

OLIMPIADA DE CHIMIE 2021
Proba de baraj
17 aprilie
Chimie analitică II
Barem de evaluare și de notare

Se punctează orice modalitate de rezolvare corectă a cerințelor!

Subiectul I (10 puncte)

a. (5 puncte)

$C = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ – concentrația analitică a cationului Sn^{2+}

$\text{pH} = 4,5$

$[\text{HO}^-] = 3,16 \cdot 10^{-10} \text{ M}$

$[\text{Cl}^-] = 1 \text{ M}$

$C = [\text{Sn}^{2+}] + [\text{SnOH}^+] + [\text{Sn}(\text{OH})_2] + [\text{SnCl}^+] + [\text{SnCl}_2] + [\text{SnCl}_3^-] + [\text{SnCl}_4^{2-}]$

Se calculează constantele globale de formare ale speciilor complexe:

$$\beta_i = \prod_{j=1}^i K_j; \beta_1 = 10^{-4}, \beta_2 = 10^{-5}, \beta_3 = 10^{-6}, \beta_4 = 10^{-7};$$

$$\beta'_i = \prod_{j=1}^i K'_j; \beta'_1 = 10^2, \beta'_2 = 3,16 \cdot 10^3, \beta'_3 = 3,16 \cdot 10^4, \beta'_4 = 10^5;$$

$$[\text{SnOH}_i^{2-i}] = [\text{Sn}^{2+}] \cdot \beta_i \cdot [\text{HO}^-]^i$$

$$[\text{SnCl}_i^{2-i}] = [\text{Sn}^{2+}] \cdot \beta'_i \cdot [\text{Cl}^-]^i$$

$$C = [\text{Sn}^{2+}] \cdot \left(1 + \sum_{i=1}^2 \beta_i \cdot [\text{HO}^-]^i + \sum_{i=1}^4 \beta'_i \cdot [\text{Cl}^-]^i \right)$$

Notam :

$$\left(1 + \sum_{i=1}^2 \beta_i \cdot [\text{HO}^-]^i + \sum_{i=1}^4 \beta'_i \cdot [\text{Cl}^-]^i \right) = N$$

$$N = 1,35 \cdot 10^5;$$

$$[\text{Sn}^{2+}] = 5,8 \cdot 10^{-8} \text{ M};$$

$$\text{P.I.} = [\text{Sn}^{2+}][\text{HO}^-]^2 = 5,78 \cdot 10^{-27} < K_s$$

Precipitarea nu are loc!

b. (3 puncte)

Din condiția $\text{P.I.} \leq K_s$ se determină $C_{\max}$

$C_{\max}$ – concentrația analitică maxim admisă pentru cationul Sn^{2+} , în condițiile problemei

$$\alpha_{\text{Sn}^{2+}} \cdot C_{\max} \cdot [\text{HO}^-]^2 = K_s$$

$$\alpha_{\text{Sn}^{2+}} = 1/N$$

$$C_{\max} = 8,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

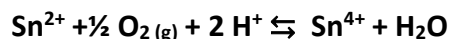
$$m_{\max} = 0,7695 \text{ g}$$

$$\Delta m = 0,7695 - 0,7410 = 0,0285 \text{ g}$$

eroarea maxim admisă este de **3,85%**

C. _____ (2 puncte)

Pentru echilibrul:



Avem constanta:

$$K^{\frac{2 \cdot 2 \cdot \Delta E^0}{0,059}} \cong 1,66 \cdot 10^{73} \gg 1$$

În condiții standard (pH = 0, concentrații ale formelor oxidate egale cu ale formelor reduse, 298K, etc). Prin urmare echilibrul este complet deplasat în sensul formării produșilor de reacție!

Din ecuațiile lui Nernst

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} - \text{potențialul cuplului ce conține reducătorul};$$

$$E_2^{0'} = E_2^0 - 0,059 \text{pH} - \text{potențialul normal condiționat de pH pentru cuplul ce conține oxidantul};$$

putem trage câteva concluzii:

- Creșterea pH-ului, în anumite limite, pentru a nu modifica natura echilibrelor din sistem, conduce la scăderea potențialului cuplului ce conține oxidantul;
- Scăderea concentrației cationului Sn^{2+} , prin implicarea acestuia în echilibrele de complexare, conduce la creșterea potențialului cuplului ce conține reducătorul;

Ca urmare a micșorării diferenței de potențial, constanta de echilibru scade și echilibrul se deplasează spre dreapta!

Prin urmare putem afirma cu certitudine că soluția preparată conform rețetei este mai stabilă la oxidarea cu oxigen atmosferic decât o soluție preparată, clasic, prin dizolvarea de sare (SnCl_2) în apă.

**Barem elaborat de:
Vlad Chiriac**

OLIMPIADA DE CHIMIE 2021

Proba de baraj

17 aprilie

Chimie anorganică

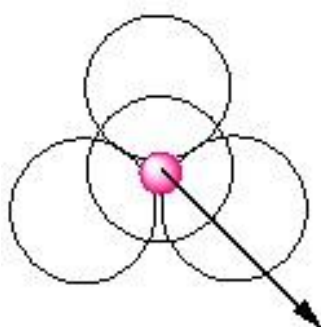
Barem de evaluare și de notare

Se punctează orice modalitate de rezolvare corectă a cerințelor!

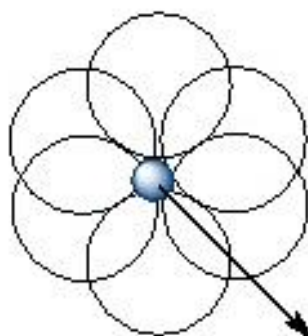
Subiectul I

(15 puncte)

1. Formarea golurilor octaedrice (O_h) și tetraedrice (T_d):

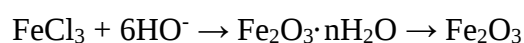
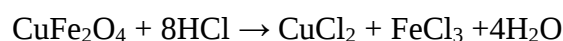


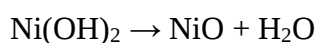
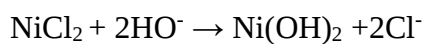
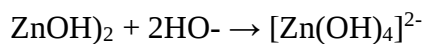
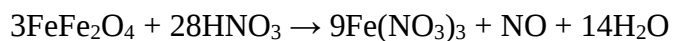
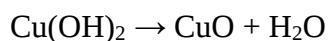
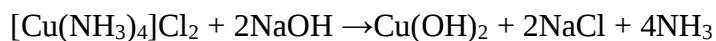
Gol T_d



Gol O_h

2. $2n/4n = 0,5$ (50%) goluri O_h ocupate și $n/8n = 0,125$ (12,5%) goluri T_d ocupate.
În spinelii inversi: 12,5% goluri T_d (B) și 50% goluri O_h (A + B).
3. Se calculează masa atomică a fiecărui metal, știind că raportul molar al celor două metale este 1:2 și că în 0,015 mol X se găsesc 0,015 mol A și 0,03 mol B.
 $0,9531/0,015 = 63,54$ (Cu) ; $0,9531/0,03 = 31,77$ – nu există metal cu această masă atomică.
 $1,5597/0,015 = 103,98$ (nu există metal 3d cu această masă atomică); $1,5597/0,03 = 51,99$ (Cr)
X = CuCr_2O_4 .
Y = CuFe_2O_4 . (0,015 mol Fe_2O_3 , **O2**, și 0,015 mol CuO).
Z = FeFe_2O_4 .
U = ZnFe_2O_4 .
V = NiFe_2O_4 .





4. Se calculează energia de stabilizare în câmp cristalin (T_d și O_h) pentru fiecare ion A(II) și B(III).
5.

Ion	Energie de stabilizare		Preferință
	O_h	T_d	
Cr(III)	-12Dq	-8Dq' = -3,56Dq	O_h
Fe(III) (spin S = 5/2)	0	0	fără
Fe(II) (S = 2)	-4Dq	-6Dq' = -2,67Dq	O_h
Ni(II)	-12Dq	-8Dq' = -3,56Dq	O_h
Cu(II)	-6Dq	-4Dq' = -1,78Dq	O_h
Zn(II)	0	0	fără

$$Dq' = (4/9)Dq$$

CuCr_2O_4 – spinel normal

CuFe_2O_4 – spinel invers

FeFe_2O_4 – spinel invers

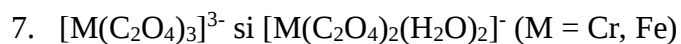
ZnFe_2O_4 – nu se poate preciza prin astfel de calcule (este spinel normal).

NiFe_2O_4 – spinel invers

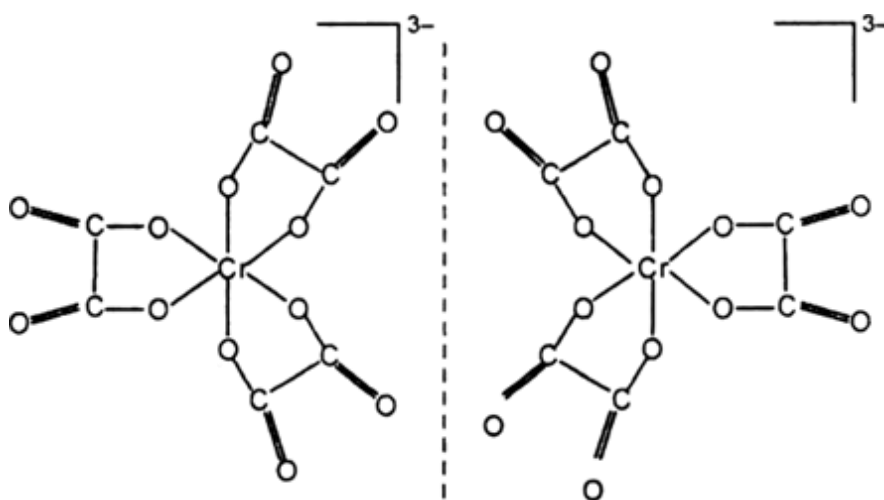
6. Cea de a doua, prin coprecipitare și calcinare, întrucât se asigură un amestec intim al celor două tipuri de cationi. De exemplu:



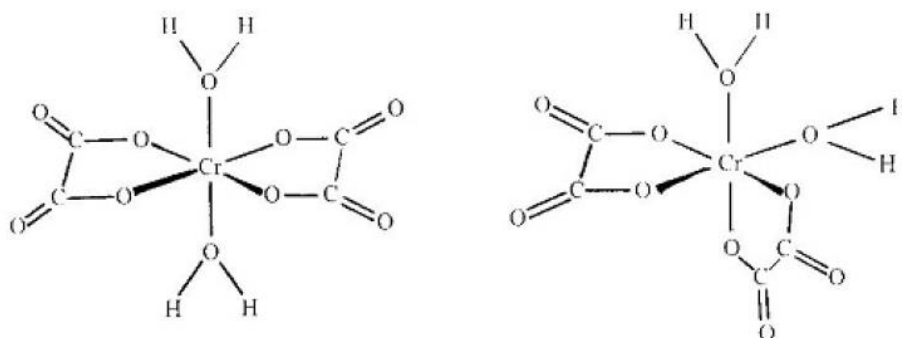
Difuzia celor doua tipuri de cationi din oxizii inițiali pentru a forma rețeaua oxidului mixt decurge mai greu.



$[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ prezintă izomeri optici:



$[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ prezintă izomeri geometrici, izomerul *cis* fiind chiral:



Cel mai ușor izomerizează complexii fierului(III), pentru care energia de stabilizare în câmp cristalin de simetrie octaedrică este zero (trecerea la un alt număr de coordinare sau la o altă stereochimie decurge ușor).

8. Amestec Fe_2O_3 și Cr_2O_3 ; pentru separare, într-o prima etapă, unul din oxizi trebuie adus în soluție (prin formarea unui compus solubil) și separare, prin filtrare. de celălalt oxid, rămas nereacționat:



Barem elaborat de:

Acad. Marius Andruh, Universitatea din București

OLIMPIADA DE CHIMIE 2021

Proba de baraj

17 aprilie

Chimie organică I

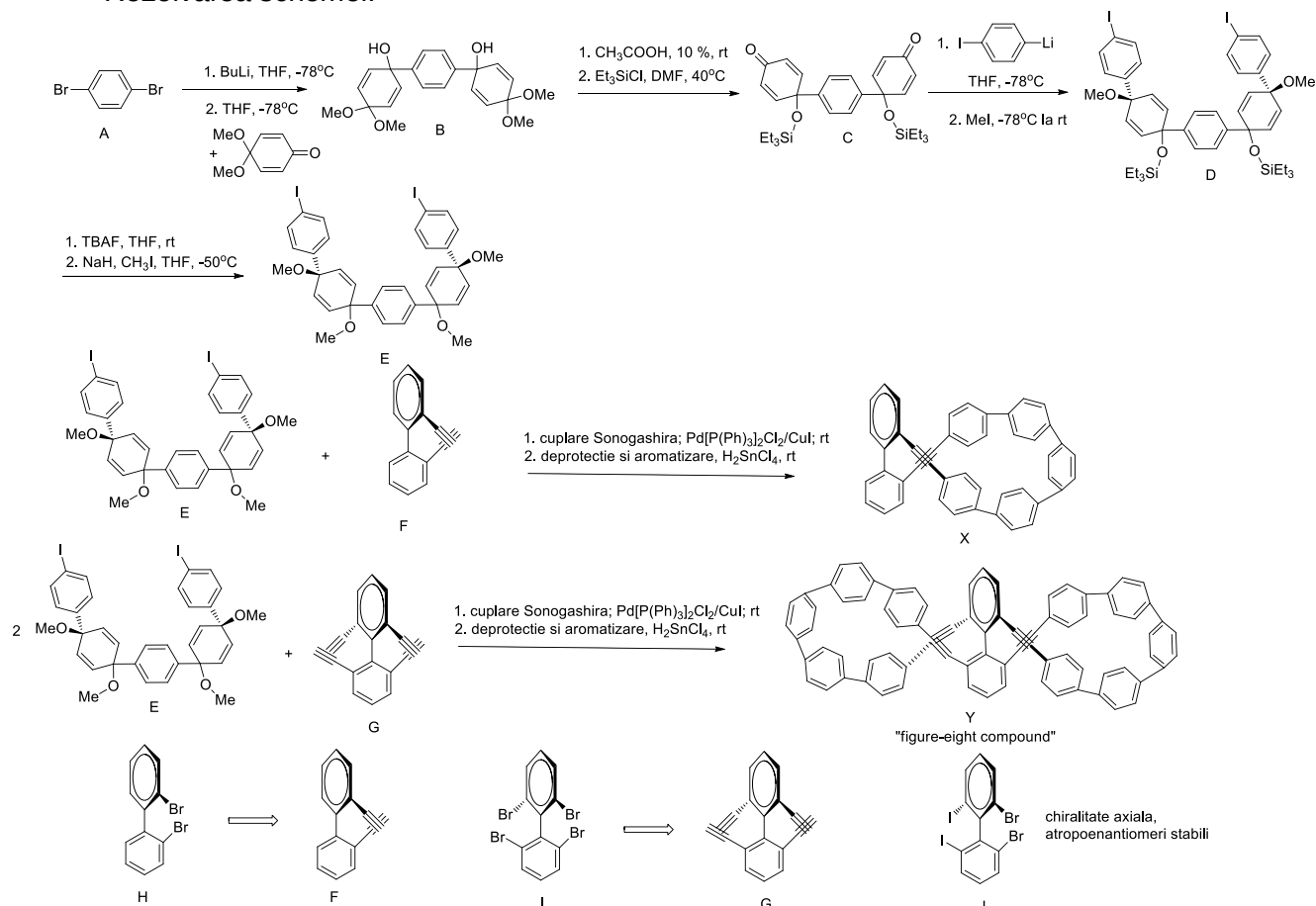
Barem de evaluare și de notare

Se punctează orice modalitate de rezolvare corectă a cerințelor!

Subiectul I

(20 puncte)

Rezolvarea schemei:



I. Structurile compușilor A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, X

11 puncte

Structura compusului Y

2 puncte

II. X chiralitate axială (aR, aS) / elicoidală (P, M) (considerată una dintre ele)

1 punct

Y chiralitate elicoidală (P, M)

1 punct

III. Spectrul ^1H RMN al 3-diizopropilmetil-1,2,4,5-tetrazinei libere pentru protonii grupărilor notate cu a-g conține 4 semnale atribuite astfel: un dublet (a, c), un dublet (b, d), un multiplet (e, f), un triplet (g) (observație: grupările izopropil sunt enantiotope și dau semnale comune în ^1H RMN, dar grupările metil din aceeași grupare izopropil sunt diastereotope și dau semnale diferite în ^1H RMN).

2 puncte

Spectrul ^1H RMN al 3-diizopropilmetil-1,2,4,5-tetrazinei complexate, pentru protonii grupărilor notate cu a-g conține 7 semnale atribuite astfel: un dublet (a), un dublet (b), un dublet (c), un dublet (d), un multiplet (e), un multiplet (f), un triplet sau dublet de dublete (g) (observație: grupările izopropil devin diastereotope într-un mediu chiral și dau semnale diferite în ^1H RMN)

3 puncte

Barem elaborat de: Prof. dr. Ion Grosu, Membru Corespondent al Academiei Române

OLIMPIADA DE CHIMIE 2021

Proba de baraj

17 aprilie

Chimie organică II

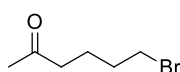
Barem de evaluare și de notare

Se punctează orice modalitate de rezolvare corectă a cerințelor!

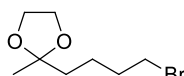
Subiectul I

(15 puncte)

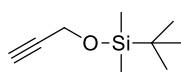
- a) Structurile **B, C, F, H** - 2 p (4 x 0,5p)
Structurile **A, D, E G, G'** - 5 p (5 x 1p)
Structurile **I, J** - 4 p (2 x 2p)
Structura **K** - 2,5 p



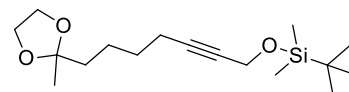
A



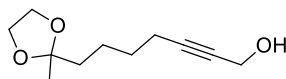
B



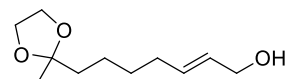
C



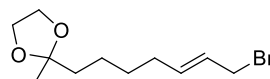
D



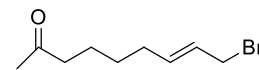
E



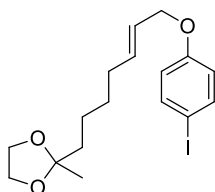
F



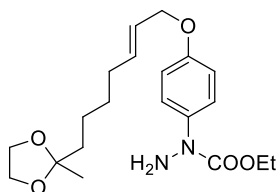
G



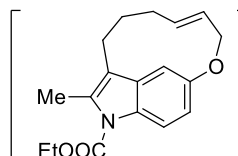
G'



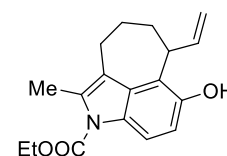
H



I

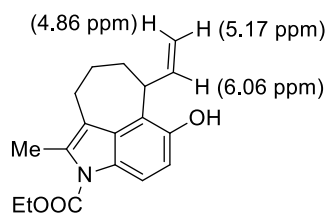


J



K

- a) Atribuire corectă deplasări **1,5 p**



Barem elaborat de:

Conf. dr. Niculina HĂDADE, Universitatea „Babeș-Bolyai” Cluj-Napoca

Lector dr. Mihaela MATACHE, Universitatea din București, București

OLIMPIADA DE CHIMIE 2021

Proba de baraj

17 aprilie

Chimie analitică I

Barem de evaluare și de notare

Se punctează orice modalitate de rezolvare corectă a cerințelor!

Subiectul I **(10 puncte)**

- a. Calculul concentrațiilor speciilor HCO_3^- și CO_3^{2-} 4p
- b. Calculul conținutului de carbon anorganic total(dizolvat).....1,5p
- c. Determinarea pH-ului.....4p
- d. Răspuns corect + argumentare0,5p

Barem elaborat de:

Prof.dr. Ion Ion

Universitatea Politehnica din București

OLIMPIADA DE CHIMIE 2021

Proba de baraj Chimie fizică - Cinetică chimică Barem de evaluare și de notare

Se punctează orice modalitate de rezolvare corectă a cerințelor.

Subiectul I _____ (10 puncte)

Identificare intermediari instabili:

radicalii liberi $H\cdot$ și $\cdot C_2H_5$

2x
0.25
p

Concentrația radicalilor liberi nu variază în timpul reacției, așadar derivata în raport cu timpul va fi nulă:

$$\frac{dC_{H\cdot}}{dt} = 0$$

$$\frac{dC_{\cdot C_2H_5}}{dt} = 0$$

2x
0.25
p

Detaliem expresiile vitezelor de transformare ale radicalilor liberi conform mecanismului:

$$\frac{dC_{H\cdot}}{dt} = k_1 \cdot C_{C_2H_4} \cdot C_{H_2} - k_2 \cdot C_{H\cdot} \cdot C_{C_2H_4} + k_3 \cdot C_{\cdot C_2H_5} \cdot C_{H_2} - k_4 \cdot C_{\cdot C_2H_5} \cdot C_{H\cdot} = 0$$

1 p

$$\frac{dC_{\cdot C_2H_5}}{dt} = k_1 \cdot C_{C_2H_4} \cdot C_{H_2} + k_2 \cdot C_{H\cdot} \cdot C_{C_2H_4} - k_3 \cdot C_{\cdot C_2H_5} \cdot C_{H_2} - k_4 \cdot C_{\cdot C_2H_5} \cdot C_{H\cdot} = 0$$

1 p

Detaliem expresia vitezei de formare a etanului conform mecanismului:

$$\frac{dC_{C_2H_6}}{dt} = k_3 \cdot C_{\cdot C_2H_5} \cdot C_{H_2} + k_4 \cdot C_{\cdot C_2H_5} \cdot C_{H\cdot} = C_{\cdot C_2H_5} \cdot (k_3 \cdot C_{H_2} + k_4 \cdot C_{H\cdot})$$

1 p

Pentru a determina expresiile concentrațiilor radicalilor liberi în funcție de constante de viteză și concentrații ale substanțelor stabile se efectuează suma:

$$\frac{dC_{H\cdot}}{dt} + \frac{dC_{\cdot C_2H_5}}{dt} = 0 + 0 = 0$$

1 p

de unde $2 \cdot k_1 \cdot C_{C_2H_4} \cdot C_{H_2} = 2 \cdot k_4 \cdot C_{\cdot C_2H_5} \cdot C_{H\cdot} \Rightarrow k_1 \cdot C_{C_2H_4} \cdot C_{H_2} = k_4 \cdot C_{\cdot C_2H_5} \cdot C_{H\cdot}$

expresie din care se exprimă concentrația unui radical liber în funcție de celălalt:

$$C_{H\cdot} = \frac{k_1}{k_4} \cdot \frac{C_{C_2H_4}}{C_{\cdot C_2H_5}} \cdot C_{H_2} \text{ sau cealaltă variantă } C_{\cdot C_2H_5} = \frac{k_1}{k_4} \cdot \frac{C_{H_2}}{C_{H\cdot}} \cdot C_{C_2H_4}$$

0.5 p

o a doua relație similară se obține efectuând diferența:

$$\frac{dC_{H\cdot}}{dt} - \frac{dC_{\cdot C_2H_5}}{dt} = 0 - 0 = 0$$

1 p

de unde: $2 \cdot k_2 \cdot C_{H\cdot} \cdot C_{C_2H_4} = 2 \cdot k_3 \cdot C_{\cdot C_2H_5} \cdot C_{H_2} \Rightarrow k_2 \cdot C_{H\cdot} \cdot C_{C_2H_4} = k_3 \cdot C_{\cdot C_2H_5} \cdot C_{H_2}$

din nou, se exprimă concentrația unui radical liber în funcție de celălalt:

$$C_{H\cdot} = \frac{k_3}{k_2} \cdot \frac{C_{\cdot C_2H_5}}{C_{C_2H_4}} \cdot C_{H_2} \text{ sau cealaltă variantă } C_{\cdot C_2H_5} = \frac{k_2}{k_3} \cdot \frac{C_{H\cdot}}{C_{H_2}} \cdot C_{C_2H_4}$$

0.5 p

În următoarea etapă a rezolvării există mai multe posibilități:

_fie se egalează expresiile:

$$\underbrace{C_{H\cdot}}_{\text{obținut din } \frac{dC_{H\cdot}}{dt} + \frac{dC_{C_2H_5}}{dt} = 0} = \underbrace{C_{H\cdot}}_{\text{obținut din } \frac{dC_{H\cdot}}{dt} - \frac{dC_{C_2H_5}}{dt} = 0} \quad \text{sau} \quad \underbrace{C_{\cdot C_2H_5}}_{\text{obținut din } \frac{dC_{H\cdot}}{dt} + \frac{dC_{C_2H_5}}{dt} = 0} = \underbrace{C_{\cdot C_2H_5}}_{\text{obținut din } \frac{dC_{H\cdot}}{dt} - \frac{dC_{C_2H_5}}{dt} = 0}$$

_fie se înlocuiește:

$$\underbrace{C_{H\cdot}}_{\text{obținut din } \frac{dC_{H\cdot}}{dt} + \frac{dC_{C_2H_5}}{dt} = 0} \quad \text{în} \quad \underbrace{C_{\cdot C_2H_5}}_{\text{obținut din } \frac{dC_{H\cdot}}{dt} - \frac{dC_{C_2H_5}}{dt} = 0} \quad \text{sau} \quad \underbrace{C_{\cdot C_2H_5}}_{\text{obținut din } \frac{dC_{H\cdot}}{dt} + \frac{dC_{C_2H_5}}{dt} = 0} \quad \text{în} \quad \underbrace{C_{H\cdot}}_{\text{obținut din } \frac{dC_{H\cdot}}{dt} - \frac{dC_{C_2H_5}}{dt} = 0}$$

cu scopul de a obține expresia concentrației unui radical liber în funcție de constante de viteză și concentrații ale moleculelor stabile, expresie care odată obținută se înlocuiește în relația concentrației celui alt radical liber.

În urma acestor calcule se obțin:

$$C_{\cdot C_2H_5} = \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2}{k_3 \cdot k_4}} \cdot C_{C_2H_4}$$

1 p

$$C_{H\cdot} = \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_3}{k_2 \cdot k_4}} \cdot C_{H_2}$$

1 p

expresiile concentrațiilor radicalilor liberi de mai sus se înlocuiesc în relația vitezei de formare a etanului dedusă conform mecanismului:

$$\frac{dC_{C_2H_6}}{dt} = C_{\cdot C_2H_5} \cdot (k_3 \cdot C_{H_2} + k_4 \cdot C_{H\cdot}) = \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2}{k_3 \cdot k_4}} \cdot C_{C_2H_4} \cdot \left(k_3 \cdot C_{H_2} + k_4 \cdot \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_3}{k_2 \cdot k_4}} \cdot C_{H_2} \right)$$

sau

$$\frac{dC_{C_2H_6}}{dt} = \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2}{k_3 \cdot k_4}} \cdot C_{C_2H_4} \cdot \left(k_3 + k_4 \cdot \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_3}{k_2 \cdot k_4}} \right) \cdot C_{H_2}$$

de unde:

$$\frac{dC_{C_2H_6}}{dt} = \underbrace{\sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2}{k_3 \cdot k_4}} \cdot \left(k_3 + k_4 \cdot \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_3}{k_2 \cdot k_4}} \right)}_{k_{obs}} \cdot C_{C_2H_4} \cdot C_{H_2}$$

1 p

așadar expresia finală a vitezei de formare a etanului devine foarte simplă:

$$\frac{dC_{C_2H_6}}{dt} = k_{obs} \cdot C_{C_2H_4} \cdot C_{H_2}$$

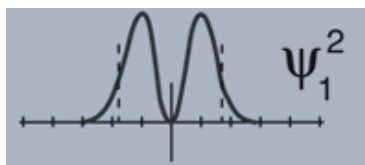
OLIMPIADA DE CHIMIE 2021
Proba de baraj
17 aprilie
Chimie fizică - Structură
Barem de evaluare și de notare

Se punctează orice modalitate de rezolvare corectă a cerințelor!

Subiectul I

(2 puncte)

1. Pentru cazul (I) funcția de unda de vibrație are 2 noduri, rezulta $n=2$. Pentru cazul (II) funcția de unda de vibrație nu are niciun nod, rezulta $n=0$. **(2×0.5 puncte)**
2. Densitatea de probabilitate $= \psi_1^2$, asadar:



(1 punct)

Subiectul al II lea

(3 puncte)

Se afla fractia de molecule aflate pe nivelul $n=0$.

$$\frac{h\nu}{kT} = 1,496 \quad \text{si} \quad f_0 = 1 - e^{-1,496} = 0,776$$

De aici rezulta ca fractia de molecule care au o energie mai mare decat cea de nul, adica mai mare decat energia corespunzatoare lui $n=0$, este:

$$f = 1 - 0,776 = 0,224$$

Subiectul al III lea

(5 puncte)

1. Valoarea maxima a energiei de vibrație are valoarea D_e si este caracterizata de numarul cuantic de vibrație n_{maxim} . Din grafic se observa ca la maximul energiei de vibrație n este 21. Asadar, stările posibile de vibrație permise pentru molecula $^1\text{H}^{127}\text{I}$ corespund lui $n = 0, 1, 2, \dots, 20$, adica sunt 21 de stări (la $n=21$ molecula a disociat!). **(2 puncte)**

2. Strict matematic $E=f(n)$ conduce la o scadere a energiei cu cresterea numarului de vibrație pentru numere de vibrație mai mari decat cel corespunzator stării in care molecula disociaza. Dar aceasta nu are nicio semnificatie fizica. Dupa disocierea unei molecule diatomice nu se mai poate vorbi de miscare de vibrație, ecuatia nu mai este valabila. **(1 punct)**

3.

$$D_0 = D_e - E_0$$

$$D_0 = D_e - \left[\frac{h\nu_0}{2} - \frac{(h\nu_0)^2}{16D_e} \right]$$

$$D_0 = 4,72 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 284,24 \text{ kJ/mol}$$

(2 puncte)

Barem elaborat de:

Lector dr. Cristina TĂBLEȚ, Universitatea Titu Maiorescu, Universitatea din Bucuresti, Bucuresti.

OLIMPIADA DE CHIMIE 2021

Proba de baraj

17 aprilie

Chimie fizică - termodinamică

Barem de evaluare și de notare

Se punctează orice modalitate de rezolvare corectă a cerințelor!

Subiectul I

(10 puncte)

a) ecuația reacției chimice $C_2H_5-OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$ $\rho = m/V \Rightarrow m = \rho \cdot V = 0,79 \text{ g/cm}^3 \cdot 1000 \text{ ml} = 790 \text{ g}$ $n = m/M = 790 \text{ g}/46,07 \text{ g/mol} = 17,15 \text{ moli EtOH} \Rightarrow 34,3 \text{ moli } CO_2$	0,5
b) 1 p distribuit astfel: pentru un mol de CO_2 $\int_{T_1}^{T_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT) dT = \int_{273}^{473} (28,1 + 3,3 \cdot 10^{-2} T) dT =$ $28,1(473 - 273) + \frac{1}{2} \cdot 3,3 \cdot 10^{-2} \cdot [(473)^2 - (273)^2] =$ $5620 \text{ J/mol} + 2461,8 \text{ J/mol} = 8081,8 \text{ J/mol}$	0,75
pentru 34,3 moli $\Rightarrow 8081,8 \text{ J/mol} \cdot 34,3 \text{ mol} = 277206 \text{ J} \approx 277,2 \text{ kJ}$ (entalpia sistemului crește, proces endoterm)	0,25
c) în condiții izobare (p-ct) $Q_p = \Delta H = 277,2 \text{ kJ}$ (gazul primește căldură, proces endoterm)	0,5
d) $W = -p\Delta V = -p \cdot (V_f - V_i) = -p \cdot (nRT_f/p - nRT_i/p) = -nR \cdot (T_f - T_i) = -34,3 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J/mol K} (473\text{K} - 273\text{K}) = -57034,04 \text{ J} \approx -57 \text{ kJ}$ (gazul produce lucru mecanic destinzându-se izobar)	0,5
e) $\Delta U = Q + W = 277,2 \text{ kJ} - 57 \text{ kJ} = 220,2 \text{ kJ}$ (energia internă a sistemului crește)	0,5
f) $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = \int_{273}^{473} \frac{(28,1 + 3,3 \cdot 10^{-2} T)}{T} dT = 28,1 \ln \frac{473}{273} + 3,3 \cdot 10^{-2} (473 - 273) =$ $= 15,44 + 6,6 \approx 22 \text{ J/mol K}$ $\Delta S_{\text{total}} = n \cdot \Delta S = 34,3 \text{ moli} \cdot 22 \text{ J/molK} \approx 755 \text{ J/K}$ (entropia crește, proces spontan)	1
g) semnele sunt explicate în paranteze punctelor b) – f)	5x0,15 = 0,75
h) în condiții izocore (V - ct) $W = 0$	0,5

i) 2 p distribuite astfel: $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}_{(l)} + \text{CH}_3\text{-COOH}_{(l)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO-C}_2\text{H}_5_{(l)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ $\Delta S = [1 S^\circ(\text{CH}_3\text{COO-C}_2\text{H}_5_{(l)}) + 1 S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)})] - [1 S^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}_{(l)}) + 1 S^\circ(\text{CH}_3\text{-COOH}_{(l)})]$ $= (62,00 + 16,71) - (38,41 + 38,19) = 2,11 \text{ cal/K}$	0,40
$2,11 \text{ cal/K} = 8,828... \text{ J/K} = 8,83 \text{ J/K}$	0,10
$\Delta H = [1 \Delta_f H^\circ \text{CH}_3\text{COO-C}_2\text{H}_5_{(l)} + 1 \Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(l)})] - [1 \Delta_f H^\circ (\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}_{(l)}) + 1 \Delta_f H^\circ (\text{CH}_3\text{-COOH}_{(l)})]$ $= (-479,0) + (-285,8) - [(-277,7) + (-484,5)] = -2,6 \text{ kJ}$	0,40
$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -2,64 \text{ kJ} - (298 \text{ K} \cdot (0,00883) \text{ kJ K}^{-1}) = -2,6 \text{ kJ} - 2,63 \text{ kJ} = -5,23 \text{ kJ}$ (procesul poate avea loc spontan la 25 °C, favorizează formarea produşilor de reacţie)	0,35
$\Delta G^\circ = -RT \ln K \Rightarrow K = e^{-(\Delta G^\circ / RT)} = e^{5230/8,314 \cdot 298} \approx 8,3$	0,5
la echilibru vor fi prezenţi, în concentraţii semnificative, atât reactanţii cât şi produşii de reacţie.	0,25
j) 0,75 p distribuite astfel: $K = e^{-\Delta_r G^\circ / RT} = e^{-(\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ) / RT} = e^{-\Delta_r H^\circ / RT} \cdot e^{T\Delta_r S^\circ / RT}$ $= e^{-(-2600)/8,314 \cdot 298} \cdot e^{8,83/8,314} = e^{1,049...} \cdot e^{1,062...} = 2,855... \cdot 2,892... \approx 8,3$	
primul termen ($e^{1,049}$) ne dă contribuţia entalpică, al doilea termen ($e^{1,062}$) ne dă contribuţia entropică.	0,5
Se constata ca cele două contribuţii sunt identice ca mărime.	0,25
k) 2 p distribuite astfel: Pentru o transformare de fază $\text{A}_{(l)} \rightleftharpoons \text{A}_{(g)}$ avem: $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H}{T\Delta V}$ $V_g \gg V_l, \Delta V = V_g - V_l \approx V_g$ $pV_g = RT \Rightarrow V = \frac{RT}{p}$ $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H}{T} \cdot \frac{p}{RT} \Rightarrow \frac{dp}{pdT} = \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H}{RT^2}$ $\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = \frac{\Delta_{vap} H}{R} \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$	0,5

Forma integrată a ecuației Clapeyron-Clausius. $\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{vap}H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta_{vap}H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$	0,5
De unde entalpia de vaporizare ($\Delta_{vap}H$): $\Delta_{vap}H = R \ln \frac{p_2}{p_1} : \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ $= 8,314 \ln \frac{88,655}{7,916} : \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{348} \right) = 20,0855 : 0,0004821 \approx 41663 J / mol$ Se observă că variația $\ln p = f(1/T)$ este liniară. Din oricare două puncte se poate deduce ($\Delta_{vap}H$).	1

Barem elaborat de: Lect. Dr. Ing. Lucian-Cristian Pop, Universitatea "Babeș-Bolyai", Cluj-Napoca