



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
BUZĂU, 28 aprilie - 2 mai 2024
Ediția a LVII-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)**

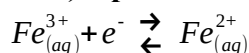
1 D; 2 D; 3 D; 4 C; 5 A; 6 B; 7 E; 8 B; 9 C; 10 E.

Fiecare răspuns corect primește 2 puncte

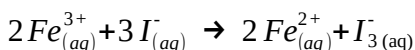
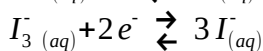
Subiectul al II-lea **(20 de puncte)**

II.A) 13 p distribuite astfel:

II.A.1) 2 p:



1 p



1 p

II.A.2) 9 p distribuite astfel:

$$E_1 = E_{I_3^-/3I^-}^0 + \frac{0.059}{2} \cdot \lg \frac{[I_3^-]}{[I^-]^3} = 0.536 + \frac{0.059}{2} \cdot \lg \frac{1.25 \cdot 10^{-4}}{(4 \cdot 10^{-3})^3} = 0.633 V$$

2 p

Din diagrama Latimer se calculează $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0$

$$\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot E^0 \Rightarrow \Delta G_1^0 = -F \cdot E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0$$

1 p

$$\Delta G_2^0 = -2 \cdot F \cdot E_{Fe^{2+}/Fe^0}^0 = -2 \cdot F \cdot (-0.47) = 90.71 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta G_3^0 = -3 \cdot F \cdot E_{Fe^{3+}/Fe^0}^0 = -3 \cdot F \cdot (-0.057) = 16.50 kJ \cdot mol^{-1}$$

2 p

$$\Delta G_3^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 \Rightarrow \Delta G_1^0 = \Delta G_3^0 - \Delta G_2^0 = 16.50 - 90.71 = -74.21 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0.769 V$$

2 p

$$E_2 = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0.059}{1} \cdot \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0.769 + \frac{0.059}{1} \cdot \lg \frac{2.5 \cdot 10^{-3}}{2.5 \cdot 10^{-4}} = 0.828 V$$

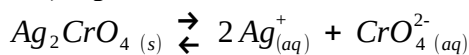
2 p

II.A.3) 1 p:

$$E_{\text{element galvanic}}^0 = E_{\text{catod}}^0 - E_{\text{anod}}^0 = 0.769 - 0.536 = 0.233 \text{ V}$$

1 p**II.A.4) 1 p:**

$$E_{\text{element galvanic}} = E_{\text{catod}} - E_{\text{anod}} = 0.828 - 0.633 = 0.195 \text{ V}$$

1 p**II.B) 7 p distribuite astfel:**

S = solubilitatea cromatului de argint $\Rightarrow [Ag^+] = 2 \cdot S$ și $[CrO_4^{2-}] = S$

1 p

În exces de ioni Ag^+ :

$$[Ag^+] = 2 \cdot S + C_{Ag^+} \text{ și } [CrO_4^{2-}] = S$$

$$K_s = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] = (2 \cdot S + C_{Ag^+})^2 \cdot S$$

2 p

$$C_{Ag^+} \gg S \Rightarrow (2 \cdot S + C_{Ag^+}) \simeq C_{Ag^+} \Rightarrow K_s = (C_{Ag^+})^2 \cdot S = 1.1 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

1 p

În exces de ioni CrO_4^{2-} :

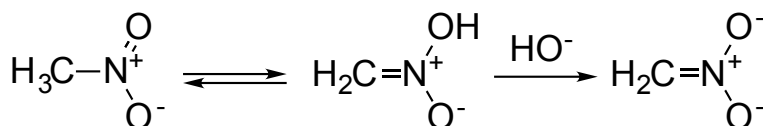
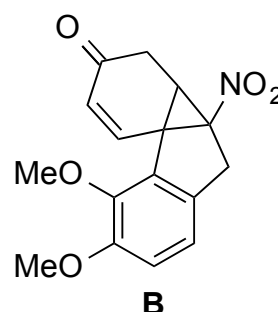
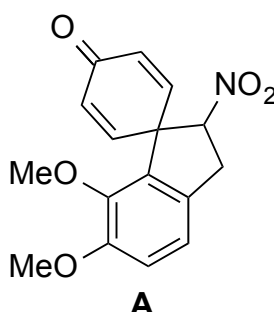
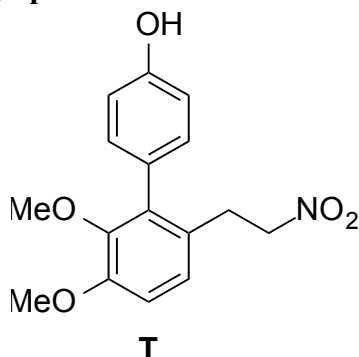
$$[Ag^+] = 2 \cdot S \text{ și } [CrO_4^{2-}] = S + C_{CrO_4^{2-}}$$

$$K_s = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] = (2 \cdot S)^2 \cdot (S + C_{CrO_4^{2-}})$$

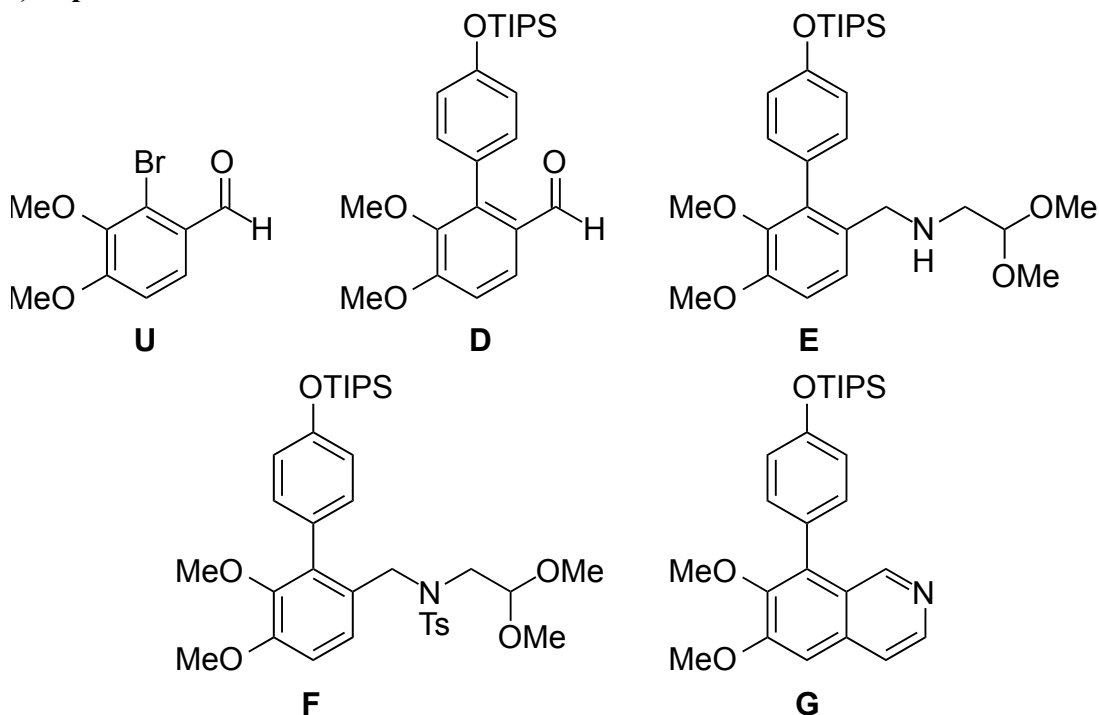
2 p

$$C_{CrO_4^{2-}} \gg S \Rightarrow (S + C_{CrO_4^{2-}}) \simeq C_{CrO_4^{2-}} \Rightarrow K_s = 4 \cdot S^2 \cdot C_{CrO_4^{2-}}$$

$$S = 7.4 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

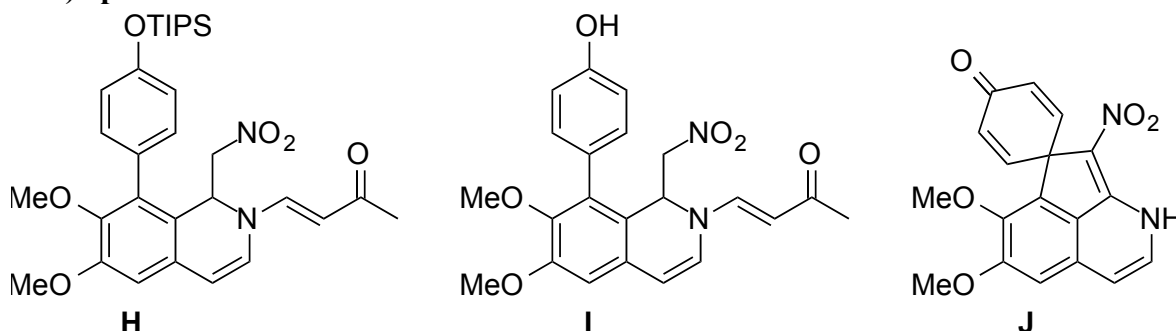
1 p**Subiectul al III-lea****(20 de puncte)****III.1) 1p:****1 p****III.2) 3p:****3x
1 p**

III.3) 10p:



5x
2 p

III.4) 6p:



3x
2 p

Subiectul al IV-lea

(40 de puncte)

IV.A) 20 p distribuite astfel:

IV.A.1) 3 p distribuite astfel:

pentru CH₄:

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{1000 \text{ L}}{1000 \text{ mol}} = 1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$p_{\text{CH}_4} = \frac{R \cdot T}{V_m} = 24.026 \text{ atm}$$

0.5 p

pentru CO₂:

Din datele din tabelul 1 se alege intervalul cel mai apropiat de temperatura dată (293K) adică 280K - 300K, prin interpolare liniară se obține o densitate de 1,818 g/L sau 0,04132 mol/L

1 p

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho \cdot V = 1.818 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 1500 \text{ L} = 2727 \text{ g} \quad (61.98 \text{ mol})$$

$$\text{sau } n = 0.04132 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 1500 \text{ L} = 61.98 \text{ mol}$$

0.5 p

$$V_m = \frac{1000 L}{61.98 \text{ moli}} = 16.134 L \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$p_{\text{CO}_2} = 1.489 \text{ atm}$$

pentru H_2S :

$$n = \frac{N}{N_A} = \frac{4.43 \cdot 10^{24}}{6.022 \cdot 10^{23}} = 7.356 \text{ moli}$$

$$V_m = \frac{1000 L}{7.356 \text{ moli}} \approx 136 L \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$p_{\text{H}_2\text{S}} = 0.176 \text{ atm}$$

0.75 p

$$p_{\text{amestec}} = p_{\text{CH}_4} + p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{S}} = 25.69 \text{ atm}$$

0.25 p

IV.A.2) 2 p distribuite astfel:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right) \cdot (V_m - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T \Rightarrow$$

$$p_{\text{CH}_4} = \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \frac{8.314 \cdot 293}{10^{-3} - 4.31 \cdot 10^{-5}} - \frac{0.227}{(10^{-3})^2} = 2.32 \cdot 10^6 \text{ Pa}$$

sau

$$p_{\text{CH}_4} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V - n \cdot b} - \frac{n^2 \cdot a}{V^2} = \frac{1000 \cdot 8.314 \cdot 293}{1 - 1000 \cdot 4.31 \cdot 10^{-5}} - \frac{0.227 \cdot (10^3)^2}{1^2} = 2.32 \cdot 10^6 \text{ Pa} \quad (22.88 \text{ atm})$$

0.25 p

$$p_{\text{vdW}} \cdot V = Z \cdot n \cdot R \cdot T \Rightarrow Z = \frac{p_{\text{vdW}} \cdot V}{n \cdot R \cdot T} = \frac{p_{\text{vdW}} \cdot V_m}{R \cdot T}$$

$$p_{\text{id}} \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow p_{\text{id}} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{R \cdot T}{V_m}$$

$$\Rightarrow Z = \frac{p_{\text{vdW}}}{p_{\text{id}}} = \frac{22.88}{24.03} = 0.95$$

1.25 p

$Z < 1 \Rightarrow$ predomină interacțiile de tip atractiv

0.50 p

IV.A.3) 2 p distribuite astfel:

$$p = \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad \left| \begin{array}{l} \text{În ecuația van der Waals presiunea este exprimată ca diferență a doi termeni,} \\ \text{deci ambii trebuie să aibă dimensiunea unei presiuni.} \end{array} \right.$$

Din diferența $V_m - b$ deducem că b trebuie să aibă dimensiunea lui V_m deci $\text{volum} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$\text{Din } \frac{a}{V_m^2} = \text{presiune} \Rightarrow a = \text{presiune} \cdot V_m^2 = \text{presiune} \cdot \text{volum}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$\Rightarrow \langle a \rangle = \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \text{ și } \langle b \rangle = \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

2x
1 p

IV.A.4) 6 p distribuite astfel:

$$Q = n \cdot C_p \cdot \Delta T = 7.36 \text{ mol} \cdot \frac{9}{2} \cdot 8.314 J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 80 K = 22028.7 J \approx 22 \text{ kJ}$$

0.5 p

$$W = -p(V_f - V_i) = -p \cdot \left(\frac{n \cdot R \cdot T_f}{p} - \frac{n \cdot R \cdot T_i}{p} \right) = -n \cdot R \cdot (T_f - T_i)$$

0.5 p

$W = -7.36 \text{ mol} \cdot 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 80 \text{ K} = -4895.3 \text{ J} \simeq -4.9 \text{ kJ}$	0.5 p
$\Delta U = Q + W = 22 \text{ kJ} - 4.9 \text{ kJ} = 17.1 \text{ kJ}$	0.25 p
$\Delta H = Q \simeq 22 \text{ kJ}$	0.25 p
$\Delta S = n \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p}{T} dT = n \int_{293}^{373} \frac{\frac{9}{2} \cdot R}{T} dT = 7.36 \text{ mol} \cdot 37.41 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \ln \frac{373}{293} = 66.46 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$	1.5 p
Pentru ca ΔS total = 0, la comprimare $\Delta S = -66.46 \text{ J/K}$	0.25 p
$\Delta S = -n \cdot R \cdot \ln \frac{p_2}{p_1} = -66.46 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$	1 p
$\ln p_2 = \frac{-66.46 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}}{-7.36 \text{ mol} \cdot 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 1.086$	1 p
$p_2 = e^{1.086} = 2.96 \text{ atm}$	0.25 p

IV.A.5) 2 p distribuite astfel:

Recipient închis = condiții izocore; pentru gaze triatomice (H_2S) $C_v \simeq \frac{7}{2} \cdot R$

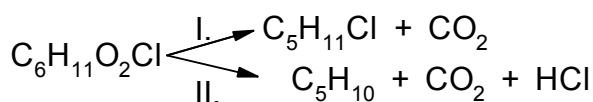
$Q = n \cdot C_v \cdot \Delta T = 7.36 \text{ mol} \cdot \frac{7}{2} \cdot 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 80 \text{ K} = 17133.5 \text{ J} \simeq 17.1 \text{ kJ}$	0.5 p
$W = -p \cdot \Delta V = 0$ condiții izocore $\Delta V = 0$	0.25 p
$\Delta U = Q + W \simeq 17.1 \text{ kJ}$	0.25 p
$\Delta S = n \cdot C_v \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = 7.36 \cdot \frac{7}{2} \cdot R \cdot \ln \frac{373}{293} = 51.70 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$	1 p

IV.A.6) 5 p distribuite astfel:

condiții adiabate $\Delta Q = 0$, $\Delta U = W$	0.5 p
$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{9}{2} \cdot \frac{2}{7} = 1.285 \simeq 1.3$	1 p
$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \Rightarrow T_2 = T_1 \cdot \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = 293 \text{ K} \left(\frac{1 \text{ m}^3}{2 \text{ m}^3} \right)^{1.3-1} = 238 \text{ K}$	2.5 p
se consideră răspuns corect și $T_2 = 298 \text{ K}$, deci $\Rightarrow T_1 = 242 \text{ K}$ și mai departe $W = -1443 \text{ J}$	
$W = n \cdot C_v \cdot (T_2 - T_1) = 7.36 \text{ mol} \cdot \frac{7}{2} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (238 \text{ K} - 293 \text{ K}) = -1417 \text{ J}$	1 p

IV.B) 20 p distribuite astfel:

IV.B.1) 2 p:



2 p

Precizări:

→ produși de reacție organici (numai doi):

alchenă + un altul ce conține 1/3 (masic) clor dar nu conține O. Ținând cont de elementele chimice prezente în reactant => pe lângă Cl mai poate conține doar C și H, având masă brută $3 \cdot 35.5 = 106.5$ g/mol ceea ce corespunde unei formule $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl})_n$. Este evident că pentru $n < 1$ formula moleculară n-ar avea sens d.p.d.v. chimic sau pentru $n > 1$ s-ar obține nesaturare echivalentă negativă => formula moleculară este $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$ fiind așadar vorba de clorura de *neo*-pentil (ce admite un singur izomer posibil); structurile izomere ale derivaților monoclorurați derivând de la *n*-pentan sau *izo*-pentan se exclud deoarece ar presupune rearanjarea structurii catenei (termic) prin ruperi homolitice (problema indică faptul că în procesul de descompunere nu apar radicali liberi).

→ produși de reacție anorganici (doi):

unul rezultat din ambele reacții.

IV.B.2) 12 p distribuite astfel:

Bilanț presiuni:

	Produși reacție I		Reactant	Produși reacție II		
	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl} + \text{CO}_2$		$\leftarrow \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl} \rightarrow$	$\text{C}_5\text{H}_{10} + \text{CO}_2 + \text{HCl}$		
inițial ($t = 0$)	0	0	$P_{(t=0)}$	0	0	0
transfor- mat	$+x \cdot P_{(t=0)}$	$+x \cdot P_{(t=0)}$	$-(x+y) \cdot P_{(t=0)}$	$+y \cdot P_{(t=0)}$	$+y \cdot P_{(t=0)}$	$+y \cdot P_{(t=0)}$
curent (t)	$x \cdot P_{(t=0)}$	$x \cdot P_{(t=0)}$	$P_{(t=0)} - (x+y) \cdot P_{(t=0)} =$ $= (1-x-y) \cdot P_{(t=0)}$	$y \cdot P_{(t=0)}$	$y \cdot P_{(t=0)}$	$y \cdot P_{(t=0)}$
	presiune totală $P_{(t)} = (1+x+2 \cdot y) \cdot P_{(t=0)}$					

3 p

de unde, făcând raportul:

$$\frac{P_{(t)}}{P_{(t=0)}} = \frac{(1+x+2 \cdot y) \cdot P_{(t=0)}}{P_{(t=0)}} = 1+x+2 \cdot y \text{ în care, înlocuind } \frac{P_{(t)}}{P_{(t=0)}} = \frac{1641.6 \text{ mmHg}}{1000 \text{ mmHg}}$$

rezultă $1+x+2 \cdot y = 1.6416$

1 p

Conform bilanțului, la presiunea totală $P_{(t)} = (1+x+2 \cdot y) \cdot P_{(t=0)} = 1641.6$ mmHg la 297°C (570K), clorura de *neo*-pentil contribuie cu o presiune parțială de $x \cdot P_{(t=0)}$.

Răcind de la 297°C (570K) la 70°C (343 K), presiunea totală ar trebui să ajungă la $P_{(t)} \cdot \frac{T_2}{T_1} = (1+x+2 \cdot y) \cdot P_{(t=0)} \cdot \frac{T_2}{T_1} = 1641.6 \text{ mmHg} \cdot \frac{343 \text{ K}}{570 \text{ K}} = 987.8 \text{ mmHg}$, din care presiunea parțială a clorurii de *neo*-pentil ar fi $x \cdot P_{(t=0)} \cdot \frac{T_2}{T_1}$.

1 p

Precizare:

Răcind la 70°C (343 K) pentru a opri reacția, amestecul de gaze ideale se va contracta, așadar ajustăm presiunile conform legilor gazelor ideale:

$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow \frac{P \cdot V}{T} = n \cdot R$, raport constant atâta vreme cât numărul de moli rămâne același,

așadar $\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{T_2}$. Ținând cont că volumul reactorului nu se modifică în urma răcirii de la

297°C la 70°C $\Rightarrow \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$ de unde $P_2 = P_1 \cdot \frac{T_2}{T_1}$

Presiunea măsurată experimental la 70°C (343 K) este de 756.2 mmHg în loc de valoarea teoretică de 987.8 mmHg. Are loc condensarea clorurii de *neo*-pentil; scăderea de presiune fiind reprezentată de presiunea parțială cu care clorura de *neo*-pentil ar fi contribuit la presiunea totală dacă ar fi rămas în stare gazoasă:

$(987.8 - 756.2) \text{ mmHg} = 231.6 \text{ mmHg} = x \cdot P_{(t=0)} \cdot \frac{T_2}{T_1}$, relație în care înlocuind valorile $P_{(t=0)}$,

1 p

T_2 și T_1 :

$$x \cdot 1000 \text{ mmHg} \cdot \frac{343 \text{ K}}{570 \text{ K}} = 231.6 \text{ mmHg} \Rightarrow x = 0.3849$$

Utilizând relația dedusă anterior, $1 + x + 2 \cdot y = 1.6416$, știind $x = 0.3849 \Rightarrow y = 0.1284$

0.5 p

Descompunerea cloro-formiatului de *neo*-pentil are loc prin două reacții de ordinul I, așadar conform schemei deduse la punctul IV.B.1 viteza de consumare a acestuia va fi:

$$\frac{dp_{C_6H_{11}O_2Cl}}{dt} = -(k_I + k_{II}) \cdot p_{C_6H_{11}O_2Cl} \text{ unde } k_I \text{ și } k_{II} \text{ sunt constantele de viteză ale reacțiilor I și II.}$$

Reactantul se consumă printr-un proces global de ordinul I în care constanta de viteză k_{obs} e suma constantelor de viteză k_I și k_{II} ale reacțiilor I și II.

Forma integrală a ecuației cinetice pentru reacții de ordinul I, $p_{reactant} = p_{reactant}^0 \cdot e^{-k_{obs} \cdot t}$ se particularizează ținând cont de:

→ $p_{reactant}$ = presiunea parțială a cloro-formiatului de *neo*-pentil la timpul curent: din bilanțul de presiuni: $p_{reactant} = (1 - x - y) \cdot P_{(t=0)}$

→ $p_{reactant}^0$ = presiunea parțială a cloro-formiatului de *neo*-pentil la momentul inițial: $p_{reactant}^0 = P_{(t=0)}$ întrucât inițial în sistem se găsește numai cloro-formiat de *neo*-pentil

→ $k_{obs} = k_I + k_{II}$

3 p

$\Rightarrow (1 - x - y) \cdot P_{(t=0)} = P_{(t=0)} \cdot e^{-(k_I + k_{II}) \cdot t}$ de unde $1 - x - y = e^{-(k_I + k_{II}) \cdot t}$ care logaritmată,

$\ln(1 - x - y) = -(k_I + k_{II}) \cdot t$ sau $\ln \frac{1}{(1 - x - y)} = +(k_I + k_{II}) \cdot t$ de unde:

$$k_I + k_{II} = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{1}{1 - x - y} = \frac{1}{3600 \text{ s}} \cdot \ln \frac{1}{1 - 0.3849 - 0.1284} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Pentru a putea calcula valorile individuale ale constantelor de viteză k_I și k_{II} trebuie dedusă încă o relație care să le implice. Examinând expresiile vitezelor de formare ale produșilor organici conform schemei de reacție deduse la punctul IV.B.1:

$\frac{dp_{C_5H_{11}Cl}}{dt} = k_I \cdot p_{C_6H_{11}O_2Cl}$ și $\frac{dp_{C_5H_{10}}}{dt} = k_{II} \cdot p_{C_6H_{11}O_2Cl}$ rezultă că, datorită coeficienților stoechiometrici egali cu unu,

atât raportul vitezelor de formare ale produșilor organici cât și raportul molar al celor doi produși organici formați (în orice moment al reacției) va fi egal cu raportul constantelor de viteză ale celor două procese: $\frac{p_{C_5H_{11}Cl}}{p_{C_5H_{10}}} = \frac{k_I}{k_{II}}$. Conform bilanțului, la timpul curent presiunile parțiale ale celor doi produși organici sunt: $p_{C_5H_{11}Cl} = x \cdot P_{(t=0)}$ și $p_{C_5H_{10}} = y \cdot P_{(t=0)} \Rightarrow$

$$\frac{k_I}{k_{II}} = \frac{p_{C_5H_{11}Cl}}{p_{C_5H_{10}}} = \frac{x \cdot P_{(t=0)}}{y \cdot P_{(t=0)}} = \frac{x}{y} = \frac{0.3849}{0.1284} \approx 3$$

2 p

Formăm sistemul
$$\begin{cases} k_I + k_{II} = 2 \cdot 10^{-4} s^{-1} \\ \frac{k_I}{k_{II}} = 3 \end{cases} \quad \text{de unde} \quad \begin{cases} k_I = 1.5 \cdot 10^{-4} s^{-1} \\ k_{II} = 5 \cdot 10^{-5} s^{-1} \end{cases}$$

0.5 p

IV.B.3) 1 p:

Timpul de înjumătățire se referă la consumarea reactantului prin cele două reacții de ordinul I, așadar:

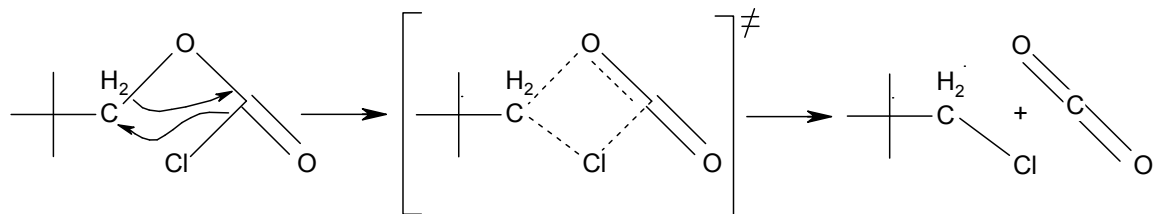
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{obs}} = \frac{\ln 2}{k_I + k_{II}} = \frac{0.693}{2 \cdot 10^{-4} s^{-1}} = 3465 s$$

1 p

IV.B.4) 5 p distribuite astfel:

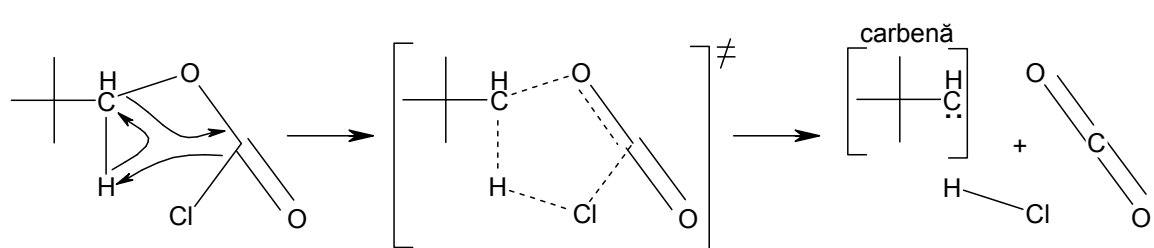
Enunțul cerinței indică forma ciclică a stărilor de tranziție:

Mecanismul reacției monomoleculare I (ce conduce la formarea produsului cu masă molară mai mare):



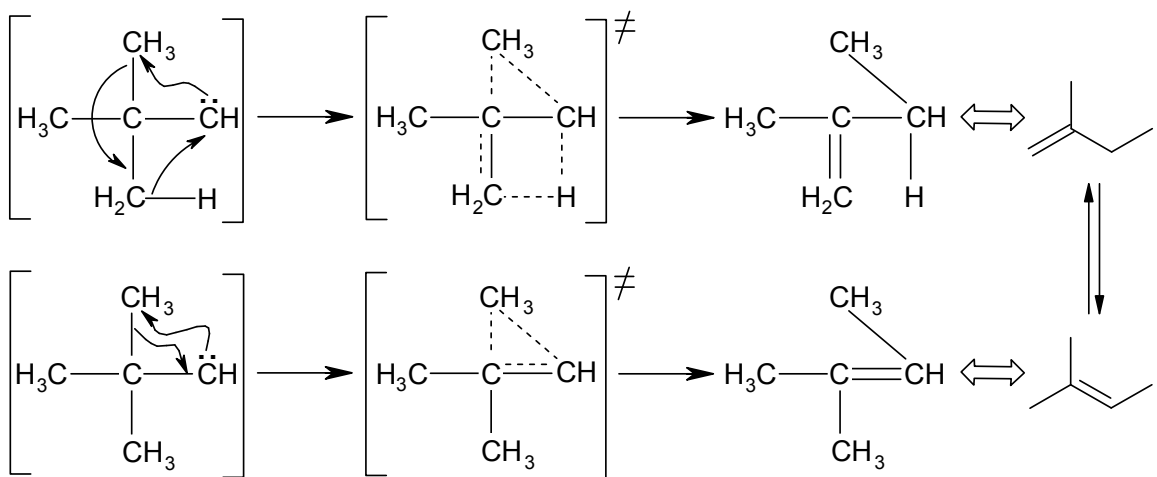
1 p

Mecanismul reacției monomoleculare II, etapa formării intermediarului nestabil de tip carbenă (care nu e nici radical liber, nici carbocation sau carbanion):



1 p

Urmată de evoluția carbenei spre cele două alchene (2-metil-1-butenă și 2-metil-2-butenă), aflate în echilibru termodinamic la temperatura experimentului:



3 p

NOTĂ:

Pentru orice variantă de rezolvare corectă se va acorda integral punctajul corespunzător.