



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE CRAIOVA, 2-6 aprilie 2018 Ediția a LII-a

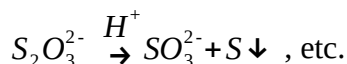
Barem de evaluare și de notare Proba practică Clasa a XII-a

Efectuarea celor 6 experimente (completarea coloanei Δt din tabelul final de rezultate)

6 x
3p

4.1

oricare variantă corectă care implică formarea sulfurului:



1 p

4.2 24 p distribuite astfel:

Precizări:

_pentru calculul temperaturii soluției de lucru trebuie ținut cont de faptul că paharul Berzelius absoarbe căldură, așadar trebuie inclus în bilanțul termic.

experimentul în care se permite folosirea termometrului de la catedră se referă la determinarea "constantei calorimetrice" a paharului Berzelius ($C{\text{Berzelius}}$)

_acest experiment poate fi efectuat introducând în paharul Berzelius (aflat în cuibul de hârtie) un volum de apă la temperatura camerei peste care se adaugă un volum de apă caldă și se măsoară temperatura după ce valoarea acesteia s-a stabilizat.

Notăm:

T_f - temperatura finală

T_1 - temperatura inițială a apei calde

T_2 - temperatura camerei

c - capacitatea calorică a lichidelor (conform indicațiilor, $c_{\text{soluții}} = c_{\text{apă}}$)

$m_{\text{lichide}} = V_{\text{lichide}}$ (conform indicațiilor, $\rho_{\text{soluții}} = \rho_{\text{apă}}$)

| | | | |
|-------------------------|---|-----------------------|---|
| apă caldă (se răcește): | $\left\{ \begin{array}{l} m_1 = m_{\text{H}_2\text{O caldă}} \\ \Delta T_1 = T_f - T_1 \end{array} \right.$ | reci (se încălzesc) : | $\left\{ \begin{array}{l} m_2 = m_{\text{soluție Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} + m_{\text{soluție HCl}} \\ \Delta T_2 = T_f - T_2 \\ \text{pahar Berzelius: } C_{\text{Berzelius}} \cdot \Delta T_2 \end{array} \right.$ |
|-------------------------|---|-----------------------|---|

| | |
|---|------------|
| bilanț termic: $Q_{ced} = Q_{abs}$ $Q_{ced} = -m_1 \cdot c \cdot \Delta T_1 = -m_1 \cdot c \cdot (T_f - T_1)$ $Q_{abs} = m_2 \cdot c \cdot \Delta T_2 + C_{Berzelius} \cdot \Delta T_2 = (m_2 \cdot c + C_{Berzelius}) \cdot (T_f - T_2)$ | 10p |
|---|------------|

sau, detaliat:

$$-m_1 \cdot c \cdot T_f + m_1 \cdot c \cdot T_1 = m_2 \cdot c \cdot T_f - m_2 \cdot c \cdot T_2 + C_{Berzelius} \cdot T_f - C_{Berzelius} \cdot T_2$$

din care se obțin:

| | |
|---|-------------|
| $C_{Berzelius} = \frac{-(m_1 + m_2) \cdot T_f + m_1 \cdot T_1 + m_2 \cdot T_2}{T_f - T_2} \cdot c$ unde $m_2 = m_{lichid}$ la temperatura camerei | 6.5p |
|---|-------------|

| | |
|---|-----------|
| $T_f = \frac{(m_1 \cdot T_1 + m_2 \cdot T_2) \cdot c + C_{Berzelius} \cdot T_2}{(m_1 + m_2) \cdot c + C_{Berzelius}}$ | 2p |
|---|-----------|

Precizări:

orice alt experiment ce permite calculul corect al $C{Berzelius}$ se punctează integral.

_neincluderea paharului Berzelius în bilanțul termic se penalizează cu jumătate din punctajul acordat: bilanțului termic, deduceri formulei de calcul pentru T_f și rezultatelor temperaturii de reacție din tabelul final.

| | |
|--|-------------------|
| calcul rezultate temperatură (coloana "Temperatură de reacție" din tabelul de rezultate) | 5 x 1p |
|--|-------------------|

| | |
|---|-------------|
| exprimare unitate de măsură (coloana "Temperatură de reacție" din tabelul de rezultate) | 0.5p |
|---|-------------|

4.3 12 p distribuite astfel:

| | |
|--|-------------------|
| calcul valori $C_{Na_2S_2O_3}$ (coloana " $c^0 Na_2S_2O_3$ " din tabelul de rezultate) | 6 x 1p |
|--|-------------------|

| | |
|--|-------------------|
| calcul valori C_{HCl} (coloana " $c^0 HCl$ " din tabelul de rezultate) | 6 x 1p |
|--|-------------------|

4.4 8 p distribuite astfel:

Precizare:

pH-ul mediului influențează toate etapele I.1 → III, așadar niciuna dintre acestea nu poate fi (independent de celelalte) determinantă de viteză. Etapa IV nu este influențată de pH, fiind singura ce coincide enunțului privind o etapă determinantă de viteză. Ionul H^+ ce intră în etapa I.1 se regenerează în etapa III, așadar HCl are rol de catalizator.

| | |
|--|-----------|
| $v_r = k \cdot C_{Na_2S_2O_3}^1 \cdot C_{HCl}^0 = k \cdot C_{Na_2S_2O_3}$ (reacție de ordinul I) | 2p |
|--|-----------|

$v_r = \frac{\Delta c}{\Delta t}$; valoarea $\Delta c_{Na_2S_2O_3}$ se calculează din limita de solubilitate molară a S_8 în apă:



| | |
|---|-------------|
| $\Delta c_{Na_2S_2O_3} = 8 \cdot \underbrace{10}_{\text{opacitate soluție}} \cdot \underbrace{2 \cdot 10^{-8} \frac{moli S_8}{L}}_{\text{solubilitate } S_8} = 1.6 \cdot 10^{-6} \frac{mol}{L}$ | 2.5p |
|---|-------------|

$$v_r = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{1.6 \cdot 10^{-6} \frac{mol}{L}}{\Delta t \cdot L \cdot s}$$

calcul rezultate v_r (coloana "viteză de reacție" din tabelul de rezultate)

6 x
0.5p

exprimare unitate de măsură (coloana "viteză de reacție" din tabelul de rezultate)

0.5p

4.5 4.5 p distribuite astfel:

calculul constantei de viteză:

$$v_r = k \cdot C_{Na_2S_2O_3} \Rightarrow k = \frac{v_r}{C_{Na_2S_2O_3}} \text{ s}^{-1}$$

1p

calcul rezultate k (coloana "k" din tabelul de rezultate)

6 x
0.5p

exprimare unitate de măsură (coloana "k" din tabelul de rezultate)

0.5p

4.6 6.5 p distribuite astfel:

calcul valori 1/T (coloana "1/T" din tabelul de rezultate)

6 x
0.5p

exprimare unitate de măsură (coloana "1/T" din tabelul de rezultate)

0.5p

calcul valori ln(k) (coloana "ln(k)" din tabelul de rezultate)

6 x
0.5p

4.7 19 p distribuite astfel:

din relația Arrhenius $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$

$\Rightarrow \underbrace{\ln(k)}_y = \underbrace{\ln(A)}_b - \underbrace{\frac{E_a}{R}}_a \cdot \underbrace{\frac{1}{T}}_x$ de unde reprezentarea $\ln(k) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ corespunde ecuației unei drepte

$y = a \cdot x + b$ în care panta $tg(\alpha) = a = -\frac{E_a}{R}$

efectuare reprezentare grafică $\ln(k)$ vs. T^{-1}

10p

etichetare axe:

abscisă: 1 / T

0.5p

unitate de măsură: K⁻¹

0.5p

ordonată: ln(k)

0.5p

scalare corectă a graficului (punctele distanțate pe cel puțin două treimi din spațiul disponibil pe fiecare axă pentru a permite un calcul cât mai precis al pantei)

1p

dreapta trasată astfel încât să reprezinte cât mai bine tendința de variație ("printre puncte", nu doar între primul și ultimul punct)

1p

calculul valorii pantei pe baza dreptei de variație:

$tg(\alpha) = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$ unde x_i, y_i sunt puncte alese la extremitățile dreptei, în funcție de liniatura graficului

3p

unitatea de măsură a pantei: Kelvin

1p

Precizare: chiar dacă are valoare negativă, se măsoară în Kelvin întrucât nu reprezintă o temperatură reală, ci doar o pantă !

calcul valoare Ea:

$$E_a = -R \cdot tg(\alpha) = -8.31 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot tg(\alpha)$$

1p

unitatea de măsură: J/mol sau kJ/mol

0.5p

4.8 3 p distribuite astfel:

Gradul de conversie al tiosulfatului de sodiu este foarte mic în momentul în care soluția a devenit opacă; s-a calculat $\Delta c_{Na_2S_2O_3} = 1.6 \cdot 10^{-6} \frac{mol}{L}$ ceea ce reprezintă doar o fracțiune $\frac{1.6 \cdot 10^{-6} mol \cdot L^{-1}}{0.019 mol \cdot L^{-1}} = 8.5 \cdot 10^{-5}$ din $Na_2S_2O_3$ prezent în experimentul 6 (cea mai mare diluție).

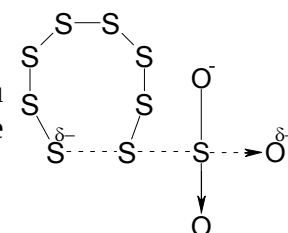
2p

Corespunzător, efectul termic al reacției va fi $8.5 \cdot 10^{-5} \cdot \Delta H_{reacție}$, ne semnificativ pentru bilanțul termic => viteza de reacție nu este influențată de variația de temperatură datorată $\Delta H_{reacție}$.

1p

4.9 4 p distribuite astfel:

Structura reprezintă o stare de tranziție (complex activat) pentru etapa determinantă de viteză; liniile punctate reprezintă legăturile chimice în curs de rupere sau de formare.



2p

Specia $^-S-(S)_7-SO_3^-$ este reactantul etapei determinante de viteză; procesul de formare a complexului activat este endoenergetic.

1p

Diferența de energie dintre reactant și complexul activat este energia de activare (a cărei valoare a fost calculată la punctul 4.7).

1p

NOTĂ:

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

Punctaje tabel final de rezultate:

| Exp. nr. | V Na ₂ S ₂ O ₃ (mL) | c ⁰ Na ₂ S ₂ O ₃ (mol/L) | V HCl (mL) | c ⁰ HCl (mol/L) | V H ₂ O caldă (mL) | Temperatură de reacție (°C sau K) 0.5p | 1 / T (K ⁻¹) 0.5p | Δt (s) | viteză de reacție $\left(\frac{mol}{L \cdot s}\right)$ 0.5p | k (s ⁻¹) 0.5p | ln (k) |
|----------|--|--|------------------|----------------------------------|--|---|-------------------------------------|-----------|--|---------------------------------|-------------|
| 1 | 5 | 0.075 1p | 5 | 0.075 1p | 0 | | 0.5p | 3p | 0.5p | 0.5p | 0.5p |
| 2 | 5 | 0.047 1p | 6 | 0.056 1p | 5 | 1p | 0.5p | 3p | 0.5p | 0.5p | 0.5p |
| 3 | 5 | 0.034 1p | 7 | 0.048 1p | 10 | 1p | 0.5p | 3p | 0.5p | 0.5p | 0.5p |
| 4 | 5 | 0.027 1p | 8 | 0.043 1p | 15 | 1p | 0.5p | 3p | 0.5p | 0.5p | 0.5p |
| 5 | 5 | 0.022 1p | 9 | 0.040 1p | 20 | 1p | 0.5p | 3p | 0.5p | 0.5p | 0.5p |
| 6 | 5 | 0.019 1p | 10 | 0.038 1p | 25 | 1p | 0.5p | 3p | 0.5p | 0.5p | 0.5p |

Notă: Valorile vitezelor vor fi verificate de corectori pe baza timpilor obținuți de fiecare concurent.