

**Etapa județeană/sectoarelor municipiului București a olimpiadelor naționale școlare - 2019**

**Probă scrisă  
Chimie  
Clasa a XII-a**

**BAREM DE EVALUARE ȘI DE NOTARE**

- Se punctează orice formulare/modalitate de rezolvare corectă a cerințelor.

**SUBIECTUL I**

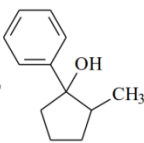
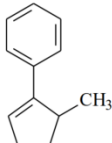
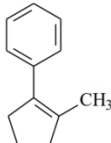
**(20 de puncte)**

<p>a) <math>m_{d1} = 9,8 \text{ g H}_2\text{SO}_4</math>  <math>\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + 2\text{KOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell)</math> (1)  <math>m_{d2} = 11,2 \text{ g KOH}</math>, <math>m_{s2} = 400 \text{ g}</math> soluție KOH (2,8%)</p>	<b>3p</b>
<p><math>Q = m_s \cdot c \cdot \Delta t = 600 \cdot 4,18 \cdot 4,57 = 11461,56 \text{ J}</math>  <math>\Delta H = -11461,56 \text{ J} = -11,46 \text{ kJ}</math></p>	<b>3p</b>
<p>b) <math>\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}</math>  sau, simplificat: <math>\text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}</math>  Căldura de neutralizare a unui acid tare cu o bază tare, în soluție apoasă diluată este independentă de natura acidului tare și natura bazei tari și are aceeași valoare pentru 1 mol de apă formată.</p>	<b>3p</b>
<p>c) Din reacția (1) rezultă 0,2 moli <math>\text{H}_2\text{O}</math>; <math>\Delta H_{\text{neutr.}} = \frac{-11,46}{0,2} = -57,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol H}_2\text{O formata}}</math>  <math>\text{HCl}(\text{aq}) + \text{NaOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{NaCl}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)</math> (2)  <math>m_{d1} = 3,65 \text{ g HCl} \Rightarrow m_{d2} = 4 \text{ g NaOH} \Rightarrow m_{s2} = 100 \text{ g}</math> soluție NaOH (4%)</p>	<b>3p</b>  <b>1p</b> <b>1p</b>
<p>Din reacția (2) rezultă 0,1 moli <math>\text{H}_2\text{O}</math>; <math>\Delta H = -0,1 \cdot 57,3 = -5,73 \text{ kJ}</math>  <math>Q = -\Delta H = 5730 = 200 \cdot 4,18 \cdot \Delta t \Rightarrow \Delta t = 6,85^\circ \Rightarrow t_f = 26,85^\circ \text{C}</math></p>	<b>3p</b> <b>3p</b>

**SUBIECTUL al II-lea**

**(25 de puncte)**

<p>A.  a) <math>V = 1 \text{ L bere}</math> <math>V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{5}{100} \cdot 1 = 0,05 \text{ L} = 50 \text{ mL}</math>; <math>m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \rho \cdot V = 39 \text{ g}</math>;  <math>C_0 = \frac{A}{p \cdot r} = \frac{39}{90 \cdot 0,68} = 0,637 \frac{\text{g alcool}}{\text{kg corp}} = 0,637\text{‰}</math></p>	<b>2p</b>
<p>b) <math>C = C_0 - k_0 t</math>  <math>C = 0 \Rightarrow t = \frac{C_0}{k} = \frac{0,637}{0,15} = 4,246 \text{ h}</math></p>	<b>1p</b>
<p>c) <math>C = C_0 - k_0 t \Rightarrow C_0 = C + k_0 t = 0,5 + 0,15 \cdot 1,5 = 0,725\text{‰}</math></p>	<b>1p</b>
<p>d) <math>C_0 = \frac{A}{p \cdot r} \Rightarrow A = C_0 \cdot p \cdot r = 4 \cdot 70 \cdot 0,68 = 190,4 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH}</math>  <math>V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{190,4}{0,78} = 244,1 \text{ mL} \Rightarrow V_{\text{băutură alcoolică}} = \frac{244,1 \times 100}{45} = 542,45 \text{ mL}</math></p>	<b>1p</b>

<b>B.</b>	
<b>a)</b>	
<p><b>A -</b> </p> <p><b>B -</b> </p> <p><b>C -</b> </p>	<b>3p</b>
<b>b)</b> A: 1-fenil-2-metil-ciclopentanol; B: 1-fenil-5-metil-ciclopentenă sau 5-metil-1-ciclopentenil-benzen C: 1-fenil-2-metil-ciclopentenă sau 2-metil-1-ciclopentenil-benzen	<b>3p</b>
<b>c)</b> La echilibru: $v_1=v_{-1}$ ; $k_1 \cdot [A] = k_{-1} \cdot [B] \cdot [H_2O]$ $K_{C_1} = \frac{[B] \cdot [H_2O]}{[A]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$	<b>1p</b>
<b>d)</b> $v = k_1 \cdot [A] - k_{-1} \cdot [B] \cdot [H_2O]$ $v' = k_2 \cdot [A] - k_{-2} \cdot [C] \cdot [H_2O]$	<b>2p</b>
<b>e)</b> – reacția directă $A \rightleftharpoons B + H_2O$ – hidrocarbura C mai stabilă termodinamic decât hidrocarbura B – echilibrul se deplasează spre dreapta, spre formare de B	<b>3p</b>
<b>C.</b>	
<b>a)</b> $2CrI_3 + 64KOH + 27Cl_2 \rightarrow 2K_2CrO_4 + 6KIO_4 + 54KCl + 32H_2O$ - procesele de oxidare și de reducere, agentul oxidant, agentul reducător, coeficienții	<b>4p</b>
<b>b)</b> $4C_6H_5 - NO_2 + 6Na_2S + 7H_2O \rightarrow 4C_6H_5 - NH_2 + 3Na_2S_2O_3 + 6NaOH$ - procesele de oxidare și de reducere, agentul oxidant, agentul reducător, coeficienții	<b>4p</b>

**SUBIECTUL al III-lea**

**(25 de puncte)**

<b>a)</b> $v = k \cdot [A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B}$ $v_{E1} = k \cdot (6 \cdot 10^{-2})^{n_A} \cdot (3 \cdot 10^{-2})^{n_B} = 54 \cdot 10^{-9}$ $v_{E2} = k \cdot (6 \cdot 10^{-2})^{n_A} \cdot (6 \cdot 10^{-2})^{n_B} = 216 \cdot 10^{-9}$ $v_{E3} = k \cdot (3 \cdot 10^{-2})^{n_A} \cdot (6 \cdot 10^{-2})^{n_B} = 108 \cdot 10^{-9}$ $\frac{v_{E1}}{v_{E2}} = \left(\frac{1}{2}\right)^{n_B} = \frac{1}{4} \Rightarrow n_B = 2$ ; $\frac{v_{E2}}{v_{E3}} = 2^{n_A} = 2 \Rightarrow n_A = 1$	<b>2p</b>
$n = n_A + n_B = 1 + 2 = 3$ $v = k_3 \cdot [A] \cdot [B]^2$	<b>2p</b>
<b>b)</b> $v_{E3} = k_3 \cdot (3 \cdot 10^{-2}) \cdot (6 \cdot 10^{-2})^2 = 108 \cdot 10^{-9} \Rightarrow k_3 = 10^{-3} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	<b>2p</b>
<b>c)</b> În experimentul E5 reactantul B e în exces mare. Rezultă că $[B] \approx \text{constantă}$ $v_{E5} = k_{1ap} \cdot [A]$ - reacție cu degenerare de ordin de la 3 la 1, unde $k_{1ap} = k_{410K} \cdot [B]^2$	<b>2p</b>
Pentru reacțiile de ordin 1, timpul de înjumătățire nu depinde de concentrația inițială: $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$ Pentru E5 timpul de înjumătățire $t_1 = \frac{\ln 2}{k_{1ap}} = 24,75 \text{ s}$ , aceeași valoare ca în E4, experiment similar cu E5	<b>2p</b>

În experimentul E7 reactantul A e în exces mare. Rezultă că $[A] \approx \text{constantă}$ $v_{E7} = k_{2ap} \cdot [B]^2$ - reacție cu degenerare de ordin de la 3 la 2, unde $k_{2ap} = k_{410K} \cdot [A]$	2p
Pentru reacțiile de ordin 2, timpul de înjumătățire depinde de concentrația inițială: $t_{1/2} = \frac{1}{2 \cdot k_{2ap} \cdot C_0}$ Experimentele E6 și E7 sunt similare. Rezultă că: $\frac{(t_{1/2})_{E7}}{(t_{1/2})_{E6}} = \frac{(C_0)_{E6}}{(C_0)_{E7}} \Rightarrow \frac{t_2}{714,28} = \frac{10}{20} \Rightarrow t_2 = 357,14 \text{ s}$	3p
d) $k_{400K} = 10^{-3} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ; $k_{1ap} = k_{410K} \cdot [B]^2 \Rightarrow k_{410K} = \frac{k_{1ap}}{[B]^2}$ $k_{1ap} = \frac{\ln 2}{24,75} = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} \Rightarrow k_{410K} = \frac{2,8 \cdot 10^{-2}}{4^2} = 1,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	2p
$k_1 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}$ și $k_2 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}} \Rightarrow \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}$ $E_a = \frac{8,314 \cdot 400 \cdot 410}{410 - 400} \ln \frac{1,75 \cdot 10^{-3}}{10^{-3}} = 76303 \text{ J/mol} = 76,303 \text{ kJ/mol}$ $k_1 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}} \Rightarrow A = k_1 \cdot e^{\frac{E_a}{RT_1}} \Rightarrow A = 10^{-3} \cdot e^{\frac{76303}{8,314 \cdot 400}} = 9215294 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ $A = 9,215 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	4p
e) $k_{420K} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} = 9,215 \cdot 10^6 \cdot e^{-\frac{76303}{8,314 \cdot 420}} = 2,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	2p
f) $\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{0A}^2} = 8k_3 t \Rightarrow t_{1/2} = \frac{3}{8k_3 C_{0A}^2} = \frac{3}{8 \cdot 10^{-3} \cdot (10^{-1})^2} = 37500 \text{ s}$	2p

**SUBIECTUL al IV-lea**

**(30 de puncte)**

a) $\Delta_c H_{C_6H_{12}O_6(s)}^0 = -180 \cdot 15,58 = 2804,4 \text{ kJ/mol}$ $C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) = 6CO_2(g) + 6H_2O(l)$ $\Delta_c H_{C_6H_{12}O_6(s)}^0 = 6 \cdot \Delta_f H_{CO_2(g)}^0 + 6 \cdot \Delta_f H_{H_2O(l)}^0 - \Delta_f H_{C_6C_{12}O_6(s)}^0 \Rightarrow \Delta_f H_{C_6C_{12}O_6(s)}^0 = -1271,4 \text{ kJ/mol}$	5p
b) Energia absorbită de o plantă la sinteza a 1 mol de glucoză este: $E = 48 \cdot N_A \cdot \frac{h \cdot c}{\lambda} = 48 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot \frac{6,625 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{650 \cdot 10^{-9}} = 8838443 \text{ J} = 8838,44 \text{ kJ}$	3p
Pentru reacția (1), $\Delta_r H_1^0 = -\Delta_c H_{C_6H_{12}O_6(s)}^0 = +2804,4 \text{ kJ/mol}$ reprezintă partea din energia luminoasă transformată în energie chimică la obținerea a 1 mol de glucoză prin fotosinteză.	1p
Eficiența fotosintetică = $\frac{\Delta_r H_1^0}{E} \cdot 100 = \frac{2804,4}{8838,44} \cdot 100 = 31,73\%$	3p
c) Pentru obținerea a $7 \cdot 10^{14} \text{ kg}$ de glucoză se consumă, în procesul de fotosinteză, conform reacției (1) $m_{CO_2(g)} = 10,266 \cdot 10^{14} \text{ kg}$	2p
Masa de aer din troposferă este: $m_{aer} = \frac{80}{100} \cdot 5 \cdot 10^{15} = 4 \cdot 10^{15} \text{ kg}$ Scăderea anuală a nivelului $CO_2$ din troposferă este: $4 \cdot 10^{18} \text{ g aer} \dots\dots\dots 10,266 \cdot 10^{17} \text{ g } CO_2$ $x = 2,566 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ $10^6 \text{ g aer} \dots\dots\dots x \text{ g } CO_2$	3p

d) $C_6H_{12}O_6 + O_2 \rightarrow C_6H_{10}O_6 + H_2O_2$	<b>1p</b>
e) $E_p = m \cdot g \cdot h = 160 \cdot 9,8 \cdot 2,4 = 3763,2 \text{ J}$ - energia consumată de halterofil la ridicarea greutății	<b>2p</b>
$n = -\frac{E_p}{\Delta_c H_{C_6H_{12}O_6(s)}^0} = 1,342 \cdot 10^{-3}$ moli $C_6H_{12}O_6$ consumată la ridicarea greutății.	<b>2p</b>
Rezultă că intensitatea curentului va fi mai mică după ridicarea greutății. Cantitatea de glucoză din eșantion scade cu: $n' = \frac{0,1 \cdot 1,342 \cdot 10^{-3}}{5000} = 2,684 \cdot 10^{-8}$ moli = $2,684 \cdot 10^{-5}$ mmoli	<b>2p</b>
Intesitatea curentului scade cu: $\frac{2,684 \cdot 10^{-5}}{5} \cdot 2,5 \text{ mA} = 1,342 \cdot 10^{-5} \text{ mA}$	<b>2p</b>
f) Volumul camerei este $V = 5 \cdot 5 \cdot 3 = 75 \text{ m}^3 = 75 \cdot 10^3 \text{ L}$ $n_{\text{aer}} = \frac{pV}{RT} = \frac{1 \cdot 75 \cdot 10^3}{0,082 \cdot 283,15} = 3,23 \cdot 10^3$ moli	<b>2p</b>
$Q = n \cdot C_m \cdot \Delta T = 3000 \cdot t \Rightarrow t = \frac{n \cdot C_m \cdot \Delta T}{3000} = \frac{3,23 \cdot 10^3 \cdot 2,5 \cdot 8,314 \cdot 20}{3000} = 447,57 \text{ s} = 7,46 \text{ min}$	<b>2p</b>

*Barem elaborat de:*

*prof. Anița Luncan, Colegiul Național "Emanuil Gojdu", Oradea*

*prof. Vasile Sorohan, Colegiul Național "Costache Negruzzi", Iași*