

OLIMPIADA DE CHIMIE
etapa județeană/municipiului București
22 februarie 2020
Clasa a XII-a
BAREM DE EVALUARE ȘI DE NOTARE

SE PUNCTEAZĂ CORESPUNZĂTOR ORICE FORMULARE/MODALITATE DE REZOLVARE CORECTĂ A CERINȚELOR.

Subiectul I

15 de puncte

<p>a) $n_{\text{fenol}} = \frac{0,47}{94} = 0,005 \text{ mol}$ $\Delta_{\text{diz}} H_{\text{fenol}}^{298} = \frac{-42}{0,005} = -8400 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$</p>	5 p
<p>b) $n_{\text{fenol}} = \frac{1,41}{94} = 0,015 \text{ mol}$ $Q_{\text{dizolvare}} = 0,015 \cdot 8400 = 126 \text{ cal}$</p>	5 p
<p>c) $Q = m \cdot c \cdot \Delta t \Rightarrow \Delta t = \frac{Q}{mc} = \frac{126}{450 \cdot 4} = 0,07^{\circ}$ $t_f = t_i + \Delta t = 25,07^{\circ} \text{ C}$</p>	5 p

Subiectul al II-lea

25 de puncte

<p>a) (-) $\text{QH}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{Q}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$ $\varepsilon_{(-)} = \varepsilon_{\text{Q/QH}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{[\text{Q}] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{QH}_2]}$ (+) $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\ell) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$ $\varepsilon_{(+)} = \varepsilon_{\text{ECS}}^0$</p>	2 x 1 p															
$\text{QH}_2(\text{aq}) + \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Q}(\text{aq}) + 2\text{Hg}(\ell) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	2 p															
b) (-) $\text{Pt} \text{QH}_2(\text{aq}), \text{Q}(\text{aq}), \text{H}^+(\text{aq}), \text{Cl}^-(\text{aq}) \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \text{Hg}(\ell) \text{Pt} (+)$	2 p															
<p>c) $\varepsilon_{(+)} = \varepsilon_{\text{ECS}}^0$ $[\text{Q}] = [\text{QH}_2]$ $\varepsilon_{(-)} = \varepsilon_{\text{Q/QH}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{[\text{Q}] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{QH}_2]} = \varepsilon_{\text{Q/QH}_2}^0 + 0,059 \cdot \lg[\text{H}^+]$ $E = \varepsilon_{(+)} - \varepsilon_{(-)} = \varepsilon_{\text{ECS}}^0 - \varepsilon_{\text{Q/QH}_2}^0 - 0,059 \cdot \lg[\text{H}^+] = E^0 + 0,059 \cdot \text{pH}$ $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ $E^0 = \varepsilon_{\text{ECS}}^0 - \varepsilon_{\text{Q/QH}_2}^0 = 0,246 - 0,696 = -0,45 \text{ V}$</p>	2 p															
d) $E = E^0 + 0,059 \cdot \text{pH}$	3 p															
<p>e) $\text{pH} = \frac{E - E^0}{0,059}$ $\text{pH}_{(1)} = 10,25; \text{pH}_{(2)} = 9,89; \text{pH}_{(3)} = 9,66; \text{pH}_{(4)} = 9,47.$</p> <table border="1"> <tr> <td>V (mL) soluție HCl adaugată</td> <td>1</td> <td>2</td> <td>3</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>E_{cel} (V)</td> <td>0,155</td> <td>0,134</td> <td>0,120</td> <td>0,109</td> </tr> <tr> <td>pH</td> <td>10,25</td> <td>9,89</td> <td>9,66</td> <td>9,47</td> </tr> </table>	V (mL) soluție HCl adaugată	1	2	3	4	E_{cel} (V)	0,155	0,134	0,120	0,109	pH	10,25	9,89	9,66	9,47	3 p
V (mL) soluție HCl adaugată	1	2	3	4												
E_{cel} (V)	0,155	0,134	0,120	0,109												
pH	10,25	9,89	9,66	9,47												

$[\text{HO}^-] = K_b \cdot \frac{C_b}{C_s}$ $\frac{K_w}{[\text{H}^+]} = K_b \cdot \frac{C_b}{C_s} \Rightarrow K_b = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \cdot \frac{C_s}{C_b} \Rightarrow -\lg K_b = -\lg K_w + \lg[\text{H}^+] - \lg \frac{C_s}{C_b} \Rightarrow$ $\text{p}K_b = \text{p}K_w - \text{pH} + \lg \frac{C_b}{C_s} \Rightarrow \text{p}K_b = 14 - \text{pH} + \lg \frac{C_b}{C_s}$ <p>Orice alt mod de determinare pentru pK_b, respectiv orice alt raționament care conduce la rezultatul corect se vor puncta corespunzător.</p>	3 p																				
<p>Soluția conține $n_{\text{BOH}} = C_M \cdot V_s = 0,02 \cdot 0,05 = 10^{-3}$ moli BOH</p> <p>Fie $V = x$ mL = $10^{-3} \cdot x$ L soluție de HCl adăugat</p> <p>$n_{\text{HCl}} = C_M \cdot V_s = 10^{-4} \cdot x$ moli HCl adăugat</p> <p>$\text{BOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{BCl} + \text{H}_2\text{O}$</p> <p>$n_{\text{BOH}_{\text{reacționată}}} = n_{\text{BX}_{\text{formată}}} = n_{\text{HCl}_{\text{ad}}} = 10^{-4} \cdot x$ moli</p> <p>Sistemul tampon conține: $(10^{-3} - 10^{-4}x) = 10^{-4} \cdot (10 - x)$ moli BOH nereacționată</p> <p style="text-align: center;">$10^{-4}x$ moli sare BCl formată</p> <p>$V_s = (50 + x)$ mL soluție după adăugarea acidului clorhidric</p> $\frac{C_b}{C_s} = \frac{n_b}{n_s} = \frac{10^{-4}(10-x)}{10^{-4}x} = \frac{10-x}{x}$ <p>Orice alt raționament corect se va puncta corespunzător.</p>	2 p																				
$\Rightarrow \text{p}K_b = 14 - \text{pH} + \lg \frac{10-x}{x}$ <p>$x = 1$ mL soluție HCl ad $\Rightarrow \text{p}K_b^{(1)} = 14 - 10,25 + \lg \frac{10-1}{1} = 4,7$</p> <p>$x = 2$ mL soluție HCl ad $\Rightarrow \text{p}K_b^{(2)} = 14 - 9,89 + \lg \frac{10-2}{2} = 4,7$</p> <p>$x = 3$ mL soluție HCl ad $\Rightarrow \text{p}K_b^{(3)} = 14 - 9,66 + \lg \frac{10-3}{3} = 4,7$</p> <p>$x = 4$ mL soluție HCl ad $\Rightarrow \text{p}K_b^{(4)} = 14 - 9,47 + \lg \frac{10-4}{4} = 4,7$</p> <table border="1" data-bbox="255 1411 1244 1590" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th>V (mL) soluție HCl adăugată</th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> <th>4</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>E_{cel} (V)</td> <td>0,155</td> <td>0,134</td> <td>0,120</td> <td>0,109</td> </tr> <tr> <td>pH</td> <td>10,25</td> <td>9,89</td> <td>9,66</td> <td>9,47</td> </tr> <tr> <td>pK_b</td> <td>4,7</td> <td>4,7</td> <td>4,7</td> <td>4,7</td> </tr> </tbody> </table>	V (mL) soluție HCl adăugată	1	2	3	4	E _{cel} (V)	0,155	0,134	0,120	0,109	pH	10,25	9,89	9,66	9,47	pK _b	4,7	4,7	4,7	4,7	4 p
V (mL) soluție HCl adăugată	1	2	3	4																	
E _{cel} (V)	0,155	0,134	0,120	0,109																	
pH	10,25	9,89	9,66	9,47																	
pK _b	4,7	4,7	4,7	4,7																	
<p>f) $\text{p}K_b = 4,7 \Rightarrow K_b = 10^{-\text{p}K_b} \Rightarrow K_b = 10^{-4,7} \Rightarrow K_b = 2 \cdot 10^{-5}$</p>	2 p																				

Subiectul al III-lea

30 de puncte

A. 15 puncte

<p>a) (-) $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$ $\epsilon_{(-)} = \epsilon_{\text{Zn}^{2+} \text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Zn}^{2+}]$</p> <p>(+) $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$ $\epsilon_{(+)} = \epsilon_{\text{Cu}^{2+} \text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}]$</p> <p>$E = \epsilon_{(+)} - \epsilon_{(-)} = \epsilon_{\text{Cu}^{2+} \text{Cu}}^0 - \epsilon_{\text{Zn}^{2+} \text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} = 0,342 - (-0,762) = 1,104$ V</p>	3 p
--	------------

<p>b) $E' = 1,107 \text{ V}$ $E' = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+} \text{Cu}}^0 - \varepsilon_{\text{Zn}^{2+} \text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]'}{[\text{Zn}^{2+}]} \Rightarrow \frac{[\text{Cu}^{2+}]'}{[\text{Zn}^{2+}]} = 10^{\frac{2(E' - \varepsilon_{\text{Cu}^{2+} \text{Cu}}^0 + \varepsilon_{\text{Zn}^{2+} \text{Zn}}^0)}{0,059}} = 1,263$ $[\text{Cu}^{2+}]' = 1,263 \cdot [\text{Zn}^{2+}] = 1,263 \cdot 0,1 = 0,1263 \text{ M}$ $n_{\text{Cu}^{2+}}' = [\text{Cu}^{2+}]' \cdot V_s = 0,1263 \cdot 0,1 = 1,263 \cdot 10^{-2} \text{ moli}$ $n_{\text{Cu}^{2+}}' = n_{\text{Cu}^{2+}} + n_{\text{Cu}^{2+} \text{ ad}} \Rightarrow n_{\text{Cu}^{2+} \text{ ad}} = n_{\text{Cu}^{2+}}' - n_{\text{Cu}^{2+}} = 1,263 \cdot 10^{-2} - 10^{-2} = 2,63 \cdot 10^{-3} \text{ moli}$ $n_{\text{Cu}^{2+} \text{ ad}} = n_{\text{CuCl}_2 \text{ ad}} = 2,63 \cdot 10^{-3} \text{ moli}$ $m_{\text{CuCl}_2 \text{ ad}} = n \cdot M = 2,63 \cdot 10^{-3} \cdot 135 = 0,355 \text{ g CuCl}_2 \text{ adăugată}$</p>	3 p
<p>c) $n = \frac{Q}{zF} = \frac{I \cdot t}{zF}$ $n_{\text{Zn}^{2+} \text{ "diz" }} = n_{\text{Cu dep}} = \frac{0,01 \cdot 2,77 \cdot 3600}{2 \cdot 96485} = 5,16 \cdot 10^{-4} \text{ moli} = n_{\text{Zn}^{2+} \text{ format}} = n_{\text{Cu}^{2+} \text{ cons}}$ $n_{\text{Zn}^{2+} \text{ f}} = n_{\text{Zn}^{2+} \text{ i}} + n_{\text{Zn}^{2+} \text{ format}} = 0,01 + 5 \cdot 10^{-4} = 0,0105 \text{ moli}$ $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{f}} = \frac{0,0105}{0,1} = 0,105 \text{ M}$ $n_{\text{Cu}^{2+} \text{ f}} = n_{\text{Cu}^{2+} \text{ i}} - n_{\text{Cu}^{2+} \text{ cons}} = 0,01 - 5 \cdot 10^{-4} = 0,0095 \text{ moli}$ $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{f}} = \frac{0,0095}{0,1} = 0,095 \text{ M}$</p>	2 X 3 p
<p>d) (+) $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$ $\varepsilon_{(+)} = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+} \text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}]_1$ $[\text{Cu}^{2+}]_1 = 2,5 \text{ M}$ (-) $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$ $\varepsilon_{(-)} = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+} \text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}]_2$ $[\text{Cu}^{2+}]_2 = 0,017 \text{ M}$ $E = \varepsilon_{(+)} - \varepsilon_{(-)} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]_1}{[\text{Cu}^{2+}]_2} = 0,0639 \text{ V}$</p>	3 p

B. 15 puncte

<p>a) A – activitatea nuclidului Notăm: N_0 – număr inițial de nuclizi din 1 kg de carbon; $A_0 = 255 \text{ Bq}$ la 1 kg de carbon; N – număr de nuclizi în 2020 din 1 kg de carbon; $A = 62,83 \text{ Bq}$ la 1 kg de carbon $m_{\text{cărbune}} = 100 \text{ mg}$; $m_{\text{C}} = 87 \text{ mg} = 8,7 \cdot 10^{-5} \text{ kg C}$ $0,328 \text{ dezintegrări/minut} \Rightarrow \frac{0,328}{60} \text{ dezintegrări/secundă pentru } 8,7 \cdot 10^{-5} \text{ kg C}$ Activitatea nuclidului, în anul 2020, este $A = 62,83 \text{ Bq}$ la 1 kg de carbon</p>	3 p
<p>Inițial: N_0 – număr inițial de nuclizi din 1 kg de carbon După $t = 1 \text{ s}$: $(N_0 - A_0)$ nuclizi din 1 kg de carbon $\ln \frac{N_0}{N} = \lambda \cdot t$ $t = 1 \text{ s} \Rightarrow \ln \frac{N_0}{N_0 - A_0} = \lambda \cdot 1 \Rightarrow \frac{N_0}{N_0 - A_0} = e^{\lambda \cdot 1} \Rightarrow N_0 - A_0 = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot 1} \Rightarrow N_0 = \frac{A_0}{1 - e^{-\lambda \cdot 1}}$ În anul 2020: N – număr de nuclizi în 2020 din 1 kg de carbon După $t = 1 \text{ s}$: $(N - A)$ nuclizi din 1 kg de carbon</p>	

Ministerul Educației și Cercetării
Centrul Național de Evaluare și Examinare

$t = 1 \text{ s} \Rightarrow \ln \frac{N}{N-A} = \lambda \cdot 1 \Rightarrow \frac{N}{N-A} = e^{\lambda \cdot 1} \Rightarrow N - A = N \cdot e^{-\lambda \cdot 1} \Rightarrow N = \frac{A}{1 - e^{-\lambda \cdot 1}}$ $\ln \frac{N_0}{N} = \lambda \cdot t \Rightarrow \ln \frac{\frac{A_0}{1 - e^{-\lambda \cdot 1}}}{A} = \lambda \cdot t \Rightarrow \ln \frac{N_0}{N} = \ln \frac{A_0}{A} = \lambda \cdot t$ $\frac{N_0}{N} = \frac{A_0}{A}$ <p>Orice alt raționament care conduce la rezultatul corect se va puncta corespunzător.</p>	4 p
$\ln \frac{A_0}{A} = \lambda \cdot t \Rightarrow t = \frac{1}{\lambda} \cdot \ln \frac{A_0}{A} = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \ln \frac{A_0}{A} \Rightarrow t = \frac{5730}{\ln 2} \ln \frac{255}{62,83} \Rightarrow t = 11580 \text{ ani}$ <p>Anul în care a fost ars lemnul în adăpost: $11580 - 2020 = 9560$ î.e.n.</p>	3 p
<p>b) Anul 100 î.e.n. $\Rightarrow t' = 9560 - 100 = 9460$ ani Activitatea nuclidului în anul 100 î.e.n.: A'</p> $\ln \frac{N_0}{N'} = \ln \frac{A_0}{A'} = \lambda \cdot t' \Rightarrow A' = A_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t'}$ $A' = 255 \cdot e^{-\frac{\ln 2}{5730} \cdot 9460} = 81,2 \text{ Bq la } 1 \text{ kg de carbon}$ <p>Activitatea nuclidului în anul 100 î.e.n. a fost $81,2 \frac{\text{dezintegrări}}{\frac{1}{60} \text{ min}}$ pentru 10^6 mg carbon.</p> <p>Pentru eșantionul de cărbune (care conține 87 mg de carbon) activitatea nuclidului, în anul 100 î.e.n. a fost, 0,424 dezintegrări/minut.</p> <p>Orice alt raționament care conduce la rezultatul corect se va puncta corespunzător.</p>	3 p
	2 p

Subiectul al IV-lea

30 de puncte

<p>a)</p> $\Delta_r G_{400 \text{ K}}^0 = \Delta_r H_{400 \text{ K}}^0 - T \cdot \Delta_r S_{400 \text{ K}}^0$ $\Delta_r H_{400 \text{ K}}^0 = 57,52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta_r S_{400 \text{ K}}^0 = 158,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ $\Delta_r G_{400 \text{ K}}^0 = -5960 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -5,96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	2 p								
<p>b)</p> $\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_x \Rightarrow K_x = e^{-\frac{\Delta_r G_T^0}{RT}}$ $K_{X_{400 \text{ K}}} = e^{\frac{5960}{8,314 \cdot 400}} = 6$ $K_{X_{543 \text{ K}}} = e^{\frac{29000}{8,314 \cdot 543}} = 616,3$	2 p								
<p>c)</p> $D(g) \xrightleftharpoons[k_i]{k_d} A(g) + B(g)$ <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td>I (moli)</td> <td>0,5</td> <td>-</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>E (moli)</td> <td>0,5 - x</td> <td>x</td> <td>x</td> </tr> </table> <p style="text-align: right;">$n_e = (0,5+x)$ moli</p> $K_x = \left(\frac{x_A \cdot x_B}{x_D} \right)_e = \frac{\frac{x}{0,5+x} \cdot \frac{x}{0,5+x}}{\frac{0,5-x}{0,5+x}} = \frac{x^2}{(0,5+x) \cdot (0,5-x)} = \frac{x^2}{0,25 - x^2}$	I (moli)	0,5	-	-	E (moli)	0,5 - x	x	x	2 p
I (moli)	0,5	-	-						
E (moli)	0,5 - x	x	x						

Ministerul Educației și Cercetării
Centrul Național de Evaluare și Examinare

<p>t = 127⁰ C</p> $\frac{x^2}{0,25 - x^2} = 6 \Rightarrow x = 0,4629 \Rightarrow \alpha_D = \frac{0,4629}{0,5} = 0,9258 \Rightarrow \alpha_D = 92,58\%$ <p>t = 270⁰ C</p> $\frac{x^2}{0,25 - x^2} = 616,3 \Rightarrow x = 0,4995 \Rightarrow \alpha_D = \frac{0,4995}{0,5} = 0,999 \Rightarrow \alpha_D = 100\%$ <p>La 270⁰ C, gazul D este practic complet disociat</p>	2 p																				
<p>d)</p> $V = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \cdot 0,082 \cdot 543}{0,4452} = 100 \text{ L}$	2 p																				
<p>e)</p> <p style="text-align: center;">$D(g) \longrightarrow A(g) + B(g)$</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <thead> <tr> <th>Momentul</th> <th>P_D</th> <th>P_A</th> <th>P_B</th> <th>P</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>t = 0</td> <td>P₀</td> <td>-</td> <td>-</td> <td></td> </tr> <tr> <td>t</td> <td>(1 - α) · P₀</td> <td>α · P₀</td> <td>α · P₀</td> <td>(1 + α) · P₀</td> </tr> <tr> <td>t → ∞</td> <td>0</td> <td>P₀</td> <td>P₀</td> <td>2P₀</td> </tr> </tbody> </table> <p>Momentul t:</p> $P = (1 + \alpha)P_0 \Rightarrow \alpha = \frac{P}{P_0} - 1$ $P_D = (1 - \alpha) \cdot P_0 = \left(1 - \frac{P}{P_0} + 1\right) \cdot P_0 \Rightarrow P_D = 2P_0 - P$	Momentul	P _D	P _A	P _B	P	t = 0	P ₀	-	-		t	(1 - α) · P ₀	α · P ₀	α · P ₀	(1 + α) · P ₀	t → ∞	0	P ₀	P ₀	2P ₀	2 p
Momentul	P _D	P _A	P _B	P																	
t = 0	P ₀	-	-																		
t	(1 - α) · P ₀	α · P ₀	α · P ₀	(1 + α) · P ₀																	
t → ∞	0	P ₀	P ₀	2P ₀																	
<p>f)</p> <p>t → ∞</p> $P = 2P_0 = 2 \cdot 0,4452 = 0,8904 \text{ atm}$	2 p																				
<p>g)</p> $\ln \frac{C_0}{C_D} = \ln \frac{P_0}{P_D} = k_1 \cdot t \Rightarrow \ln \frac{P_0}{2P_0 - P} = k_1 \cdot t \Rightarrow k_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{P_0}{2P_0 - P}$ $k_1^{(1)} = \frac{1}{50} \ln \frac{0,4452}{2 \cdot 0,4452 - 0,4801} = 1,63 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ $k_1^{(2)} = \frac{1}{100} \ln \frac{0,4452}{2 \cdot 0,4452 - 0,5122} = 1,63 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ $k_1^{(3)} = \frac{1}{150} \ln \frac{0,4452}{2 \cdot 0,4452 - 0,5418} = 1,63 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ $k_1^{(1)} = k_1^{(2)} = k_1^{(3)} \Rightarrow \text{la } 270^0 \text{ C, disocierea gazului D respectă o cinetică de ordinul 1}$	4 p																				
<p>h)</p> $k_1 = 1,63 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = 425,24 \text{ min}$	3 p																				

Barem elaborat de:

prof. Vasile Sorohan, Colegiul Național "Costache Negruzzi", Iași

prof. Irina Popescu, Colegiul Național "I. L. Caragiale", Ploiești

prof. Iuliana Costeniuc, Colegiul Național "Grigore Moisil", București