Ministerul Educației
Centrul Național de Politici și Evaluare în Educație

**OLIMPIADA DE CHIMIE**
**etapa județeană/municipiului București**
**20 martie 2022**
**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)**<br>$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ | **1p** |
| $\Delta_r H_1^\circ = 1 \cdot \Delta_f H_{CO_2(g)}^\circ = -393,5 \text{ kJ} \Rightarrow Q = 393,5 \text{ kJ}$ | **1p** |
| $n = 1 \text{ mol } CO_2 \Rightarrow m = 44 \text{ g} = 44 \cdot 10^3 \text{ mg } CO_2$<br>$44 \cdot 10^3 \text{ mg } CO_2$ .....se degajă..... 393,5 kJ<br>x mg $CO_2$ ..... 1 kJ $\quad x = 111,8 \ \frac{\text{mg } CO_2}{\text{kJ}}$ | **2p** |
| $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$ | **1p** |
| $\Delta_r H_2^\circ = 1 \cdot \Delta_f H_{CO_2(g)}^\circ + 2 \cdot \Delta_f H_{H_2O(g)}^\circ - 1 \cdot \Delta_f H_{CH_4(g)}^\circ = -802,3 \text{ kJ} \Rightarrow Q_2 = 802,3 \text{ kJ}$ | **1p** |
| $n = 1 \text{ mol } CO_2 \Rightarrow m = 44 \text{ g} = 44 \cdot 10^3 \text{ mg } CO_2$<br>$44 \cdot 10^3 \text{ mg } CO_2$ .....se degajă..... 802,3 kJ<br>y mg $CO_2$ ..... 1 kJ $\quad y = 54,8 \ \frac{\text{mg } CO_2}{\text{kJ}}$ | **2p** |
| Justificare: masa de $CO_2$ emisă este mult mai mică la centrala cu gaz metan, care va fi preferată. | **1p** |
| **b)**<br>Centralele termice cu condensare recuperează căldură prin condensarea vaporilor de apă. Astfel, pentru 1 mol de $CO_2$ se recuperează căldura provenită prin condensarea a 2 mol $H_2O$. | **1p** |
| $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g) \quad \Delta_r H_2^\circ = -802,3 \text{ kJ} \Rightarrow Q_2 = 802,3 \text{ kJ}$<br>$H_2O_{(g)} \rightarrow H_2O_{(\ell)} \quad \Delta_{cond} H^\circ = -44 \text{ kJ/mol}$ | **1p** |
| $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(\ell) \quad \Delta_r H_3^\circ$<br>$\Delta_r H_3^\circ = \Delta_r H_2^\circ + 2 \cdot \Delta_{cond} H^\circ = -890,3 \text{ kJ} \Rightarrow Q_3 = 890,3 \text{ kJ}$ | **3p** |
| Creșterea eficienței: $\frac{Q_3 - Q_2}{Q_2} \cdot 100 = 10,96\% \approx 11\%$ | **2p** |
| **c)**<br>Pentru un duș $m_{apă} = 60000 \text{ g} \Rightarrow Q = m \cdot c \cdot \Delta T = 7534,8 \cdot 10^3 \text{ J}$ | **2p** |
| Pierderile de căldură: $p = 30 \ \frac{J}{K \cdot s} = 108 \cdot 10^3 \ \frac{J}{K \cdot h}$<br>Din unitatea de măsură pentru pierderile de căldură rezultă: $p = \frac{Q}{\Delta T \cdot t}$<br>Pentru a se menține temperatura camerei la 22 °C, $\Delta T = 12 \text{ K}$ | **1p** |

Brașov – 2049

| | |
|---|---|
| $t = \frac{Q}{p \cdot \Delta T} = \frac{7534,8 \cdot 10^3}{108 \cdot 10^3 \cdot 12} \approx 5,8$ h | **2p** |
| **d)**<br>$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$<br>$N_2H_4 + 6H_2O \rightarrow 2HNO_3 + 14H^+ + 14e^-$ | **2X1p** |
| $N_2H_4 + 7H_2O_2 \rightarrow 2HNO_3 + 8H_2O$ | **2p** |

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

| | |
|---|---|
| **A.**<br>**a)**<br>$q_i = \frac{1000}{22,4} \cdot \lvert \Delta_c H^\circ \rvert \Rightarrow \Delta_c H^\circ = -2043,8$ kJ/mol | **1p** |
| $C_nH_{2n+2(g)} + \frac{3n+1}{2} O_2(g) \rightarrow nCO_{2(g)} + (n+1)H_2O_{(g)}$ | **1p** |
| $\Delta_r H^\circ = n \cdot \Delta_f H^\circ_{CO_2(g)} + (n+1) \cdot \Delta_f H^\circ_{H_2O(g)} - 1 \cdot \Delta_f H^\circ_{C_nH_{2n+2}(g)}$<br>$n \cdot (-393,5) + (n+1) \cdot (-241,8) - 1 \cdot (-103,9) = -2043,8 \Rightarrow n = 3$<br>Alcanul este $C_3H_8$. | **2p** |
| **b)**<br>Fie n = 1 mol $C_3H_8$ din care:<br>**a** mol $C_3H_8$ se ard pentru a obține căldura necesară;<br>**(1-a)** mol $C_3H_8$ se dehidrogenează;<br>$\Delta_c H^\circ_{C_3H_{8(g)}} = -2043,8$ kJ/mol<br>Căldura degajată la ardere este: $Q_1 = -n \cdot \Delta_c H^\circ = a \cdot 2043,8$ kJ<br>$\Delta_r H^\circ = +123,9$ kJ/mol<br>Căldura necesară dehidrogenării este: $Q_2 = -n \cdot \Delta_r H^\circ = -(1-a) \cdot 123,9$ kJ<br>$Q_1 = \lvert Q_2 \rvert \Rightarrow a \cdot 2043,8 = (1-a) \cdot 123,9 \Rightarrow a = 0,0571$ mol | **3p** |
| $\%C_3H_{8\ (ars)} = \frac{a}{1} \cdot 100 = 5,71\%$ | **1p** |
| **c)**<br>$\Delta_r H^\circ = 1 \cdot \Delta_f H^\circ_{C_3H_6(g)} - 1 \cdot \Delta_f H^\circ_{C_3H_8(g)} > 0 \Rightarrow \Delta_f H^\circ_{C_3H_6(g)} > \Delta_f H^\circ_{C_3H_8(g)}$<br>Ordinea crescătoare a stabilității este $C_3H_6$, $C_3H_8$ | **2p** |
| **B.**<br>**a)**<br>Pentru a fi posibilă determinarea entalpiei de hidratare este necesar ca în ambele soluții să fie același raport molar $CuSO_4 : H_2O$.<br>În soluția obținută prin dizolvarea a 3,2 g $CuSO_4$ în 289,8 g de $H_2O$ sunt:<br>0,02 mol $CuSO_4$ și 16,1 mol $H_2O \Rightarrow CuSO_4 : H_2O = 0,02 : 16,1 = 1 : 805$ (raport molar) | **1p** |
| În soluția obținută prin dizolvarea a 2,5 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ în ***x*** g de $H_2O$ sunt:<br>0,01 mol $CuSO_4$ și $\left(0,05 + \frac{x}{10}\right)$ mol $H_2O$ | **2p** |

Brașov - 2049

| | |
|---|---|
| $\frac{n_{CuSO_4}}{n_{H_2O}} = \frac{0,01}{0,05+\frac{x}{10}} = \frac{1}{805} \Rightarrow x = 144 \text{ g } H_2O$ | **1p** |
| **b)**<br>La dizolvarea unui mol de $CuSO_4$ se degajă:<br>$\Delta H_1 = -\frac{318}{0,02} = -15900 \text{ cal/mol} = -15,9 \text{ kcal/mol}$ | **1p** |
| La dizovarea unui mol de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ se absorb:<br>$\Delta H_2 = +\frac{28}{0,01} = +2800 \text{ cal/mol} = +2,8 \text{ kcal/mol}$ | **1p** |
| $CuSO_4(s) \xrightarrow{H_2O(\ell)} CuSO_4(aq)$ $\Delta H_1$ = - 15, 9 kcal/mol<br>$CuSO_4 \cdot 5H_2O(s) \xrightarrow{H_2O(\ell)} CuSO_4(aq)$ $\Delta H_2$ = + 2,8 Kcal/mol<br>$CuSO_4(s) + 5H_2O(\ell) \longrightarrow CuSO_4 \cdot 5H_2O(s)$ $\Delta H$<br>Aplicând legea lui Hess, entalpia de hidratare $\Delta H$ este:<br>$\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -15,9 - 2,8 = -18,7$ kcal/mol | **2p** |
| **C.**<br>$m_s = \rho \cdot V = 1,6 \cdot 437,5 = 700$ g soluție de $H_2SO_4 \Rightarrow m_d = \frac{70 \cdot 700}{100} = 490$ g $H_2SO_4$ | **1p** |
| $m_{H_2O} = 700 - 490 = 210$ g $\Rightarrow$ $n_{H_2O} = 11,66$ mol<br>5 mol $H_2SO_4$ ..... 11,66 mol $H_2O$<br>1 mol $H_2SO_4$ ..... n mol $H_2O$<br>n = 2,33 mol $H_2O$ | **1p** |
| $Q = \frac{78,4 \cdot n}{1,8+n} = \frac{78,4 \cdot 2,33}{1,8+2,33} = 44,2$ kJ/mol | **2p** |
| $SO_{3(g)} \rightarrow SO_{3(\ell)}$ $\Delta H_1^\circ = -33$ kJ/mol<br>$SO_{3(\ell)} + H_2O_{(\ell)} \rightarrow H_2SO_{4(\ell)}$ $\Delta_r H_2^\circ = -97$ kJ/mol<br>$H_2SO_4(\ell) \xrightarrow{H_2O(\ell)} H_2SO_{4(aq)}$ $\Delta H_3^\circ$ = - Q = - 44,2 kJ/mol | **1p** |
| Căldura degajată la prepararea soluției de acid este:<br>$\Delta H^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta_r H_2^\circ + \Delta H_3^\circ = -174,2$ kJ/mol<br>$n_d = 5$ mol $H_2SO_4$<br>$Q' = -n \cdot \Delta H^\circ = -5 \cdot (-174,2) = 871$ kJ | **2p** |

**Subiectul al III-lea** **20 de puncte**

| | |
|---|---|
| **a)**<br>Mecanism (1)<br>$v = k_1 \cdot [B]^2 \cdot [A_2]$ | **2p** |
| Deoarece prima etapă este rapidă, există un preechilibru: | **1p** |

Brașov - 2049

| | |
|---|---|
| $K_C = \frac{[B]^2}{[B_2]} \Rightarrow [B]^2 = K_C \cdot [B_2]$ | |
| $v = k_1 \cdot K_C \cdot [B_2] \cdot [A_2] \Rightarrow v = k \cdot [A_2] \cdot [B_2]$<br>unde $k = k_1 \cdot K_C$ | **1p** |
| Mecanismul (1) este în concordanță cu legea vitezei stabilită experimental. | **1p** |
| Mecanism (2)<br>$v = k_2 \cdot [(B_2)_d] \cdot [A_2]$ | **1p** |
| Deoarece prima etapă este rapidă, există un preechilibru:<br>$K_C^{'} = \frac{[(B_2)_d]}{[B_2]} \Rightarrow [(B_2)_d] = K_C^{'} \cdot [B_2]$ | **1p** |
| $v = k_2 \cdot K_C^{'} \cdot [B_2] \cdot [A_2] \Rightarrow v = k \cdot [A_2] \cdot [B_2]$<br>unde $k = k_2 \cdot K_C^{'}$ | **1p** |
| Mecanismul (2) este în concordanță cu legea vitezei stabilită experimental. | **1p** |
| **b)**<br>**1)** $k_{T_1} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}$ ; $k_{T_2} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}$<br>$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}$ | **1p** |
| $E_a = 168996$ J/mol □ 169 kJ/mol | **1p** |
| **2)** Energia de activare, $E_a$, este mai mare decât energia de disociere a moleculei $B_2$ în atomi. Drept urmare, etapa a doua este lentă și determinantă de viteză în ambele mecanisme. | **2p** |
| **c)** $v = k_3 \cdot [BAr] \cdot [B]$ | **2p** |
| $K_C^{"} = \frac{[BAr]}{[B] \cdot [Ar]} \Rightarrow [BAr] = K_C^{"} \cdot [B] \cdot [Ar]$ | **1p** |
| $v = k_3 \cdot K_C^{"} \cdot [B]^2 \cdot [Ar] \Rightarrow v = k \cdot [B]^2 \cdot [Ar]$, unde $k = k_3 \cdot K_C^{"}$ | **1p** |
| $k_3 = A \cdot e^{-\frac{E_{a_3}}{RT}}$<br>$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0 = -RT \cdot \ln K_C^{"} \Rightarrow K_C^{"} = e^{\frac{\Delta_r S^0}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta_r H^0}{RT}}$ | **1p** |
| $k = k_3 \cdot K_C^{"} \Rightarrow k = A \cdot e^{-\frac{E_{a_3}}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta_r S^0}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta_r H^0}{RT}}$<br>$k = A \cdot e^{\frac{\Delta_r S^0}{R}} \cdot e^{-\frac{E_{a_3} + \Delta_r H^0}{RT}} \Rightarrow k = A^{'} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$<br>unde $A^{'} = A \cdot e^{\frac{\Delta_r S^0}{R}}$ și $E_a = E_{a_3} + \Delta_r H^0$ reprezintă energia de activare pentru reacția globală de recombinare a atomilor de B în argon. | **1p** |
| Un motiv posibil pentru care energia de activare, $E_a$, este negativă ar putea fi următorul: energia de activare $E_{a_3}$ este pozitivă, dar mai mică decât $\left\|\Delta_r H^0\right\|$, entalpia de reacție, $\Delta_r H^0$, fiind negativă. | **1p** |

**Subiectul al IV-lea** **30 de puncte**

Brașov - 2049

| | |
|---|---|
| **A.**<br>$3\varepsilon^{\circ}_{Fe^{3+}|Fe} = \varepsilon^{\circ}_{Fe^{3+}|Fe^{2+}} + 2\varepsilon^{\circ}_{Fe^{2+}|Fe} \Rightarrow \varepsilon^{\circ}_{Fe^{3+}|Fe^{2+}} = 3\varepsilon^{\circ}_{Fe^{3+}|Fe} - 2\varepsilon^{\circ}_{Fe^{2+}|Fe} = 0,772\ V$ | **3p** |
| $(+)\ Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+} \quad \varepsilon_{(+)} = \varepsilon^{\circ}_{Fe^{3+}|Fe^{2+}} = 0,772\ V$<br>$(-)\ Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2e^- \quad \varepsilon_{(-)} = \varepsilon^{\circ}_{Sn^{4+}|Sn^{2+}} = 0,154\ V$ | **2X1p** |
| $Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightarrow Sn^{4+} + 2Fe^{2+} \quad E^{\circ} = \varepsilon_{(+)} - \varepsilon_{(-)} = 0,618\ V$ | **2p** |
| $\Delta_r G^{\circ} = -nFE^{\circ} = -2 \cdot 96485 \cdot 0,618 = -119255\ J/mol = -119,25\ kJ/mol$ | **1p** |
| $\Delta_r G^{\circ} = -RT \ln K \Rightarrow K = e^{-\frac{\Delta_r G^{\circ}}{RT}} = 7,83 \cdot 10^{20}$ | **1p** |
| **B.**<br>La punctul de echivalență:<br>$E = \varepsilon_{(+)} - \varepsilon_{(-)} = \varepsilon^{\circ}_{Sn^{4+}|Sn^{2+}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} - \varepsilon^{\circ}_{ECS}$<br>$2E = 2\varepsilon^{\circ}_{Sn^{4+}|Sn^{2+}} + 0,059 \cdot \lg \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} - 2\varepsilon^{\circ}_{ECS} \quad (1)$ | **2p** |
| sau<br>$E = \varepsilon^{\circ}_{Fe^{3+}|Fe^{2+}} + 0,059 \cdot \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} - \varepsilon^{\circ}_{ECS} \qquad (2)$ | **1p** |
| unde: $[Fe^{3+}] = 2 \cdot [Sn^{2+}]$ și $[Fe^{2+}] = 2 \cdot [Sn^{4+}]$ | **1p** |
| Din (1) + (2) $\Rightarrow 3E = 2\varepsilon^{\circ}_{Sn^{4+}|Sn^{2+}} + \varepsilon^{\circ}_{Fe^{3+}|Fe^{2+}} + 0,059 \cdot \lg \frac{[Sn^{4+}] \cdot [Fe^{3+}]}{[Sn^{2+}] \cdot [Fe^{2+}]} - 3\varepsilon^{\circ}_{ECS}$ | **1p** |
| $E = \frac{2\varepsilon^{\circ}_{Sn^{4+}|Sn^{2+}} + \varepsilon^{\circ}_{Fe^{3+}|Fe^{2+}}}{3} - \varepsilon^{\circ}_{ECS} = 0,118\ V$ | **1p** |
| După punctul de echivalență:<br>(-) $2Hg(l) + 2Cl^-(aq) \rightarrow Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \quad \varepsilon_{(-)} = \varepsilon^{\circ}_{ECS}$<br>(+) $Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq) \quad \varepsilon_{(+)} = \varepsilon^{\circ}_{Fe^{3+}|Fe^{2+}} + 0,059 \cdot \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ | **2X1p** |
| $2Hg(l) + 2Cl^-(aq) + 2Fe^{3+}(aq) \rightarrow Hg_2Cl_2(s) + 2Fe^{2+}(aq)$ | **1p** |
| $E = \varepsilon_{(+)} - \varepsilon_{(-)} = \varepsilon^{\circ}_{Fe^{3+}|Fe^{2+}} + 0,059 \cdot \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} - \varepsilon^{\circ}_{ECS}$ | **1p** |
| $n_{Fe^{3+}} = C_M \cdot V_s = 0,2 \cdot 15 \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-3}\ mol$<br>$n_{Fe^{3+}_{(reactionat)}} = 2 \cdot n_{Sn^{2+}} = 2 \cdot 10^{-3}\ mol = n_{Fe^{2+}_{(format)}}$<br>$n_{Fe^{3+}_{(exces)}} = 3 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3} = 10^{-3}\ mol$<br>$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{n_{Fe^{3+}_{(exces)}}}{n_{Fe^{2+}_{(format)}}} = \frac{10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3}} = 0,5$ | **1p** |
| $E = 0,772 + 0,059 \cdot \lg 0,5 - 0,242 = 0,512\ V$ | **1p** |

Brașov - 2049

| | |
|---|---|
| (-) $Pt\|Hg(\ell)\|Hg_2Cl_2(s)\,\|\,Cl^-(aq)\,\|\|\,Fe^{3+}(aq),\ Fe^{2+}(aq)\,\|\,Pt$ (+) | **1p** |
| **C.**<br>(+) $Cu^{2+}(aq)+I^-(aq)+e^-\rightarrow CuI(s)\quad \varepsilon_{(+)}$<br>(–) $2I^-(aq)\rightarrow I_2(aq)+2e^-\qquad \varepsilon_{(-)}$ | **2X1p** |
| $2Cu^{2+}(aq)+4I^-(aq)\rightarrow 2CuI(s)+I_2(aq)$ | **2p** |
| $K_{s_{CuI(s)}}=[Cu^+]\cdot[I^-]\Rightarrow[Cu^+]=\dfrac{K_{s_{CuI(s)}}}{[I^-]}$<br>$\varepsilon_{(+)}=\overset{\circ}{\varepsilon}_{Cu^{2+}\|Cu^+}+0,059\cdot\lg\dfrac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}=\overset{\circ}{\varepsilon}_{Cu^{2+}\|Cu^+}+0,059\cdot\lg\dfrac{[Cu^{2+}]}{\frac{K_{s_{CuI(s)}}}{[I^-]}}$<br>$\varepsilon_{(+)}=\overset{\circ}{\varepsilon}_{Cu^{2+}\|Cu^+}-0,059\cdot\lg K_{s_{CuI(s)}}+0,059\cdot\lg([Cu^{2+}]\cdot[I^-])$ | **2p** |
| $\overset{\circ}{\varepsilon}_{Cu^{2+}+I^-\|CuI}=\overset{\circ}{\varepsilon}_{Cu^{2+}\|Cu^+}-0,059\cdot\lg K_{s_{CuI(s)}}=0,153-0,059\cdot\lg(1,1\cdot10^{-12})=0,858\ V$ | **1p** |
| $E^\circ=\overset{\circ}{\varepsilon}_{(+)}-\overset{\circ}{\varepsilon}_{(-)}=\overset{\circ}{\varepsilon}_{Cu^{2+}+I^-\|CuI}-\overset{\circ}{\varepsilon}_{I_2\|I^-}=0,858-0,535=0,323\ V$ | **1p** |

***Barem elaborat de:***
Iuliana Shajaani, *Colegiul Național "Sf. Sava", București*
Valeria Teoteoi, *Colegiul Național "Tudor Vladimirescu", Tg. Jiu*
Alexandru Sava, *Liceul Tehnologic "Ferdinand I", Curtea de Argeș*
Vasile Sorohan, *Colegiul Național "Costache Negruzzi", Iași*

Brasov - 2049