



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

**Barem de evaluare și de notare
Proba teoretică
Clasa a XII –a**

Se punctează orice modalitate de rezolvare corectă a cerințelor.

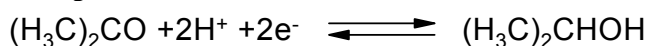
Subiectul I **(20 puncte)**

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

Fiecare raspuns corect primește 2 puncte

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

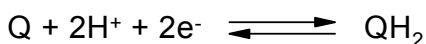
A. 10 p distribuite astfel:



$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{(\text{H}_3\text{C})_2\text{CO}/(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH-OH}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[(\text{H}_3\text{C})_2\text{CO}] \cdot [\text{H}^+]^2}{[(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH-OH}]}$$

$$\varepsilon_1 = 0,278 - 0,059 \cdot \text{pH}$$

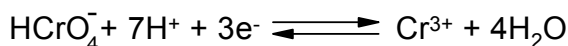
2 p



$$\varepsilon_2 = \varepsilon_{\text{Q}/\text{QH}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Q}] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{QH}_2]}$$

$$\varepsilon_2 = 0,698 - 0,059 \cdot \text{pH}$$

2 p



$$\varepsilon_3 = \varepsilon_{\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}^{3+}}^0 + \frac{0,059}{3} \lg \frac{[\text{HCrO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^7}{[\text{Cr}^{3+}]}$$

$$\varepsilon_3 = 1,3 - 0,1376 \cdot \text{pH}$$

2 p

Condiția pentru oxidarea izopropanolului la acetonă astfel încât să nu se oxideze hidrochinona la p-benzochinonă este:

$$\varepsilon_1 < \varepsilon_3 < \varepsilon_2$$

2 p

$$0,278 - 0,059 \cdot \text{pH} < 1,3 - 0,1376 \cdot \text{pH} < 0,698 - 0,059 \cdot \text{pH}$$

$$7,65 < \text{pH} < 13$$

2 p

B. 15 p distribuite astfel:

B.1)

Pentru o soluție tampon acid

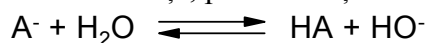
$$\text{pH} = \text{p}k_a + \lg \frac{C_s}{C_a} \Rightarrow \text{p}k_a = \text{pH} - \lg \frac{C_s}{C_a} \Rightarrow \text{p}k_a = 10,2 - \lg 10 = 9,2$$

$$k_a = 10^{-9,2} = 6,3 \cdot 10^{-10}$$

2 p

B.2)

La echivalență, pH-ul soluției este determinat de hidroliza sării.



$$K_h = \frac{[HA] \cdot [HO^-]}{[A^-]} = \frac{K_w}{k_a}$$

$$\text{pH} = 11 \Rightarrow [HO^-] = 10^{-3} \text{ mol/L}$$

2 p

$$[HA] = [HO^-] \text{ și } [A^-] = C_s - [HO^-] \Rightarrow K_h = \frac{[HO^-]^2}{C_s - [HO^-]} = \frac{K_w}{k_a} = \frac{10^{-14}}{6,3 \cdot 10^{-10}} = 1,58 \cdot 10^{-5}$$

$$C_s - [HO^-] \cong C_s \Rightarrow C_s = \frac{[HO^-]^2}{1,58 \cdot 10^{-5}} = \frac{10^{-6}}{1,58 \cdot 10^{-5}} = 0,0633 \text{ M}$$

$$V_s = 1000 \text{ mL} \Rightarrow n_{\text{NaA}} = 0,0633 \text{ moli} \Rightarrow n_{0(\text{HA})} = 0,0633 \text{ moli}$$

$$m_{0(\text{HA})} = 1,73 \text{ g} \Rightarrow M_{\text{HA}} = \frac{m_0}{n_0} = \frac{1,73}{0,0633} \cong 27$$

2 p

Acidul HA este acidul cianhidric (HCN).



2 p

B.3)

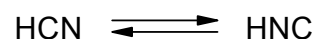
$$\text{Soluția (1) - soluție de HCN de concentrație: } C_{\text{HCN}} = \frac{1,73}{27 \cdot 0,9} = 0,071 \text{ M}$$

$$[H^+] \cong \sqrt{k_a \cdot C} = 6,69 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 5,17$$

2 p

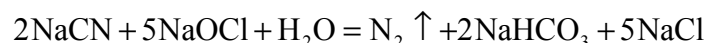
B.4)



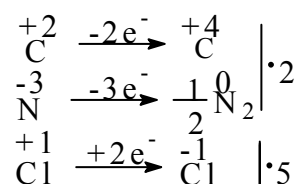
$$K = \frac{x_{\text{HNC}}}{x_{\text{HCN}}} = \frac{0,005}{0,995} = 5,025 \cdot 10^{-3}$$

1 p

B.5)



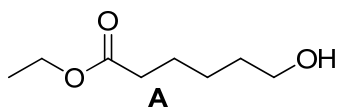
2 p



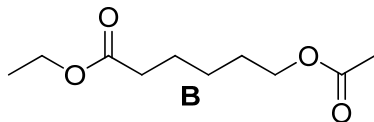
2 p

A. 15 p distribuite astfel:

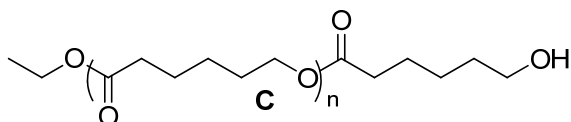
A.1)



1 p

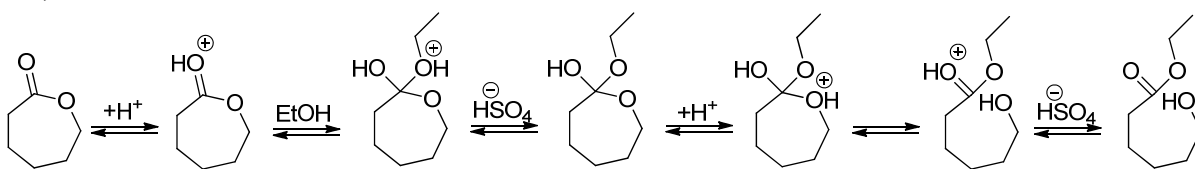


1 p



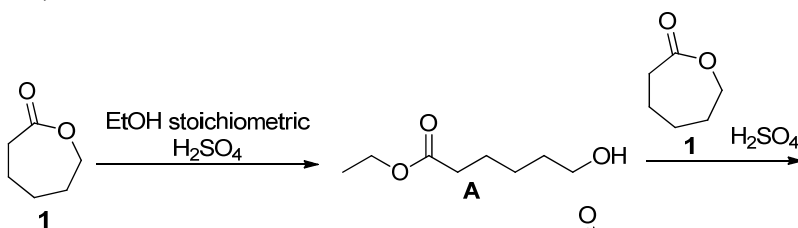
1 p

A.2)

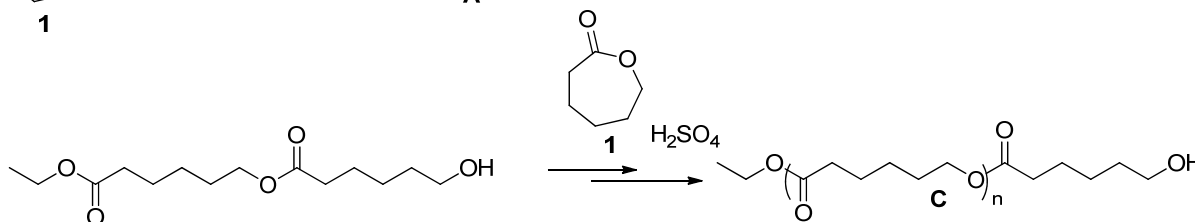


6 p

A.3)



2 p



Structură dimer

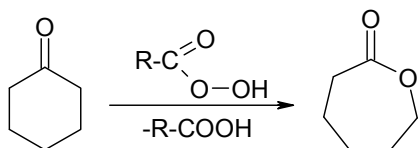
1 p

-cantitate mare de EtOH (rol de solvent și reactant) => diluție pronunțată; lactona va reacționa preferențial cu EtOH (datorită solvării formarea polimerului este împiedicată).
 -cantitate mică de EtOH => probabilitate mare de reacție a compusului A cu lactona; se va forma policaprolactona

1 p

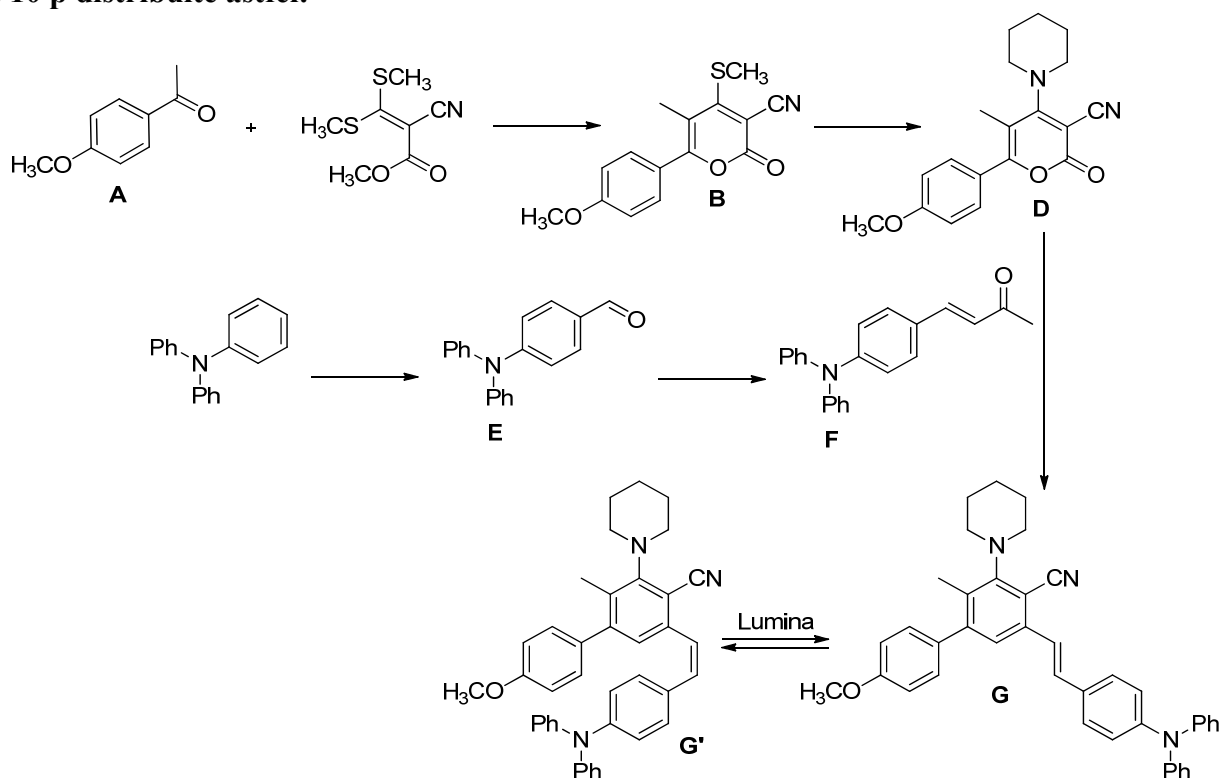
A.4)

Reacție Baeyer-Villiger:



2 p

B. 10 p distribuite astfel:



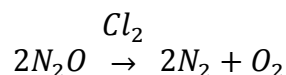
structură A
structură B
structură D
structură E
structură F
structură G

1p
2p
2p
2p
2p
1p

Subiectul al IV-lea

(30 puncte)

a) 6 p distribuite astfel:



1 p

Pentru o secvență de reacții consecutive etapa lentă este determinantă de viteză (viteza întregului proces se reduce la viteza acesteia), așadar:

$$v_r = k_3 \cdot p_{N_2O} \cdot p_{Cl}$$

2 p

presiunea radicalilor de clor nu este o mărime ușor măsurabilă experimental, așadar trebuie înlocuită cu o expresie ce nu depinde de intermediari nestabili.

Prima etapă bilaterală este rapidă deci se află la echilibru $\Rightarrow (v_r)_1 = (v_r)_2$; detaliind:

$$k_1 \cdot p_{Cl_2} = k_2 \cdot p_{Cl}^2 \text{ de unde } \frac{k_1}{k_2} = \frac{p_{Cl}^2}{p_{Cl_2}} = K_p$$

2 p

Din ultima expresie $\Rightarrow p_{Cl} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot p_{Cl_2}^{\frac{1}{2}}$ sau $p_{Cl} = K_p^{\frac{1}{2}} \cdot p_{Cl_2}^{\frac{1}{2}}$ ce se înlocuiește în expresia v_r :

$$v_r = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot k_3 \cdot p_{N_2O} \cdot p_{Cl_2}^{\frac{1}{2}} \text{ sau } v_r = K^{\frac{1}{2}} \cdot k_3 \cdot p_{N_2O} \cdot p_{Cl_2}^{\frac{1}{2}}$$

1 p

Produsul constantelor este tot o constantă așadar: $v_r = k \cdot p_{N_2O} \cdot p_{Cl_2}^{\frac{1}{2}}$

b) 2 p distribuite astfel:

$$v_r = k \cdot p_{N_2O}^x \cdot p_{Cl_2}^y$$

$$\text{Pentru experimentele 1 și 2: } \frac{(v_r)_1}{(v_r)_2} = \frac{[(p_{N_2O})_1]^x}{[(p_{N_2O})_2]^x} \cdot \frac{[(p_{Cl_2})_1]^y}{[(p_{Cl_2})_2]^y} \Leftrightarrow$$

1 p

$$\frac{0.30 \text{ mmHg} \cdot \text{min}^{-1}}{0.15 \text{ mmHg} \cdot \text{min}^{-1}} = \frac{[30 \text{ mmHg}]^x}{[15 \text{ mmHg}]^x} \cdot \frac{[4 \text{ mmHg}]^y}{[4 \text{ mmHg}]^y} \Leftrightarrow 2 = 2^x \cdot 1^y \Rightarrow x = 1$$

$$\text{Pentru experimentele 1 și 3: } \frac{(v_r)_1}{(v_r)_3} = \frac{[(p_{N_2O})_1]^x}{[(p_{N_2O})_3]^x} \cdot \frac{[(p_{Cl_2})_1]^y}{[(p_{Cl_2})_3]^y} \Leftrightarrow$$

1 p

$$\frac{0.30 \text{ mmHg} \cdot \text{min}^{-1}}{0.15 \text{ mmHg} \cdot \text{min}^{-1}} = \frac{[30 \text{ mmHg}]^x}{[30 \text{ mmHg}]^x} \cdot \frac{[4 \text{ mmHg}]^y}{[1 \text{ mmHg}]^y} \Leftrightarrow 2 = 1^x \cdot 4^y \Rightarrow y = \frac{1}{2}$$

$\Rightarrow v_r = k \cdot p_{N_2O} \cdot p_{Cl_2}^{\frac{1}{2}}$; ecuație de viteză confirmată

c) 2 p distribuite astfel:

Din $v_r = k \cdot p_{N_2O} \cdot p_{Cl_2}^{\frac{1}{2}}$:

calculul valorii:

$$k = \frac{v_r}{p_{N_2O} \cdot p_{Cl_2}^{\frac{1}{2}}} = \frac{0.30 \text{ mmHg} \cdot \text{min}^{-1}}{30 \text{ mmHg} \cdot (4 \text{ mmHg})^{\frac{1}{2}}} = 0.005 (\text{mmHg})^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{min}^{-1}$$

1 p

scrierea unității de măsură a constantei de viteză: $\langle k \rangle = (\text{mmHg})^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{min}^{-1}$

1 p

d) 14 p distribuite astfel:

Conform mecanismului, clorul este catalizator (nu se consumă în reacție), așadar presiunea parțială a acestuia e cvasi-constantă în cursul reacției $\Rightarrow p_{Cl_2} \approx p_{Cl_2}^0 = \text{constant}$

2 p

și poate fi inclusă (alături de constanta de viteză) într-o constantă aparentă.

Legea de viteză $v_r = k \cdot p_{N_2O} \cdot p_{Cl_2}^{\frac{1}{2}}$ devine $v_r = k_{ap} \cdot p_{N_2O}$ unde $k_{ap} = k \cdot (p_{Cl_2}^0)^{\frac{1}{2}}$

2 p

Din forma $v_r = k_{ap} \cdot p_{N_2O} \Rightarrow k_{ap}$ joacă rolul unei constante de viteză de ordinul întâi (k_I).

2 p

Precizare:

$t_{2/3}$ este timpul de fracționare după care concentrația reactantului s-a redus la fracțiunea 2/3 din valoarea inițială și

se referă la N_2O întrucât Cl_2 nu se consumă în cursul reacției.

1 p

Pentru o reacție de ordinul I: $p_{N_2O} = p_{N_2O}^0 \cdot e^{-k_I \cdot t}$ unde $p_{N_2O} = \frac{2}{3} \cdot p_{N_2O}^0$ așadar $\frac{2}{3} = e^{-k_I \cdot t_{2/3}}$

sau $\ln\left(\frac{2}{3}\right) = -k_I \cdot t_{2/3} \Leftrightarrow \ln\left(\frac{3}{2}\right) = k_I \cdot t_{2/3}$ de unde $t_{2/3} = \frac{\ln(3/2)}{k_I}$. În cazul de față

5 p

$$k_I \equiv k_{ap} \text{ așadar } t_{2/3} = \frac{\ln(3/2)}{k_{ap}}. \text{ Știind } k_{ap} = k \cdot (p_{Cl_2}^0)^{\frac{1}{2}} \Rightarrow t_{2/3} = \frac{\ln(3/2)}{k \cdot (p_{Cl_2}^0)^{\frac{1}{2}}}$$

$$\text{Pentru experimentul 1: } t_{2/3} = \frac{\ln(1.5)}{0.005 (\text{mmHg})^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{min}^{-1} \cdot (4 \text{ mmHg})^{\frac{1}{2}}} = 40.55 \text{ min.}$$

1 p

$$\text{Pentru experimentul 3: } t_{2/3} = \frac{\ln(1.5)}{0.005 (\text{mmHg})^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{min}^{-1} \cdot (1 \text{ mmHg})^{\frac{1}{2}}} = 81.1 \text{ min.}$$

1 p

e) 6 p distribuite astfel:

$$\begin{aligned} k_{T_1} &= Ae^{-\frac{Ea}{R \cdot T_1}} \\ k_{T_2} &= Ae^{-\frac{Ea}{R \cdot T_2}} \end{aligned} \Rightarrow \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = e^{\frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \text{ sau } \ln \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = \frac{Ea}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \text{ de unde } Ea = R \cdot \frac{\ln \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad | \quad 1 \text{ p}$$

Pentru 800 K avem $k = 0.005(\text{mmHg})^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{min}^{-1}$

Din experimentul 4, identic ca la punctul c) se calculează la 810 K valoarea

$$k = 0.01(\text{mmHg})^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{min}^{-1} \quad | \quad 1 \text{ p}$$

valori cu care

$$Ea = R \cdot \frac{\ln \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \frac{\ln \frac{0.01(\text{mmHg})^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{min}^{-1}}{0.005(\text{mmHg})^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{min}^{-1}}}{\frac{1}{800 \text{ K}} - \frac{1}{810 \text{ K}}} = 373251.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ sau } \approx 373 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad | \quad 2 \text{ p}$$

Din ecuația Arrhenius în formă logaritmică: $\ln k = \ln A - \frac{Ea}{R \cdot T} \Rightarrow$

$$\ln A = \ln k + \frac{Ea}{R \cdot T} = \ln 0.005 + \frac{373251.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 800 \text{ K}} = 50.85 \quad | \quad 1 \text{ p}$$

calcul valoare:

$$A = e^{\ln A} = e^{50.85} = 1.2 \cdot 10^{22} (\text{mmHg})^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{min}^{-1}$$

scrierea unității de măsură a constantei de viteză: $\langle A \rangle = (\text{mmHg})^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{min}^{-1} \quad | \quad 1 \text{ p}$

Precizare: în relația Arrhenius exponențiala e adimensională așadar factorul preexponențial păstrează unitatea de măsură a constantei de viteză.