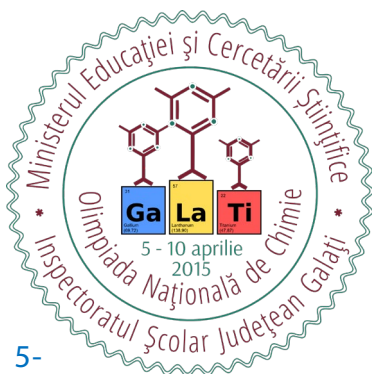




MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII ȘTIINȚIFICE
INSPECTORATUL ȘCOLAR JUDEȚEAN GALAȚI
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE

EDIȚIA a XLIX-a

GALAȚI

10 APRILIE 2015

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

Subiectul I (20 puncte)

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

Subiectul al II-lea (25 puncte)

- A. 1. $=A_{s, \alpha}$, $2=A_{s, \beta}$, $3=A_{l, \gamma}$, $4=A_g$ 4X1=4p
2. 3 puncte triple 3X1=3p
(1,2,3) (1,2,4) (2,3,4)
3. $S_{solid} < S_{lichid} < S_{gaz}$ 3X1=3p
4. $A_{s, \alpha}$ 1p
5.

Frontieră	dp/dT	$\Delta S = S_f - S_i$	$\Delta V = V_f - V_i$
1-2	+	+	+
1-3	+	+	+
1-4	+	+	+
2-3	-	+	-
2-4	+	+	+
3-4	+	+	+

folosirea pantei dp/dT

6p
1p

B.1. 4p

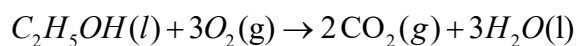
$$H_k = U_k + P v$$

$$\Delta H = \sum_j v_j H_j - \sum_i v_i H_i$$

$$\Delta U = \sum_j v_j U_j - \sum_i v_i U_i$$

$$p v = R T$$

2. 3p



(25°C, 1 atm)

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + RT \sum_{k \text{ gaze}} \nu_k$$

$$\Delta_r H^0 = -1361,86 \text{ kJ/mol}$$

Subiectul al III-lea

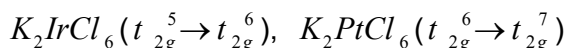
(25 puncte)

A.

Scrierea celor 6 configurații electronice prin intermediul gazului rar anterior folosind notația [simbol element]

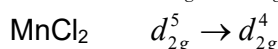
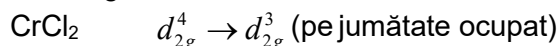
6x0,25 p=1,5 p

1. K_2IrCl_6 agent oxidant mai tare decât K_2PtCl_6



1,5 p

2. $CrCl_2$ agent reducător mai tare decât $MnCl_2$



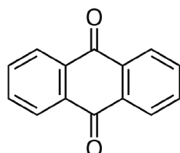
1,5 p

3. Al agent reducător mai tare decât Au; Al pierde electroni din stratul extern; Au pierde electroni din stratul intern.

0,5 p

B.

1.

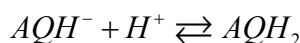
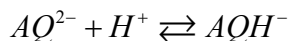
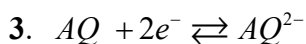


2. - scrierea reacțiilor de reducere dielectronică a antrachinonei, în două etape, folosind formule de structură

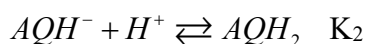
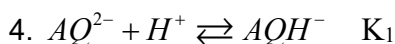
2x1=2p

- scrierea celor două două reacții de monoprotanare folosind formule de structură

2x1=2p



3x1=3p



2x1=2p

$$5. K_1 = \frac{1}{K_{a2}} ; K_2 = \frac{1}{K_{a1}}$$

2x1=2p

$$K_{a2} < K_{a1} \text{ rezultă } K_1 > K_2$$

2x1=2p

$$6. E_{rev} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[AQ] \cdot [H^+]^2}{[AQH_2]}$$

1p

$$7. C_{AQH_2} = [AQ^{2-}] + [AQH^-] + [AQH_2]$$

$$C_{AQH_2} = [AQ^{2-}] (1 + K_1[H^+] + K_1 \cdot K_2[H^+]^2)$$

$$[AQ^{2-}] = \frac{C_{AQH_2}}{(1 + K_1[H^+] + K_1 \cdot K_2[H^+]^2)}$$

4p

$$8. K_1 = 10^{11}$$

$$K_2 = 10^7$$

2x1=2p

Subiectul al IV-lea

(30 puncte)



2p

_Vreac̃tor = 1L, Ar, 0.1 atm la 20°C; înc̃lzind la 600°C presiunea crește:

PV=nRT => pt. n=cst => ; V=cst => de unde

1p

0.15 mL (C₂H₅)₂O : $m = V \cdot \rho \Rightarrow m{\text{eter}} = 0.15 \text{ cm}^3 \cdot 0.713 \text{ g/cm}^3 = 0.107 \text{ g}$ sau 0.00144 moli

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{0.00144 \text{ moli} \cdot 0.082 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 873 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 0.1035 \text{ atm}; \text{ aceasta este presiunea inițială a}$$

eterului,

2p

_presiunea inițială totală din reac̃tor va fi dată de suma presiunilor parțiale ale Ar și (C₂H₅)₂O :

1p

_pe măsură ce reac̃ția avansează, presiunea va crește conform stoichiometriei:

	(C ₂ H ₅) ₂ O	→	C ₂ H ₆	+	CH ₄	+	CO	creșterea de presiune va fi:
inițial (t=0)			0		0		0	$(1-x) \cdot \left(p_{(C_2H_5)_2O} \right)_{t=0} +$
curent (t)	$(1-x) \cdot \left(p_{(C_2H_5)_2O} \right)$				$3 \cdot x \cdot \left(p_{(C_2H_5)_2O} \right)_{t=0}$			$+ 3 \cdot x \cdot \left(p_{(C_2H_5)_2O} \right)_{t=0} =$
								$= (1+2 \cdot x) \cdot \left(p_{(C_2H_5)_2O} \right)_{t=0}$

6p

așadar presiunea totală din reac̃tor:

$$(P_{\text{total}})_t = p_{Ar} + (1+2 \cdot x) \cdot \left(p_{(C_2H_5)_2O} \right)_{t=0}, \text{ relație ce permite calculul lui } x :$$

3p

$$\Delta P = (P_{\text{total}})_t - (P_{\text{total}})_{t=0} = 2 \cdot x \cdot \left(p_{(C_2H_5)_2O} \right)_{t=0} \text{ de unde } x = \frac{\Delta P}{2 \cdot \left(p_{(C_2H_5)_2O} \right)_{t=0}}$$

_la 80 secunde: $x = \frac{0.443atm - 0.4015atm}{2 \cdot 0.1035atm} = 0.204$ 1p

_pentru o reacție de ord. I : $(p)_t = (p)_{t=0} \cdot e^{-k_1 t}$ unde p - presiunile (parțiale) : curentă respectiv inițială a eterului, așadar $(1-x) \cdot \left(p_{(C_2H_5)_2O} \right)_{t=0} = \left(p_{(C_2H_5)_2O} \right)_{t=0} \cdot e^{-k_1 t}$ sau de 3p

unde $k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x} = \frac{1}{80s} \ln \frac{1}{1-0.204} = 0.00285s^{-1}$ la $600^\circ C$ (873 K)

_la 128 secunde (temperatură $600^\circ C$) : 3p

$\Rightarrow x = 1 - e^{-k_1 t} = 1 - e^{-0.00285s^{-1} \cdot 128s} = 0.306$

așadar presiunea totală va fi:

$$(P_{total})_{t=128s, T=873K} = p_{Ar} + (1 + 2 \cdot x) \cdot \left(p_{(C_2H_5)_2O} \right)_{t=0} =$$

$$= 0.298atm + (1 + 2 \cdot 0.306) \cdot 0.1035atm = 0.465atm$$

din care eter nereacționat: $(1-x) \cdot \left(p_{(C_2H_5)_2O} \right)_{t=0} = (1-0.306) \cdot 0.1035atm = 0.0718atm$ 1p

_încălzind la $620^\circ C$ va crește atât presiunea totală cât și cea parțială a eterului nereacționat: 2p

$\Rightarrow (P_{total})_{t=128s, T=893K} = 0.465atm \frac{893K}{873K} = 0.475atm$

din care eter nereacționat: 1p

, aceasta fiind presiunea ce va fi considerată inițială pentru reacția ce are loc la $620^\circ C$.

_calculul lui x la $620^\circ C$ și a constantei de viteză : 2p

$$x = \frac{\Delta P}{2 \cdot \left(p_{(C_2H_5)_2O} \right)_{t=128s, T=893K}} = \frac{0.505atm - 0.475atm}{2 \cdot 0.0735atm} = 0.202$$

la $620^\circ C$ (893 K)

_calculul Ea:

sau $\Rightarrow$

de unde:

$$E_a = R \frac{\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = 8.31 \frac{J}{mol \cdot K} \frac{\ln \frac{0.00836 s^{-1}}{0.00285 s^{-1}}}{\frac{1}{873 K} - \frac{1}{893 K}} = 348511 \frac{J}{mol} \approx 350 \frac{kJ}{mol} \quad 2p$$

Calculând cu număr mai mic de zecimale, valorile E_a se pot obține în intervalul 300-400