



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE

Bacău, 17-22 aprilie 2016
Ediția a L-a

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

Subiectul I (20 puncte)

1 E; 2 C; 3 D; 4 D; 5 C; 6 C; 7 B; 8 B; 9 A; 10 C.
Fiecare raspuns corect primește 2 puncte

Subiectul al II-lea (25 puncte)

a) Deducerea ecuației barometrice:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T \Rightarrow P \cdot M = \frac{m}{V} \cdot R \cdot T \Rightarrow P \cdot M = \rho \cdot R \cdot T \text{ de unde}$$

$$\rho = \frac{P \cdot M}{R \cdot T}$$

2 p

$$dP = -\frac{P \cdot M}{R \cdot T} \cdot g \cdot dh \Rightarrow \int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = -\frac{M \cdot g}{R \cdot T} \cdot \int_0^h dh \Rightarrow \ln P - \ln P_0 = -\frac{M \cdot g \cdot h}{R \cdot T} \text{ sau}$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{M \cdot g \cdot h}{R \cdot T} \text{ de unde rezultă ecuația barometrică: } \frac{P}{P_0} = e^{-\frac{M \cdot g \cdot h}{R \cdot T}} \text{ sau}$$

5 p

$$P = P_0 \cdot e^{-\frac{M \cdot g \cdot h}{R \cdot T}}$$

b) Timpul de fierbere:

_calculul presiunii la altitudinea de 5100m și temperatură -3.15°C (270 K):

$$P = (760 \text{ mmHg}) \cdot e^{-\frac{28.9 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} \cdot 5100 \text{ m}}{8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 270 \text{ K}}} = 398.97 \approx 400 \text{ mmHg}$$

2 p

Din diagrama de fază a apei, presiunea vaporilor de 400 mmHg (ce egalează presiunea de la suprafața lichidului) se obține la temperatura de 83°C (356.15 K). Aceasta reprezintă temperatura de fierbere.

1 p

(ovalbumină nedenaturată) → (ovalbumină denaturată)

(100%-x) x

sau:

(1-x) x

Denaturarea ovalbuminei este un proces de ordinul I, adică $C_A = C_A^0 \cdot e^{-k \cdot t}$ sau $(1-x) = 1 \cdot e^{-k \cdot t}$. Pentru a atinge același grad de denaturare al ovalbuminei la diferite temperaturi trebuie ca $e^{-k_{T_1} \cdot t_1} = e^{-k_{T_2} \cdot t_2} \Rightarrow k_{T_1} \cdot t_1 = k_{T_2} \cdot t_2$ sau $\frac{t_2}{t_1} = \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}}$

10
p

unde:

k_{T_1} , k_{T_2} sunt constantele de viteză la temperaturile de fierbere T_1 și T_2 cărora le corespund timpurile de fierbere t_1 și respectiv t_2

Conform ecuației Arrhenius:

$\frac{t_2}{t_1} = \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T_1}}}{A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T_2}}} = e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$ $T_1 = 373.15 \text{ K}$ - temperatura de fierbere a apei la nivelul mării (760 mmHg) căreia îi corespunde un timp de fierbere $t_1 = 3$ minute
 $T_2 = 356.15 \text{ K}$ - temperatura de fierbere a apei la altitudinea de 5100 m (~400 mmHg) căreia îi corespunde timpul de fierbere t_2

4 p

unde:

așadar:

$$\frac{t_2}{t_1} = e^{-\frac{104.5 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left(\frac{1}{373.15 \text{ K}} - \frac{1}{356.15 \text{ K}} \right)} = e^{1.6086} = 4.995 \approx 5 \text{ de unde } t_2 \approx 15 \text{ min.}$$

1 p

Subiectul al III-lea

(25 puncte)

A.1)

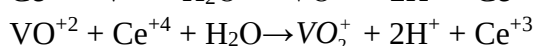
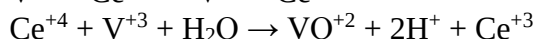
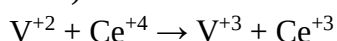


1.5
p

$$C_{\text{VO}_2^+} = \frac{0,00245}{0,05} = 0,049 \text{ M}$$

0.5
p

A.2.a)



3*
1.5
p

A.2.b)

primul punct de echivalență – culoare verde

al doilea punct de echivalență – culoare albastră

al treilea punct de echivalență – culoare galbenă

3*
0.5
p

A.2.c)

Cumulativ: 5 mL, 15 mL și respectiv 25 mL

Sau

Individual per treaptă: 5 mL, 5 mL și respectiv 5 mL

3*
0.5
p

A.2.d)

- la prima semiechivalență, $V=5$ mL

Jumătate din cantitatea inițială de V^{+2} s-a oxidat la V^{+3} conform reacției:

$V^{+2} + Ce^{+4} \rightarrow V^{+3} + Ce^{+3}$, cealaltă rămânând sub formă de V^{+2} .

2 p

$$E = E_{V^{+3}/V^{+2}}^0 + \frac{0.059}{1} \lg \frac{[V^{+3}]}{[V^{+2}]} = E_{V^{+3}/V^{+2}}^0 = -0.255V \Rightarrow E = -0.496V(\text{vs.ECS})$$

- după a treia echivalență, la un volum de titrant adăugat egal cu 35 mL

$$E = E_{Ce^{+4}/Ce^{+3}}^0 + \frac{0.059}{1} \lg \frac{[Ce^{+4}]}{[Ce^{+3}]}$$

$V_t = 45$ mL

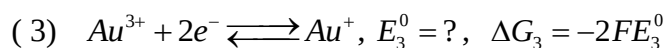
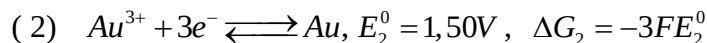
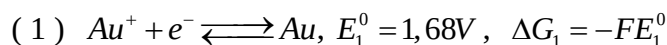
$$[Ce^{+3}] = \frac{30 \cdot 0.01}{45} = 6.67 \cdot 10^{-3} M$$

$$[Ce^{+4}] = \frac{(35-30) \cdot 0.01}{45} = 1.11 \cdot 10^{-3} M \Rightarrow$$

$$E = 1.654V \Rightarrow E = 1.413V(\text{vs.ECS})$$

3.5
p

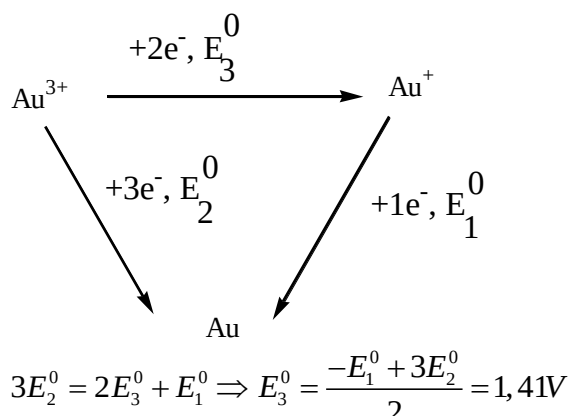
B.1.



$$(2) - (1) = (3) \Rightarrow \Delta G_2 - \Delta G_1 = \Delta G_3 \Rightarrow FE_1^0 - 3FE_2^0 = -2FE_3^0$$

$$E_3^0 = \frac{-E_1^0 + 3E_2^0}{2} = 1.41V$$

Sau:

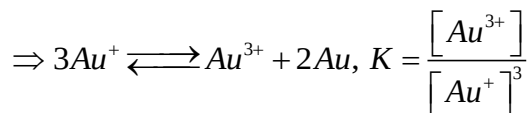
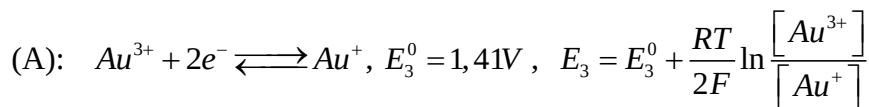
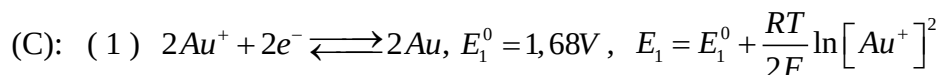


3 p

$E_1^0 > E_3^0 \Rightarrow$ ionii Au^+ disproporționează în soluție.

1 p

B.2.

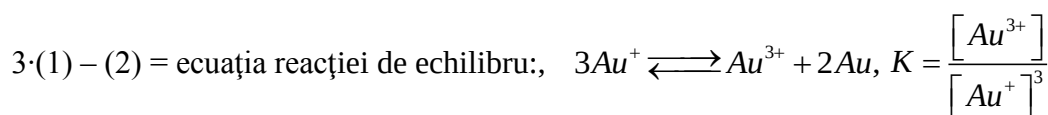
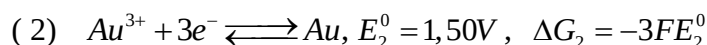
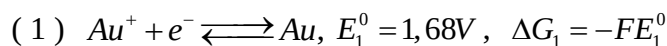


$$\text{La echilibru } E_1 = E_3 \Rightarrow E_3^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Au^{3+}]}{[Au^+]} = E_1^0 + \frac{RT}{2F} \ln[Au^+]^2$$

$$E_1^0 - E_3^0 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Au^{3+}]}{[Au^+]^3} \Rightarrow K = e^{\frac{2F(E_1^0 - E_3^0)}{RT}} \Rightarrow K = 1,357 \cdot 10^9 \left(\frac{L}{mol} \right)^2$$

5 p

Sau:



$$3\Delta G_1 - \Delta G_2 = -3FE_1^0 + 3FE_2^0 = \Delta G = -RT \ln K \Rightarrow K = e^{\frac{3F(E_1^0 - E_2^0)}{RT}} = 1,357 \cdot 10^9 \left(\frac{L}{mol} \right)^2$$

$$C_{Au^+} = 9 \cdot 10^{-5} mol/L$$

1 p

Subiectul al IV-lea

(30 puncte)

$$a) \text{ Densitate: } \rho = \frac{\text{masă}_{\text{elementară}}}{\text{volum}_{\text{elementar}}}$$

grafit:

_ 8 atomi în colțurile celulei elementare ce aparțin fiecare la câte 8 celule ($8 \cdot 1/8$)

_ 4 atomi la mijlocul muchiilor ce aparțin fiecare la 4 celule ($4 \cdot 1/4$)

_ 2 atomi pe fețe ce aparțin fiecare la 2 celule ($2 \cdot 1/2$)

_ 1 atom în interiorul celulei, ce aparține unei singure celule ($1 \cdot 1/1$)

Total: $8 \cdot 1/8 + 4 \cdot 1/4 + 2 \cdot 1/2 + 1 \Rightarrow Z = 4$ atomi / celula elementară

diamant:

_ 8 atomi în colțuri ($8 \cdot 1/8$)

_ 6 atomi în centrele fețelor ($6 \cdot 1/2$)

_ 4 atom în interiorul celulei ($4 \cdot 1/1$)

Total: $8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 + 4 \Rightarrow Z = 8$ atomi / celulă

1.5
p

1.5
p

	Masă elementară (kg) $Z \cdot \frac{A_C}{N_A}$	Volum celulă elementară (m ³)	Densitate (kg·m ⁻³) $\rho = \frac{m_e}{V_e}$	
grafit	$4 \cdot \frac{12 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 7.97 \cdot 10^{-26}$	$a^2 \cdot \sin(60^\circ) \cdot c = a^2 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot c$ $(2.461 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot 6.708 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 3.518 \cdot 10^{-29}$	$\frac{7.97 \cdot 10^{-26}}{3.518 \cdot 10^{-29}} = 2265.07$	0.75 + 1.5p
diamant	$8 \cdot \frac{12 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1.594 \cdot 10^{-25}$	a^3 $(3.567 \cdot 10^{-10} \text{ m})^3 = 4.539 \cdot 10^{-29}$	$\frac{1.594 \cdot 10^{-26}}{3.567 \cdot 10^{-29}} = 3511.96$	0.75 + 1.5p

b) Volum molar (V⁰):

grafit			diamant		
1 m ³		2265.07 kg	1 m ³		3511.96 kg
	.			..	
x m ³		12·10 ⁻³ kg/mol	y m ³		12·10 ⁻³ kg/mol
	.			..	
$x = 5.298 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$			$y = 3.417 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$		

c) P=cst => se exprimă H și G: $H = U + PV$; $G = H - TS$ => $G = U + PV - TS$

grafit:

$$G = 0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 5.298 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot 5.74 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -1710 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

diamant:

$$G = 2.9 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 3.417 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot 2.38 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 2191 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

=> grafitul este forma stabilă termodinamic în condițiile date

Precizare:

$$\text{unitatea de măsură a produsului } P \cdot V: \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \text{mol}^{-1} = \frac{N}{\text{m}^2} \cdot \text{m}^3 \text{mol}^{-1} = N \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1} = \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

d) grafit ↔ diamant

$$\Delta U = U_{\text{diamant}} - U_{\text{grafit}} = 2.9 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - 0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 2900 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta V = V_{\text{diamant}} - V_{\text{grafit}} = 3.417 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} - 5.298 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = -1.881 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S = S_{\text{diamant}} - S_{\text{grafit}} = 2.38 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - 5.74 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -3.36 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

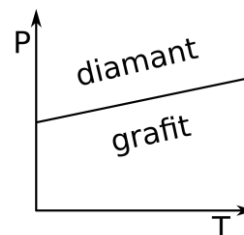
e) echilibru izobar $\Rightarrow \Delta G = 0 \Rightarrow 0 = \Delta G = \Delta U + P \cdot \Delta V - T \cdot \Delta S \Rightarrow$

$$P \cdot \Delta V = -\Delta U + T \cdot \Delta S \text{ sau } P = -\frac{\Delta U}{\Delta V} + T \cdot \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

4.5
p

f) Relația de mai sus reprezintă ecuația unei drepte ($y = a + bx$) în coordonate P, T pentru care atât panta $\frac{\Delta S}{\Delta V}$ cât și ordonata la origine

$-\frac{\Delta U}{\Delta V}$ sunt pozitive. Întrucât $G_{\text{diamant}} > G_{\text{grafit}}$ rezultă diagrama de fază:



6p

g) derivând relația obținută la punctul e) în raport cu T rezultă ecuația Clapeyron: $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$

3p

NOTĂ: Orice variantă de rezolvare corectă va fi punctată corespunzător.