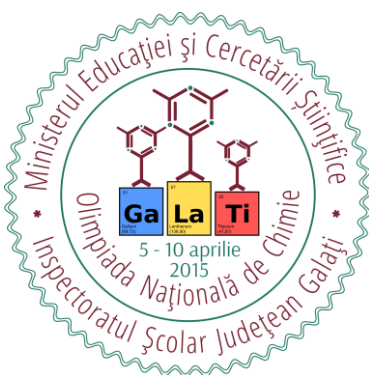




MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII ȘTIINȚIFICE
INSPECTORATUL ȘCOLAR JUDEȚEAN GALAȚI
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
EDIȚIA a XLIX-a
GALAȚI
5-10 APRILIE 2015

Barem de evaluare și de notare

Proba de baraj

Chimie Analitica 1

Subiectul I

(8 puncte)

a)

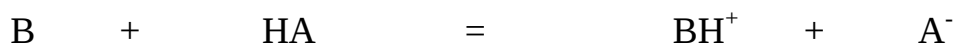
Calculul concentrațiilor.....1p

$$C_{\text{anilina}} = 0,02\text{M}$$

$$C_{\text{acid 4 clorobenzenesulfonic}} = 0,015\text{M}$$

$$C_{\text{HInd}} = 1,23 \times 10^{-6}\text{M}$$

Determinarea constantei de echilibru.....2p



(anilina) (acid 4 clorobenzenesulfonic)

$$K = \frac{[\text{BH}^+][\text{A}^-]}{[\text{B}][\text{HA}]} = \frac{K_a \times K_b}{K_w} = 4,47$$

$$[\text{A}^-] = 0,01151\text{M}$$

Calculul pH-ului.....2p

$$\text{pH} = \text{p}K_{a, \text{HA} / \text{A}^-} + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 4,50$$

b)

Determinarea constantei de aciuitate a indicatorului.....3p

$$\begin{cases} 0,110 = 1,53 \times 10^4 \times 5 \times [\text{Ind}^-] + 2,26 \times 10^4 \times 5 \times [\text{HInd}] \\ [\text{Ind}^-] + [\text{HInd}] = 1,23 \times 10^{-6} \text{ M} \end{cases}$$

$$K_{a, \text{HInd} / \text{Ind}^-} = 5,76 \times 10^{-5}$$

Subiectul II

(7 puncte)

Calculul $[\text{Fe}^{2+}]$ la $\text{pH}=0$2,5p

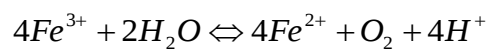
$$0,760 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 1,23 - 0,059 \text{ pH}$$

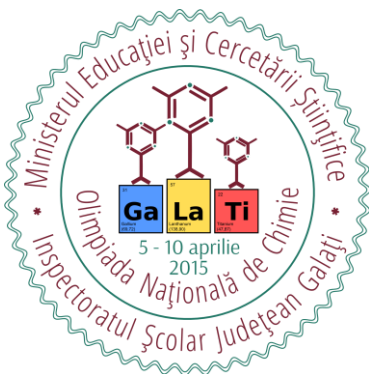
$$[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-10} \text{ M}$$

Calculul $[\text{Fe}^{2+}]$ la $\text{pH}=2$2,5p

$$[\text{Fe}^{2+}] = 1,08 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Ecuatia reactiei chimice.....2p





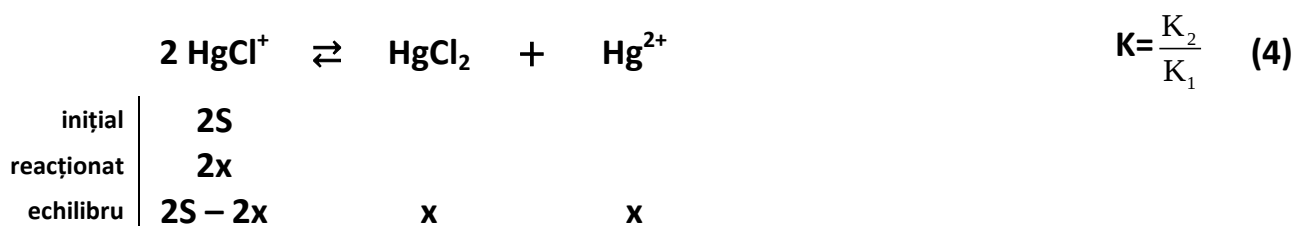
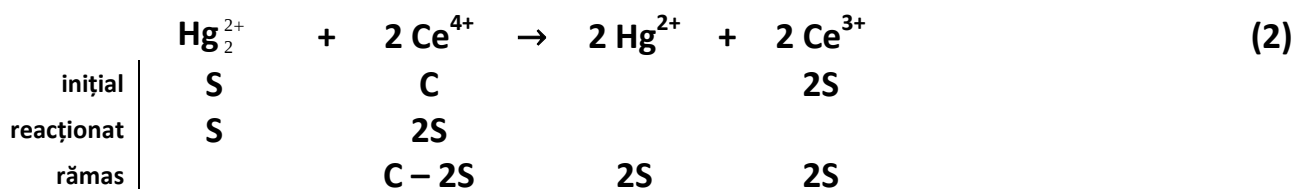
MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII ȘTIINȚIFICE
INSPECTORATUL ȘCOLAR JUDEȚEAN GALAȚI
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
EDIȚIA a XLIX-a
GALAȚI
5-10 APRILIE 2015

Barem de evaluare și de notare

Proba de baraj

Chimie Analitică II

Ecuatiile reacțiilor chimice ce trebuie studiate sunt:



Practic este vorba de solubilizarea clorurii mercurioase în prezența ionilor Ce^{4+} ce oxidează ionii Hg_2^{2+} la ioni Hg^{2+} în condițiile în care aceștia din urmă complexează în prezență de ioni clorură **(vorbim de 3 echilibre suprapuse – solubilitate, redox și complexare !)**

În condițiile prezentate potențialul cuplului $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$, E_1 , va crește iar potențialul cuplului $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, E_2 , va scădea, până cele două valori se vor egala corespunzător valorii potențialului de echilibru E_e .

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{[\text{Hg}^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]} \quad (5)$$

$$E_2 = E_2^0 + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \quad (6)$$

În cazul cuplului ce implică Ce^{4+} ținem cont de ec. (2) și astfel ec. (6) devine:

$$E_2 = E_2^0 + 0,059 \cdot \lg \frac{C - 2S}{2S} \quad \Rightarrow E_2 = 1,72 + 0,059 \cdot \lg \frac{C - 2S}{2S} \quad (7)$$

Din echilibrele caracterizate de E_3^0 și E_4^0 determină produsul de solubilitate al clorurii mercurioase:

$$K_s = 10^{\frac{2 \times \Delta E}{0,059}} = 2 \cdot 10^{-18} \text{ (mol/L)}^3$$

1 punct

Din studiul ec. (4) putem determina $[Hg^{2+}]$ iar apoi din K_1 putem afla $[Cl^-]$. Valorile K_1 și K_2 se citesc de pe grafic: $K_1 = 10^{6,7}$, respectiv $K_2 = 10^{6,5}$. Prin urmare constanta de echilibru pentru ecuația (4) este $K = 10^{-0,2}$ adică $K = 0,631$

4 puncte

De aici

$$[Hg^{2+}] = 0,615 \cdot S$$

$$[Cl^-] = 2,50 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

5 puncte

Din expresia lui K_s putem calcula $[Hg_2^{2+}]$ și anume

$$[Hg_2^{2+}] = \frac{K_s}{[Cl^-]^2} = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Putem înlocui în relația (5) și obținem:

$$E_1 = 1,04 + 0,059 \cdot \lg S \quad (8)$$

Egalând relațiile (7) și (8) obținem:

$$1,04 + 0,059 \cdot \lg S = 1,72 + 0,059 \cdot \lg \frac{C - 2S}{2S}$$

$$\lg \frac{S}{\frac{C - 2S}{2S}} = 11,525$$

$$S^2 + 3,35 \cdot 10^{11} \cdot S - 1,68 \cdot 10^{11} \cdot C = 0$$

Sau

$$S = \frac{-3,35 \cdot 10^{11} + \sqrt{(3,35 \cdot 10^{11})^2 + 4 \times C \times 1,68 \cdot 10^{11}}}{2}$$

5 puncte

Este greu de apreciat prin calcul valoarea exactă a solubilității cu mijloace obișnuite de calcul (prea multe zecimale ce trebuie luate în considerare) !

De exemplu, dacă $C = 10^{-2} \text{ M}$ atunci $S \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ceea ce înseamnă o creștere a solubilității Hg_2Cl_2 de aproape 6250 de ori !!!!!

Vom începe cu determinarea oxidului gazos:

$$m_{\text{oxid}} = m_{\text{sare}} - m_{\text{apă}} = 2,0 - 0,9 = 1,1 \text{ g oxid gazos}$$

notăm

- cu n_0 numărul molilor de oxid
- cu $n_{\text{apă}}$ numărul molilor de apă
- cu n numărul total de moli din amestecul gazos (apă și oxid)

$$n_0 + n_{\text{apă}} = n$$

$$\frac{m_{\text{oxid}}}{M_{\text{oxid}}} + \frac{m_{\text{apă}}}{M_{\text{apă}}} = \frac{V_{\text{total}}}{22,4}$$

$$\frac{1,10}{M_{\text{oxid}}} + \frac{0,9}{18} = \frac{1,68}{22,4}, \text{ rezultă } M_{\text{oxid}} = 44 \text{ g/mol}$$

Fie E_xO_y formula oxidului. Deoarece $M_{\text{oxid}} = 44 \text{ g/mol}$, $\Rightarrow y \leq 2$, deci, există două posibilități:

$$y = 1, A_E \cdot x = 44 - 16 = 28$$

pentru $x = 1$; $A_E = 28$; SiO – absurd

pentru $x = 2$; $A_E = 14$; N_2O – posibil

Alte valori pentru x conduc la substanțe imposibile.

$$y = 2, A_E \cdot x = 44 - 32 = 12$$

pentru $x = 1$; $A_E = 12$; CO_2 – posibil

Alte valori pentru x conduc la substanțe imposibile.

Stabilim dacă este vorba despre N_2O sau CO_2 .

Se observă că raportul molar:

$$\frac{n_0}{n_{\text{apă}}} = \frac{m_{\text{oxid}}}{M_{\text{oxid}}} : \frac{m_{\text{apă}}}{M_{\text{apă}}} = \frac{1,10}{44} : \frac{0,9}{18} = \frac{1}{2}$$

Dacă E_xO_y este N_2O :

ar corespunde o substanță cu formula $N_2O + 2H_2O \rightarrow NH_4NO_3$ posibil

Această substanță corespunde condițiilor problemei: $NH_4NO_3 \xrightarrow{215^\circ C} N_2O + 2H_2O$

Dacă E_xO_y este CO_2 :

ar corespunde o substanță cu formula $CO_2 + 2H_2O \rightarrow H_4CO_4$ imposibil

Cele 2 g de azotat de amoniu reprezintă: $\frac{m_{\text{azotat de amoniu}}}{M_{\text{azotat de amoniu}}} = \frac{2}{80} = 0,025$ echivalenți de substanță.

Cum cele două substanțe se amestecă în raporturi echivalente, produșii de reacție se găsesc în aceleași raporturi. Deci, 1,25 g de precipitat reprezintă 0,025 echivalenți-gram.

Notăm cu M_{pp} și M_{MO} masele molare ale precipitatului și oxidului și cu A_M masa atomică a metalului:

$$M_{\text{pp}} = \frac{m_{\text{pp}}}{n_{\text{echivalenți}}} \cdot 2 = \frac{1,25 \cdot 2}{0,025} = 100 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{MO}} = \frac{m_{\text{MO}}}{n_{\text{echivalenți}}} \cdot 2 = \frac{0,7 \cdot 2}{0,025} = 56 \text{ g/mol}$$

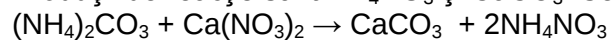
$$A_M = M_{MO} - A_M = 56 - 16 = 40 \text{ g/mol} \Rightarrow \text{M-Cu}$$

Masa molară a oxidului gazos

$$M_{\text{oxid gazos}} = M_{pp} - M_{MO} = 100 - 56 = 44 \text{ g/mol}$$

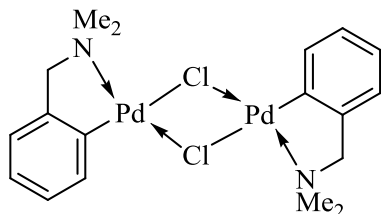
Având aceeași masă molară cu E_xO_y putem folosi un mod analog pentru a-l determina. Deci poate fi N_2O sau CO_2 . În mod practice nu poate fi vorba decât de CO_2 . Deci precipitatul format este $CaCO_3$.

Produsul de reacție sunt NH_4NO_3 și $CaCO_3$. Se pot deduce substanțele care au reacționat:



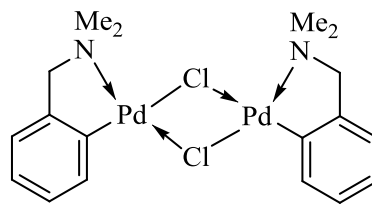
Barem anorganică 2

- a) Da, pot exista izomeri pentru compusul dinuclear **1** și, ținând cont de geometria plan-pătrată în jurul atomilor de metal, structurile izomerilor sunt



trans-(legături Pd-C)

1,5 puncte

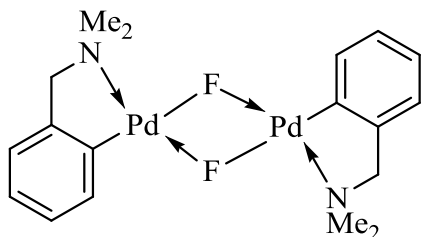


cis-(legături Pd-C)

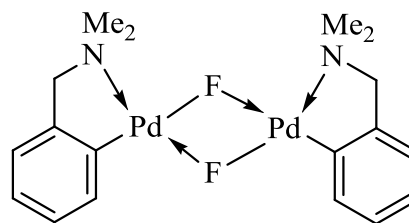
1,5 puncte

- b) explicația (2 x 2 puncte)

4 puncte



trans-(legături Pd-C)



cis-(legături Pd-C)

Prezenta unui singur semnal de rezonanță în spectrul ^{19}F RMN al compusului fluorurat **2**, atât la temperatura camerei, cât și la temperatură scăzută, indică

- fie prezența în soluție doar a izomerului [*trans*-(legături Pd-C)] (cu atomi de fluor echivalenți)

(2 puncte)

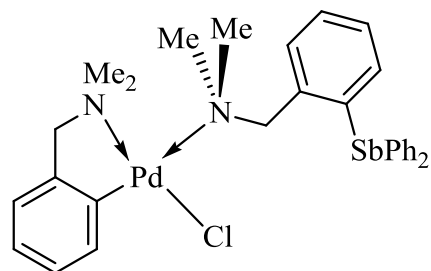
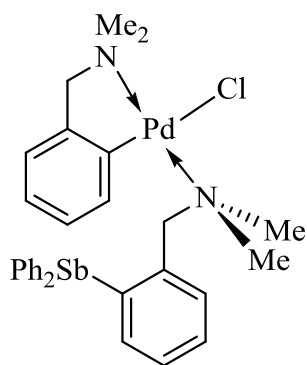
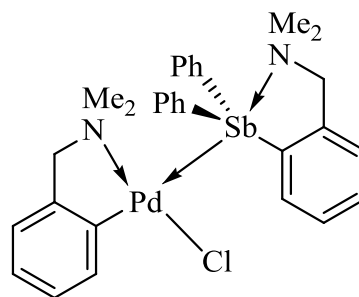
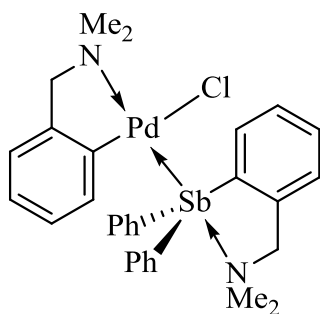
- fie un proces fluxional (dinamic) care implică trecerea rapidă, la scara de timp RMN, a celor doi izomeri unul în celălalt.

(2 puncte)

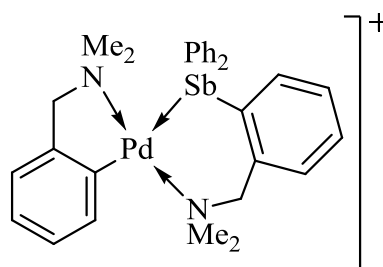
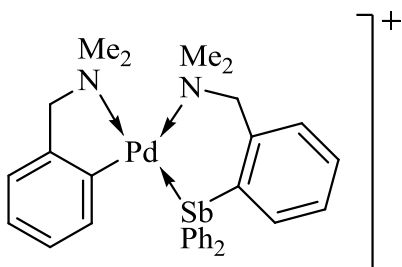
c) Izomeri

3 puncte

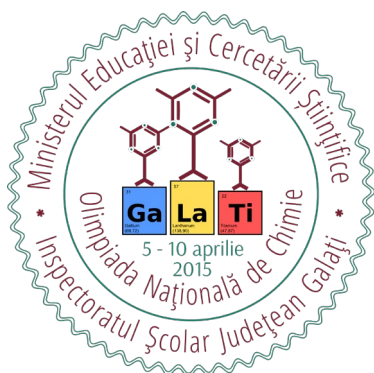
- Compusul 4 (0,5 punct / izomer)



- Cationul compusului 5 (0,5 punct / izomer)



Total 10 puncte



MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII ȘTIINȚIFICE
INSPECTORATUL ȘCOLAR JUDEȚEAN GALAȚI
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
EDIȚIA a XLIX-a
GALAȚI
5-10 APRILIE 2015

Barem de evaluare și de notare

Proba de baraj

Chimie Fizică

Cinetică Chimică

Subiectul I

(10 puncte)

a) Din grafic la $\text{pH}=10.55-10.60$ $\log_{10}(k_h)=0 \Rightarrow k_h=1 \text{ s}^{-1}$ așadar $-\frac{d[RX]}{dt}=1\text{s}^{-1}[RX]$ 1p

b) $[H^+]\cdot[HO^-]=K_w=10^{-14} \Rightarrow$, de unde:

1p

Schimbarea preponderenței mecanismului de reacție are loc atunci când viteza reacției necatalizate devine egală cu cea a reacției catalitice.

_Pentru cataliză acidă: de unde $\Rightarrow$ 1p

$$\text{pH} = -\log_{10}[H^+] = -\log_{10} \frac{k_N}{k_A} = -\log_{10} \frac{1.53 \cdot 10^{-5}}{2.33 \cdot 10^{-4}} = 1.18$$
 0.5p

_Pentru cataliză bazică: de unde $\Rightarrow$ 1p

$$\text{pH} = -\log_{10} \frac{k_B K_w}{k_N} = -\log_{10} \frac{2.83 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-14}}{1.53 \cdot 10^{-5}} = 5.73$$
 0.5p

c) Protonarea poate avea loc numai la gruparea esterica, așadar aceasta este grupa funcțională cea mai plauzibilă la hidroliză în mediu acid. 1p

$$d) k_A [H^+] = \frac{k_B K_w}{[H^+]} \Rightarrow [H^+] = \left(\frac{k_B K_w}{k_A} \right)^{\frac{1}{2}} \Rightarrow \quad 1p$$

$$pH = -\frac{1}{2} \log_{10} \frac{k_B K_w}{k_A} = -\frac{1}{2} \log_{10} \frac{4.71 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-14}}{8.36 \cdot 10^{-6}} = 6.62 \quad 0.5p$$

e) 100 mL soluție acetamidă 0.36 mol/L + 100 mL soluție HCl 0.2 mol/L $\Rightarrow$
200mL soluție : [acetamidă]=0.18 mol/L ; [H⁺]=0.1 mol/L (pH=1)

0.5p

La $t_{1/2}$ s-a consumat jumătate din cantitatea de acetamidă așadar mai rămân [acetamidă]=0.09 mol/L; amoniacul eliberat neutralizând HCl din care mai rămân [H⁺]=0.01 mol/L (pH=2).

0.5p

$$\text{Pentru pH puternic acid } k_h \approx k_A [H^+] = 8.36 \cdot 10^{-6} \frac{L}{mol \cdot s} \cdot 0.01 \frac{mol}{L} = 8.36 \cdot 10^{-8} s^{-1}$$

1p

k_h se poate calcula și extrăgând din grafic valoarea $\log_{10}(k_h) \approx -7.1$ așadar $k_h = 7.94 \cdot 10^{-8} s^{-1}$

$$-\frac{d[acetamida]}{dt} = k_h [acetamida] = 8.36 \cdot 10^{-8} s^{-1} \cdot 0.009 \frac{mol}{L} = 7.52 \cdot 10^{-10} \frac{mol}{L \cdot s}$$

sau

$$-\frac{d[acetamida]}{dt} = k_h [acetamida] = 7.94 \cdot 10^{-8} s^{-1} \cdot 0.009 \frac{mol}{L} = 7.14 \cdot 10^{-10} \frac{mol}{L \cdot s}$$

0.5p

Diagrama Pourbaix simplificată a cromului

- Pentru Cr^{3+} reacția dintre $Cr_2O_7^{2-}$ și Cr^{2+} . $\Delta G^0 > 0$ deci Cr^{3+} este stabil.
Pentru Cr^{2+} reacția dintre Cr^{3+} și Cr^{2+} . $\Delta G^0 > 0$ deci Cr^{2+} este stabil.
- Frontiera orizontală reacție de electrod „simplă”
Frontiera verticală reacție de transfer de H^+
Frontiera oblică reacție de electrod „complexă”, transfer de e^- și de H^+
- Domeniu – specie:

1 - Cr ;	2 - Cr^{2+} ;
3 - $Cr(OH)_3$;	4 - Cr^{3+} ;
5 - $Cr_2O_7^{2-}$;	6 - CrO_4^{2-}
- Frontiera – reacție:

a - Cr^{2+} / Cr ;	b - $Cr(OH)_3 / Cr$
c - $Cr(OH)_3 / Cr^{2+}$;	d - Cr^{3+} / Cr^{2+}
e - $Cr^{3+} + 3HO^- \rightarrow Cr(OH)_3$	f - $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$
g - $Cr_2O_7^{2-} / Cr(OH)_3$	h - $Cr_2O_7^{2-} / CrO_4^{2-}$
i - $CrO_4^{2-} / Cr(OH)_3$	

reacția de electrod „complexă”/

panta $\frac{dE}{dpH}$

frontiera

 $Cr(OH)_3 / Cr, b$

$$-2,303 \frac{RT}{F}$$

 $Cr(OH)_3 / Cr^{2+}, c$

$$-2,303 \frac{3RT}{F}$$

 $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}, f$

$$-2,303 \frac{14RT}{6F}$$

 $Cr_2O_7^{2-} / Cr(OH)_3, g$

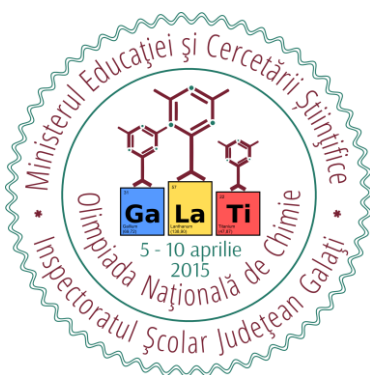
$$-2,303 \frac{8RT}{6F}$$

 $CrO_4^{2-} / Cr(OH)_3, i$

$$-2,303 \frac{5RT}{3F}$$

- $CrOH^{2+}$ aproximativ în domeniul $Cr(OH)_3$ lângă frontiera e și c la pH acid
 $Cr(OH)_4^-$ aproximativ în domeniul $Cr(OH)_3$ lângă verticala de pH 14
 - $HCr_2O_7^-$ aproximativ în domeniul $Cr_2O_7^{2-}$ lângă verticala de pH 0, la pH acid
 $HCrO_4^-$ aproximativ în domeniul CrO_4^{2-} lângă frontiera h la pH mai acid
Pentru punctele 5. și 6., obligatoriu de calculat pantele pentru poziționare corectă.
 - Pentru MnO_2 reacția dintre MnO_4^- și Mn^{2+} . $\Delta G^0 > 0$ deci MnO_2 este stabil.
- 2*0,50=1 p
 - 3*0,33=1 p
 - 6*0,50=3 p
 - 9*0,22=2 p 5*0,30=1,5 p
 - 2*0,25=0,5 p
 - 2*0,25=0,5 p
 - 1*0,50=0,5 p

Total 10 p



MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII ȘTIINȚIFICE
INSPECTORATUL ȘCOLAR JUDEȚEAN GALAȚI
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
EDIȚIA a XLIX-a
GALAȚI
5-10 APRILIE 2015

Barem de evaluare și de notare

Proba de baraj

Chimie organică 1

Subiectul I

(20 puncte)

1)

10 puncte

Tabelul 1. Structurile compușilor A, B, C, D, E și F

A 	B 	C
D 		E
F 		G

Structurile A-E, G (1 punct /structura)
 Structura lui F

6 puncte
 4 puncte

2)

5 puncte

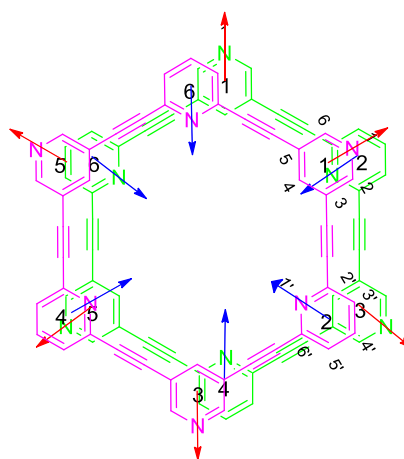
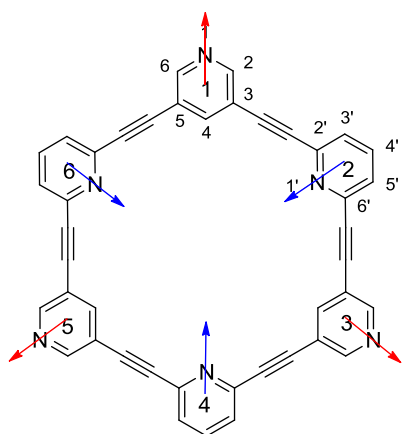
Tabelul 2. Semnalele sugerate pentru spectrul ^1H RMN al compusului F

Compusul	Spectrul ^1H RMN propus
F	Ciclurile 1,3,5: dublet, 6H (2,6); triplet, 3H (4); $J = 3\text{Hz}$ Ciclurile 2,4,6: dublet, 6H (3',5'); triplet, 3H (4'); $J = 8\text{ Hz}$

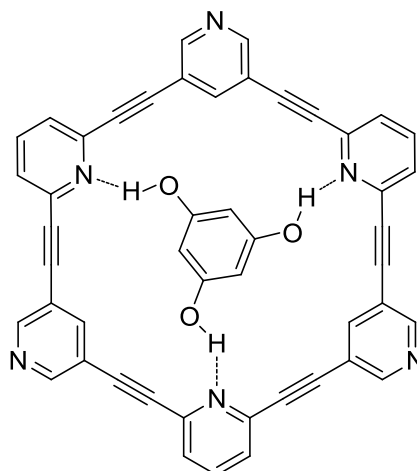
3)

5 puncte

Cristalizare în coloane în care deasupra inelelor piridinice de tipul 1,3,5 cu momentul de dipol orientat spre exteriorul macrociclului se așează inelele piridinice de tipul 2,4,6 cu momentul dipolar orientat spre interiorul macrociclului. Fiecare macrociclu este rotit în plan cu 60° în raport cu macrociclul vecin de mai jos sau de mai sus din coloană. Explicația corectă 3 puncte

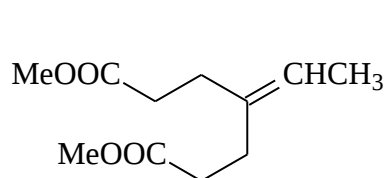


Structura lui H (2 puncte)

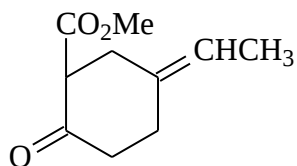


Structura lui H

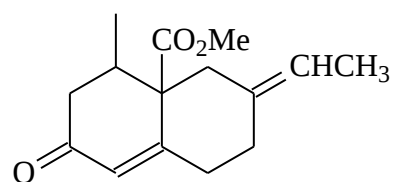
1. CHIMIE ORGANICA 2



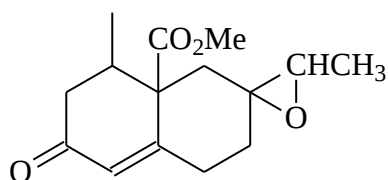
A



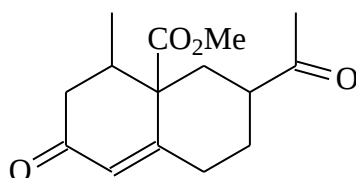
B



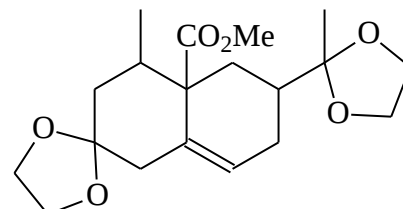
C



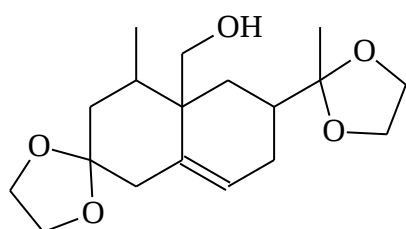
D



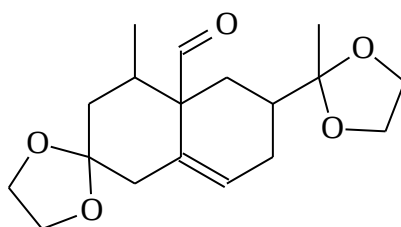
E



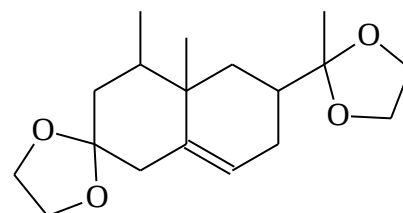
F



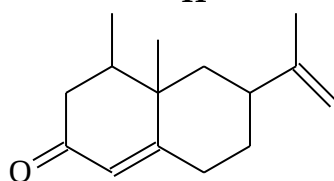
G



H



I



J

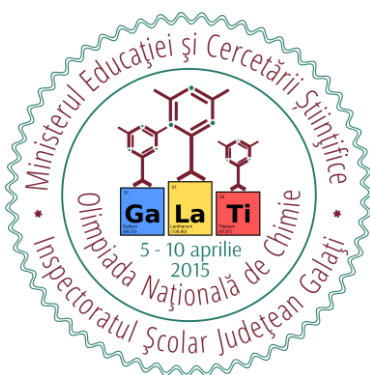
10 x 1,5 puncte

b. in mediu acid s-ar desface dioxolanii

3 puncte

c. cealalta dubla legatura este conjugata cu C=O

2 puncte



MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII ȘTIINȚIFICE
INSPECTORATUL ȘCOLAR JUDEȚEAN GALAȚI
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
EDIȚIA a XLIX-a
GALAȚI
5-10 APRILIE 2015

Barem de evaluare și de notare

Proba de baraj

Chimie organică 3

(20 puncte)

Compus	Structura	Izomeri de configurație	Punctaj
X		-	2 p
Y		-	2 p
Z		-	4 p
T		 Z E	4 p/structură 2 x 2 p/izomerii de configurație
W		-	4

Barem structura, **Total 10 puncte**

1. Compusul carboxilic trebuie să prezinte atât banda de valență a grupei OH ($\nu = 3500 \text{ cm}^{-1}$) cât și banda cetonică ($\nu = 1700 \text{ cm}^{-1}$).

Banda OH: 1 punct;

Banda C=O: 1 punct;

Total 2 puncte

2. Protonii cei mai dezechestrați ($\delta = 3,67 \text{ ppm}$) aparțin protonilor metilici ai grupei COO-CH_3 ; semnalul de la 2,62 ppm aparține protonilor CH_2 dezechestrați de grupa CO, iar protonii cei mai ezechestrați sunt protonii CH_3 din propionat.

Pentru fiecare atribuire corectă: 1 punct; Total 3 puncte

3.

Atribuirea corectă (cu explicații) a speciei intermediare favorizate, forma I: 2 puncte

Estimarea diferențelor de energie: 3 puncte

Calculând energiile totale ale reactanților (propenă+HCl) și ale intermediarilor pentru cele două posibilități de reacție (Intermediar I + Cl^- și Intermediar II + Cl^-) se obțin valorile:

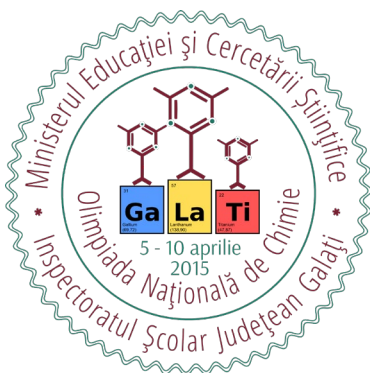
		E(Ha)
1	Propenă+HCl	-578,6644440
2	I+ Cl^-	-578,6435245
3	II+ Cl^-	-578,6097948

Efectuând diferențele de energie dintre cele două stări intermediare (2 și 3) și starea inițială starea (1) se observă că formarea speciei I este favorizată:

$$\Delta E_{1-2} = 0,0209195 \text{ Ha} = 13,13 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta E_{1-3} = 0,0546492 \text{ Ha} = 34,29 \text{ kcal/mol}$$

Total: 5 puncte



MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII ȘTIINȚIFICE
INSPECTORATUL ȘCOLAR JUDEȚEAN GALAȚI
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
EDIȚIA a XLIX-a
GALAȚI
5-10 APRILIE 2015

Barem de evaluare și de notare

Proba de baraj

Chimie Fizică

Termodinamică Chimică

Subiectul I

(10 puncte)

a) conform principiului electroneutralității: $Y^{III}Fe_{1-x}^{III}Fe_x^{II}O_{3-\frac{x}{2}}$ $\Rightarrow \delta = \frac{x}{2}$ 1p



c) $K_p = \frac{p_{O_2}^{\left(\frac{\delta}{2}\right)} \cdot p_{YFeO_{3-\delta}}}{p_{YFeO_3}} = p_{O_2}^{\left(\frac{\delta}{2}\right)}$ 0.5p

d) Pentru 1% $Fe^{II} \Rightarrow x=0.01 \Rightarrow$ $-\frac{\ln(\delta)+8.7688}{0.1649} = \ln(p_{O_2})$; $p_{O_2} = 7.33 \cdot 10^{-10} atm.$ 0.5p

e) Calcul ΔG^0 pentru $YFeO_3(s) = YFeO_{3-\delta}(s) + \delta/2 O_2(g) \uparrow$ știind $K_p = p_{O_2}^{\left(\frac{\delta}{2}\right)}$:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K_p = -\frac{\delta}{2} R \cdot T \cdot \ln(p_{O_2}) = -\frac{0.005}{2} \cdot 8.31 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 1373 K \cdot \ln(7.33 \cdot 10^{-10}) = +600 \frac{J}{mol}$$

reacția nu este spontană în sensul formării oxidului nestoichiometric $\Rightarrow YFeO_3$ este stabil termodinamic în condițiile date.

1.5p



$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{O}_2}^{\left(\frac{1}{2}\right)}} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \left(\frac{1}{p_{\text{O}_2}^{\left(\frac{1}{2}\right)}} \right)$$

1p

g)

$$\Delta G_{\text{fCO}}^0 = \frac{1}{2} (-214104 + 25.2183 \cdot 1373\text{K} \cdot \log_{10} 1373 - 262.1545 \cdot 1373\text{K}) = -232701 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta G_{\text{fCO}_2}^0 = -392647 + 4.5855 \cdot 1373\text{K} \cdot \log_{10} 1373 - 16.9762 \cdot 1373\text{K} = -396201 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

1.5 p

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K_p \text{ sau } K_p = e^{-\frac{\Delta G}{R \cdot T}} = e^{-\frac{163500 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8.31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 1373\text{K}}} = 1.673 \cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-1/2}$$

0.5p

din relația dedusă la punctul f) : $K_p \cdot p_{\text{O}_2}^{\left(\frac{1}{2}\right)} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$ dar $\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} = \frac{\chi_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{totală}}}{\chi_{\text{CO}} \cdot P_{\text{totală}}} = \frac{\chi_{\text{CO}_2}}{\chi_{\text{CO}}}$ unde χ - fracții

molare $\Rightarrow$ raport molar CO_2/CO : $\frac{\chi_{\text{CO}_2}}{\chi_{\text{CO}}} = K_p \cdot p_{\text{O}_2}^{\left(\frac{1}{2}\right)} = 1.673 \cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-1/2} \cdot (7.33 \cdot 10^{-10} \text{ atm})^{1/2} = 45.29$

2p

h) $p_{\text{O}_2} = 4.135 \cdot 10^{-14} \text{ atm} \Rightarrow \ln(\delta) = -0.1649 \cdot \ln(4.135 \cdot 10^{-14}) - 8.7688 = -3.687 \Rightarrow \delta = 0.025$ dar

$\delta = \frac{x}{2} \Rightarrow x = 2 \cdot \delta = 2 \cdot 0.025 = 0.05 \Rightarrow \text{max. } 5\% \text{ Fe}^{\text{II}}$

1p