) $U^0_{KI(s)} + \Delta_{diz}H^0_{KI(s)} = \Delta_{hidr}H^0_{K^+(aq)} + \Delta_{hidr}H^0_{I^-(aq)}$

$\Rightarrow U^0_{KI(s)} = \Delta_{hidr}H^0_{K^+(aq)} + \Delta_{hidr}H^0_{I^-(aq)} - \Delta_{diz}H^0_{KI(s)} = -647,35 \text{ kJ/mol}$ **(5 p)**

b) $\Delta_f H^0_{KI(s)} = \Delta_{subl}H^0_{K(s)} + \dfrac{1}{2}\Delta_{subl}H^0_{I_2(s)} + \dfrac{1}{2}\Delta_{disoc}H^0_{I_2(g)} + I_{K(g)} + A_{I(g)} + U^0_{KI(s)}$

$\Rightarrow A_{I(g)} = \Delta_f H^0_{KI(s)} - \Delta_{subl}H^0_{K(s)} - \dfrac{1}{2}\Delta_{subl}H^0_{I_2(s)} - \dfrac{1}{2}\Delta_{disoc}H^0_{I_2(g)} - I_{K(g)} - U^0_{KI(s)} = -295,2 \text{ kJ/mol}$ **(5 p)**

B) 15 puncte

a) (1) $I_{2\,(s)} \rightarrow I^+_{(g)} + I^-_{(g)} \qquad \Delta H^0_1 = ?$

$I_{2\,(s)} \rightarrow I_{2\,(g)} \qquad \Delta_{subl}H^0_{I_2(s)} = 62,8 \text{ kJ/mol}$

$I_{2\,(g)} \rightarrow 2I_{(g)} \qquad \Delta_{disoc}H^0_{I_2(g)} = 152,5 \text{ kJ/mol}$

$I_{(g)} \rightarrow I^+_{(g)} + e^- \quad I_{1\,I(g)} = 1008,4 \text{ kJ/mol}$

$I_{(g)} + e^- \rightarrow I^-_{(g)} \quad A_{I(g)} = -295,2 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H^0_1 = \Delta_{subl}H^0_{I_2(s)} + \Delta_{disoc}H^0_{I_2(g)} + I_{1\,I(g)} + A_{I(g)} = +928,5 \text{ kJ/mol}$ **(5 p)**

b)

$I_{2\,(s)} + 2e^- \rightarrow 2I^-_{(g)}$

$I_{2\,(s)} \rightarrow I_{2\,(g)} \qquad \Delta_{subl}H^0_{I_2(s)} = 62,8 \text{ kJ/mol}$

$I_{2\,(g)} \rightarrow 2I_{(g)} \qquad \Delta_{disoc}H^0_{I_2(g)} = 152,5 \text{ kJ/mol}$

$2I_{(g)} + 2e^- \rightarrow 2I^-_{(g)} \quad 2A_{I(g)} = 2\cdot(-295,2)$ kJ

$\Delta H^0 = \Delta_{subl}H^0_{I_2(s)} + \Delta_{disoc}H^0_{I_2(g)} + 2A_{I(g)} = -375,1$ kJ/mol **(5 p)**

c)

Considerându-se procesele de recombinare a fragmentelor rezultate în scindările (1) şi (2):

$I^+_{(g)} + I^-_{(g)} \rightarrow I_{2\,(s)}$

$\Delta H_1^{0'} = -\Delta H_1^0 = -(\Delta_{subl}H^0_{I_2(s)} + \Delta_{disoc}H^0_{I_2(g)} + I_{1\,I(g)} + A_{I(g)}) = -928,5$ kJ/mol

$2I_{(g)} \rightarrow I_{2\,(s)}$

$\Delta H_2^{0'} = -(\Delta_{subl}H^0_{I_2(s)} + \Delta_{disoc}H^0_{I_2(g)}) = -215,3$ kJ/mol **(4 p)**

Inversul procesului (1) este favorizat energetic, deoarece recombinarea fragmentelor este un proces puternic exoterm. **(1 p)**

Subiectul III ..... **25 puncte**

a)

Oxidare: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \quad \varepsilon_1 = \varepsilon^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0,059}{2}\lg[Zn^{2+}]$ **(3 p)**

Reducere: $2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O \quad \varepsilon_2 = \varepsilon^0_{O_2,\,H^+/H_2O} + \frac{0,059}{2}\lg([H^+]^2\cdot p_{O_2}^{1/2})$ **(3 p)**

$[Zn^{2+}] = [H^+] = 1M$, $P_{O_2} = 1$ atm

$E = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \varepsilon^0_{O_2,\,H^+/H_2O} - \varepsilon^0_{Zn^{2+}/Zn} = 1,229 - (-0,762) = 1,991\ V > 0$ **(3 p)**

$\Rightarrow$ dizolvarea zincului în soluția data are loc spontan **(1 p)**

b) În timpul dizolvării Zn, concentrația ionilor Zn^{2+} crește, iar cea a H^+ scade. Procesul încetează atunci când concentrațiile Zn^{2+} şi H^+ ajung la astfel de valori încât forța electromotoare, E, este egală cu zero. **(3 p)**

$$E = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \varepsilon^0_{O_2,\,H^+/H_2O} - \varepsilon^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0,059}{2}\lg\frac{[H^+]^2}{[Zn^{2+}]} = 0 \Rightarrow \varepsilon^0_{O_2,\,H^+/H_2O} - \varepsilon^0_{Zn^{2+}/Zn} = \frac{0,059}{2}\lg\frac{[Zn^{2+}]}{[H^+]^2}$$

$$\lg\frac{[Zn^{2+}]}{[H^+]^2} = 67,49 \Rightarrow \frac{[Zn^{2+}]}{[H^+]^2} = 3\cdot10^{67}$$ **(3 p)**

Pe baza raportului de mai sus, se pot evalua concentrațiile ionilor Zn^{2+} şi H^+ atunci când procesul încetează. Scăderea concentrației H^+ este de două ori mai rapidă decât creşterea concentrației ionilor Zn^{2+}. Astfel, concentrațiile ionilor Zn^{2+} şi H^+ sunt date de ecuaţiile:

$[Zn^{2+}] = 1 + \Delta C_{Zn^{2+}}$ şi $[H^+] = 1 - \Delta C_{H^+} = 1 - 2\Delta C_{Zn^{2+}}$ **(4 p)**

$$\frac{1+\Delta C_{Zn^{2+}}}{(1-2\Delta C_{Zn^{2+}})^2} = 3\cdot10^{67} \Rightarrow (1 - 4\Delta C_{Zn^{2+}} + 4\Delta C^2_{Zn^{2+}})\cdot n = 1 + \Delta C_{Zn^{2+}},\ \text{unde } n = 3\cdot10^{67}$$

$4n\Delta C^2_{Zn^{2+}} - (4n+1)\Delta C_{Zn^{2+}} + n - 1 = 0$

$4n + 1 \cong 4n$ şi $n - 1 \cong n$

$4n\Delta C^2_{Zn^{2+}} - 4n\Delta C_{Zn^{2+}} + n = 0 \Rightarrow 2\Delta C_{Zn^{2+}} = 1 \Rightarrow \Delta C_{Zn^{2+}} = 0,5$ şi $\Delta C_{H^+} = 2\Delta C_{Zn^{2+}} = 1 \Rightarrow [Zn^{2+}] = 1,5M$ **(3 p)**

$\Rightarrow [H^+] = 0$, adică „dizolvarea” Zn încetează atunci când tot HCl s-a consumat în proces. **(2 p)**

Subiectul IV ..... **30 puncte**

a)

Fie α - gradul de disociere al reactantului X.

$\alpha = \frac{C_{X\ (reacț)}}{C_{0\ (X)}} = \frac{P_{X\ (reacț)}}{P_0} \Rightarrow P_{X\ (reacț)} = \alpha \cdot P_0 \Rightarrow P_X = P_0 - P_{X\ (reacț)} = (1-\alpha)\cdot P_0$, unde P_X - presiunea parţială a reactantului X la momentul t.

$$X(g) \rightarrow 2Y(g) + 2Z(g)$$

Momentul	P_X	P_Y	P_Z	P
$t = 0$	P_0	-	-	
t	$(1-\alpha)\cdot P_0$	$2\alpha \cdot P_0$	$2\alpha \cdot P_0$	$(1+3\alpha)\cdot P_0$
$t \rightarrow \infty$	0	$2P_0$	$2P_0$	$4P_0$

$$\ln\frac{C_{0\ (X)}}{C_X} = \ln\frac{P_0}{P_X} = \ln\frac{P_0}{(1-\alpha)P_0} = k\cdot t \Rightarrow \ln\frac{1}{1-\alpha} = k\cdot t \Rightarrow \alpha = 1 - e^{-k\cdot t}$$

La momentul t: $P = (1+3\alpha)\cdot P_0 \Rightarrow P = P_0 + 3(1-e^{-k\cdot t})P_0 \Rightarrow P = 4P_0 - 3P_0\cdot e^{-k\cdot t}$

$$\Rightarrow e^{-k\cdot t} = \frac{4P_0 - P}{3P_0} \Rightarrow e^{k\cdot t} = \frac{3P_0}{4P_0 - P} \Rightarrow k\cdot t = \ln\frac{3P_0}{4P_0 - P}$$

$$\Rightarrow k = \frac{1}{t}\ln\frac{3P_0}{4P_0 - P}$$ **(6 p)**

t = 200 s $\Rightarrow k_1^{(1)} = 10^{-3}\ s^{-1}$

t = 400 s $\Rightarrow k_1^{(2)} = 10^{-3}\ s^{-1}$

t = 600 s $\Rightarrow k_1^{(3)} = 9{,}99\cdot 10^{-4}\ s^{-1}$

t = 800 s $\Rightarrow k_1^{(4)} = 10^{-3}\ s^{-1}$

t = 1200 s $\Rightarrow k_1^{(5)} = 10^{-3}\ s^{-1}$

$k_1^{(1)} = k_1^{(2)} = k_1^{(3)} = k_1^{(4)} = k_1^{(5)} = k \Rightarrow$ rezultă că reacţia este de ordinul 1. **(5 p)**

b) Constanta de viteză, la 298 K, este $\Rightarrow k = 10^{-3}\ s^{-1}$ **(1 p)**

$n = 1 \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0{,}693}{10^{-3}} = 693\ s$ **(3 p)**

c) La momentul t = 15 min de la începutul reacţiei

$P = 4P_0 - 3P_0\cdot e^{-k\cdot t} = (4 - 3\cdot e^{-k\cdot t})P_0 = 834$ Torr **(3 p)**

$P_\infty = 4P_0 = 1200$ Torr **(3 p)**

d) $\ln\frac{P_0}{P_X} = \ln\frac{P_0}{(1-\alpha)P_0} = k\cdot t \Rightarrow \ln\frac{1}{1-\alpha} = k\cdot t \Rightarrow k = \frac{1}{t}\ln\frac{1}{1-\alpha}$

La t = 800 s $\Rightarrow k' = \frac{1}{800}\ln\frac{1}{1-0{,}9} = 2{,}878\cdot 10^{-3}\ s^{-1}$ **(4 p)**

$k' = A\cdot e^{-\frac{E_a}{RT'}}$

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\ln\frac{k'}{k} = -\frac{E_a}{RT'} + \frac{E_a}{RT} \Rightarrow \frac{R}{E_a}\ln\frac{k'}{k} = -\frac{1}{T'} + \frac{1}{T} \Rightarrow \frac{1}{T'} = \frac{1}{T} - \frac{R}{E_a}\ln\frac{k'}{k} \Rightarrow T' = 403,74\ K$$ **(5 p)**

Barem elaborat de:

prof. Irina Popescu, Colegiul Naţional „I. L. Caragiale”, Ploieşti
prof. Iuliana Costeniuc, Colegiul Naţional „Grigore Moisil”, Bucureşti
prof. Vasile Sorohan, Colegiul Naţional „Costache Negruzzi”, Iaşi