



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE CONSTANȚA, 21-25 MARTIE 2019 Ediția a LIII-a

Barem de evaluare și de notare Proba teoretică Clasa a VIII-a

Se punctează orice modalitate de rezolvare corectă a cerințelor.

Subiectul I (20 puncte)

1 c; 2 d; 3 b; 4 c; 5 d; 6 c; 7 a; 8 b; 9 e; 10 d.

Fiecare raspuns corect primește 2 puncte

Subiectul al II-lea (25 puncte)

1. 13 puncte

- a) $n_{\text{Na}_2\text{O}_2} : n_{\text{Rb}_2\text{O}_2} = 2 : 3$ 2 puncte
 $n_{\text{Na}^+} : n_{\text{Rb}^+} = 4 : 3$ 1 punct
- b) $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ 2 puncte
 $2 \text{RbO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{RbOH} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2\uparrow$ 2 puncte
 $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$ 2 puncte
- c) $m_{\text{probă}} = (507 x) \text{ g}$ }
 $m_{\text{H}_2\text{O adăugată}} = (1014 x) \text{ g}$ 1 punct
- $m_{\text{s final}} = (1417 x) \text{ g}$ 1 punct
- % NaOH = 11,29% 1 punct
 % RbOH = 21,59% 1 punct

2. 12 puncte

- $n_{\text{HCl}} = 0,8 \text{ moli}$ 0,5 puncte
 $\text{CaCO}_3 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 2 puncte
 $\text{CaS} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{S}\uparrow$ 2 puncte
 $\text{Zn} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$ 2 puncte
 $3 \text{H}_2\text{S} + \text{Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{S}_3\downarrow + 3 \text{H}_2\text{O}$ 2 puncte
- M_4O_6 $A_{\text{M}} = 122; M = \text{Sb}$ 0,5 puncte
 amestec inițial: 0,2 moli CaCO_3 , 0,1 moli CaS , 0,1 moli Zn 1 punct
 $m_{\text{amestec inițial}} = 33,7 \text{ g}$ 1 punct
 % $\text{H}_2\text{S} = 27,4193\%$ 1 punct

Subiectul al III-lea**(25 puncte)**Determinarea substanței *r* (NOCl) prin calcul **1,5 puncte**

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>
NO ₂	H ₂ O	HNO ₂	HNO ₃	Au	HCl	AuCl ₃ sau HAuCl ₄	NO	O ₂

<i>j</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>o</i>	<i>p</i>	<i>q</i>	<i>r</i>
Ag	AgNO ₃	NaCl	AgCl	NaNO ₃	Cl ₂	NaOH	NaClO	NOCl

18 formule chimice x 0,75 puncte

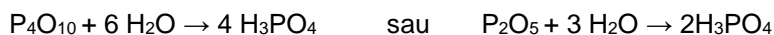
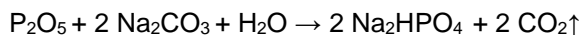
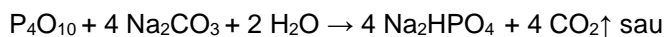
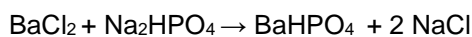
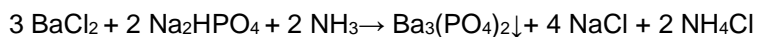
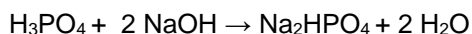
13,5 puncte

Numărul ecuației	Ecuația reacției chimice
1.	$2 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$
2.	$\text{Au} + \text{HNO}_3 + 3 \text{HCl} \rightarrow \text{AuCl}_3 + \text{NO}\uparrow + 2 \text{H}_2\text{O}$ sau $\text{Au} + \text{HNO}_3 + 4 \text{HCl} \rightarrow \text{HAuCl}_4 + \text{NO}\uparrow + 2 \text{H}_2\text{O}$
3.	$2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$
4.	$3 \text{Ag} + 4 \text{HNO}_3 \rightarrow 3 \text{AgNO}_3 + \text{NO}\uparrow + 2 \text{H}_2\text{O}$
5.	$\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{AgCl}\downarrow + \text{NaNO}_3$
6.	$2 \text{AgCl} \xrightarrow{h\nu} 2 \text{Ag}\downarrow + \text{Cl}_2\uparrow$
7.	$\text{Cl}_2 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$
8.	$\text{NO}_2 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{NO}\uparrow + \text{Cl}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
9.	$\text{HNO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NOCl}$
10.	$2 \text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{NOCl}$

10 ecuații chimice x 1 punct

10 puncte**Subiectul al IV-lea****(30 puncte)****A** – P₄O₁₀ sau P₂O₅**B** – H₃PO₄**D** – Na₂HPO₄**E** – CO₂**F** – BaHPO₄

5 formule chimice x 1 punct

5 puncte**2 puncte****3 puncte****4 puncte****4 puncte****4 puncte****3 puncte**

$$n_{\text{NaOH}} = 11,2 \cdot 10^{-3} \text{ moli}$$

2 puncte

$$V_{\text{O}_2 \text{ rămas}} = V_{\text{O}_2 \text{ inițial}} - V_{\text{O}_2 \text{ consumat}} = 210 - 156,8 = 53,2 \text{ mL}$$

1 punct

$$V_{\text{amestec final}} = V_{\text{N}_2} + V_{\text{O}_2 \text{ rămas}} = 790 + 53,2 = 843,2 \text{ mL}$$

1 punct

$$\% \text{O}_2 = 6,309\%$$

1 punct



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE CONSTANȚA, 21-25 MARTIE 2019 Ediția a LIII-a

Barem de evaluare și de notare Proba teoretică Clasa a IX-a

Se punctează orice modalitate de rezolvare corectă a cerințelor.

Subiectul I (20 puncte)

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

Fiecare răspuns corect primește 2 puncte

Subiectul al II-lea (25 puncte)

A.1. (4 puncte)

- a) prima energie de ionizare scade cu creșterea numărului de straturi electronice pentru elementele cu numere atomice 2, 10 și 18 (elemente cu configurație stabilă de dublet și octet). **(1p)**
b) prima energie de ionizare arată o creștere generală determinată de creșterea sarcinii nucleare de la numărul atomic 11 la 18, pentru același număr de straturi electronice. **(1p)**
c) nucleizii care au în stratul exterior configurații electronice mai stabile au energii de ionizare mai mari:

- număr atomic 12 : al doilea electron este cedat dintr-un orbital monoelectronic de tip ns^1 ;
număr atomic 13 : al doilea electron este cedat dintr-un orbital dielectronic de tip ns^2 , energie de ionizare secundară mai mare **(1p)**
- numerele atomice 15 : al doilea electron este cedat dintr-un orbital monoelectronic de tip np^2 .
numerele atomice 16 : al doilea electron este cedat dintr-un substrat semioocupat de tip np^3 , energie de ionizare secundară mai mare **(1p)**

A.2. (3 puncte)

- a) valorile pentru razele atomice sunt descrise de graficul (1), respectiv graficul (2) pentru razele ionice; **(1p)**

În urma procesului de ionizare raza ionului se micșorează comparativ cu raza atomului metalic; **(1p)**

- b) razele atomilor și razele ionilor corespunzători cresc cu creșterea numărului de straturi electronice pentru elementele cu același număr de electroni pe ultimul strat. **(1p)**

A.3. (4 puncte)



(1p formule chimice corecte, 1p coeficienții stoichiometrici)

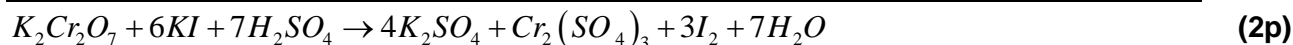
A.4. (1 punct)

Carbonatul de calciu este practic insolubil în apă și în comparație cu hidroxidul de calciu poate rămâne o perioadă mai mare de timp la nivelul solului ce trebuie ameliorat, chiar și în zonele cu precipitații mari. (1p)

A.5. (2 puncte)



B. (11 puncte)



scrierea ecuației reacției chimice (1p formule chimice, 1p coeficienți stoichiometrici).



scrierea ecuației reacției chimice (1p formule chimice, 1p coeficienți stoichiometrici).

$$n_{Na_2S_2O_3} = 20,34 \text{ mmol} \Rightarrow n_{I_2} = 10,17 \text{ mmol} \Rightarrow n_{K_2Cr_2O_7} = 3,39 \text{ mmol} \text{ exces} \quad (3p)$$

=(1p x 3 etape)

$$n_{K_2Cr_2O_7 \text{ reactionat cu alcoolul}} = 33,9 \text{ mmol} \quad (1p)$$

$$n_{alcohol} = 50,85 \text{ mmol} \Rightarrow m_{alcohol} = 2339,1 \text{ mg} = 2,3391 \text{ g} \quad (1p)$$

$$V_{alcohol \text{ pur}} = 2,99 \text{ mL} \approx 3 \text{ mL} \quad (1p)$$

$$a\% = \frac{3}{7,5} \cdot 100 = 40\% \text{ grade alcoolice} \quad (1p)$$

Subiectul al III-lea (25 puncte)

A. (5 puncte)

a)



b)

$$K_a = \frac{[HPO_4^{2-}] \cdot [H_3O^+]}{[H_2PO_4^-]} \quad (1p)$$

c)

$$K_a = \frac{[HPO_4^{2-}] \cdot [H_3O^+]}{[H_2PO_4^-]} = 6,31 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{din } pH = 7 \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{l} \Rightarrow \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{6,31 \cdot 10^{-8}}{10^{-7}} = 0,631 \quad (2p)$$

d)



B. (4 puncte)

a) (1p)

$$K_c = \frac{[C_3H_3N_3O_3] \cdot [HClO]^3}{[C_3Cl_3N_3O_3] \cdot [H_2O]^3}$$

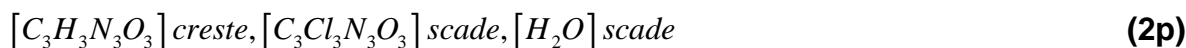
b) Concentrația acidului hipocloros scade, K_c este constantă =>

Olimpiada Națională de Chimie 2018

Barem de evaluare și de notare – proba teoretică

Clasa a IX-a

Pagină 2 din 4



C. (10 puncte)



$5x + y = z + 4y$; $z = 5x - 3y$ (1p)

$\frac{31x}{14y} = \frac{7,75}{3,5} \Rightarrow y = x \Rightarrow z = 2x$ (1p)

$n_P : n_N : n_{Cl} = x : x : 2x$ (1p)

$F_b = PnCl_2 \Rightarrow F_m = (PnCl_2)_n$; (1p)

$n = \frac{348}{116} = 3 \Rightarrow (PnCl_2)_3 = P_3N_3Cl_6$ (1p)

$n = \frac{464}{116} = 4 \Rightarrow (PnCl_2)_4 = P_4N_4Cl_8$ (1p)

$n = \frac{580}{116} = 5 \Rightarrow (PnCl_2)_5 = P_5N_5Cl_{10}$ (1p)

$n = \frac{696}{116} = 6 \Rightarrow (PnCl_2)_6 = P_6N_6Cl_{12}$ (1p)

D. (6 puncte)

a) ecuația 1) – donor de electroni; ecuația 2) – acceptor de electroni (1p)

b) N – N legătură covalentă simplă, sigma, nepolară (0,5p)

N – H legătură covalentă simplă, sigma, polară (0,5p)

moleculă polară (0,5p)

un solvent polar (0,5p)

c) hidrazina poate juca rolul de ligand într-o combinație complexă datorită perechilor de electroni neparticipanți ai atomilor de azot. (1p)

d) $pV = nRT \Rightarrow n_{N_2} = 45,528 \text{ mol} \Rightarrow n_{\text{acceptor de electroni}} = 182,112 \text{ mol} (28955,808 \text{ g})$ (2p)

Subiectul al IV-lea (30 puncte)

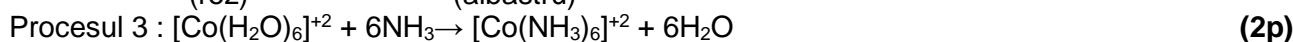
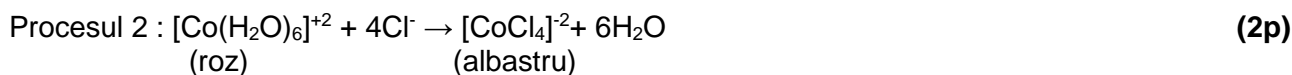
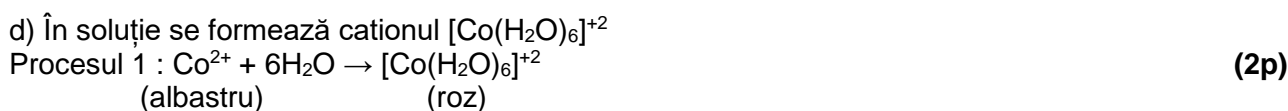
a) 2 ani bisecți + 4 = 2192 zile \rightarrow 5,2608 mg (1,5p)

1 an bisect + 5 = 2191 zile \rightarrow 5,2584 mg (1,5p)

b) %O = 16,541%
 $(C_{63}H_{88}N_{14}O_{14}PCo)_n$ (3p)

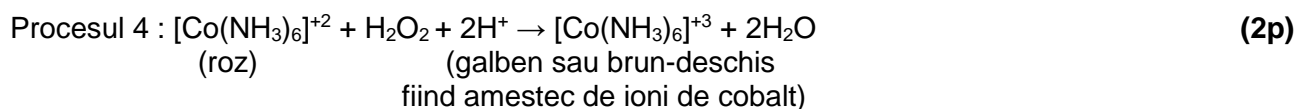
$M < 2000 \Rightarrow C_{63}H_{88}N_{14}O_{14}PCo$ (1p)

c) Co : $[_{18}Ar]4s^23d^7$ (3p)
 Co⁺²: $[_{18}Ar]3d^7$
 Co⁺³: $[_{18}Ar]3d^6$ (=(1p x 3 configurații))



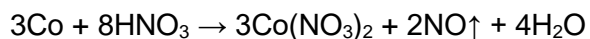
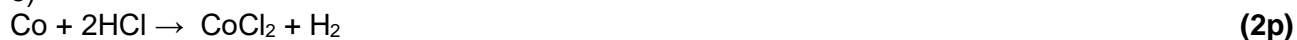
(roz)

(roz)



Se consideră corecte și ecuațiile scrise cu formule chimice ale unor substanțe ce răspund cerinței

e)



Se acceptă și varianta cu NO_2 (2p)

Co reacționează cu viteză mai mare cu HNO_3 (1p)



sărurile de Co^{+2} sunt mai stabile decât cele de Co^{+3} (1p)

$\text{Co}(\text{OH})_3$ caracter oxidant puternic/puternic acceptor de electroni (1p)



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE CONSTANȚA, 21-25 MARTIE 2019 Ediția a LIII-a

Barem de evaluare și de notare Proba teoretică Clasa a X-a

Se punctează orice modalitate de rezolvare corectă a cerințelor.

Subiectul I (20 puncte)

1 b; 2 e; 3 a; 4 a; 5 c; 6 d; 7 d; 8 d; 9 a; 10 d.
Fiecare raspuns corect primește 2 puncte

Subiectul al II-lea (25 puncte)

1. _____ 13 puncte

a) Determinarea formulelor moleculare ale hidrocarburilor aromatice **A** și **B**. – 2 puncte

A: C_xH_{2x-6}

B: C_yH_{2y-6}

Y: C_xH_{2x-18}

$2y - 6 = 3(2x - 18)$ $x = 10, y = 6$

$2y + x = 22$

A : $C_{10}H_{14}$

B : C_6H_6

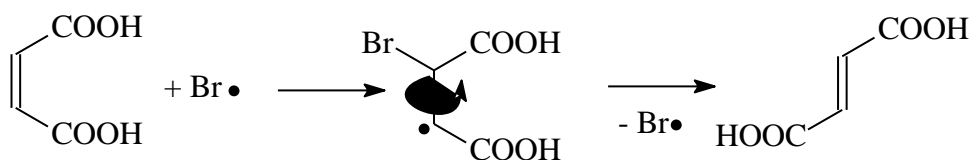
b) 11 formule de structură x 1 punct = 11 puncte

Substanța	Formula de structură
A	
B	

X	
Y	
C și D	
E și F	
G și H	
I	

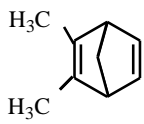
2. _____ **6 puncte**

- a) Formula de structură a acidului fumaric (precipitatul format în paharul Erlenmeyer)
- 2 puncte
- b) Explicația - 4 puncte



3. _____ 6 puncte

6 formule de structură x 1 punct = 6 puncte

Substanța	Formula de structură
A	$\text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Cl}$
B	$\text{Cl}^- \text{Ph}_3 \text{P}^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{P}^+ \text{Ph}_3 \text{Cl}^-$
C	$\text{Ph}_3 \text{P}^+ - \overset{\ominus}{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_2 - \overset{\ominus}{\text{C}}\text{H} - \text{P}^+ \text{Ph}_3$
X	$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CO} - \text{CH}_3$
D	$\text{HC} \equiv \text{CH}$
E	

Subiectul al III-lea

(25 puncte)

1. Explicație corectă: *o*-nitrofenolul formează legături de hidrogen intramoleculare – 5 puncte

2. a) mediul de reacție: CS_2 - 2 puncte ;

2 ecuații chimice x 0,5 puncte = 1 punct;

Naftalină + clorură de propionil (AlCl_3 în CS_2), apoi reducere Clemmensen la hidrocarbură

b) mediul de reacție: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ - 2 puncte ;

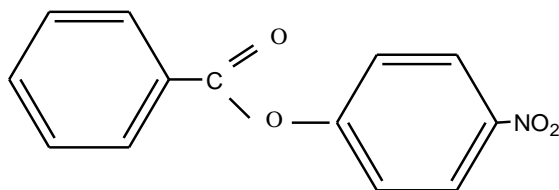
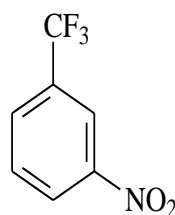
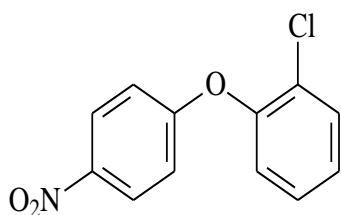
2 ecuații chimice x 0,5 puncte = 1 punct;

Naftalină + clorură de propionil (AlCl_3 în $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$), apoi reducere Clemmensen la hidrocarbură;

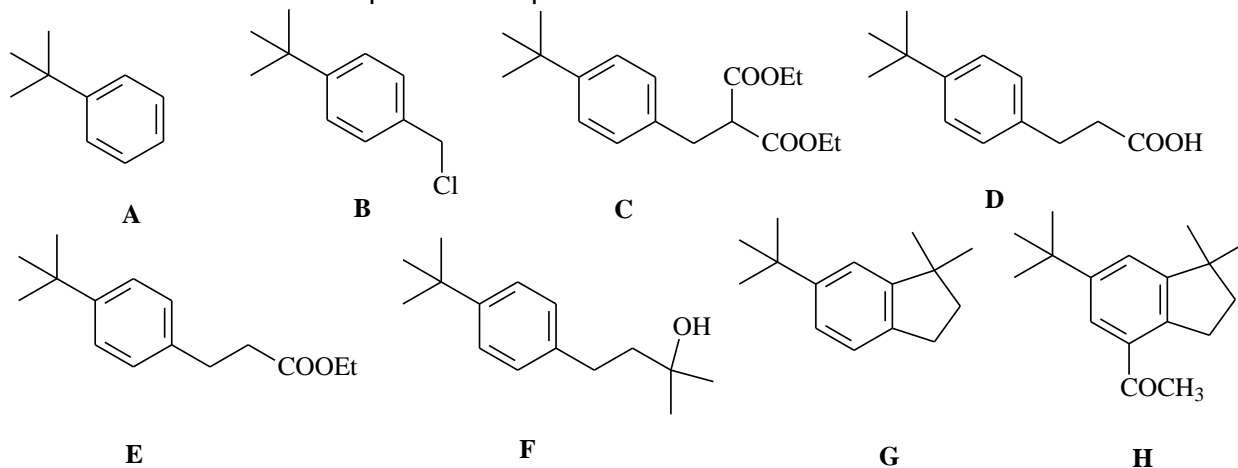
3. $K_{aA} \neq K_{aB}$ 2 puncte

Explicație corectă: Valorile diferite ale constantelor de aciditate se datorează distanței diferite dintre atomii de clor și grupele –COOH 3 puncte

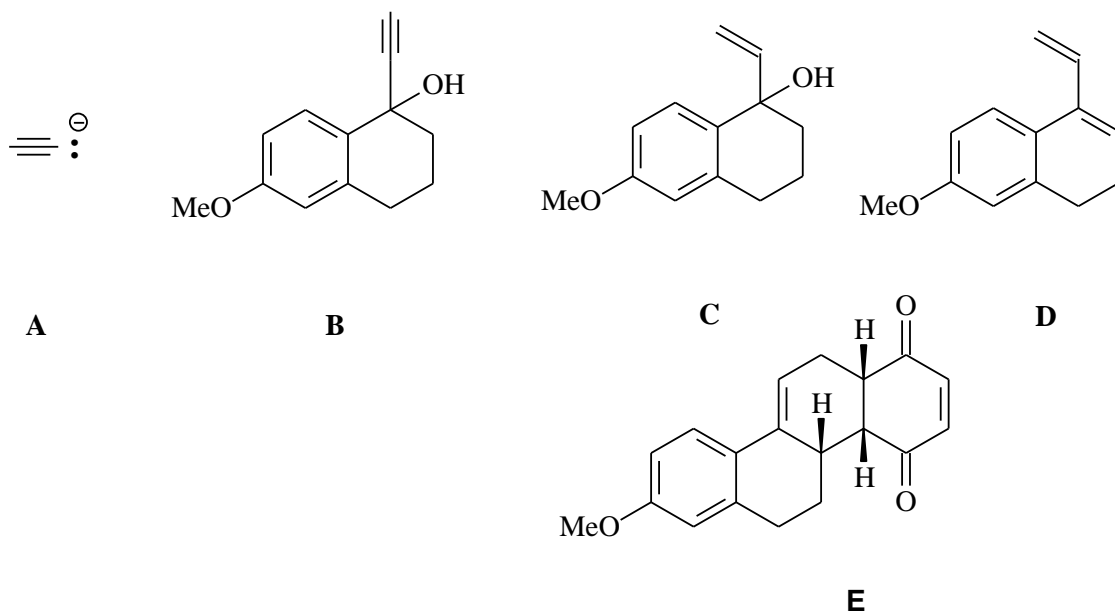
4. 3 formule de structură pentru produșii majoritari x 3 puncte = 9 puncte



1. 8 formule de structură x 2 puncte = 16 puncte



2. a) 5 formule de structură x 2 puncte = 10 puncte



b) Explicație corectă: Producția sintezei dien păstrează configurația reactanților; sinteza dien este stereoselectivă *endo*; 2 x 2 puncte = 4 puncte



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE CONSTANȚA, 21-25 MARTIE 2019 Ediția a LIII-a

Barem de evaluare și de notare Proba teoretică Clasa a XI-a

Se punctează orice modalitate de rezolvare corectă a cerințelor.

Subiectul I (20 puncte)

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

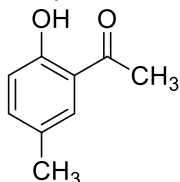
Fiecare raspuns corect primește 2 puncte

Subiectul al II-lea (25 puncte)

A.15 puncte

1. X, Y 2X1p= 2 puncte

2. 2 puncte



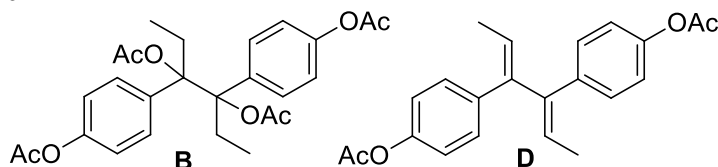
3. ciclopentanona 2 puncte

4.

a. (2E,4E)-3,4-di(*p*-hidroxifenil)-2,4-hexadienă sau 4,4'-((2E,4E)-hexadien-3,4-diil)difenol
2 puncte

b.

b.1



2x 2p=4 puncte

b.2. B mezo și o pereche de enantiomeri 1,5 puncte

D 3 izomeri geometrici 1,5 puncte

Olimpiada Națională de Chimie 2019

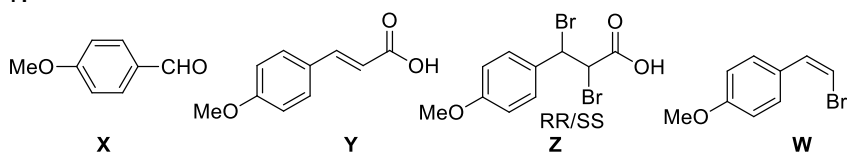
Barem de evaluare și de notare – proba teoretică

Clasa a XI-a

Pagină 1 din 2

B.10 puncte

1.



4x 2 p= 8 puncte

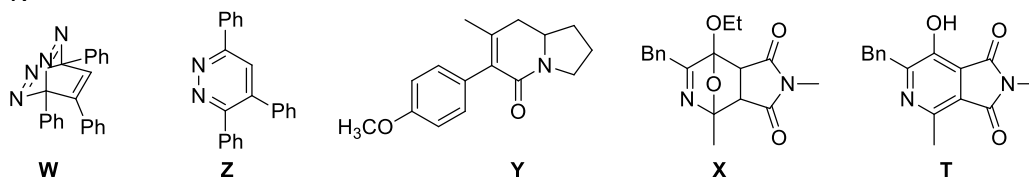
2. adiție electrofilă 1 punct

2 structuri 2x0,5p=1 punct

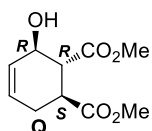
Subiectul al III-lea

(25 puncte)

1.



2.



structurile W și X = 3 puncte fiecare

structurile Z, Y, T și Q = 4 puncte fiecare

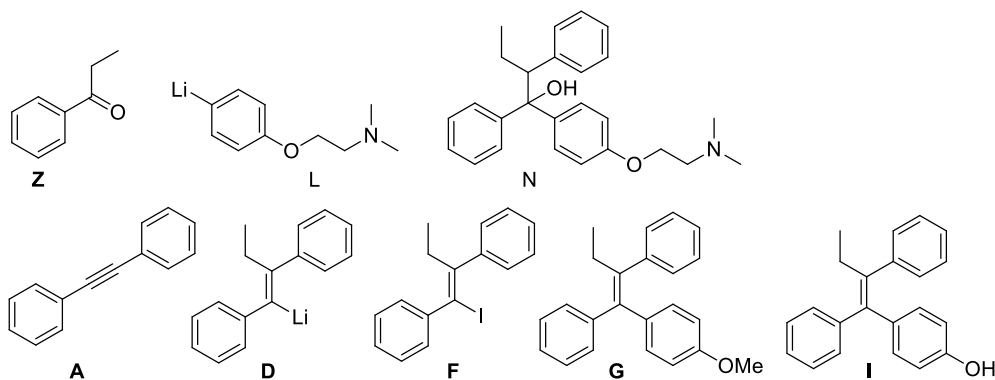
stereochemia centrelor indicată corect = 1 punct fiecare

Subiectul al IV-lea

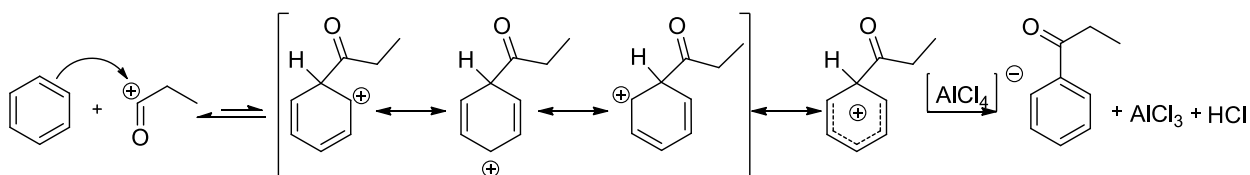
(30 puncte)

a) configurație Z = 2 puncte

b) și c) 8 structuri x 3 puncte fiecare = 24 puncte



d) SE = 4 puncte





OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE CONSTANȚA, 21-26 martie 2019 Ediția a LIII-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 puncte)**

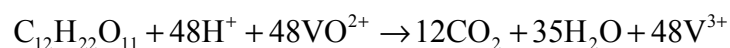
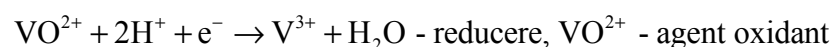
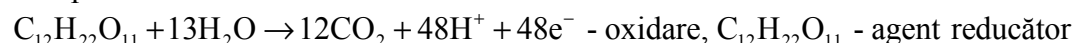
1 A; 2 A; 3 C; 4 D; 5 D; 6 E; 7 D; 8 B; 9 C; 10 A.

Fiecare răspuns corect primește 2 puncte

Subiectul al II-lea **(25 puncte)**

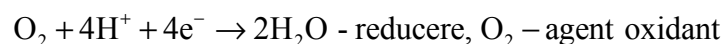
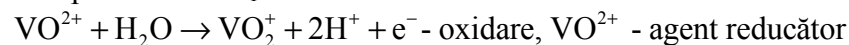
a) 6 p distribuite astfel:

Compartimentul A₁



3 p

Compartimentul B₁



3 p

b) 5 p distribuite astfel:

$$n_{C_{12}H_{22}O_{11}} = \frac{10,26}{342} = 0,03 \text{ mol} \Rightarrow n_{e^-} = 0,03 \cdot 48 = 1,44 \text{ moli } e^- \text{ cedati}$$

2 p

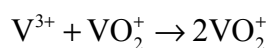
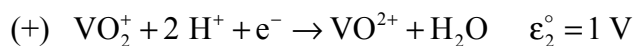
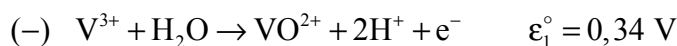
$$n_{O_2} = \frac{n_{e^- \text{ acceptati}}}{4} = \frac{1,44}{4} = 0,36 \text{ moli}$$

$$n_{\text{aer}} = \frac{n_{O_2} \cdot 100}{20} = \frac{0,36 \cdot 100}{20} = 1,8 \text{ moli}$$

3 p

$$V_{\text{aer}} = \frac{nRT}{p} = \frac{1,8 \cdot 0,082 \cdot 288}{1} = 42,5 \text{ L}$$

c) 3 p:



3 p

d) 2 p:

$$E^\circ = \varepsilon_2^\circ - \varepsilon_1^\circ = 0,66 \text{ V}$$

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ = -96485 \cdot 0,66 \text{ J/mol} = -63680 \text{ J/mol} = -63,68 \text{ kJ/mol}$$

2 p

e) 9 p distribuite astfel:

$$\varepsilon_{(-)} = \varepsilon_1^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{[VO^{2+}] \cdot [H^+]^2}{[V^{3+}]}$$

$$\varepsilon_{(+)} = \varepsilon_2^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{[VO_2^+] \cdot [H^+]^2}{[VO^{2+}]}$$

2 p

$$E = \varepsilon_{(+)} - \varepsilon_{(-)} = \varepsilon_2^\circ - \varepsilon_1^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{[VO_2^+] \cdot [V^{3+}]}{[VO^{2+}]^2}$$

2 p

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{[VO_2^+] \cdot [V^{3+}]}{[VO^{2+}]^2}$$

$$[VO_2^+] = [V^{3+}] = x$$

$$[VO^{2+}] = 2 - x$$

$$0,32 = 0,66 + \frac{8,314 \cdot 288}{96485} \ln \frac{x^2}{(2-x)^2}$$

5 p

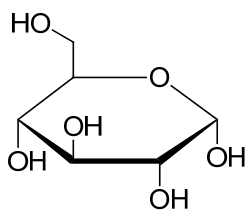
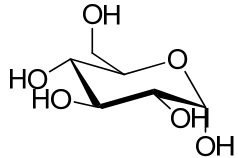
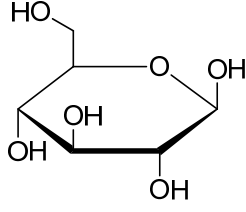
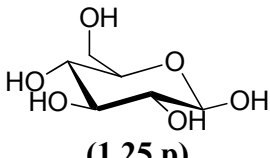
$$x = 2,11 \cdot 10^{-3}$$

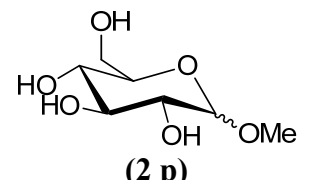
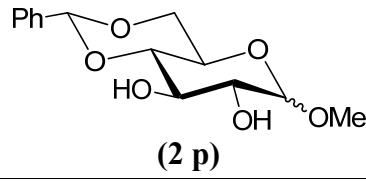
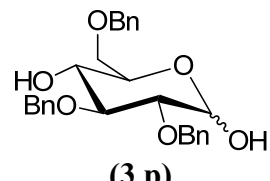
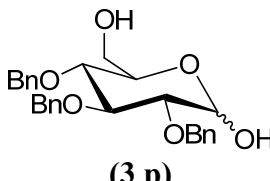
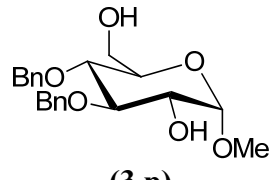
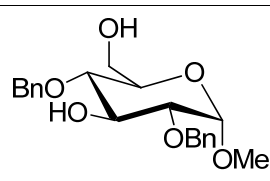
$$[VO_2^+] = [V^{3+}] = x = 2,11 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Subiectul al III-lea

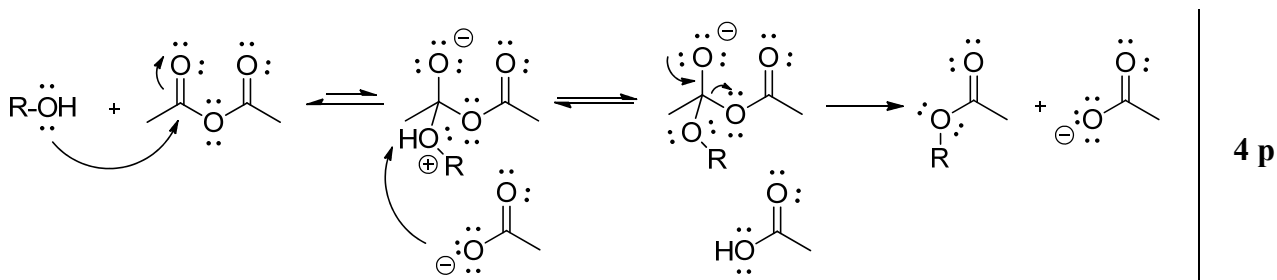
(25 puncte)

a) 21 p distribuite astfel:

	Cerință:	Formula de perspectivă Haworth	Formula de conformație scaun
1	Scrieți formula anomerului α -D glucoză	 (1.25 p)	 (1.25 p)
	Scrieți formula anomerului β -D glucoză	 (1.25 p)	 (1.25 p)

2	Scrieți formula compusului X	nu se completează	 (2 p)
	Scrieți formula compusului Y		 (2 p)
3	Scrieți formula monomerului A	nu se completează	 (3 p)
	Scrieți formula monomerului D		 (3 p)
	Scrieți formula monomerului E		 (3 p)
	Scrieți formula monomerului F		 (3 p)

b) 4 p :



Subiectul al IV-lea

(30 puncte)

a) 2 p distribuite astfel:

$M(\text{SO}_2\text{Cl}_2) = 135 \text{ g/mol}$; $13.5 \text{ g} = 0.1 \text{ moli}$

$M(\text{Ar}) = 40 \text{ g/mol}$; $8.2 \text{ g} = 0.205 \text{ moli}$

TOTAL = 0.305 moli de gaze la momentul inițial ($t=0$)

1 p

$$P = 1 \text{ atm.}, T = 400 \text{ K} \Rightarrow V = \frac{nRT}{P} = \frac{0.305 \text{ mol} \cdot 0.082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 400 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 10 \text{ L}$$

1 p

b) 10 p distribuite astfel:

Reactorul e operat la presiune constantă => se exprimă H și G.

Se ține cont de variația funcțiilor termodinamice H și S cu temperatura, utilizând coeficienții Shomate pentru $t = 0.4$ ($t = 400K/1000$)

	$Cl_2(g)$	
S^0_{400K} (J/mol K)	233.26	1 p
$\Delta_f H^0_{400K}$ (kJ/mol)	3.53	2 p

Precizare:

$\Delta_f H^0_{298K} Cl_2(g) = 0$ dar la 400 K $\Delta_f H^0_{400K} Cl_2(g) > 0$. Această contribuție entalpică nu poate fi neglijată în calcule atunci când se ia în considerare variația cu temperatura a funcției H. O valoare pozitivă era de așteptat deoarece încălzirea $Cl_2(g)$ de la 298 la 400 K este endotermă; conform legii Kirchhoff: $dH = C_P dT$ sau $H_{T_2} = H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$ unde $C_P = C_P(T)$

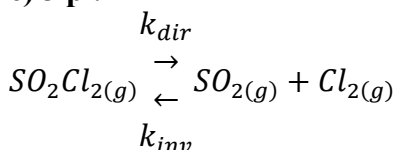
$$\Delta_r H^0_{400K} = 57.48 \text{ kJ/mol} \quad \left| \quad 1 \text{ p} \right.$$

$$\Delta S^0_{400K} = 158.74 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)} \quad \left| \quad 1 \text{ p} \right.$$

$$\Delta G^0_{400K} = \Delta_r H^0_{400K} - T \Delta S^0_{400K} = -6.02 \text{ kJ/mol} \quad \left| \quad 1 \text{ p} \right.$$

$$\text{la echilibru } \Delta G^0 = -RT \ln K \Rightarrow K = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = e^{-\frac{-6020 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot 400 \text{ K}}} = 6.11 \quad \left| \quad 2 \text{ p} \right.$$

$$K_P = K_x(P)^{\Delta n}; \text{ întrucât } P = 1 \text{ atm} \Rightarrow K_P = K_x = 6.11 \quad \left| \quad 2 \text{ p} \right.$$

c) 3 p :

$SO_2 Cl_2$ se consumă în reacția directă și se formează în reacția inversă; ordine de reacție egale cu molecularitățile, așadar:

$$\frac{dp_{SO_2 Cl_2}}{dt} = -k_{dir} \cdot p_{SO_2 Cl_2} + k_{inv} \cdot p_{SO_2} \cdot p_{Cl_2} \quad \left| \quad 3 \text{ p} \right.$$

(sau relația scrisă utilizând concentrații)

d) 5 p distribuite astfel:

La echilibru, viteza reacției directe este egală cu viteza reacției inverse =>

$$k_{dir} \cdot p_{SO_2 Cl_2} = k_{inv} \cdot p_{SO_2} \cdot p_{Cl_2} \text{ de unde } \frac{k_{dir}}{k_{inv}} = \frac{p_{SO_2} \cdot p_{Cl_2}}{p_{SO_2 Cl_2}} = K_P$$

Presiunea parțială a $SO_2 Cl_2$ la începutul reacției ($t=0$):

$$\text{fracție molară: } \chi_{SO_2 Cl_2} = \frac{0.1 \text{ mol } SO_2 Cl_2}{0.305 \text{ mol gaze}} = 0.328 \quad \left| \quad 0.5 \text{ p} \right.$$

$$\text{presiune parțială: } p_{SO_2 Cl_2} = \chi_{SO_2 Cl_2} \cdot P = 0.328 \cdot 1 \text{ atm.} = 0.328 \text{ atm}$$

Precizare:

După 12 s, presiunea parțială scade la 0.326 atm => presiunea parțială a $SO_2 Cl_2$ scade cu 0.002 atm, conform stoechiometriei, presiunile parțiale ale SO_2 și respectiv Cl_2 cresc de la zero la 0.002 atm. Se constată un grad de conversie foarte mic al reactantului sugerând că reacția ar avea loc în condiții inițiale, foarte departe de starea de echilibru. Întrucât în reactor nu există inițial SO_2 sau Cl_2 , reacția inversă (de formare a $SO_2 Cl_2$) ar putea fi neglijată.

Argumentul decisiv în acest sens este valoarea constantei de echilibru $K_P = \frac{k_{dir}}{k_{inv}} = 6.11 \Rightarrow$
 valoarea constantei de viteză $k_{dir} > k_{inv} \Rightarrow$ valoarea termenului
 $k_{inv} \cdot p_{SO_2} \cdot p_{Cl_2} = k_{inv} \cdot (0.002atm)^2$ din expresia vitezei de transformare a SO_2Cl_2
 devine neglijabilă în raport cu $k_{dir} \cdot p_{SO_2Cl_2} = k_{dir} \cdot 0.328atm$

2 p

În această situație, tratarea cinetică se simplifică semnificativ, reacția decurgând în condiții inițiale ca o reacție de ordinul I :

$\frac{dp_{SO_2Cl_2}}{dt} = -k_{dir} \cdot p_{SO_2Cl_2}$ pentru care ecuația cinetică integrală este

1 p

$$p_{SO_2Cl_2} = p_{SO_2Cl_2}^0 e^{-k_{dir} \cdot t} \text{ sau } k_{dir} = \frac{1}{t} \ln \frac{p_{SO_2Cl_2}^0}{p_{SO_2Cl_2}}$$

de unde se calculează valoarea: $k_{dir} = \frac{1}{t} \ln \frac{p_{SO_2Cl_2}^0}{p_{SO_2Cl_2}} = \frac{1}{12s} \ln \frac{0.328atm}{0.326atm} = 5.1 \cdot 10^{-4} s^{-1}$

1 p

scrierea unității de măsură a vitezei de reacție: $\langle k \rangle = s^{-1}$

0.5 p

e) 10 p distribuite astfel:

Se calculează valoarea constantei de viteză a reacției inverse :

$$K_P = \frac{k_{dir}}{k_{inv}} = 6.11 \Rightarrow k_{inv} = \frac{k_{dir}}{K_P} = \frac{5.1 \cdot 10^{-4} s^{-1}}{6.11} = 8.35 \cdot 10^{-5} atm^{-1} \cdot s^{-1}$$

(k_{inv} este o constantă de viteză de ordinul II, cu unitatea de măsură $presiune^{-1} \cdot timp^{-1}$)

1 p

scrierea unității de măsură a constantei de viteză: $\langle k \rangle = atm^{-1} \cdot s^{-1}$

0.5 p

Precizare:

$p_{SO_2Cl_2}$ scade de la momentul inițial ($t=0$) pe măsură ce se transformă SO_2Cl_2 , ajungând la valoarea minimă (constantă, mai mare ca zero) atunci când se atinge echilibrul chimic. În consecință, valoarea minimă a vitezei reacției directe $k_{dir} \cdot p_{SO_2Cl_2}$ corespunde valorii constante de la echilibru.

Reciproc, $p_{SO_2} = p_{Cl_2}$ sunt inițial zero, așadar viteza reacției inverse $k_{inv} \cdot p_{SO_2} \cdot p_{Cl_2}$ este nulă la momentul $t=0$, crescând pe măsură ce se formează SO_2 și Cl_2 . Maximul vitezei reacției inverse este valoarea constantă a acesteia, corespunzătoare echilibrului.

Rezultă așadar că la echilibru, minimul vitezei reacției directe coincide cu maximul vitezei reacției inverse: $k_{dir} \cdot p_{SO_2Cl_2} = k_{inv} \cdot p_{SO_2} \cdot p_{Cl_2}$

Din valoarea $K_P = K_x$ se calculează gradul de avansare al reacției la echilibru:

		$\xrightarrow{k_{dir}}$		+		
			$SO_2(g)$		$Cl_2(g)$	
		$\xleftarrow{k_{inv}}$				
inițial ($t=0$)	nr. moli		0		0	numărul total de moli la timpul curent (t) : Ar: 0.205 SO_2Cl_2 : 0.1-x SO_2 : x Cl_2 : x
	presiune parțială $p^0 = \chi^0 \cdot P$		0		0	
			$\frac{0.1}{0.305} \cdot P$			
curent (t)	nr. moli		x		x	total: 0.305+x
	presiune parțială $p = \chi \cdot P$		$\frac{x}{0.305+x} \cdot P$		$\frac{x}{0.305+x} \cdot P$	
			(2 p)		(2 p)	

4 p

expresii cu care rescriem constanta de echilibru:

$$K_P = K_x = \frac{x^2}{(0.305 + x)^2} \cdot \frac{0.305 + x}{0.1 - x} = \frac{x^2}{(0.305 + x)(0.1 - x)} = 6.11 \quad | \quad \mathbf{1 \text{ p}}$$

de unde $x^2 = 6.11(0.305 + x)(0.1 - x)$ sau $7.11x^2 + 1.2526x - 0.1864 = 0$ cu discriminantul $\Delta = b^2 - 4ac = 1.2526^2 + 4 \cdot 7.11 \cdot 0.1864 = 6.87$ și $x_{1/2} = \frac{-b \pm \sqrt{\Delta}}{2a}$ de unde $x_1 = 0.0962$ și $x_2 = -0.2724$ | **1 p**

La echilibru $p_{SO_2} = p_{Cl_2} = \frac{x}{0.305 + x} \cdot P = \frac{0.0962}{0.305 + 0.0962} \cdot 1 \text{ atm} = 0.24 \text{ atm}$ de unde => | **1 p**

$$(v_r)_{inv} = k_{inv} \cdot p_{SO_2} \cdot p_{Cl_2} = 8.35 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0.24^2 \text{ atm}^2 = 4.8 \cdot 10^{-6} \text{ atm} \cdot \text{s}^{-1} \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ atm} \cdot \text{s}^{-1} \quad | \quad \mathbf{1 \text{ p}}$$

scrierea unității de măsură a vitezei de reacție: $\langle k \rangle = \text{atm} \cdot \text{s}^{-1}$ | **0.5 p**

Precizare :

Evident, același rezultat se obține și prin calculul vitezei reacției directe la echilibru :)

$$p_{SO_2 Cl_2} = \frac{0.1 - x}{0.305 + x} \cdot P = \frac{0.1 - 0.0962}{0.305 + 0.0962} \cdot 1 \text{ atm} = 0.00947 \text{ atm}.$$

$$(v_r)_{dir} = k_{dir} \cdot p_{SO_2 Cl_2} = 5.1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot 0.00947 \text{ atm} = 4.8 \cdot 10^{-6} \text{ atm} \cdot \text{s}^{-1} \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ atm} \cdot \text{s}^{-1}$$

În definitiv.... e o probă a faptului că am calculat bine totul...