



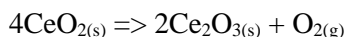
Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor
 Concursul de Chimie "C.D. Nenițescu"
 Ediția a XXVII-a, București 2019,
 Secțiunea de Chimie Fizică



1. Reacția de hidroliză a trifluoro-acetatului de metil în solvent apă-dioxan (raport volumic 3:2) la pH neutru sau acid urmează o cinetică autocatalitică. Datorită excesului de apă, ordinul de reacție este degenerat la I, iar reacția este, practic, unilaterală. Știind că soluția inițială conține trifluoro-acetat de metil în concentrație de 0,06 M, să se determine pH-ul inițial minim la care se mai poate observa palierul de autoinducție. Constanta de aciditate a acidului trifluoro-acetic în mediul de reacție este $K_a = 0,21$ M.

2. Reacția de nitrare a brombenzenului a fost studiată cinetic în soluție de acid trifluorometansulfonic. Inițial concentrația de brombenzen a fost 0,717 mM și cea de acid azotic 0,7 mM, iar după 5 minute s-au măsurat concentrațiile produșilor de reacție ca fiind 0,125 mM *o*-nitrobrombenzen, 1,38 μ M *m*-nitrobrombenzen și 0,217 mM *p*-nitrobrombenzen. Să se calculeze constanta de viteză globală și pentru reacțiile de formare a celor trei produși.

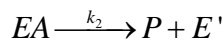
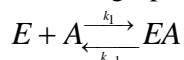
3. Într-un vas inițial vidat cu volumul de 1 L se află 172 g (1 mol) CeO_2 . Să se determine care este presiunea oxigenului în vas la temperatura de 2000K dacă are loc reacția:



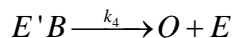
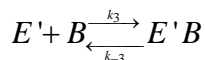
Se cunosc:

Substanța	$\Delta^f H_{298}^o$ kJ·mol ⁻¹	S_{298}^o J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	C_p^o J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
$CeO_{2(s)}$	-1090,4	62,29	$74,4814 + 5,83682 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,2971 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
$Ce_2O_{3(s)}$	-1799,8	148,1	$113,736 + 28,4344 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,641205 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
$O_{2(g)}$	0	205,15	$27,43 + 8,229 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,43 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$

4. Transferazele sunt enzime care catalizează transferul unei grupe funcționale de la un substrat A la alt substrat B. Mecanismul de acțiune al unora dintre aceste enzime poartă sugestiv numele de „mecanism ping-pong”, deoarece decurge în felul următor: enzima E leagă reversibil substratul A, formând complexul enzimă-substrat EA; din acest complex, este eliminat produsul P lipsit de grupa funcțională a lui A care a fost reținută covalent de o grupare prostetică a enzimei, rezultând o formă tranzitorie modificată a enzimei E'; forma E' leagă reversibil substratul B, formând complexul E'B; acesta din urmă eliberează produsul Q, care este o variantă modificată a lui B cu grupa funcțională provenită din A, precum și enzima liberă E.



Mecanismul ping-pong:



a) Să se arate, folosind metoda aproximării stării staționare, că viteza globală v este dată de ecuația

Michaelis-Menten de forma:
$$v = \frac{v_{\max}}{1 + \frac{K_M^A}{C_A} + \frac{K_M^B}{C_B}}$$
 în care viteza maximă și constantele Michaelis

ale substraturilor A și B reprezintă:
$$v_{\max} = \frac{k_2 k_4 C_E^0}{k_2 + k_4}; K_M^A = \frac{(k_{-1} + k_2) k_4}{k_1 (k_2 + k_4)} \text{ și } K_M^B = \frac{(k_{-3} + k_4) k_2}{k_3 (k_2 + k_4)}$$
.

b) Ce semnificație fizică au constantele Michaelis K_M^A și K_M^B ținând cont de ecuația de mai sus?



Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor
 Concursul de Chimie "C.D. Nenițescu"
 Ediția a XXVII-a, București 2019,
 Secțiunea de Chimie Fizică

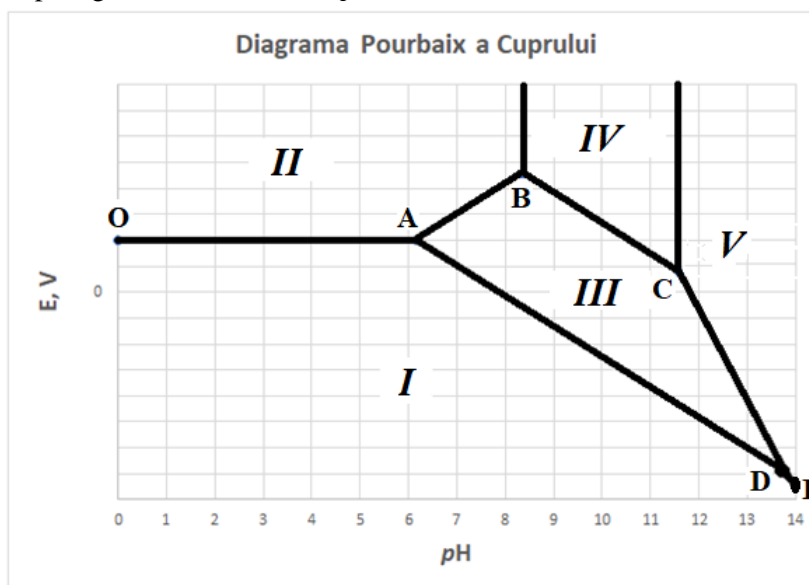


- c) Să se arate că reprezentarea grafică a inversului vitezei globale în funcție de inversul concentrației unui substrat este o dreaptă în condițiile în care concentrația celuilalt substrat este menținută constantă.
- d) Pentru o transferază, s-au determinat următoarele viteze inițiale în funcție de concentrația inițială a lui A la trei concentrații inițiale **fixate** de B:

C_B^0 (mM)	C_A^0 (mM)	v^0 ($\mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$)
1	0,05	0,11
	0,1	0,21
	0,5	0,64
	1	0,87
0,1	0,05	0,09
	0,1	0,16
	0,5	0,27
	1	0,34
0,05	0,05	0,08
	0,1	0,12
	0,5	0,19
	1	0,23

Să se determine grafic valorile numerice pentru: v_{\max} , K_M^A și K_M^B .

5. Diagrama Pourbaix a unui element este o reprezentare grafică a potențialului redox de echilibru în funcție de pH, care delimitează domeniile de stabilitate ale diverselor specii redox ale elementului respectiv existente în mediu apos, fiind astfel foarte utilă în studiile de coroziune a metalelor, printre altele. Mai jos este reprezentată diagrama Pourbaix a cuprului la 25°C pentru un sistem particular cu o concentrație totală a ionilor de cupru egală cu 10 nmol/L la pH=0:



Se cunosc următoarele date:

-potențialele standard de reducere: $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,337 \text{ V}$; $E_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}}^0 = -0,361 \text{ V}$ (la pH=14);



Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor
Concursul de Chimie "C.D. Nenițescu"
Ediția a XXVII-a, București 2019,
Secțiunea de Chimie Fizică

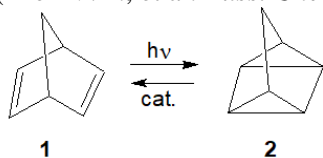


- produsul ionic al apei: $K_w = 10^{-14}$;
- produsul de solubilitate al $\text{Cu}(\text{OH})_2$: $K_s = 4,8 \cdot 10^{-20}$;
- constanta totală de stabilitate a complexului $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$: $\beta_4 = 1,3 \cdot 10^{16}$;
- constanta universală a gazelor ideale: $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$;
- constanta Faraday: $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$.

Neglijând influența tăriei ionice, se cere:

- Să se stabilească care dintre speciile chimice Cu , Cu_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$, Cu^{2+} corespunde fiecărui domeniu numerotat cu cifre romane (I, II, III, IV, V) din diagramă;
- Să se determine ecuațiile următoarelor drepte de frontieră: OA, AD, DF, AB și CD;
- Să se calculeze coordonatele exacte ale punctelor A, B, C, D și F din diagramă, de forma (pH cu două zecimale; E exprimat în V cu trei zecimale);
- Să se determine domeniul sau domeniile de pH în care cuprul este susceptibil coroziunii sub un potențial de +0,200 V (Atenție! Peliculele de oxizi sau hidroxizi greu solubili protejează cuprul împotriva coroziunii prin pasivare.)

6. Echilibrul dinamic dintre tautomerii de valență norbornadiena (**1**) și quadriciclan (**2**) a fost propus drept soluție de captare/eliberare a energiei solare. Astfel, energia solară absorbită în cursul izomerizării **1**→**2** poate fi apoi eliberată cu ajutorul unor catalizatori (de ex. chelați de cobalt II) în procesul invers **2**→**1**. Ciclul poate fi repetat apoi de mai multe ori prin îndepărtarea/reintroducerea catalizatorului (Bren V.A., et al. *Russ. Chem. Rev.* **1991**, 60(5), 451-469):



- Calculați entalpiile standard de formare ale norbornadienei lichide (**1**) și quadriciclanului lichid (**2**) folosind din secțiunea **Date** numai entalpiile de legătură/disociere, căldurile latente și entalpia de formare a norbornanului (produsul de hidrogenare completă atât a lui **1**, cât și **2**).
- Recalculați entalpiile standard de formare ale lui (**1**) și (**2**) folosind de această dată entalpia de formare a norbornanului și căldurile de combustie din secțiunea **Date**.
- Calculați diferențele între valorile obținute la punctele **a** și **b** pentru fiecare izomer în parte și explicați pe baza structurilor moleculare diferențele observate.
- Calculați câtă căldură, în kWh/kg, este eliberată la 298,15 K în cursul izomerizării catalitice **2**→**1** și comparați valoarea obținută cu puterea calorică a quadriciclanului **2** (în kWh/kg).
- Considerând că randamentul reacției **2**→**1** este 99%, calculați numărul de cicluri **1**→**2**→**1** necesare pentru a obține aceeași cantitate de energie ca cea eliberată prin arderea completă a unui kg de norbornadienă **1**. (Transformarea **1**→**2** se consideră cantitativă și fără consum energetic, energia solară fiind în esență disponibilă nelimitat.)
- Care este procentul de norbornadienă **1** recuperată la finalul tuturor ciclurilor de mai sus? De câte ori a crescut aparent "puterea calorică" a norbornadienei **1** (în kWh/kg substanță consumată) prin utilizarea schemei ciclice comparativ cu arderea directă?



Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor
Concursul de Chimie "C.D. Nenițescu"
Ediția a XXVII-a, București 2019,
Secțiunea de Chimie Fizică



Date:

Entalpii de combustie standard $\Delta^c H^0$ la 298,15 K în kJ/mol

Substanța	H ₂ (g)	Norbornadiena 1 (l)	Quadriciclan 2 (l)	Norbornan (s)
$\Delta^c H^0$	-285,6	-4111,7	-4200,0	-4374,6

Entalpii de legătură/disociere standard $\Delta^d H^0$ la 298,15 K în kJ/mol

Legătura	H-H	C-H	C-C	C=C	O=O
$\Delta^d H^0$	436,0	414,8	346,9	614,5	498,3

Călduri latente standard la 298,15 K în kJ/mol:

$$\Delta^{\text{sub}} H^0_{\text{norbornan}} = 40,3$$

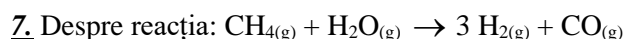
$$\Delta^{\text{vap}} H^0_{\text{norbornadiena}} = 34,0$$

$$\Delta^{\text{vap}} H^0_{\text{quadriciclan}} = 37,3$$

Entalpia standard de formare la 298,15 K a norbornanului solid: $\Delta^f H^0_{\text{norbornan}} = -95,0$ kJ/mol

Suma celor n termeni ai unei progresii geometrice de rație r : $S = \frac{a \cdot (1 - r^n)}{1 - r}$, a fiind primul termen.

Numere de masă: $A_C = 12$, $A_H = 1$, $A_O = 16$.



se cunoaște că are la temperatura de 850 K, $\Delta^r H^0_{850} = 53125$ cal·mol⁻¹ și $\Delta^r S^0_{850} = 59,3$ cal·mol⁻¹·K⁻¹. Să se calculeze compoziția de echilibru dacă reacția este făcută într-un vas cu presiunea constantă de 1 atm și inițial se găsesc 1 mol de metan și 1 mol de H₂O.



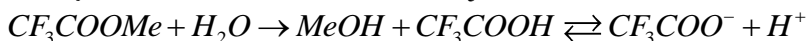
Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor
Concursul de Chimie "C.D. Nenițescu"
Ediția a XXVII-a, București 2019,
Secțiunea de Chimie Fizică



I. Reacția de hidroliză a trifluoro-acetatului de metil în solvent apă-dioxan (raport volumic 3:2) la pH neutru sau acid urmează o cinetică autocatalitică. Datorită excesului de apă, ordinul de reacție este degenerat la I, iar reacția este, practic, unilaterală. Știind că soluția inițială conține trifluoro-acetat de metil în concentrație de 0,06 M, să se determine pH-ul inițial minim la care se mai poate observa palierul de autoinducție. Constanta de aciditate a acidului trifluoro-acetic în mediul de reacție este $K_a = 0,21$ M.

Rezolvare și barem:

În sistem are loc hidroliza (unilaterală) a esterului, urmată de disocierea la echilibru a acidului trifluoro-acetic format, așa cum se arată în schema de mai jos:



2 puncte

Ținând seama de natura autocatalitică a reacției și de degenerarea de ordin, viteza de reacție se scrie:

$$r = \frac{dx}{dt} = k[H^+][A]$$

în care A desemnează esterul hidrolizat (reactantul limitativ), iar x desemnează gradul volumic de avansare.

0,5 puncte

Cu aceste notații, concentrația de ester se scrie $[A] = [A]^o - x$, iar pentru concentrația protonilor avem relația:

$$[H^+] = [H^+]^o + [H^+]_{format} = [H^+]^o + [CF_3COO^-]$$

0,5 puncte

Având în vedere că echilibrul de disociere este ultra-rapid, concentrația anionului trifluoro-acetat se poate calcula din constanta de aciditate, rezultând relația:

$$[CF_3COO^-] = [H^+]_{format} = x \frac{K_a}{K_a + [H^+]}$$

de unde rezultă ecuația:

$$[H^+] = [H^+]^o + x \frac{K_a}{K_a + [H^+]}$$

cu soluția fezabilă:

$$[H^+] = \frac{1}{2} \left(\sqrt{(K_a + [H^+]^o)^2 + 4xK_a} - (K_a - [H^+]^o) \right)$$

1,5 puncte

care, înlocuită în ecuația de viteză, duce la:

$$r = \frac{k}{2} \left(\sqrt{(K_a + [H^+]^o)^2 + 4xK_a} - (K_a - [H^+]^o) \right) \cdot ([A]^o - x)$$

0,5 puncte

Zona de auto-inducție corespunde cu porțiunea crescătoare a vitezei de reacție. Pentru a putea fi observată, maximum vitezei trebuie să apară la valori pozitive ale gradului volumic de avansare, deci pH-ul inițial minim corespunde cu o curbă de viteză al cărei maxim apare la $x = 0$. Această condiție revine la:



Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor
Concursul de Chimie "C.D. Nenițescu"
Ediția a XXVII-a, București 2019,
Secțiunea de Chimie Fizică



$$\left. \frac{dr}{dx} \right|_{x=0} = 0$$

2 puncte

care duc la:

$$[H^+]^o + K_a \cdot [H^+]^o - K_a \cdot [A]^o = 0$$

cu singura soluție pozitivă:

$$[H^+]^o = \frac{\sqrt{K_a^2 + 4K_a \cdot [A]^o} - K_a}{2}$$

După înlocuiri numerice și calcule convenabile se obține:

$$[H^+]^o = 4,87 \cdot 10^{-2} \text{ M} \Rightarrow pH = 1,31$$

2 puncte

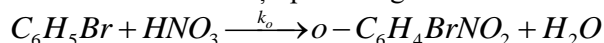
Din oficiu: 1 punct

Total: 10 puncte

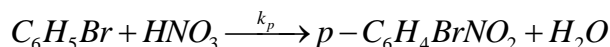
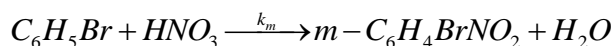
2. Reacția de nitrare a brombenzenului a fost studiată cinetic în soluție de acid trifluorometansulfonic. Inițial concentrația de brombenzen a fost 0,717 mM și cea de acid azotic 0,7 mM, iar după 5 minute s-au măsurat concentrațiile produșilor de reacție ca fiind 0,125 mM *o*-nitrobrombenzen, 1,38 μM *m*-nitrobrombenzen și 0,217 mM *p*-nitrobrombenzen. Să se calculeze constanta de viteză globală și pentru reacțiile de formare a celor trei produși.

Rezolvare și barem:

Sunt trei reacții paralele gemene:



1 punct



Din stoichiometria reacțiilor se observă că un mol de produs organic se obține din un mol de brombenzen astfel conversia totală este egală cu suma concentrațiilor produșilor organici:

$$x_{total} = x_o + x_m + x_p$$

1 punct

$$x_{total} = 0,125 + 0,00138 + 0,217 = 0,345 \text{ mM}$$

1 punct

Folosind formula pentru reacții de ordinul 2:

$$k_{total} = k_o + k_m + k_p$$

1 punct

$$k_o : k_m : k_p = x_o : x_m : x_p = 0,125 : 0,00138 : 0,217$$

1 punct

$$k_{total} = \frac{1}{t \cdot (C_A^o - C_B^o)} \cdot \ln \frac{C_B^o \cdot (C_A^o - x_{total})}{C_A^o \cdot (C_B^o - x_{total})}$$

1 punct

Înlocuind se obține:

$$k_{total} = 4,42 \text{ s}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$$

1 punct

$$\text{Si } k_o = 1,6215 \text{ s}^{-1} \cdot \text{M}^{-1} ; k_m = 0,0178 \text{ s}^{-1} \cdot \text{M}^{-1} ; k_p = 2,8051 \text{ s}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$$

2 puncte

Din oficiu: 1 punct

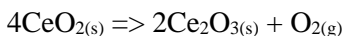
Total: 10 puncte



Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor
 Concursul de Chimie "C.D. Nenițescu"
 Ediția a XXVII-a, București 2019,
 Secțiunea de Chimie Fizică



3. Într-un vas inițial vidat cu volumul de 1 L se află 172 g (1 mol) CeO_2 . Să se determine care este presiunea oxigenului în vas la temperatura de 2000K dacă are loc reacția:



Se cunosc:

Substanța	$\Delta^f H_{298}^o$ kJ·mol ⁻¹	S_{298}^o J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	C_p^o J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
$\text{CeO}_{2(s)}$	-1090,4	62,29	$74,4814 + 5,83682 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,2971 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
$\text{Ce}_2\text{O}_{3(s)}$	-1799,8	148,1	$113,736 + 28,4344 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,641205 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
$\text{O}_{2(g)}$	0	205,15	$27,43 + 8,229 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,43 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$

Rezolvare și barem:

În reacție avem 2 solide și un gaz astfel putem scrie:

$$K_p = \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{ref}}} = P_{\text{O}_2}, P_{\text{ref}} = 1 \text{ atm} \quad \text{0,5 puncte}$$

$$K_p = e^{-\frac{\Delta^r G_T^o}{RT}} \quad \text{0,5 puncte}$$

Astfel este necesar să determinăm $\Delta^r G_{2000}^o$:

$$\Delta^r G_{2000}^o = \Delta^r H_{2000}^o - 2000 \cdot \Delta^r S_{2000}^o \quad \text{0,5 puncte}$$

$$\Delta^r H_{2000}^o = \Delta^r H_{298}^o + \int_{298}^{2000} \Delta^r C_p^o dT \quad \text{0,5 puncte}$$

$$\Delta^r S_{2000}^o = \Delta^r S_{298}^o + \int_{298}^{2000} \frac{\Delta^r C_p^o}{T} dT \quad \text{0,5 puncte}$$

$$\Delta^r H_{298}^o = -2 \cdot 1799,8 + 4 \cdot 1090,4 = 762 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{0,5 puncte}$$

$$\Delta^r S_{298}^o = 2 \cdot 148,1 + 205,15 - 4 \cdot 62,29 = 252,19 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{0,5 puncte}$$

$$\Delta^r C_p^o = 2 \cdot C_{p,\text{Ce}_2\text{O}_3}^o + C_{p,\text{O}_2}^o - 4 \cdot C_{p,\text{CeO}_2}^o$$

$$\Delta^r C_p^o = -43,0236 + 41,751 \cdot 10^{-3} \cdot T + 6,47081 \cdot 10^6 \cdot T^{-2} - 1,43 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad \text{1 punct}$$

$$\int_{298}^{2000} \Delta^r C_p^o dT = -43,0236 \cdot (2000 - 298) + 41,751 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1}{2} (2000^2 - 298^2) +$$

$$+ 6,47181 \cdot 10^6 \cdot (-1) \cdot \left(\frac{1}{2000} - \frac{1}{298} \right) - 1,43 \cdot 10^6 \cdot \frac{1}{3} \cdot (2000^3 - 298^3)$$

$$\int_{298}^{2000} \Delta^r C_p^o dT = 23099,07 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\int_{298}^{2000} \frac{\Delta^r C_p^o}{T} dT = -43,0236 \cdot \ln \frac{2000}{298} + 41,751 \cdot 10^{-3} \cdot (2000 - 298) +$$

$$+ 6,47181 \cdot 10^6 \cdot \left(-\frac{1}{2} \right) \cdot \left(\frac{1}{2000^2} - \frac{1}{298^2} \right) - 1,43 \cdot 10^6 \cdot \frac{1}{2} \cdot (2000^2 - 298^2)$$



Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor
 Concursul de Chimie "C.D. Nenițescu"
 Ediția a XXVII-a, București 2019,
 Secțiunea de Chimie Fizică



$$\int_{298}^{2000} \frac{\Delta^r C_p^o}{T} dT = -43,0236 \cdot \ln \frac{2000}{298} + 41,751 \cdot 10^{-3} \cdot (2000 - 298) +$$

$$+ 6,47181 \cdot 10^6 \cdot \left(-\frac{1}{2}\right) \cdot \left(\frac{1}{2000^2} - \frac{1}{298^2}\right) - 1,43 \cdot 10^6 \cdot \frac{1}{2} \cdot (2000^2 - 298^2)$$

$$\int_{298}^{2000} \frac{\Delta^r C_p^o}{T} dT = 21,97841 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta^r H_{2000}^o = 762000 + 23099,07 = 785099,07 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1 punct

$$\Delta^r S_{2000}^o = 252,19 + 21,97841 = 274,1684 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1 punct

$$\Delta^r G_{2000}^o = 785099,07 - 2000 \cdot 274,1684 = 236762,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1 punct

$$P_{O_2} = K_p = e^{-\frac{\Delta^r G_{2000}^o}{8,314 \cdot 2000}} = 6,5491 \cdot 10^{-7} \text{ atm}$$

1 punct

Verificare condiții echilibru:

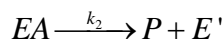
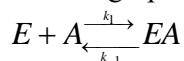
Pentru aceasta presiune s-au descompus mult mai puțin de un mol de oxid de ceriu deci acesta există în sistem.

0,5 puncte

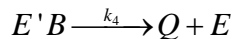
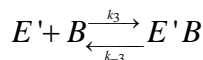
Din oficiu: 1 punct

Total: 10 puncte

4. Transferazele sunt enzime care catalizează transferul unei grupe funcționale de la un substrat A la alt substrat B. Mecanismul de acțiune al unora dintre aceste enzime poartă sugestiv numele de „mecanism ping-pong”, deoarece decurge în felul următor: enzima E leagă reversibil substratul A, formând complexul enzimă-substrat EA; din acest complex, este eliminat produsul P lipsit de grupa funcțională a lui A care a fost reținută covalent de o grupare prostetică a enzimei, rezultând o formă tranzitorie modificată a enzimei E'; forma E' leagă reversibil substratul B, formând complexul E'B; acesta din urmă eliberează produsul Q, care este o variantă modificată a lui B cu grupa funcțională provenită din A, precum și enzima liberă E.



Mecanismul ping-pong:



a) Să se arate, folosind metoda aproximării stării staționare, că viteza globală v este dată de ecuația

$$\text{Michaelis-Menten de forma: } v = \frac{v_{\max}}{1 + \frac{K_M^A}{C_A} + \frac{K_M^B}{C_B}} \text{ în care viteza maximă și constantele Michaelis}$$

$$\text{ale substraturilor A și B reprezintă: } v_{\max} = \frac{k_2 k_4 C_E^0}{k_2 + k_4}; K_M^A = \frac{(k_{-1} + k_2) k_4}{k_1 (k_2 + k_4)} \text{ și } K_M^B = \frac{(k_{-3} + k_4) k_2}{k_3 (k_2 + k_4)}.$$

b) Ce semnificație fizică au constantele Michaelis K_M^A și K_M^B ținând cont de ecuația de mai sus?

c) Să se arate că reprezentarea grafică a inversului vitezei globale în funcție de inversul concentrației unui substrat este o dreaptă în condițiile în care concentrația celuilalt substrat este menținută constantă.



Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor
 Concursul de Chimie "C.D. Nenițescu"
 Ediția a XXVII-a, București 2019,
 Secțiunea de Chimie Fizică



- d) Pentru o transferază, s-au determinat următoarele viteze inițiale în funcție de concentrația inițială a lui A la trei concentrații inițiale **fixate** de B:

C_B^0 (mM)	C_A^0 (mM)	v^0 ($\mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$)
1	0,05	0,11
	0,1	0,21
	0,5	0,64
	1	0,87
0,1	0,05	0,09
	0,1	0,16
	0,5	0,27
	1	0,34
0,05	0,05	0,08
	0,1	0,12
	0,5	0,19
	1	0,23

Să se determine grafic valorile numerice pentru: v_{\max} , K_M^A și K_M^B .

Rezolvare si barem:

- a) Condițiile de stare staționară sunt:

$$\frac{dC_{EA}}{dt} = 0 \Rightarrow C_{EA} = \frac{k_1 C_E C_A}{k_{-1} + k_2} \quad (1); \quad \frac{dC_{E'}}{dt} = 0 \Rightarrow C_{E'} = \frac{k_2 C_{EA} + k_{-3} C_{E'B}}{k_3 C_B} \quad (2); \quad \frac{dC_{E'B}}{dt} = 0 \Rightarrow C_{E'B} = \frac{k_3 C_{E'} C_B}{k_{-3} + k_4} \quad (3)$$

Inlocuind expresiile (1) și (2) în expresia (3), rezulta: $C_{E'B} = \frac{k_1 k_2 C_E C_A}{k_4 (k_{-1} + k_2)}$ **1 punct**

Inlocuind expresia (4) în expresia vitezei globale de reacție: $v = \frac{dC_Q}{dt} = k_4 C_{E'B}$, rezulta: $v = \frac{k_1 k_2 C_E C_A}{k_{-1} + k_2}$. **1 punct**

Aceeași expresie se obține și dacă se exprimă viteza globală în funcție de A, B sau P.

Din bilanțul material al enzimei:

$$C_E^0 = C_E + C_{EA} + C_{E'} + C_{E'B} = C_E \left[1 + \frac{k_1 C_A}{k_{-1} + k_2} + \frac{k_1 k_2 C_A (k_{-3} + k_4)}{k_3 k_4 C_B (k_{-1} + k_2)} + \frac{k_1 k_2 C_A}{k_4 (k_{-1} + k_2)} \right]$$
 1 punct

rezulta expresia lui C_E care se înlocuiește în expresia vitezei globale:

$$v = \frac{k_1 k_2 k_3 k_4 C_A C_B C_E^0}{(k_{-1} + k_2) k_3 k_4 C_B + k_1 k_3 k_4 C_A C_B + k_1 k_2 (k_{-3} + k_4) C_A + k_1 k_2 k_3 C_A C_B} = \frac{k_2 k_4 C_E^0}{\frac{(k_{-1} + k_2) k_4}{k_1 C_A} + k_4 + \frac{k_2 (k_{-3} + k_4)}{k_3 C_B} + k_2}$$

Dând factor comun $(k_2 + k_4)$ la numitor, rezulta expresia cerută cu notațiile respective. **0,5 puncte**

- b) În enzimologie, K_M^A reprezintă concentrația de A necesară pentru a atinge o viteză egală cu $v_{\max}/2$ atunci când B este la saturatie ($C_B \gg K_M^B$); K_M^B reprezintă concentrația de B necesară pentru a atinge o viteză egală cu $v_{\max}/2$ atunci când A este la saturatie ($C_A \gg K_M^A$)

0,5 puncte

Dar se accepta și răspunsul: K_M^A și K_M^B reprezintă concentrațiile simultane de A și respectiv B care conduc la o viteză egală cu $v_{\max}/3$.



Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor
 Concursul de Chimie "C.D. Nenițescu"
 Ediția a XXVII-a, București 2019,
 Secțiunea de Chimie Fizică



c) Ecuația Michaelis-Menten inversată: $\frac{1}{v} = \frac{K_M^A}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{C_A} + \frac{1}{v_{\max}} \left(1 + \frac{K_M^B}{C_B} \right)$ este în cazul în care $C_B = \text{const.}$

ecuația unei drepte $\frac{1}{v} = f\left(\frac{1}{C_A}\right)$ cu panta $\frac{K_M^A}{v_{\max}}$ independentă de C_B și ordonată la origine $\frac{1}{v_{\max}} \left(1 + \frac{K_M^B}{C_B} \right)$

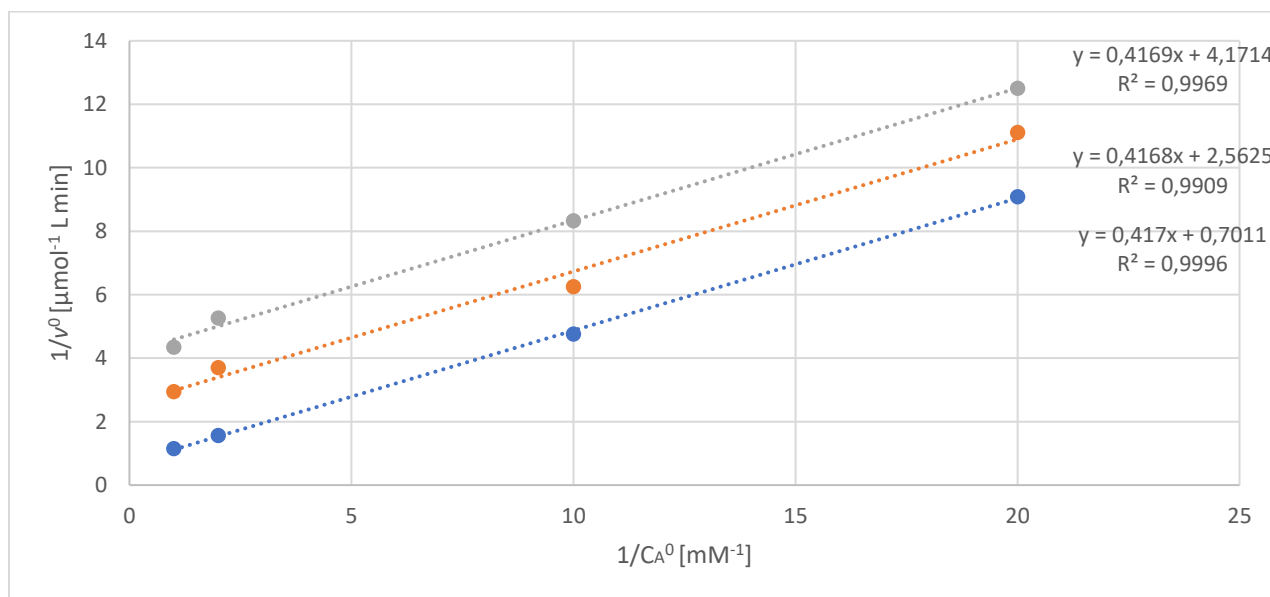
variabilă în funcție de concentrația fixată a lui B. Același raționament și pentru $\frac{1}{v} = f\left(\frac{1}{C_B}\right)$ la C_A fixat.

1 punct

d) Se prelucrează datele primite în vederea reprezentării lor grafice:

$1/C_B^0$ (mM ⁻¹)	$1/C_A^0$ (mM ⁻¹)	$1/v^0$ (μmol ⁻¹ L min)
1	20	9,09
	10	4,76
	2	1,56
	1	1,15
10	20	11,11
	10	6,25
	2	3,70
	1	2,94
20	20	12,50
	10	8,33
	2	5,26
	1	4,35

Se reprezintă grafic dreptele paralele $\frac{1}{v^0} = f\left(\frac{1}{C_A^0}\right)$ pentru cele trei concentrații inițiale fixate de B:



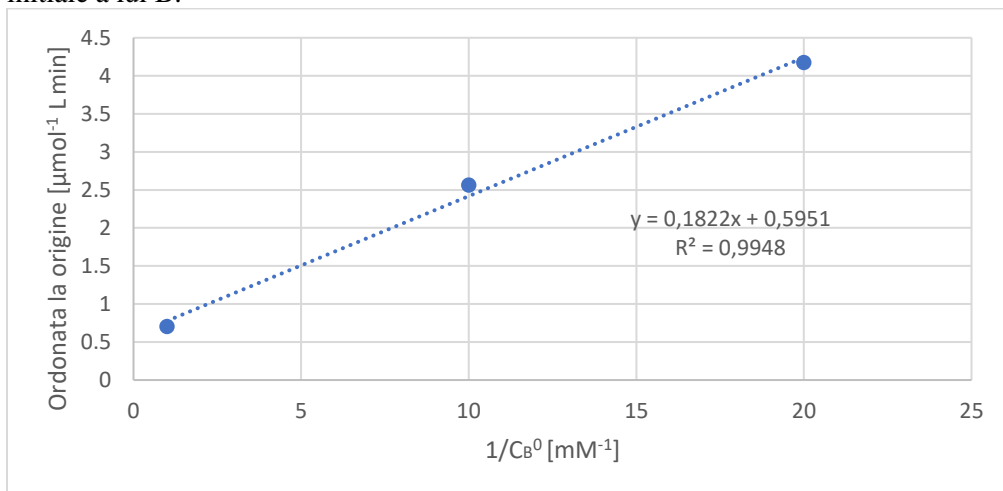
1,5 puncte



Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor
 Concursul de Chimie "C.D. Nenițescu"
 Ediția a XXVII-a, București 2019,
 Secțiunea de Chimie Fizică



Se reprezintă grafic și ordonatele la origine ale dreptelor de mai sus ca funcție de inversul concentrației inițiale a lui B:



1 punct

Rezultă din al doilea grafic: $\frac{1}{v_{\max}} = 0,5951 \Rightarrow v_{\max} = 1,68 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$

0,5 puncte

și $\frac{K_M^B}{v_{\max}} = 0,1822 \Rightarrow K_M^B = 0,306 \text{ mM}$

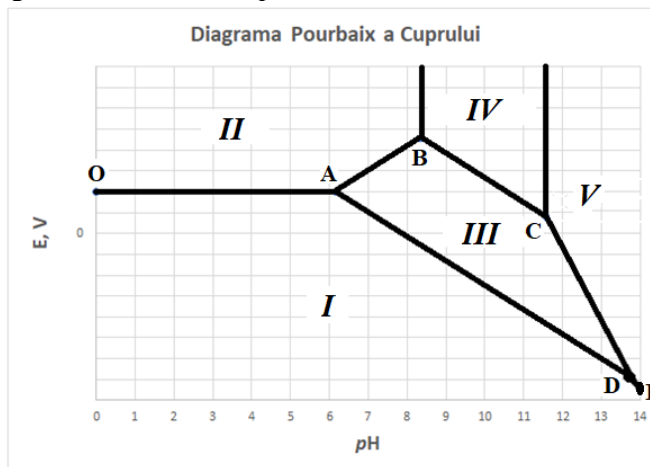
0,5 puncte

Din panta constantă a dreptelor din primul grafic rezultă: $\frac{K_M^A}{v_{\max}} = 0,4169 \Rightarrow K_M^A = 0,701 \text{ mM}$ 0,5 puncte

Din oficiu: 1 punct

Total: 10 puncte

5. Diagrama Pourbaix a unui element este o reprezentare grafică a potențialului redox de echilibru în funcție de pH, care delimitează domeniile de stabilitate ale diverselor specii redox ale elementului respectiv existente în mediu apos, fiind astfel foarte utilă în studiile de coroziune a metalelor, printre altele. Mai jos este reprezentată diagrama Pourbaix a cuprului la 25°C pentru un sistem particular cu o concentrație totală a ionilor de cupru egală cu 10 nmol/L la pH=0:





Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor
 Concursul de Chimie "C.D. Nenițescu"
 Ediția a XXVII-a, București 2019,
 Secțiunea de Chimie Fizică



Se cunosc următoarele date:

- potențialele standard de reducere: $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,337 \text{ V}$; $E_{Cu_2O/Cu}^0 = -0,361 \text{ V}$ (la $pH=14$);
- produsul ionic al apei: $K_w = 10^{-14}$;
- produsul de solubilitate al $Cu(OH)_2$: $K_S = 4,8 \cdot 10^{-20}$;
- constanta totală de stabilitate a complexului $[Cu(OH)_4]^{2-}$: $\beta_4 = 1,3 \cdot 10^{16}$;
- constanta universală a gazelor ideale: $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$;
- constanta Faraday: $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$.

Neglijând influența tăriei ionice, se cere:

- a) Să se stabilească care dintre speciile chimice Cu , Cu_2O , $Cu(OH)_2$, $[Cu(OH)_4]^{2-}$, Cu^{2+} corespunde fiecărui domeniu numerotat cu cifre romane (I, II, III, IV, V) din diagramă;
- b) Să se determine ecuațiile următoarelor drepte de frontieră: OA, AD, DF, AB și CD;
- c) Să se calculeze coordonatele exacte ale punctelor A, B, C, D și F din diagramă, de forma (pH cu două zecimale; E exprimat în V cu trei zecimale);
- d) Să se determine domeniul sau domeniile de pH în care cuprul este susceptibil coroziunii sub un potențial de $+0,200 \text{ V}$ (Atenție! Peliculele de oxizi sau hidroxizi greu solubili protejează cuprul împotriva coroziunii prin pasivare.)

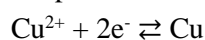
Rezolvare si barem:

a) I: Cu , II: Cu^{2+} , III: Cu_2O , IV: $Cu(OH)_2$ și V: $[Cu(OH)_4]^{2-}$. **2,5 puncte**

b) Exceptand domeniile de pH foarte acid si foarte bazic unde specia Cu_2O nu poate exista, in rest reducerea are loc in trepte $Cu(II) \rightarrow Cu(I) \rightarrow Cu(0)$.

Trebuie calculate ecuatiile unor drepte de echilibru de oxido-reducere intre perechi de specii.

Dreptei OA ii corespunde perechea Cu^{2+}/Cu :



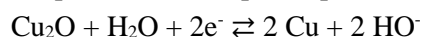
$$\Delta G_1^0 = -2FE_{Cu^{2+}/Cu}^0$$

$$E_{OA} = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[Cu^{2+}]} = 0,337 + \frac{0,059}{2} \lg[Cu^{2+}] = 0,101 \text{ V (valabila nu numai la } pH=0, \text{ ci si}$$

la toate valorile pH -ului la care nu au loc procese de precipitare/complexare care ar modifica valoarea concentratiei ionilor Cu^{2+} liberi).

0,5 puncte

Dreptei AD ii corespunde perechea Cu_2O/Cu :



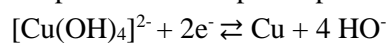
$$\Delta G_2^0 = -2FE_{Cu_2O/Cu}^0$$

$$E_{AD} = E_{Cu_2O/Cu}^0 - \frac{RT}{2F} \ln [HO^-]^2 = -0,361 - 0,059 \lg [HO^-] = -0,361 - 0,059 \lg \frac{K_w}{[H_3O^+]} = 0,465 - 0,059 pH$$

0,5 puncte

Se vede din expresia de mai sus ca $E_{Cu_2O/Cu}^0$ are semnificatia potentialului de echilibru la $pH=14$ (dupa cum se subliniaza si in enunt).

Dreptei DF ii corespunde perechea $[Cu(OH)_4]^{2-}/Cu$:



$$\Delta G_3^0 = -2FE_{[Cu(OH)_4]^{2-}/Cu}^0$$

Pentru echilibrul de formare a complexului: $Cu^{2+} + 4 HO^- \rightleftharpoons [Cu(OH)_4]^{2-}$ $\Delta G_4^0 = -RT \ln \beta_4$



Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor
 Concursul de Chimie "C.D. Nenițescu"
 Ediția a XXVII-a, București 2019,
 Secțiunea de Chimie Fizică



Se observa cu usurinta ca: $\Delta G_3^0 = \Delta G_1^0 - \Delta G_4^0$, deci:

$$E_{[Cu(OH)_4]^{2-}/Cu}^0 = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \beta_4 = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - \frac{0,059}{2} \lg \beta_4 = -0,138 \text{ V}$$

Mai departe:

$$E_{DF} = E_{[Cu(OH)_4]^{2-}/Cu}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[HO^-]^4}{[Cu(OH)_4]^{2-}} = 1,278 - 0,118 pH \quad \mathbf{0,5 \text{ puncte}}$$

S-a considerat ca pe intervalul de la D la F (valori foarte mari ale pH-ului), $[Cu(OH)_4]^{2-} = 10^{-8} \text{ M}$ (tot cuprul dizolvat este complexat).

Dreptei AB ii corespunde perechea Cu^{2+}/Cu_2O :



Prin urmare: $E_{Cu^{2+}/Cu_2O}^0 = 2E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - E_{Cu_2O/Cu}^0 = 1,035 \text{ V}$.

$$E_{AB} = E_{Cu^{2+}/Cu_2O}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[Cu^{2+}]^2 [HO^-]^2} = -0,263 + 0,059 pH \quad \mathbf{0,5 \text{ puncte}}$$

Pe diagrama, dreapta AB se intinde pana la pH-ul la care incepe precipitarea $Cu(OH)_2$.

Dreptei CD ii corespunde perechea $[Cu(OH)_4]^{2-}/Cu_2O$:



Se observa cu usurinta ca: $\Delta G_6^0 = \Delta G_3^0 - 2\Delta G_4^0$, deci:

$$E_{[Cu(OH)_4]^{2-}/Cu_2O}^0 = E_{Cu^{2+}/Cu_2O}^0 - \frac{RT}{F} \ln \beta_4 = E_{Cu^{2+}/Cu_2O}^0 - 0,059 \lg \beta_4 = 0,084 \text{ V}.$$

Mai departe:

$$E_{CD} = E_{[Cu(OH)_4]^{2-}/Cu_2O}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[HO^-]^6}{[Cu(OH)_4]^{2-}]^2} = 2,09 - 0,177 pH \quad \mathbf{0,5 \text{ puncte}}$$

in care s-a tinut din nou cont ca $[Cu(OH)_4]^{2-} = 10^{-8} \text{ M}$ (valabil si la pH-uri de la C la D).

c) Dreptele OA, AD si AB se intersecteaza in punctul A, deci se pune conditia pentru A:

$$0,101 = 0,465 - 0,059 pH = -0,263 + 0,059 pH, \text{ de unde } pH = 6,17.$$

Rezulta A (6,17; 0,101 V).

0,5 puncte

Punctul B corespunde pH-ului la care incepe precipitarea $Cu(OH)_2$, dat de conditia:

$$[HO^-]_{ppt} = \left(\frac{K_s}{[Cu^{2+}]} \right)^{\frac{1}{2}} = 2,191 \cdot 10^{-6} \text{ M (de unde } pH = 8,34).$$

Potentialul de echilibru corespunzator se poate calcula cu ajutorul ecuatiei dreptei AB:

$$E = -0,263 + 0,059 pH = -0,263 + 0,059 \cdot 8,34 = 0,229 \text{ V}$$

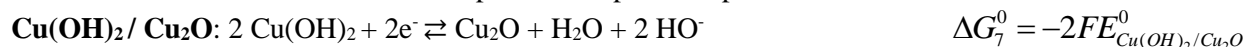
Rezulta B (8,34; 0,229 V).

0,5 puncte

Din acest punct incepe dreapta de echilibru redox intre $Cu(OH)_2$ si Cu_2O , a carei ecuatie nu a fost determinata anterior si care se termina in punctul C, la intersectia cu dreapta CD.

Exista mai multe variante de determinare a coordonatelor punctului C:

-O varianta este sa se obtina ecuatia dreptei BC si apoi sa se puna conditia de intersectie cu CD. Pentru

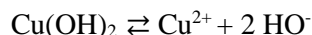




Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor
 Concursul de Chimie "C.D. Nenițescu"
 Ediția a XXVII-a, București 2019,
 Secțiunea de Chimie Fizică



Iar pentru echilibrul de dizolvare-disociere a precipitatului $\text{Cu}(\text{OH})_2$:



$$\Delta G_8^0 = -RT \ln K_s$$

Se observa cu usurinta ca: $\Delta G_7^0 = \Delta G_5^0 + 2\Delta G_8^0$, deci:

$$E_{\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}_2\text{O}}^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}}^0 + \frac{RT}{F} \ln K_s = -0,105 \text{ V.}$$

Mai departe:

$$E_{BC} = E_{\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}_2\text{O}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln[\text{HO}^-]^2 = 0,721 - 0,059 \text{ pH} \quad (\text{se verifica ca } E = 0,229 \text{ V la } \text{pH}=8,34)$$

Din conditia de intersectie a dreptelor BC si CD: $0,721 - 0,059 \text{ pH} = 2,09 - 0,177 \text{ pH}$

se obtine $\text{pH}=11,60$ si, dupa inlocuire in ecuatia dreptei CD (sau BC), $E = 0,037 \text{ V}$.

-O alta varianta este sa se puna conditia de pH la care are loc disparitia completa a precipitatului $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in conditiile unei concentratii $[\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}] = 10^{-8} \text{ M}$ (cuprul este practic complexat in intregime de catre anionii HO^-). Aceasta conditie este:

$$[\text{HO}^-]_{\text{lim}}^2 = \frac{K_s}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{K_s \beta_4 [\text{HO}^-]_{\text{lim}}^4}{[\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}]} \Rightarrow [\text{HO}^-]_{\text{lim}} = \left(\frac{[\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}]}{K_s \beta_4} \right)^{\frac{1}{2}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad (\text{deci } \text{pH}=11,60)$$

Rezulta C (11,60; 0,037 V).

1 punct

Dreptele AD, CD si DF se intersecteaza in punctul D, deci se pune conditia pentru D:

$0,465 - 0,059 \text{ pH} = 2,09 - 0,177 \text{ pH} = 1,278 - 0,118 \text{ pH}$, de unde $\text{pH}=13,77$ si, prin inlocuire in oricare din cele trei ecuatii, $E = -0,347 \text{ V}$.

Rezulta D (13,77; -0,347 V).

0,5 puncte

Potentialul in punctul F ($\text{pH}=14$) se calculeaza cu ajutorul ecuatiei dreptei DF:

$$E = 1,278 - 0,118 \cdot 14 = -0,374 \text{ V.}$$

0,5 puncte

d) La un potential de +0,200 V cuprul este protejat impotriva coroziunii numai prin pasivare (film de Cu_2O sau $\text{Cu}(\text{OH})_2$). Limita superioara a domeniului de pH de pasivare este pH -ul de disparitie completa $\text{Cu}(\text{OH})_2$: $\text{pH}_{\text{sup}} = \text{pH}_C = 11,60$. Limita inferioara trebuie calculata pentru o valoare a potentialului $E=0,200 \text{ V}$ cu ajutorul ecuatiei dreptei AB: $\text{pH}_{\text{inf}} = 7,85$.

Deci, cuprul este susceptibil coroziunii in domeniile de pH 0-7,85 si 11,60-14.

1 punct

Din oficiu: 1 punct

Total: 10 puncte

Nota:

Complexul $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ este in concentratie neglijabila cata vreme exista precipitat de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ la pH mai mare decat 8,34, dar nu foarte bazic, dupa cum reiese din:

$$[\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}] = \beta_4 [\text{Cu}^{2+}] [\text{HO}^-]^4 = \beta_4 K_s [\text{HO}^-]^2 = 6,24 \cdot 10^{-4} [\text{HO}^-]^2$$

Un calcul estimativ arata ca $[\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}] = 10^{-10} \text{ M}$ (1% din cuprul(II) total) de-abia la $\text{pH}=10,60$, iar la $\text{pH}=11,60$ $[\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}] = 10^{-8} \text{ M}$. (100% din cuprul(II) total). Deci, domeniul de pH 10,60-11,60 este de fapt un domeniu de co-existenta a celor doua specii.

Se poate calcula ecuatia frontierei cu domeniul de stabilitate a Cu_2O pentru acest subdomeniu ingust (de numai 1 unitate de pH):

$$E_{B'C} = E_{[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}/\text{Cu}_2\text{O}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{HO}^-]^6}{[\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}]^2}$$

$$E_{B'C} = E_{[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}/\text{Cu}_2\text{O}}^0 + \frac{RT}{F} \ln(\beta_4 K_s) - \frac{RT}{F} \ln[\text{HO}^-] = 0,721 - 0,059 \text{ pH}$$

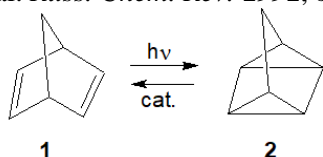


Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor
 Concursul de Chimie "C.D. Nenițescu"
 Ediția a XXVII-a, București 2019,
 Secțiunea de Chimie Fizică



Dar reiese ca ecuatia este aceeași cu cea a dreptei de echilibru $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}_2\text{O}$, care este deci valabilă pe întreg domeniul de pH pe care concentrația $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ este dictată de concentrația ionilor liberi Cu^{2+} din soluție generați de precipitatul $\text{Cu}(\text{OH})_2$, adică până la $\text{pH}=11,60$. Deci, putem considera pentru simplitate ca avem numai specia $\text{Cu}(\text{OH})_2$ până la acest pH , iar $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ dincolo de această valoare, deși nu este complet riguros.

6. Echilibrul dinamic dintre tautomerii de valență norbornadiena (**1**) și quadriciclan (**2**) a fost propus drept soluție de captare/eliberare a energiei solare. Astfel, energia solară absorbită în cursul izomerizării **1**→**2** poate fi apoi eliberată cu ajutorul unor catalizatori (de ex. chelați de cobalt II) în procesul invers **2**→**1**. Ciclul poate fi repetat apoi de mai multe ori prin îndepărtarea/reintroducerea catalizatorului (Bren V.A., et al. *Russ. Chem. Rev.* **1991**, 60(5), 451-469):



- Calculați entalpiile standard de formare ale norbornadienei lichide (**1**) și quadriciclanului lichid (**2**) folosind din secțiunea **Date** numai entalpiile de legătură/disociere, căldurile latente și entalpia de formare a norbornanului (produsul de hidrogenare completă atât a lui **1**, cât și **2**).
- Recalculați entalpiile standard de formare ale lui (**1**) și (**2**) folosind de această dată entalpia de formare a norbornanului și căldurile de combustie din secțiunea **Date**.
- Calculați diferențele între valorile obținute la punctele **a** și **b** pentru fiecare izomer în parte și explicați pe baza structurilor moleculare diferențele observate.
- Calculați câtă căldură, în kWh/kg, este eliberată la 298,15 K în cursul izomerizării catalitice **2**→**1** și comparați valoarea obținută cu puterea calorică a quadriciclanului **2** (în kWh/kg).
- Considerând că randamentul reacției **2**→**1** este 99%, calculați numărul de cicluri **1**→**2**→**1** necesare pentru a obține aceeași cantitate de energie ca cea eliberată prin arderea completă a unui kg de norbornadienă **1**. (Transformarea **1**→**2** se consideră cantitativă și fără consum energetic, energia solară fiind în esență disponibilă nelimitat.)
- Care este procentul de norbornadienă **1** recuperată la finalul tuturor ciclurilor de mai sus? De câte ori a crescut aparent "puterea calorică" a norbornadienei **1** (în kWh/kg substanță consumată) prin utilizarea schemei ciclice comparativ cu arderea directă?

Date:

Entalpii de combustie standard $\Delta^{\text{c}}\text{H}^0$ la 298,15 K în kJ/mol

Substanța	H_2 (g)	Norbornadiena 1 (l)	Quadriciclan 2 (l)	Norbornan (s)
$\Delta^{\text{c}}\text{H}^0$	-285,6	-4111,7	-4200,0	-4374,6

Entalpii de legătură/disociere standard $\Delta^{\text{d}}\text{H}^0$ la 298,15 K în kJ/mol

Legătura	H-H	C-H	C-C	C=C	O=O
$\Delta^{\text{d}}\text{H}^0$	436,0	414,8	346,9	614,5	498,3

Călduri latente standard la 298,15 K în kJ/mol:

$$\Delta^{\text{sub}}\text{H}^0_{\text{norbornan}} = 40,3$$

$$\Delta^{\text{vap}}\text{H}^0_{\text{norbornadiena}} = 34,0$$

$$\Delta^{\text{vap}}\text{H}^0_{\text{quadriciclan}} = 37,3$$

Entalpia standard de formare la 298,15 K a norbornanului solid: $\Delta^{\text{f}}\text{H}^0_{\text{norbornan}} = -95,0$ kJ/mol

Suma celor n termeni ai unei progresii geometrice de rație r : $S = \frac{a \cdot (1 - r^n)}{1 - r}$, a fiind primul termen.

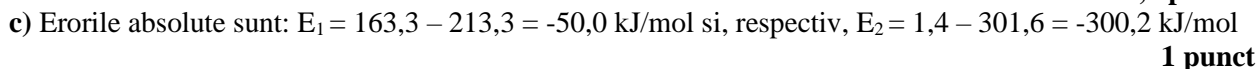
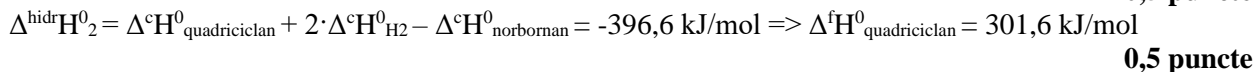
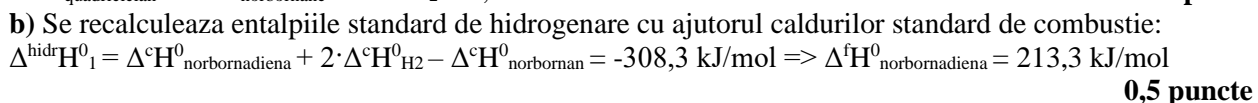
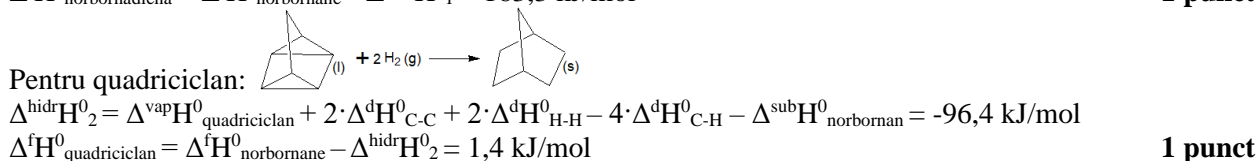
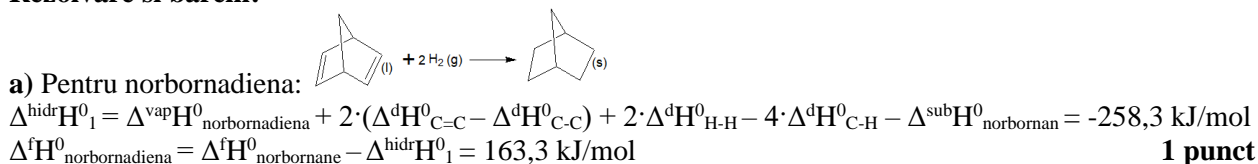
Numere de masă: $A_{\text{C}} = 12$, $A_{\text{H}} = 1$, $A_{\text{O}} = 16$.



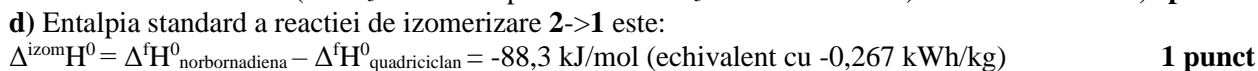
Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor
 Concursul de Chimie "C.D. Nenițescu"
 Ediția a XXVII-a, București 2019,
 Secțiunea de Chimie Fizică



Rezolvare si barem:



Subestimarile se datoreaza faptului ca metoda de calcul prin energii de legatura nu ia in calcul si tensiunile de ciclu foarte mari, in special in cazul quadriciclanului ($2 \times C_3 + C_4$ in plus fata de norbornan), dar si al norbornadienei ($2 \times C_5$ nesat. comparativ cu $2 \times C_5$ sat. in norbornan). **0,5 puncte**



Puterea calorica a quadriciclanului este: $PC_2 = |\Delta^{\text{c}}H^0_{\text{quadriciclan}}| / 3600 \cdot 1000 / 92 = 12,68 \text{ kWh/kg}$ (de circa 47 de ori mai mare, dar prin ardere se pierde integral quadriciclanul) **1 punct**

e) Puterea calorica a norbornadienei este: $PC_1 = |\Delta^{\text{c}}H^0_{\text{norbornadiena}}| / 3600 \cdot 1000 / 92 = 12,41 \text{ kWh/kg}$ **0,5 puncte**

Tinand cont de randamentul fiecarui ciclu, avem pentru 1 kg norbornadiena:

$$0,99\Delta^{\text{izom}}H^0 + 0,99^2\Delta^{\text{izom}}H^0 + 0,99^3\Delta^{\text{izom}}H^0 + \dots + 0,99^n\Delta^{\text{izom}}H^0 = PC_1$$

$$0,99 \cdot \frac{1 - 0,99^n}{1 - 0,99} \cdot 0,267 = 12,41 \Rightarrow n = 63,17$$
 1 punct

Deci, sunt necesare 64 cicluri.

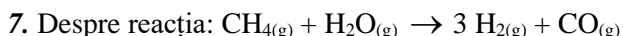
f) Procentul pierderilor totale de norbornadiena este:

$$\% \text{ pierderi} = (0,01 + 0,01 \cdot 0,99 + 0,01 \cdot 0,99^2 + \dots + 0,01 \cdot 0,99^{n-1}) \cdot 100[\%] = 1 \cdot \frac{1 - 0,99^n}{1 - 0,99} [\%] = 47\%$$

Se recupereaza 53% din norbornadiena initiala. **0,5 puncte**

Puterea calorifica aparenta este: $PC_{1a} = PC_1 / 0,47 = 2,13 PC_1$ (creste de 2,13 ori). **0,5 puncte**

Din oficiu: 1 punct
Total: 10 puncte



se cunoaste ca are la temperatura de 850 K, $\Delta^{\text{r}}H^{\circ}_{850} = 53125 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ și $\Delta^{\text{r}}S^{\circ}_{850} = 59,3 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Să se calculeze compoziția de echilibru dacă reactia este făcută într-un vas cu presiunea constantă de 1 atm și inițial se găsesc 1 mol de metan și 1 mol de H_2O .



Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor
Concursul de Chimie "C.D. Nenițescu"
Ediția a XXVII-a, București 2019,
Secțiunea de Chimie Fizică



Rezolvare si barem:

Se calculează

$$\Delta^r G_{850}^\circ = \Delta^r H_{850}^\circ - 850 \cdot \Delta^r S_{850}^\circ$$

1 punct

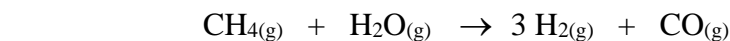
$$\Delta^r G_{850}^\circ = 53125 - 850 \cdot 59,3 = 2719,6 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1 punct

Se calculează constanta de echilibru a reacției:

$$K_p = e^{-\frac{\Delta^r G_{700}^\circ}{850 \cdot 1,987}} = 0,2$$

1 punct



Inițial 1 1 0 0

Echilibru 1- ξ 1- ξ 3 ξ ξ

Variația numărului de moli = 2 . Numărul total de moli = 2+2 ξ

1 punct

$$\text{Se obține astfel ecuația: } K_p = \frac{(3 \cdot \xi)^3 \cdot \xi}{(1 - \xi) \cdot (1 - \xi)} \cdot \left(\frac{P}{2 + 2\xi} \right)^2$$

1 punct

care se rearanjează astfel:

$$K_p = \frac{27 \cdot \xi^4}{(1 - \xi)^2} \cdot \left(\frac{1}{2 + 2\xi} \right)^2 \text{ care este un pătrat perfect astfel putem extrage rădăcina pătrată:}$$

$$\sqrt{K_p} = \frac{\sqrt{27} \cdot \xi^2}{1 - \xi} \cdot \left(\frac{1}{2 + 2\xi} \right) = \frac{\sqrt{27} \cdot \xi^2}{2 \cdot (1 - \xi) \cdot (1 + \xi)} = \frac{\xi^2}{1 - \xi^2} \cdot \frac{\sqrt{27}}{2}$$

$$\xi^2 = 2 \cdot \sqrt{\frac{K_p}{27}} - \xi^2 \cdot 2 \cdot \sqrt{\frac{K_p}{27}}$$

Înlocuind se obține:

$$\xi = 0,383 \text{ mol}$$

2 puncte

Astfel compoziția amestecului va fi:

$$x_{\text{CH}_4} = x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,223 \quad x_{\text{H}_2} = 0,416 \quad x_{\text{CO}} = 0,138$$

2 puncte

Din oficiu: 1 punct

Total: 10 puncte

Orice variantă corectă se punctează