



OLIMPIADA DE CHIMIE – etapa județeană
4 martie 2017

BAREM DE EVALUARE - Clasa a XII-a

Subiectul I..... 20 puncte

A. 8 puncte



$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V; \Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad 3 \text{ p}$$

$$\Delta_f H^0 = -33438,43 \text{ kJ/mol} \quad 2 \text{ p}$$

B. 12 puncte

a. A: *n*-butanul 3p

b. *n*-butan (A) $\rightleftharpoons$ izobutan (B), *n*(*n*-butan transformat) = 8 mol 3p

$$\Delta_f H^0_{\text{izobutan}} = -131,6 \text{ kJ/mol} \quad 4p$$

$$\Delta_r H^0 = 8 \cdot (\Delta_f H^0_{\text{izobutan}} - \Delta_f H^0_{n\text{-butan}}) = -44,8 \text{ kJ} \quad 2p$$

Subiectul II 25 puncte

A. 12 puncte

a. ecuațiile reacțiilor la electrozi 2p

b. *n*(acid sulfuric consumat) = 1,65 mol 3p

Q_c debitată de acumulator = 159225C 2p

$Q_u = 108562,5 \text{ C}$ 3p

$$\eta = \frac{Q_u}{Q_c} \cdot 100 = 68,18\% \quad 2p$$

B 13 puncte

la 0°C: $k_1 = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 1,5p

la 25 0°C: $k_2 = 2,31 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 1,5p

$$E_a = 1,15 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 4p$$

la T_3 : $k_3 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 2p

$$\ln \frac{k_2}{k_3} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_2} \right) = 2,45, T_3 = 283 \text{ K} \quad 4p$$

Subiectul III..... 25 puncte

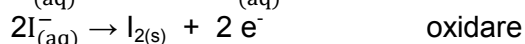
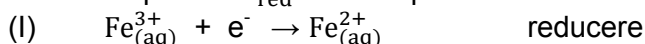
A 5 puncte

$$\varepsilon_{HO^- | O_2, Pt} = \varepsilon_{HO^- | O_2, Pt}^0 + 2,303 \frac{RT}{4F} \lg \frac{p_{O_2}}{[HO^-]^4} =$$

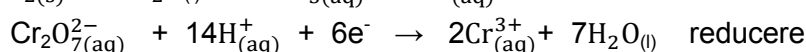
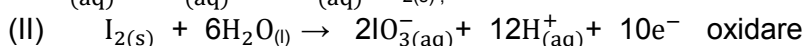
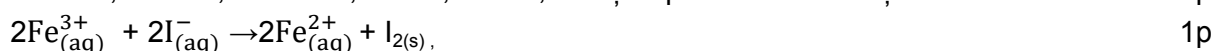
$$= +0,401 - 0,059 \lg [HO^-] = +0,401 + 0,059(14 - pH) = 1,227 - 0,059 pH$$

B 10 puncte

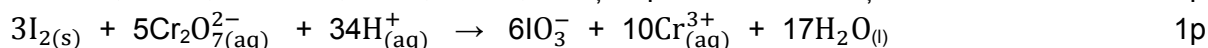
a.b. Pentru cuplul cu ε_{red}^0 mai mic procesul va fi de oxidare, iar pentru celălalt cuplu de reducere:



$$E^0 = +0,771 - 0,535 = +0,236 \text{ V}, E^0 > 0, \text{ reacție spontană în condiții standard} \quad 2p$$



$$E^0 = +1,33 - 1,195 = +0,135 \text{ V}, E^0 > 0, \text{ reacție spontană în condiții standard} \quad 2\text{p}$$



$$\text{c. } \Delta_r G^0 = -zFE^0, \Delta_r G^0 = -45,548 \text{ kJ} \quad 2\text{p}$$

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K, K \approx 10^8 \quad 2\text{p}$$

C **10 puncte**

Pentru zinc:

$$\Delta_{\text{reducere}} G^0 = -zF\varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = +146,68 \text{ kJ/mol} \quad 2\text{p}$$

$$\Delta_{\text{reducere}} G^0 + \Delta_{\text{sublimare}} G^0 + E_{\text{ionizare}} + \Delta_{\text{hidratare}} G^0 + 2 \cdot \Delta_{\text{fixare e}^-} G^0 = 0 \quad 2\text{p}$$

$$\Delta_{\text{fixare e}^-} G^0 = -420,34 \text{ kJ/mol} \quad 1\text{p}$$

Pentru cupru:

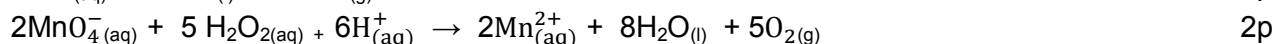
$$\Delta_{\text{reducere}} G^0 = -\Delta_{\text{sublimare}} G^0 - E_{\text{ionizare}} - \Delta_{\text{hidratare}} G^0 - 2 \cdot \Delta_{\text{fixare e}^-} G^0 = -65,62 \text{ kJ/mol};$$

$$\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ V} \quad 2\text{p}$$

Valorile $\Delta_{\text{hidratare}} G^0$ și E_{ionizare} pentru zinc și cupru sunt apropiate și se compensează. Diferențele apar la $\Delta_{\text{sublimare}} G^0$ deoarece energia de rețea a cuprului este mai mare. 3p

Subiectul IV **30 puncte**

A **14 puncte**



$$n(\text{KMnO}_4) = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \quad 1\text{p}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) \text{ rămasă în soluție după 10 minute} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \quad 3\text{p}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) \text{ inițial} = 0,01 \text{ mol} \quad 4\text{p}$$

$$\bar{v} = \frac{\Delta c}{\Delta t} = 9,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \quad 3\text{p}$$

B **16 puncte**

$$\text{a. } n(\text{NaOH}) = 0,05 \text{ mol} \quad 1\text{p}$$

$$n(\text{HCl}) = 0,025 \text{ mol} \quad 1\text{p}$$

$$n(\text{NaOH}) \text{ nereacționat} = 0,025 \text{ mol} \quad 1\text{p}$$



Căldura de neutralizare la formarea unui mol de apă:

$$\Delta_{\text{neutr}} H = \frac{mc\Delta t}{n(\text{H}_2\text{O})} = -57052 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 2\text{p}$$

La amestecarea soluției S_1 (t_1) cu soluția de acid sulfuric (t_2):

$$t = \frac{m_1 t_1 + m_2 t_2}{m_1 + m_2} \quad m_1 = m_s(\text{HCl}) + m_s(\text{NaOH}) \text{ și } m_2 = m_s(\text{H}_2\text{SO}_4),$$

$$t = 22^\circ \text{C} \quad 2\text{p}$$



$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,025 \text{ mol} \quad 1\text{p}$$

$$0,025 \cdot 57052 = 170 \cdot 4,195 \cdot \Delta t, \Delta t = 2 \text{ grade}, t_{(\text{S}_2)} = 22 + 2 = 24^\circ \text{C} \quad 2\text{p}$$

b. La încălzirea soluției până la îndepărtarea totală a apei are loc reacția:



$$\text{Reziduul uscat este } \text{Na}_2\text{SO}_4; m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 3,55 \text{ g} \quad 2\text{p}$$

Barem elaborat de Mihaela Morcovescu, profesor la Colegiul Național "Mihai Viteazul" din Ploiești