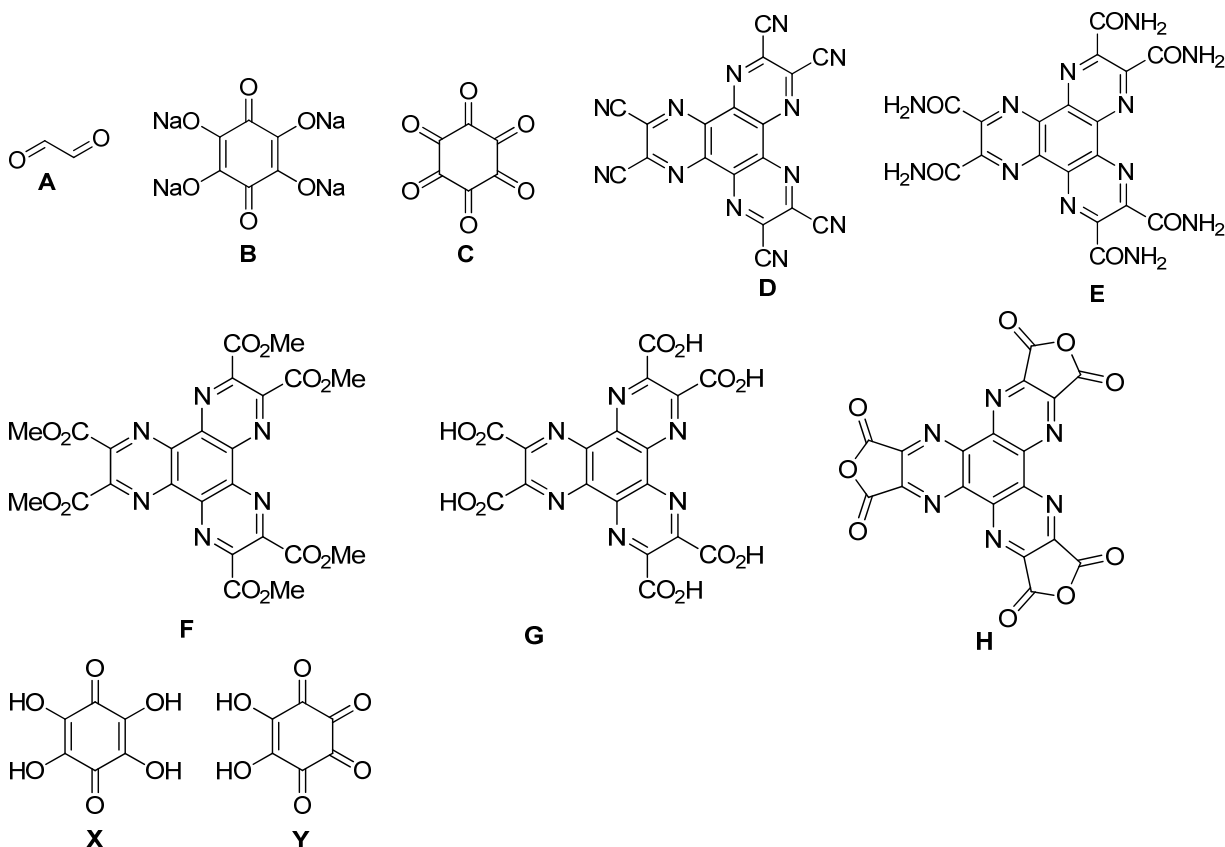


OLIMPIADA DE CHIMIE 2021
Etapa a II-a
10 aprilie
Barem de evaluare și de notare
Clasa a XII-a

Se punctează orice modalitate de rezolvare corectă a cerințelor!

Subiectul I

(30 de puncte)



a) Structura A (2p), structurile B-H 21p (7 structuri x 3p)

b) Substanțele C (C₆O₆), X (C₆H_xO₆) și Y (C₆H₂O₆) fac parte dintr-un lanț de produși de oxidare.

Substanța X rezultă prin două etape de reacție din glicolaldehidă (2 atomi de C în moleculă) =>

x aparține intervalului de valori (2, 6), deci poate fi {3, 4, 5};

Doar valoarea x = 4 respectă N.E. număr natural => X are formula moleculară C₆H₄O₆

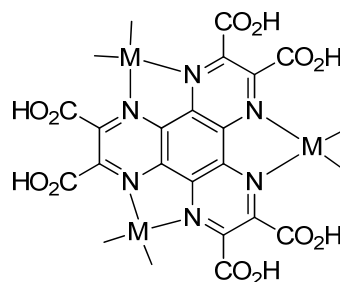
Notăm cu a numărul de atomi de hidrogen cu caracter acid din structura lui X

1,4 mmol MeOLi; 60 mg C₆H₄O₆; M_X = 172 g/mol

C₆H₄O₆ + aMeOLi → C₆H_{4-a}O₆Li_a + aMeOH a = 4

Structurile X și Y 4p (2 structuri x 2p)

c) Interacția cu ionii metalici 3p (câte un punct pentru fiecare ion)



A. (10 puncte)

<p>a) $\text{HL} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{L}^- \quad K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{L}^-]}{[\text{HL}]}$</p> <p>$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{L}^-]; \quad [\text{HL}] = C_{\text{HL}} - [\text{H}_3\text{O}^+]$</p> <p>$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a \cdot C_{\text{HL}} = 0; \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 5,48 \cdot 10^{-4} \Rightarrow \text{pH} = 3,26$</p>	2p
<p>b) (1) $\text{HL} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{L}^- \quad K_1 = K_{a_{\text{HL}}}$</p> <p>(2) $\text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \quad K_2 = \frac{1}{K_{a_1}}$</p> <p>(3) $\text{HL} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{L}^- + \text{H}_2\text{CO}_3 \quad K = \frac{K_{a_{\text{HL}}}}{K_{a_1}} = 311,11$</p>	2p
<p>c) (1) $\text{pH}_1 = 7,4 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 10^{-7,4} = 3,98 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$</p> <p>$[\text{HCO}_3^-]_1 = 0,022 \text{ M} \Rightarrow [\text{H}_2\text{CO}_3]_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_1 \times [\text{HCO}_3^-]_1}{K_{a_1}} = 1,94 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$</p> <p>$[\text{HCO}_3^-]_1 + [\text{H}_2\text{CO}_3]_1 = [\text{HCO}_3^-]_2 + [\text{H}_2\text{CO}_3]_2 = 0,022 + 1,94 \cdot 10^{-3} = 2,394 \cdot 10^{-2}$</p>	1p
<p>(2) $\text{pH}_2 = 7 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_2 = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$</p> <p>$\frac{K_{a_1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_2} = \frac{[\text{HCO}_3^-]_2}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_2} = 4,5$</p> <p>$\frac{[\text{HCO}_3^-]_2}{[\text{HCO}_3^-]_2 + [\text{H}_2\text{CO}_3]_2} = \frac{4,5}{1 + 4,5} \Rightarrow [\text{HCO}_3^-]_2 = \frac{2,394 \cdot 10^{-2} \cdot 4,5}{5,5}$</p> <p>$[\text{HCO}_3^-]_2 = 1,958 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad [\text{H}_2\text{CO}_3]_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-]_2}{4,5} = 4,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$</p>	2p
<p>$n_{\text{HL}} = \Delta n_{\text{H}_2\text{CO}_3} = ([\text{H}_2\text{CO}_3]_2 - [\text{H}_2\text{CO}_3]_1) \cdot V_s = (4,35 \cdot 10^{-3} - 1,94 \cdot 10^{-3}) \cdot 0,1$</p> <p>$n_{\text{HL}} = 2,41 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$</p>	1p
<p>d)</p> <p>$K_{s_{\text{CaCO}_3(s)}} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$</p> <p>Dacă $Q = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] > K_{s_{\text{CaCO}_3(s)}}$, precipitatul se formează</p> <p>Dacă $Q = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] < K_{s_{\text{CaCO}_3(s)}}$, precipitatul nu se formează</p> <p>Concentrația de ioni liberi Ca^{2+} este maximă atunci când:</p> <p>$Q = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{max}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = K_{s_{\text{CaCO}_3(s)}}$</p> <p>$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{max}} = \frac{K_{s_{\text{CaCO}_3(s)}}}{[\text{CO}_3^{2-}]} \quad [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a_2} \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$</p> <p>$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{max}} = \frac{4,9 \cdot 10^{-9}}{2,6 \cdot 10^{-5}} = 1,88 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$</p>	2p

B. (20 puncte)

<p>a)</p> $\varepsilon_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-} = \varepsilon_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^0 - 0,059 \lg[\text{Cl}^-]$ $\varepsilon_X = \varepsilon_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^0 - 0,059 \lg 0,35 = (\varepsilon_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^0 + 2,69 \cdot 10^{-2}) \text{ V}$ $\varepsilon_Y = \varepsilon_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^0 - 0,059 \lg 0,1 = (\varepsilon_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^0 + 5,9 \cdot 10^{-2}) \text{ V}$	2 X 1p
<p>$\varepsilon_Y > \varepsilon_X$</p> <p>La celulele de electoliză</p> <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 10px;"> \swarrow \searrow </div> <div style="display: flex; flex-direction: column; gap: 5px;"> <p>anodul (+) \longrightarrow Y este anod (+)</p> <p>catodul (-) \longrightarrow X este catod (-)</p> </div> </div>	2 X 1p
<p>b)</p> <p>Y anod (+): $\text{Ag}_{(s)} + \text{Cl}_{(\text{aq}, 0,1\text{M})}^- \rightarrow \text{AgCl}_{(s)} + e^-$</p> <p>X catod (-): $\text{AgCl}_{(s)} + e^- \rightarrow \text{Ag}_{(s)} + \text{Cl}_{(\text{aq}, 0,35\text{M})}^-$</p> <hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/> <p style="margin-left: 20px;">$\text{Cl}_{(\text{aq}, 0,1\text{M})}^- \rightarrow \text{Cl}_{(\text{aq}, 0,35\text{M})}^-$ (I) - ecuația procesului global de la electrozi</p>	3 X 1p
<p>c) sensul de deplasare al electronilor în circuitul exterior: de la anod (+) spre catod (-)</p>	1p
<p>d) sensul de deplasare al ionilor în câmpul electric creat de electrozi:</p> <div style="text-align: center; margin: 10px 0;"> $\xrightarrow{\text{Cl}^-}$ $\xleftarrow{\text{Na}^+}$ </div>	2 X 1p
<p>e)</p> <div style="text-align: center;"> </div> <p>Membrana (1) este MSC (Na^+)</p> <p>Membrana (2) este MSA (Cl^-)</p>	3p
<p>f)</p> <p>(1) – MSC: $\text{Na}_{(\text{aq}, 0,2\text{M})}^+ \rightarrow \text{Na}_{(\text{aq}, 0,35\text{M})}^+$</p> <p>(2) – MSA: $\text{Cl}_{(\text{aq}, 0,2\text{M})}^- \rightarrow \text{Cl}_{(\text{aq}, 0,1\text{M})}^-$</p> <hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/> <p style="margin-left: 20px;">$\text{Na}_{(\text{aq}, 0,2\text{M})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq}, 0,2\text{M})}^- \rightarrow \text{Na}_{(\text{aq}, 0,35\text{M})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq}, 0,1\text{M})}^-$ (II) - ecuația procesului global de la nivelul membranelor</p>	3 X 1p
<p>g) Din ecuațiile (I) și (II) rezultă:</p> <p>$\text{Cl}_{(\text{aq}, 0,1\text{M})}^- \rightarrow \text{Cl}_{(\text{aq}, 0,35\text{M})}^-$ (I)</p> <p>$\text{Na}_{(\text{aq}, 0,2\text{M})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq}, 0,2\text{M})}^- \rightarrow \text{Na}_{(\text{aq}, 0,35\text{M})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq}, 0,1\text{M})}^-$ (II)</p> <hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/> <p style="margin-left: 20px;">$\text{Na}_{(\text{aq}, 0,2\text{M})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq}, 0,2\text{M})}^- \rightarrow \text{Na}_{(\text{aq}, 0,35\text{M})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq}, 0,35\text{M})}^-$ - ecuația reacției globale din dializor</p>	2p
<p>h)</p> <p>(+) $\text{Ag}_{(s)} \text{AgCl}_{(s)} \text{NaCl}_{(\text{aq}, 0,1\text{M})}; \text{MSA} \text{NaCl}_{(\text{aq}, 0,2\text{M})}; \text{MSC} \text{NaCl}_{(\text{aq}, 0,35\text{M})} \text{AgCl}_{(s)} \text{Ag}_{(s)}$ (-)</p>	2p

A. (20 de puncte)

a) 3 p distribuite astfel: pentru gaze monoatomice $C_p(\text{Ar}) = 8,314 \times 2,5 = 20,785$ pentru gaze diatomice $C_p(\text{N}_2) = C_p\text{O}_2 = 8,314 \times 3,5 = 29,099$ pentru gaze triatomice $C_p(\text{CO}_2) = 8,314 \times 4,5 = 37,413$	2
Capacitatea calorică molară medie a aerului $\bar{C}_p = 29,099 \times 0,7808 + 29,099 \times 0,2049 + 20,785 \times 0,0093 + 37,413 \times 0,005 =$ $2222,7204 + 5,9623 + 0,1933 + 0,1870 = 29,063 \approx 29,1 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$	1
b) 3 p distribuite astfel: Volum încăpere $32 \text{ m}^2 \times 2,5 \text{ m} = 80 \text{ m}^3$	0,25
$T(\text{K}) = t(^\circ\text{C}) + 273 = 4 + 273 = 277 \text{ K}$	0,25
$pV = nRT \Rightarrow n = pV/(RT) = 101325 \text{ Pa} \times 80 \text{ m}^3 / (8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 277 \text{ K}) = 3519,79 \text{ mol}$ <i>sau</i> $n = 1 \text{ atm} \times 80000 \text{ L} / (0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 277 \text{ K}) = 3522,06 \text{ mol}$	0,25
$\Delta T = 295 \text{ K} - 277 \text{ K} = 18 \text{ K}$	0,25
$Q_p = n \cdot C_p \cdot \Delta T = 3522 \text{ mol} \times 29,1 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 18 \text{ K} = 1844824 \text{ J} = 1,84 \times 10^6 \text{ J}$	2
c) timpul necesar încălzirii încăperii izolate termic (fără pierderi de căldură) $t = 1,84 \times 10^6 \text{ J} / (10^3 \text{ W}) = 1,84 \times 10^3 \text{ secunde} (30,7 \text{ minute})$ $1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$	1
d) 7 p distribuite astfel: $n = pV/(RT) = 1 \text{ atm} \times 10 \text{ L} / (0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 295 \text{ K}) = 0,41 \text{ mol}$	0,5
Conform principiului I al termodinamicii $dU = dQ + dW$ $dQ = dU - dW = C_v dT + pdV = C_v dT + \frac{RT}{V} dV$. Împărțind la $T \Rightarrow \frac{dQ}{T} = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$	
Prin integrare $\Rightarrow \Delta S = C_v \ln \frac{T_f}{T_i} + R \ln \frac{V_f}{V_i}$	1,5
Problema poate fi descompusă în 2 etape: I. Se consideră o comprimare izotermă până la $V = 1 \text{ L}$ ($T = \text{const} \Rightarrow \ln 1 = 0 \Rightarrow$ primul termen din ecuația ΔS se anulează) $\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = 0,41 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J} / (\text{mol} \cdot \text{K}) \cdot \ln \frac{1}{10} = -7,85 \text{ J/K}$	2
II. Se consideră o răcire izocoră până la $T = 277 \text{ K}$ ($V = \text{const} \Rightarrow \ln 1 = 0 \Rightarrow$ al II-lea termen din ecuația ΔS se anulează) Aerul se consideră un gaz diatomic deci $C_v = \frac{5}{2} \cdot R$	1
$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_f}{T_i} = n \frac{5}{2} R \ln \frac{T_f}{T_i} = 0,41 \text{ mol} \cdot 2,5 \cdot 8,314 \text{ J} / (\text{mol} \cdot \text{K}) \cdot \ln \frac{277}{295} = -0,54 \text{ J/K}$	1
Suma celor două variații de entropie ne va da variația totală a entropiei sistemului: $\Delta S = -7,85 + (-0,54) = -8,39 \text{ J/K}$	1
e) 5 p distribuite astfel: <u>Precizare:</u> Relația cu care se lucrează se demonstrează astfel: $dU = dQ + dW$, $dQ = 0 \Rightarrow dU = dW$ $dW = -pdV$ $dU = C_v dT$	

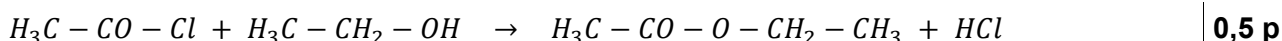
Din ultimele 2 relații $\Rightarrow C_v dT = -pdV$ deoarece gazul este ideal $pV = RT \Rightarrow p = RT/V$ $\Rightarrow \frac{C_v dT}{T} = -\frac{RdV}{V}$	1
Relația precedentă se deduce însă ușor din cea dată în informațiile problemei: $\frac{dQ}{T} = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$ pentru $dQ = 0$ (proces adiabatic)	
Din relația lui Mayer $C_p - C_v = R$ (aceasta se observă și din datele Tabelului 1) și $C_p / C_v = \gamma$ $\frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_v} \cdot \frac{dV}{V} = -\frac{C_p - C_v}{C_v} \cdot \frac{dV}{V} = -(\gamma - 1) \cdot \frac{dV}{V}$ $\ln \frac{T_2}{T_1} = -(\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1} = (\gamma - 1) \ln \frac{V_1}{V_2}$	1
$\ln \frac{260}{300} = (\gamma - 1) \ln \frac{25}{40} \Rightarrow \gamma = \left(\ln \frac{260}{300} \right) : \left(\ln \frac{25}{40} \right) + 1 = 1,30$	1
$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1,3 \Rightarrow C_p = 1,3 \cdot C_v$ $C_p - C_v = R = 8,314$ $1,3 \cdot C_v - C_v = 8,314 \Rightarrow C_v = 27,71 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	1
$C_p = C_v + 8,314 = 36,03 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	1
f) 1 p distribuit astfel: $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1,3$	0,5
din Tabelul 1 $\frac{C_p}{C_v} = 1,285.. = \frac{9}{7} \approx 1,3 \Rightarrow$ gaz triatomic	0,5

B. (20 de puncte)

a) 2 p distribuite astfel:

etapa 1:

- solvoliza clorurii de acetil:

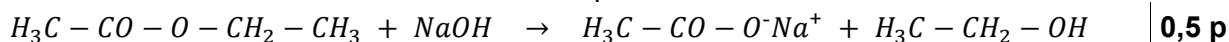


etapa 2:

- reacția (practic instantanee) dintre HCl format în etapa anterioară cu NaOH din paharul Berzelius:



- hidroliza bazică a acetatului de etil format în etapa 1:



- neutralizarea NaOH nereacționat în etapa 2 la titrarea cu soluția de HCl:

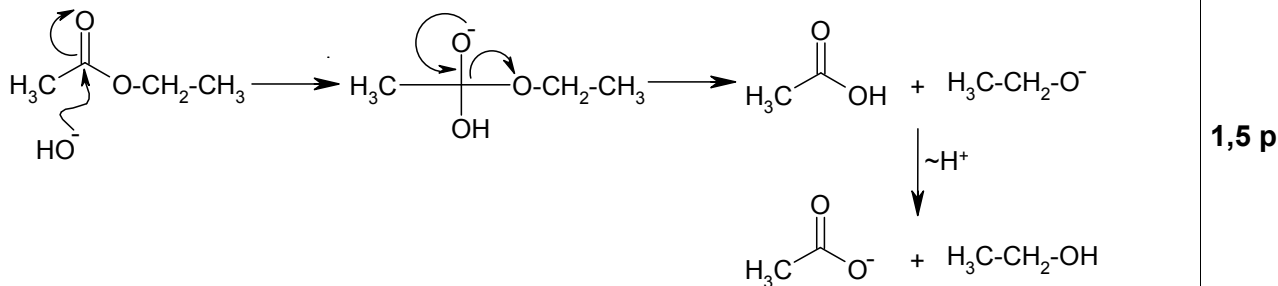
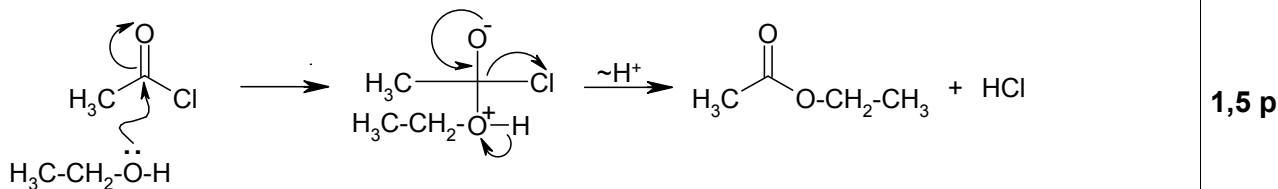


Precizare:

Titrarea este efectuată în prezență de fenolftaleină, așadar virajul de culoare are loc în mediu ușor bazic; în consecință la titrarea cu HCl anionul acetat nu va fi transformat în acid acetic.

b) 3 p distribuite astfel:

Atât solvoliza clorurii de acetil cât și hidroliza bazică a acetatului de etil sunt reacții SN_2 (ce decurg prin adiție-eliminare):

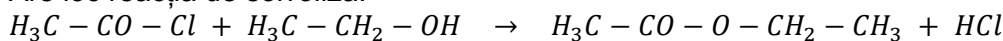


c) 4 p distribuite astfel:

$M_{H_3CCOCl} = 78.5 \text{ g/mol}$; $m_{CH_3COCl} = \rho \cdot V = 0,1218 \text{ cm}^3 \cdot 1,104 \text{ g/cm}^3 = 0,1344 \text{ g}$ sau $1,713 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$, ce se găsesc în 100 cm^3 soluție, așadar în 1000 cm^3 se vor găsi de 10 ori mai mult :

$C_{CH_3COCl} = 1,713 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ **0,5 p**

Are loc reacția de solvoliză:



în care etanolul este prezent în exces mare:

$M_{C_2H_5OH} = 46 \text{ g/mol}$;

$m_{C_2H_5OH} = \rho \cdot V = 0,789 \text{ g/cm}^3 \cdot (100 - 0,1218) \text{ cm}^3 = 78,8 \text{ g}$ sau $1,713 \text{ mol}$, care se găsesc în 100 cm^3 soluție, așadar $C_{C_2H_5OH} = 17,13 \text{ mol/L}$ **1 p**

Se observă că C_2H_5OH e prezent în cantitate de 1000 de ori mai mare decât H_3CCOCl , în consecință are loc degenerarea ordinului de reacție: **1 p**

$v_r = k_2 \cdot C_{H_3CCOCl} \cdot C_{C_2H_5OH}$; pentru o concentrație cvasi-constantă de etanol $\Rightarrow v_r = k_{obs} \cdot C_{CH_3COCl}$ unde $k_{obs} = k_2 \cdot C_{C_2H_5OH}$,

k_{obs} jucând rolul unei constante de viteză de ordinul I, ce permite calculul simplu al timpului de înjumătățire pentru clorura de acetil: **0,75 p**

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{obs}} = \frac{\ln 2}{k_2 \cdot C_{C_2H_5OH}} = \frac{\ln 2}{1,167 \cdot 10^{-3} \frac{L}{mol \cdot s} \cdot 17,13 \frac{mol}{L}} = \frac{0,693}{0,02 s^{-1}} = 34,67 \approx 35 s$$
 0,75 p

d) 9 p distribuite astfel:

Cele 6 minute (360 s) de la începutul etapei 1 reprezintă peste 10 timpi de înjumătățire succesivi, așadar solvoliza clorurii de acetil este practic totală;

Numărul de mol de acetat de etil formați este egal cu numărul de mol de clorură de acetil prezentă inițial ($1,713 \cdot 10^{-3}$) **0,5 p**

care se vor regăsi acum în $100 + 150 = 250 \text{ mL}$ soluție (apa și etanolul sunt miscibili în orice proporție; știm acest lucru din multiple aspecte ale vieții cotidiene: vin, țuică, votcă, pălincă, etc...), așadar

$C_{CH_3COOC_2H_5} = \frac{1,713 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 1L}{0,25 L} = 6,852 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ **0,5 p**

În cei 150 mL soluție NaOH (existenți în paharul Berzelius) se găsesc:

$$\begin{aligned} nr. \text{moli NaOH} &= V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot f_{\text{corecție}} = 0,15 \text{ L} \cdot 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,993 \\ &= 3,426 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

0,5 p

Dar... În etapa 1 se formează HCl în urma solvolizei clorurii de acetil => conform stoechiometriei, numărul de mol de HCl format este egal cu numărul de mol de H₃C-CO-Cl prezent inițial. La începutul etapei 2, HCl prezent va neutraliza (practic instantaneu) o cantitate corespunzătoare de NaOH (egală cu numărul de mol de HCl format în prima etapă), așadar pentru reacția cu esterul mai rămân:

$$nr. \text{ mol NaOH} = \frac{3,426 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{\text{NaOH prezent inițial}} - \frac{1,713 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{\text{nr. mol HCl format în etapa 1}} = 1,713 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

2 p

ce se găsesc în 250 mL soluție, așadar:

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{1,713 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 1 \text{ L}}{0,25 \text{ L}} = 6,852 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

0,5 p

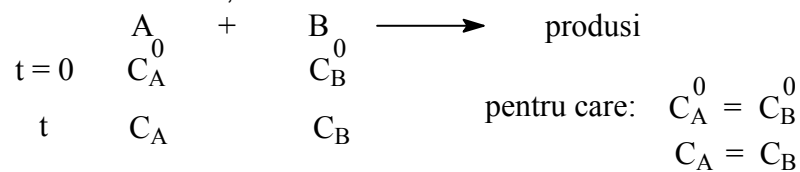
De-a lungul etapei 2 a experimentului:

- are loc o reacție de ordinul II, pentru care reactanții se găsesc în concentrații egale:

$$C_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}^0 = C_{\text{NaOH}}^0 = 6,852 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

0,5 p

Deducerea ecuației cinetice:



$$v_r = -\frac{dC_A}{dt} = k_2 \cdot C_A \cdot C_B = k_2 \cdot C_A^2 \text{ de unde rezultă ecuația cinetică în formă diferențială:}$$

0,5 p

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_2 \cdot C_A^2$$

0,5 p

ce se integrează:

$$\int \frac{dC_A}{C_A^2} = -k_2 \cdot \int dt \Leftrightarrow -\frac{1}{C_A} = -k_2 \cdot t + Cst_f, \text{ constanta de integrare se determină din}$$

condiții inițiale (la $t = 0 \Rightarrow C_A = C_A^0$) așadar $-\frac{1}{C_A^0} = 0 + Cst_f$ care înlocuită în relația precedentă conduce la

1 p

$$\text{forma integrală a ecuației cinetice: } k_2 = \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} \right)$$

0,5 p

Pentru calculul valorii k_2 cunoaștem $C_A^0 = C_{\text{NaOH}}^0 = 6,852 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dar avem nevoie de concentrația NaOH după 10 minute de la începutul etapei 2, pe care o calculăm din reacția ce are loc cu titrantul (HCl):

În 10 mL probă extrasă din amestecul de reacție se găsesc un număr de mol de NaOH egal cu numărul de moli de HCl cu care s-a titrat:

$$\begin{aligned} nr. \text{moli NaOH} &= nr. \text{moli HCl} = C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 4,85 \cdot 10^{-3} \text{ L} \\ &= 4,85 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \end{aligned}$$

0,5 p

În 1000 mL amestec de reacție s-ar găsi de 100 de ori mai mult NaOH, așadar concentrația este:

$$C_{\text{NaOH}} = 4,85 \cdot 10^{-5} \cdot 100 = 4,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

0,5 p

Înlocuind acum în forma integrală a ecuației cinetice:

$$k_2 = \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} \right) = \frac{1}{600 \text{ s}} \cdot \left(\frac{1}{4,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} - \frac{1}{6,852 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \right) = 0,1 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

sau $6 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{min}}$ dacă s-a calculat folosind timpul în minute.

1 p

e) 2 p distribuite astfel:

Expresia timpului de înjumătățire se deduce din forma integrală a ecuației cinetice:

$$k_2 = \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} \right); \text{ pentru } t = t_{1/2} \Rightarrow C_A = \frac{C_A^0}{2} \text{ se obține}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 \cdot C_A^0}$$

1,5 p

Așadar:

$$t_{1/2} = \frac{1}{0,1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 6,852 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 1459,4 \text{ s} \approx 1460 \text{ s sau } 24,3 - 24,4 \text{ minute}$$

0,5 p

Barem elaborat de:

Conf. dr. Bogdan JURCA, Universitatea din București

Lect. dr. Mihaela MATAACHE, Universitatea din București

Lect. dr. ing. Lucian-Cristian POP, Universitatea "Babeș-Bolyai", Cluj-Napoca

Prof. Vasile SOROHAN, Colegiul Național "Costache Negruzzi", Iași

Prof. Irina-Elena POPESCU, Colegiul Național "I. L. Caragiale", Ploiești

Prof. Georgiana LEONTESCU, Colegiul Național "Ienăchiță Văcărescu", Târgoviște

Prof. Iuliana SHAJAANI, Colegiul Național "Matei Basarab", București

Prof. Constantin GUCEANU, Colegiul Național "Mihai Eminescu", Botoșani